



**HAL**  
open science

# Multifissuration de couches d'oxyde thermique sous chargement statique instrumenté par émission acoustique : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>

Solène Houdé Richard

► **To cite this version:**

Solène Houdé Richard. Multifissuration de couches d'oxyde thermique sous chargement statique instrumenté par émission acoustique : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français. NNT : 2021COMP2617 . tel-03688789

**HAL Id: tel-03688789**

**<https://theses.hal.science/tel-03688789v1>**

Submitted on 6 Jun 2022

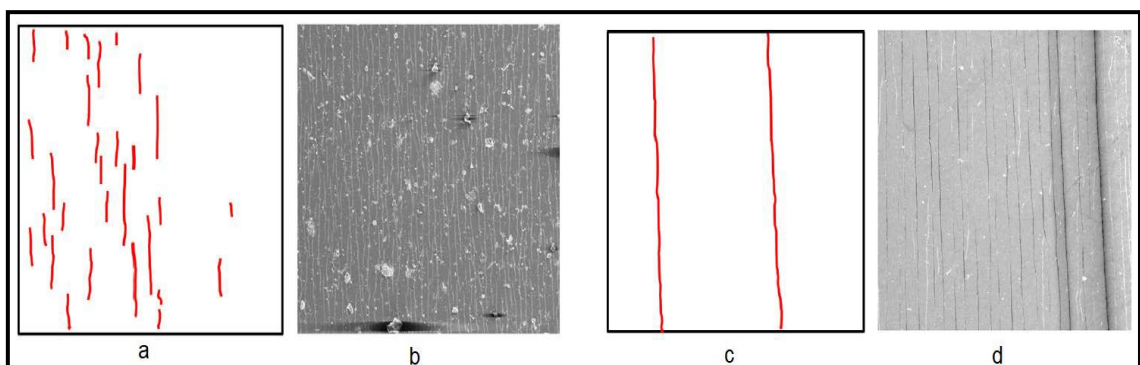
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Par Solène HOUDÉ RICHARD

*Multifissuration de couches d'oxyde thermique sous chargement statique instrumenté par émission acoustique : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>*

Thèse présentée  
pour l'obtention du grade  
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 26 janvier 2021

**Spécialité** : Mécanique et Matériaux : Unité de recherche en Mécanique - Laboratoire Roberval (FRE UTC - CNRS 2012)

D2617

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

*Spécialité : Mécanique & matériaux (ED71 « Sciences pour l'ingénieur »)*

# Multifissuration de couches d'oxyde thermique sous chargement statique instrumenté par émission acoustique : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>

HOUDE RICHARD Solène

Laboratoire Roberval, FRE UTC-CNRS 2012 – Département d'Ingénierie  
Mécanique

## Membres du jury

Soutenue le 26/01/2021

<i>Rapporteurs</i>	BRACCINI Muriel	CR-HDR, Université de Grenoble
	GROSSEAU- POUSSARD Jean- Luc	PU, Université de La Rochelle
<i>Examineurs</i>	PANICAUD Benoît	PU, Université de Technologie de Troyes
	PROUST Alain	Ingénieur Docteur, MISTRAS
	RISBET Marion	PU, Université de Technologie de Compiègne
<i>Directeurs de thèse</i>	FAVERGEON Jérôme	PU, Université de Technologie de Compiègne
	MARTEAU Julie	MC, Université de Technologie de Compiègne





*à mon Papy,*

*qui m'a toujours soutenu lors de son vivant et lorsqu'il a disparu,  
merci de m'avoir permis de finir ce travail de thèse.*

*à ma Maman,*

*pour son sacrifice toutes ces années  
afin que je puisse avoir un bel avenir,  
merci de son soutien inconditionnel*

*à Elisa et Hélène,*

*mes deux plus belles rencontres lors de ce travail de thèse*



## Remerciements

Tout d'abord je remercie Muriel Braccini et Jean – Luc Grosseau- Poussard d'avoir été mes rapporteurs de thèse et également tous les membres du jury.

Je tiens à remercier mes deux codirecteurs de thèse Jérôme Favergeon, Professeur à l'Université de Compiègne et Julie Marteau, Maître de conférences à l'Université de Compiègne, pour m'avoir encadré ainsi que pour leur soutien et leur présence tout au long de ces années.

Je souhaite remercier également toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire Roberval, que ce soit les doctorants ou les membres du laboratoire, qui m'ont apporté leur soutien et leur aide. Je remercie en particulier Isabelle Velluet pour son aide si précieuse lors des expériences.

Je remercie également, mes amis que j'ai rencontré en école d'ingénieur, qui ont été présent tout au long de ces années pour me soutenir et m'encourager : Amélie, Thomas, Mika, Jean, Tristan, Olivier, Hugo, Kevin, Nico.

Je ne peux terminer ces remerciements sans un paragraphe pour mes deux amies Elisa et Héléna, doctorante, elles aussi au sein du laboratoire Roberval. Merci à vous d'avoir été si présente pendant toutes ces années même dans les moments les plus difficiles. « L'amitié demande beaucoup d'efforts, elle exige surtout de savoir offrir ce que l'on a de plus cher dans la vie : du temps ! » (Deneuve)

Pour finir je remercie ma mère et ma petite sœur, qui ne comprenait pas tout ce que je faisais mais qui me soutenait malgré tout.

## Résumé

Cette thèse est un travail sur la caractérisation de l'endommagement des couches d'oxydes thermiques et notamment sur les systèmes métal/oxyde Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>. Pour étudier cet endommagement un essai de multifissuration sous MEB a été réalisée en couplant une micromachine de traction avec un suivi par émission acoustique à l'intérieur de la chambre du microscope électronique à balayage. Différents essais ont été réalisés afin de paramétrer le système d'émission acoustique pour s'assurer que les signaux enregistrés proviennent bien des éprouvettes de traction testées. Ce travail a permis de disposer d'un essai permettant d'acquérir les salves d'émission acoustique propres aux endommagements des systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub> en conditions in-situ. Grâce à ce développement technique, il a été possible de proposer des scénarii d'endommagement des systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub> pour deux épaisseurs de couches d'oxyde différentes (1 µm et 5 µm environ) en couplant les informations obtenues par les observations MEB (en surface des éprouvettes au cours des essais de traction, et en coupe transverse après rupture des éprouvettes) et l'analyse des signaux acoustiques enregistrés au cours des essais. L'analyse des scénarii d'endommagement a mis en évidence des différences notables entre les deux systèmes étudiés, mais également des différences au sein d'un même système selon les conditions d'oxydation utilisées pour obtenir les épaisseurs de couches désirées. Au-delà de permettre des propositions de scénarii d'endommagement, l'analyse des salves d'émission acoustique a permis de qualifier des signatures différentes pour les propagations des fissures en mode I et en mode II.

## Mots clés

Multifissuration, oxyde thermique, émission acoustique, endommagement, essais *in situ*

**Title**

Multifissuration of thermal oxide scales under static loading instrumented by acoustic emission - Application to Ni/NiO and Zr/ZrO<sub>2</sub> systems

**Summary**

This thesis is a work on the characterization of the damage of thermal oxide scales and in particular on the metal/oxide systems Ni/NiO and Zr/ZrO<sub>2</sub>. To study this damage, a multi-cracking test under SEM was carried out by coupling a traction micromachine with monitoring by acoustic emission inside the chamber of the scanning electron microscope. Various tests were carried out in order to configure the acoustic emission system to ensure that the recorded signals indeed come from the tensile specimens tested. This work made it possible to have a test making it possible to acquire the acoustic emission bursts specific to damage to Ni/NiO and Zr/ZrO<sub>2</sub> systems under in-situ conditions. Thanks to this technical development, it was possible to propose damage scenarios for Ni/NiO and Zr/ZrO<sub>2</sub> systems for two different oxide scale thicknesses (1 μm and 5 μm approximately) by coupling the information obtained by the SEM observations (on the surface of the specimens during tensile tests, and in cross section after rupture of the specimens) and analysis of the acoustic signals recorded during the tests. The analysis of the damage scenarios revealed notable differences between the two systems studied, but also differences within the same system depending on the oxidation conditions used to obtain the desired scale thicknesses. Beyond allowing proposals for damage scenarios, the analysis of the acoustic emission bursts made it possible to qualify different signatures for the propagation of cracks in mode I and in mode II.

**Keywords**

Multifissuration, thermal oxide, acoustic emission, damage, in situ tests

## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	13
<b>Chapitre I – L’essai de multifissuration et l’émission acoustique dans la littérature</b> .....	17
I. Essai de multifissuration.....	18
II. Suivi par émission acoustique .....	21
II.1. Définition et principe.....	21
II.2. Signaux acoustiques : description et quantification .....	22
II.3. Utilisation : aperçu des types de tests .....	23
II.4. Paramètres EA utilisés.....	25
II.5. Synthèse sur l’utilisation de l’EA pour le suivi des essais de multifissuration .....	30
III. Références.....	31
<b>Chapitre II - Méthodologie</b> .....	37
I. Présentation des matériaux .....	38
I.1. Nickel.....	38
I.2. Zirconium.....	38
II. Analyse thermogravimétrique .....	39
II.1. Préparation des échantillons.....	39
II.2. Protocole expérimental.....	40
III. Essai de traction .....	41
III.1. Caractéristiques de la machine et principe de fonctionnement.....	41
III.2. Préparation des échantillons.....	42
III.3. Paramètres des essais de traction.....	43
IV. Mise en place du couplage micromachine/émission acoustique <i>in situ</i> MEB .....	44
IV.1. Présentation des équipements .....	44
IV.2. Couplage des capteurs d’EA à l’éprouvette de traction.....	45
IV.3. Essais préliminaires du système d’EA.....	46
IV.3.i. Réglage du seuil d’acquisition .....	46

IV.3.ii.	Vérification des capteurs et couplage .....	48
IV.4.	Localisation des signaux EA .....	50
IV.5.	Récapitulatif des valeurs des paramètres d'acquisition EA .....	51
V.	L'essai de multifissuration <i>in situ</i> MEB avec couplage EA .....	52
V.1.	Déroulement et étapes .....	52
V.2.	Exploitation des données .....	52
V.2.i.	Distance interfissure.....	53
V.2.ii.	Correction des courbes de traction.....	53
V.2.iii.	Prétraitement des données d'émission acoustique.....	55
VI.	Techniques utilisés pour les analyses complémentaires .....	57
VI.1.	Nanoindentation .....	57
VI.2.	Rugosité.....	57
VI.3.	Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) .....	58
VI.4.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	58
VII.	Synthèse .....	59
VIII.	Références.....	60
 <b>Chapitre III - Système Ni/NiO</b> .....		<b>61</b>
I.	Oxydation thermique du nickel.....	62
I.1.	Éléments bibliographiques.....	62
I.1.i.	Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Ni/NiO .....	62
I.1.ii.	Réaction et cinétique d'oxydation .....	63
I.1.iii.	Microstructure et contraintes .....	64
I.2.	Oxydation thermique du nickel sous air synthétique .....	65
I.2.i.	Choix des paramètres d'oxydation.....	65
I.2.ii.	Morphologie et microstructure des couches d'oxyde de nickel .....	67
II.	Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au nickel et au système Ni/NiO .....	68
II.1.	Présentation générale des essais .....	69

II.1.i.	Echantillons testés.....	69
II.1.ii.	Répétabilité des essais .....	69
II.1.iii.	Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction .....	70
II.2.	Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d’oxyde 1 $\mu\text{m}$ .....	71
II.2.i.	Analyse des clichés MEB.....	71
II.2.ii.	Emission acoustique <i>in situ</i> .....	76
II.3.	Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d’oxyde 5 $\mu\text{m}$ .....	82
II.3.i.	Analyse des clichés MEB.....	82
II.3.ii.	Emission acoustique <i>in situ</i> .....	85
II.4.	Comparaison des résultats EA des deux configurations .....	88
II.5.	Synthèse .....	91
III.	Références.....	93
<b>Chapitre IV-</b>	<b>Système Zr/ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>95</b>
I.	Oxydation thermique du zirconium .....	96
I.1.	Eléments bibliographiques.....	96
I.1.1.	Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	96
I.1.2.	Réaction et cinétique d’oxydation .....	98
I.1.3.	Microstructure et contraintes .....	99
I.2.	Oxydation thermique du zirconium sous air synthétique .....	101
I.2.1.	Choix des paramètres d’oxydation : épaisseur de couche de 1 $\mu\text{m}$ .....	101
I.2.2.	Choix des paramètres d’oxydation : épaisseur de couche de 5 $\mu\text{m}$ .....	103
I.2.3.	Récapitulatif des paramètres d’oxydation .....	105
II.	Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au zirconium et au système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	105
II.1.	Présentation générale des essais .....	105
II.1.1.	Echantillons testés.....	105
II.1.2.	Répétabilité des essais .....	106
II.1.3.	Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction .....	108



II.2.	Résultats : système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d’oxyde 1 µm.....	110
II.2.1.	Analyse des clichés MEB.....	110
II.2.2.	Emission acoustique <i>in-situ</i> .....	113
II.2.3.	Analyse des coupes transversales .....	119
II.3.	Résultats : système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d’oxyde 5 µm.....	122
II.3.1.	Analyse des clichés MEB.....	122
II.3.2.	Emission acoustique <i>in-situ</i> .....	125
II.3.3.	Analyse de la pénétration des fissures dans le métal .....	135
II.3.4.	Observations du décollement de l’oxyde.....	137
III.	Synthèse du chapitre.....	139
IV.	Références.....	141
 <b>Chapitre V- Comparaison et discussion</b> .....		<b>143</b>
I.	Essais de multifissuration .....	144
I.1.	Comparaison des systèmes .....	144
I.2.	Système Ni/NiO .....	146
I.3.	Système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	147
II.	Emission acoustique.....	148
II.1.	Comportement global .....	148
II.2.	Classification et identification de mécanismes .....	150
III.	Synthèse .....	156
IV.	Références.....	158
 <b>Conclusion et perspectives</b> .....		<b>161</b>
 Annexe I- Présentation des techniques expérimentales.....		<b>165</b>
I.	Principe de l’analyse thermogravimétrique .....	165
II.	Microscope électronique à balayage .....	166
II.1.	Principe de fonctionnement.....	166
II.2.	Les types d’émissions .....	167

III. Références .....	168
Annexe II- Autres essais avec la micromachine.....	169
I. Oxydation in situ MEB .....	169
I.1. Test du système de chauffage et de l'homogénéité de température sur éprouvettes .....	169
I.2. Test de chauffage sur éprouvette pré-oxydée .....	171
I.3. Calcul de la pression critique en oxygène pour la réduction de la zircone .....	172
II. EBSD in situ MEB .....	173
II.1. Préparation de l'échantillon .....	174
II.2. Déroulement de l'essai <i>in situ</i> .....	174
II.3. Résultats .....	174
III. Références .....	175
Annexe III - Répétabilité des essais pour le système Ni/NiO .....	176
Annexe IV - Vérification de l'absence de décollement de la couche de Ni pour le système Ni/NiO – 5 µm .....	177
Liste des Figures .....	178
Liste des Tableaux .....	184

# Introduction

La possibilité d'assurer une durabilité maximale aux alliages métalliques soumis à de hautes températures et à des environnements oxydants est un enjeu industriel majeur. En effet, de nombreux secteurs industriels (nucléaire, aéronautique, automobile, etc.) mettent en jeu des équipements soumis à des conditions de fonctionnement propices à la corrosion haute température, ce qui nécessite l'emploi d'alliages adaptés à ces conditions. Parmi les critères généralement recherchés, on peut citer la limitation de la dégradation des propriétés et de la tenue mécanique des alliages, notamment quand ils sont employés comme éléments de structure, afin d'éviter des défaillances qui sont de potentielles sources d'accidents. L'autre critère important est la durabilité des alliages soumis à des conditions de corrosion haute température, puisqu'une diminution de la durée de vie de ces matériaux a généralement un impact économique important (arrêts de production, remplacement des pièces détériorées, ...).

La présence d'une couche de surface, comme un oxyde thermique par exemple, aide à séparer un alliage métallique de l'environnement externe, et donc contribue à le protéger des phénomènes de corrosion. Pour que cette protection soit efficace, une condition nécessaire est que la couche soit « compacte ». Mais lorsque cette couche est endommagée, elle perd son caractère « compact » et son rôle protecteur disparaît ce qui induit une accélération des processus de corrosion de l'alliage. Dans le cadre de l'oxydation haute température, une couche d'oxyde va croître en surface du substrat métallique par interactions entre l'espèce réactive de l'environnement et l'alliage. L'oxyde thermique formé peut assurer un caractère protecteur vis-à-vis du métal. Par ailleurs, l'endommagement des couches d'oxyde est très fortement lié à ses conditions d'élaboration et aux sollicitations mécaniques, thermiques et environnementales pouvant entraîner différents modes d'endommagement. Ainsi, il est essentiel d'améliorer la compréhension des mécanismes gouvernant la tenue thermomécanique des couches d'oxydes thermiques en vue d'améliorer les modèles et les prédictions de durabilité. Une des difficultés souvent rencontrée dans les études de l'aspect mécanique de l'oxydation haute température, est de réussir à caractériser mécaniquement le système métal-oxyde, mais également d'avoir un suivi des endommagements afin de les situer dans le temps. Pour répondre à cette seconde difficulté, la communauté scientifique développe des outils originaux comme l'utilisation de l'émission acoustique dans le domaine de l'oxydation thermique de façon à investiguer les endommagements mécaniques mis en jeu lors des étapes d'oxydation haute température et de refroidissement des alliages oxydés.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est de ***mettre en place un essai de multifissuration de couches d'oxyde thermique avec un suivi par émission acoustique in situ dans un microscope électronique à balayage afin de mieux comprendre les mécanismes d'endommagements des couches d'oxyde thermique sous chargement mécanique, de proposer une réflexion sur l'utilisation de l'émission acoustique pour identifier les différents modes d'endommagement au cours d'un essai de traction et d'avoir des données supplémentaires qui permettraient de mieux caractériser les propriétés et le comportement mécanique des couches d'oxyde thermique.***

L'étude se focalise sur deux systèmes métal/oxyde dont le mécanisme de croissance de l'oxyde diffère :

- Mécanisme anionique : zirconium/zircone ( $Zr/ZrO_2$ )
- Mécanisme cationique : nickel/oxyde de nickel ( $Ni/NiO$ )

Le zirconium et le nickel sont des matériaux intéressants dus à leur utilisation importante dans le domaine du nucléaire et de l'aéronautique respectivement, même si dans le cadre de ces travaux, ce sont les métaux « purs » qui seront étudiés. De plus, les oxydes de zirconium et de nickel peuvent former naturellement, suivant les conditions d'oxydation, une couche compacte à la surface du substrat. Étudier l'endommagement de cette couche d'oxyde thermique présente en conséquence un intérêt.

Le ***chapitre I*** de ce mémoire est une revue bibliographique des essais de multifissuration sur des alliages métalliques revêtus et sur la mise en œuvre de l'émission acoustique pour le suivi des endommagements, notamment des couches d'oxyde.

Le ***chapitre II*** présente la méthodologie expérimentale mise en place pour ces travaux de thèse, avec notamment la préparation des échantillons, les conditions des essais, la mise en place du couplage essais de traction / suivi par émission acoustique, les méthodes d'exploitation des résultats, ...

Les résultats seront présentés dans les ***chapitres III et IV***, respectivement pour le système  $Ni/NiO$  et le système  $Zr/ZrO_2$ . Pour chacun de ces chapitres, une courte revue bibliographique sur l'oxydation du métal considéré sera réalisée en amont de la présentation des résultats. L'analyse des résultats conduira à proposer un scénario d'endommagement de chaque système au cours des essais de

traction, avec l'identification des signatures acoustiques spécifiques à certains modes d'endommagement.

Enfin, le **chapitre V** proposera une discussion de l'ensemble des résultats afin de mettre en avant certains éléments communs aux deux systèmes et de souligner les différences constatées.



# Chapitre I – L’essai de multifissuration et l’émission acoustique dans la littérature

I.	Essai de multifissuration.....	18
II.	Suivi par émission acoustique.....	21
II.1.	Définition et principe.....	21
II.2.	Signaux acoustiques : description et quantification .....	22
II.3.	Utilisation : aperçu des types de tests .....	23
II.4.	Paramètres EA utilisés.....	25
II.5.	Synthèse sur l’utilisation de l’EA pour le suivi des essais de multifissuration .....	30
III.	Références.....	31

## I. Essai de multifissuration

L'adhésion et la résistance des revêtements sont en règle générale d'une importance capitale pour la fiabilité des systèmes substrats / revêtements, et ce quelles que soient les fonctions recherchées à travers l'utilisation du revêtement. Pour mieux maîtriser la performance et la durée de vie de ces systèmes, il est nécessaire d'évaluer la résistance mécanique des couches déposées. Différents tests peuvent être utilisés suivant les échelles ou sollicitations souhaitées : essai de rayure [1,2], essai d'indentation [3,4], choc laser [5,6], déflexion de micro-piliers [7,8]...

L'**essai de multifissuration** est particulièrement apprécié pour évaluer la résistance mécanique d'un revêtement. Il consiste à soumettre le système film/substrat à une déformation uniaxiale. Cette déformation peut être générée avec un essai de traction [9–11] ou un essai de flexion [12,13]. Différentes techniques peuvent être couplées à un essai de multifissuration pour capter un maximum de données et informations sur l'endommagement du couple revêtement/substrat étudié :

- Pratique d'un essai de traction [14] ou de flexion avec émission acoustique [15,16] dans une enceinte chauffée pour l'investigation des effets de la température sur le comportement,
- Utilisation d'une micro-machine de traction au sein d'un spectromètre Raman pour évaluer l'évolution des contraintes résiduelles [17,18],
- Pratique d'essais de micro-flexion [19,20] ou traction [21,22] à l'intérieur d'un MEB pour permettre une observation précise de l'endommagement à la surface du revêtement.

L'évolution de l'endommagement au cours d'un essai de multifissuration d'un couple revêtement dur/substrat ductile peut être divisée en **trois régimes principaux** illustrés par la Figure 1 :

- **Régime I** : la fissuration du revêtement dur est contrôlée par la présence de défauts : lorsque la contrainte locale excède une contrainte seuil, il y a propagation d'une fissure. C'est le stade de l'amorçage. La déformation macroscopique pour laquelle les premières fissures sont détectées est nommée déformation à l'amorçage  $\epsilon_{fis}$ .
- **Régime II** : l'augmentation de la déformation appliquée multiplie le nombre de fissures jusqu'à saturation de la distance entre fissures  $D_{sat}$ , atteinte pour une déformation  $\epsilon_{sat}$ .
- **Régime III** : Il y a décohésion du revêtement par propagation de fissures à l'interface revêtement/substrat conduisant à l'écaillage du revêtement.



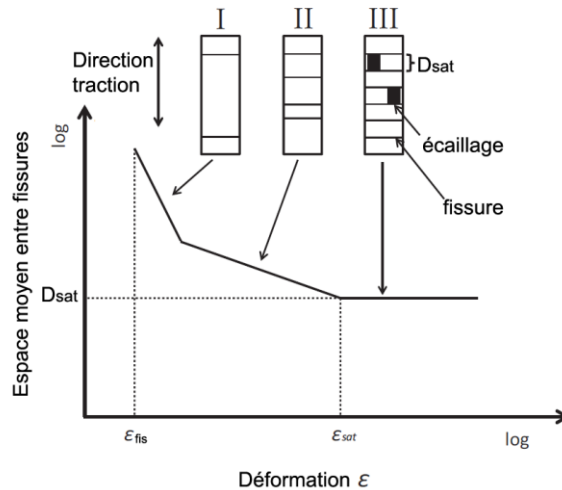


Figure 1 : Schéma des trois régimes de multifissuration lors d'un essai uniaxial, d'après [23]

La décroissance de l'espace moyen entre fissures jusqu'à saturation (Figure 1) a été montrée expérimentalement par de nombreux auteurs pour différents systèmes : revêtements fins d'oxyde sur polymères [14,24], revêtements de SiN<sub>x</sub> sur polymère [25], carbone amorphe (*DLC - Diamond Like Carbon*) sur substrat métallique [11], oxyde de fer sur acier doux [15]... Cette décroissance de l'espace moyen entre fissures jusqu'à saturation a également été reproduite grâce à différents modèles numériques [26,27].

Plusieurs auteurs ont également relevé une diminution de la valeur de la déformation à l'amorçage  $\epsilon_{fis}$  avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement pour différents systèmes : PMMA déposé sur du polycarbonate (épaisseurs entre 2 et 6,5 mm) [10], revêtement SiO<sub>x</sub> sur PET (épaisseurs entre 30 et 150 nm) [24]. Il est intéressant de noter que les évolutions présentées par Bernard *et al.* [19] sur le système NiO/Ni ne suivent pas les tendances précédentes puisqu'il n'y a pas de corrélation notable entre la déformation à l'amorçage  $\epsilon_{fis}$  et les épaisseurs d'oxyde testées (entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  environ), ni entre la déformation à l'écaillage et les épaisseurs d'oxyde testées.

Par contre, Bernard *et al.* [19] ont noté qu'une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde conduit à un accroissement de la distance moyenne entre fissures à saturation  $D_{sat}$ . Cette observation a été faite par de nombreux autres auteurs dans différents systèmes : alumine sur aluminium [28], zircone synthétisée sur du Zircaloy-4 [20], revêtement de tungstène sur acier [29]...

Enfin, il faut noter que l'épaisseur du revêtement a également une forte influence sur le comportement en fissuration. Bernoulli *et al.* [23] ont montré, pour le système DLC hydrogéné/titane, que pour des épaisseurs de DLC hydrogéné supérieures à 500 nm, les fissures sont droites et perpendiculaires à la direction de sollicitation alors que pour les films d'épaisseur inférieure à 200 nm, les fissures tendent à s'incurver et à dévier de ce comportement linéaire. Ganne *et al.* [29] ont relevé le même type de tendance lors de l'investigation du comportement du système tungstène/acier mais évoquent des

épaisseurs différentes. A l'aide d'observations MEB, ils ont montré que pour des épaisseurs faibles de revêtements de tungstène comprises entre 0.6 et 1.6  $\mu\text{m}$ , les fissures suivent les joints de grain. Cet aspect a été vérifié à l'aide d'une attaque ionique. Au contraire, pour les revêtements plus épais (entre 6 et 30  $\mu\text{m}$ ), les fissures observées sont décrites comme droites et perpendiculaires à l'axe de traction, donc en bonne correspondance avec une fissuration de type I. Les observations de Djuidje *et al.* [20] sur des revêtements de zircone synthétisée sur du Zircaloy-4 sont similaires mais une fois de plus, les épaisseurs concernées sont différentes. Pour une couche de 1,1  $\mu\text{m}$ , Djuidje *et al.* [20] observent des fissures courtes et plutôt sinueuses alors qu'elles sont décrites comme longues et droites pour une épaisseur de 2,1  $\mu\text{m}$  (Figure 2). Enfin, Nagl *et al.* [16] ont fait des observations similaires sur le système NiO/Ni : les couches d'oxyde inférieures à 7  $\mu\text{m}$  présentaient des fissures courtes et non régulières alors que pour des épaisseurs supérieures à 7  $\mu\text{m}$  des fissures traversantes et espacées régulièrement étaient observées.

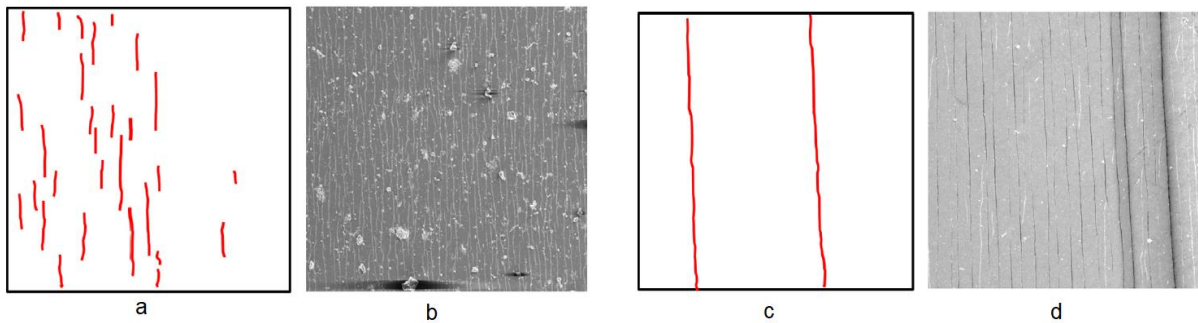


Figure 2 : Pour un dépôt de zircone de 1,1  $\mu\text{m}$  sur du Zircaloy-4 : (a) représentation des premières fissures et (b) d'une micrographie MEB de la dernière étape de l'essai. Pour un dépôt de zircone de 2,1  $\mu\text{m}$  sur du Zircaloy-4 : (c) représentation des premières fissures et (d) d'une micrographie MEB de la dernière étape de l'essai, d'après [20].

## II. Suivi par émission acoustique

### II.1. Définition et principe

L'**émission acoustique** est définie par la norme NF EN 1330-9 [30] comme étant la génération d'« ondes élastiques transitoires engendrées par la libération d'énergie dans un matériau ou par un processus ». Ces ondes, de fréquences diverses situées dans le domaine des ultrasons (entre 10 et 1000 kHz), peuvent être produites par des phénomènes de « déformations plastiques, propagation de fissures, érosion, corrosion, impacts, fuites, etc. ». La propagation des ondes au sein du matériau et jusqu'à la surface peut provoquer la modification de leurs caractéristiques. Ces ondes sont alors détectées à la surface de l'objet grâce à un capteur piézo-électrique qui transforme les ondes mécaniques en signaux électriques. Ces signaux sont ensuite amplifiés par un préamplificateur et traités grâce à un logiciel lié à la chaîne d'acquisition (Figure 3). Par extension, le terme « émission acoustique » est également utilisé pour désigner la technique de mesure. Cette technique de mesure est particulièrement appréciée puisqu'elle est non-destructive et permet de monitorer l'intégralité d'une structure. Il s'agit d'une méthode volumétrique mais grâce à une localisation des signaux, elle possède également un caractère local. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer la taille, ni la géométrie des défauts captés et cette technique n'est sensible qu'aux défauts évolutifs. Enfin, sa mise en place est relativement peu coûteuse et s'applique à l'ensemble des matériaux.

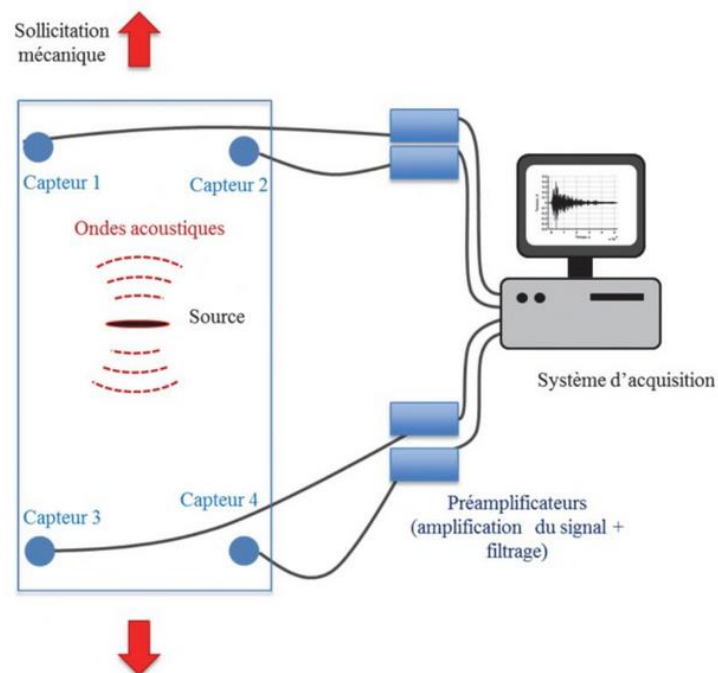


Figure 3 : Schéma de la création de l'onde acoustique lors d'un essai mécanique et de la chaîne d'acquisition associée [31].

## II.2. Signaux acoustiques : description et quantification

Généralement, deux types d'émission acoustique sont distinguées : l'émission continue et l'émission discontinue ou par salves [32].

L'**émission continue** est constituée de signaux acoustiques stationnaires de faible énergie ( $10^{-13}$  à  $10^{-10}$  aJ) et de faible amplitude ( $<35$  dB<sub>EA</sub>). Ces signaux sont issus d'une grande quantité de sources activées en même temps : par exemple les mouvements de dislocation dans un métal [33]. Ces signaux apparaissent donc sous forme d'un bruit de fond.

L'**émission discontinue** ou émission par salves, correspond à une émission discrète composée de signaux d'amplitude moyenne et d'énergie importante ( $10^{-11}$  à  $10^{-4}$  aJ). Ces signaux ont une forme de sinusoïde amortie. Ce type d'émission a pour origine des phénomènes très énergétiques tels que l'initiation et la propagation de fissures, l'écaillage, la rupture de fibre, etc. Le lien entre salve et phénomènes physiques est établi grâce à une description des caractéristiques de la salve. Pour identifier les différents mécanismes d'endommagement, il faut donc exploiter les paramètres qui caractérisent la salve. La Figure 4 représente une salve avec les principaux paramètres. La plupart de ces paramètres sont définis par rapport au **seuil d'acquisition**. Ce seuil est généralement fixé à une valeur légèrement supérieure au bruit de fond et représente le niveau d'amplitude en dessous duquel aucun signal ne sera enregistré par la chaîne d'acquisition.

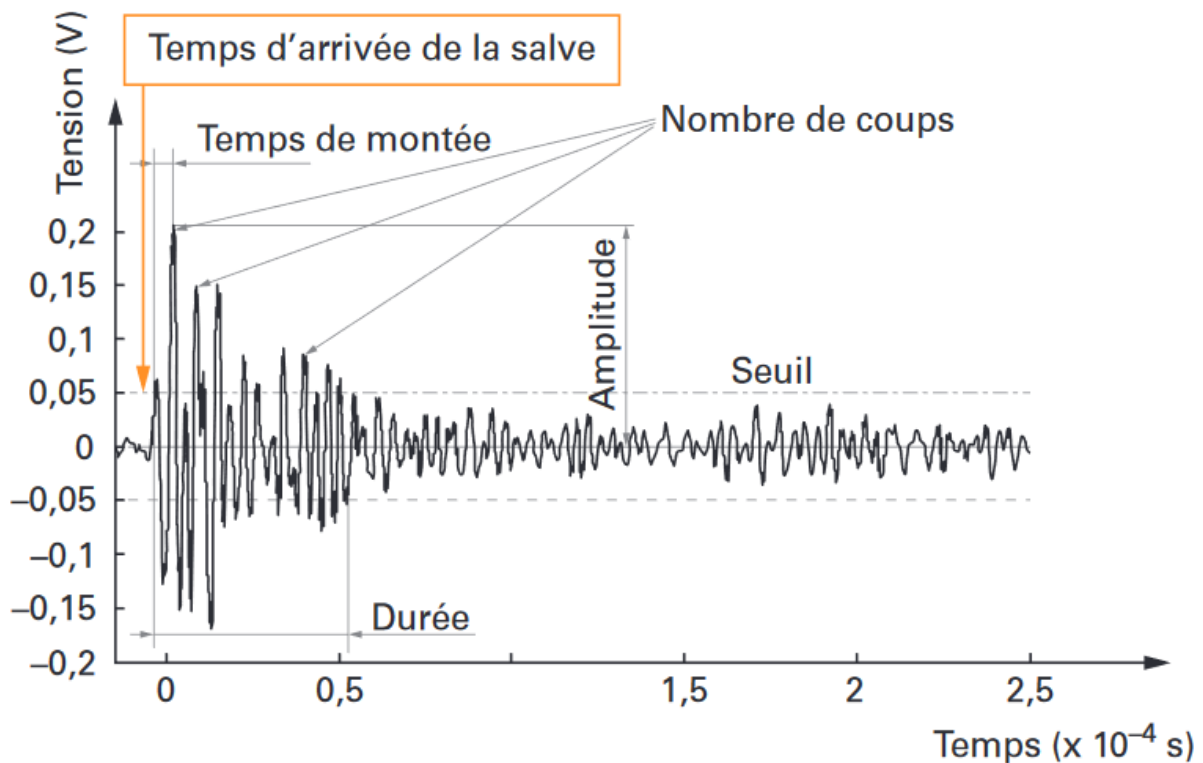


Figure 4 : Description d'une salve d'émission acoustique [32]

Les paramètres utilisés pour caractériser une salve sont :

- **l'amplitude** : elle correspond à l'amplitude maximale de la salve et est exprimée en dB<sub>EA</sub>.
- **la durée** : elle est égale au temps entre le premier et le dernier dépassement de seuil d'acquisition. Elle s'exprime en  $\mu$ s.
- **l'énergie** : elle est définie par l'intégrale de l'amplitude A sur la durée de la salve T :  $E(T) = \int_T A dt$  (Unité Arbitraire (U.A.)).
- **l'énergie absolue** : elle correspond à  $E_{abs}(T) = \int_T |A^2| dt$  (attojoule (aJ), 1 aJ = 10<sup>-18</sup> J).
- **la fréquence moyenne** : il s'agit du nombre de coups d'une salve divisé par sa durée. Elle s'exprime en kHz.
- **le nombre de coups** : c'est le nombre de franchissements de seuil sur la durée du signal.
- **le nombre de coups au pic** : c'est le nombre de franchissements de seuil par le signal entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale.
- **le temps de montée** : temps séparant le premier dépassement de seuil de l'amplitude maximale du signal (en  $\mu$ s).

En plus du seuil d'acquisition, d'autres paramètres sont employés pour obtenir un signal représentatif des événements acoustiques :

- **Hit Definition Time (HDT)** : il permet de déterminer la fin de la salve. Si aucun dépassement de seuil n'est détecté pendant le temps défini alors la salve est clôturée et donc les calculs sur celle-ci sont terminés. À l'inverse, tant qu'un dépassement de seuil est détecté durant le temps défini, la salve n'est pas clôturée et la constante de temps est reconduite. Ce paramètre est fixé le plus court possible afin d'éviter de considérer deux salves différentes comme une seule.
- **Hit Lockout Time (HLT)** : c'est le temps d'aveuglement du système c'est-à-dire la durée pour laquelle, après l'enregistrement d'une salve, plus aucune autre salve n'est acquise. Cela permet de s'affranchir d'un éventuel phénomène d'écho.
- **Peak Definition Time (PDT)** : il permet de déterminer le pic de plus forte amplitude et le temps de montée de la salve.

### II.3. Utilisation : aperçu des types de tests

L'émission acoustique (EA) est utilisée pour accompagner de nombreux tests :

- **tests de traction**. Li *et al.* [34] ont investigué l'influence de la taille des grains d'un zirconium de pureté commerciale sur le comportement en EA durant un essai de traction. Ils ont notamment montré que l'augmentation des tailles de grains menait à une croissance de l'activité et de l'intensité des signaux d'EA. Chaurasia *et al.* [35] ont examiné le comportement

d'alliages de zirconium soumis à un traitement thermique simple ou à un traitement thermique avec exposition au sodium. L'examen des essais de traction et de microdureté n'a montré que des différences marginales de comportement entre ces deux conditions. Par contre, l'analyse des signaux d'EA a permis de révéler des différences significatives qui ont pu être mises en lien avec une évolution des caractéristiques de la microstructure. De nombreuses autres applications pourraient être citées, les buts recherchés étant divers : identification d'une signature de dégradation du matériau [36,37], analyse du comportement mécanique à température ambiante [38] ou en température avec changements microstructuraux associés [39], etc.

- **tests de flexion.** Aggelis *et al.* [40] ont utilisé des tests de flexion couplés à de l'EA pour examiner l'influence de la présence d'un revêtement sur les fibres en acier d'un béton armé sur la signature des effets d'interface,
- **tests de fatigue.** Vshivkov *et al.* [41] ont examiné la propagation de fissures dans un alliage de titane soumis à un test de traction-compression cyclique pour corrélérer la dissipation d'énergie causée par la déformation plastique aux signaux d'émission acoustique et pouvoir identifier les différents mécanismes d'endommagement.
- **tests d'indentation** [42–44]. Li *et al.* [43] ont par exemple utilisé le couplage test d'indentation instrumentée/EA pour investiguer les mécanismes d'endommagement de barrières thermiques.
- **tests de fendage.** Farnam *et al.* [45] ont utilisé des tests de fendage couplés à l'EA pour caractériser le comportement en rupture des bétons et plus spécifiquement la signature des différents composants des bétons (agrégats et matrice).
- **tests de rayure** [46,47]. Piotrkowski *et al.* [46] ont analysé les signaux EA émis pendant des essais de rayures pour caractériser les mécanismes d'endommagement et de perte d'adhérence de revêtements de nitrure de titane ou chrome déposé sur de l'acier.
- **tests de contact** : fatigue par contact de roulement [48,49], test d'usure [50],
- **tests de pelage.** Njuhovic *et al.* [51] ont couplé l'EA à des tests de pelage pour investiguer les mécanismes d'endommagement de l'interface entre des fibres de verre métallisées et une matrice époxy.
- **tests environnementaux** : essai de fluage [52], test d'immersion dans l'eau d'un superalliage après oxydation cyclique [53], étude des effets environnementaux sur des revêtements par projection thermique [54], contrôle de la corrosion sur des structures béton [55], monitoring de la déflexion causée par l'oxydation du zirconium [56], couplage EA avec thermogravimétrie [57,58].

Les exemples précédents sont loin de former une liste exhaustive des tests pratiqués mais mettent en lumière les différentes conditions dans lesquelles l'EA est utilisée (différents matériaux, différents environnements...) ainsi que la diversité des objectifs poursuivis.

#### II.4. Paramètres EA utilisés

Différentes stratégies sont utilisées pour corrélérer les caractéristiques des salves EA aux phénomènes investigués. Des **classifications** (supervisées ou non) de signaux peuvent être menées à partir de partitionnement de données et d'optimisation combinatoire. Godin *et al.* [59] ont par exemple combiné la méthode de partitionnement en k-moyennes à la méthode des k plus proches voisins pour analyser les résultats d'essais de traction de composite verre/polyester. De manière similaire, Zhou *et al.* [60] ont utilisé un algorithme de classification basé sur une analyse en composante principale et sur la méthode des k-moyennes pour examiner la réponse en compression de composites verre/époxy. Sause *et al.* [61] ont étudié l'endommagement en flexion d'un revêtement métallique déposé sur des composites fibre de carbone grâce aux calculs d'indicateurs construits sur les résultats de l'analyse en composantes principales.

Ces quelques exemples d'études sont représentatifs d'une tendance : les méthodes de classification sont le plus souvent dédiées à l'étude du comportement des matériaux composites, particulièrement émissifs. L'application des méthodes de classification à l'investigation du comportement de revêtements est rare. L'étude menée par Li *et al.* [43] sur l'endommagement des barrières thermiques sous indentation Vickers fait partie des quelques exemples récents d'utilisation d'une méthode de partitionnement k-moyennes pour l'investigation du comportement des revêtements.

Une autre stratégie consiste à examiner la réponse en fréquence des signaux EA. Deux méthodes peuvent être utilisées : une analyse de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform* – FFT) [48,62] ou une analyse en ondelettes [46,47]. A titre d'exemple, Huang *et al.* [62] ont utilisé l'analyse en fréquences lors de la sollicitation en traction d'oxydes formés sur un acier. Cela leur a permis d'identifier trois bandes de fréquences prenant place le long de l'essai et correspondant respectivement à la déformation plastique du substrat, à la fissuration de l'oxyde et enfin à l'écaillage de l'oxyde.

Une synthèse de l'état de l'art réduit aux essais de traction ou flexion couplés à l'EA pour la caractérisation de système revêtement/substrat est présentée dans le Tableau 1. Grâce à cette douzaine d'articles, il est possible de voir que le plus souvent les paramètres décrivant les salves sont observés un à un sans utilisation de classification. Au-delà de la fréquence, parmi les paramètres les plus utilisés, on compte : l'énergie, l'amplitude et le nombre d'évènement. A ceux-ci s'ajoutent parfois l'observation de la localisation des salves [63] ou encore la qualification de la forme de l'onde [64].

<b>Références (1<sup>er</sup>-auteur_Date)</b>	<b>Matériaux</b>	<b>Test</b>	<b>Paramètres EA</b>
<b>Almond_1983</b> [65]	Revêtement par plasma (Alumine, Molybdène) sur acier	Flexion 4 points	Nombre total d'évènements, distribution d'amplitude
<b>Bruns_2001</b> [63]	Nickel et TiAl oxydé	Flexion 4 points	Nombre d'évènements, Energie, amplitude, Nombre de coups, fréquence moyenne, localisation des évènements
<b>Dalmas_2001</b> [66]	Revêtement WC-Co sur acier	Flexion 4 points	Amplitude, niveau de signal moyen ( <i>ASL - Average Signal Level</i> ), énergie
<b>Hall_1990</b> [64]	Acier doux oxydé	Flexion 3 points	Forme d'onde
<b>Huang_2014</b> [62]	Acier T22 oxydé	Traction	Amplitude, nombre d'évènements, fréquence
<b>Merson_2002</b> [67]	Revêtement TiN sur acier inoxydable	Traction	Enveloppe du signal, énergie, fréquence médiane
<b>Nagl_1994</b> [68]	Acier doux et Nickel revenu de pureté 99% oxydés	Flexion 4 points	Nombre d'évènements, énergie
<b>Ogawa_2006</b> [69]	Barrières thermiques	Flexion 4 points	Energie cumulée
<b>Picqué_2006</b> [70]	Acier à faible teneur en carbone oxydé	Flexion 4 points	Amplitude, énergie
<b>Schütze_1985</b> [71]	Aciers ferritiques et austénitiques et Nickel de pureté 99.6% oxydés	Traction	Nombre d'évènement
<b>Wang_2015</b> [72]	Barrières thermiques	Traction	Nombre d'évènement, Nombre de coups, énergie, amplitude, fréquences
<b>Ganne_2002</b> [29]	Revêtement tungstène déposé sur acier	Traction	Amplitude, F (nombre d'évènement dépassant une amplitude fixée)

*Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres EA utilisés dans différents essais de traction/flexion effectués sur des systèmes type revêtement/substrat*



Plus particulièrement, dans le cadre d'essais de multifissuration, certaines corrélations ont été établies entre les signatures EA et les phénomènes investigués. Dans les premières études, l'EA était souvent utilisée pour confirmer le début de la fissuration des couches d'oxyde testées (étape d'amorçage). C'est par exemple le cas de Schütze [71] dans le cadre de l'investigation de la fissuration d'oxydes sur acier doux et sur nickel pur sollicités en traction. Ganne *et al.* [29] ont, quant à eux, utilisé l'EA couplée à un essai de traction *in situ* MEB pour confirmer qu'un seul type de fissuration prenait place lors de la sollicitation de revêtement tungstène déposé sur acier. Pour cela, ils ont examiné des paramètres en lien avec l'amplitude des salves. Hall *et al.* [64] ont mis en place des essais de flexion couplés à l'EA pour mettre en compression ou traction des oxydes d'acier doux. Grâce à cette différence de sollicitation et malgré la complexité des signaux EA obtenus, ils ont remarqué que, pour chaque type de sollicitation, une forme de salve était prédominante. Lors de la mise en traction des oxydes, 50 à 70% des salves avaient une forme commune. Cette forme a pu être corrélée avec une propagation de fissure traversant toute l'épaisseur de la couche d'oxyde, préalable à l'écaillage de la couche au niveau de l'interface métal-oxyde (Figure 5a). L'autre type de forme de salve a été corrélée avec un autre mécanisme d'écaillage (Figure 5b) : une décohésion se produit à l'interface métal-oxyde provoquant un flambement local de la couche d'oxyde avant une fissuration à travers la couche d'oxyde. Ces deux mécanismes d'écaillage sont illustrés sur la Figure 6.

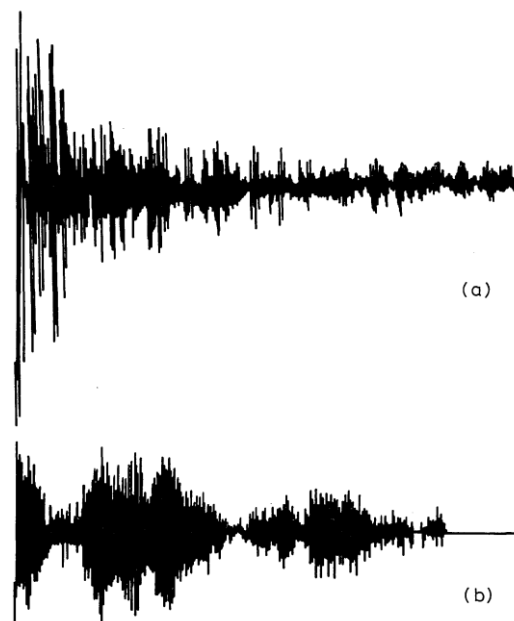


Figure 5 : Formes d'onde associées à l'écaillage d'une couche d'oxyde sur acier doux soumis au cours d'un essai de flexion 3 points – (a) forme d'onde enregistrée pour la couche d'oxyde sollicitée en tension – (b) forme d'onde enregistrée pour la couche d'oxyde sollicitée en compression (d'après [64])

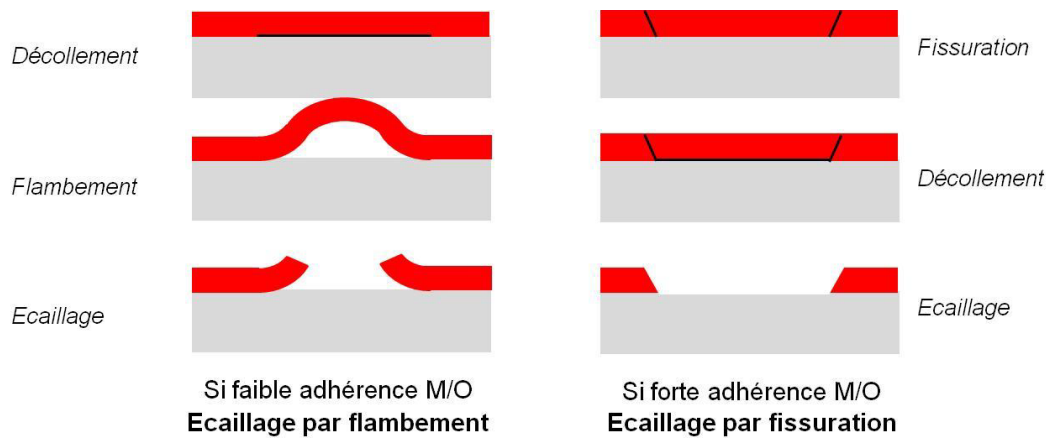


Figure 6 : Schémas précisant les différentes étapes de l'écaillage par flambement et de l'écaillage par fissuration (d'après [73])

Les études menées par Nagl et son équipe ont fait l'objet de différentes publications ([15,16,68]). Pour les essais menés sur de l'acier et du nickel, Nagl *et al.* [68] ont également utilisé l'EA pour détecter l'amorçage et quantifier la déformation à l'amorçage mais ont enrichi leur investigation en analysant l'évolution du nombre de signaux EA avec l'augmentation de l'épaisseur des oxydes investigués. Ainsi, pour les oxydes d'épaisseurs comprises entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ , ils ont relevé un nombre de fissures plus important que le nombre de signaux EA enregistrés. Une hypothèse pouvant expliquer ce constat est un choix de seuil de détection trop haut pour ces épaisseurs d'oxyde. Au contraire, pour les oxydes d'épaisseurs comprises entre 8 et 15  $\mu\text{m}$ , Nagl *et al.* ont trouvé une bonne corrélation entre le nombre de fissures initiales et le nombre de signaux EA enregistrés. Cette tendance est encore différente pour les oxydes d'épaisseur supérieure à 15  $\mu\text{m}$  puisque cette fois, ils ont noté un nombre de signaux plus élevés que le nombre de fissures relevé. Ils ont alors émis deux hypothèses : (i) une croissance discontinue des fissures, (ii) la présence de fissures à l'intérieur du matériau et donc non visibles sur la surface de l'oxyde. Grâce à l'observation de coupes transversales, la seconde hypothèse a pu être validée. Enfin, dans le cadre de l'investigation de l'écaillage des oxydes, ils ont noté une très bonne corrélation entre le nombre de signaux de haute énergie et le nombre de segments écaillés à la surface du matériau. On remarquera que dans leurs travaux, Nagl *et al.* ont fait l'hypothèse qu'à une fissure, doit correspondre une seule EA, ce qui est peu conventionnel.

Bruns *et al.* [63] ont également pratiqué des essais de multifissuration couplés à l'EA sur des oxydes de nickel et sur des couches d'oxydes obtenues sur TiAl (ces couches d'oxydes présentent des strates de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi qu'une zone de mélange de ces deux oxydes). Pour les oxydes de nickel, d'épaisseurs comprises entre 32 et 60  $\mu\text{m}$ , l'observation de l'évolution de l'énergie en fonction du temps, couplée à l'étude de coupes transversales a permis de distinguer deux classes de signaux : (i) ceux émis au début de la ruine de la couche externe de l'oxyde duplex et (ii) ceux dus à la formation de larges fissures traversantes. Pour autant, Bruns *et al.* n'ont pas identifié de caractéristiques

discriminantes au niveau des signaux EA qui permettraient d'identifier des signaux typiques de l'un ou l'autre mode d'endommagement. Au niveau des essais sur TiAl, Bruns *et al.* ont pu distinguer deux classes de salves d'EA :

(i) une première série de salves associées à la déformation plastique du substrat ; ces salves sont représentées à travers leur amplitude, leur fréquence moyenne et leur énergie sur la Figure 7.

(ii) la seconde série de salves qui présente des amplitudes, énergies et fréquences moyennes plus élevées que la première, est associée à la propagation de fissures traversant l'épaisseur de la couche d'oxydes (voir Figure 8).

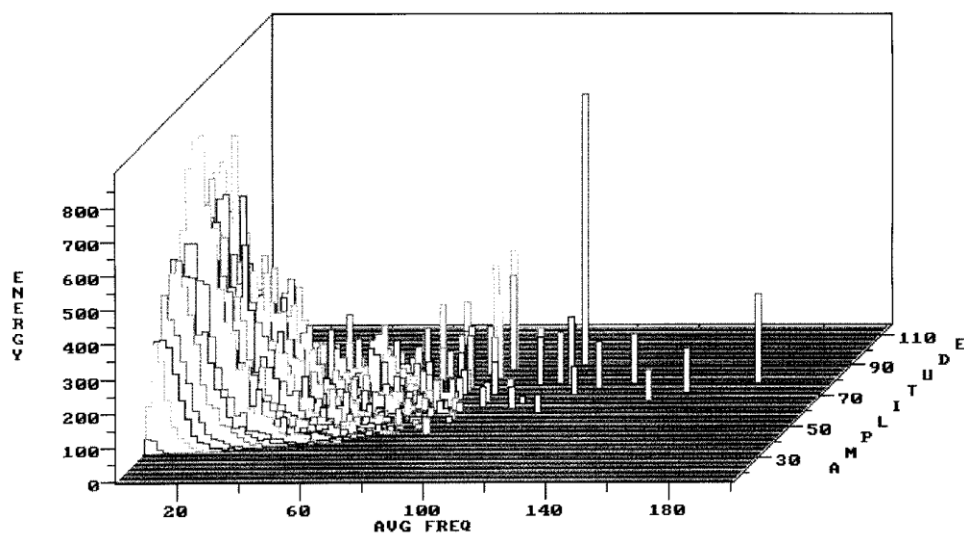


Figure 7 : Signaux EA enregistrés à 900°C pour un échantillon de TiAl non pré-oxydé, pendant un essai de flexion 4 points (d'après [63])

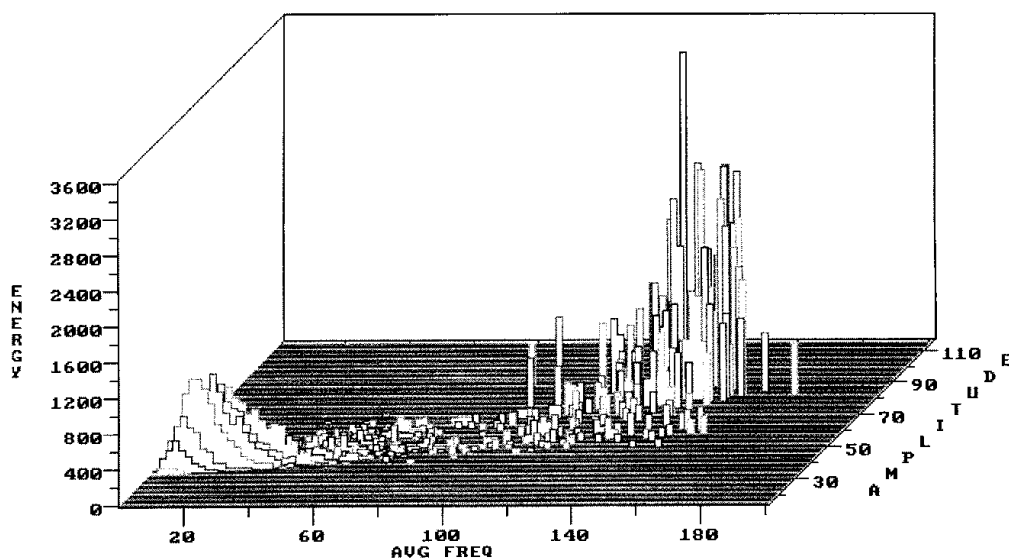


Figure 8 : Signaux EA enregistrés à 900°C pour un échantillon de TiAl pré-oxydé 25 heures à 900°C, pendant un essai de flexion 4 points (d'après [63])

## II.5. Synthèse sur l'utilisation de l'EA pour le suivi des essais de multifissuration

Ces éléments de littérature montrent que, selon les auteurs, les paramètres des salves d'EA qui sont suivis au cours des essais ne sont pas systématiquement les mêmes. De nombreuses études cherchent en fait à détecter la présence d'un endommagement sans nécessairement chercher à caractériser le type d'endommagement à travers les paramètres des salves EA. Lorsque les auteurs cherchent au contraire des corrélations entre les modes d'endommagement et les paramètres des salves, il n'apparaît pas une démarche unifiée et des corrélations « universelles ». Il est difficile de lister l'ensemble des raisons permettant d'expliquer ce constat, mais l'une d'entre elle est probablement associée aux conditions d'acquisition des salves d'EA. En effet, la forme d'onde enregistrée dépend bien évidemment de la source émettrice, mais elle dépend également du parcours de l'onde jusqu'à son enregistrement. Sur ce parcours, l'onde peut être modifiée par sa propagation dans le matériau jusqu'au capteur ; la courbe de réponse du capteur va également contribuer à modifier l'onde, tout comme l'ensemble de la chaîne d'acquisition. Ainsi, pour une même source d'EA, la salve enregistrée a de très fortes chances d'être différente selon le matériel utilisé, les paramètres d'acquisition définis, la position des capteurs au niveau des échantillons, ....

### III. Références

- [1] Z. Chen, L.Y.L. Wu, E. Chwa, O. Tham, Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates, *Mater. Sci. Eng. A.* 493 (2008) 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.099>.
- [2] A. Kleinbichler, M.J. Pfeifenberger, J. Zechner, S. Wöhlert, M.J. Cordill, Scratch induced thin film buckling for quantitative adhesion measurements, *Mater. Des.* 155 (2018) 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.062>.
- [3] A.A. Volinsky, J.B. Vella, W.W. Gerberich, Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation, *Thin Solid Films.* 429 (2003) 201–210. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00406-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00406-1).
- [4] S. Sahay, M.K. Pandey, A.K. Kar, Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel incorporated diamond like carbon (Ni-DLC) thin films studied by nanoindentation, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.256>.
- [5] J. Radziejewska, A. Sarzyński, M. Strzelec, R. Diduszko, J. Hoffman, Evaluation of residual stress and adhesion of Ti and TiN PVD films by laser spallation technique, *Opt. Laser Technol.* 104 (2018) 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.02.014>.
- [6] V. Guipont, G. Bégué, G. Fabre, V. Maurel, Buckling and interface strength analyses of thermal barrier coatings combining Laser Shock Adhesion Test to thermal cycling, *Surf. Coatings Technol.* 378 (2019) 124938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124938>.
- [7] K. Matoy, T. Detzel, M. Müller, C. Motz, G. Dehm, Interface fracture properties of thin films studied by using the micro-cantilever deflection technique, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.013>.
- [8] R. Henry, T. Blay, T. Douillard, A. Descamps-Mandine, I. Zacharie-Aubrun, J.M. Gatt, C. Langlois, S. Meille, Local fracture toughness measurements in polycrystalline cubic zirconia using micro-cantilever bending tests, *Mech. Mater.* 136 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.103086>.
- [9] C. Xie, W. Tong, Cracking and decohesion of a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on a ductile Al–5%Mg substrate, *Acta Mater.* 53 (2005) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.005>.
- [10] J.A. Nairn, K. Sung-Ryong, A fracture mechanics analysis of multiple cracking in coatings, *Eng. Fract. Mech.* 42 (1992) 195–208. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(92\)90291-L](https://doi.org/10.1016/0013-7944(92)90291-L).
- [11] H.-J. Kim, M.-W. Moon, D.-I. Kim, K.-R. Lee, K.H. Oh, Observation of the failure mechanism for diamond-like carbon film on stainless steel under tensile loading, *Scr. Mater.* 57 (2007) 1016–1019. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.042>.
- [12] Y. Fu, X.C. Zhang, F.Z. Xuan, S.T. Tu, Z.D. Wang, Multiple cracking of thin films due to residual stress combined with bending stress, *Comput. Mater. Sci.* 73 (2013) 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.01.038>.
- [13] M.S. Hu, A.G. Evans, The cracking and decohesion of thin films on ductile substrates, *Acta Metall.* 37 (1989) 917–925. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90018-7).
- [14] M. aki Yanaka, Y. Kato, Y. Tsukahara, N. Takeda, Effects of temperature on the multiple cracking progress of sub-micron thick glass films deposited on a polymer substrate, *Thin Solid Films.* 355 (1999) 337–342. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00447-2).
- [15] M. Nagl, W.T. Evans, D.J. Hall, S. S.R.J., The failure of iron oxide scales at growth temperature under tensile stress, *J. Phys. IV.* (1993) 933–941.
- [16] M.M. Nagl, S.R.J. Saunders, W.T. Evans, D.J. Hall, The tensile failure of nickel oxide scales at ambient and at growth temperature, *Corros. Sci.* 35 (1993) 965–977. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90315-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90315-8).
- [17] F. Ahmed, K. Bayerlein, S.M. Rosiwal, M. Göken, K. Durst, Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling, *Acta Mater.* 59 (2011) 5422–5433. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.015>.

- [18] F. Ahmed, K. Durst, S. Rosiwal, J. Fandrey, J. Schaufler, M. Göken, In-situ tensile testing of crystalline diamond coatings using Raman spectroscopy, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 1022–1025. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.04.030>.
- [19] O. Bernard, G. Amiri, C. Haut, B. Feltz, A.M. Huntz, M. Andrieux, Mechanical and microstructural characterisation of oxide films damage, *Mater. Sci. Eng. A.* 335 (2002) 32–42. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01931-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01931-1).
- [20] J. Djuidje-Dzumgam, C. Berdin, M. Andrieux, P. Ribot, Zirconia layers: Structure, residual stress and fracture strength, *Eng. Fract. Mech.* 214 (2019) 378–389. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.03.043>.
- [21] B.F. Chen, J. Hwang, G.P. Yu, J.H. Huang, In situ observation of the cracking behavior of TiN coating on 304 stainless steel subjected to tensile strain, *Thin Solid Films.* 352 (1999) 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00342-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00342-9).
- [22] H. Bouaziz, O. Brinza, N. Haddar, M. Gasperini, M. Feki, In-situ SEM study of crack initiation, propagation and interfacial debonding of Ni-P coating during tensile tests: Heat treatment effect, *Mater. Charact.* 123 (2017) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.017>.
- [23] D. Bernoulli, K. Häfliger, K. Thorwarth, G. Thorwarth, R. Hauert, R. Spolenak, Cohesive and adhesive failure of hard and brittle films on ductile metallic substrates: A film thickness size effect analysis of the model system hydrogenated diamond-like carbon (a-C:H) on Ti substrates, *Acta Mater.* 83 (2015) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.044>.
- [24] Y. Leterrier, Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 1–55. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(02\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(02)00002-6).
- [25] N.E. Jansson, Y. Leterrier, L. Medico, J.-A.E. Månson, Calculation of adhesive and cohesive fracture toughness of a thin brittle coating on a polymer substrate, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 2097–2105. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.012>.
- [26] A.. McGuigan, G.A.. Briggs, V.. Burlakov, M. Yanaka, Y. Tsukahara, An elastic–plastic shear lag model for fracture of layered coatings, *Thin Solid Films.* 424 (2003) 219–223. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01124-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01124-0).
- [27] X.C. Zhang, C.J. Liu, F.Z. Xuan, Z.D. Wang, S.T. Tu, Effect of residual stresses on the strength and fracture energy of the brittle film: Multiple cracking analysis, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.08.010>.
- [28] F.L. Chen, X. He, P.A. Prieto-Muñoz, H.M. Yin, Opening-mode fractures of a brittle coating bonded to an elasto-plastic substrate, *Int. J. Plast.* 67 (2015) 171–191. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.007>.
- [29] T. Ganne, J. Crépin, S. Serror, A. Zaoui, Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates, *Acta Mater.* 50 (2002) 4149–4163. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00256-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00256-2).
- [30] AFNOR, NF EN 1330-9 - Essais non destructifs - Terminologie - Partie 9, n.d. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-1330-9/essais-non-destructifs-terminologie-partie-9-termes-utilises-en-contrôle-par-emission-acoustique/article/842412/fa060458> (accessed February 19, 2020).
- [31] N. Godin, G. Fantozzi, P. Reynaud, Emission Acoustique et durabilité des composites, Collection, ISTE, Paris, France, 2018.
- [32] S. Deschanel, J. Weiss, Contrôle de la fatigue des matériaux par émission acoustique, *Tech. l'ingénieur.* IN226 V1 (2018) 1–15.
- [33] J. Weiss, W. Ben Rhouma, T. Richeton, S. Dechanel, F. Louchet, L. Truskinovsky, From Mild to Wild Fluctuations in Crystal Plasticity, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 105504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.105504>.
- [34] L. Li, Z. Zhang, G. Shen, The influence of grain size on acoustic emission characteristic in commercial-purity zirconium during tensile deformation, *Mater. Sci. Eng. A.* 639 (2015) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.081>.
- [35] P.K. Chaurasia, C.K. Mukhopadhyay, S. Murugan, P. Muralidharan, K. Chandran, V. Ganesan, T. Jayakumar, P.V. Kumar, Tensile behaviour and acoustic emission in zirconium alloys after



- thermal aging and sodium exposure, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00329-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00329-5).
- [36] I. Lyasota, B. Kozub, J. Gawlik, Identification of the tensile damage of degraded carbon steel and ferritic alloy-steel by acoustic emission with in situ microscopic investigations, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 19 (2019) 274–285. <https://doi.org/10.1016/J.ACME.2018.09.011>.
- [37] M.G. Alvarez, P. Lapitz, J. Ruzzante, AE response of type 304 stainless steel during stress corrosion crack propagation, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3382–3388. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.028>.
- [38] Z. Han, H. Luo, H. Wang, Effects of strain rate and notch on acoustic emission during the tensile deformation of a discontinuous yielding material, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 4372–4380. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.042>.
- [39] K. Máthis, F. Chmelík, M. Janeček, B. Hadzima, Z. Trojanová, P. Lukáč, Investigating deformation processes in AM60 magnesium alloy using the acoustic emission technique, *Acta Mater.* 54 (2006) 5361–5366. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.033>.
- [40] D.G. Aggelis, D. V. Soulioti, N.M. Barkoula, A.S. Paipetis, T.E. Matikas, Influence of fiber chemical coating on the acoustic emission behavior of steel fiber reinforced concrete, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.003>.
- [41] A.N. Vshivkov, A.Y. Iziumova, I.A. Panteleev, A.V. Ilinykh, V.E. Wildemann, O.A. Plekhov, The study of a fatigue crack propagation in titanium Grade 2 using analysis of energy dissipation and acoustic emission data, *Eng. Fract. Mech.* 210 (2019) 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.05.012>.
- [42] Y.N. Song, B.S. Xu, H.D. Wang, M. Liu, L.N. Zhu, Failure process analysis of plasma sprayed coatings under tip load based on acoustic emission signals, *Surf. Eng.* 30 (2014) 675–682. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000311>.
- [43] C. Li, X. Qiao, T. Wang, W. Weng, Q. Li, Damage evolution and failure mechanism of thermal barrier coatings under Vickers indentation by using acoustic emission technique, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 28 (2018) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.12.002>.
- [44] V.K. Kachanov, I. V. Sokolov, V.M. Matyunin, V.A. Barat, V. V. Bardakov, A.Y. Marchenkov, Evaluation of the Fracture Toughness of Titanium Nitride Hardening Coatings According to Kinetic Indentation and Acoustic Emission Parameters, *Meas. Tech.* 60 (2017) 706–710. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1258-4>.
- [45] Y. Farnam, M.R. Geiker, D. Bentz, J. Weiss, Acoustic emission waveform characterization of crack origin and mode in fractured and ASR damaged concrete, *Cem. Concr. Compos.* 60 (2015) 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.008>.
- [46] R. Piotrkowski, A. Gallego, E. Castro, M.T. García-Hernandez, J.E. Ruzzante, Ti and Cr nitride coating/steel adherence assessed by acoustic emission wavelet analysis, *NDT E Int.* 38 (2005) 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2004.09.002>.
- [47] A. Gallego, J.F. Gil, E. Castro, R. Piotrkowski, Identification of coating damage processes in corroded galvanized steel by acoustic emission wavelet analysis, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 4743–4756. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.018>.
- [48] L. Guolu, X. Zhonglin, D. Tianshun, W. Haidou, L. Jinhai, K. Jiajie, Acoustic emission investigation of rolling/sliding contact fatigue failure of NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1365–1372.
- [49] J. Kang, B. Xu, H. Wang, C. Wang, L. Zhu, Delamination failure monitoring of plasma sprayed composite ceramic coatings in rolling contact by acoustic emission, *Eng. Fail. Anal.* 86 (2018) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.01.005>.
- [50] A. Hase, M. Wada, H. Mishina, Scanning electron microscope observation study for identification of wear mechanism using acoustic emission technique, *Tribol. Int.* 72 (2014) 51–57. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.12.006>.
- [51] E. Njuhovic, M. Bräu, F. Wolff-Fabris, K. Starzynski, V. Altstädt, Identification of interface failure mechanisms of metallized glass fibre reinforced composites using acoustic emission analysis, *Compos. Part B Eng.* 66 (2014) 443–452.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.018>.
- [52] L. Gaillet, S. Benmedakhne, A. Laksimi, G. Moulin, Nickel high temperature oxydation under creep loading using acoustic emission monitoring, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1479–1484. <https://doi.org/10.1023/A:1022916413565>.
- [53] J.L. Smialek, G.N. Morscher, Delayed alumina scale spallation on Rene’N5+Y: moisture effects and acoustic emission, *Mater. Sci. Eng. A.* 332 (2002) 11–24. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01712-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01712-9).
- [54] P. Ostojic, R. McPherson, Acoustic emission study of environmental effects in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films.* 136 (1986) 215–227. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90281-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90281-6).
- [55] H.A. Elfergani, R. Pullin, K.M. Holford, Damage assessment of corrosion in prestressed concrete by acoustic emission, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 925–933. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.071>.
- [56] L. Kurpaska, J. Favergeon, L. Lahoche, G. Moulin, On the determination of growth stress during oxidation of pure zirconium at elevated temperature, *Appl. Surf. Sci.* 446 (2018) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.215>.
- [57] V. Parry, M.T. Tran, Y. Wouters, Detection of breakaway oxidation with acoustic emission during zirconium oxide scale growth, in: *Oxid. Met.*, Springer, 2013: pp. 279–288. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9355-x>.
- [58] A.H. Omar, P. Véronique, S. Eric, G. François, K. Jean, R. François, C. Michel, In situ high temperature oxidation analysis of Zircaloy-4 using acoustic emission coupled with thermogravimetry, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 365–375. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.014>.
- [59] N. Godin, S. Huguet, R. Gaertner, L. Salmon, Clustering of acoustic emission signals collected during tensile tests on unidirectional glass/polyester composite using supervised and unsupervised classifiers, *NDT E Int.* 37 (2004) 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2003.09.010>.
- [60] W. Zhou, W. Zhao, Y. Zhang, Z. Ding, Cluster analysis of acoustic emission signals and deformation measurement for delaminated glass fiber epoxy composites, *Compos. Struct.* 195 (2018) 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.04.081>.
- [61] M.G.R. Sause, F. Haider, S. Horn, Quantification of metallic coating failure on carbon fiber reinforced plastics using acoustic emission, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.027>.
- [62] J.L. Huang, K.Y. Zhou, X.M. Wang, Y.Y. Tu, J.Q. Xu, Acoustic emission analysis on tensile failure of steam-side oxide scales formed on T22 alloy superheater tubes, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 044907. <https://doi.org/10.1063/1.4891456>.
- [63] C. Bruns, M. Schütze, Investigation of the Mechanical Properties of Oxide Scales on Nickel and TiAl, *Oxid. Met.* 55 (2001) 35–68. <https://doi.org/10.1023/A:1010321108212>.
- [64] D.J. Hall, S. Booth, W.T. Evans, Use of acoustic emission to identify oxide fracture modes, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom).* 6 (1990) 53–55. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.1.53>.
- [65] D. Almond, M. Moghisi, H. Reiter, The acoustic emission testing of plasma-sprayed coatings, *Thin Solid Films.* 108 (1983) 439–447. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90124-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90124-4).
- [66] D. Dalmas, S. Benmedakhene, C. Richard, A. Laksimi, G. Béranger, T. Grégoire, Caractérisation par émission acoustique de l’adhérence et de l’endommagement d’un revêtement : cas d’un revêtement WC–Co sur acier, *Comptes Rendus l’Académie Des Sci. - Ser. IIC - Chem.* 4 (2001) 345–350. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(01\)01240-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(01)01240-3).
- [67] D.L. Merson, D.I. Panyukov, M.A. Vyboishchik, A.A. Razuvaev, Application of acoustic emission method to studies of vulnerability of TiN coatings, *Russ. J. Nondestruct. Test.* 38 (2002) 498–507. <https://doi.org/10.1023/A:1022102304463>.
- [68] M.M. Nagl, W.T. Evans, D.J. Hall, S.R.J. Saunders, An in situ investigation of the tensile failure of oxide scales, *Oxid. Met.* 42 (1994) 431–449. <https://doi.org/10.1007/BF01046759>.



- [69] K. Ogawa, K. Ito, T. Shoji, D.W. Seo, H. Tezuka, H. Kato, Effects of Ce and Si additions to CoNiCrAlY bond coat materials on oxidation behavior and crack propagation of thermal barrier coatings, in: Proc. Int. Therm. Spray Conf., Springer, 2006: pp. 640–651. <https://doi.org/10.1361/105996306X147081>.
- [70] B. Picqué, P.-O. Bouchard, P. Montmitonnet, M. Picard, Mechanical behaviour of iron oxide scale: Experimental and numerical study, *Wear*. 260 (2006) 231–242. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2005.03.037>.
- [71] M. Schütze, Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain, *Oxid. Met.* 24 (1985) 199–232. <https://doi.org/10.1007/BF00664232>.
- [72] L. Wang, C.G. Liu, X.H. Zhong, Y.X. Zhao, H.Y. Zhao, J.S. Yang, S.Y. Tao, Y. Wang, Investigation of Crack Propagation Behavior of Atmospheric Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings under Uniaxial Tension Using the Acoustic Emission Technique, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 296–308. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0207-x>.
- [73] J. Favergeon, D. Brancherie, Aspects mécaniques des systèmes métal/oxyde, in: *Corros. Prot. Des Matériaux à Haute Température* - Press. Des Mines, 2011: pp. 205–231.



# Chapitre II - Méthodologie

I.	Présentation des matériaux.....	38
I.1.	Nickel.....	38
I.2.	Zirconium.....	38
II.	Analyse thermogravimétrique.....	39
II.1.	Préparation des échantillons.....	39
II.2.	Protocole expérimental.....	40
III.	Essai de traction.....	41
III.1.	Caractéristiques de la machine et principe de fonctionnement.....	41
III.2.	Préparation des échantillons.....	42
III.3.	Paramètres des essais de traction.....	43
IV.	Mise en place du couplage micromachine/émission acoustique in situ MEB.....	44
IV.1.	Présentation des équipements.....	44
IV.2.	Couplage des capteurs d'EA à l'éprouvette de traction.....	45
IV.3.	Essais préliminaires du système d'EA.....	46
IV.3.i.	Réglage du seuil d'acquisition.....	46
IV.3.ii.	Vérification des capteurs et couplage.....	48
IV.4.	Localisation des signaux EA.....	50
IV.5.	Récapitulatif des valeurs des paramètres d'acquisition EA.....	51
V.	L'essai de multifissuration in situ MEB avec couplage EA.....	52
V.1.	Déroulement et étapes.....	52
V.2.	Exploitation des données.....	52
V.2.i.	Distance interfissure.....	53
V.2.ii.	Correction des courbes de traction.....	53
V.2.iii.	Pré-traitement des données d'émission acoustique.....	55
VI.	Techniques utilisés pour les analyses complémentaires.....	57
VI.1.	Nanoindentation.....	57
VI.2.	Rugosité.....	57
VI.3.	Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).....	58
VI.4.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	58
VII.	Synthèse.....	59
VIII.	Références.....	60

## I. Présentation des matériaux

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les systèmes métal/oxyde choisis pour la réalisation des essais de multifissuration sont le système nickel/oxyde de nickel (Ni/NiO) et le système zirconium/zircone (Zr/ZrO<sub>2</sub>).

### I.1. Nickel

Le nickel est rarement utilisé pur, mais plutôt comme élément d'alliage dans les aciers ou les fontes, ou comme élément principal de nombreux superalliages. Les alliages base nickel sont caractérisés par une bonne tenue aux phénomènes de corrosion (en milieu aqueux et à haute température), mais également par leurs bonnes propriétés mécaniques, et en particulier leur bonne résistance au fluage. Ils représentent des matériaux de choix dans le domaine des turbines et en particulier pour les turbo-réacteurs dans le domaine aéronautique.

Dans le cadre de ces travaux, le choix s'est porté sur un nickel de haute pureté (99,8%) sous forme de tôle laminée (épaisseur 1 mm) commercialisé par la société Goodfellow. Le Tableau 2 présente la composition chimique donnée par le fournisseur.

<b>Elément (ppm)</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>C</b>	<b>S</b>
<i>Ni</i>	8	8	10	10	10	10	8	10	70	10

Tableau 2 : Composition chimique du nickel de haute pureté (données Goodfellow)

### I.2. Zirconium

Le zirconium est un métal principalement utilisé dans le secteur nucléaire sous forme d'alliages. Il est utilisé pour la fabrication des gaines des crayons de combustibles qui contiennent les pastilles d'uranium empilées (Figure 9). Les alliages utilisés dans l'industrie nucléaire présentent une bonne résistance à l'irradiation et une grande pénétrabilité des neutrons lents. Le zirconium possède également une bonne résistance à la corrosion.

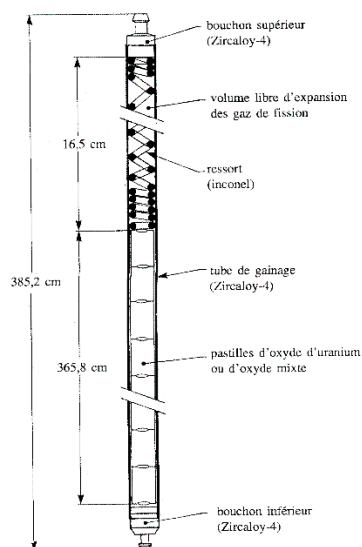


Figure 9 : Schéma détaillé d'un crayon de combustible [1]

Dans le cadre de cette étude, les échantillons utilisés pour les différents essais sont issus d'une plaque de zirconium commercialement pur (99,2% de pureté) d'épaisseur 1 mm (origine Goodfellow) et livrée à l'état recuit. La composition chimique donnée par le fournisseur est présentée dans le Tableau 3.

Élément	C (ppm)	Hf (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	N (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	H (ppm)
Zr	250	2500	200	200	100	1000	10

Tableau 3 : Composition chimique d'une plaque de zirconium pur recuit (données : Goodfellow)

## II. Analyse thermogravimétrique

L'étude de la cinétique d'oxydation des deux matériaux (nickel et zirconium) est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) dans le but de définir les paramètres temps/température nécessaires pour obtenir différentes épaisseurs d'oxyde. Pour chaque système métal/oxyde, deux épaisseurs d'oxyde sont étudiées : 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ .

### II.1. Préparation des échantillons

Les échantillons, de taille 10 mm x 10 mm, sont prélevés dans les plaques des métaux purs de 1 mm d'épaisseur par découpe à la micro-tronçonneuse (Marque Struers, Modèle Accutom-5). Ils sont ensuite percés près d'une arrête, le trou étant centré sur cette arrête (Figure 10) ; ce trou permet la suspension de l'échantillon au crochet en quartz de la thermobalance.

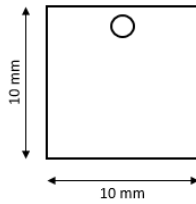


Figure 10 : Schéma d'un échantillon pour essai ATG

Les échantillons sont ensuite mesurés, à l'aide d'un pied à coulisse, pour déterminer la surface de la plaquette qui sera oxydée au cours de l'essai (la surface du trou est négligée). Enfin, ils sont nettoyés dans un bain ultrason à l'éthanol avant la mise en place dans l'ATG.

## II.2. Protocole expérimental

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées avec une thermobalance commercialisée par la société SETARAM (modèle SETSYS 1750 CS Evolution). Le principe de l'analyse thermogravimétrique est rappelé dans l'Annexe I.

Les essais effectués suivent le même protocole expérimental au niveau du cycle préparatoire du four et du cycle de montée et descente en température. Seuls la température et le temps changent suivant le métal oxydé. Le choix des paramètres temps et température seront explicités dans le chapitre III pour le nickel et dans le chapitre IV pour le zirconium. La Figure 11 représente le cycle appliqué pour l'analyse thermogravimétrique.

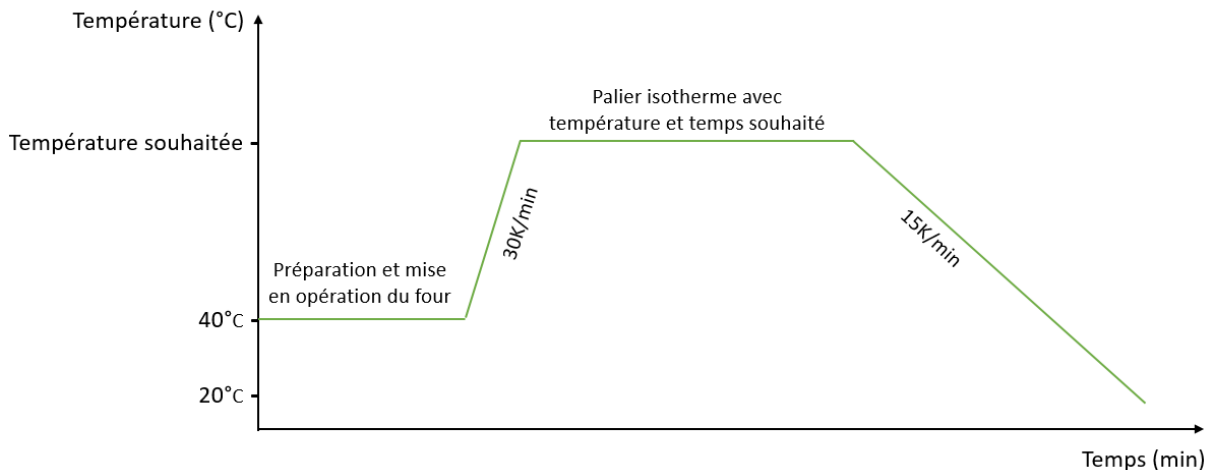


Figure 11 : Cycle thermique pour les essais en analyse thermogravimétrique

La première étape du cycle est la phase de préparation et de mise en opération du four. Durant cette phase qui a lieu à 40°C, le four est mis sous vide primaire puis vide poussé pour atteindre une pression stabilisée. Ensuite, le gaz porteur (air synthétique) est balayé à un débit de 200 mL/min puis le débit

est réduit et stabilisé à 30 mL/min, valeur correspondant au débit choisi pour l'oxydation de nos matériaux. Le cycle en température peut alors commencer par une étape de chauffe à une vitesse de 30K/min, puis le palier isotherme débute à la température choisie pour l'oxydation du métal ; la durée du palier isotherme est également définie comme paramètre de l'essai, et à la fin du palier isotherme, le cycle se termine par un refroidissement à une vitesse de 15 K/min jusqu'à une température d'environ 100°C, puis la fin du refroidissement possède une vitesse plus faible, régie par l'inertie thermique du four.

### III. Essai de traction

#### III.1. Caractéristiques de la machine et principe de fonctionnement

Les essais de multifissuration sont réalisés à l'aide d'une micromachine du constructeur MicroMecha, modèle Proxima 100 (Figure 12) fixée sur la platine d'un Microscope Electronique à Balyage (MEB) Zeiss Sigma™. Les dimensions de la machine sont : 185 x 86 x 56 mm<sup>3</sup>.

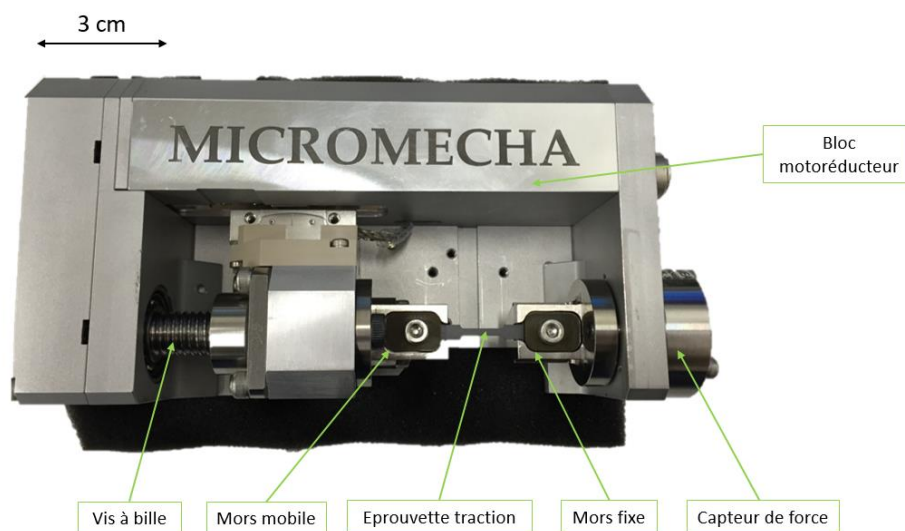


Figure 12 : Micromachine MicroMecha Proxima 100.

La micromachine peut effectuer des essais de traction, compression et flexion 3 ou 4 points. Elle possède également différents capteurs de force interchangeables afin d'avoir un choix de gamme de mesure adaptée au matériau testé et à la section de l'éprouvette. Il est également possible d'incliner l'éprouvette à 70° afin de faire des essais *in situ* en diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) sans avoir à tilter la platine du MEB. Enfin, l'échantillon peut être chauffé par contact avec une céramique qui permet d'atteindre 450°C en surface de l'éprouvette.

Lors de l'essai, le moteur est entraîné par une vis à bille, à la vitesse de déplacement renseignée par l'utilisateur, mettant en mouvement le mors mobile. L'autre mors étant fixe, l'échantillon subit donc une déformation qui est enregistrée par le capteur de force et est transmise au logiciel. Ce choix de conception permet de minimiser la distance entre les détecteurs du MEB et la micromachine. La

contrepartie est que la zone d'intérêt de l'éprouvette est en mouvement par rapport aux détecteurs du MEB pendant un essai de traction ; afin de réaliser des observations d'une même zone au cours d'un essai, il est donc nécessaire de compenser le déplacement de la zone utile par un mouvement de translation de la platine du MEB.

Dans le cadre des études menées, seuls des essais de traction ont été réalisés. Les capteurs de déplacement utilisés ont une résolution de +/- 20 nm. La cellule de force utilisée possède une gamme de 3000 N avec une linéarité de +/-15 N et une hystérésis de +/- 15 N, d'après les données du constructeur.

### III.2. Préparation des échantillons

Les éprouvettes de traction sont usinées par jet d'eau pour éviter l'oxydation des matériaux, puis nettoyées par un bain ultrason à l'éthanol avant d'être oxydées. Elles ne sont pas polies de façon à ne pas perdre la planéité de la surface et de conserver une section homogène sur toute la partie utile. Le schéma d'une éprouvette de traction est représenté à la Figure 13. La section utile possède une longueur de 15 mm et une section de 2 mm<sup>2</sup>.

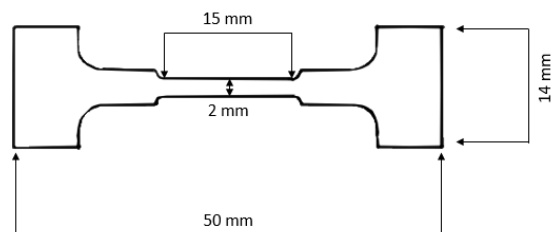


Figure 13 : Schéma de l'éprouvette de traction

L'oxydation des éprouvettes de traction est réalisée dans un four à moufle (Nabertherm GmbH, Allemagne) sous air synthétique (N<sub>2</sub> 80% et O<sub>2</sub> 20%) avec les paramètres temps et température pré-sélectionnés.

Des coupes transversales sont préparées avant et suite aux essais de traction, les éprouvettes ont également été observées *post-mortem* au MEB en surface et en coupe transversale. Les coupes transversales sont préparées de manière à observer la section parallèlement à l'axe de sollicitation de l'éprouvette. Pour ce faire, on réalise un prélèvement et un enrobage d'une portion de la zone utile puis on réalise une découpe sur 0.5 mm d'épaisseur pour supprimer de possibles effets de bords induits lors du prélèvement, et enfin, la section est polie au papier SiC de grade 320 à 4000 avec une finition à l'OP-S (suspension à la silice colloïdale).

L'analyse des coupes transversales après oxydation permet notamment d'obtenir l'épaisseur de l'oxyde des systèmes métal/oxyde investigués. Cette épaisseur a été obtenue à l'aide du logiciel ImageJ



(v153-Java 8) de la manière suivante : 50 mesures sont effectuées pour une configuration métal/oxyde donnée sur différentes images MEB d'une même configuration (un exemple est donné dans la Figure 14).

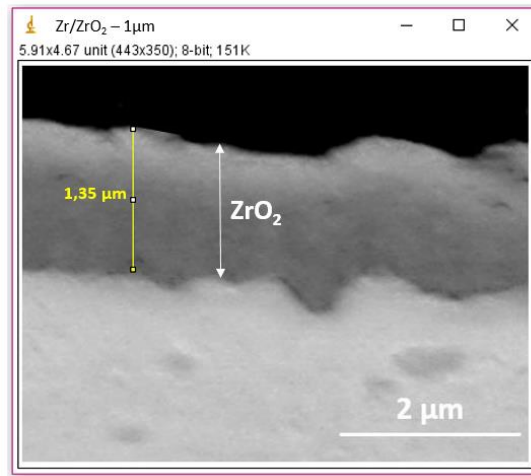


Figure 14 : Exemple de mesure de l'épaisseur d'oxyde à l'aide du logiciel Image J pour la configuration Zr/ZrO<sub>2</sub>- 1 µm

La variabilité de la mesure est obtenue par le calcul de l'écart-type de l'ensemble des mesures après avoir déterminé leur valeur moyenne. Cette valeur est multipliée par 2 afin d'avoir un intervalle de confiance égal à 95% :

$$SE = \pm 2 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

avec  $\sigma$  = écart-type et n le nombre de mesures.

### III.3. Paramètres des essais de traction

L'éprouvette est mise en légère tension avant de lancer l'essai de traction pour limiter son glissement. La vitesse de déplacement du mors mobile est de 1 µm/s permettant l'observation de l'échantillon au MEB. Le déplacement et la force au cours du temps sont enregistrés tout au long de l'essai.

## IV. Mise en place du couplage micromachine/émission acoustique *in situ*

### MEB

#### IV.1. Présentation des équipements

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est rappelé dans l'Annexe I. Celui utilisé pour l'observation des échantillons pendant et après les essais mécaniques est un MEB-FEG Zeiss Sigma™. La distance de travail, les grossissements et la tension d'accélération (entre 5 kV et 25 kV) choisis dépendent des échelles observées et du matériau utilisé. Les observations microscopiques sont effectuées principalement avec le détecteur d'électrons secondaires.

Le dispositif d'émission acoustique est commercialisé par la société MISTRAS GROUP. L'enregistrement des données se fait *via* le logiciel AE Win. L'acquisition est réalisée avec une carte PCI-2 à deux voies, installée sur un châssis informatique. Les capteurs utilisés sont de type PICO et sont collés sur les têtes de l'éprouvette. Deux capteurs sont utilisés afin de pouvoir localiser les signaux d'émission acoustique. Les capteurs PICO présentent une très bonne sensibilité dans une gamme de fréquences comprises entre 200 et 750 kHz (Figure 15). Ces capteurs sont reliés à la carte d'acquisition par l'intermédiaire de pré-amplis dont le gain vaut 40 dB et munis d'un filtre passe-bande s'étalant de 200 à 1000 kHz. Une vue de la micromachine de traction équipée des capteurs PICO et des pré-amplis est donnée sur la Figure 16. Le traitement des données d'émission acoustique est effectué avec le logiciel Noesis©.

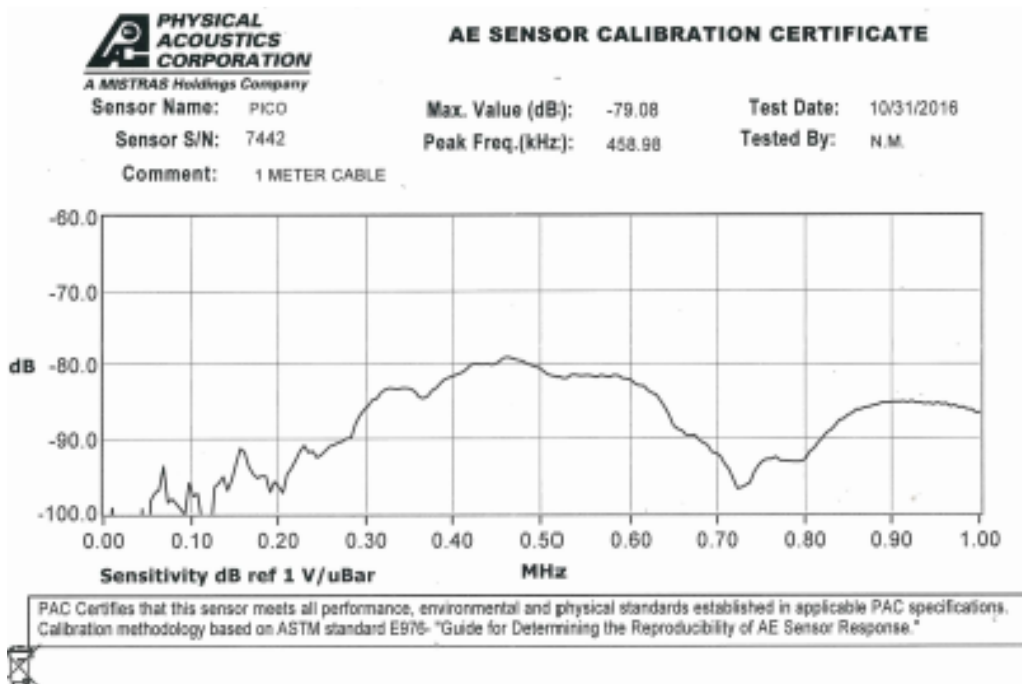


Figure 15 : Certificat de calibration d'un des capteurs PICO constituant le système d'émission acoustique utilisé

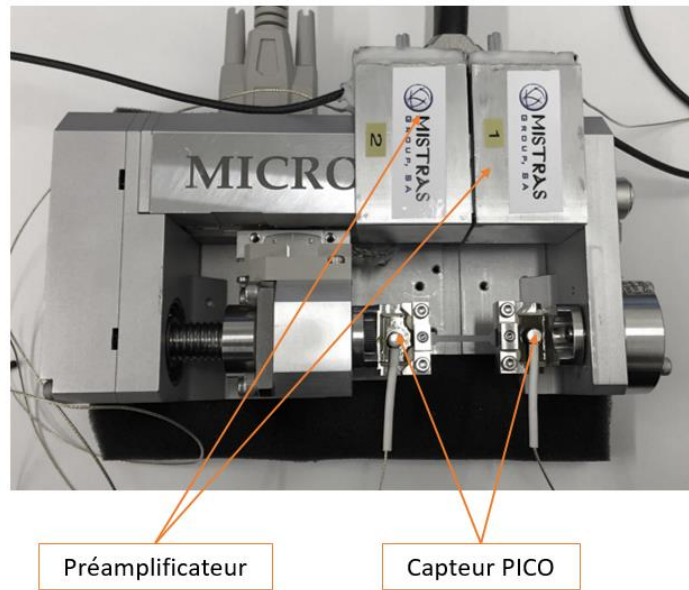


Figure 16 : Montage final sur la micromachine avec une éprouvette de traction et le dispositif d'émission acoustique

#### IV.2. Couplage des capteurs d'EA à l'éprouvette de traction

Pour les essais de multifissuration, deux capteurs d'émission acoustique sont utilisés et positionnés de part et d'autre de l'éprouvette, sur les têtes de cette dernière, comme illustré par la Figure 17. Ceci permettra d'effectuer une localisation spatiale des signaux d'EA et de pouvoir ne conserver que les signaux émis depuis la partie utile de l'éprouvette.

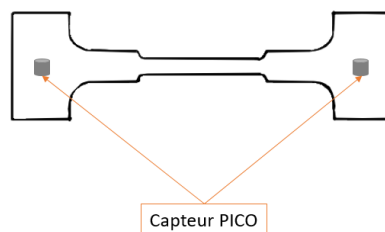


Figure 17 : Schéma de la mise en place des capteurs d'émission acoustique sur une éprouvette de traction

Lors d'essais mécaniques, les capteurs sont habituellement maintenus par des pinces. De plus, pour favoriser le transfert d'onde élastique transitoire de l'éprouvette au capteur, de la graisse à vide est appliquée entre le capteur et l'éprouvette. Cependant, la configuration de la micromachine ne permet pas d'utiliser les pinces ; de plus, nous avons préféré ne pas utiliser de graisse dans la chambre du MEB.

Les capteurs sont donc collés à la cyanoacrylate sur les têtes de l'éprouvette pour éviter toute perte de contact entre la surface du capteur et l'échantillon assurant ainsi un couplage pérenne tout au long de l'essai.

### IV.3. Essais préliminaires du système d'EA

Avant de mettre en œuvre le suivi par EA lors des essais de multi-fissuration, une étude préliminaire a été nécessaire afin de définir les paramètres d'acquisition, de vérifier la qualité du couplage des capteurs, d'identifier les signaux parasites, ....

Pour cela, un premier ensemble de paramètres d'acquisition a été choisi (Tableau 4). Dans ce jeu de paramètres d'acquisition, les valeurs de PDT, HDT et HLT sont choisies à partir des données recommandées dans le manuel d'utilisation d'AEwin (voir chapitre I, section II.2 pour la définition de ces paramètres). L'étude préliminaire est réalisée sur une éprouvette de zirconium non oxydé, installée sur la micromachine et les deux capteurs d'émission acoustique sont utilisés (Figure 16).

Paramètres	Réglages
Système d'acquisition – Nombre de voies	PCI2 - 2
Type de capteur – Nombre	PICO - 2
PDT/HDT/HLT	50/100/200
Filtre analogique	100 – 3000 kHz
Préamplificateur – Nombre	40 dB - 2

Tableau 4 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les essais préliminaires.

#### IV.3.i. Réglage du seuil d'acquisition

La première étape consiste à régler le seuil d'acquisition en dessous duquel aucune salve ne sera prise en compte par le système d'acquisition. Ce seuil d'acquisition doit être le plus bas possible afin d'éviter la perte d'informations, mais il doit également être suffisamment élevé pour éviter d'enregistrer les signaux provenant du bruit de fond.

Pour régler ce seuil d'acquisition, une écoute du bruit de fond est réalisée. Pour cette écoute, la micromachine est sous tension et l'éprouvette de traction est installée, mais aucune charge mécanique n'est appliquée. L'écoute est d'abord réalisée avec la machine de micro-traction en dehors de la chambre du MEB, puis à l'intérieur de la chambre mise sous vide mais avec le faisceau électronique du MEB éteint et enfin avec la mise en route du faisceau électronique.

Par défaut, le seuil d'acquisition est réglé à la valeur de 45 dB. L'objectif, dans chacune des situations décrites ci-dessus, est de diminuer cette valeur initiale du seuil jusqu'à l'apparition de signaux de bruit de fond.

Lors de la mise sous tension de la micromachine, de nombreuses salves d'émission acoustique ont été captées avec des valeurs d'amplitude supérieures à 50 dB et pouvant atteindre des valeurs de plus de 70 dB (Figure 18a). Ces valeurs d'amplitude s'avèrent trop élevées pour pouvoir être éliminées par un

réglage du seuil d'acquisition. En effet, augmenter le seuil d'acquisition pour éliminer ces signaux, risquerait d'éliminer par la suite de nombreux signaux issus des endommagements des éprouvettes lors des essais de traction.

La forme d'ondes des signaux enregistrés est donc visualisée afin de déterminer la nature du bruit de fond lié à la mise sous tension de la micromachine (Figure 18b).

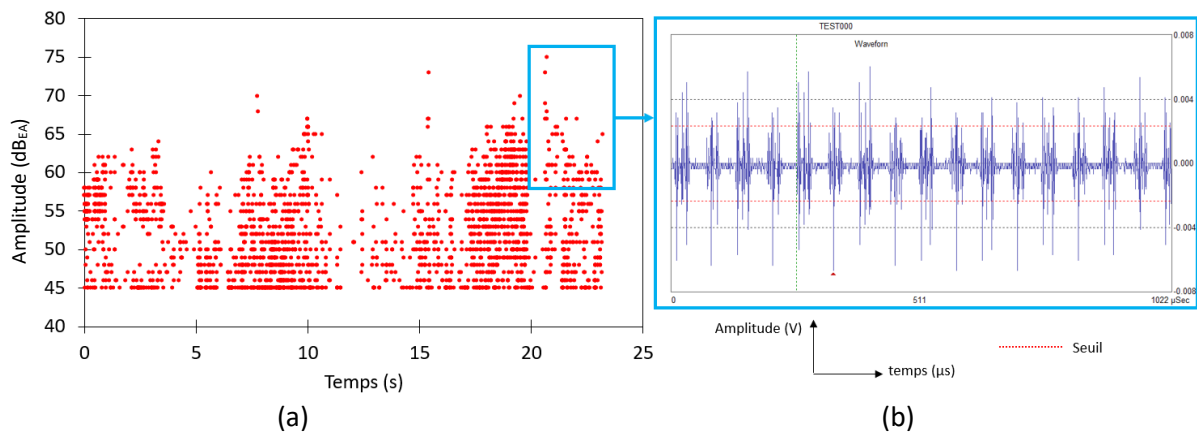


Figure 18 : (a) Amplitude en fonction du temps et (b) forme d'onde des signaux d'émission acoustique enregistrés lors de la mise sous tension de la micromachine

Cette forme d'onde, bien différente des signaux classiques d'EA, est caractéristique de signaux électromagnétiques. La fréquence centroïde élevée de ces signaux (600 kHz) confirme la nature électromagnétique des signaux. Pour s'affranchir des signaux électromagnétiques au niveau des capteurs EA, un ruban adhésif a été placé entre le capteur et la tête de l'éprouvette. Suite à cela, un nouveau test a été réalisé : les résultats correspondants sont présentés à la Figure 19.

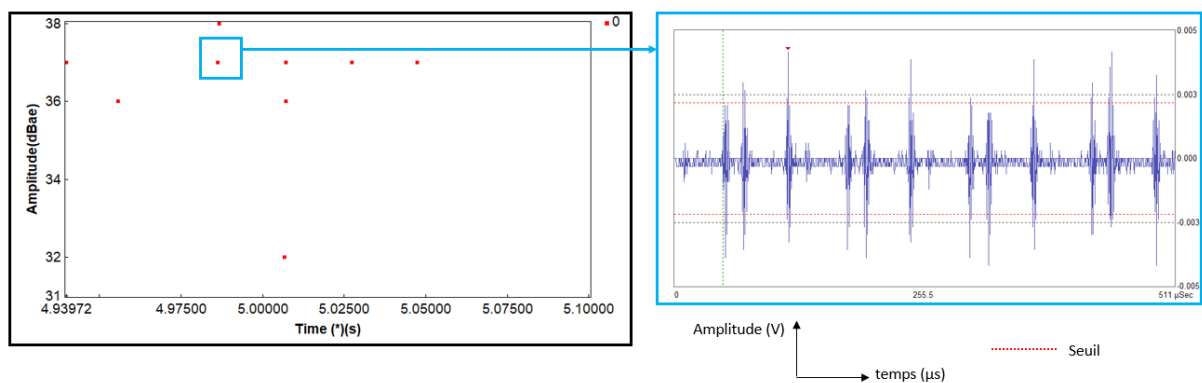


Figure 19 : (a) Amplitude et (b) forme d'onde des signaux d'émission acoustique enregistrés lors de la mise sous tension de la micromachine, avec utilisation d'un scotch placé entre les têtes d'éprouvette et les capteurs d'EA

L'amplitude des signaux est nettement inférieure à celle captée auparavant avec une valeur maximale de 37 dB. La forme d'onde indique qu'il s'agit toujours de signaux électromagnétiques avec une fréquence centroïde de 600 kHz. Afin de pouvoir diminuer le seuil d'acquisition sans être perturbé par la présence de ces signaux, un filtre numérique a été utilisé. Ce filtre a été réglé de manière à ne conserver que les fréquences de la gamme 100 – 600 kHz de manière à pouvoir baisser le seuil

d'acquisition à 30 dB et conserver des enregistrements dans une gamme de fréquences d'intérêt pour la détection des endommagements.

La micromachine couplée aux capteurs EA a été ensuite placée dans l'enceinte du MEB afin d'évaluer l'évolution du bruit de fond dans cette nouvelle configuration. Aucun signal d'émission acoustique n'a été capté. De même, lors de la mise en route du faisceau électronique, aucun signal de bruit de fond n'est détecté. Ces deux dernières vérifications ont permis de confirmer la validité des réglages d'acquisition définis et l'utilisation du scotch pour le couplage des capteurs d'EA sur les éprouvettes de traction.

#### IV.3.ii. Vérification des capteurs et couplage

Après le réglage du seuil d'acquisition, les capteurs et leur couplage sont vérifiés. La vérification des capteurs est basée sur une simulation d'évènements EA grâce à des cassés de mines de crayon, dits source Hsu Nielsen (norme NF EN 1330-9 [2]). Pour cela, les mines de crayon (2H, 0,5 mm de diamètre) de longueur 3 mm doivent être cassées à partir de l'extrémité d'un crayon en le pressant contre la surface de l'échantillon (Figure 20). La rupture de la mine de crayon va générer une relaxation rapide des contraintes et donc une onde de surface intense, très similaire à une source naturelle d'EA. Le but de cet essai est de vérifier le bon couplage entre capteurs et éprouvette de traction.

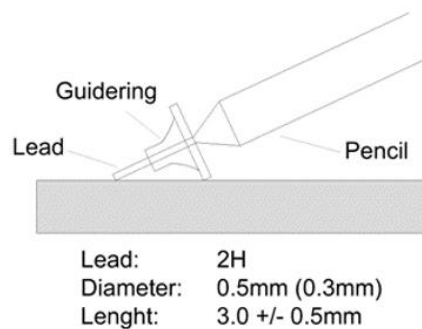


Figure 20 : Source Hsu Nielsen - essai du cassé de mines de crayon

La Figure 21 schématise la position des cassés de mines pour la vérification du couplage des deux capteurs. Comme préconisé par la norme, cinq cassés de mines sont effectués pour la vérification de chaque capteur puis les valeurs extrêmes sont écartées afin de calculer la moyenne en amplitude à partir des trois données restantes.

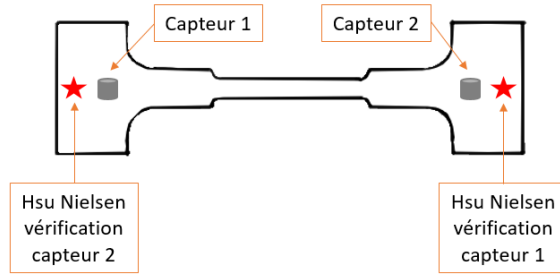


Figure 21 : Vérification du couplage des capteurs d'émission acoustique

La Figure 22 correspond au graphique amplitude en fonction du temps des différents cassés de mines réalisés pour le capteur 1. Les moyennes en amplitude sont de 97 dB pour le capteur 1, et de 96 dB pour le capteur 2. Les deux capteurs sont donc bien couplés de manière équivalente, car ils présentent la même sensibilité à 1 dB près (la norme préconise une différence d'amplitude moyenne inférieure à 3 dB). Enfin, les tests de cassés de mines permettent également de vérifier la non-saturation en amplitude des signaux puisque les amplitudes enregistrées restent inférieures au seuil de saturation qui est de 99 dB.

On notera dès maintenant, que le même protocole de vérification du couplage des différents capteurs sera réalisé avant chaque essai afin de s'assurer de la reproductibilité de ce couplage. Un couplage de capteur équivalent entre essais correspond à une déviation inférieure à plus ou moins 3 dB par rapport à la moyenne.

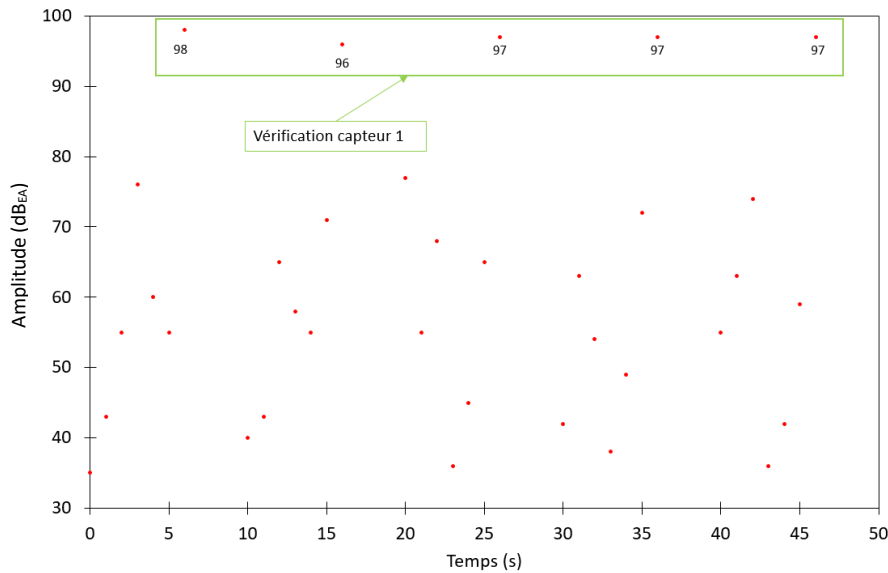


Figure 22 : Test de cassé de mines pour la vérification du couplage du capteur 1

#### IV.4. Localisation des signaux EA

Comme précédemment mentionné, l'utilisation de deux capteurs EA placés de part et d'autre de l'éprouvette de traction permet une localisation des signaux EA. Cette donnée est très intéressante puisqu'elle permet de repérer la position des signaux au sein du matériau et donc notamment, d'isoler les salves d'EA qui pourraient provenir de la mécanique de la micromachine, ou des zones d'emprise de l'éprouvette dans les mors.

La localisation des signaux repose sur la détection, par la chaîne d'acquisition, de la différence de temps d'arrivée de la salve sur chacun des deux capteurs utilisés. Si la vitesse de propagation des ondes dans le matériau est connue, le logiciel calcule la position spatiale de la source à partir de cette vitesse de propagation et de la différence du temps d'arrivée de la salve sur chaque capteur (il s'agit dans ce cas d'une localisation à une dimension, sur la droite passant par les deux capteurs).

Afin de localiser les signaux d'émission acoustique, il est donc nécessaire de calculer la vitesse de propagation des ondes,  $v$ . On utilise pour cela les cassés de mines (tests Hsu Nielsen) réalisés pour vérifier le couplage des capteurs. Les cassés de mines sont réalisés sur l'éprouvette de traction, dans une zone qui ne se situe pas entre les deux capteurs (Figure 21). De ce fait, la différence de temps d'arrivée de la salve entre les deux capteurs,  $\Delta t$ , est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta t = v \times d \quad (2)$$

avec  $d$  la distance entre les deux capteurs, distance qui peut être mesurée. La valeur de  $\Delta t$  est déterminée par le système d'acquisition. Ces deux données permettent donc de calculer la vitesse de propagation de l'onde dans l'éprouvette.

Cette vitesse de propagation de l'onde dépend de la nature du matériau utilisé ; comme les ondes d'EA sont des ondes de surface, on peut également s'attendre à ce que la présence d'une couche d'oxyde modifie cette vitesse de propagation.

Pour vérifier cela, les tests Hsu Nielsen présentés dans le paragraphe précédent, ont été réalisés pour l'ensemble des configurations d'éprouvettes de traction (nature du métal, épaisseur de couche d'oxyde). Pour l'ensemble de ces tests, la distance entre les capteurs a été fixée à 41 mm. La différence de temps d'arrivée a donc été déterminée pour l'ensemble des configurations étudiées. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5 avec les vitesses associées.



Système métal/oxyde	t (s)	v (m.s <sup>-1</sup> )
Zr	10 <sup>-5</sup>	4100
Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d’oxyde 1 µm	10 <sup>-5</sup>	4100
Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d’oxyde 5 µm	10 <sup>-5</sup>	4100
Ni	8x10 <sup>-6</sup>	5125
Ni/NiO – épaisseur d’oxyde 1 µm	8x10 <sup>-6</sup>	5125
Ni/NiO – épaisseur d’oxyde 5µm	8x10 <sup>-6</sup>	5125

Tableau 5 : Résultats pour les systèmes métal/oxyde de la différence de temps d'arrivée entre les deux capteurs et calcul de la vitesse de propagation des ondes

La vitesse de propagation des ondes pour le nickel et le système Ni/NiO est de 5125 m.s<sup>-1</sup> tandis qu'elle est de 4100 m.s<sup>-1</sup> pour le zirconium et le système Zr/ZrO<sub>2</sub>. La présence des couches d'oxyde avec les épaisseurs étudiées dans le cadre de ces travaux, n'influe pas sur la vitesse de propagation des ondes. Ces vitesses seront utilisées pour pouvoir localiser les salves d'émission acoustique au cours des essais de traction.

#### IV.5. Récapitulatif des valeurs des paramètres d'acquisition EA

Le Tableau 6 résume les valeurs des paramètres du logiciel d'acquisition utilisés dans ce travail, suite aux essais préliminaires pour le contrôle du couplage des capteurs, le réglage du seuil d'acquisition, et la détermination des vitesses de propagation des ondes.

Paramètres	Réglages
Système d'acquisition – Nombre de voies	PCI2 - 2
Type de capteur - Nombre	PICO - 2
PDT/HDT/HLT	50/100/200
Filtre analogique	100 – 3000 kHz
Filtre numérique	100-600 kHz
Préamplificateur – Nombre	40 dB - 2
Seuil	30 dB
Vitesse de propagation Zr/ZrO <sub>2</sub>	4100 m.s <sup>-1</sup>
Vitesse de propagation Ni/NiO	5125 m.s <sup>-1</sup>

Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs attribuées aux paramètres d'acquisition du signal

## V. L'essai de multifissuration *in situ* MEB avec couplage EA

### V.1. Déroulement et étapes

Avant la mise en place du système micromachine/EA dans l'enceinte du MEB, le couplage des capteurs d'émission acoustique est vérifié par le test Hsu Nielsen pour chaque essai. Lorsque les capteurs sont bien couplés, le système est mis sous vide dans le MEB pendant 15 heures avant le début de l'essai et les observations MEB. Ce temps d'attente permet d'atteindre un niveau de vide suffisamment bas ( $10^{-6}$  mbar) pour assurer une bonne stabilité du faisceau électronique : les observations de la surface oxydée peuvent alors être réalisées sans avoir à déposer une fine couche d'or (couramment utilisée pour limiter les effets de charge).

Pour chaque système métal/oxyde, deux types d'essais sont effectués : continu et interrompu. Les **tests continus** sont réalisés jusqu'à la rupture des éprouvettes afin d'enregistrer les signaux d'émission acoustique tout au long de l'essai et d'obtenir les courbes de traction. Pour les **tests interrompus**, plusieurs maintiens en position sont réalisés à différents niveaux de chargement après détection d'activité acoustique. Un maintien en position signifie qu'il y a arrêt du moteur et donc une absence d'asservissement. Pendant les interruptions, des clichés MEB sont pris à des grossissements différents pour constituer une base de données d'images ensuite utilisée pour l'analyse de l'endommagement. Un récapitulatif des types d'essai réalisés suivant le système étudié est présenté dans le Tableau 7. Chaque type d'essai est répété trois fois pour vérifier la répétabilité des résultats.

	Essai continu	Essai interrompu
<b>Métal</b>	Oui	X
<b>Métal/oxyde – épaisseur d'oxyde 1 <math>\mu\text{m}</math></b>	Oui	Oui
<b>Métal/oxyde – épaisseur d'oxyde 5 <math>\mu\text{m}</math></b>	Oui	Oui

Tableau 7 : Échantillons testés pour les essais de multifissuration

A la fin de chaque essai, les éprouvettes sont observées *post-mortem* au MEB en surface et en coupe transversale afin de visualiser l'endommagement subi.

### V.2. Exploitation des données

Les données récoltées à la suite des essais de multifissuration sont exploitées de la même façon pour les deux systèmes métal/oxyde, Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>. Les résultats sont présentés en détail dans le chapitre III pour le système Ni/NiO et le chapitre IV pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>. Cette section présente les différents prétraitements et calculs effectués avant l'analyse des résultats.

### V.2.i. Distance interfissure

Lors des essais de multifissuration interrompus, des images MEB de la surface de l'oxyde ont été prises à paramètres d'observation fixés en faisant varier les grossissements (entre x1000 et x2500). Puis, pour la détermination des distances interfissures, on se fixe à une distance de travail identique de 26,4 mm pour un grossissement de x1000 quel que soit le cas étudié, afin de réaliser les clichés qui seront analysés.

La distance entre fissures a été quantifiée de la manière suivante pour chaque image. Tout d'abord, une zone de 600 x 700 pixels soit une aire de 38,4 mm<sup>2</sup>. a été sélectionnée (Figure 23.a). Puis, sur cette zone extraite, un réseau de lignes perpendiculaires aux fissures a été positionné en arrière-plan (Figure 23.b) à l'aide du logiciel Paint. Enfin, à l'aide du logiciel ImageJ, la distance interfissure est mesurée pour les fissures qui coupent les lignes verticales : n mesures sont effectuées pour une déformation donnée. Afin d'estimer la variabilité de la distance interfissure à déformation donnée, on calcule l'écart-type de l'ensemble des mesures après avoir déterminé leur valeur moyenne. On calcule ensuite l'écart type à la moyenne puis on multiplie cette valeur par 2 afin d'avoir un intervalle de confiance égal à 95%, suivant l'Equation 1.

En ce qui concerne le nombre de mesures réalisées, il est de 20 pour les plus faibles déformations, compte-tenu du nombre limité de fissures présentes. Pour les déformations les plus élevées, et dès que le nombre de fissures le permet, le nombre de mesures est égal à 50.

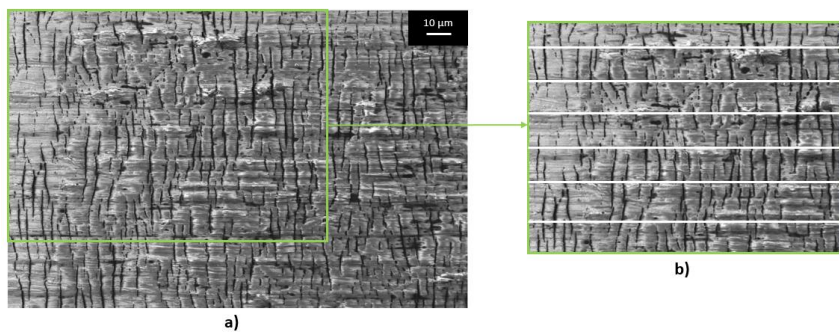


Figure 23 : Méthode afin de mesurer la distance interfissure - a) sélection de la zone à analyser et b) mise en place du réseau de lignes horizontales perpendiculaire aux fissures

### V.2.ii. Correction des courbes de traction

Les éprouvettes des essais de traction, oxydées ou non, ont été mesurées avant chaque essai de traction pour le calcul des sections.

La Figure 24a présente un exemple type de courbe de traction obtenue lors d'un essai de multifissuration. A chaque essai, un petit glissement de l'éprouvette a été détecté au début de la

déformation élastique. Une exploitation précise des courbes de traction nécessite la correction de ce glissement. Pour cela, les points correspondant au glissement ont donc été supprimés et les points suivants de l'essai de traction ont été recalculés de façon à obtenir une courbe corrigée du glissement (Figure 24b).

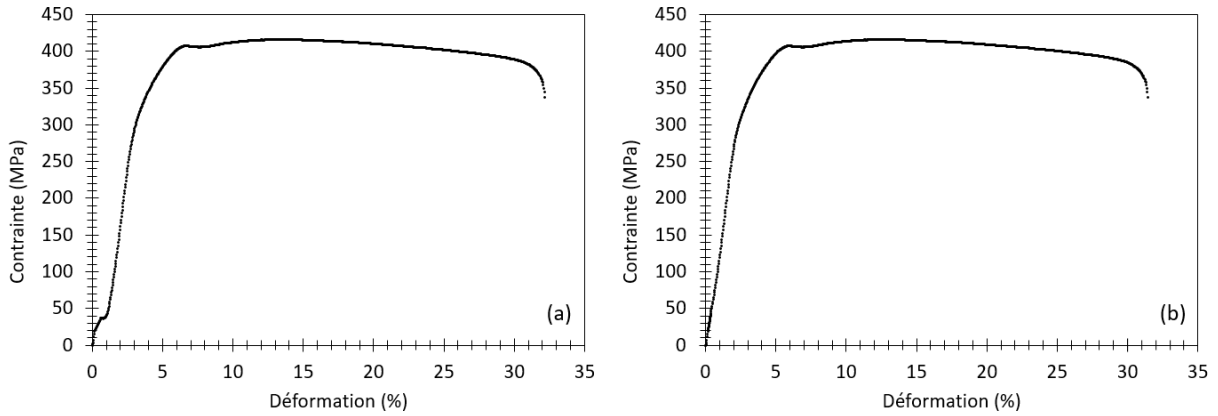


Figure 24 : Essai de traction sur du zirconium oxydé (a) avant correction du glissement (b) après correction du glissement.

Pour les essais interrompus, le glissement est corrigé par la même méthode que pour les essais continus. Mais, lors des arrêts pour la prise d'image sur les éprouvettes de zirconium, un phénomène de relaxation a lieu créant ainsi une dérive au niveau de la déformation comme illustré sur la Figure 25. Par conséquent, il est nécessaire de corriger également cette dérive, de la même façon que pour le glissement, afin d'obtenir les valeurs exactes de déformations qui seront associées aux différents stades d'endommagement de la couche d'oxyde.

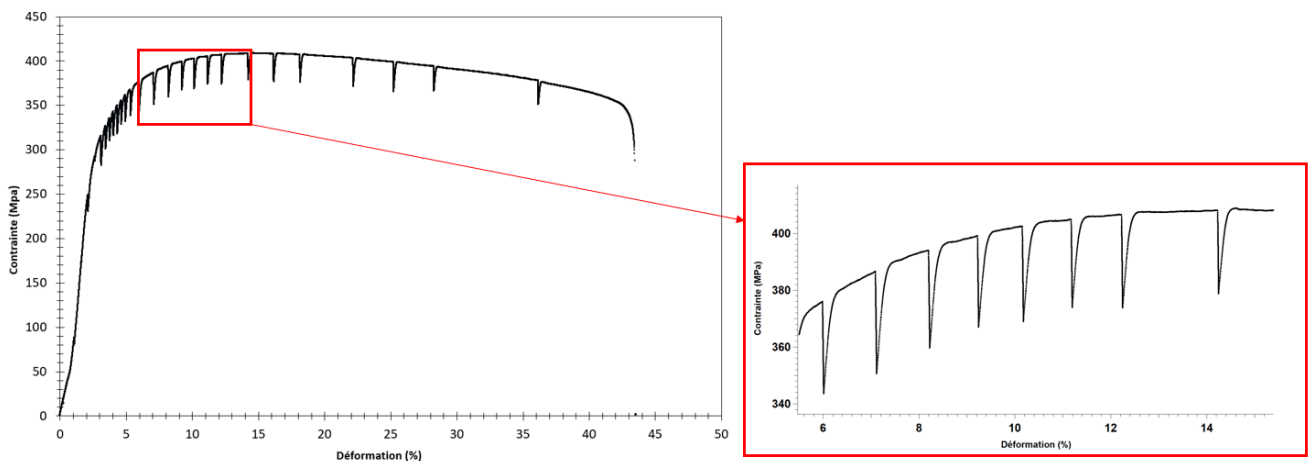


Figure 25 : Courbe de traction pour un essai interrompu sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1µm

### V.2.iii. Prétraitement des données d'émission acoustique

Avant d'étudier plus particulièrement les signaux d'émission acoustique, il est nécessaire d'effectuer un prétraitement de ces données.

Une première étape du prétraitement des données consiste à supprimer les signaux parasites (par exemple provoqué par un bruit instrumental). Ces signaux ont pour caractéristique de présenter une amplitude faible (30 dB), comme illustré par Figure 26.a. Dans une deuxième étape de traitement, les signaux liés à la rupture finale de l'éprouvette et donc de très forte énergie sont également enlevés afin de mieux visualiser les autres événements (Figure 26.b).

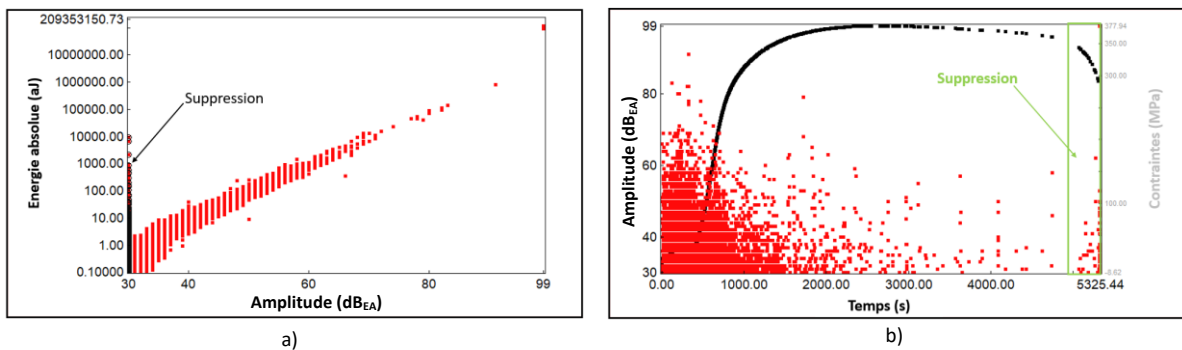


Figure 26 : Émission acoustique - a) Énergie absolue cumulée en fonction de l'amplitude des salves et b) Amplitude en fonction du temps et contrainte en fonction du temps (Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1)

Ensuite, pour se concentrer sur les signaux correspondant à la zone utile de l'éprouvette, une localisation des salves est effectuée suivant la procédure décrite dans la section IV.4. Grâce à cette localisation, seuls les signaux situés à plus de 4 mm du capteur sont retenus, comme illustré dans la Figure 27.

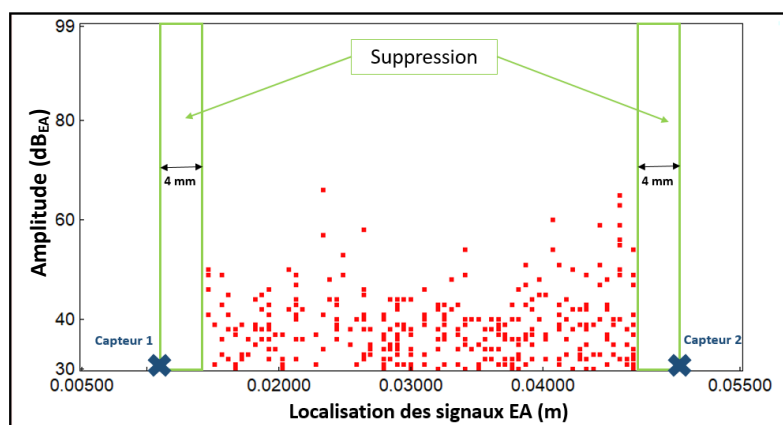


Figure 27 : Amplitude en fonction de la position des salves EA (Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1).

Par ailleurs, d'importants signaux sont détectés en tout début d'essai de traction (Figure 28 et Figure 29). Le graphique d'EA montrant le temps en fonction de la position des signaux localisés (Figure 28) permet de constater que ces signaux sont regroupés principalement à proximité des deux capteurs. La

superposition de l'amplitude des signaux EA et de la courbe de traction non corrigée (Figure 29) permet de voir que ces signaux coïncident avec la période de glissement de l'éprouvette. Compte-tenu de ces deux informations (localisation spatiale des signaux vers les têtes d'éprouvette et présence du phénomène de glissement lors de leur enregistrement), nous avons considéré que ces signaux correspondent au glissement de l'éprouvette et ils ont été isolés dans une classe spécifique, la classe 1 qui apparaît en bleu sur la Figure 28 et la Figure 29 ; la classe 0, en rouge, contient tous les signaux restants.

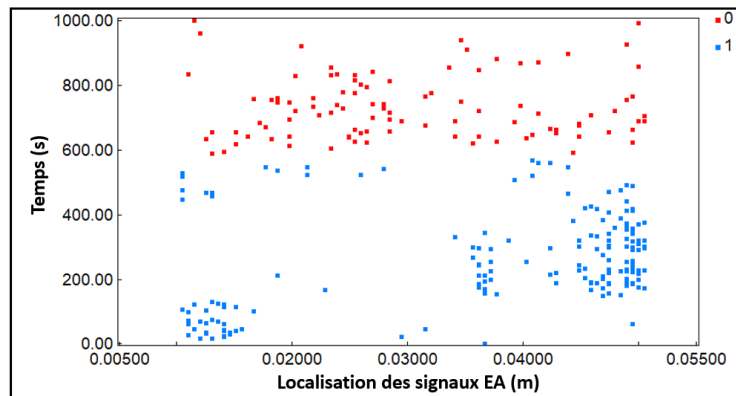


Figure 28 : Graphique émission acoustique temps en fonction de la position des salves (Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1).

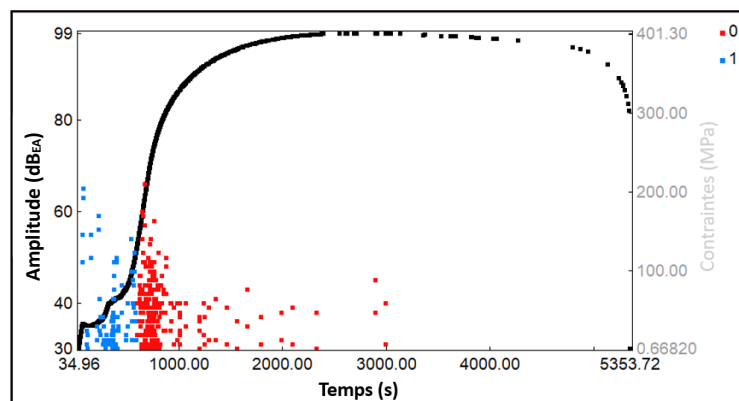


Figure 29 : Amplitude et contrainte en fonction du temps pour les salves localisées (Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1).

Pour confirmer cette proposition de classement, la signature des signaux de la classe 1 associée au glissement de l'éprouvette a été analysée. Comme illustré par la Figure 30, le nombre de coups est plus élevé pour la classe 1 que pour la classe 0, tandis que la fréquence des signaux de la classe 1 est plus basse que ceux de la classe 0. Cette différence de signature semble confirmer l'hypothèse que la classe 1 est provoquée par le glissement de l'éprouvette de traction en début d'essai. Il a été ainsi décidé d'éliminer systématiquement ce type de signaux avant l'analyse des résultats.

Il est important de noter que cette démarche a été illustrée à l'aide des résultats correspondant à l'échantillon Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1 (système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur 1 μm – échantillon 1). Toutefois, cette étude a

été effectuée sur tous les autres échantillons présentant des glissements et le même résultat est obtenu quant à la classification des signaux pour le glissement des éprouvettes.

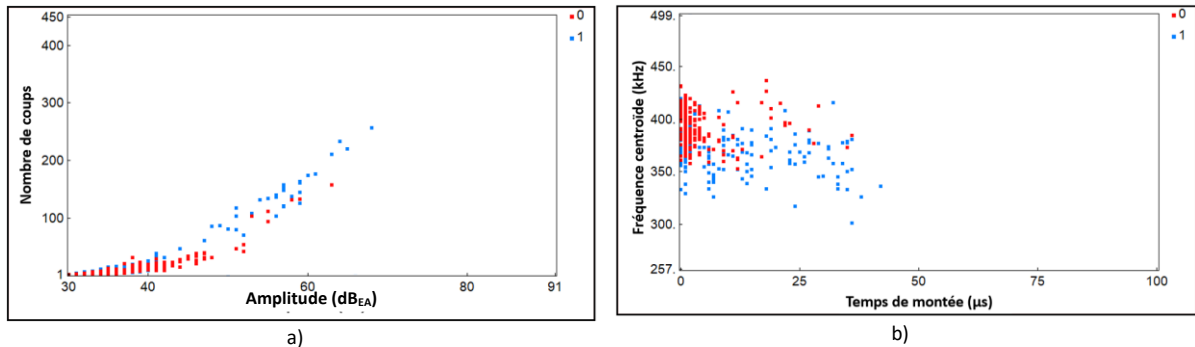


Figure 30 : Émission acoustique - a) coups en fonction de l'amplitude et b) fréquence centroïde en fonction du temps de montée

## VI. Techniques utilisés pour les analyses complémentaires

### VI.1. Nanoindentation

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces. Le principe consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques.

Les mesures présentées dans ce mémoire ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur Agilent G200, équipé d'une pointe de type Berkovich. La profondeur d'indentation a été fixée à 250 nm avec un espace entre indents de 3 μm. Les indents sont rapprochés pour permettre une bonne résolution du profil en suivant les hypothèses de non perturbation émises par [3]. Quarante profils d'indentation ont été réalisés. La dureté a été déterminée à l'aide de la méthode CSM (*Continuous Stiffness Measurement*) avec une vitesse de déformation constante fixée à 0,5/s.

### VI.2. Rugosité

Les mesures de topographie ont été réalisées à l'aide d'un microscope interférométrique Zygo NewView™ 7300 (Zygo Corp, USA) équipé d'un objectif x100 (résolution optique de 0,36 μm et résolution numérique de 0,11 μm). Trois zones de 500 μm x 500 μm ont été mesurées sur une éprouvette de traction rompue pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 μm afin d'examiner le décollement de la couche d'oxyde obtenu. Ces zones de 500 μm x 500 μm ont été obtenues par *stitching* (assemblage de surfaces élémentaires de 69.5 μm x 52.1 μm). Chaque mesure a ensuite été prétraitée : suppression de la forme à l'aide d'un polynôme de degré 3 et correction de points aberrants (par seuillage et lissage local).

### VI.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet une analyse de la composition chimique de la surface examinée. Le but consiste à analyser les photons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis est retranscrit sous forme de spectre où apparaissent des pics d'intensité variable en fonction de la fréquence des photons émis. Les positions de ces pics sont caractéristiques des éléments chimiques en présence.

Les spectres EDX proviennent d'un MEB-FEG Zeiss Sigma™ équipé d'un détecteur X de 30 mm<sup>2</sup> pourvu d'une technologie SSD (*Silicon Drift Detector*) fourni par la société SAMx Plus. Une tension d'accélération des électrons égale à 15 kV a été utilisée pour l'ensemble des mesures EDX.

### VI.4. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des informations quantitatives sur la microstructure des matériaux grâce à une analyse cristallographique. Elle est nommée couramment EBSD de son acronyme anglais *Electron BackScattering Diffraction*. L'EBSD est généralement mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage. Pour acquérir des cartographies EBSD, l'échantillon doit être incliné à 70° par rapport à l'incidence normale du faisceau d'électrons. Cette inclinaison correspond à la configuration optimale permettant de maximiser l'émission des électrons rétrodiffusés. Ils sont diffractés par une famille de plans donnée respectant les conditions de Bragg. Les traces des plans diffractants, appelées diagrammes de Kikuchi, sont alors acquises par le logiciel. La configuration de ces diagrammes est liée directement à la phase étudiée et son orientation permettant ainsi de caractériser la taille des grains, leurs orientations, les joints de grains, etc.

Dans ce mémoire, les cartographies ont été obtenues à l'aide du MEB-FEG Zeiss Sigma™ et d'une caméra Nordif OptiPlex 7040. Une tension d'accélération égale à 25 kV, une distance de travail de 20 mm et un pas de 0.3 µm ont été utilisés pour toutes les mesures. L'indexation des clichés Kikuchi a été réalisée avec le TSL OIM data collection™ v5 tandis que les données EBSD ont été traitées grâce au logiciel OIM™ Data Analysis v7.



## VII. Synthèse

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les différentes méthodes d'essais et d'analyses, ainsi que les moyens de caractérisations utilisés dans les travaux de thèse. Nous avons détaillé davantage la mise en œuvre des essais de traction sous MEB, ainsi que la mise en place du suivi par émission acoustique puisque ceci a fait partie intégrante du travail de thèse. D'autres possibilités offertes par la micro-machine de traction ont également été testées, sans pour autant avoir été utilisées durant la thèse ; elles sont présentées dans l'Annexe II.

Les deux chapitres suivants vont présenter les résultats des essais de multi-fissuration réalisés sur le système Ni/NiO (Chapitre III) et Zr/ZrO<sub>2</sub> (Chapitre IV). L'analyse des éprouvettes de traction sur chacun de ces systèmes fera apparaître plusieurs types d'endommagement. En particulier, différents types de fissures vont être observés. Afin de pouvoir les distinguer les unes des autres, nous proposons d'utiliser le vocabulaire suivant pour décrire la fissuration lors des essais, en considérant x comme l'axe de traction (Figure 31) :

- Une fissure dite **courte** signifie qu'elle ne traverse pas la totalité de l'éprouvette dans la direction y
- Une fissure dite **longue** correspond à une fissure qui traverse la totalité de l'éprouvette dans la direction y
- Une fissure **traversante** dans l'oxyde équivaut à une fissure qui traverse toute la couche d'oxyde dans la direction -z

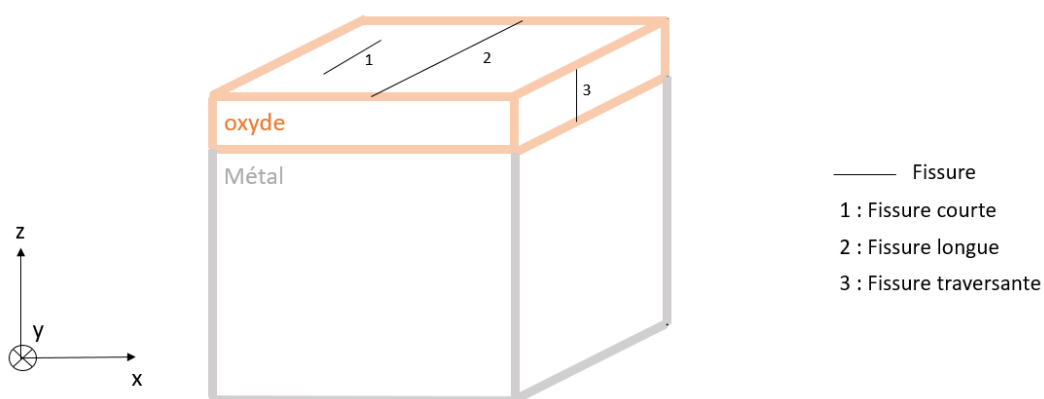


Figure 31 : Définition du vocabulaire pour définir les fissures dans les couches d'oxyde.

## VIII. Références

- [1] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*, Eyrolles, Paris, France, 1996.
- [2] AFNOR, NF EN 1330-9 - Essais non destructifs - Terminologie - Partie 9, n.d. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-1330-9/essais-non-destructifs-terminologie-partie-9-termes-utilises-en-controle-par-emission-acoustique/article/842412/fa060458> (accessed February 19, 2020).
- [3] H.J. Kim, D.E. Kim, Effects of Proximity on Hardness and Elastic Modulus Measurements of SiO<sub>2</sub> and Cu by Nanoindentation, *Tribol. Lett.* 49 (2013) 85–94. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-0050-5>.

# Chapitre III - Système Ni/NiO

I.	Oxydation thermique du nickel.....	62
I.1.	Éléments bibliographiques.....	62
I.1.i.	Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Ni/NiO.....	62
I.1.ii.	Réaction et cinétique d'oxydation.....	63
I.1.iii.	Microstructure et contraintes.....	64
I.2.	Oxydation thermique du nickel sous air synthétique.....	65
I.2.i.	Choix des paramètres d'oxydation.....	65
I.2.ii.	Morphologie et microstructure des couches d'oxyde de nickel.....	67
II.	Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au nickel et au système Ni/NiO.....	68
II.1.	Présentation générale des essais.....	69
II.1.i.	Echantillons testés.....	69
II.1.ii.	Répétabilité des essais.....	69
II.1.iii.	Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction.....	70
II.2.	Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 1 µm.....	71
II.2.i.	Analyse des clichés MEB.....	71
II.2.i.1.	Essai de multifissuration.....	71
II.2.i.2.	Distance interfissure.....	72
II.2.i.3.	Analyse des coupes transversales.....	75
II.2.i.4.	Proposition d'un scénario d'endommagement.....	76
II.2.ii.	Emission acoustique <i>in situ</i> .....	76
II.2.ii.1.	Nickel non oxydé.....	77
II.2.ii.2.	Système Ni/NiO – 1 µm d'épaisseur.....	77
II.3.	Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 5 µm.....	82
II.3.i.	Analyse des clichés MEB.....	82
II.3.i.1.	Essai de multifissuration.....	82
II.3.i.2.	Distance interfissure.....	83
II.3.i.3.	Analyse des coupes transversales.....	84
II.3.ii.	Emission acoustique <i>in situ</i> .....	85
II.4.	Comparaison des résultats EA des deux configurations.....	88
II.5.	Synthèse.....	91
III.	Références.....	93

# I. Oxydation thermique du nickel

## I.1. Eléments bibliographiques

### I.1.i. Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Ni/NiO

Le **nickel (Ni)** est un constituant essentiel des alliages pour les hautes températures. Ces alliages présentent de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation, en particulier à haute température.

Le **nickel pur** est un métal de structure cubique à faces centrées. Son oxydation ne conduit qu'à un seul oxyde : NiO. Le coefficient de Poisson du nickel est de 0,3. Il est relativement stable en fonction de la température [1]. Son module d'élasticité E décroît avec l'augmentation de la température allant de 220 à 120 GPa pour des températures comprises entre 20°C et 600 °C (Figure 32).

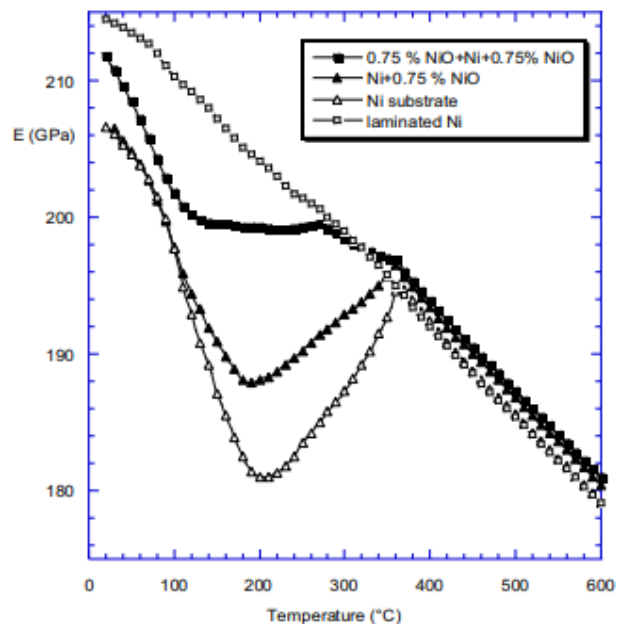


Figure 32 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour le nickel [2]

L'**oxyde de nickel (NiO)** possède une structure cristalllographique de type NaCl soit, comme son métal, une structure cubique à faces centrées (Figure 33).

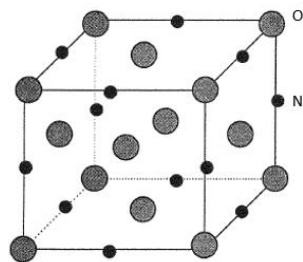


Figure 33 : Structure cristalllographique de l'oxyde de nickel [3]

Son coefficient de Poisson est de 0,3 comme le nickel et son module de Young varie de 240 à 210 GPa dans l'intervalle de température de 20 à 600°C [4].

### I.1.ii. Réaction et cinétique d'oxydation

Le mécanisme de croissance de l'oxyde de nickel est principalement dû à la **diffusion cationique**, c'est-à-dire que les ions métalliques migrent à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz (Figure 34). L'oxyde croît ainsi vers l'extérieur.

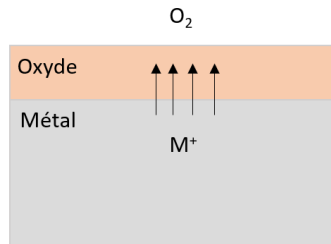


Figure 34 : Schéma du mécanisme de croissance cationique de la couche d'oxyde

La réaction chimique de l'oxydation du nickel s'écrit :



Dans le domaine des hautes températures, la diffusion cationique est la seule responsable de la croissance de la couche d'oxyde de nickel [5] tandis qu'aux températures intermédiaires, la diffusion anionique intervient. La **diffusion anionique** correspond au déplacement des atomes d'oxygène vers l'interface oxyde/métal. L'oxyde croît alors vers l'intérieur. Que ce soit dans le domaine des hautes températures ou des températures intermédiaires, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique classique de type :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t + cte \quad (4)$$

avec  $\Delta m$  la variation de masse de l'échantillon,  $S$  la surface de l'échantillon,  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation et  $t$  le temps d'oxydation [6].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique d'oxydation du nickel : la température, l'état de surface, les impuretés ou encore l'orientation cristallographique du nickel. En effet, toutes les faces cristallines ne s'oxydent pas à la même vitesse. Les surfaces d'orientation {100} s'oxydent plus rapidement que les surfaces orientées {111} et {110} [7]. Cela est illustré par la Figure 35.

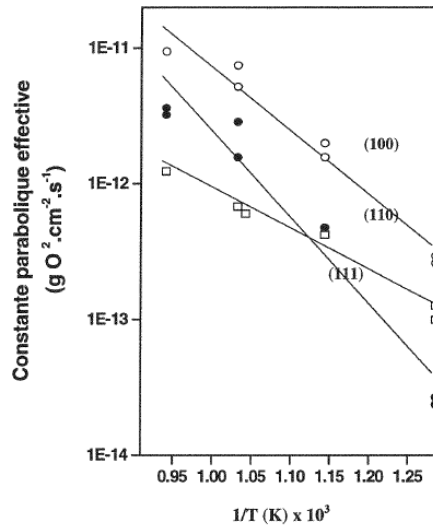


Figure 35 : Constantes d'oxydation parabolique en fonction de la température pour les orientations cristallographiques (100), (111) et (110) de nickel oxydé 50 heures sous oxygène [7]

### I.1.iii. Microstructure et contraintes

La microstructure de l'oxyde NiO dépend en grande partie de la température d'oxydation. Pour les hautes températures, la couche est dite « **simplex** » : seule la diffusion cationique intervient et la couche d'oxyde est formée de grains colonnaires.

Aux températures intermédiaires, une structure dite « **duplex** » peut prendre place à cause de l'intervention d'une diffusion anionique minoritaire dans la formation de l'oxyde. Dans ce cas, l'oxyde est composé d'une couche externe formée de grains colonnaires obtenus par diffusion cationique et d'une couche interne formée de petits grains obtenue par diffusion anionique [8]. La Figure 36 présente un schéma de la microstructure duplex.

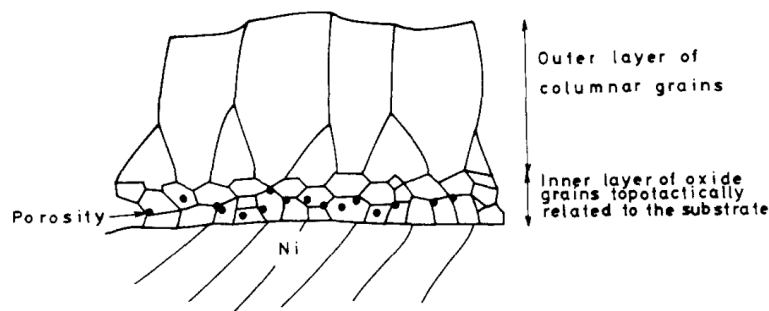


Figure 36 : Schéma d'une microstructure duplex de l'oxyde de NiO [8]

La morphologie de surface est également principalement dépendante de la température. Pour les températures inférieures à 1000°C, la morphologie de surface peut être caractérisée par de petits grains sous forme de cristallites ou sous forme de cellules (Figure 37). Une forte porosité et de nombreuses « rides » peuvent être observées [9]. Si la température est supérieure à 1000°C, la

morphologie de surface des couches d'oxyde est caractérisée par des grains plus ou moins facettés [10].

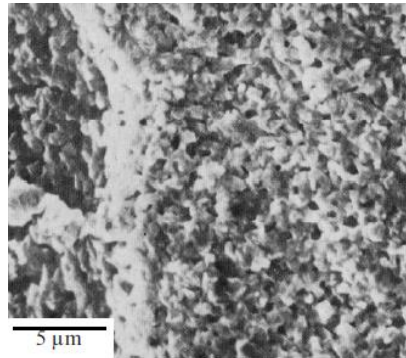


Figure 37 : Morphologie de surface de l'oxyde de nickel après une oxydation de 20 heures à 700°C [10]

D'autres facteurs que la température peuvent influencer la microstructure et la morphologie de surface des oxydes de nickel : la préparation de surface, l'orientation cristallographique des grains du substrat, ou encore la pression partielle d'oxygène [11] ou la présence de vapeur d'eau [9]. Enfin les contraintes intrinsèques dans la couche d'oxyde peuvent également avoir un effet important sur la microstructure.

Les différents phénomènes pouvant être à l'origine de la génération de contraintes durant la croissance de couche d'oxyde de NiO sont : les déformations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde, la rugosité initiale de la surface métallique, la dissolution de l'oxygène et la variation d'épaisseur et de microstructure de la couche d'oxyde [12,13]. Il est important de noter que les déformations de croissance sont négligeables devant les déformations thermiques [14]. Les contraintes déterminées à température ambiante correspondent donc essentiellement aux déformations subies au cours du refroidissement, et sont en compression dans l'oxyde. Par ailleurs, les contraintes de compression diminuent quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente [15].

## **I.2. Oxydation thermique du nickel sous air synthétique**

L'objectif est d'étudier l'endommagement du système nickel/oxyde de nickel (Ni/NiO) avec des épaisseurs d'oxyde différentes. Les épaisseurs d'oxyde visées sont 1 µm et 5 µm. Ce paragraphe présente le choix des paramètres de temps et de température d'oxydation afin d'obtenir les épaisseurs d'oxyde de nickel souhaitées et leurs morphologies.

### **I.2.i. Choix des paramètres d'oxydation**

Les paramètres d'oxydation sont choisis à partir des cartes de morphologie de surface et de microstructure interne des oxydes de nickel établies dans le cadre de la thèse de Peraldi [16]. Ces

cartes de morphologie sont en effet réalisées à partir de l'analyse d'échantillons de nickel polycristallin de très haute pureté oxydé à haute température. Le matériau étudié dans le cadre de cette thèse a une pureté très proche (99.98%) de celle du matériau utilisé pour ces cartes (99.998%). Même si la différence de pureté peut apparaître minime, elle peut avoir comme effet de déplacer significativement les frontières des cartes proposées par Peraldi.

Pour l'essai de multifissuration, nous souhaitons obtenir des couches d'oxyde d'épaisseurs 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  présentant une microstructure de type simplex. Les cartes de morphologie utilisées sont présentées à la Figure 38.

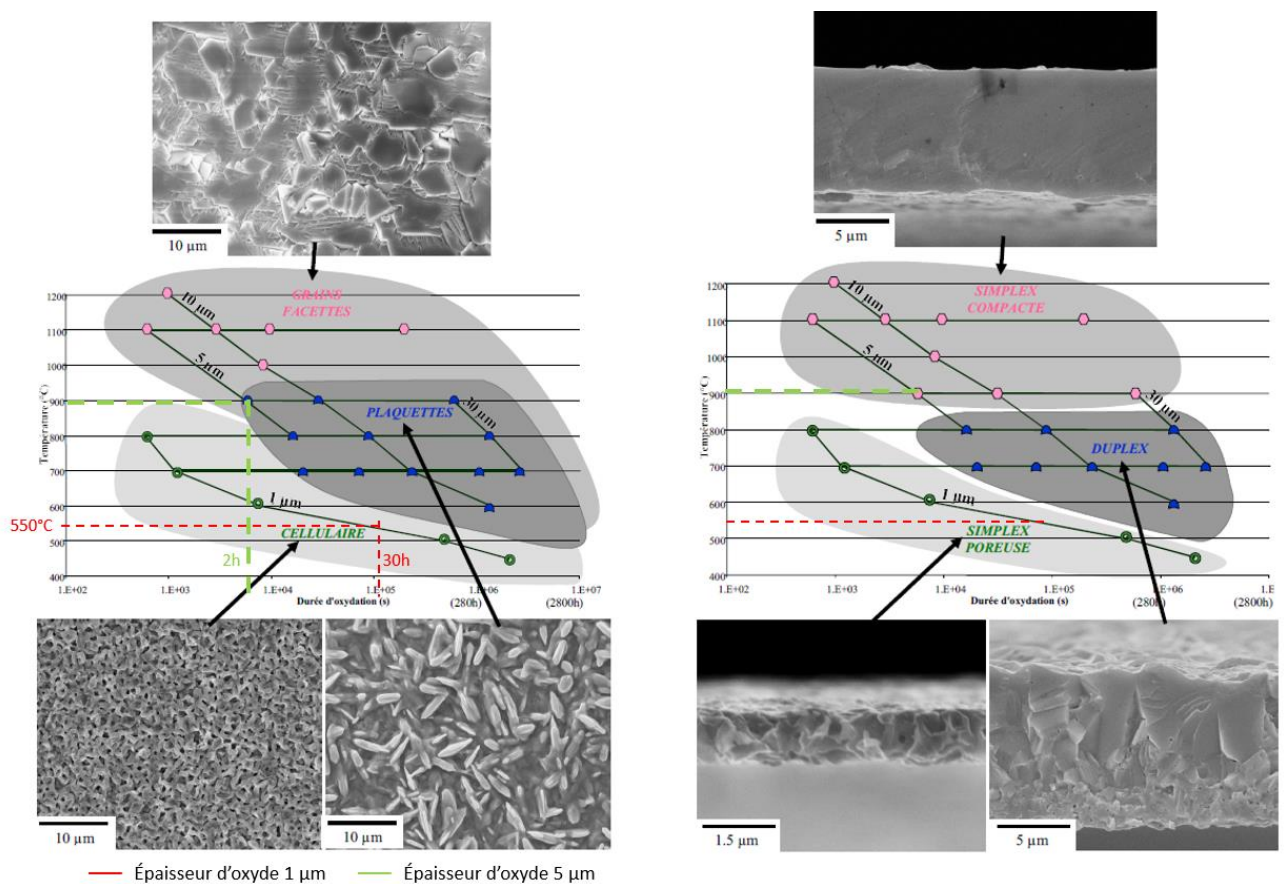


Figure 38 : Cartes de morphologies de surface et de microstructure des couches d'oxydes en fonction de la température, du temps et de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde [16]



Les paramètres d'oxydation choisis sont résumés dans le Tableau 8.

	Epaisseur d'oxyde 1 $\mu\text{m}$	Epaisseur d'oxyde 5 $\mu\text{m}$
<b>Temps</b>	30h	2h
<b>Température</b>	550°C	900°C
<b>Microstructure couche</b>	Simplex poreuse	Simplex compacte
<b>Morphologie de surface</b>	Cellulaire	Facettes

Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres d'oxydation choisis pour les essais et des caractéristiques attendues pour les couches.

### I.2.ii. Morphologie et microstructure des couches d'oxyde de nickel

Les éprouvettes de nickel sont oxydées sous air synthétique dans un four à moufle, suivant les données temps/température précédemment présentées. Après oxydation, la surface des éprouvettes est observée et une coupe transversale est réalisée afin de vérifier l'épaisseur de la couche d'oxyde et la microstructure de l'oxyde.

La Figure 39 présente les clichés MEB de la surface de l'éprouvette et d'une coupe transversale pour une épaisseur d'oxyde visée de 1  $\mu\text{m}$ .

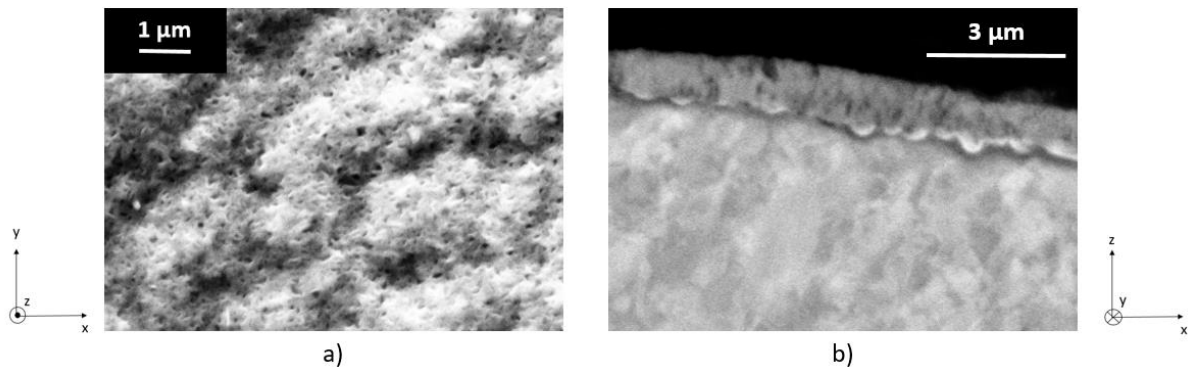


Figure 39 : Clichés MEB a) de la surface et b) de la coupe transversale de l'éprouvette du système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde de 1  $\mu\text{m}$

La morphologie de surface et la microstructure de l'oxyde sont conformes aux résultats attendus : une couche simplex poreuse avec une morphologie cellulaire est obtenue. L'épaisseur moyenne de l'oxyde vaut  $1,35 \pm 0,4 \mu\text{m}$ .

Concernant l'épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ , des exemples de clichés MEB sont présentés dans la Figure 40. La surface est représentée par des grains à facettes et la microstructure de l'oxyde est duplex au lieu de simplex compacte. Cette différence peut être due à différents facteurs : la préparation de surface, la pureté du matériau ou encore l'orientation des grains. Toutefois, l'étude suivante n'étant pas focalisée sur la microstructure des matériaux mais sur la corrélation endommagement/émission

acoustique, les paramètres d'oxydation sont conservés. Pour ces échantillons, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde vaut  $6,27 \pm 1,4 \mu\text{m}$ .

**NB :** Dans la suite du mémoire, nous conserverons les notions d'épaisseurs de  $1 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$  des couches de NiO afin de différencier les deux familles d'échantillons. Néanmoins, les épaisseurs de couche seront mesurées pour chaque échantillon.

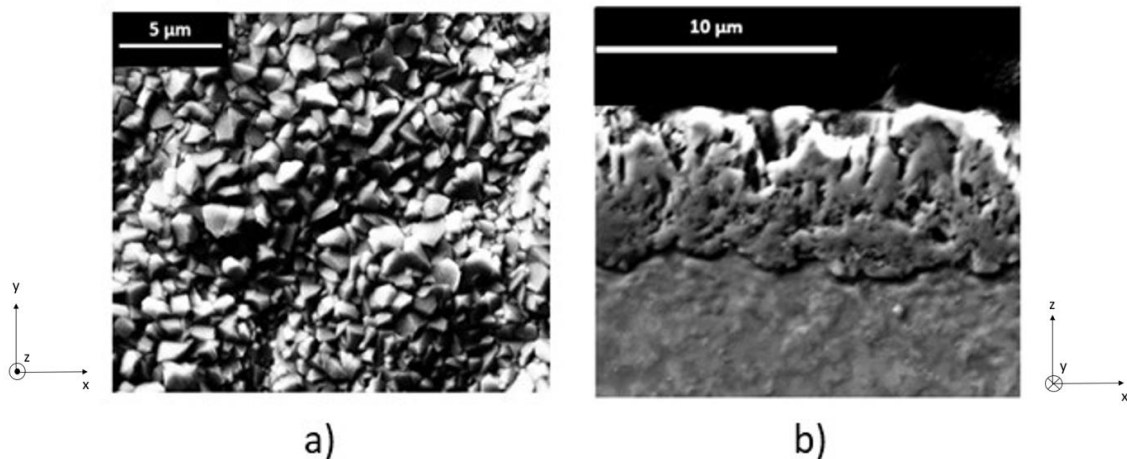


Figure 40 : Clichés MEB a) de la surface et b) de la coupe transversale de l'éprouvette du système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde de  $5 \mu\text{m}$

## II. Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au nickel et au système Ni/NiO

Le processus d'endommagement d'une ou plusieurs strates d'oxyde sur un substrat peut être étudié par des essais mécaniques. Pour cela, une des possibilités est de mettre la couche en tension soit par un essai de flexion, soit par un essai de traction. Dans le cadre de cette étude, des essais de traction, couplés à de l'émission acoustique, ont été effectués dans l'enceinte d'un MEB. Ces essais sont interrompus à différents chargements, c'est-à-dire que les éprouvettes sont maintenues périodiquement sous charge constante de façon à observer leur surface. De plus, pour chaque nuance d'échantillon, des essais ont été réalisés en continu jusqu'à la rupture afin d'enregistrer les signaux d'émission acoustique tout au long de l'essai. L'analyse des signaux d'émission acoustique et des clichés MEB va permettre de caractériser l'évolution de l'endommagement du système Ni/NiO au cours de l'essai de traction, et ce pour les deux épaisseurs de couche d'oxyde choisies.

## II.1. Présentation générale des essais

### II.1.i. Echantillons testés

Le Tableau 9 présente les configurations testées à température ambiante (20°C). Les épaisseurs d'oxydes sont mesurées à partir des coupes transversales observées après oxydation.

Référence	Épaisseur d'oxyde de nickel ( $\mu\text{m}$ )	Nombre d'essai	
		Continu	interrompu
Ni_X	non oxydé	3	0
Ni/NiO_1_X	$1,35 \pm 0,4 \mu\text{m}$	3	1
Ni/NiO_5_X	$6,27 \pm 1,4 \mu\text{m}$	2	1

Tableau 9 : Récapitulatif des échantillons testés lors des essais de multifissuration du Ni et du système Ni/NiO (X représente le numéro du test)

Concernant le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ , seulement deux échantillons au lieu de trois ont été testés en continu. Cette différence s'explique par des difficultés techniques rencontrées avec le matériel. Toutefois, les résultats des deux premiers essais présentant une bonne reproductibilité, cela n'affectera pas l'analyse des résultats.

### II.1.ii. Répétabilité des essais

Pour vérifier la répétabilité des essais de traction, les différentes courbes de contrainte en fonction de la déformation, corrigées du glissement (cf. Chapitre II), sont superposées. La Figure 41 est un exemple des courbes obtenues pour les essais continus du système Ni/NiO (épaisseur d'oxyde 1  $\mu\text{m}$ ). Le nombre de salves localisées pour ces essais est également présenté dans le Tableau 10. Cet exemple montre une bonne superposition des courbes ainsi qu'un nombre total de salves localisées de même ordre de grandeur pour les trois essais. Les autres courbes et nombres de salves du système Ni/NiO sont disponibles dans l'Annexe III. Les essais pratiqués étant reproductibles, seul un essai sera représenté par configuration dans la suite de la présentation pour faciliter la lecture des résultats.

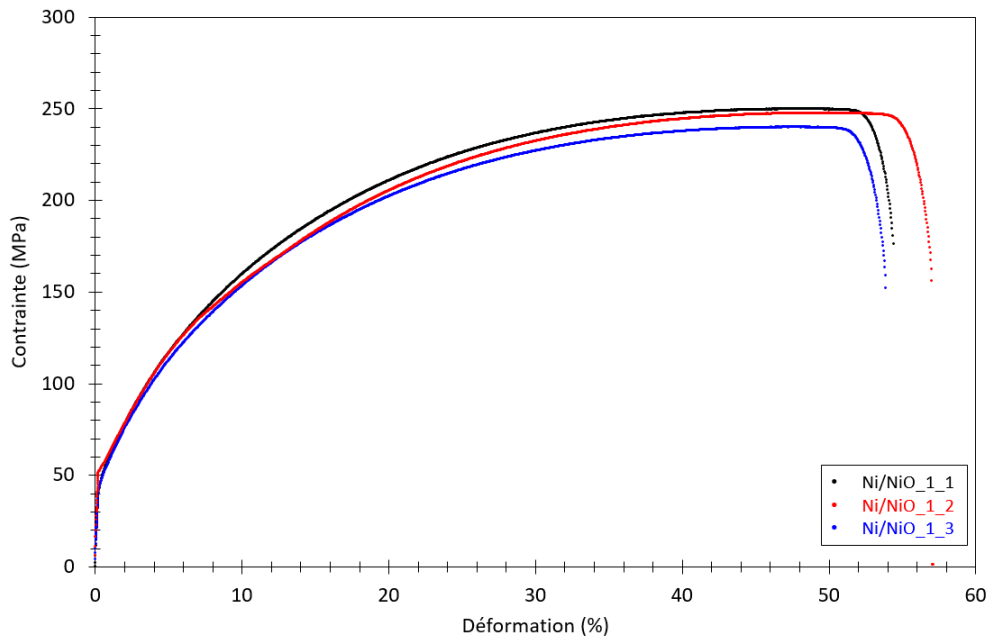


Figure 41 : Courbes de traction pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 1  $\mu\text{m}$

Essai	Nombre de salves d'EA
Ni/NiO_1_1	20546
Ni/NiO_1_2	19264
Ni/NiO_1_3	20124

Tableau 10 : Nombres de salves localisées lors des essais pour le système Ni/NiO avec une épaisseur 1  $\mu\text{m}$

### II.1.iii. Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction

A partir des courbes de traction pour le nickel et les systèmes Ni/NiO avec différentes épaisseurs, les propriétés mécaniques ont été déterminées et sont présentées dans le Tableau 11.

Essai	$R_e$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	Déformation à rupture (%)
Ni	$78,8 \pm 2,4$	$254,2 \pm 2,7$	$48,2 \pm 2,3$
Ni/NiO_1	$51,8 \pm 3,6$	$245,7 \pm 4,9$	$54,7 \pm 1,8$
Ni/NiO_5	$14,2 \pm 3,3$	$224,2 \pm 2,9$	$45,0 \pm 1,5$

Tableau 11 : Propriétés mécaniques obtenues suite aux essais de traction

Il apparaît que la limite d'élasticité diminue significativement en passant des éprouvettes de nickel aux éprouvettes ayant subi la pré-oxydation à 900°C (épaisseur de la couche d'oxyde d'environ 5  $\mu\text{m}$ ). Il en est de même, dans une moindre mesure, pour la contrainte à rupture.

Il paraît peu probable que cet effet puisse être associé à la présence de la couche d'oxyde et de son épaisseur. Il paraît plus légitime d'évoquer la possible croissance des grains du nickel au cours des traitements de pré-oxydation pour expliquer les évolutions de  $R_e$  et de  $R_m$ . En effet, il est connu que le

nickel pur présente des vitesses de croissance de grains très élevées en température. L'observation au microscope optique des coupes transversales semble favoriser cette hypothèse.

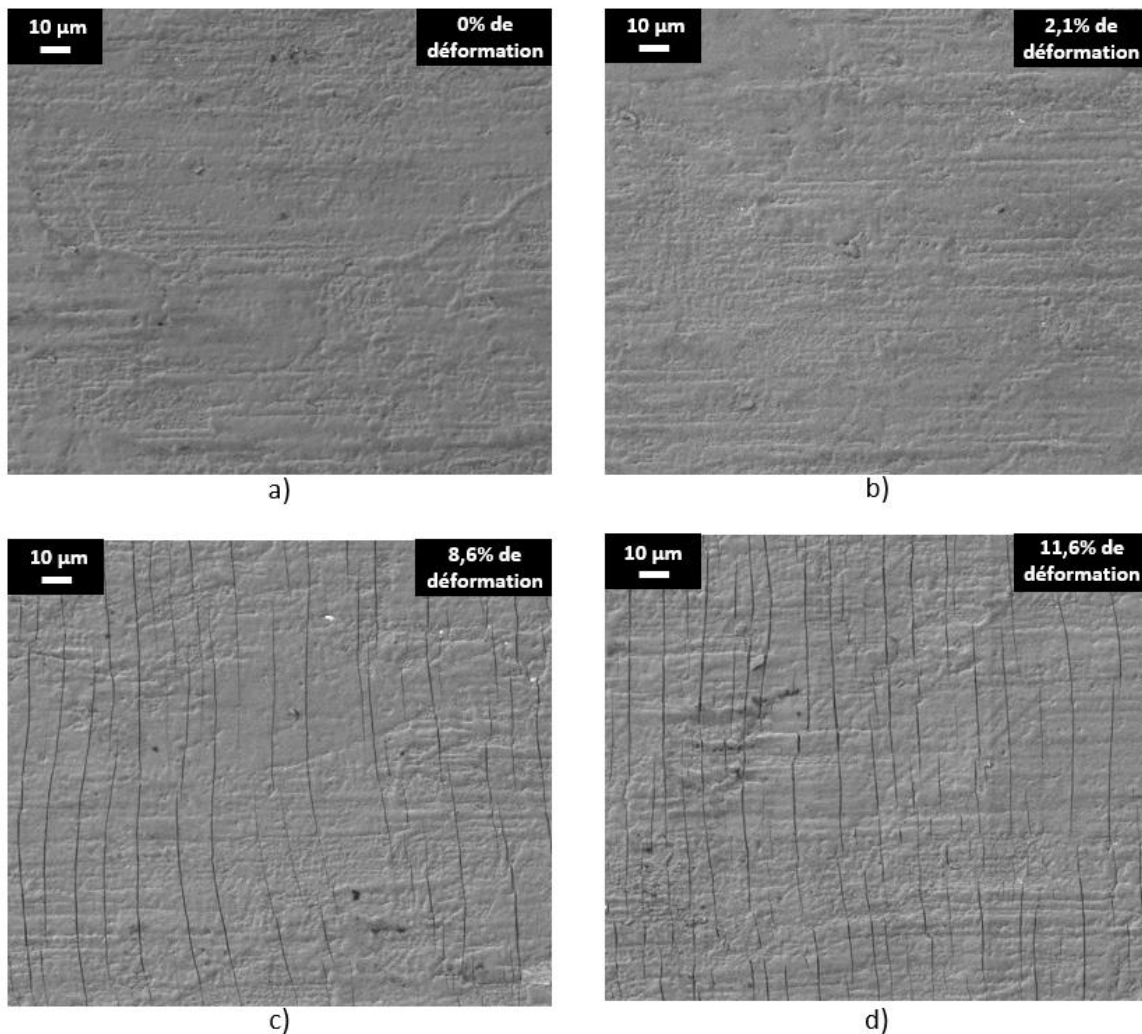
## II.2. Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 1 $\mu\text{m}$

Le déroulement de ces essais est présenté dans le chapitre II. Dans ce paragraphe, les analyses des clichés MEB et des signaux d'émission acoustique obtenus lors des essais de multifissuration sont présentées et discutées.

### II.2.i. Analyse des clichés MEB

#### II.2.i.1. Essai de multifissuration

La Figure 42 présente les images en surface de la couche d'oxyde de nickel d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  sollicitée en traction aux différents stades du processus de fissuration.



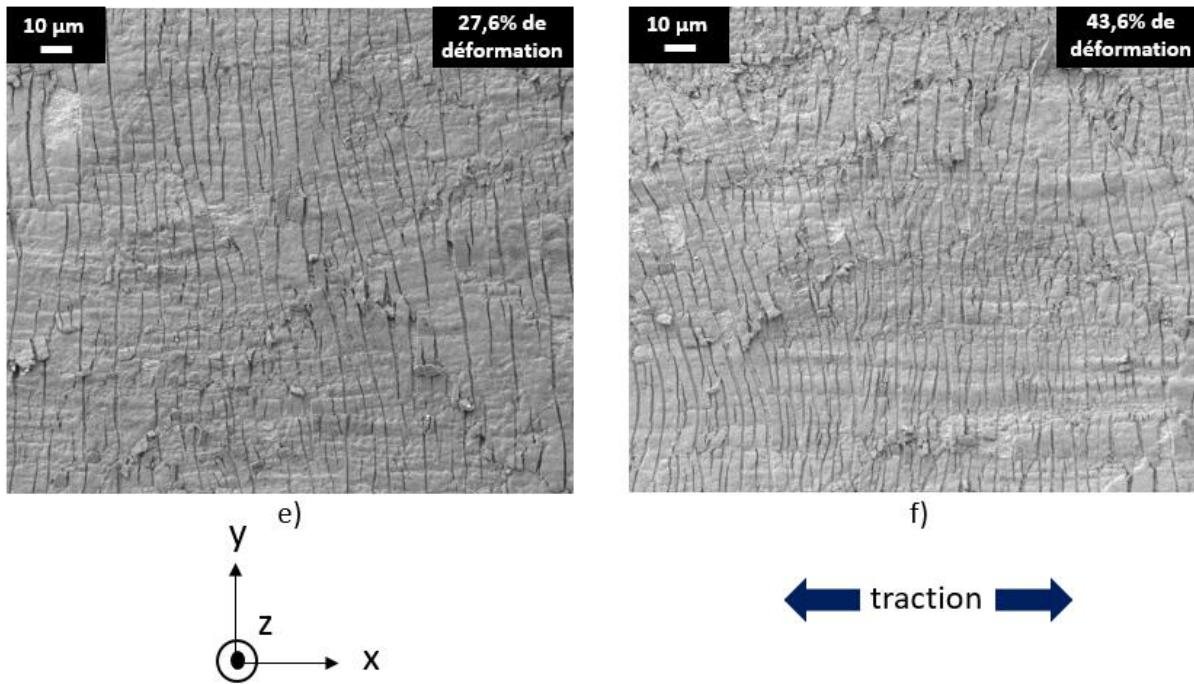


Figure 42 : Evolution de l'endommagement de la couche de NiO pendant l'essai de traction de l'échantillon Ni/NiO\_1\_4 (épaisseur d'oxyde 1µm) - a) État initial, b) Apparition des premières fissures, c) Premiers décollements de la couche d'oxyde d) Saturation, e) Multifissuration et f) Proche rupture

L'apparition des premières fissures en surface des éprouvettes a lieu pour une déformation de 2,1%. Un décollement de la couche d'oxyde se produit à partir d'une déformation de 8,6% et est présent pendant toute la suite de l'essai. Les fissures sont courtes et courbées. La distance entre les fissures semble varier tout le long de l'essai de multifissuration. Ce résultat apparaît étonnant *a priori* car lors de notre étude bibliographique (Chapitre I), nous avons noté que la distance interfissure atteint normalement un seuil où elle n'évolue plus. Une analyse de la distance interfissure est donc réalisée au paragraphe suivant.

### II.2.i.2. Distance interfissure

La Figure 43 illustre la distance entre les fissures en fonction de la déformation pour la couche d'oxyde de nickel d'épaisseur 1 µm sollicitée en traction.

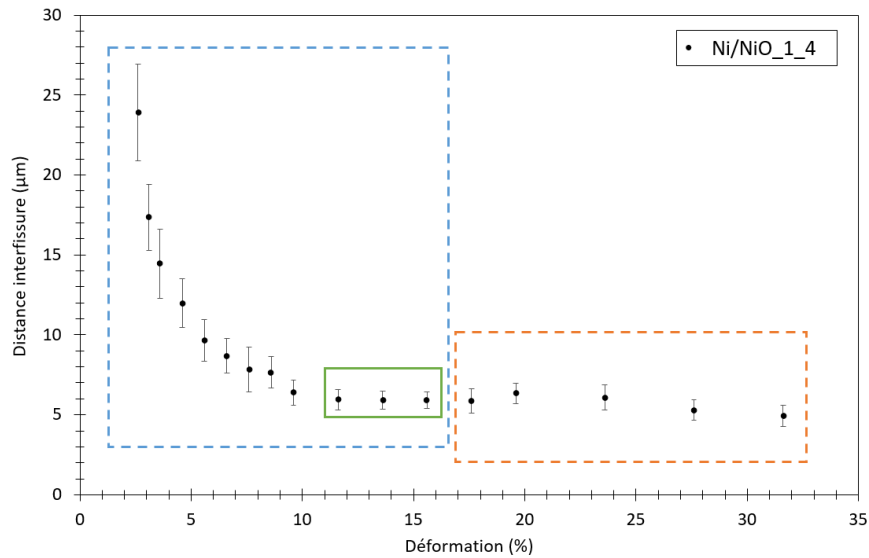


Figure 43 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation pour l'échantillon Ni/NiO avec une épaisseur de 1 μm

L'évolution de la distance interfissure présente deux régimes distincts. Le premier régime, encadré en bleu, présente une diminution rapide de la distance interfissure avec l'augmentation de la déformation, à partir de la déformation d'apparition des fissures en surface  $\epsilon_{fis}$  égale à 2,1%. À partir de 11,6% de déformation, la saturation est atteinte. La distance entre les fissures  $D_{sat}$  vaut alors 6 μm en moyenne. Cette valeur à saturation est très stable entre 11,6% et 15,6% de déformation (points encadrés en vert sur la Figure 43). Ce premier régime d'évolution de la distance interfissure est conforme à ce qui est généralement rapporté dans la littérature.

A partir de 17,6%, un nouveau régime semble prendre place (encadré orange) : les valeurs relevées oscillent autour de la distance à saturation identifiée. Afin d'identifier les origines possibles de cette variation, les clichés MEB acquis pour des déformations comprises entre 11,6% et 31,6% sont plus finement analysés (Figure 44).



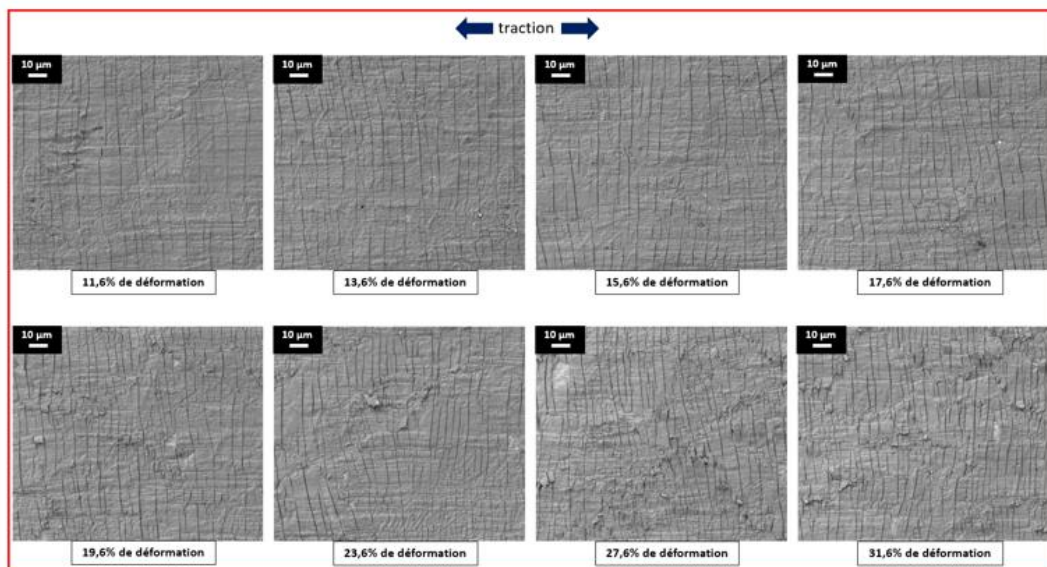
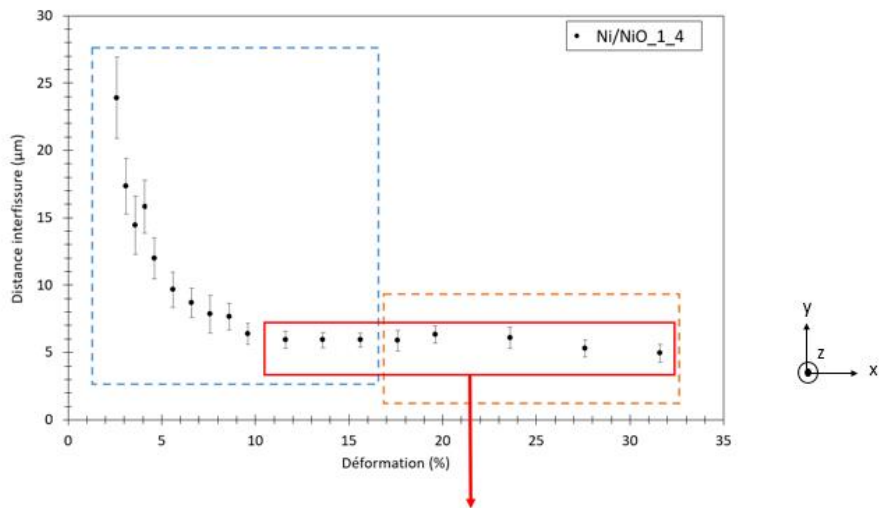


Figure 44 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation et les clichés MEB associés pour l'échantillon Ni/NiO avec une épaisseur de 1μm

L'observation de la Figure 44 permet de noter qu'entre 11,6% et 15,6% de déformation, les fissures sont courtes, mais quasiment rectilignes. À partir de 17,6% de déformation et jusqu'à la rupture de l'éprouvette, les nouvelles fissures restent courtes mais sont de moins en moins rectilignes.

Par ailleurs, la distance entre les fissures est différente d'une zone de l'image à une autre. A titre d'exemple, la Figure 45 correspondant à une déformation de 27,6% montre deux zones présentant des distances entre fissures différentes : dans la zone entourée en rouge la distance interfissure moyenne relevée est égale à  $8,10 \pm 0,94 \mu\text{m}$  alors que pour la zone entourée en vert, cette distance vaut  $4,57 \pm 0,52 \mu\text{m}$ . D'après les observations précédentes, la variation de la distance interfissure prenant place après 17,6% de déformation peut donc avoir différentes origines : la perte du caractère rectiligne des fissures et la présence de variabilité locale. Ces deux facteurs ont sûrement une même origine : l'intervention de la plasticité du métal sous-jacent, puisque les zones d'intérêts identifiées sur la Figure



45 sont compatibles avec la forme et la taille des grains du substrat métallique. Cette hypothèse sera rediscutée dans le chapitre V.



Figure 45 : Cliché MEB de la surface de l'éprouvette Ni/NiO\_1\_4 pour une déformation de 28%

### II.2.i.3. Analyse des coupes transversales

Un exemple de cliché MEB d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde NiO d'épaisseur 1 μm après essai de traction est présentée à la Figure 46. Cet exemple, représentatif de l'ensemble des essais, permet d'observer que les fissures présentes dans l'oxyde ne pénètrent pas dans le métal. En outre, deux modes de propagation des fissures peuvent être relevés : un mode d'ouverture et un mode de cisaillement. Enfin, différentes morphologies de fissures sont présentes (cf. glossaire présenté dans la Figure 31) :

- des fissures **ouvertes traversant l'oxyde** (indiquées par des flèches rouges dans la Figure 46)
- des fissures  **fines traversant l'oxyde** (représentées en vert)
- des **fissures ouvertes probablement issues d'un mode de propagation en cisaillement**, le long de l'interface métal/oxyde (indiquées par des flèches bleues)

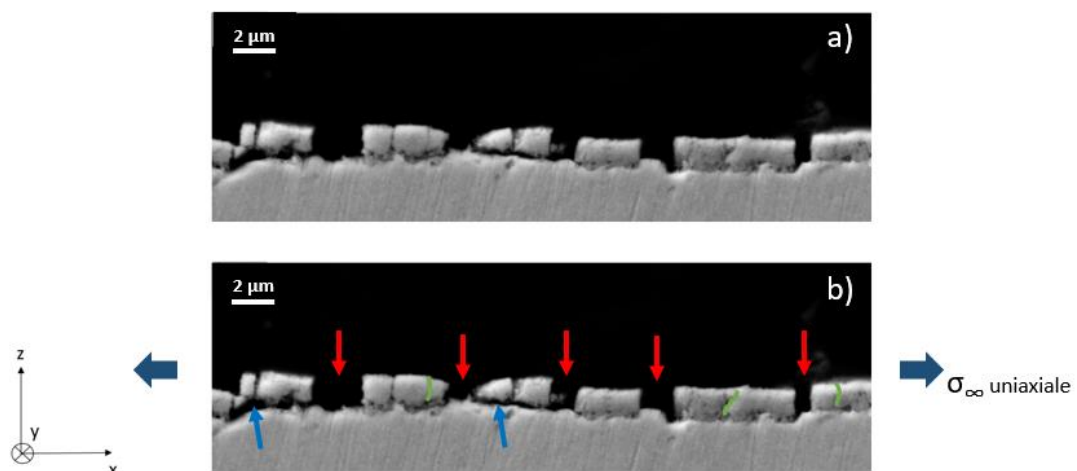


Figure 46 : Coupes transversales après rupture pour le système Ni/NiO avec une épaisseur de 1 μm – a) sans indication et b) avec indications visuelles

#### II.2.i.4. Proposition d'un scénario d'endommagement

L'analyse des clichés MEB avant, pendant et après l'essai de multifissuration nous permet de proposer un premier scénario d'endommagement de la couche d'oxyde NiO de 1  $\mu\text{m}$  (Figure 47) :

- À l'état initial ( $\sigma_0 = 0$ ), il n'y a pas de fissures présentes dans l'oxyde.
- Au cours de l'essai de traction (pour une déformation macroscopique de 2% environ), les premières fissures s'amorcent et se propagent dans l'oxyde pour déboucher en surface ( $\sigma_1$ ).
- Au fur et à mesure que la contrainte appliquée augmente, d'autres fissures s'amorcent et se propagent entre les premières fissures. Les premières fissures vont quant à elles s'ouvrir progressivement ( $\sigma_2$ ), et ainsi de suite, jusqu'à atteindre un stade de « saturation » pour une déformation de 11,6%. Ce mécanisme d'endommagement reprend ensuite à partir de 17,6% mais ne concerne pas la totalité de la couche (seul l'oxyde présent sur certains grains de métal semble subir cette reprise de fissuration).
- Les fissures vont principalement se propager en mode I mais à partir de 8,6% de déformation, certaines vont basculer en mode II le long de l'interface métal/oxyde ( $\sigma_3$ ) pouvant ainsi provoquer un écaillage local de la couche d'oxyde. Les écaillages se manifestent jusqu'à la rupture de l'éprouvette (fin de l'essai)

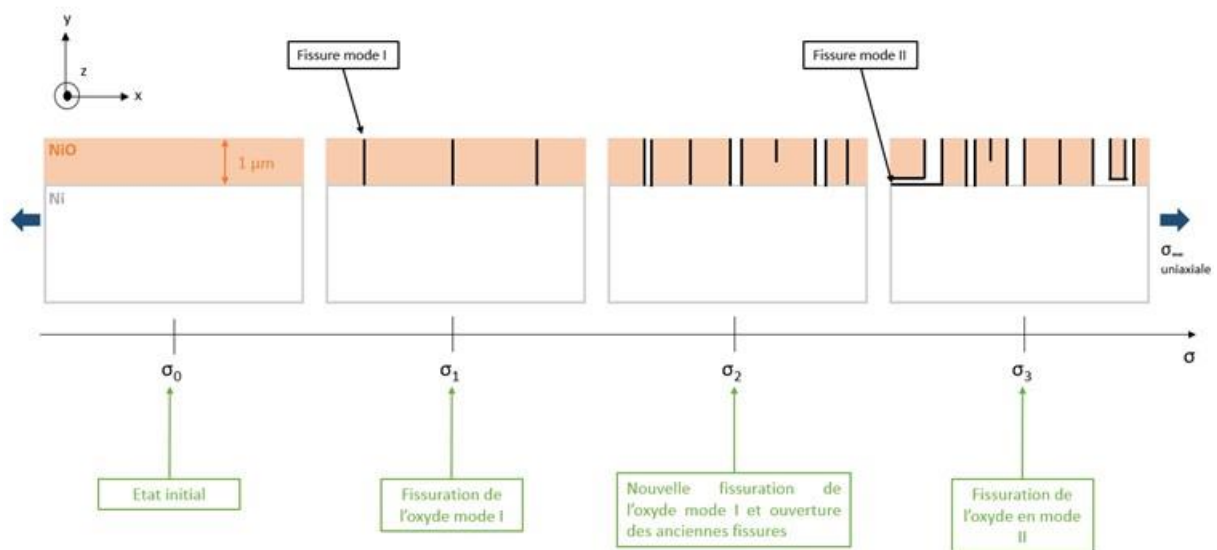


Figure 47 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 1  $\mu\text{m}$

#### II.2.ii. Emission acoustique *in situ*

Les résultats d'émission acoustique, acquis lors des essais *in situ* MEB, présentés dans cette section sont déjà prétraités suivant le protocole présenté dans le Chapitre II. Dans un premier temps, les résultats du nickel non oxydé sont présentés afin d'identifier la signature acoustique propre au substrat métallique, ce qui permettra, dans un second temps, d'identifier l'activité acoustique propre à la couche d'oxyde de 1  $\mu\text{m}$ .

### II.2.ii.1. Nickel non oxydé

La Figure 48 suivante présente la superposition de la courbe de traction d'un échantillon de nickel non oxydé au graphique d'amplitude des salves localisées en fonction du temps relevées au cours de l'essai. Au total, seules 28 salves sont localisées. L'activité acoustique est donc extrêmement faible. L'amplitude des signaux est globalement inférieure à 70 dB. Les signaux enregistrés peuvent correspondre à des paquets de dislocations qui se déplacent simultanément.

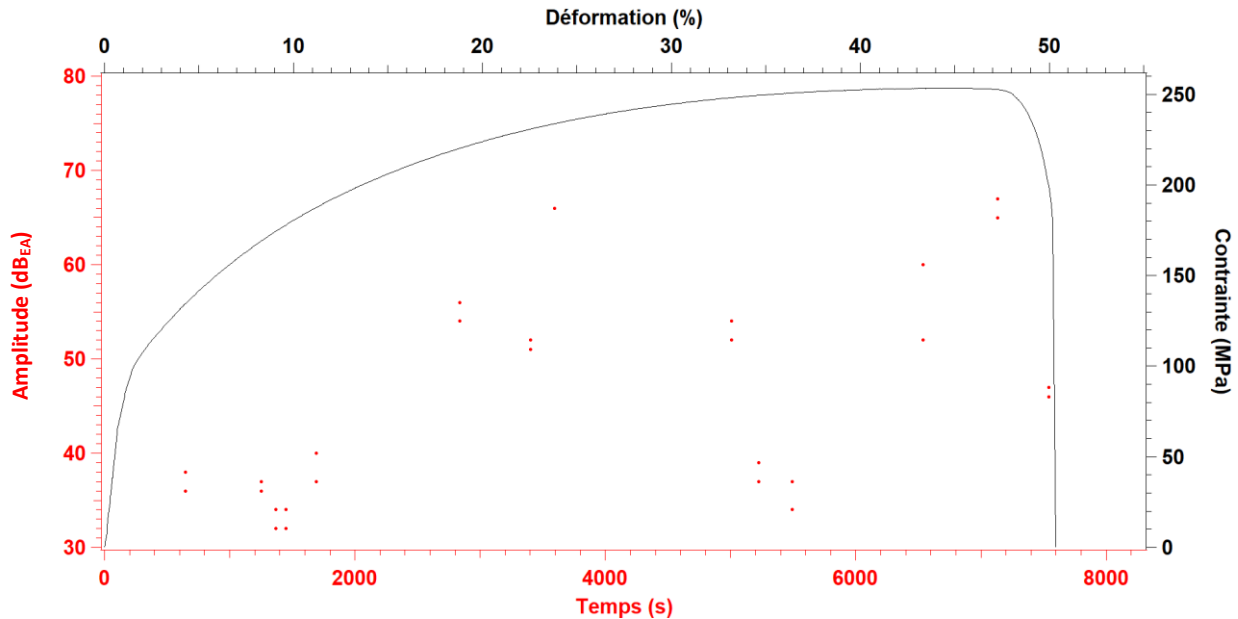
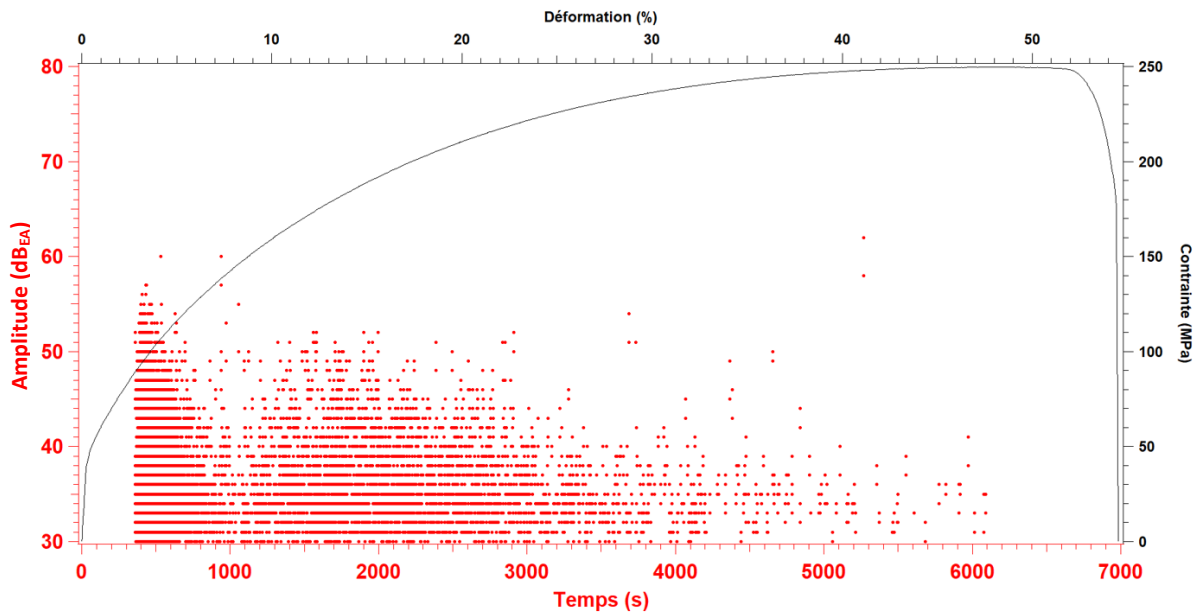


Figure 48 : Amplitude en fonction temps pour l'échantillon Ni\_1

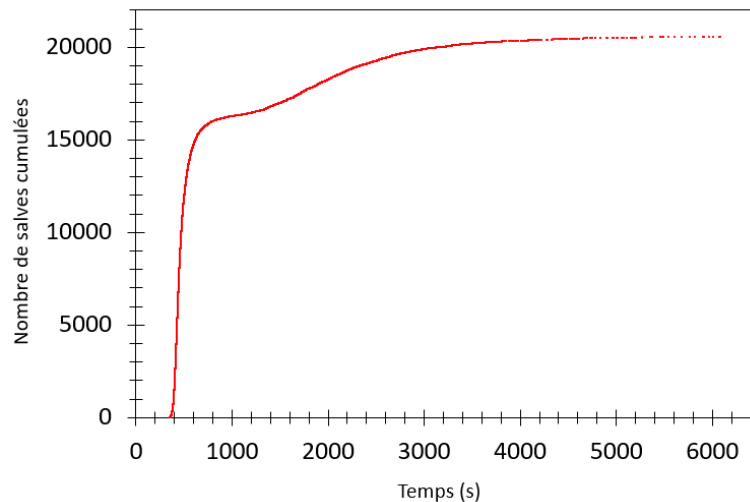
### II.2.ii.2. Système Ni/NiO – 1 $\mu\text{m}$ d'épaisseur

L'activité acoustique est représentée par la Figure 49, grâce à la superposition de la courbe de traction à l'amplitude des signaux en fonction du temps (partie a) puis à la représentation du nombre de salves cumulées en fonction du temps (partie b). Le nombre total de salves localisées s'élève ici à 20546 avec une vitesse d'émission moyenne sur la durée de l'essai de traction qui est égale à 202 salves/min. Le nombre de salves cumulées est donc environ 730 fois plus élevé que celui relevé pour le nickel non oxydé. Par ailleurs, l'amplitude des salves est globalement inférieure à 60 dB.

Cette différence très nette entre l'activité acoustique du nickel non oxydé et du nickel oxydé avec une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  montre que l'activité acoustique enregistrée en présence d'une couche d'oxyde est très majoritairement liée à cette couche. Ainsi, il ne nous semble pas nécessaire de rechercher, au sein de ces signaux EA, ceux qui pourraient provenir de mécanismes émissifs associés au substrat seul.



a)



b)

Figure 49 : a) Amplitude en fonction du temps b) Nombre de salves cumulées en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO\_1\_1

L'intensité des signaux pour le nickel oxydé 1  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire l'énergie absolue cumulée en fonction du temps, est illustrée par la Figure 50. En se basant sur l'évolution de la courbe et les ruptures de pente, une région d'intérêt est identifiée : une évolution d'énergie absolue cumulée importante prend place entre 320 et 1500 secondes, ce qui correspond à des déformations macroscopiques comprises entre 1,9% et 12%. Le reste de la courbe présente une évolution d'énergie absolue cumulée faible, même si deux ruptures de pente peuvent être identifiées (à un temps de 3685 secondes soit une déformation de 21,8% et pour un temps de 5268 secondes soit une déformation de 32%).

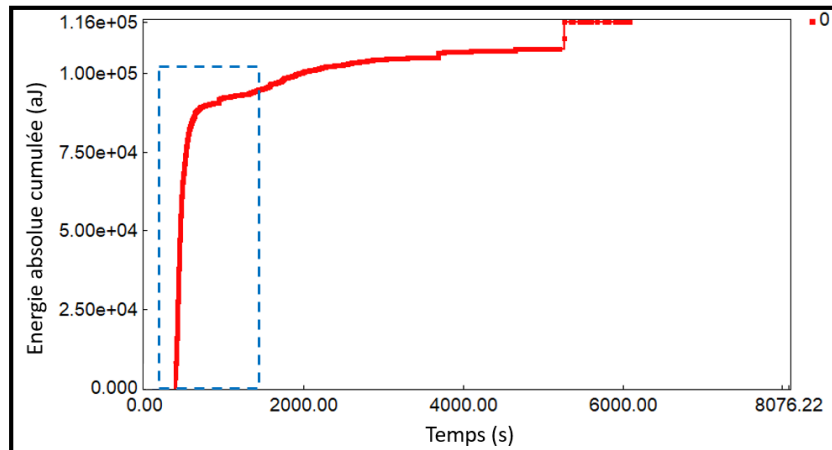


Figure 50 : Energie absolue cumulée en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO\_1\_1

D'après les observations des clichés MEB, la déformation de 2,1% concorde avec le début de fissuration de la couche d'oxyde de nickel. La déformation de 11,6% coïncide quant à elle avec la saturation de la distance interfissure (cf. II.2.i.2). Ainsi, la région d'intérêt identifiée correspondrait à la fissuration de NiO avant saturation. Il est important de noter que le décollement de la couche d'oxyde débute également dans cet intervalle de déformation (8,6%).

Ces premiers résultats, basés sur l'analyse de l'intensité des signaux, ne permettent donc pas de différencier les salves causées par la fissuration de celles provoquées par le décollement de la couche d'oxyde. Par conséquent, une corrélation avec d'autres paramètres acoustiques est recherchée. La Figure 51 présente la durée en fonction de l'énergie absolue et le nombre de coups en fonction de l'amplitude. Grâce à cette visualisation, il est possible de voir que certains signaux ont des caractéristiques différentes :

- D'après la Figure 51.a, il est possible d'observer un détachement particulier de signaux aux alentours d'une durée de 250  $\mu$ s (encadré violet). Les signaux sont sélectionnés pour créer une classe, nommée « classe 2 ».
- D'après la Figure 51.b, certains signaux se détachent des autres signaux plutôt regroupés. Leur nombre de coups est important et est compris entre 30 et 200. Ils sont représentés par un encadré bleu. On sélectionne ses signaux pour former une classe, appelée « classe 3 ».

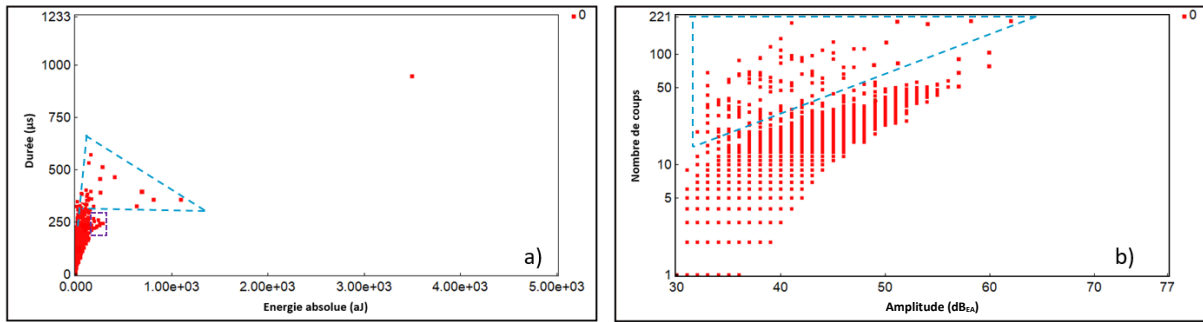


Figure 51 : Corrélation entre différents paramètres acoustiques a) durée - énergie absolue, b) nombre de coups – amplitude pour l'échantillon Ni/NiO\_1\_1.

Ces classes sont représentées sur la Figure 52. Concernant la classe 2, les signaux EA présentent une énergie absolue supérieure à 150 aj (Figure 52.c) et une amplitude supérieure à 55 dB (Figure 52.d). Ils sont localisés au début de l'essai entre 350 et 500 secondes, soit pour une déformation entre 2,2 % et 3,1%. Les signaux de la classe 3 ont, quant à eux, une durée importante (supérieure à 200 µs) (Figure 52.b) et ils sont localisés à partir de 1000 secondes environ, soit une déformation de 7,4% (Figure 52.d) et sont ensuite présents tout le reste de l'essai.

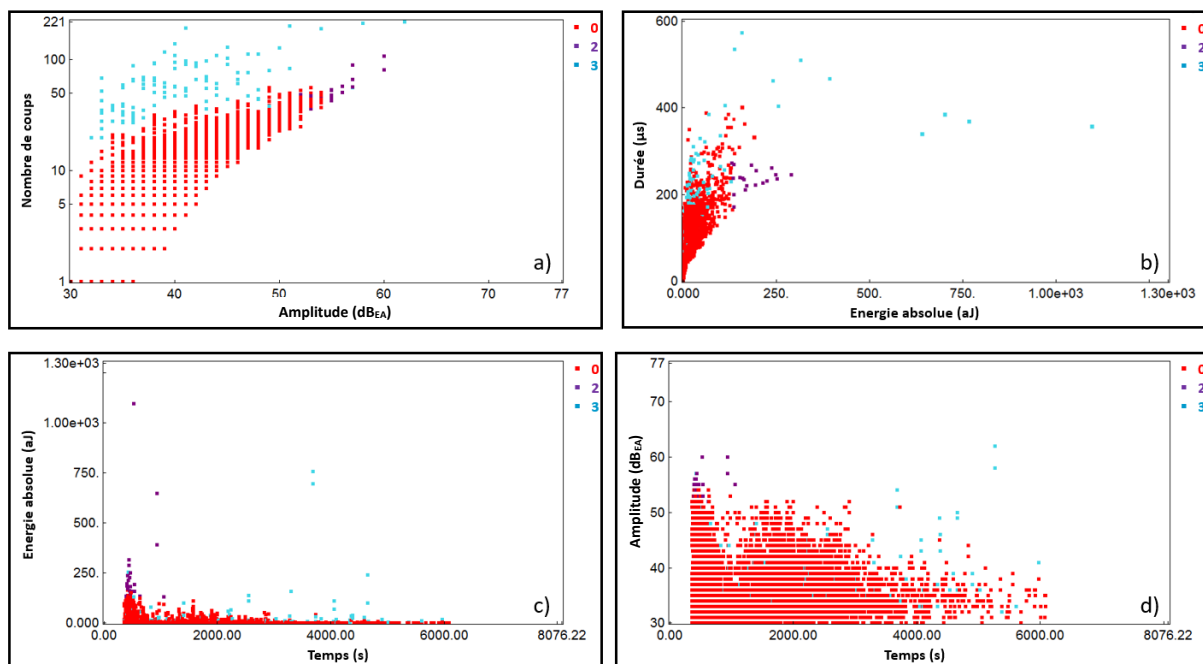


Figure 52 : Classification des salves EA sur les graphiques de corrélation, a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue et c) énergie absolue – temps et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO\_1\_1.

L'analyse des corrélations entre les paramètres acoustiques choisis (amplitude, temps, énergie absolue, durée et nombre de coups) a permis d'extraire deux classes de signaux : la classe 2 et la classe 3. Ces deux classes, de par leurs caractéristiques acoustiques et les fenêtres de temps auxquelles elles apparaissent lors de l'essai de traction, pourraient être associées :

- A la **fissuration de la couche** pour la **classe 2** : les signaux sont concentrés au début de l'essai lors l'apparition des premières fissures verticales.
- Au **décollement de la couche** pour la **classe 3** puisque ces signaux prennent place pour des déformations où des écaillages ont été observés au MEB. D'après les observations MEB, le début de l'écaillage a lieu pour 8,6% de déformation, cependant, la fenêtre d'observation des éprouvettes au MEB est réduite, et il est possible que des écaillages surviennent dans des zones de l'éprouvette qui se situent en dehors de cette fenêtre d'observation. En effet, les signaux de classe 3 commencent à partir de 7,4% de déformation. Il n'est pas impossible que l'émission acoustique capte les signaux de cisaillement de la couche d'oxyde avant l'observation MEB.

Pour confirmer la pertinence de ses classes, les formes d'onde des salves d'EA sont observées (Figure 53). Les formes d'onde des deux classes ne sont pas identiques. La classe 3 présente une forme d'onde plus bruitée avec une amplitude plus large sur une durée plus longue que pour la classe 2. Cette différence de forme d'onde constatée entre les classes confirme donc une probable différence de phénomène physique mis en jeu et associé à chaque classe.

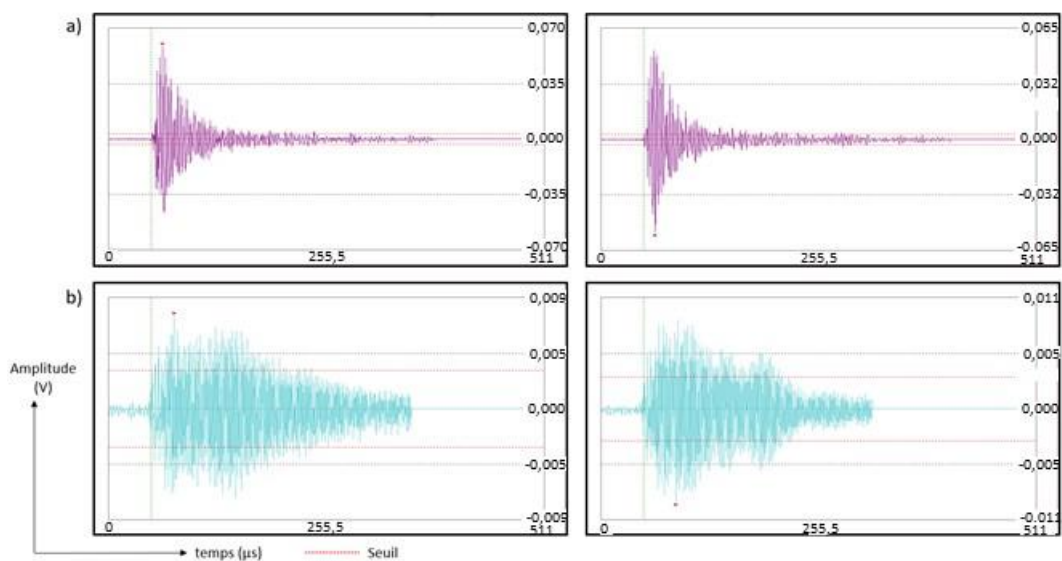


Figure 53 : Formes d'ondes des signaux EA pour l'échantillon NI/NiO\_1\_1 - a) Classe 2 et b) Classe 3



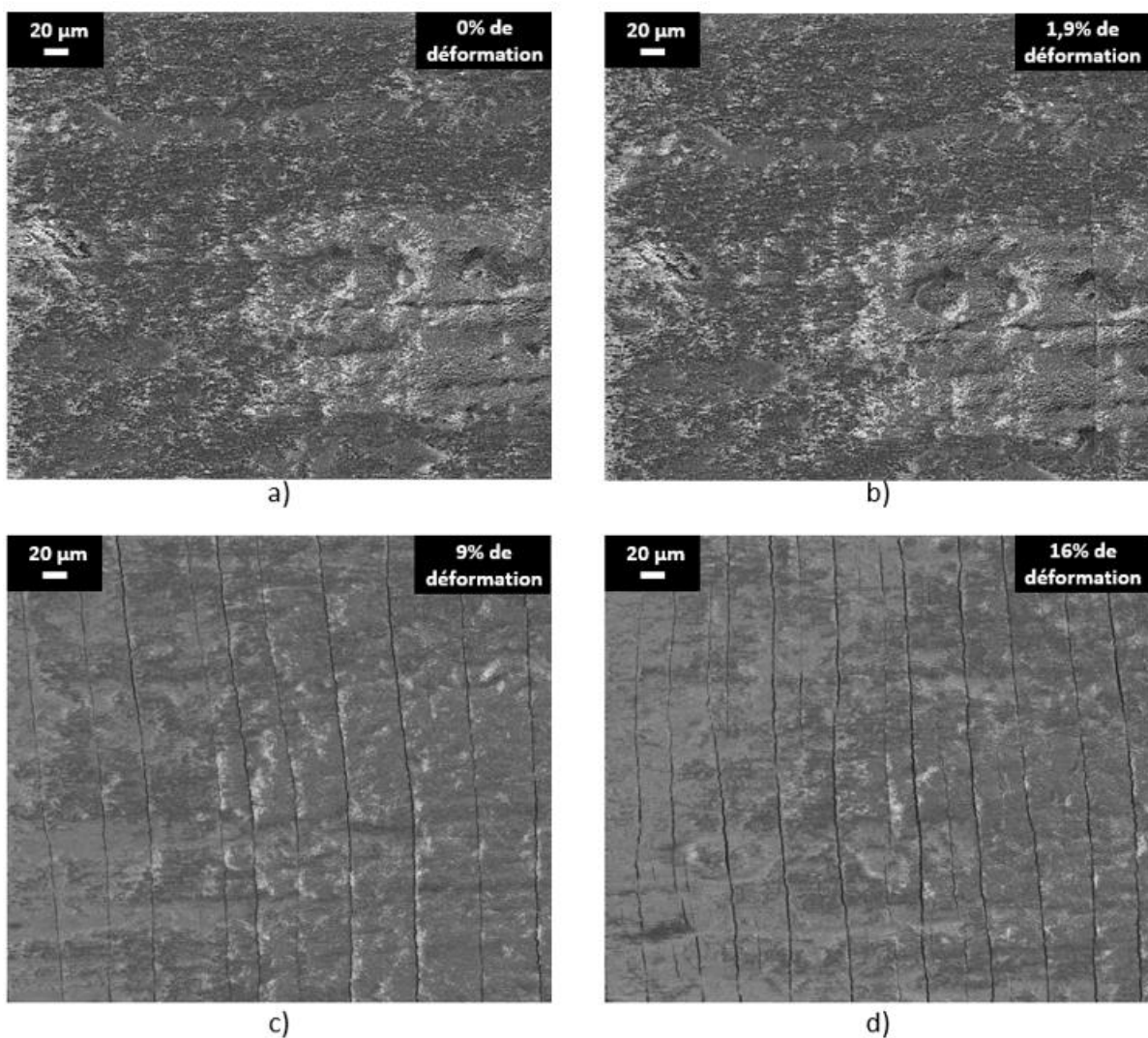
### II.3. Résultats : système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 5 $\mu\text{m}$

Dans cette section, les analyses des clichés MEB et des signaux d'émission acoustique obtenus lors des essais de multifissuration sont présentées pour le système Ni/NiO d'épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ .

#### II.3.i. Analyse des clichés MEB

##### II.3.i.1. Essai de multifissuration

La Figure 54 présente les clichés MEB obtenus lors de l'essai de multifissuration *in situ* MEB sur le système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ .





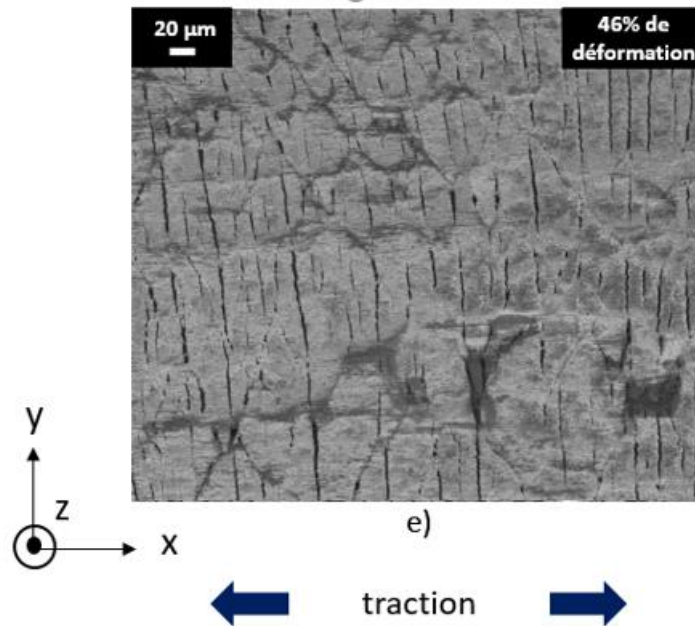


Figure 54 : Fissuration de la couche de NiO pendant l'essai de traction de l'échantillon Ni/NiO\_5\_3 (épaisseur d'oxyde 5 μm) - a) État initial, b) premières fissures, c) saturation, d) multifissuration et e) proche de la rupture

Les premières fissures émergent en surface de l'éprouvette pour une déformation de 1,9%. À la différence des essais pour le système Ni/NiO - épaisseur d'oxyde 1 μm, la couche d'oxyde semble plus adhérente, car il n'y a pas d'écaillage de la couche d'oxyde observé. Les fissures sont longues et rectilignes.

### II.3.i.2. Distance interfissure

La distance interfissure en fonction de la déformation est reportée dans la Figure 55. La saturation prend place à partir d'une déformation égale à 9% et la distance interfissure à cette déformation ( $D_{\text{sat}}$ ) est de 35 μm. Cette évolution de la distance interfissure est relativement conforme à ce qui peut être trouvé dans la littérature (cf. Chapitre I).

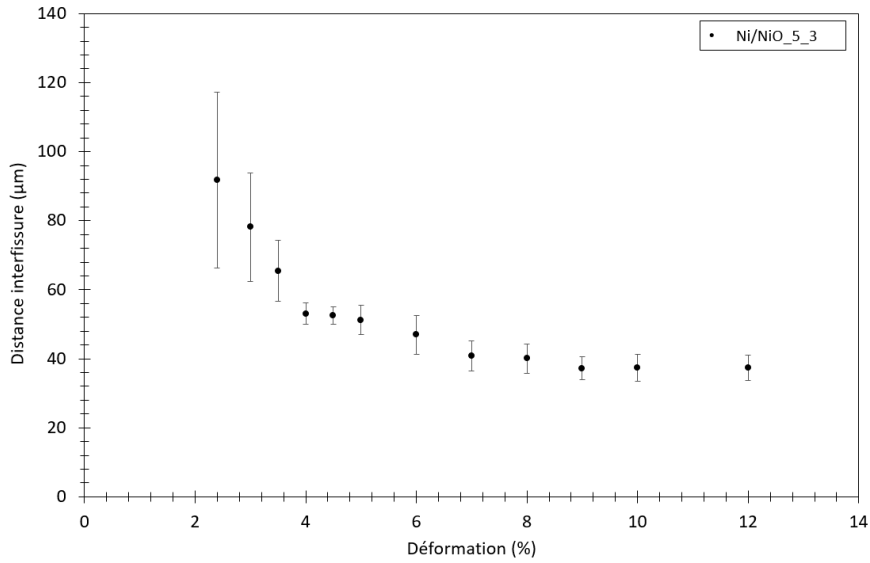


Figure 55 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_3

### II.3.i.3. Analyse des coupes transversales

La Figure 56 représente un cliché MEB d'une coupe transversale d'une éprouvette de traction après rupture pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 5 μm, représentatif des résultats obtenus pour cette configuration. Cette coupe permet de voir que les fissures ne sont présentes que dans l'oxyde et ne pénètrent pas dans le métal. Au niveau de la propagation des fissures, il semble y avoir deux modes présents : le mode I (ouverture des fissures perpendiculairement à l'interface métal-oxyde) et le mode II (cisaillement le long de l'interface métal-oxyde). Le mode I est le plus présent, mais certaines fissures semblent se propager en mode II (comme indiqué grâce aux encadrés rouges de la Figure 56). Cependant, la propagation des fissures en mode II le long de l'interface métal/oxyde n'est pas suffisante pour parvenir à l'écaillage local de la couche d'oxyde. L'espacement entre chaque plot de couche d'oxyde a été mesuré et comparé à la distance interfissure obtenue lors de l'analyse des clichés MEB après rupture afin de vérifier l'absence de décollement de la couche d'oxyde. Les résultats sont disponibles dans l'Annexe IV.

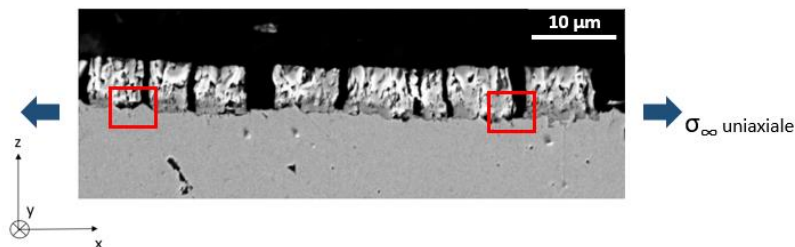


Figure 56 : Cliché MEB d'une coupe transversale après rupture de l'éprouvette pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1

### II.3.ii. Emission acoustique *in situ*

La Figure 57 présente la superposition de l'évolution de l'amplitude des signaux et de la courbe de traction obtenue pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ , ainsi que le nombre de salves cumulées en fonction du temps. Le nombre total de salves est de 49766. L'activité acoustique du système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 5  $\mu\text{m}$  est donc 2,5 fois plus importante que pour le système avec une épaisseur d'oxyde de 1  $\mu\text{m}$ . La vitesse moyenne d'émission est de 450 salves/min. L'amplitude des salves est supérieure à 60 dB.

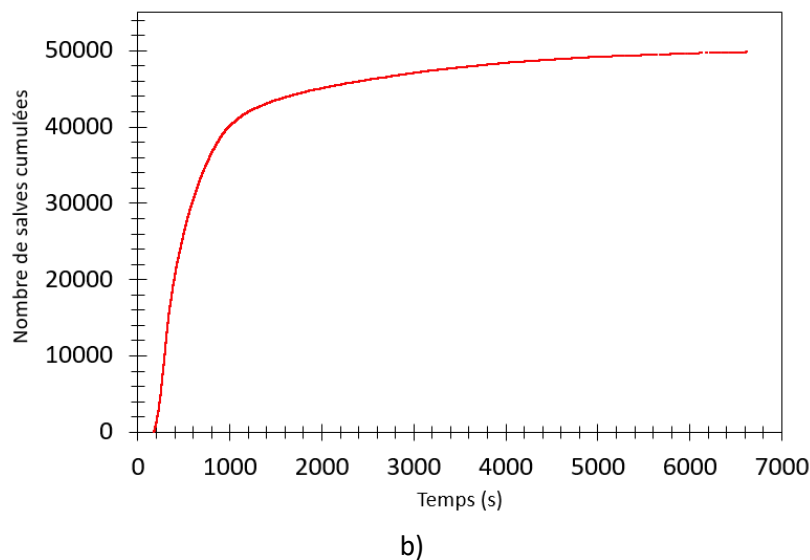
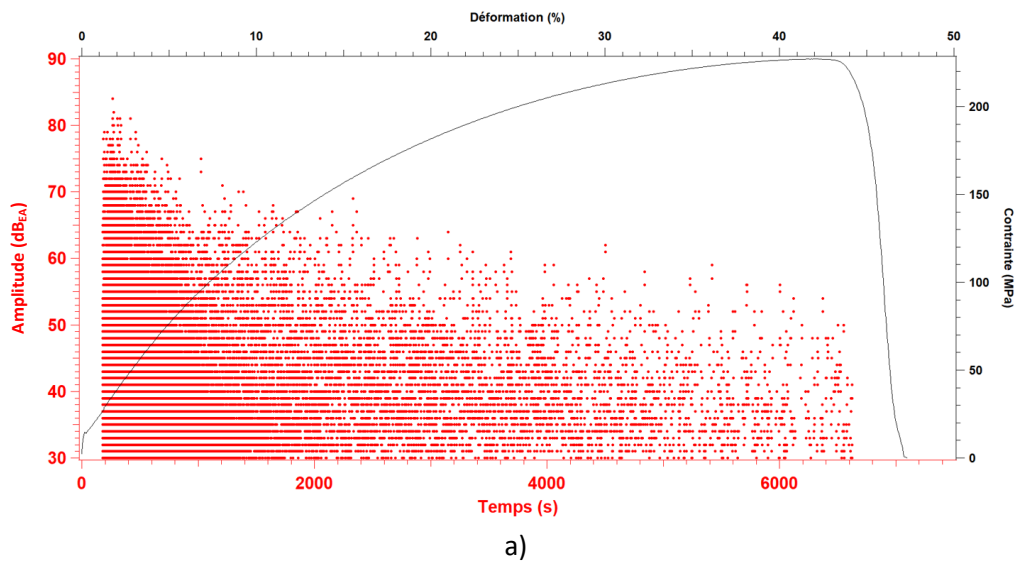


Figure 57 : a) Amplitude en fonction du temps b) Nombre de salves cumulées en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1

Au niveau de l'intensité (Figure 58), il y a une montée importante en énergie absolue cumulée au début de l'essai de traction (encadrée en bleu sur la Figure 58). Cette montée se situe entre 180 secondes et 1700 secondes, ce qui correspond à une intensité importante de signaux pour des déformations situées entre 1,9% et 9%.

D'après les observations MEB précédentes, cet intervalle correspond à l'émergence des premières fissures jusqu'au début de la saturation. Les signaux acoustiques localisés permettent donc une bonne détection de la fissuration de la couche d'oxyde NiO.

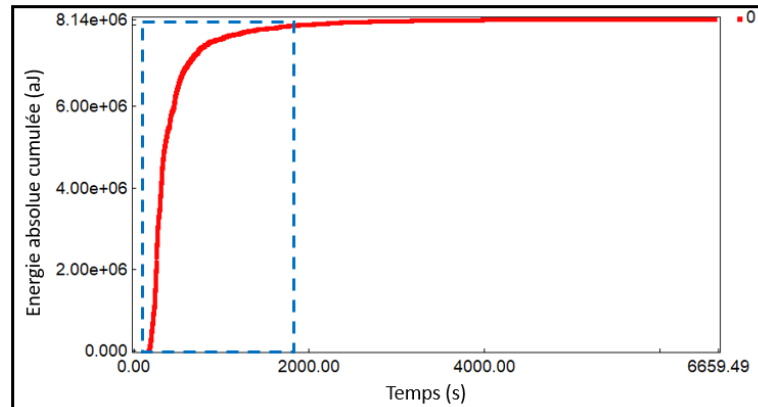


Figure 58 : Energie absolue en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1

La démarche utilisée pour la classification des signaux acoustiques est la même que celle utilisée pour le système Ni/NiO – épaisseur d'oxyde 1  $\mu\text{m}$ . Une corrélation entre paramètres acoustiques est recherchée grâce à la visualisation des couples suivants : nombre de coups – amplitude, durée – énergie absolue, énergie absolue – temps et amplitude – temps. Les résultats sont présentés dans la Figure 59.

Dans un premier temps, les signaux de forte énergie absolue (ici supérieurs à  $1 \times 10^5$  aJ) sont sélectionnés pour former une classe intitulée « classe a ». Ces signaux présentent également une forte amplitude (supérieure à 80 dB) et se situent entre 180 secondes et 380 secondes, soit une déformation entre 1,9% et 2,7%.

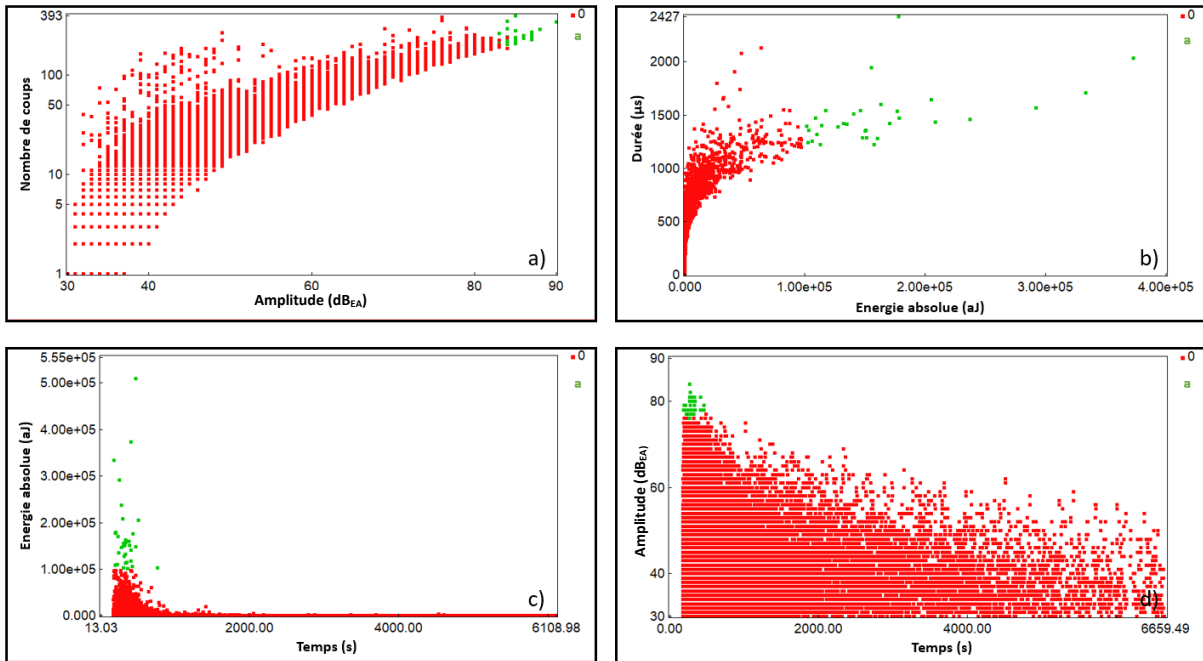


Figure 59 : Identification d'une classe de salves d'EA (représentée en vert) a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue, c) énergie absolue - temps et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1.

Comme pour le cas précédent (Ni/NiO 1 μm), la Figure 59 permet de voir que certains signaux se détachent du groupe principal en terme de nombre de coups. Ces salves sont choisies pour former la « classe b » (Figure 60). Cette sélection permet de voir que ces salves ont des durées plus importantes, puisque supérieures à 1000 μs. Par ailleurs, les signaux sont présents tout le long de l'essai.

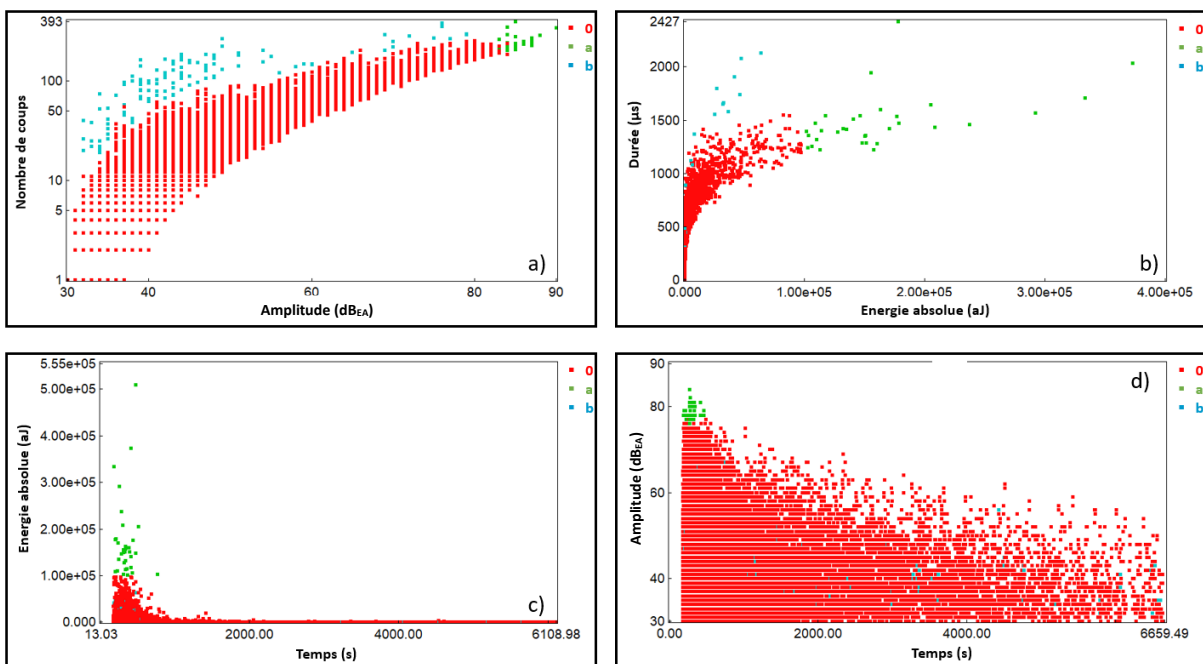


Figure 60 : Suite de l'identification des salves d'EA sur les graphiques de corrélation, a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue, c) énergie absolue - amplitude et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1.

La classe « a » réunit des signaux de forte énergie, présents plutôt en début d'essai alors que la classe « b » réunit des signaux d'une durée importante, mais moins énergétiques que ceux de la classe « a », et qui apparaissent à partir de 1500 secondes soit une déformation de 9,6 %. La Figure 61 permet de visualiser les formes d'onde de ces deux classes.

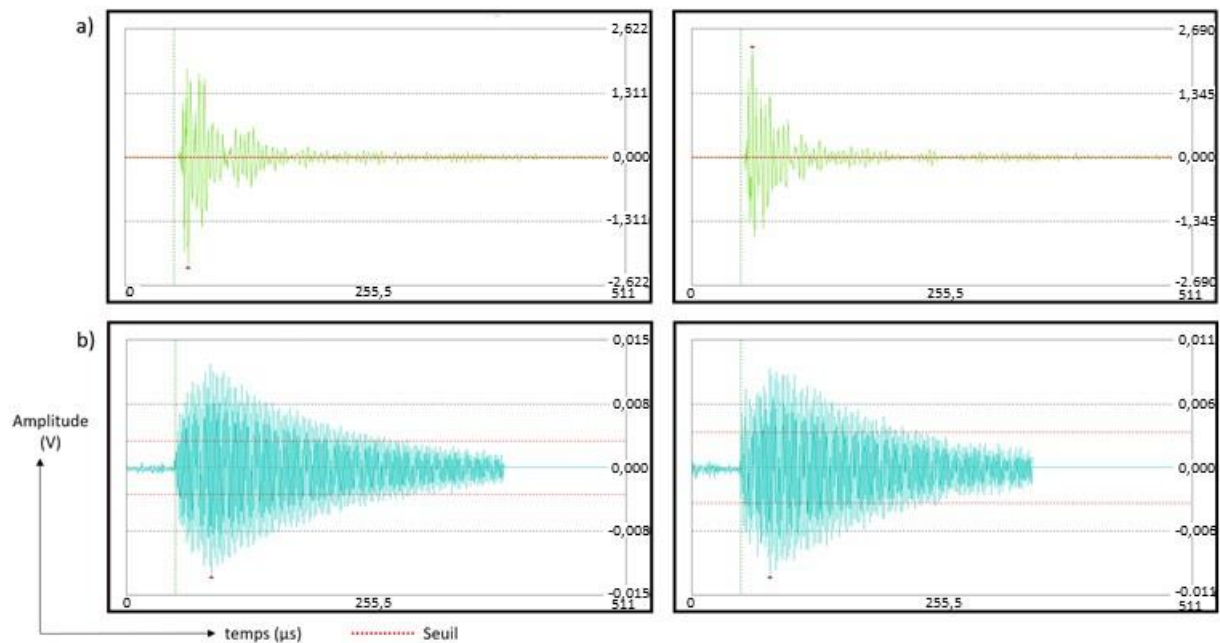


Figure 61 : Formes d'onde des classes a et b pour l'échantillon Ni/NiO\_5\_1 – a) Classe a et b) Classe b

#### II.4. Comparaison des résultats EA des deux configurations

Pour chaque configuration, la même méthodologie d'identification des classes a été suivie :

- Les signaux présentant une énergie absolue supérieure à un certain seuil ont été sélectionnés pour former les classes « 2 » et « a »,
- L'observation du graphique nombre de coups en fonction de l'amplitude a permis de repérer et sélectionner les signaux s'écartant du groupe principal, permettant la formation de la classe « 3 » et « b »,
- Enfin, la classe 0 correspond au reste des signaux.

Dans le cas du système Ni/NiO-1  $\mu\text{m}$ , en première hypothèse, la classe 2 a été associée aux phénomènes de fissuration tandis que la classe 3 a été associée au décollement de la couche. Dans ce paragraphe, nous comparons les deux classes identifiées sur chaque système.

La Figure 62 présente les formes d'onde types observées pour les classes « 2 » et « a » des systèmes Ni/NiO\_1  $\mu\text{m}$  et Ni/NiO\_5  $\mu\text{m}$  respectivement. Les formes d'onde ont la même allure, elles s'atténuent rapidement.

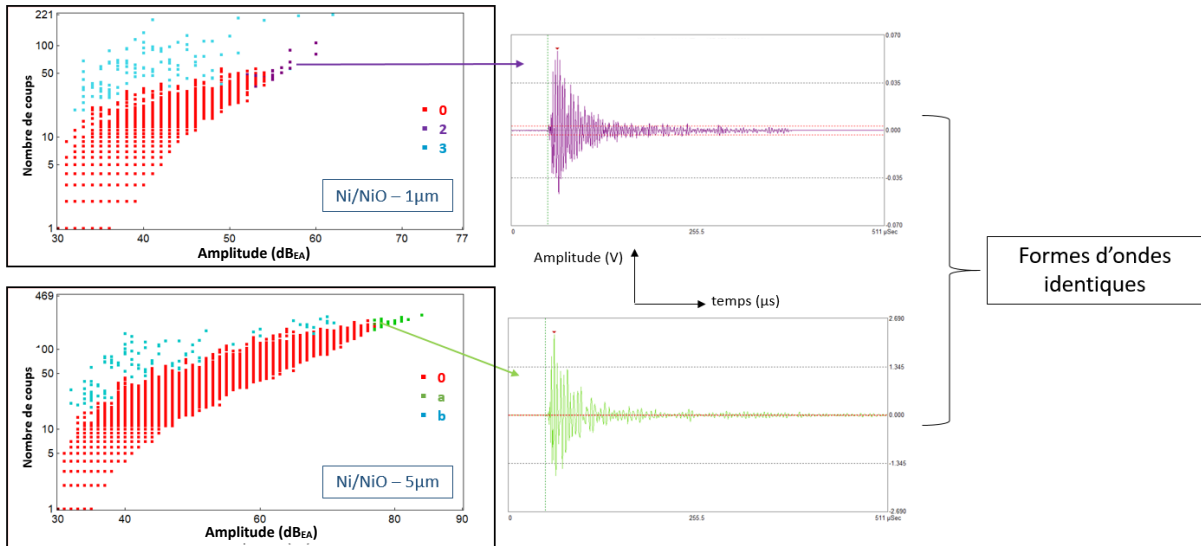


Figure 62 : Formes d'onde de la classe 2 et la classe a, pour les systèmes Ni/NiO – 1 µm et Ni/NiO – 5 µm respectivement

Par ailleurs, les salves des deux classes sont repérées dans le temps : le Tableau 12 présente l'intervalle de temps où se situent ces salves.

Système	Positionnement des signaux EA dans le temps
Ni/NiO – 1 µm	Entre 350s ( $\epsilon \approx 2\%$ ) et 500 s ( $\epsilon \approx 3\%$ )
Ni/NiO – 5 µm	Entre 180s ( $\epsilon \approx 2\%$ ) et 380 s ( $\epsilon \approx 3\%$ )

Tableau 12 : Positionnement des signaux EA de la classe « 2 » et « a » dans le temps

Pour les deux configurations métal/oxyde, les salves se situent au début de l'essai de traction, plus précisément au début de la détection des endommagements par l'émission acoustique. Le début de l'intervalle présente une valeur de déformation semblable à celle identifiée au MEB comme correspondant à l'apparition des premières fissures verticales. De plus, les salves des deux classes présentent les mêmes caractéristiques : une forte amplitude et une forte énergie absolue. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que les classes « 2 » et « a » concernent le même mécanisme d'endommagement, à savoir la fissuration de la couche d'oxyde perpendiculairement à l'interface métal-oxyde.

La même comparaison des formes d'onde et des caractéristiques acoustiques des salves est réalisée pour les classes « 3 » et « b » des systèmes Ni/NiO\_1µm et Ni/NiO\_5µm respectivement (Figure 63 et Tableau 13). Les formes d'onde ont une allure identique pour les deux épaisseurs d'oxyde. Il est ainsi probable que les salves identifiées proviennent d'un même phénomène d'endommagement. De plus, l'observation du graphique présentant le nombre de coups en fonction de l'amplitude permet de constater que les salves des classes « 3 » et « b » se situent en dehors du groupement principal des signaux pour les deux épaisseurs d'oxyde. Enfin, les salves sont comprises dans un intervalle de temps

entre 1000 secondes, soit 7,4% de déformation et la rupture pour le système Ni/NiO – 1  $\mu\text{m}$  et entre 1500 secondes, soit une déformation de 9,6% et la rupture pour le système Ni/NiO – 5  $\mu\text{m}$ . Pour le système Ni/NiO – 1  $\mu\text{m}$ , nous avons montré que la période pendant laquelle ces signaux apparaissent, est compatible avec la période pendant laquelle les écaillages de la couche d'oxyde sont observés au MEB.

Pour le système Ni/NiO – 5  $\mu\text{m}$ , aucun écaillage n'est observé, mais comme montré sur la Figure 56, il apparaît tout de même des décollements partiels à l'interface métal-oxyde, issus d'une propagation des fissures en mode II. Il est donc probable que la classe « b » en émission acoustique, signe ces propagations en mode II.

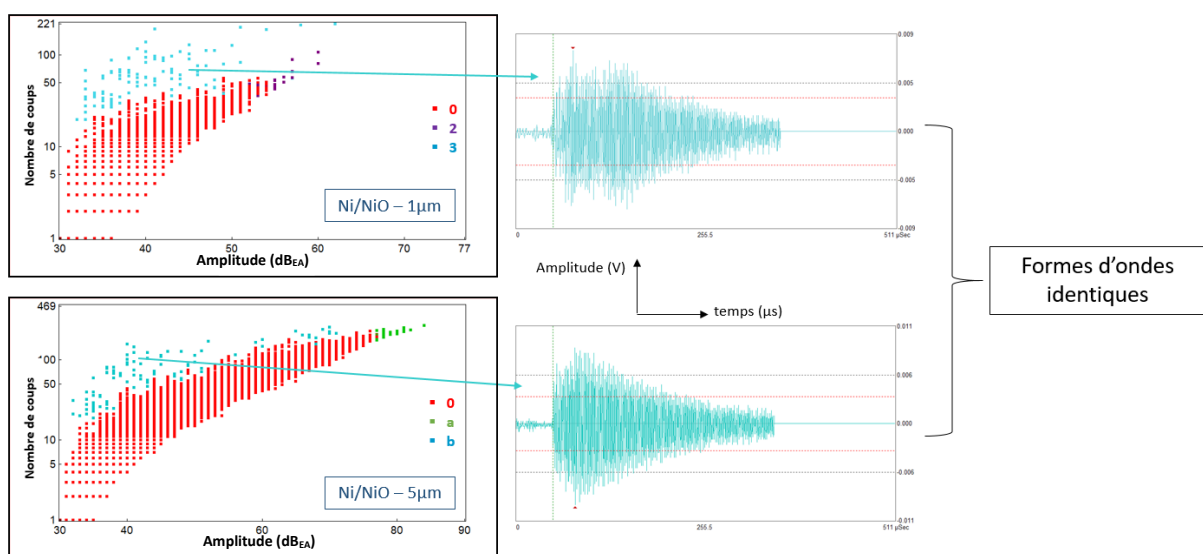


Figure 63 : Formes d'onde de la classe 3 et la classe b, pour les systèmes Ni/NiO – 1  $\mu\text{m}$  et Ni/NiO – 5  $\mu\text{m}$  respectivement. N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511  $\mu\text{s}$ .

Système	Positionnement des signaux EA dans le temps
Ni/NiO – 1 $\mu\text{m}$	Entre 1000 s et rupture
Ni/NiO – 5 $\mu\text{m}$	Entre 1500 s et rupture

Tableau 13 : Positionnement des signaux EA dans le temps des classes « 3 » et « b »

Enfin, nous avons également observé l'allure des formes d'onde correspondant à la classe 0, c'est-à-dire aux restes des signaux localisés (Figure 64). Les formes d'ondes ont la même allure pour les deux configurations. Cette forme d'onde est différente de celle observée pour les classes « 3 » et « b » mais est très semblable à celles des classes « 2 » et « a ». La classe 0 pourrait donc regrouper des signaux en lien avec la fissuration de la couche d'oxyde. Il faut en effet souligner que la fissuration de la couche d'oxyde peut avoir des vitesses différentes au cours de l'essai de traction, ou que les premiers endommagements générés dans l'oxyde affectent la propagation des salves ultérieures ; tout cela peut



induire un enregistrement de salves d'émission acoustique dont les caractéristiques évoluent au cours de l'essai, mais tout en maintenant des allures de formes d'onde proches.

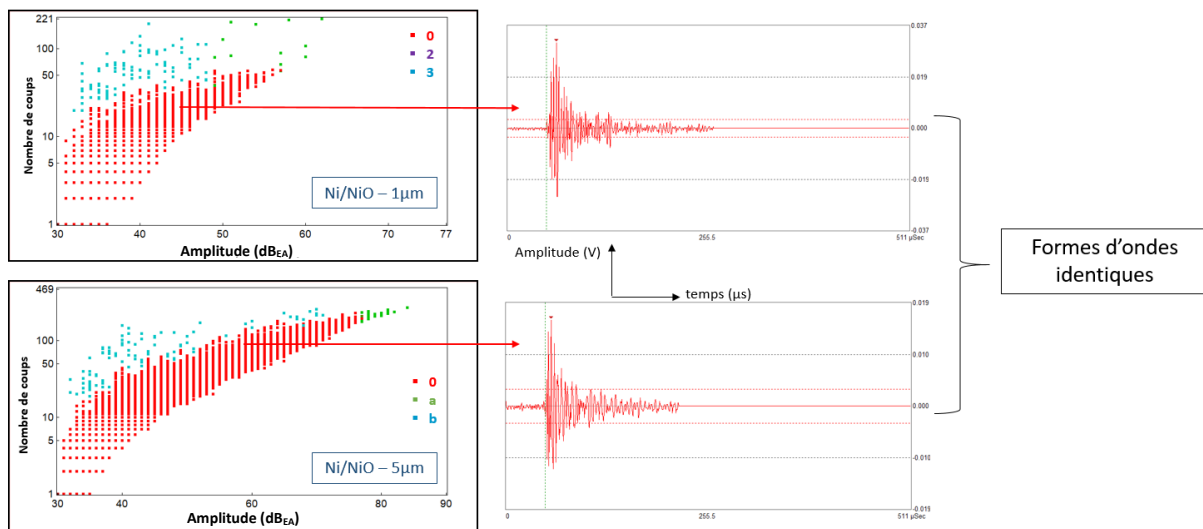


Figure 64 : Formes d'onde de la classe 0 pour les systèmes Ni/NiO – 1  $\mu\text{m}$  et Ni/NiO – 5  $\mu\text{m}$ . N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511  $\mu\text{s}$ .

## II.5. Synthèse

Les essais de multifissuration menés sur des éprouvettes de nickel pré-oxydées montrent que pour deux épaisseurs d'oxyde différentes, les premiers endommagements subis correspondent à des fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde. Ces fissures se propagent en mode I et traversent toute l'épaisseur de la couche d'oxyde sans pénétrer le métal. Ces fissures s'ouvrent et se multiplient lorsque la déformation des éprouvettes augmente, jusqu'à atteindre une valeur minimale de la distance interfissure marquant un seuil de saturation de la fissuration transverse. Une fois ce seuil atteint, il n'apparaît plus de fissures pour des déformations plus importantes lorsque l'oxyde possède une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ , mais pour la plus faible épaisseur de couche d'oxyde (1  $\mu\text{m}$ ), de nouvelles fissures transverses apparaissent plus tard, uniquement au droit de certains grains de métal.

Alors que le seuil de saturation des fissures transverses n'est pas encore atteint, certaines de ces fissures se propagent en mode II le long de l'interface métal-oxyde. Pour une couche d'oxyde d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ , cette propagation en mode II peut s'étendre jusqu'à une fissure transverse voisine provoquant localement un écaillage de la couche d'oxyde. En revanche, pour une épaisseur de couche d'oxyde de 5  $\mu\text{m}$ , la propagation en mode II s'arrête et aucun écaillage local n'a pu être observé.

L'analyse des signaux d'émission acoustique enregistrés au cours des essais de traction a permis de montrer que chaque mode de propagation des fissures possède une signature acoustique spécifique :

- La propagation en mode I provoque des salves d'émission acoustique qui s'atténuent très rapidement et présentent donc des durées très courtes

- La propagation en mode II, le long de l'interface métal-oxyde, génère des salves dont l'atténuation est plus lente ; ces salves sont alors caractérisées par des durées plus importantes.

La littérature est peu abondante sur les relations entre les caractéristiques des salves EA et les modes d'endommagement des couches d'oxyde. Néanmoins, plusieurs auteurs [17–19] ont pu montrer que l'initiation et la propagation de fissures dans une couche d'oxyde conduit à des amplitudes et des énergies absolues de signaux plus importantes que les processus d'écaillage. Zhang et Shores [17] ont également pu montrer que les écaillages conduisaient à des signaux de durée plus importante que la fissuration dans les couches. Nos résultats semblent donc rejoindre les éléments de la littérature.

### III. Références

- [1] N. Vallino, Modèle thermo-mécanique pour l'analyse du comportement des interfaces métal-oxyde. Etude du phénomène de fissuration périodique, 2000.
- [2] O. Hubert, X. Milhet, P. Gadaud, M. Tatat, C. Coupeau, O. Hubert, X. Milhet, P. Gadaud, M. Tatat, P.-O. Renault, Ivier, Modeling of Young's modulus variations with temperature of Ni and oxidized Ni using a magneto-mechanical approach, Mater. Sci. Eng. A. 633 (2015) 76–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.014>.
- [3] J. Bénard, L'oxydation des métaux, Paris, France, 1962.
- [4] C. Liu, Analyses des contraintes par diffraction des rayons X à haute température dans le système Ni-NiO, ENSAM, 1991.
- [5] F.A. Elrefaie, A. Manolescu, W.W. Smeltzer, Oxidation Properties of Nickel in the Temperature Range 1073–1500 K, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2489.
- [6] C.J. Rosa, The high temperature oxidation of nickel, Corros. Sci. 22 (1982) 1081–1088. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90094-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90094-4).
- [7] R. Herehl, N.N. Khoi, T. Homma, W.W. Smeltzert, Short-Circuit Diffusion in the Growth of Nickel Oxide Scales on Nickel Crystal Faces, Oxid. Met. 4 (1972) 35–49.
- [8] H. V Atkinson, A Review of the Role of Short-Circuit Diffusion in the Oxidation of Nickel, Chromium and Nickel-Chromium Alloys, Oxid. Met. 24 (1985) 177–197.
- [9] G.M. Raynaud, L. Brossard, Anisotropic diffusion during high temperature oxidation of Nickel, in: 9th Congrès Int. Corros. Métallique, Toronto, 1984.
- [10] D. Caplan, M.J. Graham, M. Cohen, On the Mechanism of Low-Temperature Oxidation (23°–450°C) of Polycrystalline Nickel, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1205–1215.
- [11] L. Berry, J. Paidassi, Chimie Physique : sur la cinétique et le mécanisme de réaction du nickel avec l'oxygène aux températures élevées, Comptes Rendus l'Académie Des Sci. Paris. 262 (1966) 1353–1356.
- [12] J. Stringer, Stress generation and relief in growing oxide films, Corros. Sci. 10 (1970) 513–543. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(70\)80036-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80036-1).
- [13] P. Kofstad, On the Formation of Porosity and Microchannels in Growing Scales, Oxidation. 24 (1985) 265–276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00657061>.
- [14] C. Liu, A.M. Huntz, E. Jollès, J.L. Lebrun, The influence of cooling rate on the residual stresses in the Ni-NiO system, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 1667–1670.
- [15] J.C. Pivin, J. Morvan, D. Mairey, The influence of surface polishing on the oxidation of pure nickel, 32 (1983) 2203–2212. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90162-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90162-7).
- [16] R. Peraldi, Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté, 2000.
- [17] Y. Zhang, D.A. Shores, Study of cracking and spalling of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale formed on Ni-30Cr alloy, Oxid. Met. 40 (1993) 529–553. <https://doi.org/10.1007/BF00666390>.
- [18] W. Christl, A. Rahmel, M. Schütze, Application of the Acoustic emission technique for the detection of oxide scale cracking during thermal cycling, Mater. Sci. Eng. 87 (1987) 289–293. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90391-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90391-0).
- [19] L. Gaillet, S. Benmedakhne, A. Laksimi, G. Moulin, Nickel high temperature oxydation under creep loading using acoustic emission monitoring, J. Mater. Sci. 38 (2003) 1479–1484. <https://doi.org/10.1023/A:1022916413565>.



## Chapitre IV- Système Zr/ZrO<sub>2</sub>

I.	Oxydation thermique du zirconium.....	96
I.1.	Eléments bibliographiques .....	96
I.1.1.	Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	96
I.1.2.	Réaction et cinétique d'oxydation .....	98
I.1.3.	Microstructure et contraintes .....	99
I.2.	Oxydation thermique du zirconium sous air synthétique.....	101
I.2.1.	Choix des paramètres d'oxydation : épaisseur de couche de 1 µm.....	101
I.2.2.	Choix des paramètres d'oxydation : épaisseur de couche de 5 µm.....	103
I.2.3.	Récapitulatif des paramètres d'oxydation .....	105
II.	Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au zirconium et au système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	105
II.1.	Présentation générale des essais .....	105
II.1.1.	Echantillons testés.....	105
II.1.2.	Répétabilité des essais .....	106
II.1.3.	Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction .....	108
II.2.	Résultats : système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 1 µm.....	110
II.2.1.	Analyse des clichés MEB.....	110
II.2.2.	Emission acoustique <i>in-situ</i> .....	113
II.2.3.	Analyse des coupes transversales .....	119
II.3.	Résultats : système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm.....	122
II.3.1.	Analyse des clichés MEB.....	122
II.3.2.	Emission acoustique <i>in-situ</i> .....	125
II.3.3.	Analyse de la pénétration des fissures dans le métal .....	135
II.3.4.	Observations du décollement de l'oxyde .....	137
III.	Synthèse du chapitre.....	139
IV.	Références.....	141

# I. Oxydation thermique du zirconium

## I.1. Eléments bibliographiques

### I.1.1. Propriétés physicochimiques et mécaniques du système Zr/ZrO<sub>2</sub>

Le **zirconium (Zr)** possède différentes structures cristallines selon les conditions de pression et de température (Figure 65). À température ambiante, le zirconium pur est caractérisé par sa structure hexagonale compacte notée phase  $\alpha$ . Cette phase est stable jusqu'à une température de 865°C. A 865°C, la transformation allotropique en phase cubique  $\beta$  a lieu. Ces deux structures sont stables à pression atmosphérique. Une troisième structure existe également : la phase  $\omega$  hexagonale. Elle est formée à température ambiante lorsque les contraintes de compression sont supérieures à 2 GPa. Enfin, la température de fusion du zirconium pur est de 1855°C [1].

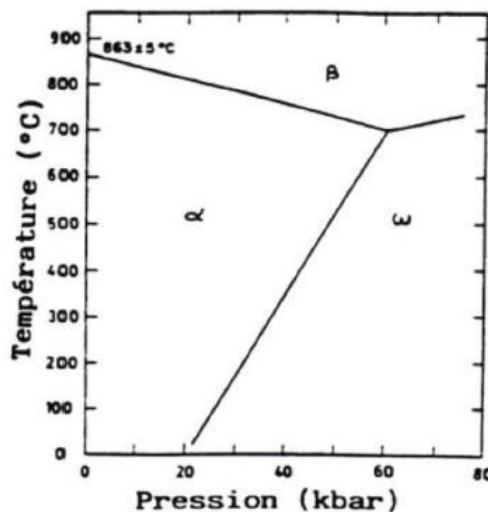


Figure 65 : Diagramme température - pression du zirconium [2]

L'**oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>)**, aussi appelé zircone, existe principalement sous trois formes cristallographiques à l'équilibre thermodynamique. La Figure 66 représente l'environnement de l'ion zirconium pour chacune des trois formes cristallines. Le Tableau 14 fournit leurs paramètres de maille et leur groupes d'espace. À pression atmosphérique il y a :

- La phase monoclinique (ZrO<sub>2m</sub>) stable jusqu'à 1150°C,
- La phase quadratique (ZrO<sub>2q</sub>) stable entre 1150°C et 2370°C,
- La phase cubique stable pour une température supérieure à 2370°C.

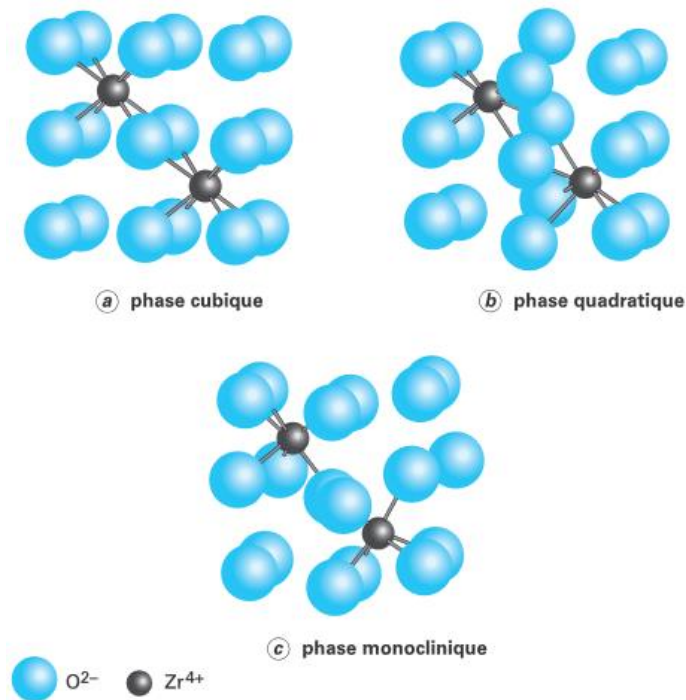


Figure 66 : Représentation de l'environnement de l'ion zirconium pour les phases cubique, quadratique et monoclinique de la zircone [3]

Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Monoclinique	$P2_1/c$	$a = 5.156 \text{ \AA}$ $b = 5.191 \text{ \AA}$ $c = 5.304 \text{ \AA}$ $\beta = 98.9^\circ$
Quadratique	$P4_2/nmc$	$a = 5.094 \text{ \AA}$ $c = 5.177 \text{ \AA}$
Cubique	$Fm3m$	$a = 5.124 \text{ \AA}$

Tableau 14 : Paramètres de maille et groupe d'espace des trois structures cristallines de la zircone stables à pression atmosphérique [4]

À haute pression, une phase orthorhombique de la zircone peut parfois être rencontrée. Par ailleurs, la température de fusion pour la zircone pure est de  $2680^\circ\text{C}$ .

Concernant les propriétés mécaniques du zirconium et de la zircone en élasticité à température ambiante, la littérature propose différentes valeurs du module de Young et du coefficient de Poisson (Tableau 15). Les écarts entre les différentes données de la littérature sont sûrement dus à la différence des états métallurgiques, des traitements thermiques et également à la forte anisotropie du zirconium et de la zircone [5].

		Parise [6]	Li [7]	Béranger [8]
<b>Module de Young (GPa)</b>	Zr	80	86,5	98
	ZrO <sub>2</sub>	144-324	168	-
<b>Coefficient de Poisson <math>\nu</math></b>	Zr	0.3	0,32	0,35
	ZrO <sub>2</sub>	0,13-0,43	0,31	-

Tableau 15 : Module de Young et coefficient de Poisson pour le zirconium et la zircone

Au-delà des propriétés d'élasticité, le zirconium pur présente une limite d'élasticité de 100 MPa et une résistance à la rupture de 250 MPa d'après Tricot [9]. Barberis [10] indique que ces caractéristiques sont en fait dépendantes de la texture cristalline, mais également des taux d'oxygène résiduels ; il indique donc des intervalles de valeurs : la limite d'élasticité est comprise entre 165 et 300 MPa, la contrainte à rupture se situe entre 300 et 410 MPa, et enfin la déformation à rupture est comprise entre 24 et 35%.

### 1.1.2. Réaction et cinétique d'oxydation

Le zirconium est un matériau chimiquement instable lorsqu'il est exposé à l'air et à une température élevée. En effet, une couche d'oxyde, appelée zircone, se forme à la surface du métal suivant la réaction bilan suivante :



Le mécanisme de croissance de cette couche d'oxyde est de type anionique : l'oxygène, sous forme ionique, est transporté à travers la couche d'oxyde, vers la surface métallique. La réaction d'oxydation s'effectue à l'interface métal/oxyde (Figure 67).

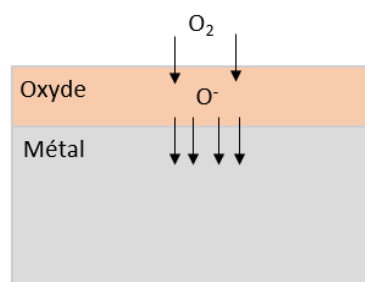


Figure 67 : Mécanisme de croissance anionique de la couche d'oxyde

Pour le zirconium, seule une partie de l'oxygène arrivant à l'interface entre en jeu dans la réaction chimique. L'autre partie de l'oxygène est dissoute dans le métal sous-jacent [11].

Il est important, pour l'étude d'un système métal/oxyde, de connaître l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ou de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps. La Figure 68 représente schématiquement ce type d'évolution (courbe cinétique) pour le zirconium sous air sec.



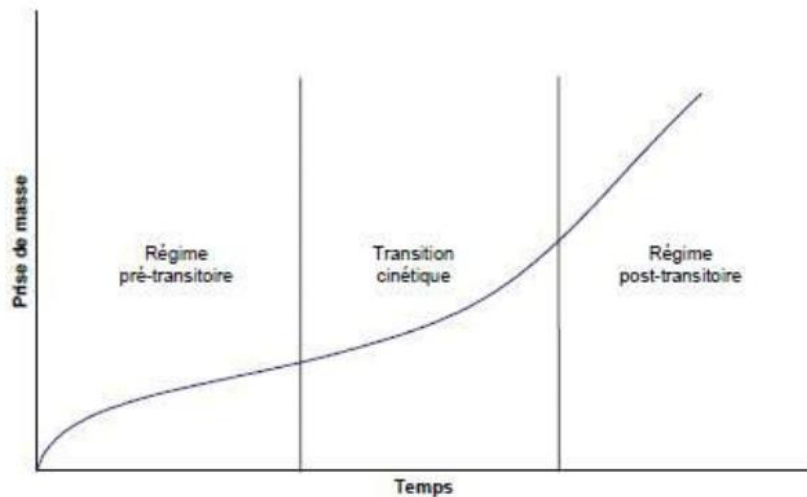


Figure 68 : Cinétique d'oxydation du zirconium sous air sec [12]

La courbe cinétique met en évidence trois régimes d'oxydation :

- Le **régime pré-transitoire**, qui correspond à une diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps. Ce régime suit généralement une loi cinétique subparabolique. L'oxyde créé est protecteur, de couleur noire et non fissuré.
- La **transition cinétique**, aussi nommée « **breakaway** », qui correspond à une augmentation de la vitesse d'oxydation. L'oxyde commence à être fissuré. Cette transition cinétique a été mise en évidence par Bradhurst et Heuer [13].
- Le **régime post-transitoire** présentant une courbe quasi-linéaire qui correspond à une vitesse d'oxydation constante. Les fissures se développent dans l'oxyde et elles sont réparties périodiquement. Lors de ce régime, la couche d'oxyde peut se décoller.

### I.1.3. Microstructure et contraintes

La Figure 69 présente les différents éléments caractéristiques de la microstructure du système Zr/ZrO<sub>2</sub> après oxydation sèche :

- Une interface métal/oxyde ondulée,
- La présence de zircone quadratique proche de l'interface métal/oxyde,
- La présence de zircone monoclinique,
- Le développement de fissures latérales au niveau des retards d'oxydation.

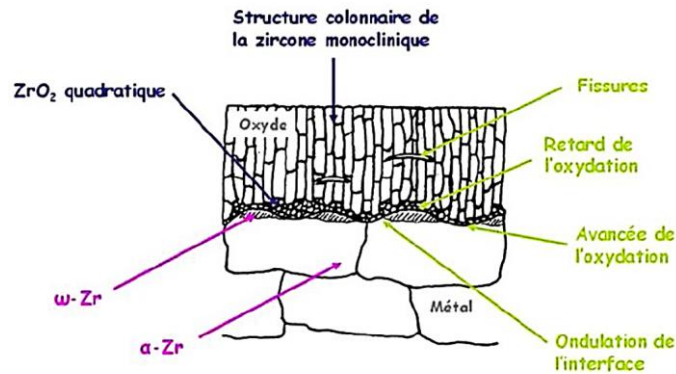


Figure 69 : Microstructure du système métal/oxyde [12]

Lors de l'oxydation du zirconium, des contraintes mécaniques sont générées au sein du substrat métallique et de la couche d'oxyde formée. Ces contraintes sont liées à la déformation d'épitaxie entre le substrat et la couche, à la géométrie des échantillons, à la rugosité du substrat, aux changements de température, à la diffusion des espèces.... Les contraintes établies dans le système métal/oxyde après le retour à température ambiante sont des contraintes résiduelles.

Ces contraintes résiduelles peuvent influencer la rupture de l'oxyde. Elles peuvent être déterminées expérimentalement par diffraction des rayons X [14,15], à l'aide de la spectroscopie Raman [16] ou encore par essais de déflexion [17,18]. Elles peuvent également être déduites à l'aide de modèles numériques [6,7]. Dans la littérature, les valeurs des contraintes résiduelles rapportées pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> sont assez variées : - 2 GPa [6], -1,2 GPa [19], -0,5 GPa [20] ou - 0,53 GPa [7]. Ces différences peuvent être dues aux techniques expérimentales utilisées ou encore aux conditions initiales des modèles mis en place, des conditions d'oxydation....

Néanmoins, la littérature s'accorde sur le fait que les contraintes résiduelles sont en forte compression dans la couche de zircone tandis qu'elles sont globalement en tension dans le zirconium, à l'exception près de la zone de dissolution de l'oxygène sous la couche d'oxyde, pour laquelle des contraintes de compression sont probablement présentes [21,22] comme en témoigne la présence de phase ω-Zr stabilisée par des contraintes de compression [23,24]. La répartition des contraintes résiduelles est notamment impactée par l'ondulation de l'interface entre le zirconium et l'oxyde, illustrée sur la Figure 70 : dans l'oxyde, au niveau des retards d'oxydation, de fortes contraintes de compression sont présentes tandis que, dans le métal, ce sont des contraintes de traction qui sont générées au même endroit.

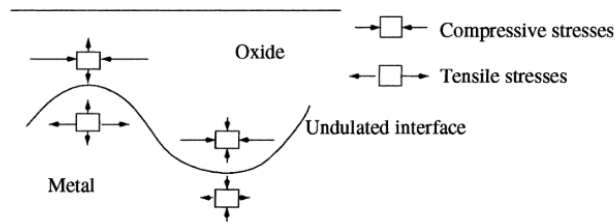


Figure 70 : Etat de contraintes lié à l'ondulation de l'interface métal/oxyde [6]

## I.2. Oxydation thermique du zirconium sous air synthétique

Afin de caler les couples (temps ; température) qui seront utilisés pour la pré-oxydation des éprouvettes de traction en zirconium, nous avons procédé à une pré-étude des vitesses d'oxydation d'échantillons de zirconium en thermogravimétrie, sous air synthétique. Nous avons également observé au MEB les coupes transverses des échantillons afin d'obtenir une estimation de l'épaisseur moyenne des couches d'oxyde obtenues, mais également leur état de fissuration.

L'objectif est de pouvoir préparer des éprouvettes avec deux épaisseurs de couche d'oxyde différentes : 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . La morphologie de la couche d'oxyde de zirconium est également présentée. Le choix des paramètres de temps et de température est inspiré de la thèse de Fettré [25] de façon à obtenir les épaisseurs d'oxyde souhaitées.

### I.2.1. Choix des paramètres d'oxydation : épaisseur de couche de 1 $\mu\text{m}$

Pour la couche d'oxyde d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ , l'objectif était d'obtenir une couche fine et non fissurée afin de suivre l'endommagement uniquement causé par l'essai de multifissuration. En effet, une telle épaisseur de couche est en général obtenue avant que la transition cinétique ne soit observée (cette transition cinétique étant souvent concomitante avec la fissuration de la couche, parallèlement à l'interface métal/oxyde [26]). Par ailleurs, pour limiter les risques de fissuration au refroidissement, nous avons opté pour une température d'oxydation assez faible, en essayant d'avoir des durées d'oxydation « raisonnables » pour des questions de productivité.

Dans ce contexte, en utilisant les résultats cinétiques obtenus par Fettré [25], nous avons considéré une durée d'oxydation de 150 heures sous air synthétique, avec une température comprise entre 350°C et 400°C. Nous avons donc réalisé deux analyses thermogravimétriques d'une durée d'environ 150 heures sous air synthétique : une analyse à 350°C et une autre à 400°C. La Figure 71 présente les courbes de prises de masse par unité de surface en fonction du temps d'oxydation obtenues pour ces deux températures. Sur cette figure, l'origine de l'échelle de temps correspond à l'instant où l'échantillon a atteint le palier isotherme, alors que l'origine de la prise de masse correspond à

l'échantillon initial (avant début du chauffage) ; l'analyse de ces courbes (Figure 72) montre qu'après les premières heures d'oxydation, le régime établi reste de type parabolique jusqu'à la fin de l'essai ce qui montre que l'oxydation est bien réalisée en régime pré-transitoire tel que défini sur la Figure 4.

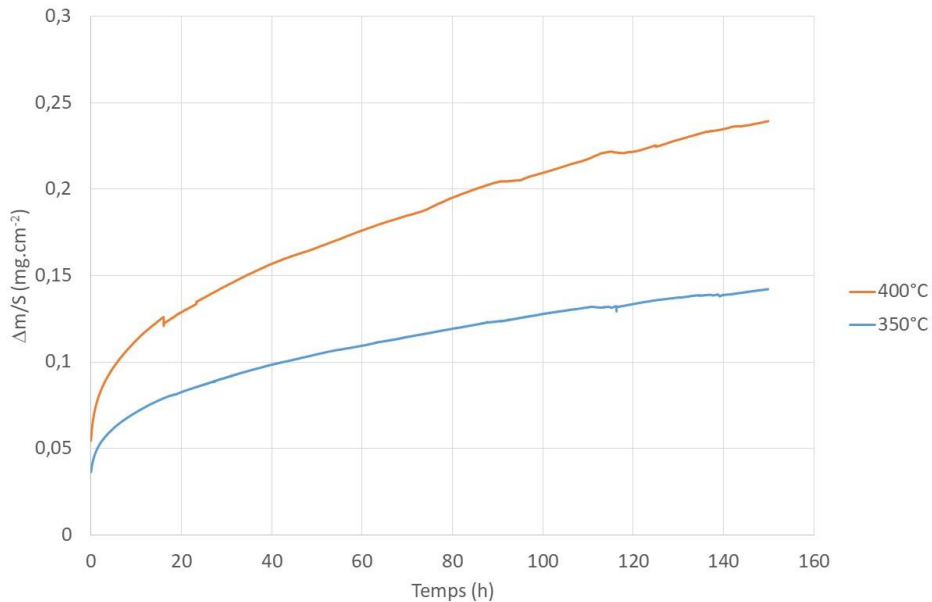


Figure 71 : Cinétiques d'oxydation du zirconium sous air synthétique à 350°C et 400°C.

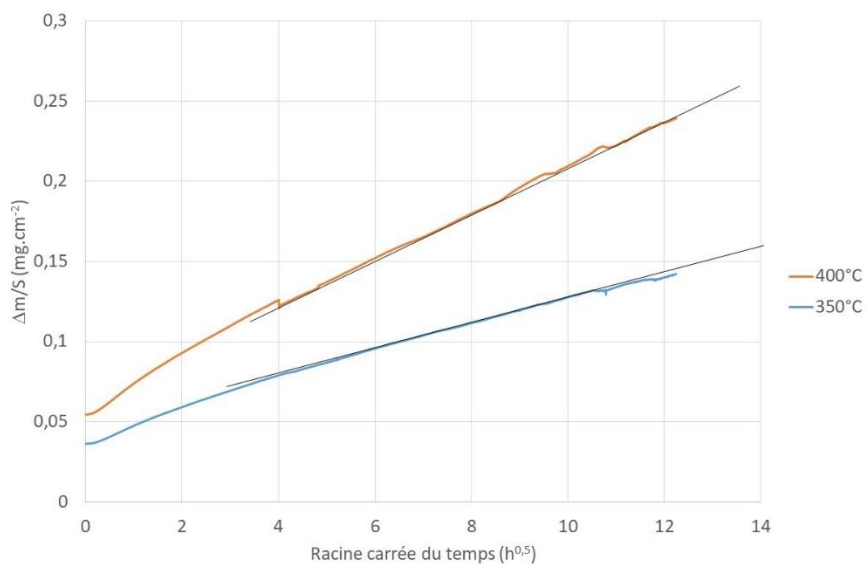


Figure 72 : Tracé des prises de masse en fonction de la racine carrée du temps pour le zirconium sous air synthétique à 350°C et 400°C

La Figure 73 présente les coupes transversales obtenues pour les deux températures étudiées. Dans les deux cas, la couche d'oxyde est compacte et adhérente. Pour la température de 350°C (Figure 73.a), l'épaisseur de la couche d'oxyde est en moyenne de 0,5 μm. Pour la température de 400°C (Figure 73.b), l'épaisseur de la couche d'oxyde vaut en moyenne 1,5 μm. On note également pour cette température la présence de quelques fissures courtes latérales.

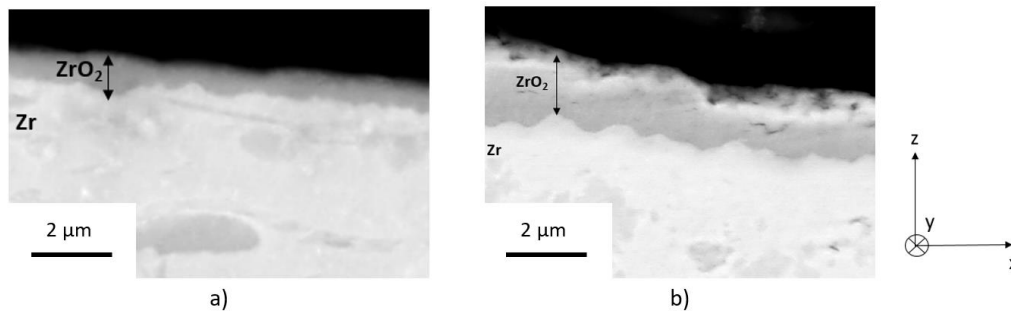


Figure 73 : Coupes transversales du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - a) température de formation à 350°C b) température de formation à 400°C

Après avoir confirmé qu'une couche non-fissurée d'épaisseur 1 µm nécessite bien une température située entre 350°C et 400°C pour 150 heures d'oxydation, un autre test a été effectué à une température de 380°C, toujours pour 150 heures. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde obtenue est cette fois de 0,9 µm. Comme illustré par la Figure 74, la couche obtenue ne présente pas de fissures et répond donc bien aux critères précédemment fixés. Ces résultats nous amènent à choisir une température de 380°C pour la pré-oxydation des éprouvettes sous air synthétique, avec une durée de 150 heures. Toutefois, ces paramètres ayant été déterminés dans les conditions particulières de l'analyse thermogravimétrique et les éprouvettes de traction étant oxydées dans un four à moufle dont les conditions d'oxydation diffèrent de l'ATG, des tests complémentaires ont été réalisés dans le four à moufle. Ils ont permis, au final, de fixer la durée d'oxydation à 120 heures, pour une température de régulation du four fixée à 380°C afin d'obtenir une couche d'environ 0,9 µm d'épaisseur.

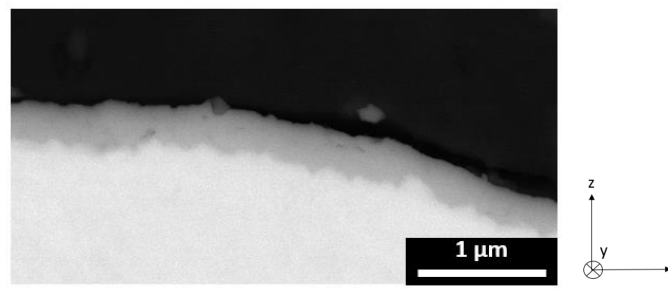


Figure 74 : Morphologie de la couche d'oxyde de zirconium obtenue par ATG sous air synthétique à 380 °C pendant 150 heures .

### 1.2.2. Choix des paramètres d'oxydation : épaisseur de couche de 5 µm

La même méthode a été appliquée pour l'obtention d'une couche de zircone d'épaisseur 5 µm. Pour ce type d'épaisseur, on constate généralement l'apparition des premières fissures dans la couche d'oxyde, parallèlement à l'interface métal/oxyde. L'apparition de ces fissures est parfois décrite comme les prémices de la transition cinétique. Par ailleurs, dans sa thèse, Kurpaska [16] avait montré que lorsque des fissures apparaissent dans la couche de zircone lorsque celle-ci est encore en température, la couche ne subit pas de nouveaux endommagements majeurs lors du refroidissement

final (il a attribué ces observations à la relaxation partielle des contraintes par la formation des fissures en isotherme, et une meilleure capacité de la couche de zircone à se déformer au cours du refroidissement grâce aux fissures présentes). Kurpaska ayant fait ses observations à 600°C, nous avons décidé de travailler à cette température. Quant aux travaux de Fetré [25], ils ont montré qu'une durée de 15 heures d'oxydation sous air synthétique à 600°C, conduit à une couche d'épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ . La Figure 75 et la Figure 76 présentent respectivement la courbe de prise de masse du zirconium en fonction de la durée d'oxydation à 600°C et l'observation au MEB sur coupe transverse, de la couche d'oxyde obtenue.

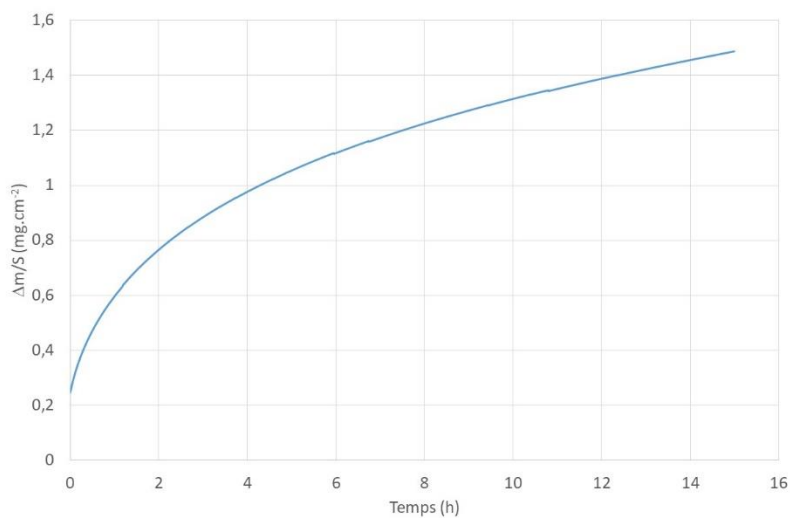


Figure 75 : Cinétique d'oxydation pour du zirconium pur à 600°C pendant 15 heures sous air synthétique

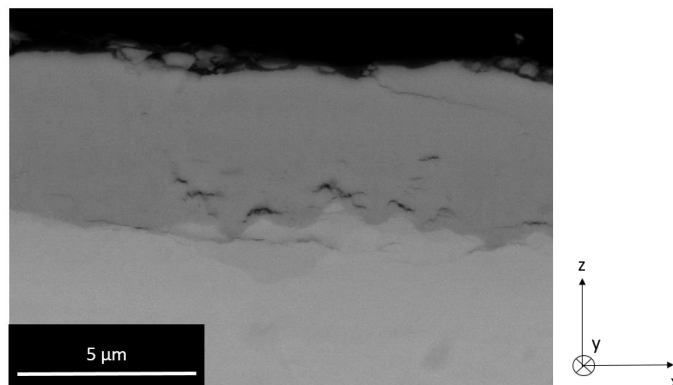


Figure 76 : Coupe transversale après oxydation sous ATG (600°C – 15h – air synthétique ) - état initial de la couche d'oxyde

L'épaisseur de la couche obtenue est en moyenne de 6  $\mu\text{m}$  et présente des fissures latérales au-dessus des retards d'oxydation. La présence de ces fissures était attendue comme exposé précédemment. Néanmoins, on constate que la couche de zircone reste adhérente au métal, et que la fissuration reste peu étendue. Ces paramètres d'oxydation seront conservés par la suite, même si l'épaisseur de la

couche est 1  $\mu\text{m}$  plus importante que la valeur visée. En effet, nous restons dans l'ordre de grandeur souhaité.

**NB : Comme dans le chapitre précédent, nous conserverons les notions d'épaisseurs de 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  des couches de zirconium afin de différencier les deux familles d'échantillons. Néanmoins, les épaisseurs de couche seront mesurées pour chaque échantillon.**

### I.2.3. Récapitulatif des paramètres d'oxydation

Le Tableau 16 suivant résume les paramètres sélectionnés pour l'oxydation sous air synthétique.

Épaisseur de $\text{ZrO}_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps (h)
1	380	120
5	600	15

Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres d'oxydation

## II. Essais de multifissuration avec émission acoustique : application au zirconium et au système $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$

La méthodologie appliquée pour les essais de multifissuration est basée sur le protocole détaillé dans la Section V du Chapitre II : des essais de traction, couplés à de l'émission acoustique, sont réalisés dans l'enceinte d'un MEB. Pour rappel, des essais interrompus à différents chargements sont menés de façon à observer la surface des éprouvettes. De plus, pour chaque configuration étudiée, trois essais ont été réalisés en continu jusqu'à la rupture afin d'enregistrer les signaux d'émission acoustique tout au long de l'essai. L'analyse des signaux d'émission acoustique et des clichés MEB va permettre de caractériser l'évolution de l'endommagement du système  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  au cours de l'essai de traction.

### II.1. Présentation générale des essais

#### II.1.1. Échantillons testés

Les douze échantillons testés à température ambiante sont présentés dans le Tableau 17. Les épaisseurs d'oxydes sont mesurées à partir de coupes transverses observées après essais de traction au MEB.

Référence	Epaisseur d'oxyde de zirconium ( $\mu\text{m}$ )	Nombre d'essai	
		continu	interrompu
Zr_X	non oxydé	3	0
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_X	1,28 $\pm$ 0,5 $\mu\text{m}$	3	1
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_X	6,3 $\pm$ 1,2 $\mu\text{m}$	3	1

Tableau 17 : Récapitulatif des échantillons testés lors des essais de multifissuration du Zr et système Zr/ZrO<sub>2</sub> (X représente le numéro du test)

### II.1.2. Répétabilité des essais

Les différentes courbes de traction (contrainte/déformation) corrigées du glissement (cf. Chapitre II), sont représentées de la Figure 77 à la Figure 79 pour le zirconium non-oxydé, le zirconium avec une couche d'oxyde de 1  $\mu\text{m}$ , et le zirconium avec une couche d'oxyde 5  $\mu\text{m}$ , respectivement. Les caractéristiques en traction des différentes éprouvettes sont données dans le Tableau 18.

L'analyse de ces résultats montre globalement une reproductibilité acceptable des essais. Néanmoins, il apparaît sur la Figure 78 que l'essai N°3 semble fournir une contrainte à rupture anormalement faible. Par ailleurs, le Tableau 18 met en évidence une valeur de limite d'élasticité particulièrement faible pour l'essai N°2 du zirconium nu, même si cela ne se répercute pas spécialement sur la valeur de la contrainte à rupture pour cet essai.

Compte-tenu de ces éléments, nous avons décidé de ne pas considérer les essais Zr\_2 et Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_3 dans nos analyses des courbes de traction.

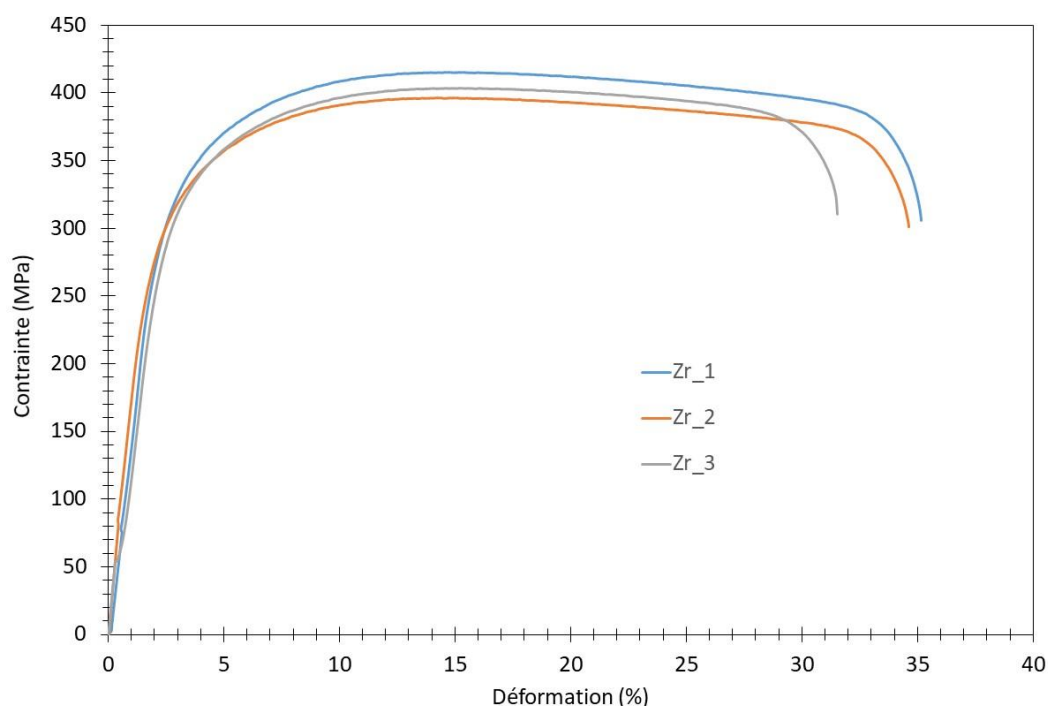


Figure 77 : Résultats des essais de tractions pour le système Zirconium nu



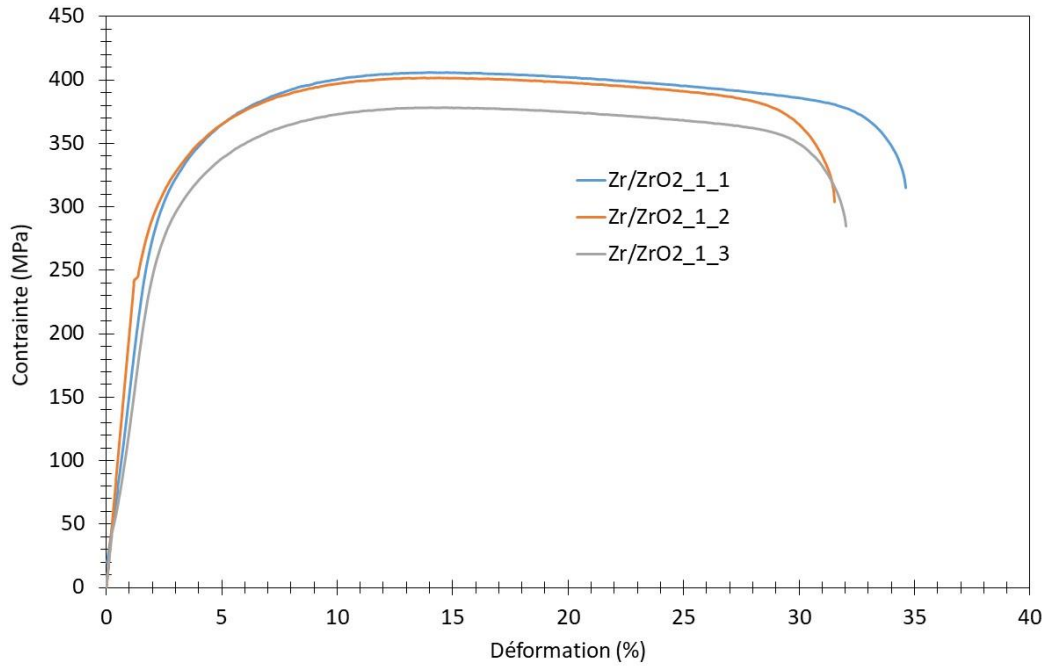


Figure 78 : Résultats des essais de tractions pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde 1 μm

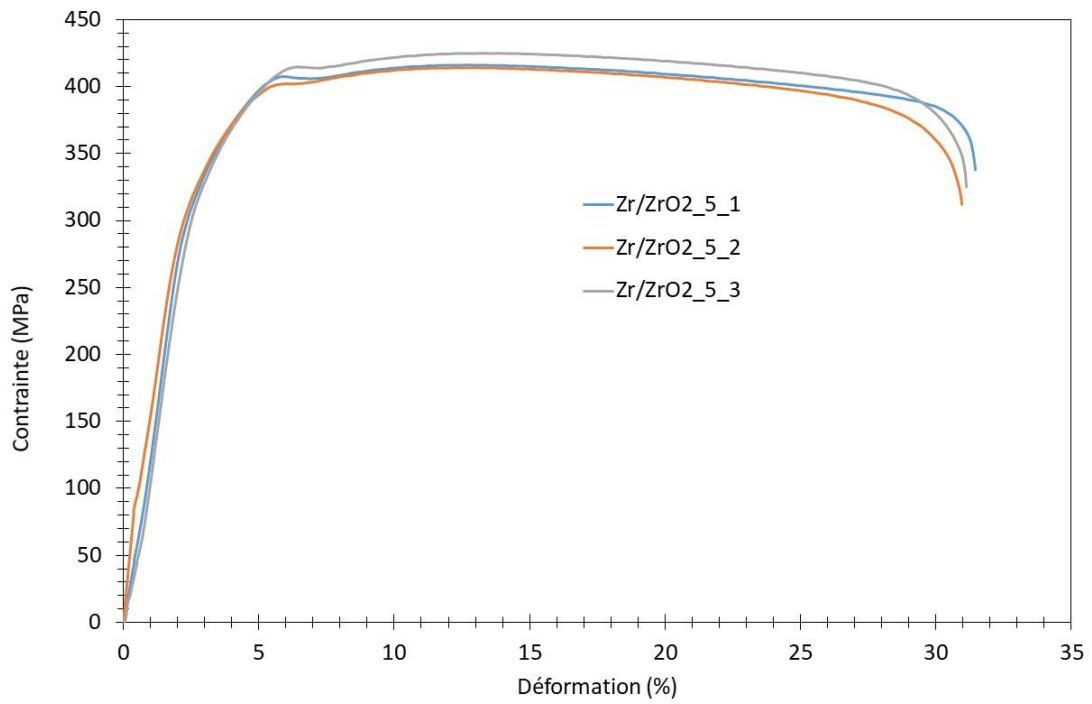


Figure 79 : Résultats des essais de tractions pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde 5 μm

Essais	Limite élasticité (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	Déformation à rupture (%)
Zr_1	245	415	33
Zr_2	211	396	32,9
Zr_3	242	403	29,2
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1	261	406	32
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_2	242	402	29,7
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_3	238	378	29,7
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_1	264	416	29
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_2	272	414	28,6
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_3	270	425	28,8

Tableau 18 : Exploitation des courbes de traction pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>

En terme d'émission acoustique, le nombre de salves localisées pour chaque essai est présenté dans le Tableau 19. Ce tableau montre que l'activité acoustique est assez reproductible d'un essai à l'autre pour une configuration donnée. Ceci permettra, lors de l'analyse des signaux d'EA, de ne considérer qu'un seul des trois essais par configuration.

Essai	Nombre de salves d'EA
Zr_1	176
Zr_2	210
Zr_3	194
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1	226
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_2	240
Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_3	200
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_1	224424
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_2	229894
Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_3	211894

Tableau 19 : Nombres de salves d'émission acoustique localisées pour chaque essai de traction

### II.1.3. Effet de la pré-oxydation sur les courbes de traction

Compte-tenu des éléments discutés dans le paragraphe précédent, les valeurs moyennes des caractéristiques en traction pour chaque système étudié, ont été calculées et sont représentées dans

le Tableau 20. Sachant que seulement deux courbes de traction sont utilisées pour le zirconium nu et pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> d'épaisseur 1 µm dans le calcul des moyennes, les incertitudes sont déterminées à partir des valeurs minimales et maximales de chaque caractéristique (l'incertitude est considérée comme la distance entre la moyenne et les extrema de valeurs).

Référence	Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
Zr	243,5 ± 1,5	409 ± 6	31,1 ± 1,9
Zr/ZrO <sub>2</sub> 1 µm	251,5 ± 9,5	404 ± 2	30,85 ± 1,15
Zr/ZrO <sub>2</sub> 5 µm	268,7 ± 4,7	418,3 ± 6,7	28,8 ± 0,2

Tableau 20 : Caractéristiques en traction de chaque système étudié

Les caractéristiques en traction obtenues pour le zirconium nu peuvent être comparées à des données de la littérature. Barberis [10] fournit des valeurs de limite d'élasticité comprises entre 165 et 300 MPa, des valeurs de contrainte à rupture comprises entre 300 et 410 MPa, et enfin des valeurs de déformation à rupture comprises entre 24 et 35%. Dans les données fournies par Barberis, on note que la quantité d'oxygène dissous dans l'alliage est un paramètre de premier ordre pour expliquer les variations des caractéristiques en traction du zirconium, et qu'un autre paramètre important concerne l'anisotropie cristalline du zirconium. Dans notre cas, nous n'avons pas mesuré les quantités d'oxygène initialement présentes dans le zirconium utilisé. Quant à l'effet de l'anisotropie, nous n'avons pas cherché à l'étudier. Nous pouvons tout de même préciser que les éprouvettes ont été prélevées dans le sens de laminage. Il apparaît que les valeurs que nous avons obtenues se situent dans les fourchettes des données usuellement rencontrées.

Si on compare maintenant les caractéristiques en traction du zirconium, et celles obtenues après la pré-oxydation nous permettant d'avoir une couche de zircone de 1 micron, on ne constate pas d'écart significatif. En revanche, après une oxydation de 15 heures à 600°C, il semble que les valeurs que nous obtenons montrent une légère augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture, avec une légère baisse de la déformation à rupture. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, cette condition d'oxydation a conduit à la création d'une solution solide Zr-O sous la couche d'oxyde sur une profondeur d'environ 10 µm. Comme le précise Barberis, l'oxygène en solution dans le zirconium, conduit à une augmentation de R<sub>e</sub> et de R<sub>m</sub>, accompagnée d'une baisse de A%. Dans notre cas, seul 2 % de l'épaisseur des éprouvettes est affecté par une dissolution d'oxygène alors que Barberis se réfère à une dissolution homogène d'oxygène dans l'ensemble du métal. Néanmoins, les quantités d'oxygène dissous dans notre cas, sous la couche d'oxyde, doivent être très élevées puisqu'elles sont censées atteindre au maximum la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium, soit environ 25 at%, alors que les effets mentionnés par Barberis concernent quelques centaines de

ppm d'oxygène dissous. Il est difficile d'impliquer, avec certitude, un effet de l'oxygène dissous dans notre cas, pour expliquer les quelques différences constatées sur les caractéristiques en traction après la pré-oxydation à 600°C. Nous pensons cependant que cette piste peut être considérée ; elle ne sera pas explorée plus en profondeur dans le cadre de ces travaux, puisque ceci sort du cadre de la thèse et qu'il serait nécessaire de réaliser des analyses fines des teneurs en oxygène au sein des éprouvettes.

## **II.2. Résultats : système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 1 µm**

Dans ce paragraphe, les analyses des clichés MEB et des signaux d'émission acoustique obtenus lors des essais de multifissuration sont présentées.

### **II.2.1. Analyse des clichés MEB**

#### *II.2.1.1. Essai de multifissuration*

La Figure 80 présente les images MEB de la surface de la couche d'oxyde de zirconium d'épaisseur 1 µm sollicitée en traction aux différents stades du processus de fissuration.

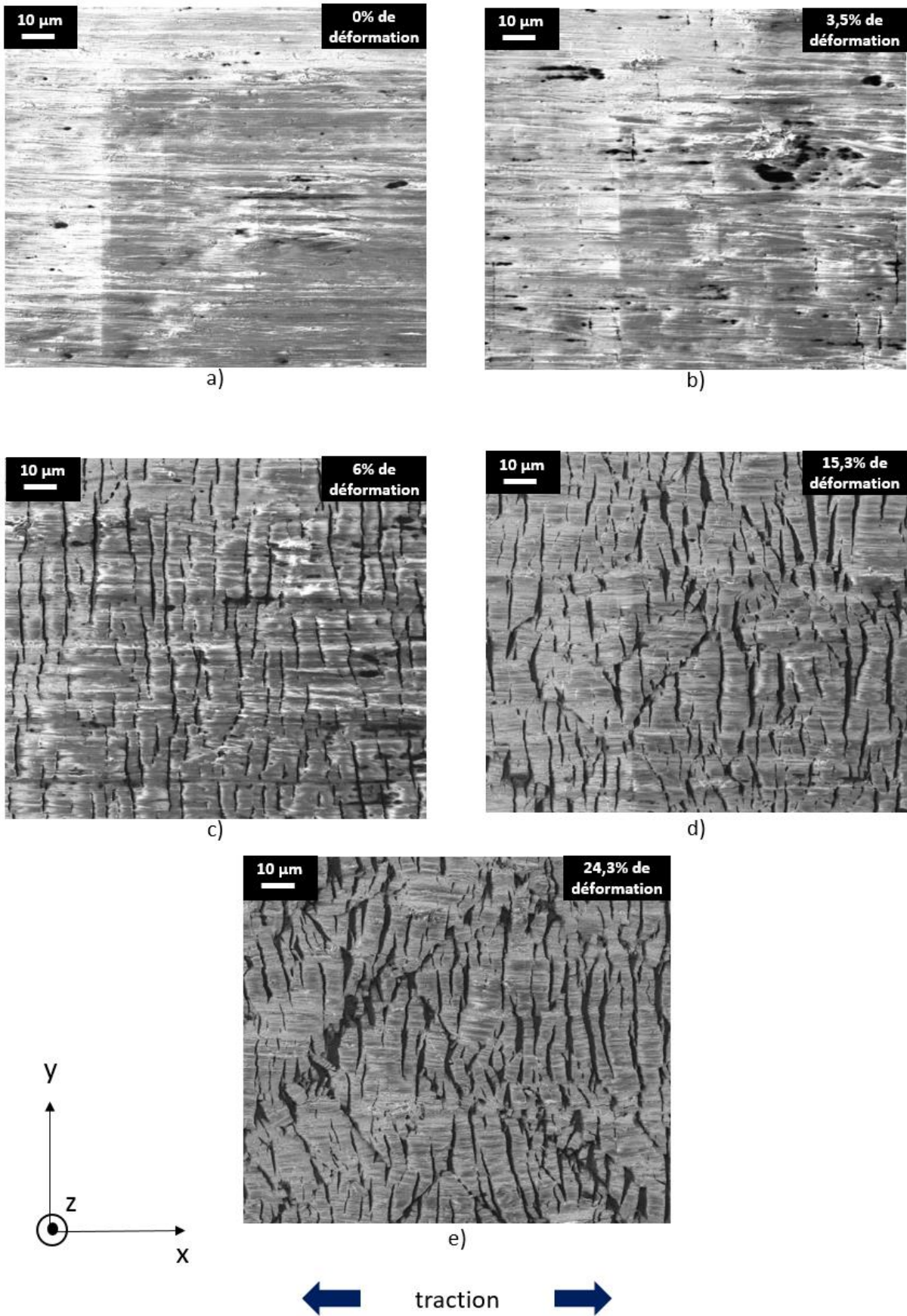


Figure 80 : Fissuration de la couche de zircon pendant l'essai de traction de l'échantillon Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_4 (épaisseur d'oxyde 1 μm) - a) État initial, b) premières fissures, c) saturation, d) multifissuration et e) proche de la rupture

Les observations MEB pendant l'essai de traction ont permis de déterminer que la présence de fissures en surface débute pour une déformation de 3,5% environ. Aucun écaillage n'est observé lors de l'essai de traction. Les fissures observées en surface se propagent dans la direction  $y$ , perpendiculaire à la direction de traction, mais restent courtes (elles ne se propagent pas sur toute la largeur de l'éprouvette de traction). Au-delà de 6% de déformation, les fissures ne semblent plus se propager dans la direction  $y$ , leur longueur ne semblant plus évoluer dans cette direction. En revanche, elles deviennent de plus en plus ouvertes et sinueuses au fur et à mesure que la déformation augmente. Ces phénomènes pourraient être associés à la déformation plastique du métal sous-jacent.

### II.2.1.2. Distance interfissure

La distance interfissure en fonction de la déformation est présentée dans la Figure 81. La distance entre les fissures diminue très rapidement à partir de la déformation d'amorçage (d'une valeur de 3,5%) puis atteint une valeur quasi constante ( $D_{sat}$ ) environ égale  $5,5 \mu\text{m}$  à partir de 6% de déformation. Par ailleurs, il y a une forte dispersion des distances interfissures au début du phénomène d'endommagement. Puis cette dispersion tend à diminuer avec l'augmentation de la déformation. En effet, au début de l'émergence des fissures en surface, peu de fissures sont présentes donc les distances entre les fissures varient très fortement d'une zone à l'autre de l'éprouvette. Au fur et à mesure de l'essai, de nouvelles fissures apparaissent entre les premières formées et les autres fissures se propagent réduisant ainsi la variation des distances et donc la dispersion des mesures.

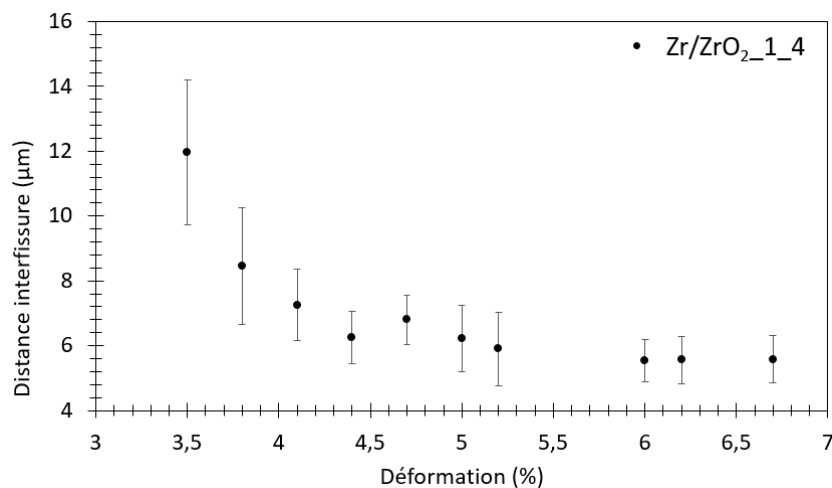


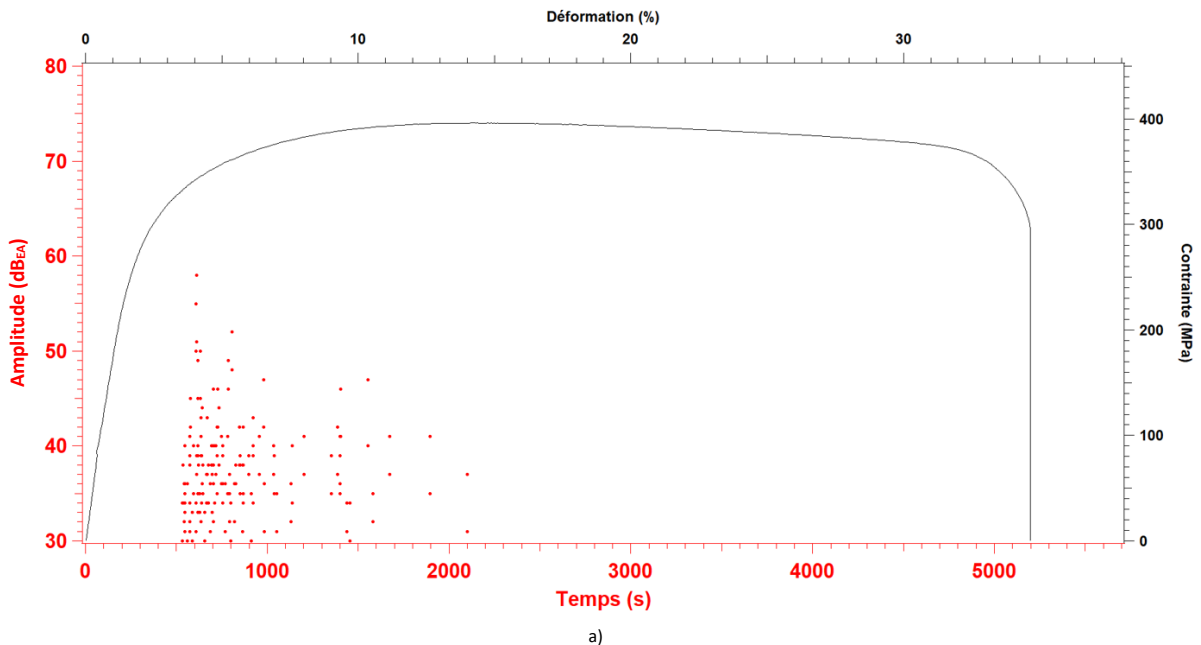
Figure 81 : Distance interfissure en fonction de la déformation pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde  $1 \mu\text{m}$

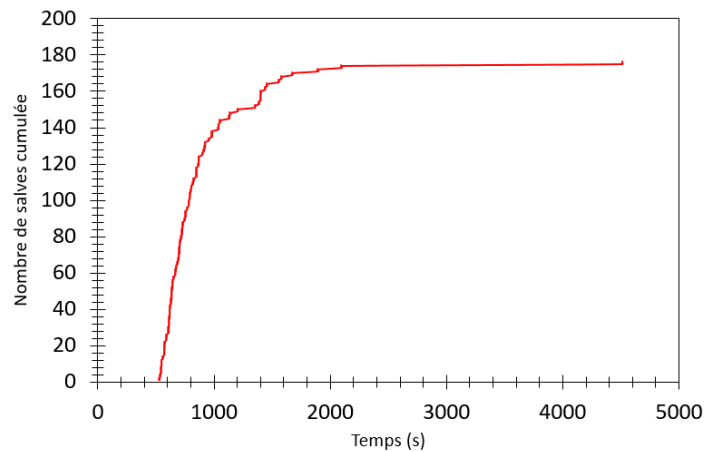
## II.2.2. Emission acoustique *in-situ*

Avant d'analyser les signaux d'émission acoustique, un prétraitement des données est réalisé suivant le protocole présenté dans le Chapitre II. Comme pour le système Ni/NiO, les signaux émis par le zirconium seul sont d'abord analysés pour identifier les signaux pouvant être émis par le substrat lors de la sollicitation du système Zr/ZrO<sub>2</sub> d'épaisseur 1 µm. Puis, les liens entre endommagement de la couche et signaux acoustiques sont investigués.

### II.2.2.1. Zirconium non oxydé

La Figure 82.a présente la superposition de la courbe de traction à l'amplitude des salves localisées au cours de l'essai sur un échantillon de zirconium non oxydé. L'amplitude des signaux d'émission acoustique est globalement faible puisqu'elle reste inférieure à 60 dB. L'activité acoustique est concentrée entre 500 et 2000 secondes sur l'échelle de temps de l'essai. Le début de l'activité concorde bien avec le début de la déformation plastique du matériau. Le nombre total de salves localisées est égal à 176 (Figure 82.b), ce qui correspond à une vitesse d'émission de 7 salves/min (entre 500 et 2000 s). Le zirconium non oxydé présente donc globalement une faible activité acoustique pendant l'essai de traction, et cette activité reste concentrée sur la période d'écroutissage du zirconium. Ces observations semblent cohérentes avec l'idée d'associer l'activité acoustique avec les phénomènes de mouvement des dislocations.





b)

Figure 82 : Émission acoustique de l'échantillon Zr\_1 après un essai de traction - a) amplitude en fonction du temps et b) nombre de salves localisées et cumulées en fonction du temps

D'autre part, il est aussi intéressant de regarder l'évolution de l'intensité des signaux le long de l'essai de traction, c'est-à-dire l'évolution de l'énergie absolue cumulée des salves au cours de l'essai de traction (Figure 83). En effet, cela permettra d'évaluer l'énergie absolue pouvant être corrélée avec la déformation du substrat seul, ce qui permettra de savoir si une activité acoustique liée à la couche d'oxyde sera présente lors de l'étude du système Zr/ZrO<sub>2</sub> – 1 μm. Comme précédemment, l'augmentation de l'énergie absolue cumulée est importante entre 500 et 2000 secondes d'essai soit une déformation comprise entre 1,2% et 10,2%, ce qui correspond à peu près à une période qui s'étend du début de la déformation plastique de l'éprouvette de zirconium jusqu'à atteindre le début de localisation de la déformation. Au maximum, l'énergie absolue cumulée vaut 1,60 x 10<sup>3</sup> aJ.

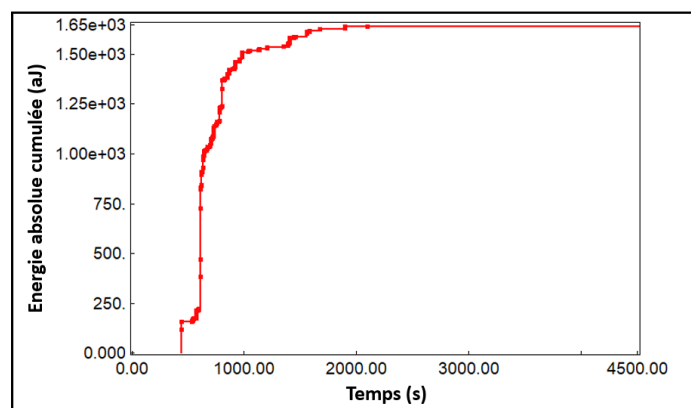
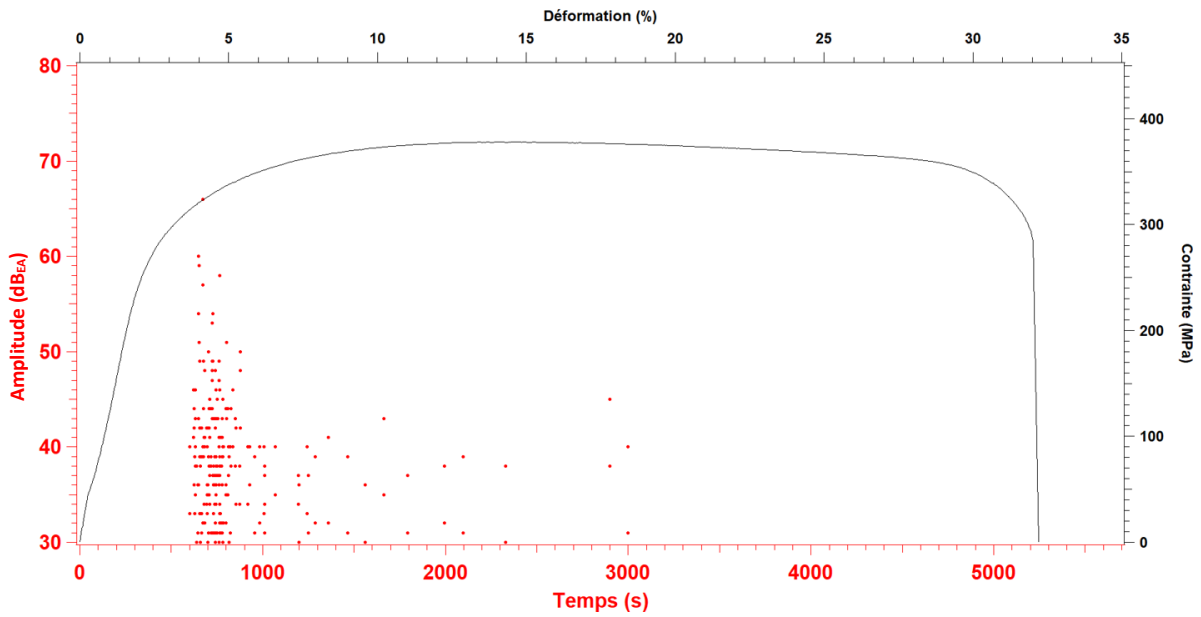


Figure 83 : Énergie absolue cumulée en fonction du temps pour l'échantillon Zr\_1

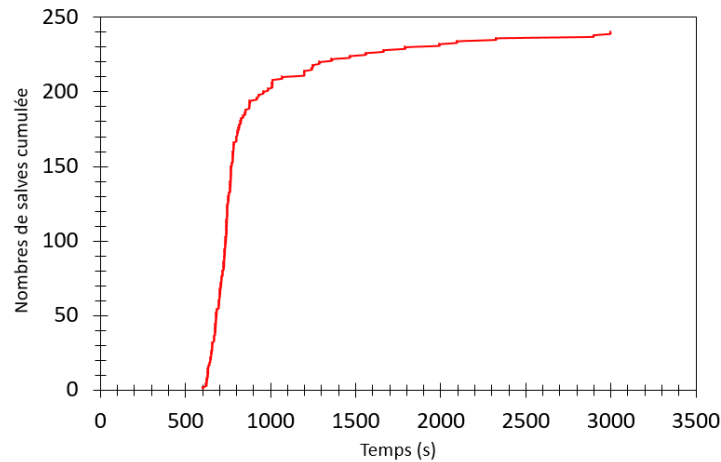
#### II.2.2.2. Zirconium oxydé – épaisseur 1 μm

La Figure 84 présente la superposition de la courbe de traction avec l'amplitude des salves localisées durant l'essai de traction du système Zr/ZrO<sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde 1 μm ainsi que le nombre de salves cumulées en fonction du temps.





a)



b)

Figure 84 : Émission acoustique de l'échantillon Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1 après un essai de traction - a) amplitude en fonction du temps et b) nombre de salves cumulées en fonction du temps

Le nombre total de salves enregistré est de 240 et leurs amplitudes sont inférieures à 70 dB. La vitesse moyenne d'émission est de 10 salves/min. Le comportement de l'activité en EA est très proche de celui du zirconium nu en termes de nombre de salves, d'amplitude et de localisation des signaux dans le temps (les signaux sont majoritairement enregistrés entre 600 et 2000 secondes).

L'intensité des signaux est représentée à la Figure 85. Comme pour le zirconium non oxydé, l'intensité des signaux se concentre au tout début de l'essai. Une montée importante en énergie absolue cumulée est constatée au début de l'essai de traction (encadrée en violet). Cette montée se situe entre 600 secondes et 1100 secondes, soit une déformation de 1,2% et 3,8% respectivement.

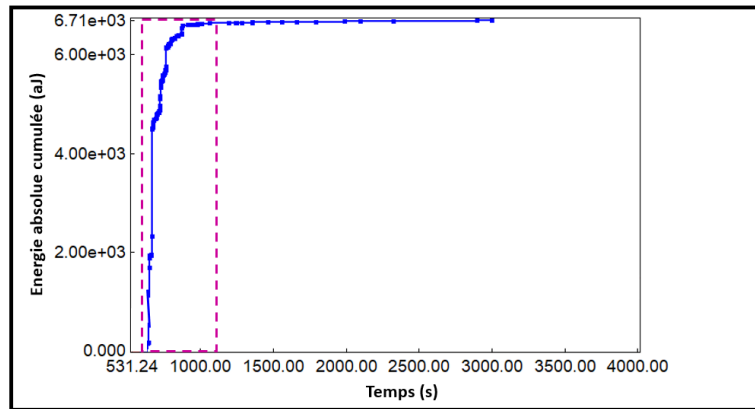


Figure 85 : Energie absolue cumulée en fonction du temps pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1

D'après les observations MEB, aucune fissuration de la couche d'oxyde n'est observée en surface de l'éprouvette à ces faibles niveaux de déformation. En effet, les premières fissures n'apparaissent en surface qu'à partir d'une déformation de 3,5%. Cependant, en comparant les énergies maximales cumulées pour le zirconium et pour le zirconium avec 1  $\mu\text{m}$  de couche de zircone (Figure 83 et Figure 85), cette énergie cumulée est environ 5 fois plus importante en présence de la couche de zircone, signe de processus émissifs sur le plan acoustique.

Afin de chercher à identifier les signaux caractéristiques associés à la présence de la couche d'oxyde, une corrélation entre certains paramètres d'émission acoustique (les mêmes que pour le nickel) est effectuée (Figure 86). Cette corrélation permet de mettre en évidence la différence de caractéristiques acoustiques de certains signaux. En effet, ces signaux, représentés en vert sur la Figure 86, ont une énergie absolue supérieure à 200 aJ, un nombre de coups supérieur à 60, une durée supérieure à 300  $\mu\text{s}$  et une amplitude supérieure à 50 dB. Ces signaux sont regroupés pour former une classe, nommée « classe 2 » et représentée en couleur verte sur la Figure 86.

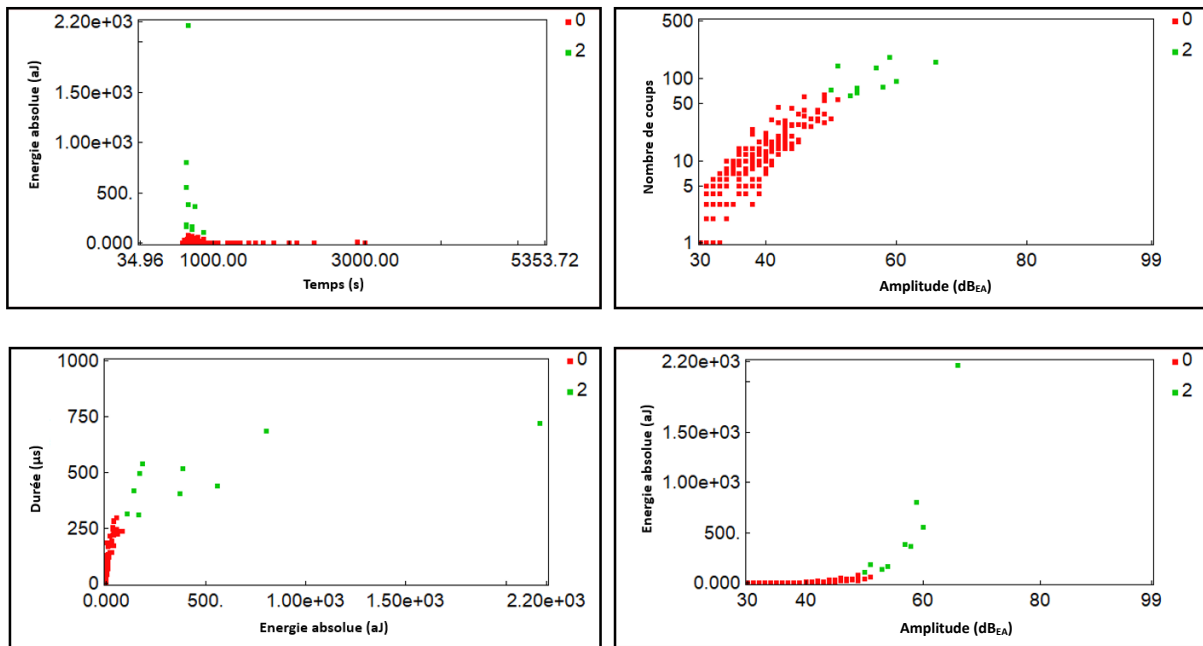


Figure 86 : Corrélation entre les paramètres a) énergie absolue - temps, b) nombre de coups - amplitude, c) durée - énergie absolue et d) énergie absolue - amplitude pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1

Il est supposé que les signaux de la classe 2 sont associés à la présence de la couche de zircon. La classe 0 quant à elle correspondrait aux signaux propres au substrat. Afin de vérifier ces hypothèses, les formes d'ondes des deux classes sont observées (Figure 87).

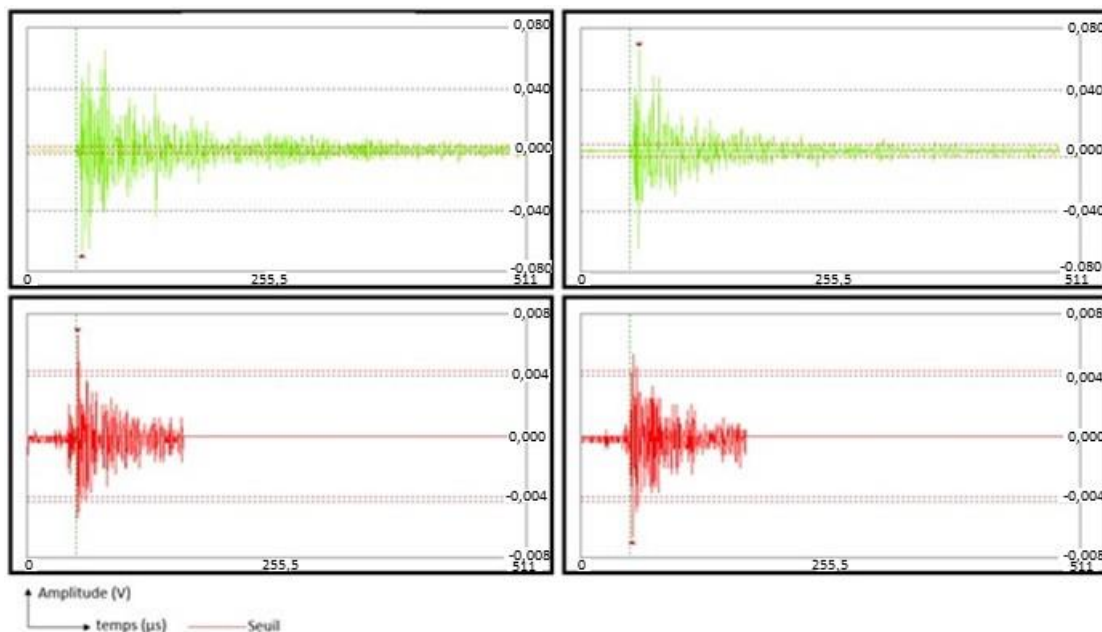


Figure 87 : Formes d'ondes pour les classes 2 (signaux de couleur verte) et 0 (signaux de couleur rouge)

En termes de durée, les formes d'ondes sont clairement différentes. En effet, concernant la classe 2, la durée des signaux est beaucoup plus élevée que celle des signaux de la classe 0. L'observation des formes d'onde permet de confirmer qu'il y a deux processus distincts qui conduisent à l'émission de

salves EA. Concernant la classe 0, les formes d'ondes sont comparées aux formes d'ondes du métal seul (Figure 88).

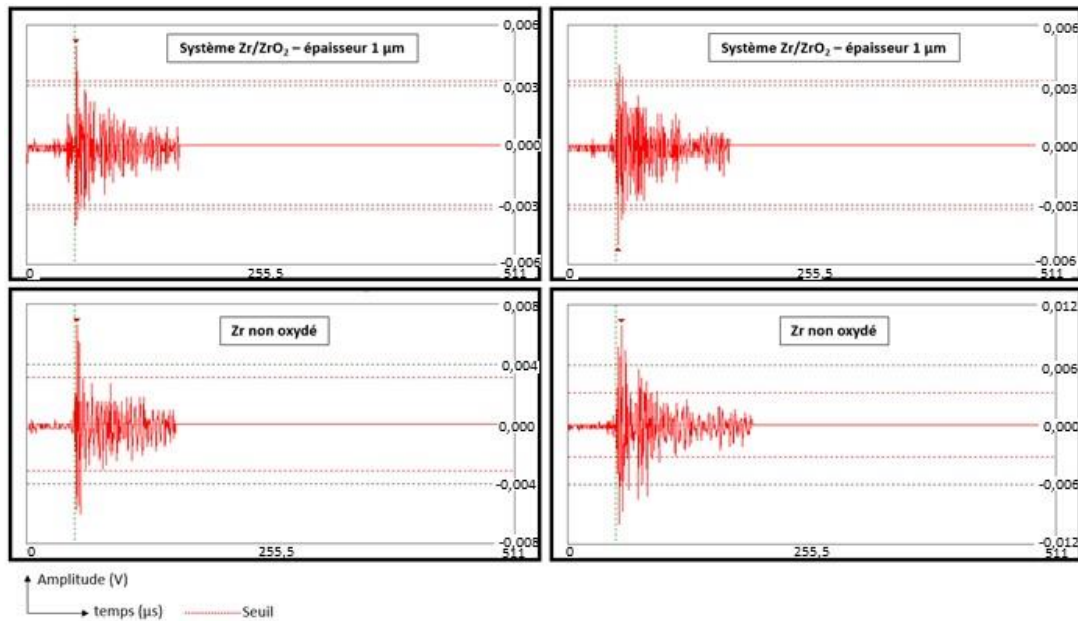


Figure 88 : Formes d'ondes pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1 et le zirconium non oxydé

Cette comparaison montre que les formes d'ondes de la classe 0 sont identiques aux formes d'ondes enregistrées sur le zirconium nu. Ainsi, il est raisonnable de dire que la classe 0 contient des salves d'émission acoustique qui sont générées par la déformation plastique du zirconium.

Pour vérifier que les signaux de la classe 2 sont bien liés à la présence de la couche d'oxyde, nous avons retracé les courbes présentant l'énergie cumulée en fonction du temps, en séparant la contribution de la classe 0 et de la classe 2 pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> 1 μm, et en faisant également apparaître la courbe obtenue pour le zirconium nu (Figure 89).

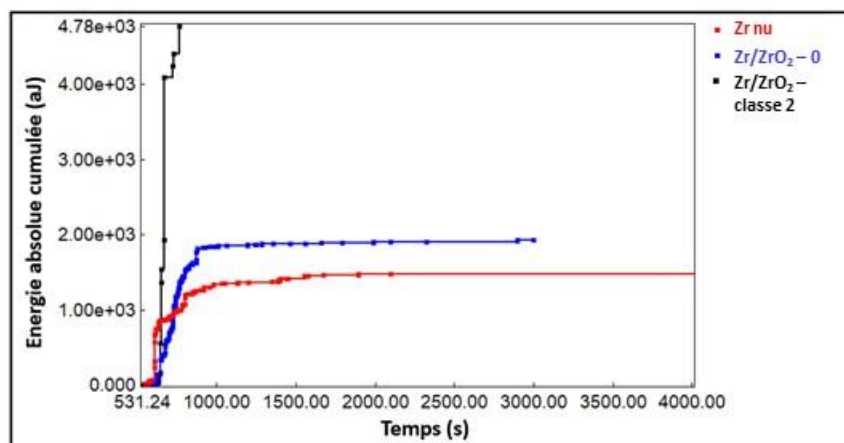


Figure 89 : Energie absolue cumulée pour le zirconium non oxydé, le système Zr/ZrO<sub>2</sub>\_1\_1 en différenciant les courbes associées aux classes 0 et 2

La classe 2 du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm possède une énergie absolue cumulée bien plus importante que celle relevée pour le reste des signaux sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm (classe 0 représentée en bleu). Par ailleurs, l'énergie absolue cumulée de la classe 0 du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm est du même ordre de grandeur que celle relevée pour le zirconium seul (courbe représentée en rouge). Sur la base de ces analyses, il semblerait donc que la classe créée avec les signaux les plus énergétiques (classe 2) corresponde à la déformation ou à l'endommagement de la couche de zircone tandis que le reste des signaux (classe 0) pourrait correspondre à la déformation du métal du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm. Cette constatation est cohérente avec les analyses précédentes et permettrait d'en déduire que les signaux de la classe 2 sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> seraient bien des signaux liés intrinsèquement à la couche de zircone et à son endommagement. Toutefois, les signaux les plus énergétiques sélectionnés ne prennent place qu'en tout début d'essai (à partir de 600 secondes), à partir d'une déformation de 1,2%, et n'apparaissent plus au-delà de 3% de déformation. Or, d'après les observations *in situ* MEB réalisées (II.2.1), on rappelle que l'apparition de fissures en surface de la couche d'oxyde ne commence qu'à partir d'une déformation égale à 3,5%.

De ces premières analyses, on peut émettre quelques conclusions partielles :

- La présence de la couche de zircone est responsable de l'apparition d'une classe de signaux EA spécifiques, principalement caractérisée par une durée de salves importante, une forte énergie et un nombre de coups importants.
- Cette classe de signaux spécifiques à la couche de zircone apparaît avant que des fissures n'apparaissent en surface de l'éprouvette. Ceci tendrait à montrer que l'endommagement de la couche de zircone démarre au sein de la couche, et que l'émergence de fissures en surface ne fait pas apparaître de signaux EA spécifiques.

Afin de vérifier cela, il semble important de réaliser des observations des éprouvettes en coupes transverses.

### II.2.3. Analyse des coupes transversales

Un exemple d'observation au MEB d'une coupe transverse du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm après essai de traction jusqu'à rupture est présentée à la Figure 90. On remarque la présence de nombreuses fissures latérales tout le long de l'épaisseur de l'oxyde. En effet, l'état initial de la couche d'oxyde ne comportait que très peu de fissures latérales puisque l'oxydation des éprouvettes a été stoppée avant la transition cinétique (cf. I.2.1). La Figure 90 montre également que les fissures verticales ne pénètrent pas le métal et que l'interface métal/oxyde ne subit pas d'endommagement particulier, traduisant ainsi la forte

adhérence de la couche de zircono au substrat métallique. En outre, certaines fissures verticales sont ouvertes (encadrées en bleu) et d'autres non (encadrées en orange).

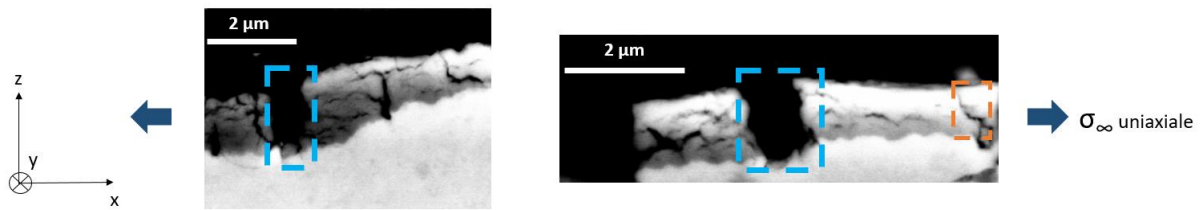


Figure 90 : Observation au microscope électronique à balayage des coupes transversales d'une couche d'oxyde après essai de traction jusqu'à la rupture.

L'écart remarqué entre les observations MEB depuis la surface des éprouvettes et le début de l'activité acoustique peut-être dû à l'apparition des fissures latérales au cœur de l'oxyde avant la mise en place des fissures verticales. En effet, l'apparition de fissures latérales au cœur de l'oxyde n'est pas visible lors de l'observation de la surface de l'oxyde pendant l'essai de traction *in situ* MEB, mais peut conduire à l'émission d'ondes élastiques transitoires qui seront captées grâce à la technique d'EA. Afin de vérifier si les fissures latérales s'amorcent en premier, un nouvel essai de traction est effectué sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> et est arrêté à 2% de déformation, soit un peu après le début de l'émission acoustique qui a lieu à 1,2% de déformation. L'observation au MEB d'une coupe transversale de cette configuration est présentée sur la Figure 91.

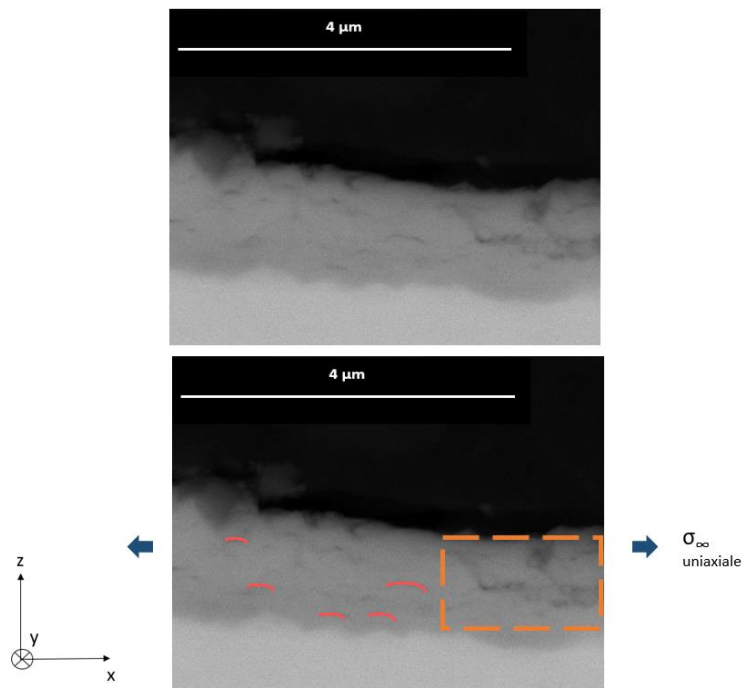


Figure 91 : Observation au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde de zircono (épaisseur 1 µm) après une déformation de 2%

À cette déformation, de nombreuses fissures latérales sont amorcées (représentées en rouge sur la Figure 91) tandis que d'autres ont déjà commencé à coalescer (encadrées en orange). L'amorçage et le début de propagation de ces fissures latérales pourraient donc correspondre aux signaux EA de la classe 2 et marquent les premiers stades de l'endommagement de la couche de zircone. Les fissures verticales ne seraient quant à elles que le fruit d'une déviation des fissures latérales une fois que celles-ci ont coalescé. Ce scénario d'endommagement de la couche d'oxyde est schématisé dans la Figure 92.

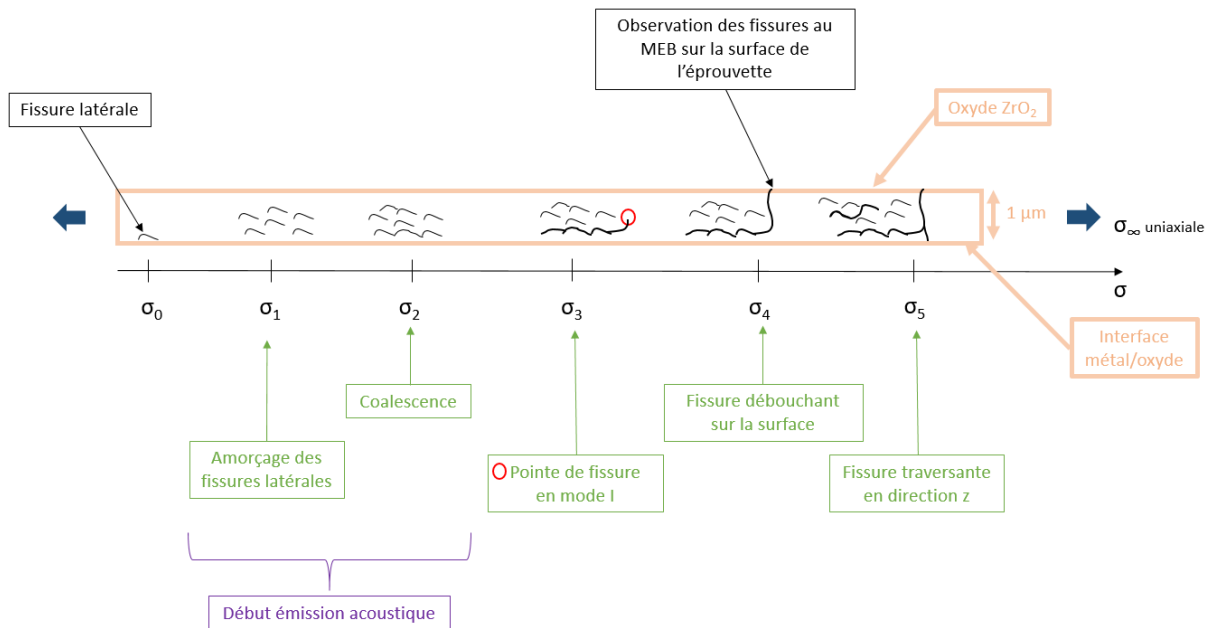


Figure 92 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde 1 µm

À l'état initial ( $\sigma_0 = 0$ ), il y a très peu de fissures latérales présentes (cf. I.2.1) puisque l'oxydation du zirconium a été arrêtée dans le régime pré-transitoire. Lors de l'essai de traction, le niveau de contrainte dans l'oxyde atteint une valeur critique permettant l'amorçage et la formation de fissures latérales ( $\sigma_1$ ). Ces fissures latérales sous soumises à des contraintes locales multiaxiales et vont ensuite coalescer ( $\sigma_2$ ). Ces deux premiers stades du scénario d'endommagement semblent correspondre à l'émission de salves EA de forte énergie, de forte durée et possédant un nombre de coups élevés (classe 2). Suivant l'orientation dans l'espace de ces fissures, la pointe d'une des fissures peut se retrouver en mode I (la fissure est perpendiculaire à l'effort de traction) et donc déboucher à la surface de l'oxyde sous l'effet de l'augmentation de la contrainte appliquée ( $\sigma_3$  et  $\sigma_4$ ). Les fissures sont ainsi visibles lors de l'observation MEB *in-situ* (à environ 3,5% de déformation). Enfin, la fissure va s'ouvrir et traverser la couche d'oxyde (direction z) jusqu'à l'interface métal/oxyde et s'arrêter à cette interface ( $\sigma_5$ ). De plus, la propagation des fissures en mode I apparaît non-émissive en terme d'émission acoustique, que la fissure se propage vers la surface de l'oxyde ( $\sigma_4$ ) ou vers l'interface métal-oxyde ( $\sigma_5$ ).

### **II.3. Résultats : système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 $\mu\text{m}$**

#### **II.3.1. Analyse des clichés MEB**

##### *II.3.1.1. Multifissuration*

La Figure 93 montre les images en surface de la couche d'oxyde de zirconium d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  sollicitée en traction aux différents stades du processus de fissuration.



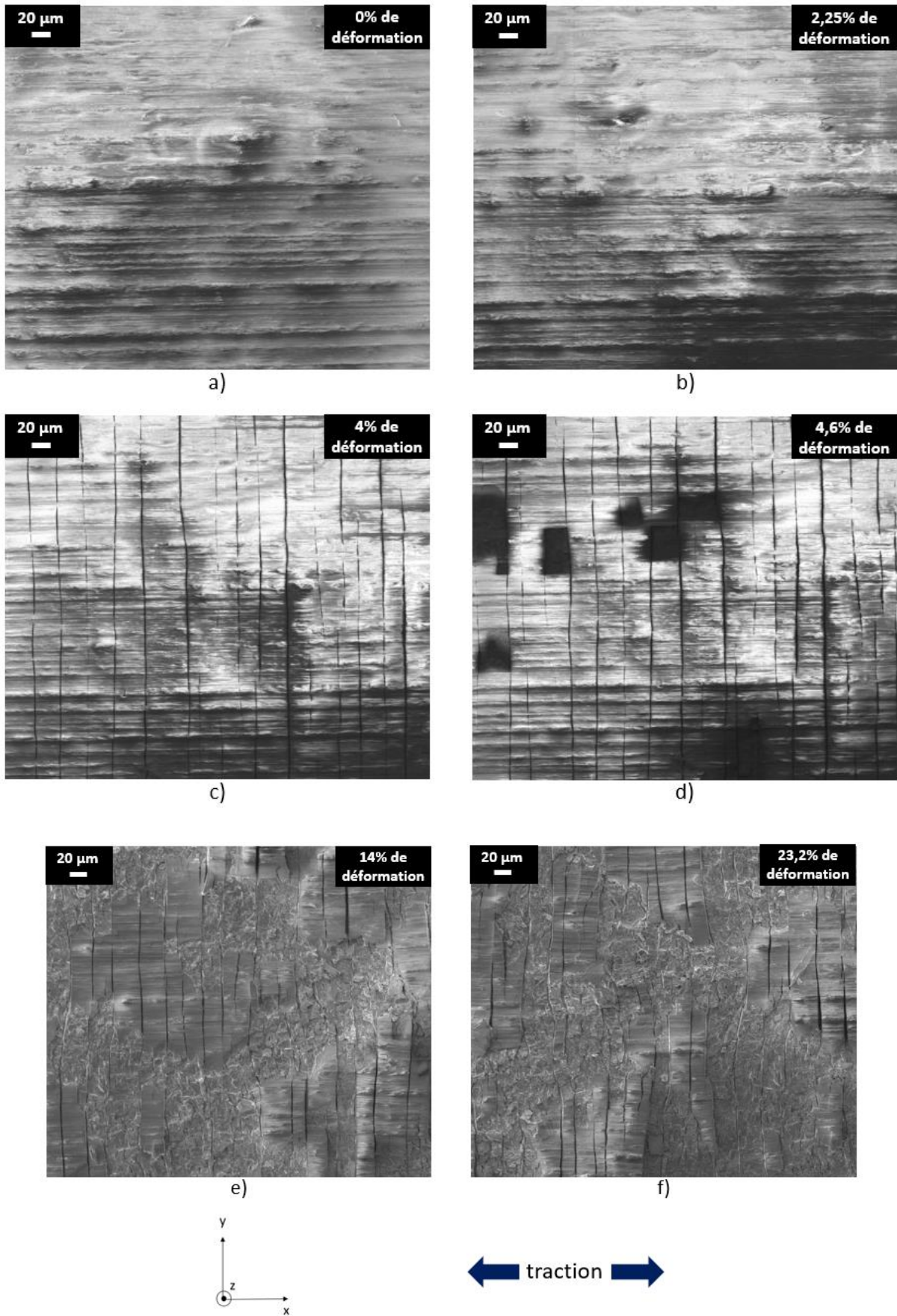


Figure 93 : Fissuration de la couche de zirconium d'épaisseur 5 μm pendant l'essai de traction (échantillon Zr/ZrO<sub>2</sub>\_5\_4) - a) état initial, b) premières fissures, c) saturation, d) décollement de la couche, e) multifissuration et f) proche de la rupture

Les premières fissures apparaissent en surface pour une déformation de 2,25%. À la différence des essais pour une épaisseur de couche d'oxyde 1  $\mu\text{m}$ , des écaillages de la couche d'oxyde se produisent à partir d'une déformation de 4,6%. Une autre différence notable est que les fissures sont longues puisqu'elles traversent la totalité de la largeur des éprouvettes de traction ; elles sont également continues et rectilignes. Ce type de morphologie est cohérent avec les résultats expérimentaux observés dans la littérature lors d'essais de multifissuration de couches d'oxyde ou de revêtements (voir Chapitre I – section I). En particulier, l'émergence des fissures en surface de la couche d'oxyde s'effectue indifféremment de la plasticité du métal.

### II.3.1.2. Distance interfissure

La Figure 94 représente la distance interfissure en fonction de la déformation. La saturation a lieu pour une déformation  $\epsilon_{\text{sat}}$  de 4 % et la distance entre les fissures à cette déformation  $D_{\text{sat}}$  est de 30  $\mu\text{m}$ . Comme observé précédemment, la dispersion des valeurs est importante en début de fissuration puis diminue avec l'augmentation de la déformation. Une comparaison de l'évolution des déformations à l'amorçage, à saturation et de la distance interfissure suivant l'épaisseur de l'oxyde sera présentée dans le chapitre suivant.

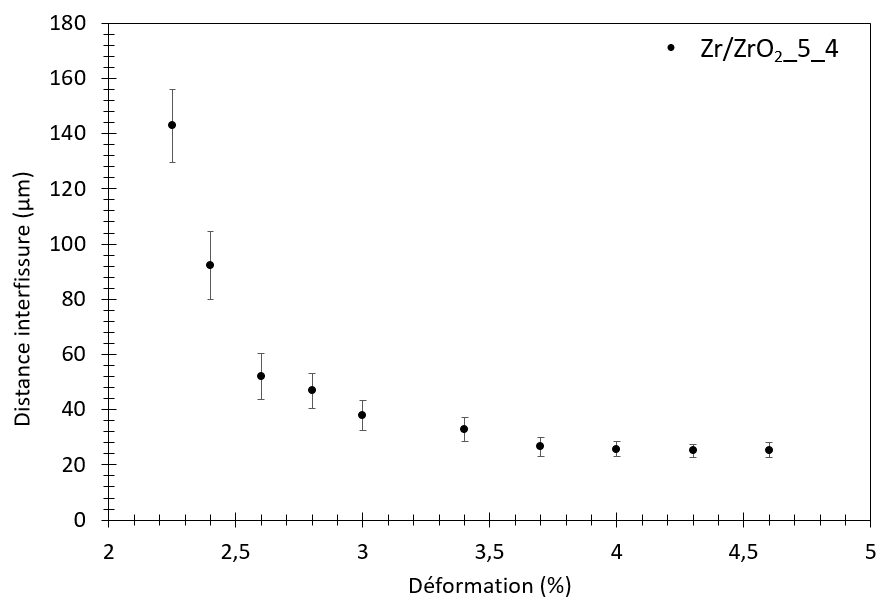


Figure 94 : Distance interfissure en fonction de la déformation pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – 5  $\mu\text{m}$

## II.3.2. Emission acoustique *in-situ*

### II.3.2.1. Activité EA

La Figure 95 présente la superposition de la courbe de traction et de l'amplitude des salves d'émission acoustique en fonction du temps de l'essai de traction, ainsi que l'activité acoustique (nombre de salves cumulées) tout au long de l'essai de traction.

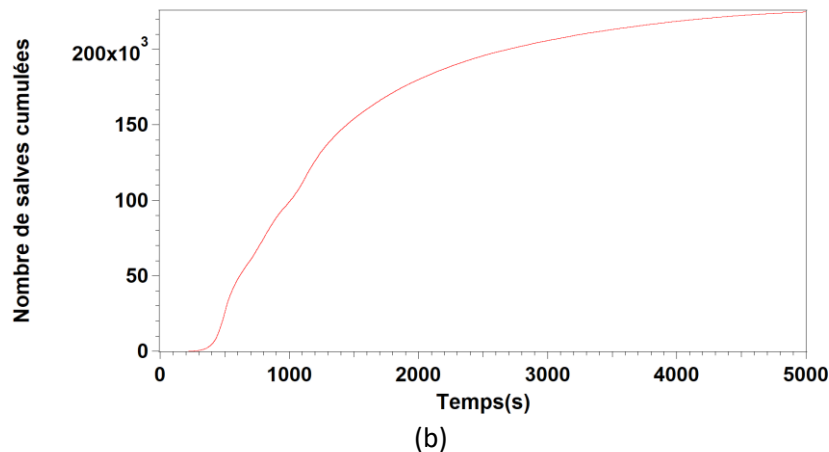
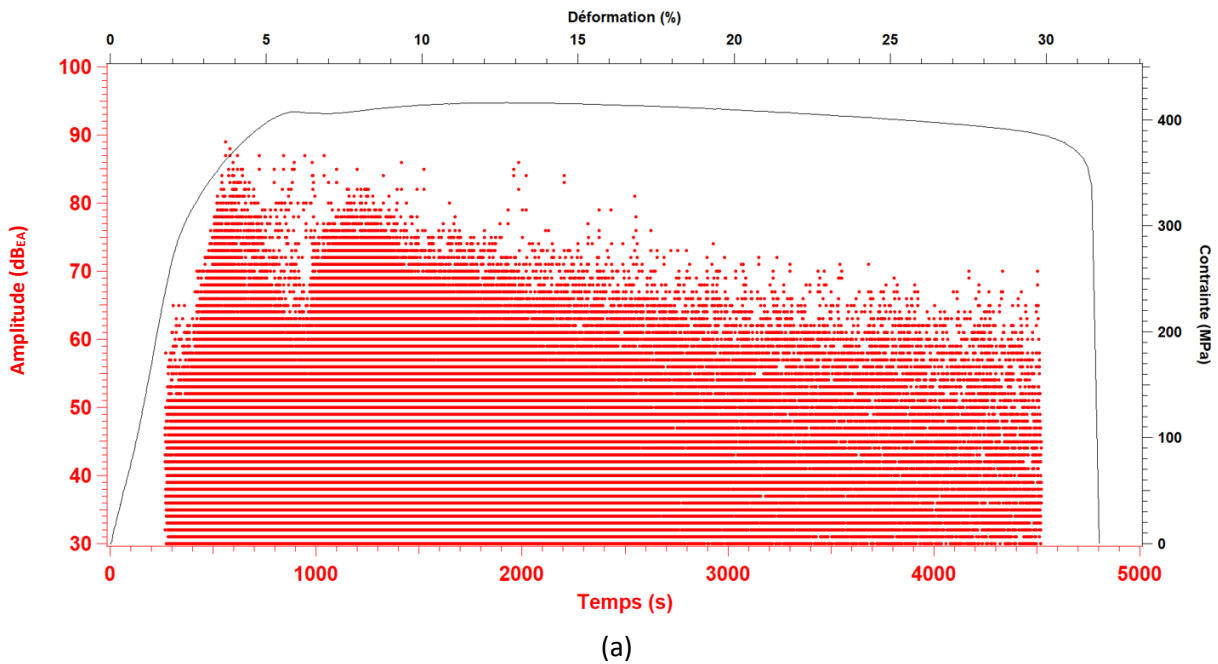


Figure 95 : (a) Superposition de la courbe de traction et de l'amplitude en fonction du temps et (b) nombre de salves cumulées pour un essai de traction sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 5 μm

L'amplitude maximale des salves est supérieure aux cas testés précédemment puisqu'elle peut atteindre 90 dB. L'activité EA est également très importante puisque la vitesse d'émission moyenne est de 2810 salves/min et le nombre total de salves est de 204 832 à l'issue de l'essai de traction. Le Tableau 21 résume les résultats obtenus pour les trois configurations étudiées (Zr non oxydé, Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 μm et Zr/ZrO<sub>2</sub> - 5 μm).

	Amplitude maximum (dB)	Nombre total de signaux EA localisés	Vitesse d'émission (salve/min)	Localisation des signaux d'EA
Zr non oxydé	60	176	7	Entre 500 et 2000 s
Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 1 µm	70	240	10	Entre 600 et 2000 s
Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm	90	204832	2810	Tout le long de l'essai de traction

Tableau 21 : Récapitulatifs des résultats pour les trois systèmes étudiés

Le comportement en émission acoustique du système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 5 µm est donc très différent du comportement enregistré pour le zirconium nu et pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1 µm. Le nombre de salves enregistré est 200 fois plus important que pour les deux autres configurations et l'amplitude maximale des salves est plus élevée de 20 dB. Une autre différence concerne la localisation temporelle des signaux. Pour les deux configurations précédentes, les salves étaient présentes seulement en début d'essai. Pour la configuration Zr/ZrO<sub>2</sub> - 5 µm, un important nombre de salves est émis tout le long de l'essai de traction, jusqu'à rupture de l'éprouvette. Cette différence peut s'expliquer par l'écaillage de la couche d'oxyde qui a lieu jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Afin d'avoir plus d'éléments pour caractériser les salves EA, une analyse de coupes transversales et une observation en surface après rupture de l'éprouvette sont réalisées.

### II.3.2.2. Observations des coupes transversales

La Figure 96 représente la coupe transversale du système Zr/ZrO<sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde de 5 µm après rupture de l'éprouvette de traction. L'interface métal/oxyde est très endommagée. Plusieurs types de fissures sont présents :

- de larges fissures verticales qui sont ouvertes, émoussées et traversantes dans l'oxyde et qui pénètrent dans le métal ; ces fissures sont celles qui sont observées en surface de la couche d'oxyde
- d'autres fissures verticales existent mais elles ne sont pas ouvertes. Il semble que ce type de fissure verticale puisse être divisée en deux populations suivant leur origine. Une proposition de cette répartition est présentée sur la Figure 96 avec des représentations en bleu et en violet. Les fissures verticales de la population bleue sont amorçées depuis la surface, probablement à partir des ondulations de l'interface oxyde/air, puis elles se dirigent vers l'interface métal/oxyde. La population violette, quant à elle, semble s'amorcer à partir de fissures

latérales (coalescées ou non) et ensuite se propager vers l'interface oxyde/air sans nécessairement déboucher à la surface externe de la couche d'oxyde.

- des fissures latérales sont également présentes, en plus grand nombre qu'à l'état initial (cf I.2.2) et qui peuvent être isolées ou coalescées.

-

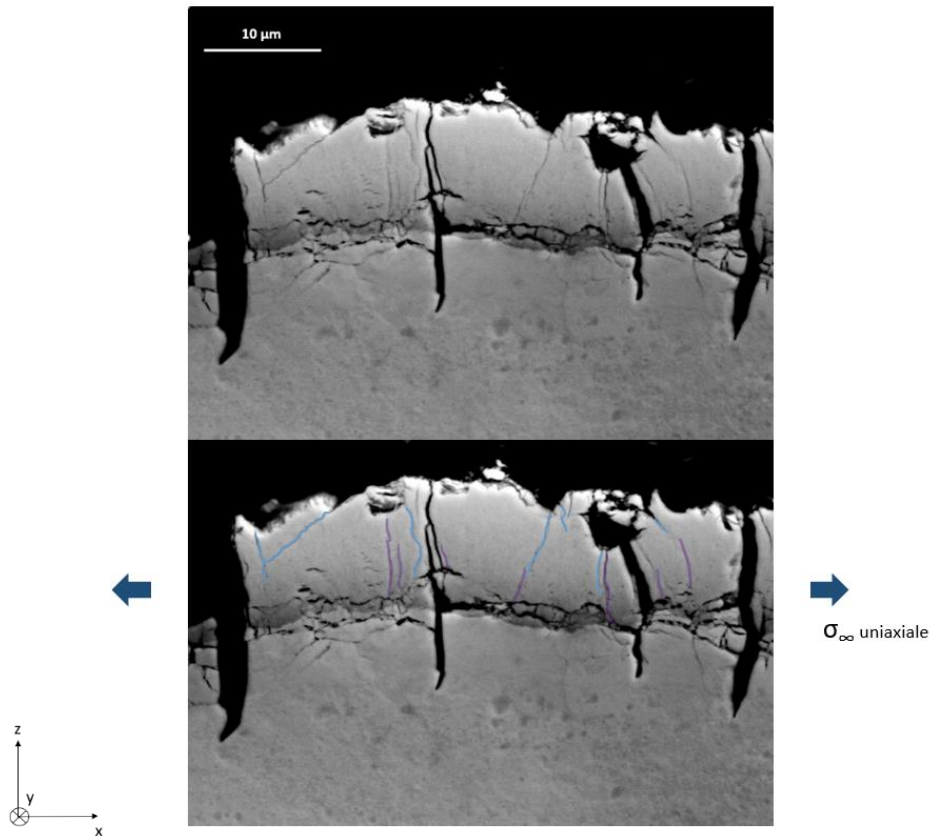


Figure 96 : Observation au MEB d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde de zircon (épaisseur 5 µm) après rupture d'une éprouvette de traction

Il semble donc que quelques similitudes existent entre les modes d'endommagement de la couche d'oxyde de 1 µm et celle de 5 µm : dans les deux cas, les fissures latérales ont tendance à coalescer puis à dévier pour émerger en surface de la couche d'oxyde (fissures violettes sur la Figure 96). En revanche, d'autres modes d'endommagement identifiés dans l'oxyde de 5 µm d'épaisseur, n'apparaissent pas *a priori* pour une épaisseur de 1 µm.

Afin de chercher à établir le scénario d'endommagement de la couche de 5 µm, nous nous intéressons aux signaux d'émission acoustique.

### II.3.2.3. Analyse des signaux EA

Les signaux EA sont analysés en reprenant la même méthodologie que précédemment : tout d’abord, l’intensité des salves est analysée en traçant l’énergie absolue cumulée en fonction du temps (Figure 97). La courbe obtenue peut être divisée en deux parties : une première montée comprise entre 450 et 800 secondes (encadrée en vert) et une deuxième montée comprise entre 1000 et 1800 secondes (encadrée en bleu).

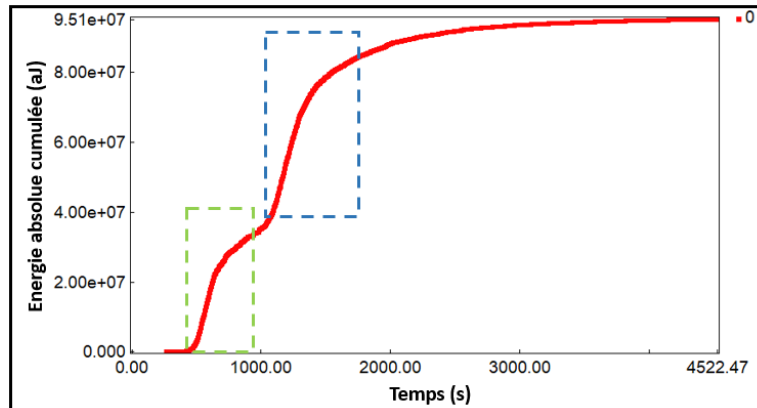


Figure 97 : Energie absolue cumulée en fonction du temps

La première montée se situe entre 1,9% et 4% de déformation. D’après les observations *in situ* MEB précédentes, les premières fissures apparaissent à la surface de l’oxyde à 2,25% de déformation tandis que la saturation en nombre de fissures a lieu aux alentours de 4% de déformation. La première montée en énergie absolue cumulée pourrait ainsi correspondre à la fissuration transversale de la couche d’oxyde observée en surface (fissuration périodique).

La seconde montée a lieu entre 5,3% et 9,4% de déformation. D’après les observations *in situ* MEB, la couche d’oxyde commence à s’écailler à partir de 4,6% de déformation. Ainsi, il est possible que l’écaillage de la couche d’oxyde soit responsable de cette seconde augmentation de l’énergie cumulée.

Pour tenter d’établir une classification des signaux, quatre couples de paramètres sont observés : l’énergie absolue en fonction du temps d’essai, l’énergie absolue en fonction de l’amplitude, le nombre coups en fonction de l’amplitude et enfin la durée en fonction de l’énergie absolue (Figure 98).

On peut déjà chercher à identifier la signature acoustique associée à la formation et à la coalescence des fissures parallèles à l’interface métal/oxyde. Nous avons vu, à partir des essais sur l’éprouvette Zr/ZrO<sub>2</sub> – 1 μm, que ces signaux avaient comme caractéristiques une énergie absolue supérieure à 200 aJ, un nombre de coups supérieur à 60, une durée supérieure à 300 μs et une amplitude supérieure à 50 dB. Sur la Figure 98, on remarque que ce type de caractéristiques ne se démarque pas



spécifiquement par rapport à l'ensemble des signaux enregistrés. Il est donc difficile d'identifier cette population. Néanmoins, la Figure 98a fait apparaître quelques signaux qui se démarquent avec une amplitude de 50-60 dB en tout début d'essai, avant la première montée d'énergie absolue cumulée. Il est probable que ces signaux correspondent à la coalescence et la propagation des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde, étant donné que ce type d'endommagement est préexistant dans la couche d'oxyde et donc que leur évolution peut tout-à-fait démarrer dès le début de l'essai de traction. On rappelle également que ce type d'endommagement conduit ensuite à la formation de fissures verticales capables de déboucher en surface, sans pour autant que ceci soit émissif en EA. Il ne sera donc pas possible de situer dans le temps, l'apparition et la propagation des fissures marquées en violet sur la Figure 96. On peut cependant imaginer que ces fissures arrivent rapidement après la coalescence des fissures parallèles à l'interface métal / oxyde, donc en début d'essai de traction. Après ces tous premiers signaux, il apparaît des salves qui ont des caractéristiques qui diffèrent de l'ensemble de la population de signaux, avec une énergie absolue élevée, supérieure à  $1 \times 10^5$  aJ, un nombre de coups également élevé, compris entre 400 et 500, et une amplitude importante, supérieure à 80 dB. En revanche, ces signaux ne présentent pas de caractéristique distincte au niveau de leur durée puisqu'ils restent dans la moyenne des signaux avec une durée comprise entre 1200 et 2700  $\mu$ s. Ces signaux sont néanmoins sélectionnés pour construire la classe 3 (en vert sur la Figure 98).

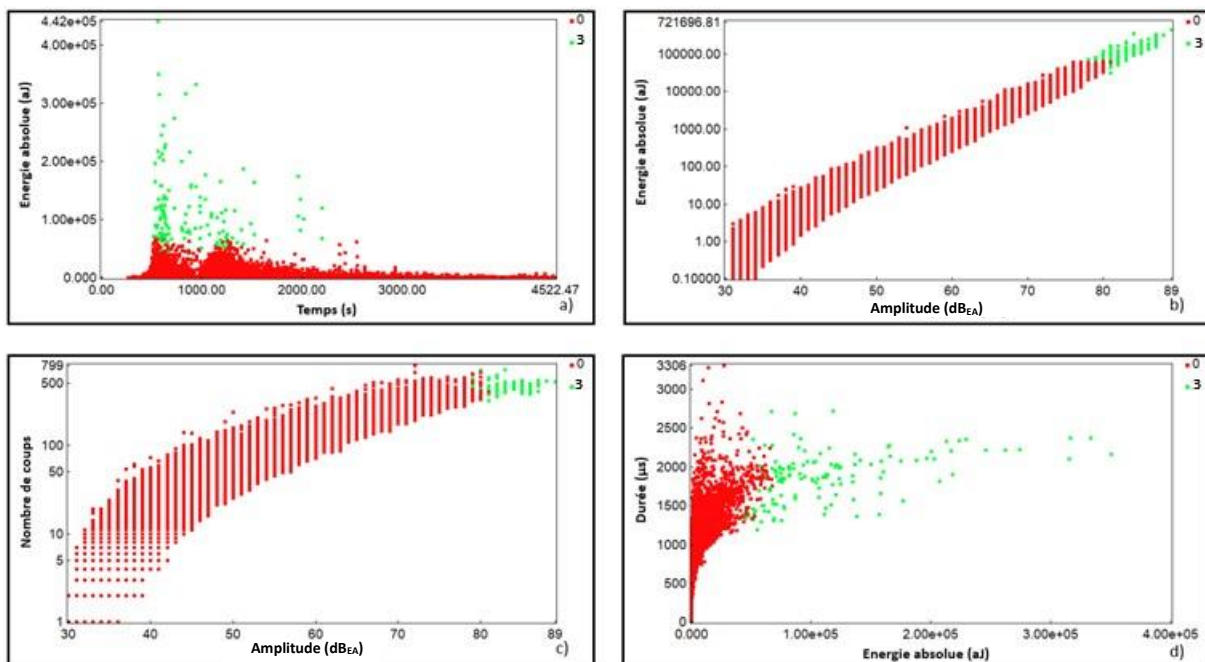


Figure 98 : Corrélations énergie absolue-temps, nombre de coups-temps, énergie absolue-amplitude et durée-énergie absolue pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5  $\mu$ m

Ces signaux ont une amplitude importante et une énergie absolue très élevée, ils correspondent donc à un ou des phénomènes très émissifs. Ces signaux pourraient correspondre au décollement de la

couche d'oxyde ou aux fissures perpendiculaires qui traversent la couche d'oxyde. Cependant, si on s'intéresse à la localisation dans le temps de ces signaux (Figure 99), on remarque qu'ils commencent à partir de 450 secondes soit 1,9% de déformation, or à ce temps, aucun décollement de la couche d'oxyde n'est observé. Ce temps correspond au tout début de la fissuration en surface de l'oxyde. Une importante partie des salves de la classe 3 se situent entre 450 et 800 secondes, ce qui correspond d'après les observations *in situ* MEB, au début de l'émergence des fissures en surface de l'oxyde jusqu'à la saturation. Aucun décollement de la couche d'oxyde n'a été observé dans cet intervalle de temps. Il semble donc légitime d'attribuer ces signaux à la propagation des fissures qui traversent la couche d'oxyde et pénètrent dans le métal.

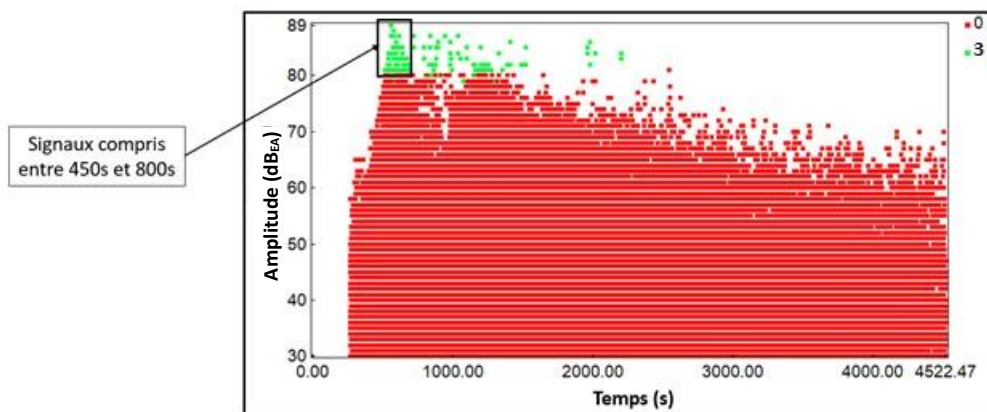


Figure 99 : Localisation de la classe 3 dans le graphique amplitude en fonction du temps

Par contre, les signaux se situant après 800 secondes peuvent correspondre au décollement de la couche d'oxyde. Ils sont donc supprimés de la classe 3 et sélectionnés dans une autre classe, nommée classe 4 et représentée en violet dans la Figure 100.



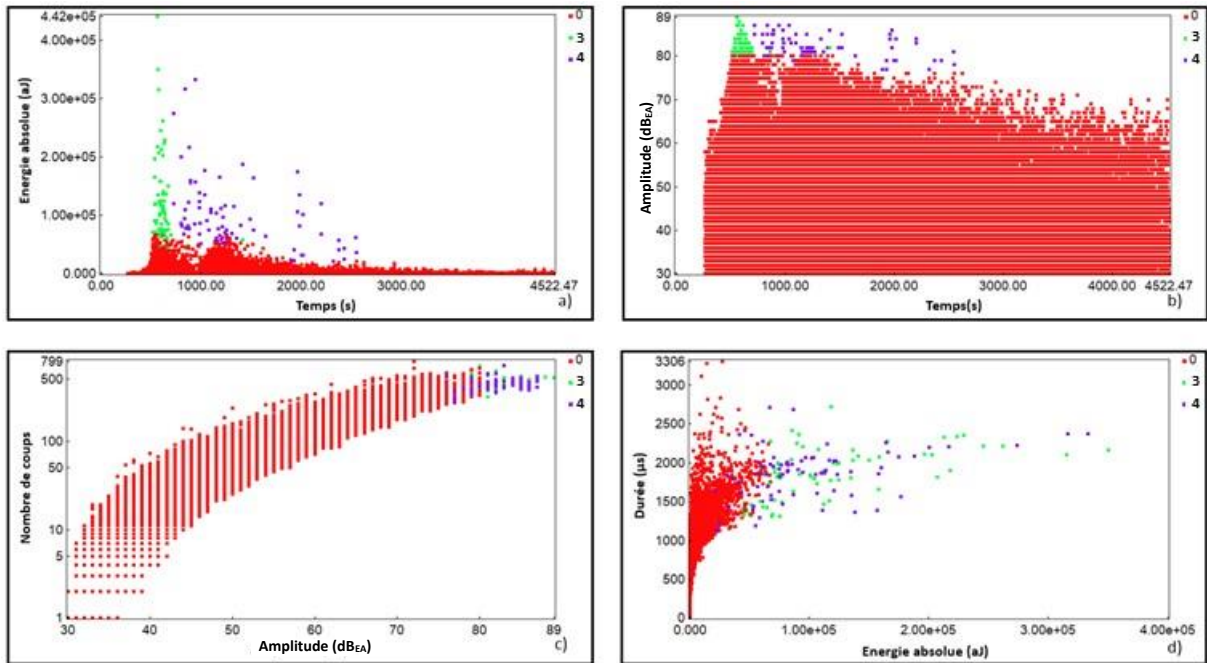


Figure 100 : Corrélations énergie absolue-temps, amplitude – temps, nombre de coups – amplitude et durée-énergie absolue, avec représentation des classes 3 et 4.

Suite à la sélection des classes 3 et 4, les graphiques de corrélation énergie absolue – temps – durée – nombre de coups – amplitude sont à nouveau observés pour identifier des caractéristiques propres à chacune des classes. D’après les graphiques tracés, il semble que ces deux classes n’ont pas de véritable différence en termes de paramètres d’onde, seul le temps d’essai auquel interviennent ces signaux permet de les distinguer. Cette impossibilité de séparer les classes 3 et 4 par leurs paramètres caractéristiques est confirmée par le tracé des formes d’onde (Figure 101) ; en effet, les formes d’onde ont des allures très proches entre ces deux classes.

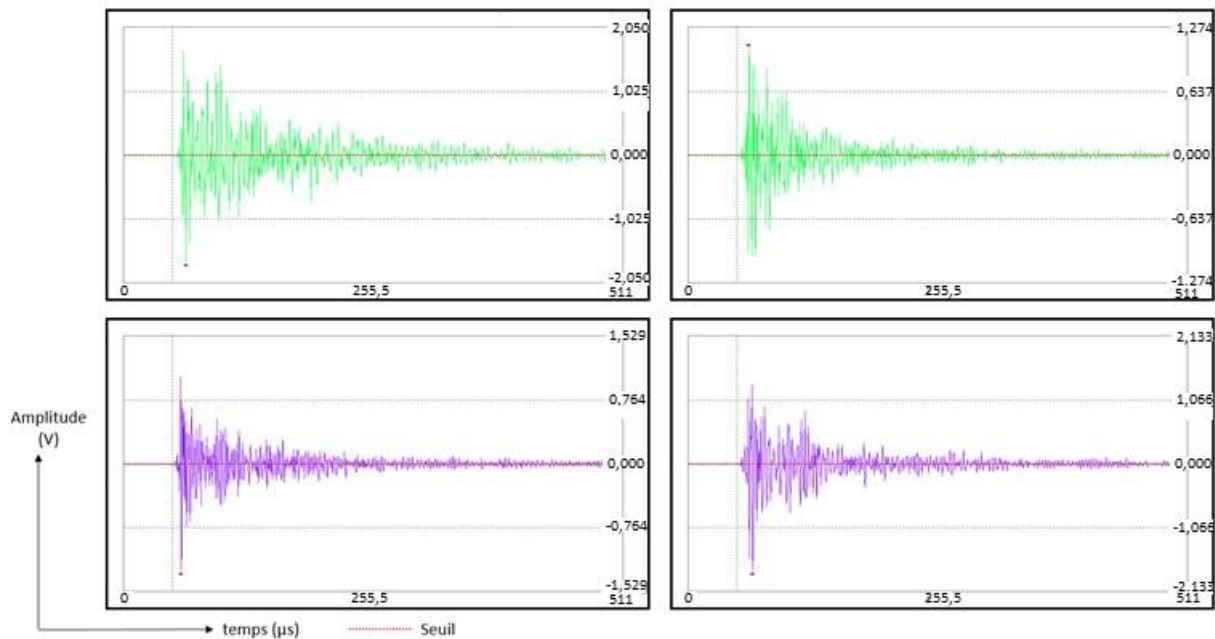


Figure 101 : Formes d'onde caractéristiques des salves d'EA des classes 3 et 4

Enfin, le diagramme de corrélation entre durée et énergie absolue des salves fait apparaître des signaux de relativement faible énergie, mais de durée très élevée ; ces salves sont encadrées en noir sur la Figure 102.

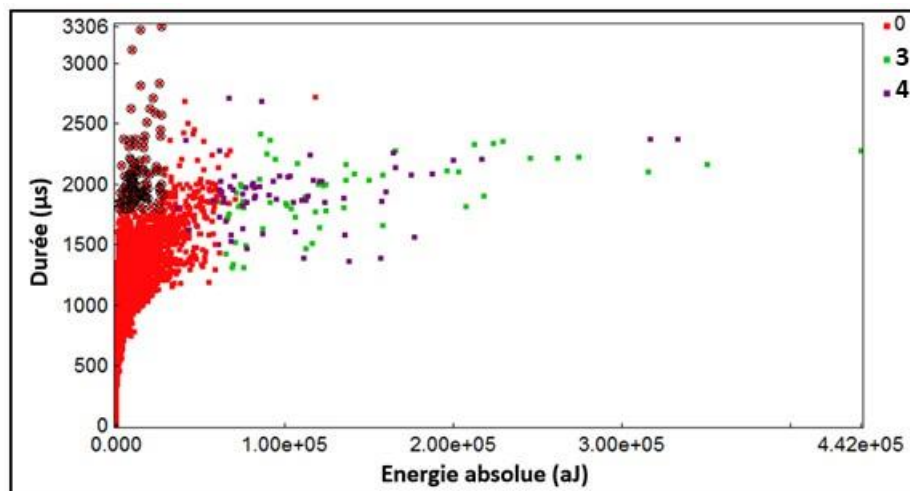


Figure 102 : Corrélations durée-énergie absolue, avec représentation des classes 2 et 3, et identification de signaux de longues durées encadrés en noir.

Sur le diagramme amplitude des salves en fonction du temps d'essai (Figure 103), on remarque que ces salves apparaissent de manière concomitante avec les salves des classes 3 et 4 identifiées précédemment, et qu'elles ont des amplitudes plus faibles que les signaux des classes 3 et 4. Cela signifie en particulier qu'elles interviennent à la fois, pendant le processus de fissuration périodique, et pendant l'écaillage de la couche d'oxyde. De plus, ces salves ont des caractéristiques propres qui les diffèrent de l'ensemble des autres signaux par leur durée très élevée. On considère donc que ces salves constituent une nouvelle classe que l'on appellera « classe 5 ».

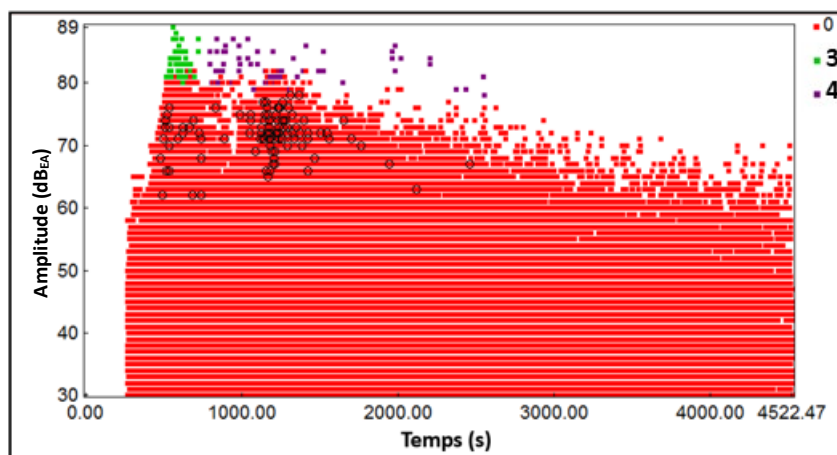


Figure 103 : Localisation des signaux de durée très élevée (encadrés en noir – classe 5) dans le graphique amplitude en fonction du temps

En résumé, l'analyse des signaux acoustiques permet d'identifier les classes 3 et 4 (que l'on pourrait réunir en une seule et même classe) qui renferment des signaux de forte énergie et de forte amplitude, et la classe 5 pour laquelle les signaux possèdent des amplitudes et des énergies absolues plus faibles mais qui se démarquent par une durée très élevée.

Par rapport aux éléments de littérature rappelés dans le chapitre précédent, mais également aux résultats que nous avons obtenus sur le système Ni/NiO, il apparaît que l'initiation et la propagation de fissures dans les couches d'oxyde sont responsables de salves EA d'amplitudes et d'énergies absolues plus élevées que les salves qui signent les processus d'écaillage de la couche ; pour l'écaillage, les salves EA correspondantes se distinguent par leur durée plus élevée que les salves associées à la fissuration.

Comme il apparaît une densité plus importante des signaux des classes 3/4 durant la période où la fissuration est observée en surface de la couche, et une densité plus importante des signaux de la classe 5 en début d'écaillage de la couche de zircone, et compte-tenu des éléments issus de la littérature, il semble raisonnable d'attribuer :

- Les **classes 3/4 aux fissures qui traversent la couche d'oxyde et se propagent dans le métal sous-jacent** (on peut également sans doute retrouver des signaux de ces classes qui correspondraient aux fissures fermées dans la couche d'oxyde, dont l'origine se situe à la surface de la couche d'oxyde – fissures marquées en bleu sur la Figure 96)
- La **classe 5 aux écaillages de la couche d'oxyde.**

Suite aux analyses des signaux d'émission acoustique, et grâce également aux observations des endommagements en surface et en coupe transverse, il est possible de proposer un scénario d'endommagement au cours de l'essai de traction. Le scénario d'endommagement est présenté sur la Figure 104.

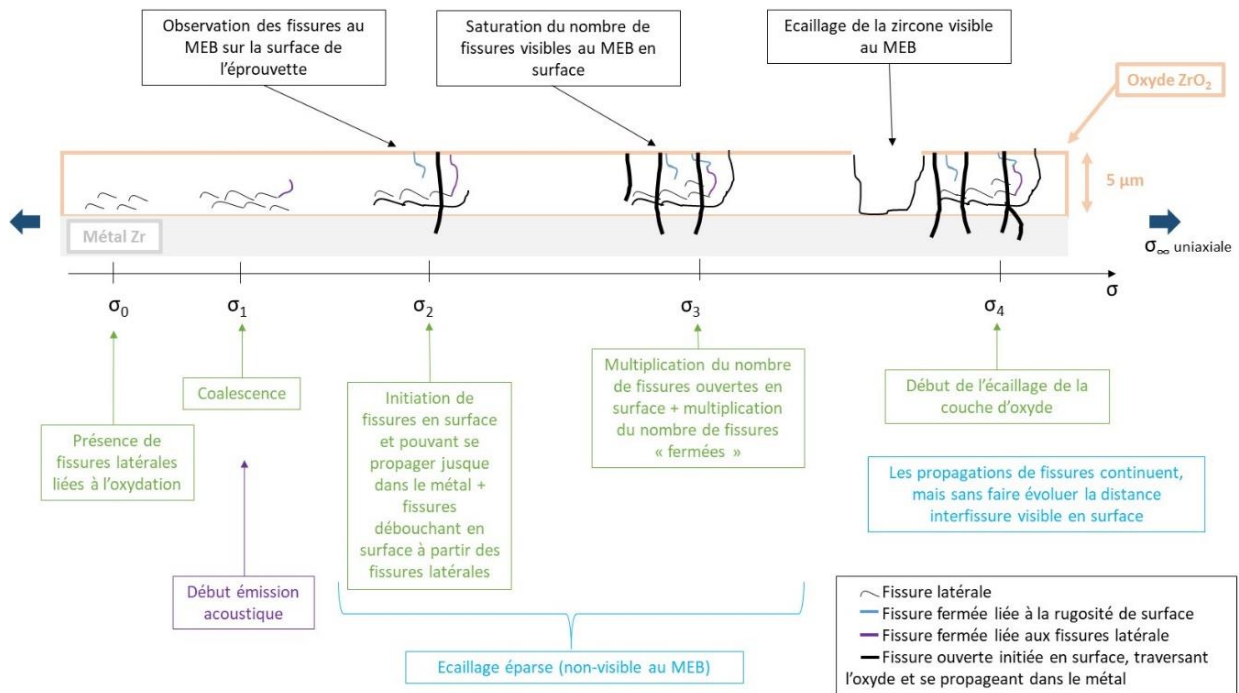


Figure 104 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration sur le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde 5 μm

À l'état initial ( $\sigma_0 = 0$ ), des fissures latérales sont présentes dans l'oxyde d'épaisseur 5 μm. Elles sont dues à l'oxydation et sont en plus grand nombre que pour l'épaisseur d'oxyde 1 μm. Au début de l'essai de traction ( $\sigma_1$ ), ces fissures latérales vont se propager et coalescer ; les observations en coupes transverses montrent que suivant l'orientation dans l'espace de ces fissures, elles vont pouvoir déboucher à la surface de l'oxyde sans pour autant que ce processus ait pu être situé dans le temps car estimé non-émissif en EA.

Contrairement au cas du système Zr/ZrO<sub>2</sub> – 1 μm où ces fissures débouchant en surface, issues des fissures latérales, étaient observables à la surface de l'oxyde grâce à leur ouverture sous l'effet de la déformation du substrat, de nouvelles fissures transverses apparaissent, qui traversent la totalité de la couche d'oxyde et se propagent jusque dans le métal ( $\sigma_2$ ) ; ces fissures se multiplient jusqu'à atteindre un seuil de saturation pour une déformation de 4% ( $\sigma_3$ ). Il est fort probable que ces fissures prennent naissance à la surface de la couche d'oxyde. On peut alors noter que les fissures observées à la surface de l'oxyde sont issues de mécanismes différents selon l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ceci permet en outre d'expliquer leur différence de morphologie vue de la surface. On notera également que les fissures qui émergent en surface et qui sont issues des fissures latérales, ne peuvent pas s'ouvrir dans le cas du système Zr/ZrO<sub>2</sub> – 5 μm compte-tenu de la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde provoquée par les fissures traversantes qui pénètrent le métal ; ceci les rend donc peu visibles en surface contrairement à ce qui se passait pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – 1 μm. Sur cette même période, quelques signaux EA semblent indiquer quelques écaillages de la couche d'oxyde. Ceux-ci

n'ont pas pu être observés au MEB (sans doute parce qu'ils sont peu nombreux et qu'ils ont eu lieu dans une zone qui n'était pas la zone observée au cours des essais de traction).

A partir de 4,6% de déformation ( $\sigma_4$ ), les écaillages de la couche d'oxyde deviennent plus nombreux et sont clairement observés au MEB. Ils se poursuivent jusqu'à rupture de l'éprouvette de traction. La classe 5 des signaux acoustiques leur a été attribuée. Alors que les écaillages deviennent importants, l'activité acoustique nous renseigne sur le fait que des propagations de fissures continuent au sein de la couche d'oxyde. En revanche, les informations récoltées ne permettent pas de savoir si cette propagation concerne des fissures qui avaient commencé à propager dans la période  $\sigma_2 - \sigma_3$ , ou s'il s'agit de nouvelles fissures. Ce qui semble certain, c'est que même si de nouvelles fissures apparaissent et qu'elles débutent en surface de la couche d'oxyde, celles-ci ne s'ouvrent pas suffisamment pour être observées en surface au MEB puisque la saturation apparente est atteinte une fois arrivée à l'étape  $\sigma_3$ .

Maintenant qu'un scénario d'endommagement est proposé, deux questions importantes se posent :

- Pourquoi les fissures qui traversent la couche d'oxyde se propagent dans le métal sous-jacent ?
- Est-ce que l'écaillage de la zircone se produit à l'interface métal / oxyde, ou au sein de la couche ?

### II.3.3. Analyse de la pénétration des fissures dans le métal

Pour répondre à la première question, une analyse plus poussée de la pénétration des fissures dans le métal, comme illustré par la Figure 105, met en évidence le phénomène suivant : les fissures verticales qui pénètrent dans le métal s'arrêtent à peu près toutes à la même profondeur dans le métal, correspondant en moyenne à  $4,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$ . Cette profondeur pourrait correspondre à la zone impactée par la dissolution de l'oxygène. En effet, le zirconium a été oxydé à 600°C pour obtenir la couche de zircone. A partir de cette température, l'oxygène diffuse en volume dans le zirconium au cours de l'oxydation [27]. Ainsi, le métal sous-jacent est impacté par une dissolution d'oxygène en volume et la formation d'une solution solide fragilisante de l'oxygène [11]. On peut alors émettre l'hypothèse que les fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde pourraient pénétrer dans le métal sur la profondeur de la solution solide Zr-O.

Ce phénomène ne se produit pas avec le système Zr/ZrO<sub>2</sub> - 1  $\mu\text{m}$  car l'oxydation du zirconium est réalisée à 380°C, et qu'à cette température, le mode de diffusion de l'oxygène dans le zirconium qui est prépondérant est la diffusion intergranulaire. Le métal n'est donc pas affecté en volume par la

diffusion d'oxygène. Par conséquent les fissures verticales ne peuvent pas pénétrer facilement dans le métal.

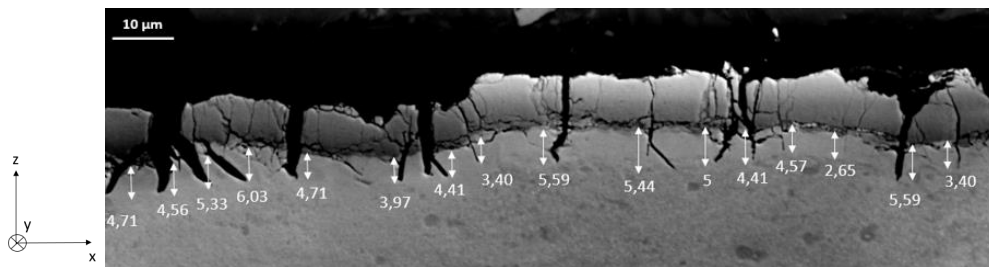


Figure 105 : Coupe transversales observées au MEB après rupture de l'éprouvette de traction

Afin de vérifier la profondeur de la zone affectée par la dissolution d'oxygène, des essais de nanoindentation ont été effectués. On sait que la dissolution d'oxygène dans le zirconium provoque une augmentation de la dureté du métal, proportionnelle à la quantité d'oxygène dissous [28]. Les résultats sont présentés à la Figure 106. La zone encadrée en rouge correspond aux indents identifiés comme prenant place dans la couche d'oxyde grâce aux observations MEB. La valeur de dureté située autour de la position 0 µm est très faible : cela s'explique par la présence de la résine et des effets de bords associés. Ensuite, la dureté atteint une valeur maximale d'environ 30 GPa sur la partie associée à l'oxyde puis, sur la partie associée au métal, la dureté décroît sur une profondeur d'environ 10 µm puis se stabilise à environ 5 GPa. La profondeur de métal affectée en terme de dureté est deux fois plus large que celle identifiée pour la profondeur de pénétration des fissures. Néanmoins, seuls les 4 à 5 premiers microns de la solution solide Zr-O présentent des duretés proches de la dureté de la couche d'oxyde. Il semble donc raisonnable de conclure que la solution solide Zr-O permet de fragiliser le métal sous la couche de zircone, ce qui permet aux fissures de pénétrer les premiers microns de la solution solide Zr-O. De plus, pour expliquer l'écart entre la profondeur de pénétration des fissures et la profondeur de métal affectée en terme de dureté, on peut rappeler ici que seules quelques centaines de ppm suffisent à augmenter la limite d'élasticité et la résistance mécanique du zirconium sans pour autant faire baisser drastiquement sa ductilité [10].

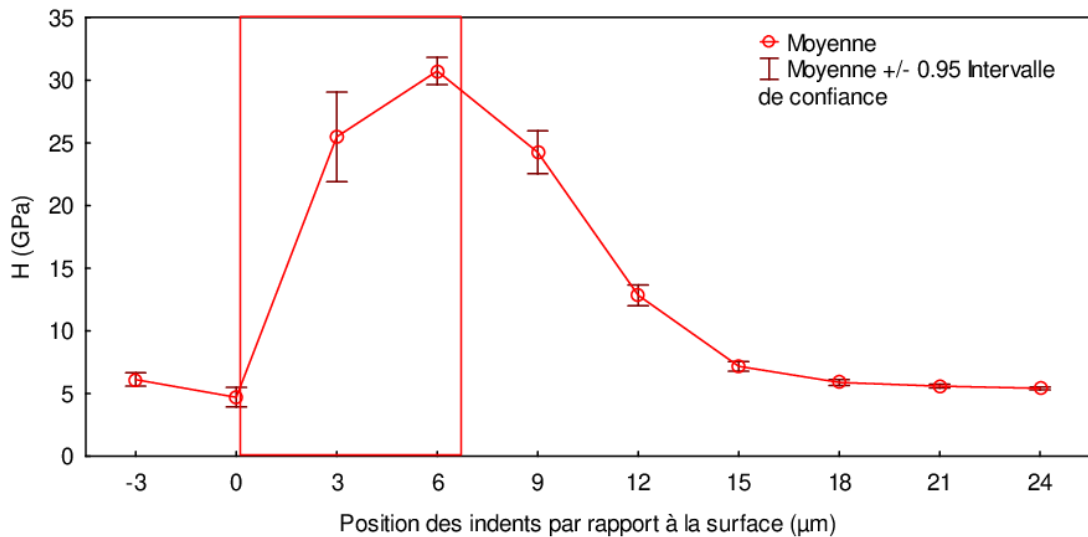


Figure 106 : Valeurs de dureté identifiées grâce aux profils d'indentation réalisés sur une couche transverse du système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 μm

#### II.3.4. Observations du décollement de l'oxyde

La Figure 107 représente la surface de l'éprouvette après rupture. Le décollement de la couche est très important. Cependant, il est difficile de savoir où le décollement de la couche d'oxyde prend place, que ce soit grâce à l'observation MEB de coupes transversales ou par l'observation MEB de la surface de l'oxyde. Ce décollement peut prendre place à l'interface métal/oxyde ou au sein de la couche d'oxyde, à proximité de l'interface interne. Pour tenter de répondre à cette question, des mesures EDX ont été réalisées afin d'estimer la composition en éléments chimiques des surfaces écaillées observées. Toutefois, la dissolution de l'oxygène dans le métal et la taille de la poire d'interaction des analyses EDX n'ont pas permis de conclure sur la nature de la zone écaillée.

Des mesures de la topographie de la surface ont alors été réalisées. Un exemple de cartographie de surface est présenté dans la Figure 108. La définition de deux plans moyens obtenus par seuillage des distributions de hauteur de la cartographie a permis de distinguer un premier plan correspondant à l'oxyde encore présent et un second plan correspondant à la surface écaillée (Figure 109). Ces deux plans sont distants d'une distance de  $6,7 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$ . Les mesures d'épaisseur de couche d'oxyde précédemment présentées (section II.1.1) avaient permis d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde à  $6,3 \pm 1,2 \mu\text{m}$ . Sur la base de ces données, il semblerait que le décollement de la couche prenne place à l'interface oxyde/métal. Néanmoins, compte-tenu des incertitudes des mesures, il est difficile de tirer une conclusion tranchée sur ce point. La localisation de l'écaillage de la couche de zircone sera rediscutée dans le chapitre suivant.



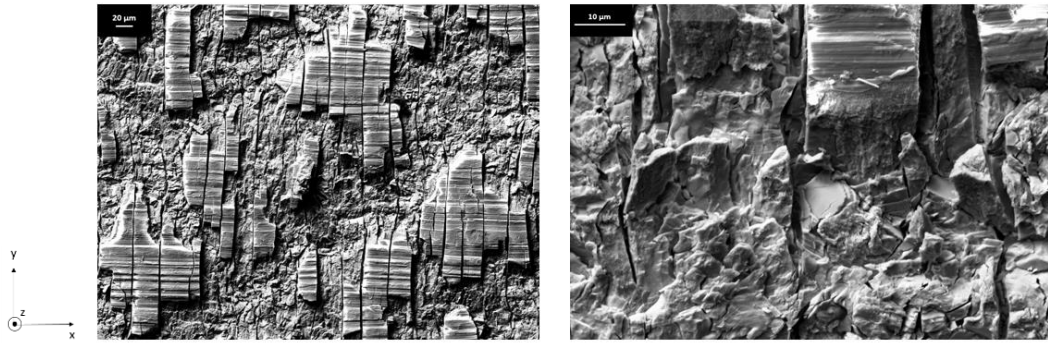


Figure 107 : Vue du dessus de l'éprouvette après rupture pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm

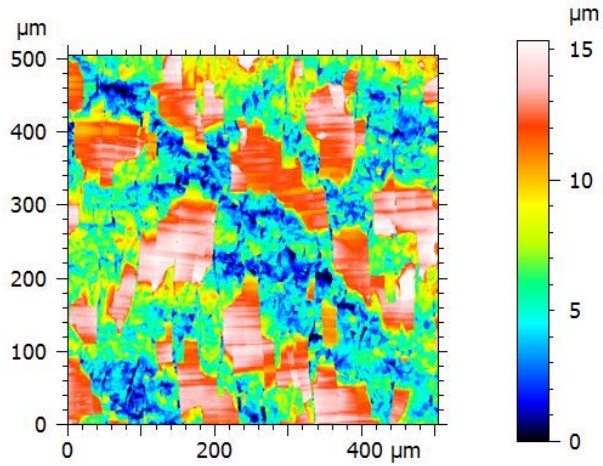


Figure 108 : Exemple de mesure de topographie de surface obtenu sur la longueur utile de l'éprouvette après rupture pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm

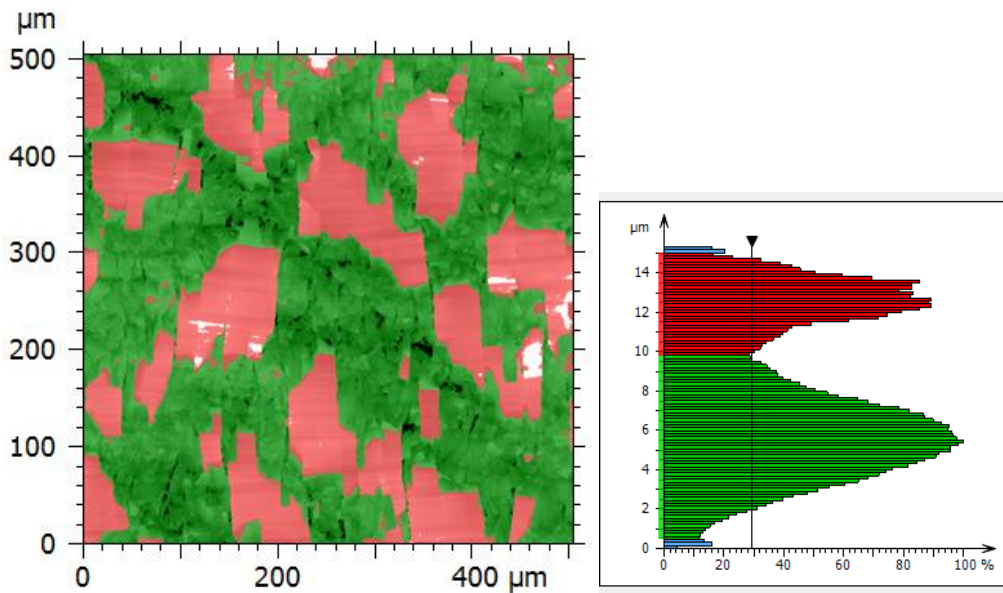


Figure 109 : Définition de deux plans moyens par seuillage des hauteurs de la topographie correspondant à la Figure 108 - (à gauche) cartographie seuillée et (à droite) distribution des hauteurs avec seuillage associé.



### III. Synthèse du chapitre

Des essais de multifissuration en traction ont été réalisés sur des éprouvettes de zirconium pré-oxydées, et suivis par émission acoustique. L'analyse des résultats d'émission acoustique, conjointement aux observations réalisées, a permis de proposer des scénarii d'endommagement pour les deux épaisseurs de couche d'oxyde étudiées.

Pour une épaisseur d'oxyde d'environ 1  $\mu\text{m}$ , il apparaît que :

- l'endommagement de la couche d'oxyde débute par l'amorçage et la formation de fissures latérales au sein de la couche d'oxyde (fissures parallèles à l'interface métal-oxyde), puis la coalescence de ces fissures. Ces premiers endommagements sont caractérisés par des signaux d'émission acoustique présentant une durée de salves importante, une forte énergie et un nombre de coups importants.
- certaines pointes de ces fissures latérales peuvent se trouver en mode I en s'orientant perpendiculairement à l'interface métal-oxyde, et propager vers la surface de l'oxyde ; lorsqu'elles débouchent en surface des éprouvettes, elles deviennent observables au MEB. Le suivi par émission acoustique a montré que cette étape de l'endommagement n'est pas émissive.
- le dernier stade de l'endommagement est la possibilité pour les fissures passées en mode I (fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde), de s'ouvrir et propager jusqu'à l'interface métal-oxyde, lieu où leur propagation est stoppée. Ce dernier stade n'est pas émissif en émission acoustique.

Pour une épaisseur d'oxyde d'environ 5  $\mu\text{m}$ , il apparaît que :

- compte-tenu des conditions de pré-oxydation, les fissures latérales dans la couche de zircone (parallèles à l'interface métal-oxyde) sont préexistantes dans les éprouvettes, avant tout processus de traction
- comme pour les éprouvettes présentant une couche de zircone d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ , ces fissures latérales coalescent dès le début de l'essai de traction (avec une activité acoustique associée) et peuvent ensuite dévier pour déboucher en surface des éprouvettes, sans pour autant que cette émergence en surface ait pu être situé dans le temps (ce processus n'ayant pas de signature acoustique propre) ; en revanche, contrairement au cas du système  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2 - 1 \mu\text{m}$ , ces fissures débouchant en surface ne semblent pas s'ouvrir sous l'effet de l'effort de traction et restent donc peu visibles en surface

- pour des niveaux de déformation plus importants, l'endommagement se poursuit avec l'apparition de nouvelles fissures transverses (perpendiculaires à l'interface métal-oxyde) qui semblent s'initier à la surface externe de la couche d'oxyde ; ces fissures traversent la totalité de la couche d'oxyde et se propagent jusque dans le métal. Elles sont responsables d'une activité acoustique, et font apparaître une population de signaux qui se caractérisent par une très forte amplitude et une très forte énergie absolue.
- ces nouvelles fissures transverses se multiplient dans les stades ultérieurs jusqu'à atteindre un seuil de saturation ; dans le même temps, l'activité acoustique renseigne sur le fait que des premiers écaillages de la couche d'oxyde interviennent. Ces écaillages sont caractérisés par des signaux d'émission acoustique de très forte durée.
- en augmentant encore la déformation imposée aux éprouvettes, l'occurrence des écaillages de la couche d'oxyde augmente, et cet écaillage perdure jusqu'à rupture de l'éprouvette. Dans le même temps, l'activité acoustique associée aux fissures transverses initiée à la surface externe de la couche d'oxyde et se propageant dans le métal, perdure, signe que ces fissures continuent à se propager ou que de nouvelles fissures de ce type se créent.

Outre le fait de nous permettre de proposer des scénarii d'endommagement des couches de zircon thermique, les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que certains processus d'endommagement des couches de zircon ne sont pas émissifs en émission acoustique, pendant que d'autres le sont. Pour les processus d'endommagement émissifs en EA, nous avons pu identifier des populations de signaux possédant des caractéristiques distinctives qui permettent d'associer à chacun des mécanismes, une signature acoustique qui lui est propre. Ce résultat nous semble intéressant car la littérature ne mentionne pas clairement l'existence de telles signatures.

## IV. Références

- [1] R.L. David, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90e ed., CRC Press Inc, Boca Raton, USA, 2009.
- [2] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase diagrams for ceramics, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1974.
- [3] G. Moulin, J. Favereon, G. Béranger, Zircon - Céramique fonctionnelle, Tech. l'ingénieur. N3210 v1 (2008) 210.
- [4] R. Stevens, Zirconia and zirconia ceramics, *Magnes. Elektron.* 113 (1986) 1–51.
- [5] M. Parise, Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium- Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal/oxyde, 1996.
- [6] M. Parise, O. Sicardy, G. Cailletaud, Modelling of the mechanical behavior of the metal–oxide system during Zr alloy oxidation, *J. Nucl. Mater.* 256 (1998) 35–46. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00045-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00045-2).
- [7] L. Li, Modélisation numérique de l'endommagement des couches en proche surface : application aux systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>, 2011.
- [8] G. Béranger, P. Lacombe, R. Tricot, Le zirconium, nouveau matériau pour les industries chimiques., Les Ulis, France, 1992.
- [9] R. Tricot, Zirconium et hafnium - Métallurgie, Tech. l'ingénieur. M2360 v1 (1994).
- [10] P. Barberis, Propriétés du zirconium et du hafnium, Tech. l'Ingénieur. (2009).
- [11] G. Beranger, P. Lacombe, Contribution a l'étude de la cinétique de l'oxydation du zirconium  $\alpha$  et de la diffusion de l'oxygene dans le metal sous-jacent a l'oxyde, *J. Nucl. Mater.* 16 (1965) 199–207.
- [12] J. Favereon, Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages: conséquences cinétiques, texturales et mécaniques, apports expérimentaux et de modélisation, 2001.
- [13] D.H. Bradhurst, P.M. Heuer, The influence of oxide stress on the breakaway, *J. Nucl. Mater.* 37 (1970) 35–47.
- [14] C. Roy, G. David, X-ray diffraction analyses of zirconia films on zirconium and zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 37 (1970) 71–81. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115\(70\)90183-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90183-2).
- [15] N. Pétigny, P. Barberis, C. Lemaignan, M. Lallemand, In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr–1NbO, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 318–330. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00051-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00051-9).
- [16] L. Kurpaska, Analysis of mechanical stresses at high temperatures in oxide films application to the Zr/ZrO<sub>2</sub> system, 2012.
- [17] F. Antoni, M. Pons, M. Ignat, D. Hertz, Approche mécano-chimique de l'oxydation du zircaloy-4, *Surf. Coatings Technol.* 46 (1991) 347–360. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90176-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90176-W).
- [18] C. Roy, B. Burgess, A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys, *Oxid. Met.* 2 (1970) 235–261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00614620>.
- [19] J. Godlewski, P. Bouvier, G. Lucazeau, L. Fayette, Stress Distribution Measured by Raman Spectroscopy in Zirconia Films Formed by Oxidation of Zr-Based Alloys, in: *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp.*, ASTM International, West Conshohocken, 2000: pp. 877–900.
- [20] Y. Kim, Y. Jeong, J. Jang, Stress measurements during thin film zirconium oxide growth, *J. Nucl. Mater.* 412 (2011) 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.001>.
- [21] J. Favereon, I. Sallès-Desvignes, T. Montesin, G. Bertrand, Stress-diffusion coupling applied to oxygen dissolution in metals: anisotropy, geometry and mechanical properties gradients effects, *Defect Diffus. Forum.* 194–199 (2001) 1017–1024.
- [22] J. Favereon, T. Montesin, G. Bertrand, Mechano-chemical aspects of high temperature oxidation: a mesoscopic model applied to zirconium alloys, *Oxid. Met.* 64 (3–4) (2005) 253–

- 279.
- [23] D.T. Foord, S.B. Newcomb, The microstructural characterisation of factors which determine the degradation behavior of Zircaloy-4, in: Third Int. Conf. Microsc. Oxidation., Inst. Mater. London, 1997: pp. 488–499.
  - [24] D.T. Foord, S.B. Newcomb, Instabilities in the oxidation behaviour of Zircaloy-4, in: Second Int. Conf. Microsc. Oxidation, Inst. Mater. London, UK, 1993: pp. 374–386.
  - [25] D. Fectré, Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium : modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements, 2017.
  - [26] O. Al Haj, V. Peres, E. Serris, F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital, M. Cournil, In situ high temperature oxidation analysis of Zircaloy-4 using acoustic emission coupled with thermogravimetry, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 365–375.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.014>.
  - [27] J. Com-Nougue, K. Ono, B. De Gelas, G. Béranger, P. Lacombe, Influence de la grosseur du grain et de la teneur en oxygène sur la cinétique d'oxydation du zirconium, *J. Less Common Met.* 19 (1969) 259–272. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90102-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90102-7).
  - [28] J. Debuigne, Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal, Université de Paris, 1966.

# Chapitre V- Comparaison et discussion

I.	Essais de multifissuration.....	144
I.1.	Comparaison des systèmes .....	144
I.2.	Système Ni/NiO .....	146
I.3.	Système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	147
II.	Emission acoustique.....	148
II.1.	Comportement global .....	148
II.2.	Classification et identification de mécanismes .....	150
III.	Synthèse.....	156
IV.	Références.....	158

Afin de caractériser et comprendre les mécanismes d'endommagement des couches d'oxyde thermique obtenues par oxydation haute température, des essais de multifissuration ont été mis en place dans un microscope électronique à balayage avec un suivi par émission acoustique *in situ*. Les chapitres III et IV nous ont permis de présenter les différents résultats liés au système Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Nous allons maintenant mettre en parallèle les résultats des deux systèmes et les comparer aux résultats de la littérature afin de poursuivre l'analyse de nos résultats.

## I. Essais de multifissuration

### I.1. Comparaison des systèmes

Les essais de multifissuration ont été conduits de manière similaire pour les deux systèmes. Les principaux résultats de ces essais sont résumés dans le Tableau 22.

	Ni/NiO – 1 $\mu\text{m}$	Ni/NiO – 5 $\mu\text{m}$	Zr/ZrO <sub>2</sub> – 1 $\mu\text{m}$	Zr/ZrO <sub>2</sub> – 5 $\mu\text{m}$
Épaisseur oxyde ( $\mu\text{m}$ )	1,4 $\pm$ 0,4	6,3 $\pm$ 1,4	1,3 $\pm$ 0,5	6,3 $\pm$ 1,2
$\epsilon_{fis}^*$ (%)	2,1	1,9	4,2	2,25
$D_{sat}$ ( $\mu\text{m}$ )	6	35	5,5	30
Présence d'écaillage	oui	non	non	oui

\* valeurs obtenues avec les observations MEB

Tableau 22 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'analyse des clichés MEB obtenus lors des essais de multifissuration

Les tracés de l'évolution de la distance interfissure en fonction de la déformation réalisés pour les différents systèmes (Ni/NiO, Zr/ZrO<sub>2</sub>) et épaisseurs (1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ ) présentent tous une même évolution : la distance entre fissures décroît rapidement avec l'augmentation de la déformation et se stabilise à une valeur asymptotique de déformation identifiée comme  $\epsilon_{sat}$ . Cette tendance globale est en accord avec la littérature (e.g. [1,2]). De même, si nous comparons la distance interfissure à saturation ( $D_{sat}$ ) pour les deux systèmes, nous constatons que plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus la distance à saturation augmente. Des résultats similaires sont reportés par différents auteurs (e.g. [3,4]).

Si nous poursuivons notre bilan global des résultats, nous constatons également que, d'après les observations MEB, la déformation à l'amorçage  $\epsilon_{fis}$  diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, pour les deux systèmes étudiés. A nouveau, cette tendance est en accord avec la littérature. A titre d'exemple, Nairn et Kim [5] ont souligné ce phénomène lors d'une analyse basée sur la mécanique de la rupture ainsi qu'à l'aide de leurs résultats expérimentaux. Letierrier [6], dans sa revue bibliographique de la durabilité de revêtements sur polymères, compare les prédictions de

différentes équations liant la déformation à l'amorçage à l'épaisseur du revêtement : une même tendance est observée. Toutefois, il est important de souligner que ces évolutions sont construites grâce à l'application d'un critère mécanique linéaire de la rupture et ne prennent pas en compte l'état de la couche (microstructure, présence de pré-fissures, contraintes résiduelles...). Les mesures d'émission acoustique réalisées dans ce projet ont permis d'identifier des signaux très énergétiques pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 μm dès 1,2% de déformation (et jusque 3%). En couplant ces résultats aux analyses de coupes transversales, nous avons pu montrer que pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 μm, l'endommagement démarre au sein de la couche et l'émergence de fissures en surface ne prend place qu'à partir de 4,2% de déformation. Il semble donc que cette tendance globale de diminution de  $\epsilon_{fis}$  avec l'augmentation de l'épaisseur ne soit valide que si  $\epsilon_{fis}$  est définie comme l'apparition des fissures en surface et non comme l'amorçage de la fissuration.

Nos investigations nous ont également permis de constater l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la multifissuration. En effet, dans les configurations d'épaisseur 1 μm, quel que soit le système étudié (Ni/NiO ou Zr/ZrO<sub>2</sub>), les fissures étaient plutôt courtes puis devenaient sinueuses avec l'augmentation de la déformation, ce qui engendrait des oscillations autour de la valeur à saturation (e.g. Figure 43). Au contraire, dans les configurations d'épaisseur 5 μm, les fissures étaient plutôt longues et rectilignes. Ces évolutions sont communes aux deux systèmes alors que les mécanismes d'oxydation sont différents (croissance anionique *versus* cationique). Cette évolution est également en accord avec la littérature. A titre d'exemple, Bernoulli *et al.* [7] ont souligné l'influence du substrat sur la rupture de films-C-H déposés sur du titane, pour des épaisseurs de film inférieures à 1 μm. Lors de l'investigation du comportement de dépôts de zircone sur un alliage Zy-4, Djuidje *et al.* [8] ont également relevé, lors d'essais de flexion *in situ* MEB, des fissures courtes et sinueuses dans le cas d'un dépôt d'épaisseur 1,1 μm alors que les fissures étaient longues et rectilignes pour un dépôt d'épaisseur 2,1 μm. Par contre, la morphologie des fissures était indépendante des phases présentes (pourcentage de ZrO<sub>2</sub> quadratique) et des contraintes résiduelles. Enfin, Ganne *et al.* [4], en étudiant le comportement de revêtements tungstène sur de l'acier, ont noté une forte influence de l'épaisseur du revêtement sur la morphologie des fissures. En utilisant un polissage ionique, ils ont montré que les fissures suivaient les joints de grains pour les revêtements de faible épaisseur (entre 0,6 et 1,6 μm). Ces quelques exemples de la littérature associés à nos observations confirment l'impact du substrat dans la déformation des oxydes pour les plus faibles épaisseurs (environ 1 μm), quel que soit le système étudié. Au contraire, pour les épaisseurs d'oxyde de 5 μm, la couche d'oxyde s'endommage indépendamment de la déformation du métal : de longues fissures continues et rectilignes traversent la totalité de la largeur de l'éprouvette.

Pour permettre une comparaison plus poussée des valeurs obtenues avec celles de la littérature, les deux systèmes (Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>) sont, par la suite, analysés dans deux sous-sections distinctes.

## 1.2. Système Ni/NiO

Pour rappel, sur la base de la thèse de Peraldi [9] où des cartes de morphologie de surface et de microstructure interne des oxydes de Ni ont été réalisées, les paramètres d'oxydation du système Ni/NiO-1 $\mu$ m (550°C – 30h) ont été choisis de manière à obtenir une microstructure simplex poreuse (d'épaisseur 1,4  $\pm$  0,4  $\mu$ m). Au contraire, pour le système Ni/NiO-5 $\mu$ m, les paramètres d'oxydation (900°C – 2h) ont conduit à l'obtention d'une microstructure duplex (d'épaisseur 6,3  $\pm$  1,4  $\mu$ m).

Il est difficile de trouver des travaux présentant exactement les mêmes configurations que celles utilisées dans notre travail, notamment pour les conditions d'obtention des oxydes. Toutefois, les travaux menés par Bernard *et al.* [10] et Nagl *et al.* [11] présentent des configurations pouvant se rapprocher du système Ni/NiO-5  $\mu$ m présenté dans notre travail. En effet, les conditions d'oxydation utilisées par les auteurs sont plutôt proches des nôtres et l'oxyde de nickel obtenu est également de type duplex. Le Tableau 23 synthétise quelques résultats extraits de ces deux études.

Référence	Conditions d'oxydation	Epaisseur d'oxyde ( $\mu$ m)	$\epsilon_{fis}$ (%)	$L_{sat}$ ( $\mu$ m)
Bernard <i>et al.</i> [10]	800°C, sous air, NiO rectifié et traité thermiquement	1 (duplex)	0,32	8,9
		1.3 (duplex)	0,09	11,1
		5 (duplex)	0,27	41,2
	800°C, sous air, NiO poli	1 (duplex)	0,14	8,9
		1.6 (duplex)	0,15	9,1
		5 (duplex)	0,37	48,8
Nagl <i>et al.</i> [11]	900°C sous air	5 (duplex)	0,23	-

Tableau 23 : Synthèse comparative de résultats de la littérature pour le système Ni/NiO

Ces deux études rapportent des valeurs de déformation à l'amorçage  $\epsilon_{fis}$  comparables pour un même ordre de grandeur d'épaisseur d'oxyde. Ces valeurs sont nettement moins élevées que celles de notre étude, ce qui s'explique probablement par la nature du test. Bernard *et al.* [10] ont adopté un test de flexion 3-points pour leur étude tandis que Nagl *et al.* [11] ont travaillé avec un test de flexion 4-points. Ces tests peuvent être localement assimilés à un test de traction, proche du point de charge, mais ne permettent pas de comparer les niveaux de déformation à l'amorçage. Par contre, les ordres de grandeur obtenus pour la distance interfissure à saturation  $D_{sat}$  sont sensiblement les mêmes que ceux de notre étude (même si dans notre cas, nous avons une microstructure simplex pour Ni/NiO-1  $\mu$ m et duplex pour Ni/NiO-5  $\mu$ m).



Pour le système Ni/NiO-1 $\mu$ m, un écaillage de la couche a été relevé lors des essais *in situ* MEB et a été confirmé grâce à l'observation de coupes transversales et de mesures topographiques. Ces différentes techniques d'observations ont permis de conclure que le décollement de la couche prend place à l'interface oxyde/substrat et non à l'intérieur de l'oxyde. Ce résultat peut sembler en contradiction avec ceux de Bernard *et al.* [10] puisqu'ils ont relevé un écaillage pour les échantillons d'épaisseur 1  $\mu$ m à l'intérieur de la couche d'oxyde. Toutefois, Bernard *et al.* ont investigué des échantillons présentant une structure duplex et non simplex comme dans notre étude, ce qui explique, dans leur cas, l'observation d'un écaillage de la couche d'oxyde prenant place à l'intérieur de l'oxyde entre les grains colonnaires et équiaxes.

Pour le système Ni/NiO-5 $\mu$ m, aucun écaillage n'a été relevé lors des essais de multifissuration ou lors de l'observation des coupes transverses. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, Nagl *et al.* [11,12], pour des conditions similaires, (oxydation à 900°C sous air d'un nickel pur) et des épaisseurs d'oxyde comprises entre 3 et 40  $\mu$ m, ont noté qu'aucun décollement d'oxyde ne prenait place. Toutefois, les tests de flexion pratiqués par Nagl *et al.* sont stoppés à des déformations égales à 1,12% ou 2,4% maximum, ce qui limite la comparaison des résultats avec notre étude.

### 1.3. Système Zr/ZrO<sub>2</sub>

Deux configurations (1  $\mu$ m et 5  $\mu$ m) ont également été investiguées pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub> : le système Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m a été obtenu avec une pré-oxydation à 380°C pour une durée de 120h afin de se situer dans le régime prétransitoire tandis que le système Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m a été obtenu avec une pré-oxydation à 600°C sur une durée de 15h. Les études sur le zirconium pur sont relativement peu nombreuses dans la littérature et il est très difficile de retrouver des configurations identiques (mêmes conditions d'oxydation). Cela complique donc la comparaison des résultats avec la littérature. A titre d'exemple, Djuidje *et al.* [8] ont récemment publié des travaux portant sur des essais de flexion pratiqués sur des couches de zircone déposées sur un alliage Zy-4 présentant des épaisseurs comprises entre 1 et 2  $\mu$ m. Ils ont alors relevé des distances interfissures à saturation ( $D_{sat}$ ) comprises entre 10 et 15  $\mu$ m. Ils avaient également noté que, pour les configurations testées, la distance interfissure à saturation était indépendante de la composition de la couche et des contraintes résiduelles. Ces valeurs sont plus élevées que celles relevées lors de notre étude mais de nombreux paramètres diffèrent entre l'étude de Djuidje *et al.* et la nôtre (substrat en alliage Zy-4 vs Zr pur, flexion vs traction, zircone déposée vs zircone thermique, ...).

Une comparaison de nos résultats avec la littérature peut, par contre, nous permettre de mieux comprendre l'endommagement de la couche d'oxyde du système Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu$ m. En effet, un endommagement important de la couche d'oxyde a été noté sur cette configuration pendant l'essai

de multifissuration : nous avons pu observer la présence de nombreuses fissures (latérales et verticales) ainsi qu'un écaillage important de la couche d'oxyde. L'observation des coupes transverses ainsi que des mesures de la topographie de la couche d'oxyde ont permis de déterminer, qu'en moyenne, l'écaillage semble prendre place au niveau de l'interface métal oxyde. Toutefois, lors de la croissance de cet oxyde, la transition cinétique est atteinte : il y a donc formation de nombreuses fissures latérales. L'endommagement de l'oxyde peut être piloté par ces fissures latérales, dans ce cas, il est plus probable que l'écaillage ait lieu à l'intérieur de l'oxyde et non à l'interface métal oxyde. En outre, il est important de noter que Kurpaska *et al.* [13] lors de l'oxydation de zirconium pur (99.2%) à 600°C sous air (paramètres d'oxydation similaires aux nôtres) ont relevé la présence d'une couche externe d'oxyde composée d'une phase monoclinique tandis que la région proche de l'interface métal/oxyde (partie interne de la zircone) étaient composée de phase quadratique (d'une épaisseur comprise entre 200 nm et 350 nm). L'épaisseur d'oxyde totale dans leur étude est plus faible que la nôtre (3  $\mu\text{m}$  au lieu de 6,3  $\mu\text{m}$  dans notre cas) mais, étant donné les paramètres d'oxydation utilisés (similaires aux nôtres) et le passage de la transition cinétique dans les deux cas, la microstructure du système Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$  de notre étude présente sans doute ce même type de répartition de phases. Etant donnée la très faible épaisseur de cette couche de transition de l'oxyde et la précision de nos mesures, les investigations menées dans le cadre de notre étude ne permettent pas d'affirmer que l'écaillage prend place à l'interface métal/oxyde.

Nous allons maintenant comparer les résultats d'émission acoustique obtenus pour les différents systèmes et les mettre en lien avec les tendances de la littérature.

## II. Emission acoustique

### II.1. Comportement global

L'instrumentation des essais de multifissuration *in situ* MEB a permis de recueillir les signaux acoustiques correspondant à la déformation et à l'endommagement des deux systèmes métal/oxyde examinés (Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>). Le Tableau 24 récapitule quelques caractéristiques globales obtenues lors des essais de multifissuration.

Matériau/Système	Nombre de salves localisées	Vitesse d'émission moyenne entre amorçage et saturation (salve/min)	Vitesse d'émission moyenne entre saturation et rupture (salve/min)
Zr	176	-	-
Zr/ZrO <sub>2</sub> – 1 $\mu\text{m}$	240	18	0,8
Zr/ZrO <sub>2</sub> – 5 $\mu\text{m}$	204832	7631	2227

<b>Ni</b>	28	-	-
<b>Ni/NiO – 1 <math>\mu\text{m}</math></b>	20546	694	36
<b>Ni/NiO – 5 <math>\mu\text{m}</math></b>	49766	2246	81

*Tableau 24 : Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais de multifissuration concernant l'émission acoustique pour les systèmes métal/oxyde*

Pour l'interprétation des résultats, il est important de rappeler que l'ampleur de l'activité acoustique générée durant la sollicitation d'un échantillon est fonction de plusieurs facteurs tels que le type de matériau, son histoire, le niveau de déformation, la présence d'inclusions, de différentes phases... Dans le cas des oxydes, amorçage, fissuration, délaminage à l'interface, écaillage sont également des sources d'émission acoustique. Le Tableau 24 illustre très bien ce phénomène : des différences importantes de comportement en émission acoustique sont constatées entre les différents systèmes/configurations étudiés.

Les deux métaux purs (Zr et Ni) sont globalement peu émissifs comparés aux systèmes métal/oxyde. Toutefois, on note que le nombre de salves localisées est 6 fois supérieur pour le zirconium pur, par rapport au nickel pur. Cette tendance est probablement due au maillage prenant place dans le zirconium en plus des glissements dues à la plasticité [14–16]. Dans le cas du zirconium, on note également une réduction de l'activité acoustique avec l'augmentation de la déformation, probablement due à une décroissance de l'activité des dislocations et de l'apparition de maillage [15].

Comme évoqué, les deux systèmes métal/oxyde, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée, sont plus émissifs que les métaux. Ce résultat était attendu et est en accord avec la littérature : Bruns et Schütze [17] avaient par exemple souligné ce résultat lors de l'étude d'essais de multifissuration sur du Ni et TiAl oxydés. De même, quelle que soit la configuration investiguée, la vitesse d'émission moyenne calculée entre l'amorçage et la saturation est plus élevée que celle calculée entre la saturation et la rupture, ce qui est attendu par rapport aux nombres d'évènements prenant place dans ces différents intervalles.

Pour les deux systèmes examinés (Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>), on note une augmentation globale du nombre de salves localisées avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette tendance peut, en première approche, être expliquée comme suit : plus l'oxyde est épais, plus les défauts sont nombreux et donc susceptibles de former des fissures et donc plus l'émission acoustique devrait être importante. Toutefois, une analyse plus fine des tendances montre une forte dépendance de l'ampleur de l'activité acoustique avec le système investigué. En effet, pour des épaisseurs d'oxyde de l'ordre d'1  $\mu\text{m}$ , le système Ni/NiO est plus émissif que le système Zr/ZrO<sub>2</sub> avec 85 fois plus de salves localisées. Par contre, pour des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , il y a une inversion de tendance : le système

Zr/ZrO<sub>2</sub> est le plus émissif, avec 4 fois plus de salves localisées que le système Ni/NiO. Ces quelques comparaisons « macroscopiques » de l'activité acoustique des différents systèmes permettent de souligner la dépendance de l'ampleur de l'activité acoustique aux cas investigués. Cela complexifie grandement la comparaison des résultats avec ceux de la littérature. Il ne faut oublier qu'à cela s'ajoutent également des différences de configuration d'essais : réglage/paramétrage des chaînes acoustiques, utilisation de guide d'onde, placement des capteurs... C'est pourquoi il est particulièrement important de ne pas se focaliser sur les valeurs obtenues pour les différents paramètres acoustiques mais plutôt de réaliser des comparaisons de tendance.

## II.2. Classification et identification de mécanismes

Une mise en parallèle des études EA réalisées dans les Chapitres III et IV illustre la difficulté à déployer une méthodologie identique dans l'exploitation et la classification des signaux. En effet, dans le cas du nickel, le système métal/oxyde 1 µm est beaucoup plus émissif que le métal nu et il est donc très difficile de comparer ces deux configurations pour aider la classification des signaux. Au contraire, dans le cas du zirconium, il a été possible de s'appuyer sur les résultats du métal nu pour proposer une classification des signaux dans le cas du métal/oxyde 1µm.

Il est également intéressant de noter que, dans le cas du nickel, les signaux présentent des caractéristiques comparables, ce qui a permis d'utiliser une même méthodologie et a également rendu le rapprochement de classes entre le système métal/oxyde d'épaisseur 1 µm et celui de 5 µm plus aisé. Pour rappel, une première classe de signaux a été constituée en regroupant ceux présentant une forte amplitude et une forte énergie absolue, supérieures à un certain seuil. Cette première sélection a donné naissance à la classe 2 pour le système Ni/NiO-1µm et à la classe a pour le système Ni/NiO-5µm. Une comparaison des formes d'onde a également permis de constater qu'elles étaient identiques (comme rappelé dans la Figure 110). L'observation de coupes transversales associées à une analyse des positionnements des signaux EA dans le temps a permis d'associer ces signaux à une fissuration de la couche d'oxyde perpendiculairement à l'interface métal/oxyde.

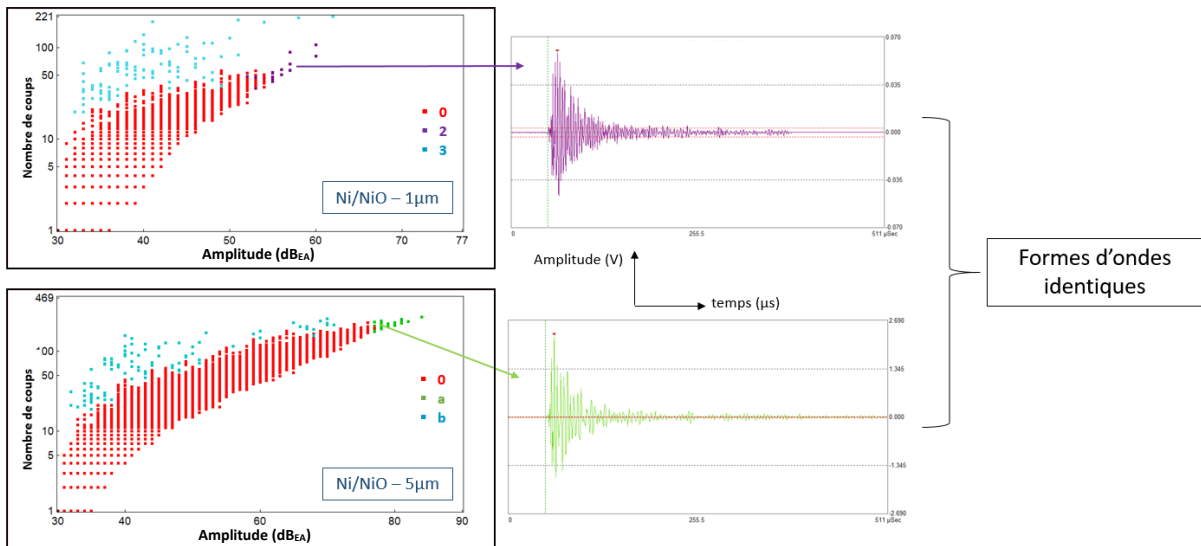


Figure 110 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude et des formes d'ondes pour les classes 2 (Ni/NiO-1µm) et a (Ni/NiO-5µm). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs.

Ensuite, une autre classe a été constituée en regroupant les signaux se détachant du groupe principal identifié sur le graphique du nombre de coups en fonction de l'amplitude. Cela a donné naissance à la classe 3 pour le système Ni/NiO-1µm et à la classe b pour le système Ni/NiO-5µm. Une comparaison des formes d'ondes a également permis de montrer qu'elles étaient semblables (Figure 111). A nouveau, l'observation de coupes transversales associées à une localisation dans le temps des signaux, a permis de les associer à une propagation en mode II, conduisant notamment à de l'écaillage dans le cas du système Ni/NiO-1µm.

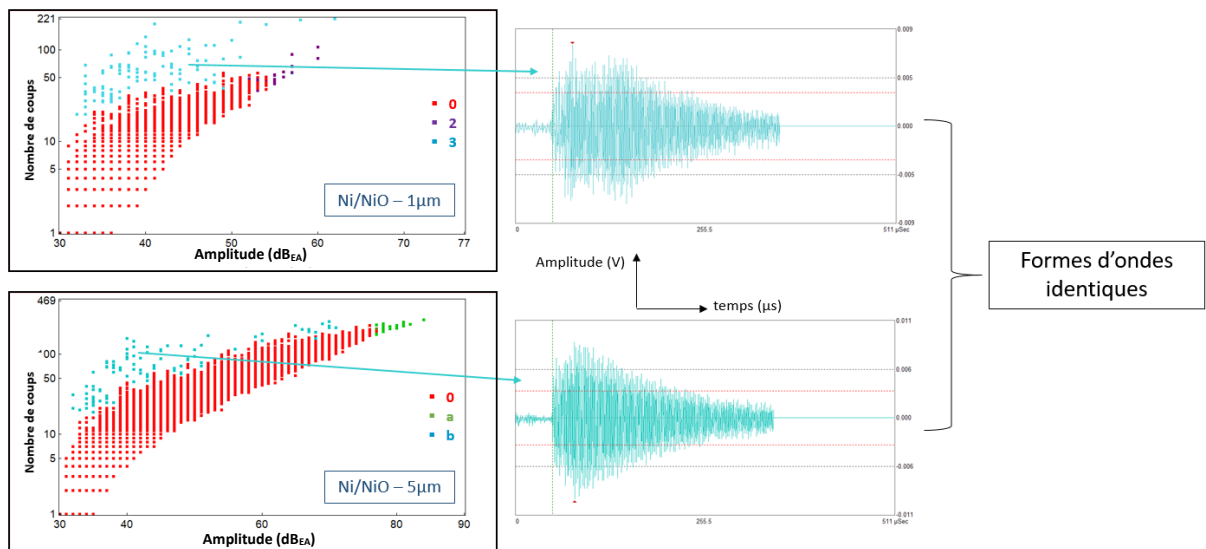


Figure 111 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude et des formes d'ondes pour les classes 3 (Ni/NiO-1µm) et b (Ni/NiO-5µm). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs.

Comparons maintenant les graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude pour les quatre configurations étudiées (Figure 112). Dans le cas du système Zr/ZrO<sub>2</sub>, on constate l'absence de

détachement de signaux du groupe principal, ne permettant pas d'identifier une classe similaire aux classes 3 (Ni/NiO-1 $\mu$ m) et b (Ni/NiO-5  $\mu$ m).

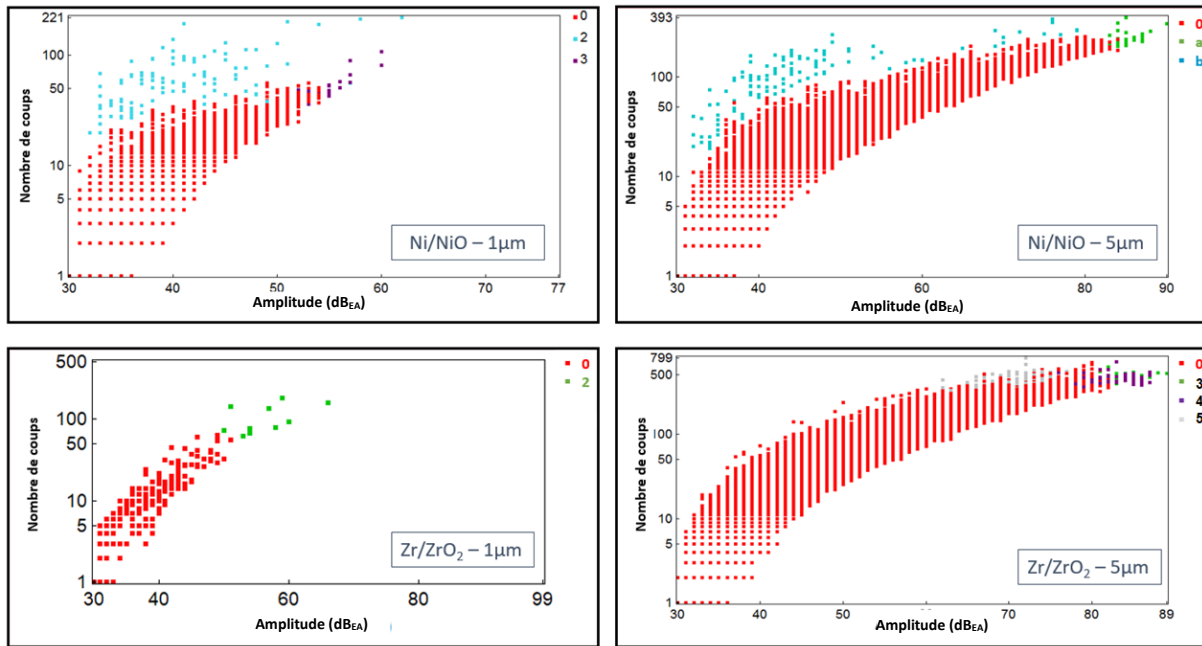


Figure 112 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1 $\mu$ m, Ni/NiO-5 $\mu$ m, Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m et Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m).

Par contre, on retrouve des caractéristiques similaires de signaux pour la classe 2 du Ni/NiO-1 $\mu$ m, la classe a du Ni/NiO-5 $\mu$ m, la classe 2 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m et les classes 3/4 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m : les signaux contenus dans ces classes sont de forte amplitude. L'observation des graphiques montrant l'évolution de l'énergie absolue en fonction du temps (Figure 113) permet également de constater que ces signaux prennent le plus souvent place en début d'essai.

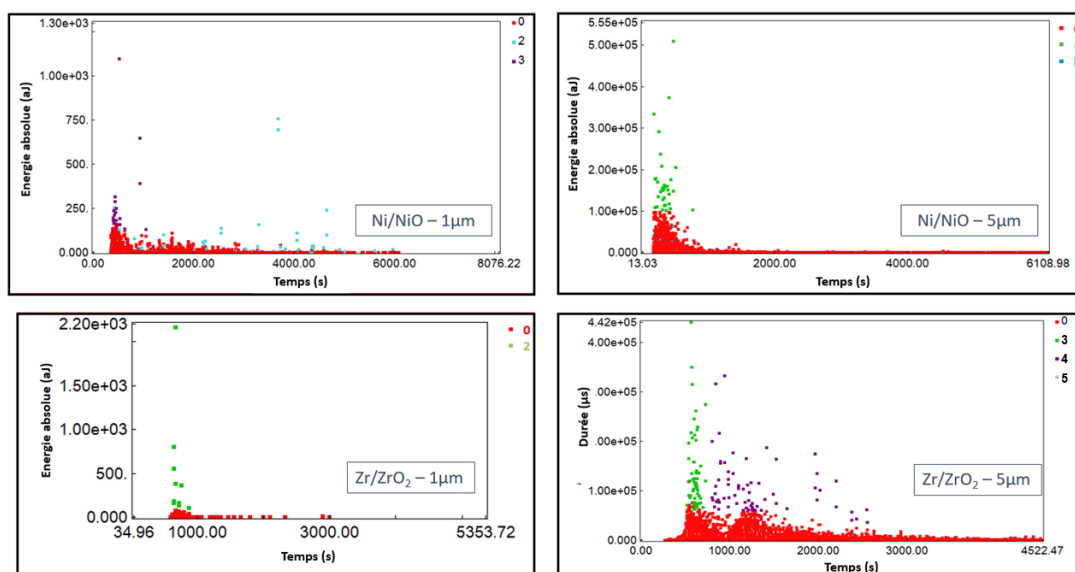


Figure 113 : Graphiques de l'énergie absolue en fonction du temps pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1 $\mu$ m, Ni/NiO-5 $\mu$ m, Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m et Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m).

Enfin, l'évolution de la durée en fonction de l'énergie absolue (Figure 114) nous permet d'identifier des durées élevées pour la classe 3 du Ni/NiO-1  $\mu\text{m}$ , la classe b du Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$  et la classe 5 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$ . Plus particulièrement, pour la classe b du Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$  et la classe 5 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$ , on note que ces signaux présentent également des énergies absolues faibles. Toutefois, la classe 5 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$  présente une forme d'onde distincte de la classe b du Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$  (Figure 115). Il est d'ailleurs intéressant de noter qu'à l'exception des formes d'ondes des classe 3 du Ni/NiO-1  $\mu\text{m}$  et de la classe b du Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$ , les différentes classes présentent des formes d'onde globalement similaires (qu'elles soient mises en lien avec un mécanisme particulier (Figure 115) ou non (Figure 116)).

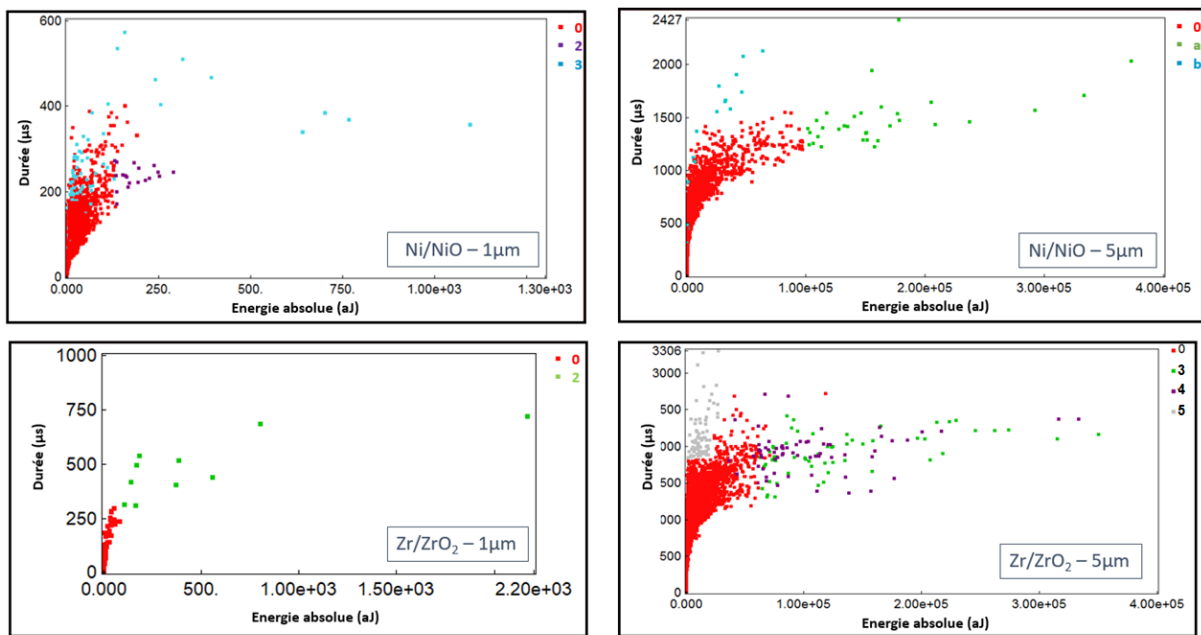


Figure 114 : Graphiques de la durée des signaux en fonction de l'énergie absolue pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1  $\mu\text{m}$ , Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$ , Zr/ZrO<sub>2</sub>-1  $\mu\text{m}$  et Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$ ).

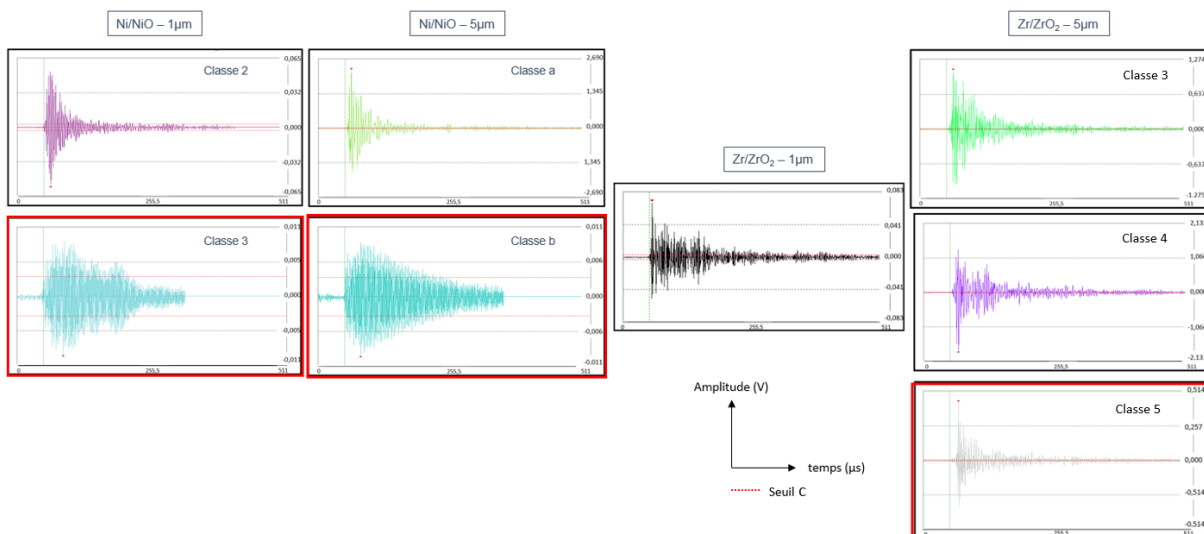


Figure 115 : Formes d'onde des classes 2/3 du Ni/NiO-1  $\mu\text{m}$ , a/b du Ni/NiO-5  $\mu\text{m}$ , 2 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-1  $\mu\text{m}$  et 3/4/5 du Zr/ZrO<sub>2</sub>-5  $\mu\text{m}$ . N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511  $\mu\text{s}$ .

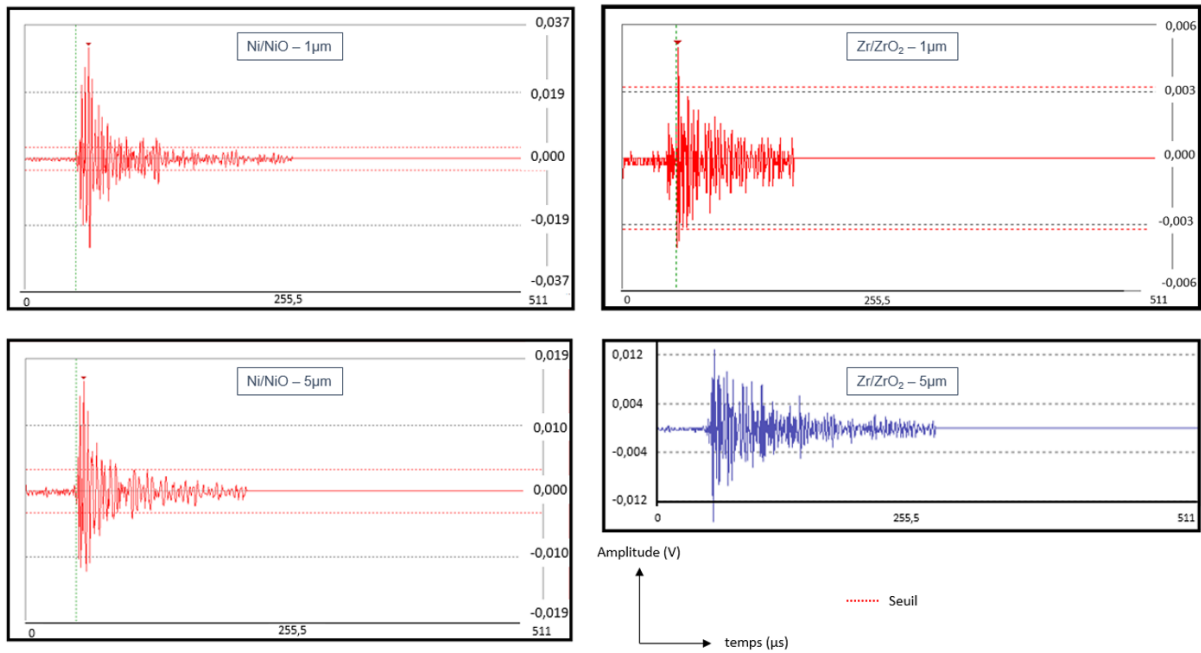


Figure 116 : Formes d'onde de la classe 0 des quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1 $\mu$ m, Ni/NiO-5 $\mu$ m, Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m et Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511  $\mu$ s.

En résumé, cette mise en parallèle des résultats obtenus pour les systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub> nous permet de confirmer que l'endommagement de la couche d'oxyde par fissuration donne lieu à des signaux présentant une forte amplitude et une forte énergie absolue. Un nombre de coup élevé peut également être relevé. Par contre, analyser les signaux EA indépendamment des observations MEB (notamment des coupes transversales) ne permet pas une description précise du mécanisme. En effet, il est difficile d'attribuer des caractéristiques spécifiques aux signaux attribués à l'amorçage et au début de propagation de fissures latérales dans le cas du système Zr/ZrO<sub>2</sub>-1 $\mu$ m ou encore aux signaux liés à une fissuration de la couche perpendiculairement à l'interface métal/oxyde dans le cas des systèmes Ni/NiO.

Enfin, nous avons relevé que les signaux moins énergétiques, d'une durée élevée, peuvent être associés à un écaillage ou à une propagation en mode II (signaux présents dans Ni/NiO-1 $\mu$ m, Ni/NiO-5 $\mu$ m et Zr/ZrO<sub>2</sub>-5 $\mu$ m).

Comme indiqué dans les chapitres précédents, peu d'études sont consacrées aux relations entre les caractéristiques des salves EA et les modes d'endommagement des couches d'oxyde. Toutefois, plusieurs auteurs [18–21] ont associé des salves d'EA de haute énergie à l'initiation et la propagation de fissures. Cette association a été réalisée dans différentes configurations : l'étude de l'influence d'un cycle thermique sur la couche d'oxyde d'un acier faiblement allié [18], l'investigation du fluage d'une couche d'oxyde développée sur un monocristal de nickel haute pureté [19], l'examen du refroidissement d'un alliage de Ni-30Cr oxydé [20] ou encore l'étude de l'oxydation d'un alliage de



zirconium (Zy-4) [21]. Deux de ces études [18,19] ont également associé les salves EA de plus faibles amplitudes à des processus d'écaillage. Gaillet *et al.* [19] ont également précisé que ces salves de faibles énergies associées aux processus de fléchissement et d'écaillage présentent des durées importantes. Les résultats de ces études confirment les associations classe/mécanisme que nous avons proposées dans les chapitres III et IV. Toutefois, il est intéressant de noter que d'autres tendances sont présentes dans la littérature : Huang *et al.* [22], dans le cadre de l'investigation d'oxydes développés sur des tubes de surchauffeur pour chaudière ont attribué les signaux de très fortes amplitudes à des phénomènes de délamination et écaillage (stade 4) et les fortes amplitudes à la formation de fissures perpendiculaires à l'interface métal/oxyde (stade 2), comme résumé dans la Figure 117. Il est difficile de proposer une explication avec le peu d'informations disponibles dans l'article. Néanmoins, sur les coupes transversales fournies, on note que les oxydes investigués sont beaucoup plus épais (environ 50  $\mu\text{m}$ ) et présentent moins de défauts locaux que ceux que nous avons investigués. Cette configuration mène peut-être à une propagation en mode II beaucoup plus brutale que dans les systèmes que nous avons étudiés, ce qui pourrait donc conduire à des niveaux d'énergie captés plus importants que dans le cas de la fissuration en mode I.

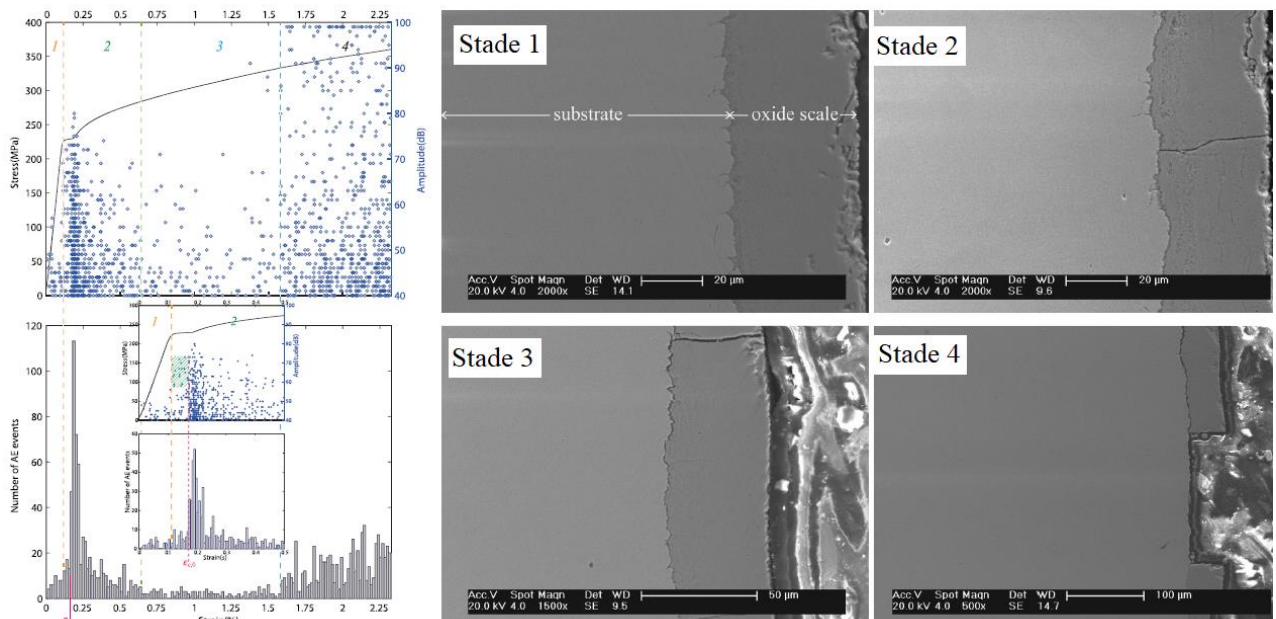


Figure 117 : Résultats issus des travaux de Huang *et al.* [22] : courbe de contrainte déformation et amplitude des signaux EA dans le temps et coupes transversales correspondant aux différents stades identifiés par analyse des signaux acoustiques.

Il est intéressant de noter que dans leur étude, Huang *et al.* [22] qualifient l'analyse des valeurs des paramètres d'énergie ou d'amplitude de « méthodes comparatives », en arguant que ces valeurs sont directement liées au placement des capteurs. Ils opposent ce type de méthode à des « méthodes

absolues » où il serait possible d'associer des mécanismes de micro-endommagement à des fréquences spécifiques. Dans leur étude, ils associent d'ailleurs des bandes de fréquences spécifiques aux mécanismes identifiés dans les différents stades (Figure 117).

Cette « méthode absolue » est défendue par plusieurs auteurs [23–25] dont les résultats expérimentaux montrent que les amplitudes des signaux EA peuvent être grandement atténuées le long du chemin de propagation alors que les fréquences d'un signal EA sont presque inchangées. Toutefois, ces observations ont été réalisées sur des matériaux composites (composite simple fibre [23], composite verre-polyester [25]) ou encore sur un système donné (valve [24]). Une analyse approfondie des fréquences n'a pas pu être proposée dans le cadre de notre travail. Toutefois, nos premières observations suggèrent que les fréquences sont soumises à une dépendance du système étudié, tout comme les autres paramètres acoustiques. Cette tendance est également relevée par Parry *et al.* [21] qui soulignent, dans leur étude, que les valeurs des fréquences (des paramètres d'énergie ou d'amplitude également) qui sont choisies pour discriminer certaines populations de signaux n'apportent aucune information additionnelle sur la nature des événements mécaniques impliqués. Ces valeurs résultent de la propagation d'un signal dans un matériau, du positionnement du capteur, de l'utilisation de guide d'onde, de la configuration matérielle, du paramétrage système...

### III. Synthèse

La comparaison des essais de multifissuration menés dans le cadre de cette thèse montre que pour les deux systèmes étudiés, Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub>, une fissuration périodique apparaît à la surface des éprouvettes suite à un essai de traction, et que cette fissuration peut être caractérisée par une distance interfissure à saturation, ainsi qu'une déformation critique nécessaire à l'apparition des premières fissures en surface. En recherchant l'impact de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur ces caractéristiques, on retrouve les mêmes tendances que dans la plupart des travaux reportés dans la littérature : pour un système métal/oxyde donné, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, i) plus la déformation critique pour la fissuration en surface est faible, et ii) plus la distance interfissure à saturation est importante.

Ces relations semblent donc immuables, alors même que dans nos travaux, les deux systèmes étudiés possèdent des mécanismes de croissance des couches qui sont différents, et que pour un même système, les changements de condition d'oxydation pour faire varier les épaisseurs, ont des incidences sur les microstructures des couches, voire même sur la microstructure du métal sous-jacent.

Néanmoins, ces aspects microstructuraux ont tout de même un certain nombre d'effets sur les mécanismes d'endommagement : types d'endommagements rencontrés (en particulier, présence ou

non d'écaillage), scénarii d'émergence des fissures en surface des couches d'oxyde, propagation ou non des fissures dans le métal, présences de fissures courtes ou de fissures longues en surface, .... Toutes ces différences montrent bien que les microstructures et les mécanismes de croissance des couches d'oxyde affectent leur endommagement au sens large.

L'autre élément mis en lumière au niveau de ce chapitre est que lors des suivis par émission acoustique, il apparaît que certaines caractéristiques des salves d'émission acoustique sont dépendantes du mode d'endommagement qui génèrent ces salves :

- l'endommagement de la couche d'oxyde par fissuration conduit à des salves de forte amplitude, de forte énergie absolue et possédant un nombre de coups élevés
- les propagations en mode II ont en revanche tendance à fournir des signaux de plus faible énergie, mais de durée beaucoup plus importante

Ces conclusions semblent en accord avec la littérature, même si cette dernière reste peu abondante sur le sujet. Il semble également difficile d'envisager de quantifier les caractéristiques des salves d'émission acoustique pour donner des gammes de valeurs d'amplitude, de durée, d'énergie ou encore de nombre de coups, qui seraient caractéristiques de tel ou tel type de mode de propagation. Nous n'avons en particulier pas l'impression que chaque mode d'endommagement pourrait être signé par des bandes de fréquences spécifiques des salves, même si l'analyse de la littérature montre que ceci fait débat.

## IV. Références

- [1] C. Xie, W. Tong, Cracking and decohesion of a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on a ductile Al–5%Mg substrate, *Acta Mater.* 53 (2005) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.005>.
- [2] X.C. Zhang, C.J. Liu, F.Z. Xuan, Z.D. Wang, S.T. Tu, Effect of residual stresses on the strength and fracture energy of the brittle film: Multiple cracking analysis, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.08.010>.
- [3] F.L. Chen, X. He, P.A. Prieto-Muñoz, H.M. Yin, Opening-mode fractures of a brittle coating bonded to an elasto-plastic substrate, *Int. J. Plast.* 67 (2015) 171–191. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.10.007>.
- [4] T. Ganne, J. Crépin, S. Serror, A. Zaoui, Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates, *Acta Mater.* 50 (2002) 4149–4163. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00256-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00256-2).
- [5] J.A. Nairn, K. Sung-Ryong, A fracture mechanics analysis of multiple cracking in coatings, *Eng. Fract. Mech.* 42 (1992) 195–208. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(92\)90291-L](https://doi.org/10.1016/0013-7944(92)90291-L).
- [6] Y. Leterrier, Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 1–55. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(02\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(02)00002-6).
- [7] D. Bernoulli, K. Häfliger, K. Thorwarth, G. Thorwarth, R. Hauert, R. Spolenak, Cohesive and adhesive failure of hard and brittle films on ductile metallic substrates: A film thickness size effect analysis of the model system hydrogenated diamond-like carbon (a-C:H) on Ti substrates, *Acta Mater.* 83 (2015) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.044>.
- [8] J. Djuidje-Dzumgam, C. Berdin, M. Andrieux, P. Ribot, Zirconia layers: Structure, residual stress and fracture strength, *Eng. Fract. Mech.* 214 (2019) 378–389. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.03.043>.
- [9] R. Peraldi, Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté, 2000.
- [10] O. Bernard, G. Amiri, C. Haut, B. Feltz, A.M. Huntz, M. Andrieux, Mechanical and microstructural characterisation of oxide films damage, *Mater. Sci. Eng. A.* 335 (2002) 32–42. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01931-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01931-1).
- [11] M.M. Nagl, S.R.J. Saunders, W.T. Evans, D.J. Hall, The tensile failure of nickel oxide scales at ambient and at growth temperature, *Corros. Sci.* 35 (1993) 965–977. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90315-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90315-8).
- [12] M.M. Nagl, W.T. Evans, D.J. Hall, S.R.J. Saunders, An in situ investigation of the tensile failure of oxide scales, *Oxid. Met.* 42 (1994) 431–449. <https://doi.org/10.1007/BF01046759>.
- [13] L. Kurpaska, I. Jozwik, J. Jagielski, Study of sub-oxide phases at the metal-oxide interface in oxidized pure zirconium and Zr-1.0% Nb alloy by using SEM/FIB/EBSD and EDS techniques, *J. Nucl. Mater.* 476 (2016) 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.038>.
- [14] C.R. Heiple, S.H. Carpenter, Acoustic emission produced by deformation of metals and alloys – A review: Part I, *J. Acoust. Emiss.* 6 (1987) 177–204.
- [15] P.K. Chaurasia, C.K. Mukhopadhyay, S. Murugan, P. Muralidharan, K. Chandran, V. Ganesan, T. Jayakumar, P.V. Kumar, Tensile behaviour and acoustic emission in zirconium alloys after thermal aging and sodium exposure, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00329-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00329-5).
- [16] L. Li, Z. Zhang, G. Shen, The influence of grain size on acoustic emission characteristic in commercial-purity zirconium during tensile deformation, *Mater. Sci. Eng. A.* 639 (2015) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.081>.
- [17] C. Bruns, M. Schütze, Investigation of the Mechanical Properties of Oxide Scales on Nickel and TiAl, *Oxid. Met.* 55 (2001) 35–68. <https://doi.org/10.1023/A:1010321108212>.
- [18] W. Christl, A. Rahmel, M. Schütze, Application of the Acoustic emission technique for the detection of oxide scale cracking during thermal cycling, *Mater. Sci. Eng.* 87 (1987) 289–293. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90391-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90391-0).
- [19] L. Gaillet, S. Benmedakhne, A. Laksimi, G. Moulin, Nickel high temperature oxydation under

- creep loading using acoustic emission monitoring, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1479–1484. <https://doi.org/10.1023/A:1022916413565>.
- [20] Y. Zhang, D.A. Shores, Study of cracking and spalling of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale formed on Ni-30Cr alloy, *Oxid. Met.* 40 (1993) 529–553. <https://doi.org/10.1007/BF00666390>.
- [21] V. Parry, M.T. Tran, Y. Wouters, Detection of breakaway oxidation with acoustic emission during zirconium oxide scale growth, in: *Oxid. Met.*, Springer, 2013: pp. 279–288. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9355-x>.
- [22] J.L. Huang, K.Y. Zhou, X.M. Wang, Y.Y. Tu, J.Q. Xu, Acoustic emission analysis on tensile failure of steam-side oxide scales formed on T22 alloy superheater tubes, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 044907. <https://doi.org/10.1063/1.4891456>.
- [23] Q.Q. Ni, M. Iwamoto, Wavelet transform of acoustic emission signals in failure of model composites, *Eng. Fract. Mech.* 69 (2002) 717–728. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00105-9](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00105-9).
- [24] S.H. Seong, S. Hur, J.S. Kim, J.T. Kim, W.M. Park, U.C. Lee, S.K. Lee, Development of diagnosis algorithm for the check valve with spectral estimations and neural network models using acoustic signals, *Ann. Nucl. Energy.* 32 (2005) 479–492. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2004.11.011>.
- [25] T.H. Loutas, V. Kostopoulos, C. Ramirez-Jimenez, M. Pharaoh, Damage evolution in center-holed glass/polyester composites under quasi-static loading using time/frequency analysis of acoustic emission monitored waveforms, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1366–1375. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.09.011>.



## Conclusion et perspectives

La mise en place d'un essai de multifissuration sous MEB a été réalisée en couplant une micromachine de traction avec un suivi par émission acoustique à l'intérieur de la chambre du microscope électronique à balayage. Différents essais ont été réalisés afin de paramétrer le système d'émission acoustique pour s'assurer que les signaux enregistrés proviennent bien des éprouvettes de traction testées. Ce travail a permis de disposer d'un essai permettant d'acquérir les salves d'émission acoustique propres aux endommagements des systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub> en conditions in-situ.

Grâce à ce développement technique, il a été possible de proposer des scénarii d'endommagement des systèmes Ni/NiO et Zr/ZrO<sub>2</sub> pour deux épaisseurs de couches d'oxyde différentes (1 µm et 5 µm environ) en couplant les informations obtenues par les observations MEB (en surface des éprouvettes au cours des essais de traction, et en coupe transverse après rupture des éprouvettes) et l'analyse des signaux acoustiques enregistrés au cours des essais.

Pour le système Ni/NiO, les premiers endommagements correspondent à des fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ces fissures traversent la totalité de l'épaisseur de la couche d'oxyde, et se multiplient avec l'augmentation de la déformation jusqu'à atteindre une valeur minimale de la distance interfissure qui dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde (avec une dépendance cohérente avec les résultats de la littérature) marquant un seuil de saturation de la fissuration transverse. Pour la plus faible épaisseur de couche d'oxyde (1 µm), de nouvelles fissures transverses apparaissent plus tard, uniquement au droit de certains grains de métal.

Avant que le seuil de saturation ne soit atteint, certaines fissures se propagent en mode II le long de l'interface métal-oxyde. Pour une couche d'oxyde d'épaisseur 1 µm, ceci provoque localement des écaillages de la couche d'oxyde, alors que pour une épaisseur de 5 µm, la propagation en mode II reste limitée et aucun écaillage n'a pu être constaté.

Pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>, les scénarii d'endommagement sont plus complexes. Pour une épaisseur de zircone de 1 µm, l'endommagement débute par la formation de fissures parallèles à l'interface métal-oxyde, au cœur de la couche, puis certaines pointes de ces fissures devient pour se propager ensuite

en mode I, en direction de la surface des éprouvettes. Enfin, pour les fissures qui se sont propagées en mode I, on constate leur ouverture et leur propagation en direction de l'interface métal/oxyde.

Lorsque la couche d'oxyde est plus épaisse (5 mm environ), les fissures latérales préexistent au sein de la couche, avant le début de l'essai de traction. Le début de l'essai de traction va permettre à certaines d'entre elles de coalescer puis de dévier pour se propager en mode I et émerger à la surface des éprouvettes. D'autres fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde apparaissent ensuite, traversent la couche d'oxyde et se propagent dans le métal sous-jacent, sur une profondeur qui semble corrélée avec la dissolution d'oxygène dans le zirconium. Après multiplication de ces fissures, un seuil de saturation est atteint, et dans le même temps, des écaillages de la couche d'oxyde se produisent. Ces écaillages perdurent jusqu'à rupture de l'éprouvette. Il semble également que des propagations en mode I sont également actives jusqu'à la rupture de l'éprouvette sans pour autant changer la distance interfissure mesurée en surface.

L'analyse des scénarii d'endommagement a mis en évidence des différences notables entre les deux systèmes étudiés, mais également des différences au sein d'un même système selon les conditions d'oxydation utilisées pour obtenir les épaisseurs de couches désirées. Ces différences nous conduisent à conclure sur l'importance que l'on peut accorder aux microstructures et aux mécanismes d'oxydation sur les scénarii d'endommagement. Pour autant, lorsque l'on ne s'intéresse qu'aux fissures qui émergent en surface des éprouvettes et que l'on caractérise ces réseaux de fissures en terme de distance interfissure à saturation, et de déformation à partir de laquelle les premières fissures émergent, il apparaît un effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde identique pour chaque système, et cohérent avec les résultats de la littérature ; pour un système métal/oxyde donné :

- plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus la déformation critique pour la fissuration en surface est faible,
- plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus la distance interfissure à saturation est importante

Au-delà de permettre des propositions de scénarii d'endommagement, l'analyse des salves d'émission acoustique a permis de qualifier des signatures différentes pour les propagations en mode I et en mode II :

- En mode I, les salves possèdent de fortes amplitudes, de fortes énergies absolues et un nombre de coups élevés,
- En mode II, les signaux sont de plus faible énergie mais présentent des durées beaucoup plus importantes.



En perspective, il serait intéressant de mener le même type d'étude en utilisant la possibilité de chauffer les éprouvettes de traction. Les tous premiers tests réalisés sur des échantillons de zirconium pré-oxydes ont mis en évidence un problème de disparition de la couche d'oxyde dans la chambre du MEB. Néanmoins, les calculs thermodynamiques ont montré que les couches d'oxyde ne peuvent pas être réduites dans les conditions des essais, et il serait opportun de reprendre ce type de test sur le nickel afin de voir si le problème rencontré avec le zirconium ne viendrait pas de la forte dissolution d'oxygène dans le métal.

Au-delà de réaliser des essais en température, une autre perspective est de réaliser un suivi des déformations locales sur les éprouvettes de traction en utilisant les techniques de corrélation d'images. En effet, ceci pourrait permettre de différencier les mécanismes responsables d'apparition de fissures en surface des éprouvettes ; d'après nos résultats, certaines de ces fissures semblent s'initier en surface des éprouvettes (système Ni/NiO) et la corrélation d'images devrait permettre d'en détecter les prémices. En revanche, pour le système Zr/ZrO<sub>2</sub>, l'émergence de certaines fissures en surface semble pilotée par la propagation de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde, au cœur de la couche, qui devient pour se propager en mode I ; dans ce cas, l'émergence des fissures en surface n'est pas nécessairement liée à des états spécifiques de déformation locale à la surface des éprouvettes, ce que pourrait montrer un suivi par corrélation d'images.

Enfin, il semble intéressant d'étudier des épaisseurs d'oxyde supplémentaires, mais également de faire varier les conditions de pré-oxydation pour une même épaisseur ; ceci devrait permettre de mieux différencier le rôle de l'épaisseur des couches d'oxyde, et le rôle des microstructures des systèmes métal/oxyde. En particulier, il serait intéressant d'étudier les couches de zircone d'environ 5 mm d'épaisseur, en utilisant des températures de pré-oxydation plus faibles que celle utilisée dans ce travail ; l'objectif serait d'éviter une dissolution de l'oxygène en volume dans le zirconium, tout en obtenant une couche d'oxyde présentant des fissures parallèles à l'interface métal/oxyde avant l'essai de traction. On pourrait également chercher à obtenir des couches d'environ 1 mm non fissurées, mais avec une température d'oxydation élevée, favorisant la dissolution d'oxygène en volume dans le métal.



# Annexe I- Présentation des techniques expérimentales

## I. Principe de l'analyse thermogravimétrique

Le dispositif permet de mesurer avec précision la variation de masse de l'échantillon sous une atmosphère oxydante à haute température. La Figure 118 représente le schéma de fonctionnement de la thermobalance.

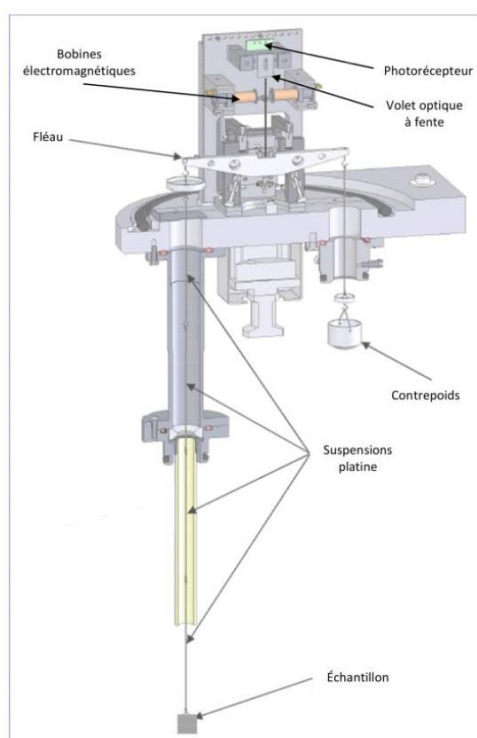


Figure 118 : Schéma de fonctionnement de la thermobalance SETARAM [1]

L'échantillon est suspendu dans le four par un enchaînement de suspensions en platine reliées au fléau de la thermobalance qui est solidaire à un volet optique à fentes. Lorsqu'une variation de masse de l'échantillon a lieu, le fléau est dévié empêchant ainsi le faisceau lumineux généré par la diode de pouvoir être détecté par les phototransistors. Ensuite, un courant électrique va circuler dans les bobines électromagnétiques pour assurer le rétablissement du fléau à sa position initiale. Ainsi, le lien avec l'intensité du courant permet à la thermobalance de remonter à la variation de masse correspondante.

## II. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images hautes résolutions de la surface d'un échantillon. Son fonctionnement est basé sur l'interaction électrons-matière.

### II.1. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage est présenté dans la Figure 119. Un MEB est principalement constitué des éléments suivant : un canon à électrons (source d'électrons primaires), une colonne maintenue sous un vide secondaire, de différentes lentilles électromagnétiques permettant l'obtention d'un faisceau très fin et focalisé, un ensemble de bobines de balayage, une platine porte-objet pour déplacer l'échantillon dans les trois directions, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et un système de visualisation des images.

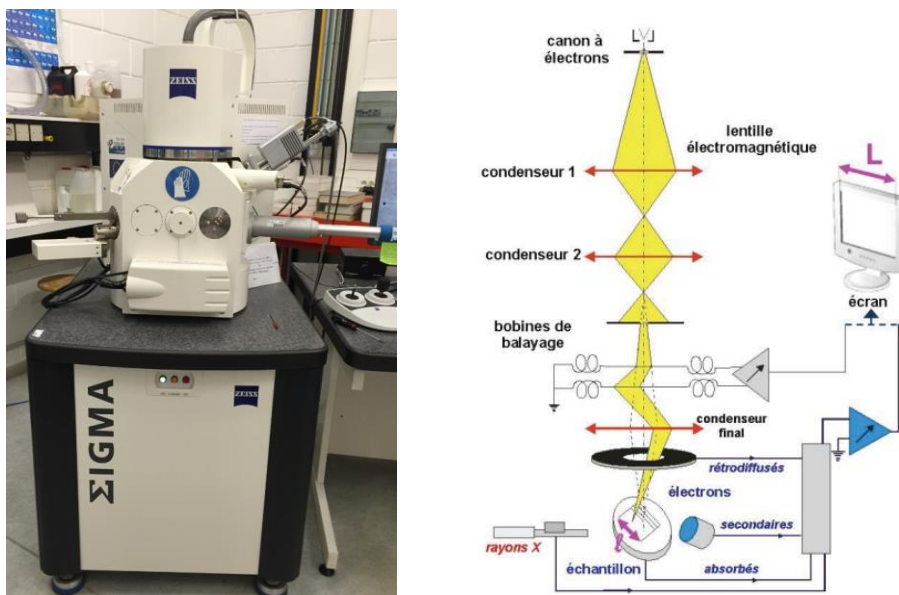


Figure 119 : Image et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [2]

Il existe deux principes pour extraire les électrons : l'émission thermoélectronique et l'émission par effet de champ. La première est utilisée dans les MEB conventionnels. La source des électrons peut provenir de deux types de canons différents : filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Le filament est chauffé par effet Joule permettant ainsi d'avoir l'énergie nécessaire pour libérer les électrons. L'émission par effet de champ est la technologie pour les MEB-FEG (Field Emission Gun en anglais). Les électrons sont émis par l'application d'une tension entre une cathode métallique très pointue et une anode permettant d'obtenir un champ électrique très intense grâce à un effet de pointe. De même, deux types de canons sont disponibles pour cette émission : à cathode chaude ou à cathode froide.

L'émission par effet de champ apporte différents avantages comparés à l'émission thermoélectronique. En effet, le MEB-FEG possède une brillance très supérieure, une plus grande stabilité et la source d'électrons à une durée de vie plus importante.

## II.2. Les types d'émissions

Lors de l'impact du faisceau d'électrons incident sur l'échantillon, plusieurs émissions de différentes natures sont créées :

- Émissions électroniques : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger
- Rayonnements électromagnétiques : rayons X répartis entre une émission continue et un spectre de raies caractéristique des éléments présents dans l'échantillon.

Ces différentes émissions sont résumées dans la Figure 120. Dans ce travail, seules les émissions électroniques secondaires, rétrodiffusées et le rayonnement X seront exploités.

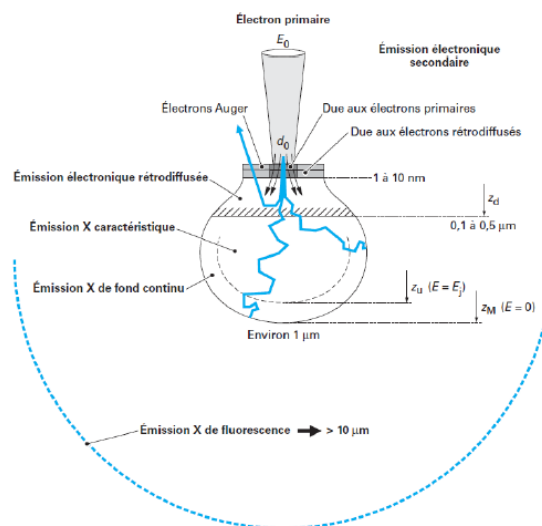


Figure 120 : Les différents type d'émissions [2]

Lorsqu'un électron pénètre dans l'échantillon, il peut subir des interactions inélastiques (avec transfert d'énergie) et élastiques avec les électrons des orbitales atomiques. Les **électrons secondaires** proviennent des chocs inélastiques. En effet, au sein de l'atome, cet apport d'énergie permet l'ionisation d'un niveau atomique provoquant ainsi l'émission d'un électron dit secondaire. Les **électrons rétrodiffusés** quant à eux sont issus des interactions élastiques : l'électron primaire issu du faisceau incident interagit avec le noyau de l'atome. L'électron est ainsi dévié de sa trajectoire et peut ressortir de l'échantillon.

Les émissions d'électrons secondaires s'effectuent en proche surface (volume de quelques  $\text{nm}^3$ ) car elles possèdent une faible énergie. C'est pourquoi ces émissions sont sensibles à la topographie de la surface. À l'inverse, les électrons rétrodiffusés ont une énergie proche de l'électron primaire et leur volume d'interaction peut aller jusqu'à  $0.5 \mu\text{m}^3$ . Ils sont sensibles à la topographie, mais aussi à la composition chimique des échantillons. En effet les éléments possédant des numéros atomiques faibles apparaissent plus sombres.

La Figure 121 ci-dessous représente une simulation de Monte-Carlo dans des échantillons de nickel et de zirconium pour différentes tensions d'accélération. Cette simulation permet d'observer la trajectoire des électrons secondaires (rouge) et rétrodiffusés (bleu) et de quantifier les profondeurs sollicitées. Ce type de simulation aide donc pour l'interprétation des images obtenues par le microscope électronique à balayage et le choix de la configuration de celui-ci.

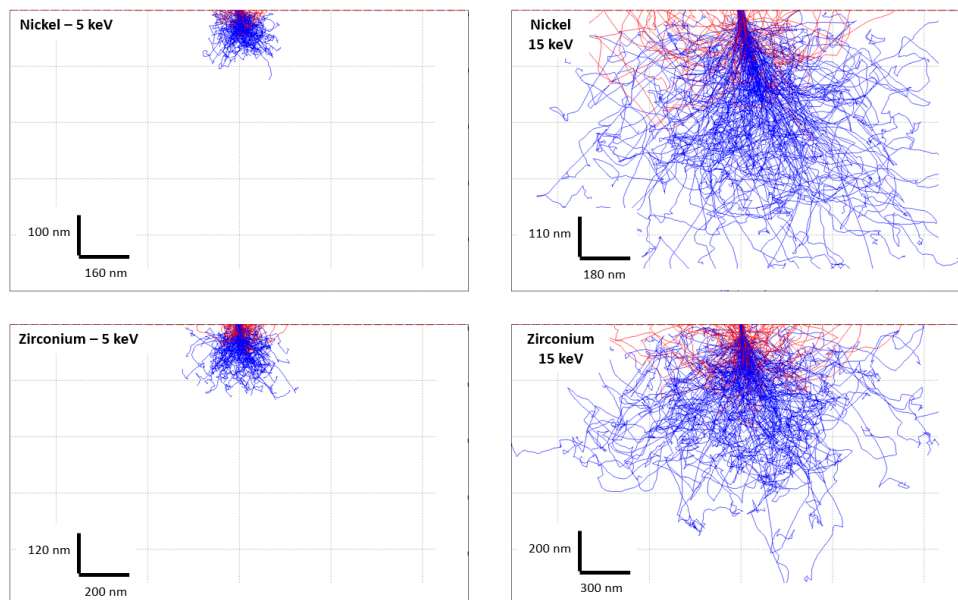


Figure 121 : Simulation de Monte-Carlo pour des échantillon de nickel et de zirconium à deux tensions d'accélération – 5 keV et 15 keV

Enfin les émissions de rayons X sont dues à un retour à l'équilibre de l'atome ionisé par l'émission d'un photon. Le volume d'interaction est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ .

### III. Références

- [1] SETARAM, Manuel d'utilisation SETSYS Evolution, n.d.
- [2] F. Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP Sciences, France, 2008.

# Annexe II- Autres essais avec la micromachine

Durant la période de thèse, d'autres essais que ceux utilisés dans les travaux scientifiques, ont été réalisés avec la micro-machine. L'objectif était de tester l'ensemble des fonctionnalités offertes par cette micro-machine. Cette annexe présente les essais réalisés.

## I. Oxydation in situ MEB

La micromachine étant équipée d'un système de chauffage par contact, nous avons souhaité mettre en place des essais d'oxydation *in situ* MEB. La céramique chauffante de la micromachine peut monter jusqu'à 400-450°C avec une vitesse de montée de 100 à 150°C/s et une homogénéité sur l'élément d'environ 1°C, d'après les données fournies par le constructeur. Sur la base de ces éléments et étant donné les épaisseurs d'oxydation visées (1 à 5 µm), il a été décidé d'utiliser le système de chauffage *in situ* MEB pour chercher à poursuivre l'oxydation dans le MEB, d'une éprouvette préoxydée en four.

### I.1. Test du système de chauffage et de l'homogénéité de température sur éprouvettes

Le système de chauffage de la micromachine ne renvoie que deux types d'information lors d'un essai *in situ* MEB :

- Le signal de température « consigne », correspondant à la température demandée par l'utilisateur,
- Le signal de « température mesurée » correspondant à la température de la céramique chauffante.

Cette limitation est due à la conception du système et à l'occupation actuelle des ports du MEB qui ne permettent pas le branchement de thermocouples additionnels. Il est donc nécessaire d'effectuer un essai préalable pour :

- Estimer la différence de température entre la céramique chauffante et l'échantillon chauffé,
- S'assurer de l'homogénéité de la température de l'échantillon dans la partie utile (devant être en contact direct avec la céramique chauffante),

- Vérifier la température des têtes d'éprouvettes sur lesquelles seront positionnés les capteurs d'émission acoustique dont la température ne doit pas dépasser 100°C (au risque d'un endommagement des capteurs).

Pour vérifier ces éléments, un test de chauffage est pratiqué sur une éprouvette de zirconium à l'extérieur du MEB. Trois thermocouples sont disposés sur l'éprouvette : un thermocouple sur chacune des têtes de l'éprouvette (donnant les températures  $T_1$  et  $T_3$ ) et un thermocouple au centre de l'éprouvette où se situe la platine chauffante (indiquant  $T_2$ ). Les thermocouples sont maintenus par des pastilles collantes résistant aux hautes températures. Lors de cet essai, la température maximale demandée est de 400°C : cette température correspond en effet au maximum de température pouvant être atteint par la platine chauffante. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure 122.

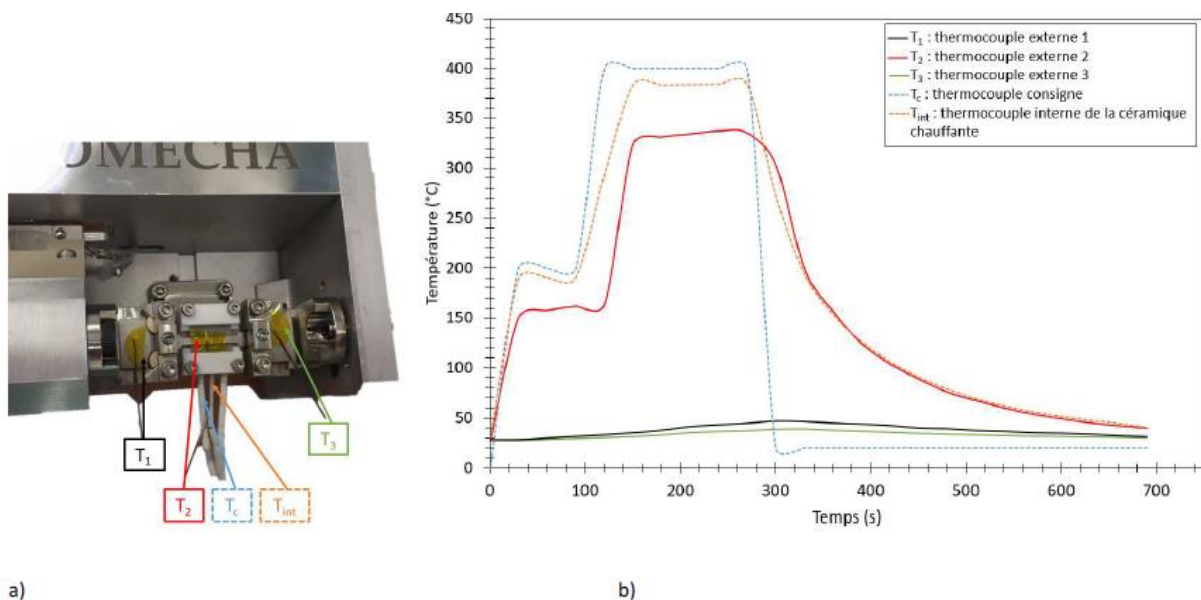


Figure 122 : (a) Positions des thermocouples lors de l'essai à chaud et (b) courbes de températures obtenues pour les différents thermocouples.

Cet essai permet de constater qu'il existe un écart de 20°C environ entre la consigne donnée et la température de l'élément chauffant sur le plateau de température de 400°C visé. Sur ce plateau, la température mesurée par le thermocouple situé sur la partie utile de l'éprouvette (partie en contact avec l'élément chauffant) présente un écart de 50°C avec la mesure prise directement sur l'élément chauffant. Enfin, à quelques secondes près, il y a un bon accord dans les dynamiques de montée et de descente en température de l'élément chauffant et du matériau. Cette différence de température entre l'élément chauffant et le matériau chauffé pourrait peut-être être atténuée avec l'utilisation d'une pâte thermique permettant d'assurer un contact plus régulier entre les deux éléments.

Au niveau des têtes de l'éprouvette, la température relevée ne dépasse jamais 50°C. Il est donc possible d'effectuer des essais à chaud avec la mise en place de capteurs d'émission acoustique



directement sur la tête des éprouvettes de traction (et permet donc de s'affranchir de l'utilisation d'un guide d'ondes pouvant détériorer les signaux d'émission acoustique).

## 1.2. Test de chauffage sur éprouvette pré-oxydée

L'éprouvette pré-oxydée est un échantillon de zirconium de longueur 15 mm et de largeur 2 mm chauffé à 380°C pendant 150 heures sous air synthétique dans un four à moufle afin d'obtenir une épaisseur de zircone d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Cet échantillon a ensuite été pesé de façon à suivre son changement de masse après l'oxydation dans le MEB.

Après l'installation de l'échantillon dans la micromachine, celle-ci est mise dans l'enceinte du MEB. Une fois le vide réalisé, le faisceau électronique est allumé avec une tension de 5 kV. La tension d'accélération des électrons est faible afin de pouvoir visualiser la couche d'oxyde sans trop d'effet de charge. Enfin, après la mise au point sur l'échantillon, le chauffage est activé. La Figure 123 présente le cycle de température exercé.

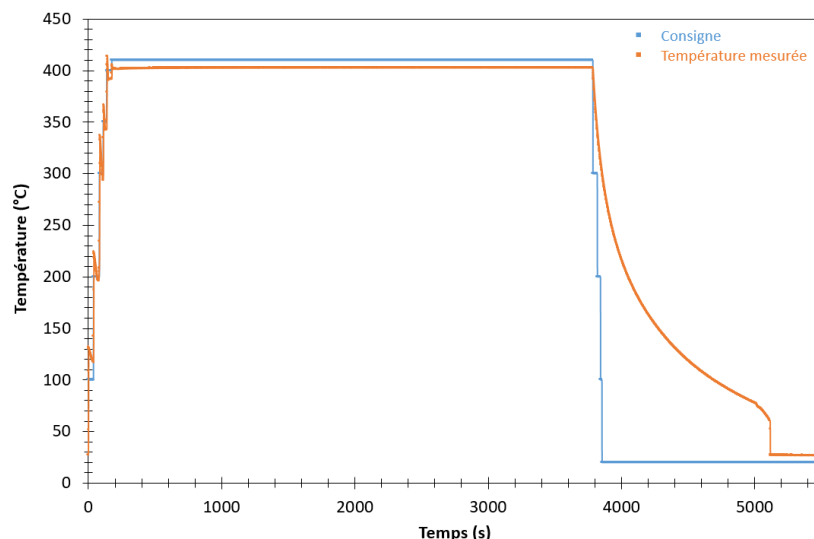


Figure 123 : Cycle de température appliquée lors de l'essai d'oxydation in situ MEB

La consigne est fixée de telle manière à atteindre une température de 400°C au niveau de la céramique ; cette consigne est maintenue pendant une heure. Des clichés MEB sont réalisés à intervalle de temps régulier afin de suivre l'évolution de la surface de l'échantillon lors de l'essai.

Cet essai de faisabilité a permis de mettre en lumière deux obstacles majeurs dans la mise en place d'essais d'oxydation *in situ* MEB. Tout d'abord, la chaleur émise a fortement perturbé le faisceau électronique du MEB : la netteté des clichés MEB en a grandement souffert. La seconde difficulté concerne l'instabilité de la couche de zircone : en effet, la couche d'oxyde a totalement disparu après une heure d'essai. Il est très peu probable que cette disparition soit due à une réduction de la zircone

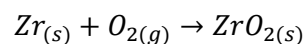
compte-tenu des conditions de pression partielle en oxygène et de température dans l'enceinte du MEB.

### I.3. Calcul de la pression critique en oxygène pour la réduction de la zircone

La pression à l'intérieur du MEB est d'environ  $10^{-9}$  atm. Si on considère que la chambre du MEB est sous air au moment de la mise en route du pompage, la pression partielle en oxygène serait de  $P_{O_2} = 2.10^{-10}$  atm au moment où la pression réduite est atteinte. Cependant, comme le retour à pression standard de la chambre du MEB est réalisée à l'aide d'une bouteille d'azote de qualité industrielle avant ouverture de la porte, et que le flux d'azote est maintenu jusqu'à fermeture de la porte et mise en route du pompage, on pourrait considérer un autre cas extrême pour lequel la chambre du MEB serait totalement remplie d'azote de qualité industrielle avant la mise en route des pompes. Dans ce cas, compte-tenu de la teneur résiduelle en oxygène dans l'azote de qualité industrielle, la pression partielle en oxygène serait  $P_{O_2} = 2.10^{-21}$  atm.

Donc, même si nous n'avons pas moyen de mesurer la pression partielle en oxygène dans la chambre du MEB, on peut en estimer une valeur minimale et une valeur maximale, respectivement  $2.10^{-21}$  atm et  $2.10^{-10}$  atm. Il s'agit de comparer cet intervalle à la pression critique en oxygène en-dessous de laquelle la zircone peut être réduite.

On considère la réaction de formation de la zircone à partir du métal et de l'oxygène gazeux :



L'enthalpie libre de cette réaction  $\Delta G_r(T)$  s'écrit selon l'équation suivante :

$$\Delta G_r(T) = \Delta G_r^0(T) - RT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)$$

Où  $\Delta G_r^0(T)$  est l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T, R est la constante des gaz parfaits, T la température,  $P_{O_2}$  la pression partielle en oxygène et  $P_0$  la pression atmosphérique.

A l'équilibre thermodynamique de la réaction, l'enthalpie libre  $\Delta G_r(T)$  est nulle, et il est possible de calculer la valeur de la pression partielle en oxygène critique vis-à-vis de la réduction de la zircone (ou de l'oxydation du zirconium) à condition de connaître l'enthalpie libre standard de la réaction à la température T.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit :

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(T_0) - T \Delta S_r^0(T_0)$$

Avec  $\Delta H_r^0(T_0)$  l'enthalpie standard de la réaction à température ambiante, et  $\Delta S_r^0(T_0)$  l'entropie standard de la réaction à température ambiante.

Comme  $Zr_{(s)}$  et  $O_{2(g)}$  sont des corps purs,  $\Delta H_r^0(T_0)$  l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation du zirconium à température ambiante correspond en fait à l'enthalpie standard de la zircone  $\Delta H_f^0(ZrO_{2(s)})$ . Le calcul de  $\Delta S_r^0(T_0)$  peut être réalisé en utilisant un cycle de Hess à partir des entropies standards du zirconium, de l'oxygène et de la zircone :

$$\Delta S_r^0(T_0) = S^0(ZrO_{2(s)}) - S^0(Zr_{(s)}) - S^0(O_{2(g)})$$

Toutes les données nécessaires aux calculs sont fournies dans le tableau suivant :

$\Delta H_f^0(ZrO_{2(s)})$	1097,46 kJ/mol [1]
$S^0(Zr_{(s)})$	39 J/mol/K [2]
$S^0(O_{2(g)})$	205,2 J/mol/K [2]
$S^0(ZrO_{2(s)})$	50,4 J/mol/K [2]

Tableau 25 : Valeurs des fonctions thermodynamiques utilisées dans les calculs.

On calcule d'abord l'entropie standard de la réaction d'oxydation du zirconium :

$$\Delta S_r^0(T_0) = -193,8 \text{ J/mol /K}$$

On peut alors calculer l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du zirconium à 400°C :

$$\Delta G_r^0(T) = -962158,53 \text{ J/mol}$$

Enfin, on peut en déduire la pression partielle critique en oxygène en-dessous de laquelle il est possible de réduire la zircone à 400°C :

$$P_{O_2} = P_0 \exp \left[ \frac{\Delta G_r^0(T)}{RT} \right] \cong 10^{-72} \text{ atm}$$

Ce calcul montre clairement que l'on ne peut pas réduire la couche de zircone dans le MEB à 400°C, sachant que la pression partielle d'oxygène dans la chambre du MEB est au moins égale à  $2 \cdot 10^{-21}$  atm.

La disparition de la couche de zircone pourrait donc être due à une évaporation de cette couche sous l'effet combiné de la température et de la faible pression dans la chambre du MEB. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par le calcul, faute de données accessibles.

## II. EBSD in situ MEB

Un test de faisabilité de mesures EBSD *in situ* MEB a été réalisé sur un échantillon de zirconium. Le but était d'évaluer la qualité des cartographies EBSD ainsi que de quantifier leur détérioration le long de l'essai de traction.

### II.1. Préparation de l'échantillon

Une éprouvette de zirconium pur (99.2%) a été attaquée chimiquement par électro-polissage afin d'acquérir les cartographies EBSD. Les paramètres de l'attaque chimique sont :

- Solution : A3
- Durée : 30 secondes
- Température : 10°C
- Voltage appliqué : 20 V
- Flux : 20

Ensuite l'éprouvette est nettoyée dans un bain à ultrason dans de l'éthanol pendant 15 min puis séchée. Enfin, elle est mise en place dans la micromachine dont les mors sont orientés à 70° par rapport à la direction du faisceau électronique incident.

### II.2. Déroulement de l'essai *in situ*

L'essai *in situ* s'est déroulé de la manière suivante : la vitesse de déplacement pour l'essai de traction choisi est de 2  $\mu\text{m/s}$  et une cartographie EBSD est réalisée tous les 5% de déformation. Pendant l'acquisition, l'essai de traction s'arrête en maintenant la force appliquée sur l'éprouvette. La durée d'acquisition est de 40 minutes (zones de 145  $\mu\text{m}$  x 145  $\mu\text{m}$  avec un pas de 0,3  $\mu\text{m}$ ) pour chaque cartographie. L'essai de traction a lieu jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

### II.3. Résultats

La Figure 124 représente la courbe de traction de l'essai sur l'éprouvette de zirconium avec les cartographies EBSD associées. À partir de 15% de déformation, il est difficile d'exploiter les résultats. En effet, plusieurs procédures de nettoyage doivent être appliquées afin d'afficher l'orientation des grains correctement, détériorant ainsi les informations et donc l'exploitation. Au-delà de 20% de déformation, le métal étant très déformé, l'acquisition devient donc impossible. Par conséquent, il est possible de faire des tests *in situ* EBSD et de traiter les cartographies obtenues jusqu'à une déformation de 15% pour le zirconium pur.

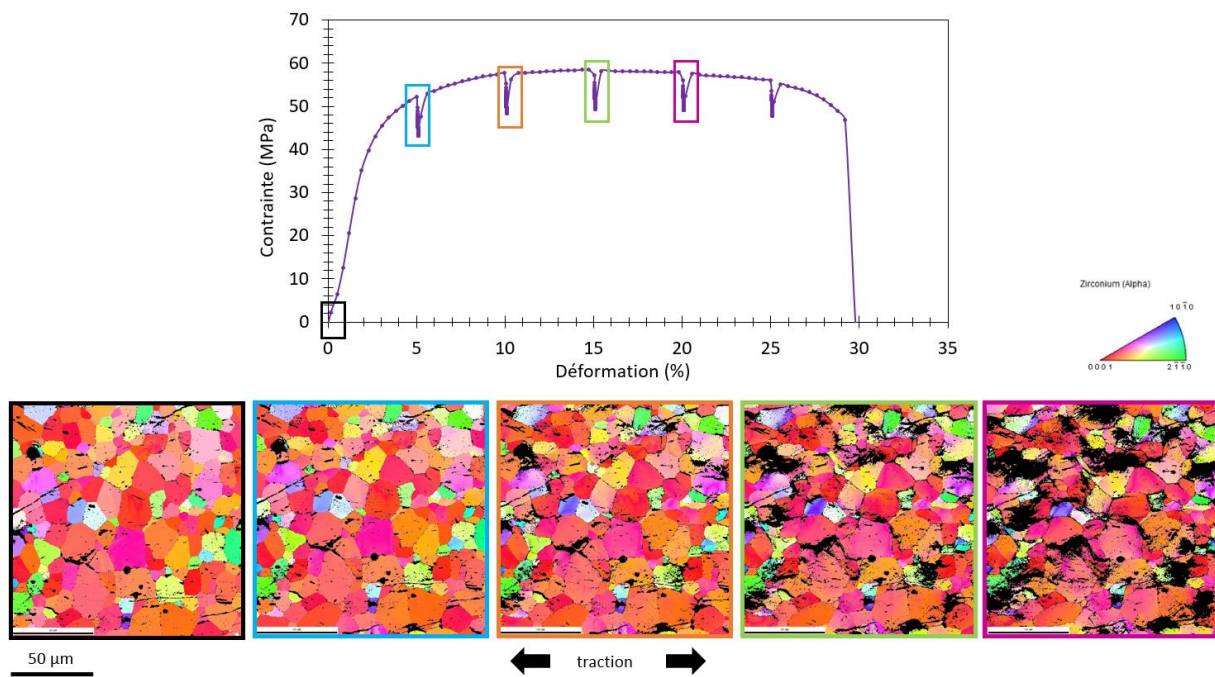


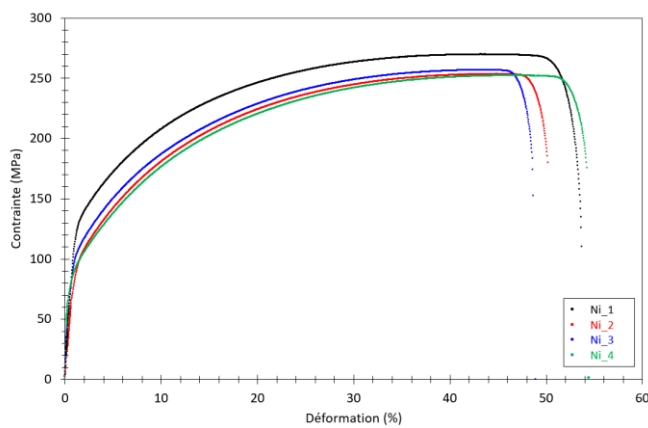
Figure 124 : Courbe de traction et cartographies EBSD associées obtenues lors d'un essai in situ MEB sur une éprouvette de zirconium

### III. Références

- [1] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition (J. Phys. Chem. Ref. Data), American Institute of Physics, 1998.
- [2] R.L. David, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90e ed., CRC Press Inc, Boca Raton, USA, 2009.

## Annexe III - Répétabilité des essais pour le système Ni/NiO

La répétabilité des essais est vérifiée par la superposition des courbes de traction et l'ordre de grandeur sur le nombre de salves localisées qui ont été captées lors de l'essai. Pour les systèmes Ni/NiO – 1  $\mu\text{m}$  (Figure 125) et Ni/NiO – 5  $\mu\text{m}$  (Figure 126), les courbes de traction sont semblables et l'ordre de grandeurs des salves localisées est le même, ainsi les essais sont dits répétable.

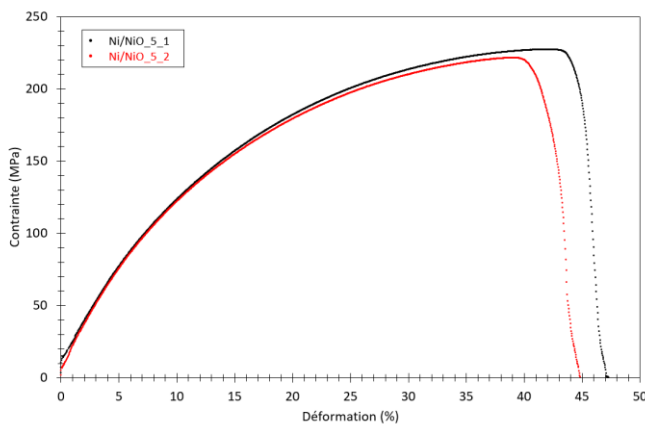


a)

Nom	Signaux EA localisés
Ni_1	28
Ni_2	19
Ni_3	35
Ni_4	24

b)

Figure 125 : a) Courbes de traction et b) Signaux EA localisés pour le système Ni/NiO - 1  $\mu\text{m}$



a)

Nom	Signaux EA localisés
Ni/NiO_5_1	49766
Ni/NiO_5_2	58614

b)

Figure 126 : a) Courbes de traction et b) Signaux EA localisés pour le système Ni/NiO - 5  $\mu\text{m}$

## Annexe IV - Vérification de l'absence de décollement de la couche de Ni pour le système Ni/NiO – 5 $\mu\text{m}$

Afin de vérifier l'absence de décollement de la couche d'oxyde, l'éprouvette est observée vue du dessus (Figure 127) après rupture de l'éprouvette. Aucun décollement de la couche d'oxyde n'est observé.

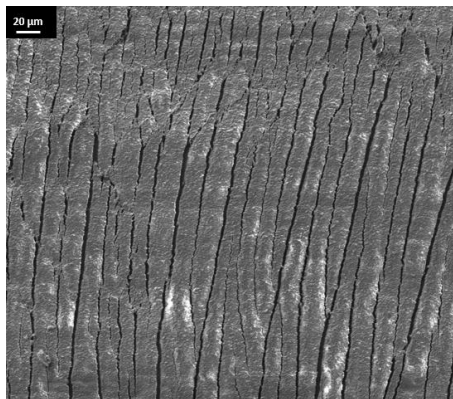


Figure 127 : Cliché MEB vue du dessus d'une éprouvette du système Ni/NiO - 5  $\mu\text{m}$  après rupture

De plus, lors de l'analyse de la coupe transversale, il est possible de se demander si l'ouverture de la fissure correspond à un ordre de grandeur équivalent à une ouverture de fissure sur le cliché MEB vue du dessus. L'ouverture maximale observée vue du dessus est de 5,70  $\mu\text{m}$  (Figure 128.a). Sur la coupe transversale, la valeur d'ouverture de fissure la plus grande est de 4,07  $\mu\text{m}$  (Figure 128.b). Ainsi il est possible d'en déduire qu'il n'y a pas de décollement de la couche d'oxyde. Cette analyse a été réalisées sur plusieurs clichés MEB à différents grossissements.

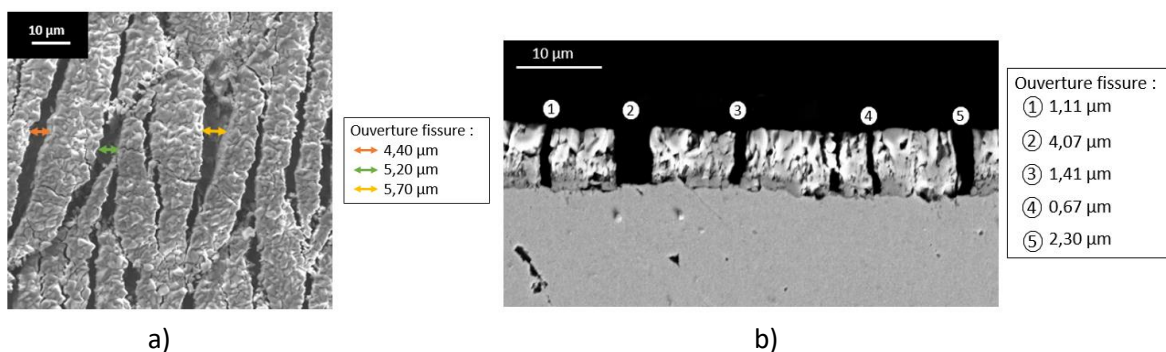


Figure 128 : a) surface de l'éprouvette - b) coupe transversale du système Ni/NiO - 5  $\mu\text{m}$

# Liste des Figures

Figure 1 : Schéma des trois régimes de multifissuration lors d'un essai uniaxial, d'après [23].....	19
Figure 2 : Pour un dépôt de zircone de 1,1 µm sur du Zircaloy-4 : (a) représentation des premières fissures et (b) d'une micrographie MEB de la dernière étape de l'essai. Pour un dépôt de zircone de 2,1 µm sur du Zircaloy-4 : (c) représentation des premières fissures et (d) d'une micrographie MEB de la dernière étape de l'essai, d'après [20].....	20
Figure 3 : Schéma de la création de l'onde acoustique lors d'un essai mécanique et de la chaîne d'acquisition associée [31]. .....	21
Figure 4 : Description d'une salve d'émission acoustique [32] .....	22
Figure 5 : Formes d'onde associées à l'écaillage d'une couche d'oxyde sur acier doux soumis au cours d'un essai de flexion 3 points – (a) forme d'onde enregistrée pour la couche d'oxyde sollicitée en tension – (b) forme d'onde enregistrée pour la couche d'oxyde sollicitée en compression (d'après [64]) .....	27
Figure 6 : Schémas précisant les différentes étapes de l'écaillage par flambement et de l'écaillage par fissuration (d'après [73]) .....	28
Figure 7 : Signaux EA enregistrés à 900°C pour un échantillon de TiAl non pré-oxydé, pendant un essai de flexion 4 points (d'après [63]) .....	29
Figure 8 : Signaux EA enregistrés à 900°C pour un échantillon de TiAl pré-oxydé 25 heures à 900°C, pendant un essai de flexion 4 points (d'après [63]) .....	29
Figure 9 : Schéma détaillé d'un crayon de combustible [1] .....	39
Figure 10 : Schéma d'un échantillon pour essai ATG .....	40
Figure 11 : Cycle thermique pour les essais en analyse thermogravimétrique .....	40
Figure 12 : Micromachine MicroMecha Proxima 100. ....	41
Figure 13 : Schéma de l'éprouvette de traction.....	42
Figure 14 : Exemple de mesure de l'épaisseur d'oxyde à l'aide du logiciel Image J pour la configuration Zr/ZrO <sub>2</sub> - 1 µm .....	43
Figure 15 : Certificat de calibration d'un des capteurs PICO constituant le système d'émission acoustique utilisé .....	44
Figure 16 : Montage final sur la micromachine avec une éprouvette de traction et le dispositif d'émission acoustique.....	45
Figure 17 : Schéma de la mise en place des capteurs d'émission acoustique sur une éprouvette de traction .....	45
Figure 18 : (a) Amplitude en fonction du temps et (b) forme d'onde des signaux d'émission acoustique enregistrés lors de la mise sous tension de la micromachine.....	47
Figure 19 : a) Amplitude et (b) forme d'onde des signaux d'émission acoustique enregistrés lors de la mise sous tension de la micromachine, avec utilisation d'un scotch placé entre les têtes d'éprouvette et les capteurs d'EA.....	47
Figure 20 : Source Hsu Nielsen - essai du cassé de mines de crayon.....	48
Figure 21 : Vérification du couplage des capteurs d'émission acoustique .....	49
Figure 22 : Test de cassé de mines pour la vérification du couplage du capteur 1 .....	49
Figure 23 : Méthode afin de mesurer la distance interfissure - a) sélection de la zone à analyser et b) mise en place du réseau de lignes horizontales perpendiculaire aux fissures.....	53



Figure 24 : Essai de traction sur du zirconium oxydé (a) avant correction du glissement (b) après correction du glissement.....	54
Figure 25 : Courbe de traction pour un essai interrompu sur le système Zr/ZrO <sub>2</sub> - 1µm .....	54
Figure 26 : Émission acoustique - a) Énergie absolue cumulée en fonction de l'amplitude des salves et b) Amplitude en fonction du temps et contrainte en fonction du temps (Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1) .....	55
Figure 27 : Amplitude en fonction de la position des salves EA (Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1). .....	55
Figure 28 : Graphique émission acoustique temps en fonction de la position des salves (Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1). .....	56
Figure 29 : Amplitude et contrainte en fonction du temps pour les salves localisées (Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1). .	56
Figure 30 : Émission acoustique - a) coups en fonction de l'amplitude et b) fréquence centroïde en fonction du temps de montée.....	57
Figure 31 : Définition du vocabulaire pour définir les fissures dans les couches d'oxyde.....	59
Figure 32 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour le nickel [2] .....	62
Figure 33 : Structure cristallographique de l'oxyde de nickel [3].....	62
Figure 34 : Schéma du mécanisme de croissance cationique de la couche d'oxyde .....	63
Figure 35 : Constantes d'oxydation parabolique en fonction de la température pour les orientations cristallographiques(100),(111) et (110) de nickel oxydé 50 heures sous oxygène [7].....	64
Figure 36 : Schéma d'une microstructure duplex de l'oxyde de NiO [8].....	64
Figure 37 : Morphologie de surface de l'oxyde de nickel après une oxydation de 20 heures à 700°C [10] .....	65
Figure 38 : Cartes de morphologies de surface et de microstructure des couches d'oxydes en fonction de la température, du temps et de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde [16].....	66
Figure 39 : Clichés MEB a) de la surface et b) de la coupe transversale de l'éprouvette du système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde de 1 µm .....	67
Figure 40 : Clichés MEB a) de la surface et b) de la coupe transversale de l'éprouvette du système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde de 5 µm .....	68
Figure 41 : Courbes de traction pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 1 µm.....	70
Figure 42 : Evolution de l'endommagement de la couche de NiO pendant l'essai de traction de l'échantillon Ni/NiO_1_4 (épaisseur d'oxyde 1µm) - a) État initial, b) Apparition des premières fissures, c) Premiers décollements de la couche d'oxyde d) Saturation, e) Multifissuration et f) Proche rupture .....	72
Figure 43 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation pour l'échantillon Ni/NiO avec une épaisseur de 1 µm .....	73
Figure 44 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation et les clichés MEB associés pour l'échantillon Ni/NiO avec une épaisseur de 1µm .....	74
Figure 45 : Cliché MEB de la surface de l'éprouvette Ni/NiO_1_4 pour une déformation de 28%.....	75
Figure 46 : Coupes transversales après rupture pour le système Ni/NiO avec une épaisseur de 1µm – a) sans indication et b) avec indications visuelles.....	75
Figure 47 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration pour le système Ni/NiO avec une épaisseur d'oxyde 1 µm.....	76
Figure 48 : Amplitude en fonction temps pour l'échantillon Ni_1.....	77
Figure 49 : a) Amplitude en fonction du temps b) Nombre de salves cumulées en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO_1_1 .....	78
Figure 50 : Energie absolue cumulée en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO_1_1 .....	79

Figure 51 : Corrélation entre différents paramètres acoustiques a) durée - énergie absolue, b) nombre de coups – amplitude pour l'échantillon Ni/NiO_1_1.....	80
Figure 52 : Classification des salves EA sur les graphiques de corrélation, a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue et c) énergie absolue – temps et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO_1_1.....	80
Figure 53 : Formes d'ondes des signaux EA pour l'échantillon Ni/NiO_1_1 - a) Classe 2 et b) Classe 381	
Figure 54 : Fissuration de la couche de NiO pendant l'essai de traction de l'échantillon Ni/NiO_5_3 (épaisseur d'oxyde 5 µm) - a) État initial, b) premières fissures, c) saturation, d) multifissuration et e) proche de la rupture.....	83
Figure 55 : Distance entre les fissures en fonction de la déformation pour l'échantillon Ni/NiO_5_3	84
Figure 56 : Cliché MEB d'une coupe transversale après rupture de l'éprouvette pour l'échantillon Ni/NiO_5_1.....	84
Figure 57 : a) Amplitude en fonction du temps b) Nombre de salves cumulées en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO_5_1 .....	85
Figure 58 : Energie absolue en fonction du temps pour l'échantillon Ni/NiO_5_1 .....	86
Figure 59 : Identification d'une classe de salves d'EA (représentée en vert) a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue, c) énergie absolue – temps et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO_5_1.....	87
Figure 60 : Suite de l'identification des salves d'EA sur les graphiques de corrélation, a) nombre de coups - amplitude, b) durée - énergie absolue, c) énergie absolue – amplitude et d) amplitude - temps pour l'échantillon Ni/NiO_5_1. ....	87
Figure 61 : Formes d'onde des classes a et b pour l'échantillon Ni/NiO_5_1 – a) Classe a et b) Classe b .....	88
Figure 62 : Formes d'onde de la classe 2 et la classe a, pour les systèmes Ni/NiO – 1 µm et Ni/NiO – 5 µm respectivement .....	89
Figure 63 : Formes d'onde de la classe 3 et la classe b, pour les systèmes Ni/NiO – 1 µm et Ni/NiO – 5 µm respectivement. N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs. ....	90
Figure 64 : Formes d'onde de la classe 0 pour les systèmes Ni/NiO – 1 µm et Ni/NiO – 5 µm. N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs.....	91
Figure 65 : Diagramme température - pression du zirconium [2].....	96
Figure 66 : Représentation de l'environnement de l'ion zirconium pour les phases cubique, quadratique et monoclinique de la zircone [3].....	97
Figure 67 : Mécanisme de croissance anionique de la couche d'oxyde.....	98
Figure 68 : Cinétique d'oxydation du zirconium sous air sec [12].....	99
Figure 69 : Microstructure du système métal/oxyde [12] .....	100
Figure 70 : Etat de contraintes lié à l'ondulation de l'interface métal/oxyde [6] .....	101
Figure 71 : Cinétiques d'oxydation du zirconium sous air synthétique à 350°C et 400°C.....	102
Figure 72 : Tracé des prises de masse en fonction de la racine carrée du temps pour le zirconium sous air synthétique à 350°C et 400°C.....	102
Figure 73 : Coupes transversales du système Zr/ZrO <sub>2</sub> - a) température de formation à 350°C b) température de formation à 400°C.....	103
Figure 74 : Morphologie de la couche d'oxyde de zirconium obtenue par ATG sous air synthétique à 380 °C pendant 150 heures .....	103

Figure 75 : Cinétique d'oxydation pour du zirconium pur à 600°C pendant 15 heures sous air synthétique.....	104
Figure 76 : Coupe transversale après oxydation sous ATG (600°C – 15h – air synthétique ) - état initial de la couche d'oxyde .....	104
Figure 77 : Résultats des essais de tractions pour le système Zirconium nu .....	106
Figure 78 : Résultats des essais de tractions pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde 1 µm .....	107
Figure 79 : Résultats des essais de tractions pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> avec une épaisseur d'oxyde 5 µm .....	107
Figure 80 : Fissuration de la couche de zircone pendant l'essai de traction de l'échantillon Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_4 (épaisseur d'oxyde 1 µm) - a) État initial, b) premières fissures, c) saturation, d) multifissuration et e) proche de la rupture.....	111
Figure 81 : Distance interfissure en fonction de la déformation pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde 1 µm .....	112
Figure 82 : Émission acoustique de l'échantillon Zr_1 après un essai de traction - a) amplitude en fonction du temps et b) nombre de salves localisées et cumulées en fonction du temps.....	114
Figure 83 : Énergie absolue cumulée en fonction du temps pour l'échantillon Zr_1 .....	114
Figure 84 : Émission acoustique de l'échantillon Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1 après un essai de traction - a) amplitude en fonction du temps et b) nombre de salves cumulées en fonction du temps .....	115
Figure 85 : Energie absolue cumulée en fonction du temps pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1 .....	116
Figure 86 : Corrélation entre les paramètres a) énergie absolue - temps, b) nombre de coups - amplitude, c) durée - énergie absolue et d) énergie absolue - amplitude pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1 .....	117
Figure 87 : Formes d'ondes pour les classes 2 (signaux de couleur verte) et 0 (signaux de couleur rouge) .....	117
Figure 88 : Formes d'ondes pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1 et le zirconium non oxydé .....	118
Figure 89 : Energie absolue cumulée pour le zirconium non oxydé, le système Zr/ZrO <sub>2</sub> _1_1 en différenciant les courbes associées aux classes 0 et 2 .....	118
Figure 90 : Observation au microscope électronique à balayage des coupes transversales d'une couche d'oxyde après essai de traction jusqu'à la rupture. ....	120
Figure 91 : Observation au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde de zircone (épaisseur 1 µm) après une déformation de 2%.....	120
Figure 92 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration sur le système Zr/ZrO <sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde 1 µm.....	121
Figure 93 : Fissuration de la couche de zircone d'épaisseur 5 µm pendant l'essai de traction (échantillon Zr/ZrO <sub>2</sub> _5_4) - a) état initial, b) premières fissures, c) saturation, d) décollement de la couche, e) multifissuration et f) proche de la rupture.....	123
Figure 94 : Distance interfissure en fonction de la déformation pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> – 5 µm.....	124
Figure 95 : (a) Superposition de la courbe de traction et de l'amplitude en fonction du temps et (b) nombre de salves cumulées pour un essai de traction sur le système Zr/ZrO <sub>2</sub> - 5 µm.....	125
Figure 96 : Observation au MEB d'une coupe transversale d'une couche d'oxyde de zircone (épaisseur 5 µm) après rupture d'une éprouvette de traction .....	127
Figure 97 : Energie absolue cumulée en fonction du temps.....	128
Figure 98 : Corrélations énergie absolue-temps, nombre de coups-temps, énergie absolue-amplitude et durée-énergie absolue pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm .....	129

Figure 99 : Localisation de la classe 3 dans le graphique amplitude en fonction du temps .....	130
Figure 100 : Corrélations énergie absolue-temps, amplitude – temps, nombre de coups – amplitude et durée-énergie absolue, avec représentation des classes 3 et 4. ....	131
Figure 101 : Formes d'onde caractéristiques des salves d'EA des classes 3 et 4 .....	132
Figure 102 : Corrélations durée-énergie absolue, avec représentation des classes 2 et 3, et identification de signaux de longues durées encerclés en noir. ....	132
Figure 103 : Localisation des signaux de durée très élevée (encerclés en noir – classe 5) dans le graphique amplitude en fonction du temps .....	133
Figure 104 : Scénario d'endommagement lors d'un essai de multifissuration sur le système Zr/ZrO <sub>2</sub> - épaisseur d'oxyde 5 µm.....	134
Figure 105 : Coupe transversales observées au MEB après rupture de l'éprouvette de traction .....	136
Figure 106 : Valeurs de dureté identifiées grâce aux profils d'indentation réalisés sur une couche transverse du système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm.....	137
Figure 107 : Vue du dessus de l'éprouvette après rupture pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm.....	138
Figure 108 : Exemple de mesure de topographie de surface obtenu sur la longueur utile de l'éprouvette après rupture pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> – épaisseur d'oxyde 5 µm .....	138
Figure 109 : Définition de deux plans moyens par seuillage des hauteurs de la topographie correspondant à la Figure 108 - (à gauche) cartographie seuillée et (à droite) distribution des hauteurs avec seuillage associé.....	138
Figure 110 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude et des formes d'ondes pour les classes 2 (Ni/NiO-1µm) et a (Ni/NiO-5µm). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs. ....	151
Figure 111 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude et des formes d'ondes pour les classes 3 (Ni/NiO-1µm) et b (Ni/NiO-5µm). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs. ....	151
Figure 112 : Graphiques du nombre de coups en fonction de l'amplitude pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1µm, Ni/NiO-5µm, Zr/ZrO <sub>2</sub> -1µm et Zr/ZrO <sub>2</sub> -5µm). ....	152
Figure 113 : Graphiques de l'énergie absolue en fonction du temps pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1µm, Ni/NiO-5µm, Zr/ZrO <sub>2</sub> -1µm et Zr/ZrO <sub>2</sub> -5µm). ....	152
Figure 114 : Graphiques de la durée des signaux en fonction de l'énergie absolue pour les quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1µm, Ni/NiO-5µm, Zr/ZrO <sub>2</sub> -1µm et Zr/ZrO <sub>2</sub> -5µm). ....	153
Figure 115 : Formes d'onde des classes 2/3 du Ni/NiO-1µm, a/b du Ni/NiO-5µm, 2 du Zr/ZrO <sub>2</sub> -1µm et 3/4/5 du Zr/ZrO <sub>2</sub> -5µm. N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs. ....	153
Figure 116 : Formes d'onde de la classe 0 des quatre configurations étudiées (Ni/NiO-1µm, Ni/NiO-5µm, Zr/ZrO <sub>2</sub> -1µm et Zr/ZrO <sub>2</sub> -5µm). N.B. : l'échelle de temps pour les formes d'onde est identique avec un maximum de 511 µs. ....	154
Figure 117 : Résultats issus des travaux de Huang et al. [22] : courbe de contrainte déformation et amplitude des signaux EA dans le temps et coupes transversales correspondant aux différents stades identifiés par analyse des signaux acoustiques.....	155
Figure 118 : Schéma de fonctionnement de la thermobalance SETARAM [1].....	165
Figure 119 : Image et schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [2] .....	166
Figure 120 : Les différents type d'émissions [2].....	167

Figure 121 : Simulation de Monte-Carlo pour des échantillon de nickel et de zirconium à deux tensions d'accélération – 5 keV et 15 keV .....	168
Figure 122 : (a) Positions des thermocouples lors de l'essai à chaud et (b) courbes de températures obtenues pour les différents thermocouples.....	170
Figure 123 : Cycle de température appliquée lors de l'essai d'oxydation in situ MEB .....	171
Figure 124 : Courbe de traction et cartographies EBSD associées obtenues lors d'un essai in situ MEB sur une éprouvette de zirconium .....	175
Figure 125 : a) Courbes de traction et b) Signaux EA localisés pour le système Ni/NiO - 1 $\mu\text{m}$ .....	176
Figure 126 : a) Courbes de traction et b) Signaux EA localisés pour le système Ni/NiO - 5 $\mu\text{m}$ .....	176
Figure 127 : Cliché MEB vue du dessus d'une éprouvette du système Ni/NiO - 5 $\mu\text{m}$ après rupture	177
Figure 128 : a) surface de l'éprouvette - b) coupe transversale du système Ni/NiO - 5 $\mu\text{m}$ .....	177

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres EA utilisés dans différents essais de traction/flexion effectués sur des systèmes type revêtement/substrat.....	26
Tableau 2 : Composition chimique du nickel de haute pureté (données Goodfellow) .....	38
Tableau 3 : Composition chimique d'une plaque de zirconium pur recuit (données : Goodfellow) ....	39
Tableau 4 : Paramètres d'acquisition utilisés pour les essais préliminaires. ....	46
Tableau 5 : Résultats pour les systèmes métal/oxyde de la différence de temps d'arrivée entre les deux capteurs et calcul de la vitesse de propagation des ondes .....	51
Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs attribuées aux paramètres d'acquisition du signal .....	51
Tableau 7 : Échantillons testés pour les essais de multifissuration .....	52
Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres d'oxydation choisis pour les essais et des caractéristiques attendues pour les couches. ....	67
Tableau 9 : Récapitulatif des échantillons testés lors des essais de multifissuration du Ni et du système Ni/NiO (X représente le numéro du test).....	69
Tableau 10 : Nombres de salves localisées lors des essais pour le système Ni/NiO avec une épaisseur 1 $\mu\text{m}$ .....	70
Tableau 11 : Propriétés mécaniques obtenues suite aux essais de traction .....	70
Tableau 12 : Positionnement des signaux EA de la classe « 2 » et « a » dans le temps .....	89
Tableau 13 : Positionnement des signaux EA dans le temps des classes « 3 » et « b ».....	90
Tableau 14 : Paramètres de maille et groupe d'espace des trois structures cristallines de la zirconite stables à pression atmosphérique [4] .....	97
Tableau 15 : Module de Young et coefficient de Poisson pour le zirconium et la zirconite .....	98
Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres d'oxydation.....	105
Tableau 17 : Récapitulatif des échantillons testés lors des essais de multifissuration du Zr et système Zr/ZrO <sub>2</sub> (X représente le numéro du test) .....	106
Tableau 18 : Exploitation des courbes de traction pour le système Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	108
Tableau 19 : Nombres de salves d'émission acoustique localisées pour chaque essai de traction....	108
Tableau 20 : Caractéristiques en traction de chaque système étudié .....	109
Tableau 21 : Récapitulatifs des résultats pour les trois systèmes étudiés.....	126
Tableau 22 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'analyse des clichés MEB obtenus lors des essais de multifissuration .....	144
Tableau 23 : Synthèse comparative de résultats de la littérature pour le système Ni/NiO .....	146
Tableau 24 : Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais de multifissuration concernant l'émission acoustique pour les système métal/oxyde .....	149
Tableau 25 : Valeurs des fonctions thermodynamiques utilisées dans les calculs. ....	173