



**HAL**  
open science

# Etude de la survivabilité des débris spatiaux en phase de rentrée atmosphérique (oxydation et émissivité)

Lucile Barka

## ► To cite this version:

Lucile Barka. Etude de la survivabilité des débris spatiaux en phase de rentrée atmosphérique (oxydation et émissivité). Autre. Université de Perpignan, 2018. Français. NNT : 2018PERP0042 . tel-02052241

**HAL Id: tel-02052241**

**<https://theses.hal.science/tel-02052241>**

Submitted on 28 Feb 2019

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

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

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivrée par  
**UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA**

Préparée au sein de l'école doctorale  
**Energie Environnement - ED 305**  
Et de l'unité de recherche PROMES-CNRS, UPR 8521

Spécialité :  
**Sciences pour l'Ingénieur**

Présentée par **Lucile BARKA**

**Etude de la survivabilité des débris spatiaux  
en phase de rentrée atmosphérique  
(oxydation et émissivité)**

Soutenue le 30 Novembre 2018 devant le jury composé de :

Henri BUSCAIL, Professeur, LVEEM Le Puy-en-Velay	Rapporteur
Benoit ROUSSEAU, DR CNRS, LTN Nantes	Rapporteur
Michel VILASI, Professeur, Institut Jean Lamour Nancy	Président
Domingos DE SOUSA MENESES, MC HDR, CEMHTI Orléans	Examineur
Arnaud BULTEL, MC HDR, CORIA Rouen	Examineur
Julien ANNALORO, Dr Ingénieur, CNES Toulouse	Invité
Marianne BALAT-PICHELIN, DR CNRS, PROMES Odeillo	Directrice de thèse







## **Remerciements**

*En premier lieu, je souhaite remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ma thèse, et d'avoir pris le risque de venir en Cerdagne aux prémices de l'hiver.*

*J'exprime toute ma gratitude à ma directrice de thèse, Marianne Balat-Pichelin, qui a veillé au bon déroulement de la thèse, en étant présente lors des expérimentations tout en me laissant une grande liberté sur un sujet à la fois complet et complexe. A ses côtés, j'ai appris, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.*

*Je remercie Jean-Louis Sans, ingénieur physique et instrumentation, pour son aide précieuse sur les mesures d'émissivité. Cet expert en émissivité a toujours su reconnaître « y a quicom qui truco aqui » et résoudre les divers problèmes rencontrés. Sans lui, nous n'aurions eu aucune valeur d'émissivité et la thèse n'aurait pas été un succès.*

*J'en profite pour remercier Mickael Tessonnaud, opérateur sur grand instrument, pour l'installation du dispositif MEDIASE, ainsi que pour son aide lors des mesures d'émissivité.*

*Je remercie Eric Bêche, ingénieur de recherche, pour sa contribution sur la caractérisation des matériaux par diverses techniques comme la diffraction des rayons X et la spectroscopie de photoélectrons X.*

*Un grand merci à mon encadrant CNES, Julien Annaloro, pour avoir régulièrement suivi les travaux de thèse. Merci de m'avoir encouragée à participer à des conférences et à publier dans des revues internationales.*

*Je souhaite remercier l'ensemble du personnel PROMES pour leur disponibilité, leur accueil et leur gentillesse. Merci également aux stagiaires et doctorants pour l'ambiance bienveillante et conviviale qu'ils amènent quotidiennement au laboratoire. Je n'oublierai jamais les joyeux moments passés avec eux lors des repas de Noël, des raffles et des tournois de pétanque.*

*Une pensée sous forme de remerciements à Joya Zeitouny qui est rapidement devenue mon inséparable. Je retiendrai sa gentillesse naturelle ainsi que son extrême générosité. Nos nombreux souvenirs partagés ensemble, sur les manèges de Port Aventura, sous les tempêtes de neige et de grêle, au sommet du pic Carlit, où encore lors des trails en montagne comme « l'Avalanche tour » et la « Kilian » marqueront ma vie à jamais. Je lui souhaite le meilleur.*

*Une seconde pensée sous forme de remerciements à Srirat Chayboon avec qui nous avons formé avec Joya notre « dream team ». Je n'oublierai jamais son sourire quotidien, sa gentillesse, ainsi que sa première leçon de ski où il redoutait de prendre le « tire-fesse ». Et*

*oui, en Thaïlande, la neige : c'est le comble de l'exotisme ! Je lui souhaite une bonne continuation pour sa fin de thèse.*

*Je remercie l'espace sportif Colette Besson de Font Romeu de m'avoir supportée presque tous les soirs. Avec tout ce que j'ai pu faire comme sport, j'aurais pu tenter les JO mais j'ai préféré passer ma thèse !*

*Je souhaite remercier Mathieu Pujol pour son soutien indéfectible durant ces trois années qui fût pour moi, une réelle source de motivation. Il aura toujours été un cadeau dans ma vie.*

*Mes derniers remerciements reviendront à ma meilleure amie Aude Salvetat ainsi qu'à mes parents, mon frère et ma sœur pour m'avoir convaincu de venir vivre cette belle aventure de la thèse, en terre inconnue à 1600 m d'altitude, dans un laboratoire hors du commun qu'est le grand Four Solaire d'Odeillo.*

# Table des matières

---

Introduction générale.....	6
Chapitre 1 : La rentrée atmosphérique des débris spatiaux.....	8
1.1 Les débris spatiaux .....	8
1.1.1 Définition .....	8
1.1.2 Nombre et origine .....	8
1.1.3 Orbites privilégiées et durée de vie en orbite.....	10
1.1.4 Risques liés à l'existence des débris spatiaux.....	11
1.1.5 Solutions envisagées contre la menace des débris spatiaux.....	12
1.1.6 Encadrement juridique des débris spatiaux.....	13
1.2 La rentrée atmosphérique .....	14
1.3 Le code DEBRISK et exemples de calcul .....	15
1.4 Problématique de la thèse .....	17
Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales .....	20
2.1 Choix des matériaux .....	20
2.2 Techniques expérimentales.....	20
2.2.1 Le dispositif MESOX .....	21
2.2.2 Le dispositif MEDIASE.....	23
2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	25
2.2.4 Profilométrie 3D .....	25
2.2.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	25
2.2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	25
Chapitre 3 : Oxydation et émissivité de l'Invar 36 .....	28
3.1 Généralités sur l'Invar 36 .....	28
3.2 Etude bibliographique de l'oxydation de l'Invar 36.....	28
3.3 Oxydation de l'Invar 36 à haute température sous plasma d'air .....	33
3.3.1 Caractéristiques de l'Invar 36 .....	33
3.3.2 Oxydation en fonction de la température.....	34
3.3.3 Analyse morphologique de la couche d'oxyde.....	36
3.3.4 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde.....	40
3.3.5 Oxydation en fonction du temps .....	45
3.4 Oxydation de l'Invar 36 à haute température sous air standard .....	48
3.4.1 Oxydation en fonction de la température.....	48
3.4.2 Analyse morphologique de la couche d'oxyde.....	48
3.4.3 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde.....	51
3.5 Emissivité de l'Invar 36.....	52
3.5.1 Etude bibliographique sur l'émissivité de l'Invar 36.....	52
3.5.2 Emissivité de l'Invar 36 vierge .....	54
3.5.3 Emissivité de l'Invar 36 pré-oxydé sous plasma d'air.....	55
3.5.4 Emissivité de l'Invar 36 oxydé in situ sous air standard .....	60

3.5.5	Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique .....	63
3.6	Conclusion .....	66
Chapitre 4 : Oxydation et émissivité du TA6V .....		70
4.1	Généralités sur le TA6V .....	70
4.2	Etude bibliographique sur l'oxydation du TA6V .....	71
4.3	Oxydation du TA6V à haute température sous plasma d'air .....	78
4.3.1	Caractéristiques du TA6V .....	78
4.3.2	Oxydation en fonction de la température .....	78
4.3.3	Analyse morphologique de la couche d'oxyde .....	81
4.3.4	Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde .....	82
4.3.5	Oxydation en fonction du temps .....	84
4.4	Emissivité du TA6V .....	91
4.4.1	Etude bibliographique sur l'émissivité du TA6V .....	91
4.4.2	Emissivité du TA6V vierge .....	96
4.4.3	Emissivité du TA6V pré-oxydé sous plasma d'air .....	100
4.4.4	Emissivité du TA6V oxydé in situ sous air standard .....	103
4.4.5	Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique .....	105
4.5	Conclusion .....	107
Chapitre 5 : Oxydation et émissivité des aciers 316L et 304L .....		112
5.1	Etude bibliographique sur l'oxydation des aciers 304, 304L et 316L .....	112
5.2	Oxydation des aciers 316L et 304L à haute température sous plasma d'air .....	117
5.2.1	Oxydation en fonction de la température .....	117
5.2.2	Analyse morphologique de la couche d'oxyde .....	121
5.2.3	Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde .....	124
5.2.4	Oxydation en fonction du temps .....	136
5.3	Emissivité du 316L .....	140
5.3.1	Etude bibliographique sur l'émissivité des aciers 304, 304L et 316L .....	140
5.3.2	Emissivité du 316L vierge .....	146
5.3.3	Emissivité du 316L pré-oxydé sous plasma d'air .....	148
5.3.4	Emissivité du 316L oxydé in situ sous air standard .....	153
5.3.5	Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique .....	156
5.4	Conclusion .....	157
Conclusion et perspectives .....		160

# Introduction générale

---

Des milliers de satellites de types et de tailles variés ont été envoyés dans l'espace depuis le lancement de Spoutnik-I, le 4 octobre 1957. Les satellites, principalement placés en orbite basse entre 200 et 2000 km sont vulnérables et peuvent être endommagés. L'impact de météorites, le vent et le rayonnement solaire, ainsi que l'activité humaine, sont à l'origine d'un grand nombre d'objets de toutes tailles dans l'espace, appelés « débris spatiaux ».

Les débris spatiaux représentent tous les objets non opérationnels créés par l'homme, circulant en orbite dans l'espace extra-atmosphérique. L'origine des débris spatiaux est très variée ; il peut s'agir d'étages supérieurs de lanceurs, de satellites ayant terminé leur mission, ou encore d'objets volontairement libérés dans l'espace lors des manœuvres de mise en orbite de la charge utile (capot de protection, sangles, boulons, dispositif de séparation). La principale source de production des débris spatiaux résulte de la fragmentation d'engins spatiaux, suite à leur explosion volontaire ou accidentelle, ou de leur collision. Le 11 janvier 2007, l'explosion du satellite Fengyun 1C, suite au test anti-satellite réalisé par la Chine, a généré plus de 3400 débris spatiaux, et le 10 février 2009, la collision entre deux satellites Iridium 33 et Cosmos 2251 a rajouté plus de 2300 débris supplémentaires dans l'espace.

En janvier 2017, les modèles environnementaux ont estimé la présence de 29 000 objets de taille supérieure à 10 cm, 750 000 de 1 à 10 cm, et plus de 166 millions de 1 mm à 1 cm. Les débris spatiaux peuvent être éliminés seulement de manière naturelle lorsqu'ils sont freinés par l'atmosphère résiduelle, leur vitesse diminuant, ils se consomment au cours de leur rentrée atmosphérique. Toutefois, le nombre de débris reste en constante augmentation du fait de l'activité humaine, mais aussi, d'une élimination naturelle très lente dès lors que l'engin spatial dépasse 700 km d'altitude. Même en arrêtant tous les lancements spatiaux, le nombre de débris continuera d'augmenter en raison des collisions avec les objets déjà en orbite, ce phénomène est connu sous le nom de « Syndrome de Kessler ». A l'heure actuelle, cette surpopulation des débris spatiaux pose un véritable problème car elle peut engendrer des risques de collision catastrophique avec les satellites actifs et la station spatiale internationale (ISS), mais aussi, une augmentation du nombre de rentrée atmosphérique incontrôlée, menaçant les biens et les personnes sur Terre.

La Loi Française relatives aux Opérations Spatiales (LOS) impose dès 2021 d'atteindre un environnement spatial sûr et sécurisé. Ainsi, les satellites en fin de mission ne devront plus contenir de carburant et devront être détruits lors de leur rentrée dans l'atmosphère en moins de 25 ans, l'objectif étant de libérer l'orbite basse (LEO) du surpeuplement des débris spatiaux. De nombreux outils numériques comme celui du CNES, appelé DEBRISK, ont été développés par plusieurs agences spatiales afin de prévoir la rentrée atmosphérique des débris spatiaux. Aujourd'hui, il existe des incertitudes sur la façon de considérer l'oxydation dans ce type de code. Cela s'explique par l'insuffisance des données expérimentales en termes de propriétés (oxydation et émissivité principalement) dans le domaine des hautes températures des matériaux à usage spatial. La détermination de lois d'oxydation et de valeurs d'émissivité totales hémisphériques sur des matériaux préalablement oxydés en condition de rentrée

atmosphérique, est nécessaire pour le calcul du flux de chaleur émis à la surface du débris spatial, afin de connaître l'état de surface dans lequel les débris spatiaux arriveront au sol, et ainsi, mieux estimer la masse finale et la zone meurtrie associée.

Ainsi, cette thèse a été menée au laboratoire PROMES-CNRS en collaboration avec le CNES, sur l'étude expérimentale de l'oxydation dans des conditions de rentrée atmosphérique (plasma d'air, haute température, basse pression) ainsi que sur la mesure de l'émissivité sous vide et sous air de quatre alliages métalliques (Invar 36, TA6V, 316L et 304L) fréquemment rencontrés dans les satellites et constitutifs des débris spatiaux. Des lois d'oxydation et des valeurs d'émissivité seront obtenues de manière analytique dans l'optique de les implémenter facilement dans les codes de rentrée atmosphérique.

Le chapitre 1 s'intitule « la rentrée atmosphérique des débris spatiaux » et présente le contexte et la problématique de l'étude, mais aussi, les phénomènes physiques rencontrés lors de la rentrée atmosphérique. La connaissance de ces phénomènes est essentielle pour les études expérimentales en oxydation et pour l'évaluation de l'émissivité des alliages métalliques constitutifs des débris spatiaux.

Le chapitre 2 s'intitule « matériaux et moyens expérimentaux » et présente les matériaux étudiés ainsi que les moyens uniques MESOX et MEDIASE, disponibles au laboratoire PROMES-CNRS, respectivement pour l'étude de l'oxydation sous plasma d'air à haute température, et pour la mesure de l'émissivité à haute température. Les techniques de caractérisations microstructurales employées telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la profilométrie 3D, la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sont aussi brièvement présentées.

Les chapitres 3, 4 et 5 concernent respectivement les résultats expérimentaux obtenus pour l'Invar 36 (Chap. 3), le TA6V (Chap. 4), et les aciers 316L et 304L (Chap. 5). Pour chacun des chapitres et pour chaque matériau, sont regroupés l'étude bibliographique et les résultats obtenus en oxydation et en émissivité.

Enfin, une conclusion et des perspectives sont données.

# Chapitre 1 : La rentrée atmosphérique des débris spatiaux

---

Ces dernières années, le nombre de débris spatiaux circulant en orbite a doublé, rendant la situation très problématique. Ce chapitre consistera dans un premier temps, à définir les débris spatiaux (nombre, origine, etc.) ainsi que les risques qu'ils puissent engendrer en orbite et au sol. Afin de limiter la création de nouveaux débris, et de mieux gérer les risques d'explosion ou de collision dans l'espace, la Loi Française relative aux Opérations Spatiales (LOS) mais aussi, les différentes mesures de prévention établies par la plupart des acteurs du spatial sera présentée. Enfin, dans un second temps, les caractéristiques de la rentrée atmosphérique seront présentées afin de mieux appréhender les objectifs de la thèse.

## 1.1 Les débris spatiaux

### 1.1.1 Définition

Selon le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), les débris spatiaux représentent « *tous les corps créés par l'homme incluant leurs fragments ou pièces s'en étant détachés, autres qu'un véhicule spatial actif ou susceptible d'être utile différemment, d'une taille supérieure à 10 microns, évoluant autour de la Terre dans l'espace extra-atmosphérique* ». Ainsi, d'après cette définition, l'environnement naturel constitué par les météorites peut être distingué de l'environnement artificiel, regroupant l'ensemble des objets créés par l'homme qu'ils soient fonctionnels ou non. L'IADC (Inter-Agency Space Debris Coordination Committee) définit les débris spatiaux comme « *tous les objets créés par l'homme, y compris les fragments, en orbite terrestre ou rentrant dans l'atmosphère, qui ne sont pas fonctionnels* ». Cette définition, proche de celle proposée par le CNES, inclut en plus les éléments pénétrant dans l'atmosphère, ce qui caractérise plus justement le terme de débris spatiaux.

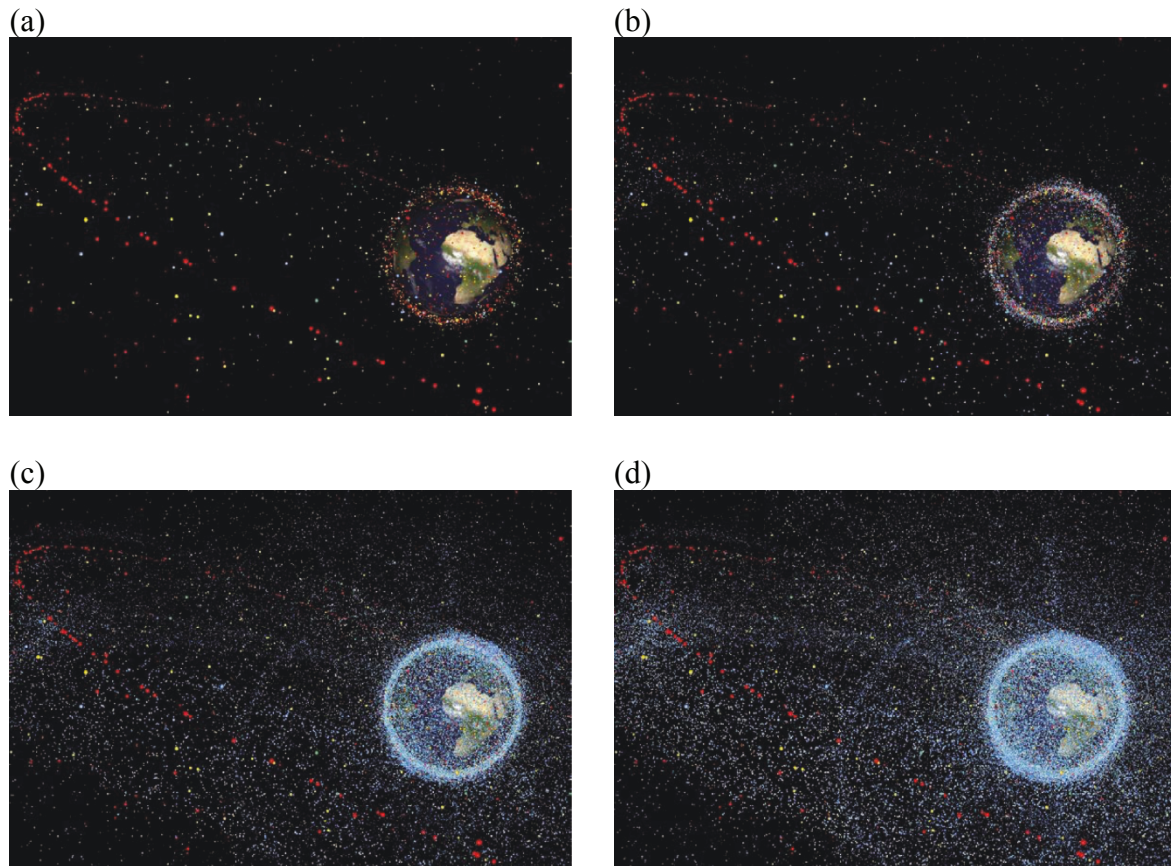
### 1.1.2 Nombre et origine

Depuis le lancement du premier satellite artificiel Spoutnik-I, le 4 octobre 1957, le nombre d'objets dans l'espace ne cesse d'augmenter. En janvier 2017, le réseau américain de surveillance de l'espace « SSN » (Space Surveillance Network) qui fournit les informations sur les débris spatiaux de grande taille, a recensé 23000 objets spatiaux de 5 à 10 cm en orbite terrestre, dont environ 5000 qui n'ont pas été publiés pour diverses raisons. Quant aux modèles environnementaux, ils ont estimé sur la même période, 29000 objets de plus de 10 cm, 750000 de 1 à 10 cm et plus de 166 millions de 1 mm à 1 cm [ESA 2017]. Du fait de la sensibilité des radars et des télescopes, une grande majorité des débris spatiaux n'est pas observée. La plus petite taille qui peut être détectée et cataloguée est de plus de 10 cm en orbite basse (LEO) et de plus de 1 m en orbite géostationnaire (GEO). Le 10 novembre 2016, un projet de rénovation du système radar Graves a été confié à l'ONERA (Office National



d'Etudes et de Recherches Aérospatiales), en collaboration avec la société Degreane Horizon, par la DGA (Direction Générale de l'Armement). Ce radar unique en Europe permettra de détecter et de suivre les débris spatiaux circulant en orbite basse entre 400 et 1000 km d'altitude, mais aussi, d'anticiper la menace de ces derniers pour les satellites français.

L'évolution de la population orbitale pour des objets spatiaux de différentes tailles allant de 1 mm à 1 m est modélisée sous formes d'images sur la figure 1.1.

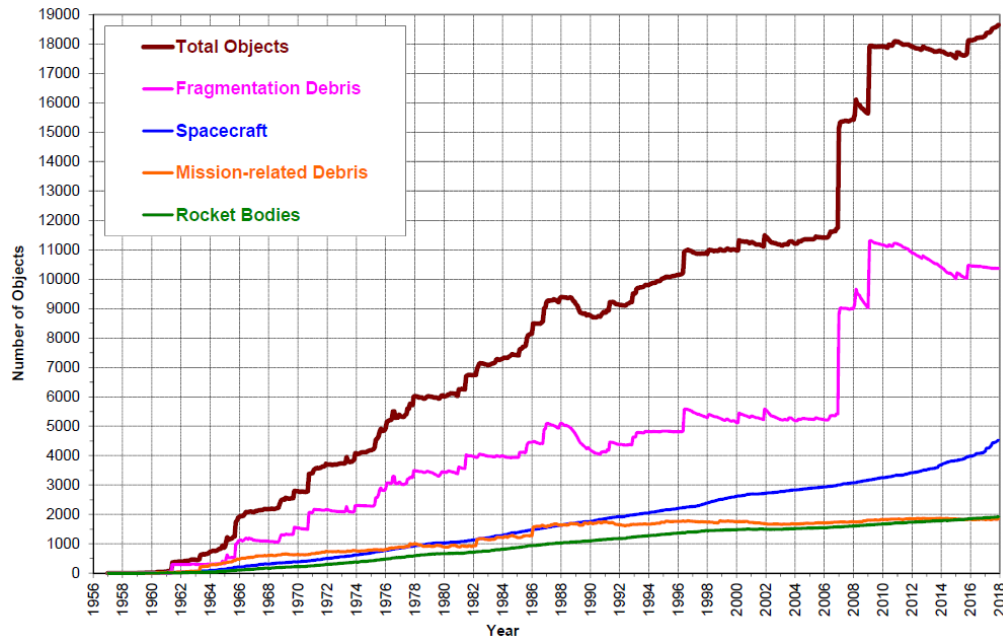


**Figure 1.1 : Modélisation (code ESA MASTER) de la population orbitale pour des objets spatiaux de taille > 1 m (a), > 10 cm (b), > 1 cm (c) et > 1 mm (d). La taille des points est exagérée. Rouge : satellites intacts (inactifs ou actifs), jaune : étages supérieurs, vert : objets liés à la mission, bleu : fragments (Source : Conférence Space Debris 2017)**

L'origine des débris spatiaux est très variée et provient majoritairement (environ 58%) de rupture en orbite, principalement due à des explosions. Sur l'ensemble des objets spatiaux, 24% d'entre eux sont des satellites (dont au moins 1/3 sont opérationnels), et environ 18% sont des corps de fusées usagés et d'autres objets liés à la mission, et le reste, sont des débris issus de fragmentation en orbite [ESA 2017]. L'évolution de la contribution des principales sources de débris est représentée sous forme de graphique sur la figure 1.2.

Une augmentation linéaire est observée entre 1957 et 2006 avec la création d'environ 220 nouveaux objets dans l'espace chaque année. Toutefois, cette croissance linéaire est perturbée par les objets qui vont rentrer sur Terre, du fait de leur freinage atmosphérique dépendant de l'activité solaire, mais aussi, par les fragments inactifs qui vont générer par collision de nouveaux débris dans l'espace. Le 11 janvier 2007, le nombre d'objets dans l'espace a radicalement augmenté, en raison de l'essai anti-satellite réalisé par la Chine, qui a conduit à la destruction du satellite de météorologie Fengyun-1C, inactif à l'époque. L'explosion de ce

satellite a généré plus de 3400 nouveaux débris spatiaux. Deux années plus tard, le 10 Février 2009, la collision catastrophique entre deux satellites Iridium-33 et Cosmos-2251 a rajouté 2300 débris supplémentaires dans l'espace. Dans le passé, la création de nouveaux débris dans l'espace était principalement due à l'explosion de satellites ou d'étages de lanceur qui n'avaient pas été correctement passivés. En revanche, aujourd'hui et dans le futur, avec l'application des nouvelles règles internationales de protection de l'espace, les collisions sont et seront les principales sources de création de nouveaux débris spatiaux.

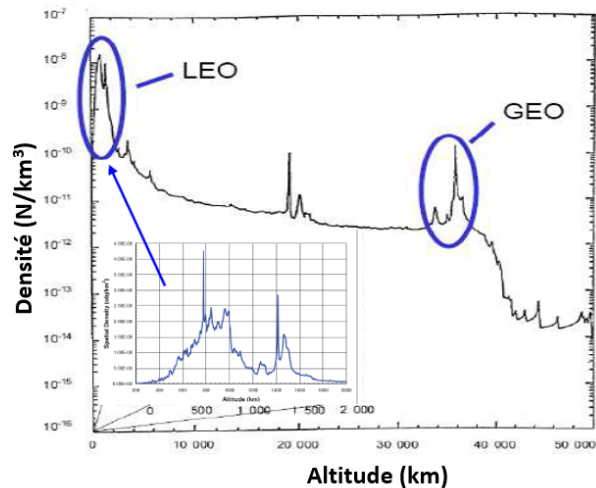
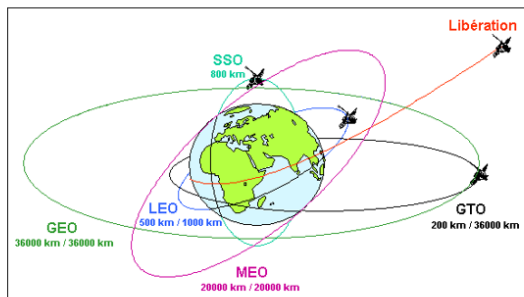


*Figure 1.2 : Evolution du nombre total d'objets catalogués par l'US Space Surveillance Network (Source : NASA – Orbital Debris Quarterly News Février 2018)*

### 1.1.3 Orbites privilégiées et durée de vie en orbite

Les débris spatiaux sont soumis à divers mécanismes de nettoyage naturels, comme les perturbations du mouvement orbital dues au Soleil et à la Lune, ainsi que les forces induites de traînée. Leur durée de vie en orbite est liée à leur freinage dans l'atmosphère résiduelle et dépend de la distance qui les sépare de la Terre. Les satellites situés en orbite basse (LEO), sont continuellement exposés à des forces aérodynamiques provenant des parties supérieures de l'atmosphère. Selon l'altitude, après quelques semaines, années ou même siècles, la force de traînée ralentit le satellite, et ce dernier rentre dans l'atmosphère. En revanche, pour les satellites situés au dessus de 700-800 km, la force de traînée est moindre et les objets restent généralement en orbite pendant au moins plusieurs décennies.

Les différents types d'orbite dans l'espace extra-atmosphérique, ainsi que l'évolution de la densité de débris spatiaux en fonction de l'altitude sont illustrés dans la figure 1.3. Les effets d'équilibre entre la génération de débris spatiaux et la décroissance orbitale conduisent à des concentrations maximales de débris à des altitudes comprises entre 800 à 1000 km et proche de 1400 km. D'autres pics de densités spatiales plus petites de deux à trois ordres de grandeur, montrent également la présence de débris spatiaux en orbite géostationnaire (GEO, à 35786 km d'altitude) et proche des orbites des constellations de satellites de navigation (entre 19000 et 23000 km d'altitude).



**Figure 1.3 : Orbites terrestres (à gauche) et évolution de la densité de débris spatiaux en fonction de l'altitude (à droite) (Source : CNES – Direction des lanceurs – C. Bonnal)**

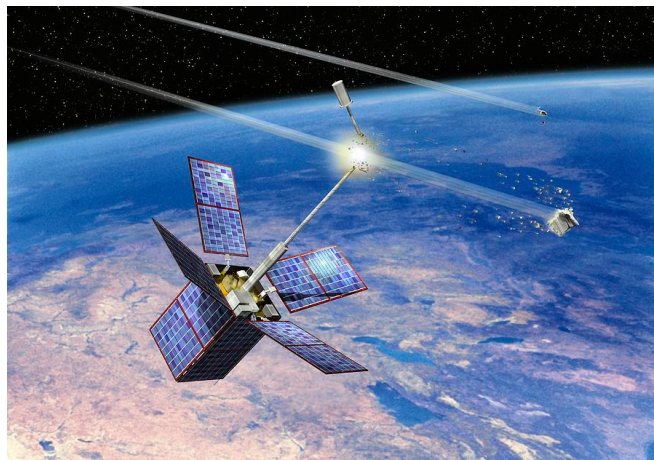
### 1.1.4 Risques liés à l'existence des débris spatiaux

L'évolution de la pollution orbitale est à l'origine de deux problématiques principales, très différentes l'une de l'autre. Il s'agit, d'une part, des rentrées aléatoires dans l'atmosphère, et d'autre part, des risques de collision pour les satellites actifs et les vols habités.

En premier lieu, les débris spatiaux peuvent faire courir un risque aux populations au sol. En effet, jusqu'à une altitude de 1500 km, les orbites terrestres sont instables car elles subissent une usure progressive due à l'atmosphère résiduelle. En d'autres termes, cette atmosphère engendre une pression dynamique sur les objets orbitaux, les freinant et leur induisant une trajectoire en spirale. Ainsi, l'objet spatial descend progressivement, de plus en plus rapidement et, au fur et à mesure que l'atmosphère devient dense. A la fin de la trajectoire en spirale, l'objet spatial pénètre dans les couches denses de l'atmosphère, vers 120 km d'altitude et subit une rentrée atmosphérique. Soumis à d'importants efforts mécaniques et thermiques, l'objet spatial se fragmente et s'ablate sous l'effet d'une très haute température, atteignant plusieurs milliers de degrés. L'ablation n'étant jamais totale dans un certain nombre de cas, une proportion importante du satellite ou de l'étage peut survivre à la rentrée atmosphérique. En effet, une étude montre qu'entre 10% et 40% de la masse des plus grands objets survivrait et atteindrait le sol [AIL 2005]. C'est le cas de matériaux réfractaires qui sont conçus pour résister à de très fortes températures, comme par exemple les matériaux étudiés dans la thèse, tels que l'alliage de titane TA6V, l'alliage Fe-Ni Invar 36 et les aciers inoxydables 304L et 316L. C'est aussi le cas des structures massives, qui fondent en pénétrant dans l'atmosphère et qui n'ont pas le temps de se désintégrer totalement avant l'impact au sol. Enfin, dans le cas des structures imbriquées, types « poupées russes », la structure externe fond en premier, puis la seconde, etc., et la structure interne n'a pas le temps d'être atteinte par les flux thermiques avant l'impact au sol.

D'autre part, avec un rythme de 70 à 90 lancements chaque année, le nombre d'objets dans l'espace augmente régulièrement et la probabilité de collisions catastrophiques aussi. Les

fragments issus de collision, peuvent déclencher d'autres collisions et conduire à un processus en cascade, connu sous le nom de « Syndrome de Kessler » [KES 2010]. Ce phénomène est critique pour les orbites basses (LEO) et peut sérieusement mettre en danger l'espace dans quelques décennies. En 1996, le satellite Cerise du CNES a été la première victime d'une collision avec un objet catalogué issu de l'étage supérieur d'une fusée Ariane 4 qui avait lancé Spot 1 (Fig. 1.4). Les dommages occasionnés par les débris spatiaux peuvent être très importants même si la taille du débris est petite. Ceci s'explique, par le fait qu'en orbite, les objets spatiaux sont animés d'une très grande vitesse pouvant atteindre 15 à 20 km/s, et l'énergie cinétique est plus que considérable. Les objets dont la taille est comprise entre 1 et 10 cm représentent le plus grand danger, car les blindages ne permettent pas de les arrêter, et il n'est pas possible de les éviter, en raison de leur petite taille qui ne leur permet pas d'être suivis au sol.



*Figure 1.4 : Vue d'artiste de la percution du satellite Cerise par un objet catalogué (Source : CNES)*

### **1.1.5 Solutions envisagées contre la menace des débris spatiaux**

Aujourd'hui, il n'existe aucune solution technique permettant de nettoyer les orbites des débris spatiaux. Cependant, certaines études sont actuellement menées pour la capture des débris spatiaux, en utilisant un bras mécanique [LAV 2017], un alliage à mémoire de forme [FEN 2017] ou encore, un harpon [WAY 2017]. Le seul mécanisme de nettoyage est naturel et consiste en la désorbitation des objets spatiaux par l'usure des orbites, causée par la pression dynamique de l'atmosphère. L'industrie européenne joue un rôle majeur dans l'établissement d'exigences pour atténuer la production de nouveaux débris spatiaux. Le moyen le plus efficace de stabiliser la population orbitale est de réduire de la masse dans les régions à forte densité de débris spatiaux. Les mesures de prévention imposent d'éviter l'injection d'objets liés à une mission dans les régions densément peuplées telles que les orbites basses (LEO) et l'orbite géostationnaire (GEO). Les satellites en fin de mission, interférant avec la région LEO, doivent subir une rentrée atmosphérique en moins de 25 ans. Pour cela, le satellite est soit positionné en début de mission à une altitude où la durée de vie orbitale naturelle est courte, soit en fin de mission où sa hauteur orbitale est réduite. Pour les satellites GEO, ces derniers doivent être placés en fin de mission sur des orbites de plus hautes altitudes, appelées « orbites cimetières » afin de maintenir l'anneau géostationnaire en service. Les exigences d'atténuation interdisent également aux satellites de subir une rentrée



atmosphérique incontrôlée si la probabilité de dommage au sol associée dépasse  $10^{-4}$  par événement. Une rentrée contrôlée dans les zones non peuplées est alors obligatoire. Afin d'éviter le risque d'explosion d'engins spatiaux, susceptible d'entraîner une diffusion des débris, les systèmes propulsifs et de puissance sont passivés, ce qui implique le déchargement des batteries. Un certain nombre de technologie est utilisé pour la désorbitation des engins spatiaux en orbite basse LEO, mais aussi pour la réorbitation de ces derniers dans la partie supérieure de la région GEO. Il peut s'agir de « voiles de terminaison » avec des flèches déployables ou gonflables, ou bien « d'attaches électrodynamiques » utilisant la force de production du champ magnétique de la Terre pour augmenter la trainée et accélérer la désintégration de l'engin spatial vers la Terre par l'atmosphère. Enfin, les engins spatiaux doivent répondre à des exigences de sécurité lorsqu'ils sont soumis à une rentrée incontrôlée, un concept connu sous le nom de « Design for Demise ». Ainsi, les systèmes spatiaux sont conçus, assemblés et intégrés de telle façon que le satellite soit susceptible de se désintégrer pendant la rentrée dans l'atmosphère.

### **1.1.6 Encadrement juridique des débris spatiaux**

En l'absence de réglementation internationale sur le sujet des débris spatiaux, certains opérateurs du spatial ont élaboré des « règles de bonne conduite » qui ont formé des standards, afin de limiter la création de nouveaux débris dans l'espace et de mieux gérer les risques d'explosion ou de collision. Cependant, les mesures ou règles décrites dans les standards ne sont pas obligatoires et ne sont que des recommandations, comme celles-ci représentent des surcoûts non négligeables en termes de masse, performance et opérations. Toutefois, le traité des nations unies sur l'espace extra-atmosphérique (ST/SPACE/61/REV.1) et la convention de 1972, ont déclaré qu'en cas de dommage au sol ou en orbite, les états reconnus comme états de lancement devaient obligatoirement indemniser les victimes. Pour le moment, la France est le premier et l'unique Etat à s'être doté d'un système légal pour contrôler les activités spatiales de ses ressortissants. La loi relative aux Opérations Spatiales, appelée loi spatiale (LOS) a été promulguée par le Président de la République le 3 juin 2008, publiée dans le journal officiel le 4 juin 2008, et mise en application le 10 décembre 2010. Toutes les opérations spatiales engageant la responsabilité de la France en tant qu'Etat de lancement doivent être soumises à l'autorisation préalable du CNES. Ainsi, l'analyse de la rentrée atmosphérique des objets spatiaux, et la détermination du risque au sol, sont des conditions primordiales pour obtenir les autorisations de lancement. Côté international, afin que tous les acteurs du spatial appliquent les mêmes règles, les principales agences du spatial ont mis en place en 1993, une structure de coordination appelée IADC (Inter-Agency Space Debris Coordination Committee), étudiant les futures mesures préventives qui permettront d'atténuer à terme la production des débris spatiaux. L'IADC a pour objectif de participer et de contribuer aux activités de l'ONU sur les débris spatiaux par l'intermédiaire du Sous-Comité Scientifique et Technique (STSC), et du Comité des Utilisations Pacifiques de l'Espace Extra-Atmosphérique (COPUOS), afin de faire progresser la connaissance des débris spatiaux et de développer des stratégies de gestion de l'environnement pour préserver l'espace proche de la Terre pour les générations futures.

## 1.2 La rentrée atmosphérique

Lorsqu'un satellite pénètre dans les couches denses de l'atmosphère à une altitude d'environ 120 km, sa vitesse est très élevée autour de 8 km/s. Une onde de choc est ainsi créée autour du satellite, le comprimant et le freinant brusquement. Sous l'effet de sévères conditions aérothermodynamiques (compression et échauffement), le satellite explose et se fragmente à une altitude d'environ 75-80 km. Ainsi, l'énergie cinétique des fragments de l'engin spatial est convertie en énergie thermique. La libération de cette énergie dans le gaz environnant a pour conséquence l'augmentation significative de la température dans le gaz, entraînant un déséquilibre chimique et plus précisément un plasma d'air hors équilibre thermodynamique autour des fragments issus de l'engin spatial. L'augmentation de la température induit une augmentation du nombre et de l'intensité des collisions entre les molécules, conduisant à la dissociation des molécules en atomes. Le gaz ionisé ou plasma créé est fortement énergétique et a pour conséquence, l'augmentation de la température de surface des matériaux. Le flux total de chaleur reçu par les surfaces des fragments issus de l'engin spatial peut provenir de trois origines :

- Le flux de chaleur convectif qui est associé à la différence de température (jusqu'à plusieurs milliers de degrés) entre le gaz et la surface de l'engin spatial.
- Le flux de chaleur diffusif qui est associé à la diffusion des espèces gazeuses en direction de la surface de l'engin spatial. Ces réactions chimiques sont exothermiques et conduisent à la libération d'importante quantité d'énergie en surface.
- Le flux de chaleur radiatif qui est associé à l'émission d'espèces gazeuses lors de leurs désexcitations dans le spectre UV-IR. Cette contribution est jugée comme la moins importante sur le flux total de chaleur reçu.

La surface transfère également de l'énergie à l'environnement par refroidissement radiatif, et le flux de chaleur émis par la surface « q » à la température « T » s'exprime selon l'équation :

$$q = \epsilon \sigma T^4 \quad (1.1)$$

où q est exprimé en  $W m^{-2}$ ,  $\epsilon$  est l'émissivité totale hémisphérique de la surface et  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann égale à  $5.67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ .

Le rayonnement de la surface étant proportionnel à la température à la puissance 4, le flux de chaleur radiatif à la surface des débris spatiaux peut être considérable.



Figure 1.5 : Vue d'artiste d'une rentrée atmosphérique (Source : ESA)

### 1.3 Le code DEBRISK et exemples de calcul

Le code DEBRISK du CNES permet d'étudier la survivabilité des fragments provenant d'engins spatiaux lors de leur rentrée dans l'atmosphère [OMA 2011, 2013]. Plus précisément, il permet d'analyser l'ablation d'un objet spatial après sa destruction en phase de rentrée atmosphérique. Les principales fonctions du logiciel DEBRISK sont :

- le calcul des coefficients aérodynamiques de l'objet,
- le calcul des flux aérothermodynamiques,
- le calcul de la trajectoire d'un objet en chute libre vers la Terre,
- le calcul de la température de l'objet,
- le calcul de l'ablation de l'objet,
- le calcul de la surface meurtrie.

Les trois derniers calculs DEBRISK seront présentés ci-dessous à partir de cas concrets.

#### Calcul de la température de réservoirs en Titane

La température maximale atteinte lors de la rentrée atmosphérique de réservoirs en Titane de différentes masses (13.5, 6.4, 3.5 et 1.25 kg) a été calculée en considérant deux valeurs d'émissivité différentes : celle actuellement prise dans le code DEBRISK ( $\epsilon_{\text{DEBRISK}}$ ) et celle mesurée sur un échantillon de Titane oxydé ( $\epsilon_{\text{Oxydation}}$ ). Comme l'illustre le tableau 1.1, la température maximale atteinte est d'autant plus élevée que la masse du réservoir est faible. Cependant, celle-ci est moins élevée en considérant l'émissivité du Titane oxydé à celle actuellement prise dans DEBRISK, ce qui peut retarder le processus de fusion et entraîner un impact sur le calcul de la masse finale et de la zone meurtrie au sol.

Tableau 1.1 : Influence de la valeur d'émissivité sur la température de réservoirs en Titane

Masse	13.5 kg	6.4 kg	3.5 kg	1.25 kg
$\epsilon_{\text{DEBRISK}} (\approx 0.50)$	1700	1750	1810	1877
$\epsilon_{\text{Oxydation}}$	1520	1550	1610	1700

## Calcul de l'ablation de pièces en Inconel et acier Inox

L'ablation de pièces en Inconel (400 g et 45.8 kg) et en acier Inox (2.3, 1.47 et 0.68 kg) a été calculée en considérant l'émissivité actuellement prise dans DEBRISK ( $\epsilon_{\text{DEBRISK}}$ ) et celle mesurée sur l'Inconel et l'Inox oxydés ( $\epsilon_{\text{Oxydation}}$ ). Pour l'Inconel à 400 g et l'Inox à 2.3 kg, ces derniers brûlent quelle que soit l'émissivité considérée. Les altitudes présentées dans le tableau 1.2 correspondent aux altitudes de disparition. Par exemple, pour l'Inconel à 400 g, ce dernier disparaît à 70 km en considérant l'émissivité actuellement prise dans DEBRISK, par comparaison à celle mesurée sur l'Inconel oxydé, où l'altitude de disparition est plus basse (16 km) [BAL 2017]. Ceci est dû à la température de fusion très élevée des oxydes, rendant l'objet d'Inconel plus longtemps résistant en terme d'altitude. En revanche, pour les autres objets d'Inconel (45.8 kg) et d'Inox (1.47 et 0.68 kg), ces derniers retombent au sol. Les pourcentages présentés dans le tableau 1.2 correspondent aux masses restantes de l'objet ablaté. Par exemple, pour l'Inconel à 45.8 kg, la masse restante est plus importante en considérant l'émissivité mesurée sur la pièce oxydée (66%) par comparaison à celle utilisée dans DEBRISK (9%).

**Tableau 1.2 : Influence de la valeur d'émissivité sur l'ablation de pièces en Inconel et en acier inoxydable**

	Inconel		Aciers inoxydables		
Masse	400 g	45.8 kg	2.3 kg	1.47 kg	0.68 kg
$\epsilon_{\text{DEBRISK}} (\approx 0.60)$	70 km	9 %	72 km	65 %	25 %
$\epsilon_{\text{Oxydation}}$	16 km	66 %	70 km	100 %	85 %

## Calcul de la surface meurtrie d'un satellite de 300 kg

La surface meurtrie tient compte de l'aire projetée du débris spatial et d'une partie de la surface d'un être humain.

La surface meurtrie des fragments survivants d'un satellite représentatif de 300 kg (comportant 3.4% d'Invar, 3.4% de titane et 3.3% d'aciers inoxydables) a été calculée en considérant l'émissivité actuellement prise dans DEBRISK ( $\epsilon_{\text{DEBRISK}}$ ), celle mesurée sur des échantillons complètement oxydés ( $\epsilon_{\text{Oxydation}}$ ) et en prenant une valeur plus faible de l'émissivité qui pourrait concerner des échantillons partiellement oxydés ( $\epsilon_{\text{Intermédiaire}}$ ), mais aussi, sur des échantillons non oxydés ( $\epsilon_{\text{Vierge}}$ ). L'influence de l'émissivité mesurée sur des surfaces oxydées est clairement observée dans le tableau 1.3 pour le calcul de la surface meurtrie, celle-ci passant de 3.92 à 14.39 m<sup>2</sup>, soit une augmentation de plus d'un facteur 3.5 par rapport à la surface non oxydée. De plus, il a été remarqué que la surface meurtrie était aussi égale à 14.39 m<sup>2</sup> quel que soit l'avancement de l'oxydation.

**Tableau 1.3 : Influence de la valeur d'émissivité sur la surface meurtrie des fragments survivants d'un satellite de 300 kg pour différentes valeurs d'émissivité**

	Surface meurtrie (m <sup>2</sup> )
$\epsilon_{\text{DEBRISK}}$	11.24
$\epsilon_{\text{Oxydation}}$	14.39
$\epsilon_{\text{Intermédiaire}}$	14.39
$\epsilon_{\text{Vierge}}$	3.92



D'après ces calculs DEBRISK, il paraît évident d'implémenter dans le code, l'émissivité de surfaces oxydées pour le calcul de la température d'un objet spatial effectuant une rentrée atmosphérique, mais aussi, pour le calcul de la survivabilité des débris spatiaux lorsqu'ils impactent le sol (masse finale et surface meurtrie).

#### **1.4 Problématique de la thèse**

Afin de diminuer la présence de débris spatiaux en orbite et d'éviter les collisions catastrophiques sur Terre après une rentrée atmosphérique aléatoire, les missions de satellite en fin de vie doivent tenir compte de l'influence des conditions de rentrée atmosphérique sur la survivabilité de l'engin spatial. Ainsi, les matériaux utilisés dans les satellites doivent prendre en compte de nouvelles règles, et parmi elles, la Loi Française relative aux Opérations Spatiales (LOS), afin d'être partiellement ou totalement détruits sous l'effet des conditions aérothermodynamiques rencontrées au cours de la rentrée atmosphérique.

La formation d'un plasma d'air (environnement d'oxygène atomique) sous l'effet de très haute température de plusieurs milliers de degrés, et la dissipation de ce dernier sur les surfaces des parties du satellite, augmentent les phénomènes d'oxydation, et conduisent à l'endommagement des matériaux. La détermination du flux thermique émis par l'objet spatial nécessite donc la connaissance de l'émissivité. La plupart du temps, la littérature propose des études d'oxydation réalisées sous air standard à basse température et pendant de longues durées d'oxydation, donc dans des conditions expérimentales très éloignées de celles rencontrées en phase de rentrée atmosphérique. De plus, les valeurs d'émissivité sont inconnues, et dans certains cas, elles sont prises égales à 1, ce qui conduit à une surestimation de la masse de l'objet atteignant le sol. C'est pour ces raisons que la thèse a été lancée, elle consiste d'une part, à réaliser des études d'oxydation dans les conditions de plasma d'air sur différents alliages métalliques afin d'obtenir des cinétiques d'oxydation à haute température pour une courte durée (quelques minutes), et d'autre part, de mesurer l'émissivité sur des échantillons vierges - sous vide secondaire pour éviter l'oxydation - mais aussi sur des échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard pour comparaison. Les lois d'oxydation et les valeurs d'émissivité obtenues au cours de la thèse pourront être mises en œuvre dans les codes de rentrée atmosphérique, afin de prévoir la survivabilité des débris spatiaux, et plus précisément, l'état dans lequel les débris spatiaux arriveront au sol.

## Références

[AIL 2005] W. Ailor, W. Hallman, G. Steckel, M. Weaver, Analysis of re-entered debris and implications for survivability modeling, Proc. 4<sup>th</sup> Eur. Conf. Space Debris, ESA. 2005, 587.

[ESA 2017] Space debris : the ESA approach, 7<sup>th</sup> Eur. Conf. Space Debris, ESA/ESOC Darmstadt (GERMANY), 18-21 april 2017.

[OMA 2011] P. Omaly, M. Spel, DEBRISK, a tool for re-entry risk analysis, Proc. 5<sup>th</sup> IAASS Conf. 'A safer space for a safer world', Versailles (Fr), 17-19 oct. 2011.

[OMA 2013] P. Omaly, C. Magnin Vella, S. Galera, DEBRISK, CNES tool for re-entry survivability prediction: validation and sensitivity analysis, Proc. 6<sup>th</sup> IAASS Conf. 'Safety is not an option', Montréal (Ca), 21-23 may 2013.

[FEN 2017] L. W-Y. Feng, P. Martinez, M. Dropmann, M. Ehresmann, S. Ginsberg, G. Herdrich, R. Laufer, MEDUSA – Mechanism for entrapment of debris using shape memory alloy, Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Conf. Space Debris, ESA/ESOC Darmstadt (GERMANY), 18-21 april 2017.

[KES 2010] D. J. Donald, N. L. Johnson, J. C. Liou, M. Matney, The Kessler syndrome: implications to future space operations, 33<sup>th</sup> AAS guid. Control Conf., Breckenridge (USA), 6-10 feb. 2010.

[LAV 2017] R. Benvenuto, M. Lavagna, M. Schlotterer, S. Theil, Experimental setup and tests' results for uncooperative objects capture and manoeuvring with robotic arm, Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Conf. Space Debris, ESA/ESOC Darmstadt (GERMANY), 18-21 april 2017.

[WAY 2017] A. Wayman, A. Ratcliffe, S. Barraclough, J. Lurie, I. Fernandez-Nunez, M. Lupsa, S. Aziz, K. Wormnes, M. Zwick, N. Taylor, A. Jardine, J. Campbell, Design and testing of a full Scale Harpoon Capture System, Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Conf. Space Debris, ESA/ESOC Darmstadt (GERMANY), 18-21 april 2017.



# Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

---

Dans ce chapitre, les matériaux étudiés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées durant la thèse seront présentées. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des réacteurs solaires MESOX et MEDIASE, respectivement pour l'étude de l'oxydation haute température sous plasma d'air et la mesure de l'émissivité à haute température sera détaillé. Les conditions expérimentales utilisées seront également précisées. Dans un second temps, les techniques de caractérisation des matériaux utilisées en amont et/ou en aval des expérimentations comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la profilométrie 3D, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) seront présentées.

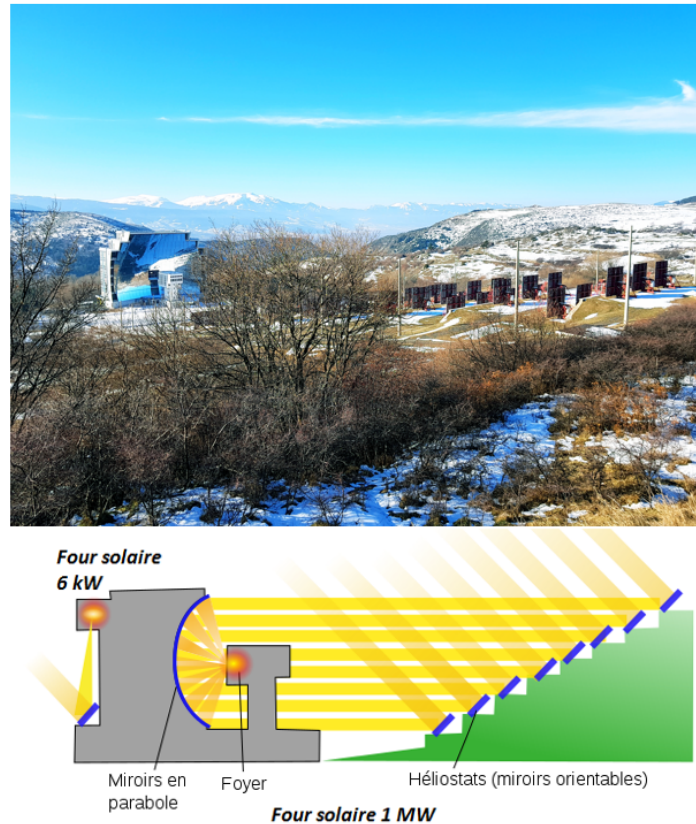
## 2.1 Choix des matériaux

La retombée sur Terre d'objets spatiaux issus de satellites après leur destruction au cours de leur rentrée dans l'atmosphère nous a amené à choisir les alliages métalliques les plus difficiles à détruire. Ainsi, nos travaux ont été menés sur l'alliage fer-nickel Invar 36, l'alliage de titane TA6V, ainsi que sur deux aciers inoxydables 316L et 304L. Les échantillons destinés aux études d'oxydation sous plasma d'air dans le dispositif MESOX ont été fournis par Aludis (TA6V) et par Goodfellow (Invar 36, 316L et 304L) sous forme de parallélépipèdes de dimension  $15 \times 15 \times 2-2.5 \text{ mm}^3$  dans le but d'obtenir une température homogène en surface, mais aussi sous forme de disques de diamètre 25 et 40 mm, et d'épaisseur 2-2.5 mm pour la mesure de l'émissivité dans le dispositif MEDIASE, respectivement sur des échantillons préalablement oxydés sous plasma d'air, oxydés in situ sous air standard, ou uniquement chauffés sous vide secondaire. Avant chaque étude, les échantillons ont été nettoyés par un passage successif dans un bain à ultrasons d'acétone et d'éthanol, puis séchés à l'air libre. Les masses initiales ainsi que les dimensions des échantillons de forme parallélépipédique ont été mesurées respectivement à l'aide d'une balance de haute précision et d'un pied à coulisse.

## 2.2 Techniques expérimentales

Les deux dispositifs expérimentaux MESOX et MEDIASE disponibles au laboratoire PROMES-CNRS, sont situés aux foyers respectifs du four solaire de 6 kW et du grand four solaire de 1 MW. Le principe de fonctionnement d'un four solaire consiste en la réflexion du rayonnement solaire par un héliostat (cas du four solaire de 6 kW) ou d'une série de plusieurs héliostats (cas du grand four solaire de 1 MW) en direction d'une parabole constituée de nombreux miroirs, jouant le rôle de concentrateur. Ainsi, le rayonnement solaire fortement concentré permet de chauffer en très peu de temps l'échantillon à très haute température en fonction de son absorptivité solaire. La figure 2.1 représente une photo du grand four solaire

d'Odeillo (en haut) ainsi que le schéma du principe de fonctionnement des deux fours solaires de 6 kW et de 1 MW (en bas).



**Figure 2.1 : Photo du laboratoire PROMES-CNRS à Odeillo (Pyrénées Orientales, France) et schéma du principe de fonctionnement du four solaire de 6 kW et du grand four solaire de 1 MW**

### 2.2.1 Le dispositif MESOX

Les études d'oxydation ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'OXYdation) situé au foyer du four solaire de 6 kW. Ce dernier permet de simuler expérimentalement les conditions rencontrées par les débris spatiaux en phase de rentrée atmosphérique sur Terre (plasma d'air, haute température, basse pression) et plus généralement, d'étudier l'oxydation de matériaux céramiques et métalliques [BAL 1996, BAL 2015]. Au foyer du four solaire de 6 kW, la densité maximale de flux thermique est de  $4.5 \text{ MW m}^{-2}$ , permettant ainsi de chauffer rapidement les matériaux absorbant le rayonnement solaire. Le réacteur MESOX, vu depuis la salle d'expérimentation et de l'extérieur en dessous de la trappe dans le vide, est visible sur la figure 2.2.



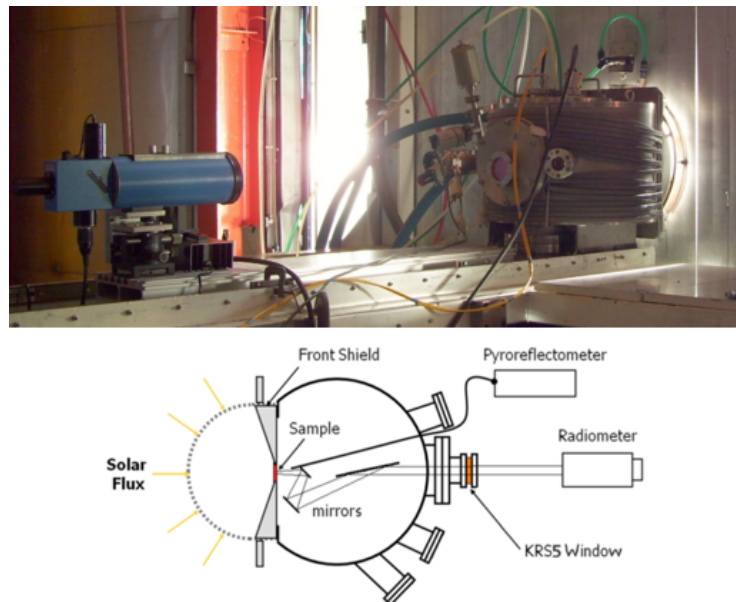
**Figure 2.2 : Vues du dispositif MESOX au foyer du four solaire de 6 kW depuis la salle d'expérimentation (à gauche) et de l'extérieur (à droite)**

Au dessus du dispositif MESOX, un concentrateur à calotte hémisphérique d'une surface de  $12.5 \text{ m}^2$ , composé de miroirs concaves hexagonaux, permet de concentrer le flux solaire. Au foyer du four solaire, se trouve un réacteur en quartz de forme cylindrique (500 mm de hauteur et 50 mm de diamètre). L'échantillon à oxyder est placé au centre du réacteur sur un tube d'alumine à une distance de 25 mm au dessus du foyer. Ainsi à cette position, l'échantillon est soumis au flux solaire concentré de manière homogène sur un diamètre de 10 mm. La modulation du chauffage de l'échantillon est obtenue grâce à un obturateur à pâles se situant sur le trajet du rayonnement solaire concentré. L'angle d'ouverture de l'obturateur ( $0-90^\circ$ ) permet de réguler précisément l'intensité du flux solaire concentré et, ainsi, la température de surface de l'échantillon. Les échantillons peuvent atteindre des températures allant jusqu'à 2500 K pour des pressions comprises entre  $10^2$  et  $10^5$  Pa. La pression totale d'air lors de l'étude d'oxydation est précisément contrôlée par une pompe à vide, un régulateur et une jauge de pression. La mesure de la température de surface est réalisée par pyrométrie infrarouge en utilisant un pyromètre monochromatique de longueur d'onde  $5 \mu\text{m}$  et dont la précision de mesure est de 1%. La distance du pyromètre à l'échantillon est de 1.2 m. Une fenêtre en fluorine, assurant l'étanchéité du réacteur, est fixée au dessus du tube en quartz. Un miroir est placé au dessus de la fenêtre en fluorine afin de permettre la mesure de la température de l'échantillon sur un diamètre de 6 mm. Des mesures d'émissivité à  $5 \mu\text{m}$  ont préalablement été réalisées au laboratoire à l'aide du dispositif MEDIASE (détaillé dans la partie 2.2.2) afin de connaître l'émissivité monochromatique normale pour la mesure de la température réelle. Un plasma d'air est créé à l'aide d'un générateur micro-ondes dans le réacteur en quartz traversant un guide d'onde, ce dernier permet la transmission des micro-ondes dans le gaz. La puissance maximale des micro-ondes est de 1200 W à la fréquence de 2450 MHz. Dans la présente étude, la puissance utilisée est de 300 W et le débit du gaz est fixé à  $4 \text{ l h}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux de dissociation de l'oxygène atomique d'environ 70-80% [BAL 2006a].

Finalement, les études d'oxydation ont été menées dans les conditions de rentrée atmosphérique à l'aide du dispositif expérimental MESOX. Les différents alliages métalliques (Invar 36, TA6V, 316L et 304L) ont été oxydés sous plasma d'air à très haute température, d'environ 1000 K jusqu'à des températures proches de la fusion, pour des pressions totales d'air de 300 et 2000 Pa, et parfois de 5000 Pa, caractéristiques des pressions rencontrées pendant la phase de rentrée atmosphérique. La rentrée des débris spatiaux étant très rapide, la durée des expérimentations a été réalisée entre 30 et 500 s.

## 2.2.2 Le dispositif MEDIASE

La mesure de l'émissivité à haute température, sur des échantillons non oxydés sous vide secondaire ( $10^{-4}$  Pa) ainsi que sur des échantillons oxydés sous pression contrôlée à 300 et 2000 Pa, a été réalisée in situ dans le dispositif expérimental MEDIASE (Moyen d'Essai de Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême) situé au foyer du grand four solaire de 1 MW. La photo et le schéma du dispositif MEDIASE sont présentés sur la figure 2.3.



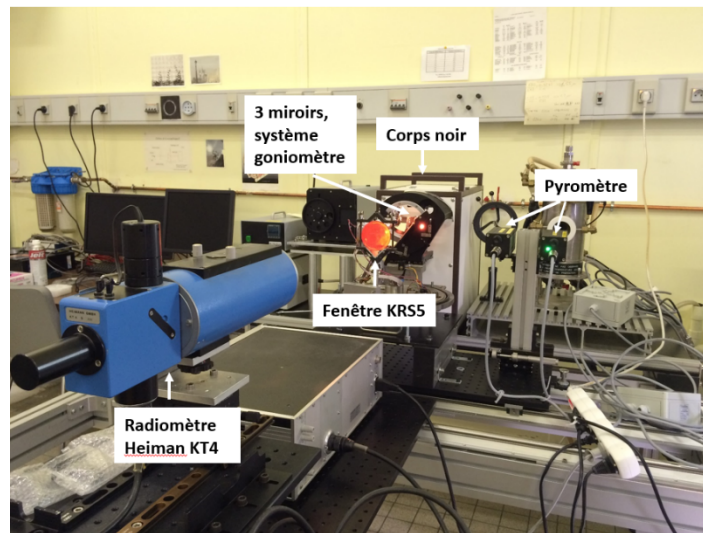
**Figure 2.3 : Photo et schéma du dispositif expérimental MEDIASE pour la mesure d'émissivité au foyer du four solaire de 1 MW**

Le réacteur consiste en une chambre d'acier inoxydable de capacité volumique 60 l, équipée d'une pompe primaire ainsi que d'une pompe turbo-moléculaire permettant de travailler sous vide secondaire. Une fenêtre hémisphérique en quartz de 35 cm de diamètre est placée à l'avant du dispositif, permettant de laisser passer le rayonnement solaire concentré (jusqu'à  $10 \text{ MW m}^{-2}$ ) et ainsi chauffer l'échantillon à très haute température (jusqu'à 2500 K) tout en préservant le vide à l'intérieur du réacteur. L'échantillon de diamètre 25 ou 40 mm est exposé au rayonnement solaire concentré par l'ouverture variable des portes du four solaire.

La mesure de l'émissivité est réalisée à l'aide d'un radiomètre KT4 Heimann (Allemagne) qui mesure la luminance des échantillons sur leur face arrière. La mesure de la température se fait également sur la face arrière de l'échantillon par pyro-réfectométrie bicolore à fibre optique [HER 2009]. Avant et après chaque série de mesures, le pyro-réfectomètre est calibré dans un premier temps, sur un corps noir, et dans un second temps, sur un banc de réflectivité



comportant des échantillons de référence (références Labsphere). Le pyro-réfectomètre mesure la température réelle de l'échantillon en s'affranchissant de la connaissance de l'émissivité du matériau, en mesurant simultanément les réflectivités et les luminances de l'échantillon à deux longueurs d'onde (1.3 et 1.55  $\mu\text{m}$ ). La précision de mesure du pyro-réfectomètre est de 1%. Un système motorisé composé de trois miroirs, appelé goniomètre, situé à l'intérieur de MEDIASE permet d'effectuer les mesures de luminance angulaire entre 0 et 80° par pas de 10°, plus les angles 45° et 75°, sans avoir à bouger le radiomètre, ni l'échantillon. Suivant les longueurs d'ondes requises, le radiomètre utilise des filtres de bandes spectrales (0.6-2.8  $\mu\text{m}$  et 8-14  $\mu\text{m}$ ), de valeurs discrètes (2.7, 5 et 5.5  $\mu\text{m}$ ), ou bien aucun filtre dans la plage totale 0.6-40  $\mu\text{m}$ . Une fenêtre en iodobromure de thallium (KRS5) de transmittance 70% dans la plage totale 0.6-40  $\mu\text{m}$  est placée sur MEDIASE entre l'échantillon et le radiomètre pour la réalisation des mesures. De même que pour le pyro-réfectomètre, le système optique radiomètre, fenêtre et goniomètre est calibré avant et après chaque série de mesures (Fig. 2.4).



**Figure 2.4 : Calibration du système optique radiomètre, fenêtre KRS5 et goniomètre sur corps noir**

L'émissivité d'un matériau, fonction de la température est mesurée au laboratoire par une méthode directe [BAL 2006b]. A une température donnée, le radiomètre fournit les luminances spectrales (en présence de filtres) ou totale (sans filtre) directionnelles  $L^\theta(T)$  dans la gamme angulaire 0-80°. L'émissivité totale directionnelle  $\varepsilon'_{tot}(T)$  est le rapport de la luminance de l'échantillon  $L'(T)$  dans la bande 0.6-40  $\mu\text{m}$  sur celle du corps noir  $L_0(T)$  à la même température  $T$  :

$$\varepsilon'_{tot}(T) = \frac{L'(T)}{L_0(T)} \quad (2.1)$$

Finalement, l'émissivité totale hémisphérique  $\varepsilon_{tot}^\Omega(T)$  est obtenue par intégration sur le demi-espace des valeurs directionnelles. Les mesures d'émissivité totale (0.6-40  $\mu\text{m}$ ) directionnelle ont été réalisées dans la gamme de température allant de 1000 K jusqu'à environ 100 K en dessous de la température de fusion de chaque matériau. La précision sur la mesure totale d'émissivité est de 5%. Dans un premier temps, celle-ci a été mesurée sur des surfaces non-



oxydées sous vide secondaire ( $10^{-4}$  Pa), puis dans un second temps, sur des surfaces pré-oxydées sous plasma d'air, et enfin sur des surfaces oxydées in situ sous air standard, un des objectifs étant d'évaluer l'influence de l'oxydation sur l'émissivité mais aussi de comparer les valeurs d'émissivité obtenues à haute température sous plasma d'air et sous air standard.

### **2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie rapide qui fournit une haute résolution et une excellente profondeur de champ. Elle permet également de donner des informations sur la topographie et la composition chimique de la surface d'un échantillon. Dans cette étude, les images des échantillons ont été réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage Hitachi S-4500 à effet de champ de type SEM-FEG. Plus précisément, les morphologies de surface des échantillons non oxydés et oxydés, et/ou de la section transversale de la couche ont été observées.

### **2.2.4 Profilométrie 3D**

La profilométrie 3D est une technique permettant d'analyser la topographie et la rugosité de surface d'un échantillon. La détermination de la rugosité de surface d'un échantillon se fait par la mesure d'un certain nombre de paramètres, tels que la rugosité de surface moyenne arithmétique 'Sa', la rugosité de surface moyenne quadratique 'Sq', et la hauteur maximale 'Sz' de la zone analysée. Ces paramètres permettent de générer une image 3D de la topographie de l'échantillon. Dans cette étude, les analyses de rugosité ont été effectuées à l'aide du profilomètre Leica DCM 3D, sur des surfaces de  $1 \text{ mm}^2$  avec un grandissement de 20.

### **2.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'étudier la microstructure d'un échantillon poly-cristallin, en mettant en évidence les orientations cristallographiques des grains. Dans cette étude, le diffractomètre PANalytical X'PERT Pro est utilisé avec un rayonnement incident de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154 \text{ nm}$ ) sous 40 kV et 20 mA, afin d'étudier la nature des oxydes en surface sur une profondeur de 20 et 60  $\mu\text{m}$ . Le domaine d'analyse angulaire varie de  $10^\circ$  à  $75^\circ$  avec un temps d'acquisition de 10 s/pas. La durée nécessaire pour obtenir un diffractogramme complet en incidence  $\theta$ - $\theta$  est de 12 min. Les diffractogrammes X ont été enregistrés et étudiés en utilisant les logiciels PANalytical (Data collector et HighScorePlus).

### **2.2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique physique d'analyse chimique, basée sur la détermination, à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur. Comme cette technique ne caractérise que les premières couches atomiques du matériau, l'XPS est une méthode d'extrême surface dont la profondeur d'analyse est

inférieure à 10 nm. Dans cette étude, les analyses XPS ont été effectuées à l'aide du dispositif Thermoelectron ESCALAB 250 sur une zone d'environ 0,15 mm<sup>2</sup>. Les spectres d'émission de photoélectrons ont été enregistrés en utilisant la raie Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) à partir d'une source monochromatique. L'énergie de balayage de fenêtre a été fixée à 20 eV, et l'étalonnage du spectromètre a été effectué en utilisant les pics de photoélectrons Au 4f<sub>7/2</sub> ( $83,9 \pm 0,1$  eV) et Cu 2p<sub>3/2</sub> ( $932,8 \pm 0,1$  eV). Les spectres XPS ont été enregistrés en direct N (Ec). Les concentrations atomiques ont été déterminées avec une précision de 8% à partir des pics de photoélectrons en utilisant les facteurs de sensibilité atomique rapportés par Scofield [SCO 1976], et en tenant compte de la fonction de transmission de l'analyseur. Cette fonction a été calculée à différentes énergies à partir des pics Ag 3d et Ag MNN collectés pour un échantillon de référence d'argent. L'échelle d'énergie de liaison a été établie en faisant référence à la valeur du pic C 1s du carbone (284,8 eV) [SEA 1993]. Les pics de photoélectrons ont été analysés par ajustement gaussien / Lorentzien (G/L = 50), et le signal de fond a été retiré en utilisant la méthode de Shirley [SHI 1972].

## Références

- [BAL 1996] M. Balat, Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air, *J. Eur. Ceram. Soc.* (16), 1996, 55-62.
- [BAL 2006a] M. Balat-Pichelin, A. Vesel, Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility, *Chem. Phys.* 327 (1), 2006, 112-118.
- [BAL 2006b] M. Balat-Pichelin, J.F. Robert, J.L. Sans, Emissivity measurements on carbon-carbon composites at high temperature under high vacuum, *Appl. Surf. Sci.* 253, 2006, 778-783.
- [BAL 2015] M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, F. Panerai, O. Chazot, B. Helber, K. Nickel, Passive/active oxidation transition for CMC structural materials designed for the IXV vehicle re-entry phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2), 2015, 487-502.
- [HER 2009] D. Hernandez, J.L. Sans, A. Netchaieff, P. Ridoux, V. Le Sant, Experimental validation of a pyroreflectometric method to determine the true temperature on opaque surface without hampering reflections, *Measurement.* 42, 2009, 836-843.
- [SCO 1976] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photo ionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Elect Spectros. Relat. Phenom.* 8, 1976, 129-137.
- [SEA 1993] M.P. Seal, *Practical surface analysis*, second ed. D. Bridges, M.P. Seah, Wiley & Sons, 1993.
- [SHI 1972] D.A. Shirley, High resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bonds of gold, *Phys. Rev. B.* 5, 1972, 4709-4714.

# Chapitre 3 : Oxydation et émissivité de l'Invar 36

---

L'étude expérimentale de l'oxydation sous plasma d'air à haute température de l'Invar 36, présent sur les satellites et constitutif des débris spatiaux, sera présentée dans une première partie. Par ailleurs, le processus d'oxydation sous plasma d'air modifiant considérablement la surface ainsi que les propriétés radiatives de l'alliage, sera discuté dans une seconde partie.

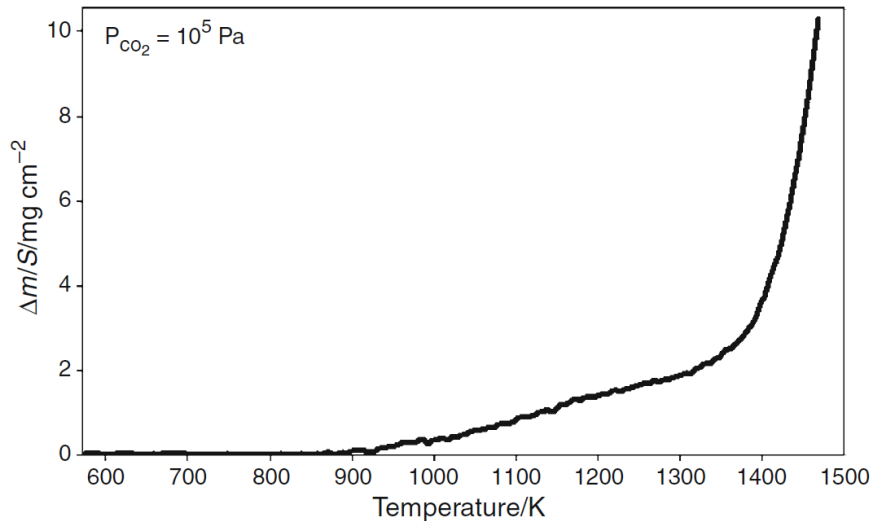
## 3.1 Généralités sur l'Invar 36

L'Invar 36 est l'association de deux métaux de transition Fe (64%*m*) et Ni (36%*m*) qui possèdent une structure électronique proche (Fe : [Ar] 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> et Ni : [Ar] 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup>). La propriété principale de ce matériau est d'avoir un très faible coefficient de dilatation, 6 à 10 fois plus faible que celui des aciers courants, celui-ci étant négatif ( $-2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et proche de zéro jusqu'à sa température de Curie de 553 K. Du fait de cette propriété, l'Invar 36 est très prisé dans le domaine de la cryogénie pour les membranes des cuves de méthanier [LOG 1976], l'aéronautique pour les pièces d'outillage en composite [OTT 1996], mais aussi dans les appareils de mesure et les pièces pour l'électronique.

## 3.2 Etude bibliographique de l'oxydation de l'Invar 36

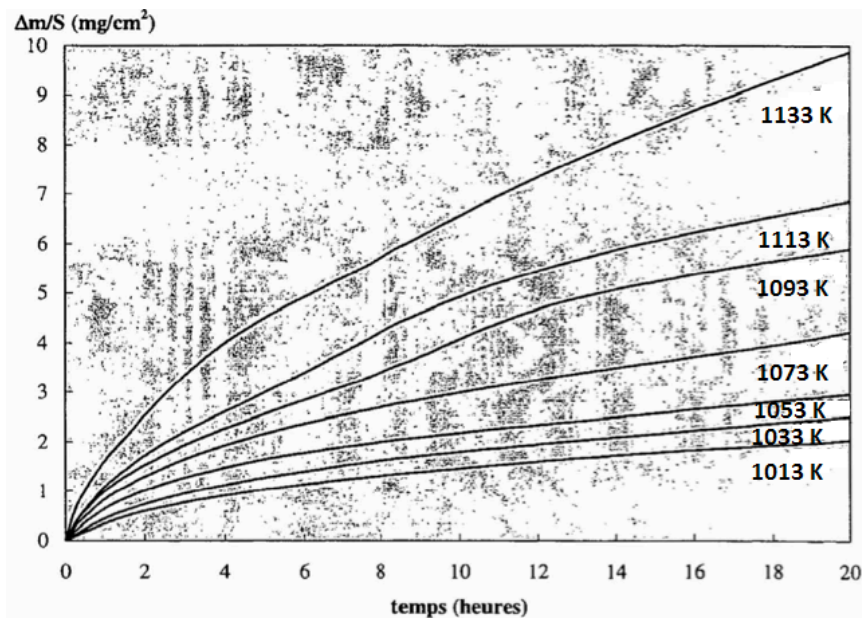
La littérature propose quelques études sur l'oxydation de l'Invar 36 sous air standard [LAB 1999, GUO 2002, INA 1986], sous O<sub>2</sub> pur [WUL 1969], sous mélange CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> [YU 2013, YU 2014] et sous CO<sub>2</sub> pur [MEN 2011] dans le domaine de température 673-1473 K pendant de longues durées d'oxydation allant de quelques heures à quelques centaines d'heures. Ces conditions expérimentales restent très éloignées de celles présentées dans cette étude (plasma d'air, température proche de la fusion, courte durée de quelques minutes) pour la simulation expérimentale de la rentrée atmosphérique d'un objet hypersonique.

L'évolution du gain de masse de l'Invar 36 en fonction de la température a été étudiée sous air à pression atmosphérique [LAB 1999] et sous CO<sub>2</sub> [MEN 2011] entre  $2.10^4$  et  $10^5$  Pa. L'oxydation sous air dans le domaine de température 673-1473 K, a montré que le gain de masse était faible en dessous de 853 K et devenait considérable au delà de 1223 K [LAB 1999]. L'oxydation sous CO<sub>2</sub> a confirmé que le gain de masse de l'Invar 36 était faible en dessous de 850 K et important au dessus de 1350 K [MEN 2011] (Fig. 3.1).



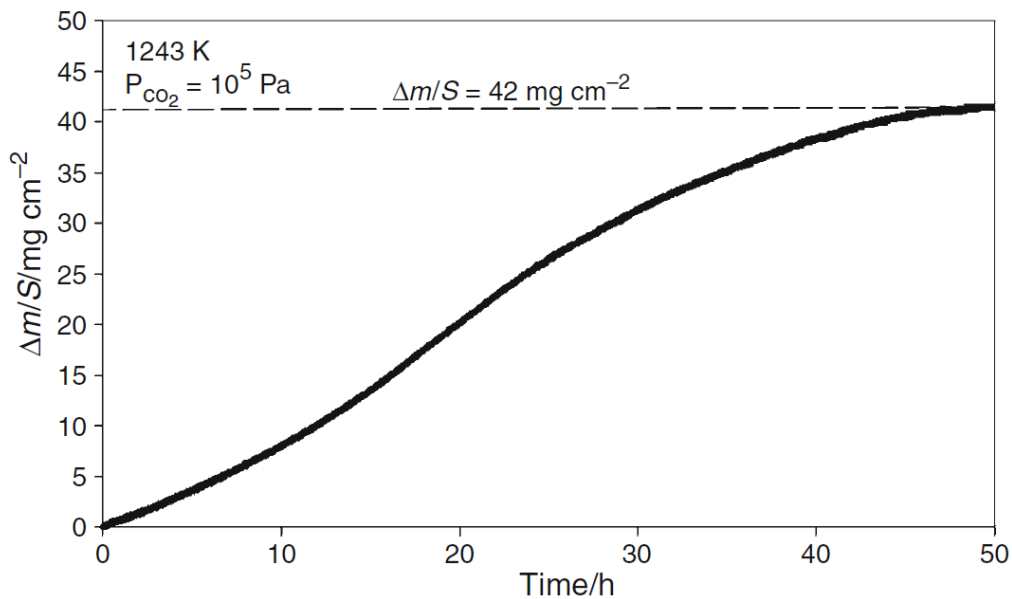
**Figure 3.1 : Evolution du gain de masse de l'Invar 36 sous CO<sub>2</sub> en fonction de la température [d'après MEN 2011]**

Labrador et Lefort ont étudié la cinétique d'oxydation de l'Invar 36 par analyse thermogravimétrique (ATG) pour une montée linéaire en température de 3 K min<sup>-1</sup> entre 1013 et 1223 K, soit le domaine de température où le gain de masse de l'alliage commence à devenir significatif [LAB 1999]. Une cinétique linéaire est observée jusqu'à une valeur de gain de masse de 2 mg cm<sup>-2</sup>, au delà, des irrégularités sont visibles sur les isothermes (Fig. 3.2). L'énergie d'activation déterminée dans ce domaine de température, pour un gain de masse inférieur à 2 mg cm<sup>-2</sup> est égale à 204 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup>.



**Figure 3.2 : Isothermes de l'oxydation de l'Invar 36 sous air entre 1013 et 1223 K [d'après LAB 1999]**

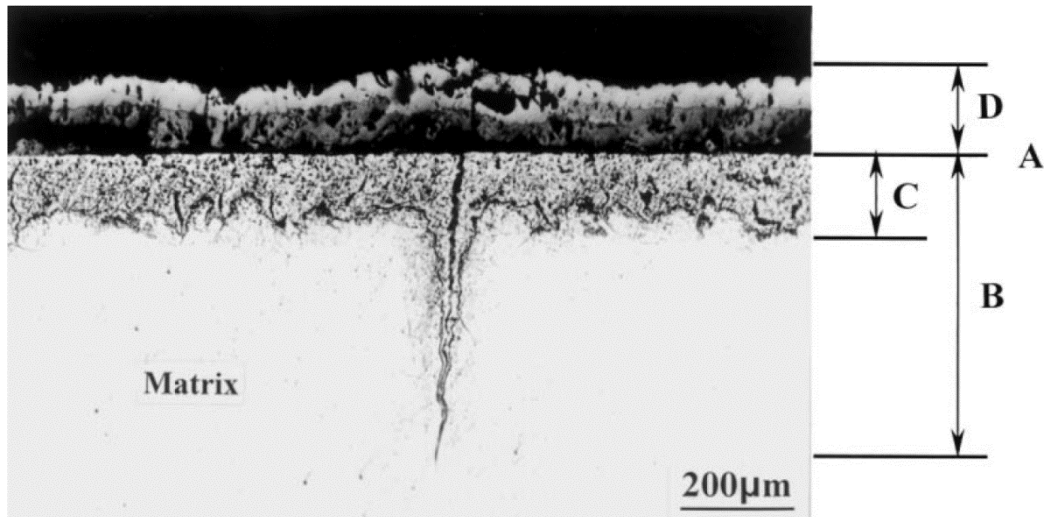
Mencier et al. se sont intéressés à la cinétique d'oxydation de l'Invar 36 sous CO<sub>2</sub> à 1243 K pendant une durée de 50 h, et ont observé une cinétique sigmoïdale avec un régime linéaire jusqu'à 4 mg cm<sup>-2</sup> [MEN 2011] (Fig. 3.3). L'énergie d'activation égale à 198 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup> est proche de celle déterminée sous air par Labrador et Lefort [LAB 1999].



**Figure 3.3 : Isotherme de l'oxydation de l'Invar 36 sous  $\text{CO}_2$  à 1243 K [d'après MEN 2011]**

Des analyses de la morphologie et de la composition chimique de la couche d'oxyde ont été réalisées sur l'Invar 36 sous air à pression atmosphérique dans la gamme de température 1000-1270 K, et ont montré la formation d'une couche externe et d'une zone d'oxydation interne [LAB 1999, GUO 2002]. Labrador et Lefort ont observé dans la gamme de température 1013-1133 K, une irrégularité de la couche d'oxyde avec la présence de petits grains [LAB 1999]. La couche d'oxyde étant composée d'une couche externe formée de wüstite  $\text{FeO}$ , de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  allant vers la surface, ainsi que d'une zone d'oxydation interne enrichie en Ni. Une orientation préférentielle dans le plan (300) ou (006) selon la température a été observée pour l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De plus, de nombreux pores dans la couche externe et dans la zone d'oxydation interne ont été remarqués à 1033 K après 100 h d'oxydation, conduisant à la formation d'une fissure tout au long de l'interface entre la couche externe et la zone d'oxydation. Le décollement de la couche d'oxyde a été observé à 1133 K après 20 h d'oxydation, dû à la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'alliage et l'oxyde.

Guo et al. ont également observé dans la gamme de température 1100-1250 K, après 5, 50 et 100 h d'oxydation, la formation d'une couche externe et d'une zone d'oxydation interne présentant une oxydation intragranulaire et intergranulaire [GUO 2002]. La figure 3.4 représente une micrographie MEB de la section transverse de l'Invar 36 oxydé à 1250 K pendant 10 h sous une contrainte de 2.5 MPa, où il peut être distingué, la couche externe (D) de la zone d'oxydation interne (A) composée de deux sous-couches intragranulaire (C) et intergranulaire (B).



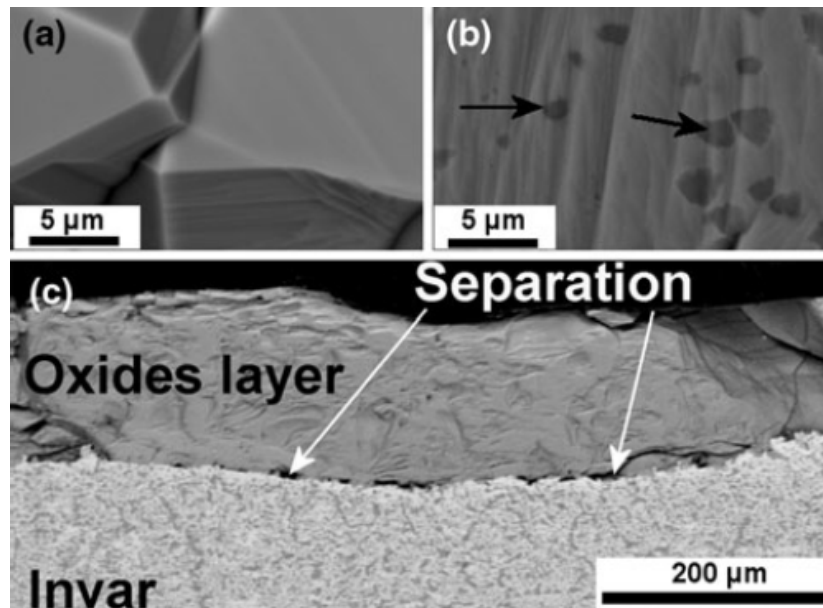
**Figure 3.4 : Micrographie MEB de la section transverse d'un échantillon d'Invar 36 oxydé sous air à 1250 K pendant 10 h [d'après GUO 2002]**

A 1100 K sous une contrainte de 4.9 MPa après 5 h, la formation de fines couches d'oxydes a été observée, majoritairement composées de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un peu de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En augmentant la durée d'oxydation à 50 h, la couche externe s'est épaissie en formant deux couches stratifiées composées de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec une faible quantité de Ni. Après 100 h, la couche intragranulaire est épaisse et constituée des oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$ , dû à l'oxydation sélective du fer. A 1150 K sous une contrainte de 2.5 MPa, après 5 h, deux couches stratifiées composées de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se sont développés au sein de la couche externe, la densité de pores étant très faible dans ces conditions et importante après 100 h d'oxydation. A 1250 K sous une contrainte de 2.5 MPa, l'épaississement de chaque couche et sous-couche a été observé avec l'augmentation de la durée d'oxydation, mais aussi, la diminution de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la couche externe, en plus de la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Wulf et al. ont étudié l'oxydation de l'Invar 36 sous  $\text{O}_2$  pur à  $2.10^{-4}$  Pa [WUL 1969] et ont remarqué comme Inaba et al. sous air autour de 1250 K [INA 1986], la formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la couche externe et du spinelle  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  se transformant avec le temps en ferrite de nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dans la zone d'oxydation interne.

Menecier et al. ont aussi observé sous  $\text{CO}_2$ , la formation d'une couche externe et d'une zone d'oxydation interne, à l'exception des sous-couches intragranulaire et intergranulaire qui n'ont pas été formées dans ces conditions [MEN 2011]. La figure 3.5 montre qu'à 1243 K, pour un gain de masse de  $3.1 \text{ mg cm}^{-2}$ , la surface est entièrement recouverte de cristaux de wüstite  $\text{FeO}$  (Fig. 3.5a) et qu'à partir de  $4 \text{ mg cm}^{-2}$ , la zone d'oxydation interne se forme et commence à être visible à  $32 \text{ mg cm}^{-2}$  (Fig. 3.5c). A  $22.5 \text{ mg cm}^{-2}$  après 20 h, de nombreuses tâches noires de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont visibles à la surface de la couche d'oxyde (Fig. 3.5b). Finalement, l'oxydation de l'Invar 36 sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  a conduit à la formation des oxydes de fer,  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par le biais de deux étapes successives. Tout d'abord, un régime linéaire a été observé jusqu'à une valeur de gain de masse de  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  avec la formation unique de wüstite  $\text{FeO}$  dû à la diffusion externe des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Puis, au delà de  $4 \text{ mg cm}^{-2}$ , une contrainte mécanique s'est formée à l'interface alliage-oxyde, conduisant à un changement de mécanisme avec la pénétration du  $\text{CO}_2$  dans l'alliage qui a donné lieu à une oxydation interne. La diffusion externe des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à travers la couche de  $\text{FeO}$  ayant été stoppée aux niveaux

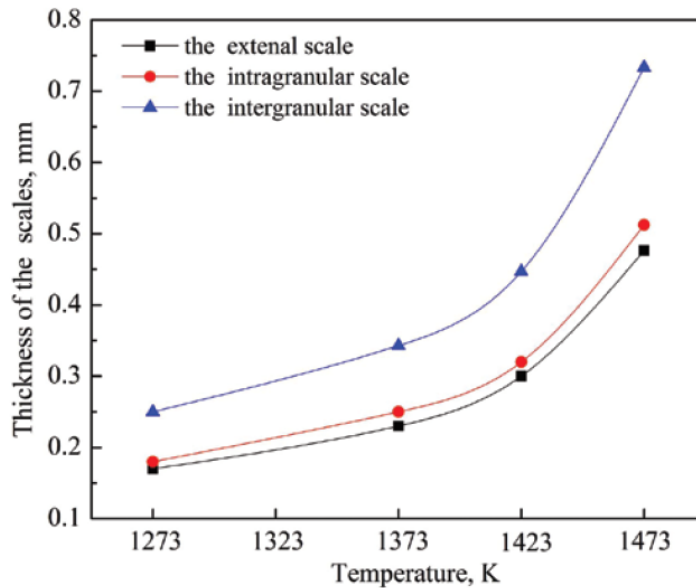
des pores entre la couche FeO et la zone d'oxydation interne, la wüstite FeO a été progressivement converti en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> du fait de l'épuisement du fer, justifiant la forme sigmoïdale de la cinétique en fin de réaction (Fig. 3.3).



**Figure 3.5 : Micrographies MEB de la surface d'Invar 36 oxydée sous CO<sub>2</sub> à 10<sup>5</sup> Pa à 1243 K pour un gain de masse de 3.1 mg cm<sup>-2</sup>(a), 22.5 mg cm<sup>-2</sup>(b), et de la section transverse pour 32 mg cm<sup>-2</sup>(c) [d'après MEN 2011]**

L'étude menée par Yu et al. sous un mélange O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> dans la gamme de température 1273-1473 K sous pression atmosphérique et pendant une durée d'oxydation de 4 h, montre aussi la formation d'une couche externe et d'une zone d'oxydation interne, composée de deux sous-couches intragranulaire et intergranulaire [YU 2013, YU 2014]. L'influence de la teneur en oxygène sur la structure de la couche d'oxyde a montré qu'en l'absence d'oxygène, se formait une couche externe composée de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accompagnée d'une zone d'oxydation interne composée de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec quelques traces de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO [YU 2014]. Pour une teneur en O<sub>2</sub> de 3%, 5% et 6%, la couche externe s'est stratifiée en trois couches et la sous-couche interne a également été remarquée. En absence d'oxygène, l'épaisseur des couches est fine et augmente quand la teneur en O<sub>2</sub> est de 3%. De plus, l'épaisseur des couches na varie plus lorsque la teneur en O<sub>2</sub> passe de 3% à 6%, ce qui montre la faible influence de la teneur en O<sub>2</sub> sur l'accroissement des couches d'oxyde. En revanche, ils ont observé que la température d'oxydation influençait la croissance des couches. En effet, autour d'une température critique de 1423 K, l'épaisseur des couches interne et externe augmente considérablement (Fig. 3.6).





*Figure 3.6 : Evolution de l'épaisseur de la couche externe et des sous-couches intragranulaire et intergranulaire de l'Invar 36 en fonction de la température [d'après YU 2014]*

Finalement, aucun travail sur l'oxydation de l'Invar 36 dans des conditions relatives à la présente étude, sous un environnement de plasma d'air à haute température, proche de la fusion et pendant de courtes durées, n'a été trouvé dans la littérature. Les conditions d'oxydation étudiées dans la littérature comme les atmosphères d'air et de CO<sub>2</sub>, les basses températures et les expositions de longue durée, ne sont pas représentatives de celles rencontrées au cours d'une rentrée atmosphérique. Ainsi, la morphologie et la composition chimique des couches d'oxyde formées sous plasma d'air à haute température pourraient être différentes.

### 3.3 Oxydation de l'Invar 36 à haute température sous plasma d'air

L'oxydation de l'Invar 36 sous plasma d'air a été réalisée dans un premier temps en fonction de la température, puis dans un second temps, en fonction de la durée d'oxydation afin d'étudier l'évolution du gain de masse, la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde formée suivant ces deux paramètres. Enfin, une autre étude sur l'oxydation de l'Invar 36 sous air standard sera comparée avec celle réalisée sous plasma d'air afin d'observer d'éventuelles différences.

#### 3.3.1 Caractéristiques de l'Invar 36

L'Invar 36 (Fe64-Ni36) a été fourni par Goodfellow, et présente la composition chimique suivante (masse%) pour les principaux composants : Fe 64%, Ni 36%, Mn + Si + C < 1%. Des échantillons de forme parallélépipédique de dimension 15 x 15 x 2.5 mm<sup>3</sup> ont été utilisés pour les études d'oxydation sous plasma d'air, ainsi que des pastilles de diamètre 25 et 40 mm, et d'épaisseur 2.5 mm pour la mesure d'émissivité.

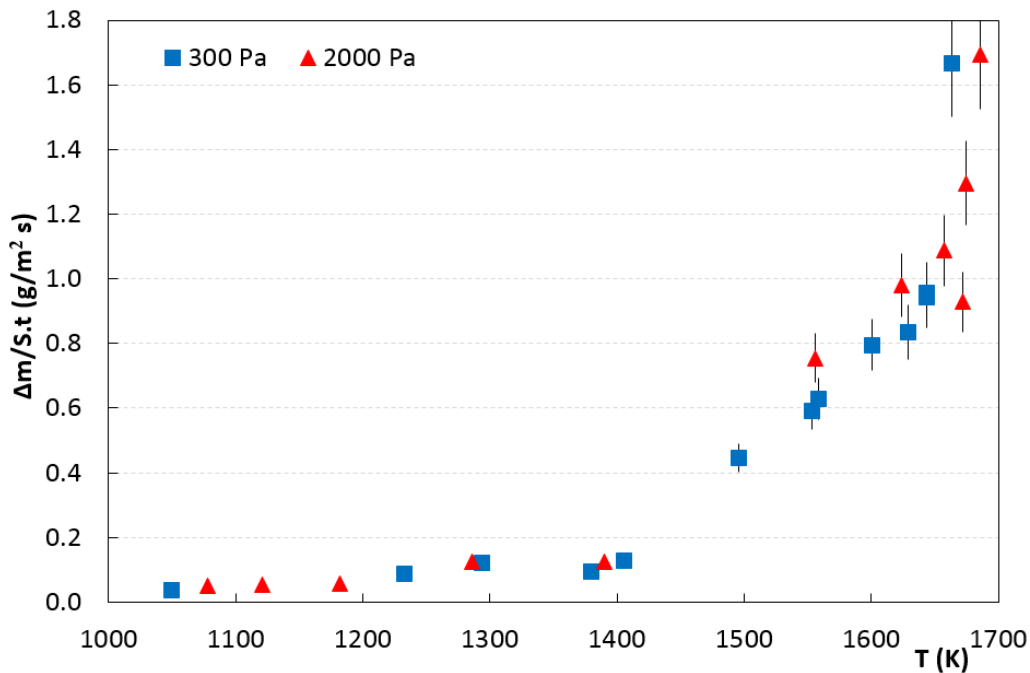
### 3.3.2 Oxydation en fonction de la température

L'oxydation de l'Invar 36 a été réalisée sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans le domaine de température 1050-1690 K pour une durée en palier de température d'environ 300 s à l'exception de certains cas, sur des échantillons de dimension 15 x 15 x 2.5 mm<sup>3</sup> afin d'obtenir une température homogène en surface. Le tableau 3.1 résume les conditions expérimentales (température, pression, durée) ainsi que la variation de masse des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air.

**Tableau 3.1 : Pour chaque échantillon d'Invar 36 sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation en palier de température (s) et la variation de masse ( $g\ m^{-2}$ ,  $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ )**

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	$\Delta m/S$ ( $g\ m^{-2}$ )	t palier (s)	$\Delta m/S.t$ ( $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ )
Inv_4	4.9215	4.9246	1050	300	12.11	315	0.04
Inv_5	4.8035	4.8087	1233	300	20.31	235	0.09
Inv_64	4.5309	4.5390	1294	300	36.00	300	0.12
Inv_3	4.9464	4.9540	1380	300	29.69	310	0.10
Inv_23	4.7801	4.7893	1405	300	38.33	300	0.13
Inv_18	4.7815	4.8136	1496	300	133.75	300	0.45
Inv_28	4.7893	4.8393	1553	300	195.31	330	0.59
Inv_30	4.9394	4.9877	1559	300	188.67	300	0.63
Inv_2	4.8239	4.8716	1601	300	198.75	250	0.80
Inv_17	4.8056	4.8717	1629	300	275.42	330	0.84
Inv_19	4.9504	5.0229	1644	300	283.20	300	0.94
Inv_22	4.9539	4.9955	1644	300	162.50	170	0.96
Inv_7	4.6050	4.6970	1663	300	383.33	230	1.67
Inv_56	4.5645	4.5680	1078	2000	15.56	310	0.05
Inv_57	4.5529	4.5580	1121	2000	22.67	420	0.05
Inv_25	4.7978	4.8023	1182	2000	17.58	310	0.06
Inv_65	4.5522	4.5607	1286	2000	37.78	300	0.13
Inv_10	5.0132	5.0232	1390	2000	39.06	310	0.13
Inv_11	4.6496	4.7148	1556	2000	271.67	360	0.76
Inv_13	4.9251	5.0028	1624	2000	303.52	310	0.98
Inv_12	4.9548	5.0383	1658	2000	326.17	300	1.09
Inv_15	4.9337	5.0050	1672	2000	278.52	300	0.93
Inv_14	4.7853	4.8848	1675	2000	388.67	300	1.30
Inv_26	4.8328	4.9325	1686	2000	389.45	230	1.69

L'évolution de la variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température est représentée sur la figure 3.7.



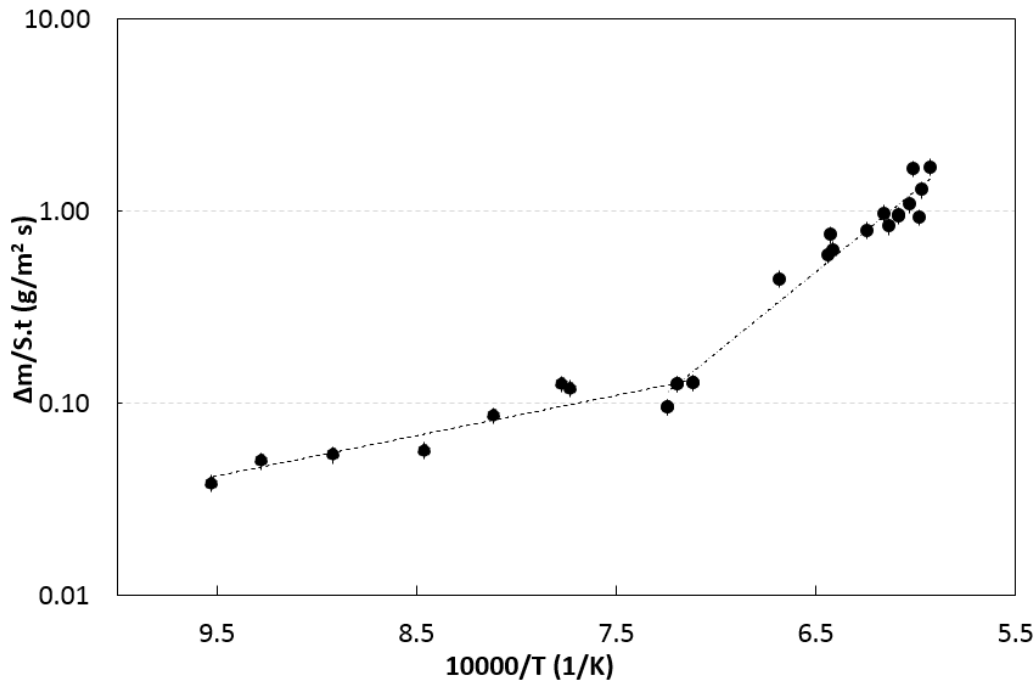
**Figure 3.7 : Evolution de la variation de masse en fonction de la température pour des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa pour une durée en palier de température d'environ 300 s (barre d'erreur 10%)**

Le gain de masse de l'Invar 36 en fonction de la température évolue de manière exponentielle à 300 et 2000 Pa, à partir d'une température critique d'environ 1450 K. En dessous de 1450 K, le gain de masse est faible et commence à devenir élevé au delà de cette température pour être considérable proche de la fusion (1700 K). En d'autres termes, au dessus de 1450 K, une importante quantité d'oxygène diffuse dans l'Invar 36, conduisant à l'augmentation significative du gain de masse. La variation du gain de masse en fonction de la température étant similaire pour les deux pressions, la pression dans le domaine 300-2000 Pa n'est donc pas un facteur influençant le processus d'oxydation sous plasma d'air. Ainsi, une nouvelle représentation de l'évolution du gain de masse par unité de surface et de temps en fonction de l'inverse de la température a été tracée sur la figure 3.8, en mixant tous les points à 300 et 2000 Pa de la figure 3.7. Les deux lois d'Arrhenius déterminées en dessous et au dessus de la température critique d'environ 1450 K sont les suivantes :

- $T \leq 1450 \text{ K} : \Delta m/S.t = 4.11 \exp(-4828/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.87
- $T > 1450 \text{ K} : \Delta m/S.t = 150\,000 \exp(-19452/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.96.

Les deux énergies d'activation obtenues en dessous et au dessus de 1450 K sont respectivement égales à 40 et 162  $\text{kJ mol}^{-1}$ . En dessous de 1450 K, l'énergie d'activation est nettement inférieure à celle déterminée par Labrador et Lefort ( $204 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sous air dans le domaine de température 1013-1223 K [LAB 1999], mais aussi par Menecier et al. ( $198 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sous  $\text{CO}_2$  dans le domaine de température 1163-1263 [MEN 2011], les deux études ayant été réalisées pendant de longues durées d'oxydation allant de quelques heures à quelques centaines d'heures sous atmosphère standard. Ainsi, les conditions expérimentales relatives à notre étude (plasma d'air, haute température, basse pression, courte

durée) nécessitent moins d'énergie pour que la réaction d'oxydation se produise, l'oxygène atomique étant très réactif.

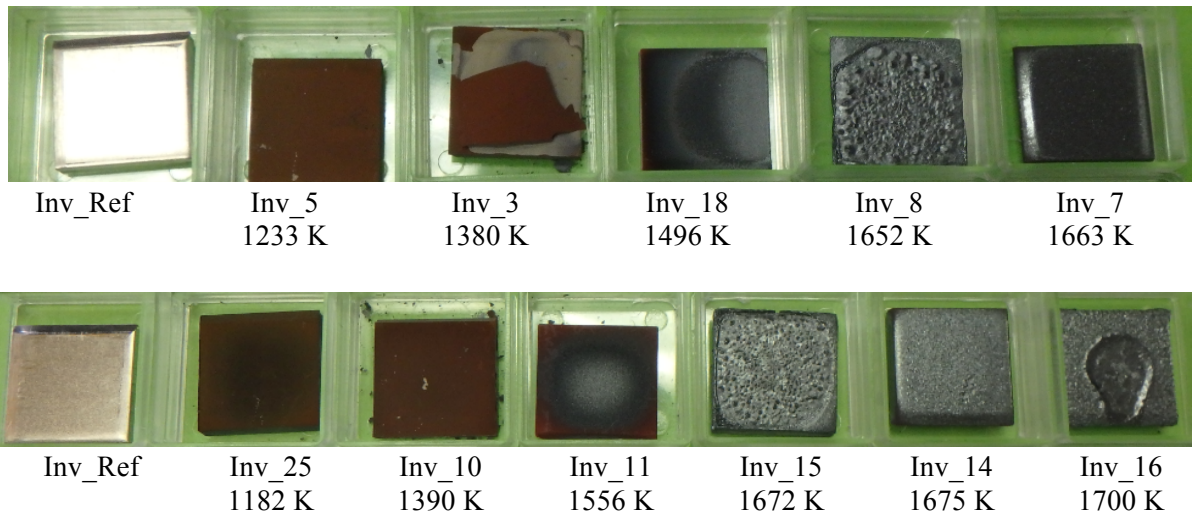


*Figure 3.8 : Evolution de la variation de masse en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons d'Invar 36 oxydés dans la gamme de pression 300-2000 Pa pour une durée en palier de température d'environ 300 s (barre d'erreur 10%)*

### 3.3.3 Analyse morphologique de la couche d'oxyde

L'influence de la température sur la morphologie de la couche d'oxyde a été étudiée au travers d'observation à l'œil nu, mais aussi par microscopie électronique à balayage. Les photographies de l'échantillon d'Invar 36 non oxydé (Inv\_ref) et des échantillons oxydés sous plasma d'air autour de 300 s, pour différentes températures à 300 Pa (1233, 1380, 1496, 1652 et 1663 K) et à 2000 Pa (1182, 1390, 1556, 1672, 1675 et 1700 K) sont présentées sur la figure 3.9.

L'effet de la température d'oxydation sous environnement d'oxygène atomique à la surface des échantillons est remarqué par les différentes colorations et structures de la couche d'oxyde. Pour les échantillons oxydés à 300 Pa et plus précisément à 1233 et 1380 K, la couche d'oxyde est « marron » et se décolle à 1380 K, dû à la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'alliage et l'oxyde. Lorsque la température augmente à 1496 K, le changement de couleur de la couche d'oxyde « marron à gris » est visible en surface. A 1652 K, la couche d'oxyde est entièrement « grise » et présente une importante rugosité de surface, tandis que proche de la fusion à 1663 K, le lissage de la couche d'oxyde est observé. Enfin, pour les échantillons oxydés à 2000 Pa aux mêmes niveaux de température qu'à 300 Pa, l'évolution de la couleur et de la structure de la couche d'oxyde avec l'augmentation de la température est similaire, bien que le décollement de la couche ne se soit pas produit à basse température.



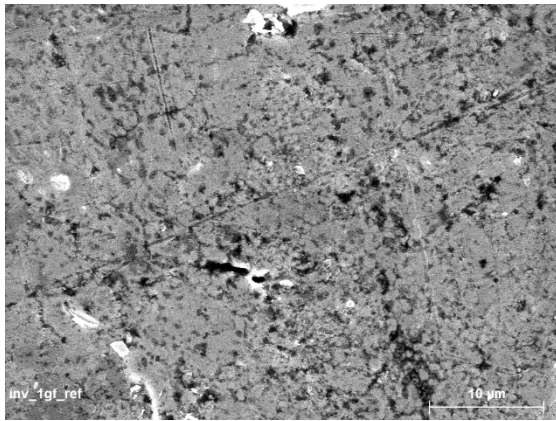
**Figure 3.9 : Photographies de l'échantillon non oxydé d'Invar 36 (Inv\_ref) et des échantillons oxydés sous plasma d'air à 300 Pa (au dessus) et à 2000 Pa (en dessous) pour différentes températures après 300 s en palier de température**

Afin de mieux comprendre le processus d'oxydation de l'Invar 36 en fonction de la température, le gain de masse (Tab. 3.1), les micrographies MEB en surface (Figs. 3.10 et 3.11) et en coupe (Figs. 3.12 et 3.13) des couches d'oxyde formées à 300 et 2000 Pa ont été comparées à différentes températures.

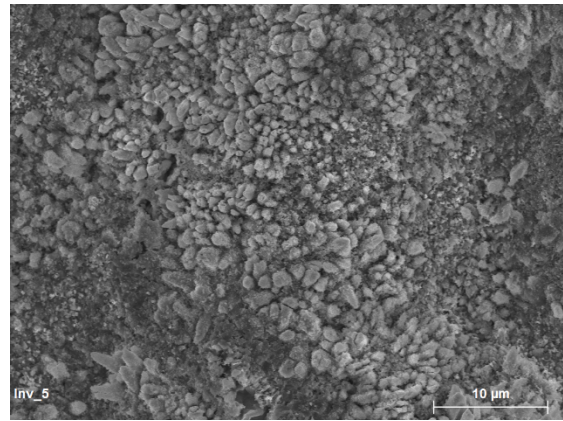
A 300 Pa, pour la plus faible température 1233 K, le gain de masse est faible ( $20.3 \text{ g m}^{-2}$ ) et la couche d'oxyde est fine d'environ  $50 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (Fig. 3.12a), cette dernière étant composée de petits grains (Fig. 3.10b). A 1380 K, le gain de masse est légèrement plus élevé ( $29.7 \text{ g m}^{-2}$ ) et la taille des grains d'oxyde est plus importante (Fig. 3.10c). A 1496 K, une importante augmentation du gain de masse ( $133.8 \text{ g m}^{-2}$ ) est remarquée avec une croissance considérable des grains d'oxyde (Fig. 3.10d). La porosité entre les grains favorise la diffusion des atomes d'oxygène à l'interface métal-oxyde, et justifie l'important gain de masse de l'alliage à ce niveau de température. A 1652 K, la taille des grains de la couche d'oxyde est encore plus significative avec la présence de nombreuses fissures et stries en surface (Fig. 3.10e), caractéristiques de l'importante rugosité de surface (Fig. 3.9). Proche de la fusion à 1663 K, le gain de masse est considérable ( $383.3 \text{ g m}^{-2}$ ) et la couche d'oxyde est trois fois plus épaisse d'environ  $160 \text{ }\mu\text{m}$  par rapport à la couche formée à la plus faible température (Fig. 3.12b).

A 2000 Pa, les morphologies des couches d'oxyde avec l'augmentation de la température sont très proches de celles observées à 300 Pa (Fig. 3.11). De plus, proche de la fusion à 1675 K, l'épaisseur de la couche formée est similaire (environ  $160 \text{ }\mu\text{m}$ ) à celle formée à 1663 K et 300 Pa (Fig. 3.12c).

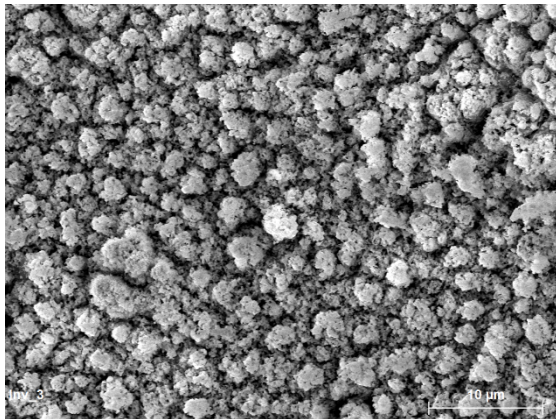




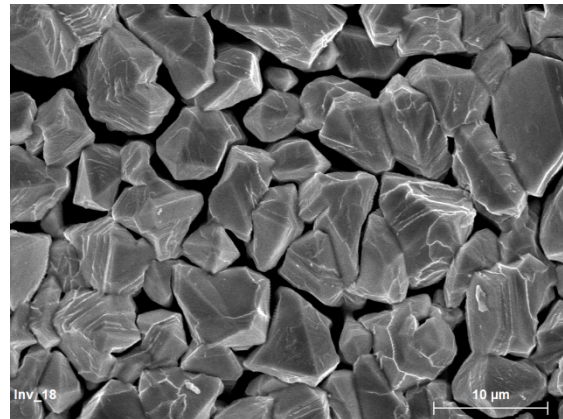
(a) Inv\_ref



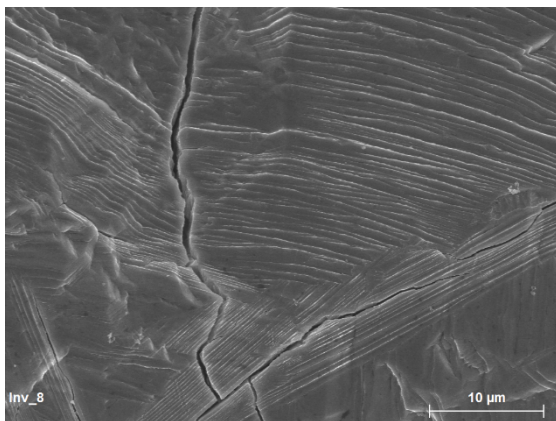
(b) Inv\_5 : 1233 K



(c) Inv\_3 : 1380 K



(d) Inv\_18 : 1496 K

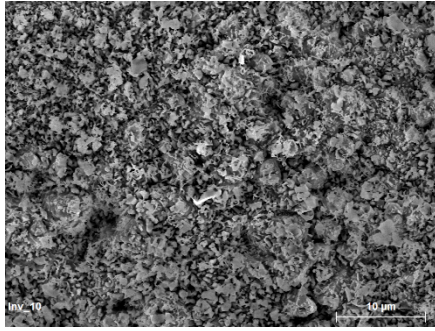


(e) Inv\_8 : 1652 K

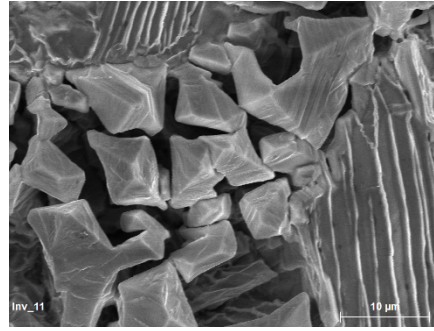


(f) Inv\_7 : 1663 K

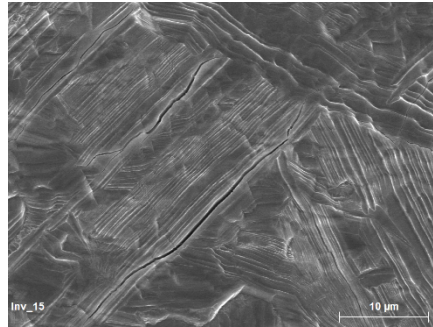
**Figure 3.10 : Micrographies MEB de la surface de l'Invar 36 non oxydé (a) et des surfaces oxydées sous plasma d'air à 300 Pa à 1233 K (b), 1380 K (c), 1496 K (d) 1652 K (e) et 1663 K (f) (barre d'échelle 10 µm)**



(a) Inv\_10 : 1390 K

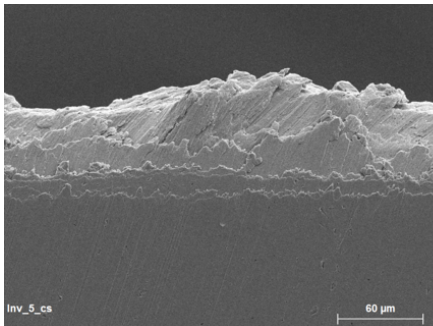


(b) Inv\_11 : 1556 K

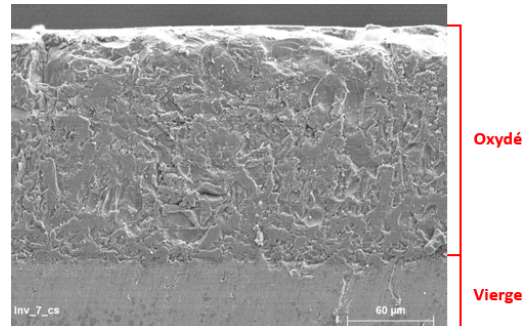


(c) Inv\_15 : 1672 K

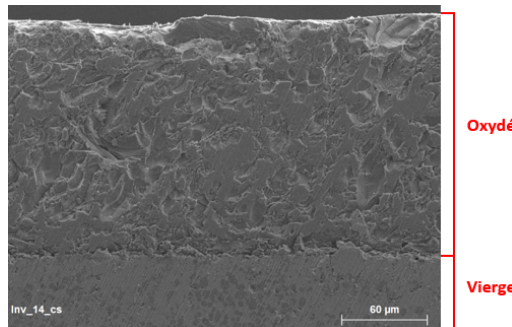
**Figure 3.11 : Micrographies MEB des surfaces d'Invar 36 oxydées sous plasma d'air à 2000 Pa à 1390 K (a), 1556 K (b) et 1672 K (c) (barre d'échelle 10 µm)**



(a) Inv\_5\_cs : 1233 K à 300 Pa



(b) Inv\_7\_cs : 1663 K à 300 Pa



(c) Inv\_14\_cs : 1675 K à 2000 Pa

**Figure 3.12 : Micrographies MEB des sections transverses de l'Invar 36 oxydé sous plasma d'air à 300 Pa à 1233 K (a) et 1663 K (b), et à 2000 Pa à 1675 K (c) (barre d'échelle 60 µm)**

### 3.3.4 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde

La composition chimique de la couche d'oxyde a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sur certains échantillons d'Invar 36. La DRX permet d'identifier les phases présentes au sein de la couche d'oxyde sur une profondeur variant de 20 à 60  $\mu\text{m}$ , et l'XPS permet d'identifier la nature des liaisons chimiques ainsi que les pourcentages atomiques en oxygène, fer et nickel, à la surface de l'alliage sur une profondeur variant de 1 à 10 nm.

#### Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse DRX a été réalisée sur des surfaces oxydées d'Invar 36 sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, afin de voir si aux mêmes niveaux de température, la pression influençait la composition chimique de la couche d'oxyde. Les diffractogrammes X obtenus à 300 et 2000 Pa sont respectivement présentés dans les figures 3.13 et 3.14.

A 300 Pa, pour la plus faible température 1233 K, l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 71-5088) est l'oxyde majoritairement détecté. Une contribution additionnelle de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 75-0033) et de l'oxyde mixte  $\text{Ni}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_4$  (JCPDS 87-2335) a aussi été remarquée à  $2\theta = 30.5^\circ$ ,  $43.5^\circ$  et  $57.5^\circ$  en plus de l'awarnite  $\text{FeNi}_3$  (JCPDS 71-8323), caractéristique de l'appauvrissement en fer, dû à l'oxydation préférentielle de cet élément. De plus, la présence des pics d'Invar 36 (JCPDS 47-1405) révèle que la couche d'oxyde est mince à ce niveau de température. A 1380 K,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reste l'oxyde majoritaire, tandis que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est faiblement détecté avec quelques traces de  $\text{FeNi}_3$ , contrairement à  $\text{Ni}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_4$  qui ne l'est plus. En effet, la couche d'oxyde étant devenue plus épaisse avec l'augmentation de la température, l'oxyde mixte n'est plus visible car celui-ci est situé à l'interface métal-oxyde. A 1496 K, soit le niveau de température où le gain de masse commence à devenir important, seuls les oxydes de fer ont été identifiés. A 1652 K, la phase cristalline  $\text{FeNi}_3$  est réapparue en plus des oxydes de fer, dû à l'importante rugosité de surface. Enfin, proche de la fusion à 1663 K, il est intéressant de remarquer que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est fortement détecté avec la présence d'intenses pics de diffraction, par rapport à ceux de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de plus faibles intensités.

A 2000 Pa, les mêmes oxydes ont été formés aux mêmes niveaux de température qu'à 300 Pa, ce qui montre la faible influence de la pression sur la composition chimique de la couche d'oxyde.



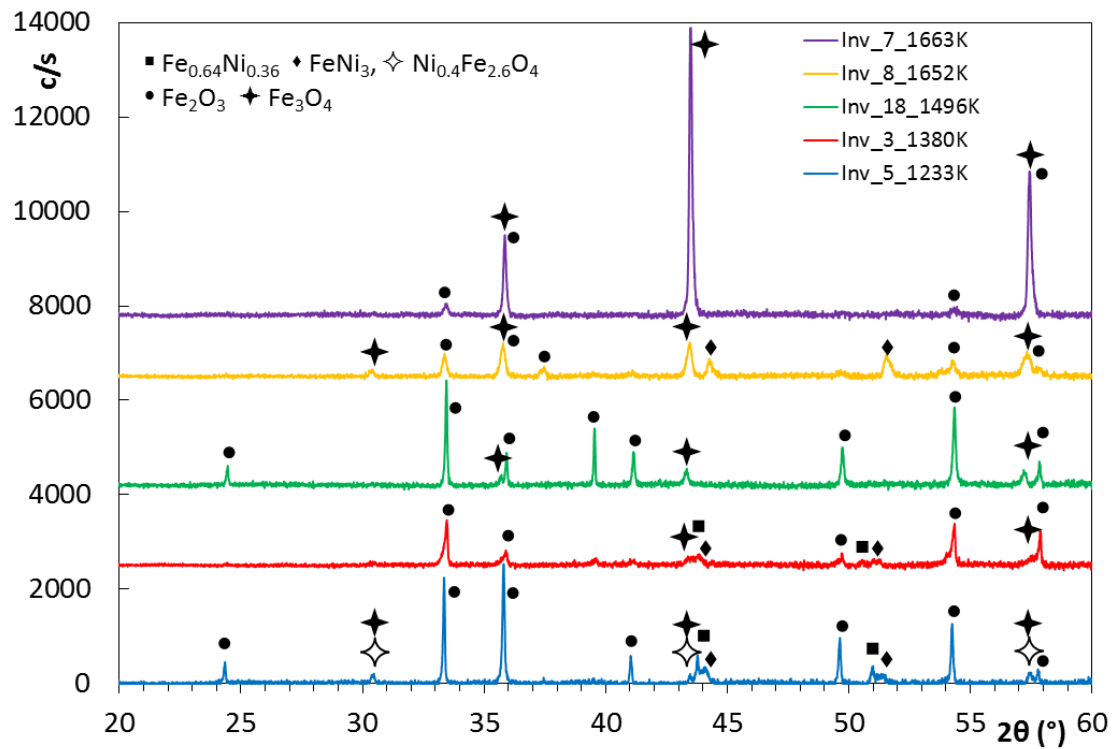


Figure 3.13 : Diffractogrammes X des couches d'oxyde formées sur l'Invar 36 à différentes températures après 300 s d'oxydation sous plasma d'air à 300 Pa

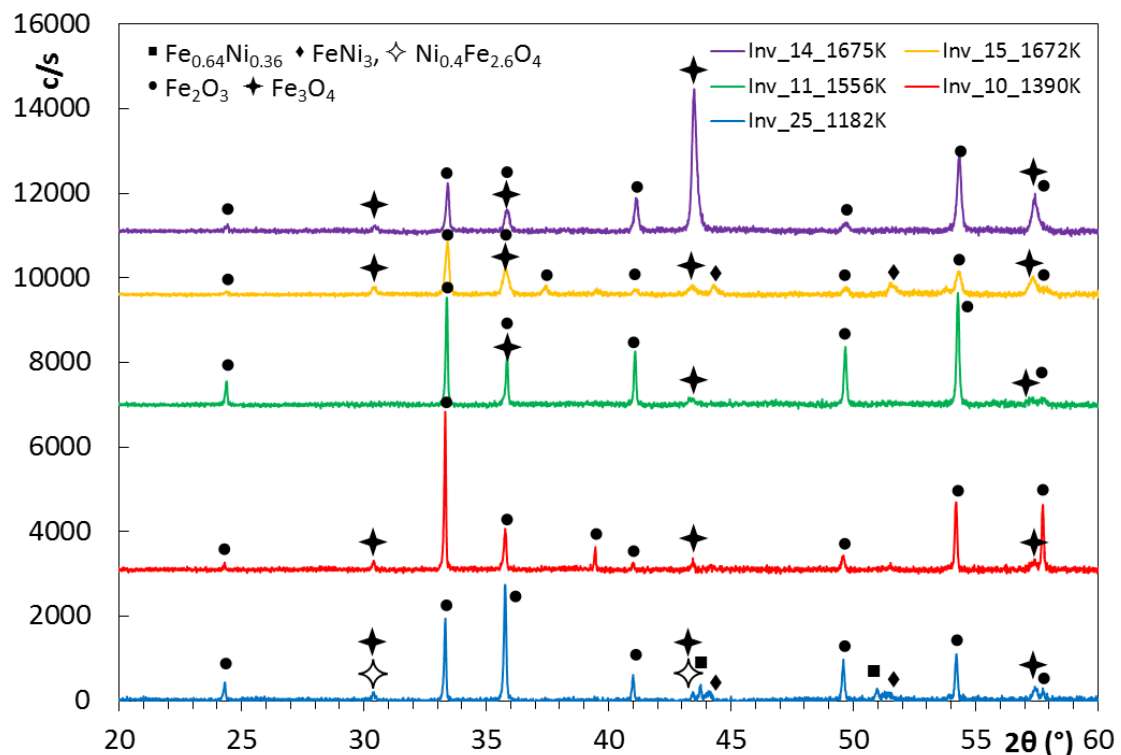


Figure 3.14 : Diffractogrammes X des couches d'oxyde formées sur l'Invar 36 à différentes températures après 300 s d'oxydation sous plasma d'air à 2000 Pa

## Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

La surface de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_ref) ainsi que celles des échantillons oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa suivant la température ont été analysées par spectroscopie de photoélectrons X. Pour chaque échantillon, la composition atomique des éléments O, Fe et Ni a été respectivement mesurée sur les pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2,3/2</sub> à 300 et 2000 Pa, et reportée respectivement dans les tableaux 3.2 et 3.3. La contribution de la transition d'Auger Ni L<sub>3</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>4,5</sub> n'a pas été prise en compte dans le spectre Fe 2p<sub>3/2</sub> car cette caractéristique est seulement observée pour les quantités élevées de Ni (> 50%). Les quantités mesurées de l'élément O sont attribuées aux liaisons O-M (M = métal) mais aussi, à des espèces issues de la contamination (hydrocarbure, OH, O<sup>2-</sup>).

**Tableau 3.2 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe et Ni, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2,3/2</sub> sur l'Invar 36 non oxydé (Inv\_ref) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa**

Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni
Inv_ref	4.8	59	36.2
Inv_5 (1233 K)	69.0	28.1	2.9
Inv_3 (1380 K)	71.4	26.4	2.2
Inv_18 (1496 K)	66.7	33.3	-
Inv_8 (1652 K)	68.0	32.0	-
Inv_7 (1663 K)	66.6	33.4	-

L'influence de l'oxydation sous plasma d'air sur la composition atomique des éléments O, Fe et Ni est clairement observé dans le tableau 3.2. En effet, avec l'augmentation de la température, la composition atomique de l'élément O augmente et celles des éléments Fe et Ni diminuent. Dans le cas de Ni, une diminution drastique de la composition atomique a été remarquée jusqu'à 1380 K, cet élément n'étant pas observé au delà de cette température en extrême surface.

La figure 3.15 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> de l'Invar 36 non oxydé Inv\_ref (à gauche) et des échantillons oxydés (à droite) à 1233, 1380, 1496, 1652 et 1663 K sous plasma d'air à 300 Pa. Pour l'échantillon non oxydé, les pics Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> situés à  $720.1 \pm 0.1$  eV et  $707.2 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Fe. L'épaule du pic indiqué par une flèche à  $711.5 \pm 0.1$  eV est attribué aux liaisons Fe(III)-O. Pour les échantillons oxydés à 1233 et 1380 K, le spectre Fe 2p indique un pic principal à  $710.9 \pm 0.1$  eV et un épaulement à  $709.9 \pm 0.1$  eV vers les faibles énergies de liaison. Pour les hautes températures 1652 et 1663 K, un décalage d'environ -0.3 eV est observé vers les basses énergies de liaison. De plus, la forme du pic Fe 2p<sub>3/2</sub> indique que l'épaule situé à environ  $709.9 \pm 0.1$  eV n'est pas clairement observé. Ces deux résultats pourraient indiquer la présence d'états ioniques mixtes Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, avec les liaisons Fe(II-III)-O dans le composé Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe(III)-O dans le composé Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, les principaux états chimiques sont les liaisons Fe(III)-O, caractéristique de l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La figure 3.16 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Ni  $2p_{1/2,3/2}$  de l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et des échantillons oxydés (à droite) à 1233 et 1380 K sous plasma d'air à 300 Pa. Pour l'Inv\_ref, les pics Ni  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $869.9 \pm 0.1$  eV et  $852.6 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Ni. L'épaule du pic situé à  $858.9 \pm 0.1$  eV correspond au pic satellite de Ni  $2p_{1/2}$  situé à  $875.0 \pm 0.1$  eV. Pour les échantillons oxydés à 1233 et 1380 K, le pic Ni  $2p_{3/2}$  situé à  $854.9 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Ni(II)-O. Le faible pic (S3) situé à  $861.8 \pm 0.1$  eV est attribué au pic satellite de Ni  $2p_{3/2}$ , et les positions du pic satellite (S3) et de son épaule (S2) sont caractéristiques du composé NiO.

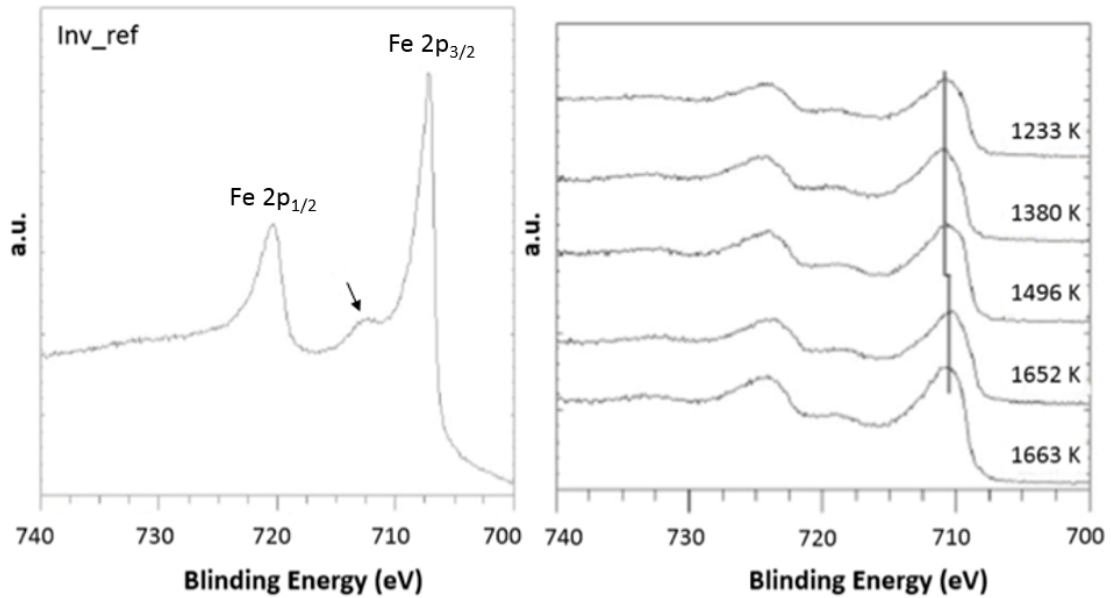


Figure 3.15 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Fe  $2p_{1/2,3/2}$  pour l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et oxydé (à droite) à 300 Pa pour différentes températures

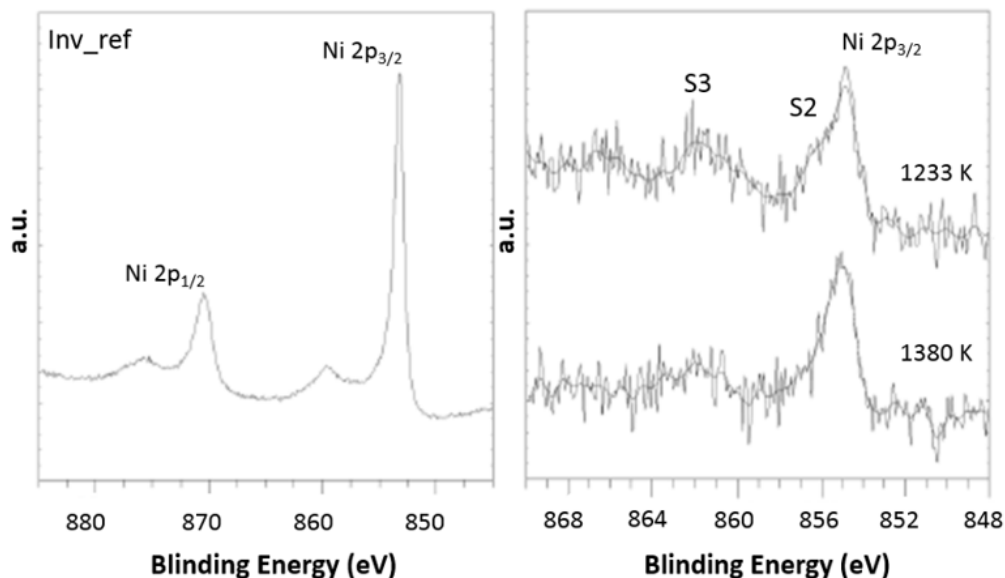


Figure 3.16 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Ni  $2p_{1/2,3/2}$  pour l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et oxydé (à droite) à 300 Pa pour différentes températures

Les spectres O 1s (non représentés) ont été déconvolués en deux composantes. La composante située à  $529.7 \pm 0.2$  eV est attribuée aux liaisons O-M (O-Fe, O-Ni), et les deux différentes liaisons n'ont pas été résolues en raison du faible décalage d'énergie entre chaque composante ( $< 0.2$  eV).

La composition atomique des échantillons d'Invar 36 oxydés à 1182, 1556 et 1658 K sous plasma d'air à 2000 Pa est reportée dans le tableau 3.3. De même qu'à 300 Pa, une augmentation de l'oxygène et une diminution du fer sont remarquées, dues à l'oxydation de l'alliage. En revanche, la présence du nickel est observée en faible quantité en surface quelle que soit la température, contrairement à 300 Pa où celui-ci n'est plus détecté au delà de 1380 K.

**Tableau 3.3 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe et Ni, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2,3/2</sub> sur l'Invar 36 non oxydé (Inv\_ref) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 2000 Pa**

Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni
Inv_ref	4.8	59	36.2
Inv_25 (1182 K)	65.6	30.6	3.8
Inv_11 (1556 K)	64.4	33.2	2.4
Inv_12 (1658 K)	65.2	32.9	1.9

La figure 3.17 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> de l'Invar 36 non oxydé Inv\_ref (à gauche) et des échantillons oxydés à 2000 Pa (à droite). Pour les échantillons oxydés, les pics Fe 2p<sub>3/2</sub> montrent un pic principal à  $710.8 \pm 0.1$  eV et un épaulement à  $709.9 \pm 0.1$  eV, caractéristiques des liaisons Fe(III)-O dans le composé Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, le pic satellite de Fe 2p<sub>3/2</sub> situé à environ  $719.2 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Fe(III)-O dans le composé Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, les pics de photoélectrons des spectres Fe 2p obtenus pour les trois échantillons oxydés sont situés aux mêmes positions, il n'y a donc pas d'états ioniques de type Fe<sup>2+</sup> (liaisons Fe(II)-O) et par conséquent, aucun composé FeO dans la couche d'oxyde.

La figure 3.18 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Ni 2p<sub>1/2,3/2</sub> de l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et des échantillons oxydés à 2000 Pa (à droite). Le pic Ni 2p<sub>3/2</sub> situé à  $855.0 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Ni(II)-O. Le faible pic (S3) situé à environ  $861.8 \pm 0.1$  eV est attribué au pic satellite de la composante Ni 2p<sub>3/2</sub>. De plus, les positions du pic du satellite (S3) et de l'épaulement (S2) sont des empreintes du (des) composé(s) NiO et/ou NiO<sub>x</sub>. La présence de l'oxyde de nickel expliquerait l'absence de décollement de la couche d'oxyde à 2000 Pa.

Finalement, les analyses DRX et XPS ont révélé la présence principale des oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le domaine de température 1180-1700 K. Plus précisément, proche de la fusion, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se localiserait en profondeur dans la couche (DRX), tandis que l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se localiserait en extrême surface (XPS). De plus, les traces de l'oxyde de nickel NiO à 2000 Pa expliqueraient l'adhérence de la couche d'oxyde contrairement à 300 Pa, où celle-ci s'est décollée.

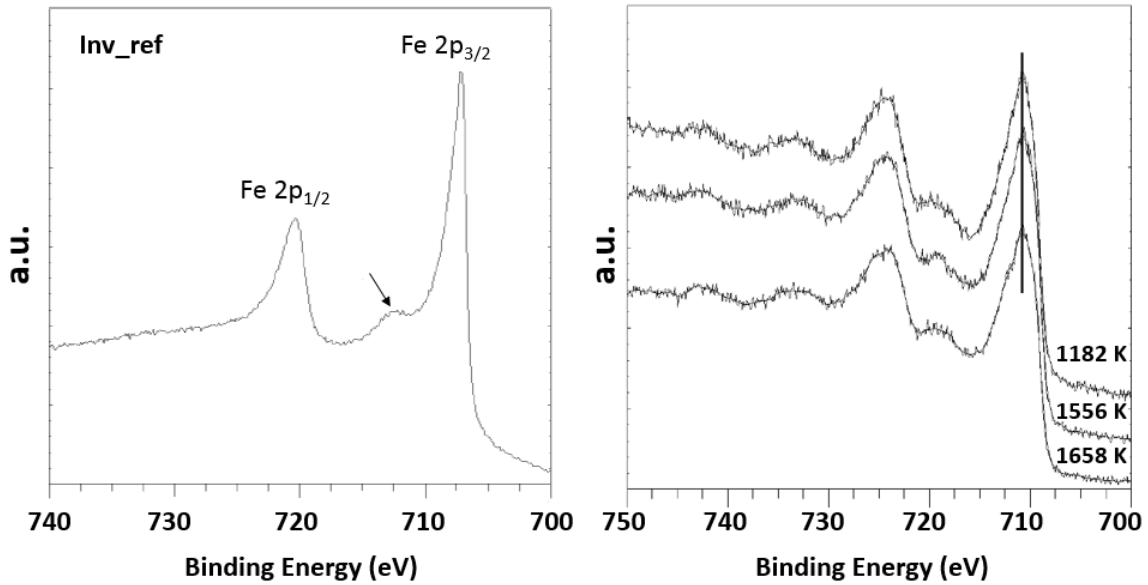


Figure 3.17 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Fe  $2p_{1/2,3/2}$  pour l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et oxydé (à droite) à 2000 Pa pour différentes températures

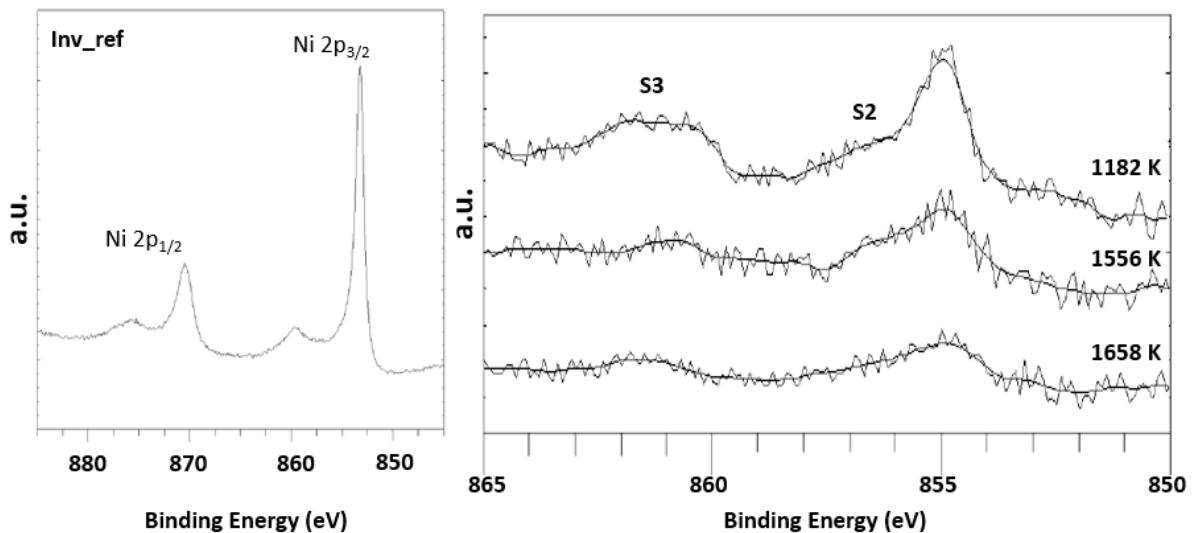


Figure 3.18 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Ni  $2p_{1/2,3/2}$  pour l'Invar 36 non oxydé (à gauche) et des pics Ni  $2p_{3/2}$  pour les échantillons oxydés (à droite) à 2000 Pa pour différentes températures

### 3.3.5 Oxydation en fonction du temps

L'influence de la durée d'oxydation sur la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde a aussi été étudiée. Pour cela, l'oxydation de l'Invar 36 a été réalisée sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans l'intervalle de temps 30-500 s autour d'une température d'environ 1650 K, soit le niveau de température où le gain de masse de l'alliage est le plus important. Le tableau 3.4 résume les conditions expérimentales (température, pression, durée de palier) ainsi que la variation de masse des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air.

**Tableau 3.4 : Pour chaque échantillon d'Invar 36 sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation en palier de température (s) et la variation de masse ( $g\ m^{-2}$ )**

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	t palier (s)	$\Delta m/S$ ( $g\ m^{-2}$ )
Inv_38	4.5246	4.5449	1675	300	40	84.58
Inv_37	4.5513	4.5746	1666	300	60	103.56
Inv_62	4.5535	4.5818	1675	300	100	117.92
Inv_35	4.9401	4.9797	1649	300	140	154.69
Inv_36	4.5647	4.6107	1661	300	220	204.44
Inv_34	4.8113	4.8649	1641	300	250	209.37
Inv_49	4.5997	4.6681	1635	300	330	285.00
Inv_33	4.9375	5.0064	1610	300	370	269.14
Inv_32	4.7986	4.8756	1629	300	440	300.78
Inv_31	4.9589	5.0448	1601	300	500	355.55
Inv_47	4.5243	4.5476	1666	2000	30	103.56
Inv_63	4.5697	4.6096	1678	2000	80	177.33
Inv_45	4.6622	4.7093	1658	2000	110	196.25
Inv_44	4.5294	4.5838	1669	2000	160	243.56
Inv_40	4.5271	4.5998	1672	2000	210	323.11
Inv_50	4.5452	4.6331	1658	2000	320	390.67
Inv_43	4.5866	4.6769	1612	2000	330	376.25
Inv_51	4.5760	4.6833	1632	2000	450	476.89
Inv_39	4.489	4.5993	1652	2000	500	490.22

L'évolution de la variation de masse par unité de surface est tracée en fonction de la racine carrée du temps sur la figure 3.19. Autour de 1650 K, les oxydes sont adhérents et forment une couche protectrice, les deux cinétiques paraboliques déterminées selon la pression totale d'air sont les suivantes :

- à 300 Pa :  $\Delta m/S = 14.227\ t^{1/2}$  avec un coefficient de corrélation de 0.98
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S = 21.405\ t^{1/2}$  avec un coefficient de corrélation de 0.99.

Deux cinétiques différentes ont été obtenues à 300 et 2000 Pa, dû à l'écart de pente qui est de plus en plus significatif avec l'augmentation de la durée d'oxydation. De plus, il peut être observé sur le graphe de la figure 3.7, autour de 1650 K à 300 Pa, une augmentation radicale du gain de masse passant de 0.956 à 1.667  $g\ m^{-2}$  en l'espace de quelques secondes. Ce phénomène explique probablement l'importante variation du gain de masse autour de 1650 K après 400 s avec des valeurs respectives d'environ 355 et 490  $g\ m^{-2}$  à 300 et 2000 Pa (Fig. 3.19).

Toutefois, ces forts gains de masse représentent une faible variation de masse par rapport à la masse initiale (1.7% et 2.5 % respectivement). La faible influence de l'oxydation sur l'Invar 36 montre qu'il n'est pas opportun de la prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique.

Les analyses DRX réalisées sur les surfaces oxydées autour de 1650 K pendant différentes durées d'oxydation ont montré une stabilité de la composition chimique de la couche d'oxyde quelle que soit la pression, c'est pourquoi, seuls les diffractogrammes X obtenus à 300 Pa sont présentés sur la figure 3.20. Proche de la fusion autour de 1650 K, la couche d'oxyde est principalement composée de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et ceci est remarqué quelle que soit la durée d'oxydation.

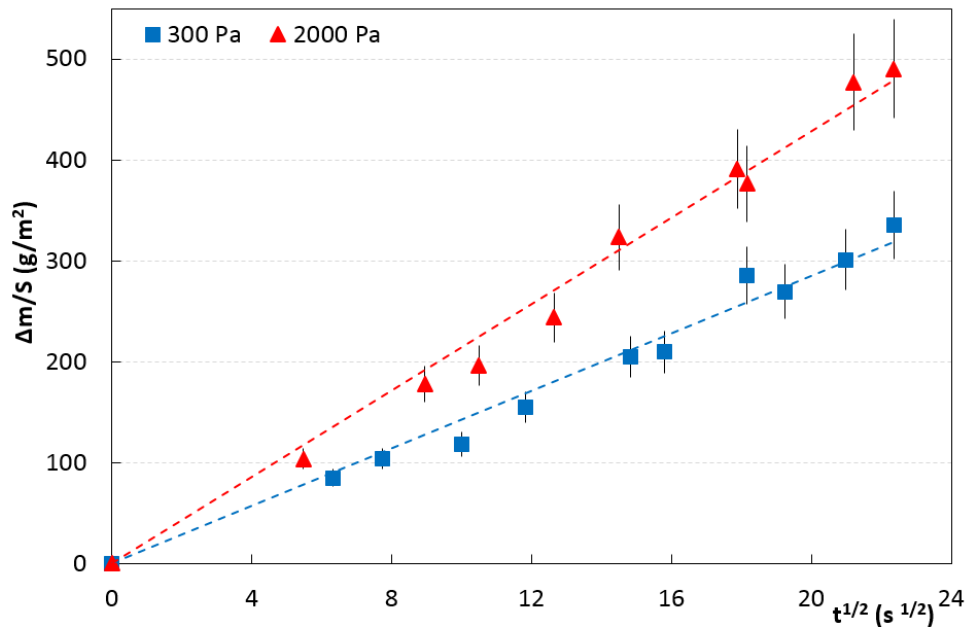


Figure 3.19 : Evolution du gain de masse en fonction de la racine carré du temps pour des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa autour de 1650 K

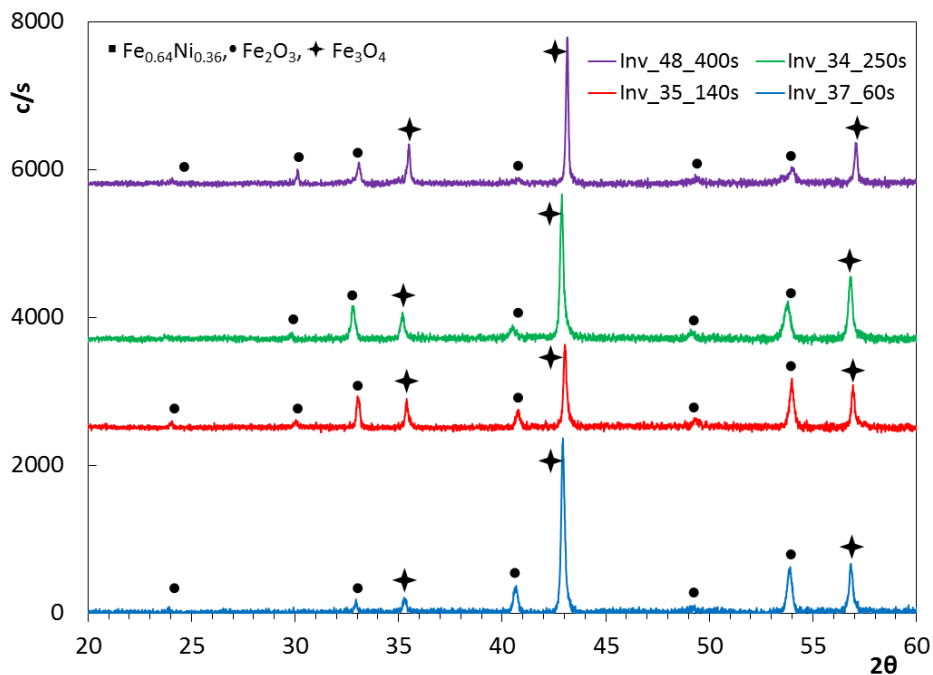


Figure 3.20 : Diffractogrammes X de couches d'oxyde formées sur l'Invar 36 sous plasma d'air à 300 Pa pour différentes durées d'oxydation autour de 1650 K

### 3.4 Oxydation de l'Invar 36 à haute température sous air standard

L'oxydation de l'Invar 36 en fonction de la température a également été réalisée sous air standard, uniquement à 300 Pa (comme il a été vu que la pression n'influait pas le processus d'oxydation) autour d'une durée en palier de température d'environ 300 s, le but étant de comparer avec l'étude réalisée sous plasma d'air, l'évolution du gain de masse, la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde formée suivant la température.

#### 3.4.1 Oxydation en fonction de la température

L'oxydation de l'Invar 36 sous air standard à 300 Pa a été réalisée autour de 1050, 1230, 1380, 1500 et 1630 K, soit les niveaux de température étudiés sous plasma d'air. Les gains de masse obtenus sous air et sous plasma d'air sont reportés dans le tableau 3.5.

*Tableau 3.5 : Gain de masse des échantillons d'Invar 36 oxydés à 300 Pa sous air et sous plasma d'air pour différents niveaux de température*

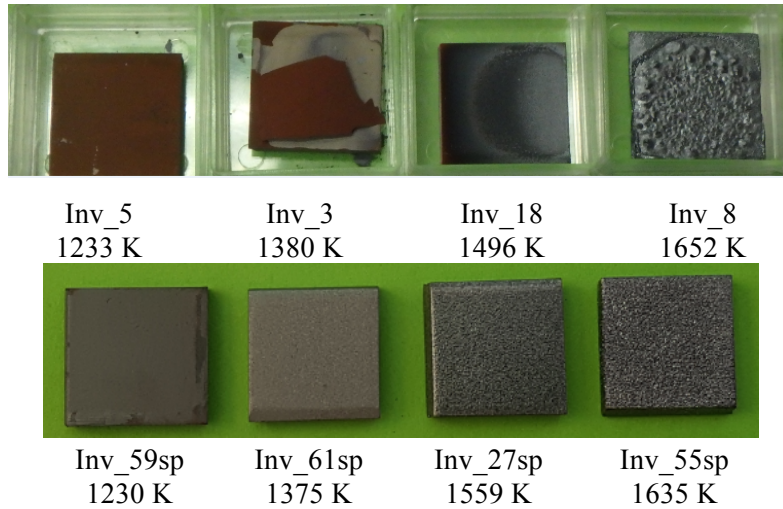
T (K)	$\Delta m/S$ (g m <sup>-2</sup> )	
	Air standard	Air plasma
≈ 1050	14.2	12.1
≈ 1230	18.0	20.3
≈ 1380	193.3	29.7
≈ 1500	260.0	133.8
≈ 1630	336.0	275.4

Dans le domaine 1050-1230 K, le gain de masse est faible et similaire quelque soit l'atmosphère oxydante. En revanche, autour de 1380 K, celui-ci est six fois plus élevé sous air standard (193.3 g m<sup>-2</sup>) que sous plasma d'air (29.7 g m<sup>-2</sup>). De plus, la température critique d'oxydation à laquelle le gain de masse commence à devenir considérable est plus faible sous air standard (≈ 1380 K) que sous plasma d'air (≈ 1450 K). Ainsi, l'Invar 36 a tendance à s'oxyder à plus basse température et de manière plus significative sous air standard. Enfin, à haute température, dans le domaine 1500-1630 K, le gain de masse est important pour les deux atmosphères mais reste globalement plus élevé sous air standard.

#### 3.4.2 Analyse morphologique de la couche d'oxyde

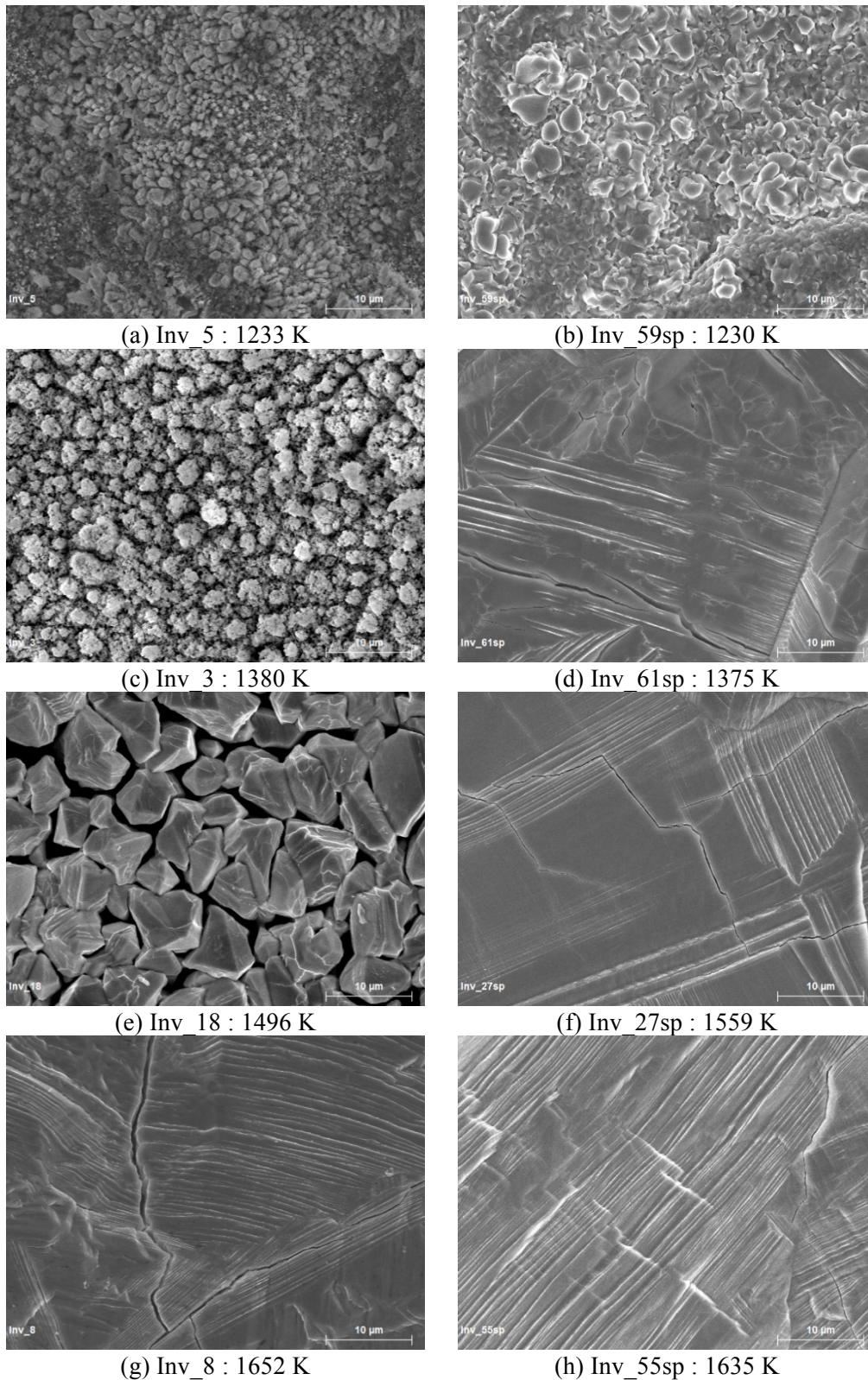
Les surfaces des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air (en haut) et sous air standard (en bas) à 300 Pa dans le domaine de température 1230-1650 K autour d'une durée approximative de 300 s sont présentées sur la figure 3.21. Contrairement à l'oxydation sous plasma d'air, où la couleur de la couche d'oxyde est marron en dessous de 1450 K et grise au dessus de cette température, la couche d'oxyde formée sous air standard est grise quel que soit le niveau de température.





**Figure 3.21 : Photographies des échantillons d'Invar 36 oxydés sous plasma d'air (en haut) et sous air standard (en bas) à 300 Pa autour d'une durée approximative de 300 s pour différentes températures**

Afin de mieux comprendre les différences de gain de masse entre les deux atmosphères oxydantes, les micrographies MEB des couches d'oxyde formées sous plasma d'air (à gauche) et sous air standard (à droite) autour de 1230, 1380, 1500 et 1650 K ont été comparées entre elles, comme l'illustre la figure 3.22. Autour de 1230 K, le gain de masse est proche pour les deux atmosphères, une même morphologie de couche est observée : irrégulière avec la présence de petits grains d'oxyde. En revanche, autour de 1380 et de 1500 K, la différence de gain de masse est incontestable entre les deux atmosphères avec respectivement, une augmentation d'un facteur 6.5 et d'environ 2 sous air standard et sous plasma d'air. Sous plasma d'air, les grains d'oxyde sont de tailles différentes, tandis que sous air standard, leur taille est tellement importante qu'il est difficile de distinguer plusieurs grains. Enfin, autour de 1650 K, la différence de gain de masse entre les deux atmosphères est moins significative, la même morphologie de surface est observée avec la présence de fissures et de stries.



**Figure 3.22 : Micrographies MEB des surfaces d'Invar 36 oxydées à 300 Pa sous plasma d'air (à gauche) à 1233 K (a), 1380 K (c), 1496 K (e) et 1652 K (g), et sous air standard (à droite) à 1230 K (b), 1375 K (d), 1559 K (f) et 1635 K (h) (barre d'échelle 10 µm)**

### 3.4.3 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde

Des analyses DRX ont été réalisées sur les surfaces oxydées d'Invar 36 sous air standard et sous plasma d'air à 300 Pa autour de 1230, 1380 et 1635 K, afin de comparer aux mêmes niveaux de température, la composition chimique de la couche d'oxyde entre les deux atmosphères oxydantes (Fig. 3.23).

Autour de 1230 K, les mêmes oxydes ont été identifiés pour les deux atmosphères avec la présence majoritaire d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en plus de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de l'oxyde mixte  $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ , de l'awarnite  $\text{FeNi}_3$  et du substrat (Fig. 3.23a). Autour de 1380 K, la composition chimique de la couche d'oxyde reste inchangée sous plasma d'air, tandis que sous air standard, seuls les oxydes de fer ont été identifiés (Fig. 3.23b). L'absence de  $\text{FeNi}_3$  et de l'Invar 36 justifie l'important gain de masse ( $193.3 \text{ g.m}^{-2}$ ) obtenu sous air standard, et de la formation d'une épaisse couche d'oxyde (Fig. 3.22d). Enfin, autour de 1635 K, la couche d'oxyde est principalement composée des oxydes de fer quelle que soit l'atmosphère oxydante, avec néanmoins une forte détection de la magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 3.23c).

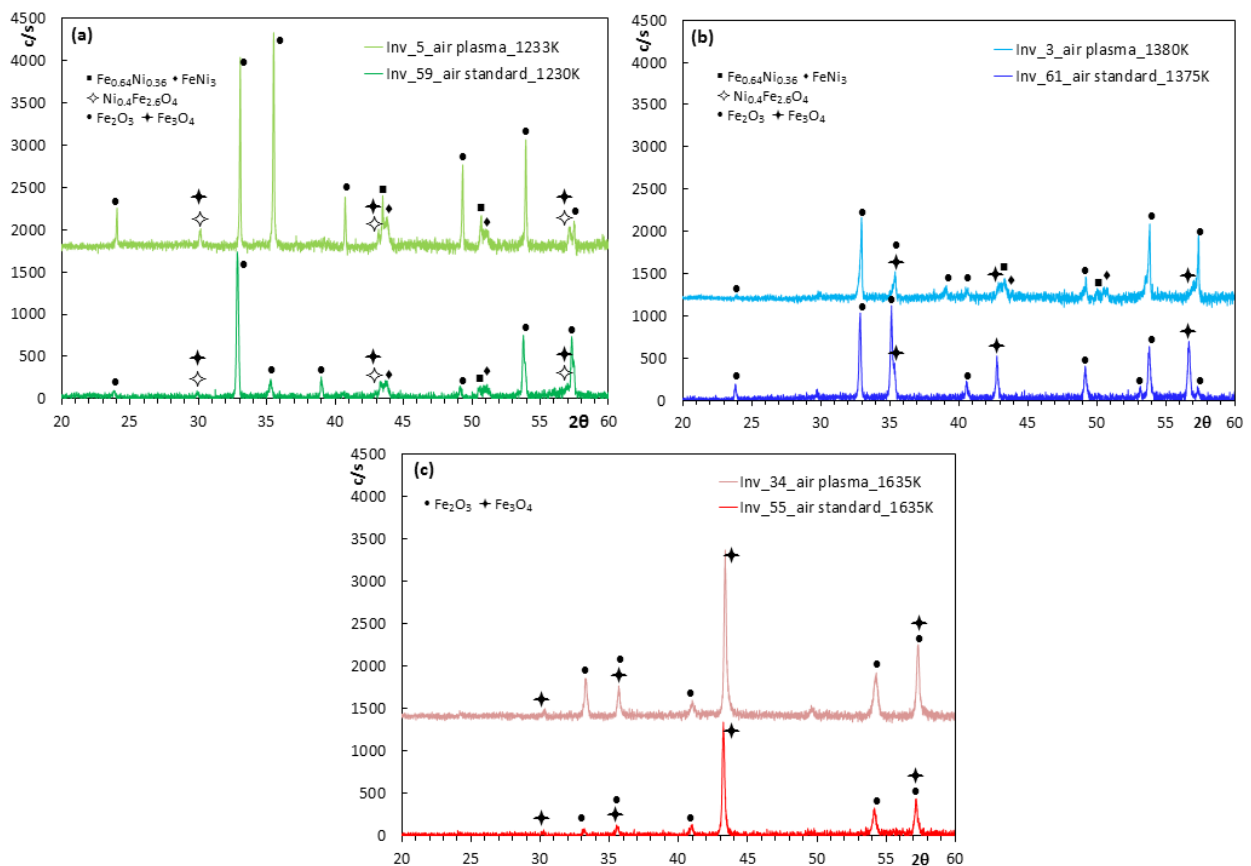


Figure 3.23 : Diffractogrammes X de couches d'oxyde formées sur l'Invar 36 sous plasma d'air et sous air standard à 300 Pa autour de 1230 K (a), 1380 K (b) et 1635 K (c)

### 3.5 Emissivité de l'Invar 36

L'étude bibliographique de l'émissivité de l'Invar 36 sera abordée dans une première partie, puis dans une seconde partie, seront présentés, les résultats expérimentaux obtenus sur la mesure de l'émissivité de l'Invar 36 non oxydé, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à différentes températures, afin d'observer d'éventuelles différences entre les deux atmosphères oxydantes.

#### 3.5.1 Etude bibliographique sur l'émissivité de l'Invar 36

Les mesures d'émissivité ne sont pas courantes dans la littérature pour les alliages Fe-Ni et encore moins pour l'Invar 36. Aucune donnée n'a été trouvée sur l'émissivité totale hémisphérique, mais plutôt sur l'émissivité spectrale normale à 0.670  $\mu\text{m}$  pour l'Invar 38 dans le domaine de température 1200-1600 K [WAH 1952] et à 0.685  $\mu\text{m}$  pour l'Invar 36 proche de la fusion autour de 1700-1710 K [WIL 2005].

Selon Wahlin et al., l'émissivité spectrale (0.670  $\mu\text{m}$ ) normale pour l'Invar 38 augmente de 0.31 à 0.33 dans la gamme de température 1250-1390 K, puis se stabilise autour de 0.33 à partir de 1400 K jusqu'à 1600 K (Fig. 3.24), dû au changement de densité du matériau avec l'augmentation de la température [WAH 1952]. Proche de la fusion, Wilthan et al. ont mesuré une émissivité spectrale (0.685  $\mu\text{m}$ ) normale autour de 0.30 [WIL 2005], proche de celle obtenue à 0.670  $\mu\text{m}$  dans la précédente étude.

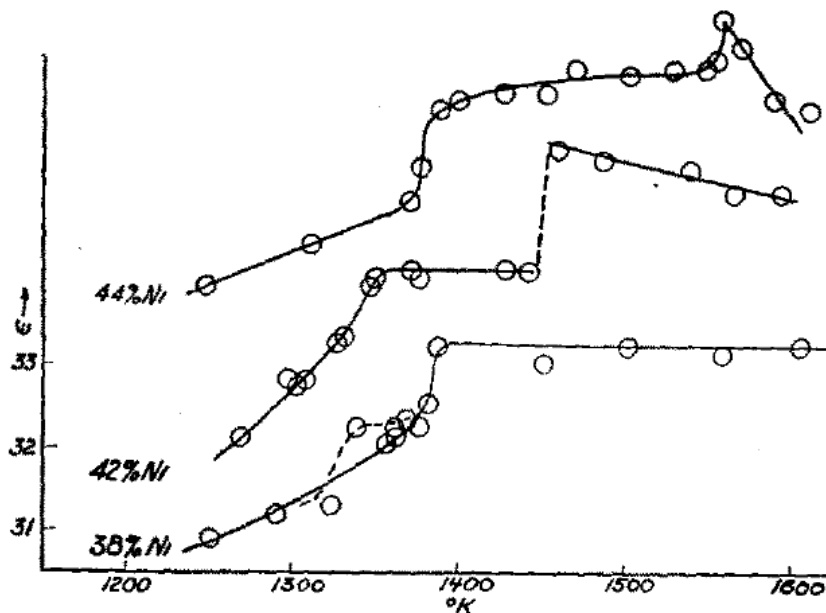
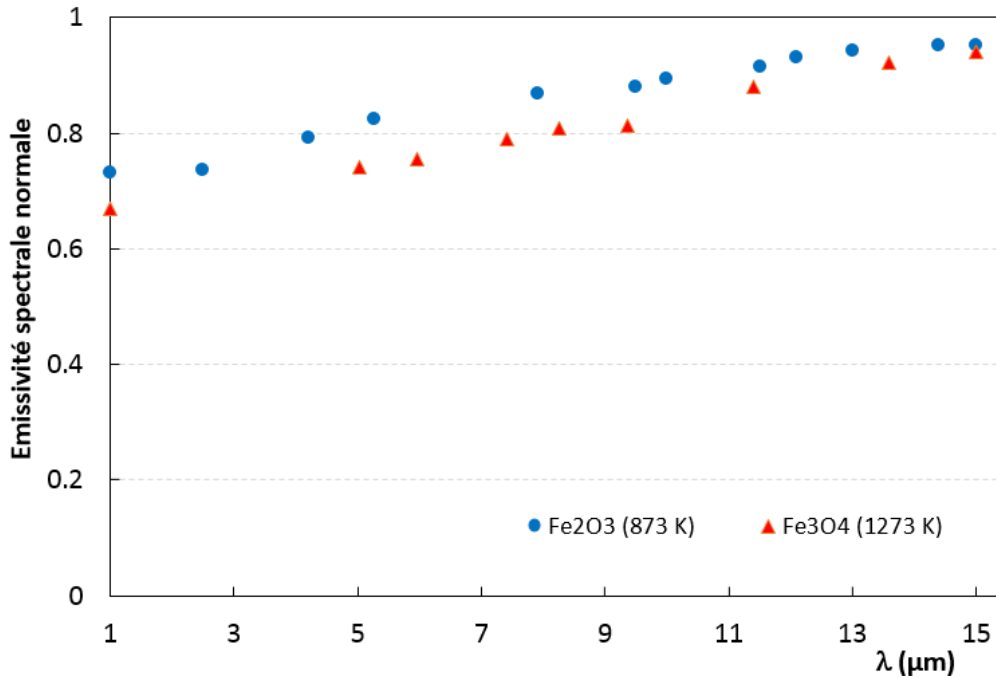


Figure 3.24 : Evolution de l'émissivité spectrale (0.670  $\mu\text{m}$ ) normale en fonction de la température d'alliages Fe-Ni [d'après WAH 1951]

Toutefois, il a été vu dans la partie 3.3 traitant sur l'oxydation de l'Invar 36, que la surface oxydée était principalement composée des oxydes de fer :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'évolution de l'émissivité spectrale (1-15  $\mu\text{m}$ ) normale de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  chauffée à 873 K et de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chauffée à 1273 K selon Touloukian [TOU 1972], est reportée sur la figure

3.25. Pour les deux oxydes, une augmentation de l'émissivité spectrale normale est observée avec la longueur d'onde, cette dernière étant plus élevée pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , même si  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été chauffé à plus basse température. L'émissivité spectrale (1-15  $\mu\text{m}$ ) normale varie de 0.73 à 0.95 pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et de 0.67 à 0.94 pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure 3.25 : Evolution de l'émissivité spectrale (1-15  $\mu\text{m}$ ) normale pour les oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivement chauffés à 873 et 1273 K [d'après TOU 1972]**

Finalement, aucune donnée sur l'émissivité totale hémisphérique de l'Invar 36 non oxydé et oxydé sous plasma d'air ne figure dans la littérature, d'où l'importance de réaliser de telles mesures pour le calcul du flux thermique d'objets spatiaux composés d'Invar 36 en phase de rentrée atmosphérique.



### 3.5.2 Emissivité de l'Invar 36 vierge

Afin de connaître les propriétés thermo-radiatives de l'Invar 36 vierge, l'émissivité totale (0.6-40  $\mu\text{m}$ ) directionnelle a été mesurée sur l'échantillon non oxydé Inv\_1gf, sous vide secondaire à  $10^{-4}$  Pa et jusqu'à 1350 K, soit la température de volatilisation des impuretés présentes à la surface de l'alliage. Pour les mesures d'émissivité sous vide, le diamètre des échantillons est de 40 mm, c'est pourquoi, l'émissivité totale directionnelle a été mesurée pour des angles d'incidence allant de  $0^\circ$  à  $80^\circ$ . L'évolution de l'émissivité totale directionnelle en fonction de l'angle d'incidence pour l'Inv\_1gf est représentée sur la figure 3.26, et celle de l'émissivité totale hémisphérique, obtenue par intégration des valeurs directionnelles, en fonction de la température est reportée sur la figure 3.27.

Une augmentation de l'émissivité totale directionnelle a été observée aux angles élevés, ce qui est caractéristique des métaux et alliages métalliques (Fig. 3.26). De plus, une constance de l'émissivité totale hémisphérique autour de 0.20 a été remarquée sous vide dans la gamme de température 1100-1350 K (Fig. 3.27).

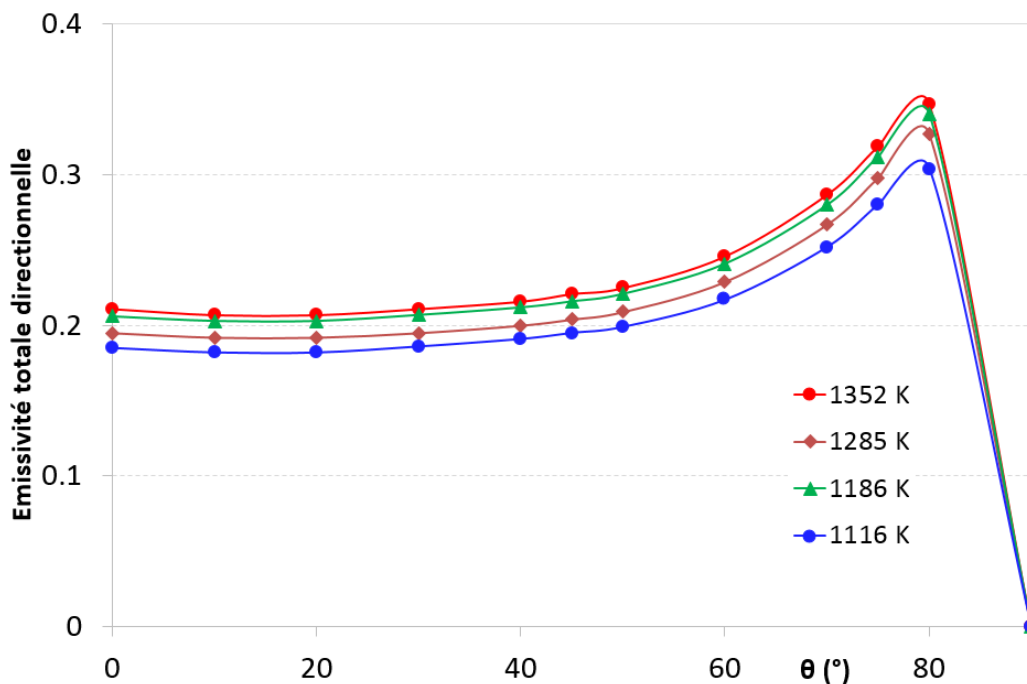


Figure 3.26 : Evolution de l'émissivité totale directionnelle en fonction de l'angle d'incidence pour l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) dans la gamme de température 1100-1350 K sous vide à  $10^{-4}$  Pa

Les analyses MEB réalisées sur l'échantillon non oxydé Inv\_1gf avant et après la mesure d'émissivité sous vide jusqu'à 1350 K, révèlent une surface lisse après la mesure d'émissivité, les joints de grains étant plus visibles (Fig. 3.28). En effet, sous l'effet de la température, le lissage de la surface se produit du fait de l'accroissement des grains. Toutefois, la rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$  reste voisine avec des valeurs de 0.19 et 0.22  $\mu\text{m}$ , respectivement avant et après la mesure d'émissivité (Tab. 3.7).

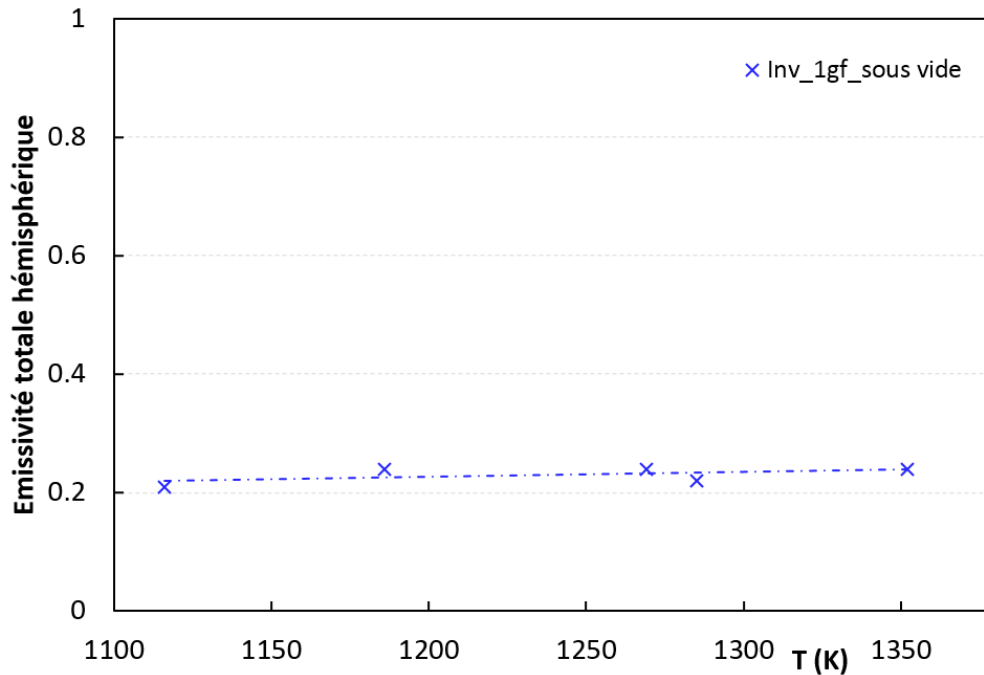


Figure 3.27 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) sous vide à  $10^{-4}$  Pa jusqu'à 1350 K

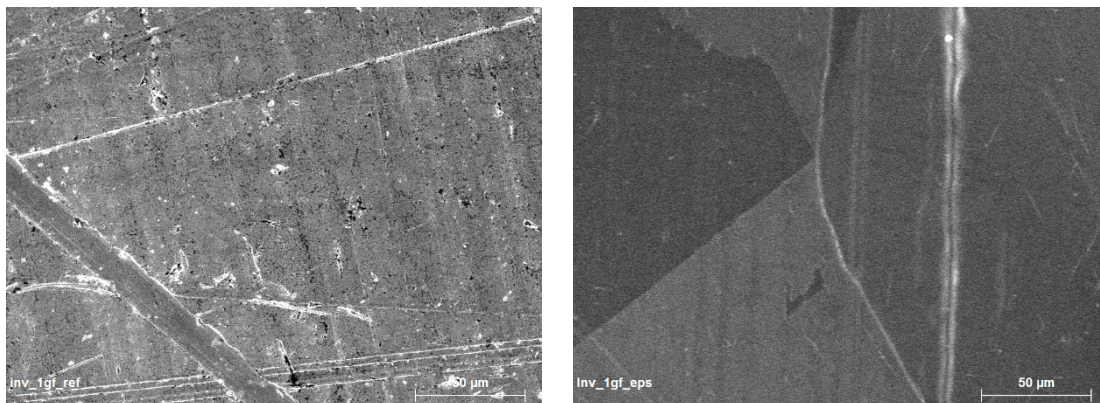


Figure 3.28 : Micrographies MEB de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) avant (à gauche) et après (à droite) la mesure d'émissivité sous vide à  $10^{-4}$  Pa jusqu'à 1350 K (barre d'échelle 50 µm)

### 3.5.3 Emissivité de l'Invar 36 pré-oxydé sous plasma d'air

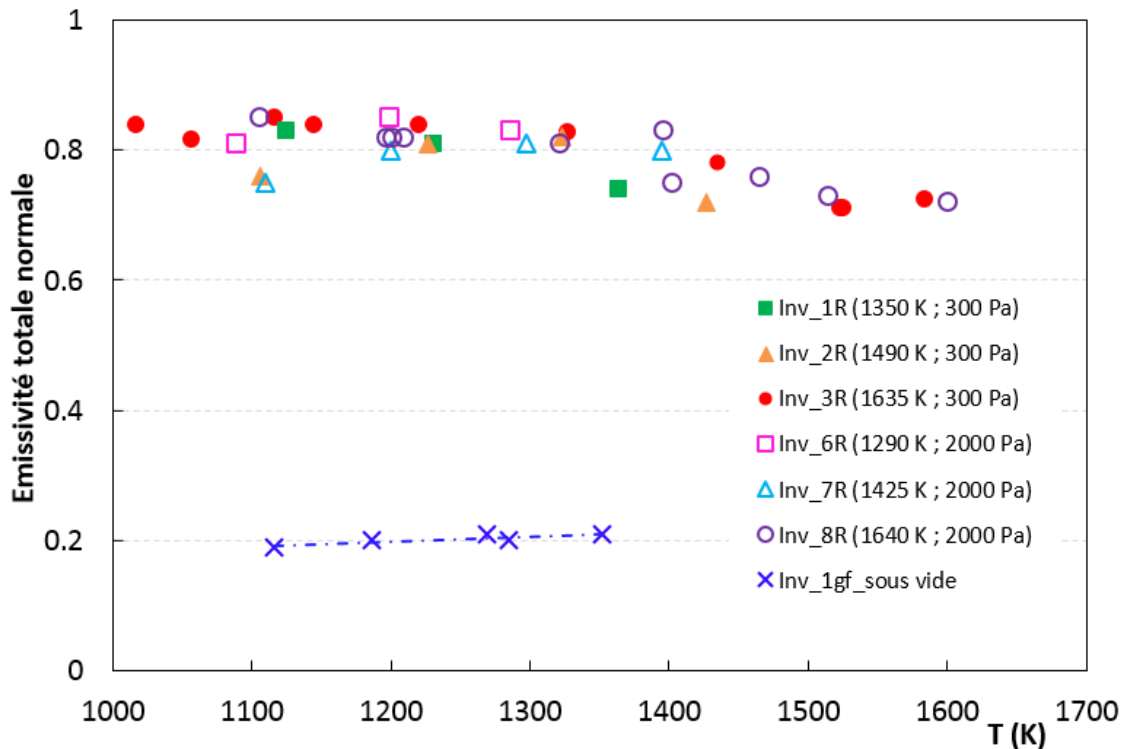
La mesure de l'émissivité totale normale (le diamètre étant de 25 mm) a été réalisée sur les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa jusqu'à leur température maximale atteinte dans le dispositif MESOX : Inv\_1R (1350 K, 300 Pa); Inv\_2R (1490 K, 300 Pa); Inv\_3R (1635 K, 300 Pa); Inv\_6R (1290 K, 2000 Pa); Inv\_7R (1425 K, 2000 Pa) et Inv\_8R (1640 K, 2000 Pa). Les valeurs expérimentales de l'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1020-1600 K sont reportées dans le tableau 3.6.

**Tableau 3.6 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1020-1600 K**

Inv_1R (300 Pa)		Inv_2R (300 Pa)		Inv_3R (300 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1125	0.83	1106	0.76	1017	0.84
1231	0.81	1227	0.81	1116	0.85
1364	0.74	1323	0.82	1057	0.82
		1427	0.72	1145	0.84
				1220	0.84
				1327	0.83
				1435	0.78
				1523	0.71
				1525	0.71
				1584	0.72
Inv_6R (2000 Pa)		Inv_7R (2000 Pa)		Inv_8R (2000 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1089	0.81	1110	0.75	1106	0.85
1199	0.85	1200	0.80	1197	0.82
1286	0.83	1297	0.81	1321	0.81
		1395	0.80	1396	0.83
				1465	0.76
				1514	0.73
				1600	0.72

L'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) sous vide et pré-oxydé sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa est représentée sur la figure 3.29. Des différences d'émissivité ont été observées en dessous et au dessus de 1450 K, soit le niveau de température où le gain de masse de l'Invar 36 augmente considérablement (Fig. 3.7). Pour les deux pressions, l'émissivité totale normale est constante autour de 0.80 de 1000 K jusqu'à 1400 K, diminue à 0.75 autour de 1450 K, puis se stabilise autour de 0.70 jusqu'à 1650 K. De plus, si l'on compare le niveau d'émissivité des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à celui de l'échantillon non oxydé, il apparaît que l'émissivité totale normale des oxydes est quatre fois supérieure à celle de l'Invar 36, d'où l'importance de mesurer l'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air.





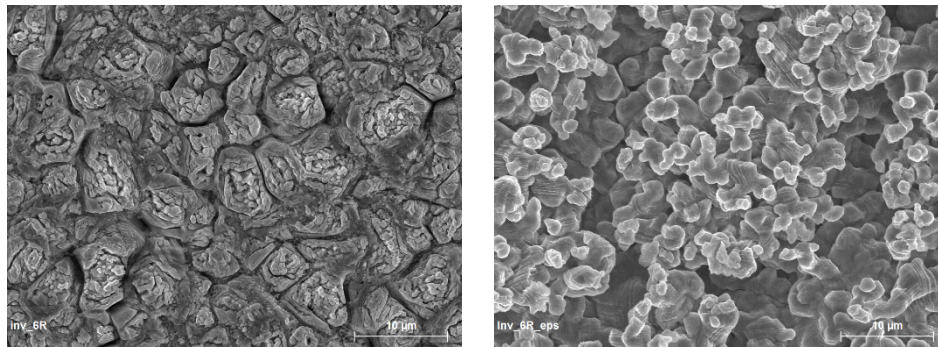
**Figure 3.29 : Evolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'Invar 36 vierge (Inv\_1gf) sous vide et des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa**

Afin de comprendre, les différences d'émissivité en dessous et au dessus de 1450 K, des analyses MEB et de profilométrie 3D ont été réalisées, avant et après la mesure d'émissivité, sur des échantillons pré-oxydés à 1290, 1425 et 1640 K sous plasma d'air à 2000 Pa. Les micrographies MEB, les valeurs de rugosité moyenne quadratique surfacique  $S_q$ , ainsi que les profils 3D de rugosité de surface, obtenues avant et après mesure d'émissivité, sont respectivement présentés dans la figure 3.30, le tableau 3.7 et la figure 3.31.

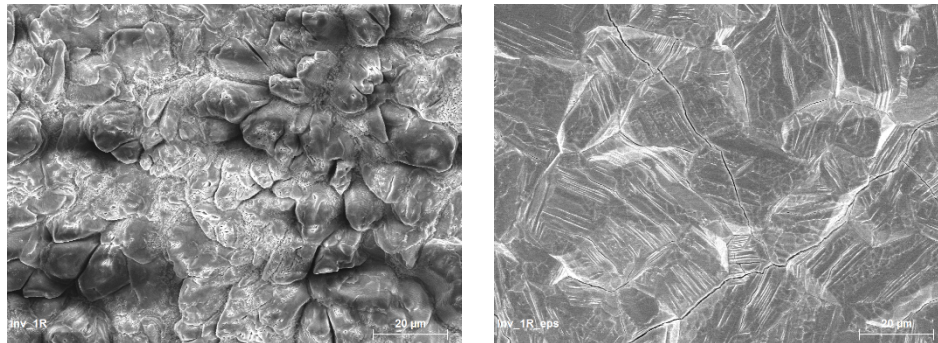
En dessous de 1450 K, la surface pré-oxydée de l'Inv\_6R (1290 K) apparaît moins rugueuse avant ( $S_q = 1.36 \mu\text{m}$ ) qu'après la mesure d'émissivité ( $S_q = 1.90 \mu\text{m}$ ) avec une forme de grain différente. Le profil 3D de rugosité de l'Inv\_6R montre bien après la mesure d'émissivité, l'accroissement de la rugosité de surface de l'échantillon, justifiant une valeur élevée d'émissivité (0.80). Une augmentation de la rugosité de surface après la mesure d'émissivité est également observée pour l'Inv\_7R (1425 K), celle-ci passant de 1.35 à 1.73  $\mu\text{m}$ . Cependant, il est intéressant de remarquer que la rugosité quadrique moyenne surfacique  $S_q$ , obtenue après la mesure d'émissivité, est plus faible que celle mesurée à 1290 K (1.90  $\mu\text{m}$ ), justifiant une valeur moins élevée d'émissivité (0.75). Au dessus de 1450 K, avant la mesure d'émissivité, la surface pré-oxydée de l'Inv\_8R (1640 K) est rugueuse ( $S_q = 1.79 \mu\text{m}$ ) du fait des nombreuses fissures et stries visibles en surface. En revanche, après la mesure d'émissivité, celle-ci paraît plus lisse ( $S_q = 1.24 \mu\text{m}$ ), les fissures et les stries étant plus espacées, du fait de l'importante croissance des grains à haute température. Le profil 3D de rugosité de surface de l'Inv\_8R montre bien, après la mesure d'émissivité, la diminution de la rugosité de surface de l'échantillon, justifiant une plus faible valeur d'émissivité (0.70).

**Tableau 3.7 : Rugosité quadratique moyenne surfacique  $Sq$  de l'Invar 36 non oxydée (Inv\_1gf) sous vide à  $10^{-4}$  Pa et des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa avant et après mesure d'émissivité. La température mentionnée est la température maximale atteinte durant la mesure d'émissivité**

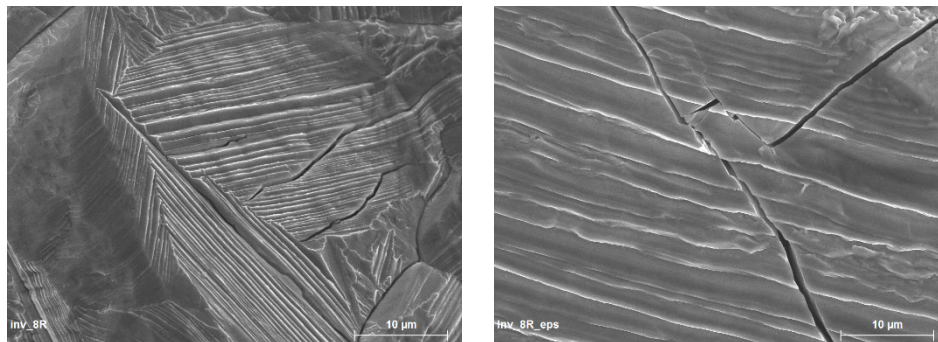
Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	$Sq$ avant ( $\mu\text{m}$ )	$Sq$ après ( $\mu\text{m}$ )
Inv_1gf	$10^{-4}$	1350	$0.19 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$
Inv_1R	300	1360	$1.43 \pm 0.01$	$1.97 \pm 0.03$
Inv_6R	2000	1290	$1.36 \pm 0.03$	$1.90 \pm 0.04$
Inv_7R	2000	1400	$1.35 \pm 0.02$	$1.73 \pm 0.03$
Inv_8R	2000	1600	$1.79 \pm 0.03$	$1.24 \pm 0.02$



Inv\_6R (T = 1290 K ; P = 2000 Pa)

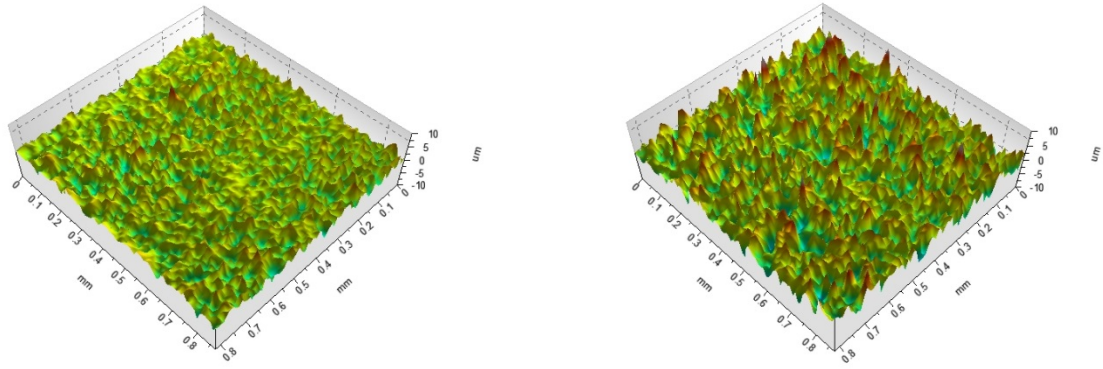


Inv\_1R (T = 1350 K ; P = 300 Pa)

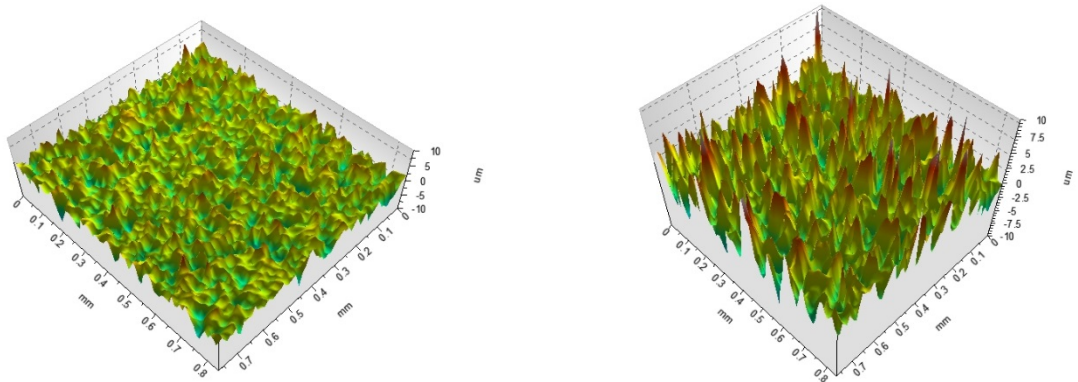


Inv\_8R (T = 1640 K ; P = 2000 Pa)

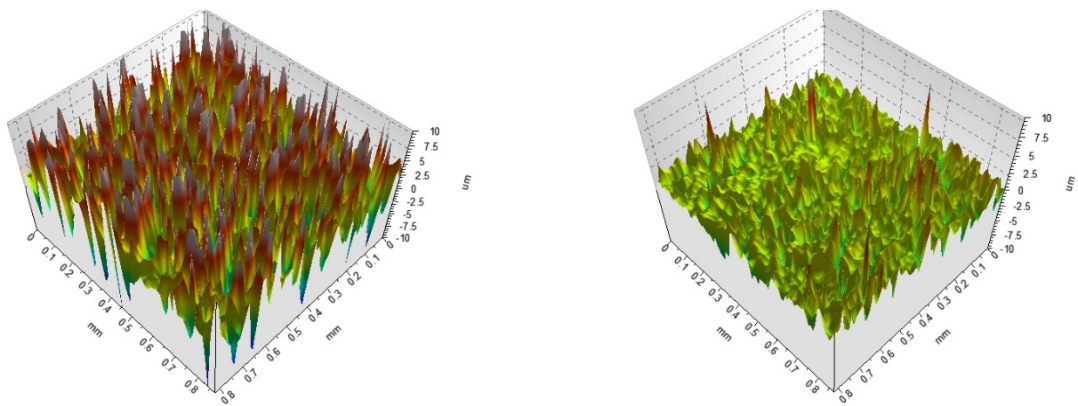
**Figure 3.30 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air à 1350 K à 300 Pa, et à 1290 K et 1640 K à 2000 Pa, avant (à gauche) et après (à droite) la mesure d'émissivité (barre d'échelle 10 et 20  $\mu\text{m}$ )**



Inv\_6R (T = 1290 K ; P = 2000 Pa)



Inv\_1R (T = 1360 K ; P = 300 Pa)



Inv\_8R (T = 1640 K ; P = 2000 Pa)

**Figure 3.31 : Profils 3D de rugosité de surface des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés à 1350 K à 300 Pa, et à 1290 K et 1640 K à 2000 Pa, avant (à gauche) et après (à droite) la mesure d'émissivité**

Des analyses DRX ont été réalisées sur certains échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air à 300 Pa : Inv\_4R (1255 K), Inv\_2R (1490 K) et Inv\_3R (1635 K) avant et après la mesure d'émissivité (Fig. 3.32) afin de vérifier que la composition chimique de la couche d'oxyde n'ait pas évolué au cours de la mesure d'émissivité. Les mêmes pics de diffraction avant et après la mesure d'émissivité ont été observés pour les trois niveaux de température avec des proportions différentes d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Finalement, les différences observées de rugosité et de composition chimique, contribuent au changement d'émissivité avec l'augmentation de la température.

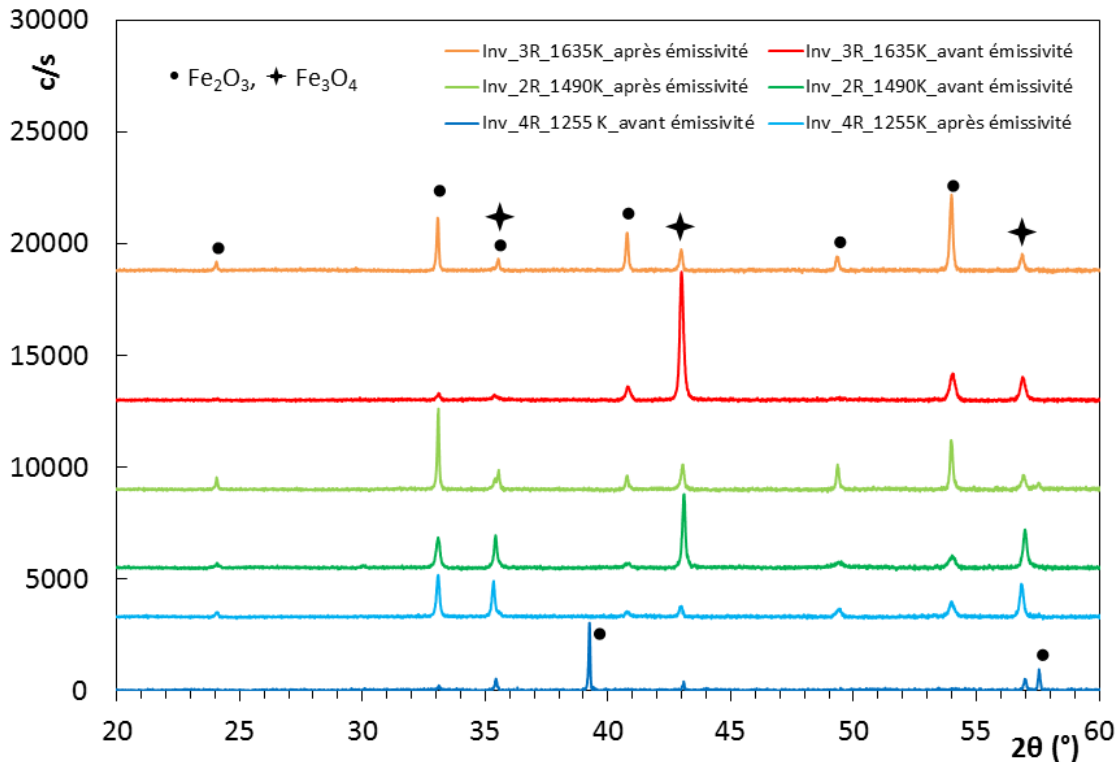


Figure 3.32 : Diffractogrammes X de la couche d'oxyde des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés à 1255, 1490 et 1635 K sous plasma d'air à 300 Pa, avant et après la mesure d'émissivité

### 3.5.4 Emissivité de l'Invar 36 oxydé in situ sous air standard

Des mesures d'émissivité ont été réalisées sur des échantillons d'Invar 36 oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa afin d'observer une éventuelle différence d'émissivité avec les conditions de plasma d'air. Le diamètre des échantillons oxydés in situ sous air standard étant de 40 mm, l'émissivité totale (0.6-40  $\mu\text{m}$ ) hémisphérique a été calculée à 300 et 2000 Pa en fonction de la température jusqu'à 1450 K pour deux échantillons, et jusqu'à des températures proches de la fusion pour les autres : Inv\_5gf (1430 K, 300 Pa); Inv\_4gf (1600 K, 300 Pa); Inv\_2gf (1610 K, 300 Pa); Inv\_7gf (1450 K, 2000 Pa); Inv\_3gf (1600 K, 2000 Pa) et Inv\_6gf (1640 K, 2000 Pa). Les données expérimentales de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons d'Invar 36 oxydés in situ air standard à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1000-1640 K sont reportées dans le tableau 3.8.

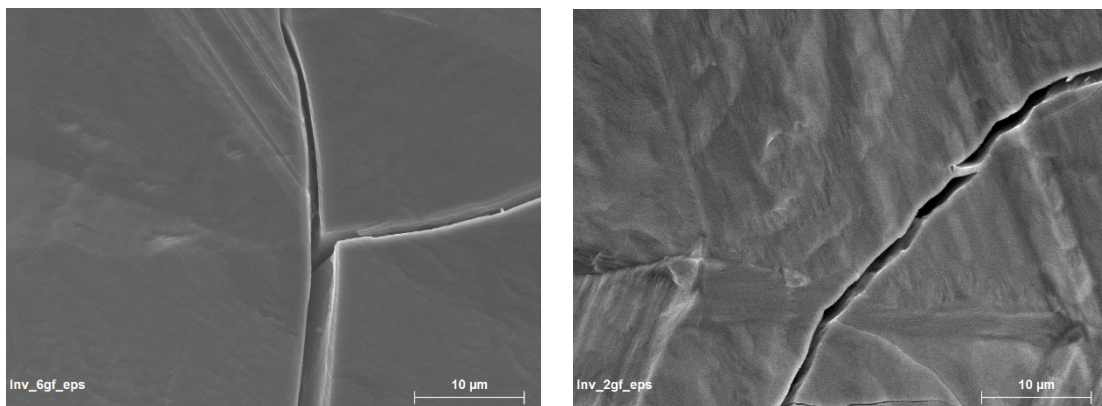
L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) sous vide et des échantillons oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa est présentée sur la figure 3.34. Une augmentation de l'émissivité totale hémisphérique d'environ 0.60 à 1000 K jusqu'à 0.70 à 1350 K a été notée à 300 et 2000 Pa, due à la formation d'une couche d'oxyde. L'émissivité totale hémisphérique diminue ensuite autour de 0.65 autour de 1400 K, pour se stabiliser autour de 0.60 de 1450 à 1650 K. La raison de la diminution de l'émissivité pour les échantillons oxydés in situ sous air standard est la même que pour les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air et s'explique, par des changements de rugosité de surface et de composition chimique de la couche d'oxyde avec l'augmentation de la température d'oxydation. De plus, il est intéressant de remarquer que l'émissivité diminue plus tôt en température sous air standard ( $\approx 1400$  K) que sous plasma



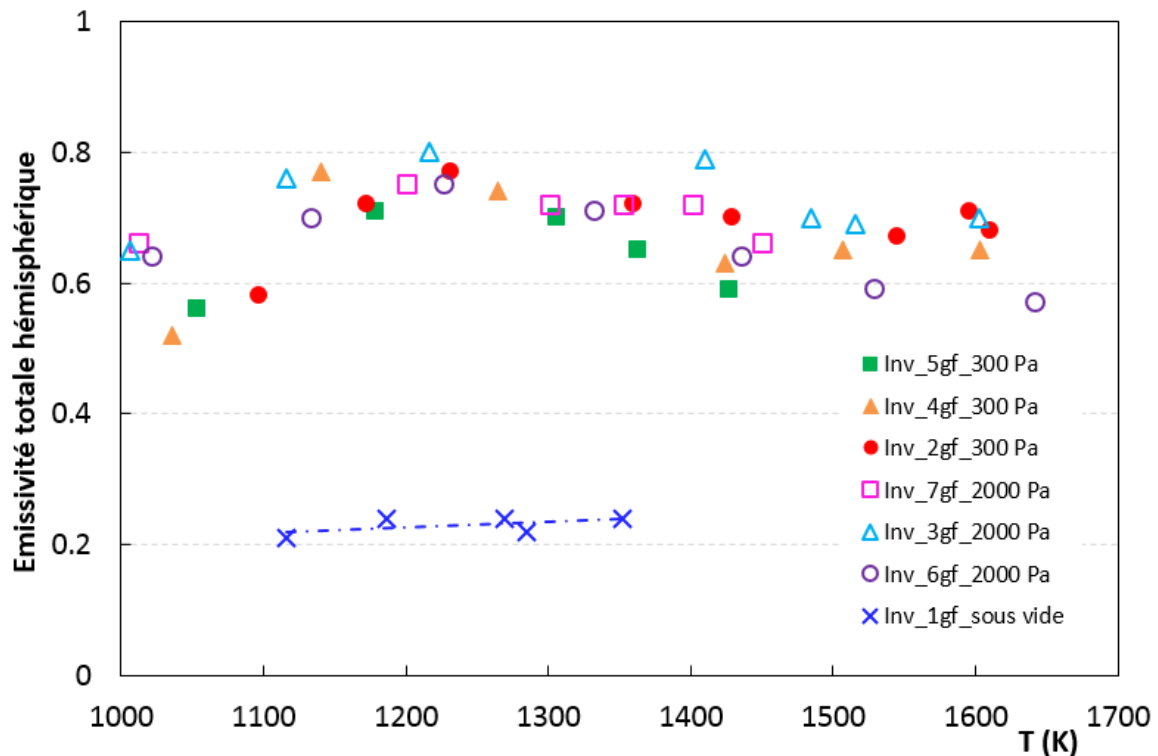
d'air ( $\approx 1450$  K). Ceci peut s'expliquer par les micrographies MEB des surfaces oxydées sous plasma d'air et sous air standard autour de 1380 K (Figs. 3.22c et 3.22d) qui montrent le lissage précoce de la surface sous air standard par rapport à la structure sous plasma d'air qui était encore rugueuse. Enfin, autour de 1610-1640 K, la différence d'émissivité totale hémisphérique entre l'Inv\_2gf et l'Inv\_6gf est due à la différence de rugosité de surface entre les deux échantillons comme il peut être vu sur les images MEB de la figure 3.33. La surface de l'échantillon Inv\_6gf étant plus lisse, il est normal que sa valeur d'émissivité soit plus faible (0.57) que celle de l'Inv\_2gf (0.68).

**Tableau 3.8 : Emissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1000-1640 K**

Inv_5gf (300 Pa)		Inv_4gf (300 Pa)		Inv_2gf (300 Pa)	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1054	0.56	1036	0.52	1097	0.58
1179	0.71	1140	0.77	1172	0.72
1306	0.70	1265	0.74	1232	0.77
1363	0.65	1424	0.63	1360	0.72
1427	0.59	1507	0.65	1429	0.70
		1603	0.65	1545	0.67
				1610	0.68
Inv_7gf (2000 Pa)		Inv_3gf (2000 Pa)		Inv_6gf (2000 Pa)	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1013	0.66	1006	0.65	1022	0.64
1201	0.75	1116	0.76	1134	0.70
1301	0.72	1217	0.80	1227	0.75
1353	0.72	1307	0.85	1332	0.71
1402	0.72	1410	0.79	1436	0.64
1450	0.66	1485	0.70	1529	0.59
		1516	0.69	1642	0.57
		1603	0.70		

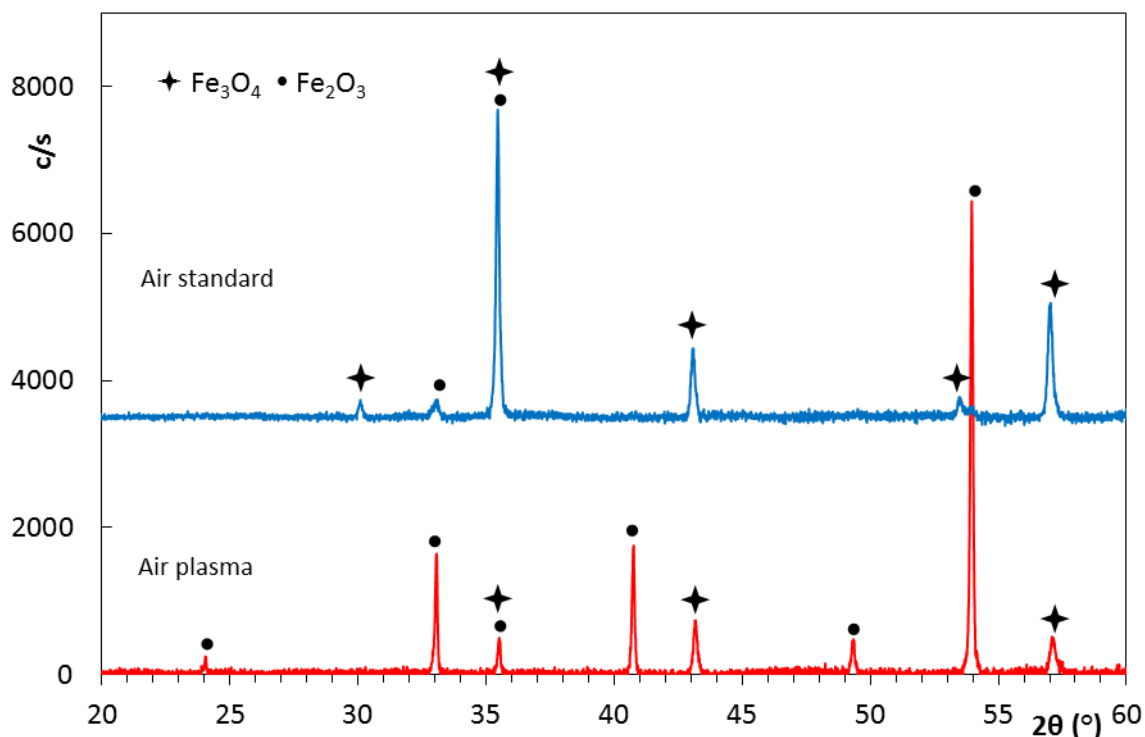


**Figure 3.33 : Micrographies MEB des surfaces de l'Inv\_6gf (à gauche) et de l'Inv\_2gf (à droite) oxydés in situ sous air standard autour de 1600-1640 K après la mesure d'émissivité**



**Figure 3.34 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température de l'Invar 36 non oxydé (Inv\_1gf) à  $10^{-4}$  Pa et des échantillons oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa**

Afin de comparer la composition chimique de la couche d'oxyde entre les deux atmosphères oxydantes, des analyses DRX ont été réalisées sur l'Inv\_8R pré-oxydé sous plasma d'air ainsi que sur l'Inv\_6gf oxydé in situ sous air standard, les deux échantillons ayant été traités autour de 1640 K à 2000 Pa (Fig. 3.35). Les mêmes pics de diffraction peuvent être observés pour les deux atmosphères, à l'exception des deux pics de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  situés à  $2\theta = 40.7^\circ$  et  $49.3^\circ$ , seulement visibles sous plasma d'air. La présence majoritaire de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous air standard est remarquée par rapport à l'environnement de plasma d'air où les deux oxydes de fer sont prédominants. De plus, si l'on regarde le tableau 3.5 présentant les gains de masse obtenus à différentes températures sous les deux atmosphères oxydantes, le gain de masse est largement supérieur sous air standard que sous plasma d'air au dessus de 1300 K. En effet, autour de 1500 K, celui-ci passe de  $135 \text{ g m}^{-2}$  sous plasma d'air à  $260 \text{ g m}^{-2}$  sous air standard, et autour de 1630 K, de  $275 \text{ g m}^{-2}$  sous plasma d'air à  $335 \text{ g m}^{-2}$  sous air standard. Ainsi, le fort gain de masse de l'Invar 36 oxydé sous air standard est à l'origine d'une épaisse couche d'oxyde, induisant une faible diffusion de l'oxygène dans la couche et par conséquent la forte détection de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aux rayons X.



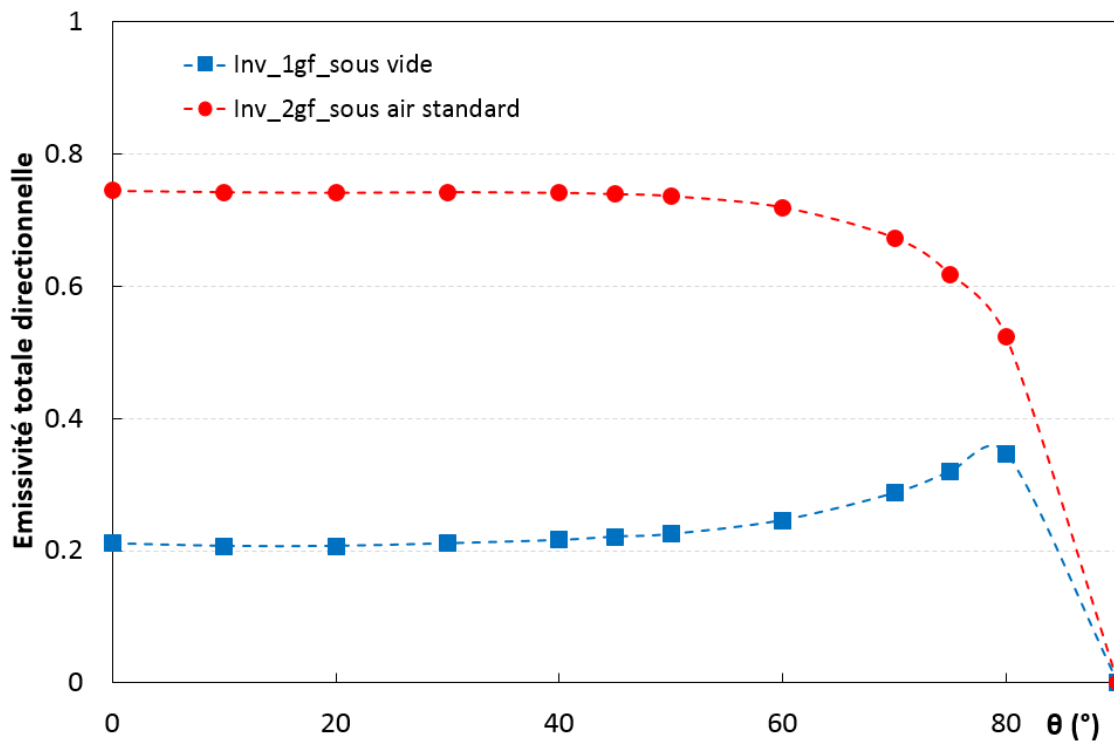
*Figure 3.35 : Diffractogrammes X de la couche d'oxyde d'un échantillon d'Invar 36 pré-oxydé sous plasma d'air (rouge) et d'un autre oxydé in situ sous air standard (bleu) autour de 1640 K à 2000Pa*

### 3.5.5 Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique

Le calcul du flux thermique émis par l'objet spatial, nécessite d'implémenter dans les codes de rentrée atmosphérique, l'émissivité totale hémisphérique de matériaux préalablement oxydés sous plasma d'air, comme l'oxygène atomique est rapidement rencontré en phase de rentrée atmosphérique. Cependant, pour les échantillons d'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air, seule l'émissivité totale normale a été mesurée. Le tableau 3.9 reporte les valeurs d'émissivité totales normales ( $\epsilon^0$ ) et hémisphériques ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons d'Invar 36 oxydés in situ sous air standard (Inv\_5gf, Inv\_4gf, Inv\_2gf, Inv\_7gf, Inv\_3gf et Inv\_6gf), et totales normales pour les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air (Inv\_1R, Inv\_2R, Inv\_3R, Inv\_6R, Inv\_7R et Inv\_8R).

Il peut être remarqué dans le tableau 3.9, que les valeurs d'émissivité totales normales et hémisphériques des échantillons oxydés in situ sous air standard sont proches quelle que soit la pression étudiée autour de 1200, 1450 et 1600 K, en tenant compte de la précision sur l'émissivité (5%). De plus, l'évolution de l'émissivité totale directionnelle en fonction de l'angle d'incidence pour l'Invar 36 non oxydé sous vide, ainsi que pour l'Inv\_2gf oxydé sous air standard (Fig. 3.36), montre que l'émissivité totale directionnelle des oxydes est toujours supérieure à celle du métal, et que l'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) est toujours supérieure à l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) dans le cas des oxydes. Enfin, comme la composition chimique de la couche d'oxyde formée sous air standard et sous plasma d'air (Fig. 3.35) est voisine quelle que soit la température, l'émissivité totale hémisphérique des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air peut être déterminée et indiquée en italique dans le tableau 3.9, à partir de l'écart entre l'émissivité totale normale et hémisphérique des échantillons oxydés in

situ sous air standard. Finalement, les valeurs d'émissivité totales hémisphériques de l'Invar 36 pouvant être implémentées dans les codes de rentrée atmosphérique sont les suivantes :  $0.80 \pm 0.05$  de 1000 à 1400 K,  $0.75 \pm 0.05$  vers 1450 K et  $0.70 \pm 0.05$  jusqu'à 1600 K.



*Figure 3.36 : Evolution de l'émissivité totale directionnelle en fonction de l'angle d'incidence de l'Invar 36 vierge (Inv\_1gf) sous vide et de l'échantillon oxydé in situ sous air standard (Inv\_2gf) autour de 1610 K à 300 Pa*



**Tableau 3.9 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) et hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons d'Invar 36 oxydés sous air standard et plasma d'air à 300 et 2000 Pa autour de 1200, 1450 et 1600 K**

Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	Emissivité Air standard		Emissivité Air plasma	
			$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$	$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$
Inv_5gf	300	1179	0.75	0.71		
Inv_4gf	300	1140	0.80	0.77		
Inv_2gf	300	1172	0.76	0.72		
Inv_7gf	2000	1201	0.79	0.75		
Inv_3gf	2000	1217	0.83	0.80		
Inv_6gf	2000	1227	0.80	0.75		
Inv_5gf	300	1427	0.60	0.59		
Inv_4gf	300	1424	0.64	0.63		
Inv_2gf	300	1429	0.71	0.70		
Inv_7gf	2000	1402	0.75	0.72		
Inv_3gf	2000	1485	0.71	0.70		
Inv_6gf	2000	1436	0.67	0.64		
Inv_4gf	300	1603	0.66	0.65		
Inv_2gf	300	1610	0.69	0.68		
Inv_3gf	2000	1603	0.71	0.70		
Inv_6gf	2000	1642	0.59	0.57		
Inv_1R	300	1231			0.79	0.76
Inv_3R	300	1220			0.84	0.81
Inv_2R	300	1227			0.81	0.78
Inv_6R	2000	1199			0.85	0.82
Inv_7R	2000	1200			0.80	0.77
Inv_8R	2000	1197			0.82	0.79
Inv_1R	300	1364			0.74	0.73
Inv_3R	300	1435			0.78	0.77
Inv_2R	300	1427			0.72	0.71
Inv_7R	2000	1395			0.80	0.79
Inv_8R	2000	1396			0.83	0.82
Inv_8R	2000	1465			0.76	0.75
Inv_1R	300	1584			0.72	0.71
Inv_3R	300	1525			0.71	0.70
Inv_8R	2000	1600			0.72	0.71

### 3.6 Conclusion

L'oxydation de l'Invar 36 en fonction de la température et de la durée d'oxydation sous plasma d'air et sous air standard, ainsi que la mesure d'émissivité de l'alliage non oxydé sous vide à  $10^{-4}$  Pa, et oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa a été discutée dans ce chapitre.

Sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, l'influence de la température d'oxydation sur la variation de masse de l'Invar 36 a montré une augmentation considérable de cette dernière au dessus d'une température critique de 1450 K pour une durée d'environ 300 s en palier de température. Par exemple, à 300 Pa, le gain de masse de l'alliage est passé de 20.3 à 383.3 g  $m^{-2}$  de 1230 à 1660 K. Les analyses DRX et XPS ont révélé à 300 et 2000 Pa, la même composition chimique de la couche d'oxyde. Celle-ci est composée à l'interface métal-oxyde de l'awarnite  $FeNi_3$  et de l'oxyde mixte  $Ni_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ , puis de la magnétite  $Fe_3O_4$  et de l'hématite  $Fe_2O_3$  allant vers la surface. Vers 1600 K, seuls les oxydes de fer ont été identifiés, avec  $Fe_3O_4$  se localisant en profondeur dans la couche et  $Fe_2O_3$  se situant en extrême surface. Les analyses MEB ont révélé l'existence de deux morphologies distinctes en dessous et au dessus de 1450 K à 300 et 2000 Pa. En dessous de 1450 K, la couche d'oxyde est irrégulière et constituée de petits grains d'oxyde, et au dessus, celle-ci devient lisse en raison de l'accroissement des grains d'oxyde. L'influence de la durée d'oxydation entre 30 et 500 s autour de 1650 K a montré un comportement parabolique pour l'Invar 36. Les gains de masses maximales relevés autour de 1650 K sont respectivement égaux à 330 et 490 g  $m^{-2}$  à 300 et 2000 Pa, et correspondent à des faibles gains de masse par rapport aux masses initiales, d'environ 1.7% et 2.5% respectivement. Finalement, l'oxydation de l'Invar 36 est négligeable et il n'est donc pas opportun de la prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique. Sous air standard à 300 Pa, l'influence de la température sur la variation de masse de l'Invar 36 a montré une augmentation précoce du gain de masse à une température d'environ 1380 K, par rapport aux conditions de plasma d'air, où la température critique était de 1450 K. Par conséquent, l'Invar 36 a tendance à s'oxyder plus rapidement en température et de manière plus significative sous air standard.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle, permettant le calcul de l'émissivité hémisphérique, nécessaire au calcul du flux thermique, a été effectuée sur l'Invar 36 vierge sous vide à  $10^{-4}$  Pa, mais aussi sur des échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa. L'émissivité totale hémisphérique sous vide secondaire est constante autour de 0.20 jusqu'à 1350 K. En revanche, pour les échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard, une variation de l'émissivité totale hémisphérique a été observée avec l'augmentation de la température, due au changement de rugosité de surface et de composition chimique de la couche d'oxyde avec des proportions différentes d'hématite  $Fe_2O_3$  et de magnétite  $Fe_3O_4$ . Les mesures d'émissivité sous les deux atmosphères oxydantes ont montré que l'émissivité totale hémisphérique des échantillons oxydés sous air standard était 10% inférieure à celle obtenue dans les conditions de rentrée atmosphérique (en présence de plasma), d'où l'importance de réaliser des mesures d'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air, représentatif des conditions de rentrée atmosphérique. Finalement, les valeurs d'émissivité totales hémisphériques de l'Invar 36 pré-oxydés sous plasma d'air, pouvant être implémentées dans les codes de rentrée atmosphérique sont les suivantes :  $0.80 \pm 0.05$  de 1000 à 1400 K,  $0.75 \pm 0.05$  vers 1450 K et  $0.70 \pm 0.05$

jusqu'à 1600 K. L'augmentation de l'émissivité des oxydes formés sous plasma d'air d'un facteur 4 par rapport à l'échantillon non oxydé, retarde ou même empêche la fusion pendant la trajectoire de rentrée - en raison de son effet sur le flux thermique - et par conséquent sur le calcul de la masse finale et de la zone meurtrie au sol.

## Références

- [GUO 2002] X. Guo, K. Kusabiraki, S. Saji, High-temperature scale formation of Fe-36%Ni bicrystals in Air, *Oxid. Met.* 58, 2002, 589-605.
- [INA 1986] M. Inaba, Y. Honma, T. Hatanaka, Y. Otake, Effects of the annealing conditions on the oxidation behavior of Fe-36Ni alloys, *Appl. Surf. Sci.* 27, 1986, 164-179.
- [LAB 1999] N. Labrador, P. Lefort, Oxydation de l'Invar sous air, *J. Chem. Phys.* 96, 1999, 810-829.
- [LOG 1976] J. Loger, G. Roere, Construction des grands méthaniers à cuves intégrées en Invar cryogénique, *Soudage Tech.* 30, 1976, 183-191.
- [MEN 2011] S. Menecier, S. Valette, P. Denoirjean (2012), Invar oxidation in CO<sub>2</sub>, kinetics and mechanism of formation of a wustite layer, *Therm. Anal. Calorim.* 107, 2011, 607-616.
- [OTT 1996] W.H. Otte, D.B. O'Donnell, S.D. Kiser, C.W. Cox, Welding low thermal expansion alloys for aircraft composite tooling, *Weld. J.* 75 (7), 1996, 51-55.
- [TOU 1972] Y.S. Touloukian. D.P. Dewitt, Thermal radiative properties nonmetallic solids, *Thermophysical properties of matter*, volume 8, 1972, 281-282.
- [WAH 1952] H. B. Wahlin, R. Zentner, J. Martin, The spectral emissivity of iron-nickel alloys, *J. Appl. Phys.* 23, 1952, 107.
- [WIL 2005] B. Wilthan, C. Cagran, G. Pottlacher, Normal spectral emissivity at 684.5 nm of the liquid binary system Fe-Ni, *Monatshefte fur Chemie.* 136, 2005, 1971-1976.
- [WUL 1969] G.L. Wulf, T.J. Carter, G.R. Wallwork, The oxidation of Fe-Ni alloys, *Corr. Sci.* 9, 1969, 689-701.
- [YU 2013] Y.C. Yu, W.Q. Chen, H.G. Zheng, High-temperature oxidation behavior and formation mechanism of rolling cracks of Fe-36Ni Invar alloy, *High. Temp. Mater. Proc.* 32 (1), 2013, 83-88.
- [YU 2014] Y.C. Yu, W.Q. Chen, H.G. Zheng, Influence of heating conditions on the oxidation behavior of Fe-36Ni Invar Alloy, *High. Temp. Mater. Proc.* 33 (3), 2014, 253-260.



# Chapitre 4 : Oxydation et émissivité du TA6V

---

L'étude expérimentale de l'oxydation sous plasma d'air à haute température du TA6V, présent sur les satellites et constitutif des débris spatiaux, sera présentée dans une première partie. Par ailleurs, le processus d'oxydation sous plasma d'air modifiant considérablement la surface ainsi que les propriétés radiatives de l'alliage, sera discuté dans une seconde partie.

## 4.1 Généralités sur le TA6V

Le TA6V est un alliage de titane qui a été développé au début des années 1950 aux Etats Unis à l'Institut de Technologie de l'Illinois. Outre du titane, il contient de l'aluminium (entre 5.50 et 6.75%), du vanadium (entre 3.50 et 4.50%) et, des traces de fer, d'oxygène, d'hydrogène et de carbone. Cet alliage de titane est le plus utilisé dans l'industrie, et en particulier, dans le domaine aérospatial, du fait, de son rapport dureté/ductilité particulièrement élevé et de sa très bonne résistance à la fatigue.

Le titane présente deux formes allotropiques, une phase  $\alpha$  stable en dessous de 1155 K et une phase  $\beta$  stable au dessus de 1155 K (température de transformation  $T_\beta$ , appelée  $\beta$  transus). L'alliage de titane TA6V correspond au mélange de ces deux phases  $\alpha+\beta$  (dont la teneur en phase  $\beta$  est comprise entre 5 et 20%). Ce domaine biphasé  $\alpha+\beta$  est séparé de la phase  $\beta$  par  $T_\beta$  et varie en fonction de la composition chimique de l'alliage, les deux éléments d'addition Al et V conduisant à des comportements opposés. L'élément Al, dit alphagène, stabilise la phase  $\alpha$  en augmentant  $T_\beta$  et réduit la densité de l'alliage. L'élément V, dit bétagène, stabilise la phase  $\beta$  en diminuant  $T_\beta$  et rend l'alliage plus ductile à chaud. D'un point de vue cristallographique, à température ambiante, la phase  $\alpha$  présente une structure hexagonale compacte (hc) de paramètres  $a_\alpha = 0.295$  nm et  $c_\alpha = 0.468$  nm, et reste stable jusqu'à  $T_\beta$ . Au dessus de  $T_\beta$ , la structure cristalline devient cubique centrée (cc), et la phase  $\beta$  de paramètre  $a_\beta = 0.332$  nm, reste stable jusqu'à la température de fusion du titane (1920-1940K). Le diagramme de phase partiel de l'alliage TA6V en fonction de la teneur en vanadium (jusqu'à 16%), présenté sur la figure 4.1, indique que le  $\beta$  transus pour une teneur de 4% en vanadium est de 1280 K [BRO 1982].

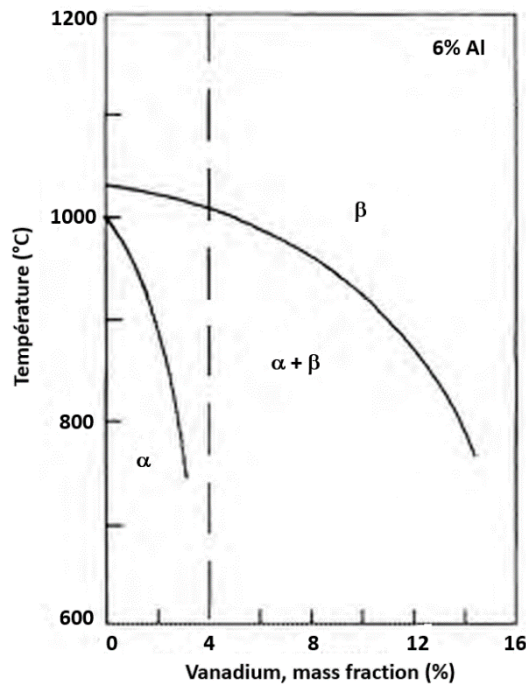


Figure 4.1 : Diagramme de phase partiel du TA6V [d'après BRO 1982]

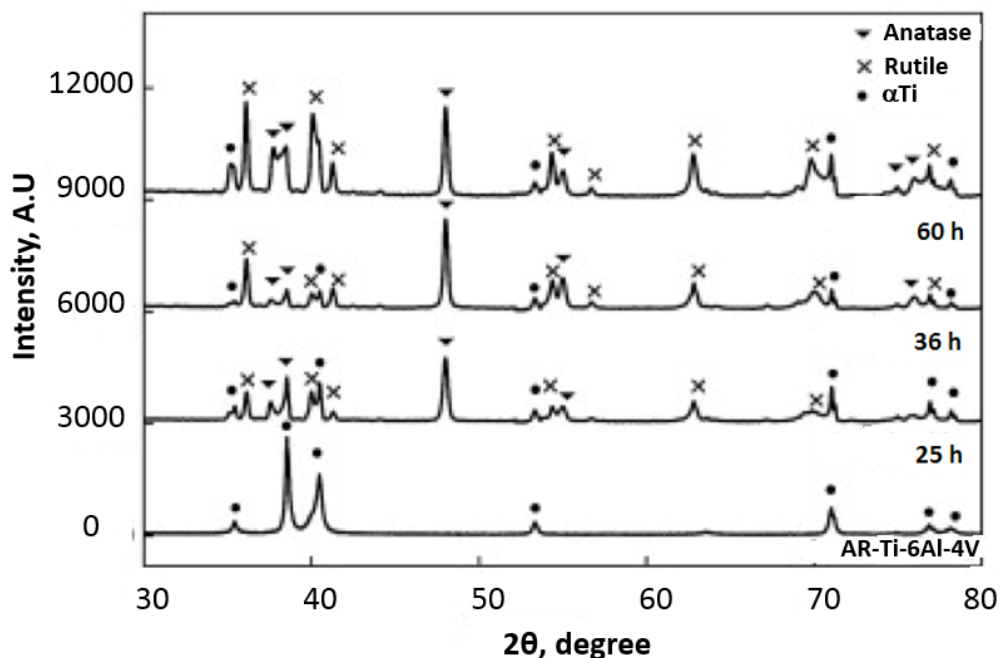
Le titane étant très réactif aux gaz atmosphériques (oxygène, azote et hydrogène), les propriétés du titane et de ses alliages peuvent être significativement affectées par l'oxygène. De plus, comme le coefficient de diffusion de l'oxygène dépend de la phase constituante  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\alpha + \beta$ , et que ce dernier est plus faible pour  $\alpha$ -Ti que pour  $\beta$ -Ti [GAR 2003], la composition de la phase pourrait considérablement affecter le processus d'oxydation à haute température de l'alliage de titane TA6V.

## 4.2 Etude bibliographique sur l'oxydation du TA6V

La littérature propose quelques études sur l'oxydation du titane et du TA6V sous air standard à pression atmosphérique [BIS 2009, CHA 1980, BOE 2002, KRI 2007, BOR 2005, WAN 2014, COD 1987, DU 1994, ZEN 2014, GAR 2003, KUM 2010, RAM 1984, REN 1973, FRA 1994, GUL 2009] et très peu sous environnement plasma [CAS 2012, RIN 2000, HUS 2012] à des températures bien plus faibles de celles qui nous intéressent. Une première partie présentera les études réalisées sous air standard à pression atmosphérique, pour des températures inférieures à 1300 K et pendant de longues durées d'oxydation allant de quelques dizaines à quelques centaines d'heures. Enfin, il sera présenté dans une seconde partie, les études réalisées sous plasma d'air et en particulier, une pré-étude menée au laboratoire PROMES-CNRS, dans les conditions de rentrée atmosphérique similaires à nos propres conditions [PRE 2014].

Une première étude sur l'oxydation sous air du TA6V, réalisée par Biswas et Majumdar, dans le domaine de température 673-873 K pour des durées comprises entre 25 et 60 h, a montré la formation d'une structure en multicouche à la surface de l'alliage [BIS 2009]. Les analyses MEB réalisées sur les échantillons oxydés à 673 K pendant 25, 36 et 60 h, ont révélé la croissance des grains d'oxyde avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Une couche d'oxyde adhérente et protectrice a été observée après 25 h d'oxydation, tandis qu'après 36 et

60 h, une perte d'adhérence de la couche conduisant à son décollement a été remarquée. Les analyses DRX ont révélé à 873 K après 25 et 36 h, la présence du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous ses deux formes, anatase et rutile, et après 60 h, la prédominance de la phase rutile dans la couche d'oxyde (Fig. 4.2). L'adhérence de la couche d'oxyde à l'alliage TA6V pour une faible température inférieure à 773 K, a aussi été observée par Boettcher et al. [BOE 2002], puis le décollement de celle-ci dans le cas de l'oxydation du titane pur, pour une température supérieure à 973 K et pendant une longue durée d'oxydation, a également été remarqué par Coddet et al. [COD 1987]. Ramoul et al. ont observé en présence d'oxygène pur pour une pression totale de  $1.33 \times 10^4$  Pa, à partir de 923 K et pendant une durée maximale de 120 h, un phénomène d'oxydation catastrophique pour les alliages binaires Ti-V contenant 15% massique en vanadium, dû au départ de l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  dont la température de fusion est de 948 K [RAM 1984]. Pour des conditions d'oxydation plus élevées, 1173 K pendant 170 h, Garbacz et Lewandowska ont confirmé la mauvaise tenue à l'oxydation du TA6V [GAR 2003].



**Figure 4.2 : Diffractogrammes X des échantillons de TA6V oxydés sous air standard à 873 K pendant 25, 36 et 60 h [d'après BIS 2009]**

Kumar et al. ont observé dans le domaine de température 773-1073 K pour des durées comprises entre 8 et 48 h, un changement de couleur de la couche d'oxyde [KUM 2010]. En effet, suivant la température d'oxydation, les échantillons présentent différentes couleurs, bleu clair à 773 K et marron foncé à 1073 K, ceci étant dû, à l'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde avec la température. Le changement de couleur de la couche d'oxyde a aussi été observé par Renaud et Rigaud dans le domaine de température 673-923 K, et serait dû, à la formation d'un dépôt constitué de multicouche d'oxyde de couleurs différentes [REN 1973]. Ces oxydes possèderaient des formules chimiques intermédiaires entre  $\text{TiO}_2$  (rutile) à l'extérieur de la couche et  $\text{Ti}_2\text{O}$  au contact métal-couche d'oxyde. Dès lors que le dépôt deviendrait suffisamment épais, c'est la partie constituée de  $\text{TiO}_2$  qui se développerait et qui serait à l'origine du changement de couleur. De plus, les analyses DRX réalisées sur le dépôt ont révélé le passage progressif d'une composition  $\text{TiO} + \text{Ti}_3\text{O}_5$  à  $\text{TiO}_2$  contenant des traces



de  $Ti_3O_5$  avec l'augmentation de la durée d'oxydation de 15 min à 65 h. De plus, la formation de l'oxyde  $Al_2O_3$  en plus de  $TiO_2$  a été observée par Du et al. autour de 1023 K après 240 h d'oxydation [DU 1994].

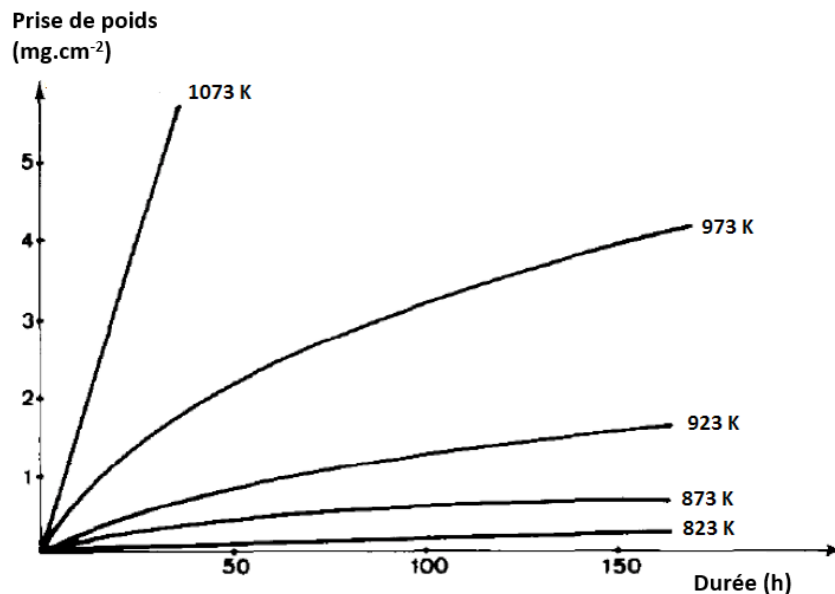
Wang et al. se sont intéressés à l'oxydation du TA6V sous environnement de vapeur d'eau à différentes températures dans le domaine 873-1073 K autour d'une durée d'oxydation de 4 h [WAN 2014]. Ces derniers ont observé comme dans les précédentes études sur l'oxydation du TA6V sous air standard [BIS 2009, COD 1987, GAR 2003], le décollement des couches d'oxyde de plus en plus significatif avec l'augmentation de la température, dû à la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'alliage TA6V et l'oxyde  $TiO_2$ . L'augmentation de l'épaisseur de la couche suivant la température a été observée, les épaisseurs des couches formées à 873, 973, 1073 K étant respectivement de 1.2, 7.5 et 34.9  $\mu m$ . De plus, ils ont observé une importante augmentation de la rugosité de surface Ra (rugosité moyenne arithmétique) avec la température d'oxydation, celle-ci étant de 1.26  $\mu m$  à 1073 K, soit 20 fois supérieure à celle du TA6V non oxydé. Krishna et al. ont également remarqué une augmentation de la rugosité de surface avec la température d'oxydation dans le domaine 773-1073 K entre 8 et 48 h [KRI 2007]. Les valeurs des rugosités de surface Ra, Rq et Rz (rugosité moyenne arithmétique Ra, rugosité moyenne quadratique Rq, rugosité moyenne maximale Rz) obtenues en fonction de la température et de la durée d'oxydation sont reportées dans le tableau 4.1. Autour de 1273 K après 2 h d'oxydation, Borgioli et al. confirment l'augmentation de la rugosité de surface [BOR 2005].

**Tableau 4.1 : Rugosité de surface (Ra, Rz et Rq) des échantillons de TA6V non oxydé et oxydés sous air à 773 et 1073 K [d'après KRI 2007]**

T (K)	t (h)	Ra ( $\mu m$ )	Rz ( $\mu m$ )	Rq ( $\mu m$ )
273	0	0.15	0.80	0.19
	8	0.27	1.87	0.33
	16	0.32	2.17	0.41
773	24	0.37	2.61	0.47
	48	0.43	2.97	0.54
1073	8	0.60	4.05	0.75

Champin et al. ont étudié la cinétique d'oxydation du TA6V dans le domaine de température 823-1073 K jusqu'à 200 h [CHA 1980]. L'évolution du gain de masse du TA6V par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation est représentée sur la figure 4.3, et il apparaît un faible gain de masse entre 823 et 873 K, la cinétique d'oxydation du TA6V étant parabolique jusqu'à 973 K et linéaire à partir de 1073 K. Les analyses MEB ont révélé qu'à 823 K, l'épaisseur de la couche d'oxyde était irrégulière et peu adhérente avec l'existence de nombreux pores, et qu'à 1073 K, celle-ci était très épaisse et peu adhérente avec une importante stratification au sein de la couche, favorisant l'accès à l'oxygène dans l'alliage. Dans les mêmes conditions de température entre 873 et 1073 K mais pendant de plus faibles durées d'oxydation entre 30 min et 72 h, Guleryus et Cimenoglu [GUL 2009] ont observé contrairement à Champin et al. [CHA 1980], à 1073 K pour une durée inférieure à 36 h, une cinétique parabolique, développant des couches d'oxyde adhérentes et protectrices, et pour une durée supérieure à 36 h, une cinétique linéaire, développant des couches d'oxyde poreuses en multicouches. Zeng et al. ont aussi montré dans le cas d'une oxydation cyclique sous air dans le domaine de température 823-1123 K pendant 12 cycles, que l'oxydation suivait une loi parabolique à 923 K puis linéaire à 1123 K, le changement de cinétique

parabolique-linéaire s'effectuant autour de 1023 K après une durée d'oxydation de 5 h [ZEN 2014].



*Figure 4.3 : Evolution du gain de masse du TA6V en fonction de la durée d'oxydation à 823, 873, 923, 973 et 1073 K [d'après CHA 1980]*

Finalement, les études proposées dans la littérature sur l'oxydation du TA6V sous air à pression atmosphérique ont été réalisées pour des températures bien inférieures à la fusion de l'alliage (1920 K) et durant de très longues durées d'oxydation, soit des conditions expérimentales très éloignées de celles rencontrées par un débris spatial lors de sa rentrée dans l'atmosphère. Il a été observé, la formation d'une structure en multicouche adhérente et protectrice pour une faible durée d'oxydation, puis le décollement de feuillets d'oxyde avec l'augmentation de la durée et de la température. Le polymorphe TiO<sub>2</sub> sous ses deux formes, anatase et rutile, a été principalement observé dans la couche d'oxyde, le rutile étant l'oxyde prédominant à haute température.

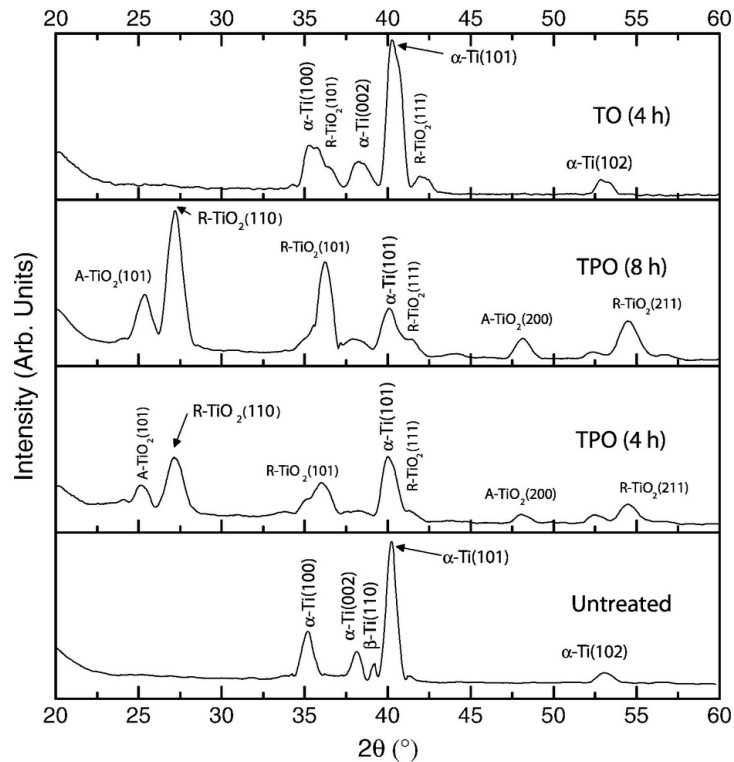
L'une des caractéristiques essentielles du titane est son affinité avec l'oxygène, or, ce dernier diffuse plus facilement à travers le titane sous forme atomique. Ainsi, un environnement d'air dissocié, comme rencontré au cours de la rentrée atmosphérique des débris spatiaux, pourrait affecter les caractéristiques des couches d'oxyde ainsi que les propriétés de l'alliage TA6V. Cette seconde partie s'intéressera aux études d'oxydation sous environnement de plasma de l'alliage TA6V. L'oxydation sous plasma d'air sera abordée dans un premier temps, dans le domaine des basses températures ( $T < 1000$  K) pendant de longues durées de quelques heures, puis, dans un second temps, dans les conditions de rentrée atmosphérique à haute température et pendant de courtes durées de quelques secondes à quelques minutes.

Cassar et al. ont travaillé sur deux méthodes d'oxydation, l'oxydation par triode plasma (TPO) et l'oxydation thermique (TO) [CAS 2012]. Dans le cas de la méthode TPO, les échantillons ont été oxydés dans la gamme de température 873-973 K entre 2 et 8 h à l'intérieur d'un mélange gazeux argon-oxygène pour une pression totale de 0.4 Pa. Pour la méthode TO, les échantillons ont été oxydés à 973 K pendant 4 h à l'intérieur d'une chambre

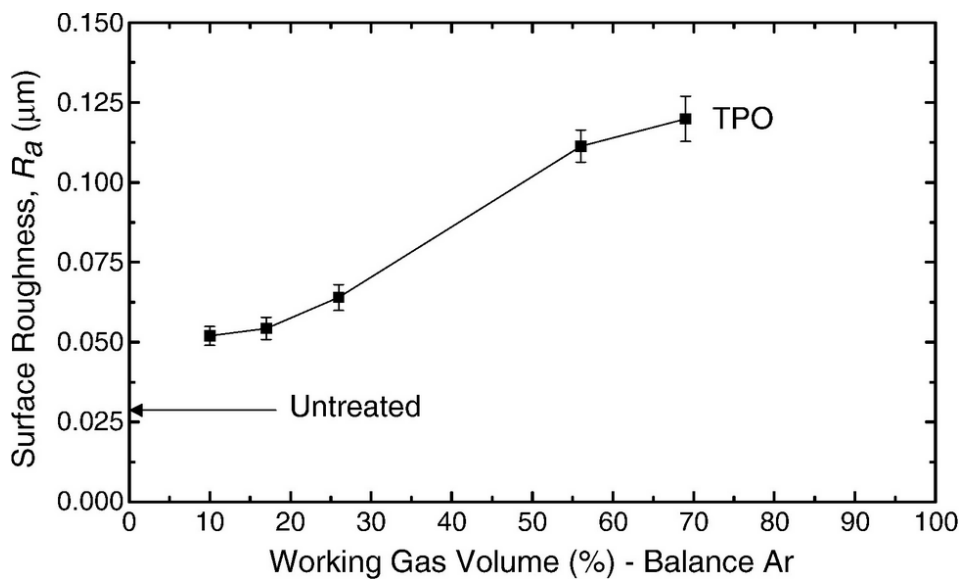
à vide contenant de l'oxygène, pour une pression totale de 30 Pa. Les analyses DRX présentées sur la figure 4.4, révèlent pour la méthode TO, l'unique présence du  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile, tandis que la méthode TPO montre la présence du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous ses deux formes. Des épaisseurs respectives de 1.88 et 3.05  $\mu\text{m}$  ont été mesurées après 4 et 8 h d'oxydation, la couche d'oxyde prenant 0.3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur tous les 10 % en teneur d' $\text{O}_2$  dans l'intervalle 10-70 %. De plus, ils ont observé que la méthode TO était moins efficace dans la génération de couches d'oxyde par comparaison à la méthode TPO. En effet, pour une même durée d'oxydation de 4 h, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 0.42  $\mu\text{m}$  sous TO, soit 4 fois plus fine que celle obtenue par TPO. Ceci s'explique par la présence d'espèces énergétiques dans le plasma qui créent non seulement des défauts de réseau accélérant la diffusion, mais activent aussi la surface en améliorant la formation d'oxyde. Enfin, pour la méthode TPO, une importante augmentation de la rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  a été observée avec la teneur croissante en  $\text{O}_2$  dans le plasma (figure 4.5).

Rinner et al. se sont intéressés à la formation de couches d'oxyde protectrices et adhérentes par la méthode d'implantation ionique par immersion plasma [RIN 2000]. Cette technique a été réalisée entre 773 et 923 K dans un environnement d'oxygène pur. Elle consiste à introduire de l'oxygène gazeux dans une chambre où la pression de départ est de  $10^{-4}$  Pa, pour finalement travailler à une pression totale de 0.46 Pa. Le plasma est ensuite généré par une source micro-onde (2.45 GHz) de puissance 800 W, et dont la concentration maximale en oxygène dissocié est voisine de 66 % at. En dessous de 783 K, les analyses DRX ne révèlent aucune présence d'oxyde, bien que la concentration en oxygène atomique soit de 50 %. C'est après une implantation ionique de 600 Hz autour de 813 K qu'apparaît un large et faible pic à  $2\theta = 27.4^\circ$ , caractéristique du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile. En augmentant la dose d'implantation, l'anatase devient la phase dominante.

Hussein et al. ont utilisé la méthode de l'oxydation par plasma électrolytique (PEO) pour le traitement des surfaces de l'alliage TA6V, selon deux modes de courant différents : à pulsion unipolaire et bipolaire [HUS 2012]. Plus précisément, ils ont étudié l'influence de ces deux modes sur la composition des revêtements d'oxyde formés. La température des électrolytes était de 298 K et celle calculée dans le plasma variait dans la gamme 3500-9000 K pour le mode unipolaire et dans la gamme 3500-6000 K pour le mode bipolaire. Les analyses DRX ont montré une différence de composition chimique au sein de la couche d'oxyde pour les deux modes de courant. Dans le cas du mode unipolaire (S1), la couche d'oxyde est composée d'une grande quantité de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  et d'une plus petite de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En utilisant, un mode de courant bipolaire (S2 et S3), les pics de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  augmentent et le polymorphe  $\text{TiO}_2$  est présent sous ses formes rutile et anatase. Selon Yao et al., lorsqu'on augmente la densité de courant cathodique, la quantité de Al sur la surface de l'électrode diminue, tandis que celle de Ti dissous augmente, d'où l'augmentation de la quantité de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  [YAO 2011].



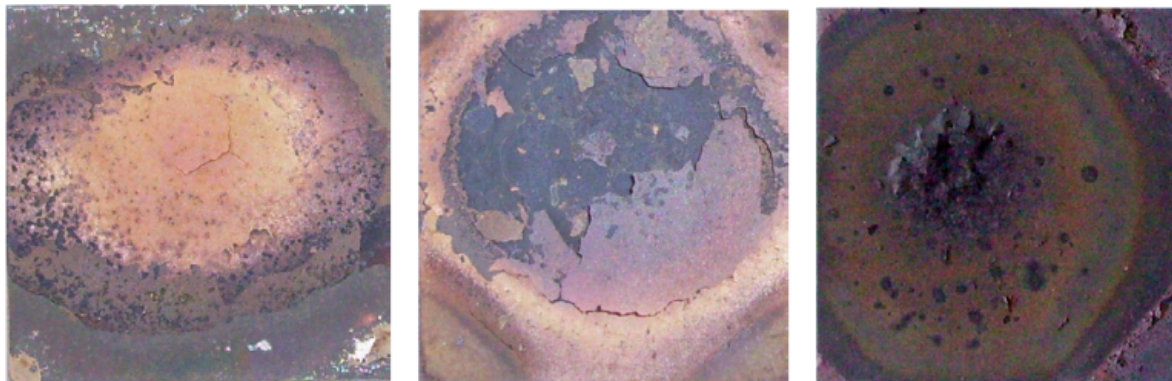
**Figure 4.4 : Diffractogrammes X des échantillons TA6V non oxydés et oxydés thermiquement (TO) ou sous plasma (TPO) (A : anatase, R : rutile pour  $\text{TiO}_2$ ). Les oxydations ont été réalisées à 973 K pour une teneur en  $\text{O}_2$  de 70% pour TPO et uniquement sous oxygène pour TO [d'après CAS 2012]**



**Figure 4.5 : Evolution de la rugosité de surface  $R_a$  avec l'augmentation de la teneur en  $\text{O}_2$  pour un échantillon TA6V oxydé par TPO pendant 4 h [d'après CAS 2012]**

La littérature propose une seule et unique étude sur l'oxydation du TA6V sous plasma d'air à haute température proche de la fusion. Celle-ci a été réalisée au laboratoire PROMES-CNRS dans le cadre de la thèse de Prévereaud [PRE 2014], en condition de rentrée atmosphérique, sous plasma d'air à 500 Pa dans le domaine de température 1600-2000 K, et pendant de courtes durées inférieures à 6 min. Dans cette étude, une significative influence de la température et de la durée d'oxydation a été observée sur la structure et la composition chimique de la couche d'oxyde. En effet, l'oxydation en fonction de la température a montré

l'écaillage de la couche d'oxyde autour de 1600 K, son décollement autour de 1800 K, puis la présence de piqûres à la surface, proche de la fusion à 1900 K (Fig. 4.6). L'oxydation en fonction de la durée d'oxydation a montré qu'autour de 1700 K, la couche d'oxyde ne présentait aucune dégradation en surface pour une durée inférieure à 120 s, mais qu'après 300 s, celle-ci commençait à se décoller. Autour de 1900 K, la couche est apparue dégradée avec la présence de piqûres, son décollement a été observé après 240 s. Les analyses DRX ont révélé la formation du polymorphe  $TiO_2$ , le rutile étant principalement observé à tous les niveaux de température et son taux augmente avec la durée d'oxydation, tandis que l'anatase est seulement détecté à basse température. Les analyses EDS ont révélé que le vanadium ne migrait pas en surface, tandis que l'aluminium très légèrement, d'où l'absence de leur oxyde en surface.



1600 K pendant 310 s

1800 K pendant 325 s

1900 K pendant 320 s

**Figure 4.6 : Photographies des échantillons de TA6V oxydés sous plasma d'air à 500 Pa à 1600, 1800 et 1900 K [d'après PRE 2014]**

Finalement, la plupart des études sur l'oxydation de l'alliage de titane TA6V, réalisées sous air standard et sous plasma d'air, ont montré la formation d'une structure en multicouche à la surface de l'alliage. L'accroissement des couches puis leur décollement à partir de 1100 K a été noté avec l'augmentation de la température et de la durée d'oxydation. Concernant, la composition chimique de la couche d'oxyde, l'oxyde  $TiO_2$  a principalement été identifié sous ses deux formes, rutile et anatase, le rutile étant la phase prédominante. D'autres oxydes tels que  $Al_2O_3$  et  $Al_2TiO_5$  ont parfois été aussi observés sous plasma d'air.

### 4.3 Oxydation du TA6V à haute température sous plasma d'air

L'oxydation de l'alliage de titane TA6V sous plasma d'air a été réalisée dans un premier temps en fonction de la température, puis dans un second temps, en fonction de la durée d'oxydation afin d'étudier l'évolution de la variation de masse, la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde formée suivant ces deux paramètres.

#### 4.3.1 Caractéristiques du TA6V

L'alliage TA6V a été fourni par Aludis et Goodfellow. La composition chimique de l'alliage en fonction du fournisseur est reportée dans le tableau 4.2. Des échantillons de forme parallélépipédique de dimension 15 x 15 x 2 mm<sup>3</sup> ont été utilisés pour les études d'oxydation sous plasma d'air, ainsi que des pastilles de diamètre 25 mm, et d'épaisseur 2 mm pour la mesure d'émissivité.

*Tableau 4.2 : Composition atomique (%) des éléments constitutifs du TA6V par les fournisseurs Aludis et Goodfellow*

Métaux	Ti	Al	V	Fe	O	N	C	H
Aludis	89.65	6.10	4.10	0.03	0.09	0.02	0.01	0.002
Goodfellow	90	6	4	-	-	-	-	-

#### 4.3.2 Oxydation en fonction de la température

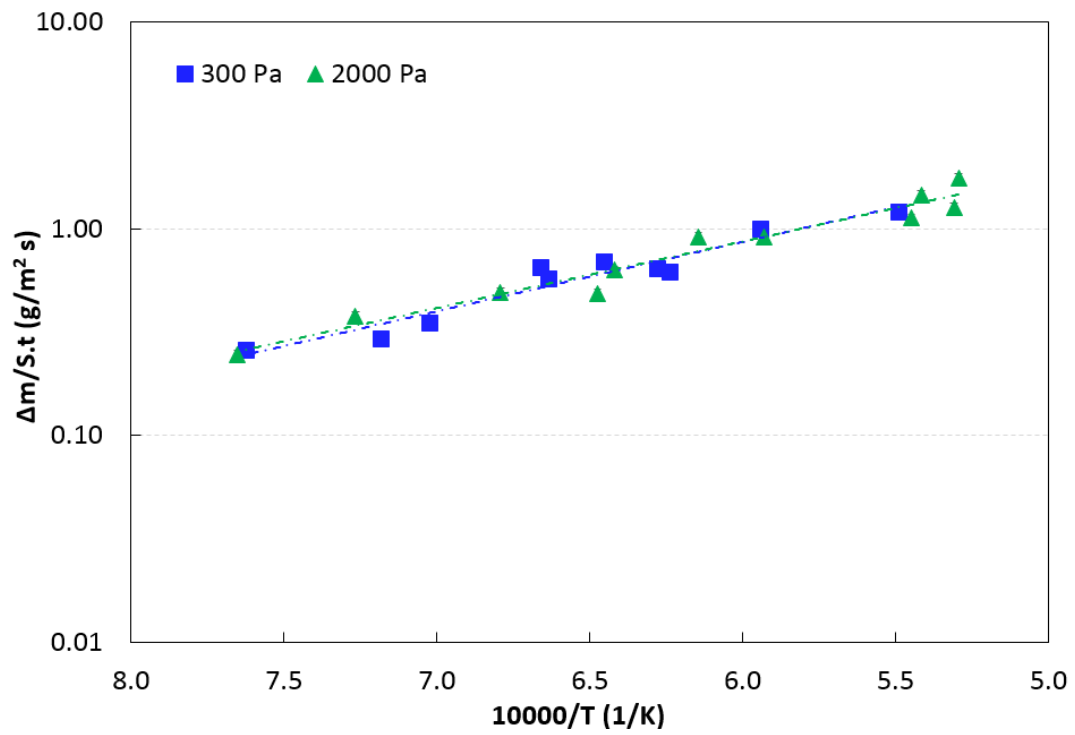
L'oxydation du TA6V a été réalisée sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa en fonction de la température dans le domaine 1300-1890 K autour d'une durée en palier de température d'environ 300 s à l'exception de certains cas. Les conditions expérimentales (température, pression, durée) ainsi que la variation de masse des échantillons oxydés sont reportées dans le tableau 4.3. L'évolution de la variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure 4.7. Une augmentation du gain de masse avec la température a été observée, le gain de masse étant maximal autour de 1840 K (452 g m<sup>-2</sup> à 2000 Pa). Les deux lois d'Arrhenius déterminées selon la pression totale d'air sont les suivantes :

- à 300 Pa :  $\Delta m/S.t = 90.209 \exp(-7742/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.93
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S.t = 74.704 \exp(-7420/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.96.

Les énergies d'activation extraites des lois d'Arrhenius à 300 et 2000 Pa sont proches et respectivement égales à 64 et 62 kJ mol<sup>-1</sup>, indiquant la très faible influence de la pression sur le processus d'oxydation sous plasma d'air. De plus, les énergies d'activation obtenues sont nettement plus faibles que celles déterminées sous air standard par Frangini et al., Guleryus et Cimenoglu., et Du et al., respectivement égales à 192, 202 et 267 kJ mol<sup>-1</sup> dans le domaine de température 873-1123 K [FRA 1994, GUL 2009, DU 1994]. Comme le TA6V est plus réactif en présence d'oxygène atomique, il est normal que la quantité d'énergie à fournir pour que l'oxydation se produise, soit plus faible sous plasma d'air que sous air standard.

**Tableau 4.3 : Pour chaque échantillon de TA6V sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation t (s) en palier de température, et la variation de masse ( $g\ m^{-2}$  et  $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ ) en gardant l'oxyde décollé**

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	$\Delta m/S$ ( $g\ m^{-2}$ )	t palier (s)	$\Delta m/S.t$ ( $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ )
TA6V_2A	1.8616	1.8768	1312	300	67.56	260	0.26
TA6V_5A	1.8452	1.8691	1392	300	106.22	360	0.30
TA6V_16A	1.8673	1.8910	1424	300	105.33	300	0.35
TA6V_15A	1.8693	1.9072	1502	300	168.44	260	0.65
TA6V_43A	1.8221	1.8534	1507	300	149.05	260	0.57
TA6V_14A	1.8349	1.8799	1550	300	214.29	310	0.69
TA6V_1A	1.8647	1.9083	1592	300	193.78	300	0.65
TA6V_6A	1.7956	1.8396	1603	300	209.52	340	0.62
TA6V_3A	1.8227	1.8856	1683	300	299.52	300	1.00
TA6V_4A	1.8489	1.9167	1822	300	301.33	250	1.21
TA6V_10A	1.8319	1.8474	1307	2000	68.89	280	0.25
TA6V_20A	1.8158	1.8397	1376	2000	113.81	300	0.38
TA6V_42A	1.8561	1.8894	1472	2000	148.00	300	0.49
TA6V_11A	1.8647	1.8977	1544	2000	146.67	300	0.50
TA6V_19A	1.8149	1.8639	1558	2000	233.33	370	0.63
TA6V_7A	1.8535	1.9151	1627	2000	264.89	290	0.91
TA6V_8A	1.8751	1.9391	1686	2000	284.44	310	0.92
TA6V_33A	1.8675	1.9563	1835	2000	394.67	350	1.13
TA6V_13A	1.8467	1.9485	1846	2000	452.44	310	1.46
TA6V_29A	1.8194	1.9085	1883	2000	396.00	310	1.28
TA6V_12A	1.8693	1.9406	1889	2000	316.89	180	1.76



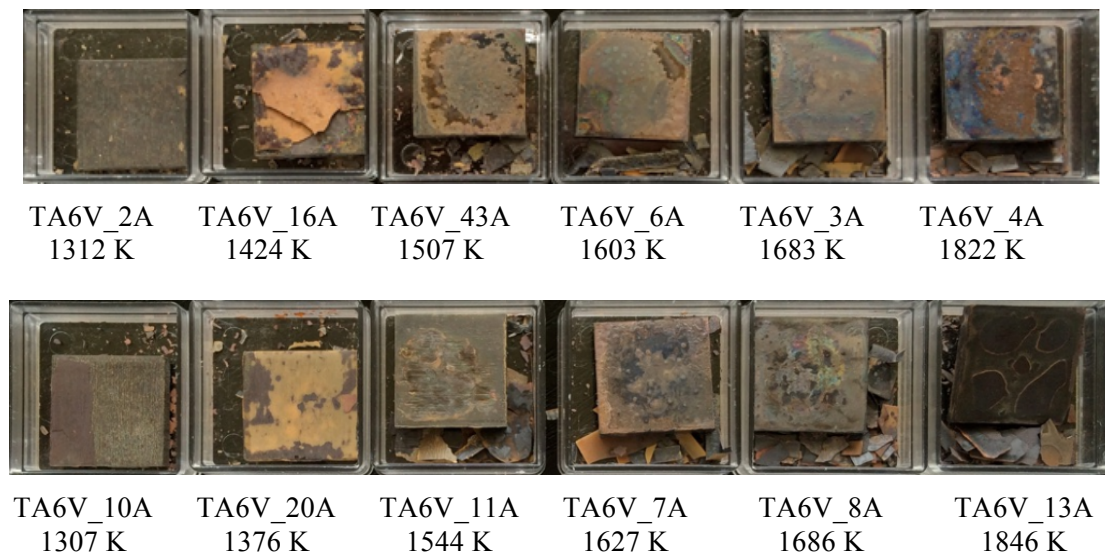
*Figure 4.7 : Evolution de la variation de masse du TA6V en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa (barre d'erreur 10%)*



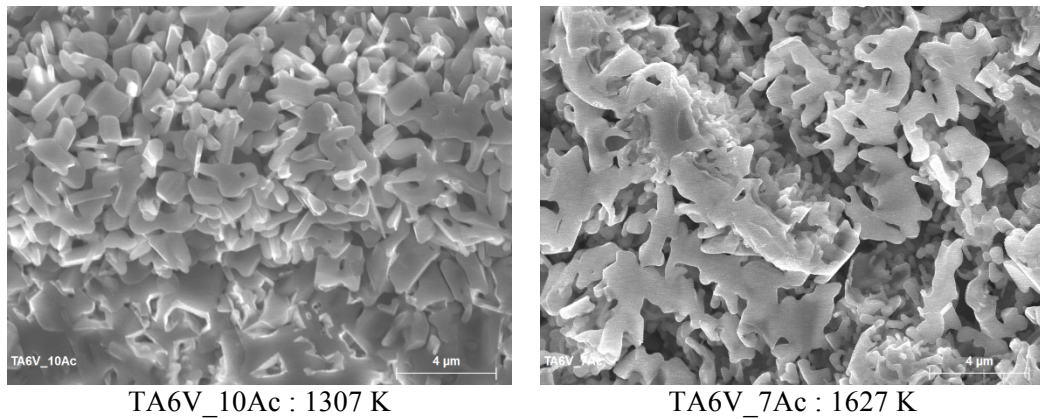
### 4.3.3 Analyse morphologique de la couche d'oxyde

L'influence de la température sur la morphologie de la couche d'oxyde a été analysée au travers d'observation à l'œil nu, mais aussi par microscopie électronique à balayage. Les photographies des échantillons oxydés sous plasma d'air à différentes températures à 300 Pa (1312, 1424, 1507, 1603, 1683 et 1822 K) (en haut) et à 2000 Pa (1307, 1376, 1544, 1627, 1686 et 1846 K) (en bas) sont présentées sur la figure 4.8. Pour les deux pressions, l'adhérence de la couche d'oxyde est remarquée à basse température autour de 1300-1400 K, mais aussi, le décollement progressif des feuillets d'oxyde avec l'augmentation de la température.

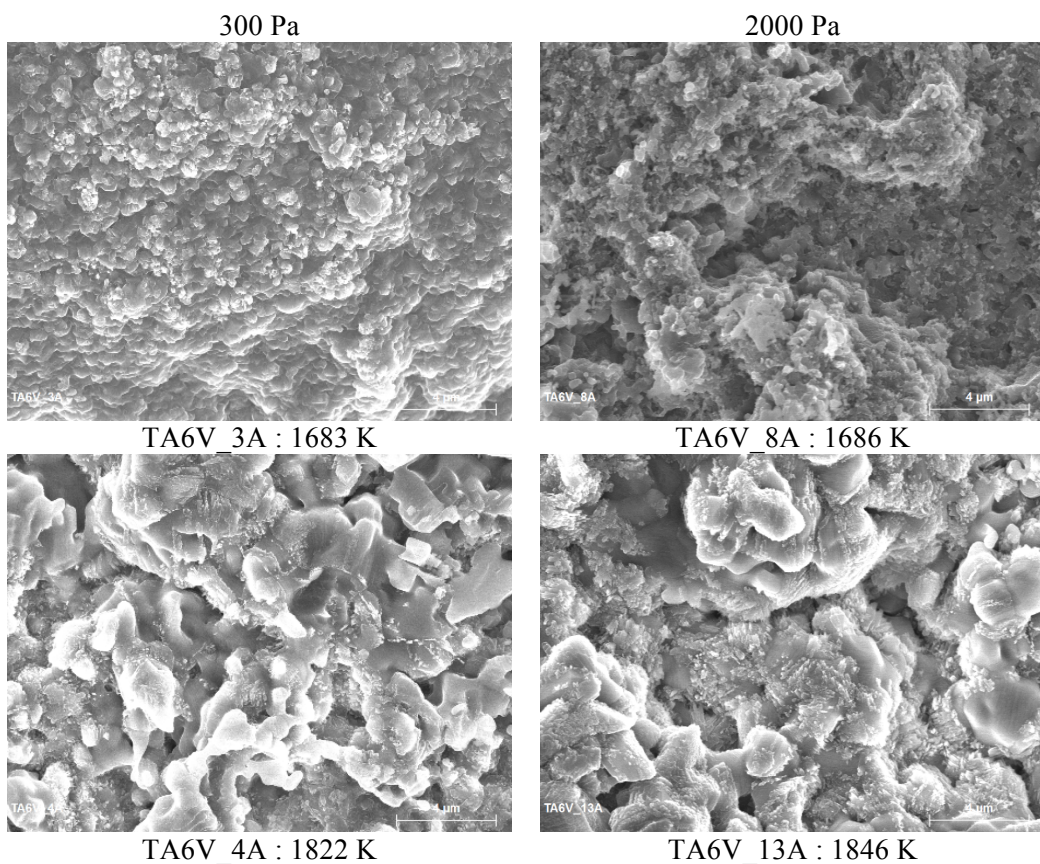
Les micrographies MEB réalisées sur les couches d'oxyde décollées sans le substrat à 1307 et 1627 K à 2000 Pa, mais aussi, sur les couches d'oxyde résiduelles à la surface du substrat, autour de 1680 et 1840 K à 300 et 2000 Pa, sont respectivement présentées sur les figures 4.9 et 4.10. Pour les couches d'oxyde décollées (Fig. 4.9), une structure de grain en filament a été observée, la taille des grains augmentant avec l'augmentation de la température. La porosité visible entre les grains justifie le caractère fragile de cette couche qui s'est décollée. Quant aux couches d'oxyde résiduelles, celles-ci paraissent irrégulières avec des zones de différentes épaisseurs, suite au décollement de la première couche (Fig. 4.10). De plus, l'accroissement des grains d'oxyde est clairement observé à haute température autour de 1840K.



**Figure 4.8 : Photographies des échantillons de TA6V oxydés sous plasma d'air à 300 Pa (en haut) et à 2000 Pa (en bas) pour différentes températures**



**Figure 4.9 :** Micrographies MEB des couches d'oxyde décollées du TA6V à 1307 et 1627 K sous plasma d'air à 2000 Pa (barre d'échelle de 4 µm)



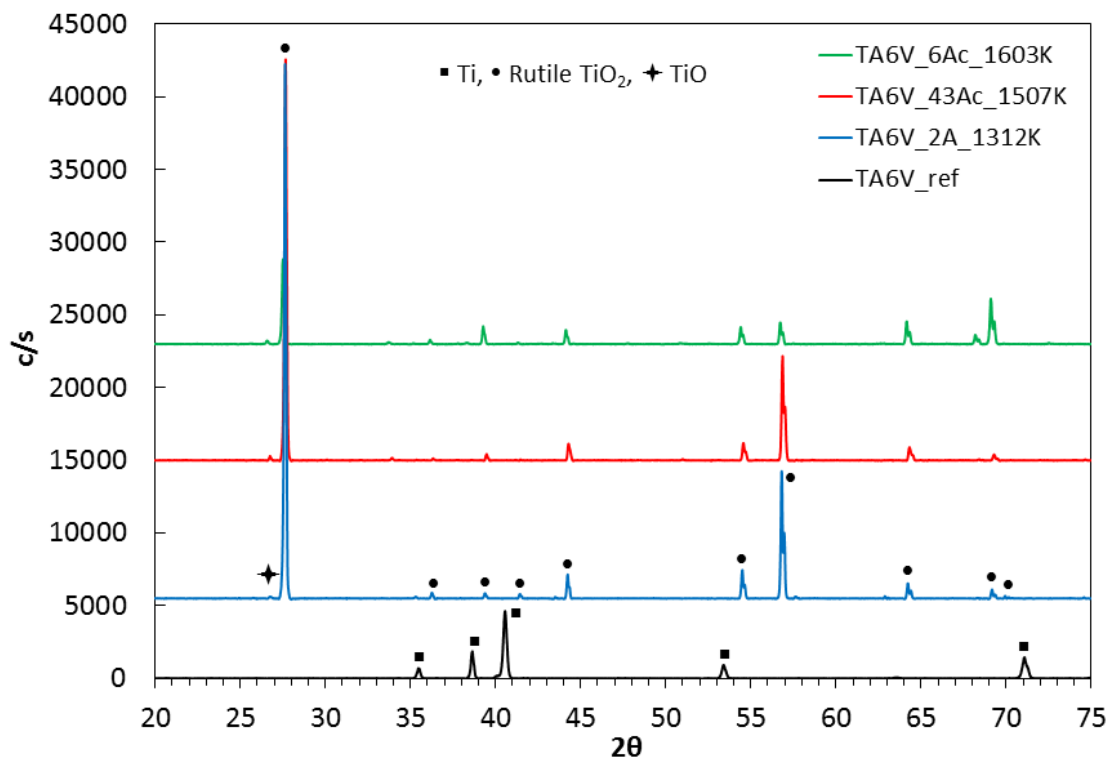
**Figure 4.10 :** Micrographies MEB des couches d'oxyde résiduelles formées à la surface du TA6V sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa autour de 1680 et 1840 K (barre d'échelle 4 µm)

#### 4.3.4 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde

Dans un premier temps, la composition chimique de la couche adhérente au substrat de l'échantillon TA6V\_2A (1312 K) et des couches décollées sans le substrat des échantillons TA6V\_43Ac (1507 K) et TA6VA\_6Ac (1603 K) à 300 Pa, a été analysée dans le but d'étudier la nature des oxydes formés au sein de la première couche (Fig. 4.11). La

prédominance du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile (JCPDS 88-1173) a été remarquée à la surface avec quelques traces de  $\text{TiO}$  (JCPDS 72-0020).

Dans un second temps, les couches d'oxyde résiduelles des échantillons TA6V\_3A (1683 K) et TA6V\_4A (1822 K) oxydés à 300 Pa, ont été analysées par DRX, afin de voir d'éventuelles différences de composition chimique avec la couche initiale (Fig. 4.12). La prédominance du rutile  $\text{TiO}_2$  avec quelques traces de  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (JCPDS 11-0255) a été observée dans les couches résiduelles, sans oublier, la présence du substrat (JCPDS 52-0859) indiquant la faible épaisseur des couches résiduelles. Finalement, le rutile  $\text{TiO}_2$  se trouverait à l'extérieur de la couche, et les oxydes  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  à l'interface métal-couche, et dès lors que le dépôt deviendrait suffisamment épais, c'est la partie constituée de  $\text{TiO}_2$  qui se développerait et qui serait à l'origine du décollement de la couche.



**Figure 4.11 : Diffractogrammes X de la couche d'oxyde adhérente (TA6V\_2A) et des couches d'oxyde décollées sans le substrat (TA6V\_43Ac et 6Ac) formées sous plasma d'air à 300 Pa**

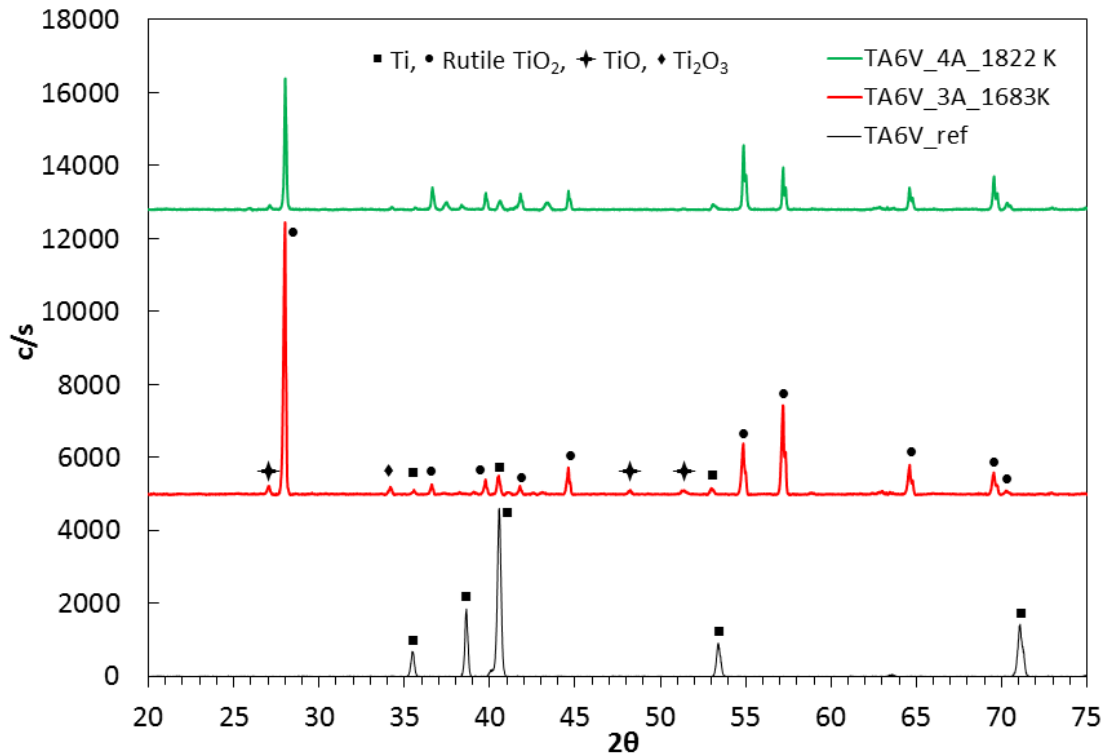


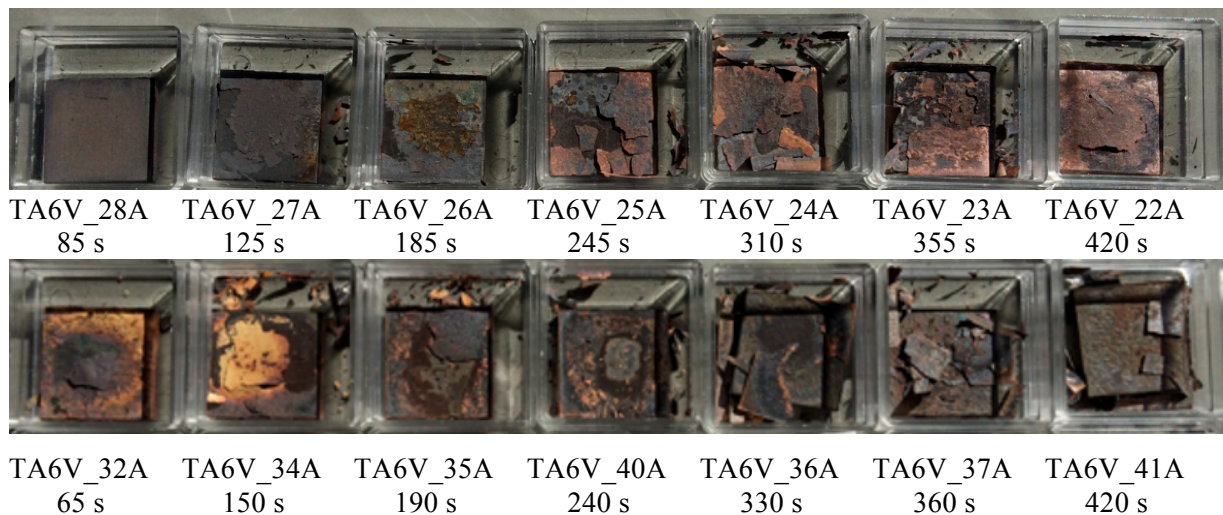
Figure 4.12 : Diffractogrammes X des couches d'oxyde résiduelles (TA6V\_3A et 4A) formées sous plasma d'air à 300 Pa

#### 4.3.5 Oxydation en fonction du temps

L'influence de la durée d'oxydation sur la cinétique, ainsi que sur la microstructure et la composition chimique de la couche d'oxyde a été étudiée. Pour cela, l'oxydation du TA6V a été réalisée sous plasma d'air à 300, 2000 et 5000 Pa, dans l'intervalle de temps 50-470 s autour de 1830-1840 K, soit le niveau de température où le gain de masse est maximal. Comme le gain de masse augmente très rapidement à ce niveau de température, la durée d'oxydation a été définie comme l'intervalle de temps entre l'ouverture de l'obturateur et la fermeture de ce dernier. Précisons que la pression de 5000 Pa a été exceptionnellement étudiée pour l'oxydation du TA6V, en raison du phénomène de décollement des couches, mais aussi, pour étudier l'influence de la pression sur la cinétique d'oxydation. Le tableau 4.4 résume les conditions expérimentales (température, pression, durée) ainsi que la variation de masse des échantillons de TA6V oxydés sous plasma d'air.

Les photographies des surfaces des échantillons de TA6V oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, autour de 1830-1840 K dans l'intervalle de temps 65-470 s sont présentées sur la figure 4.13. Pour les faibles durées inférieures à environ 120 s, les couches d'oxyde sont adhérentes quelle que soit la pression. En revanche, au delà de cette durée, les couches d'oxyde perdent leur adhérence et se décolle progressivement avec l'augmentation de la durée d'oxydation.

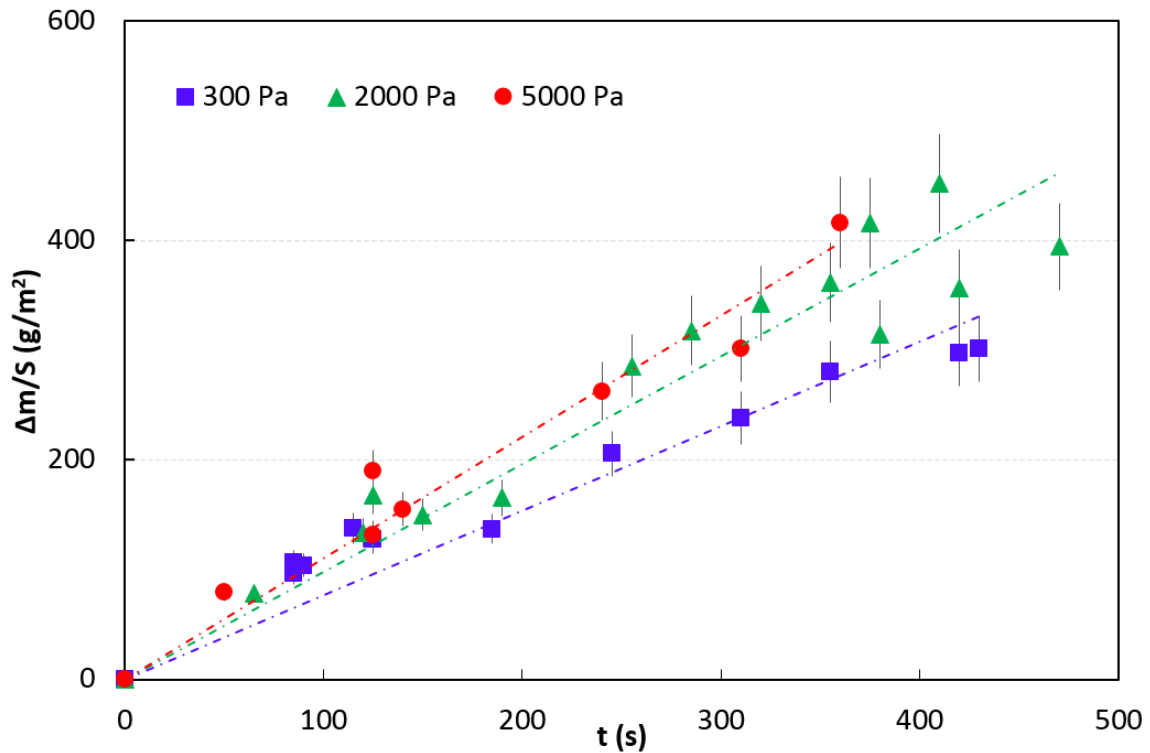




**Figure 4.13 : Photographies des échantillons de TA6V oxydés autour de 1830-1840 K sous plasma d'air à 300 Pa (en haut) et à 2000 Pa (en bas) pour différentes durées d'oxydation**

L'évolution de la variation de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation est représentée sur la figure 4.14. Précisons que les échantillons ont été conservés dans le même état qu'à leur sortie du réacteur, c'est-à-dire qu'ils ont été pesés avec les couches d'oxyde décollées, dans le but d'évaluer la masse d'oxyde créée à la surface de l'alliage pendant l'oxydation. Par conséquent, une importante prise de masse du TA6V a été remarquée avec l'augmentation de la durée d'oxydation, celle-ci étant maximale et égale à  $452.4 \text{ g m}^{-2}$  à 1846 K et 2000 Pa (Tab. 4.4). De plus, comme les couches d'oxyde formées à la surface du TA6V ne sont pas adhérentes et protectrices, la diffusion de l'oxygène atomique au sein de l'alliage est favorisée. Les cinétiques linéaires déterminées autour de 1830-1840 K selon la pression totale d'air sont les suivantes :

- à 300 Pa :  $\Delta m/S = 0.771 \text{ t}$  avec un coefficient de corrélation de 0.91
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S = 0.982 \text{ t}$  avec un coefficient de corrélation de 0.91
- à 5000 Pa :  $\Delta m/S = 1.106 \text{ t}$  avec un coefficient de corrélation de 0.96.



**Figure 4.14 :** Evolution du gain de masse en fonction du temps pour des échantillons de TA6V oxydés sous plasma d'air à 300, 2000 et 5000 Pa autour de 1830-1840 K (barre d'erreur 10%)

Des disparités dans les points expérimentaux ont été remarquées pour l'ensemble des pressions du fait du décollement des couches d'oxyde, dû à la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'alliage TA6V et l'oxyde TiO<sub>2</sub>. Finalement, il peut être remarqué autour de 1830-1840 K, une légère influence de la pression sur le gain de masse de l'alliage, celle-ci étant d'autant plus importante que la pression est élevée, ainsi que de la durée d'oxydation.

Cependant, lorsque le débris spatial composé de TA6V rentrera dans l'atmosphère, sa vitesse sera très élevée (8 km s<sup>-1</sup>) et un écoulement d'air turbulent balayera sa surface. Ainsi, les couches d'oxyde non adhérentes seront évacuées et l'alliage perdra finalement de la masse. Pour ce faire, les échantillons ont été repesés en enlevant les couches décollées, afin d'obtenir des lois de perte de masse représentatives de ce qu'il se produira en phase de rentrée atmosphérique. L'évolution de la perte de masse du TA6V ainsi que celle du Ti en fonction de la durée d'oxydation autour de 1840 K à 300, 2000 et 5000 Pa, est respectivement présentée sur les figures 4.15 et 4.16, les données expérimentales étant reportées dans le tableau 4.4. Précisons que la perte de masse en Ti de chaque échantillon a été calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta m (\text{Ti})}{S} = \frac{\Delta m (\text{TiO}_2)}{S} * \frac{M (\text{Ti})}{M (\text{TiO}_2)} \quad (4.1)$$

où  $\Delta m (\text{Ti})/S$  et  $\Delta m (\text{TiO}_2)/S$  sont respectivement les pertes de masse en Ti et TiO<sub>2</sub> par unité de surface, exprimées en g m<sup>-2</sup> et,  $M (\text{Ti})$  et  $M (\text{TiO}_2)$  sont respectivement les masses molaires de Ti et TiO<sub>2</sub>, exprimées en g mol<sup>-1</sup>.

**Tableau 4.4 : Pour chaque échantillon de TA6V sont indiqués : la masse (g) en gardant l'oxyde décollé puis en l'enlevant, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation de l'ouverture jusqu'à la fermeture de l'obturateur (s), et la variation de masse ( $\text{g m}^{-2}$ ) en gardant l'oxyde décollé (gain), puis en l'enlevant (perte) en calculant la perte de masse en Ti**

Echantillon	masse (g) (oxyde gardé)	masse (g) (oxyde enlevé)	T (K)	P (Pa)	t (s)	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ ) Gain de masse	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ ) Perte de masse	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ ) Perte de masse (Ti)
TA6V_28A	1.8655	1.8648	1795	300	85	96.44	-3.11	-1.87
TA6V_49A	1.8415	1.8392	1827	300	85	106.67	-10.95	-6.57
TA6V_39A	1.8840	1.8823	1787	300	90	104.00	-7.56	-4.53
TA6V_38A	1.8445	1.8420	1843	300	115	137.62	-11.90	-7.14
TA6V_27A	1.8752	1.8596	1830	300	125	127.62	-74.29	-44.57
TA6V_26A	1.8578	1.8261	1843	300	185	136.89	-140.89	-84.53
TA6V_25A	1.9219	1.8733	1841	300	245	205.78	-216.00	-129.60
TA6V_24A	1.9060	1.8503	1809	300	310	238.22	-247.56	-148.53
TA6V_23A	1.8773	1.8055	1827	300	355	280.48	-341.90	-205.14
TA6V_22A	1.9283	1.8520	1827	300	420	297.33	-339.11	-203.47
TA6V_4A	1.9167	1.8227	1822	300	430	301.33	-417.78	-250.67
TA6V_32A	1.8696	1.8588	1793	2000	65	78.67	-48.00	-28.80
TA6V_45A	1.8866	1.8753	1841	2000	120	133.78	-50.22	-30.13
TA6V_46A	1.8992	1.8910	1849	2000	125	168.00	-36.44	-21.87
TA6V_34A	1.8855	1.8600	1843	2000	150	150.22	-109.33	-65.60
TA6V_35A	1.8770	1.8429	1830	2000	190	165.71	-162.38	-97.43
TA6V_31A	1.9042	1.8322	1854	2000	255	285.78	-320.00	-192.00
TA6V_47A	1.9077	1.8310	1849	2000	285	317.78	-340.89	-204.53
TA6V_48A	1.9686	1.8569	1859	2000	375	416.00	-496.44	-297.87
TA6V_44A	1.9387	1.8500	1833	2000	380	314.67	-394.22	-236.53
TA6V_13A	1.9485	1.8291	1846	2000	410	452.44	-530.67	-318.40
TA6V_30A	1.9125	1.8056	1849	2000	420	356.44	-475.11	-285.07
TA6V_33A	1.9563	1.8417	1835	2000	470	394.67	-509.33	-305.60
TA6V_9gf	2.0467	2.0414	1825	5000	50	79.11	-23.56	-39.26
TA6V_8gf	2.0649	2.0611	1857	5000	125	190.22	-16.89	-28.15
TA6V_16gf	2.0796	2.0600	1841	5000	125	131.67	-87.11	-145.19
TA6V_17gf	2.0296	2.0034	1846	5000	140	155.11	-116.44	-194.07
TA6V_12gf	2.0986	2.0290	1841	5000	240	262.67	-309.33	-515.56
TA6V_14gf	2.1015	2.0170	1830	5000	310	301.78	-375.56	-625.93
TA6V_10gf	2.1606	2.0469	1838	5000	360	416.25	-505.33	-842.22

D'après les valeurs de perte de masse illustrées dans le tableau 4.4, celles-ci sont considérables à partir d'environ 120 s, soit la durée à partir de laquelle le décollement des couches d'oxyde a été observé (Fig. 4.13). Les lois de perte de masse et de masse consommée en Ti, en amont et en aval de 120 s, selon la pression totale d'air sont les suivantes :

#### **Perte de masse :**

300 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.091 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.67
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 1.103 t + 77.678$  avec un coefficient de corrélation de 0.96

2000 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.400 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.58
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 1.415 t + 95.436$  avec un coefficient de corrélation de 0.94

5000 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.420 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.43
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 1.834 t + 162.2$  avec un coefficient de corrélation de 0.97.

#### **Masse consommée en Ti :**

300 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.054 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.67
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.662 t + 46.607$  avec un coefficient de corrélation de 0.96

2000 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.240 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.58
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.849 t + 57.261$  avec un coefficient de corrélation de 0.93

5000 Pa :

- Pour  $t < 120$  s :  $\Delta m/S = - 0.252 t$  avec un coefficient de corrélation de 0.43
- Pour  $t \geq 120$  s :  $\Delta m/S = - 1.100 t + 97.318$  avec un coefficient de corrélation de 0.97.

La perte de masse est faible jusqu'à 120 s et devient considérable au delà de cette durée. De plus, celle-ci est d'autant plus significative que la pression est élevée. Toutefois, comme la perte de masse maximale (en considérant la perte en Ti) par rapport à la masse initiale est faible ( $\approx 0.6\%$ ), il ne semble pas opportun de considérer l'oxydation du TA6V dans les codes de rentrée atmosphérique.



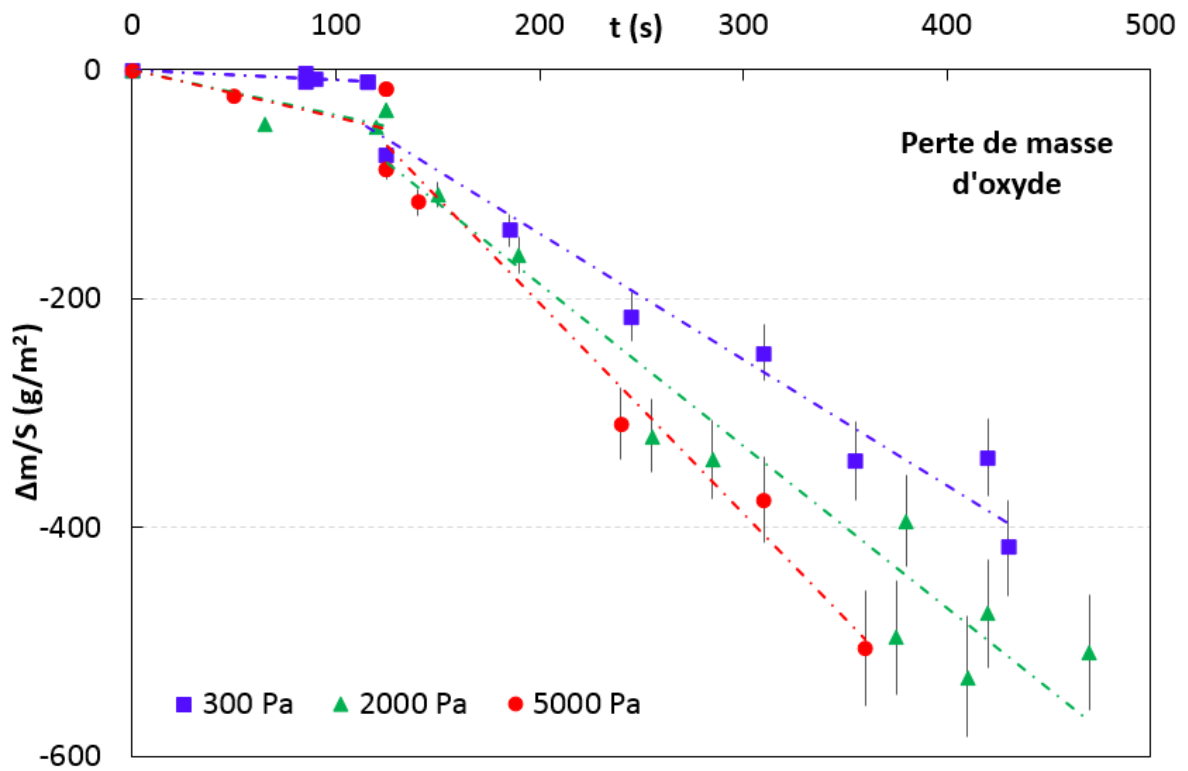


Figure 4.15 : Evolution de la perte de masse en fonction de la durée d'oxydation sous plasma d'air à 300, 2000 et 5000 Pa (barre d'erreur 10%)

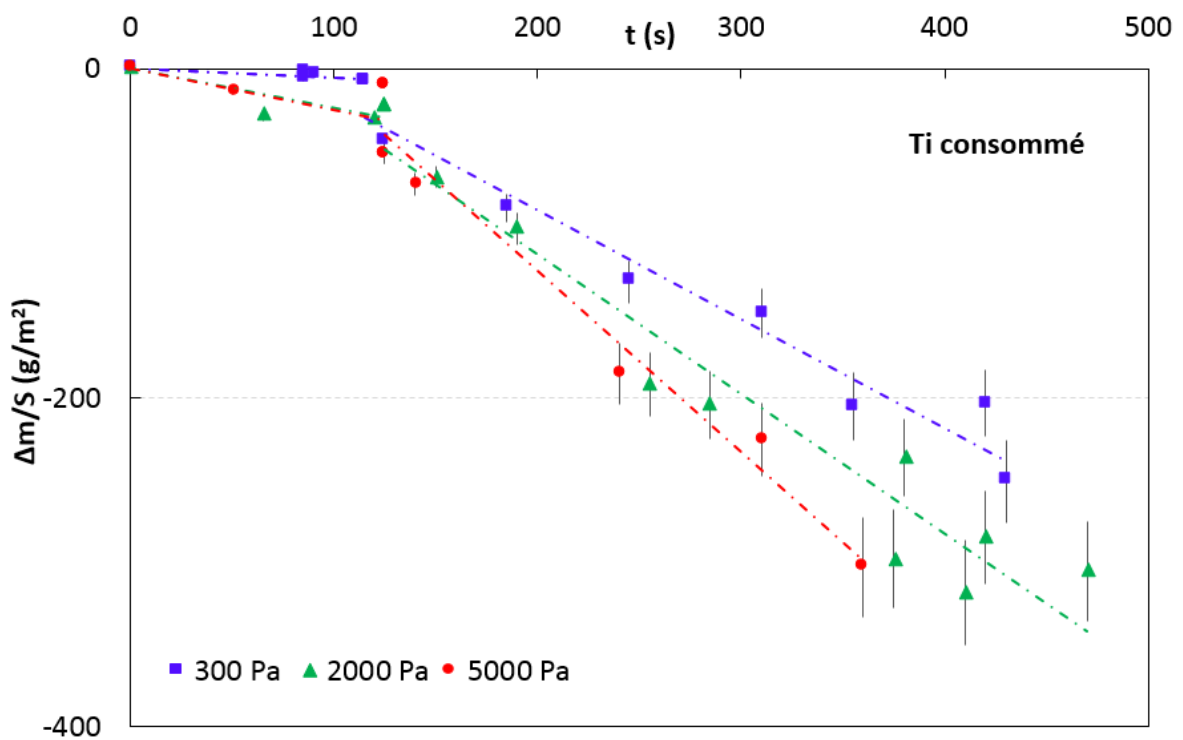
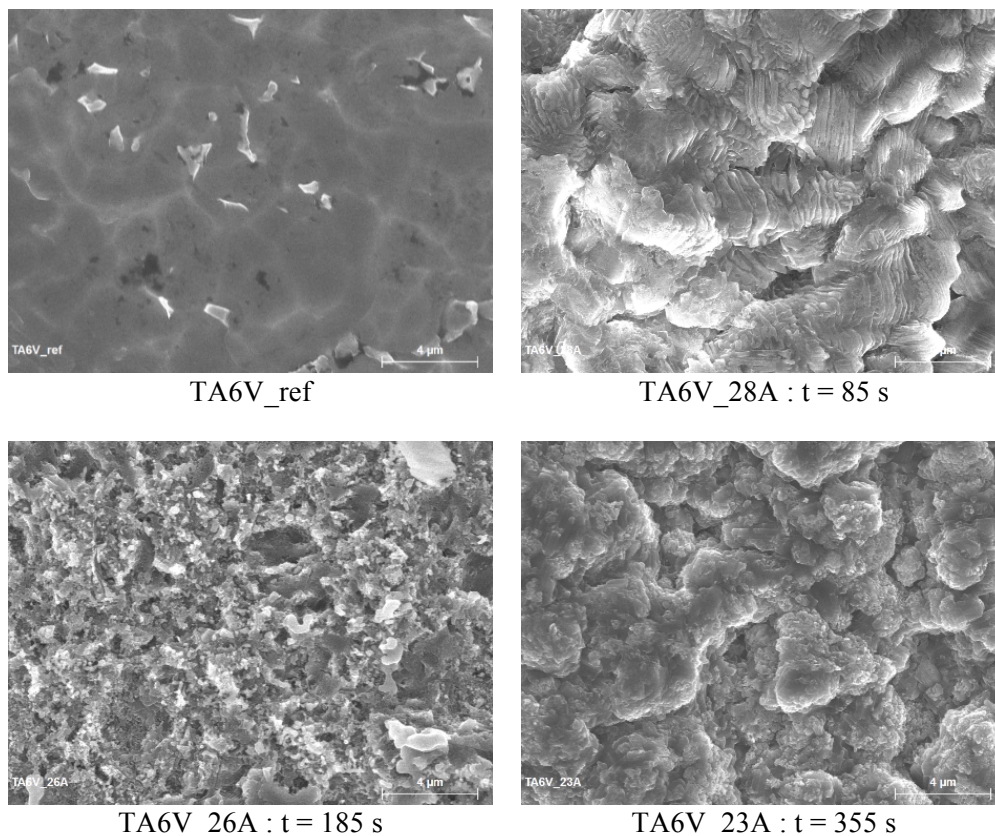


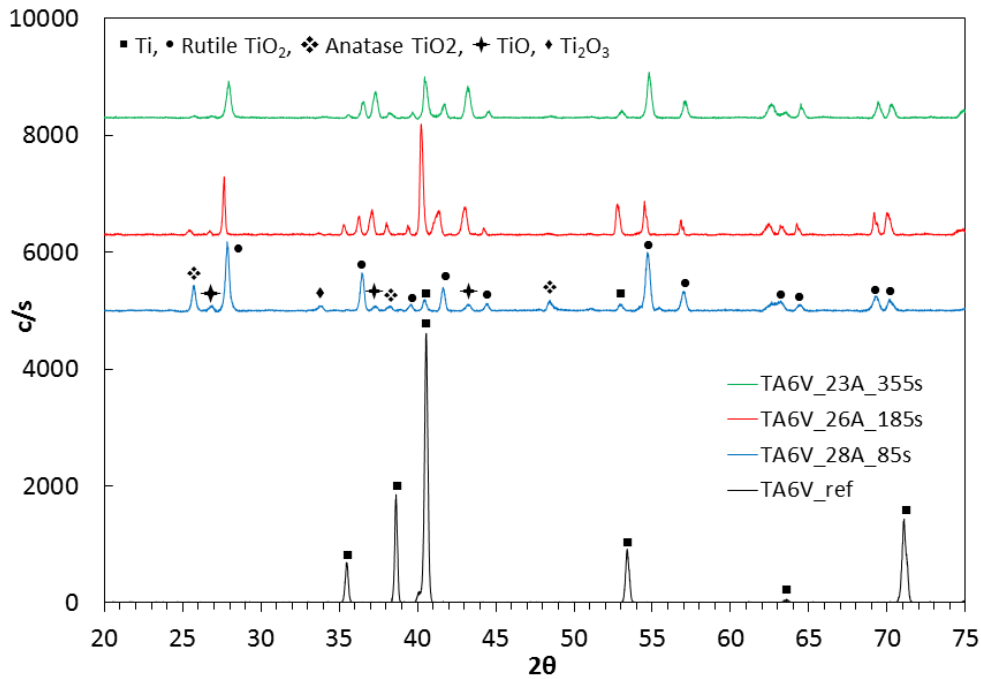
Figure 4.16 : Evolution de la masse consommée en Ti en fonction de la durée d'oxydation sous plasma d'air à 300, 2000 et 5000 Pa (barre d'erreur 10%)

L'influence de la durée d'oxydation sur la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde a été étudiée à 300 et 2000 Pa. Les morphologies des couches étant similaires pour les deux pressions, la figure 4.17 présente les micrographies MEB du TA6V non oxydé (TA6V\_ref), de la couche d'oxyde adhérente au substrat (TA6V\_28A, 85 s) et des couches résiduelles restantes à la surface de l'alliage (TA6V\_26A, 185 s et TA6V\_23A, 355 s), ces échantillons ayant été oxydés sous plasma d'air à 300 Pa autour de 1840 K. Après 85 s, la couche d'oxyde formée est fragile et présente à sa surface des feuillets prêts à se décoller. En effet, après 185 s, la première couche d'oxyde s'est décollée, laissant place à une couche résiduelle d'épaisseur irrégulière. L'accroissement des grains de la couche résiduelle est observé avec l'augmentation de la durée d'oxydation de 185 à 355 s.

Les analyses DRX réalisées sur ces échantillons ont révélé dans le cas de l'échantillon oxydé à la plus courte durée 85 s, la présence du  $TiO_2$  sous forme anatase (JCPDS 75-2551) à  $2\theta = 25^\circ, 38^\circ$  et  $47^\circ$ , en plus des oxydes  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  et du rutile, ce dernier étant l'oxyde prédominant (Fig. 4.18). Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, la disparition progressive de l'anatase et de l'oxyde  $Ti_2O_3$  a été observé, le  $TiO_2$  sous forme rutile restant l'oxyde prédominant. Enfin, une forte contribution du substrat a été remarquée par la présence d'intenses pics à  $2\theta = 40^\circ$  et  $54^\circ$  pour les couches résiduelles (TA6V\_23A et 26 A) de faibles épaisseurs par rapport à celle de la couche adhérente formée au plus court temps (TA6V\_28A).



**Figure 4.17 : Micrographies MEB du TA6V non oxydé (TA6V\_ref), de la couche d'oxyde adhérente (TA6V\_28A) après 85 s, et résiduelle (TA6V\_26 A et 23 A) après 185 et 355 s, sous plasma d'air à 300 Pa (barre d'échelle 4 µm)**



*Figure 4.18 : Diffractogrammes X des échantillons de TA6V oxydés autour de 1830-1840 K sous plasma d'air à 300 Pa pendant 85, 185 et 355 s*

#### 4.4 Emissivité du TA6V

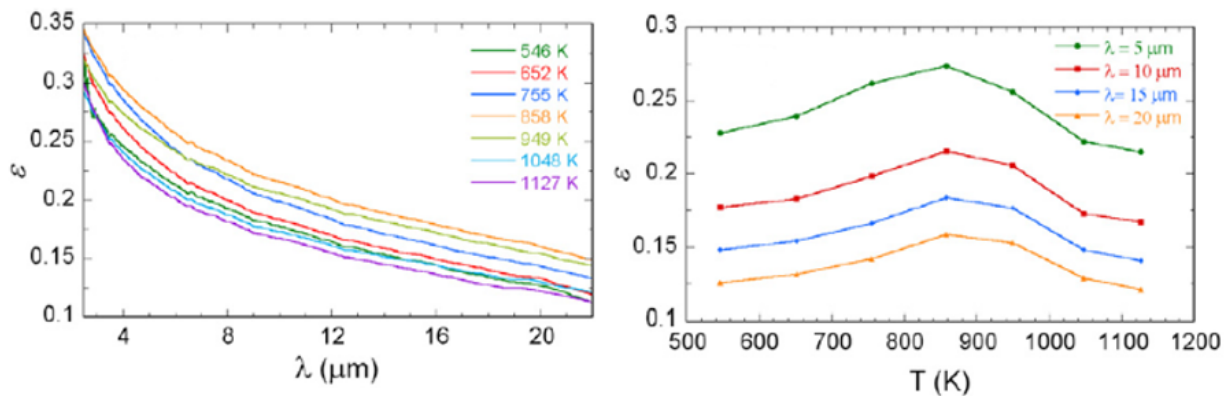
L'étude bibliographique de l'émissivité de l'alliage TA6V sera abordée dans une première partie, puis dans une seconde partie, les résultats expérimentaux obtenus sur la mesure d'émissivité de l'alliage non oxydé mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à différentes températures seront présentés afin d'observer d'éventuelles différences entre les deux atmosphères oxydantes.

##### 4.4.1 Etude bibliographique sur l'émissivité du TA6V

La littérature propose plusieurs études sur la mesure d'émissivité du TA6V non oxydé sous vide [CEZ 1977, BOI 2006, KOS 2008, GON 2012 et MIL 2012] mais aussi oxydé à l'air [WAN 2011 et ZHU 2016] et à l'argon [LI 2016] sous pression atmosphérique. Les travaux réalisés sur la mesure d'émissivité spectrale et totale du TA6V non oxydé seront tout d'abord présentés, puis ceux réalisés sur l'alliage oxydé à différentes atmosphères sous pression atmosphérique.

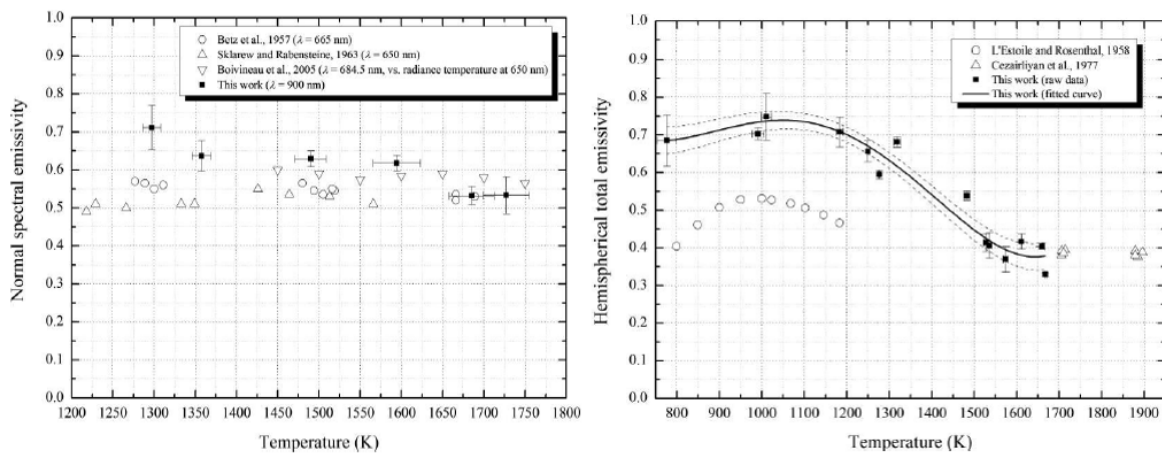
Gonzales-Fernandez et al. ont mesuré l'émissivité spectrale (2.5-22  $\mu\text{m}$ ) normale du TA6V vierge entre 500 et 1150 K [GON 2012]. Une fois que les échantillons ont atteint la température souhaitée, une atmosphère réductrice ( $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ ) est introduite dans la chambre sous vide afin d'éviter toute réaction d'oxydation. Une diminution de l'émissivité spectrale normale en fonction de la longueur d'onde a été observée, celle-ci variant de 0.30 (à 2.5  $\mu\text{m}$ ) à 0.10-0.15 (à 22  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 4.19 à gauche). De plus, ils ont remarqué qu'à 5, 10, 15 et 20  $\mu\text{m}$ , l'émissivité spectrale normale augmentait de 550 à 850 K, puis diminuait au delà de 850 K, en

raison d'un processus de relaxation de contraintes se produisant à la surface de l'alliage (Fig. 4.19 à droite).



**Figure 4.19 : Emissivité spectrale normale du TA6V en fonction de la longueur d'onde (à gauche) et de la température (à droite)[d'après GON 2012]**

Milosevic et Aleksic ont mesuré l'émissivité spectrale (0.9  $\mu\text{m}$ ) normale du TA6V vierge dans la gamme de température 1300-1730 K, ainsi que l'émissivité totale hémisphérique entre 780 et 1670 K [MIL 2012]. D'une part, une diminution de l'émissivité spectrale normale avec l'augmentation de la température a été observée, celle-ci variant de 0.70 à 0.55 entre 1300 et 1730 K (Fig. 4.20 à gauche). Concernant l'évolution de l'émissivité totale hémisphérique, il a été remarqué une augmentation de 0.70 à 0.75 dans le domaine 780-1100 K, puis une diminution jusqu'à 0.40 autour de 1670 K (Fig. 4.20 à droite).



**Figure 4.20 : Emissivité spectrale normale (à gauche) et totale hémisphérique (à droite) en fonction de la température pour un échantillon de TA6V vierge [d'après MIL 2012]**

Boivineau et al. ont mesuré l'émissivité spectrale (0.685  $\mu\text{m}$ ) normale du TA6V au niveau de la fusion, et ont obtenu une valeur d'émissivité de 0.40 autour de 1928 K [BOI 2006]. L'émissivité spectrale (0.650  $\mu\text{m}$ ) du titane à la transition de phase solide-liquide à environ 1944 K a été mesurée autour de  $0.44 \pm 0.02$  par Kostanovski et al. [KOS 2008].

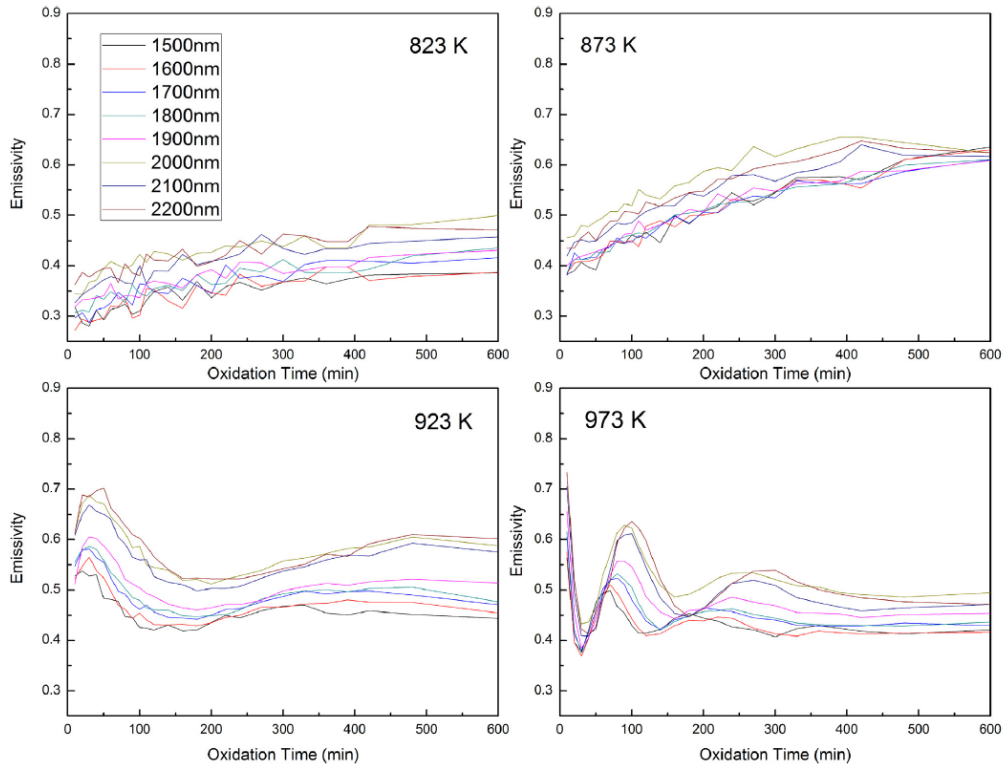
Cezairliyan et al., ont mesuré l'émissivité spectrale (0.653  $\mu\text{m}$ ) au point de fusion du TA6V sous un environnement d'argon à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, et ont obtenu une valeur d'émissivité autour de 0.40 [CEZ 1977]. De plus,

l'émissivité totale hémisphérique obtenue dans le domaine de température 1700-1900 K est de 0.39.

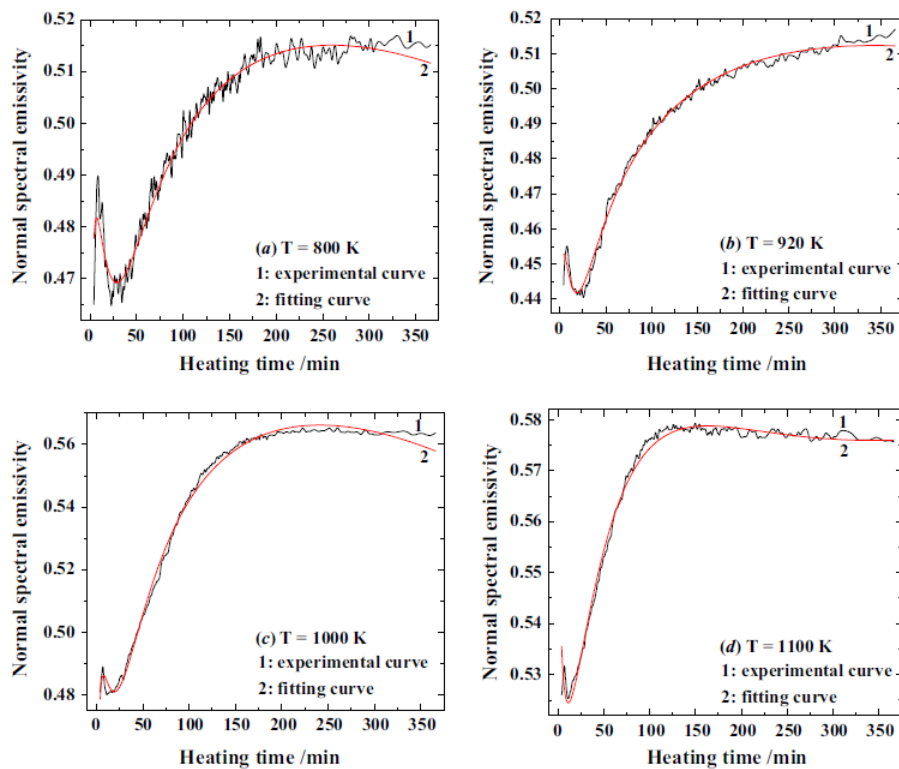
La mesure de l'émissivité spectrale sur des échantillons de TA6V oxydés sous atmosphère standard a montré un comportement différent de l'émissivité suivant la température et la durée d'oxydation.

Li et al. ont mesuré l'émissivité spectrale (1.5-2.2  $\mu\text{m}$ ) normale d'échantillons de TA6V oxydés sous argon à pression atmosphérique dans la gamme de température 823-973 K [LI 2016]. La mesure de l'émissivité spectrale normale a été réalisée par le biais d'une méthode directe, et il est apparu des différences d'émissivité dans la gamme de température étudiée (Fig. 4.21). Pour les plus faibles températures (823 et 873 K), une augmentation de l'émissivité spectrale a été observée avec la durée d'oxydation, tandis qu'aux plus hautes (923 et 973 K), une importante oscillation de l'émissivité a été remarquée, l'amplitude s'atténuant avec la durée d'oxydation. De plus, une stabilisation de l'émissivité à chaque niveau de température a été remarquée à partir d'environ 400 s : 0.35-0.45 à 823 K, 0.60 à 873 K, 0.45-0.60 à 923 K, et 0.40-0.50 à 973 K. Afin de comprendre les raisons du changement d'émissivité au cours du temps, Li et al. ont analysé la composition chimique et la morphologie de la couche d'oxyde, ainsi que l'effet d'interférence lié à la croissance de la couche, à chaque niveau de température. Les analyses DRX ont révélé la présence du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase et des oxydes hybrides  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  pour une température inférieure à 923 K. La forme rutille du  $\text{TiO}_2$  a été détectée à plus haute température, sa teneur devenant de plus en plus significative avec l'augmentation de la durée d'oxydation. La croissance du rutille ayant une véritable influence sur l'émissivité spectrale, n'explique cependant pas le comportement oscillatoire de l'émissivité. Les analyses de rugosité ont montré qu'à 973 K, l'émissivité augmentait fortement au cours des 30 premières minutes pour diminuer avec la durée d'oxydation. En effet, lorsque l'échantillon est oxydé à haute température pendant une longue durée d'oxydation, les particules d'oxyde se rassemblent et entraînent une diminution de la rugosité de surface ( $R_q = 0.459 \mu\text{m}$  à 923 K et  $R_q = 0.295 \mu\text{m}$  à 973 K après 10 h d'oxydation), justifiant l'atténuation de l'amplitude sur l'émissivité à 923 et 973 K, mais n'expliquant toujours pas la forte oscillation de l'émissivité. Finalement, il a été noté que l'effet d'interférence lié à la croissance de la couche d'oxyde était la première raison de la forte oscillation d'émissivité à haute température.

Zhu et al. ont également étudié l'émissivité spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) normale d'échantillons de TA6V oxydés sous air standard entre 800 et 1100 K, et ont observé le même comportement oscillatoire à chaque niveau de température [ZHU 2011]. Plus précisément, un fort pic et une vallée profonde de l'émissivité spectrale normale ont été observés après 20 min de chauffage. L'émissivité spectrale normale augmente ensuite pour se stabiliser à partir d'une durée d'oxydation qui dépend du niveau de température. De plus, il peut être observé une stabilisation plus rapide de l'émissivité spectrale normale aux plus hautes températures à 1000 et 1100 K, qu'aux plus basses à 800 et 900 K (Fig. 4.22).



**Figure 4.21 : Emissivité spectrale normale en fonction de la durée d'oxydation pour des échantillons de TA6V oxydés à 823, 873, 923 et 973 K [d'après LI 2016]**

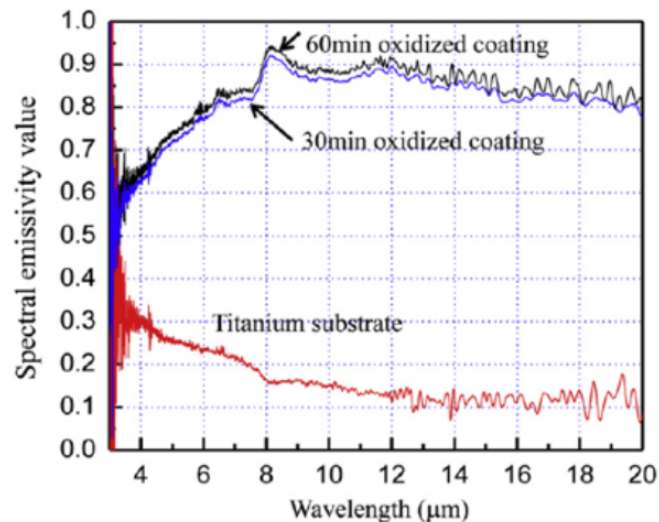


**Figure 4.22 : Emissivité spectrale normale en fonction de la durée d'oxydation pour des échantillons de TA6V oxydés à 800, 920, 1000 et 1100 K [d'après ZHU 2011]**



Des différences d'émissivité spectrales ( $1.5 \mu\text{m}$ ) normales ont été relevées autour de 920 et 1000 K entre les deux études précédentes [LI 2016, ZHU 2011]. En effet, Li et al. ont obtenu des valeurs d'émissivité égales à 0.45 et 0.42 autour de 920 et 1000 K, et Zhu et al., des valeurs plus élevées aux deux niveaux de température, égales à 0.51 et 0.56. La différence de valeur d'émissivité spectrale normale entre les deux études pourrait s'expliquer par la différence de rugosité de surface entre les deux échantillons de chaque étude.

Wang et al. se sont intéressés à l'émissivité spectrale ( $3\text{-}20 \mu\text{m}$ ) d'échantillons d'alliage de titane Ti6Al2Zr1Mo1V, ces derniers ayant subi une oxydation par microarc à 973 K, afin d'obtenir un revêtement en surface, composé de  $\text{TiO}_2$  [WAN 2011]. Les épaisseurs des couches d'oxyde de 20 et 40  $\mu\text{m}$  ont été respectivement obtenues après 30 et 60 min d'oxydation. De plus, la même composition chimique a été analysée pour la couche d'oxyde formée après 30 et 60 min, celle-ci étant principalement composée de  $\text{TiO}_2$  sous ses deux formes, anatase et rutile, le rutile étant la phase prédominante. Il est apparu que l'émissivité spectrale ( $8\text{-}14 \mu\text{m}$ ) de la couche d'oxyde (0.90-0.80) était 6 à 8 fois plus élevée que celle de l'alliage non revêtu (0.15-0.10) (Fig. 4.23).



**Figure 4.23 : Evolution de l'émissivité spectrale ( $3\text{-}20 \mu\text{m}$ ) en fonction de la longueur d'onde pour l'alliage de titane vierge (rouge) et oxydé à 973 K pendant 30 et 60 min (à gauche), mais aussi pour l'alliage de titane vierge pendant 30 s à 973 K [d'après WAN 2011]**

#### 4.4.2 Emissivité du TA6V vierge

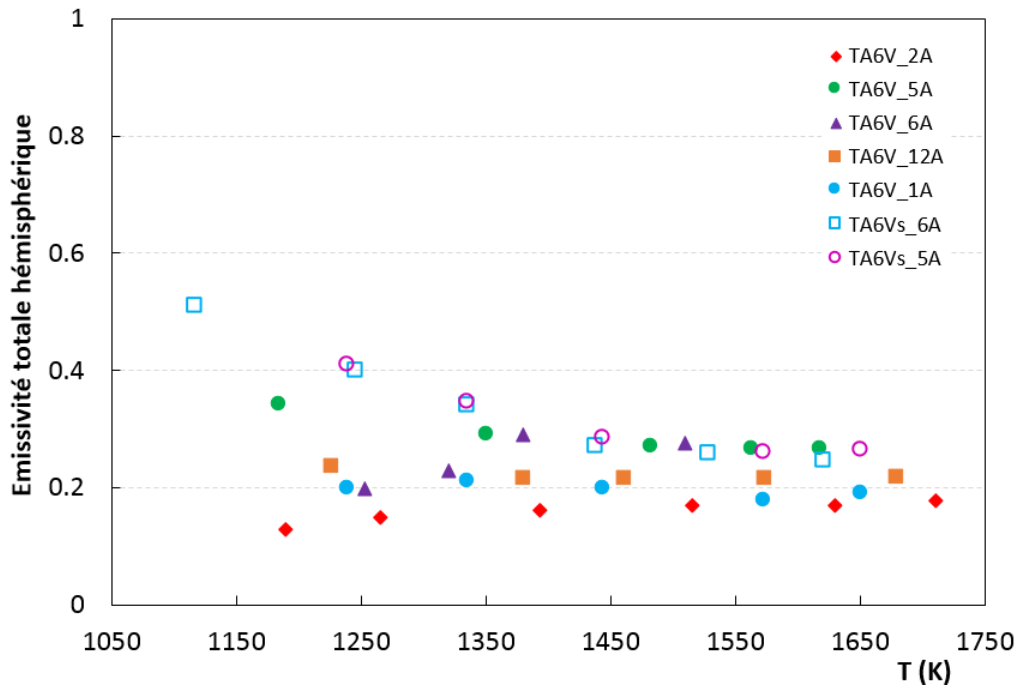
Afin de connaître les propriétés thermo-radiatives du TA6V, l'émissivité totale directionnelle a été mesurée sur plusieurs échantillons à haute température sous vide secondaire entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa. De plus, comme l'émissivité est fonction de la longueur d'onde, de la direction du rayonnement mais aussi de l'état de surface des matériaux, celle-ci a été mesurée dans le cas du TA6V, sur des surfaces lisses et sablées. Les valeurs expérimentales de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V non oxydés, traités sous vide à différentes températures entre 1110 et 1710 K sont reportées dans le tableau 4.5.

L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température des échantillons lisses (TA6V\_2A, 5A, 6A, 1A et 12A) et sablés (TA6Vs\_5A et 6 A) est représentée sur la figure 4.24. Dans le cas des échantillons sablés, l'émissivité totale hémisphérique diminue quand la température augmente entre 1100 et 1450 K, puis se stabilise aux plus hautes températures autour de 0.20-0.25. En revanche, dans le cas des échantillons lisses, l'émissivité totale hémisphérique est quasiment constante autour de 0.20 quel que soit le niveau de température. Ainsi, la surface initiale n'influence que très peu les résultats d'émissivité sous vide à très haute température.

**Tableau 4.5 : Emissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V vierges, traités sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa dans le domaine de température 1110-1710 K**

TA6V_2A		TA6V_5A		TA6V_6A	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1190	0.13	1184	0.34	1253	0.20
1265	0.15	1351	0.29	1321	0.23
1393	0.16	1483	0.27	1379	0.29
1516	0.17	1564	0.27	1510	0.28
1630	0.17	1618	0.27		
1711	0.18				
TA6V_1A		TA6V_12A		TA6Vs_6A	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1240	0.20	1227	0.24	1117	0.51
1336	0.21	1381	0.22	1246	0.40
1444	0.20	1462	0.22	1336	0.34
1573	0.18	1575	0.21	1438	0.27
1651	0.19	1681	0.22	1529	0.26
				1621	0.25
TA6Vs_5A					
T	$\epsilon^\Omega$				
1240	0.41				
1336	0.35				
1444	0.28				
1573	0.26				
1651	0.26				





**Figure 4.24 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température pour des échantillons de TA6V lisses (1A, 2A, 5A, 6A et 12A) et sablés (s6A et s5A) traités sous vide**

Des analyses MEB et de profilométrie 3D ont été réalisées avant la mesure d'émissivité sur les échantillons vierges lisse (TA6V\_ref) et sablé (TA6Vs\_ref), mais aussi, après la mesure d'émissivité entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, sur l'échantillon lisse TA6V\_2A et sablé TA6Vs\_5A, traités respectivement jusqu'à 1711 et 1651 K. Pour les deux états de surface, il a été remarqué après la mesure d'émissivité, le grossissement des grains caractéristique du traitement à haute température et qui a pour conséquence, le lissage de la surface comme il peut être vu sur les figures 4.25, 4.26 et 4.27.



**Figure 4.25 : Photos de l'échantillon sablé vierge TA6Vs\_ref (à gauche) et de l'échantillon sablé TA6Vs\_5A après la mesure de l'émissivité sous vide jusqu'à 1651 K (à droite)**

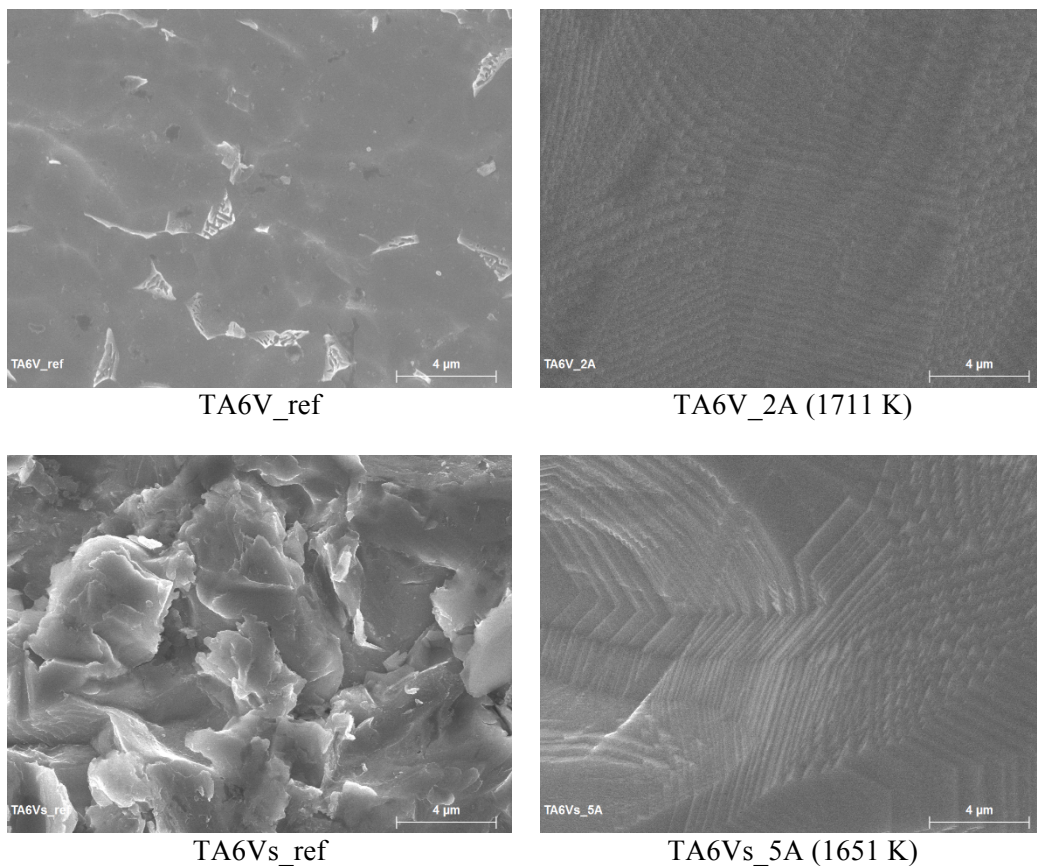
Les micrographies MEB, les valeurs de rugosité quadratique moyenne surfacique Sq, ainsi que les profils 3D de rugosité, avant et après la mesure d'émissivité, sont respectivement présentés sur la figure 4.26, le tableau 4.6 et la figure 4.27.

Pour l'échantillon sablé (TA6Vs\_5A), le lissage de la surface est observé après la mesure d'émissivité sous vide à 1651 K (Fig. 4.25). De plus, les diminutions de la rugosité quadratique moyenne surfacique Sq passant de 1.26 à 1.05  $\mu\text{m}$  (Tab. 4.6) et de la hauteur des pics de rugosité (Fig. 4.27) par rapport à la référence, montrent le lissage de la surface après la mesure d'émissivité, justifiant la baisse de l'émissivité totale hémisphérique des échantillons sablés à haute température (Fig. 4.24).

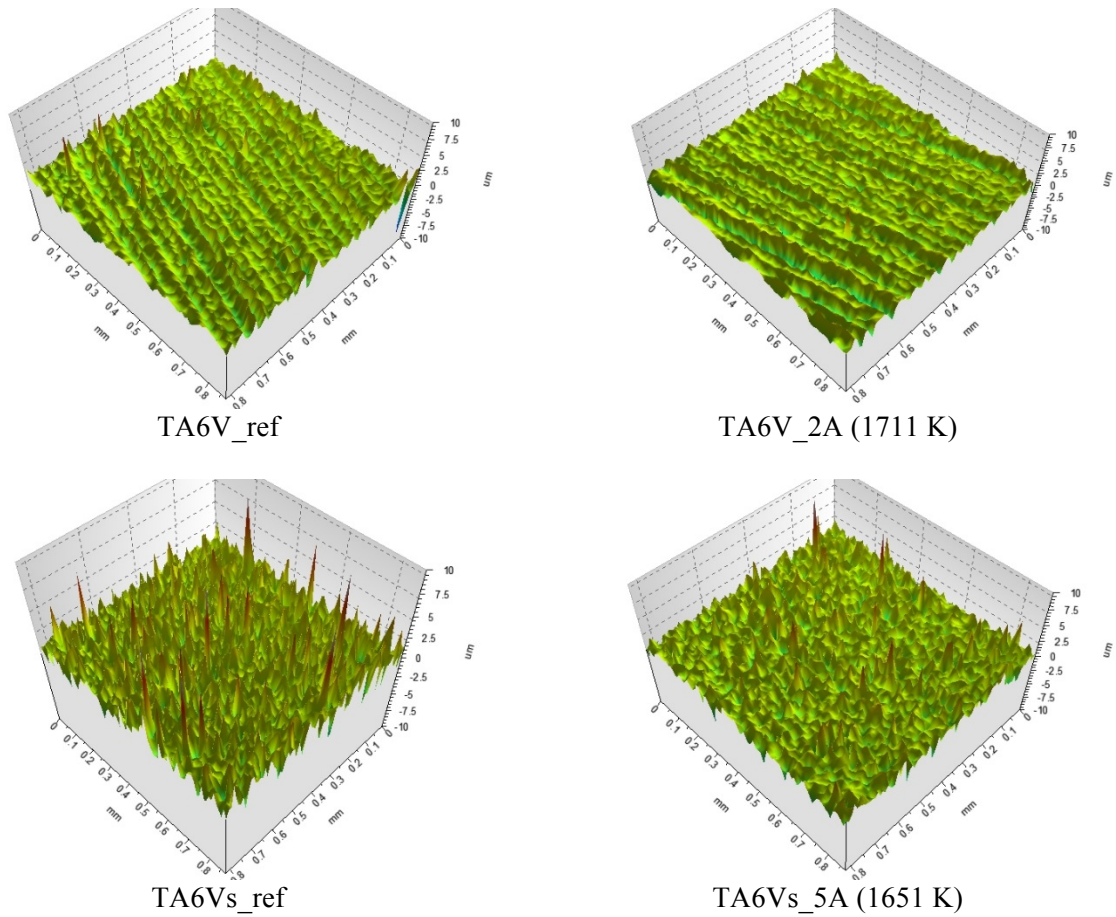
Pour l'échantillon lisse (TA6V\_2A), une morphologie de surface similaire a été observée après la mesure d'émissivité sous vide à 1711 K (Fig. 4.26) par comparaison à la surface de référence, la rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$  restant voisine avec des valeurs de 0.70 et 0.76  $\mu\text{m}$ , respectivement avant et après la mesure d'émissivité (Tab. 4.6). De plus, le même profil 3D de rugosité a été obtenu avant et après la mesure d'émissivité (Fig. 4.27), montrant le faible changement de rugosité de surface au cours de la mesure d'émissivité et justifiant l'invariance de l'émissivité totale hémisphérique des échantillons lisses avec l'augmentation de la température (Fig. 4.24).

**Tableau 4.6 : Rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$  des échantillons de TA6V lisse et sablé avant (ref) et après la mesure d'émissivité (TA6V\_2A et TA6Vs\_5A) sous vide. La température mentionnée est la température maximale atteinte durant la mesure de l'émissivité**

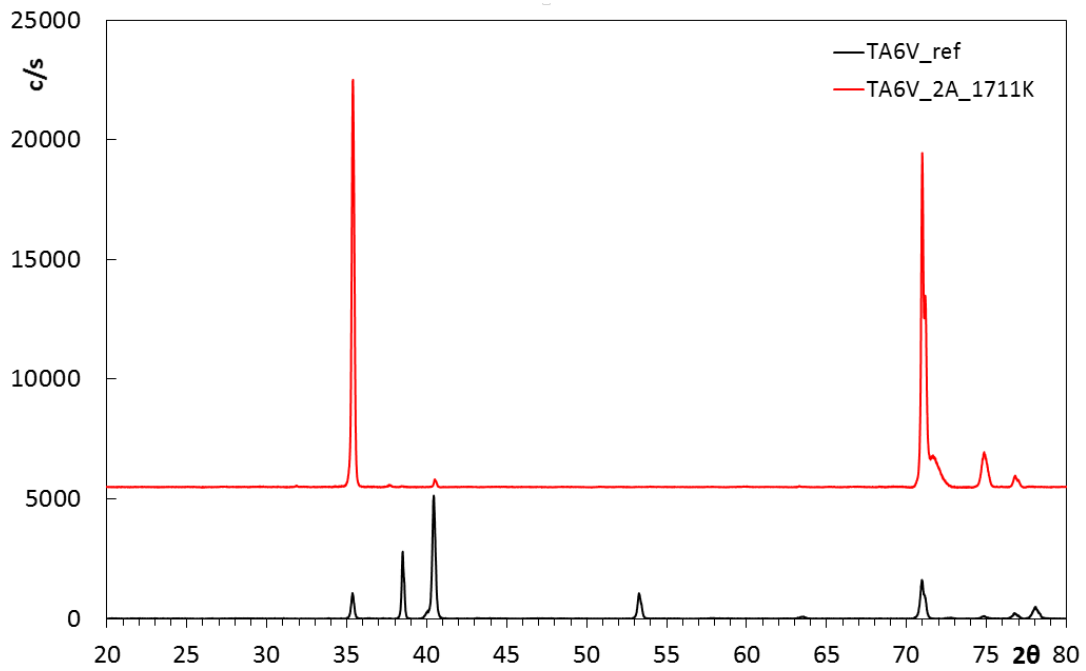
Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	$S_q$ ( $\mu\text{m}$ )
TA6V_ref			$0.70 \pm 0.02$
TA6V_2A	$1.5 \cdot 10^{-3}$	1711	$0.76 \pm 0.01$
TA6Vs_ref			$1.26 \pm 0.03$
TA6Vs_5A	$9 \cdot 10^{-4}$	1651	$1.05 \pm 0.02$



**Figure 4.26 : Micrographies MEB des échantillons de TA6V lisse et sablé avant (ref) et après mesure la d'émissivité (TA6V\_2A et TA6Vs\_5A) sous vide à haute température (barre d'échelle 4  $\mu\text{m}$ )**



**Figure 4.27 : Profils 3D de rugosité de surface des échantillons de TA6V lisse et sablé avant (ref) et après la mesure d'émissivité (TA6V\_2A et TA6Vs\_5A) sous vide à haute température**



**Figure 4.28 : Diffractogrammes X des échantillons TA6V avant (ref) et après la mesure d'émissivité (TA6V\_12A) sous vide à haute température**

La recristallisation de l'échantillon lisse TA6V\_2A après la mesure d'émissivité sous vide à haute température a été observée par rapport à la référence sur les diffractogrammes X de la figure 4.28, par l'augmentation des pics à  $2\theta = 35^\circ$  (200) et  $2\theta = 71^\circ$  (203), mais aussi par la diminution de ceux à  $2\theta = 38^\circ$  (002) et  $2\theta = 40^\circ$  (201). Enfin, il est intéressant de remarquer en regardant l'échelle des intensités en coup/s, une meilleure cristallisation de l'échantillon traité sous vide à 1711 K par rapport à la référence.

#### 4.4.3 Emissivité du TA6V pré-oxydé sous plasma d'air

La mesure de l'émissivité totale normale a été réalisée sur des échantillons de TA6V lisses pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa jusqu'à leur température maximale atteinte dans le dispositif MESOX : TA6V\_1R (1575 K, 300 Pa); TA6V\_3R (1700 K, 300 Pa); TA6V\_5R (1850 K, 300 Pa); TA6V\_2R (1580 K, 2000 Pa); TA6V\_4R (1734 K, 2000 Pa) et TA6V\_6R (1850 K, 2000 Pa). Les données expérimentales de l'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons de TA6V pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1090-1540 K sont reportées dans le tableau 4.7.

**Tableau 4.7 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons de TA6V pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1090-1540 K**

TA6V_1R (300 Pa)		TA6V_3R (300 Pa)		TA6V_5R (300 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1117	0.63	1088	0.57	1260	0.72
1190	0.61	1193	0.66	1382	0.69
1421	0.69	1337	0.66	1477	0.74
1510	0.77	1453	0.74		
		1524	0.65		
TA6V_2R (2000 Pa)		TA6V_4R (2000 Pa)		TA6V_6R (2000 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1212	0.74	1203	0.60	1254	0.61
1273	0.78	1266	0.57	1245	0.61
1405	0.88	1464	0.73	1442	0.77
1483	0.75	1541	0.78	1514	0.87

L'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'échantillon non oxydé (TA6V\_12A) traité sous vide, ainsi que celle des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa est reportée sur la figure 4.29. En raison du décollement des couches, les mesures d'émissivité n'ont pas été réalisées au delà de 1550 K. Une disparité marquée des données d'émissivité a été observée pour l'ensemble des pressions et températures étudiées, due au décollement des couches d'oxyde. Cependant, il peut être remarqué une stabilisation de l'émissivité totale normale autour de 0.75 dès 1300 K. D'autre part, à 300 Pa, l'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température peut être représentée par l'équation suivante :

$$-\epsilon^0 = 0.0003 T + 0.31 \text{ avec un coefficient de corrélation de } 0.56.$$

Finalement, une augmentation de l'émissivité totale normale d'un facteur 3-3.75 a été notée pour les échantillons de TA6V pré-oxydés sous plasma d'air par rapport au TA6V non oxydé.

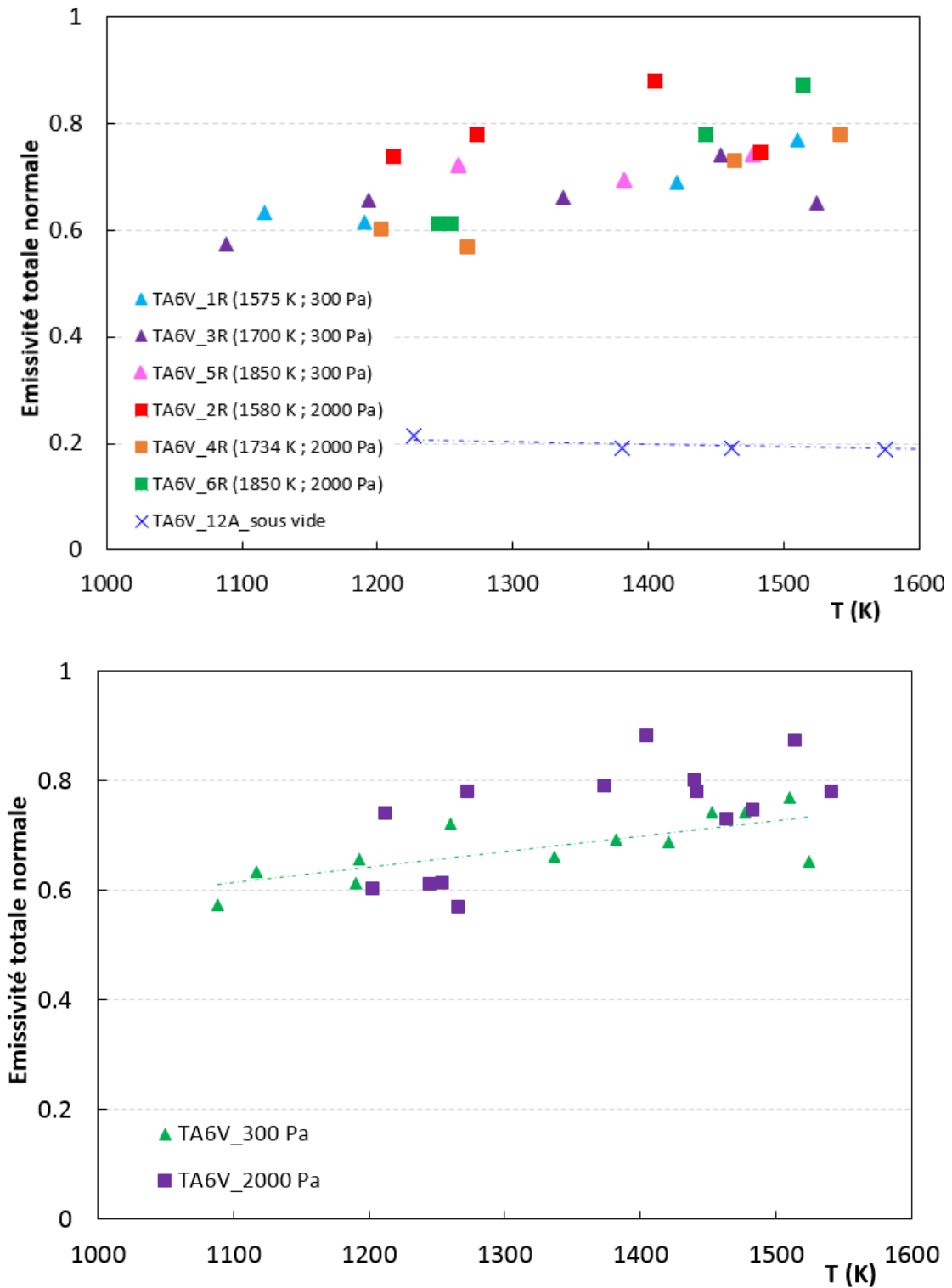
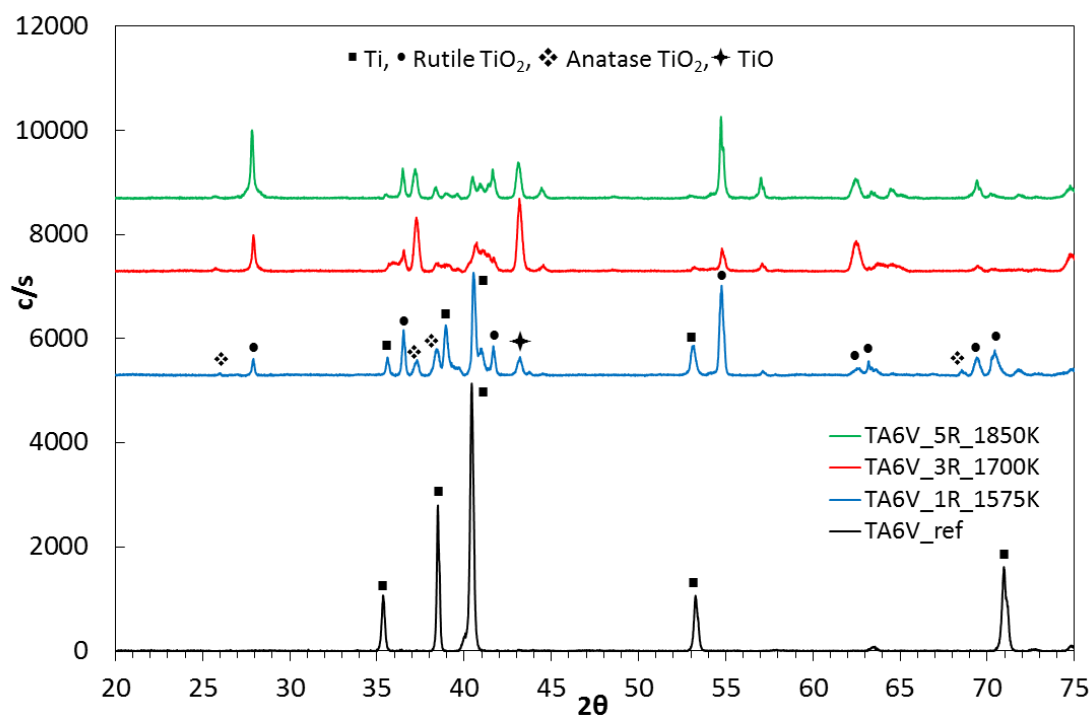


Figure 4.29 : Evolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'échantillon non oxydé (TA6V\_12A) traité sous vide à  $10^{-3}$  Pa et des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa

Des analyses DRX ont été effectuées à 300 Pa autour de 1575, 1700 et 1850 K, et ont révélé les présences de TiO et du polymorphe TiO<sub>2</sub> sous ses deux formes, rutile et anatase, le rutile étant la phase prédominante (Fig. 4.30). Enfin, à ces trois niveaux de température, il ne reste plus qu'en surface des couches d'oxyde résiduelles de faibles épaisseurs, c'est pourquoi l'élément Ti est détecté, et de manière plus significative à 1575 K qu'à 1700 K et 1850 K, dû aux plus grandes épaisseurs de couche pour ces deux températures.



**Figure 4.30 : Diffractogrammes X des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air après la mesure d'émissivité à 300 Pa pour différentes températures**

#### 4.4.4 Emissivité du TA6V oxydé in situ sous air standard

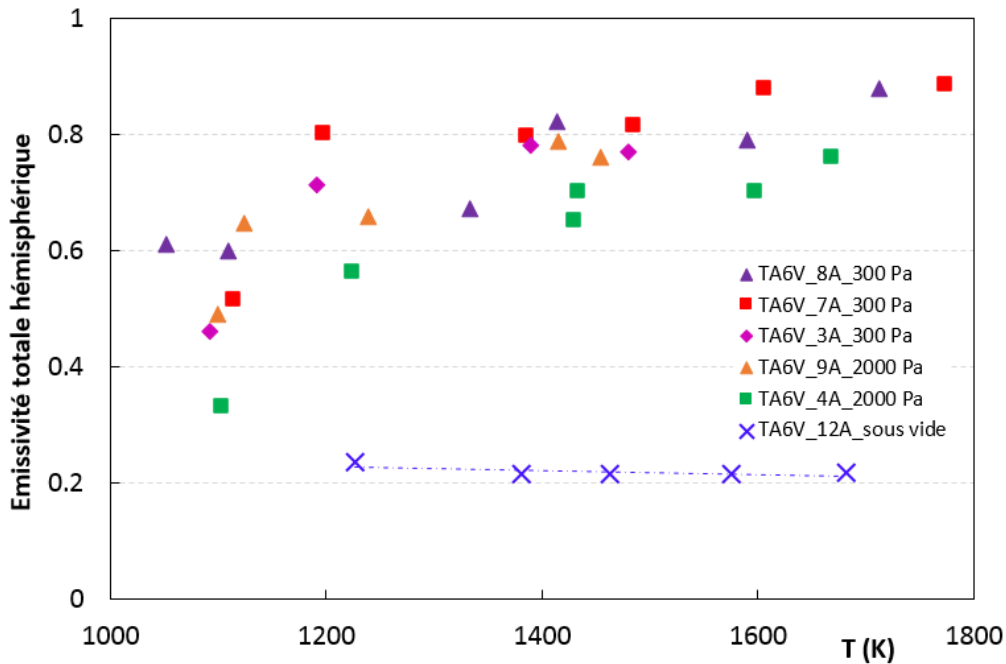
Des mesures d'émissivité ont été réalisées sur des échantillons de TA6V oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1050-1780 K afin d'observer une éventuelle différence d'émissivité avec les conditions de plasma d'air. Les données expérimentales de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1050-1780 K sont reportées dans le tableau 4.8.

**Tableau 4.8 : Emissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1050-1780 K**

TA6V_8A (300 Pa)		TA6V_7A (300 Pa)		TA6V_3A (300 Pa)	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1051	0.61	1115	0.51	1093	0.46
1109	0.60	1196	0.80	1192	0.71
1332	0.67	1386	0.80	1389	0.78
1413	0.82	1484	0.81	1480	0.77
1589	0.79	1606	0.88		
1712	0.88	1773	0.89		
TA6V_4A (2000 Pa)		TA6V_9A (2000 Pa)			
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$		
1104	0.33	1100	0.49		
1225	0.56	1123	0.65		
1429	0.65	1239	0.66		
1434	0.70	1415	0.79		
1597	0.70	1453	0.76		
1668	0.76				

L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température pour l'échantillon non oxydé (TA6V\_12A) traité sous vide à  $10^{-3}$  Pa, ainsi que celle des échantillons oxydés in situ sous air standard à 300 Pa (TA6V\_7A, 3A et 8A) et à 2000 Pa (TA6V\_9A et 4A) est reportée sur la figure 4.31. Une augmentation de l'émissivité totale hémisphérique est remarquée avec la température, due à la formation d'oxyde en surface. Selon l'histoire thermique propre à chaque échantillon, l'émissivité totale hémisphérique est de 0.35 à 0.60 autour de 1100 K, et augmente à 0.80 dès 1450 K. De plus, dans le domaine de température 1450-1800 K, les valeurs d'émissivité totale hémisphérique, sont dispersées en raison du décollement des couches.





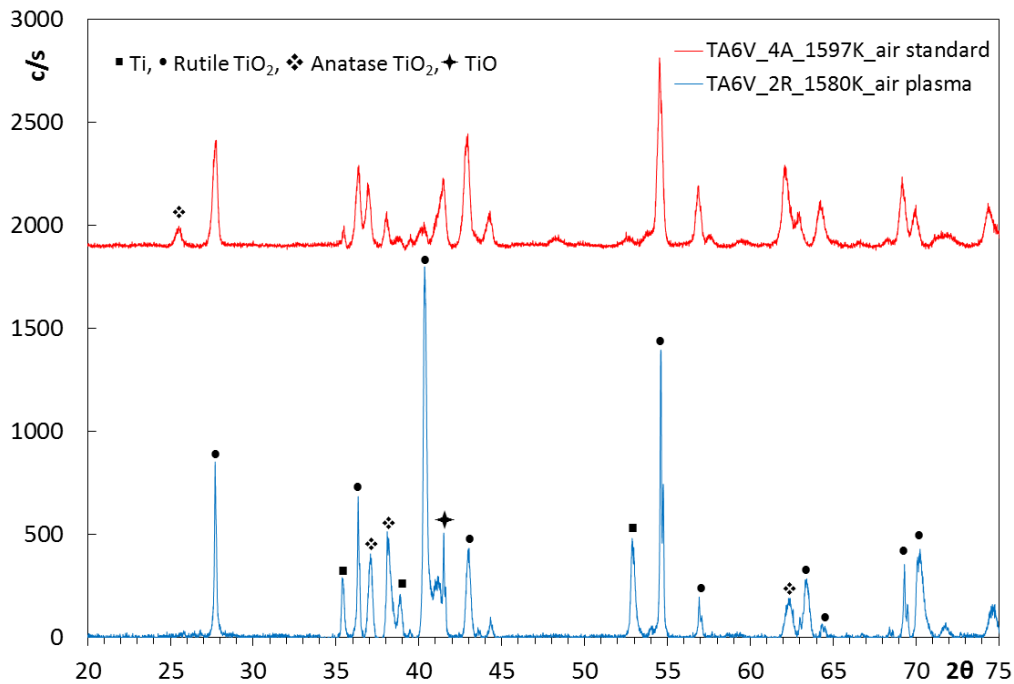
**Figure 4.31 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température de l'échantillon non oxydé (TA6V\_12A) traité sous vide, et des échantillons oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa**

Les compositions chimiques des couches d'oxyde de l'échantillon pré-oxydé sous plasma d'air (TA6V\_2R), et de l'échantillon oxydé in situ sous air standard (TA6V\_4A), autour de 1600 K à 2000 Pa, ont été comparées afin de voir d'éventuelles différences entre les deux atmosphères oxydantes (Fig. 4.33). Les mêmes oxydes ont été observés sous plasma d'air et sous air standard, avec  $\text{TiO}_2$  sous ses deux formes ainsi que  $\text{TiO}$ . De plus, à ce niveau de température, les couches d'oxyde sont décollées, c'est pourquoi, l'élément Ti est détecté pour les deux atmosphères, et de manière plus significative dans le cas de l'échantillon pré-oxydé sous plasma d'air, par la présence d'intenses pics de Ti à  $2\theta = 40$  et  $53^\circ$ . Les photos des échantillons TA6V\_2R et TA6V\_4A après la mesure d'émissivité (Fig. 4.32) montrent la présence d'un feuillet d'oxyde encore adhérent à la surface du TA6V\_4A qui fait barrière au substrat, par rapport au TA6V\_2R où la couche d'oxyde est résiduelle. Ainsi, il est normal que l'élément Ti soit mieux détecté sous plasma d'air que sous air standard.



**Figure 4.32 : Photographies de l'échantillon TA6V\_4A oxydé sous air standard (à gauche) et de l'échantillon TA6V\_2R pré-oxydé sous plasma d'air (à droite), autour de 1600 K à 2000 Pa**





**Figure 4.33 : Diffractogrammes X de l'échantillon pré-oxydé sous plasma d'air (TA6V\_2R) et oxydé in situ sous air standard (TA6V\_4A) autour de 1600 K à 2000 Pa**

#### 4.4.5 Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique

Le calcul du flux thermique émis par le débris spatial, nécessite d'implémenter dans les codes de rentrée atmosphérique, l'émissivité totale hémisphérique de matériaux préalablement oxydés sous plasma d'air, comme l'oxygène atomique est rapidement rencontré en phase de rentrée atmosphérique. Le tableau 4.9 résume les valeurs d'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) et hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V lisses oxydés in situ sous air standard (TA6V\_8A, TA6V\_3A, TA6V\_7A, TA6V\_9A et TA6V\_4A), et sous plasma d'air (TA6V\_1R, TA6V\_3R, TA6V\_5R, TA6V\_2R, TA6V\_4R et TA6V\_6R) autour de 1450-1500 K. Contrairement aux échantillons oxydés sous air standard, où les mesures d'émissivité étaient possibles jusqu'à 1770 K, les températures n'ont pas dépassé 1550 K pour les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air, en raison du décollement des couches. C'est pour cela que l'émissivité a été comparée pour les deux atmosphères oxydantes dans le tableau 4.9 autour de 1450-1500 K.

Il a été remarqué dans le tableau 4.9 que les valeurs d'émissivité totales normales et hémisphériques des échantillons de TA6V oxydés in situ sous air standard étaient proches quelle que soit la pression autour de 1450-1500 K, en tenant compte de la précision sur l'émissivité (5%). De plus, comme l'émissivité totale normale est toujours supérieure à l'émissivité totale hémisphérique dans le cas des oxydes, et que la composition chimique de la couche d'oxyde est similaire sous plasma d'air et sous air standard autour de 1600 K (Fig. 4.33), l'émissivité totale hémisphérique des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air a été déterminée et indiquée en italique dans le tableau 4.9. Plus précisément, celle-ci a été calculée à partir de la différence de valeur entre l'émissivité totale normale et hémisphérique des échantillons oxydés in situ sous air standard. Finalement, la valeur d'émissivité totale

hémisphérique du TA6V pouvant être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique est de  $0.75 \pm 0.05$  autour de 1450-1500 K.

**Tableau 4.9 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) et hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de TA6V oxydés sous air standard et sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa**

Echantillon	T max MESOX (K)	Pression (Pa)	Température (K)	Emissivité Air standard		Emissivité Air plasma	
				$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$	$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$
TA6V_8A	-	300	1413	0.84	0.82		
TA6V_3A	-	300	1480	0.79	0.77		
TA6V_7A	-	300	1484	0.83	0.81		
TA6V_9A	-	2000	1415	0.81	0.79		
TA6V_4A	-	2000	1434	0.73	0.71		
TA6V_1R	1575	300	1510			0.77	0.75
TA6V_3R	1700	300	1453			0.74	0.72
TA6V_5R	1850	300	1477			0.74	0.72
TA6V_2R	1580	2000	1483			0.75	0.73
TA6V_4R	1734	2000	1464			0.73	0.71
TA6V_6R	1850	2000	1442			0.77	0.75

## 4.5 Conclusion

L'oxydation du TA6V en fonction de la température et de la durée d'oxydation sous plasma d'air et sous air standard, ainsi que la mesure d'émissivité de l'alliage non oxydé sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, mais aussi, oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa a été discutée dans ce chapitre.

L'oxydation du TA6V sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, dans le domaine de température 1300-1890 K pour une durée en palier de température d'environ 300 s, a montré la formation d'une structure fragile en multicouche. En dessous de 1400 K, l'écaillage de la couche d'oxyde a d'abord été observé, puis le décollement progressif des feuillets avec l'augmentation de la température. Afin d'évaluer la masse d'oxyde créée à la surface de l'alliage durant l'oxydation, les échantillons ont été pesés avec les feuillets décollés. Un « gain de masse apparent » maximal de  $452 \text{ g m}^{-2}$  a été relevé autour de 1840 K. Les feuillets d'oxyde n'étant pas adhérents, ils seront évacués lors de leur rentrée dans l'atmosphère. C'est pourquoi, les échantillons ont été repesés en enlevant les feuillets décollés, afin d'obtenir des lois de perte de masse représentatives de ce qu'il se produira en phase de rentrée atmosphérique. L'influence de la durée d'oxydation et de la pression sur la perte de masse du TA6V a également été étudiée autour de 1830-1840 K dans l'intervalle de temps 50-470 s, à 300, 2000 et 5000 Pa. Le décollement des feuillets d'oxyde a été observé à partir de 120 s pour l'ensemble des pressions, soit la durée à partir de laquelle, la perte de masse devenait considérable. Les analyses DRX ont révélé la formation principale à la surface du TA6V du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile, la phase anatase ayant seulement été observée à des temps courts de l'ordre de 85 s. A l'interface métal-couche, les oxydes  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ont été détectés en plus de  $\text{TiO}_2$ , ce dernier étant à l'origine du décollement des feuillets. La différence de coefficient d'expansion thermique entre le TA6V et l'oxyde  $\text{TiO}_2$ , explique le décollement des feuillets d'oxyde, et ce décollement intervient pendant l'oxydation et pas uniquement au refroidissement. De plus, il a été remarqué que la perte de masse était d'autant plus significative que la pression et la durée d'oxydation étaient élevées. Finalement, le pourcentage de la perte de masse par rapport à la masse initiale étant faible et d'environ 1%, il n'est pas opportun de prendre en compte l'oxydation du TA6V dans les codes de rentrée atmosphérique.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle nécessaire au calcul du flux thermique, a été réalisée sur le TA6V non oxydé sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, mais aussi sur des échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa. L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température pour le TA6V vierge lisse et sablé, a montré une constance de l'émissivité autour de 0.20-0.25 à partir de 1450 K. Ainsi, il a été observé que l'état de surface initial n'avait aucune incidence sur les valeurs d'émissivité sous vide à haute température. De plus, pour les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air et oxydés in situ sous air standard, il a été difficile de mesurer l'émissivité en raison du décollement des couches, ce qui a entraîné une disparité dans les valeurs d'émissivité. Cependant, pour les échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 Pa, une stabilisation de l'émissivité totale normale a été remarquée autour de 0.75 dès 1300 jusqu'à 1500 K, soit une augmentation d'un facteur 3-3.75 par rapport à l'échantillon non oxydé. Finalement, la valeur d'émissivité totale hémisphérique du TA6V oxydé dans les conditions de rentrée

atmosphérique pouvant être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique est de  $0.75 \pm 0.05$  dès 1300 jusqu'à 1500 K à 300 Pa.

## Références

- [BIS 2009] A. Biswas, J. Dutta Majumdar, Surface characterization and mechanical property evaluation of thermally oxidized Ti-6Al-4V, *Mat. Charact.* 60, 2009, 513-518.
- [BOE 2002] C. Boettcher, T. Bell, H. Dong, Surface engineering of timet 550 with oxygen to form a rutile-based, wear-resistant coating, *Metal. Mat. Trans.* 33 (4), 2002, 1201-1211.
- [BOI 2006] M. Boivineau, C. Cagran, D. Doytier, V. Eyraud, M.-H. Nadal, B. Wilthan, G. Pottlacher, Thermophysical properties of solid and liquid Ti-6Al-4V (TA6V) alloy, *Int. J. Thermophys.* 27 (2), 2006, 507-529.
- [BOR 2005] F. Borgioli, E. Galvanetto, F. Iozzelli, G. Pradelli, Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation, *Mat. Lett.* 59, 2005, 2159-2162.
- [BRO 1982] C.R. Brooks, Heat treatment, structures and properties of non ferrous alloys, American society of metals, Metals Park, Ohio, 1982, p. 361.
- [CAS 2012] G. Cassar, J.C. Avelar-Batista Wilson, S. Banfield, J. Housden, A. Matthews, A. Leyland, Surface modification of Ti-6Al-4V alloys using triode plasma oxidation treatments, *Surf. Coat. Technol.* 206, 2012, 4553-4561.
- [CEZ 1977] A. Cezairliyan, J.L. McClure, R. Taylor, Thermophysical measurements on 90Ti-6Al-4V alloy above 1450 K using a transient (subsecond) technique, *A. Phys. Chem.* 81A, 1977, 251-256.
- [CHA 1980] B. Champin, L. Graff, M. Armand, Oxydation des alliages de titane au voisinage des temperatures d'utilisation dans les turbomoteurs, *J. Less Com. Metals.* 69, 1980, 163-183.
- [COD 1987] C. Coddet, A. M. Chaze, G. Beranger, Measurements of the adhesion of thermal oxide films: application to the oxidation of titanium, *J. Mat. Sci.* 22, 1987, 2969-2974.
- [DU 1994] H. L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. Burnell-Gray, Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850°C, *Corr. Sci.* 36, 1994, 631-642.
- [FRA 1994] S. Frangini, A. Mignone, Various aspects of the air oxidation behaviour of Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600-700°C, *J. Mat. Sci.* 29, 1994, 714-720.
- [GAR 2003] H. Garbacz, M. Lewandowska, Microstructural changes during oxidation of titanium alloys, *Mat. Chem. Phys.* 81, 2003, 542-547.
- [GON 2012] L. Gonzalez-Fernandez, E. Risueno, R.B. Perez-Saez, M.J. Tello, Infrared

normal spectral emissivity of Ti-6Al-4V alloy in the 500-1150 K, *J. Alloys. Compds.* 541, 2012, 144-149.

[GUL 2009] H. Guleryus, H. Cimenoglu, Oxidation of Ti-6Al-4V alloy, *J. Alloys. Compds.* 472, 2009, 241-246.

[HUS 2012] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Mat. Chem. Phys.* 134, 2012, 484-492.

[KOS 2008] A.V. Kostanovski, D.V. Presnyakov, M.E. Kostanoskaya, Experimental determination of the normal spectral emissivity of titanium at the melting point by the infinitely thin plate method, *High Temp. – High Press.* 37, 2008, 231-238.

[KRI 2007] D. Si. R. Krishna, Y.L. Brama, Y. Sun, Thick rutile layer on titanium for tribological applications, *Tribo. Int.* 40, 2007, 329-334.

[KUM 2010] S. Kumar, T.S.N. Narayanan, S. Raman, Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: microstructural and electrochemical characterization, *Mat. Chem. Phys.* 119, 2010, 337-346.

[LI 2016] L. Li, K. Yu, K. Zhang, Y. Liu, Study of Ti-6Al-4V alloy spectra emissivity characteristics during thermal oxidation process, *Int. J. Heat. Mass Transfer.* 101, 2016, 699-706.

[MIL 2012] N. Milosevic, I. Aleksic, Thermophysical properties of solid phase Ti-6Al-4V alloy over a wide temperature range, *Int. J. Mat. Res.* 103, 2012, 707-714.

[PRE 2014] Y. Prevereaud, Contribution à la modélisation de la rentrée atmosphérique des débris spatiaux, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Juin 2014.

[RAM 1984] K. Ramoul, C. Coddet, G. Beranger, Influence des elements Va sur la résistance à l'oxydation du titane pur entre 500 et 850°C. I : cas du Vanadium, *J. Less Com. Metals*, 98, 1984, 221-243.

[REN 1973] M. Renaud, M. Rigaud, Etude spectrophotométrique des produits formés au cours de l'oxydation superficielle du titane et de l'alliage TA6V, *J. Less Com. Metals*, 32, 1973, 371-378.

[RIN 2000] M. Rinner, J. Gerlach, W. Ensinger, Formation of titanium oxide films on titanium and Ti-6Al-4V by O<sub>2</sub> plasma immersion ion implantation, *Surf. Coat. Technol.* 132, 2000, 111-116.

[WAN 2011] Z.W. Wang, Y.M Wang, Y. Liu, J.L. Xu, L.X. Guo, Y. Zhou, J.H. Ouyang, J.M. Dai, Microstructure and infrared emissivity property of coating containing TiO<sub>2</sub> formed on titanium alloy by microarc oxidation, *Curr. Appl. Phys.* 11, 2011, 1405-1409.

[WAN 2014] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 240, 2014, 470-477.

[ZHU 2016] Zhu. W, Shi. D, Zhu. Z, Sun. J, Effect of the surface oxidization and nitridation on the normal spectral emissivity of titanium alloys Ti-6Al-4V at 800-1100 K at a wavelength of 1.5  $\mu\text{m}$ , *Infrared. Phys. Tech.* 76, 2016, 200-205.

[ZEN 2014] S. Zeng, A. Zhao, H. Jiang, X. Fan, X. Duan, X. Yan, Cyclic oxidation behavior of the Ti-6Al-4V alloy, *Oxid. Met.* 81, 2014, 467-476.

[YAO 2011] Z. Yao, Y. Liu, Y. Xu, Z. Jiang, F. Wang, Effects of cathode pulse at high frequency on structure and composition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramic coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation, *Mat. Chem. Phys.* 126, 2011, 227-231.



# Chapitre 5 : Oxydation et émissivité des aciers 316L et 304L

---

L'étude expérimentale de l'oxydation sous plasma d'air à haute température des aciers inoxydables 316L et 304L, présents dans les satellites et constitutifs des débris spatiaux, sera présentée dans une première partie. Puis, dans une seconde partie, les mesures d'émissivité pour le 316L, réalisées sur des échantillons vierges, ainsi que sur des échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard seront présentés, afin de voir, l'influence de l'oxydation sur l'émissivité, mais aussi, d'éventuelles différences entre les deux atmosphères oxydantes.

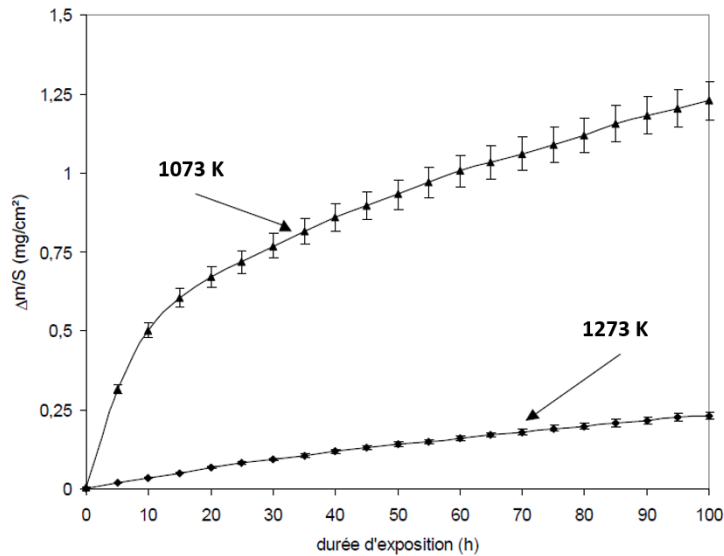
## 5.1 Etude bibliographique sur l'oxydation des aciers 304, 304L et 316L

La littérature propose quelques études sur l'oxydation des aciers inoxydables 304, 304L et 316L. Pour les aciers 304 et 304L, l'oxydation a été réalisée sous air à pression atmosphérique [RIF 2006, LEN 1990, HUN 2007], sous O<sub>2</sub> pur [HUN 2007, TAN 2001, COL 2017], ainsi que sous CO<sub>2</sub> [GOU 2010, GOU 2011]. Concernant le 316L, l'oxydation a été effectuée sous air à pression atmosphérique [BUS 2008].

Riffard et al. ont étudié l'oxydation de l'acier 304 sous air dans le domaine de température 1073-1273 K pendant 125 h [RIF 2006]. A 1073 K, l'acier 304 obéit à une cinétique parabolique durant la totalité de l'oxydation, tandis qu'à 1273 K, la cinétique adopte une loi parabolique après l'établissement d'un régime linéaire transitoire pendant les 10 premières heures (Fig. 5.1). L'analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde formée à 1273 K après 10 h d'oxydation, indique la formation de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associée à une structure spinelle Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Dès la première heure, la croissance des deux oxydes a été simultanée, tandis qu'après 10 h, la couche d'oxyde est devenue très épaisse et un changement de composition chimique a été observé. En effet, les oxydes contenant du fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sont devenus majoritaires dans la couche, justifiant le changement de cinétique après 10 h à 1273 K. A 1073 K après 30 h d'oxydation, la couche d'oxyde est composée de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associée à la structure spinelle Mn<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Le changement de composition chimique de la couche d'oxyde avec la formation des oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'est produit après 35 h. Au delà de 40 h, la couche d'oxyde était suffisamment épaisse pour ne plus détecter le substrat.

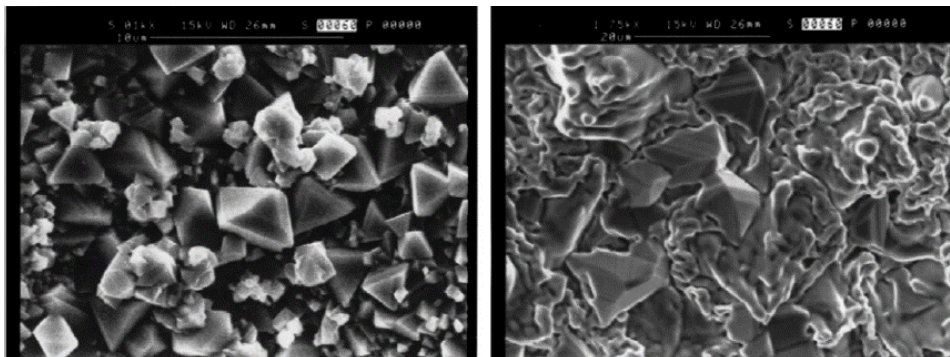
Lenglet et al. ont étudié l'oxydation du 304 sous air à pression atmosphérique dans le domaine de température 1173-1373 K [LEN 1990]. Ils ont observé dans ces conditions d'oxydation, la prédominance de l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en plus de la chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du chromite de manganèse MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.





**Figure 5.1 : Gain de masse de l'acier 304 oxydé à 1073 et 1273 K [d'après RIF 2006]**

Huntz et al. ont étudié l'oxydation du 304 pendant 50 h à  $10^5$  Pa d'oxygène pur, d'air avec ou sans la présence de vapeur d'eau et Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, dans le domaine de température 1123-1223 K [HUN 2007]. Pour les trois atmosphères à 1123 et 1173 K, la morphologie de la couche d'oxydes est identique, celle-ci étant composée de petits grains réguliers avec un peu d'épaississement le long des joints de grains. D'après les analyses EDS, la couche d'oxyde est enrichie en chrome et en oxygène avec une quantité significative de manganèse (10-15%). En augmentant la température à 1223 K, la couche d'oxyde présente deux types de morphologie avec des zones composées de petits grains réguliers (Fig. 5.2 à gauche) et des zones plus rugueuses en périphérie de l'échantillon (Fig. 5.2 à droite). Les zones constituées de petits grains réguliers correspondent à des zones écaillées composées de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quant aux zones rugueuses, elles correspondent à des zones non écaillées composées d'oxyde de fer. Enfin, à ce niveau de température, la couche d'oxyde est principalement composée de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une importante quantité d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les analyses XPS ont montré en plus de la présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que l'énergie du pic le plus intense correspondait à l'état ionique Cr<sup>3+</sup> dans le composé Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et que l'énergie des plus petits pics correspondait à la présence de Cr dans l'oxyde mixte Mn<sub>1.5</sub>Cr<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> en extrême surface.



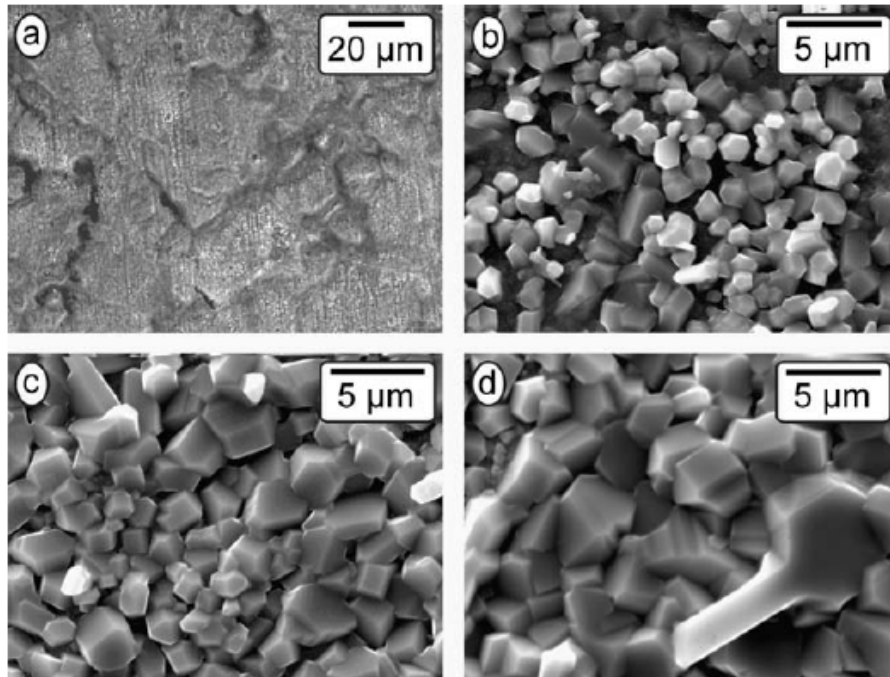
**Figure 5.2 : Surfaces de l'acier 304 oxydé sous air à 1223 K montrant des grains de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des zones écaillées (à gauche) et des grains d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des zones non écaillées (à droite) [d'après HUN 2007]**

Tang et al. ont étudié l'oxydation du 304L sous oxygène sec à 873 K pendant une durée de 168 h, et ont observé que les grains présents dans les premières couches d'oxyde, étaient composés d'oxydes de chrome, de fer et d'une petite quantité de manganèse dans une solution solide de formule  $(\text{Cr, Fe, Mn})_2\text{O}_3$  [TAN 2001]. De plus, ils ont remarqué que le taux de chrome à l'intérieur des grains d'oxyde était plus important au centre qu'en extrémité, dû à la diffusion plus rapide du fer (par rapport au chrome) au niveau des joints de grains, créant ainsi un enrichissement en fer à proximité des joints des grains. Le nickel étant moins réactif que le chrome, le fer, ou le manganèse, c'est pourquoi, il n'a pas été détecté dans la couche d'oxyde.

Col et al. se sont intéressés au décollement de la couche d'oxyde du 304L oxydé sous  $\text{O}_2$  à pression atmosphérique à 1123 K pour une durée maximale d'oxydation de 312 h [COL 2017]. Elles ont observé pour des temps courts de 48, 72 et 96 h, la formation d'une couche d'oxyde lisse composée de grains polygonaux submicroniques en surface. Après 96 h, la morphologie de l'oxyde s'est fortement modifiée avec l'apparition de gros cristaux angulaires. En augmentant la durée d'oxydation à 312 h, la couche d'oxyde est devenue rugueuse avec une croissance verticale des grains. Plus précisément, la couche d'oxyde devient épaisse et poreuse à partir de 110 h, ce qui favorise la diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage et entraîne la croissance rapide de l'oxyde. Les contraintes dues aux différences de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et l'alliage, et la faible énergie de cohésion de l'oxyde poreux, sont à l'origine du décollement de l'oxyde pendant le refroidissement de l'échantillon. Les analyses DRX ont révélé la présence principale d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la couche, avec une faible quantité de chromite de fer  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et de chromite de manganèse  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . De plus, comme les zones éclatées sont composées d'un oxyde de type spinelle Fe-Cr, le décollement des oxydes s'est certainement produit dans la couche plutôt qu'à l'interface alliage-oxyde.

Goutier et al. ont travaillé sur l'oxydation du 304L sous  $\text{CO}_2$  à  $10^5$  Pa dans le domaine de température 300-1500 K [GOU 2010]. Ils ont observé, que la réaction commençait autour de 1200 K et qu'elle augmentait rapidement au dessus de 1400 K, conduisant à une oxydation désastreuse. Une cinétique irrégulière, composée de trois étapes a été observée. Pour un gain de masse inférieur à  $0.35 \text{ mg cm}^{-2}$ , la cinétique a été accélérée pendant une courte période, puis ralentie entre  $0.35$  et  $1.15 \text{ mg cm}^{-2}$ , et au dessus de  $1.15 \text{ mg cm}^{-2}$ , celle-ci a été une nouvelle fois accélérée dû au décollement de la couche d'oxyde. Les micrographies MEB présentées sur la figure 5.3 montrent une évolution morphologique de la couche d'oxyde formée à 1273 K pour différents gains de masse. Autour de  $0.18 \text{ mg cm}^{-2}$  durant l'étape initiale accélérée de la cinétique, la surface est partiellement recouverte de cristaux submicroniques, principalement situés dans les parties sombres au niveau des joints de grains (Fig. 5.3a). Ces cristaux correspondent à de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et se sont produits tout au long du stade de la cinétique accélérée, l'oxydation interne et externe des grains formant de la chromite de fer  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . La progression de la chromite de fer dans la région intragranulaire des grains superficiels explique donc l'accélération de la cinétique. Autour de  $0.33 \text{ mg cm}^{-2}$ , à la fin de la partie accélérée de la cinétique, la wüstite  $\text{FeO}$  est apparue au sommet de la couche superficielle de chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . A ce stade, la consommation de chrome a été beaucoup plus rapide que celle du fer, formant à la fois  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$ . Finalement, la fin de la partie accélérée de la cinétique est liée à la fin de l'oxydation du chrome contenu dans les grains de surface, et au début de l'oxydation du fer.

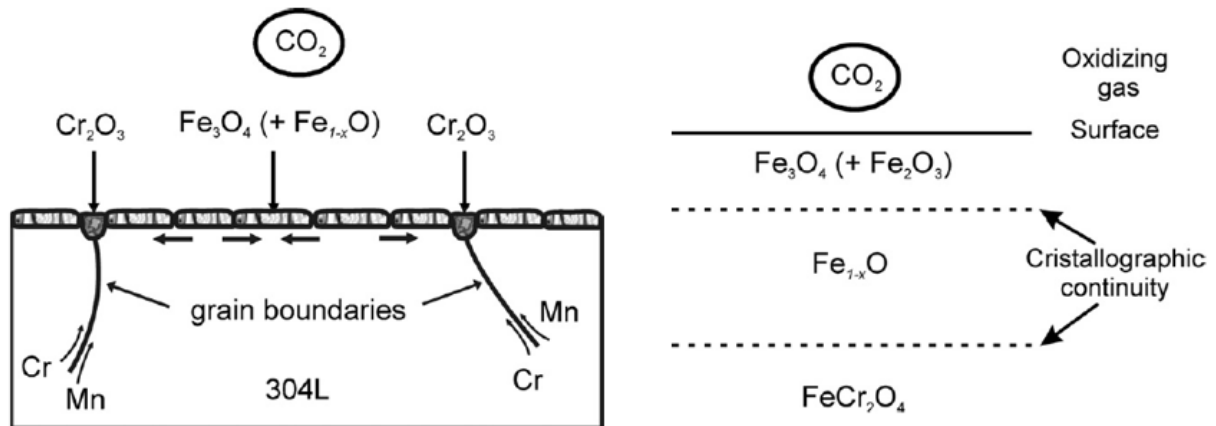
Autour de  $0.42 \text{ mg cm}^{-2}$ , pendant le ralentissement de la cinétique, la surface est entièrement recouverte de deux types de cristaux : des petits grains micrométriques hexagonaux ainsi que des plus gros et aplatis (Fig. 5.3b). Avec l'avancement de l'oxydation, les grains hexagonaux disparaissent progressivement et ne laissent en surface que les grains larges et plats, respectivement à  $0.80$  et  $1.00 \text{ mg cm}^{-2}$  (Fig. 5.3c et 5.3d). Au dessus de  $1.15 \text{ mg cm}^{-2}$ , pendant la seconde ré-accélération de la cinétique, la surface externe de FeO s'épaissit et peut extraire le fer des grains sous-jacents. Ainsi, l'alliage situé en dessous de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , appauvri en chrome perd son fer. Par conséquent, le  $\text{CO}_2$  pénètre alors dans la couche d'oxyde et oxyde les grains d'alliage sous-jacents.



**Figure 5.3 : Surface de l'alliage pendant l'oxydation du 304L sous  $\text{CO}_2$  à 1273 K pour un gain de masse de (a)  $0.18 \text{ mg cm}^{-2}$ , (b)  $0.42 \text{ mg cm}^{-2}$ , (c)  $0.80 \text{ mg cm}^{-2}$  et (d)  $1.00 \text{ mg cm}^{-2}$  [d'après GOU 2010]**

Dans une autre étude, Goutier et al. se sont intéressés au mécanisme du début de la réaction d'oxydation du 304L sous  $\text{CO}_2$  [GOU 2011]. Dès  $0.02 \text{ mg cm}^{-2}$ , les oxydes commencent à apparaître, et autour de  $0.09 \text{ mg cm}^{-2}$ , la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est observée en grande quantité d'après les analyses XPS. La présence du pic à 579.4 eV indique que le chrome est présent dans un environnement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou d'un spinelle tel que  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Cependant, en l'absence de Ni dans la couche, il est clair que le chrome appartient à la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Au début de l'oxydation, la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est située aux joints de grains, tandis que sur le reste de la surface, la phase spinelle n'est pas composée de chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  mais de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des traces de wüstite  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Cette étape de la réaction est représentée sur la figure 5.4 à gauche, les flèches représentant le flux intense de chrome aux joints de grains accompagnés de manganèse. La chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  se forme ensuite au niveau de l'interface métal-oxyde, et pour un gain de masse supérieur à  $0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ , tout le chrome des grains de surface est oxydé, la wüstite apparaissant au dessus de  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  près de la surface (Fig. 5.4 à droite). Enfin, en surface sur une faible épaisseur, c'est toujours  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui est en contact avec le  $\text{CO}_2$  (avec des traces d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour un gain de masse de  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Il est fort probable qu'une continuité cristallographique existe entre les plans atomiques extérieurs de la

magnétite et de la wustite interne, cette organisation de phases subsistant jusqu'à ce que la couche d'oxyde se sépare du substrat pour un gain de masse de  $1.15 \text{ mg cm}^{-2}$ .



**Figure 5.4 : Coupe transversale schématique de l'acier 304L près de la surface au début de l'oxydation (à gauche) et de la partie externe de la couche d'oxyde pour les échantillons partiellement oxydés entre  $0.3$  et  $1.15 \text{ mg cm}^{-2}$  (à droite) [d'après GOU 2011]**

L'étude réalisée par Buscail et al. a permis de comprendre le rôle du molybdène dans le processus d'oxydation de l'acier 316L (contenant 2% en masse de Mo), par comparaison avec les résultats de l'acier 304, ce dernier ne contenant pas de molybdène [BUS 2008]. Pour le 316L oxydé à 1173 K sous air à pression atmosphérique, la présence du molybdène dans la phase  $\text{NiMoO}_4$  se situe au niveau de l'interface oxyde-métal. A l'interface externe, la couche est constituée de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'une petite quantité de  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ . De plus, il a été remarqué une meilleure adhérence de la couche formée sur le 316L (ne contenant pas d'oxydes de fer) par rapport à celle du 304. En effet, la présence du molybdène dans l'acier 316L empêche la diffusion du fer vers l'extérieur, entraînant un taux de croissance plus faible et une meilleure adhérence de la couche, par rapport à celle du 304.

Finalement, la plupart des études sur l'oxydation des aciers 304, 304L et 316L, réalisées sous différentes atmosphères, ont montré que la couche d'oxyde pouvait contenir de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au niveau des joints de grains, de la chromite de fer  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et de manganèse  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , une structure spinelle de type  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ , mais aussi de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en extrême surface. De plus, un phénomène d'oxydation catastrophique a été remarqué avec l'écaillage de la couche pendant le refroidissement des échantillons. Ce phénomène est plus significatif dans le cas des aciers 304 et 304L ne contenant pas de molybdène par rapport au 316L qui en contient, et pour lequel la couche d'oxyde présente une meilleure adhérence.

## 5.2 Oxydation des aciers 316L et 304L à haute température sous plasma d'air

L'oxydation des aciers 316L et 304L sous plasma d'air a été réalisée dans un premier temps en fonction de la température, puis dans un second temps, en fonction de la durée d'oxydation afin d'étudier l'évolution de la variation de masse, de la morphologie et de la composition chimique de la couche d'oxyde formée selon ces deux paramètres. Les aciers 316L et 304L ont été fournis par Goodfellow et leurs compositions chimiques sont reportées dans le tableau 5.1. Des échantillons de forme parallélépipédique de dimension 15 x 15 x 2 mm<sup>3</sup> ont été utilisés pour les études d'oxydation sous plasma d'air, mais aussi des pastilles de diamètre 25 et d'épaisseur 2 mm pour la mesure d'émissivité.

*Tableau 5.1 : Composition atomique (%) des éléments constitutifs des aciers inoxydables 316L et 304L par le fournisseur Goodfellow*

Métaux	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C	N	Fe
316L	17	12	2	0.75	2.5	0.03	0.01	balance
304L	19	10	2	0.75	-	0.03	0.01	balance

### 5.2.1 Oxydation en fonction de la température

L'oxydation des aciers 316L et 304L a été réalisée sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa en fonction de la température dans le domaine 980-1650 K, autour d'une durée en palier de température d'environ 300 s à l'exception de certains cas. Les conditions expérimentales (température, pression, durée) ainsi que la variation de masse du 316L et du 304L oxydé sous plasma d'air sont respectivement reportées dans les tableaux 5.2 et 5.3.

L'évolution de la variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de l'inverse de la température pour le 316L et le 304L est respectivement présentée sur les figures 5.5 et 5.6. Pour les deux aciers, une augmentation du gain de masse a été observée avec l'élévation de la température, le gain de masse étant maximal autour de 1600 K avec des variations dues à la couche d'oxyde qui s'écaille et qui se décolle lors du refroidissement. Deux lois d'Arrhenius ont été déterminées pour le 316L et le 304L selon la pression totale d'air :

#### 316L

- à 300 Pa :  $\Delta m/S.t = 26.839 \exp(-9303/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.87
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S.t = 11.327 \exp(-8684/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.94.

#### 304L

- à 300 Pa :  $\Delta m/S.t = 1.034 \exp(-5757/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.89
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S.t = 1.400 \exp(-5668/T)$  avec un coefficient de corrélation de 0.97.

Les énergies d'activation extraites des lois d'Arrhenius à 300 et 2000 Pa sont proches et respectivement égales à 77 et 72 kJ mol<sup>-1</sup> pour le 316L, et d'environ 47 kJ mol<sup>-1</sup> pour le 304L. Ainsi, la pression dans la gamme 300-2000 Pa n'influence que faiblement le processus d'oxydation sous plasma d'air.

**Tableau 5.2 : Pour chaque échantillon de 316L sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation (s) en palier de température, ainsi que la variation de masse ( $\text{g m}^{-2}$  et  $\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )**

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ )	t (s) palier de T	$\Delta m/S.t$ ( $\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
316L_30	3.6653	3.6656	979	300	1.17	280	0.0042
316L_35	3.6795	3.6798	1092	300	1.17	310	0.0038
316L_36	3.6890	3.6895	1203	300	1.95	310	0.0063
316L_23	3.7078	3.7087	1309	300	3.52	330	0.0107
316L_24	3.7933	3.7968	1393	300	13.67	400	0.0427
316L_25	3.7018	3.7053	1478	300	14.45	200	0.0723
316L_33	3.6529	3.6578	1565	300	19.14	310	0.0617
316L_12	3.8020	3.8105	1574	300	33.20	330	0.1006
316L_13	3.6770	3.6783	1579	300	5.08	80	0.0635
316L_3	3.6655	3.6684	1622	300	11.33	170	0.0666
316L_14	3.7155	3.7208	1622	300	28.52	185	0.1541
316L_42	3.6685	3.6688	1068	2000	1.17	310	0.0038
316L_31	3.7138	3.7142	1107	2000	1.56	300	0.0052
316L_39	3.6933	3.6941	1261	2000	3.13	290	0.0108
316L_28	3.7018	3.7027	1319	2000	3.52	300	0.0117
316L_40	3.6903	3.6917	1406	2000	5.47	320	0.0171
316L_29	3.6720	3.6740	1466	2000	7.81	370	0.0252
316L_27	3.7088	3.7120	1526	2000	12.50	405	0.0417
316L_57	3.7915	3.7940	1531	2000	9.77	230	0.0425
316L_41	3.6590	3.6644	1574	2000	21.09	300	0.0703
316L_15	3.7195	3.7236	1603	2000	16.02	360	0.0445
316L_18	3.6636	3.6654	1613	2000	7.03	170	0.0414
316L_26	3.6515	3.6561	1654	2000	17.97	220	0.0817

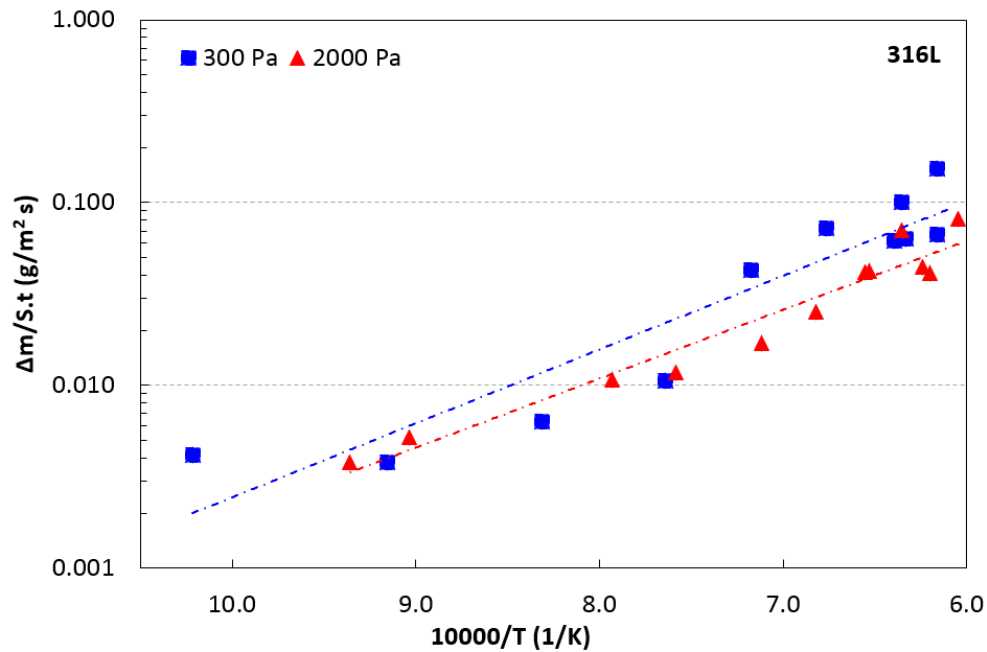
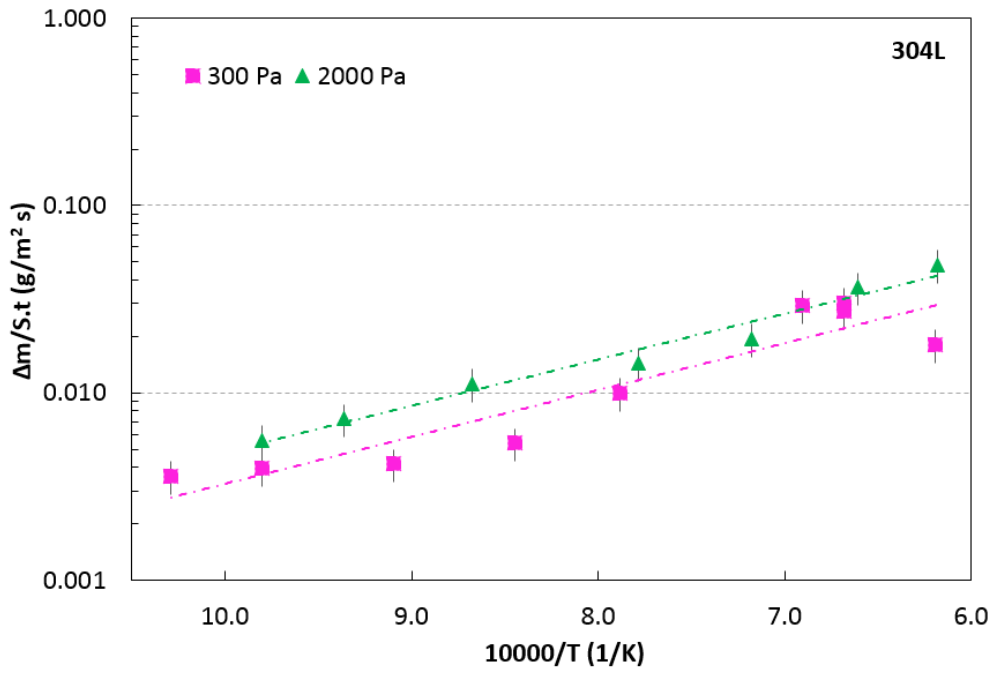


Figure 5.5 : Evolution de la variation de masse en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons de 316L oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa (barre d'erreur 10%)

Tableau 5.3 : Pour chaque échantillon de 304L sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation (s) en palier de température, ainsi que la variation de masse ( $\text{g m}^{-2}$  et  $\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ )	t (s) palier de T	$\Delta m/S.t$ ( $\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
304L_21	3.3016	3.3018	972	300	0.89	250	0.0036
304L_29	3.4098	3.4100	1020	300	0.83	210	0.0040
304L_24	3.3478	3.3481	1099	300	1.25	300	0.0042
304L_28	3.3859	3.3863	1184	300	1.67	310	0.0054
304L_16	3.3580	3.3586	1268	300	2.68	270	0.0099
304L_22	3.3866	3.3887	1449	300	8.75	300	0.0292
304L_3	3.3873	3.3838	1497	300	8.75	320	0.0273
304L_5	3.5457	3.3478	1497	300	9.37	310	0.0302
304L_23	3.4088	3.4101	1615	300	5.42	300	0.0181
304L_25	3.4241	3.4245	1020	2000	1.67	300	0.0056
304L_20	3.3660	3.3664	1068	2000	1.67	230	0.0072
304L_27	3.4014	3.4022	1152	2000	3.33	300	0.0111
304L_19	3.4123	3.4132	1285	2000	3.75	260	0.0144
304L_18	3.3179	3.3192	1393	2000	5.80	300	0.0193
304L_15	3.3881	3.3904	1514	2000	10.22	280	0.0365
304L_17	3.4242	3.4272	1618	2000	12.50	260	0.0481



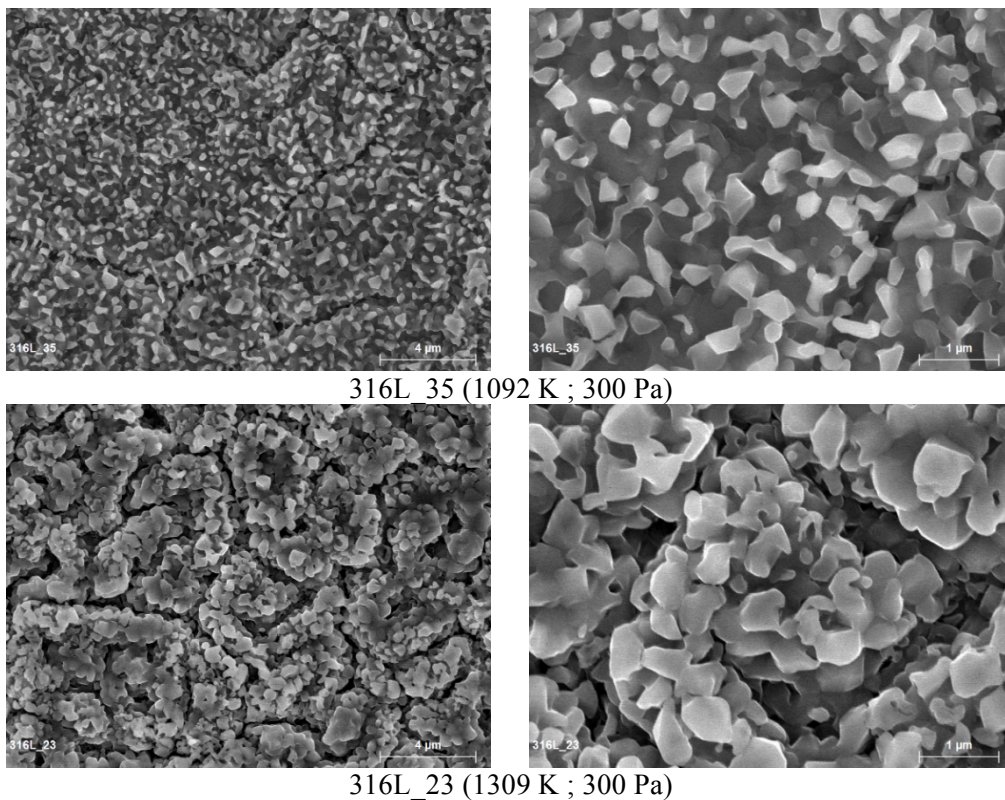
**Figure 5.6 : Evolution de la variation de masse en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons de 304L oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa (barre d'erreur 10%)**

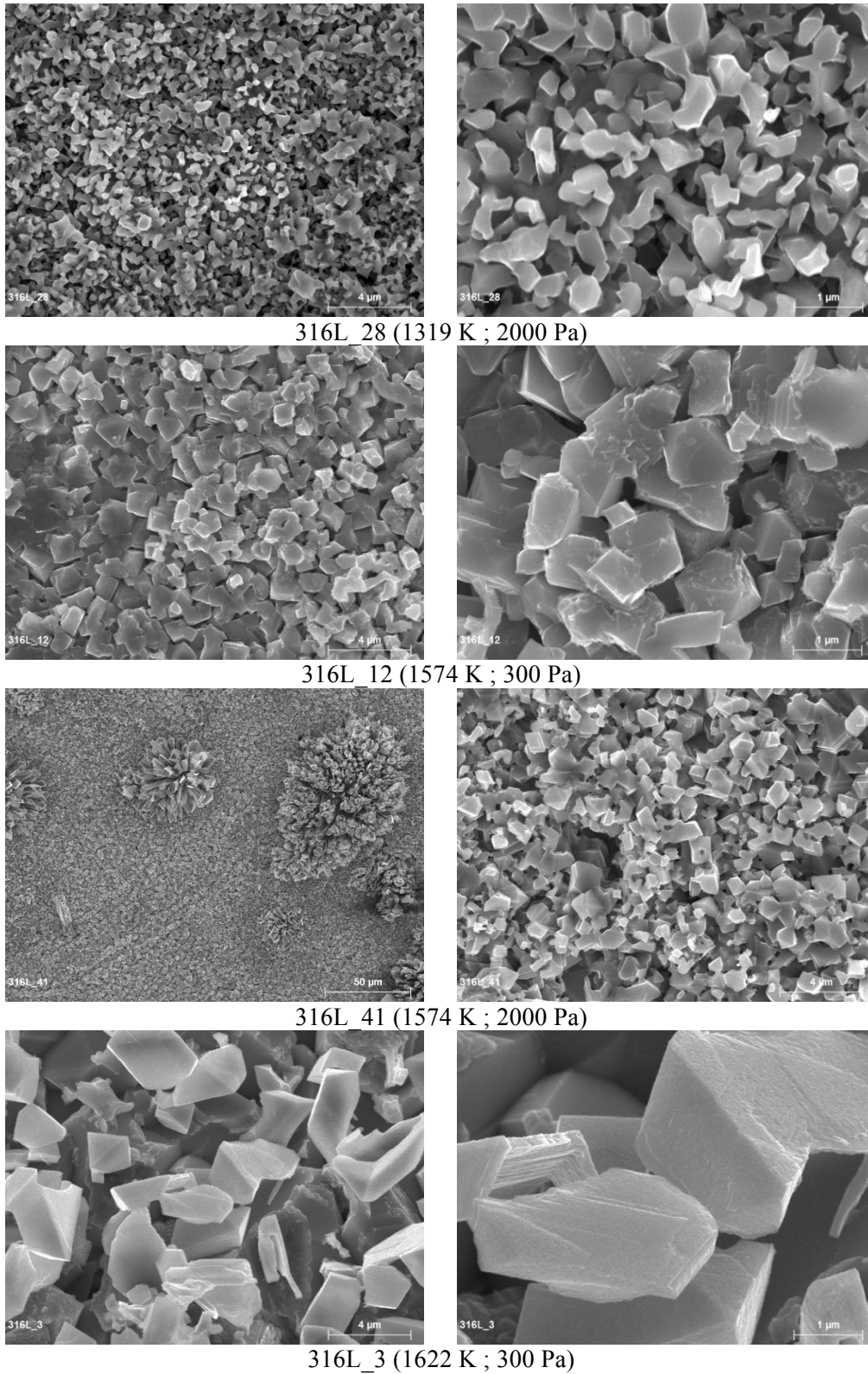


## 5.2.2 Analyse morphologique de la couche d'oxyde

L'influence de la température sur la morphologie de la couche d'oxyde a été analysée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies MEB obtenues sur les surfaces oxydées de 316L et 304L à différentes températures à 300 et 2000 Pa, ont révélé la même évolution morphologique pour les deux aciers (Fig. 5.7 et 5.8).

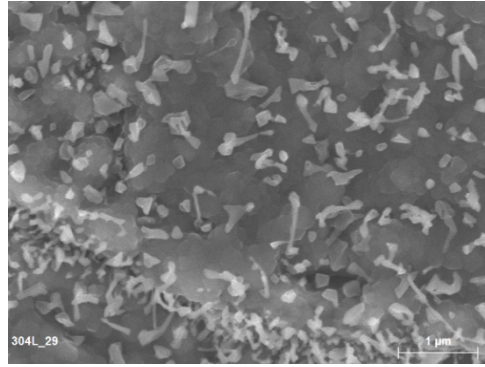
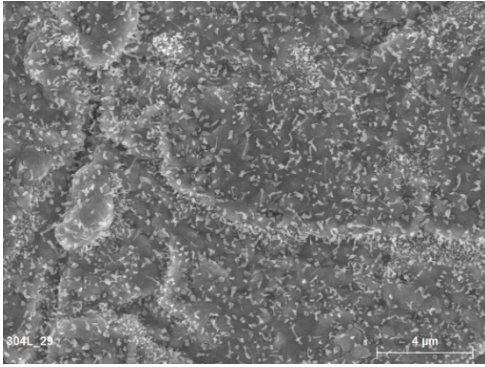
Autour de 1100 K, la surface des aciers 316L et 304L est principalement recouverte de cristaux submicroniques, se concentrant fortement au niveau des joints de grains dans le cas du 304L\_29 oxydé à 1020 K (Fig. 5.8). Cette observation est en accord avec l'étude de Goutier et al. [GOU 2010]. Avec l'augmentation de la température d'oxydation, les grains d'oxyde ont grossi et présentent une nouvelle forme polygonale. Il a également été remarqué pour les deux aciers autour de 1500-1570 K, l'existence de « fleurs » à croissance verticale à la surface de la couche d'oxyde. Par exemple, ces dernières ont été observées à la surface des échantillons 316L\_41 et 304L\_5, respectivement oxydés à 1574 K à 2000 Pa (Fig. 5.7), et à 1502 K à 300 Pa (Fig. 5.8). Autour de 1600 K, l'accroissement des grains est significatif pour les deux aciers.



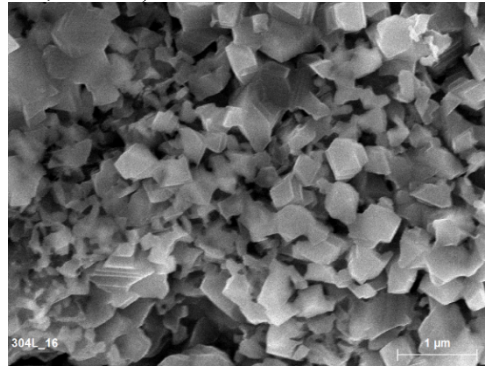
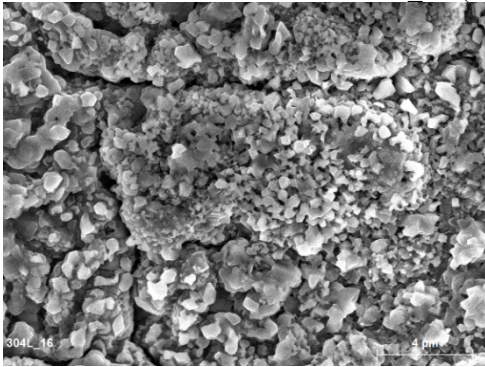


**Figure 5.7 : Micrographies MEB des échantillons de 316L oxydés à différentes températures sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa (barres d'échelles 50, 4 et 1  $\mu\text{m}$ )**

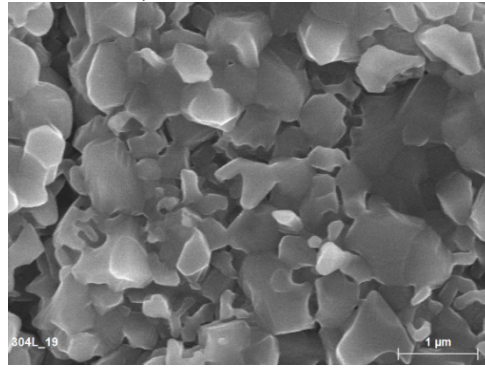
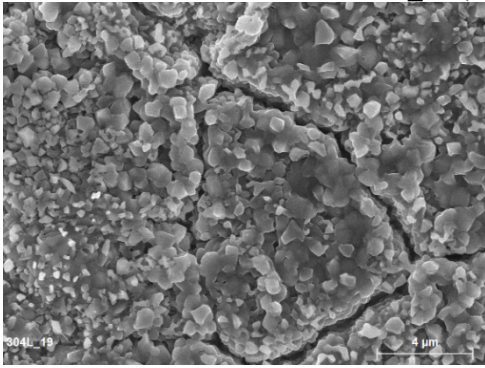




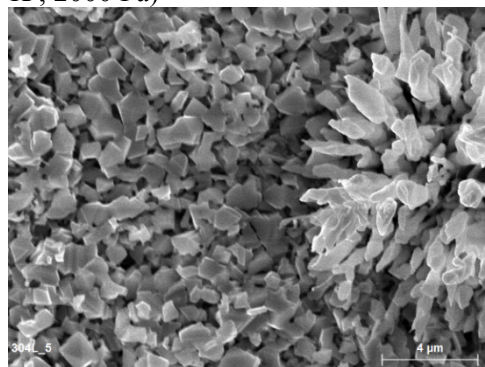
304L\_29 (1020 K ; 300 Pa)



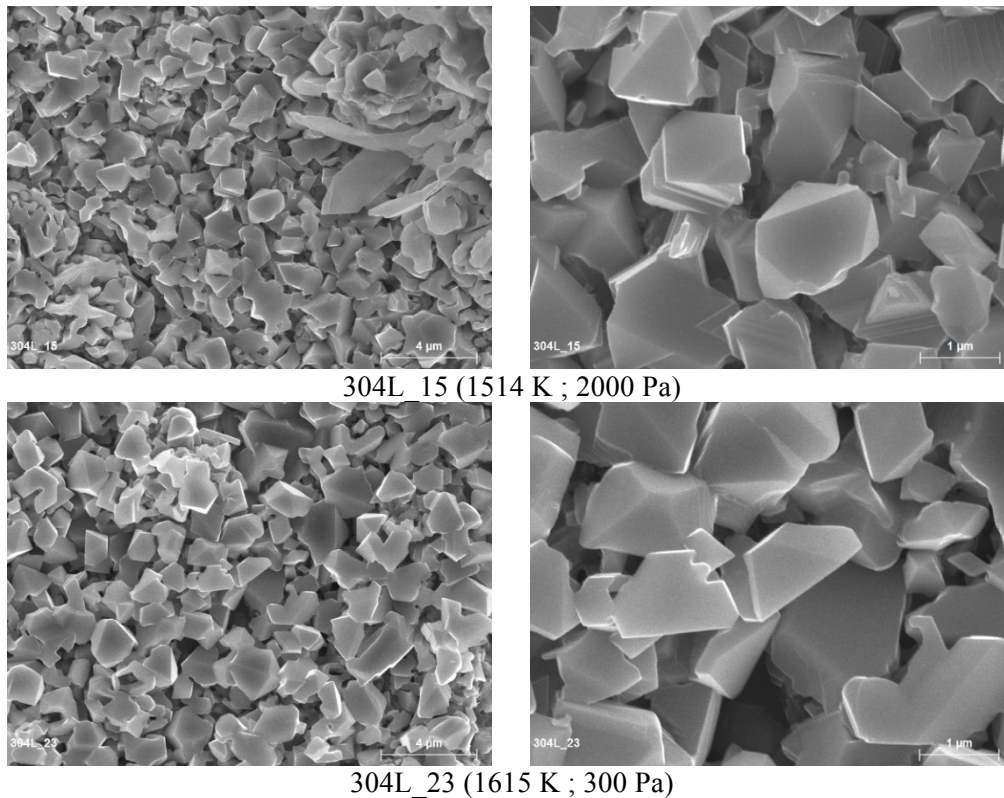
304L\_16 (1268 K ; 300 Pa)



304L\_19 (1285 K ; 2000 Pa)



304L\_5 (1497 K ; 300 Pa)



**Figure 5.8 : Micrographies MEB des échantillons de 304L oxydés à différentes températures sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa (barres d'échelles 10, 4 et 1  $\mu\text{m}$ )**

### 5.2.3 Analyse de la composition chimique de la couche d'oxyde

Il est intéressant d'identifier les phases présentes à la surface des échantillons et de suivre leurs changements avec l'augmentation de la température d'oxydation. Pour cela, des analyses DRX ont été effectuées afin de les comparer avec les résultats XPS.

#### Analyse par diffraction des rayons X

Les surfaces des aciers 316L et 304L oxydés sous plasma d'air à différentes températures ont été analysées par DRX afin de voir d'éventuelles différences de composition entre les deux aciers. Les diffractogrammes X des échantillons de 316L oxydés à différentes températures à 300 Pa (1092, 1309, 1574 et 1622 K) et à 2000 Pa (1319 et 1574 K) sont présentés dans la figure 5.9, et ceux des échantillons de 304L oxydés à 300 Pa (1020, 1268, 1497 et 1615 K) et à 2000 Pa (1285 et 1514 K) sont présentés dans la figure 5.10.

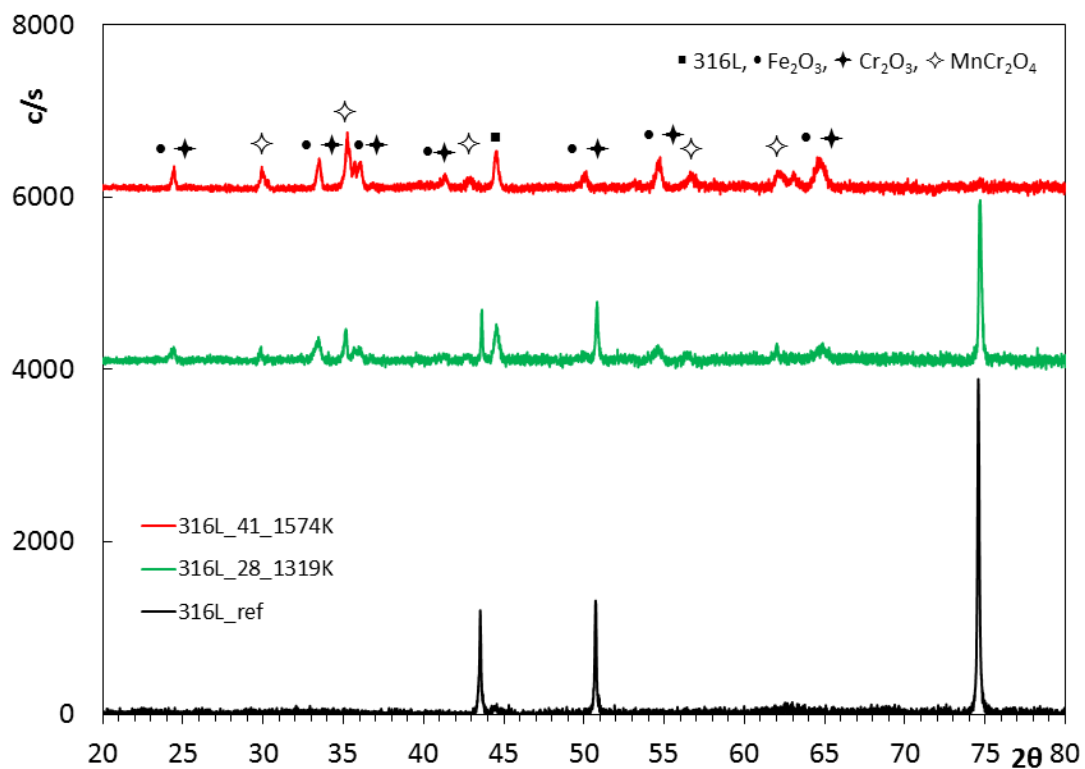
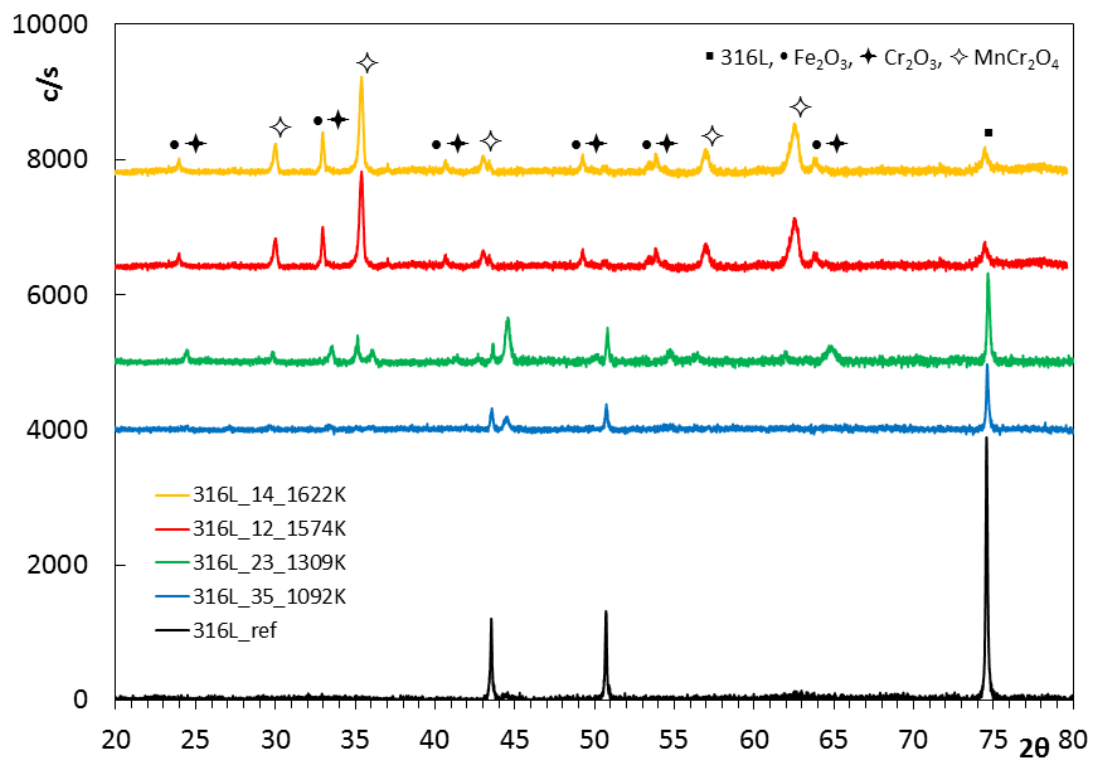
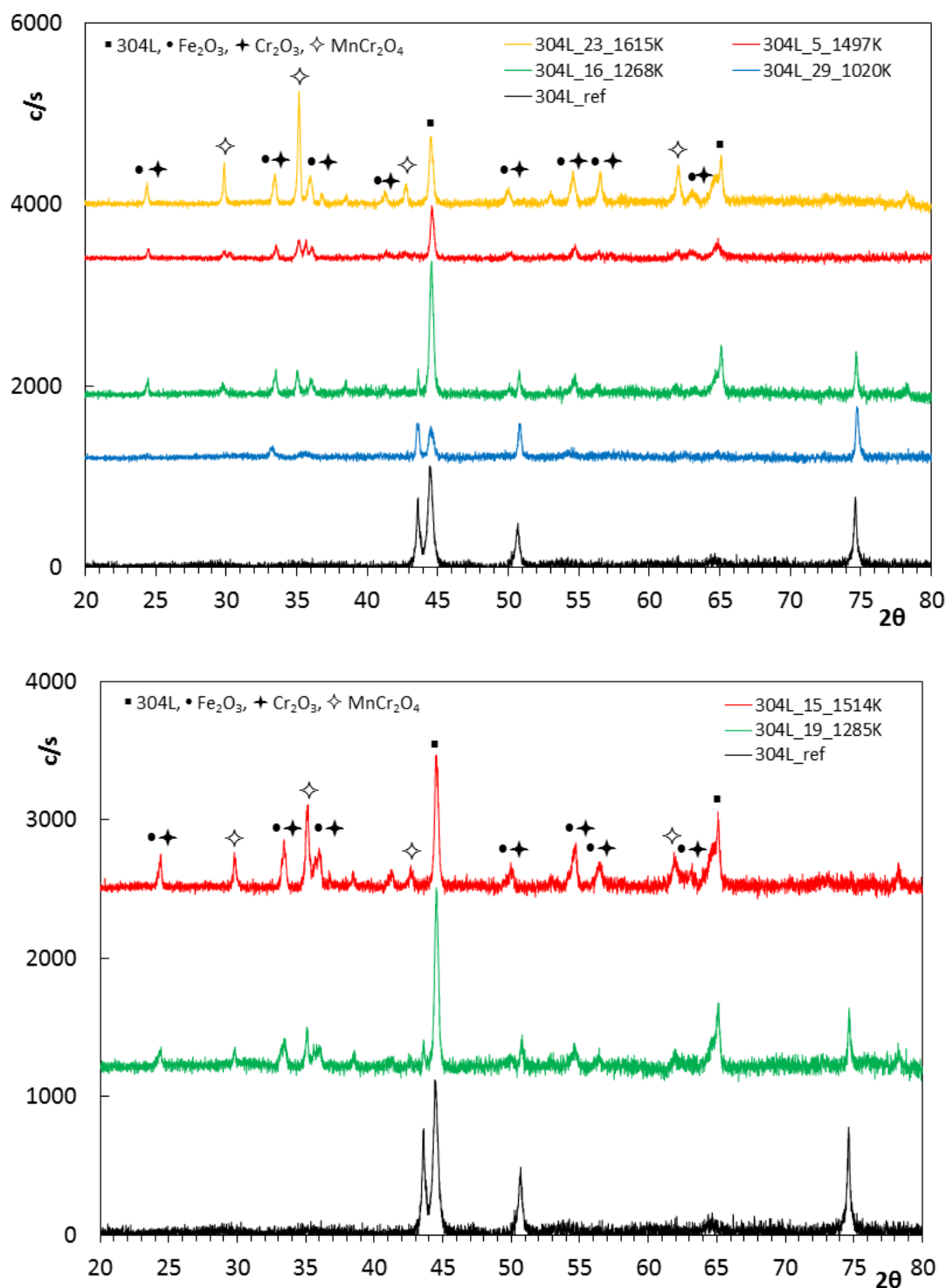


Figure 5.9 : Diffractogrammes X de couches d'oxyde formées sur le 316L à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (en haut) et à 2000 Pa (en bas)

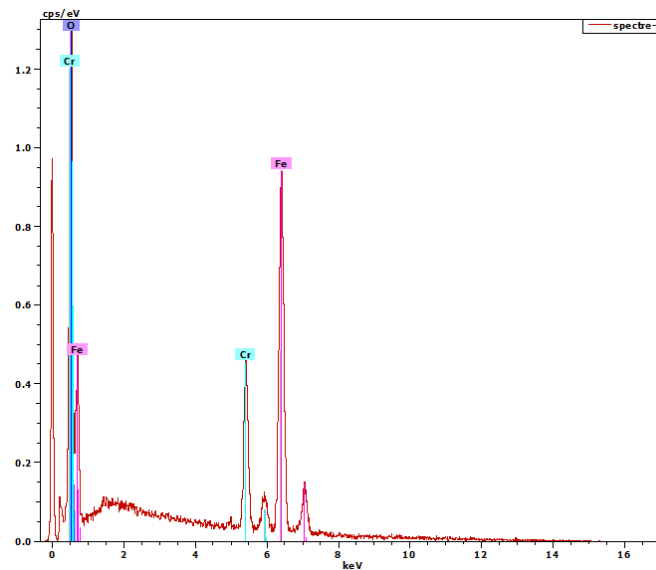


**Figure 5.10 : Diffractogrammes X de couches d'oxyde formées sur le 304L à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (en haut) et à 2000 Pa (en bas)**

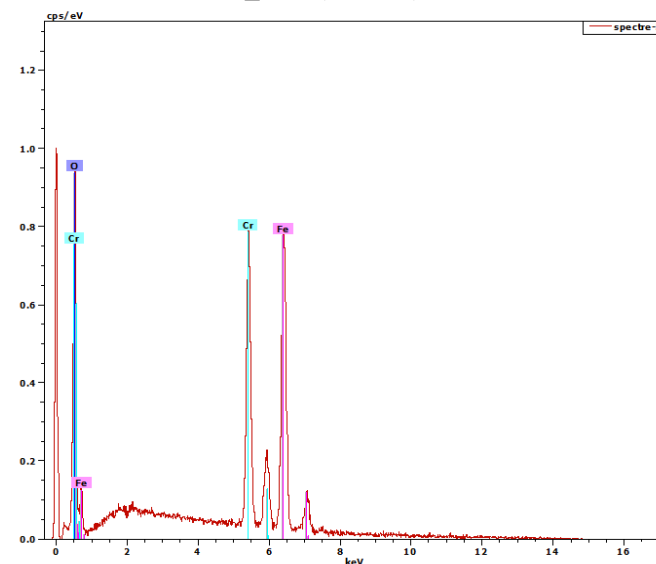
Pour les aciers 316L et 304L, la couche d'oxyde est composée d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS 84-0308), de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 82-1484) et de chromite de manganèse  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 75-1614), quel que soit les niveaux de température et de pression. De manière générale, avec l'élévation de la température, une augmentation des pics d'intensité a été observée pour l'ensemble des oxydes formés, même si la chromite de manganèse  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  a été majoritairement détectée. Enfin, la recristallisation des deux aciers a été remarquée à

pratiquement tous les niveaux de température par la présence d'intenses pics à  $2\theta = 45^\circ$  et  $65^\circ$ , montrant la formation d'une couche mince d'oxyde.

Des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées sur les échantillons 316L\_14R et 304L\_11R oxydés sous plasma d'air autour de 1650 K à 2000 Pa, et plus précisément sur une « fleur » d'oxyde ainsi que sur le fond à côté de cette dernière (Fig. 5.11). Pour les deux aciers, la « fleur » est principalement constituée de fer et d'oxygène avec une faible quantité de chrome (spectres 4 et 8), caractéristique de l'hématite. En ce qui concerne le fond à côté de la fleur, celui-ci est principalement composé de chrome et de fer (spectres 5 et 9) avec une faible quantité de manganèse, seulement visible sur le spectre 9, caractéristiques des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ .

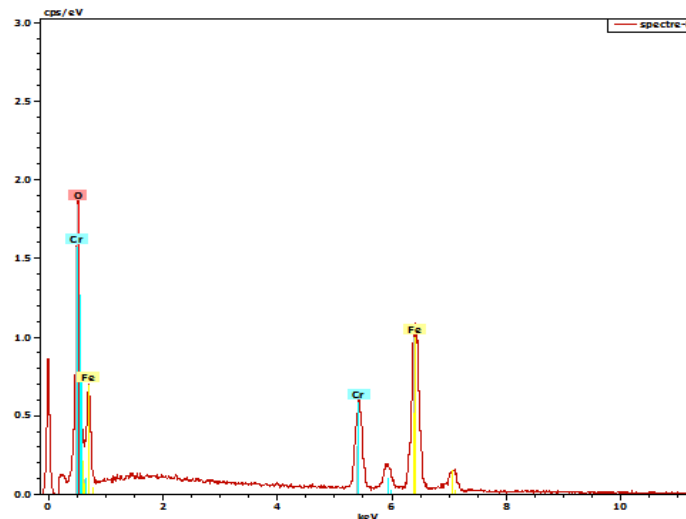


316L\_14R (1680 K) - fleur

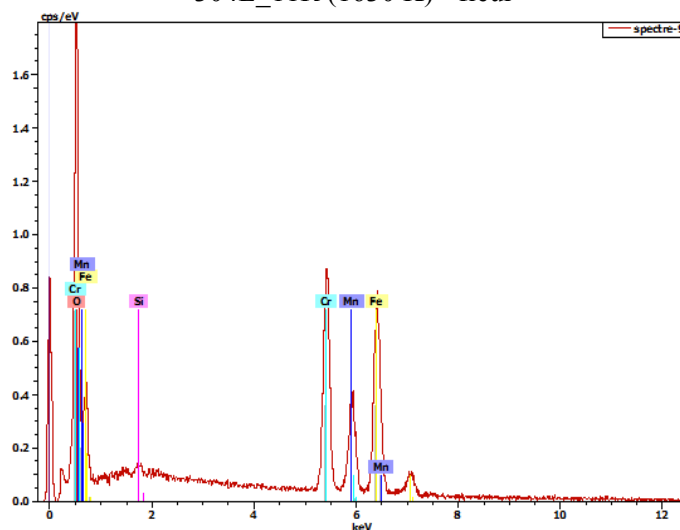


316L\_14R (1680 K) - fond





304L\_11R (1630 K) - fleur



304L\_11R (1630 K) - fond

**Figure 5.11 : Spectres EDS orientés sur la fleur et le fond des échantillons 316L\_14R et 304L\_11R oxydés autour de 1650 K sous plasma d'air à 2000 Pa**

### Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

Les surfaces des aciers inoxydables 316L et 304L non oxydés, mais aussi, oxydés à différentes températures sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, ont été analysées par spectroscopie de photoélectrons X. Les résultats obtenus pour les deux aciers sont présentés séparément.

#### Cas du 316L

La composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn, Si et Mo a été respectivement mesurée pour chaque échantillon à 300 et 2000 Pa, sur les pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Ni 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Cr 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Si 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2,5/2</sub>, et reportée respectivement dans les tableaux 5.4 et 5.5. La contribution de la transition d'Auger Ni L<sub>3</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>4,5</sub> n'a pas été prise en compte dans le spectre Fe 2p<sub>3/2</sub> car cette caractéristique est



seulement observée pour les quantités élevées de Ni (> 50 %). Les quantités mesurées de l'élément O sont attribuées aux liaisons O-M (M = métal) mais aussi, à des espèces issues de la contamination (hydrocarbure, OH, O<sup>2-</sup>). Enfin, l'élément Si n'a pas été détecté pour le 316L non oxydé.

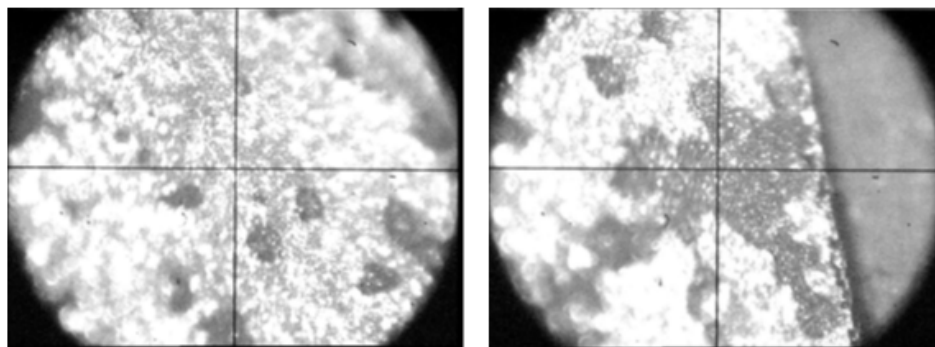
**Tableau 5.4 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn, Si et Mo, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Si 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2,5/2</sub>, sur le 316L non oxydé (ref) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa**

Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo
316L_ref	2.60	65.20	11.10	17.90	0.80	0.00	2.40
316L_35 (1092 K)	63.70	10.50	0.20	12.80	9.50	2.80	0.50
316L_37 (1285 K)	60.30	10.00	0.15	11.30	14.30	3.70	0.25
316L_24 (1393 K)	60.20	12.60	0.10	10.40	12.65	3.90	0.15
316L_25 (1478 K)	60.00	13.90	0.00	10.70	11.50	3.80	0.10
316L_3-1(1622 K)	63.20	11.30	3.50	16.70	0.90	4.10	0.30
316L_3-3(1622 K)	64.50	28.50	0.70	1.30	0.00	5.00	0.00

**Tableau 5.5 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn, Si et Mo, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Si 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2,5/2</sub>, sur le 316L non oxydé (ref) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 2000 Pa**

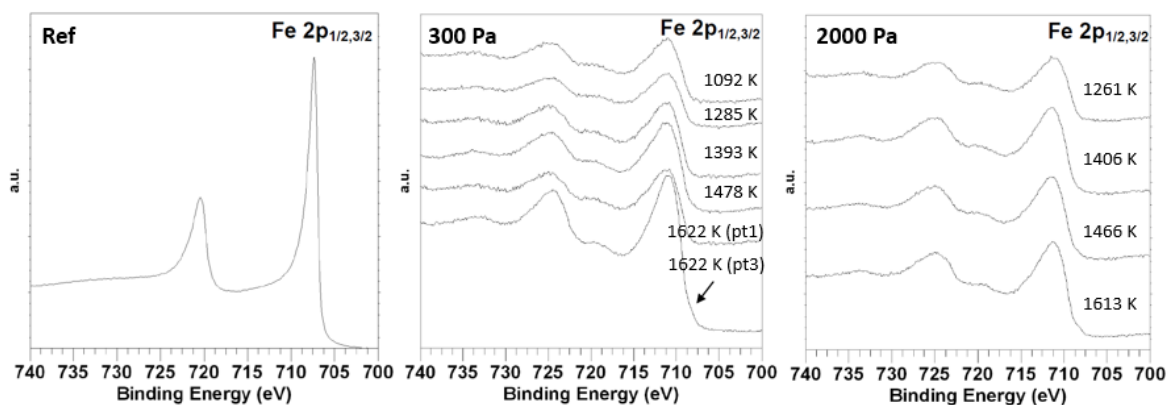
Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo
316L_ref	2.60	65.20	11.10	17.90	0.80	0.00	2.40
316L_39 (1261 K)	60.20	11.30	0.20	12.90	12.20	2.90	0.30
316L_40 (1406 K)	60.20	13.10	0.20	11.30	12.40	2.70	0.10
316L_29 (1466 K)	60.30	13.70	0.10	11.10	12.20	2.60	0.00
316L_18 (1613 K)	60.50	15.90	0.10	10.40	10.30	2.80	0.00

A 300 Pa, l'influence de l'oxydation du 316L sur la composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn, Si et Mo, est observée dans le tableau 5.4. En effet, dès 1092 K, les compositions atomiques de O (≈ 64%), Si (≈ 3%) et Mn (≈ 10%) augmentent, et celles de Fe (≈ 11%) et Cr (≈ 13%) diminuent. La composition atomique de Mo diminue drastiquement, et devient inexistante à partir de 1466 K, ceci étant dû à la vaporisation du Mo sous forme MoO<sub>3</sub>. Ainsi, de 1092 K à 1478 K, les éléments O, Fe, Cr, Mn et Si sont principalement détectés. Autour de 1622 K, deux zones ont été observées : une zone « grise » (pt1) composée de Cr, Fe et O, et une zone « noire » (pt3) composée de Fe et O (Fig. 5.12). A 2000 Pa, la composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn, Si et Mo avec l'augmentation de la température est similaire à celle de 300 Pa (Tab. 5.5). Cependant, une augmentation de la quantité de Fe avec une diminution de celles de Cr et Mn, a été remarquée à 1613 K.



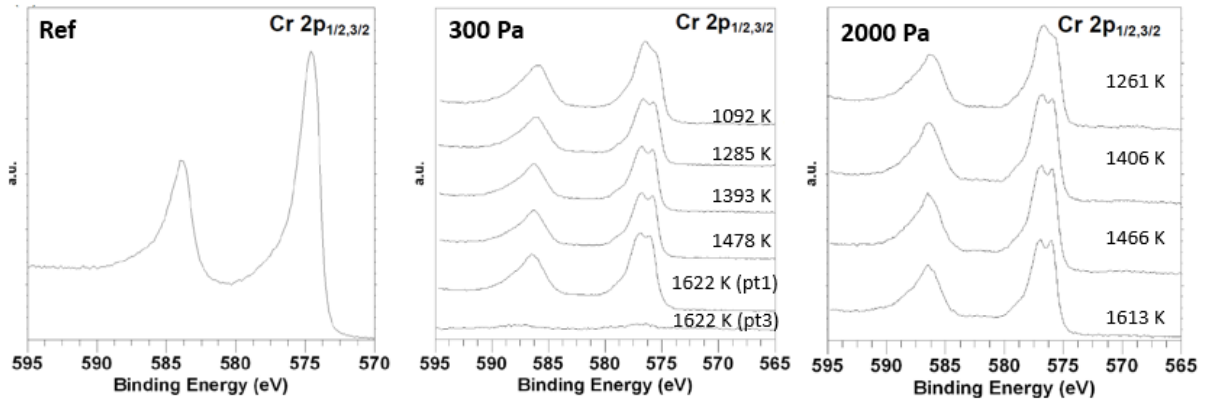
**Figure 5.12 : Images des zones d'analyse de l'échantillon 316L\_3 oxydé sous plasma d'air à 300 Pa : pt1 (à gauche) et pt3 (à droite)**

La figure 5.13 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Fe  $2p_{1/2,3/2}$  du 316L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). Pour le 316L non oxydé (ref), les pics Fe  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $720.1 \pm 0.1$  eV et  $707.2 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Fe métallique. Pour les échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa, les pics Fe  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $725.1 \pm 0.1$  eV et  $711.2 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques des liaisons Fe(III)-O dans le composé  $Fe_2O_3$ . Les deux pics satellites associés ont été détectés à environ  $733.8 \pm 0.1$  eV et  $719.4 \pm 0.1$  eV. Dans le cas de l'échantillon 316L\_3 (pts 3) oxydé à 300 Pa, le pic principal Fe  $2p_{3/2}$  et le pic satellite associé sont décalés de  $-0.2$  eV vers les basses énergies de liaison. De plus, l'épaule détecté à environ  $708.4 \pm 0.1$  eV (flèche) pourrait correspondre à des liaisons Fe(II)-O (états ioniques  $Fe^{2+}$ ).



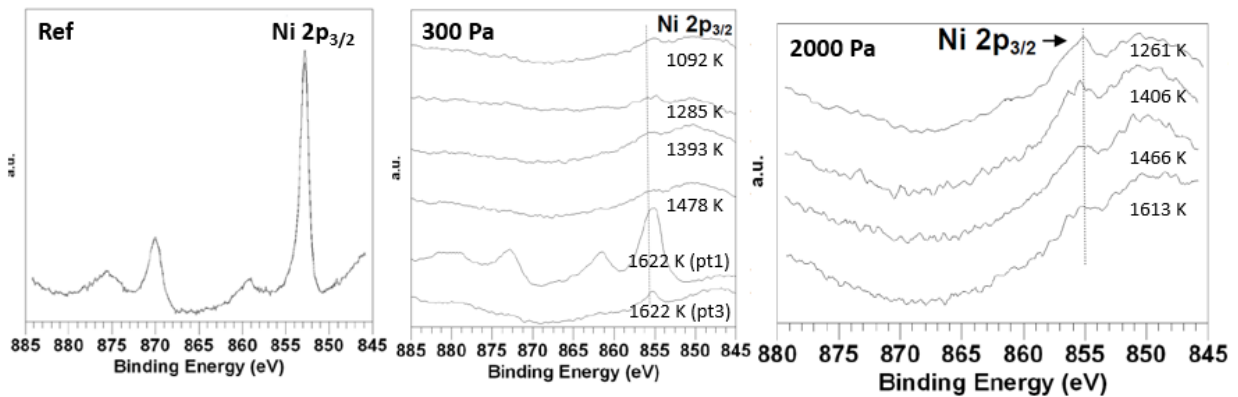
**Figure 5.13 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Fe  $2p_{1/2,3/2}$  pour le 316L non oxydé (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

La figure 5.14 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Cr  $2p_{1/2,3/2}$  du 316L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). Pour le 316L non oxydé (ref), les pics Cr  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $583.9 \pm 0.1$  eV et  $574.4 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Cr métallique. Pour les échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa, les pics Cr  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $586.3 \pm 0.1$  eV et  $576.6 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques des liaisons Cr(III)-O dans le composé  $Cr_2O_3$ .



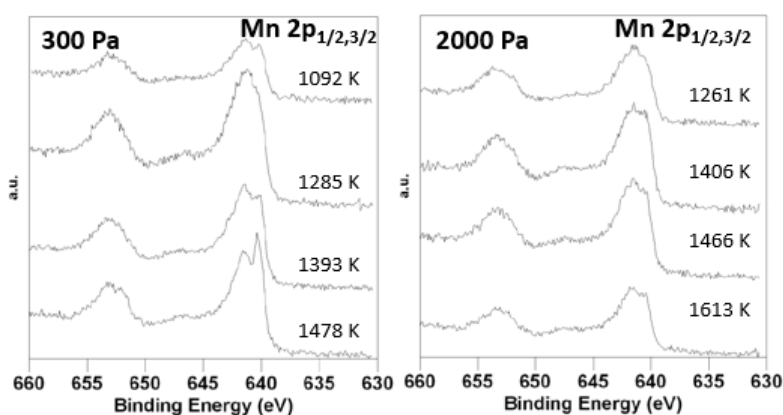
**Figure 5.14 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Cr  $2p_{1/2,3/2}$  pour le 316L vierge (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

La figure 5.15 présente les spectres XPS du pic de photoélectron Ni  $2p_{3/2}$  du 316L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). Le pic Ni  $2p_{3/2}$  situé à  $852.8 \pm 0.1$  eV est caractéristique de l'élément Ni métallique. L'épaule située à  $859.3 \pm 0.1$  eV est attribué au pic satellite du pic Ni  $2p_{3/2}$ . Pour les échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa, le pic Ni  $2p_{3/2}$  situé à environ  $854.8 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Ni(II)-O. L'épaule située à environ  $861.4 \pm 0.1$  eV est attribué au pic satellite du composant Ni  $2p_{3/2}$ .



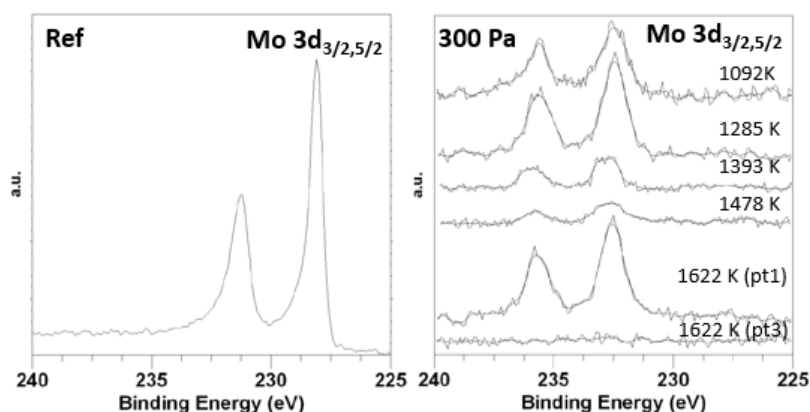
**Figure 5.15 : Spectres XPS du pic de photoélectrons Ni  $2p_{3/2}$  pour le 316L vierge (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

La figure 5.16 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Mn  $2p_{1/2,3/2}$  du 316L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). L'élément Mn (Mn  $2p_{3/2} = 638.7 \pm 0.1$  eV, <1%) a été détecté pour l'échantillon de référence 316L. Pour les échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa, le pic Mn  $2p_{3/2}$  situé à environ  $641.4 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Mn(III)-O. De plus, le pic Mn  $2p_{3/2}$  situé à environ  $640.3 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Mn(II)-O.



**Figure 5.16 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Mn  $2p_{1/2,3/2}$  pour le 316L oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (à gauche) et à 2000 Pa (à droite)**

La figure 5.17 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Mo  $3d_{5/2,3/2}$  du 316L non oxydé (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (à droite). Les pics de photoélectrons Mo  $3d_{5/2,3/2}$  situés respectivement à  $228.0 \pm 0.1$  eV et  $231.1 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Mo métallique. Pour les échantillons oxydés à 300 Pa, les pics Mo  $3d_{5/2,3/2}$  respectivement situés à  $232.6 \pm 0.1$  eV et  $235.9 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques des liaisons Mo(VI)-O. Des résultats similaires ont été observés pour des échantillons chauffés à 1260 et 1400 K pour la pression totale d'air de 2000 Pa.



**Figure 5.17 : Spectres XPS du pic de photoélectrons Mo  $3d_{3/2,5/2}$  pour le 316L non oxydé (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (à droite)**

Les spectres O 1s (non représentés) ont été déconvolués en deux composantes. La composante située à  $530.0 \pm 0.2$  eV est attribuée aux liaisons O-M (M = Si, Fe, Ni, Cr, Mn, Mo). Les six liaisons différentes n'ont pas été résolues en raison du faible décalage d'énergie entre chaque composante ( $< 0.2$  eV).

Les analyses XPS réalisées sur le 316L oxydé sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa à différentes températures, ont révélé l'oxydation complète de tous les éléments métalliques (Fe, Ni, Cr, Mo, Mn) avec l'augmentation de la température, la teneur en oxygène ayant augmenté de 6 à environ  $63 \pm 2\%$ . Les principales liaisons chimiques des oxydes sont les suivantes : Fe(III)-O, Ni(II)-O, Cr(III)-O, Mo(VI)-O et Mn(IV)-O avec les états ioniques respectifs :  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$  et  $Mn^{4+}$ . De plus, pour le 316L\_3 (pt3), les liaisons chimiques Fe(II)-O ( $Fe^{2+}$  états ioniques) pourraient être présentes. Les éléments Si et Mn n'ont pas été détectés pour le 316L

non oxydé, mais l'ont été dès le début de l'oxydation avec une diffusion de ces éléments au sein de l'échantillon jusqu'à la surface. Après 1092 K (300 Pa) et 1285 K (2000 Pa), les quantités de Fe et Cr ont diminué puis sont restés constantes avec l'augmentation de la température jusqu'à environ 1500 K. Concernant les quantités de Ni et Mo, ces dernières ont diminué à partir de 1100 K et n'ont plus été détectées au delà de 1500 K. A 1622 K et 300 Pa, une zone grise et une autre noire ont été analysées à la surface de l'échantillon, dû au décollement de petits morceaux d'oxydes. La zone grise correspond à une couche adhérente qui est principalement composée des éléments Fe, Cr, Si, d'oxyde de Ni ou d'oxydes mixtes. Quant à la zone noire, elle correspond à une couche résiduelle sur le substrat, principalement composée d'oxyde de Fe, d'oxyde de Si ou d'oxydes mixtes. Une diminution drastique de la quantité de Mn a été remarquée à ce niveau de température. En effet, avec l'augmentation de la température, les atomes de Si et Mn diffusent du substrat à la surface, la quantité d'atomes de Mn diminuant de telle sorte que la couche d'oxyde soit composée de plusieurs oxydes ou oxydes mixtes. Finalement, les analyses XPS sont en parfait accord avec les analyses DRX réalisées sur les échantillons de 316L oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa entre 1090 et 1620 K, où il a été observé la formation de plusieurs oxydes, tels que l'hématite  $Fe_2O_3$ , la chromine  $Cr_2O_3$ , mais aussi, la chromite de manganèse  $MnCr_2O_4$ .

### Cas du 304L

La composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn et Si a été respectivement mesurée pour chaque échantillon à 300 et 2000 Pa, sur les pics de photoélectrons O 1s, Fe  $2p_{1/2,3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ , Cr  $2p_{1/2,3/2}$ , Mn  $2p_{1/2,3/2}$  et Si  $2p_{1/2,3/2}$ , et reportée respectivement dans les tableaux 5.6 et 5.7. De même que pour le 316L, la contribution de la transition d'Auger Ni  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  n'a pas été prise en compte dans le spectre Fe  $2p_{3/2}$  car cette caractéristique est seulement observée pour les quantités élevées de Ni (> 50 %). Les quantités mesurées de l'élément O sont attribuées aux liaisons O-M (M = métal) mais aussi, à des espèces issues de la contamination (hydrocarbure, OH,  $O^{2-}$ ). De même que pour le 316L, l'élément Si n'a pas été détecté pour le 304L non oxydé.

**Tableau 5.6 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn et Si, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe  $2p_{1/2,3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ , Cr  $2p_{1/2,3/2}$ , Mn  $2p_{1/2,3/2}$  et Si  $2p_{1/2,3/2}$ , sur le 304L non oxydé (ref) et oxydé sous plasma d'air à 300 Pa pour différentes températures**

Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni	Cr	Mn	Si
304L_ref	4.20	67.80	8.20	18.60	1.20	0.00
304L_24 (1099 K)	63.50	11.10	0.00	14.80	6.70	3.90
304L_16 (1268 K)	64.30	10.20	0.00	11.80	9.90	3.80
304L_14 (1400 K)	64.90	12.90	0.00	9.50	8.20	4.50
304L_3 (1497 K)	64.80	13.20	0.00	9.10	8.10	4.80
304L_23 (1615 K)	64.80	16.60	0.00	8.80	4.70	5.10

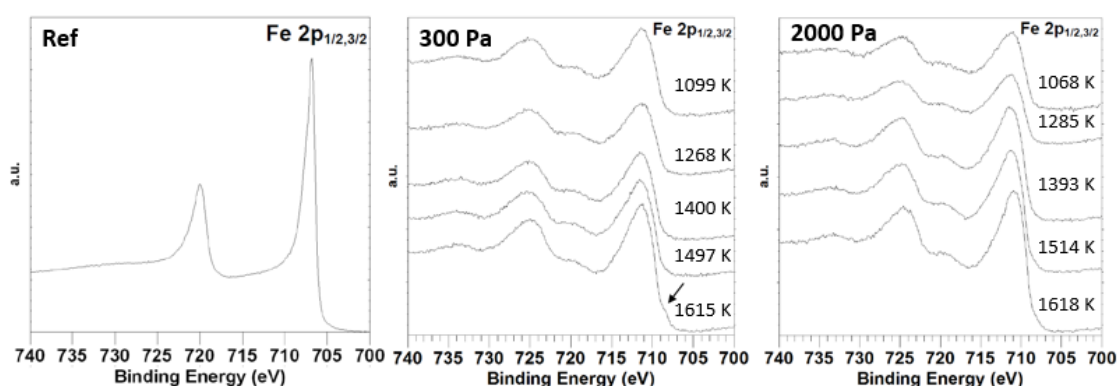
**Tableau 5.7 : Composition atomique (%) des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn et Si, mesurée à partir des pics de photoélectrons O 1s, Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Ni 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>1/2,3/2</sub>, Mn 2p<sub>1/2,3/2</sub> et Si 2p<sub>1/2,3/2</sub>, sur le 304L non oxydé (ref) et oxydé sous plasma d'air à 2000 Pa pour différentes températures**

Composition atomique (%) Echantillon (T)	O	Fe	Ni	Cr	Mn	Si
304L_ref	4.20	67.80	8.20	18.60	1.20	0.00
304L_20 (1068 K)	65.60	11.60	0.00	13.00	5.90	3.90
304L_19 (1285 K)	64.70	9.80	0.00	12.30	8.70	4.50
304L_18 (1393 K)	65.20	15.40	0.00	8.70	6.10	4.60
304L_15 (1514 K)	64.90	16.70	0.00	8.40	5.20	4.80
304L_17 (1618 K)	65.10	18.80	0.00	7.80	3.20	5.10

A 300 Pa, l'influence de l'oxydation du 304L sur la composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn et Si est observée dans le tableau 5.6. En effet, dès 1100 K, les compositions atomiques de O ( $\approx 63\%$ ), Si ( $\approx 4\%$ ) et Mn ( $\approx 7\%$ ) augmentent, et celles de Fe ( $\approx 11\%$ ), Cr ( $\approx 15\%$ ), et Ni ( $\approx 0\%$ ) diminuent. A partir de 1100 K, la quantité de Ni diminue drastiquement. La quantité de Mn augmente d'environ 10% autour de 1268 K, puis diminue jusqu'à environ 5% autour de 1615 K. De plus, avec l'augmentation de la température jusqu'à 1615 K, la quantité de Fe augmente jusqu'à environ 17%, et celle de Cr jusqu'à 9%. Concernant l'élément Si, aucune variation de la composition n'a été observée dans la gamme de température étudiée, celle-ci étant autour de 5%.

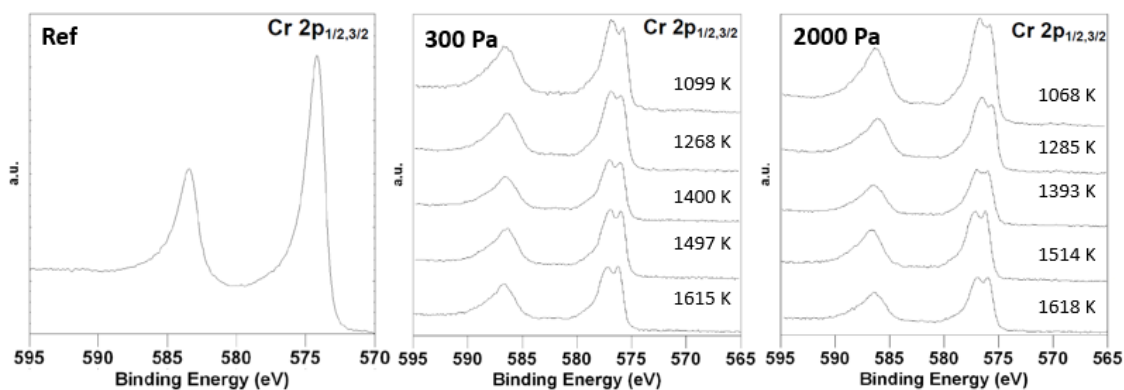
A 2000 Pa, l'évolution de la composition atomique des éléments O, Fe, Ni, Cr, Mn et Si en fonction de la température est similaire à celle de 300 Pa (Tab. 5.7).

La figure 5.18 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> du 304L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). Pour le 304L non oxydé (ref), les pics Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> situés à  $720.1 \pm 0.1$  eV et  $707.2 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Fe métallique. Pour les échantillons oxydés, les pics Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> situés respectivement à  $725.1 \pm 0.1$  eV et  $711.2 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques des liaisons Fe(III)-O dans le composé Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les deux satellites associés sont détectés à environ  $733.8 \pm 0.1$  eV et  $719.4 \pm 0.1$  eV.



**Figure 5.18 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Fe 2p<sub>1/2,3/2</sub> pour le 304L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

La figure 5.19 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Cr  $2p_{1/2,3/2}$  du 304L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite). Pour le 304L non oxydé (ref), les pics Cr  $2p_{1/2,3/2}$  situés à  $583.9 \pm 0.1$  eV et  $574.5 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Cr métallique. Pour les échantillons oxydés à 300 et 2000 Pa, les pics Cr  $2p_{1/2,3/2}$  respectivement situés à  $586.4 \pm 0.1$  eV et  $576.8 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques des liaisons Cr(III)-O dans le composé  $Cr_2O_3$ .

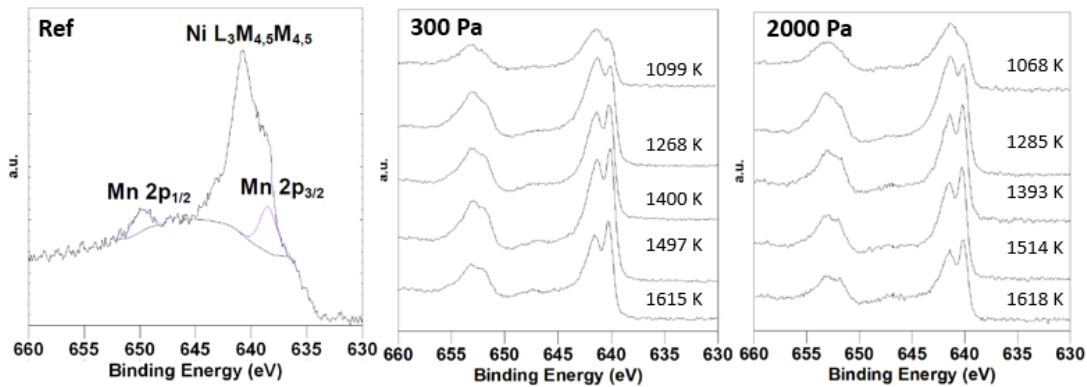


**Figure 5.19 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Cr  $2p_{1/2,3/2}$  pour le 304L non oxydé (à gauche), oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

Le spectre XPS du pic de photoélectrons Ni  $2p_{3/2}$  du 304L non oxydé étant similaire à celui du 316L (Fig. 5.15), c'est pourquoi, il n'a pas été présenté. Cependant, il a été analysé que le pic Ni  $2p_{3/2}$  situé à  $852.8 \pm 0.1$  eV était caractéristique de l'élément Ni métallique, et que l'épaule à  $859.3 \pm 0.1$  eV était associée au pic satellite du pic caractéristique Ni  $2p_{3/2}$ . Contrairement au 316L, aucun oxyde de nickel n'a été détecté pour des échantillons oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa.

La figure 5.20 présente les spectres XPS des pics de photoélectrons Mn  $2p_{1/2,3/2}$  du 304L non oxydé (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et 2000 Pa (à droite). Pour le 304L non oxydé, les pics Mn  $2p_{1/2,3/2}$  respectivement situés à  $649.8 \pm 0.1$  eV et  $638.7 \pm 0.1$  eV sont caractéristiques de l'élément Mn métallique. Pour les échantillons oxydés de 1099 à 1268 K (à 300 Pa) et de 1068 à 1285 K (à 2000 Pa), le pic Mn  $2p_{3/2}$  situé à  $641.4 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Mn(III)-O. En revanche, à partir de 1400 K pour les deux pressions, le pic Mn  $2p_{3/2}$  situé à  $640.3 \pm 0.1$  eV est caractéristique des liaisons Mn(II)-O.





**Figure 5.20 : Spectres XPS des pics de photoélectrons Mn  $2p_{1/2,3/2}$  pour le 304L non oxydé (à gauche) et oxydé à différentes températures sous plasma d'air à 300 Pa (au milieu) et à 2000 Pa (à droite)**

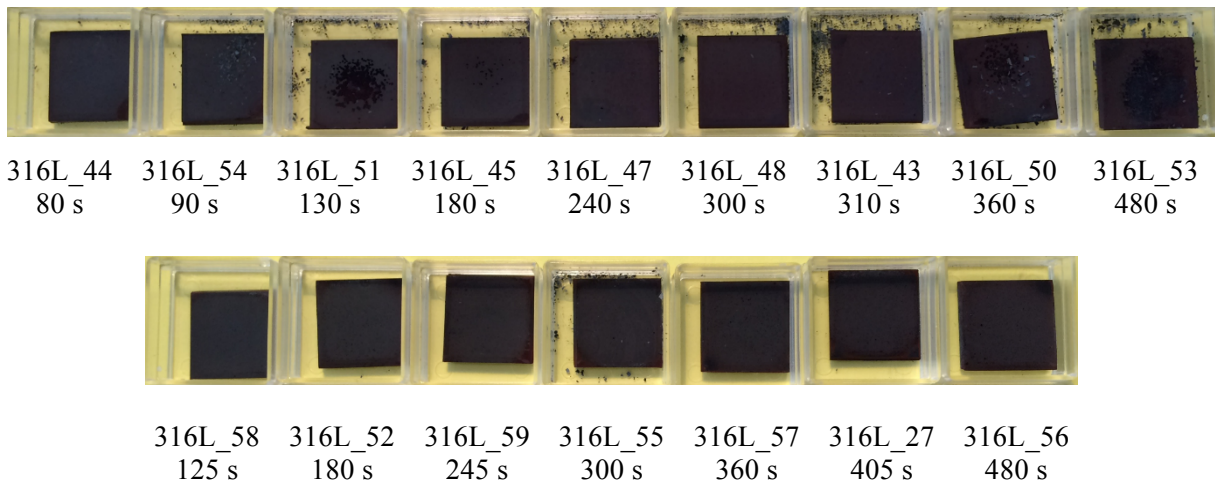
Les analyses XPS réalisées sur le 304L oxydé sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa à différentes températures, ont révélé l'oxydation complète de tous les éléments métalliques (Fe, Ni, Cr et Mn) avec l'augmentation de la température, la teneur en oxygène ayant augmenté de  $4 \pm 2\%$ . Les principales liaisons chimiques des oxydes sont les suivantes : Fe(III)-O, Cr(III)-O et Mn(IV)-O avec les états ioniques respectifs :  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ . Les éléments Si et Mn n'ont pas été détectés pour le 304L non oxydé, mais l'ont été avec l'augmentation de la température, dû à une diffusion de ces deux éléments au sein de l'échantillon jusqu'à la surface. Après 1268 K (300 Pa) et 1285 K (2000 Pa), la quantité de Cr diminue et reste constante tandis que la quantité de Fe augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Concernant la quantité de Mn, celle-ci diminue avec l'augmentation de la température à partir de 1400 K, de sorte que la couche d'oxyde soit composée de plusieurs oxydes ou oxydes mixtes. De plus, contrairement au 316L, l'élément Ni n'a pas été détecté en surface. Finalement, les analyses XPS sont en parfait accord avec les analyses DRX réalisées sur les échantillons de 304L oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa entre 1070 et 1620 K, où il a été observé la formation de plusieurs oxydes, tels que l'hématite  $Fe_2O_3$ , la chromine  $Cr_2O_3$ , mais aussi, la chromite de manganèse  $MnCr_2O_4$ .

#### 5.2.4 Oxydation en fonction du temps

L'influence de la durée d'oxydation sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde a été étudiée pour les deux aciers. L'oxydation des deux aciers a été réalisée sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa pour le 316L, et à 300 Pa pour le 304L, entre 80 et 480 s autour de 1500 K. Le gain de masse augmentant rapidement à ce niveau de température, la durée d'oxydation a été définie comme l'intervalle de temps entre l'ouverture de l'obturateur et la fermeture de ce dernier. Les conditions expérimentales (température, pression, durée) ainsi que la variation de masse obtenue pour les aciers 316L et 304L oxydés sous plasma d'air sont respectivement reportées dans les tableaux 5.8 et 5.9.

**Tableau 5.8 : Pour chaque échantillon de 316L sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation (s) de l'ouverture jusqu'à la fermeture de l'obturateur et la variation de masse ( $\text{g m}^{-2}$ )**

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	t (s)	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ )
316L_44	3.6932	3.6933	1495	300	80	0.39
316L_54	3.6875	3.6888	1509	300	90	5.08
316L_51	3.6646	3.6663	1521	300	130	6.64
316L_45	3.6674	3.6687	1483	300	180	5.08
316L_47	3.6781	3.6805	1507	300	240	9.37
316L_48	3.7677	3.7698	1504	300	300	8.20
316L_43	3.6831	3.6853	1521	300	310	8.59
316L_25	3.7018	3.7055	1478	300	405	14.45
316L_53	3.7841	3.7883	1516	300	480	16.41
316L_58	3.6893	3.6905	1507	2000	125	4.69
316L_52	3.6742	3.6757	1483	2000	180	5.86
316L_59	3.7098	3.7120	1531	2000	245	8.59
316L_57	3.7915	3.7940	1531	2000	360	9.77
316L_27	3.7088	3.7112	1526	2000	405	12.50



**Figure 5.21 : Photographies des échantillons de 316L oxydés sous plasma d'air à 300 Pa (en haut) et à 2000 Pa (au milieu) pour différentes durées d'oxydation**

L'évolution de la variation de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation pour l'acier 316L oxydé sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa est représentée sur la figure 5.22. Une disparité des données est observée pour les deux pressions, celle-ci étant plus marquée à 300 qu'à 2000 Pa. Comme l'illustre la figure 5.21, le décollement de petits morceaux d'oxyde lors du refroidissement de l'échantillon est plus significatif à 300 qu'à 2000 Pa, ce qui justifie une disparité des données plus importante à 300 Pa. De plus, la prise de masse du 316L étant relativement faible autour de 1500 K entre 80 et 480 s, deux cinétiques linéaires ont été déterminées selon la pression :

- à 300 Pa :  $\Delta m/S = 0.033 \text{ t}$  avec un coefficient de corrélation de 0.90
- à 2000 Pa :  $\Delta m/S = 0.031 \text{ t}$  avec un coefficient de corrélation de 0.96.

Les cinétiques étant voisines pour les deux pressions, il pourrait être judicieux d'implémenter dans les codes de rentrée atmosphérique, une seule loi dans la gamme 300-2000 Pa qui serait la suivante :

$$\Delta m/S = 0.03 t \quad (5.1)$$

Un gain de masse maximal d'environ  $16 \text{ g m}^{-2}$  a été relevé autour de 1500 K pour le 316L, correspondant à une faible variation de masse par rapport à la masse initiale (0.1%). Ainsi, l'influence de l'oxydation sur l'acier 316L ne serait pas à prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique.

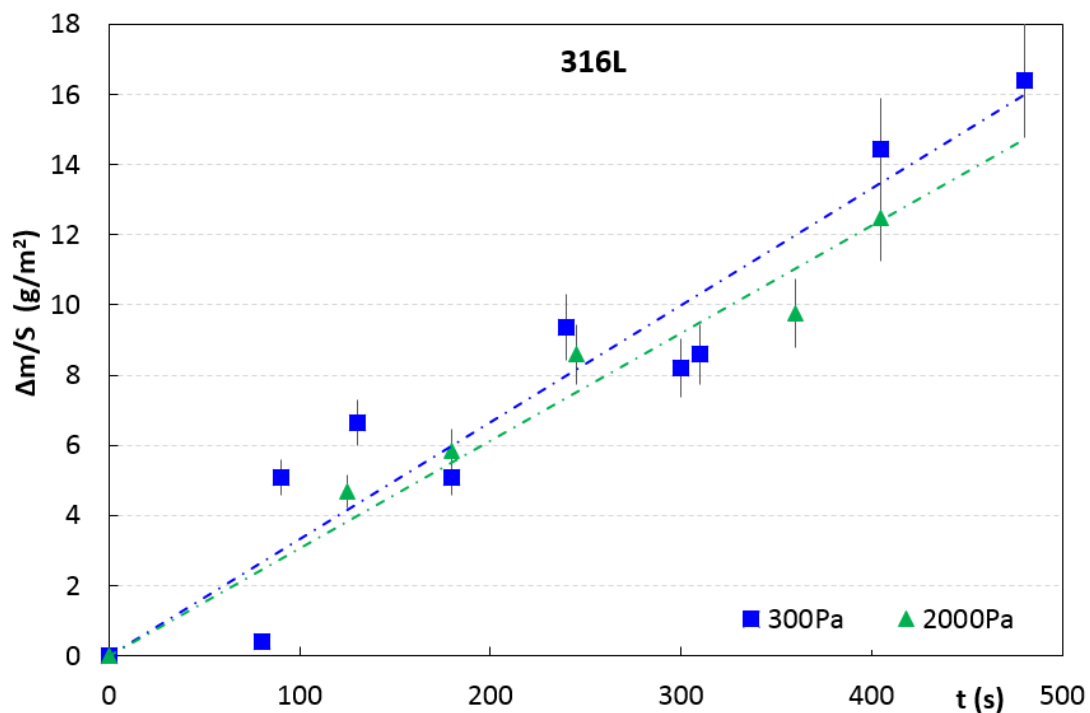
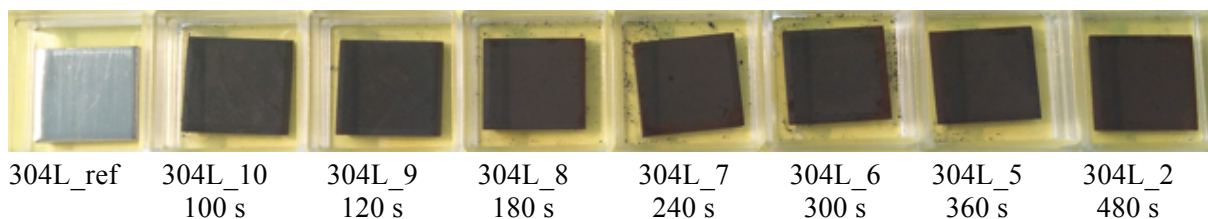


Figure 5.22 : Evolution du gain de masse en fonction du temps pour des échantillons de 316 oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa autour de 1500 K (barre d'erreur 10%)

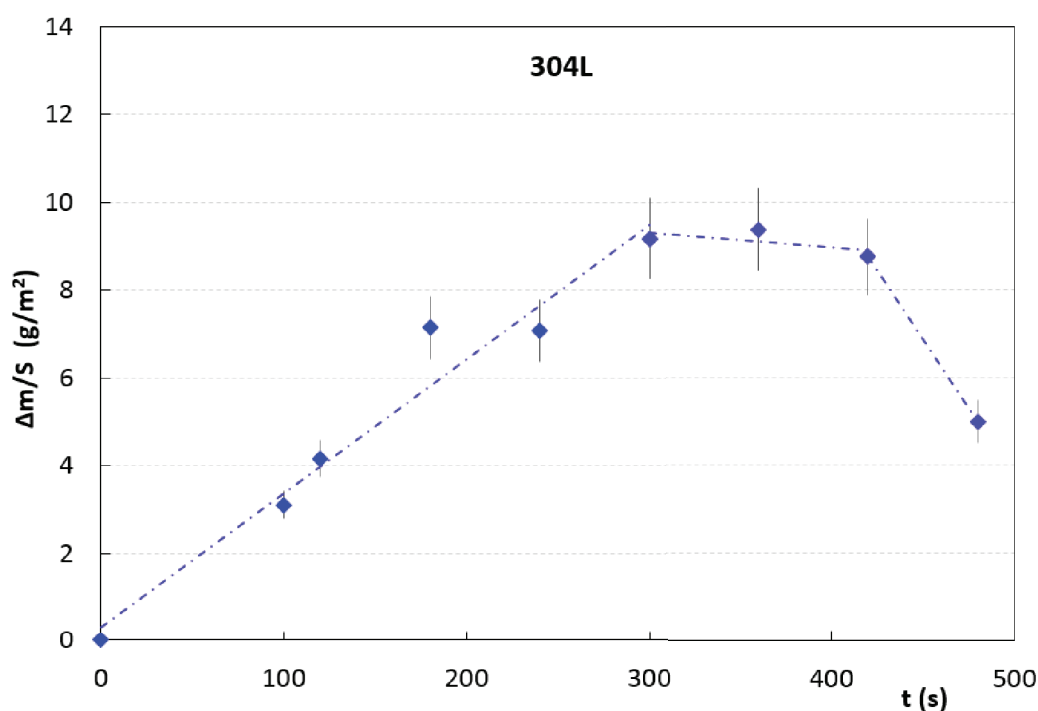
Tableau 5.9 : Pour chaque échantillon de 304L sont indiqués : la masse (g) avant et après oxydation, la valeur de la température (K), la pression totale d'air (Pa), la durée d'oxydation t (s) de l'ouverture jusqu'à la fermeture de l'obturateur, et la variation de masse ( $\text{g m}^{-2}$ )

Echantillon	masse avant (g)	masse après (g)	T (K)	P (Pa)	t (s)	$\Delta m/S$ ( $\text{g m}^{-2}$ )
304L_10	3.3603	3.3610	1502	300	100	3.11
304L_9	3.3617	3.3627	1512	300	120	4.17
304L_8	3.3059	3.3075	1487	300	180	7.14
304L_7	3.3708	3.3725	1485	300	240	7.08
304L_6	3.3665	3.3687	1490	300	300	9.17
304L_5	3.3457	3.3478	1497	300	360	9.37
304L_3	3.3873	3.3894	1497	300	420	8.75
304L_2	3.3878	3.3890	1507	300	480	5.00



**Figure 5.23 : Photographies des échantillons de 304L oxydés sous plasma d'air à 300 Pa pour différentes durées d'oxydation**

L'évolution de la variation de masse par unité de surface en fonction de la durée d'oxydation pour l'acier 304L oxydé sous plasma d'air à 300 Pa est présentée sur la figure 5.24. La variation de masse augmente jusqu'à 300 s, se stabilise jusqu'à 400 s, puis diminue aux plus longues durées d'oxydation. Cette diminution de la variation de masse est due au décollement de petits morceaux d'oxyde lors du refroidissement de l'échantillon, entraînant une perte de masse.



**Figure 5.24 : Evolution du gain de masse en fonction du temps pour des échantillons de 304L oxydés sous plasma d'air à 300 Pa autour de 1500 K (barre d'erreur 10%)**

Un gain de masse maximal d'environ  $9 \text{ g m}^{-2}$  a été relevé autour de 1500 K pour le 304L, correspondant à une faible variation de masse par rapport à la masse initiale (0.07%). Finalement, l'influence de l'oxydation pour les aciers inoxydables 316L et 304L ne serait pas à prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique.

### 5.3 Emissivité du 316L

L'étude bibliographique sur l'émissivité des aciers inoxydables 304 et 316L sera abordée dans une première partie, puis dans une seconde partie, seront présentés, les résultats expérimentaux obtenus sur l'émissivité du 316L non oxydé, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard, afin d'observer d'éventuelles différences entre les deux atmosphères oxydantes. La mesure de l'émissivité sur l'acier 304L n'a pas été réalisée dans cette étude.

#### 5.3.1 Etude bibliographique sur l'émissivité des aciers 304, 304L et 316L

La littérature propose plusieurs études sur l'émissivité normale spectrale de l'acier 304 oxydé sous air standard à pression atmosphérique dans le domaine 750-1150 K [CAO 2013, LIU 2013, SHI 2014, ZHA 2015, ZHU 2017], mais aussi sur l'émissivité normale et hémisphérique dans le domaine 1500-1700 K pour le 304L non oxydé, traité sous argon à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique [CEZ 1980]. D'autres études sur l'émissivité normale totale de l'acier 316L non oxydé sous azote [VAL 2013], ainsi que sur l'émissivité normale spectrale du 316L oxydé sous air à pression atmosphérique dans le domaine 800-1100 K [SHI 2015] ont aussi été trouvées dans la littérature. Enfin, l'émissivité totale hémisphérique a également été étudiée pour le 316L oxydé sous air à pression atmosphérique dans le domaine 600-1375 K [HUN 2017].

Concernant l'émissivité de l'acier 304, Liu et al. ont mesuré l'émissivité spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) à trois reprises sur le même échantillon oxydé sous air à pression atmosphérique [LIU 2013]. Lors de la première mesure (marqueur carré), ils ont observé une augmentation de l'émissivité spectrale de 0.20 (échantillon non encore oxydé) à 0.77 avec l'élévation de la température variant de 750 à 1150 K (Fig. 5.25). Jusqu'à 800 K, l'émissivité spectrale augmente rapidement dû à l'oxydation des surfaces, et au delà de cette température, la surface d'oxydation est saturée, expliquant ainsi l'augmentation moins rapide de l'émissivité. Les deux autres mesures (marqueur triangle et rond) réalisées sur le même échantillon, ont montré à 750 K une valeur plus élevée d'émissivité autour de 0.40, dû à la présence d'oxydes, initialement formés au cours de la première mesure d'émissivité. Au delà de cette température, une évolution similaire de l'émissivité spectrale a été constatée pour les deux dernières mesures, montrant ainsi la stabilité chimique des oxydes et la reproductibilité des mesures d'émissivité.

Shi et al. ont également mesuré l'émissivité normale spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) du 304 oxydé sous air à pression atmosphérique dans le domaine 830-1100 K [SHI 2014]. Après 150 minutes de chauffage, l'émissivité spectrale augmente rapidement puis ralentit en raison de l'oxydation de la surface qui tend à être progressivement saturée. Au début de l'oxydation, une petite oscillation est observée sur la courbe d'émissivité à chaque niveau de température (860, 920, 980, 1040 et 1100 K), dû au phénomène d'interférence du rayonnement émis entre l'atmosphère et le film d'oxyde, ainsi que du rayonnement émis entre le film d'oxyde et le substrat métallique (Fig. 5.26). L'amplitude de l'oscillation s'atténue ensuite avec l'augmentation de la durée d'oxydation, en raison de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui devient de plus en plus importante. Enfin, après 30, 210 et 240 min d'oxydation, l'émissivité

spectrale est quasiment identique à 830 et 1100 K, celle-ci variant respectivement autour de 0.61, 0.63 et 0.64 à 830 K, et de 0.76, 0.77 et 0.78 à 1100 K.

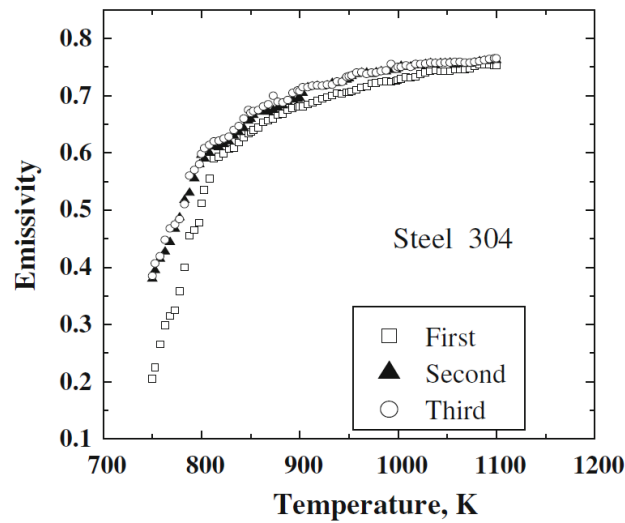


Figure 5.25 : Evolution de l'émissivité spectrale ( $1.5 \mu\text{m}$ ) de l'acier 304 en fonction de la température [d'après LIU 2013]

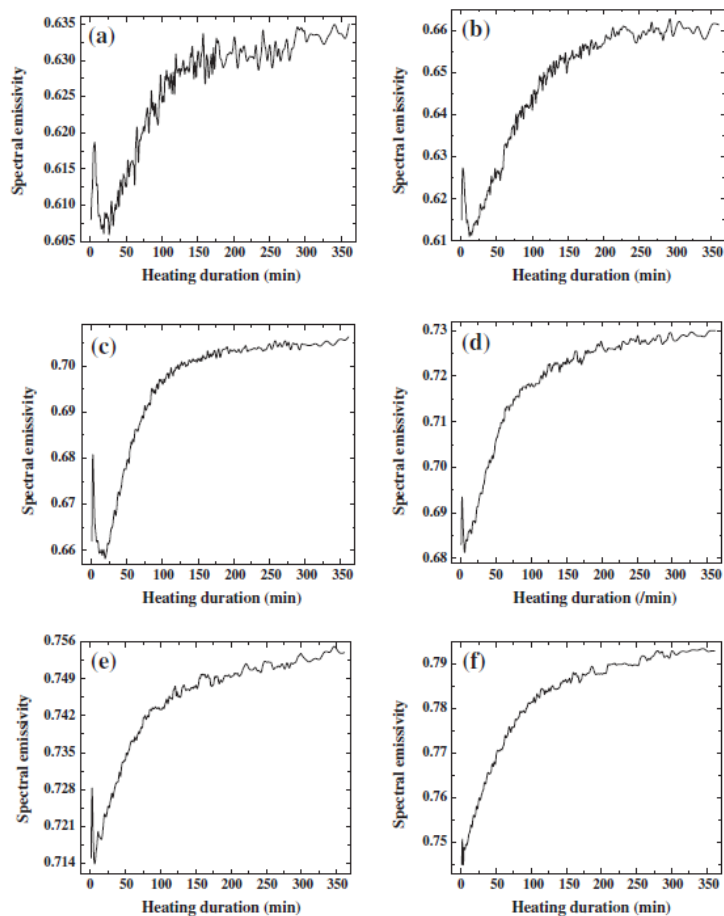
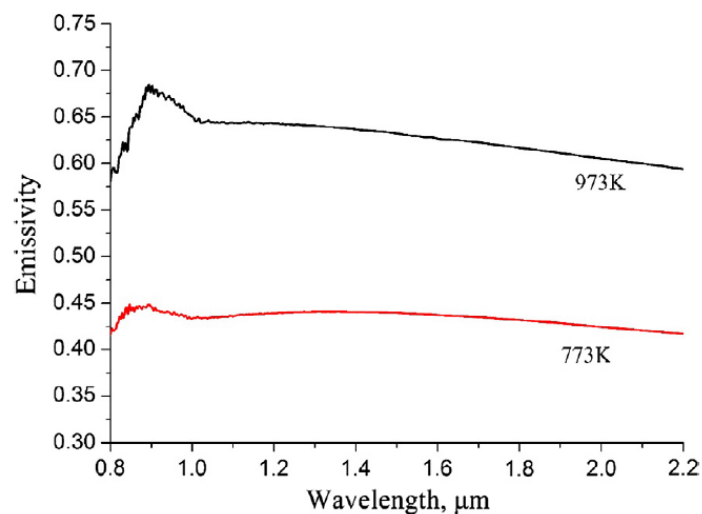


Figure 5.26 : Evolution de l'émissivité spectrale ( $1.5 \mu\text{m}$ ) de l'acier 304 en fonction du temps de chauffage à 830 K (a), 860 K (b), 920 K (c), 980 K (d), 1040 K (e) et 1100 K (f) [d'après SHI 2014]

Zhang et al. ont mesuré l'émissivité normale spectrale entre 0.8 et 2.2  $\mu\text{m}$  de l'acier 304 oxydé sous air à pression atmosphérique à 773 et 973 K pendant 1 h [ZHA 2015]. Pour ces deux températures, un pic dans la gamme spectrale 0.8-1.0  $\mu\text{m}$  a été observé sur la courbe d'émissivité, en raison du phénomène d'interférence se produisant entre le substrat métallique et le film d'oxyde (Fig. 5.27). Pour l'échantillon oxydé à 773 K, l'émissivité spectrale est comprise entre 0.42 et 0.45, tandis que pour l'échantillon oxydé à 973 K, celle-ci est comprise entre 0.58 et 0.68. Ces valeurs d'émissivité sont en parfait accord avec l'étude réalisée par Cao et al. sur la mesure de l'émissivité spectrale dans le domaine 2 à 12  $\mu\text{m}$  des aciers 304L et 316L oxydés à 773 et 973 K pendant 5 h [CAO 2013]. De plus, Cao et al. ont constaté à 973 K après 5 h d'oxydation, que l'émissivité spectrale (5  $\mu\text{m}$ ) était plus élevée pour le 316L (0.50) que pour le 304L (0.45).

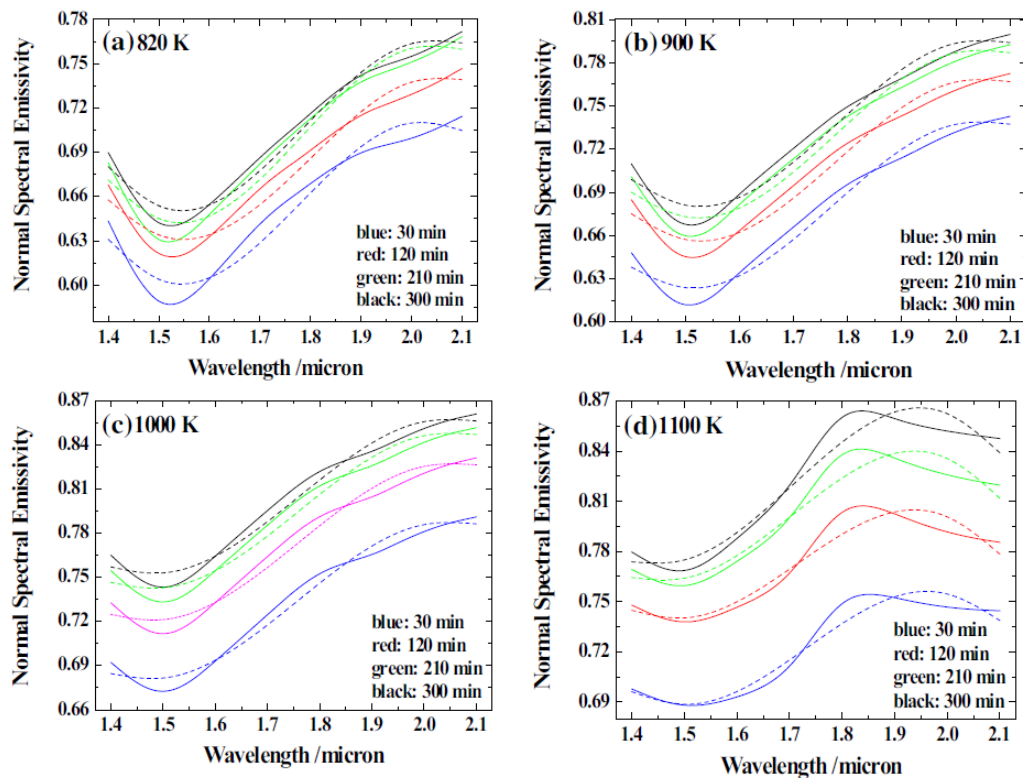


**Figure 5.27 : Evolution de l'émissivité spectrale (0.8-2.2  $\mu\text{m}$ ) de l'acier 304 à 773 et 973 K [d'après ZHA 2015]**

Zhu et al. ont mesuré l'émissivité normale spectrale entre 1.4 et 2.1  $\mu\text{m}$  de l'acier 304 pré-oxydé sous air à pression atmosphérique dans la gamme de température 800-1100 K [ZHU 2017]. Les échantillons ont été chauffés pendant 6 h dans le but d'obtenir une couche d'oxyde bien développée. Au bout de 20 min après le début du chauffage, une forte oscillation a été observée à chaque niveau de température (820, 900, 980, 1000 et 1100 K), dû au phénomène d'interférence du rayonnement émis entre le film d'oxyde et le substrat métallique (Fig. 5.28). Il a aussi été remarqué que l'émissivité spectrale augmentait avec l'augmentation de la longueur d'onde dès les premières 200 minutes, et que celle-ci ralentissait au fur et à mesure que la durée de chauffage augmentait. Pour l'échantillon oxydé à 1100 K, une étonnante diminution de l'émissivité spectrale a été observée à partir de 1.8  $\mu\text{m}$ . De plus, d'après la figure 5.28, l'émissivité normale spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) quand l'échantillon est complètement oxydé est d'environ 0.64 à 820 K, 0.67 à 900 K, 0.75 à 1000 K et 0.78 à 1100 K, après 210 min de chauffage (courbe verte).

A très haute température, entre 1500 et 1600 K sous un environnement d'argon légèrement supérieur à la pression atmosphérique, l'émissivité totale hémisphérique du 304L vierge est d'environ 0.37, et proche de la fusion à 1707 K, l'émissivité normale spectrale (0.653  $\mu\text{m}$ ) est d'environ 0.39 [CEZ 1980].

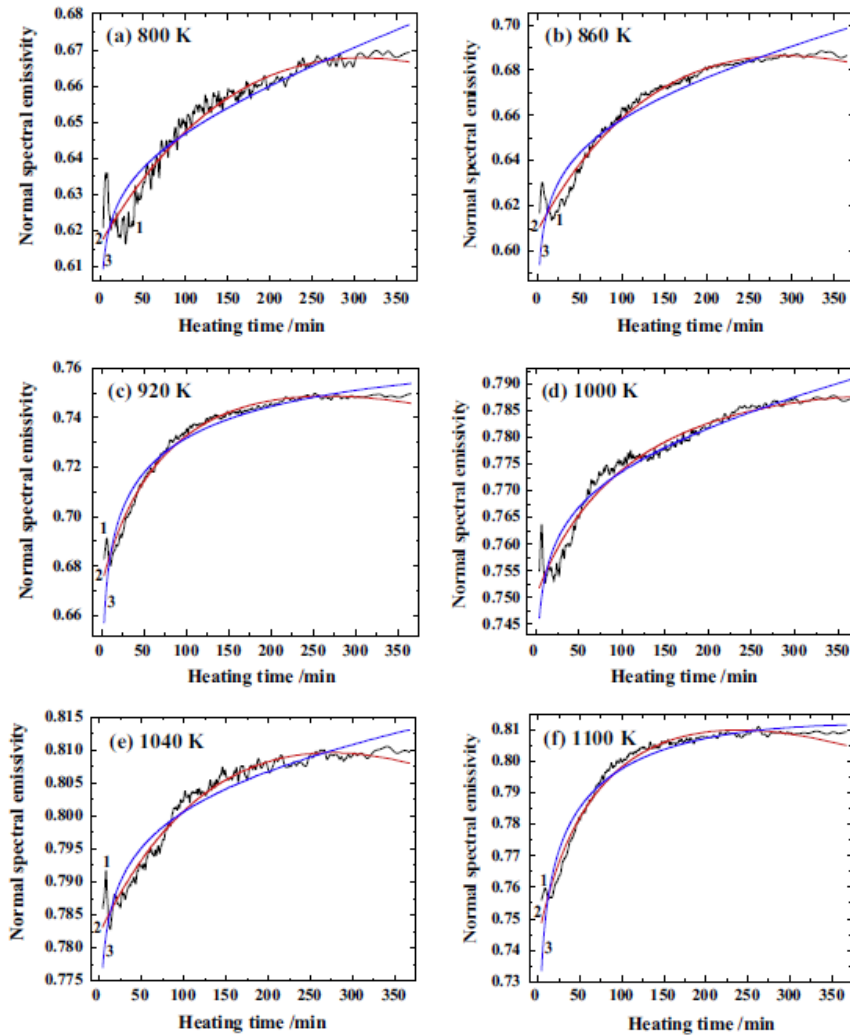




**Figure 5.28 : Evolution de l'émissivité spectrale (1.4-2.1  $\mu\text{m}$ ) de l'acier 304 en fonction du temps de chauffage à 820 K (a), 900 K (b), 1000 K (c) et 1100 K (d). La ligne continue représente les résultats expérimentaux et les pointillés représentent les résultats ajustés par modélisation [d'après ZHU 2017]**

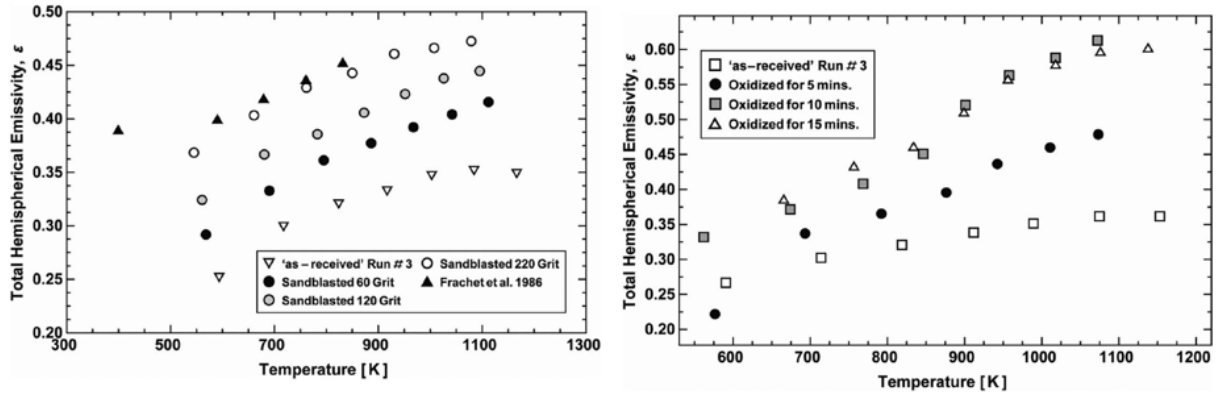
Concernant l'émissivité de l'acier 316L, Shi et al. ont mesuré l'émissivité normale spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) du 316L oxydé sous air à pression atmosphérique dans la gamme de température 800-1100 K [SHI 2015]. De même que pour l'étude sur l'émissivité normale spectrale (1.5  $\mu\text{m}$ ) de l'acier 304 [SHI 2014], l'émissivité du 316L augmente rapidement dès les premiers instants de chauffage, puis se stabilise après 150-250 min. Après 60 et 210 min de chauffage, l'émissivité normale spectrale est voisine malgré les différentes durées d'oxydation (Fig. 5.29), celles-ci étant respectivement de 0.63 et 0.67 à 800 K, et de 0.79 et 0.81 à 1100 K.

Valiorgue et al. ont mesuré l'émissivité totale normale en fonction de la température du 316L sous azote [VAL 2013]. A la fin des mesures d'émissivité, la surface a été contrôlée à l'œil nu afin de détecter toute trace d'oxydation, ce phénomène ne pouvant pas apparaître en raison du flux constant d'azote dans le tube de protection d'après les auteurs. Or, une augmentation de l'émissivité a été remarquée avec l'augmentation de la température, celle-ci variant de 0.40 à 0.90 en passant de 320 à 823 K, ces résultats traduisant une oxydation due à l'oxygène résiduel présent dans l'azote (15 ppm minimum).



**Figure 5.29 : Evolution de l'émissivité spectrale ( $1.5 \mu\text{m}$ ) de l'acier 316L en fonction du temps de chauffage à 800 K (a), 860 K (b), 920 K (c), 1000 K (d), 1040 K (e) et 1100 K (f) [d'après SHI 2015]**

Hunnewell et al. ont étudié l'évolution de l'émissivité totale hémisphérique du 316L dans la gamme de température 440-1150 K pour différentes conditions de surface : « tel que reçu » du fournisseur, sablé avec des billes d'alumine, sablé et enduit de poudre de graphite, et oxydé sous air à 973 K pendant différentes durées d'oxydation [HUN 2017]. Pour les échantillons « tel que reçu », l'émissivité varie de 0.25 à 0.37 entre 440 et 1150 K (Fig. 5.30 à gauche). Cet écart d'émissivité provient probablement de la différence de rugosité de surface des échantillons « tels que reçus ». Pour les échantillons sablés avec des billes d'alumine de  $60 \mu\text{m}$ , l'émissivité varie de 0.32 à 0.44 entre 560 et 1095 K. Le sablage des échantillons avec des billes d'alumine de 120 et  $220 \mu\text{m}$ , entraîne une légère augmentation de l'émissivité variant de 0.37 à 0.47 entre 545 et 1079 K, malgré une diminution de la surface associée aux billes d'alumine plus fines. De plus, pour l'échantillon oxydé sous air à 973 K pendant 5 min, l'émissivité est plus élevée par comparaison à celle de l'échantillon « tel que reçu », variant de 0.22 à 0.47 entre 575 et 1075 K (Fig. 5.30 à droite). Enfin, une légère augmentation de l'émissivité pour les échantillons oxydés à 973 K pendant 10 et 15 min peut être constatée, celle-ci variant de 0.37 à 0.60 entre 675 et 1150 K.



**Figure 5.30 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température pour des échantillons de 316L de rugosité différentes (à gauche) et oxydés sous air à 973 K pendant 5, 10 et 15 min [d'après HUN 2017]**

Il peut être intéressant de comparer l'émissivité normale spectrale ( $1.5 \mu\text{m}$ ) des aciers 316L et 304. Pour ce faire, les valeurs d'émissivité obtenues après 210 min de chauffage autour de 800 et 1000 K pour le 316L [SHI 2015] et le 304 [SHI 2014, ZHU 2017] ont été reportées dans le tableau 5.10. De manière générale pour les deux niveaux de température, l'émissivité normale spectrale est moins élevée pour le 304 que pour le 316L.

**Tableau 5.10 : Comparaison de l'émissivité normale spectrale ( $1.5 \mu\text{m}$ ) des aciers 316L et 304 oxydés à 800 et 1000 K après 210 min d'oxydation sous air à pression atmosphérique [d'après LIU 2013, SHI 2014, SHI 2015 et ZHU 2017]**

T (K)	800	1000
$\epsilon_{316L}$ [SHI 2015]	0.67	0.79
$\epsilon_{304}$ [SHI 2014]	0.63	0.73
$\epsilon_{304}$ [ZHU 2017]	0.64	0.75
$\epsilon_{304}$ [LIU 2013]	-	0.75

### 5.3.2 Emissivité du 316L vierge

Afin de connaître les propriétés thermo-radiatives du 316L vierge, l'émissivité totale (0.6-40  $\mu\text{m}$ ) directionnelle a été mesurée sur plusieurs échantillons dans le domaine de température 1000-1430 K sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa. Précisons que les mesures d'émissivité sous vide ont été réalisées jusqu'à 1430 K pour l'acier 316L. Au delà de cette température, des espèces issues du matériau se condensent sur la face d'entrée de la fibre optique et perturbent ainsi la mesure de la température. De plus, comme l'émissivité est fonction de la longueur d'onde, de la direction du rayonnement mais aussi de l'état de surface des matériaux, les mesures ont été réalisées sur des surfaces lisses et sablées. Les données expérimentales de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons vierges de 316L, traités sous vide dans le domaine de température 1000-1430 K sont reportées dans le tableau 5.11.

*Tableau 5.11 : Emissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons vierges de 316L, traités sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa dans le domaine de température 1000-1430 K*

316L_1G		316L_2G		316L_7G	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1101	0.39	1309	0.23	1069	0.45
1199	0.35	1357	0.26	1180	0.38
1179	0.31			1278	0.35
1176	0.31				
1322	0.29				
1384	0.28				
1389	0.27				
316L_9G		316Ls_5G		316Ls_6G	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1112	0.32	1241	0.38	1003	0.57
1161	0.30	1295	0.37	1126	0.44
1223	0.30	1382	0.31	1241	0.38
1314	0.30	1406	0.29	1315	0.33
1373	0.31	1434	0.32	1375	0.29

L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température des échantillons lisses (316L\_1G, 2G, 7G et 9G) et sablés (316Ls\_5G et 6G) est représentée sur la figure 5.31. Une diminution de l'émissivité totale hémisphérique avec l'augmentation de la température de 1000 à 1300 K a été observée pour les échantillons lisses et sablés, celle-ci se stabilisant ensuite autour de 0.30 jusqu'à 1430 K. Finalement, il a été noté que la surface initiale (lisse ou sablé) n'influait que très peu les données d'émissivité sous vide à très haute température.

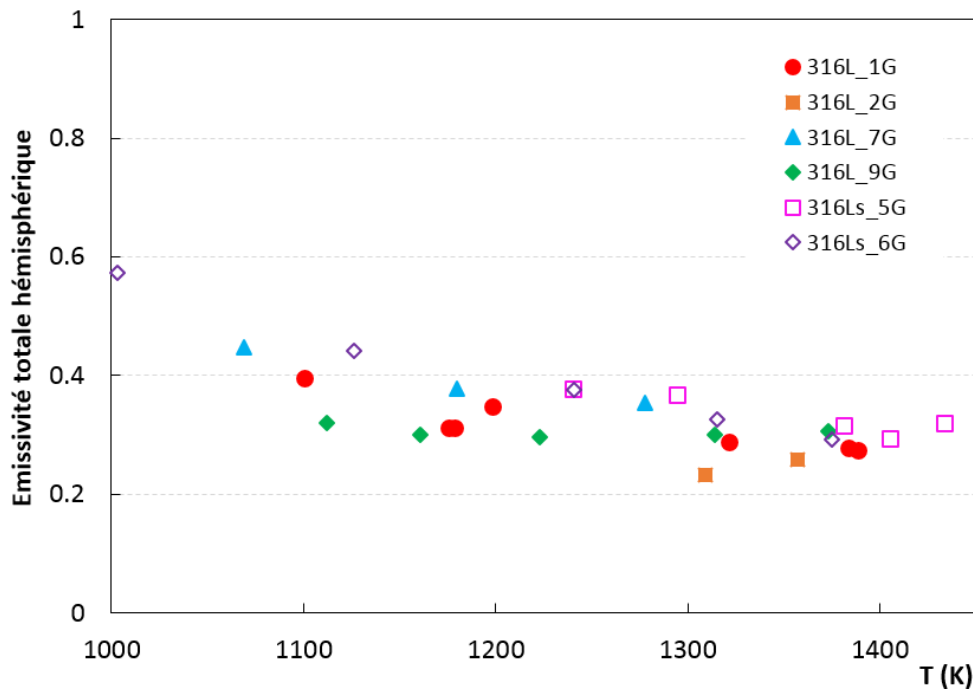


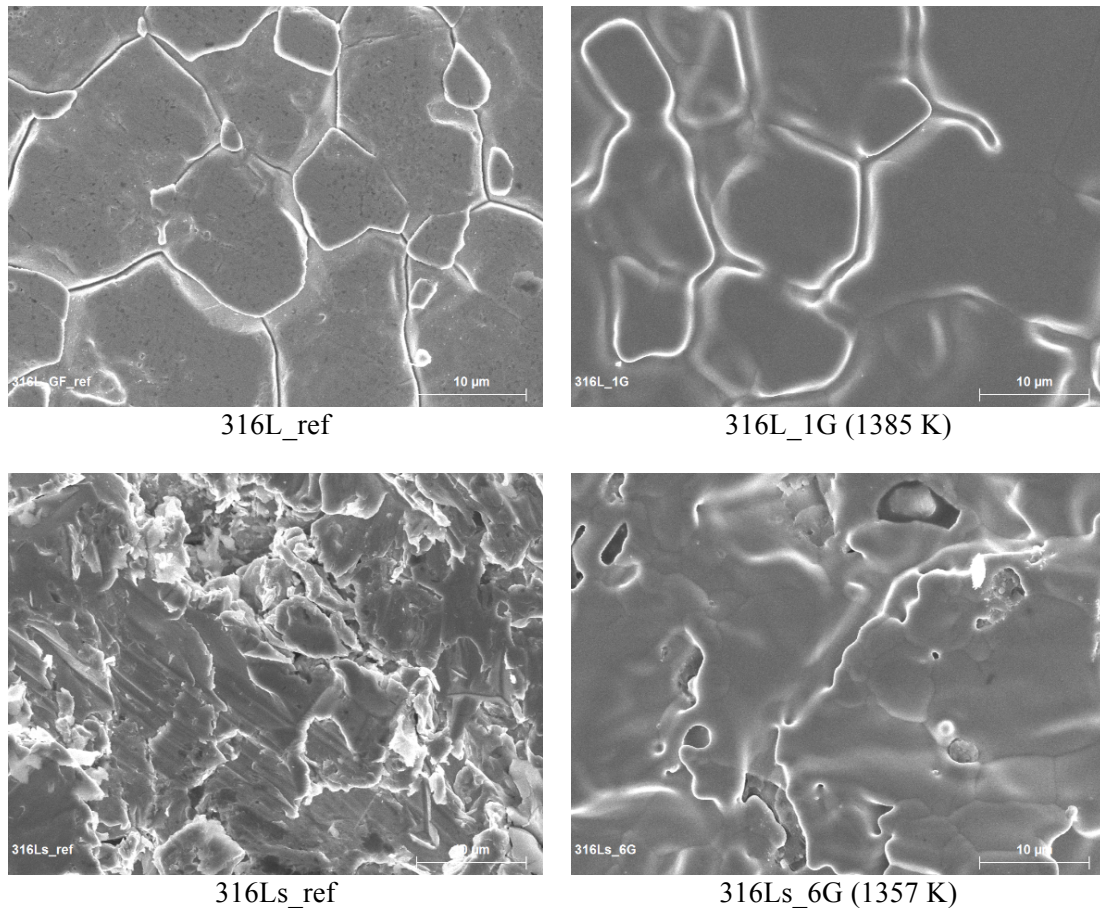
Figure 5.31 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température pour des échantillons de 316L lisses (1G, 2G, 7G et 9G) et sablés (s5G et s6G) sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa

Des analyses MEB ont été réalisées avant la mesure d'émissivité sur les échantillons vierges lisse (316L\_ref) et sablé (316Ls\_ref), mais aussi, après la mesure d'émissivité sous vide, sur l'échantillon lisse 316L\_1G traité jusqu'à 1389 K, et sur l'échantillon sablé 316Ls\_6G traité jusqu'à 1375 K (Fig. 5.32). Le grossissement des grains pour les deux états de surface a été observé après la mesure d'émissivité, caractéristique du traitement à haute température et qui a pour conséquence le lissage de la surface.

Des mesures de rugosité ont été réalisées sur des surfaces lisses et sablés avant (ref) et après la mesure d'émissivité sous vide à très haute température. Pour chaque échantillon, la valeur de la rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$ , est reportée dans le tableau 5.12. Après la mesure de l'émissivité, une diminution de la rugosité a été remarquée pour l'ensemble des échantillons par rapport aux échantillons de référence, justifiant ainsi la diminution de l'émissivité totale hémisphérique à très haute température pour les surfaces lisses et sablées.

Tableau 5.12 : Rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$  des échantillons de 316L lisse et sablé avant (ref) et après la mesure d'émissivité (316L\_1G, 7G et 9G et 316Ls\_6G et 5G) sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa

Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	$S_q$ ( $\mu\text{m}$ )
316L_ref	-	-	$0.64 \pm 0.01$
316L_1G	$6 \cdot 10^{-4}$	1389	$0.60 \pm 0.02$
316L_7G	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1278	$0.57 \pm 0.02$
316L_9G	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1373	$0.52 \pm 0.01$
316Ls_ref	-	-	$2.03 \pm 0.02$
316Ls_6G	$4.1 \cdot 10^{-4}$	1375	$1.85 \pm 0.03$
316Ls_5G	$5.6 \cdot 10^{-4}$	1434	$1.86 \pm 0.02$



**Figure 5.32 : Micrographies MEB des échantillons de 316L lisse et sablé avant (ref) et après la mesure d'émissivité (316L\_1G et 316Ls\_6G) sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa à haute température (barre d'échelle 10 µm)**

### 5.3.3 Emissivité du 316L pré-oxydé sous plasma d'air

L'émissivité totale directionnelle a été mesurée sur des échantillons de 316L lisses, préalablement oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa jusqu'à leur température maximale atteinte dans le dispositif MESOX : 316L\_5R (1535 K, 300 Pa); 316L\_7R (1650 K, 300 Pa); 316L\_2R (1490 K, 2000 Pa); 316L\_8R (1645 K, 2000 Pa); 316L\_9R (1670 K, 2000 Pa) et 316L\_4R (1660 K, 2000 Pa). Précisons que l'émissivité totale directionnelle a été mesurée une deuxième fois sur certains échantillons (nommés 316L\_N°\_Bis) afin de vérifier la reproductibilité des mesures d'émissivité. Les données expérimentales de l'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons de 316L pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1130-1640 K sont reportées dans le tableau 5.13.

**Tableau 5.13 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) des échantillons de 316L pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1130-1640 K**

316L_5R (300 Pa)		316L_5R_Bis (300 Pa)		316L_2R (2000 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1317	0.86	1394	0.92	1179	0.77
1394	0.91	1500	0.96	1268	0.78
1500	0.96			1364	0.81
				1417	0.85
				1501	0.87
316L_8R (2000 Pa)		316L_8R_Bis (2000 Pa)		316L_4R (2000 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1305	0.75	1520	0.94	1175	0.77
1412	0.85	1598	0.91	1286	0.79
1512	0.93			1395	0.88
1613	0.95			1494	0.90
				1590	0.91
				1627	0.89
316L_9R (2000 Pa)		316L_9R_Bis (2000 Pa)		316L_4R_Bis (2000 Pa)	
T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$	T	$\epsilon^0$
1158	0.87	1527	0.92	1626	0.88
1258	0.88	1607	0.92	1624	0.88
1349	0.90			1620	0.88
1454	0.94			1618	0.88
1520	0.94				
1641	0.94				
316L_7R (300 Pa)					
1133	0.84				
1275	0.83				
1357	0.86				
1440	0.90				
1513	0.90				
1597	0.91				

L'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'échantillon non oxydé (316L\_1G) et des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, est représentée sur la figure 5.33. Comme les échantillons ont été préalablement oxydés sous plasma d'air avant la mesure d'émissivité, il est normal que l'émissivité totale normale soit élevée autour de 0.80 aux premiers niveaux de température entre 1130 et 1300 K. L'augmentation de l'émissivité totale normale a ensuite été remarquée avec la température, celle-ci se stabilisant autour de 0.90 à partir de 1450 K jusqu'à 1640 K.



Afin d'obtenir des lois d'émissivité à 300 et 2000 Pa, les données expérimentales obtenues à chaque pression ont été rassemblées. L'évolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température selon la pression totale d'air est traduite par les équations suivantes :

- A 300 Pa :  $\varepsilon^0 = 0.00026 T + 0.53$  avec un coefficient de corrélation de 0.56

- A 2000 Pa :  $\varepsilon^0 = 0.00026 T + 0.49$  avec un coefficient de corrélation de 0.50.

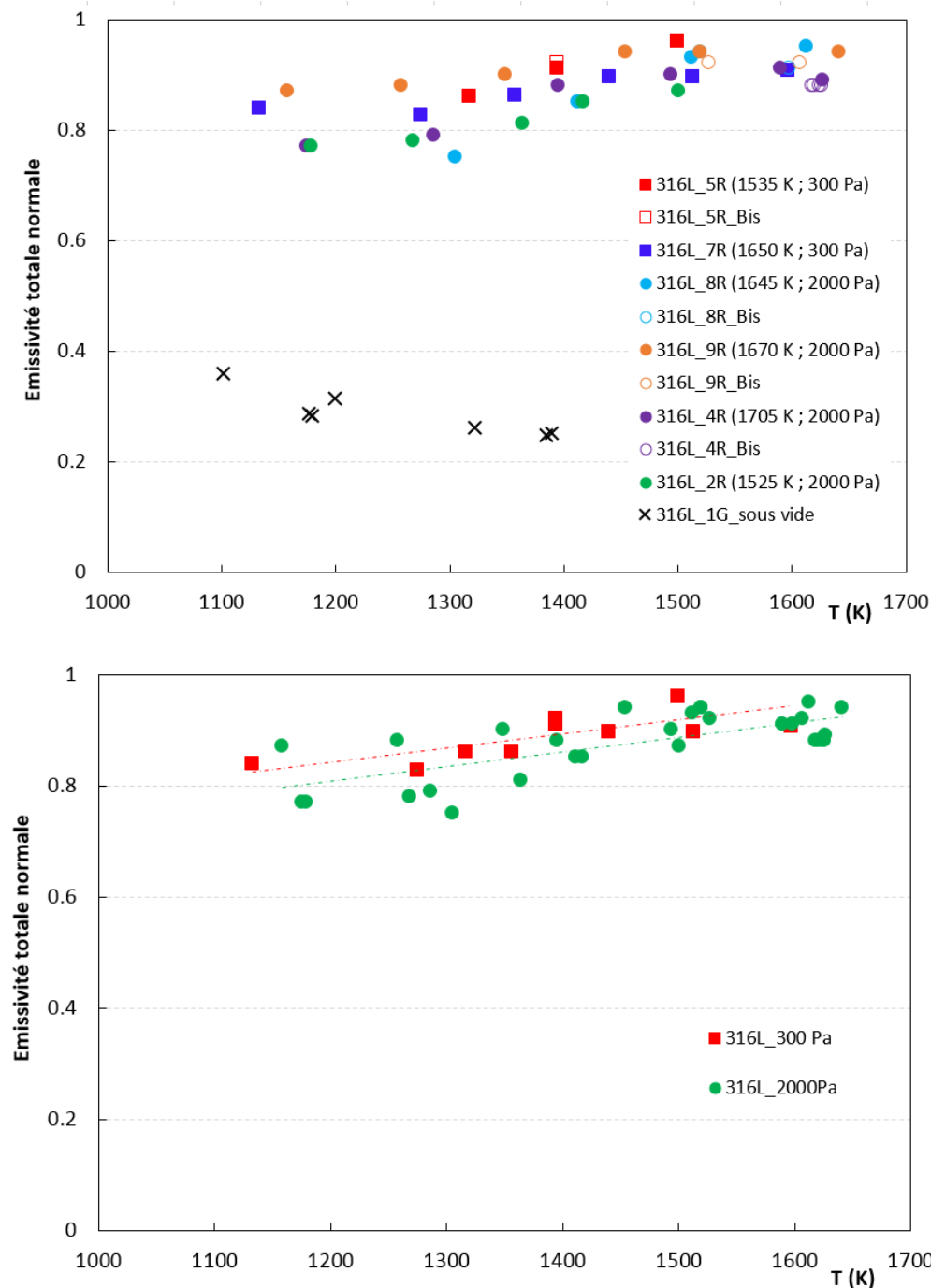


Figure 5.33 : Evolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température de l'échantillon non-oxydé (316L\_1G) sous vide, et des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa

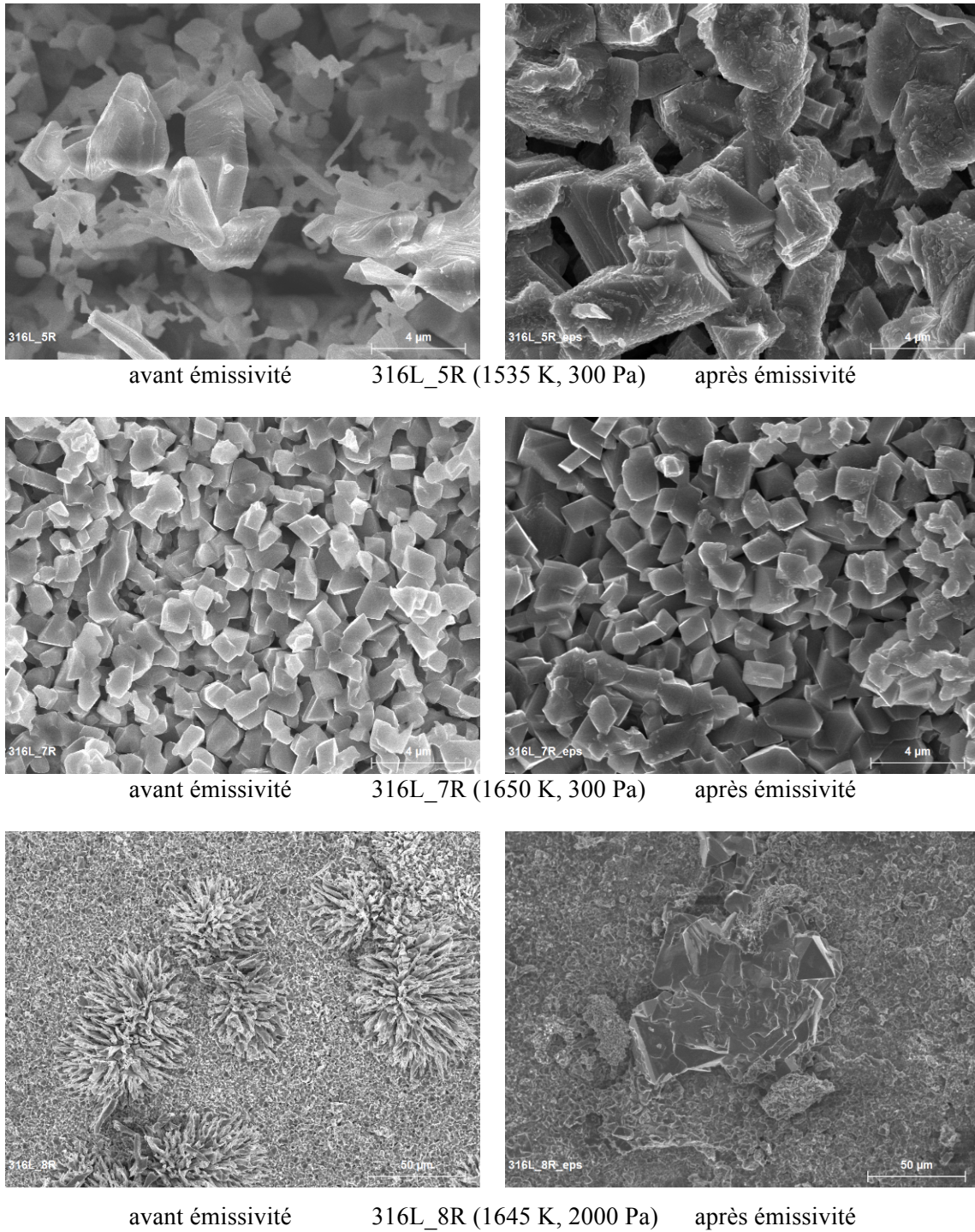
Finalement, l'émissivité totale normale des oxydes formés sous plasma d'air est trois fois supérieure à celle du 316L non oxydé (0.30). Ainsi, l'influence de l'oxydation sous plasma d'air sur l'émissivité est à prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique pour le calcul du flux thermique d'objets spatiaux composés d'acier 316L.

Des analyses MEB et DRX ont été réalisées sur les échantillons 316L\_5R (1535 K, 300 Pa), 316L\_7R (1650 K, 300 Pa) et 316L\_8R (1645 K, 2000 Pa), avant et après la mesure d'émissivité, afin de voir si la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde évoluaient au cours de la mesure d'émissivité. Les micrographies MEB présentées sur la figure 5.34 n'ont révélé aucun changement morphologique de la couche d'oxyde au cours de la mesure d'émissivité, si ce n'est pour l'échantillon 316L\_5R où les grains d'oxyde paraissaient plus gros après la mesure d'émissivité. Concernant les analyses DRX présentées sur la figure 5.35, celles-ci n'ont révélé aucune évolution de la composition chimique de la couche d'oxyde avant et après la mesure d'émissivité, quelle que soit la température et la pression, la couche d'oxyde étant composée de  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  et de  $MnCr_2O_4$ . La seule différence réside dans l'intensité des pics du 316L\_5R avant la mesure d'émissivité, qui est particulièrement élevée par rapport à celle des pics obtenus après la mesure d'émissivité. Cette différence d'intensité de pics remarquée pour le 316L\_5R corrobore la différence de taille de grain observée après la mesure d'émissivité (Fig. 5.33).

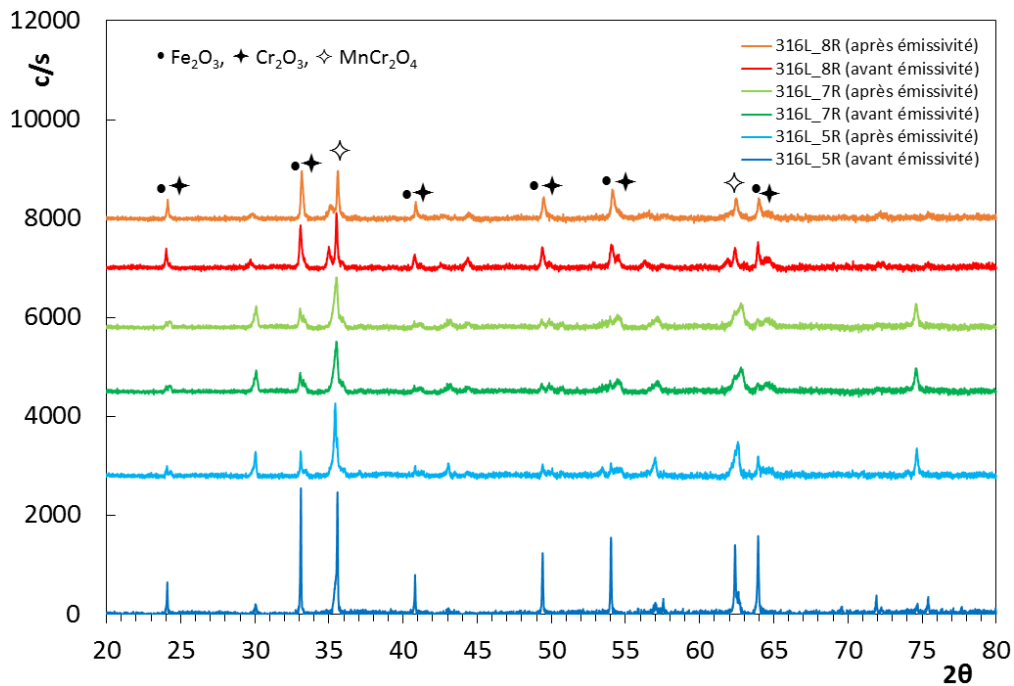
Des analyses de rugosité de surface ont également été réalisées sur les échantillons 316L\_5R, 316L\_7R et 316L\_8R avant et après la mesure d'émissivité. Les valeurs de rugosité quadratique moyenne surfacique sont reportées dans le tableau 5.14, et montrent des valeurs peu différentes, avant et après la mesure d'émissivité, confirmant le faible changement morphologique de l'acier 316L au cours de la mesure d'émissivité.

**Tableau 5.14 : Rugosité quadratique moyenne surfacique  $S_q$  des échantillons de 316L pré-oxydés sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa avant et après mesure d'émissivité. La température mentionnée est la température maximale atteinte durant la mesure d'émissivité**

Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	$S_q$ avant ( $\mu\text{m}$ )	$S_q$ après ( $\mu\text{m}$ )
316L_5R	300	1500	$4.49 \pm 0.01$	$3.20 \pm 0.01$
316L_7R	300	1597	$3.02 \pm 0.01$	$3.69 \pm 0.02$
316L_8R	2000	1613	$1.97 \pm 0.01$	$2.24 \pm 0.03$



**Figure 5.34 : Micrographies MEB des échantillons de 316L pré-oxydés sous plasma d'air à 300 Pa autour de 1535 et 1650 K, et à 2000 Pa autour de 1645 K, avant (à gauche) et après (à droite) la mesure d'émissivité (barre d'échelle 50 et 4 μm)**



*Figure 5.35 : Diffractogrammes X des échantillons de 316L pré-oxydés sous plasma d'air à différentes températures avant et après la mesure d'émissivité à 300 et 2000 Pa*

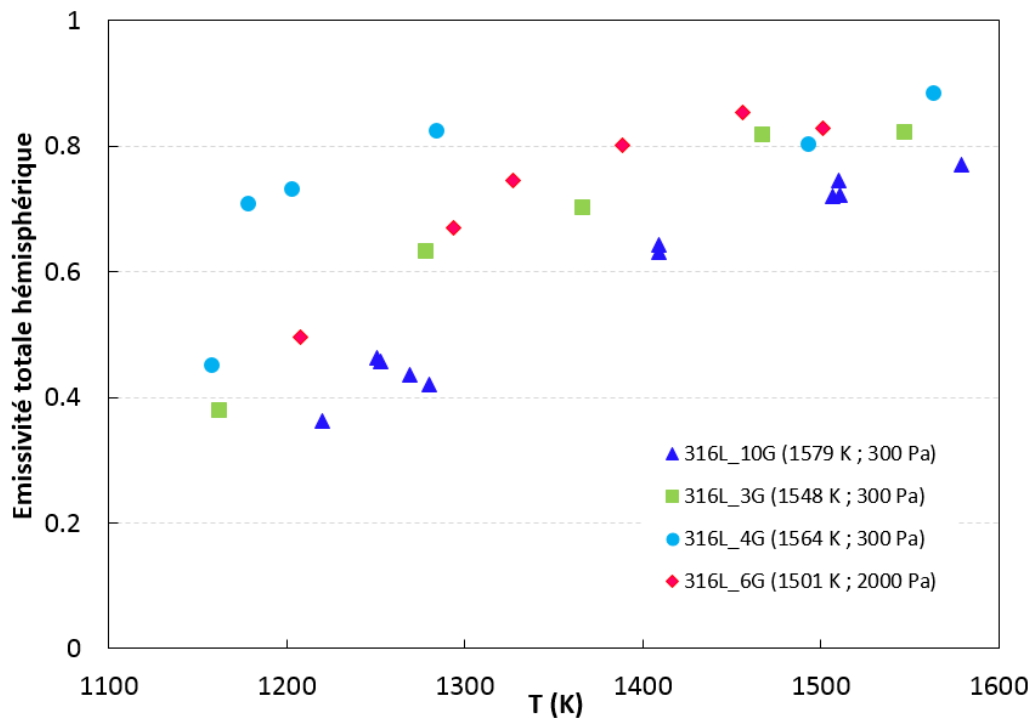
### 5.3.4 Emissivité du 316L oxydé in situ sous air standard

Des mesures d'émissivité ont été réalisées sur des échantillons de 316L oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa afin d'observer une éventuelle différence d'émissivité avec les conditions de plasma d'air. Les données expérimentales de l'émissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^{\Omega}$ ) des échantillons de 316L oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa dans le domaine de température 1160-1580 K sont reportées dans le tableau 5.15.

L'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température des échantillons oxydés in situ sous air standard est représentée sur la figure 5.36. L'émissivité totale hémisphérique augmente de 0.40 à 0.80 dans le domaine 1150-1450 K en raison de la formation d'oxyde en surface, puis se stabilise autour de 0.80 jusqu'aux plus hauts niveaux de température. Une augmentation d'un facteur 2.7 a été relevée pour les échantillons oxydés in situ sous air standard par rapport à l'échantillon vierge (0.30). L'augmentation de l'émissivité des oxydes par rapport à celle de l'alliage est donc plus significative sous plasma d'air que sous air standard, montrant ainsi l'importance de réaliser des mesures d'émissivité sur des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air.

**Tableau 5.15 : Emissivité totale hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de 316L oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1160-1580 K**

316L_10G (300 Pa)		316L_3G (300 Pa)		316L_6G (2000 Pa)	
T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$	T	$\epsilon^\Omega$
1220	0.36	1163	0.38	1208	0.50
1280	0.42	1279	0.63	1294	0.67
1269	0.44	1367	0.70	1327	0.75
1253	0.46	1468	0.82	1389	0.80
1251	0.46	1548	0.82	1456	0.85
1409	0.63			1501	0.83
1409	0.64				
1507	0.72	316L_4G (300 Pa)			
1511	0.72	T	$\epsilon^\Omega$		
1510	0.75	1159	0.45		
1579	0.77	1179	0.71		
		1204	0.73		
		1285	0.82		
		1494	0.80		
		1564	0.88		

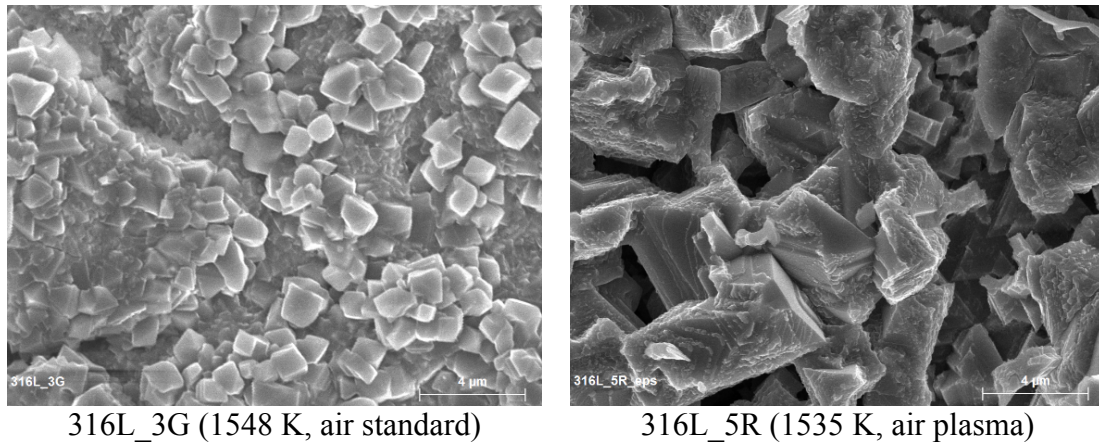


**Figure 5.36 : Evolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température des échantillons de 316L oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa**

Les morphologies ainsi que les compositions chimiques des couches d'oxyde de l'échantillon 316L\_5R pré-oxydé sous plasma d'air, et de l'échantillon 316L\_3G oxydé in situ sous air standard, autour de 1550 K à 300 Pa, ont été comparées entre elles comme l'illustrent respectivement les figures 5.37 et 5.38. Si l'on s'intéresse aux morphologies des deux couches d'oxydes formées, une structure plus cohésive est observée sous air standard que sous plasma



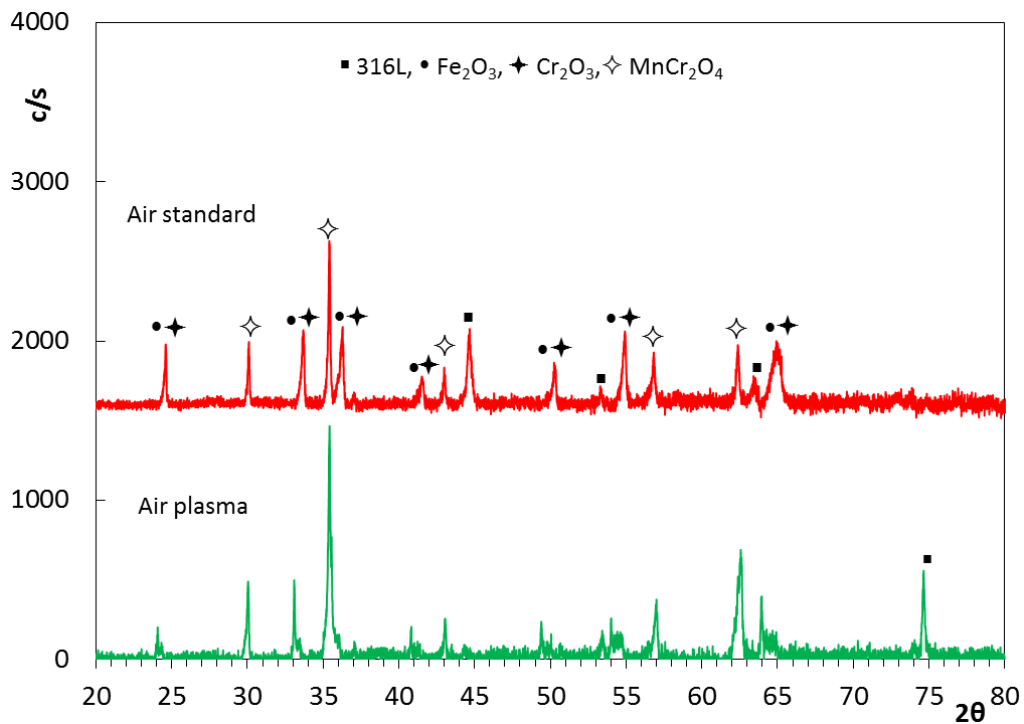
d'air, où de la porosité est visible entre les grains, montrant ainsi le caractère fragile de la couche. De plus, si l'on regarde les diffractogrammes X, les mêmes oxydes ont été formés ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) sous plasma d'air et sous air standard. Enfin, le substrat détecté pour les deux atmosphères oxydantes, indique la formation d'une fine couche d'oxyde sur les deux échantillons.



316L\_3G (1548 K, air standard)

316L\_5R (1535 K, air plasma)

**Figure 5.37 : Micrographies MEB du 316L\_3G oxydé in situ sous air standard et du 316L\_5R pré-oxydé sous plasma d'air. Les deux échantillons ont été oxydés à 300 Pa**



**Figure 5.38 : Diffractogrammes X du 316L\_3G oxydé in situ sous air standard (rouge) et du 316L\_5R pré-oxydé sous plasma d'air (vert) autour de 1550 K à 300 Pa**

### 5.3.5 Implémentation dans les codes de rentrée atmosphérique

Le calcul du flux thermique émis par le débris spatial, nécessite d'implémenter dans les codes de rentrée atmosphérique, l'émissivité totale hémisphérique de matériaux préalablement oxydés sous plasma d'air, comme l'oxygène atomique est rapidement rencontré en phase de rentrée atmosphérique. Le tableau 5.16 résume les valeurs d'émissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) et hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de 316L oxydés in situ sous air standard et sous plasma d'air autour de 1450-1630 K. Il peut être remarqué que les valeurs d'émissivité totales normales et hémisphériques des échantillons oxydés in situ sous air standard, sont relativement proches en tenant compte de la précision sur l'émissivité (5%). De plus, comme l'émissivité totale normale est toujours supérieure à l'émissivité totale hémisphérique pour les oxydes, et que la composition chimique de la couche est voisine sous plasma d'air et sous air standard (Fig. 5.38), l'émissivité totale hémisphérique des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air a été déterminée à partir de l'émissivité totale normale et hémisphérique des échantillons oxydés in situ sous air standard. Pour chaque échantillon pré-oxydé autour de 1450-1630 K, la valeur de l'émissivité totale hémisphérique est indiquée en italique dans le tableau 5.16. Finalement, la valeur de l'émissivité totale hémisphérique, pouvant être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique pour l'acier 316L est d'environ  $0.90 \pm 0.05$  autour de 1450-1630 K, justifiant les lois d'émissivité obtenues.

**Tableau 5.16 : Emissivité totale normale ( $\epsilon^0$ ) et hémisphérique ( $\epsilon^\Omega$ ) des échantillons de 316 L oxydés sous air standard et sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa autour de 1450-1630 K**

Echantillon	Pression (Pa)	Température (K)	Emissivité Air standard		Emissivité Air plasma	
			$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$	$\epsilon^0$	$\epsilon^\Omega$
316L_10G	300	1510	0.78	0.75		
316L_10G	300	1579	0.80	0.77		
316L_3G	300	1468	0.84	0.82		
316L_3G	300	1548	0.83	0.82		
316L_6G	2000	1456	0.90	0.85		
316L_6G	2000	1501	0.86	0.83		
316L_4G	2000	1494	0.83	0.80		
316L_4G	2000	1564	0.91	0.88		
316L_5R	300	1500			0.96	<i>0.93</i>
316L_5R_Bis	300	1500			0.96	<i>0.93</i>
316L_7R	300	1440			0.90	<i>0.87</i>
316L_7R	300	1597			0.91	<i>0.88</i>
316L_8R	2000	1512			0.93	<i>0.90</i>
316L_8R_Bis	2000	1520			0.94	<i>0.91</i>
316L_4R	2000	1494			0.90	<i>0.87</i>
316L_4R	2000	1627			0.89	<i>0.86</i>
316L_4R_Bis	2000	1492			0.90	<i>0.87</i>
316L_4R_Bis	2000	1626			0.88	<i>0.85</i>
316L_9R	2000	1520			0.94	<i>0.91</i>
316L_9R	2000	1641			0.94	<i>0.91</i>
316L_9R_Bis	2000	1527			0.92	<i>0.89</i>
316L_9R_Bis	2000	1607			0.92	<i>0.86</i>
316L_2R	2000	1501			0.87	<i>0.84</i>



## 5.4 Conclusion

L'oxydation sous plasma d'air des aciers 316L et 304L en fonction de la température et de la durée d'oxydation, ainsi que la mesure d'émissivité du 316L - non oxydé sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa - a été discutée dans ce chapitre.

L'oxydation des aciers 316L et 304L sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa, a été réalisée dans le domaine 980-1650 K pendant une durée en palier de température d'environ 300 s. La formation d'une fine couche d'oxyde constituée de petits cristaux d'hématite  $Fe_2O_3$ , de chromine  $Cr_2O_3$  et de chromite de manganèse  $MnCr_2O_4$  a été observée. L'existence de fleurs d'hématite a également été remarquée pour les deux aciers autour de 1500-1570 K. Au delà de 1600 K, les cristaux ont grossi, et un phénomène d'oxydation conduisant à l'écaillage de la couche d'oxyde, puis au décollement de petits morceaux durant le refroidissement des échantillons a été observé pour les deux aciers. Les énergies d'activation extraites des lois d'Arrhenius à 300 et 2000 Pa, respectivement égales à 77 et 72  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le 316L et d'environ 47  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le 304L, ont montré que la pression dans la gamme 300-2000 Pa n'influençait que très peu le processus d'oxydation sous plasma d'air. L'influence de la durée d'oxydation entre 80 et 480 s autour de 1500 K a montré un comportement linéaire pour le 316L dans tout l'intervalle de temps, et jusqu'à 300 s pour le 304L. Les gains de masse maximales relevés autour de 1500 K à 300 Pa pour les aciers 316L et 304L sont respectivement égaux à  $16 \text{ g m}^{-2}$  et  $9 \text{ g m}^{-2}$ , et correspondent à une faible variation de masse par rapport à la masse initiale (0.1% et 0.07%). Finalement, l'oxydation des aciers 316L et 304L est négligeable et il n'est donc pas opportun de la considérer dans les codes de rentrée atmosphérique.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle nécessaire au calcul du flux thermique, a été réalisée sur des échantillons de 316L non oxydés sous vide à entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, mais aussi sur des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air et oxydés in situ sous air standard à 300 et 2000 Pa. La mesure de l'émissivité sous vide des échantillons non oxydés a montré une constance de l'émissivité totale hémisphérique autour de 0.30 à partir de 1300 K, quel que soit l'état de surface (lisse ou sablé). Ainsi, la surface initiale n'influence que très peu les données d'émissivité sous vide à très haute température. Les mesures d'émissivité sous les deux atmosphères oxydantes ont montré que l'émissivité totale hémisphérique des échantillons oxydés sous air standard était 10% inférieure à celle obtenue dans les conditions de rentrée atmosphérique (en présence de plasma), d'où l'importance de réaliser des mesures d'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air. Enfin, une loi permettant de traduire l'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température (1130-1640 K) dans la gamme de pression 300-2000 Pa a été déterminée et pourrait être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique :

$$\varepsilon^{\Omega} = 0.00026 T + 0.50$$

## Références

- [BUS 2008] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, Role of molybdenum on the AISI 316L oxidation at 900°C, *J. Mater. Sci.*, 43, 2008, 6960-6966.
- [CAO 2013] G. Cao, S. J. Weber, S. O. Martin, K. Sridharan, M.H. Anderson, T.R. Allen, Spectral emissivity of candidate alloys for very high temperature reactors in high temperature air environment, *J. Nucl. Mat.*, 441, 2013, 667-673.
- [CEZ 1980] A. Cezairliyan, A. P. Müller, Thermophysical Measurements on Low carbon 304 Stainless Steel above 1400 K by a transient (Subsecond) technique, *Int. J. Thermophys.* (1), 1980.
- [COL 2017] A. Col, V. Parry, C. Pascal, Oxidation of a Fe-18Cr-8Ni austenitic stainless steel at 850°C in O<sub>2</sub>: Microstructure evolution during breakaway oxidation, *Corr. Sci.* 114, 2017, 17-27.
- [GOU 2010] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, P. Lefort, Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide, *Corr. Sci.* 52, 2010, 2403-2412.
- [GOU 2011] F. Goutier, S. Valette, E. Laborde, P. Lefort, 304L stainless steel oxidation in carbon dioxide : An XPS study, *J. Alloys Comps.* 509, 2011, 3246-3251.
- [HUN 2017] T. S. Hunnewell, K. L. Walton, S. Sharma, T. K. Ghosh, R. V. Tompson, D. S. Viswanath, S. K. Loyalka, Total hemispherical emissivity of SS 316L with simulated very high temperature reactor surface conditions, *Nucl. Technol.* 198 (3), 2017, 293-305.
- [HUN 2007] A. M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni, Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels, *Mat. Sci. Eng.* 447, 2007, 266-276.
- [LEN 1990] M. Lenglet, R. Guillet, J. Lopitiaux, B. Hannyer, Caractérisation des premières étapes de l'oxydation de l'acier inoxydable AISI 304 par spectrométrie IRFT, *Mat. Res. Bull.*, 25, 1990, 575-583.
- [LIU 2013] Y. F. Liu, Z.L. Hu, D. H. Shi, K. Yu, Experimental investigation of emissivity of steel, *Int. J. Thermophys.*, 34, 2013, 496-506.
- [RIF 2006] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, N. Karimi, S. Perrier, Rôle du manganèse dans la protection contre la corrosion de l'acier 304 à haute température, 'Materiaux 2006', Dijon (Fr), 13-17 oct 2006.
- [SHI 2014] D. Shi, F. Zou, S. Wang, Z. Zhu, J. Sun, Effect of surface oxidization on the spectral emissivity of steel 304 at the elevated temperature in air, *Infrared Phys. Tech.* 66, 2014, 6-12.

[SHI 2015] D. Shi, F. Zou, Z. Zhu, J. Sun, Modeling the effect of surface oxidation on the normal spectral emissivity of steel 316L at 1.5  $\mu\text{m}$  over the temperatures ranging from 800 to 1100 K in air, *Infrared Phys. Tech.* 71, 2015, 370-377.

[VAL 2013] F. Valiorgue, A. Brosse, P. Naisson, J. Rech, H. Hamdi, J.M. Bergheau, Emissivity calibration for temperatures measurement using thermography in the context of machining, *App. Thermal Eng.* 58, 2013, 321-326.

[ZHA 2015] F. Zhang, K. Yu, K. Zhang, Y. Liu, K. Xu, Y. Liu, An emissivity measurement apparatus for near infrared spectrum, *Infrared Phys. Tech.* 73, 2015, 275-280.

[ZHU 2017] W. Zhu, D. Shi, Z. Zhu, J. Sun, Normal spectral models of steel 304 at 800-1100 K with an oxide layer on the specimen surface, *Indian Inst. Metals*, 70 (4), 2018, 1083-1090.

# Conclusion et perspectives

---

## Conclusion

L'objectif de la thèse était d'étudier l'oxydation sous plasma d'air à haute température de plusieurs alliages métalliques les plus difficiles à détruire (Invar 36, TA6V, 316L et 304L), et de mesurer sur ces matériaux, l'émissivité totale directionnelle sous vide pour des échantillons vierges, mais aussi pré-oxydés sous plasma d'air et oxydés in situ sous air standard. Les cinétiques d'oxydation ainsi que les valeurs d'émissivité totales hémisphériques obtenues, pourront être à l'avenir implémentées dans les codes de rentrée atmosphérique du CNES afin de mieux estimer la survivabilité (masse finale et surface meurtrie) des débris spatiaux lorsqu'ils impacteront le sol. Ces résultats ont été accompagnés par des caractérisations microstructurales (MEB, Profilométrie 3D, DRX et XPS) afin d'étudier la morphologie et la composition chimique de la couche d'oxyde formée sous plasma d'air, mais aussi, sous air standard dans le cas des échantillons oxydés in situ pendant la mesure d'émissivité.

Afin de mieux appréhender les objectifs de la thèse, le contexte actuel sur les débris spatiaux ainsi que les caractéristiques de la rentrée atmosphérique ont été abordés dans le chapitre 1. Les différents alliages métalliques étudiés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées, comme les deux réacteurs originaux et uniques à haute température (MESOX et MEDIASE) ont été présentés dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 a porté sur l'étude bibliographique et les résultats expérimentaux obtenus en oxydation et en émissivité pour l'Invar 36. Les études d'oxydation réalisées sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1050-1690 K pendant une durée d'environ 300 s, ont montré une augmentation considérable du gain de masse à partir d'une température critique d'environ 1450 K. A 300 Pa, le gain de masse est passé de 20 à 383 g m<sup>-2</sup> entre 1230 et 1660 K. De plus, un changement de morphologie et de composition chimique de la couche d'oxyde a été remarqué avec l'augmentation de la température. En effet, à basse température, la couche d'oxyde est rugueuse et composée de petits grains, puis devient lisse à haute température du fait de l'accroissement significatif des grains d'oxyde. La phase awarnite FeNi<sub>3</sub> et l'oxyde mixte Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub> ont été identifiés à l'interface métal-oxyde, puis la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en allant vers la surface. L'influence de la durée d'oxydation dans l'intervalle de temps 30-500 s autour de 1650 K (taux d'oxydation maximal) a montré que l'Invar 36 obéissait à une cinétique parabolique, corroborant la formation d'une couche d'oxyde adhérente et protectrice. Le pourcentage du gain de masse maximal par rapport à la masse initiale étant faible ( $\approx 2\%$ ), il ne semble pas opportun de considérer l'oxydation de l'Invar 36 dans les codes de rentrée atmosphérique.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle a été réalisée sur l'Invar 36 non oxydé sous vide à 10<sup>-4</sup> Pa, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa. Pour l'échantillon non oxydé, l'émissivité totale hémisphérique est constante autour de 0.20 jusqu'à environ 1350 K. En revanche, pour les échantillons oxydés sous air standard, une variation de l'émissivité a été observée suite au changement de rugosité de surface et de composition chimique se produisant avec l'augmentation de la température. De plus, il a été

constaté que l'émissivité totale hémisphérique des échantillons oxydés sous air standard était 10% inférieure à celle déterminée dans les conditions de rentrée atmosphérique, d'où l'importance de réaliser des mesures d'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air. Finalement, les valeurs d'émissivité totales hémisphériques de l'Invar 36 pouvant être implémentées dans les codes de rentrée atmosphérique sont les suivantes :  $0.80 \pm 0.05$  de 1000 à 1400 K,  $0.75 \pm 0.05$  vers 1450 K et  $0.70 \pm 0.05$  jusqu'à 1600 K.

Le chapitre 4 a porté sur l'étude bibliographique et les résultats expérimentaux obtenus en oxydation et en émissivité pour le TA6V. Les études d'oxydation réalisées sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 1300-1890 K pendant une durée d'environ 300 s, ont montré la formation d'une structure en multicouche principalement composée du polymorphe  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile. A partir de 1400 K, le décollement progressif des feuillets d'oxyde a été observé, laissant place à des couches d'oxydes résiduelles composée de  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Le développement du rutile  $\text{TiO}_2$  est à l'origine de l'accroissement de la couche dans un premier temps, puis de son décollement dans un second temps. L'influence de la durée d'oxydation dans l'intervalle de temps 50-470 s autour de 1830-1840 K (taux d'oxydation maximal) a montré que l'alliage TA6V obéissait à une cinétique linéaire. D'une part, afin d'évaluer la masse d'oxyde créée en surface, les échantillons ont été pesés en conservant les feuillets non adhérents et des lois de « gain de masse apparent » ont été déterminées. Un « gain de masse apparent » maximal d'environ  $450 \text{ g m}^{-2}$  a été relevé autour de 1830-1840 K. D'autre part, afin d'être le plus représentatif de la rentrée atmosphérique, les échantillons ont été une seconde fois pesés en enlevant les feuillets d'oxydes non adhérents et des lois de perte de masse ont été déterminées. Le pourcentage de la perte de masse maximale (en considérant la perte en Ti) par rapport à la masse initiale étant faible ( $\approx 1\%$ ), il ne semble pas opportun de considérer l'oxydation du TA6V dans les codes de rentrée atmosphérique.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle a été réalisée sur le TA6V non oxydé sous vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  Pa, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa. L'émissivité totale hémisphérique des échantillons non oxydés est constante autour de 0.20-0.25 de 1450 à 1700 K. En revanche, pour les échantillons oxydés sous plasma d'air et sous air standard, il a été difficile de mesurer l'émissivité en raison du décollement des feuillets d'oxyde. Toutefois, une stabilisation de l'émissivité totale normale des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air a été remarquée autour de 0.75 dès 1300 K. Finalement, la valeur de l'émissivité totale hémisphérique du TA6V pouvant être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique est  $0.75 \pm 0.05$  dès 1300 jusqu'à 1500 K.

Le chapitre 5 a porté sur l'étude bibliographique et les résultats expérimentaux obtenus en oxydation et en émissivité pour les aciers 316L et 304L. Les études d'oxydation réalisées sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa dans la gamme de température 980-1650 K pendant une durée d'environ 300 s, ont montré la formation d'une fine couche d'oxyde constituée de petits cristaux d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de chromite de manganèse  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . L'existence de « fleurs » d'hématite a également été remarquée pour les deux aciers entre 1500 et 1570 K. Autour de 1600 K, un phénomène d'oxydation conduisant à l'écaillage de la couche d'oxyde et au décollement de petits morceaux s'est produit pendant le refroidissement des échantillons. De plus, l'influence de la durée d'oxydation dans l'intervalle de temps 80-480 s autour de 1500 K (taux d'oxydation maximal) a montré que les deux aciers obéissaient à une cinétique linéaire. Les faibles gains de masses relevés pour le 316L ( $16 \text{ g m}^{-2}$ ) et le

304L (9 g m<sup>-2</sup>) ont montré qu'il n'était pas important de considérer l'oxydation des aciers dans les codes de rentrée atmosphérique.

La mesure de l'émissivité totale directionnelle a été réalisée sur l'acier 316L non oxydé sous vide entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-4</sup> Pa, mais aussi oxydé sous plasma d'air et sous air standard à 300 et 2000 Pa. Pour le 316L non oxydé, l'émissivité totale hémisphérique est constante autour de 0.30 à partir de 1300 K jusqu'à 1450 K. Les mesures d'émissivité sous les deux atmosphères oxydantes ont montré que l'émissivité totale hémisphérique des échantillons oxydés sous air standard était 10% inférieure à celle déterminée dans les conditions de rentrée atmosphérique (en présence de plasma), ce qui montre une nouvelle fois, l'importance des mesures d'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air. Finalement, une loi permettant de traduire l'évolution de l'émissivité totale hémisphérique en fonction de la température (1130-1640 K) dans la gamme de pression 300-2000 Pa a été déterminée et pourrait être implémentée dans les codes de rentrée atmosphérique :

$$\varepsilon^{\Omega} = 0.00026 T + 0.50$$

En conclusion, les études d'oxydation à très haute température sous plasma d'air à 300 et 2000 Pa ont montré des comportements différents pour les quatre alliages métalliques. Avec l'augmentation de la température, les aciers 316L et 304L prennent faiblement de la masse, l'Invar 36 en prend considérablement, et le TA6V en perd de manière significative. Cependant, comme le pourcentage du gain ou de la perte de masse par rapport à la masse initiale est faible pour l'ensemble des alliages étudiés, il ne semble pas opportun de considérer l'influence de l'oxydation dans les codes de rentrée atmosphérique.

D'autre part, les mesures d'émissivité ont montré une augmentation de l'émissivité totale hémisphérique d'un facteur 3 voire 4 (dépendant de l'alliage) pour les matériaux pré-oxydés sous plasma d'air par rapport aux matériaux non oxydés. Cette augmentation conduit à une élévation du flux thermique qui peut retarder le processus de fusion, et ainsi, avoir un impact sur le calcul de la masse finale et de la zone meurtrie au sol. Finalement, l'influence de l'oxydation sur l'émissivité dans les conditions de rentrée atmosphérique (sous plasma d'air) est primordiale à prendre en compte dans les codes de rentrée atmosphérique.

## Perspectives

Les quatre alliages métalliques étudiés dans la thèse possèdent une très forte affinité à l'oxygène atomique. Ainsi, les propriétés déterminées sous air standard ne sont pas représentatives de celles rencontrées au cours de la rentrée atmosphérique, et ne peuvent donc pas être implémentées dans les codes de rentrée atmosphérique. A l'avenir, les bases de données matériaux devront être revues et élargies en rajoutant les matériaux non métalliques, comme les verres, les céramiques, et les composites qui sont très présents dans les satellites et constitutifs des débris spatiaux. De plus, afin de confirmer que les conditions d'oxydation utilisées dans cette étude sont représentatives de la rentrée atmosphérique, d'autres études complémentaires seront réalisées, en jouant par exemple sur un taux de dissociation de l'oxygène atomique plus faible, mais aussi, en réalisant des essais de plus courtes durées de 15 à 30 s. Enfin, comme l'émissivité est un paramètre sensible, d'autres mesures d'émissivité seront effectuées à froid sur ces échantillons de façon à confirmer qu'une oxydation partielle conduit aussi à des valeurs élevées d'émissivité équivalente à une oxydation totale.

# Liste des publications

## Communications à des conférences avec actes

BALAT-PICHELIN M., BARKA L., SANS J.L., ANNALORO J., Atmospheric entry of space debris: influence of oxidation and emissivity in the calculation of the spacecraft survivability, 14th European Conference on Spacecraft Structures, Materials and Environmental Testing ECSSMET 2016, Toulouse (FRANCE), 27-30 September 2016

BALAT-PICHELIN M., BARKA L., ANNALORO J., Oxidation and emissivity of space debris materials (ceramic and metallic alloys) during their atmospheric entry, High Temperature Materials Chemistry HTMC 15, Orleans (FRANCE), 29 March-1 April 2016

BALAT-PICHELIN M., BARKA L., ANNALORO J., OMALY P., Atmospheric entry of space debris: oxidation and emissivity data for model implementation, 8th International Association for the Advancement of Space Safety IAASS conference, Melbourne (FL, USA), 18-20 May 2016

BARKA L., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., ANNALORO J., OMALY P., Influence of oxidation and emissivity for metallic alloys space debris during their atmospheric entry, 7th European Conference on Space debris, ESA/ESOC, Darmstadt (GERMANY), 18-21 April 2017

BARKA L., BALAT-PICHELIN M., BECHE E., SANS J-L., ANNALORO J., OMALY P., Oxidation laws and emissivity data at high temperature for implementation in Debrisk code, 9th International Association for the Advancement of Space Safety IAASS conference, Toulouse (FRANCE), 18-20 October 2017

BALAT-PICHELIN M., BARKA L., BULTEL A., ANNALORO J., Characterization of space debris materials during their atmospheric entry, 14<sup>th</sup> International Symposium on Materials in the Space Environment ISMSE 14, Biarritz (FRANCE), 1-5 October 2018

## Article

BARKA L., BALAT-PICHELIN M., SANS J.L., BECHE E., Oxidation and emissivity of Invar 36 in air plasma at high temperatures, Journal of Alloys and Compounds, 772, 2019, 1003-1016



## **Survivabilité des débris spatiaux en phase de rentrée atmosphérique**

Afin de mieux estimer la survivabilité des débris spatiaux lorsqu'ils retombent sur Terre (masse finale et surface meurtrie), la base de données matériaux du code DEBRISK du CNES nécessite d'être alimentée en propriétés dans le domaine des hautes températures (oxydation et émissivité principalement). Ainsi, cette thèse a été réalisée au laboratoire PROMES-CNRS sur l'étude expérimentale de l'oxydation dans des conditions de rentrée atmosphérique (plasma d'air, haute température et basse pression) de quatre alliages métalliques les plus difficiles à détruire (Invar 36, TA6V, 316L et 304L). L'émissivité totale directionnelle a également été mesurée à haute température et l'émissivité totale hémisphérique a été calculée pour ces quatre matériaux, sur des surfaces non oxydées, sous vide secondaire, mais aussi, pré-oxydées sous plasma d'air et oxydées in situ sous air standard. Les résultats ont montré pour l'ensemble des matériaux, que l'oxydation à haute température sous environnement d'oxygène atomique, était peu significative vis-à-vis des faibles gains ou pertes de masse obtenus (dépendant de l'alliage) par rapport aux masses initiales. Par contre, l'oxydation crée une forte modification de la surface – composition et morphologie – ce qui entraîne une importante augmentation d'un facteur 3 voire 4 (dépendant de l'alliage) de l'émissivité totale des matériaux oxydés par rapport à celle des échantillons vierges, cette augmentation pouvant fortement retarder le processus de fusion pendant une trajectoire et par conséquent le calcul de la masse finale et de la surface meurtrie. De plus, il a été observé que l'émissivité des oxydes formés sous plasma d'air était généralement 10% supérieure à celles des oxydes formés sous air standard, d'où l'intérêt de mesurer l'émissivité sur des surfaces préalablement oxydées sous plasma d'air, caractéristique des conditions de rentrée atmosphérique des débris spatiaux. Finalement, il apparaît plus judicieux d'implémenter dans les codes de rentrée atmosphérique, l'influence de l'oxydation sous plasma d'air sur l'émissivité plutôt que les cinétiques d'oxydation obtenues.

*Mots clés* : Rentrée atmosphérique, débris spatiaux, oxydation, émissivité

### **Survivability of space debris during their atmospheric re-entry**

To better assess the survivability of space debris when they fall at ground (final mass and casualty area), the DEBRISK tool from CNES needs to feed its material database with properties at high temperatures (oxidation and emissivity mainly). Thus, this thesis was conducted at the PROMES-CNRS laboratory on the experimental study of oxidation in atmospheric re-entry conditions (air plasma, high temperature and low pressure) for four metallic alloys which are the most difficult to destroy (Invar 36, TA6V, 316L and 304L). The total directional emissivity was measured at high temperature for all the materials and the total hemispherical emissivity calculated, on non-oxidized samples, in high vacuum, but also, on pre-oxidized samples under air plasma and on in situ oxidized ones in standard air. The experimental results have shown for all the materials that the oxidation at high temperature under air plasma was not significant, due to the obtaining of small mass gains or losses (depending of the alloy) compared to the initial masses. However, oxidation creates a huge modification of the surface – composition and morphology – that leads to a significant increase of the total emissivity of oxidized materials compared to the one of virgin samples by a factor 3 or even 4 (depending on the alloy) that can strongly delay the melting process during a trajectory and consequently the calculation of the final mass and the casualty area. Moreover, it was observed that the emissivity of oxides formed under air plasma was generally 10% higher than those formed in air standard, hence the interest to perform emissivity measurements on pre-oxidized samples under air plasma conditions, representative of the atmospheric re-entry conditions of space debris. Finally, it would be more judicious to implement in the atmospheric reentry tools, the influence of the oxidation under air plasma on the emissivity rather than the kinetics of oxidation obtained.

*Keywords*: atmospheric re-entry, space debris, oxidation, emissivity