



**HAL**  
open science

# Propriétés thermomécaniques de cermets à base de ferrite spinelle : influence de l'oxydation

Guillaume Huchet

► **To cite this version:**

Guillaume Huchet. Propriétés thermomécaniques de cermets à base de ferrite spinelle : influence de l'oxydation. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. <NNT : 2010ENMP1701>. <tel-00489811>

**HAL Id: tel-00489811**

**<https://pastel.hal.science/tel-00489811v1>**

Submitted on 7 Jun 2010

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.



HAL Authorization

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

### THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité "Sciences et génie des matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Guillaume HUCHET**

le 2 avril 2010

**Propriétés thermomécaniques de cermets à base de ferrite spinelle :**  
**Influence de l'oxydation**

Directeur de thèse : **Michel BOUSSUGE**  
Co-encadrement de la thèse : **Vincent MAUREL**

#### Jury

**M. Jean-Claude BERNIER**, Professeur Emérite, Université de Strasbourg  
**M. Nicolas SCHMITT**, Professeur, ENS Cachan/CNRS/UPMC, Université Paris-Est Créteil  
**M. Thierry CHOTARD**, Professeur, GEMH/ENSCI, Université de Limoges  
**Mme Hélène BURLET**, Docteur, CEA/DRT/LITEN Grenoble  
**M. Christophe TALLARON**, Docteur, CEA Le Ripault  
**M. Hervé ROUSTAN**, Docteur, Centre de Recherche de Voreppe, Rio Tinto Alcan  
**M. Richard LAUCOURNET**, Docteur, CEA/DRT/LITEN Grenoble et ex-CRV/Rio Tinto Alcan  
**M. Michel BOUSSUGE**, Maître de Recherche, Centre des Matériaux, MINES ParisTech  
**M. Vincent MAUREL**, Chargé de Recherche, Centre des Matériaux, MINES ParisTech

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Directeur  
Directeur

T  
H  
È  
S  
E



*Je dédie ce manuscrit de thèse  
à mes parents, mon frère et ma sœur, sans qui je n'aurais jamais réussi dans la vie,  
ainsi qu'à mon épouse Sarah, qui comble mon quotidien.*



Avant de vous livrer les secrets des cermets faisant l'objet de ce mémoire, je tenais à honorer les personnes qui ont contribué à la concrétisation de mes travaux de thèse.

Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude à **M. Jean-Claude Bernier**, professeur émérite rencontré à l'occasion des séminaires du projet « anodes inertes », de nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Je suis aussi très reconnaissant envers **M. Nicolas Schmitt et M. Thierry Chotard** d'avoir accepté le rôle de rapporteur. Les appréciations émises sur le fond et sur la forme du manuscrit m'ont permis de préparer sereinement la soutenance. J'en profite ici pour remercier **M<sup>elle</sup> Alexandra Doncieux et M. Marc Huger** de m'avoir accueilli lors d'un séjour « éclair » au sein du laboratoire de rattachement de **M. Chotard** (pardon d'avoir écorché l'intitulé du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes au cours de la présentation).

Je remercie également les deux examinateurs originaires du CEA, **M<sup>me</sup> Hélène Burlet et M. Christophe Tallaron**, pour leur participation au débat et pour leur implication dans le début de ma carrière scientifique. D'une part, **M<sup>me</sup> Burlet** est la responsable scientifique actuelle du LITEN, le département grenoblois de mes débuts dans le petit monde de la recherche (j'en profite ici pour saluer le personnel du laboratoire DTH/LEV et notamment **M. Gérard Delette**, le tuteur de stage qui m'a donné l'envie de poursuivre dans cette voie). D'autre part, j'espère que la collaboration envisagée avec **M. Tallaron** au sein du laboratoire LMC de Monts constituera un autre tremplin dans mon parcours professionnel.

En parlant du CEA, je suis très redevable envers **M. Richard Laucournet** pour m'avoir donné l'opportunité d'intégrer l'équipe EMRA pendant trois ans et pour m'avoir dirigé au cours des premiers mois de la thèse. Son départ de Rio Tinto Alcan pour le CEA m'a affecté mais **M. Hervé Roustan** a été par la suite un très bon encadrant, avec lequel j'ai pu progresser dans la simulation numérique et dans la compréhension du procédé d'électrolyse. Un autre grand merci à **M<sup>me</sup> Véronique Laurent et M. Airy-Pierre Lamaze** pour m'avoir confié cette mission dans un projet de R&D passionnant, ainsi qu'aux ingénieurs et aux techniciens qui m'ont aidé lors de mes séjours à Voreppe : **Ariane, Sylvie, Armand, Jean-Luc, Sébastien...** Je souhaite une très bonne continuation aux deux autres thésards de cette phase du projet, **Christophe et Grégory** : de nombreuses avancées ont été réalisées grâce à leur travail et je les en félicite.

Je ne saurai jamais comment remercier à sa juste valeur mon directeur de thèse **Michel Bousuge** pour m'avoir accueilli dans son équipe « Céramique » et pour m'avoir transmis une partie de ses connaissances. Sa vision pragmatique du sujet et son exigence dans les présentations vont m'aider indéniablement par la suite. J'ai eu la chance d'entretenir avec lui de bonnes relations dans et en dehors du cadre professionnel (bip !), même s'il critique toute forme d'activité physique sans lien avec « l'ovalie »... Enfin, je remercie bien évidemment mon co-directeur de thèse **Vincent Maurel** pour son aide précieuse dans les différentes étapes de modélisation et pour son soutien moral au cours des dernières semaines passées à Evry.

Mon travail de thèse n'aurait certainement jamais abouti sans l'expérience irremplaçable des techniciens et des ingénieurs du Centre des Matériaux. A ce titre, je suis très redevable à : **Christophe, Franck, Jojo et Michel** de l'atelier de mécanique, **Alain et Jo-Valy** de l'atelier d'électronique, **Brigitte, Linh-Thy, Maria, Daniel, Franck, François et Gérard** de l'équipe AMI, **Hasnae, Jean-Chris, Ken et Yves** de l'équipe CAM, **Karine, Nicole, Christophe, François, Jean-Do, Vincent et Yves** de l'équipe SIP, et **Farida, Françoise, David, Gérard, Georges, Greg, Jacques, Julien, Laurent et Olivier** pour leurs contributions en informatique et en simulation numérique. Un autre grand merci à toute l'équipe CHT et surtout à notre Mac Gyver **Sylvain**, que j'ai beaucoup enquiquiné en salle de fluage et qui a toujours répondu présent. Enfin, petite pensée pour **Anne, Konaly Odile et Véro** de l'équipe administrative.

## Remerciements

---

J'ai eu le plaisir de contribuer à la vie associative du laboratoire en préparant quelques événements festifs (pensée pour **Tony, Julien et Marion**), en rédigeant la lettre d'information interne (pensée pour **Nico et Françoise**) et en me défoulant le mercredi (foot) et le vendredi (tennis). Je souhaite bon vent aux différentes générations de doctorants et de post-doctorants que j'ai côtoyées, à commencer par ceux de l'équipe CHT (**Edwige, Marion(s), Virginie, Arnaud, Barham, Julien, Kamel, Pierre, Yang et bien d'autres...**). Dédicace toute particulière à **Laetitia et à Marian**, avec qui j'ai partagé le bureau C114E : je leur adresse tous mes vœux de réussite pour la suite de leur vie personnelle et professionnelle.

La vie quotidienne à Corbeil-Essonnes n'aurait jamais été possible sans ces automobilistes qui m'ont évité lors de mes trajets à vélo vers le laboratoire, sans la présence à mes côtés de mon chat **Chartreuse** (qui a décidé un beau jour de disparaître, la méchante), mais surtout sans **Greg et Valérie**, deux amis qui ont égayé les soirées foot à la TV et les barbecues. Je salue également mes amis d'enfance et mes copains de l'ENSPG, qu'ils soient restés en Rhone-Alpes ou venus affrontés, comme moi, la terrible vie parisienne : je n'ai pas la place pour tous les citer mais je suis heureux de vous côtoyer et de faire partie de la grande famille **Celluliste**.

Je suis fier de faire désormais partie de la famille **Mojtabi** et j'ai une grosse pensée pour les trois personnes qui m'ont chaleureusement accueillies : **Nadine, Nordine et Samy**. Merci d'être d'origine marocaine, c'est super pour la gastronomie et pour les vacances au soleil ! Mais je suis encore plus fier d'avoir une famille qui a tout fait pour que je grandisse dans les meilleures conditions. Merci **Papa et Maman** de m'avoir mis très jeune au travail à la boucherie-charcuterie familiale (certaines personnes jalouses suggèrent le contraire...), même si je n'ai pas voulu suivre leur exemple, préférant la science à la fabrication de saucissons. Merci à **mon frère Denis et à ma sœur Karine** de m'avoir accueilli dans leurs familles respectives, notamment pendant les vacances scolaires.

Enfin, je souhaite témoigner tout mon amour à **Sarah**, qui a su embellir mon quotidien et qui a accepté de m'épouser le 18 juillet 2009...

---

# **Table des matières**

---



Introduction.....	1
Chapitre I : Présentation et caractérisations usuelles des cermets .....	7
A. Contexte industriel et scientifique de la thèse.....	9
A. 1. Le besoin en anodes inertes .....	9
A. 2. Les cermets dans le cadre du projet industriel .....	11
A. 3. Les deux compositions de cermet étudiées .....	15
B. Données bibliographiques sur les différentes phases du cermet.....	18
B. 1. Spinelle ( $X_xNi_yFe_{3-x-y}O_4$ ) .....	18
B. 2. Monoxyde ( $Ni_{1-x}Fe_xO$ ).....	22
B. 3. Alliage de nickel-cuivre $Ni_{1-x-y}Cu_xFe_y$ .....	23
C. Caractérisations usuelles du matériau B .....	24
C. 1. Microstructure .....	24
C. 2. Propriétés physico-chimiques .....	25
C. 3. Propriétés thermiques.....	29
D. Récapitulatif du chapitre I.....	31
Chapitre II : Identification du comportement mécanique en fonction de la température..	33
A. Caractérisation des propriétés élastiques des cermets .....	35
A. 1. Description des méthodes expérimentales .....	35
A. 2. Evaluation des paramètres d'élasticité à 25°C.....	37
A. 3. Evolution du module d'Young en fonction de la température.....	38
B. Etude du fluage des cermets .....	41
B. 1. Analyse des mécanismes de fluage.....	41
B. 2. Acquisition d'une base de données expérimentale .....	42
B. 3. Résultats expérimentaux .....	44
C. Identification des lois de fluage des cermets .....	48
C. 1. Présentation de la démarche d'identification.....	48
C. 2. Application aux cermets .....	50
C. 3. Validation des lois identifiées en flexion.....	52
D. Récapitulatif du chapitre II .....	55
Chapitre III : Analyse du comportement à rupture .....	57
A. Evaluation des conditions d'amorçage de fissure.....	59
A. 1. Méthodes expérimentales.....	59
A. 2. Résultats d'essais sur les deux compositions de cermets.....	61
A. 3. Caractérisation des défauts d'une anode.....	65
A. 4. Statistiques de rupture aléatoire.....	66
B. Tenue mécanique d'une anode soumise à des sollicitations thermiques .....	70
B. 1. Problématique industrielle .....	70
B. 2. Evaluation des risques de rupture au cours d'un transfert d'une anode .....	72
C. Etude des mécanismes de fissuration.....	74
C. 1. Méthodes expérimentales.....	74
C. 2. Résultats d'essais sur les deux compositions.....	76
C. 3. Mécanismes de propagation et d'arrêt des fissures.....	79
D. Récapitulatif du chapitre III.....	81

Chapitre IV : Etude de l'oxydation et de ses conséquences mécaniques .....	83
A. Evolution microstructurale et étude cinétique .....	85
A. 1. Oxydation du matériau A.....	85
A. 2. Oxydation du matériau B .....	87
A. 3. Oxydation d'échantillons parallélépipédiques .....	90
A. 4. Phénomènes associés à l'oxydation des cermets .....	92
B. Caractérisation physico-chimique des cermets totalement oxydés.....	94
B. 1. Cinétique d'oxydation d'échantillons parallélépipédiques sur le long terme .....	94
B. 2. Evolution de la microstructure et de la composition chimique.....	95
B. 3. Comparaison des caractéristiques physiques de base .....	97
C. Caractérisation mécanique des cermets totalement oxydés .....	98
C. 1. Etude du comportement mécanique.....	98
C. 2. Etude du comportement à rupture.....	101
C. 3. Synthèse des changements physico-chimiques et mécaniques .....	103
D. Caractérisation mécanique de l'interface cermet oxydé/cermet non-oxydé .....	104
D. 1. Evolution du taux de porosité .....	104
D. 2. Etude du comportement mécanique.....	105
D. 3. Evaluation de la tenue mécanique de l'interface à haute température .....	106
D. 4. Détection d'endommagement de l'interface par Emission Acoustique.....	107
E. Récapitulatif du chapitre IV .....	110
Chapitre V : Simulation numérique de l'oxydation.....	113
A. Modélisation des effets mécaniques induits par l'oxydation du cermet .....	115
A. 1. Bilan des effets mécaniques induits par l'oxydation .....	115
A. 2. Intégration des effets induits par l'oxydation dans un code de calcul .....	116
A. 3. Vérification des données intégrées au modèle .....	117
B. Simulation de l'oxydation d'éprouvettes de flexion.....	119
B. 1. Simulation de la réponse en fluage d'éprouvettes en cours d'oxydation.....	119
B. 2. Simulation du comportement mécanique d'une éprouvette pré-oxydée.....	122
C. Simulation de l'oxydation d'échantillons cylindriques .....	124
C. 1. Objectif de l'étude.....	124
C. 2. Calcul des contraintes de traction maximales au cours de l'oxydation .....	124
C. 3. Calcul des contraintes de traction maximales au cours du refroidissement.....	127
D. Simulation de l'oxydation d'une anode .....	129
D. 1. Cinétique d'oxydation.....	129
D. 2. Sollicitations mécaniques consécutives à une oxydation isotherme.....	130
D. 3. Sollicitations mécaniques consécutives à des gradients de température .....	132
E. Récapitulatif du chapitre V .....	135
Récapitulatif et perspectives .....	137
Références bibliographiques .....	143
Annexes.....	149

---

# Introduction

---



Depuis l'invention du procédé Hall-Héroult à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, les principaux développeurs de technologies d'électrolyse de l'aluminium ne cessent d'améliorer le rendement énergétique des cuves industrielles et la qualité du métal primaire produit. A ce jour, ils se heurtent aux impératifs écologiques visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Le groupe Rio Tinto Alcan s'efforce de diminuer l'empreinte environnementale du procédé d'électrolyse en tentant de remplacer les anodes actuelles en carbone par des anodes, dites « inertes », qui produiraient de l'oxygène en lieu et place du dioxyde de carbone.

En partenariat avec plusieurs laboratoires universitaires (projet « anodes inertes »), le Centre de recherches de Voreppe travaille sur la conception de cermets satisfaisants, en termes de conductivité électrique et de résistance à la corrosion par le bain électrolytique. Malheureusement, les premiers prototypes d'anodes développés présentaient certaines limites, notamment en matière de tenue aux sollicitations thermomécaniques. Certaines anodes, sorties d'un four de préchauffage à 960°C, se sont rompues au cours de leur transfert vers la cuve d'électrolyse. Un choc thermique avec l'environnement à température ambiante avait été jugé responsable de ces ruptures.

La collaboration établie entre Rio Tinto Alcan et le Centre des Matériaux a pour but de progresser dans la connaissance des propriétés thermomécaniques d'un cermet de référence. Celui-ci est choisi pour sa représentativité des principales déclinaisons de composition et/ou de microstructure envisagées (matériau générique). Rio Tinto Alcan a jugé intéressant de caractériser, en particulier, le comportement mécanique de deux cermets. La première composition étudiée est à la base du projet industriel et a fait l'objet de plusieurs brevets (Alcoa et Rio Tinto Alcan) et de quelques publications (françaises, américaines et chinoises). La seconde composition n'est, quant-à elle, qu'au stade du perfectionnement.

Le travail de thèse est basé sur la réalisation d'essais mécaniques et sur le développement d'outils numériques de prédiction d'endommagement et de rupture, appliqués à des éprouvettes de laboratoire et à deux cas types de sollicitation de l'anode elle-même. Rio Tinto Alcan pourra ainsi utiliser cet outil de prédiction pour optimiser le design et les conditions d'utilisation des nouvelles anodes.

Le mémoire de thèse est structuré en cinq chapitres :

- Présentation et caractérisations usuelles des cermets,
- Identification du comportement mécanique en fonction de la température,
- Analyse du comportement à rupture,
- Etude expérimentale de l'oxydation et de ses conséquences mécaniques,
- Simulation numérique de l'oxydation.

Le chapitre I est consacré à la présentation des cermets dans leur contexte industriel et scientifique. Dans un premier temps, nous nous intéressons au procédé de fabrication des anodes, afin de connaître les éventuelles phases critiques de leur élaboration et de leur mise en forme, puis aux conditions thermiques et environnementales auxquelles celles-ci sont soumises en cuve d'électrolyse. Ensuite, nous discutons des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des différentes phases constitutives du cermet et de leurs influences respectives sur les propriétés globales. Ces données ont été parfois extraites de la littérature, mais proviennent surtout de caractérisations réalisées sur des échantillons de cermet et sur des monophasés que nous avons élaborés avec les moyens techniques du Centre de Recherche de Voreppe. Différentes techniques d'investigation ont été utilisées pour y parvenir : MEB, microsonde, DRX, analyse d'images, mesure de densité, dilatométrie, calorimétrie, méthode Flash-Laser, échographie ultrasonore...

Les chapitres II et III constituent une investigation générale des propriétés thermomécaniques de ces cermets originaux auxquels peu de publications à connotation mécanique ont été consacrées.

Dans le chapitre II, le comportement mécanique a tout d'abord été identifié en fonction de la température (élasticité, viscoplasticité). Différentes techniques de caractérisation élastique ont permis d'analyser l'évolution du module d'Young des cermets entre 25 et 1000°C : méthode de résonance, échographie ultrasonore et essai de flexion instrumenté. Une loi de comportement viscoplastique a également été identifiée grâce à la réalisation d'essais de fluage (flexion 4 points, compression) et à leur traitement numérique (optimisation et validation des paramètres de la loi couplées à des calculs de structure par Eléments Finis).

Dans le chapitre III, le comportement à rupture a été caractérisé au moyen de mesures de contrainte à rupture (tests de flexion 4 points) et de facteurs d'intensité de contrainte critique (tests basés sur la flexion d'éprouvettes entaillées de type SENB et CNB ou sur des éprouvettes de double-torsion). Les mécanismes d'amorçage, de propagation et d'arrêt des fissures ont été analysés depuis l'échelle d'éprouvettes spécifiques jusqu'à celle d'une anode réelle. En complément des observations de défauts et des analyses fractographiques d'éprouvettes rompues, les deux compositions ont été comparées en termes de taille de défaut critique. Découlant d'une répartition aléatoire des défauts de volume et/ou de surface au sein d'un échantillon de laboratoire ou d'une anode, les distributions de résistances à la rupture ont été modélisées par une statistique de Weibull. L'approche statistique a permis d'évaluer la sensibilité d'une anode aux gradients thermiques générés lors d'une procédure industrielle.

Les chapitres IV et V sont dédiés à l'étude des effets mécaniques induits par la corrosion des cermets. En conditions d'électrolyse, la dégradation du matériau se résume principalement à une oxydation en atmosphère riche en oxygène et à une corrosion par le bain cryolithique. Les populations de défauts critiques en sont alors profondément modifiées. En outre, nous avons choisi de focaliser notre attention sur les effets mécaniques induits par une oxydation sous air.

Dans le chapitre IV, les mécanismes d'oxydation des cermets ont été comparés à partir des conclusions des différentes thèses dédiées à ce sujet. Des cinétiques d'oxydation ont été adaptées à notre approche mécanique (différentes géométries d'échantillons, avec et sans contrainte) puis les modifications physico-chimiques ont été quantifiées (prise de masse, gonflement volumique, évolution de la microstructure). Enfin, nous avons étudié l'influence d'oxydations partielles et totales sur l'évolution des propriétés mécaniques (élasticité, viscoplasticité, ténacité, dilatation thermique, dureté). Une attention particulière a été portée sur la tenue mécanique de l'interface cermet oxydé/cermet non oxydé et nous avons eu recours à l'émission acoustique pour détecter, in situ, l'amorçage de fissures dans des scénarios critiques.

Dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés à l'endommagement et à la rupture des cermets en conditions oxydantes. L'un des principaux objectifs est de confirmer que les mécanismes de fluage sont suffisamment actifs pour accommoder les déformations de croissance associées aux mécanismes d'oxydation. Un modèle numérique développé au Centre des Matériaux a permis d'intégrer l'avancée du front d'oxydation et la dilatation volumique qui l'accompagne. Des simulations numériques de différentes configurations expérimentales ont alors permis d'étudier la tenue mécanique d'échantillons de cermets durant le processus d'oxydation. Enfin, le modèle a été appliqué à une anode en intégrant sa cinétique d'oxydation et l'évolution associée des propriétés thermomécaniques.





---

# Chapitre I : Présentation et caractérisations usuelles des cermets

---

A.	Contexte industriel et scientifique de la thèse .....	9
A. 1.	Le besoin en anodes inertes.....	9
A. 2.	Les cermets dans le cadre du projet industriel .....	11
A. 3.	Les deux compositions de cermet étudiées .....	15
B.	Données bibliographiques sur les différentes phases du cermet .....	18
B. 1.	Spinelle ( $X_xNi_yFe_{3-x-y}O_4$ ).....	18
B. 2.	Monoxyde ( $Ni_{1-x}Fe_xO$ ) .....	22
B. 3.	Alliage de nickel-cuivre $Ni_{1-x-y}Cu_xFe_y$ .....	23
C.	Caractérisations usuelles du matériau B.....	24
C. 1.	Microstructure .....	24
C. 2.	Propriétés physico-chimiques .....	25
C. 3.	Propriétés thermiques .....	29
D.	Récapitulatif du chapitre I.....	31



## A. Contexte industriel et scientifique de la thèse

### A. 1. Le besoin en anodes inertes

#### A. 1. 1 Etat actuel du procédé d'électrolyse de l'aluminium

Dans la nature, l'aluminium existe principalement sous la forme d'oxyde hydraté au sein d'un minéral, la bauxite. De l'alumine est tout d'abord produite après dissolution de la bauxite par de la soude (procédé Bayer). L'alumine est ensuite réduite par des sels fondus pour obtenir de l'aluminium par le procédé Hall-Héroult. L'appellation est issue de sa découverte quasi-simultanée par le français Paul Héroult et l'américain Charles Martin Hall en 1886. La réduction électrolytique de l'alumine demeure le principal procédé industriel permettant de produire de l'aluminium primaire depuis plus d'un siècle [THA07] [USI07].

Plus concrètement, l'alumine est dissoute en continu par la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  dans une cuve d'électrolyse portée entre  $950^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  (Figure I - 1). La haute température est maintenue grâce à l'effet Joule créé par le passage d'un courant entre un ensemble anodique en carbone (mélange de coke de pétrole et de brai généralement précuit) et un bloc cathodique, lui aussi en carbone. L'arrivée du courant est assurée par des barres d'acier scellées à la cathode. L'aluminium liquide produit, plus dense que le bain (densité de 2,3 contre 2), se dépose alors au fond de la cuve et est soutiré toutes les 32h dans des poches de coulée.

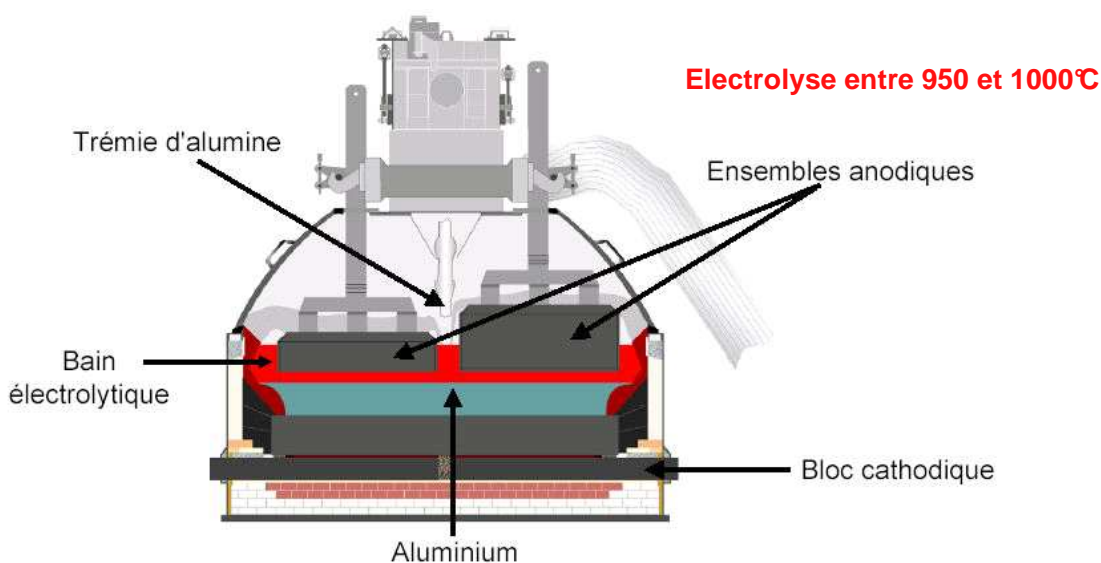


Figure I - 1 : Coupe schématique d'une cuve d'électrolyse à ensembles anodiques pré-cuits (cuve AP-30)

Pour produire une tonne d'aluminium, la réaction électrochimique requiert environ 415kg de carbone et 1920kg d'alumine. La consommation électrique nécessaire est de l'ordre de 13,5MWh et représente un tiers du coût de production. De plus, les pertes de chaleur réduisent le rendement énergétique à environ 50%. Enfin,  $650\text{m}^3$  de dioxyde de carbone sont produits par la combustion rapide des anodes selon la réaction globale suivante :



Face aux impératifs écologiques visant à réduire cette forme d'émission de gaz à effet de serre (accords de Kyoto en 1997, puis de Copenhague en 2009), le remplacement des anodes actuelles par des anodes « inertes » permettrait non seulement de produire de l'oxygène en lieu et place du dioxyde de carbone mais également d'augmenter la durée de vie des dites anodes, de l'ordre de 28 jours actuellement (Figure I - 2 a).

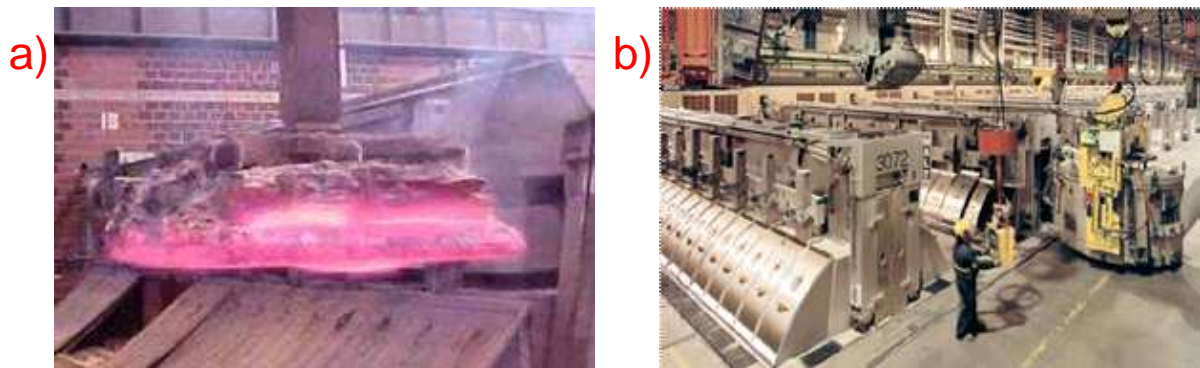


Figure I - 2 : a) Anode de carbone en fin de vie – b) Usine dotée d'une technologie AP [ALC06]

Pour réduire l'empreinte environnementale du procédé et répondre aux besoins en aluminium (principalement dans les domaines du transport et de l'emballage), les technologies d'électrolyse sont continuellement améliorées à l'échelle industrielle (productivité, efficacité énergétique, récupération de chaleur, traitement des résidus et des fumées...). La dépense d'énergie a par exemple été divisée par quatre en un siècle. Les générations successives de cuves développées par Rio Tinto Alcan sont le signe de ces préoccupations (Figure I - 2 b), mais aucun prototype industrialisable n'a fait l'objet d'une réelle rupture technologique en utilisant d'autres matériaux que le carbone pour la réalisation des anodes [USI07].

#### A. 1. 2 Choix du matériau d'anode inerte

Pour limiter les coûts de conversion des cuves actuelles, une ou plusieurs anodes inertes doivent pouvoir remplacer une anode en carbone en respectant des critères très sélectifs :

- conductivité électrique assurée tout au long de la durée de vie ;
- excellente résistance au bain cryolithique en termes de corrosion et de dissolution (pour garantir la pureté de l'aluminium produit) ;
- bonne résistance à un environnement gazeux riche en oxygène (dégagé au cours de la nouvelle réaction électrochimique) et en fluor (provenant de la cryolithe) ;
- résistance thermomécanique suffisante dès la mise en fonctionnement ;
- mise en forme réalisable à l'échelle industrielle et coût de fabrication limité.

Les principaux développeurs de technologie d'électrolyse se sont intéressés à différentes classes de matériaux pour réaliser une anode inerte (oxydes, alliages métalliques, cermets...). Pour respecter un compromis entre des critères souvent contradictoires, leurs recherches se sont orientées vers certains composites **céramique/métal** constitués d'inclusions métalliques dispersées dans une matrice céramique. Ces matériaux originaux sont désignés par le terme **cermets**, bien que cette appellation concerne d'ordinaire une dispersion de particules céramiques dans une matrice métallique. Leur conductivité électrique est assurée par les inclusions métalliques et par une matrice oxyde semi-conductrice de type ferrite spinelle. Cette dernière garantit également la réfractarité et la résistance à la corrosion.

Dès 2001, la société Alcoa (Aluminium Company of America) a breveté des compositions et des méthodes d'élaboration dans un système du type Cu-Ag(métal)/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiO(céramique) [RAY02]. Plus tard, un laboratoire de l'université chinoise CSU (South Central University) a étudié l'influence de la proportion de métal sur les propriétés électrochimiques et mécaniques dans le système Cu-Ni(métal)/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiO(céramique) [SHI04] [LI 06] [LAI07] [ZHA07].

De son côté, Rio-Tinto Alcan s'est inspiré des premiers travaux d'Alcoa pour breveter de nouvelles méthodes d'élaboration et un procédé de fabrication d'anode inerte [CRV04]. Des recherches menées conjointement avec des laboratoires universitaires ont permis au Centre de Recherches de Voreppe d'acquérir une base de données conséquente.

## A. 2. Les cermets dans le cadre du projet industriel

### A. 2.1 Le partenariat universitaire au cœur de la R&D

Le projet « anodes inertes » est né d'une collaboration universitaire et industrielle menée par Rio-Tinto Alcan, principalement par l'intermédiaire de son Centre de Recherche de Voreppe, désigné fréquemment par l'acronyme CRV. Le but était de comparer les propriétés électrochimiques de différents cermets et d'établir une procédure de fabrication allant d'une éprouvette de laboratoire jusqu'à une anode industrielle [CRV04] [LAU02].

De nombreuses études ont été menées par les laboratoires français partenaires au cours d'une première phase du projet. Six thèses ont été soutenues entre 2004 et 2008 dans les thématiques suivantes :

- Elaboration de ferrites spinelles au Centre Interuniversitaire de Recherche en Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse (S. Corso, 2004) ;
- Etude thermodynamique au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) à Saint Martin d'Hères (C. Condolf, 2005) ;
- Mécanismes de dégradation électrochimique au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) à Toulouse (L. Cassayre, 2005) ;
- Mécanismes d'oxydation en phase gazeuse au Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN) à Saint-Etienne (F. Rioult, 2005) ;
- Frittage des matériaux d'anodes au LTPCM (A. Clauss, 2006) ;
- Propriétés électriques au SPIN (G. Bes, 2008).

Dans une seconde phase du projet, l'équipe Comportement des matériaux à Haute Température (CHT) du Centre des Matériaux (CdM) de l'Ecole des Mines de Paris (ENSMP) s'est intéressée aux propriétés thermomécaniques de différentes compositions de cermet : ce travail est l'objet de ce mémoire. Depuis 2007, G. Largiller réalise son travail de thèse sur le frittage de cermets et de matériaux à gradients de composition, au sein du laboratoire Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés (SIMAP, né de la fusion de trois laboratoires, dont le LTPCM). De son côté, C. Honvault étudie au Centre SPIN le comportement à l'oxydation et sous électrolyse des nouvelles compositions retenues par le CRV (thèse EMSE).

Une température d'électrolyse de référence a été choisie pour réaliser les différentes caractérisations à haute température et pour faciliter les échanges de données expérimentales entre laboratoires. C'est ainsi que nous ferons régulièrement allusion à **une température de 960°C** tout au long du mémoire.

### A. 2.2 La procédure de tests électrochimiques des cermets

Le CRV a breveté une procédure de tests électrochimiques pour comparer différentes compositions de cermet [CRV04]. Les compositions retenues doivent présenter une valeur de conductivité électrique à chaud supérieure à  $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  avant d'être testées dans une cellule d'électrolyse d'essai. Une anode de petite dimension est plongée partiellement dans un bain de cryolite saturé en alumine et maintenu à 960°C. L'essai dure près de 10h avec une densité de courant d'électrolyse de 1,5A/cm<sup>2</sup>.

La vitesse de corrosion est évaluée au moyen de techniques d'observations microscopiques (MEB, microsonde), en fonction de la profondeur maximale à laquelle pénètrent certaines espèces du bain (le fluor notamment).

### A. 2. 3 La procédure de fabrication des anodes

Le projet « anodes inertes » a aussi permis d'évaluer la faisabilité d'une électrolyse au moyen d'anodes inertes selon une procédure adaptable à l'échelle industrielle [LAU02]. Une chaîne de fabrication a été mise en place au CRV, avec des procédés de mise en œuvre s'inspirant fortement des procédés classiques d'élaboration de pièces céramiques techniques, à savoir une consolidation à haute température (frittage) d'une structure granulaire (pièce crue). La Figure I - 3 illustre la séquence des opérations successives, qui sont détaillées par la suite.

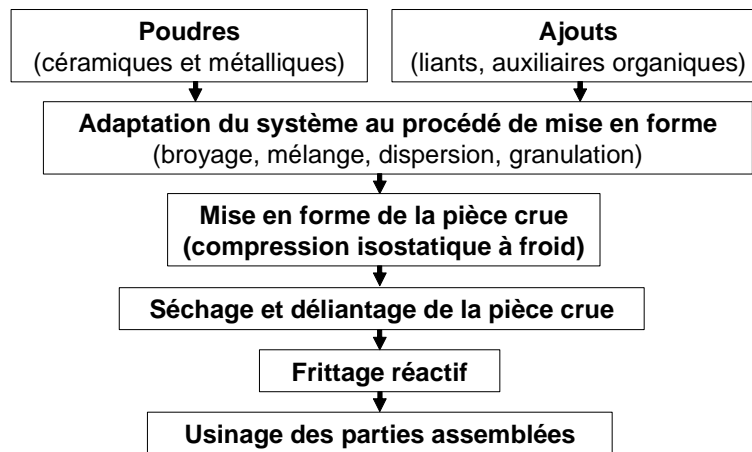


Figure I - 3 : Organigramme de fabrication d'une anode [LAU02]

- Poudres et ajouts

Les caractéristiques physiques (taille, forme, surface spécifique, densité, distribution granulométrique...) et chimique (état de surface, réactivité au frittage, impuretés...) des poudres sont adaptées au procédé de fabrication de la pièce crue, pour la rendre la plus dense possible. La densité après frittage est directement reliée au taux de densification après la mise en forme à froid (densité d'empilement rarement supérieure à 0,6).

Avant la mise en forme par pressage, le mélange de poudres subit un traitement de granulation par atomisation nécessitant l'utilisation d'auxiliaires organiques : un dispersant permet d'homogénéiser la forme des particules et d'améliorer le mouillage de leur surface (meilleure coulabilité), un liant confère une tenue mécanique à la pièce crue suffisante pour la manipuler (entre 0,5 et 5% en masse d'alcools polyvinyliques PVA par exemple) et un plastifiant permet d'abaisser la température de transition vitreuse du liant à la température de pressage (liant et plastifiant généralement combinés en un seul auxiliaire organique).

La taille de grains de poudre, mesurée par granulométrie laser, est différente de la taille de cristallites déterminée par diffraction de rayons X. En effet, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites, domaines de matière de structure de type monocristallin. Dépendante des procédés de mise en forme, la poudre d'oxyde industrielle peut présenter une taille moyenne de cristallites plus élevée qu'une poudre de laboratoire (centaines de nanomètres contre quelques dizaines). Cela peut se traduire par une dispersion bimodale de la taille de « grains » des poudres céramiques utilisées.

- Mise en forme et déliantage

Dans un premier temps, un tassage par vibration permet d'obtenir le remplissage complet du moule et augmente la compacité de la poudre atomisée. Ensuite, un pressage isostatique à froid sous 150MPa permet d'obtenir des pièces de grande taille par compression dans un

moule déformable, autour d'un mandrin métallique : une anode à fond hémisphérique est présentée Figure I - 5 b). La disparition progressive de la porosité intergranulaire et la diminution de la microporosité entre les particules constituant les granules augmentent la densité relative du compact sous l'action de la pression appliquée. La pièce emmagasine toutefois une l'énergie élastique, qui se traduit par une expansion lors de la décompression (phénomène dit « de rebond », dont l'amplitude est réduite par l'ajout de plastifiant).

L'élimination des auxiliaires organiques (déliantage) est effectuée au cours de la montée en température sous atmosphère neutre ou oxydante (court palier entre 180 et 600°C). Cette phase critique peut générer des défauts au sein de la pièce par mauvaise évacuation des produits volatils ou par dégradation thermique des liants. Des contraintes internes et des fissures peuvent apparaître, des grains peuvent se déplacer et des résidus carbonés peuvent se former. La durée et la qualité du déliantage dépendent fortement de l'épaisseur de la pièce.

- Frittage réactif

Les anodes crues sont ensuite frittées à une température de l'ordre de 1350°C en atmosphère contrôlée (argon pur ou avec une teneur résiduelle en oxygène comprise entre 10 et 100 ppm). S'accompagnant généralement d'un retrait volumique pouvant atteindre 60%, le frittage de la pièce crue consiste à créer des liaisons atomiques fortes entre les grains (consolidation) à une température inférieure à la température de fusion de chacun des composants.

La densification d'un comprimé de poudre, par montée progressive en température suivie d'un maintien en palier isotherme, se mesure en continu par analyse dilatométrique. La courbe de densification obtenue se divise en plusieurs étapes (Figure I - 4). Après une augmentation de volume sous l'effet de la dilatation des grains et du relâchement des tensions internes (1), la pièce rentre en phase initiale de frittage sans retrait (2) puis en phase intermédiaire (3). La phase principale de frittage commence par l'élimination de la porosité ouverte avec une vitesse élevée (4) puis par réduction de la porosité fermée en phase finale (5). En cas de chauffe à une température excessive, une porosité résiduelle en fin de frittage peut conduire à une dédensification (6). La dernière phase concerne le retrait par dilatation thermique lors du refroidissement du matériau jusqu'à l'ambiante (7) [HAU05].

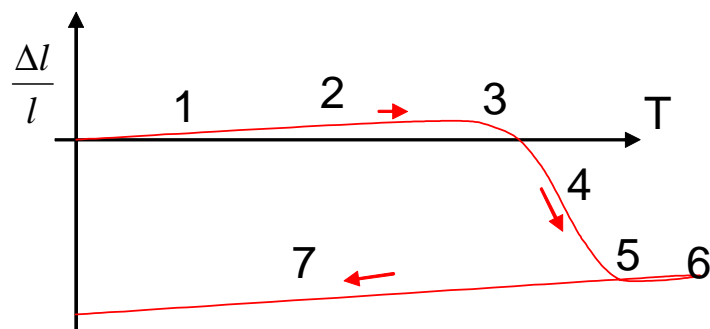


Figure I - 4 : Retrait linéaire d'un échantillon fritté en fonction de la température [HAU05]

Le frittage réactif des cermets a été largement étudié au cours de la thèse d'A. Clauss [CLA06]. Réalisé à plus basse température que d'ordinaire, ce type de frittage consiste à obtenir un produit fritté de structure et/ou de composition chimique différente des produits initiaux après un traitement thermique généralement complexe, en mettant en jeux des phénomènes diffusifs et dissolutifs. Des essais macroscopiques (thermogravimétrie et dilatométrie) ont été associés à des caractérisations microstructurales au cours des cycles thermiques sous atmosphère contrôlée pour parvenir à une densification optimale des cermets.

- Usinage des parties assemblées

Les étapes successives de l'élaboration génèrent différents types de défauts dont certains sont parfois visibles en surface: des taches brillantes et des fissures plus ou moins longues ont, par exemple, été observées sur le fond d'une des anodes (Figure I - 5 a). De plus, les dimensions finales des anodes doivent respecter des tolérances géométriques d'assemblage avec le reste du dispositif anodique. La dernière opération du procédé de fabrication industriel consiste à rectifier, si besoin est, la surface externe d'une anode. On peut être amené à corriger sa tête en forme de « patte d'éléphant », causée par l'ancrage de la gaine (Figure I - 5 b).

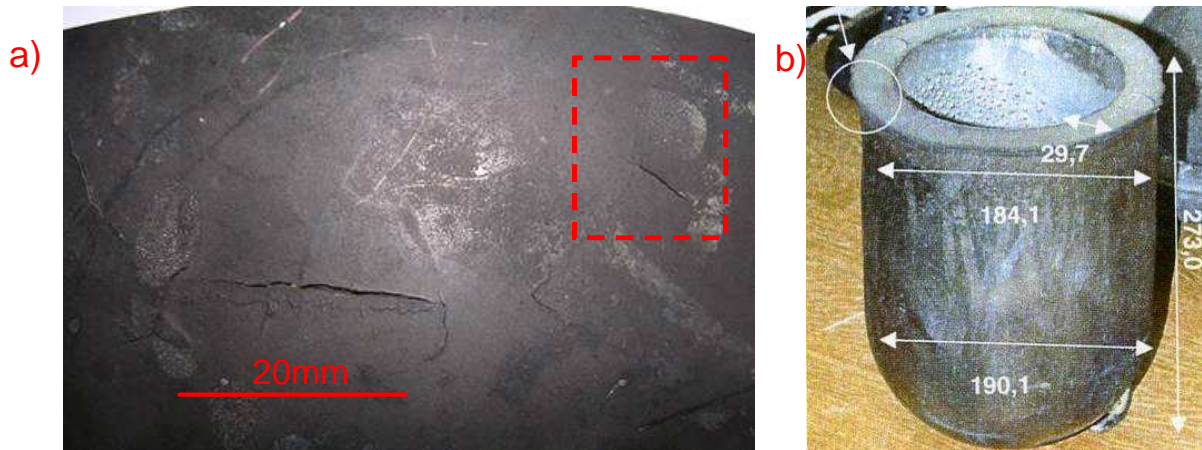


Figure I - 5 : a) Macrofissures, microfissures et taches brillantes observées sur le fond d'une anode  
b) Anode frittée avant usinage externe (dimensions exprimées en mm) [LAU02]

L'usinage, qui procède plutôt d'un arrachement de particules que d'une coupe proprement dite (causé principalement par le manque de plasticité de la céramique), est susceptible d'introduire de nouveaux défauts de surface dont il faudrait étudier l'influence.

#### A. 2. 4 L'histoire thermomécanique des anodes en cuve d'électrolyse

L'histoire thermomécanique des anodes peut se résumer essentiellement à deux étapes correspondant à la mise en service et au fonctionnement (Figure I - 6) :

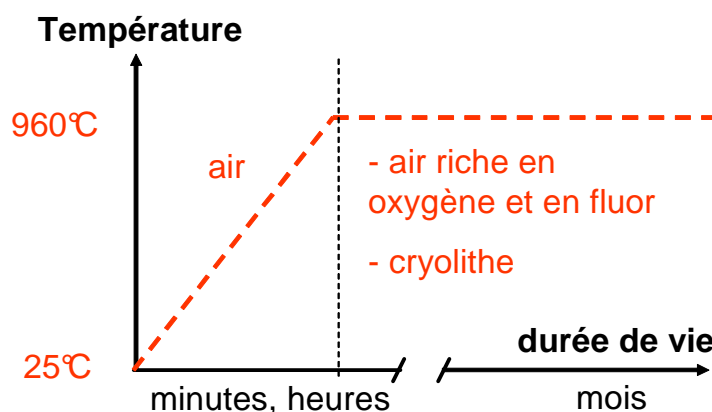


Figure I - 6 : Sollicitations thermiques et environnementales subies par une anode

- Lors d'une première phase, la température de l'anode doit être amenée progressivement à 960°C depuis la température ambiante. Au début du projet, les anodes testées avaient été préchauffées au sein d'un four annexe pendant près de 48h (chauffe progressive sous une rampe de 20°C/h), puis transférées vers la cuve d'électrolyse. Cette dernière manipulation avait été notamment à l'origine d'un choc thermique avec l'air ambiant, provoquant la rupture de certaines anodes.

- Lors d'une seconde phase considérée comme isotherme (faibles variations thermiques des cuves et faibles gradients au sein des anodes), les anodes sont soumises, en plus du passage du courant, à une atmosphère fortement corrosive (dégagement d'oxygène et de gaz fluorés, corrosion par le bain cryolithique). L'objectif visé pour la durée de vie d'une anode ferait durer cette phase pendant plusieurs mois.

### A. 3. Les deux compositions de cermet étudiées

Au cours de la thèse, nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de deux compositions, que l'on désignera par A et B pour simplifier. Nous nous contenterons, dans un premier temps, d'une brève présentation du **matériau A**, largement étudié dans la littérature et au cours des thèses du projet. En revanche, nous allons introduire le **matériau B** : il dérive du matériau A et contient en particulier un nouvel élément, **noté X** pour des raisons de confidentialité, au sein de la matrice conductrice.

#### A. 3. 1 Matériau A

Le matériau de référence du projet « anodes inertes », noté A, est un cermet préparé à partir d'un mélange de 83% pds de poudres d'oxydes (61% pds de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et 22% de  $\text{NiO}$ ) et de 17% pds de cuivre. L'ensemble est fritté sous argon et 100ppm d'oxygène à  $1350^\circ\text{C}$ , selon un cycle thermique bien défini [CRV04]. Le suivi dilatométrique, présenté à la Figure I - 7, illustre un retrait linéaire, durant le cycle de frittage, qui dépasse 20%.

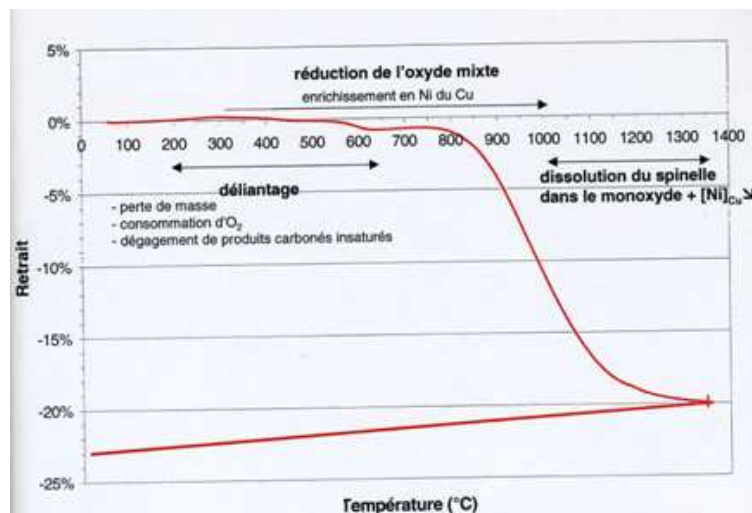


Figure I - 7 : Suivi dilatométrique du matériau A au cours de son frittage [LAU02]

L'organisation de la microstructure, illustrée à la Figure I - 8, met en évidence la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu. La microstructure est constituée de trois phases distinctes, dont les tailles caractéristiques sont de l'ordre de quelques dizaines de microns : la phase spinelle de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en gris foncé (1), la phase monoxyde de type  $(\text{Ni,Fe})\text{O}$  en gris clair (2) et l'alliage de cuivre-nickel en blanc (3). La fraction volumique de porosité de ce matériau n'excède pas 2 à 3%, pour une densité mesurée de  $6,1 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ .

L'ensemble des propriétés chimiques, électriques, de résistance à la corrosion et à l'oxydation du matériau A ont fait l'objet de nombreuses études au sein du CRV et des laboratoires partenaires du projet. C'est pourquoi nous allons fortement nous inspirer des résultats de deux thèses du projet dans notre étude bibliographique [CLA06] [RIO05].

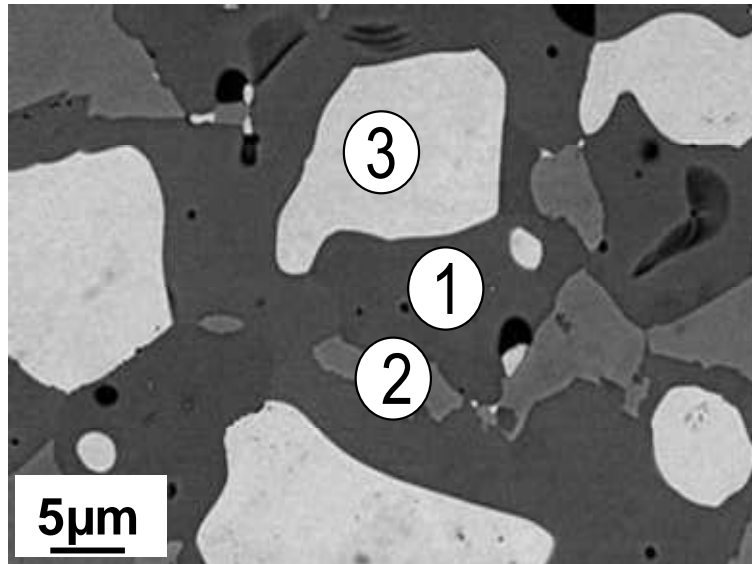


Figure I - 8 : Micrographie MEB révélant les trois phases constituant le matériau A

### A. 3. 2 Matériau B

Afin de trouver une alternative au matériau A, le CRV teste entre autres des compositions de cermet contenant d'autres cations métalliques que le fer et le nickel au sein du spinelle. Des études récentes ont révélé des propriétés électrochimiques intéressantes pour l'un de ces substituants, noté **X par souci de confidentialité, le temps que la composition soit brevetée**. C'est ainsi que nous allons caractériser par la suite les propriétés d'un nouveau matériau, noté **B**.

L'ajout d'un nouvel élément rend le système thermodynamique quaternaire. Il est usuel de décrire le diagramme de phase d'un tel système par une section isotherme à pression partielle d'oxygène fixée. La Figure I - 9 présente donc le système Fe-Ni-X-O à 960°C, sous une pression partielle d'oxygène fixée à 1 atm. La coupe permet de distinguer le domaine biphasé stable [spinelle+monoxyde], dans lequel on peut situer la composition du matériau B (point rouge) par rapport au matériau A (point noir).

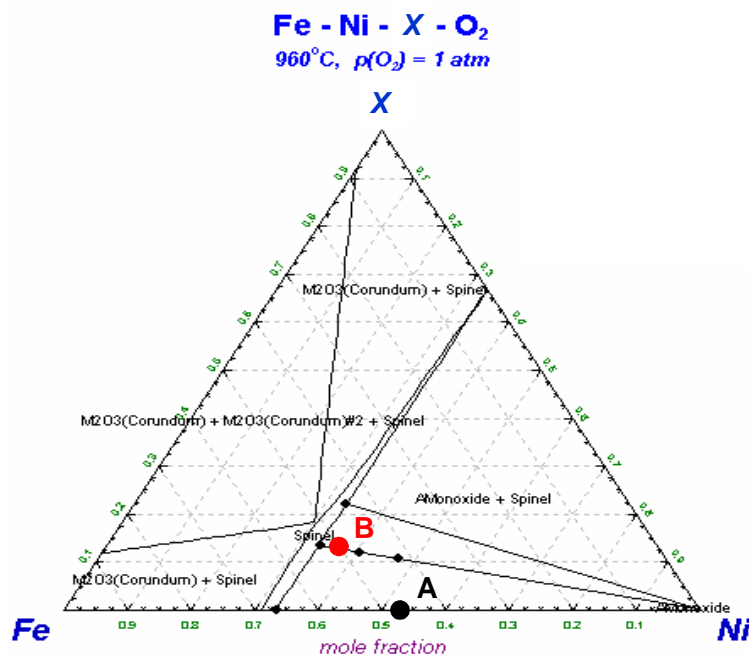


Figure I - 9 : Coupe isotherme du système Fe-Ni-X-O<sub>2</sub> (données du logiciel Factsage®)

A. 3. 3 Un cermet original au comportement mécanique peu étudié

Alors que les cermets usuels sont généralement constitués d'inclusions céramiques dans une matrice métallique, l'originalité du cermet étudié réside dans une matrice céramique, continue et biphasée, qui lui confère des atouts (tels que la réfractarité ou la résistance à l'oxydation et à la corrosion), mais aussi des inconvénients (comme la fragilité et le caractère aléatoire de leur rupture). A ce jour, seuls des auteurs américains et chinois se sont intéressés de près au comportement à la rupture de tels cermets. Ils ont notamment démontré que les propriétés majeures (contrainte à rupture, ténacité) dépendaient non seulement de la nature et de la proportion des phases métalliques [LI 06] [ZHA07], mais aussi du degré de corrosion du matériau [WIN93]. Toutefois, les publications ne font aucunement référence ni à l'évolution du comportement mécanique en fonction de la température, ni aux effets d'une forte pression partielle d'oxygène sur les propriétés mécaniques.

D'un point de vue général, le comportement mécanique de composites à matrices oxydes et à dispersoïdes métalliques a été très peu étudié, contrairement aux composites à matrice et renforts céramiques, connus sous le nom de Composites à Matrice Céramiques (CMC). Les CMC sont généralement utilisés pour des applications de haute technicité opérant à haute température (nucléaire, militaire, spatial...).

Comme tout matériau, les céramiques et/ou matrices céramiques possèdent un comportement mécanique qui dépend de la température (Figure I - 10). Aux températures approximativement inférieures à la moitié de leur température de fusion ou de décomposition  $T_f$ , les céramiques se caractérisent surtout par des déformations élastiques très limitées et des ruptures de type fragile déclenchées par l'extension brutale de défauts. A plus haute température, elles peuvent présenter des déformations et des endommagements en régimes viscoplastique (fluage) ou viscoélastique, ainsi qu'une diminution faible et progressive de leurs propriétés mécaniques [DEN96]. La position de la température d'électrolyse par rapport à la température de transition de comportement sera donc un facteur essentiel pour les propriétés mécaniques de notre cermet.

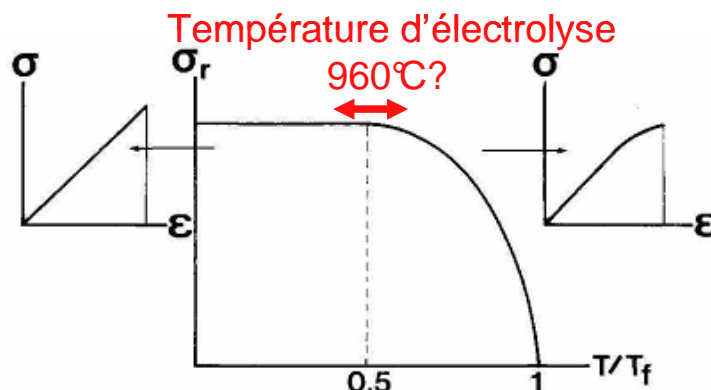


Figure I - 10 : Evolution du comportement mécanique des céramiques selon la température [BOU07]

Dans l'optique de comparer le comportement mécanique des matériaux A et B, la connaissance de leurs différences en termes de propriétés chimiques, microstructurales et thermiques nous sera utile. La plupart de ces propriétés s'expliquent par le comportement intrinsèque des différentes phases du cermet, et notamment celui du ferrite spinelle. Si nous nous sommes, dans un premier temps, contenté de données disponibles dans la littérature, nous avons eu recours à l'élaboration de céramiques monophasées de même composition que les oxydes qui constituent le matériau B : ce travail, réalisé au CRV, fait l'objet de l'annexe 2.

## B. Données bibliographiques sur les différentes phases du cermet

### B. 1. Spinelle ( $X_xNi_yFe_{3-x-y}O_4$ )

Les auteurs ont largement étudié les propriétés physico-chimiques, thermiques et magnétiques des ferrites de nickel  $NiFe_2O_4$  et parfois celles de ferrites substitués à d'autres éléments (Zn, Mn, Mg, Cr, Al, Cu, Li...). Pourtant, peu de références concernent les propriétés mécaniques et celles-ci ne traitent aucunement des spinelles de type  $(X_xNi_yFe_{3-x-y})O_4$ . Le ferrite spinelle représentant la phase majoritaire du cermet, nous présentons ici une série de notions pouvant nous éclairer sur le comportement global du cermet.

#### B. 1. 1 Structure cristallographique

Les composés de type spinelle appartiennent au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et leur structure  $AB_2O_4$  est décrite comme un empilement compact cubique à faces centrées d'anions  $O^{2-}$ , avec des cations métalliques disposés selon deux types de sites interstitiels, à savoir des sites tétraédriques et octaédriques (notés entre crochets par convention) dont les environnements respectifs sont donc de quatre et six ions  $O^{2-}$  (Figure I - 11) [HAU05]. Se composant de 8 motifs, la maille élémentaire du réseau possède 32 sites octaédriques (16 sont occupés) et 64 sites tétraédriques (8 seulement sont occupés) : c'est pourquoi la formule générale d'une telle structure s'écrit  $A_8B_{16}O_{32}$ . Le paramètre de maille des principaux spinelles varie de 0,8 à 0,9nm. Ces spinelles ont des densités de l'ordre de 5,1 à 5,4g/cm<sup>3</sup> et sont généralement utilisés pour des applications à hautes fréquences [LEB00] [KAD93].

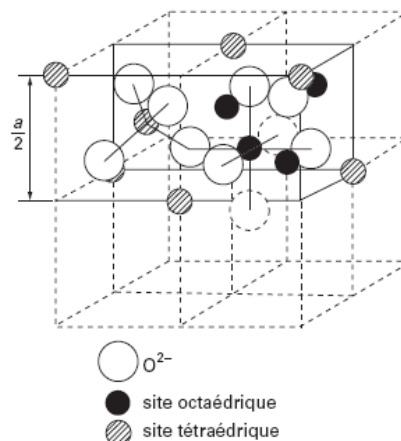


Figure I - 11 : Représentation schématique des différents sites d'une structure spinelle [LEB00]

Les publications ne sont pas unanimes quant à la position des cations au sein du spinelle. En effet, l'existence de deux types d'interstitiels conduit à deux modes de répartition des cations divalents A ou trivalents B :

- un spinelle dit normal de type  $A[B_2]O_4$ , comme  $Ni^{2+}[Fe^{3+}_2]O_4$ ,
- un spinelle dit inversé de type  $B[AB]O_4$ , comme  $Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$  (ferrite de nickel stable).

O'Neill a proposé une classification telle que les cations  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $X^{n+}$  auraient tendance à occuper des sites octaédriques, les cations  $Fe^{2+}$  des sites tétraédriques, alors que les cations  $Fe^{3+}$  ne présenteraient pas de sites préférentiels [ONE84].

Enfin, les spinelles sont susceptibles de présenter une non-stœchiométrie en oxygène, et plus généralement en excès : il est fréquent que la structure accepte des atomes d'oxygène dans le réseau en créant des lacunes cationiques.

### B. 1. 2 Conductivité électrique

La conductivité du spinelle est liée à la répartition et à la valence des cations métalliques sur les deux sites. Le saut de polaron (électron ou trou) entre deux atomes voisins permet la conduction, notamment entre cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  voisins. La conductivité est d'autant plus élevée que le nombre de couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en sites octaédriques est important. La substitution de fer par d'autres cations peut donc engendrer une perte de conductivité électrique.

### B. 1. 3 Propriétés magnéto-thermiques

Bon nombre de publications analysent le comportement magnéto-thermique de ferrites de nickel substitués à un ou plusieurs éléments. Les propriétés magnétiques dépendent de la nature et de la répartition des ions métalliques situés dans les interstices. Chaque spinelle présente une température de transition ferromagnétique/paramagnétique, appelée température de Curie et notée  $T_c$ . Celle-ci avoisine  $590^\circ\text{C}$  pour un ferrite de nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Une décroissance de l'aimantation à saturation est systématiquement observée en dessous de  $T_c$ .

Ziemniak a étudié l'influence de la transition magnétique sur les propriétés thermiques de différentes déclinaisons de ferrites de nickel [ZIE07]. En particulier, la capacité calorifique, de valeur moyenne  $0,85\text{J}/^\circ\text{C}/\text{g}$ , présente une anomalie à  $T_c$  : après une augmentation régulière de  $0,7$  à  $1,07\text{J}/^\circ\text{C}/\text{g}$  à  $585^\circ\text{C}$ , la valeur chute brutalement à  $0,92\text{J}/^\circ\text{C}/\text{g}$  à  $600^\circ\text{C}$  (-15%) et diminue jusqu'à  $0,8\text{J}/^\circ\text{C}/\text{g}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . En revanche, pas ou peu de publications traitent de la diffusivité ou de la conductivité thermique.

Enfin, comme aucune donnée dilatométrique exploitable n'a pu être trouvée sur les spinelles de notre étude, nous avons mesuré le coefficient de dilatation du spinelle contenu dans le matériau B (voir annexe 3) : pour une valeur moyenne de l'ordre de  $10,8 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ , il semblerait qu'un maximum soit atteint non loin de  $T_c$  ( $11,4 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ).

### B. 1. 4 Propriétés magnéto-élastiques

Le spinelle est sensible à la magnétostriction, phénomène qui caractérise la déformation d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique ou, inversement, l'apparition d'un moment magnétique sous l'effet d'une contrainte mécanique [LEB00]. La majorité des ferrites spinelles ont une magnétostriction linéaire négative, c'est-à-dire qu'ils se contractent parallèlement à l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique [HAR99]. Le niveau de déformation sera donc sensible à un environnement de fort champ magnétique, comme une cuve d'électrolyse ou un four à induction mal compensé.

Outre la déformation élastique engendrée  $(\Delta l/l)_e$ , l'application d'une contrainte sur un matériau ferromagnétique isotrope provoque une variation d'aimantation traduite par une déformation supplémentaire notée  $(\Delta l/l)_m$ , elle-même reliée au coefficient de magnétostriction à saturation noté  $\lambda_s$  :  $(\Delta l/l)_m$  diminue lorsque la température augmente et s'annule à  $T_c$ .

$$\frac{\sigma}{E} \propto \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_e + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_m \text{ avec } 0 < \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_m < -\frac{\lambda_s}{2} \text{ si } \lambda_s < 0$$

Tandis que le module d'Young  $E$  d'un matériau non magnétostrictif est généralement une fonction décroissante de la température du fait de l'augmentation de  $(\Delta l/l)_e$ , la réduction de l'effet magnétostrictif compense dans certains cas la perte de rigidité à haute température, à l'instar des alliages fer-nickel Elinvar® et Durinval C® [HAR99]. Cette stabilisation thermique a également été observée sur certains ferrites polycristallins à base de nickel-zinc [MUR88].

Daniel a par exemple estimé un module d'Young de 158GPa à 25°C, un coefficient de Poisson  $\nu$  de 0,32 et un coefficient  $\lambda_s$  de  $-10,8 \cdot 10^{-6}$  [DAN07]. L'auteur ne mentionne malheureusement pas la porosité du matériau étudié. Des valeurs similaires du couple (E,  $\nu$ ) ont été évaluées par Kadouch sur des spinelles présentant un taux de porosité d'environ 10% [KAD93].

Encore une fois, aucune constante élastique de la littérature ne concernait de ferrites de nickel substitués à X : des mesures par échographie ultrasonore et par essai de flexion instrumenté ont toutes deux conclu à un module d'Young de 167GPa à 25°C sur un monphasé élaboré par nos soins, et présentant un taux de porosité de l'ordre de 6% (voir annexes 2 et 3).

### B. 1. 5 Comportement à rupture

Il existe peu de publications faisant référence au comportement mécanique des ferrites spinelles. Jusqu'à présent, les applications d'oxydes ferromagnétiques similaires concernaient principalement des pièces de petites dimensions et les caractérisations mécaniques ne présentaient alors que peu d'intérêt, surtout à haute température.

On peut néanmoins souligner qu'une thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris en 1993 traitait de façon détaillée la rupture fragile de ferrites spinelles  $MFe_2O_4$  à température ambiante, pour lesquels le substituant M était (MnZn) ou (NiZn) et la porosité était de l'ordre de 10% [KAD93]. Le Tableau I - 12 résume des données mécaniques extraites de cette étude.

	NiZn	MnZn	
module d'Young en GPa (essai de flexion)	195	150	
coefficient de poisson (méthode ultrasonore)	0.3	0.3	
ténacité en MPa.m <sup>1/2</sup> (éprouvette flexion indentée)	1.9	1.4	
Vitesse de sollicitation (essai de flexion 4 points)	9750MPa/s	7500MPa/s	5MPa/s
contrainte à rupture moyenne en MPa	209	143	72
module de dispersion	10	12	9

**Tableau I - 12 : Propriétés mécaniques des ferrites spinelles NiZn et MnZn [KAD93]**

O. Kadouch a mesuré de faibles valeurs de ténacité et de contrainte à rupture moyenne pour ces céramiques et a montré que ces dernières étaient influencées par la vitesse de sollicitation. Nous avons confirmé la faible résistance mécanique des ferrites spinelles au cours de caractérisations du comportement élastique : les éprouvettes de flexion se sont en effet rompues pour une contrainte de l'ordre de 35MPa sous une vitesse de chargement de 1,7MPa/s.

D'autres auteurs ont constaté que la contrainte à rupture en compression de ferrites Ni-Zn similaires augmentait de 150 à 250MPa lorsque la température de frittage s'élevait de 1150 à 1350°C (taux de porosité compris entre 13 et 27%) [MAN07].

### B. 1. 6 Critère de rupture et fissuration sous-critique

A l'aide d'une extension temporelle des approches statistiques classiques (Weibull, Jayatilaka, Batdorf), Kadouch a établi un critère de rupture adapté à des sollicitations multiaxiales en combinant les modes critique (vitesse de sollicitation élevée) et sous-critique (rupture différée avec propagation lente sous charge des défauts) [KAD93]. Il a constaté que les défauts qui se propageaient en mode sous-critique avaient tendance à s'orienter vers une sollicitation en mode I. Il a également conclu qu'un modèle de Stanley pouvait prédire assez fidèlement la rupture des disques en flexion biaxiale [STA74]. Ce modèle est basé sur le traitement des contraintes principales de compression comme contraintes de traction de plus faible amplitude : il est donc facilement implémentable dans des codes de calculs.

Même pour de très faibles contraintes mécaniques, un long maintien d'une sollicitation peut être à l'origine de la rupture d'une pièce, en particulier en milieu fortement corrosif : on parle alors de « fatigue statique » des céramiques. Cette propagation de fissures en mode sous-critique peut être décrite par trois stades, via le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  et la vitesse de propagation  $V$  (Figure I - 13 a) [HAU05]. Au-delà du seuil de fatigue  $K_0$ , la propagation est contrôlée par les réactions chimiques en pointe de fissure au stade I (adsorption, diffusion) et seulement par la diffusion d'espèces corrosives au stade II. La fissuration devient instable au cours du stade III, avec un  $K_I$  proche de la ténacité  $K_{IC}$ . Par exemple, Kadouch estime que la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est responsable de la fissuration sous-critique observée sur ses ferrites et évalue le rapport  $K_0/K_{IC}$  entre 0,5 et 0,7 (Figure I - 13 b) [KAD93].

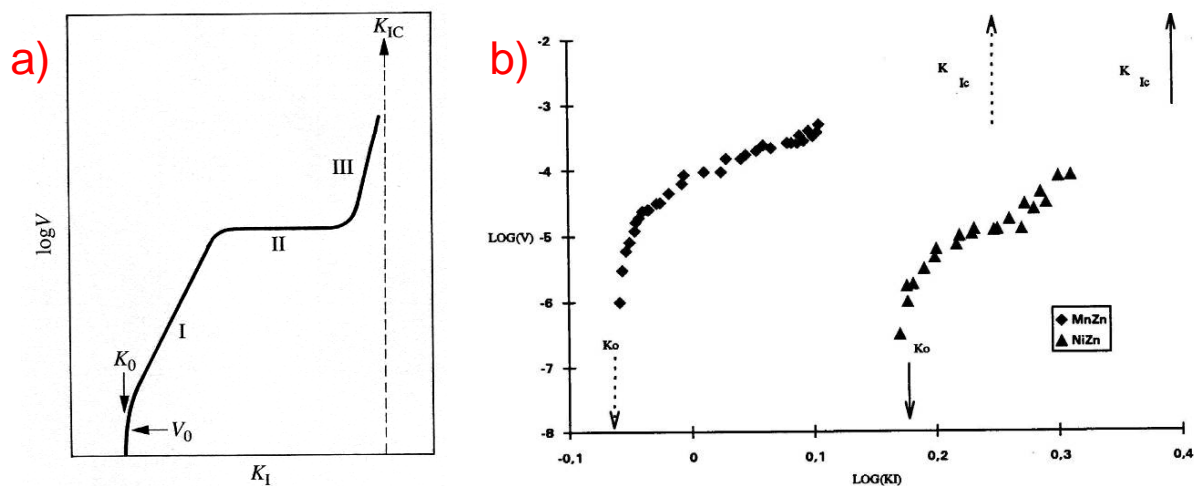


Figure I - 13 : a) Courbe  $V=f(K_I)$  d'un matériau sensible à la fissuration sous-critique [HAU05]  
 b) Résultats d'essais de double torsion sur des ferrites spinelles MnZn et NiZn [KAD93]

De par leur microstructure hétérogène, il est souvent difficile d'interpréter les mécanismes de fissuration des ferrites spinelles sur la base unique d'observations et d'essais mécaniques. En complément, les auteurs tentent de modéliser la propagation lente sous charge des défauts. On peut citer le cas de M. Romero de la Osa, qui a récemment développé un modèle par Eléments Finis pour mieux appréhender la fissuration de ferrites polycristallins Ni-Zn en milieu inerte et humide [ROM09].

### B. 1. 7 Comportement en fluage et plasticité relative

A l'instar d'autres oxydes métalliques, les spinelles peuvent se déformer plastiquement au-delà de la moitié de la température de fusion [VEY78]. Le spinelle  $Ni_{0.66}Fe_{2.34}O_4$  par exemple, dont la température de fusion avoisine 1650°C, ne se déforme qu'à très haute température et sous une contrainte considérable (dislocations produites par compression à 1400°C).

Nishikawa et Okamoto ont caractérisé le comportement en fluage de ferrites  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  entre 1100 et 1400°C au moyen d'essais de flexion 4 points, pour des contraintes comprises entre 0,5 et 20MPa et pour des tailles de grains allant de 16 à 1000µm [NIS81]. En deçà de 1300°C et pour des grains de 40µm, l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation augmenteraient respectivement de 1 à 2,5 et de 165 et 217kJ/mol au-delà de 12MPa [WAN94] : une telle évolution pourrait être associée à un endommagement du ferrite spinelle.

Malheureusement, aucune étude quantitative n'a été réalisée en dessous de 1000°C.

## B. 2. Monoxyde ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ )

La phase monoxyde du cermet est composée de solutions solides d'oxydes contenant principalement du nickel et du fer. De nombreuses données existent sur les oxydes NiO et FeO, mais peu sur les solutions de type  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ . NiO possède une température de fusion de  $2000^\circ\text{C}$  et constitue une substance classée CMR (Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques), notamment sous forme de poudre (ce qui n'est pas le cas de FeO). Son emploi est à limiter.

### B. 2. 1 Structure cristallographique

Les oxydes NiO et FeO ont une structure cristalline cubique à faces centrées de type NaCl (Figure I - 14), avec des densités respectives d'environ  $6,81$  et  $5,97 \text{ g/cm}^3$ . Ces sont des semi-conducteurs de type p dont les écarts à la stœchiométrie respectifs sont de  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$ .

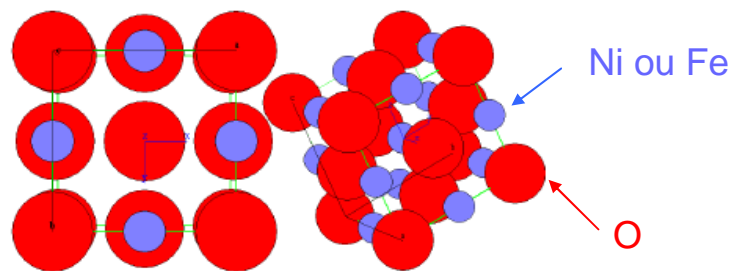


Figure I - 14 : Structure cristallographique de type NaCl (NiO, FeO, (Ni,Fe)O)

La densité cristallographique de cette phase peut être estimée par une simple loi des mélanges en supposant que :

$$\rho(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}) = x\rho(\text{NiO}) + (1-x)\rho(\text{FeO})$$

### B. 2. 2 Propriétés thermiques et mécaniques

A température ambiante, les coefficients de dilatation thermique d'un oxyde de nickel et d'un oxyde de fer sont respectivement de  $14,5 \cdot 10^{-6}$  et  $12,2 \cdot 10^{-6}$  [RIO05]. Nous avons par ailleurs évalué un coefficient de dilatation thermique moyen de  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  pour le monoxyde constituant le matériau B (voir annexe 3).

Quelques publications font allusion aux propriétés mécaniques des oxydes de nickel, et notamment ceux qui croissent à partir de substrats de nickel. Le monoxyde aurait un module d'Young avoisinant  $200 \text{ GPa}$  et une ténacité de l'ordre de  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  qui varierait en fonction de l'épaisseur [QI 03]. On trouve plusieurs valeurs de coefficient de Poisson, mais on peut prendre  $0,21$  comme référence [JAM99]. Ces oxydes métalliques peuvent également présenter des déformations plastiques, dès  $25^\circ\text{C}$  [VEY78].

Des mesures par échographie ultrasonore et par essai de flexion instrumenté ont abouti à un module d'Young d'environ  $125 \text{ GPa}$  à  $25^\circ\text{C}$  pour un monophasé élaboré avec un taux de porosité compris entre  $12$  et  $17\%$  (annexes 2 et 3). Au cours de cette dernière mesure, l'éprouvette de flexion s'est rompue sous une contrainte de l'ordre de  $58 \text{ MPa}$  sous une vitesse de chargement de l'ordre de  $0,7 \text{ MPa/s}$ .

### B. 3. Alliage de nickel-cuivre $Ni_{1-x-y}Cu_xFe_y$

Il existe de nombreuses déclinaisons d'alliage de nickel-cuivre, faisant généralement l'objet d'un brevet, et dont les propriétés physicochimiques, thermiques et parfois mécaniques sont disponibles dans des revues spécialisées ou dans des livres références [ASM90].

#### B. 3. 1 Structure cristallographique

Les alliages de cuivre-nickel ont la même structure cristalline que le cuivre et le nickel, à savoir une structure cubique à faces centrées CFC (Figure I - 15). La miscibilité du couple est très bonne et permet d'obtenir des solutions solides homogènes à toutes températures.

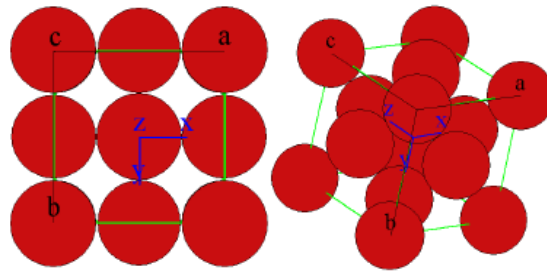


Figure I - 15 : Structure cristallographique de type cubique faces centrées (Cu, Ni)

Très proches, les densités respectives du cuivre et du nickel sont de 8,93 et 8,91 g/cm<sup>3</sup>. Le paramètre de maille de l'alliage suit la loi de Végard (loi linéaire avec le taux de substitution de x) entre celui du nickel et du cuivre (respectivement de 0,3615 et 0,3524nm) :

$$a_{(Ni_{1-x}Cu_x)} = a_{Ni} + x(a_{Cu} - a_{Ni})$$

L'alliage peut comporter du fer en solution solide, mais seulement à proportion maximale de 1% [ASM90]. Du fer détecté en excès provient probablement d'une phase voisine, ou bien existe sous forme de précipité  $\gamma$  au sein de la structure CFC. En négligeant l'influence de fer en faible proportion ( $y \ll 1$ ), on obtient une bonne approximation du paramètre de maille de l'alliage par la relation :

$$a_{(Ni_{1-x}Cu_xFe_y)} = \frac{(1-x-y)a_{Ni} + x_{Cu}}{1-y}$$

#### B. 3. 2 Propriétés thermiques et mécaniques

On peut prendre l'exemple de l'alliage de composition brevetée UNSN04400 (fiche technique illustrée en annexe 3), composé à 66% de nickel, 32% de cuivre, 1% de fer et 1% d'autres éléments [UNS400]. Cet alliage résiste assez bien à la corrosion (notamment en milieu aqueux et salin) et possède une densité de 8,83g/cm<sup>3</sup>. Sa capacité calorifique est de l'ordre de 0,43J/°C/g, son coefficient de dilatation thermique moyen est de  $15,6 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  et sa température de Curie avoisine la température ambiante (paramagnétisme dès 25°C). Sa conductivité thermique est comprise entre 90 (nickel) et 390W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>(cuivre).

Certaines propriétés mécaniques de l'alliage 4400 sont connues à différentes températures (module d'Young, limite d'élasticité, limite de rupture en traction, allongement à rupture). A 25°C, par exemple, le module d'Young est de 180GPa (valeurs usuelles respectives de 210 et 120GPa pour le nickel et le cuivre), son coefficient de poisson est compris entre 0,31 (nickel) et 0,34 (cuivre), sa limite d'élasticité est estimée à 240MPa et sa limite de rupture en traction à 520MPa pour un allongement de 45%. Le fluage devient significatif au-delà de 340°C et l'on considère que l'alliage se comporte comme un fluide viscoélastique à haute température.

### C. Caractérisations usuelles du matériau B

La composition B est obtenue à partir d'un mélange de poudres composées à 74,5% pds d'oxydes mixtes (72,25% de  $X_{0,4}Ni_{1,01}Fe_{1,59}O_4$  et 2,25% de NiO) et de 25,5% pds de poudres métalliques (18% de nickel et 7,5% de cuivre). Le mélange est ensuite fritté sous argon à 1350°C selon un cycle thermique complexe. Différentes techniques ont permis de caractériser la microstructure ainsi que les propriétés physico-chimiques et thermiques de la composition suivante visée par le CRV (Figure I - 9) :  $Cu_{7,5}Ni_{18}$ (métal)/ $X_{0,39}Ni_{1,07}Fe_{1,54}O_4$ (spinnelle).

#### C. 1. Microstructure

La micrographie de la Figure I - 16 représente la microstructure caractéristique du matériau B : elle est toujours constituée d'une matrice spinelle percolante (1) et de particules métalliques dispersés (3), mais le monoxyde (2) apparaît cette fois minoritairement sous forme de petites inclusions, parfois en contact direct avec le métal. L'hétérogénéité géométrique et spatiale des inclusions illustre à nouveau la complexité du frittage réactif.

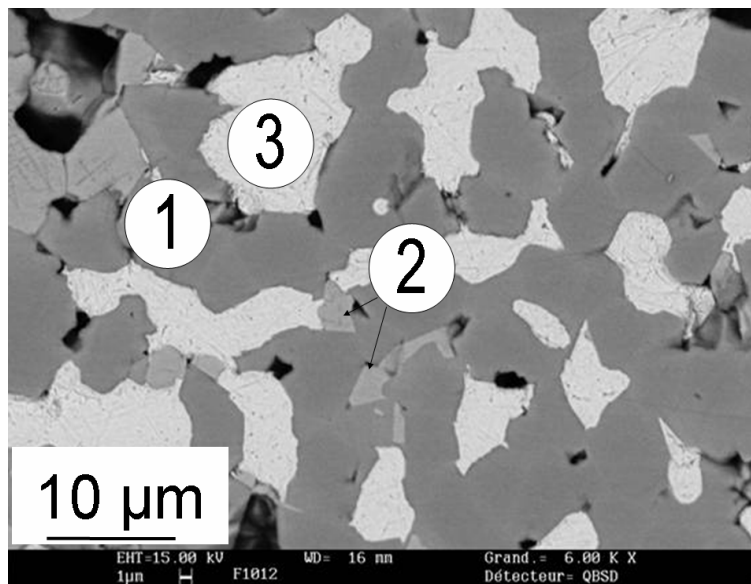


Figure I - 16 : Micrographie MEB révélant les trois phases constituant le matériau B (électrons rétrodiffusés)

Le Tableau I - 17 résume les proportions moyennes des différentes phases déterminées après l'analyse de trois micrographies MEB au moyen du logiciel Image J. Le traitement de l'image précédente est illustré à la Figure I - 18.

	analyse1	analyse2	analyse3	moyenne	moyenne sans porosité
pores	5.6%	4.6%	3.7%	4.6%	
spinnelle	61.4%	68.0%	77.1%	68.8%	72.2%
monoxyde	6.5%	4.1%	4.1%	4.9%	5.1%
alliage	26.5%	23.4%	15.0%	21.6%	22.7%

Tableau I - 17 : Proportions de phases calculées sur trois images (logiciel Image J)

Nous avons conclu que la matrice représentait en moyenne 77% de la microstructure (72% de spinelle et 5% de monoxyde) pour 23% d'inclusions métalliques. Bien que sa microstructure soit plus fine que celle du matériau A, le matériau B présente un taux de porosité apparent supérieur, de l'ordre de 5%.

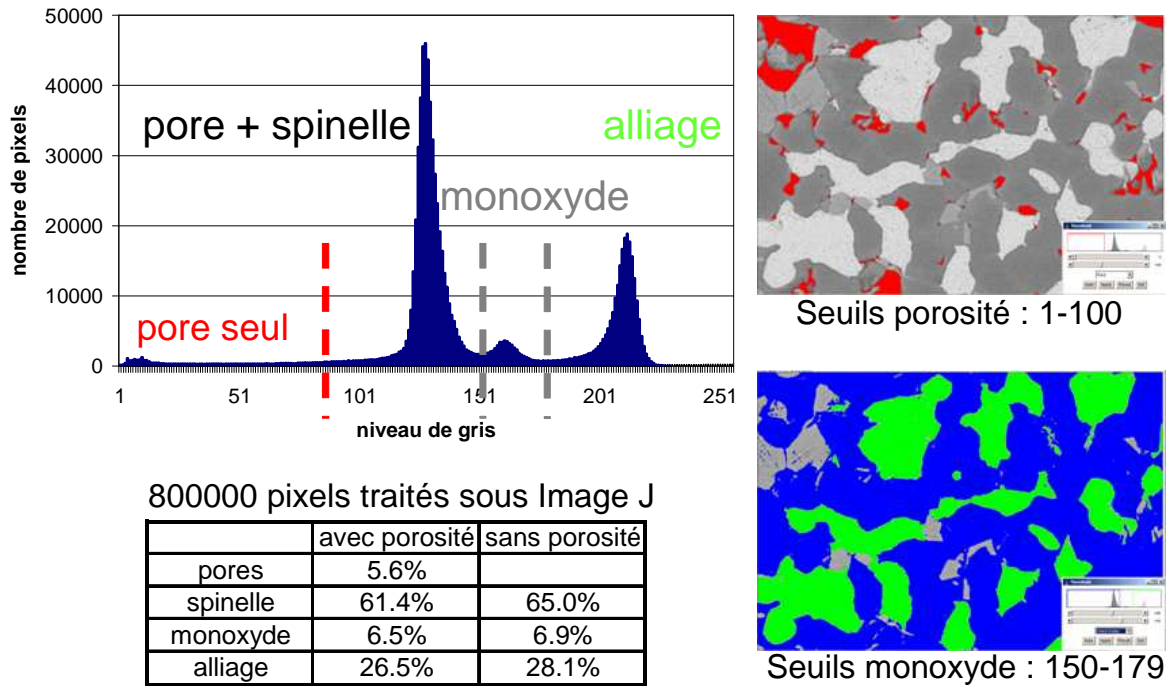


Figure I - 18 : Traitement de la micrographie précédente au moyen du logiciel Image J

## C. 2. Propriétés physico-chimiques

### C. 2. 1 Dureté Vickers

L'application d'une charge normale  $P$  au moyen d'un indenteur pyramidal développe une empreinte permanente. Les fortes contraintes générées au niveau du contact entre l'indenteur et la surface polie d'une céramique provoquent un écoulement plastique local et une surdensification confinés dans un faible volume sous l'indenteur [DEN96].

On mesure la dureté Vickers  $H_V$  du matériau après déchargement par lecture directe de la dimension moyenne des diagonales de l'empreinte, notée  $d$ , selon l'expression normalisée donnée à la Figure I - 19 [AST96].

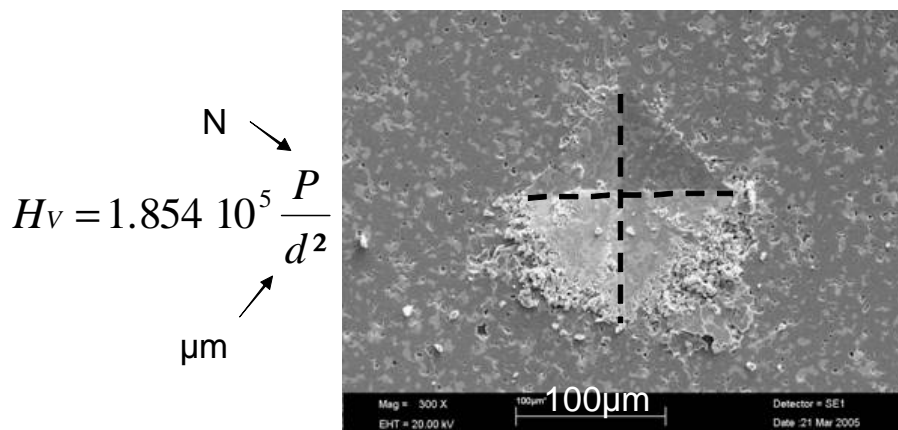


Figure I - 19 : Empreinte permanente d'indentation Vickers sur le cermet [EEG06]

Des nombreuses mesures de microdureté Vickers ont été réalisées au LTPCM et au Centre des Matériaux sur plusieurs compositions de cermet et à différentes charges (0,5 à 3Kg) [EEG06]. Sous 0,5Kg par exemple, le degré de dureté du matériau B est évalué à  $450 \pm 40$  contre  $520 \pm 50$  pour le matériau A. Celui des céramiques étant généralement supérieur à 1000, la découpe et le polissage de nos échantillons ne devraient pas poser de difficultés majeures.

C. 2. 2 Cristallographie

Malgré une proportion de métal plus élevée que celle du matériau A, cette composition présente une densité apparente plus faible de  $5,5 \pm 0,15 \text{g/cm}^3$ . Une partie du monoxyde est en effet remplacé par du spinelle dont la masse molaire est diminuée par l'introduction de X.

La technique de diffraction aux rayons X (DRX) nous a permis d'identifier distinctement le nombre de phases et d'estimer le paramètre de maille des différents réseaux aux grands angles (Figure I - 20). En notant Z le nombre de motifs dans la maille cristallographique, M la masse molaire moyenne de la molécule représentative,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $a$  le paramètre de maille, la densité cristallographique se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\rho = \frac{Z M}{N_a a^3}$$

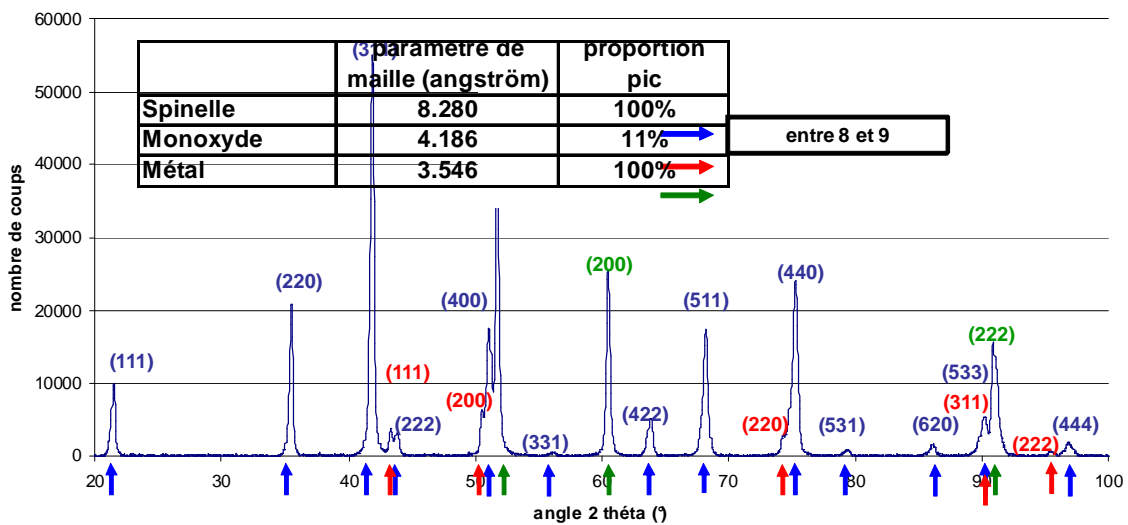


Figure I - 20 : Diffractogramme DRX révélant les phases du matériau B

C. 2. 3 Composition chimique

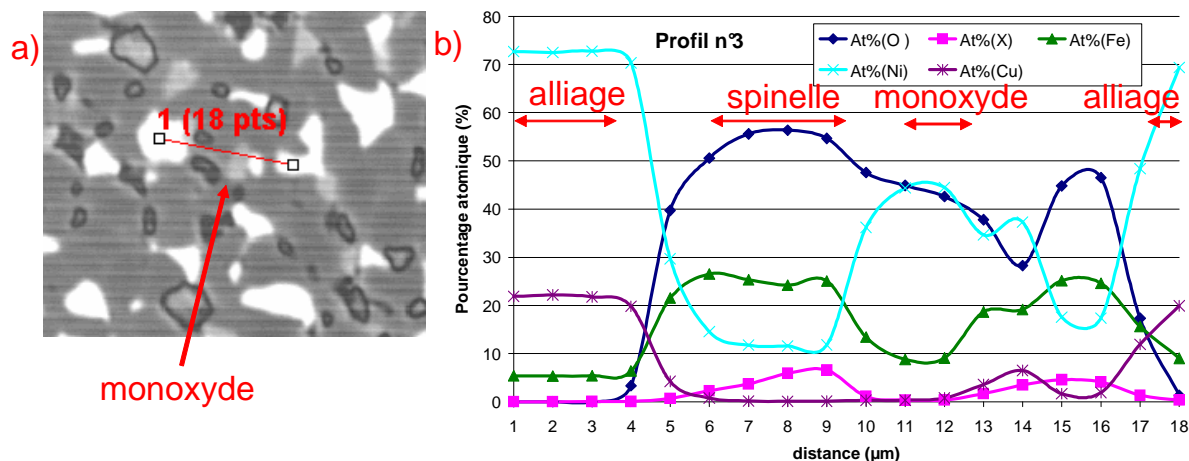
La composition chimique des phases du matériau B a été quantifiée au moyen de plusieurs analyses à la microsonde de Castaing. Le Tableau I - 21 donne la concentration atomique moyenne des éléments établie sur trois profils et la Figure I - 22 illustre l'un d'entre eux.

	At%(O)	At%(X)	At%(Fe)	At%(Ni)	At%(Cu)
Moyenne alliage	0	0	6	72	22
Moyenne monoxyde	45	0	9	45	0
Moyenne spinelle	55	7	26	12	0

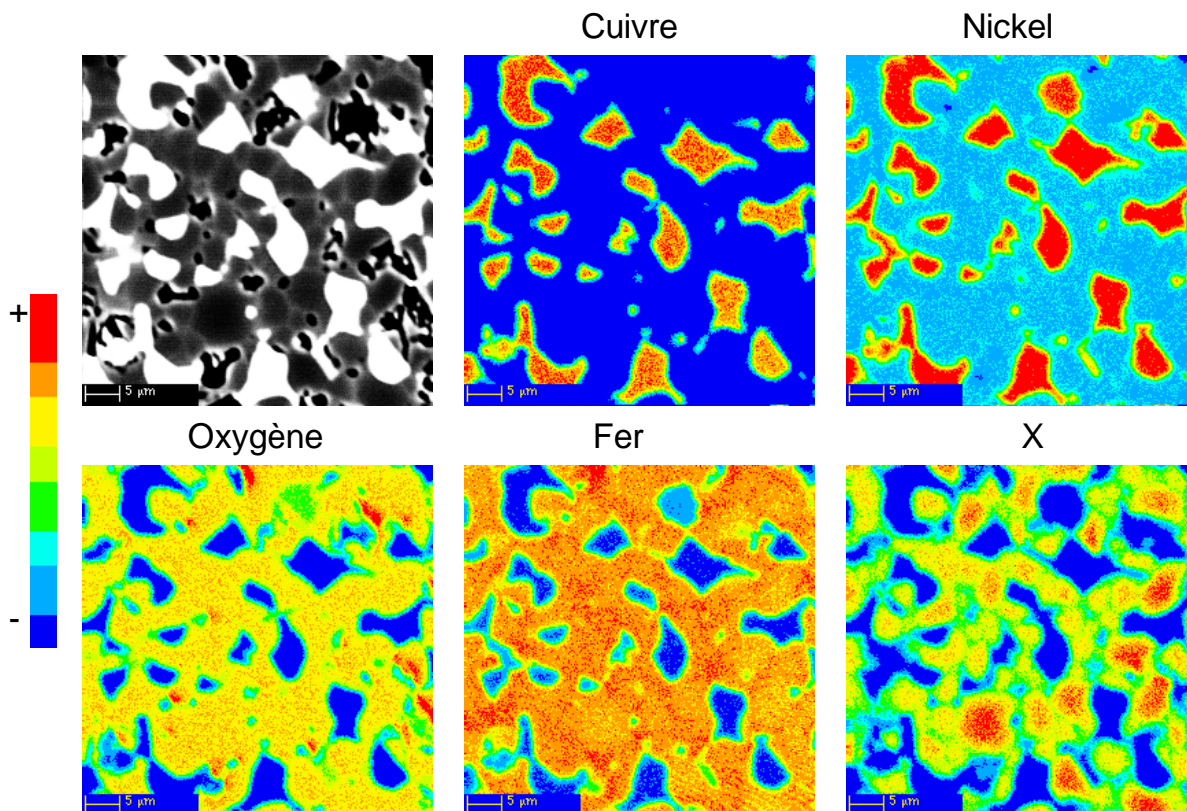
matrice	spinelle				
	ratio O/3cations	ratio X/3cations	ratio Fe/3cations	ratio Ni/3cations	ratio Cu/3cations
	3.83	0.46	1.71	0.82	0.01
	monoxyde				
	ratio O/1cation	ratio X/1cation	ratio Fe/1cation	ratio Ni/1cation	ratio Cu/1cation
	0.83	0.01	0.17	0.82	0.01

Tableau I - 21 : Composition chimique moyenne des phases du cermet (trois profils microsonde)



Les deux phases céramiques présentent un déficit en oxygène, remarque atténuée par le fait que le bouclage des éléments détectés n'est que de 95%. On ne détecte en effet que 0,83 atome d'oxygène par cation au sein du monoxyde et 3,83 atomes d'oxygène pour trois cations métalliques au sein du spinelle (cette dernière observation est assez étonnante car les spinelles en présentent généralement en excès). Malgré ces déficits relevés, nous choisissons de définir les deux phases céramiques avec leur proportion théorique en oxygène.

Enfin, des « images X » nous ont renseigné sur la répartition hétérogène de certains éléments au sein des différentes phases (Figure I - 23), comme l'élément X qui se condense souvent à cœur de matrice spinelle.



C. 2. 4 Bilan des caractérisations physico-chimiques

Voici les informations importantes à retenir sur les trois phases constitutives du cermet, dont les caractéristiques intrinsèques sont résumées dans le Tableau I - 24 :

- Spinelle :

Des atomes de l'élément X se substituent à une partie des atomes de fer au sein du spinelle et se concentrent majoritairement en cœur de matrice plutôt qu'en bordure. Par rapport à la composition visée, le spinelle est plus riche en fer et en X (présence minime de cuivre), et déficitaire en oxygène et en nickel (diffusion vers les phases monoxydes et métalliques). Pour une composition moyenne  $(X_{0,46}Ni_{0,82}Fe_{1,72})O_4$  (léger déficit en oxygène), la densité cristallographique du spinelle est estimée à  $5,16g/cm^3$ . Les valeurs de paramètre de maille et de masse molaire ne sont pas communiquées pour des raisons de confidentialité.

- Monoxyde :

Certes, la proportion de monoxyde est plus faible que dans le matériau A (analyse d'image, mesure du pic en DRX), mais elle est supérieure à celle introduite dans le mélange initial (dissolution du spinelle vers le monoxyde au cours du frittage). Pour une composition moyenne  $(Ni_{0,82}Fe_{0,18})O$  (léger déficit en oxygène), la densité cristallographique du monoxyde est estimée à  $6,72g/cm^3$  (vérifiée à 0,9% près par une loi des mélanges) avec une masse molaire de  $74,2g/mol$  et un paramètre de maille de  $0,4186nm$ .

- Alliage :

Les phases métalliques présentent une morphologie beaucoup plus irrégulière que dans le matériau A et leur proportion est légèrement plus élevée. Deux constatations traduisent encore la diffusion de cations provenant du spinelle au cours du frittage : la présence de fer, d'une part, et un taux de nickel/cuivre plus important que dans le mélange initial, d'autre part. Pour une composition moyenne  $Ni_{0,72}Cu_{0,22}Fe_{0,06}$ , la densité cristallographique de l'alliage est estimée à  $8,88g/cm^3$ , avec une masse molaire de  $59,6g/mol$  et un paramètre de maille de  $0,3546nm$  (vérifié à 0,1% près par la loi de Vegard).

- Tableau comparatif :

phase	motifs Z	masse molaire M (g/mol)	paramètre maille a (nm)	paramètre loi Vegard (nm)	densité cristallographique (g/cm <sup>3</sup> )	densité (mélange ou d'après Vegard) (g/cm <sup>3</sup> )	Ecart
spinelle	8				5.16		
monoxyde	4	74.2	0.4186		6.72	6.66	0.9%
alliage	4	59.6	0.3546	0.3545	8.88	8.88	0.1%

**Tableau I - 24 : Récapitulatif des masses molaires et des densités cristallographiques des phases du cermet**

Les données du tableau seront utilisées en annexe 3 pour le calcul des proportions molaires, massiques et volumiques des différentes phases constitutives. On détermine, par exemple, une proportion volumique « théorique » de 74% de spinelle, 4% de monoxyde et 22% de métal, ce qui correspond aux estimations faites par analyse d'image. Alors que les densités apparentes mesurées sont comprises entre  $5,35$  et  $5,65g/cm^3$ , on calcule une densité optimale de l'ordre de  $6,0g/cm^3$  par une simple loi des mélanges à partir de ces proportions (densité maximale sans aucun défaut dans le cermet). La différence n'étant pas compensée par le fort taux de porosité (de l'ordre de 5% par analyse d'image), certains échantillons semblent donc présenter une densité légèrement plus basse que prévue.

### C. 3. Propriétés thermiques

Dans le but d'évaluer les gradients thermiques susceptibles d'exister au sein d'une anode dans une situation donnée (chauffe, choc thermique, électrolyse), plusieurs simulations numériques ont été réalisées au CRV à l'aide du code de calcul Flux-Expert. L'annexe 1 détaille les différents moyens de caractérisation utilisés pour évaluer les propriétés thermiques utiles aux différents cas traités dans les chapitre III et V.

#### C. 3. 1 Coefficient de dilatation thermique

Nous avons réalisé des essais sous air et sous vide au moyen d'un dilatomètre du Centre des Matériaux. La déformation thermique d'échantillons cylindriques a été mesurée en continu jusqu'à 1000°C au cours d'une rampe de température de 2°C/min. La Figure I - 25 donne la valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique des matériaux A et B sur la gamme [0-1000°C] et illustre l'évolution du coefficient en fonction de la température (température de référence de 20°C).

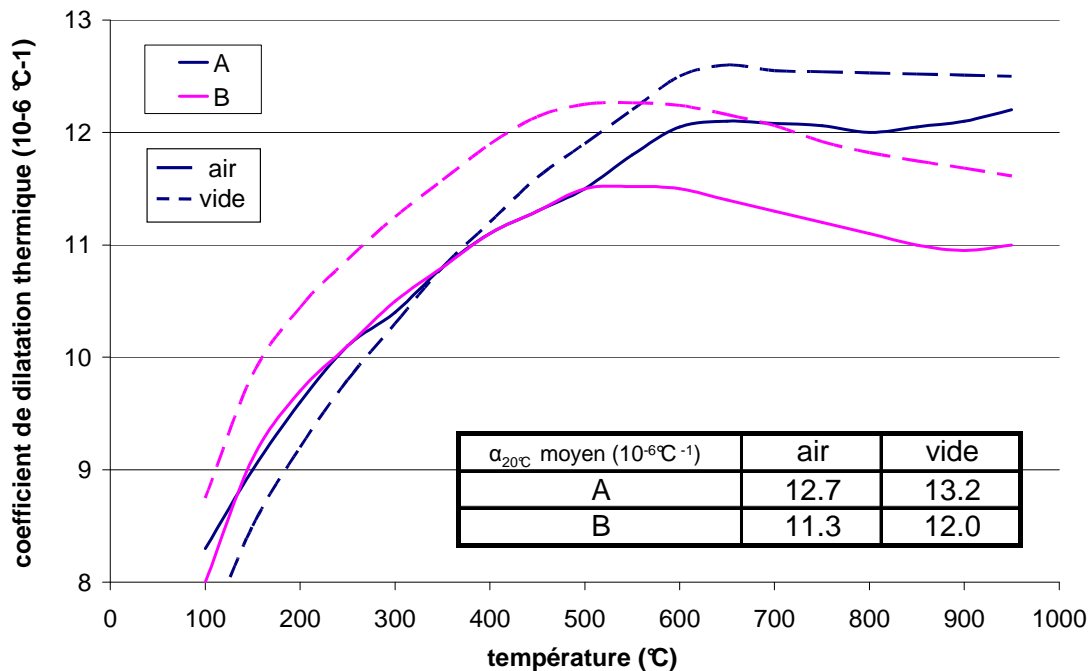


Figure I - 25 : Dilatation thermique des matériaux A et B entre 20 et 1000°C sous air et sous vide

L'allure des courbes est identique pour les deux matériaux, et ce quelle que soit l'atmosphère. La valeur du coefficient de dilatation thermique augmente avec l'élévation de température, pour atteindre un maximum entre 550°C et 600°C puis diminue légèrement au delà. La position du maximum coïncide par ailleurs avec la température de Curie de chaque spinelle [BHO06].

En revanche, le matériau A se dilate davantage que le matériau B (13,2 contre  $12,0 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  sous vide) et la valeur moyenne du coefficient de dilatation diminue significativement en présence d'oxygène. Les valeurs obtenues sous vide sont en effet comparables à celles obtenues sous argon par le Département ASMA de l'Université de Liège (voir annexe 1).

Enfin, la variation de la masse volumique (ou de la densité) peut être calculée à partir du coefficient de dilatation thermique moyen. Ainsi, la densité diminue quasi-linéairement de 3 à 4% pour les deux matériaux lorsque la température augmente de 20°C à 1000°C.

## C. 3. 2 Capacité calorifique, diffusivité et conductivité thermiques

Déduites de mesures réalisées au CEA Saclay par la méthode Flash [CEA07], les valeurs moyennes de diffusivité thermique, notée  $D$ , décroissent de 2 à 1,3mm<sup>2</sup>/s pour le matériau B sur l'intervalle de température 20-1000°C (évolution similaire pour le matériau A). Déduites des essais de calorimétrie [CEA07], les valeurs moyennes de capacité calorifique, notée  $C_p$ , croissent quant-à elles de 0,75 à 0,85J/°C/g sur le même intervalle. A titre de comparaison, la capacité calorifique du matériau A atteignait près de 1,2J/°C/g à 900°C.

Au cours des différents essais réalisés sur des échantillons de matériau B, on relève souvent un extremum de ces propriétés thermiques à 400°C (minimum global de diffusivité, maximum local de capacité calorifique). La montée en température s'accompagne d'une réaction endothermique sous atmosphère neutre, et également d'une perte de masse temporaire sous atmosphère oxydante (résultats d'ATG présentés en annexe 6). Des transformations de phase spinelle/monoxyde pourraient en être à l'origine.

La conductivité thermique du matériau, notée  $\lambda$ , se calcule alors par le produit de la masse volumique, de la capacité calorifique et de la diffusivité, selon la relation (Figure I - 26) :

$$\lambda = \rho C_p D$$

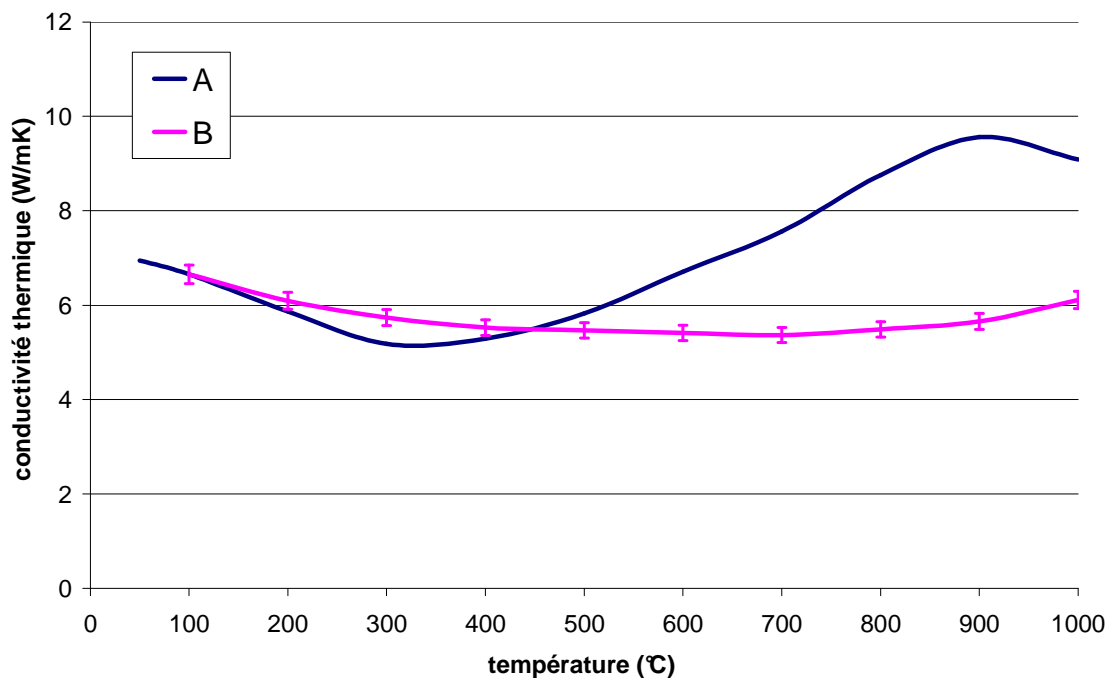


Figure I - 26 : Comparaison des conductivités thermiques des matériaux A et B

Pour une densité réelle de 5,5±0,15g/cm<sup>3</sup> à 25°C, la conductivité thermique du matériau B est comprise entre 5,4±0,15W/mK (minimum à 700°C) et 6,7±0,2W/mK (basses températures). Celle du matériau A présente, quant-à elle, un minimum de 5,2W/mK à 300°C, mais augmente jusqu'à 9,5W/mK à 900°C. Bien que l'allure de la courbe de conductivité thermique soit pour le moins surprenante, le matériau A constitue un meilleur conducteur que le matériau B, probablement en raison de la nature de ses phases métalliques (le cuivre est meilleur conducteur que le nickel). En revanche, la courbe de conductivité du matériau B présente une évolution plus classique : l'existence d'un minimum aux températures moyennes a même été évoquée dans la publication de Li pour une composition analogue (sans élément X) [LI 07].

## D. Récapitulatif du chapitre I

Dans l'optique de remplacer les anodes en carbone actuellement utilisées dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium, Rio Tinto Alcan a orienté une partie de ses travaux de recherche vers des composites à matrices céramiques originaux. Le terme « cermet », employé dans tout le mémoire, désignera ici un matériau générique constitué de particules de cupro-nickel et de monoxyde de fer-nickel dispersées dans une matrice oxyde continue de type ferrite spinelle. Cette dernière garantit une conductivité électrique suffisante, ainsi que la réfractarité et la résistance à la corrosion du matériau.

Les anodes et les échantillons de cermet sont obtenus par compaction isostatique à froid et par frittage réactif d'un mélange de poudres d'oxydes mixtes et de métaux. Ces deux phases d'élaboration génèrent des défauts, dont la taille moyenne sera comparée ultérieurement à la dimension moyenne des phases, de l'ordre de 10 à 20 $\mu$ m. Bien que les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du frittage génèrent une organisation microstructurale complexe, on considèrera par la suite que le cermet possède des propriétés isotropes à l'échelle macroscopique et à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif (dimension caractéristique de l'ordre de 0,1mm pour une céramique traditionnelle).

Les deux compositions de cermet étudiées présentent des propriétés physico-chimiques et thermiques assez différentes. L'élaboration du matériau A semble mieux maîtrisée en termes d'homogénéité de composition chimique et de porosité apparente. De plus, la conductivité thermique du matériau A est plus élevée, principalement à haute température. En revanche, le matériau B est moins dense et se dilate moins. Ces différences de propriétés auront naturellement des conséquences sur le comportement d'une anode en cermet.

Dans la littérature, il existe peu de publications traitant du comportement thermomécanique des ferrites spinelles et/ou des composites à matrices céramiques oxydes et à dispersoïdes métalliques. Les chapitres II et III constitueront une investigation générale du comportement mécanique d'une anode en cermet lors de sa mise en fonctionnement et permettront d'identifier les sollicitations thermomécaniques critiques.

La température attendue pour la transition de comportement mécanique de la matrice oxyde (environ 800 à 850°C) étant du même ordre de grandeur que la température d'électrolyse (960°C), nous devons d'abord identifier le comportement mécanique du cermet en fonction de la température (objet du Chapitre II). La phase de mise en chauffe d'une anode concernant principalement le domaine élastique-fragile, nous avons en premier lieu caractérisé les propriétés élastiques au moyen de différentes techniques expérimentales. Ensuite, nous avons caractérisé le comportement viscoplastique (fluage) des cermets, qui apparaît à haute température.



---

# Chapitre II : Identification du comportement mécanique en fonction de la température

---

A.	Caractérisation des propriétés élastiques des cermets.....	35
A. 1.	Description des méthodes expérimentales .....	35
A. 2.	Evaluation des paramètres d'élasticité à 25°C .....	37
A. 3.	Evolution du module d'Young en fonction de la température .....	38
B.	Étude du fluage des cermets.....	41
B. 1.	Analyse des mécanismes de fluage .....	41
B. 2.	Acquisition d'une base de données expérimentale .....	42
B. 3.	Résultats expérimentaux .....	44
C.	Identification des lois de fluage des cermets.....	48
C. 1.	Présentation de la démarche d'identification .....	48
C. 2.	Application aux cermets .....	50
C. 3.	Validation des lois identifiées en flexion .....	52
D.	Récapitulatif du chapitre II.....	55



## A. Caractérisation des propriétés élastiques des cermets

### A. 1. Description des méthodes expérimentales

#### A. 1. 1 Propriétés élastiques des matériaux isotropes

Le cermet pouvant être considéré comme un matériau isotrope à l'échelle macroscopique, ses propriétés élastiques se caractérisent au moyen de deux paramètres indépendants : le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Nous avons évalué, par différentes méthodes, les valeurs de ces paramètres pour nos deux nuances de cermets.

Les constantes d'élasticité du cermet dépendent de celles des phases qui le constituent, de leur fraction volumique relative, de leur géométrie, du taux de porosité et éventuellement du taux d'endommagement (microfissuration) [HAS63]. Le travail que nous avons réalisé sur l'analyse des propriétés élastiques macroscopiques du cermet à partir de celles de ses constituants à l'aide de techniques d'homogénéisation est relaté en annexe 3. Cette étude a notamment permis de confirmer l'absence d'endommagement majeur qui réduirait considérablement les propriétés élastiques.

#### A. 1. 2 Techniques usuelles d'évaluation des paramètres d'élasticité

Les valeurs des paramètres d'élasticité dépendent de la méthode expérimentale utilisée, essentiellement à travers le niveau de déformation atteint lors de la mesure. L'allongement avant rupture des céramiques sollicitées en traction est de l'ordre de 0,1% et leurs modules d'Young sont en revanche plus élevés que ceux des métaux (plusieurs centaines de GPa).

Les méthodes dynamiques non destructives caractérisent les propriétés élastiques des matériaux pour de très faibles déformations, comme la mise en résonance d'un échantillon [AST01] ou l'échographie ultrasonore [HUG02]. Sous réserve de fiabilité des mesures pour un matériau céramique multiphasé et/ou poreux, ces deux techniques facilitent l'étude des variations du module d'Young en fonction de la température. Le contraste entre les propriétés élastiques des différentes phases constitutives du cermet étant relativement faible, du moins à basse température, la méthode de résonance et l'échographie ultrasonore en mode « barre longue » ont été appliquées aux matériaux A et B. Décrite en annexe 1, cette seconde technique peut servir parfois à révéler des endommagements à l'échelle de la microstructure.

Les essais mécaniques traditionnels instrumentés (traction, compression, flexion) consistent à développer de plus grandes déformations, mesurées par l'intermédiaire de jauges de déformation (uniquement à basse température) et/ou par des extensomètres.

#### A. 1. 3 Mesures par essai de flexion instrumenté

Nous avons choisi de mesurer les paramètres d'élasticité des cermets au moyen d'essais de flexion 4 points instrumentés (Figure II - 1 a), dont le choix sera justifié dans le Chapitre III. A basse température, un palpeur métallique mesure directement la flèche de l'éprouvette (Figure II - 1 b). Le système d'appui et les palpeurs étant sensibles à la température, la mesure de déplacement s'effectue par capteur LVDT à haute température (illustration dans le paragraphe traitant du fluage). Cette dernière mesure est assez délicate à assurer car les tiges, assurant le report de la déformation à froid, présentent un gradient de température.

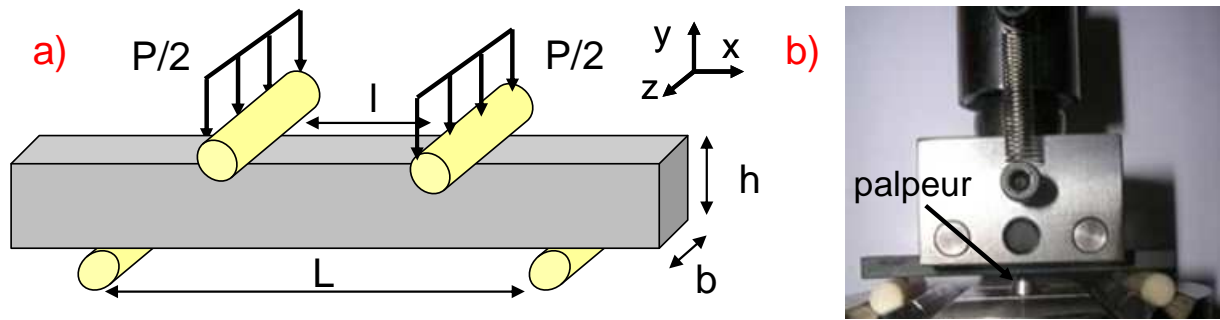


Figure II - 1 : a) Notations pour l'essai de flexion 4 points - b) Instrumentation à basse température

Alors que la pente de la partie linéaire de la courbe expérimentale charge-flèche permet, à l'aide des formules permettant le calcul des contraintes dans une poutre en flexion, d'accéder à la valeur du module d'Young. Au cours du chargement de l'éprouvette, on détermine la contrainte longitudinale maximale  $\sigma_{xx}$  par l'intermédiaire de la mesure de la charge appliquée  $P$  et la déformation  $\varepsilon_{xx}$  par celle de la flèche  $f$  (ou du déplacement des appuis  $f_a$ ). Ces expressions dépendent des dimensions de l'éprouvette et des entraxes de sollicitation :

$$\sigma_{xx} = \frac{3 P (L - l)}{2 b h^2} \quad \varepsilon_{xx} = \frac{12 h f}{3 L^2 - (L - l)^2} = \frac{6 h f_a}{(L - l)(L + 2l)}$$

Une procédure expérimentale satisfaisante a été mise en place pour mesurer le module d'Young du cermet, quelle que soit la température (Figure II - 2 a). Après un premier chargement destiné à éliminer tout jeu dans le système, les mesures sont réitérées sur une même éprouvette jusqu'à obtenir une valeur stable de la pente de la courbe flèche-charge au cours de cycles réalisés à une vitesse de sollicitation de l'ordre de 1MPa/s. Pour de telles vitesses de sollicitation, nous démontrerons ultérieurement que les estimations de module d'Young demeurent, même aux plus hautes températures, peu influencées par le fluage.

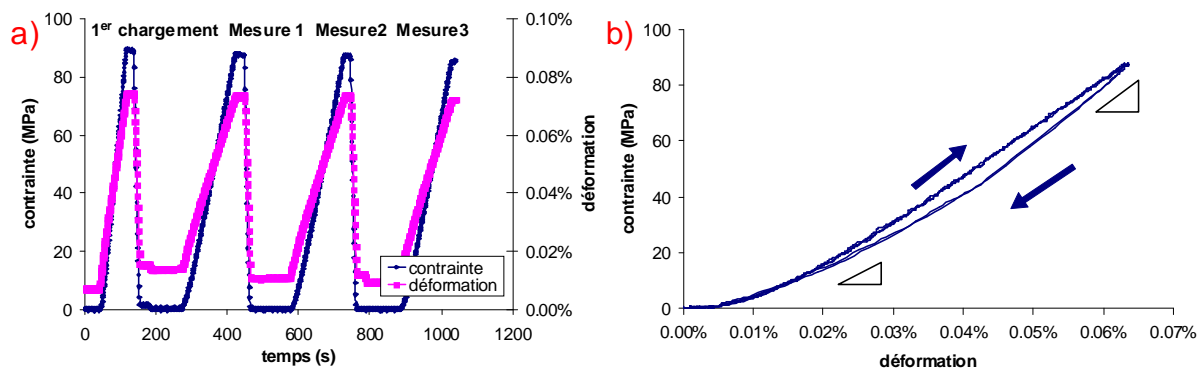


Figure II - 2 : Mesures successives de contrainte et de déformation : a) espace temporel – b) espace  $[\varepsilon ; \sigma]$

Avec de telles conditions d'essai, on constate que la linéarité n'est observée qu'au-delà de 30MPa et qu'une petite hystérésis apparaît lors du déchargement de l'éprouvette (Figure II - 2 b). La régression linéaire permettant le calcul de  $E$  n'a donc été effectuée qu'entre 30 et 80MPa.

Enfin, la cohérence des mesures de déplacement effectuées à l'aide des deux montages rigides a pu être estimée en comparant la rigidité d'une même éprouvette à 25°C et pour la même gamme de sollicitation. La déformation estimée est légèrement supérieure sur le montage en alumine, l'écart restant limité à 10%, comme l'illustre l'exemple de la Figure II - 3 (11% d'écart pour le matériau A sur l'éprouvette n°2).

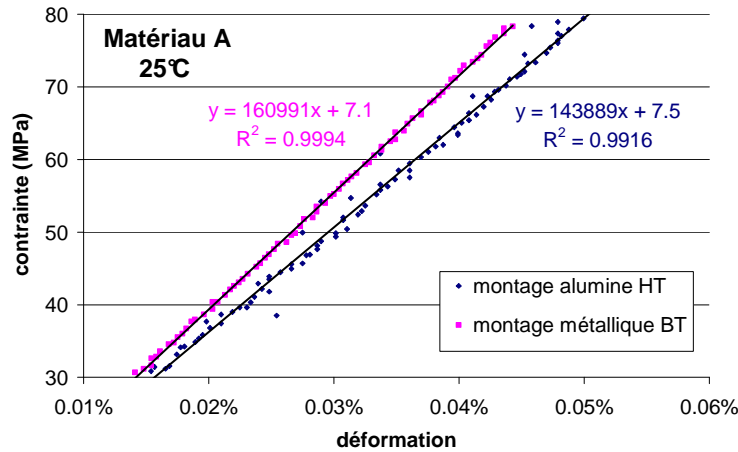


Figure II - 3 : Comparaison des estimations de module d'Young à 25°C sur dispositifs de flexion métallique et en alumine

## A. 2. Evaluation des paramètres d'élasticité à 25°C

### A. 2. 1 Mesure du coefficient de Poisson

Nous nous sommes affranchi de la mesure du coefficient de Poisson en considérant que sa valeur ne dépendait ni de la composition, ni de la température. Sa valeur à 25°C a été estimée à 0,3 pour le matériau A par méthode de résonance (donnée CRV).

### A. 2. 2 Estimation du module d'Young à 25°C

Le Tableau II - 4 et le Tableau II - 5 résument les mesures successives effectuées à 25°C sur quatre éprouvettes de chaque matériau. La reproductibilité des mesures sur chaque échantillon est excellente et les modules d'Young moyens sont estimés respectivement à 160GPa pour le matériau A et 155GPa pour le B. Cette légère différence est sans doute plus attribuable à l'écart de porosité entre les deux matériaux qu'à leur différence de composition. Ces valeurs sont relativement basses par rapport aux données usuelles des céramiques denses.

	epr. 1	epr. 2	epr. 3	epr. 4
mesure 1	174.1	162.7	156.8	149.0
mesure 2	171.2	160.9	158.2	152.0
mesure 3	171.3	161.0	158.0	151.2
moyenne	172.2	161.5	157.7	150.7

Tableau II - 4 : Module d'élasticité (en GPa) estimé à 25°C sur 4 éprouvettes de matériau A

	epr. 1	epr. 2	epr. 3	epr. 4
mesure 1	157.4	144.9	164.1	146.5
mesure 2	153.0	148.8	162.0	152.0
mesure 3	157.4	148.5	167.7	152.5
moyenne	155.9	147.4	164.6	150.3

Tableau II - 5 : Module d'élasticité (en GPa) estimé à 25°C sur 4 éprouvettes de matériau B

Deux mesures obtenues par résonance (140 et 150GPa au moyen d'un dispositif Grindosonic de l'Université de Louvain en Belgique), ainsi qu'une troisième par échographie ultrasonore (152GPa réalisée à l'Université de Limoges avec la complicité du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes que nous tenons à remercier), ont confirmé la valeur mesurée pour le matériau A. Un écart de 10% entre les trois techniques reste raisonnable, d'autant plus que les mesures ne concernent ni les mêmes échantillons, ni les même volumes de matière. Enfin, deux mesures par échographie ultrasonore ont conclu à un module d'Young légèrement plus faible pour le matériau B (140 et 141GPa), probablement pour les mêmes raisons.

### A. 3. Evolution du module d'Young en fonction de la température

Au cours d'une augmentation progressive de la température à environ 200°C/h, des mesures de module d'Young ont été réalisées en continu au moyen des deux méthodes dynamiques et ponctuellement au moyen d'un essai de flexion. Pour ce dernier, le cycle de chargement mécanique est répété à intervalles réguliers après stabilisation thermique (une heure environ).

#### A. 3. 1 Matériau A

Les trois méthodes utilisées fournissent des résultats d'une grande cohérence et mettent en évidence une légère fluctuation du module d'Young du matériau A avec l'élévation de température (Figure II - 6). On observe ainsi une augmentation atypique jusqu'à environ 550°C (+10% par rapport à la valeur à 25°C) puis une diminution plus classique au-delà, plus ou moins marquée selon la technique (-15% à 1000°C pour les méthodes dynamiques). Au cours des essais de flexion, nous relevons deux chutes de module significatives entre 550 et 650°C puis entre 900 et 1000°C.

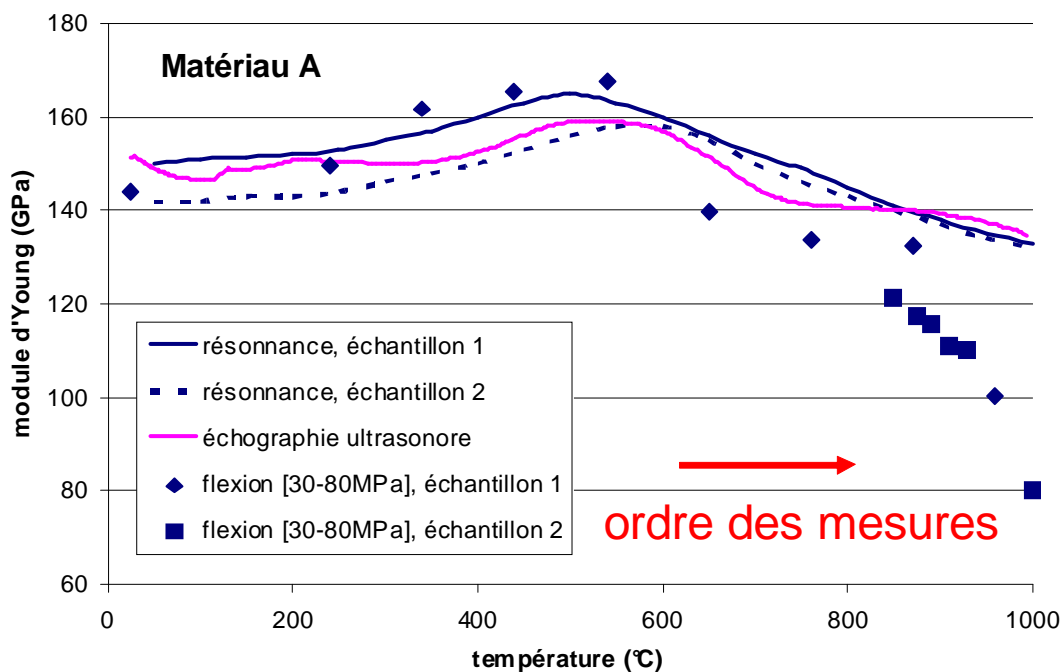


Figure II - 6 : Evolution en température du module d'Young du matériau A

#### A. 3. 2 Matériau B

Nous avons cherché à pratiquer des mesures similaires par essai de flexion sur le matériau B afin de les comparer aux résultats donnés par la méthode ultrasonore (obtenus sur deux échantillons distincts). Malheureusement, les trois premières éprouvettes testées se sont toutes rompues entre 500 et 650°C pour des contraintes comprises entre 55 et 70MPa, alors qu'elles résistaient à une contrainte de 80MPa à 25°C. Les causes de rupture seront explicitées dans le Chapitre III.

En conséquence, nous avons réalisé de nouveaux essais en appliquant une contrainte maximale de 45MPa pour éviter la rupture prématurée des éprouvettes au cours des mesures successives à température croissante. Cette réduction de l'intervalle de mesure est à l'origine d'une légère diminution du module d'Young calculé : à 25°C par exemple, on estime un module d'Young moyen de 130GPa sur la gamme [20-45MPa] contre 145GPa sur [30-80MPa].

La Figure II - 7 illustre l'évolution en température du module d'Young du matériau B. Tandis que l'échographie ultrasonore révèle une décroissance lente et progressive du module avec l'élévation de température, les essais de flexion concluent à une tendance analogue à celle observée pour le matériau A, à savoir un maximum de rigidité autour de 500-600°C. La diminution de module d'Young est de l'ordre de 40% entre la température ambiante et 960°C.

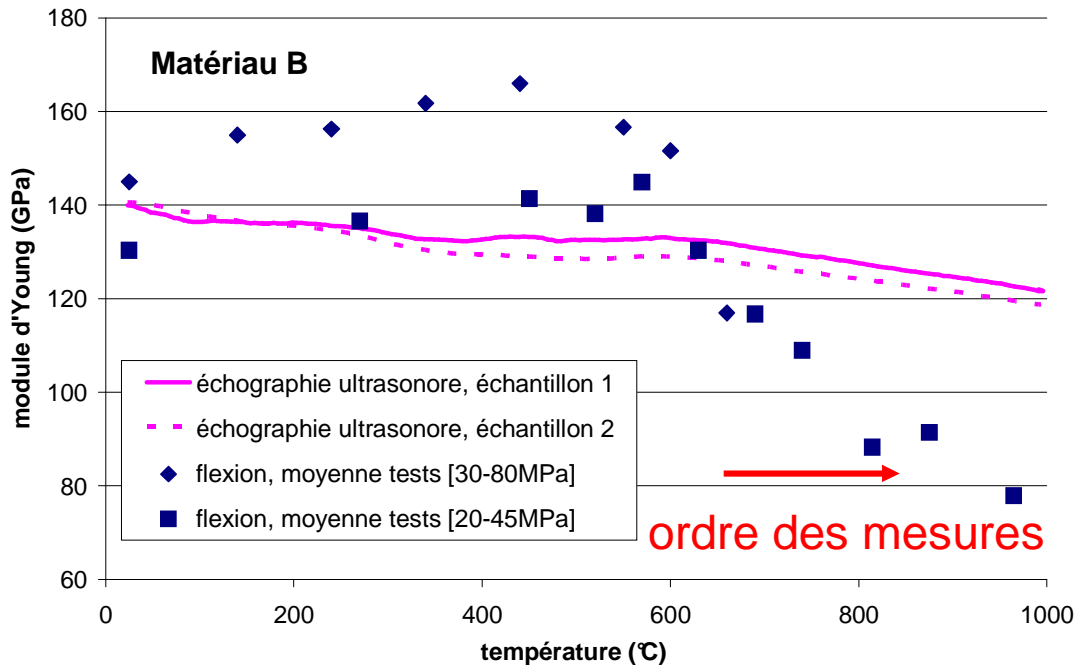


Figure II - 7 : Evolution en température du module d'Young du matériau B

### A. 3. 3 Discussion sur l'évolution atypique du module d'Young

L'augmentation du module d'Young entre 25 et 600°C demeure énigmatique. Un tel comportement est le plus souvent expliqué par les auteurs par une relaxation des contraintes internes et/ou une fermeture des microfissures créées par le refroidissement post-frittage, mais cette justification semble difficilement extrapolable à nos cermet. A l'instar de l'évolution du coefficient de dilatation thermique, le maximum de rigidité du cermet semble se situer autour de la température de Curie de sa phase spinelle [BHO06].

Les mesures d'ATG sous air relatives dans l'annexe 7 révéleront que l'élévation progressive de la température se traduit par une perte de masse temporaire des échantillons de matériau B, plus particulièrement entre 200°C et 600°C : une transformation de phase pourrait être à l'origine d'une rigidification de la structure.

Par la suite, ce sont les valeurs de module d'Young identifiées au moyen du dispositif de flexion en alumine à différentes températures qui seront utilisées. Ces données seront notamment exploitées au cours des nombreuses simulations numériques menées au Chapitre V, ainsi que pour l'identification des lois de fluage, à la fin de ce chapitre.

A. 3. 4 Observation de l'effet de rochet

Lors des essais destinés à l'estimation du module d'Young, nous avons constaté que les courbes  $\sigma_{xx}=f(\varepsilon_{xx})$  étaient stationnaires en dessous de 900°C (Figure II - 8 et Figure II - 9). En revanche, des déformations permanentes apparaissent sous l'effet de la contrainte au-delà de 900°C, donc à 960°C, température nominale de fonctionnement de l'anode. Le module d'élasticité moyen reste sensiblement identique à chaque cycle tandis qu'une déformation irréversible augmente au cours des cycles. Ce cumul de déformation, dit effet de rochet, est une conséquence du comportement viscoplastique du cermet à haute température, que nous allons confirmer et quantifier par une étude approfondie du fluage.

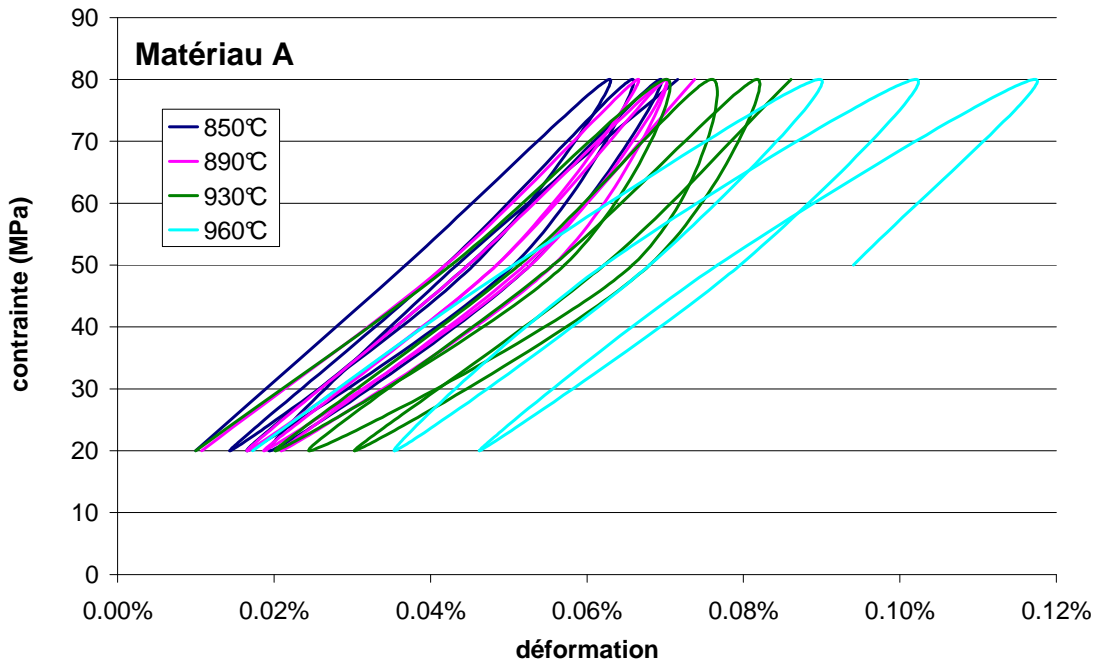


Figure II - 8 : Effet de rochet observé au cours de cycles de chargement à haute température (matériau A)

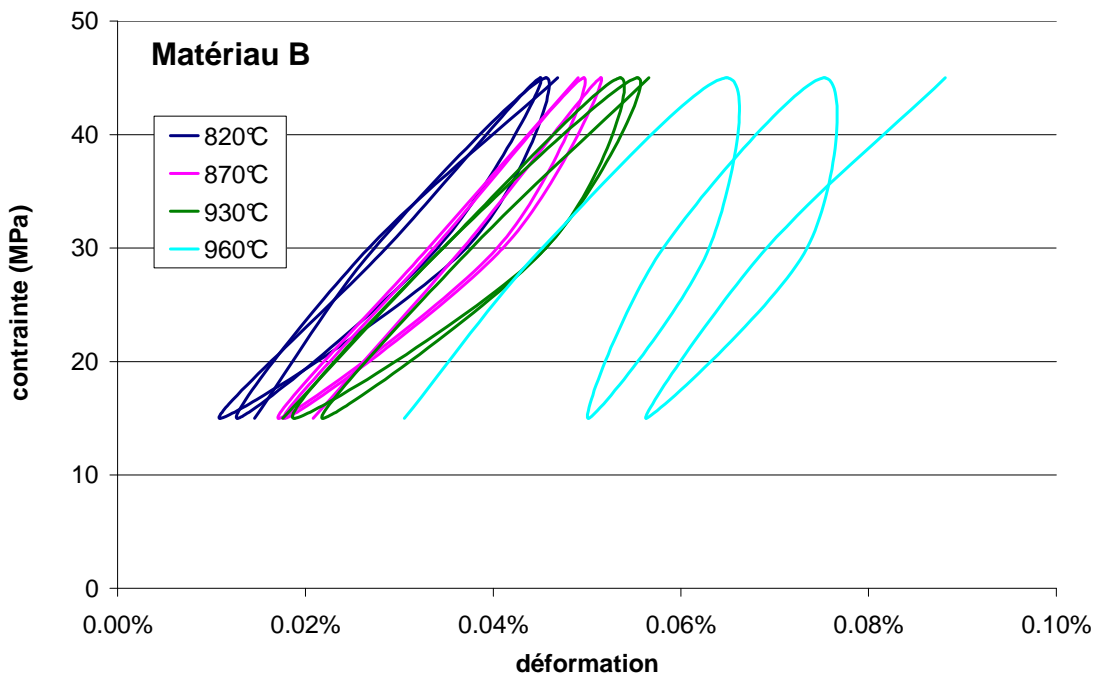


Figure II - 9 : Effet de rochet observé au cours de cycles de chargement à haute température (matériau B)

## B. Etude du fluage des cermets

### B. 1. Analyse des mécanismes de fluage

#### B. 1. 1 Généralités sur le fluage des céramiques

La plupart des céramiques présentent, à haute température, un comportement viscoplastique, même si les déformations associées restent très limitées. C'est aussi le cas de nos cermets, comme nous avons pu nous en apercevoir par l'intermédiaire des effets de rochet observés.

Le fluage des céramiques correspond à un accroissement de la déformation sous chargement constant (viscoplasticité). Une courbe classique de fluage présente généralement trois stades en fonction du temps : un stade primaire (I) au cours duquel la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  diminue, un stade secondaire (II) pendant lequel elle est considérée constante ( $\dot{\epsilon}_{stat}$ ), et enfin un stade tertiaire (III) où elle augmente jusqu'à rupture (Figure II - 10 a).

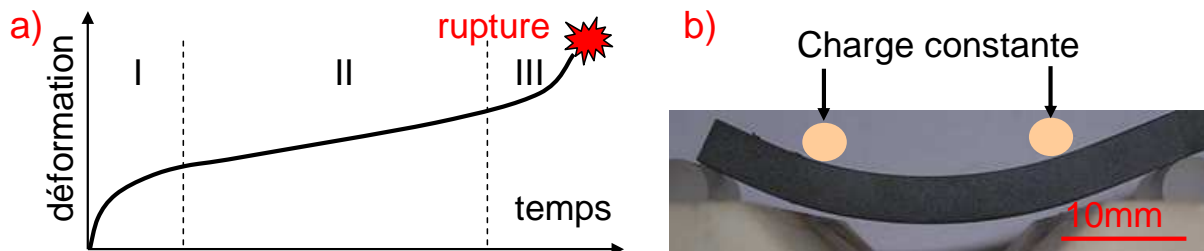


Figure II - 10 : Les différents stades d'une courbe de fluage - b) Profil d'éprouvette de flexion ayant flué pendant 35h sous 90MPa à 980°C (matériau A)

De nombreux mécanismes peuvent être à l'origine de telles déformations : mouvements de dislocations, transport de matière par diffusion, cavitations, écoulements visqueux [CAN83] [HAU05]. D'ordinaire, la déformation atteinte avant rupture est inférieure à quelques % pour la plupart des céramiques et le fluage tertiaire est rarement observé.

A l'opposé, nous allons découvrir que les cermets étudiés ici présentent une relative ductilité : alors que la déformation maximale à rupture n'est jamais supérieure à 0,1% à 25°C (voir Chapitre III), les déformations permanentes peuvent être supérieures à 4%, comme en témoigne le profil d'une éprouvette illustré Figure II - 10 b). Si Windisch et al. ont observé une transition ductile-fragile autour de 1000°C à partir d'analyses fractographiques [WIN93], le fluage du cermet n'a jamais été évoqué dans la littérature.

#### B. 1. 2 Expression de la vitesse de déformation en régime stationnaire

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles qui permettent d'exprimer la vitesse de déformation stationnaire  $\dot{\epsilon}_{stat}$  atteinte au cours du stade secondaire. De manière générale, la loi fait intervenir des constantes physiques (nombre d'Avogadro  $N_A$  et constante des gaz parfaits  $R$ ), des paramètres propres au matériau (constante caractéristique  $A$ , coefficient de diffusion approprié  $D_0$ , module de cisaillement  $\mu$ , vecteur de Burgers  $b$  et taille de grains  $d$ ) et des sollicitations extérieures (contrainte appliquée  $\sigma$  en MPa et température  $T$  en Kelvin) :

$$\dot{\epsilon}_{stat} = \frac{A N_A G b}{RT} D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n$$

Le triplet ( $Q$ ,  $p$ ,  $n$ ) dépend des mécanismes de déformation mis en jeu. Les trois paramètres traduisent les sensibilités respectives à la température (via l'énergie d'activation  $Q$ , exprimée en J/mol), à la taille de grains ( $p$  sans dimension) et à la contrainte ( $n$  sans dimension).

Des glissements de dislocations ont été observés sur des ferrites de nickel à très haute température, mais ils demeurent très limités dans la gamme de température qui nous intéresse [VEY86]. Ces mécanismes de glissement restant en fait très minoritaires, les déformations viscoplastiques se traduisent par un exposant de contrainte compris entre 1 et 2.

On considère généralement que le fluage des céramiques résulte uniquement d'un transport de matière par écoulement newtonien, et/ou par diffusion en volume ou aux joints de grains : dans ces conditions, l'exposant  $n$  vaut environ 1. Dans le modèle proposé par Coble, la déformation de polycristaux résulterait simplement d'une diffusion le long des joints de grains d'épaisseur  $\delta$ , jugée plus rapide que la diffusion en volume [HAU05]. Toutefois, le fluage des oxydes est plus complexe car anions et cations diffusent en préservant la neutralité électrique du composé. Cela se complique encore pour les oxydes présentant des déficits cationiques ou anioniques, comme les ferrites spinelles.

Etant donné le manque de références bibliographiques sur le fluage de cermets ou de spinelles analogues aux nôtres [CAN83], nous avons entrepris une caractérisation générale du fluage de nos matériaux. Cette caractérisation a été déduite de résultats d'essais de flexion, de mise en œuvre plus aisée que les essais de traction. Des contraintes modérées ont été appliquées aux éprouvettes, afin d'éviter au maximum les risques de rupture fragile.

## B. 2. Acquisition d'une base de données expérimentale

### B. 2.1 Réalisation des essais de fluage en flexion

La totalité des essais de fluage a été réalisée sous air, au moyen du dispositif de flexion 4 points illustré par la Figure II - 11. Placées sur des rouleaux en saphir de 5mm de diamètre et sollicitées avec des entraxes intérieurs et extérieurs de 20mm et 40mm, les éprouvettes ont une section de 4mm×4mm. La particularité de l'essai de fluage en flexion est qu'il ne se réalise pas à proprement parler à contrainte imposée mais à force appliquée constante.

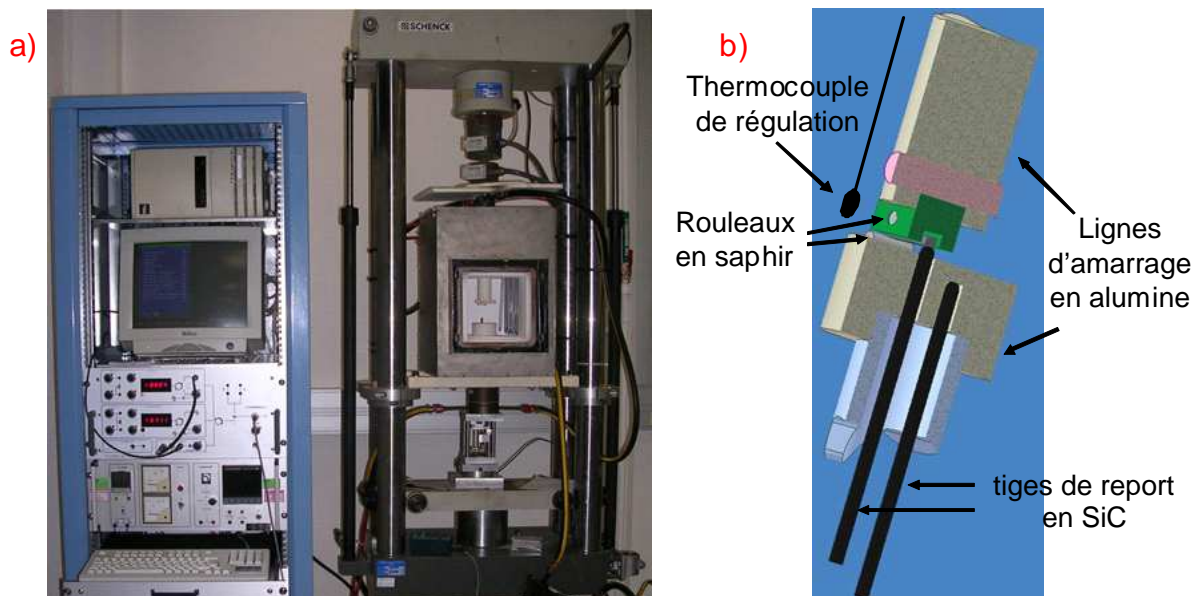


Figure II - 11 : a) Machine d'essai SCHENK munie d'éléments chauffants en disiliciure de molybdène  
b) Système d'appui et palpeurs pour la mesure du déplacement par capteur LVDT (vue de coupe)

Le four d'expérimentation est équipé d'éléments chauffants en disiliciure de molybdène. La régulation thermique est assurée par un thermocouple placé à proximité de l'éprouvette, avec une incertitude de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Après une montée en température à  $200^\circ\text{C/h}$ , le chargement mécanique débute après un palier d'une heure à la température d'essai.

Les mesures de charge et de déplacement sont reportées à froid et sont enregistrées au moyen du logiciel d'acquisition ATS. Le maintien de la charge s'effectue à 1N près au moyen d'une cellule de 1000N. La mesure de déplacement est assurée sur une course maximale de 2mm par un capteur LVDT, dont la précision est estimée à  $\pm 2\mu\text{m}$ . La position du capteur peut être réinitialisée manuellement en cours d'essai si l'on souhaite étendre la gamme de mesure à plus de 2mm. Enfin, chaque mesure de déplacement final est vérifiée a posteriori au moyen d'une observation optique du profil de l'éprouvette (annexe 4).

Contrainte et déformation maximales sont évaluées en fonction de la charge appliquée  $P$  et du déplacement des appuis internes  $f_a$ , par les équations issues des lois de l'élasticité :

$$\sigma_{\max}^{\text{élast}} = \frac{3 P (L - l)}{2 b h^2} \quad \varepsilon_{\max}^{\text{élast}} = \frac{6 h f_a}{(L - l)(L + 2l)}$$

Rappelons qu'une application valide de ces équations suppose une redistribution négligeable des contraintes dans la section de l'éprouvette, que nous vérifierons par la suite.

### B. 2. 2 Choix de la base de données

L'objectif de notre étude est d'identifier une loi de comportement à partir d'une quantité raisonnable d'essais, d'autant plus que plusieurs compositions sont à étudier. Pour une température fixée, trois essais sont réalisés sous différents chargements pour évaluer l'influence de la contrainte. De manière semblable, trois essais réalisés sous chargement constant à différentes températures suffisent pour évaluer la dépendance à la température. D'autres essais sont utiles pour valider la loi de comportement : on peut ainsi faire varier la charge appliquée (sauts de contrainte) et/ou la température (essai anisotherme), voire imposer une vitesse de déplacement à la place de la charge. On pratique également des essais de relaxation de charge en maintenant la flèche constante.

Un essai réalisé à chargement constant se caractérise d'abord par une diminution de la vitesse de fléchissement. Ce phénomène peut-être en partie dû à une redistribution des contraintes au sein de l'éprouvette (fluage transitoire dit de structure), mais surtout à une éventuelle augmentation de résistance au fluage de la part du matériau, connue sous les termes d'écrouissage ou de durcissement. C'est seulement au moment où ces deux phénomènes sont stabilisés que la déformation de la structure se fait à vitesse constante.

### B. 2. 3 Evaluation des paramètres d'une loi de Norton

Le modèle de Norton est couramment utilisé pour décrire le plus simplement possible le stade stationnaire. A une température donnée, la vitesse de déformation dépend uniquement de la contrainte, ainsi que de l'exposant de contrainte  $n$  et d'un paramètre  $K$  propres au matériau. Pour peu que le fluage soit uniquement activé par des mécanismes de type diffusionnel sous l'effet de la température, on peut étendre la loi de Norton à d'autres températures en introduisant un terme d'Arrhenius faisant intervenir une énergie d'activation  $Q$  :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{stat}} \propto \left( \frac{\sigma}{K} \right)^n \exp\left( \frac{-Q}{RT} \right)$$

Il est simple d'identifier un ordre de grandeur des paramètres  $n$  et  $K$  à partir des contraintes et des vitesses de déformations maximales estimées en cours d'essai. Ceux-ci sont évalués dans l'espace logarithmique  $[\ln(\sigma_{\max}^{\text{élast}}); \ln(\dot{\varepsilon}_{\max}^{\text{élast}})]$  : la pente de la droite moyenne reliant les différents couples de données expérimentales  $(\sigma_{\max}^{\text{élast}}; \dot{\varepsilon}_{\max}^{\text{élast}})$  représente l'exposant  $n$ , tandis que l'ordonnée à l'origine représente le terme  $-n \times \ln(K)$  (un exemple est donné par la Figure II - 12 b).

La valeur de  $n$  se vérifie au cours d'une relaxation des contraintes après instauration d'un fluage pseudo-stationnaire. En effet, la déformation élastique stockée se transforme progressivement en déformation viscoplastique lorsque la déformation totale est maintenue constante. La dérivée temporelle de la contrainte devenant proportionnelle à la vitesse de déformation mesurée,  $n$  se définit comme la pente de la droite moyenne représentée dans l'espace  $[\ln(\sigma_{\max}^{elast}); \ln(\dot{\sigma}_{\max}^{elast})]$  (un exemple est donné par la Figure II - 14 b).

De la même manière, on peut tenter d'évaluer l'ordre de grandeur de  $Q$  comme la pente de la droite moyenne représentée dans l'espace  $[-1/RT(^{\circ}K); \ln(\dot{\epsilon}_{\max}^{elast})]$ . Cela nécessite une série d'essais réalisés à différentes températures, sous le même chargement si possible, ou au cours d'un essai anisotherme réalisé à chargement constant. Dans ce cas, une montée lente en température est appliquée pour pouvoir assimiler l'essai à une succession d'états quasi-statiques.

L'essai de flexion générant un champ de contraintes hétérogène, l'identification des trois paramètres devient très aléatoire lorsque la réponse du matériau s'éloigne de celle d'une simple loi de Norton voire même dès que la valeur de  $n$  s'éloigne de 1. Dans ces conditions, une méthode inverse d'identification des paramètres couplée à des calculs de structure s'avérera indispensable.

### B. 3. Résultats expérimentaux

#### B. 3. 1 Matériau A

- Influence de la contrainte à 960°C

La première base de données expérimentale est constituée de trois essais de fluage réalisés à 960°C, sous des contraintes appliquées de 30, 60 et 90MPa. La Figure II - 12 a) représente les déformations maximales mesurées sur une durée de 40h. Un pseudo régime stationnaire semble s'établir après 10 à 20h d'essai, pour une déformation comprise entre 0,5 et 1%. Les vitesses de déformation en fin de fluage augmentent avec la contrainte et l'exploitation de ces régimes pseudo-stationnaires donne une première estimation de 1,59 pour  $n$  (Figure II - 12 b).

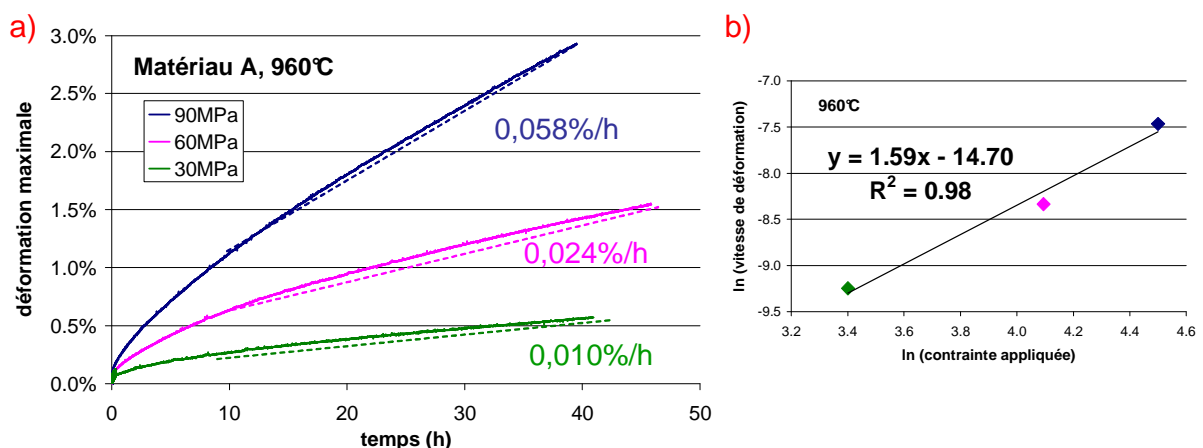


Figure II - 12 : a) Déformations générées à 960°C sous 30, 60 et 90MPa - b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de  $n$

Toutefois, l'analyse de 3 essais de relaxation est en léger désaccord avec cette première estimation (Figure II - 13 a) : les régressions linéaires associées donnent en effet des valeurs de  $n$  plus faibles, comprises entre 1,10 et 1,17 (Figure II - 13 b).

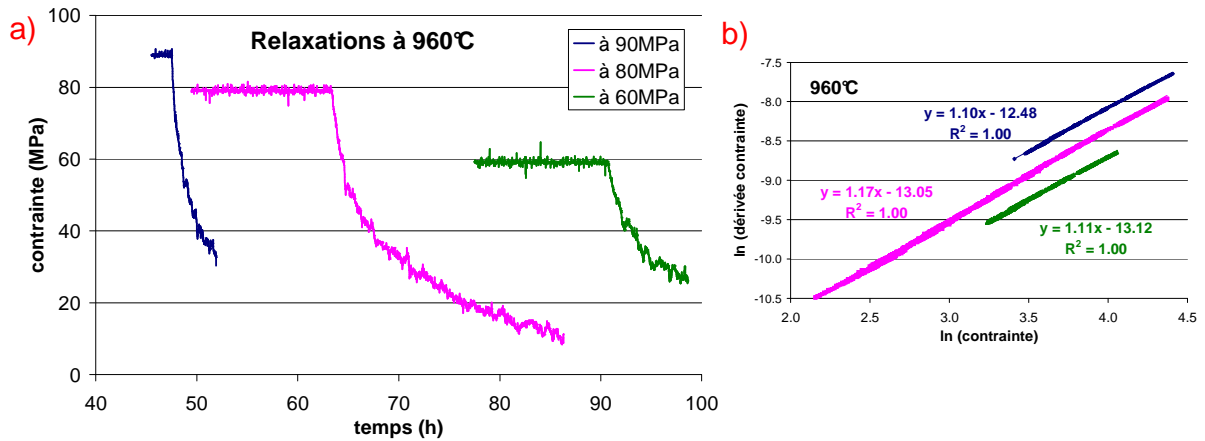


Figure II - 13 : a) Relaxations des contraintes en fin de fluage - b) Représentation logarithmique permettant la vérification de n

- Influence de la température

Deux essais sous 90MPa ont été réalisés à 940°C et à 980°C, pour mettre en évidence l'influence de la température sur la déformabilité du matériau : la déformation augmente effectivement avec la température (Figure II - 14 a). Un régime pseudo-stationnaire semble s'établir après 10 à 20h d'essai et les vitesses de déformation atteintes permettent d'estimer une énergie d'activation apparente de l'ordre de 412kJ/mol (Figure II - 14 b).

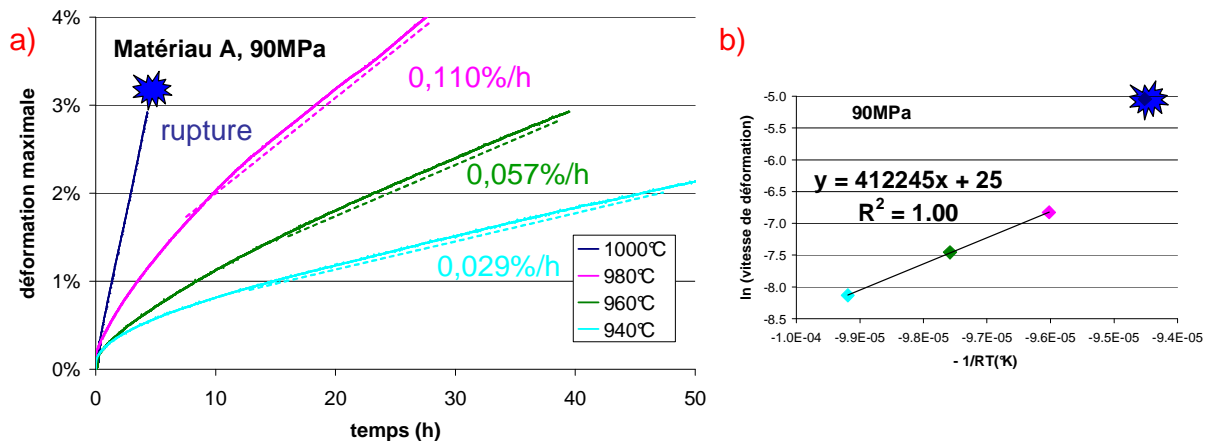


Figure II - 14 : a) Déformations générées sous 90MPa entre 940 et 1000°C - b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de Q

Une autre éprouvette sollicitée à 1000°C sous 90MPa a donné lieu à une rupture prématurée. La courbe de déformation ne révèle pas de stade tertiaire et la déformation maximale atteinte avant rupture n'est que de 3,2%. En comparaison, des déformations plus élevées ont été relevées à 980°C, sans que cela occasionne la rupture de l'éprouvette.

### B. 3. 2 Matériaux B

- Influence de la contrainte à 960°C

La première base de données expérimentale est constituée de 3 essais de fluage réalisés à 960°C, sous des contraintes de 20, 30 et 40MPa. La Figure II - 15 a) représente les déformations mesurées sur 40h d'essai : l'élévation de contrainte se traduit par une augmentation de la déformation mais aucun état stationnaire (vitesse de fluage indépendante du temps) ne s'est clairement instauré.

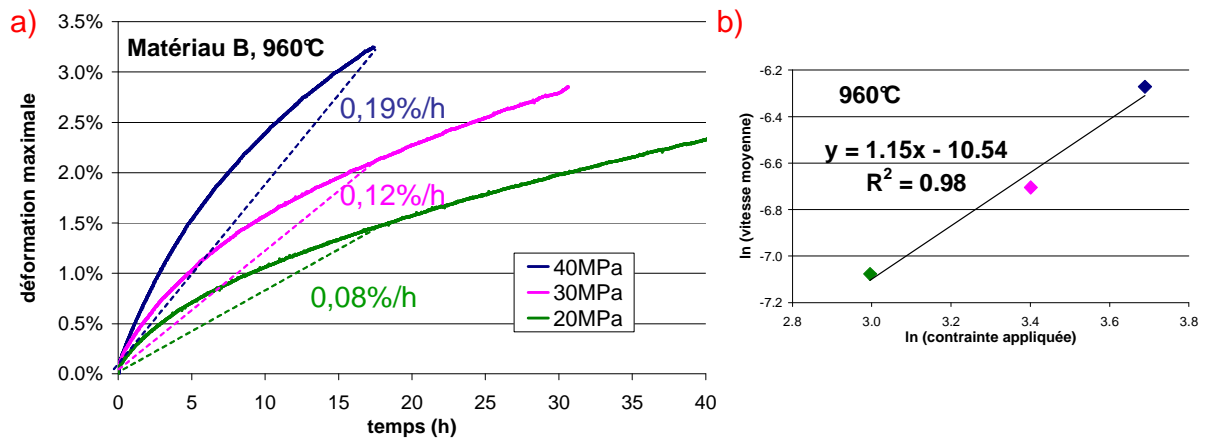


Figure II - 15 : a) Courbes de déformations mesurées à 960°C sous 20, 30 et 40 MPa - b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de n

La déformation mesurée après 17h de fluage à 40MPa est supérieure à 3% : le matériau B peut donc, lui aussi, accepter une déformation en traction relativement importante sans se rompre.

En l'absence de régime stationnaire, l'influence de la contrainte a été évaluée empiriquement à partir des vitesses de déformation moyennes sur la plus longue durée d'essai commune, soit 17h. La régression linéaire donne une première valeur d'exposant n de 1,15, ce qui permet de justifier l'hypothèse d'élasticité (Figure II - 15 b). L'exploitation d'essais réalisés au delà de 1000°C a donné un ordre de grandeur similaire de 1,2 (voir annexe 4).

- Influence de la température

Ensuite, deux essais sous 30MPa ont été réalisés à 940°C et à 1000°C pour mettre en évidence l'influence de la température sur la déformabilité du cermet. La déformation mesurée augmente bien avec la température, mais moins fortement que pour le matériau A (Figure II - 16 a). En l'absence de régime stationnaire, nous avons utilisé les vitesses de déformation moyennes sur 10h d'essai et avons estimé une énergie d'activation apparente de 233kJ/mol (Figure II - 16 b).

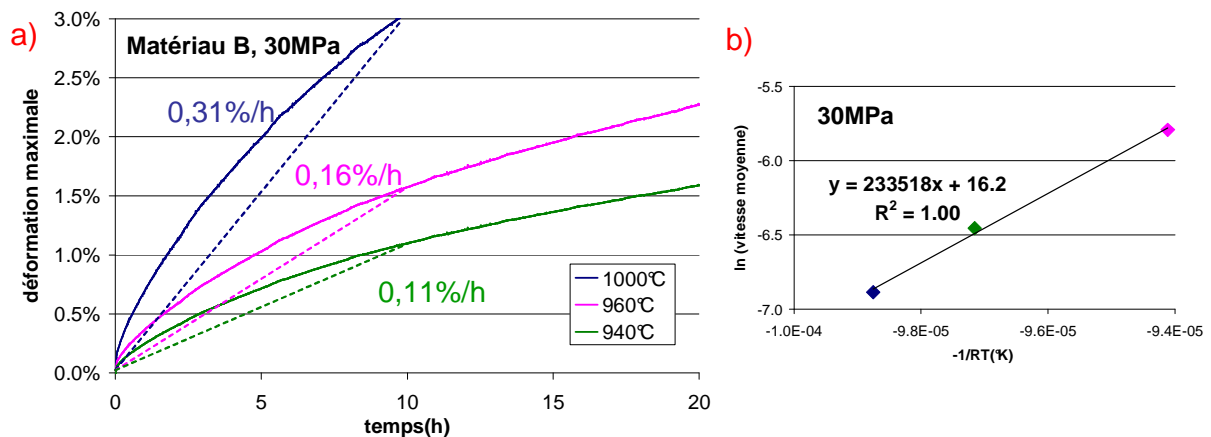


Figure II - 16 : a) Courbes de déformations générées sous 30MPa entre 940 et 1000°C - b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de Q

B. 3.3 Conclusions expérimentales

L'analyse des premiers essais de flexion a quantifié l'influence de la contrainte et de la température sur le fluage. Nous découvrirons au chapitre IV que les mécanismes correspondants sont vraisemblablement de type diffusif, ce que les premières estimations d'exposant de contrainte semblent indiquer.

Le matériau A est plus sensible que le matériau B à l'élévation de la température (énergie d'activation apparente presque deux fois plus élevée) mais il présente une meilleure résistance au fluage à 960°C, comme en témoignent les courbes illustrées Figure II - 17.

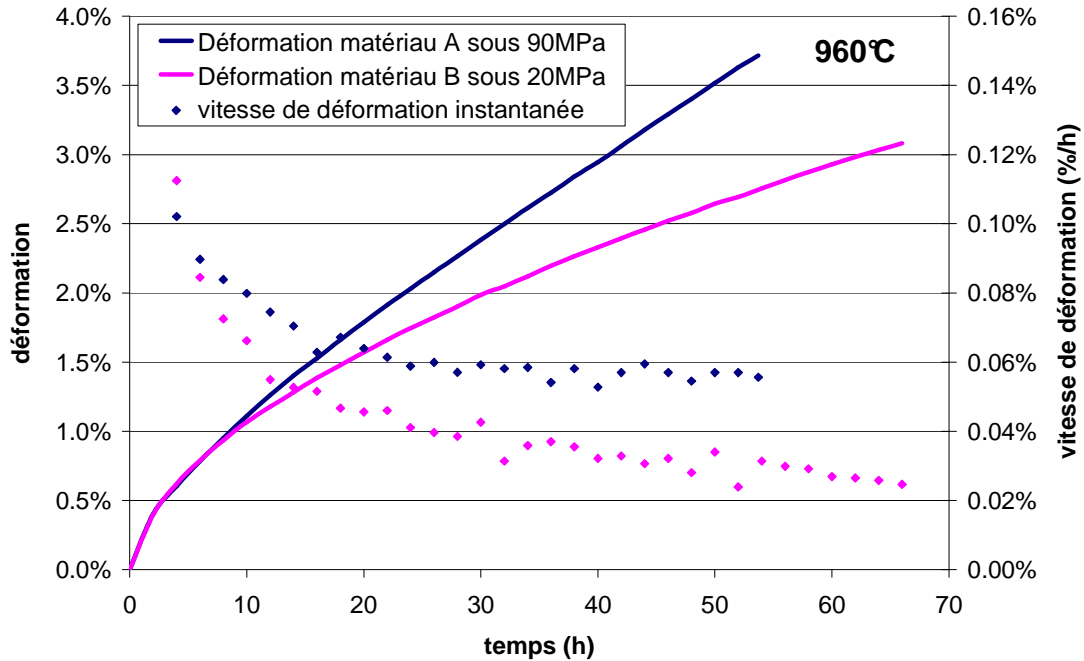


Figure II - 17 : Déformations et vitesses de déformations estimées au cours d'essais de fluage réalisés sous air à 960°C sur les matériaux A et B

Pour le matériau A, un régime pseudo-stationnaire apparaît dès 20h d'essai sous 90MPa et conduit à une déformation supérieure à 3% après 40h (3,7% après 54h), avec une vitesse de déformation instantanée tendant vers 0,058%/h. Un niveau de déformation analogue est atteint à l'issue de près de 60h d'essai pour le matériau B, mais seulement pour une contrainte appliquée de 20MPa. Bien que les déformations soient sensiblement identiques sur les dix premières heures d'essai, on constate que la vitesse de déformation instantanée ne cesse de diminuer au cours du temps pour le matériau B.

Par la suite, nous aurons régulièrement recours à des lois de fluage pour analyser le comportement mécanique d'échantillons et d'anodes en cermet soumis à l'environnement d'une cuve d'électrolyse (gradients thermiques, effets de l'oxydation...). De ce fait, nous avons identifié les paramètres de la loi de comportement viscoplastique qui nous paraît, à cet instant, la plus pertinente.

## C. Identification des lois de fluage des cermets

### C. 1. Présentation de la démarche d'identification

#### C. 1. 1 Choix de la loi de comportement

Les résultats expérimentaux ont démontré que le régime primaire jouait un rôle important sur quelques dizaines d'heures de fluage. Nous avons choisi de décrire le phénomène au moyen d'une **loi viscoplastique avec écrouissage isotrope non linéaire**. En plus de l'exposant de contrainte  $n$  et du coefficient de proportionnalité  $K$ , la définition de cette loi nécessite trois paramètres supplémentaires. Sous sa forme uniaxiale, elle s'exprime comme suit [LEM88] :

$$\dot{\varepsilon} = \left( \frac{\sigma - R_1(1 - \exp(-b\varepsilon_{vp})) - R_0}{K} \right)^n$$

Cinq paramètres sont donc à identifier par température et par matériau :  $n$ ,  $K$ ,  $R_0$ ,  $R_1$  et  $b$ . Plusieurs hypothèses ont été faites dans le but de simplifier l'identification des paramètres à partir des essais de fluage réalisés sous air, et seront justifiées ultérieurement :

- Le comportement en fluage est considéré symétrique, la même loi étant applicable en traction qu'en compression ;
- Le seuil d'écoulement  $R_0$  est nul, le matériau se déformant dès lors qu'une contrainte, aussi faible soit-elle, lui est appliquée ;
- Durant l'essai, l'oxydation des faces de l'éprouvette n'a pas d'influence significative sur sa réponse mécanique. Cette hypothèse sera validée dans le Chapitre V : si l'oxydation a effectivement un effet sur le comportement en fluage des matériaux, la très faible épaisseur concernée par l'oxydation lors de nos essais rend l'influence de celle-ci sur la réponse de la structure complètement négligeable.

L'essai de flexion générant un champ de contraintes hétérogène, nous avons eu recours à une optimisation des paramètres par une méthode numérique nécessitant des calculs de structure.

#### C. 1. 2 Simulation numérique des essais de flexion

Le code de calcul ZeBuLoN version 8.4 a permis de simuler l'ensemble des essais de fluage en flexion par la Méthode des Eléments Finis. Les conditions aux limites expérimentales (chargement, appuis,...) sont reproduites sur un maillage de l'éprouvette (Figure II - 18).

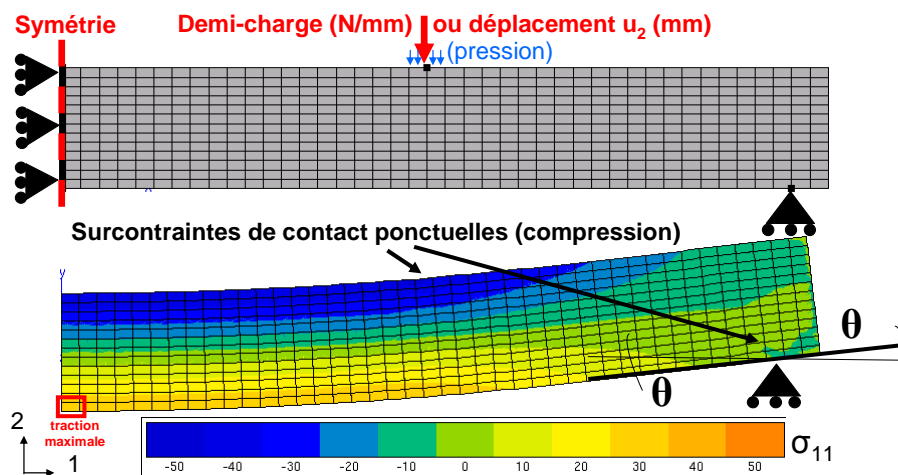


Figure II - 18 : Maillage de l'éprouvette et conditions aux limites en flexion 4 points

L'éprouvette de flexion est modélisée en 2D pour limiter les temps de calculs. Ceux-ci sont réalisés en conditions de contraintes planes. Compte tenu des symétries, une seule moitié de l'éprouvette est maillée au moyen d'un pavage d'éléments quadratiques. La taille des éléments est adaptée aux dimensions de l'éprouvette et des entraxes de telle sorte que les gradients de contrainte et de déformation ne soient pas trop importants (maillages réglés d'un pas de 0,5mm sur la longueur et d'environ 0,25mm sur l'épaisseur).

Les conditions aux limites se résument à des blocages nodaux (pas de déplacement horizontal des nœuds de l'axe de symétrie ni de déplacement vertical du nœud représentant l'appui externe fixe) et à l'application d'une charge au(x) nœud(s) simulant l'appui interne mobile. Pour éviter des problèmes de convergence des calculs aux contacts, les forces ont été simulées par des pressions réparties sur deux éléments voisins du point d'application de la charge. Enfin, pour se ramener à une éprouvette de largeur unitaire, la demi-charge appliquée a été divisée par la largeur de l'éprouvette (exprimée en N/mm).

A différents temps de références choisis par l'utilisateur, le code de calcul génère un fichier de sortie renseignant le déplacement numérique du nœud  $U_2$  qui sera comparé au déplacement expérimental des appuis internes mesuré par le capteur LVDT. Le déplacement des nœuds situés sur la face en traction est également sauvegardé pour comparer les profils réel et simulé de l'éprouvette en fin d'essai. Enfin, les contraintes  $\sigma_{11}$  (exprimées en MPa) et les déformations totales  $\varepsilon_{11}$  extraites des nœuds situés sur l'axe de symétrie pourront nous informer de la redistribution des sollicitations au niveau de la section médiane de l'éprouvette.

### C. 1. 3 Optimisation des paramètres par méthode inverse

En comparant les réponses expérimentale et numérique de l'éprouvette de flexion à une même sollicitation, l'optimiseur du code de calcul par Éléments Finis ZéBuLoN propose de nouvelles valeurs de paramètres jusqu'à ce que l'écart entre les deux réponses satisfasse des critères de convergence définis par l'utilisateur (Figure II - 19). Les valeurs des paramètres obtenues précédemment par méthode analytique servent généralement de jeu initial.

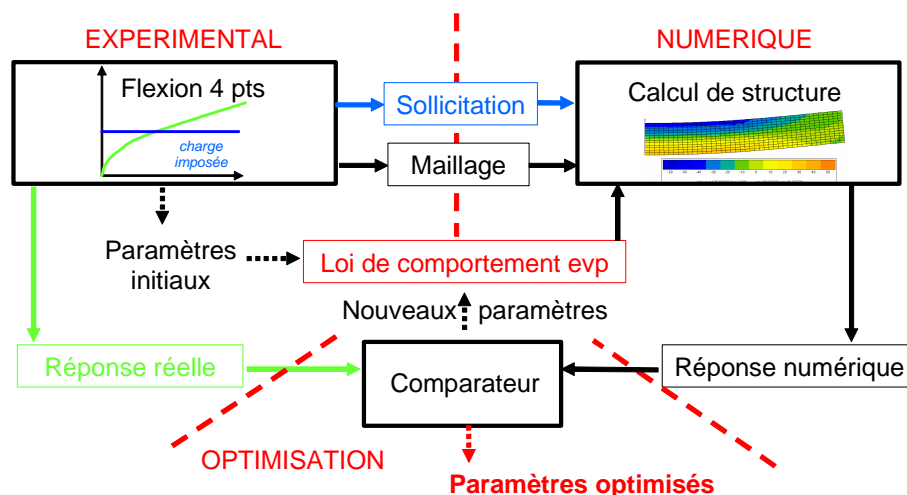


Figure II - 19 : Principe d'identification des paramètres par « méthode inverse »

L'avantage de la méthode est de pouvoir identifier des lois de comportements complexes (non linéarité, dissymétrie, endommagement) à partir d'essais sur des structures générant des champs de contraintes également complexes. Le principal inconvénient réside dans la possibilité de non-pertinence des valeurs finales données par l'optimiseur, dans le cas où il converge vers un minimum local de la fonction écart, dans lequel le choix des paramètres initiaux peut avoir une grande part de responsabilité.

## C. 2. Application aux cermets

### C. 2. 1 Optimisation des paramètres à 960°C

Pour prendre en compte la faible dépendance à la contrainte, nous avons choisi une condition initiale de 1 pour n. Des premiers calculs ayant montré que cette valeur de n variait peu après optimisation des autres paramètres par méthode inverse, nous avons choisi d'identifier les valeurs optimales des paramètres K,  $R_1$  et b pour un exposant de contrainte fixé à 1.

A 960°C, les paramètres du matériau A ont été identifiés sur la base des 3 essais réalisés sous 30, 60 et 90MPa, et sous 20, 30 et 40MPa pour le matériau B. L'optimiseur a convergé vers des jeux conduisant à un très bon accord entre déplacements réels et simulés (Figure II - 20).

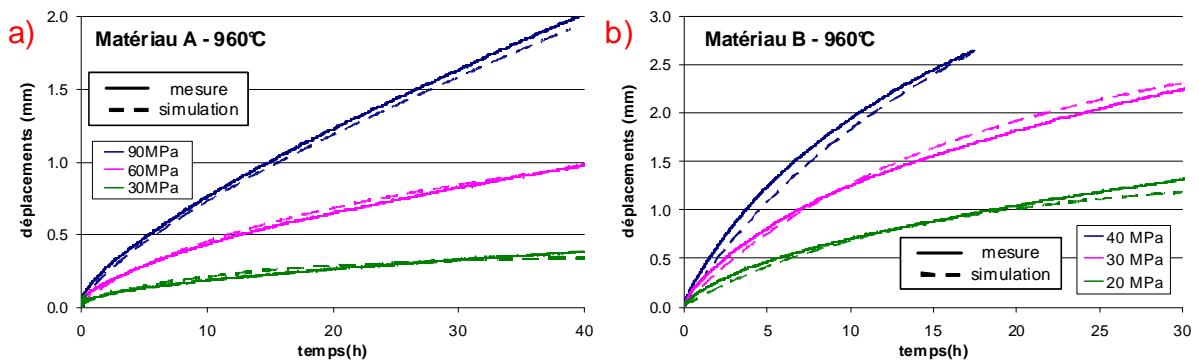


Figure II - 20 : Comparaison des déplacements réels et simulés après optimisation des paramètres à 960°C : a) matériau A – b) matériau B

Ensuite, nous avons pris le soin d'analyser le profil final de chaque éprouvette de flexion. Par exemple, la Figure II - 21 a) représente les déformées générées sur le matériau A après 54h de fluage sous 90MPa et la Figure II - 21 b) représente celles pour le matériau B après 17h de fluage sous 40MPa.

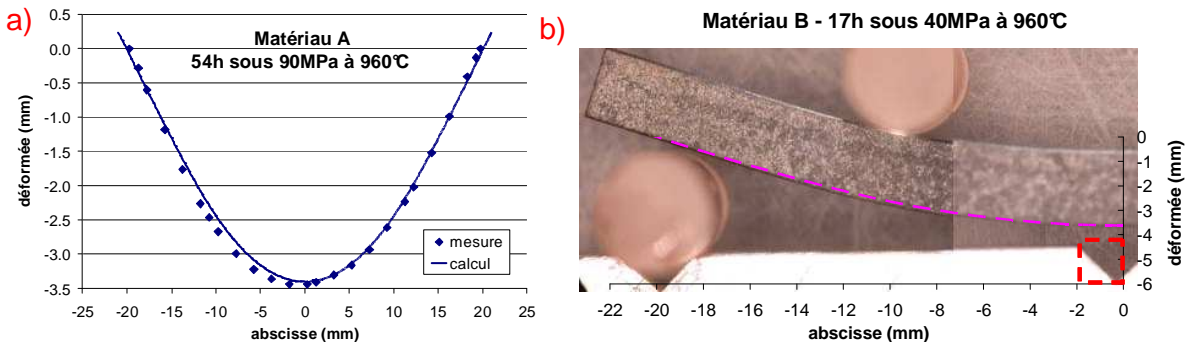


Figure II - 21 : Profils réel et simulé d'éprouvette de flexion : a) Matériau A après 54h sous 90MPa b) Matériau B après 17h sous 40MPa

Les bons accords entre déformées réelles et simulées conforte les capacités prédictives de la loi adoptée, pourtant calée sur le déplacement d'un seul point de l'éprouvette.

### C. 2. 2 Extension de la loi à d'autres températures

L'énergie d'activation Q a été identifiée pour chaque matériau sur la base de la loi de fluage établie à 960°C. Nous avons supposé que les paramètres  $R_1$  et b n'évoluaient pas de manière significative avec une variation de température de  $\pm 20^\circ\text{C}$ . Seul le paramètre K porte alors l'influence de la température par l'intermédiaire d'une loi d'Arrhenius :

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{\sigma - R_1(1 - \exp(-b\epsilon_{vp}))}{K_{960^\circ C}} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Pour le matériau A, l'accord entre simulations et mesures est optimal pour une énergie d'activation de 490kJ/mol entre 940 et 980°C (Figure II - 22). Cette valeur, légèrement supérieure à celle estimée précédemment par méthode analytique s'explique par la différence entre les bases expérimentales ayant servi à les mesurer : la totalité des mesures est ici exploitée, alors que seuls les débuts du fluage avaient été précédemment considérés. Sur ce même graphe, nous avons aussi représenté la réponse de l'essai ayant entraîné la rupture de l'éprouvette à 1000°C : on constate que le déplacement mesuré est effectivement plus élevé que le déplacement prévu par le modèle à l'instant de la rupture (0,5mm de plus, soit près de 1% de déformation). Un endommagement de l'éprouvette préalable à la rupture finale expliquerait cette accélération de la vitesse de déformation (voir annexe 5).

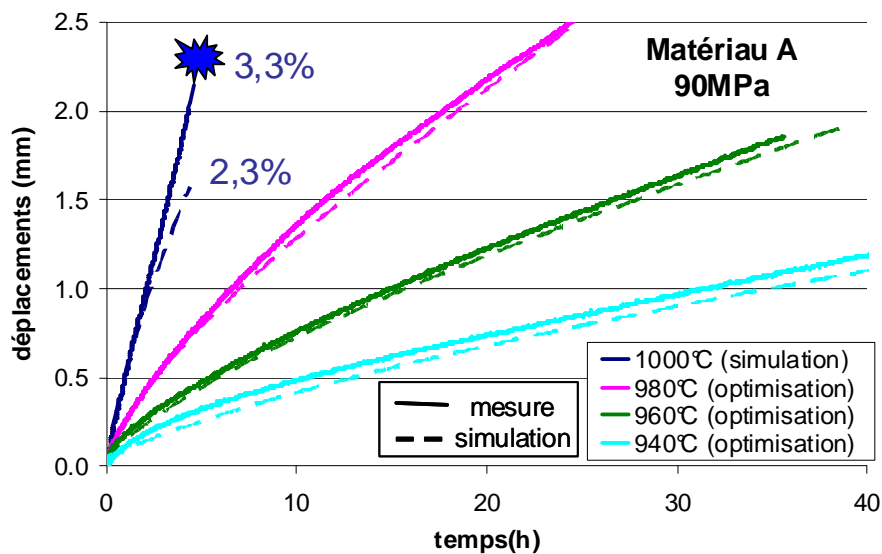


Figure II - 22 : Comparaison des déplacements réel et simulé à différentes températures (Matériau A)

Par un raisonnement analogue, une énergie d'activation optimale de 332kJ/mol a été identifiée pour le matériau B entre 940 et 1000°C.

### C. 2. 3 Bilan des optimisations

Le Tableau II - 23 résume les valeurs optimales des paramètres identifiés pour chaque loi de fluage générique avec écrouissage isotrope non linéaire et terme d'activation thermique :

Paramètres optimisés	matériau A	matériau B
E à 960°C (GPa)	100	78
n	1	1
K à 960°C (MPa.s)	2.25E+08	4.73E+07
K à 960°C (MPa.h)	6.24E+04	1.31E+04
R0 (MPa)	0	0
R1 (MPa)	36.5	34.4
b	244	34
Q (kJ/mol)	490	332

Tableau II - 23 : Bilan des optimisations sur les matériaux A et B

Il nous reste désormais à valider les différentes hypothèses de notre étude et à vérifier la pertinence des paramètres par confrontation des prévisions numériques à des résultats d'essais complémentaires de fluage.

### C. 3. Validation des lois identifiées en flexion

#### C. 3.1 Symétrie du fluage

L'essai de flexion choisi pour identifier la loi de comportement viscoplastique de nos matériaux provoquant une sollicitation de traction et de compression, nous avons supposé que la loi de fluage était symétrique, c'est-à-dire identique en traction et en compression. Pour vérifier cette hypothèse, trois essais de compression ont été réalisés à 960°C sur des cylindres de 8mm de diamètre et de 15mm de haut, pour des contraintes respectives de 30, 60 et 90MPa (Figure II - 24 a). Les simulations numériques par Éléments Finis associées ont été obtenues avec un maillage axisymétrique, à partir de la loi identifiée en flexion (Figure II - 24 b).

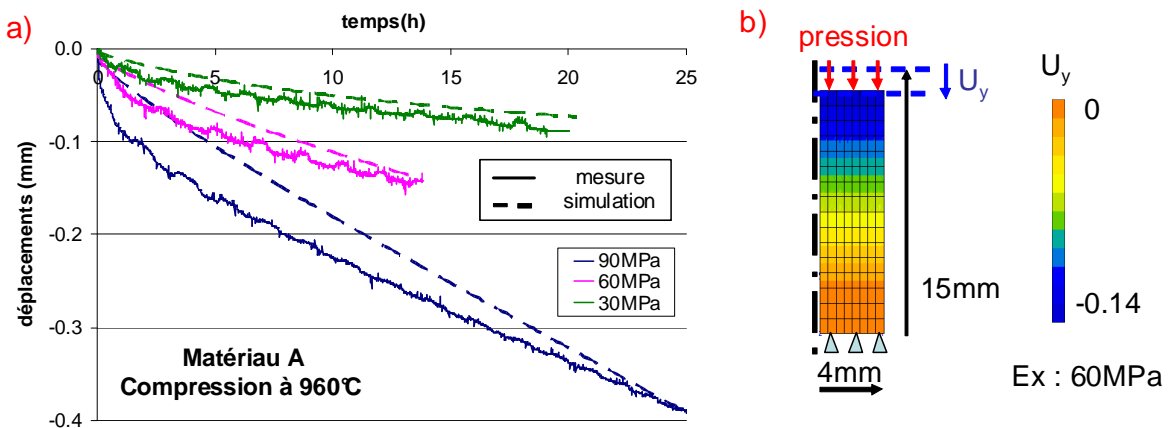


Figure II - 24 : a) Comparaison des déplacements réels et simulés lors d'essais de compression à 960°C (matériau A) - b) Maillage axisymétrique et champ de déplacement vertical associé à 60MPa (14h)

La bonne concordance des déplacements expérimentaux et numériques valide l'hypothèse de symétrie du fluage du matériau A. Cette vérification n'a malheureusement pas pu être réalisée pour le matériau B, par manque de temps.

#### C. 3.2 Sauts de chargement

La loi de fluage du matériau A a été validée en comparant les réponses expérimentales et numériques de deux essais de flexion complémentaires sous 50 et 70MPa, puis celles de deux autres essais réalisés avec des sauts de contraintes ascendants de 20 et 30MPa (Figure II - 25).

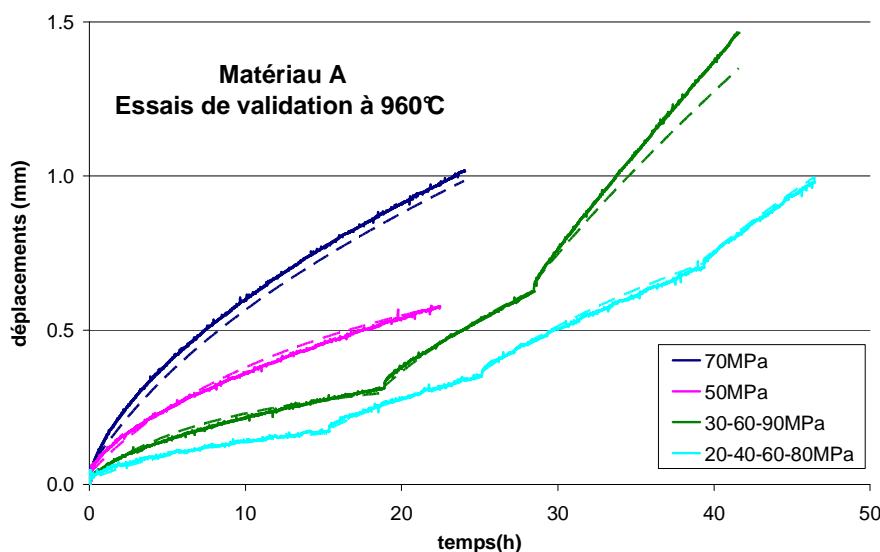


Figure II - 25 : Comparaison des déplacements réels et simulés lors des essais de validation à 960°C

Un accord très satisfaisant a été obtenu entre les prévisions du modèle et l'expérience. D'après ces constatations, il serait envisageable de simplifier la procédure d'identification des lois de fluage de nouvelles compositions de cermet en réalisant un ou deux essais avec plusieurs paliers de contraintes croissantes (voir chapitre IV).

La loi de fluage à 960°C du matériau B sur d'autres essais n'a malheureusement pas pu être validée de la sorte, à cause d'une pénurie d'échantillons provenant du même lot d'élaboration.

### C. 3. 3 Redistribution des contraintes

Les simulations numériques des essais de flexion ont permis d'étudier la répartition des contraintes au sein de la section médiane des éprouvettes, ainsi que son évolution au cours du fluage. Nous avons observé que la redistribution était relativement faible et que des solutions issues de la théorie de l'élasticité pouvaient être utilisées, sans commettre de fortes erreurs d'évaluation.

Reprenons l'exemple des essais illustrés par la Figure II - 21. En fin d'essai, les champs de contraintes demeurent effectivement très proches des champs de l'élasticité. Pour le matériau A, la contrainte maximale diminue à 72MPa pour 90MPa en approximation en élasticité (Figure II - 26 a). La redistribution est encore plus faible pour le matériau B (Figure II - 26 b).

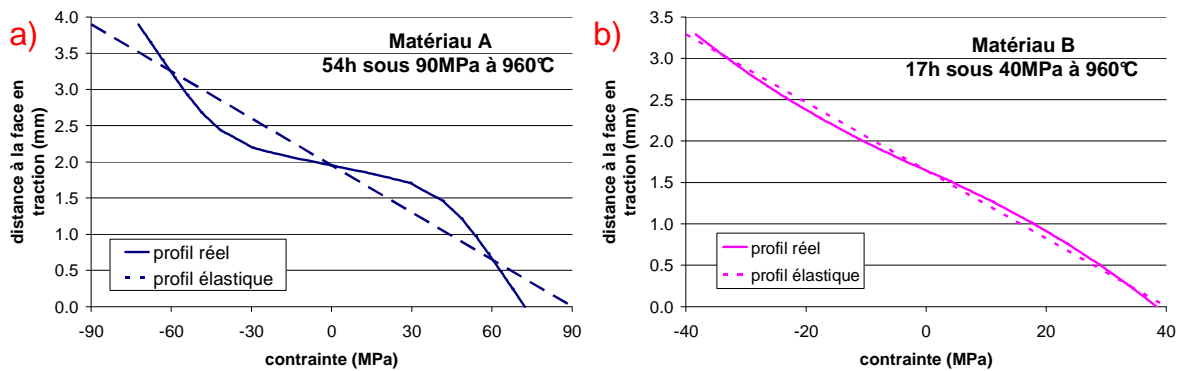


Figure II - 26 : Redistribution des contraintes au sein de la section médiane d'éprouvettes de flexion :  
a) Matériau A après 54h sous 90MPa - b) Matériau B après 17h sous 40MPa

### C. 3. 4 Effet de rochet

Nous avons également constaté que la loi de fluage établie sur le long terme reproduisait fidèlement les effets de rochet observés précédemment lors des cycles de chargement et déchargement (Figure II - 27). L'influence limitée de la viscoplasticité confirme le bien fondé des mesures de module d'élasticité réalisées au début du chapitre.

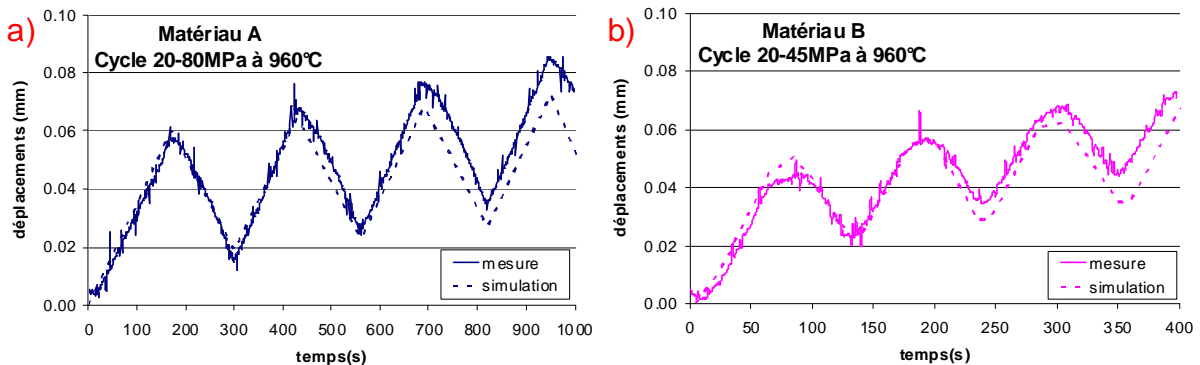


Figure II - 27 : Comparaison des déplacements réels et simulés lors d'un cycle de chargement à 960°C :  
a) Matériau A - b) Matériau B

C. 3. 5 Fluage anisotherme

La pertinence des lois de fluage génériques a été vérifiée en élevant progressivement la température d'une éprouvette au cours d'un essai de flexion sous chargement constant. Pour le matériau B, par exemple, nous avons maintenu une contrainte de 30MPa entre 870°C (fluage limité) à 1050°C (fluage très actif), selon une rampe de 1°C/min. Comme illustré par la Figure II - 28), les courbes de déplacements mesuré et simulé présentent un profil similaire, la translation observée étant sans doute à attribuer à une dérive thermique du dispositif expérimental.

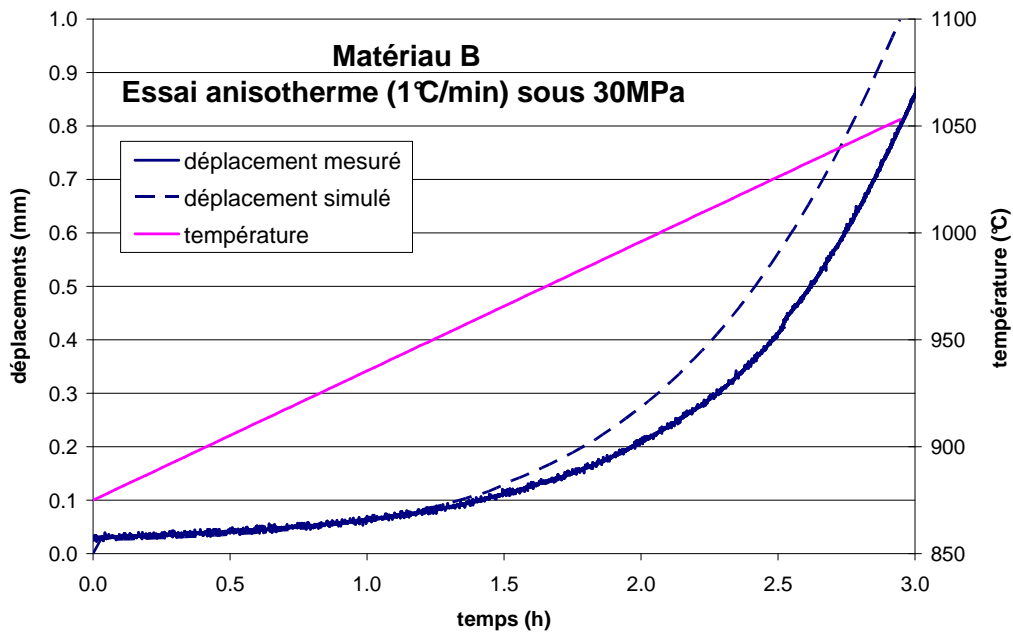


Figure II - 28 : Comparaison des déplacements réel et simulé au cours d'un essai anisotherme

## D. Récapitulatif du chapitre II

Les premières caractérisations mécaniques des cermets candidats à l'électrolyse ont révélé que ces derniers présentaient une évolution similaire du comportement mécanique en fonction de la température, à savoir qu'une transition élastique à viscoplastique existait en deçà des températures nominales de fonctionnement.

En premier lieu, nous avons mesuré, par différentes méthodes, les modules d'élasticité des matériaux A et B. Ils possèdent un module d'Young relativement bas pour une céramique dense. Le matériau A est légèrement plus rigide, probablement essentiellement en raison d'un plus faible taux de porosité. Les trois techniques de caractérisation élastique utilisées (méthode de résonance, échographie ultrasonore et essai de flexion instrumenté) ont révélé que le module d'Young des cermets atteignait une valeur maximale de l'ordre de 165GPa pour une température de l'ordre de celle de la transition magnétique de la matrice en ferrite spinelle (entre 500 et 600°C).

Au-delà de 600°C, le module d'Young diminue progressivement avec l'élévation de température. A 960°C, en flexion, il a été estimé respectivement à 100 et 78GPa pour les matériaux A et B (les valeurs données par les deux autres techniques sont alors plus élevées). Les cycles de chargement correspondants ont mis en évidence un effet de rochet caractéristique d'un comportement viscoplastique. En outre, les matériaux présentent une certaine ductilité à 960°C, comme en témoignent les déformations de 3 à 4% atteintes au cours d'essais de fluage.

L'étude du fluage des cermets a démontré l'augmentation de la vitesse de déformation avec l'augmentation de contrainte et de température. En particulier, nous avons constaté que l'exposant de contrainte était proche de 1 comme dans la plupart des céramiques, et que les mécanismes sous-jacents étaient probablement de type diffusionnels. De plus, les différentes courbes de fluage présentent des régimes transitoires sur des durées d'essai inférieures à 40h. La redistribution des contraintes restant limitée, on observe là un fluage transitoire intrinsèque au matériau. Par ailleurs, le matériau A flue plus lentement que le matériau B à 960°C mais ce dernier est moins sensible à l'élévation de température (plus faible énergie d'activation apparente).

Des lois de fluage symétriques ont été identifiées et validées à partir d'essais de flexion et de compression, en minimisant l'écart entre les réponses expérimentales (essais) et numériques (calculs de structure). Nous avons choisi de modéliser l'augmentation de résistance au fluage par une loi générique avec écrouissage isotrope non linéaire et activation thermique, dont l'exposant de contrainte et le seuil d'écoulement ont été respectivement fixés à 1 et 0MPa.

Par la suite, nous étudierons les conséquences d'un tel comportement mécanique sur la réponse à des sollicitations thermomécaniques et environnementales auxquelles pourrait être confrontée une anode en cermet. Dans le Chapitre III, nous allons tout d'abord analyser le comportement à rupture de nos matériaux, et notamment les conditions d'amorçage de microfissures qui pourraient s'avérer critiques pour la fonctionnalité des composants.



---

# Chapitre III : Analyse du comportement à rupture

---

A.	Evaluation des conditions d'amorçage de fissure .....	59
A. 1.	Méthodes expérimentales .....	59
A. 2.	Résultats d'essais sur les deux compositions de cermets .....	61
A. 3.	Caractérisation des défauts d'une anode .....	65
A. 4.	Statistiques de rupture aléatoire .....	66
B.	Tenue mécanique d'une anode soumise à des sollicitations thermiques .....	70
B. 1.	Problématique industrielle.....	70
B. 2.	Evaluation des risques de rupture au cours d'un transfert d'une anode.....	72
C.	Etude des mécanismes de fissuration .....	74
C. 1.	Méthodes expérimentales .....	74
C. 2.	Résultats d'essais sur les deux compositions .....	76
C. 3.	Mécanismes de propagation et d'arrêt des fissures .....	79
D.	Récapitulatif du chapitre III .....	81



## A. Evaluation des conditions d'amorçage de fissure

### A. 1. Méthodes expérimentales

#### A. 1. 1 Spécificités des essais mécaniques sur les céramiques

La rupture en traction des matériaux céramiques est de type fragile et intervient à partir de défauts de volume ou de surface préexistants. La forte énergie des liaisons atomiques des céramiques se traduit par un comportement de type élastique-fragile et par une grande sensibilité aux concentrateurs de contrainte que constituent ces défauts. Une des approches de mécanique de la rupture les plus utilisées par les céramistes est celle développée par Griffith et Irwin. Le facteur d'intensité de contraintes en mode I (mode d'ouverture critique pour les céramiques), que l'on note  $K_I$ , est défini à l'extrémité d'un défaut de taille  $2a$ , orienté perpendiculairement par rapport à la contrainte appliquée à l'infini  $\sigma_a$  par l'expression :

$$K_I = \sigma_a Y \sqrt{a}$$

$Y$  est un facteur de forme dépendant de la géométrie du corps et de celle du défaut, dont la valeur maximale est  $\sqrt{\pi}$  (généralement attribuée aux céramiques). Un critère local découle de cette approche en considérant que la rupture catastrophique intervient dès que  $K_I$  atteint, au voisinage d'un défaut, une valeur critique notée  $K_{IC}$  propre à chaque matériau : on parle alors de ténacité. Celle-ci caractérise son aptitude à résister à la propagation brutale d'une fissure.

Enfin, le comportement à rupture des matériaux fragiles est le plus souvent caractérisé à température ambiante, au moyen de simples essais mécaniques, à l'instar de l'essai de flexion.

#### A. 1. 2 Choix de l'essai de flexion 4 points

Particulièrement populaire chez les céramistes, l'essai de flexion est le dispositif retenu pour caractériser la rupture du cermet sur une quantité importante d'éprouvettes. Bien qu'un dispositif de flexion 3 points soit plus facile à mettre en œuvre, il ne permet pas de tester autant de matière qu'un essai de flexion 4 points (Figure III - 1 a) : la notion de volume effectif sera développée ultérieurement.

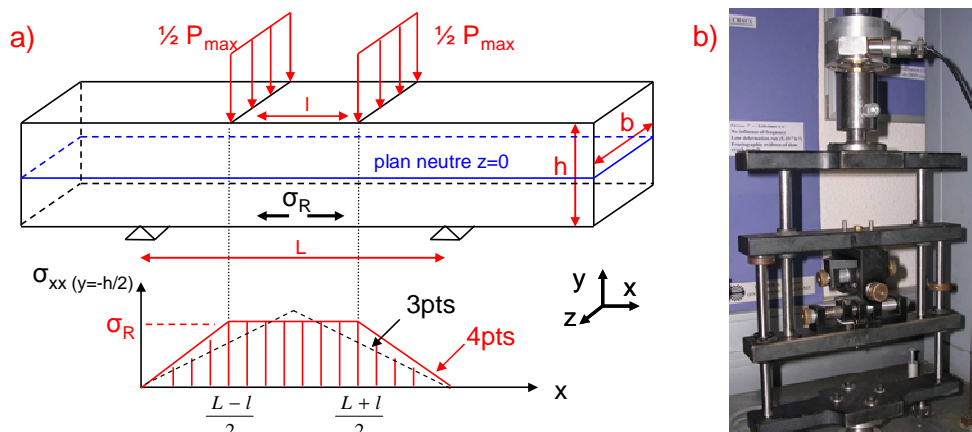


Figure III - 1 : a) Notations de l'essai de flexion – b) Dispositif de flexion 4 points inversé articulé

L'état de contrainte peut être considéré comme uniaxial lorsque la différence entre les entraxes extérieure et intérieure est très supérieure à l'épaisseur de l'éprouvette ( $L-l \gg h$ ). Dans le cas contraire, l'essai génère un état de contraintes multiaxiales plus difficile à interpréter (un cisaillement apparaît dans le volume de l'éprouvette). Des essais spécifiques permettraient de maîtriser cet état multiaxial, comme l'essai de flexion biaxiale sur disques [KAD93].

Les systèmes articulés métalliques, permettant de répartir le plus uniformément possible la charge sur les éprouvettes, sont essentiellement utilisés à basse température (Figure III - 1 b). L'analyse des résultats de flexion se fait traditionnellement pour la contrainte de traction maximale vue par l'éprouvette. La contrainte à rupture  $\sigma_R$  est alors proportionnelle à la charge maximale  $P_{\max}$  mesurée au cours de l'essai (notations de la Figure III - 1 a) :

$$\sigma_R = \frac{3 P_{\max} (L - l)}{2 b h^2}$$

### A. 1. 3 Réalisation des éprouvettes de flexion

- Géométrie des éprouvettes

La géométrie parallélépipédique des éprouvettes de flexion simplifie l'usinage du matériau. Les dimensions sont généralement choisies en fonction de la taille de la microstructure ou de la taille des plus gros défauts. Les cermets étudiés présentant une microstructure fine (quelques dizaines de microns), l'éprouvette peut être de taille modeste. Les premiers essais seront donc réalisés sur des éprouvettes de 45mm de longueur, 4mm de largeur et d'au maximum 4mm d'épaisseur, avec des entraxes de sollicitations respectifs de 40mm et 20mm. On vérifiera ultérieurement que ces dimensions sont largement supérieures à celles des défauts à l'origine de la rupture.

- Méthode d'usinage des échantillons

Le caractère fragile et aléatoire du matériau impose une quantité importante d'éprouvettes, pour obtenir un résultat significatif. Un bon compromis doit être trouvé entre le coût, la reproductibilité et la qualité des éprouvettes usinées. Des outils de coupe en diamant sont généralement utilisés pour les céramiques en raison de leur grande dureté.

Le cermet offrant l'avantage d'être bon conducteur électrique, la technique d'électroérosion constituera notre moyen de découpe privilégié (Figure III - 2 a). Un dispositif à fil a facilité le prélèvement d'éprouvettes de flexion au sein d'un échantillon de laboratoire, mais également en surface d'une anode (Figure III - 2 b).

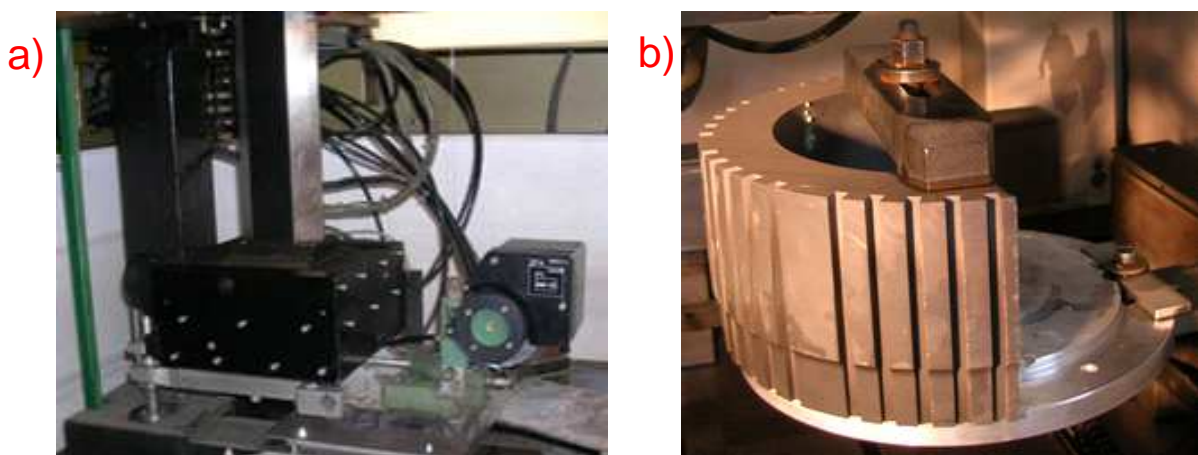


Figure III - 2 : a) Dispositif d'électroérosion à fil AGIE 200 - b) Dissection d'éprouvettes dans une anode

En tout état de cause, l'usinage par électroérosion est susceptible de créer des défauts par choc thermique localisé, dont nous avons constaté la présence : rugosité des surfaces brutes de découpe (Figure III - 3 a) et/ou création de microfissures (Figure III - 3 b). Une étude plus complète de l'influence de la méthode d'usinage et l'état de surface associé sur la résistance à la rupture est relatée en annexe 5.

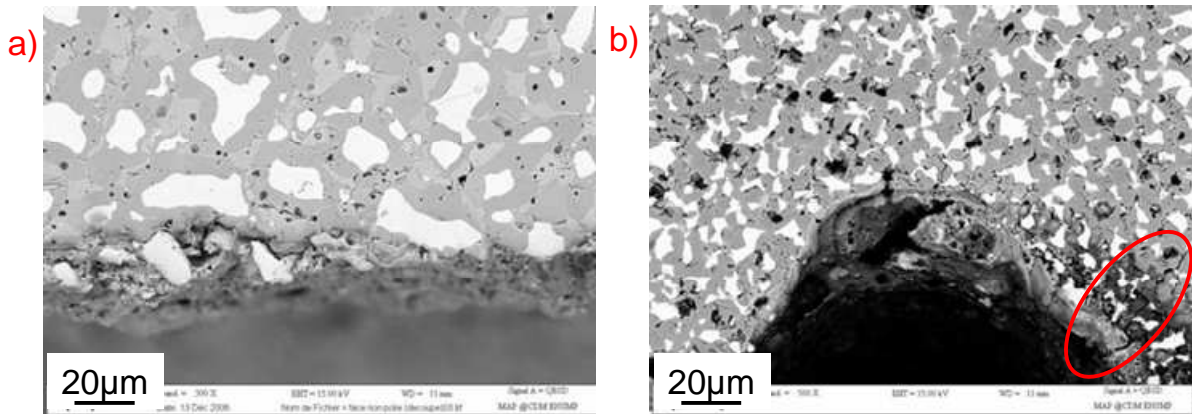


Figure III - 3 : a) Etat de surface (rugosité) - b) Microfissure en fond d'entaille, après électroérosion

- Soins particuliers apportés à l'état de surface

Afin de caractériser les défauts intrinsèques au volume des matériaux, il est préférable de polir soigneusement les faces des éprouvettes (du moins la face en tension), afin de minimiser la taille des défauts créés par l'usinage et d'assurer une rupture à partir de défauts de volume. Ce polissage peut être manuel (fastidieux pour de grandes quantités !) ou automatisé (machine à roder) en diminuant progressivement la granulométrie de l'abrasif (du papier abrasif de  $15\mu\text{m}$  à des suspensions diamantées de  $1\mu\text{m}$  sur des draps plus tendres). En outre, il est possible de rectifier la surface des éprouvettes au moyen d'une meule diamantée. Cette opération d'usinage est très reproductible, mais peut néanmoins introduire des contraintes résiduelles en surface des éprouvettes, dont le niveau dépend de l'épaisseur enlevée [JOH86].

Enfin, quelques précautions doivent être prises afin d'éviter l'amorçage de ruptures à partir des angles en tension, sources privilégiées de défauts. Toutes nos éprouvettes ont donc été chanfreinées au papier abrasif  $15\mu\text{m}$ , et ce quel que soit leur état de surface.

## A. 2. Résultats d'essais sur les deux compositions de cermets

Les éprouvettes de flexion utilisées pour cette étude ont été usinées par électroérosion à partir de cylindres de cermet de 60mm de diamètre et de 100mm de hauteur, dont la mise en forme et le cycle de frittage ont été identiques à ceux des anodes. Les éprouvettes de matériau A proviennent d'un même échantillon tandis que les éprouvettes de matériau B ont été prélevées dans deux cylindres présentant une densité légèrement différente après frittage, de l'ordre de  $5,4\text{ g/cm}^3$  (lot 1) contre  $5,5\text{ g/cm}^3$  (lot 2).

La différence de densification s'est tout d'abord traduite par une découpe d'éprouvettes plus laborieuse pour le lot 1 que pour les deux autres séries. Le lot 2 n'ayant été élaboré qu'au cours des derniers mois de thèse, nous n'avons pu réaliser qu'une petite quantité d'essais sur celui-ci.

### A. 2. 1 Contrainte à rupture moyenne

Pour ces premiers essais, la face en tension des éprouvettes a été soigneusement polie, avec enlèvement d'une épaisseur minimale de  $100\mu\text{m}$ , afin d'éliminer tous les dommages éventuels créés par l'usinage par électroérosion. Le chargement, réalisé à une vitesse de l'ordre de  $1\text{MPa/s}$ , conduit toujours à la propagation brutale d'une fissure (rupture complète et instantanée après amorçage).

Le Tableau III - 4 résume les résultats des essais réalisés à  $25^\circ\text{C}$  sur les deux compositions.

mesures à 25°C	matériau A	matériau B, lot 1	matériau B, lot 2
nombre de mesures	17	20	12
épaisseur moyenne (mm)	3.82	3.57	3.88
largeur moyenne (mm)	3.84	4.02	3.96
<b>contrainte moyenne (MPa)</b>	<b>111.2</b>	<b>77.4</b>	<b>128.1</b>
valeur min (MPa)	94.3	69.2	101.3
valeur max (MPa)	124.4	87.3	152.9
ecart type (MPa)	9.4	4.9	14.7

Tableau III - 4 : Bilan des mesures effectuées à 25°C sur des éprouvettes de flexion des deux compositions

La contrainte à rupture moyenne du matériau A est estimée à 111MPa à partir de 17 éprouvettes, avec des valeurs comprises entre 94 et 124MPa (écart type de 9MPa). Concernant le matériau B, les essais effectués sur 20 éprouvettes du lot 1 ont abouti à une valeur moyenne de 77MPa, avec des valeurs comprises entre 69 et 87MPa (écart type de 5MPa) contre 128MPa pour 12 éprouvettes de lot 2, avec des valeurs comprises entre 101 et 153MPa (écart type de 15MPa).

A volume sollicité quasi équivalent, le matériau A est donc plus résistant que le premier lot de matériau B et présente une plus grande dispersion. En revanche, il est moins résistant que le second lot de matériau B mais présente une meilleure dispersion. Par ailleurs, la résistance mécanique de ce dernier semble directement dépendante de la densité du lot.

L'observation des faciès de rupture peut nous permettre d'identifier le type de défaut à l'origine de la rupture fragile de chaque éprouvette et de conclure également sur sa localisation en volume et en surface.

#### A. 2. 2 Fractographies d'éprouvettes rompues

Sur les surfaces de rupture des céramiques techniques (type carbures ou nitrures de silicium), la zone d'amorçage de la rupture est identifiable grâce à une zone lisse, dite miroir de rupture. Vers le centre de ce miroir, on peut parfois distinguer le lieu d'amorçage de la rupture. Le rayon du miroir permet d'estimer le niveau de contrainte à rupture (plus le miroir est petit, plus la contrainte est importante).

Les faciès de rupture de nos cermets sont malheureusement difficilement interprétables, car même le miroir de rupture est rarement visible, et ce n'est que rarement qu'on arrive à des observations aussi concluantes que celle représentée par la Figure III - 5. Cette micrographie caricaturale du matériau A révèle un défaut de volume visible à l'œil nu, de près de 500µm de long, situé à proximité de la face en tension.

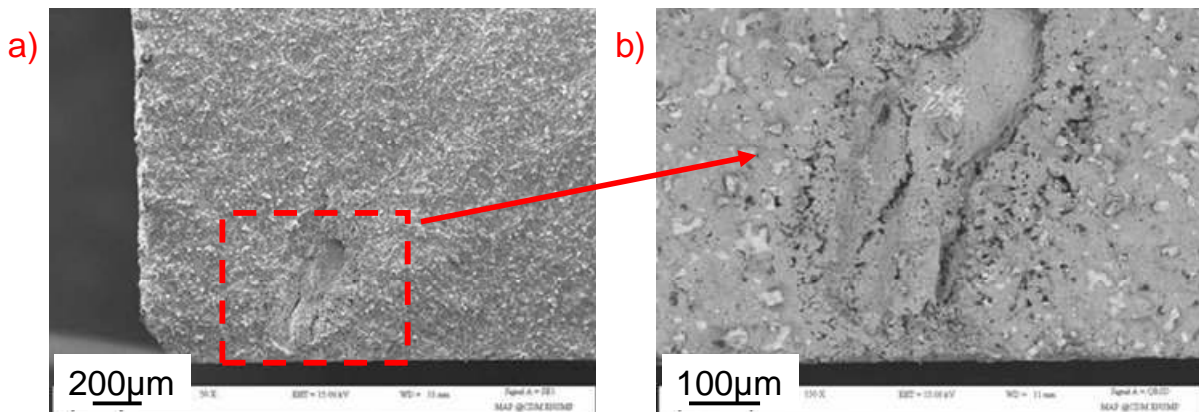


Figure III - 5 : Défaut observé au MEB près de la face en tension d'une éprouvette de matériau A : a) électrons secondaires - b) électrons rétrodiffusés

Cette remarque est également vraie pour le matériau B. Les faciès de rupture des éprouvettes de lot 1, Figure III - 6 a), ne révèlent pas de défauts. Seuls quelques rares défauts ont été observés sur le lot 2, Figure III - 6 b).

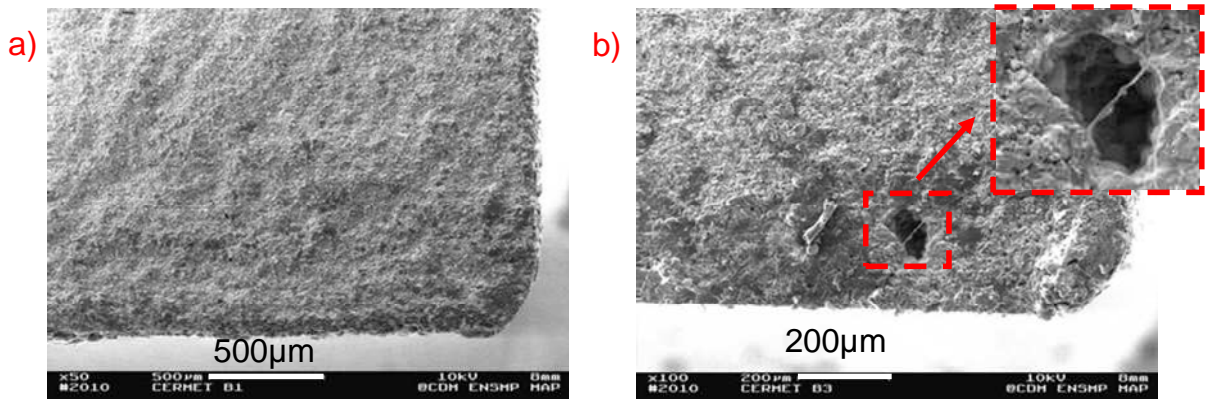


Figure III - 6 : Faciès de rupture du matériau B (MEB) : a) lot 1 (77MPa) - b) lot 2 (120MPa)

De plus, les faciès ne permettent pas de statuer sur le type de rupture, intragranulaire ou intergranulaire. Les mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures seront étudiés par la suite au cours d'essais spécifiques. En revanche, nous pouvons d'ores et déjà évaluer les dimensions moyennes des défauts critiques pour conforter nos observations fractographiques.

### A. 2. 3 Caractérisation des défauts de volume à l'origine de la rupture

Les défauts intrinsèques au volume du cermet apparaissent au cours de la mise en forme (impuretés dans les poudres, mauvais compactage...) et/ou au cours du frittage. Ils sont parfois observables en microscopie optique ou électronique sur des surfaces polies.

Nous avons ainsi pu identifier certains défauts de volume du matériau B que nous n'avions pas observés au préalable sur le matériau A. La Figure III - 7 a) illustre un exemple de répartition hétérogène du métal au sein de la matrice céramique, tandis que la Figure III - 7 b) révèle, de façon plus classique, un pore de taille conséquente par rapport au diamètre moyen des différentes inclusions.

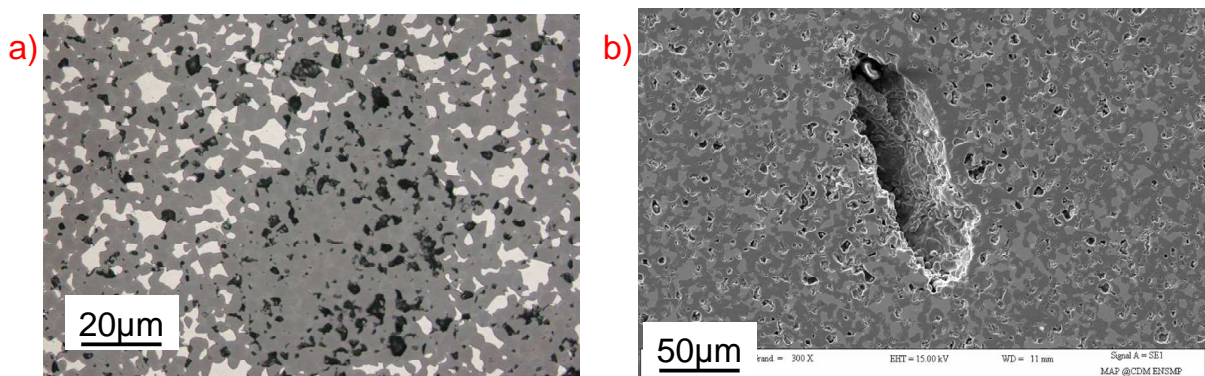


Figure III - 7 : Défauts de volume observés sur le matériau B : a) mauvaise répartition du métal (MO) b) Pore d'une taille de l'ordre de 120µm (MEB)

Dans le cadre de la mécanique linéaire de la rupture, la connaissance du facteur d'intensité de contraintes à l'amorçage (f.i.c) et de la contrainte à rupture moyenne permet d'estimer la taille moyenne des défauts critiques. Les mesures de f.i.c sont présentées en fin de chapitre. L'expression de la taille du défaut critique, noté  $d_c$ , et les estimations pour les deux matériaux sont détaillées dans le Tableau III - 8.

$$d_c = \frac{2}{\pi} \left( \frac{K_{IC}}{\sigma_R} \right)^2$$

25°C	matériau A	matériau B, lot1	matériau B, lot2
contrainte à rupture moyenne (MPa)	111	77	128
f.i.c moyen à l'amorçage (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2.0	1.7	1.9
taille moyenne du défaut critique (µm)	204	305	140

Tableau III - 8 : Expression et estimation de la taille critique des défauts pour les deux compositions étudiées

Le diamètre moyen du défaut critique est évalué à 200 µm pour le matériau A et entre 140 et 300 µm pour le matériau B, en fonction du lot. Les défauts critiques sont de taille nettement plus importante pour le premier lot de matériau B que pour les deux autres séries, car la différence de contrainte à rupture n'est pas compensée par une plus faible valeur du facteur d'intensité de contraintes à l'amorçage.

A l'exception du lot de faible densité, la taille de défaut critique reste relativement proche des dimensions des plus grandes entités microstructurales que l'on a pu observer sur micrographies et/ou quantifier par analyse granulométrique : un exemple de dispersion bimodale de la taille de « grains » céramiques est illustré en annexe 2.

#### A. 2. 4 Influence des conditions d'essai sur les mesures de contrainte à rupture

Développée en annexe 5, cette étude a permis d'évaluer l'influence de l'état de surface des éprouvettes (polies, brutes d'électroérosion, rectifiées au moyen d'une meule diamantée) sur les mesures de la résistance à la rupture.

D'une part, nous avons conclu que la découpe par électroérosion ne créait pas de défauts de taille supérieure à ceux initialement présent dans le cermet, mais que la rectification des éprouvettes améliorait légèrement leur résistance mécanique, en particulier pour le matériau B. En effet, contrairement au matériau A qui a présenté une résistance indépendante de l'état de surface considéré, le premier lot de matériau B exhibe deux valeurs différentes de résistance à la rupture, selon que les échantillons aient été préalablement rectifiés ou non. Le Tableau III - 9 récapitule les données expérimentales relatives aux différentes populations de défauts des matériaux A et B.

mesures à 25°C	Matériau A	Matériau B, lot 1	Matériau B, lot 1	Matériau B, lot 2
population	tout	sans rectification	avec rectification	tout
nombre de mesures	55	38	21	12
<b>contrainte moyenne (MPa)</b>	<b>110.7</b>	<b>77.0</b>	<b>90.7</b>	<b>128.1</b>
valeur min (MPa)	89.6	68.3	79.7	101.3
valeur max (MPa)	129.5	87.3	105.2	152.9
ecart type (MPa)	9.9	4.6	5.7	14.7

Tableau III - 9 : Tableau récapitulatif des valeurs de résistance à la rupture mesurées en fonction de l'état de surface

D'autre part, la résistance mécanique du matériau A n'est pas affectée de manière significative par l'élévation de température : les nombreuses mesures obtenues à 25°C constituent donc une bonne base statistique de données.

### A. 3. Caractérisation des défauts d'une anode

#### A. 3. 1 Problématique associée aux pièces de plus grandes dimensions

Le procédé de réalisation est plus complexe pour une anode que pour un échantillon de laboratoire. Le volume important de matière mis en jeu pourrait introduire de nouveaux types de défauts, et éventuellement de taille supérieure. Nous avons donc tenu à caractériser les défauts de volume contenus dans une anode, ainsi que les éventuels défauts que constitueraient des surfaces libres de frittage.

Par la suite, nous allons découvrir que plusieurs microfissures ont été observées à la surface d'une anode de matériau A à la suite de sollicitations d'origine thermique. D'après les premières constatations des opérateurs, l'une de ces fissures se serait amorcée en tête d'anode. En conséquence, nous avons voulu savoir si le défaut à l'origine de la rupture était différent des populations précédemment identifiées.

#### A. 3. 2 Réalisation des éprouvettes

Le dispositif d'électroérosion à fil offre l'avantage de pouvoir prélever des éprouvettes directement sur une anode. La précision du dimensionnement et la faible influence de l'état de surface sur les conditions d'amorçage de la rupture réduisent le nombre d'opérations d'usinage (un simple chanfreinage suffit).

A intervalle régulier, plusieurs éprouvettes ont été prélevées en tête d'une anode n'ayant pas subi d'opérations industrielles, leur longueur suivant une génératrice (voir Figure III - 2 b). Le grand rayon de courbure de l'anode garantit une surface sollicitée relativement plane sur toute la largeur des éprouvettes (rayon de courbure de 100mm pour 4mm de largeur).

Ainsi, nous pouvons non seulement caractériser les défauts contenus dans le volume de matière disséqué mais également les défauts présents en surface d'une anode. La surface libre de frittage constituera la face en tension de chaque éprouvette de flexion.

#### A. 3. 3 Mesures de résistance à rupture

Le Tableau III - 10 résume les résultats d'essais réalisés sur vingt éprouvettes de dissection sollicitées en flexion d'après le protocole expérimental décrit au paragraphe A. 1. 2. Deux tendances distinctes se dégagent en fonction de l'origine du défaut critique : seize éprouvettes se sont rompues pour des niveaux de chargement similaires à ceux que nous avons relevés sur les éprouvettes de laboratoire ( $\sigma_R > 94\text{MPa}$ ), tandis que quatre autres se sont rompues pour de faibles contraintes ( $58 < \sigma_R < 73\text{MPa}$ ). Ces dernières présentent, sans exception, des taches circulaires brillantes sur chacune des faces en traction (illustrations en annexe 5).

origine du défaut	surface	volume
nombre de mesures	4	16
<b>contrainte moyenne (MPa)</b>	<b>67.7</b>	<b>110.9</b>
valeur min (MPa)	58.0	93.9
valeur max (MPa)	73.5	129.5
écart type (MPa)	7.2	11.3

Tableau III - 10 : Résultats des essais de flexion 4 points en fonction du défaut testé

La découverte de ces défauts démontre la limite de la représentativité de petites éprouvettes découpées dans des échantillons témoins, comparées au matériau constituant une anode réelle.

#### A. 3. 4 Confrontation de nos résultats avec la littérature

D'une part, Windisch et al. ont évalué une résistance à rupture de 110MPa sur des éprouvettes prélevées au sein d'une anode de matériau A. Les essais ont été réalisés en flexion 4 points à 25°C, en appliquant une vitesse de chargement de  $1,27 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , avec des dimensions d'entraxe et d'éprouvettes identiques aux nôtres [WIN93]. De plus, des mesures effectuées entre 800 et 1000°C ne révèlent pas d'influence significative de la température (contraintes à rupture comprises entre 100 et 120MPa). Malheureusement, ni la dispersion des mesures, ni la technique de découpe des échantillons (meule ?) n'ont été précisées dans la publication.

D'autre part, Li et Zhang ont réalisé des essais de flexion 3 points sur des cermets composés d'une matrice céramique similaire à celle du matériau A (10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les phases métalliques étaient à base de cuivre et de nickel [LI 06], ou seulement de nickel [ZHA07]. Le taux de porosité de l'ensemble des échantillons est compris entre 4 à 6%. Les auteurs ont conclu que la contrainte à rupture augmentait progressivement depuis une céramique pure (110MPa sans métal) jusqu'à un cermet composé de 20% de métal (supérieure à 140MPa). Aucune dispersion des valeurs n'a été précisée mais leur résistance mécanique semble, à première vue, meilleure que les autres : nous découvrirons ultérieurement qu'il n'en est rien.

Enfin, d'après les conclusions de Li et Zhang, les phases métalliques renforceraient la tenue mécanique du cermet. La résistance à rupture du cermet semblerait même meilleure lorsque les phases métalliques sont composées uniquement de nickel (160 contre 140MPa) à proportion identique [ZHA07]. Même si les proportions de monoxyde et de métal ne sont pas comparables sur nos matériaux étudiés, la nature chimique du métal pourrait expliquer en partie pourquoi le matériau B (majorité de nickel) présente une meilleure tenue mécanique que le matériau A (majorité de cuivre). La comparaison n'est réalisable que sous réserve d'une bonne densification des échantillons.

#### A. 3. 5 Limites des essais mécaniques réalisés sur de petites éprouvettes

Pour identifier le défaut critique d'une anode, qu'il soit de volume ou de surface, l'idéal aurait été de pouvoir solliciter l'ensemble de la structure sous un chargement mécanique connu. Les difficultés expérimentales et les coûts de fabrication de ces éprouvettes échelle 1 limiteraient le nombre d'essais, d'autant plus si plusieurs compositions de cermet doivent être comparées.

Des méthodes plus simples à mettre en œuvre permettent de décrire partiellement les effets d'échelle, de volume ou de surface. Les approches statistiques, de type Weibull ou de la contrainte élémentaire multiaxiale, apportent généralement des solutions dans de nombreux domaines : rupture de matériaux composites, relations éprouvettes-pièces, effets relatifs volume-surface [LAM07].

### A. 4. Statistiques de rupture aléatoire

Du fait de la répartition aléatoire des défauts créés au cours de la mise en forme et/ou du frittage, la résistance à la rupture en traction d'un matériau céramique présente également un caractère aléatoire. Lorsque la sollicitation mécanique appliquée augmente, la rupture intervient pour une contrainte qui dépend du défaut à l'origine de la rupture : plus ce défaut dit critique sera de grande taille et plus la résistance à la rupture sera faible. Il faut donc raisonner en termes de distribution statistique de résistances à la rupture.

Les descriptions analytiques d'une rupture fragile aléatoire se basent sur la théorie du maillon le plus faible : le matériau est assimilé à une chaîne formée de maillons dont la rupture du plus faible élément entraîne la ruine de l'ensemble. La loi de Weibull se base sur cette théorie.

A. 4. 1 Brève description de la loi statistique de Weibull

Weibull a été l'un des premiers à établir une statistique à trois degrés de liberté permettant de calculer la probabilité de rupture d'un élément de volume  $V$  soumis à une contrainte  $\sigma$  (Figure III - 11) [WEI51] :

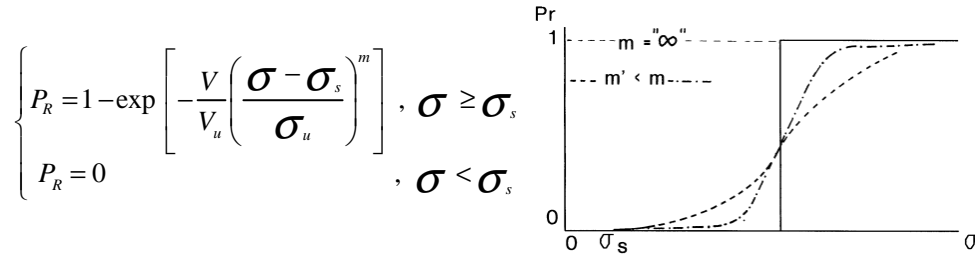


Figure III - 11 : La loi statistique de Weibull

- Connu sous le nom de module de Weibull,  $m$  est un paramètre sans dimension qui caractérise la dispersion des résistances à la rupture : plus  $m$  est grand, plus la dispersion est faible. Il vaut entre 5 et 25 pour les céramiques frittées [BOU06] ;
- $\sigma_s$ , appelée contrainte seuil, est la valeur de la contrainte en-dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle ( $\sigma_s$  est souvent choisie nulle pour les céramiques) ;
- $\sigma_u$ , facteur d'échelle, n'a pas de réelle signification physique. Il caractérise cependant le positionnement de la courbe sur l'axe des contraintes, pour  $m$  et  $\sigma_s$  constants. Il a la dimension d'une contrainte quand on norme le volume par l'introduction d'un volume arbitraire  $V_u$  dont le seul but est de simplifier les unités.

L'effet de volume est décrit par la statistique de Weibull. En considérant deux volumes  $V_1$  et  $V_2$  tels que  $V_2 > V_1$  et une même probabilité de rupture  $P_R$ , la relation suivante traduit la décroissance de la résistance à la rupture lorsque le volume sollicité augmente :

$$V_1 (\sigma_1 - \sigma_s)^m = V_2 (\sigma_2 - \sigma_s)^m$$

Dans la suite de l'étude, on choisit de simplifier l'expression de la probabilité de rupture en fixant  $\sigma_s$  à 0 et  $V_u$  à  $1\text{mm}^3$  : nous n'aurons donc que les deux paramètres  $m$  et  $\sigma_u$  à identifier.

A. 4. 2 Champ uniaxial non uniforme de contraintes et volume effectif

La théorie de Weibull peut être étendue à un champ non uniforme à condition que les gradients de contrainte restent limités. Dans le cas d'un champ uniaxial non uniforme de contraintes (la flexion en est un exemple), on emploie le concept de volume effectif et la statistique prend alors la forme suivante simplifiée :

$$P_R = 1 - \exp \left[ -V_e \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_u} \right)^m \right]$$

Dépendant du volume de la pièce considérée et de l'état de contraintes à l'intérieur de celle-ci,  $V_e$  représente le volume que devrait avoir une éprouvette de traction, soumise uniformément à la contrainte maximale  $\sigma_{\max}$  rencontrée dans la pièce, pour avoir la même probabilité de rupture que le composant réel. Dans un cas d'un essai de flexion (aussi bien 3 ou 4 points), l'expression analytique est relativement simple :

$$V_e = \frac{(1 + m \frac{l}{L})}{2(m + 1)^2} V$$

A. 4. 3 Estimation des paramètres statistiques

La caractérisation de la dispersion des propriétés mécaniques revient à identifier les valeurs des paramètres de la statistique de Weibull à l'aide d'un estimateur statistique : à partir d'un échantillonnage fini de résultats d'essais, une méthode associée à l'estimateur permet d'approcher la vraie valeur inconnue d'un paramètre. L'écart entre cette vraie valeur et celle fournie par l'estimateur s'appelle le biais et la qualité d'un estimateur est d'autant meilleure que ce biais est faible (sa valeur diminue lorsque le nombre d'échantillons croît). La variance associée à l'estimation tend également à décroître avec le nombre de données [BOU07].

Parmi les estimateurs statistiques classiques (linéaires, maximum de vraisemblance, moindres carrés), nous appliquerons la méthode du maximum de vraisemblance (MV) aux différentes campagnes d'essais réalisés, car elle a l'avantage d'être la moins biaisée et de ne pas nécessiter l'affectation de probabilités expérimentales aux contraintes mesurées. En supposant que les tirages sont indépendants, on recherche les estimateurs  $m_v$  et  $\sigma_{uv}$  qui rendent maximale la probabilité de réalisation de l'échantillon. Ainsi, à l'aide d'un solveur (type Excel), on maximise P, le produit des densités de probabilité associées aux contraintes  $\sigma_{Ri}$  mesurées expérimentalement, ou plus facilement S extraite du logarithme de P, comme étant la cellule cible du solveur.

$$P = \Gamma(N + 1) \prod_{i=1}^N \left[ \frac{V_{ei}(V_i, m_v)}{V_u} \frac{m_v}{\sigma_{uv}} \left( \frac{\sigma_{Ri}}{\sigma_{uv}} \right)^{m_v-1} \exp \left[ - \frac{V_{ei}(V_i, m_v)}{V_u} \left( \frac{\sigma_{Ri}}{\sigma_{uv}} \right)^{m_v} \right] \right] \text{ maximal}$$

$$S = \sum_{i=1}^N \left[ \ln \left( \frac{V_{ei}(V_i, m_v)}{V_u} \frac{m_v}{\sigma_{uv}} \right) + (m_v - 1) \ln \left( \frac{\sigma_{Ri}}{\sigma_{uv}} \right) - \frac{V_{ei}(V_i, m_v)}{V_u} \left( \frac{\sigma_{Ri}}{\sigma_{uv}} \right)^{m_v} \right]$$

Contrairement à la méthode analytique de Newton-Raphson, cette méthode numérique prend en compte les volumes effectifs des éprouvettes testées qui dépendent de leur volume  $V_i$ , mais également de  $m_v$ . Concrètement, on fixe tout d'abord des conditions initiales aux cellules variables  $\sigma_{uv}$  et  $m_v$  (le mieux étant d'utiliser le résultat obtenu par un estimateur linéaire), ce qui permet également le calcul de chacun des volumes effectifs  $V_{ei}$  associé aux contraintes  $\sigma_{Ri}$ . A partir de la première valeur de S calculée, le solveur recherche ensuite par récursivité les valeurs optimales  $\sigma_{uv}$  et  $m_v$  qui maximisent la valeur de la cellule cible.

A. 4. 4 Application aux cermets

Nous avons identifié les paramètres statistiques des deux compositions à partir des résultats d'essais synthétisés dans le Tableau III - 9. Le Tableau III - 12 résume les valeurs des paramètres estimés par maximum de vraisemblance (MV). L'estimateur utilisé est peu biaisé pour nos quantités de valeurs expérimentales [TRU79], excepté pour le second lot de matériau B (peu d'éprouvettes testées).

matériau	A (échantillons+anode)	B, lot1 sans rectification	B, lot1 avec rectification	B, lot2
mesures	59	38	21	12
<b>mv</b>	<b>13.4</b>	<b>17.8</b>	<b>15.6</b>	<b>10.4</b>
<b><math>\sigma_{uv}</math> (MPa)</b>	<b>136.8</b>	<b>89.2</b>	<b>107.4</b>	<b>171.8</b>
biais	1.015	1.036	1.075	1.150

Tableau III - 12 : Comparaison des paramètres statistiques estimés par méthode de vraisemblance à partir des résultats d'essais de flexion 4 points sur les deux compositions de cermet

Bien que sa distribution de défauts plus pénalisante entraîne des contraintes à rupture moins élevées, le module de Weibull du lot1 de matériau B est plus élevé que celui du matériau A. La rupture du matériau B intervient donc à plus faible contrainte mais les résistances à la rupture sont moins dispersées, comme l'illustre la Figure III - 13 : les symboles et les traits représentent respectivement les données expérimentales et les lois de Weibull associées.

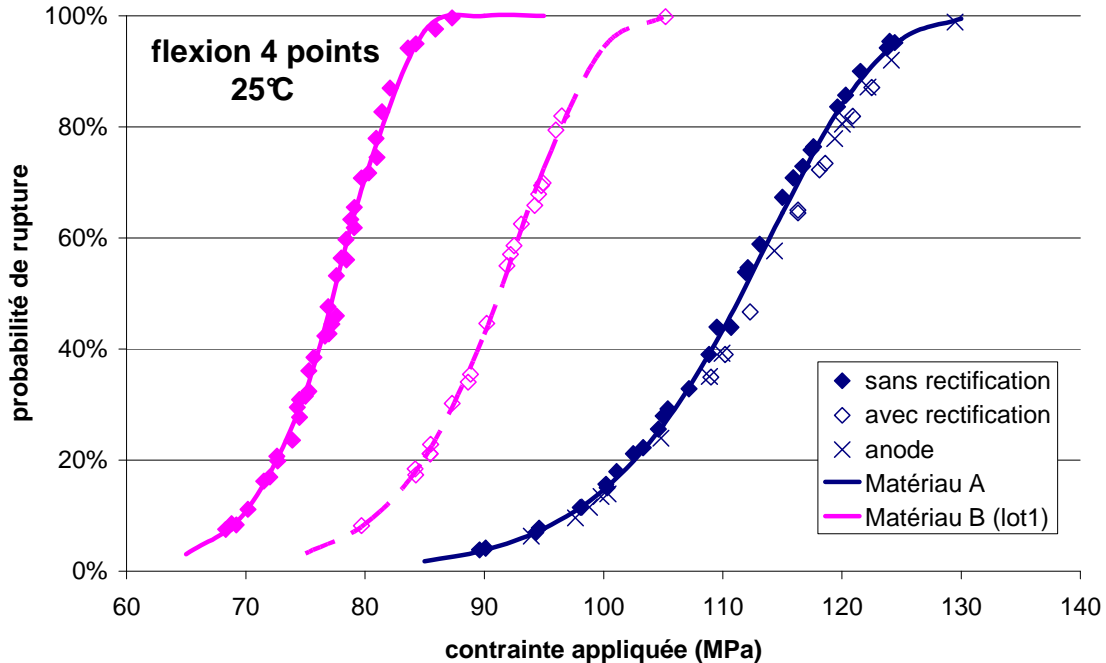


Figure III - 13 : Probabilité de rupture des cermet optimisée par MV (défauts de volume)

La dispersion des résistances à rupture et l'effet de volume associé (plus le volume augmente, plus la résistance diminue car la probabilité de trouver un plus gros défaut augmente) pourrait être une des raisons pour laquelle Zhang mesure, sur des éprouvette plus petites que les nôtres, une contrainte à rupture plus élevée pour le matériau A [ZHA07]. Des mesures que nous avons réalisées en flexion 3 points, avec un entraxe de 25mm sur le matériau B, ont par ailleurs confirmé que la contrainte à rupture moyenne était plus élevée qu'en 4 points (détail en annexe 5).

#### A. 4. 5 Intégration des statistiques dans un code de calcul aux Eléments Finis

La probabilité de rupture peut être calculée au moyen d'un post-processeur opérant après un calcul de contraintes par éléments finis. On considère généralement la plus grande des contraintes principales de traction  $\sigma_{I1}$  comme seule contrainte responsable de la rupture potentielle de chaque élément de volume  $V_i$  défini par le maillage, le post-processeur calcule la probabilité de rupture d'une structure par intégration sur le volume constitué de  $N$  éléments :

$$P_R = 1 - \exp \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{V_u} \left( \frac{\sigma_{I1} - \sigma_s}{\sigma_u} \right)^m \right]$$

Le paragraphe suivant est une application directe de ce post-processeur pour des sollicitations thermiques ayant entraîné la rupture d'une anode.

## B. Tenue mécanique d'une anode soumise à des sollicitations thermiques

### B. 1. Problématique industrielle

#### B. 1. 1 Identification des sollicitations critiques

Dans des conditions nominales de fonctionnement, une anode en cermet est soumise à de nombreuses sollicitations pouvant nuire à son intégrité physico-chimique et microstructurale : haute température, oxydation sous air, corrosion par le bain cryolithique, passage du courant, fixation mécanique. La criticité de ces phénomènes multi-physiques est tributaire du comportement mécanique du matériau et de ses capacités d'accommodation. Le cas particulier de l'oxydation sous air sera traité dans le Chapitre V.

En raison de leur comportement élastique-fragile sur une large gamme de température, les anodes sont, comme la plupart des céramiques, très sensibles aux gradients de température. Un exemple de procédure industrielle va illustrer par la suite la vulnérabilité du composant.

#### B. 1. 2 Expertise d'une anode rompue au cours d'un transfert

Plusieurs anodes de composition A ont été rompues au cours de leur transfert depuis un four de préchauffage vers une cuve d'électrolyse. La rupture s'est produite sous l'effet du choc thermique avec l'environnement à température ambiante, malgré les multiples précautions technologiques assurant une bonne isolation thermique [LAU02]. L'observation du faciès de rupture d'une de ces anodes n'a révélé aucun miroir de rupture qui aurait permis d'identifier sans ambiguïté l'origine de la rupture : l'amorçage pourrait provenir de la tête d'anode (partie usinée ?), mais cela est loin d'être certain. De nombreuses fissures sont visibles en surface des anodes, aussi bien sur des génératrices que sur le fond (Figure III - 14 a) : distinguer la fissure initiale des fissures créées postérieurement est particulièrement difficile.

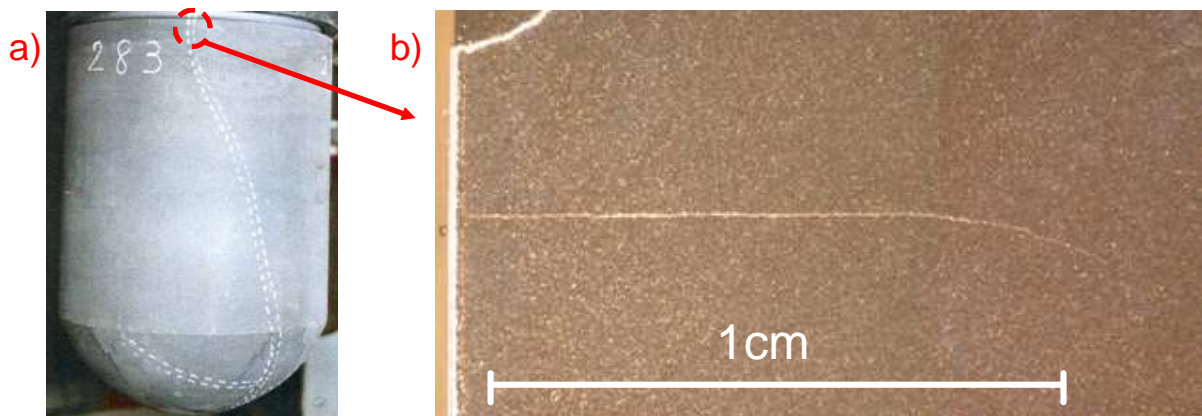


Figure III - 14 : Exemple d'anode multi-fissurée (MO) : a) Fissures externes – b) Fissure interne

D'après les constatations des opérateurs, l'anode ne présentait pas de défauts de surface visibles à l'œil nu avant la montée en température. Pourtant, les conditions du transfert ont été telles qu'une macrofissure s'est propagée à cœur sur près d'un centimètre (Figure III - 14 b).

En conséquence, des simulations numériques ont permis aux ingénieurs du CRV de quantifier les sollicitations thermomécaniques qui auraient conduit à la rupture de l'anode à partir d'un défaut de volume caractéristique. Avant d'aborder ces simulations, nous avons étudié la sensibilité des cermets à des gradients thermiques particuliers, comme les chocs thermiques.

### B. 1. 3 Sensibilité des cermets aux chocs thermiques

Malgré les phases métalliques dispersées, le cermet possède une conductivité thermique relativement faible à toute température (voir Chapitre I). La présence de gradients thermiques au sein de l'anode va ainsi créer des contraintes en imposant des déformations différentielles.

Il existe alors plusieurs types de réponse en fonction du comportement mécanique de la céramique [BOU07] :

- Cas élastique-fragile : une macrofissure progresse brutalement en s'amorçant dans une zone en tension ;
- Cas élasto-viscoplastique : les déformations viscoplastiques (fluage) favorisent une relaxation des contraintes si la température est suffisamment élevée et si les gradients thermiques s'instaurent lentement au sein de la pièce. Ainsi, le risque d'amorçage peut être fortement réduit ;
- Cas endommageable : un endommagement diffus peut se développer de manière stable par microfissuration. La baisse de rigidité associée permet une relaxation des contraintes, mais l'endommagement est également à l'origine d'une baisse de la résistance à la rupture du matériau.

D'ordinaire, les céramiques possèdent une faible résistance aux chocs thermiques en raison de leur fragilité, de leur faible conductivité thermique et de leur grande rigidité. Pour interpréter du mieux possible ces ruptures, les auteurs distinguent deux analyses de résistance au choc thermique complémentaires en fonction de l'état initial du matériau [BOU07] :

- L'approche thermoélastique de Kingery suppose l'apparition d'une macrofissure lorsque la résistance à la rupture du matériau est dépassée localement [KIN55] ;
- L'approche énergétique d'Hasselman suppose la croissance de défauts initialement présents dans le matériau par réduction d'énergie libre du système, en transformant une partie de l'énergie élastique stockée en énergie de surface consommée par une extension de microfissures [HAS69].

Les caractérisations expérimentales des deux premiers chapitres ne nous permettent pas d'identifier avec certitude le bon critère pour les deux compositions de cermets étudiées. Ceux-ci sont relativement denses et leur microstructure hétérogène est composée de grains de petite taille (quelques dizaines de microns). De plus, leur distribution aléatoire de défauts de volume va se traduire par une résistance au choc thermique aléatoire.

Li a étudié la résistance au choc thermique d'un cermet à matrice ( $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ ) avec différentes proportions de nickel [LI 06]. L'affaiblissement de son matériau est brutal à partir d'une amplitude de choc thermique de  $200^\circ\text{C}$ . Les contraintes à rupture sont de l'ordre de  $30\text{MPa}$  (0% de métal) à  $80\text{MPa}$  (20% de métal) après un choc thermique de  $300^\circ\text{C}$ .

En annexe 5, nous avons démontré que l'analyse thermoélastique de Kingery semblait plutôt bien adaptée à l'analyse du comportement du matériau B soumis à des chocs thermiques dits « durs ». Sur la base de ce critère (rupture fragile en mode I sous l'effet de la plus grande des contraintes principales de traction), un post-processeur statistique du code de calcul ZéBuLoN est donc en mesure d'évaluer les risques de rupture fragile d'une anode soumise à des gradients thermiques, à partir des paramètres de Weibull précédemment calculés et des sollicitations thermiques.

## B. 2. Evaluation des risques de rupture au cours d'un transfert d'une anode

### B. 2. 1 Présentation de la démarche numérique envisagée

A partir des données thermiques et mécaniques recueillies sur le cermet, le CRV envisage d'utiliser un outil numérique permettant de localiser les zones critiques et d'évaluer la probabilité de rupture associée à une procédure industrielle particulière. Les simulations nécessitent un maillage approprié de l'anode et des conditions aux limites réalistes (gradients thermiques, chargement mécanique) pour évaluer les contraintes en tout point de la structure.

Les calculs suivants concernent une procédure menée en 2003 par le CRV. L'objectif était d'évaluer la faisabilité d'un transfert d'anode d'un four de préchauffage vers la cuve d'électrolyse, comme cela pourrait se produire au cours d'un changement d'anode. Pour ce test, un dispositif anodique complet a été instrumenté de thermocouples. L'anode constituée de matériau A a été lentement préchauffée dans le four entre 25°C et 960°C, de façon à bien homogénéiser la température. Plusieurs écrans thermiques protégeaient l'anode pour réduire les gradients thermiques en son sein et un balayage continu d'argon permettait de limiter les effets de l'oxydation sous air ambiant. Au cours de la procédure, le dispositif a été extrait du four pour évoluer quelques dizaines de secondes dans un environnement à température ambiante. Enfin, l'ensemble a été refroidi lentement après le retour dans le four de chauffe.

### B. 2. 2 Calcul des gradients thermiques

Plusieurs séquences industrielles ont été modélisées par les ingénieurs du CRV au moyen du code de calcul par Eléments Finis « Flux-Expert ». Le dispositif anodique (anode et fixation) et les écrans thermiques sont les principaux constituants du maillage. Les simulations numériques prennent en compte la convection, la conduction, le rayonnement, puissance des éléments chauffants. La température relevée en différents points du dispositif a été optimisée au préalable pour obtenir des cartes thermiques fidèles aux mesures des thermocouples.

Entre la sortie du four (Figure III - 15 a) et le transfert (Figure III - 15 b), la surface de l'anode est, en dépit des protections, refroidie par les échanges convectifs avec l'air ambiant.

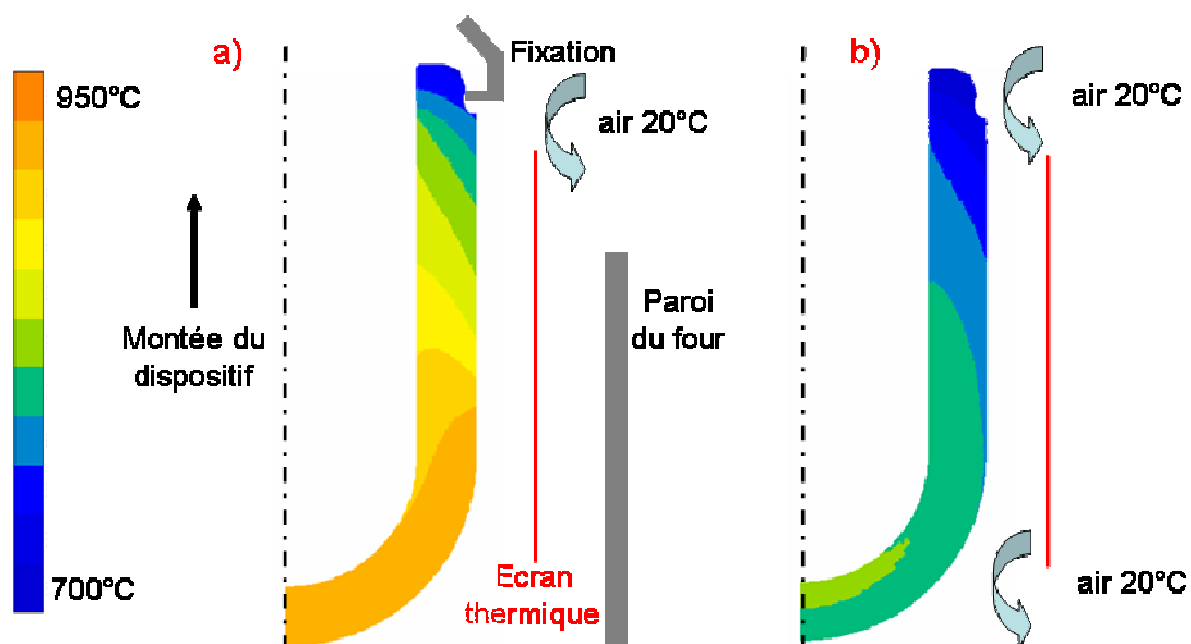


Figure III - 15 : Evolution de la température de l'anode : a) à la sortie du four – b) au cours du transfert

Des gradients thermiques longitudinaux et radiaux apparaissent au sein de l'anode, et notamment au niveau de la fixation : le gradient vertical est maximal à la sortie du four ( $\Delta T \approx 250^\circ\text{C}$ ) et diminue au cours du transfert, tandis que le gradient radial reste assez limité ( $\Delta T < 80^\circ\text{C}$ ).

### B. 2. 3 Calcul des probabilités de rupture à partir des défauts de volume

La procédure de transfert étant de courte durée, l'influence du fluage a été négligée et les contraintes de traction au sein de la structure ont été évaluées par un simple calcul thermoélastique. N'ayant aucune information quant aux contraintes occasionnées par la fixation de l'anode, les conditions aux limites spatiales se résument ici à un blocage vertical d'un nœud de l'axe.

La Figure III - 16 illustre les champs de contraintes principales de traction  $\sigma_{p1}$  associées aux deux cartes thermiques de la Figure III - 15. Dans les deux cas, la contrainte de traction maximale est localisée en tête d'anode. La contrainte maximale vaut notamment 56MPa à la sortie du four et est orientée dans la direction orthoradiale (Figure III - 16 a).

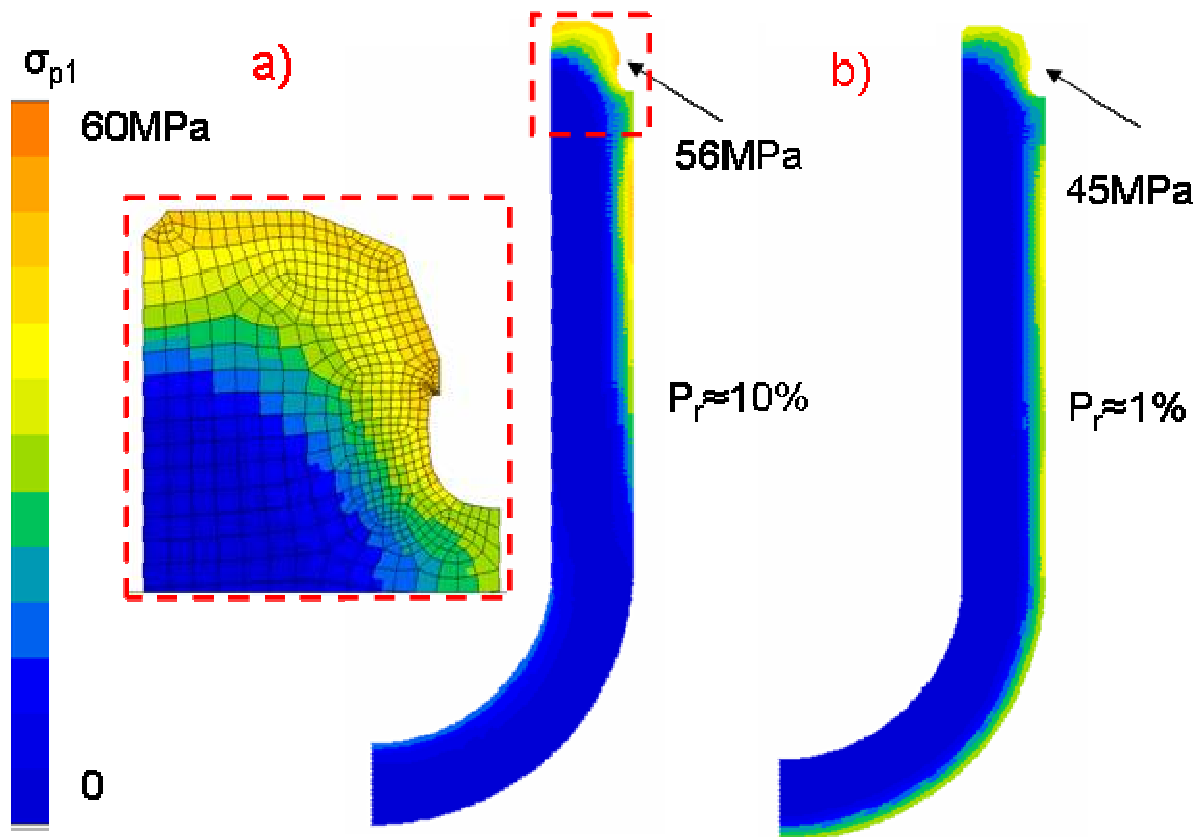


Figure III - 16 : Contraintes principales de traction  $\sigma_{p1}$  au sein de l'anode (points de Gauss) et probabilité de rupture associée : a) à la sortie du four – b) au cours du transfert

En considérant la plus grande des contraintes principales et en utilisant les paramètres de Weibull du Tableau III - 12, la probabilité de rupture de l'anode est estimée à environ 10% à la sortie du four contre seulement 1% au cours du transfert. D'après ces résultats, il semblerait qu'il y ait bien un léger risque de rupture fragile par choc thermique, malgré les précautions prises par les opérateurs.

## C. Etude des mécanismes de fissuration

### C. 1. Méthodes expérimentales

Après avoir étudié le caractère aléatoire de la rupture, il est important de comprendre les mécanismes d'amorçage, de propagation et d'arrêt des fissures dans le cermet. En effet, des sollicitations d'origine thermique (i.e. à déformation imposée) peuvent conduire à une propagation de fissures courtes et stables mettant en jeu l'ensemble de ces mécanismes. Le paramètre de chargement utilisé sera le facteur d'intensité de contrainte en mode I, noté  $K_I$ . L'amorçage d'une rupture instable intervient dès lors que  $K_I$  atteint la ténacité  $K_{IC}$  au voisinage d'une porosité, d'une microfissure ou d'une inclusion.

La fragilité des céramiques se traduit par une valeur de ténacité faible par rapport aux métaux : elle va de  $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le verre à  $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour certaines zircons [DEN96], alors qu'elle est supérieure à  $40\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour la plupart des métaux. La connaissance de la ténacité, usuellement notée  $K_{IC}$ , permet de calculer la contrainte maximale admissible par connaissance de la population de défauts ou, inversement, de déduire la taille maximale admissible de défaut dans une zone soumise à une contrainte donnée. Afin d'évaluer la résistance à la propagation d'une fissure tout en s'affranchissant de l'aléa introduit par les défauts naturels, un concentrateur de contrainte majeur est volontairement introduit au sein du matériau selon des techniques souvent utilisées par les céramistes, dont voici une liste non exhaustive.

#### C. 1. 1 Fissuration à partir d'une empreinte d'indentation Vickers

Au cours d'un essai d'indentation Vickers, lorsque la charge appliquée est suffisante, des fissures s'amorcent à partir des angles de l'empreinte, dont les traces sont visibles sur la surface indentée. La méthode IST (*Indentation Strength Toughness*) permet d'estimer la ténacité par une lecture directe de la longueur moyenne des fissures issues des angles (trace en surface de longueur  $c$ ) [QUI07]. Les auteurs proposent plusieurs expressions pour ce calcul de  $K_{IC}$  [MUN99], la plus utilisée étant celle d'Anstis (avec  $E$  le module d'élasticité,  $P$  la charge et  $a$  la demi-diagonale) :

$$K_{IC} = 0,016\sqrt{2EP} \frac{a}{c^{1/2}}$$

En raison de l'hétérogénéité de la microstructure à l'échelle de l'empreinte (Figure III - 17), l'amorçage de fissures ne se fait pas toujours exactement aux angles. De ce fait, la méthode d'estimation de ténacité précédemment décrite possède une dispersion intrinsèque.

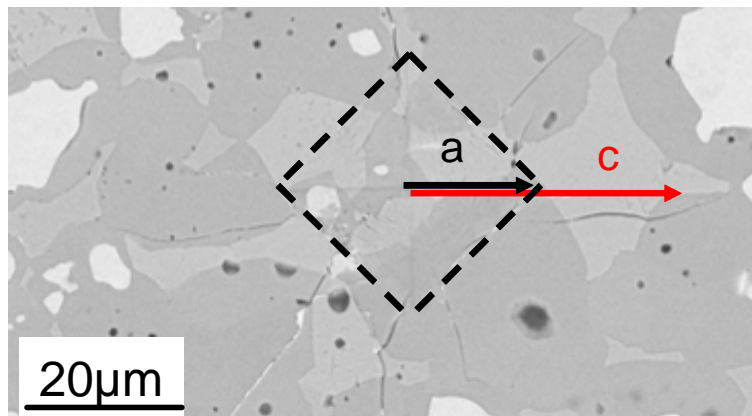


Figure III - 17 : Fissuration à partir d'une empreinte d'indentation Vickers (charge 0,3 Kg, Matériau A)

C. 1. 2 Amorçage et propagation de fissures sur éprouvettes spécifiques

Basées sur l'introduction d'un concentrateur de contrainte sur une éprouvette qui sera ensuite sollicitée jusqu'à rupture, les techniques expérimentales les plus répandues peuvent se classer en trois catégories selon le type de défaut introduit et le chargement mécanique assurant l'amorçage de la fissuration [BOU07] :

- Réalisation d'une entaille fine de profondeur connue, dont le fond est sollicité en mode d'ouverture : flexion de barreaux parallélépipédiques entaillées SENB (*Single Edge Notched Beam*), traction d'éprouvettes CT (*Compact Tension specimen*) ;
- Introduction d'un défaut contrôlé (souvent une empreinte d'indentation Vickers ou Knoop), placé au centre d'une face d'éprouvette en traction de sorte que le plan de la fissure soit orthogonal à la contrainte de traction : flexion d'éprouvettes prismatiques, barreaux parallélépipédiques SCF (*Stress Concentration Factor specimen*) ;
- Introduction d'une empreinte d'indentation sur une éprouvette SCF, sollicitée d'abord en compression pour générer une préfissure authentique, avant de rompre en flexion : barreaux parallélépipédiques indentés SEPB (*Single Edge Precracked Beam*).

Le point commun de ces essais est le calcul du f.i.c à l'instant d'amorçage de la fissuration à partir de la charge maximale mesurée. Sur les matériaux céramiques, ces techniques provoquent généralement une fissuration instable et la rupture totale brutale de l'éprouvette : l'énergie élastique, stockée par l'éprouvette et le dispositif, est généralement supérieure à celle nécessaire pour rompre totalement l'éprouvette.

D'autres essais permettent d'obtenir une propagation stable de la fissure en utilisant des montages rigides stockant peu d'énergie élastique et associés à des sollicitations spécifiques :

- Essai de flexion sur barreaux parallélépipédiques entaillées en section chevron CNB (*Chevron Notched beam*) :  $K_I$  est calculé par le bilan d'énergie de rupture sur l'ensemble de la section du ligament ;
- Essai de flexion à l'extrémité d'une simple plaque DT (*Double Torsion*) :  $K_I$  est mesuré à partir de la charge appliquée et est indépendant de la longueur de la fissure.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé les trois essais dont les éprouvettes caractéristiques sont représentées à la Figure III - 18 : SENB, CNB et DT.

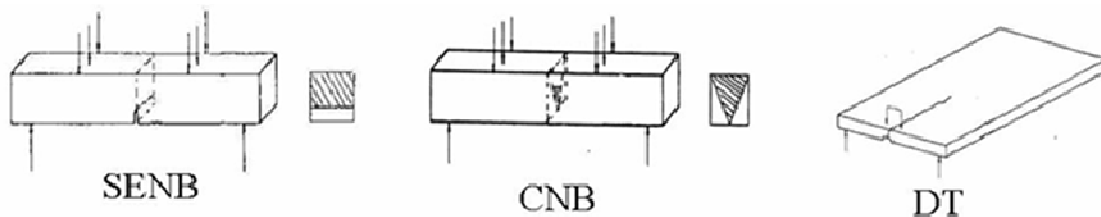


Figure III - 18 : Eprouvettes spécifiques utilisées au cours de la thèse [BOU07]

Après avoir défini les conditions expérimentales et l'expression de  $K_I$  pour chaque essai, nous présenterons les principaux résultats à 25°C et les différentes observations pouvant aider à la compréhension des mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures.

L'annexe 5 se charge de détailler l'ensemble des mesures. Nous avons notamment conclu que l'élévation de température ne modifiait pas significativement l'ordre de grandeur de  $K_I$  (écart maximum noté de 20%), confirmant en cela les mesures de Windisch et al. sur éprouvette CNB [WIN93].

## C. 2. Résultats d'essais sur les deux compositions

### C. 2. 1 Mesure de $K_I$ à l'amorçage

Entaillées de façon rectiligne selon la largeur et sur environ un quart de l'épaisseur, des éprouvettes parallélépipédiques, dites SENB, ont été sollicitées en flexion 4 points à 25°C (dispositif présenté au chapitre II). La principale réserve exprimée sur cet essai réside dans le fait que le fond d'entaille usiné, aussi fin soit-il, n'est jamais représentatif d'un défaut ou d'un front de fissure réel. L'entaille est souvent introduite au moyen d'une meule diamantée de fine épaisseur, voire affinée au moyen d'une lame de rasoir et d'une suspension diamantée (éprouvette SENVB).

Dans notre cas, la technique d'électroérosion permet d'obtenir un rayon en fond d'entaille de 0,1 mm avec un fil de diamètre 0,15mm (Figure III - 19 b). L'entaillage par électroérosion peut toutefois parfois générer une microfissure, plus proche des concentrateurs de contraintes réels du matériau (voir Figure III - 3 b).

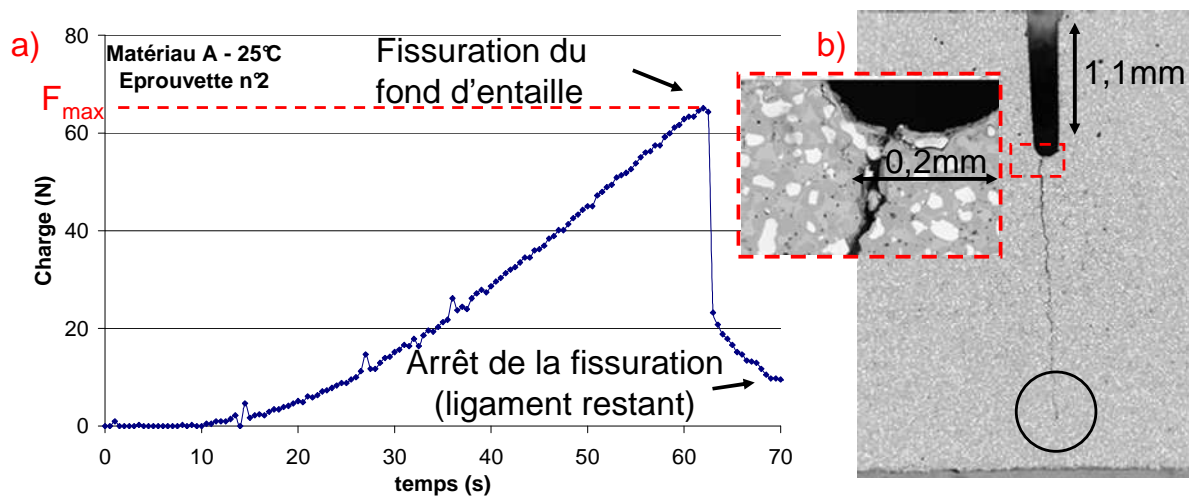


Figure III - 19 : a) Allure de la variation de la charge au cours de la flexion sur éprouvette SENB stoppée après amorçage de la fissuration - b) micrographie MEB de la face polie de l'éprouvette après rupture

On détermine  $K_I$  à la valeur maximale atteinte par la charge durant l'essai (Figure III - 19a), en fonction de la longueur de l'entaille  $a$  et de la fonction  $F_I(\alpha)$  (notations Figure III - 1 a) :

$$K_I = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \cdot \sqrt{\pi a} \cdot F_I(\alpha) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{a}{h} \quad [\text{MUN99}]$$

Pour l'expression de  $F_I$ , les livres de références sont les *Stress Intensity Factor Handbook* de Murakami [MUR87]. Ces fonctions étant généralement définies pour des géométries restreintes d'éprouvettes, on utilisera l'expression de Gross et Srawley [GRO65], valable pour une éprouvette en flexion pure telle que  $\alpha \leq 0,6$  :

$$F_I(\alpha) = 1,122 - 1,40\alpha + 7,33\alpha^2 - 13,08\alpha^3 + 14,0\alpha^4 \quad [\text{GRO65}]$$

D'après nos estimations, le matériau A résiste légèrement mieux que le matériau B à l'amorçage d'une fissure, avec un  $K_I$  moyen de  $2,0 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (valeurs comprises entre 1,88 et  $2,1 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sur 4 essais) contre  $1,7 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (valeurs comprises entre 1,5 et  $1,9 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sur 3 essais). Cet ordre de grandeur a été confirmé sur éprouvette CNB selon une approche similaire [MUN99] (applications numériques en annexe 5).

Quelle que soit la composition, la fissure s’amorce en fond d’entaille mais la rupture n’est que partielle : la Figure III - 19 b) illustre un exemple de fissuration incomplète, avec un ligament restant de 0,4mm (la cellule mesurait une charge supérieure à 10N après propagation). Le fait que la rupture n’ait pas été totale, comme c’est généralement le cas avec les céramiques denses, suggère un mécanisme de propagation dissipatif, lié à la microstructure particulière du cermet : les mesures de  $K_I$  en propagation stable vont nous le démontrer.

C. 2. 2 Mesure de  $K_I$  en propagation stable

- Mesures sur éprouvette CNB

En utilisant le même dispositif expérimental, une alternative à l’essai de flexion sur éprouvette SENB est de réaliser une entaille en forme de chevron, réalisée également par électroérosion. Si les géométries sont judicieusement choisies, l’essai sur éprouvette CNB permet d’obtenir une rupture stable après le point d’amorçage de la fissuration, situé à la pointe du chevron mis en traction (Figure III - 20 a). La stabilisation de la fissuration est assurée par le fait que la longueur du front de fissure augmente au cours de la rupture.

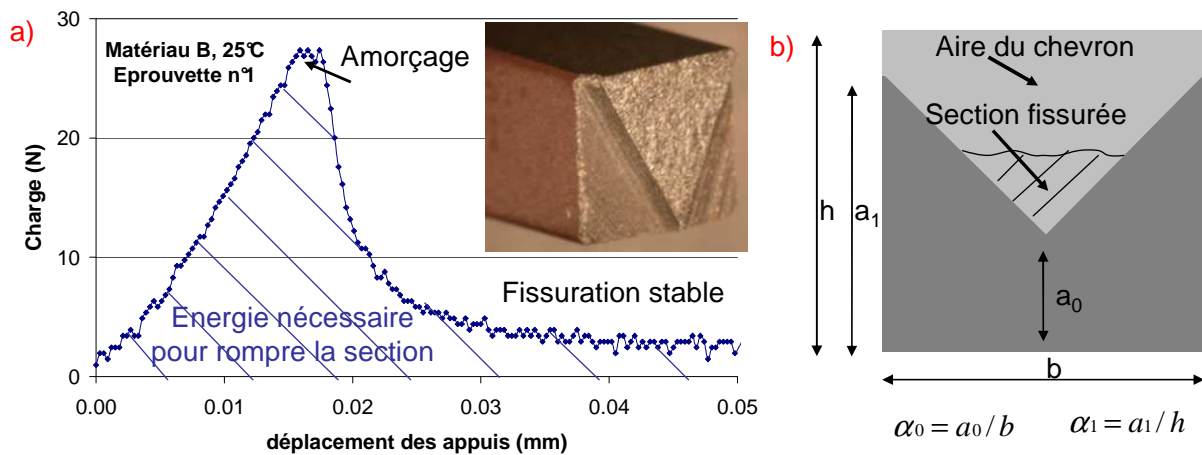


Figure III - 20 : a) Courbe caractéristique de la fissuration stable sur éprouvette CNB, dont on peut voir la section après rupture – b) Notations de la section en chevron

En cas de fissuration stable jusqu’à la fin des mesures, l’essai est interprétable en termes d’énergie de rupture à partir des mesures conjuguées de charge et de déplacement. On suppose alors que l’énergie  $W$  fournie à l’éprouvette a été entièrement consommée par la création des surfaces de rupture (Figure III - 20 b). En notant  $P$  la charge appliquée,  $u$  le déplacement des appuis associé,  $A$  l’aire du chevron et  $\gamma$  l’énergie de surface du matériau, le bilan énergétique s’écrit :

$$W = \int P du = 2 A \gamma$$

La valeur moyenne du f.i.c sur l’ensemble du trajet de propagation de la fissure se déduit de l’énergie de surface et du module d’élasticité  $E$  (formule valable en contraintes planes) :

$$K_I = \sqrt{2E\gamma} = \sqrt{\frac{EW}{A}} \quad [\text{BOU06}]$$

D’après nos différentes mesures (quatre pour chaque composition), les matériaux A et B ont un  $K_I$  moyen de l’ordre de  $3,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en propagation stable, avec des valeurs comprises entre 3 et  $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Ces estimations sont légèrement supérieures aux  $2,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  évaluées à 25°C par Windisch et al. pour le matériau A sur ce même type d’éprouvettes [WIN93].

- Mesures sur éprouvette DT

L'essai de Double-Torsion permet également d'obtenir une fissuration stable à partir d'une simple plaque sollicitée en flexion à l'une de ses extrémités (Figure III - 21 b). Une fissure se propage dans la longueur de l'éprouvette, orthogonalement à la direction de compression, à partir d'un défaut introduit sur la face en tension (empreinte d'indentation dans notre cas). Cet essai est un des rares qui permet l'étude de la fissuration lente à haute température des céramiques [BOU85].

Outre le fait que cette configuration stocke peu d'énergie élastique, un des grands avantages de l'essai DT est que le f.i.c est indépendant de la longueur de la fissure, pour autant que celle-ci soit comprise entre le quart et les trois quarts de la longueur de l'éprouvette. Il est souvent préférable de guider la fissuration au moyen d'une rainure de profondeur  $a$  (de l'ordre de 0,2 à 0,3mm pour une épaisseur de 1,8mm dans notre cas).

En procédant à des essais à déplacement constant (observation de la relaxation de la charge), il est possible de réaliser des mesures successives sur une même éprouvette : la Figure III - 21 a) illustre par exemple la variation de charge au cours d'un essai interrompu en bloquant une fois le déplacement.

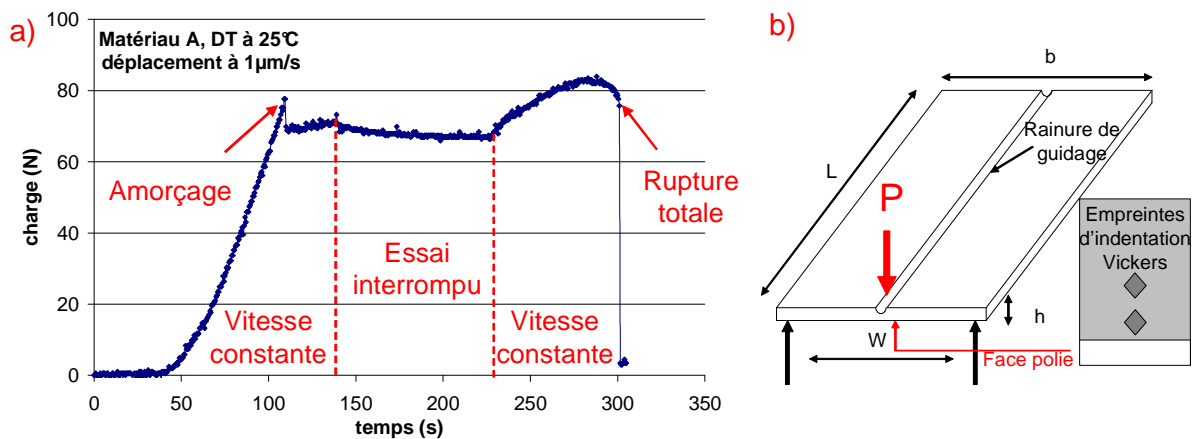


Figure III - 21 : a) Mesure de charge au cours d'un essai DT interrompu - b) Notations et indentation

Pour une éprouvette d'épaisseur  $h$  et de largeur  $b$  reposant sur des appuis distants de  $W$  en flexion 3 points, la formule développée par Pletka exprime  $K_I$  en fonction des dimensions, de la charge appliquée  $P$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  (hypothèse de déformations planes) :

$$K_I = \frac{PW}{2} \sqrt{\frac{3}{bh^3(h-a)(1+\nu)\xi}} \text{ avec } \xi = 1 - 0,6302\alpha + 1,20\alpha e^{-\frac{\pi}{\alpha}} \text{ tel que } \alpha = \frac{2h}{b} \text{ [PLE79]}$$

Un essai réalisé sur chaque composition a permis de confirmer l'ordre de grandeur mesuré sur éprouvette CNB :  $K_I$  est estimé respectivement entre 3,5 et 4,1MPa.m<sup>1/2</sup> et entre 3,5 et 3,6MPa.m<sup>1/2</sup> pour les matériaux A et B. La relation simple existant entre la complaisance de l'éprouvette et la longueur de fissure a permis d'évaluer la gamme de vitesses de fissuration correspondante des éprouvettes entre 0,15 et 0,22mm/s (voir annexe 5).

L'observation des faces en tension polies a révélé que les fissures avaient bifurqué à partir de la moitié de la longueur d'éprouvette, que le chargement ait été fait avec ou sans interruption. Enfin, la faible diminution de charge mesurée au cours d'une interruption de chargement traduit un arrêt rapide de la fissuration et semble indiquer que le cermet n'est pas sensible à la fissuration sous-critique par corrosion sous contraintes, du moins pour ces vitesses : l'étude des mécanismes d'arrêt de fissures va nous éclairer sur ce point.

### C. 3. Mécanismes de propagation et d'arrêt des fissures

#### C. 3. 1 Ténacification par les particules métalliques

Différentes techniques expérimentales ont permis d'estimer la ténacité du cermet. Les valeurs de facteur d'intensité de contraintes déterminées à partir de la charge maximale (SENB et CNB) témoignent de la faible résistance à l'amorçage, donnée caractéristique des ferrites spinelles. Le fait que la rupture n'ait pas été totale sur chaque éprouvette SENB a démontré que l'énergie fournie aux éprouvettes suffisait à amorcer la fissuration mais ne provoquait pas une rupture brutale catastrophique. Ce phénomène s'est notamment traduit par la mesure d'une plus grande valeur de f.i.c en propagation stable sur les éprouvettes CNB et DT.

L'augmentation du f.i.c au cours de la fissuration est la conséquence d'une contribution de la microstructure à un mécanisme dissipatif d'énergie supplémentaire. Une étude des courbes de résistance à la fissuration, dites courbes R, nous permet de comprendre pourquoi et comment le f.i.c peut évoluer au sein d'un même matériau, à l'instar d'une alumine [MUN07]. Les courbes R nous indiquent que la ténacité augmente en fonction de la propagation d'une fissure jusqu'à une longueur caractéristique, à partir de laquelle elle tend vers une valeur stable.

On trouve plusieurs explications au renforcement des matrices céramiques : la présence de particules ductiles, de microfissuration, d'interaction entre les contraintes externes et celles en pointe de fissure ou encore de transformation de phases en pointe de fissure. Dans notre cas, un zoom sur la pointe de fissure visible sur la face latérale d'une éprouvette SENB atteste la présence d'amas métalliques ancrés de part et d'autre des lèvres de la fissure (Figure III - 22).

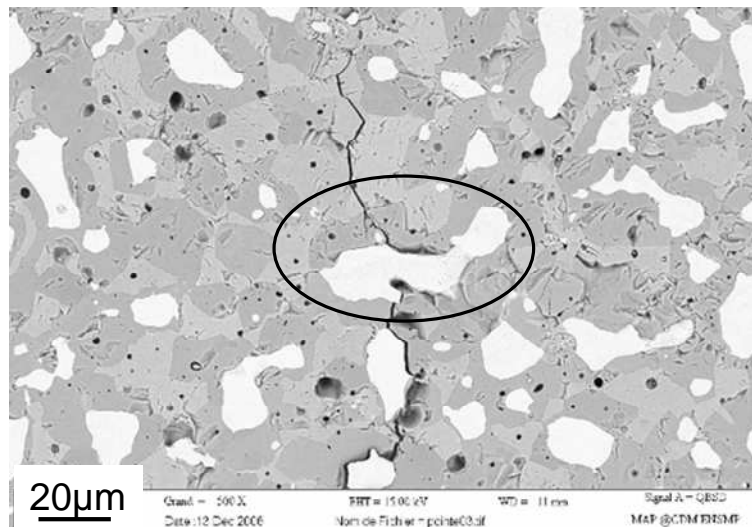


Figure III - 22 : Pontage ductile de la fissure observé sur une éprouvette SENB

Li a aussi conclu que les phases métalliques « ténacifiaient » le cermet par leurs pontages ductiles [LI 06]. Ses mesures par méthode IST tendraient à prouver que le f.i.c critique du matériau A augmente de  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  à  $3,4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  lorsque la proportion de métal croît de 0% à 20%.

#### C. 3. 2 Chemin de propagation

La rupture des céramiques se produit principalement par clivage ou par fluage localisé, en fonction des niveaux de déformation et de température atteints. La rupture peut affecter les grains (rupture transgranulaire ou intragranulaire) ou les joints de grains (rupture intergranulaire) [DEN96].

Une propagation intragranulaire a été principalement observée pour des fissures développées à partir d'empreintes d'indentation Vickers. Dans la plupart des cas, le chemin de propagation ne semble pas particulièrement privilégier les interfaces entre les deux phases céramiques. En revanche, les fissures sont susceptibles de contourner les amas métalliques ou de s'y arrêter, comme le prouve celle partant de l'angle supérieur de l'empreinte, Figure III - 23.

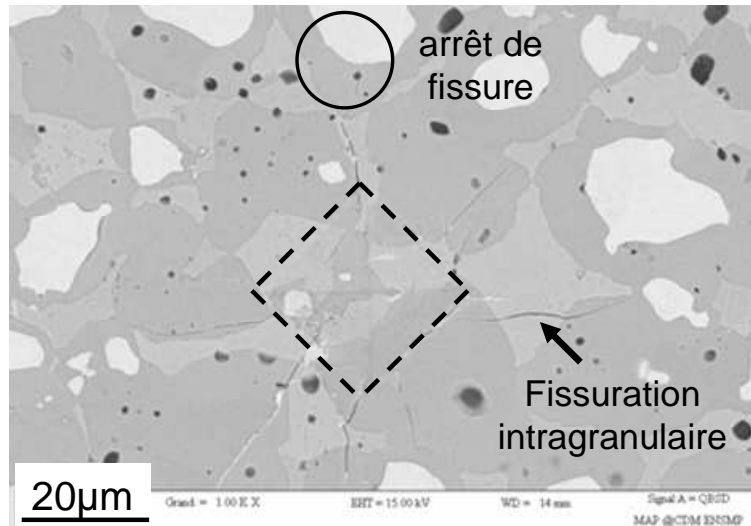


Figure III - 23 : Fissuration à partir d'une empreinte d'indentation Vickers (matériau A)

L'anode rompue au cours du transfert présente également un arrêt de fissure. Un morceau fissuré a été découpé, poli puis observé au MEB (Figure III - 24 a). La propagation de la fissure est majoritairement intragranulaire au sein de la matrice céramique : le chemin de propagation ne semble pas privilégier les interfaces métal/céramique ou spinelle/monoxyde, excepté à l'extrémité de la fissure où elle semblerait privilégier les interfaces spinelle/oxyde (Figure III - 24 b). Nous pouvons supposer que la macrofissure s'est brutalement propagée depuis la zone périphérique de l'anode avant de s'arrêter dans sa zone centrale.

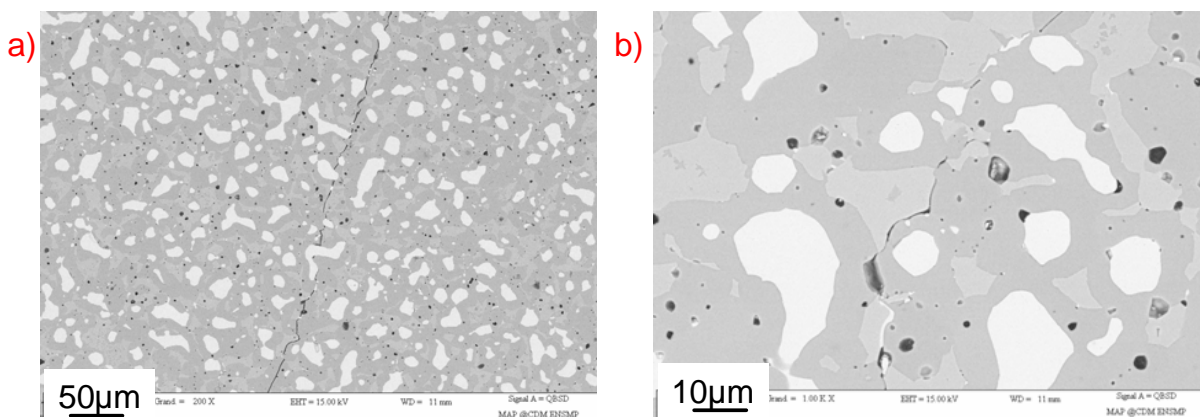


Figure III - 24 : Micrographies MEB de fissure d'anode créée à la suite de gradients thermiques :  
a) propagation majoritairement intragranulaire - b) propagation intergranulaire en pointe de fissure

La présence de contraintes résiduelles au sein de la microstructure du cermet peut également influencer sur les chemins de propagation et sur les énergies de rupture [WIT01]. Des techniques fiables basées sur la nanoindentation sont susceptibles d'évaluer cet état à température ambiante [KES03], mais nous n'avons pas eu l'occasion de les mettre en œuvre. Associés à un refroidissement post-élaboration, des désaccords dilatométriques entre phases sont à l'origine de contraintes internes [SEL61] : la matrice est alors sollicitée en compression radiale et en traction orthoradiale car sa contraction est inférieure à celle des deux autres phases (annexe 3). Toutefois, la mise en fonctionnement de l'anode va annihiler ces effets.

## D. Récapitulatif du chapitre III

L'investigation générale de la résistance mécanique des cermets candidats à l'électrolyse révèle des propriétés mécaniques modestes pour une céramique dense. Pour le matériau A, par exemple, la contrainte à rupture et la ténacité sont respectivement de l'ordre de 110MPa (moyenne des essais de flexion 4 points) et  $2,0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (valeur à l'amorçage). Il est difficile de comparer les matériaux A et B en raison de leurs différences de composition, de densification et de taille de grains. Cependant, le matériau B semble présenter une meilleure résistance à rupture que le matériau A lorsque son élaboration est optimisée.

Les essais de flexion ont démontré que la rupture du cermet intervenait principalement dans le domaine élastique-fragile, à partir d'une brusque extension des défauts de volume générés au cours de la mise en forme et/ou du frittage. La rupture des éprouvettes de laboratoire est relativement peu sensible à leur état de surface consécutivement à une découpe par électroérosion ou à une rectification par machine-outil. Le processus de fabrication d'une anode ne semble pas introduire de défauts de volume de tailles anormalement élevées par rapport à ceux identifiés sur éprouvettes de laboratoire, mais une attention particulière doit être apportée à certaines surfaces libres de frittage.

De plus, les manipulations d'anode à l'échelle industrielle peuvent entraîner la ruine du composant avant même son utilisation. Bien que des écrans de protection limitent l'amplitude des gradients thermiques, les simulations numériques révèlent l'existence de contraintes de traction en surface de l'anode, notamment dans la partie supérieure. D'après les calculs du post-processeur statistique, de faibles gradients pourraient suffire à déclencher l'amorçage d'une macrofissure depuis les défauts de volume (probabilité de rupture de 10% évaluée au cours d'un transfert d'anode protégée thermiquement). Le CRV étudie actuellement d'autres solutions industrialisables pour limiter l'impact d'un choc thermique avec l'air ambiant. Néanmoins, la présence de gradients thermiques sera à prendre en compte au cours de la première chauffe.

Enfin, l'analyse des mécanismes de rupture est d'autant plus complexe que les fractographies ne permettent pas d'identifier avec certitude le défaut à l'origine de la rupture à l'échelle des éprouvettes, d'une part, et la zone d'amorçage des fissures primaires sur les anodes, d'autre part. Qu'elles soient introduites volontairement par indentation ou qu'elles apparaissent en service à la suite d'un choc thermique, les fissures se propagent au sein de la matrice céramique sans privilégier les interfaces spinelle/oxyde (propagation majoritairement intragranulaire au sein des deux oxydes). Toutefois, les particules métalliques jouent un rôle dans le renforcement et la ténacification du cermet par leur déformation plastique à l'origine d'une dissipation supplémentaire d'énergie par pontage des lèvres de la fissure. La rupture partielle d'échantillon à la suite d'un choc thermique, l'observation de pontages ductiles et la mesure d'un facteur d'intensité de contrainte en propagation (éprouvettes CNB et DT) de l'ordre du double de celui à l'amorçage (éprouvette SENB) traduisent toutes trois cet effet.

Jusqu'à présent, nous avons uniquement étudié les aspects mécanique et thermique du comportement à rupture des cermets. Or, les populations de défauts d'une anode vont évoluer dans l'environnement corrosif d'une cuve d'électrolyse, sous les effets combinés de deux types de dégradation : une corrosion dite « sèche », résultant d'une oxydation en atmosphère gazeuse riche en oxygène, et une corrosion dite « chaude », résultant d'une dissolution par des sels fondus (cryolithe). En raison de la complexité des mécanismes de dégradation par le bain cryolithique et de la mise en œuvre expérimentale, nous nous sommes contentés d'étudier, au Chapitre IV, les conséquences mécaniques d'une oxydation sous air des cermets.



---

# Chapitre IV : Etude de l'oxydation et de ses conséquences mécaniques

---

A.	Evolution microstructurale et étude cinétique.....	85
A. 1.	Oxydation du matériau A .....	85
A. 2.	Oxydation du matériau B .....	87
A. 3.	Oxydation d'échantillons parallélépipédiques .....	90
A. 4.	Phénomènes associés à l'oxydation des cermets.....	92
B.	Caractérisation physico-chimique des cermets totalement oxydés .....	94
B. 1.	Cinétique d'oxydation d'échantillons parallélépipédiques sur le long terme .....	94
B. 2.	Evolution de la microstructure et de la composition chimique .....	95
B. 3.	Comparaison des caractéristiques physiques de base .....	97
C.	Caractérisation mécanique des cermets totalement oxydés .....	98
C. 1.	Etude du comportement mécanique .....	98
C. 2.	Etude du comportement à rupture .....	101
C. 3.	Synthèse des changements physico-chimiques et mécaniques .....	103
D.	Caractérisation mécanique de l'interface cermet oxydé/cermet non-oxydé .....	104
D. 1.	Evolution du taux de porosité.....	104
D. 2.	Etude du comportement mécanique .....	105
D. 3.	Evaluation de la tenue mécanique de l'interface à haute température .....	106
D. 4.	Détection d'endommagement de l'interface par Emission Acoustique .....	107
E.	Récapitulatif du chapitre IV .....	110



## A. Evolution microstructurale et étude cinétique

L'utilisation d'anodes inertes en cermet permettrait de produire du dioxygène en lieu et place du dioxyde de carbone. Le dioxygène produit s'échapperait du bain par le haut de la cuve et constituerait, en compagnie de gaz du type fluorure d'hydrogène, une proportion importante de l'atmosphère gazeuse en contact avec la zone immergée de l'anode. Les pressions partielles d'oxygène pourraient donc y atteindre des valeurs relativement élevées.

Dans un premier temps, nous analyserons les travaux publiés sur l'oxydation du matériau A pour mieux appréhender les mécanismes et les cinétiques opérant sur le matériau B.

### A. 1. Oxydation du matériau A

#### A. 1. 1 Mécanismes d'oxydation

Les mécanismes d'oxydation du matériau A ont été étudiés au cours de la thèse de F. Rioult [RIO05] [RIO06]. Le cermet n'est pas stable en atmosphère oxydante et subit une dégradation mixte, par le biais d'oxydations externe et interne (Figure IV - 1 a). Environ un tiers de l'oxygène absorbé est responsable de la création de couches d'oxyde en surface des échantillons (résultats d'ATG couplés à des observations microstructurales). Le reste diffuse à cœur du cermet par l'intermédiaire des joints de grains de la matrice céramique. De l'oxygène  $^{18}\text{O}$  constituant l'atmosphère gazeuse initiale a été utilisé comme traceur en analyse NanoSIMS, pour mettre en évidence ces mécanismes diffusionnels (Figure IV - 1 b).

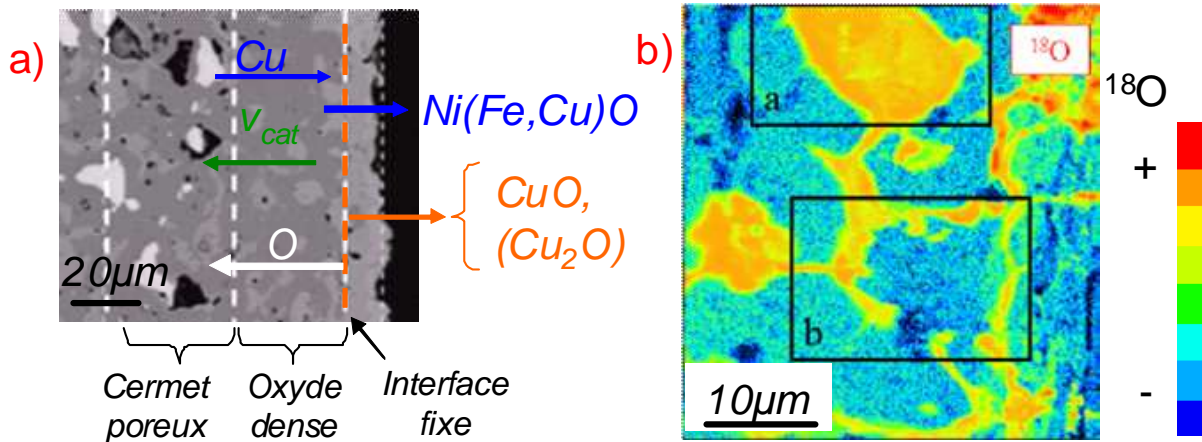


Figure IV - 1 : a) Couches d'oxydes générées par diffusion d'espèces chimiques et de lacunes (MEB)  
b) Détection de  $^{18}\text{O}$  à cœur de cermet par analyse NanoSIMS [RIO05]

F. Rioult a proposé le mécanisme d'oxydation suivant : le nickel est le premier élément à s'oxyder en formant une couronne de monoxyde à la périphérie du grain métallique et en consommant le spinelle à proximité (absence de  $^{18}\text{O}$ ). Le cuivre migre ensuite en surface en s'oxydant en  $\text{CuO}$  (ténorite) et parfois en  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite), mais diffuse également à l'intérieur des autres oxydes constituant le matériau (Figure IV - 1 b).

Les diffusions de cations et de lacunes engendrent la création d'une bande poreuse qui transite à cœur du cermet, parallèlement à la surface. Son épaisseur est estimée entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  (Figure IV - 1 a). Les cavités ayant contenu du métal sont progressivement comblées par une formation de monoxyde ( $\text{NiFeCu})\text{O}$  (présence de  $^{18}\text{O}$ ) et une précipitation de phase spinelle (absence de  $^{18}\text{O}$ ).

A. 1. 2 Cinétique d'oxydation

De nombreuses analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur de fines pastilles cylindriques, d'environ 9mm de diamètre et 0,5mm d'épaisseur [RIO05]. Un basculement d'atmosphère de l'argon vers l'air est opéré à haute température pour atteindre la pression partielle d'oxygène  $P(O_2)$  voulue.

Les mesures ont démontré l'existence d'un régime stationnaire d'oxydation à partir d'une durée de l'ordre de 4h à 960°C, pour une pression partielle d'oxygène de 1 : le gain de masse par unité de surface devient alors proportionnel au temps (Figure IV - 2 a). Mesurée sur micrographies (Figure IV - 2 b), la couche oxydée correspondante présente également une épaisseur proportionnelle à la durée, caractéristique d'une diffusion à travers une couche d'oxyde externe non limitante [ANT03].

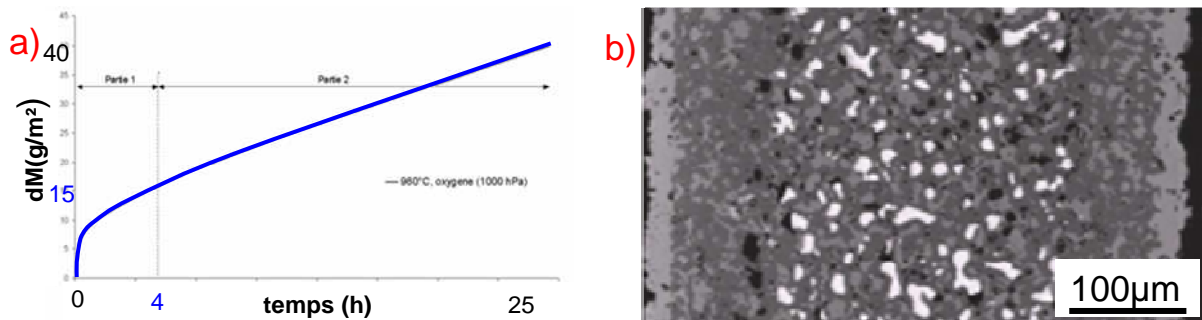


Figure IV - 2 : a) Prise de masse à 960°C et à  $P(O_2)=1$  (ATG) - b) Pastille oxydée 100h à 960°C et à  $P(O_2)=0,2$  (image MEB) [RIO05]

De plus, F. Rioult a démontré que la vitesse d'oxydation augmente avec l'élévation de la pression partielle d'oxygène en-dessous d'un seuil de 5100Pa et devient constante au delà (Figure IV - 3 a). La vitesse sature en raison de la pression d'équilibre imposée à l'interface fixe par la formation de deux oxydes externes  $CuO$  et  $Cu_2O$ ,  $CuO$  étant le seul oxyde détecté en dessous du seuil [RIO05]. Ainsi, aux basses pressions, la vitesse d'oxydation ne peut être évaluée au moyen de fonctions distinctes de la pression et de la température (pas de séparation des variables possible).

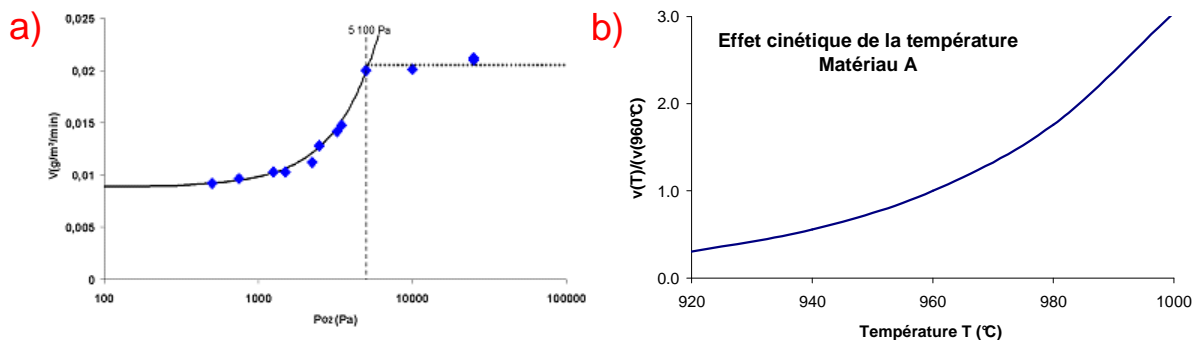


Figure IV - 3 : a) Vitesse de prise de masse à 960°C en fonction de la pression partielle d'oxygène [RIO05] b) Rapport de vitesse d'oxydation en fonction de la température (référence à 960°C)

Sous air ambiant en revanche, F. Rioult a conclu que la vitesse d'oxydation suivait asymptotiquement une loi d'Arrhenius entre 920 et 980°C, avec une énergie d'activation apparente estimée à 363kJ/mol. De l'ordre de 2µm/h à 960°C, la vitesse d'oxydation du matériau A serait a priori triplée lorsque la température augmente seulement de 960°C à 1000°C (Figure IV - 3 b).

## A. 2. Oxydation du matériau B

Les proportions et les natures des phases métalliques qui composent le cermet ont été optimisées par le CRV pour minimiser la vitesse d'oxydation globale d'une anode à 960°C. Plusieurs compositions, élaborées à partir d'un mélange de poudres métalliques riche en nickel, présentaient des profils cinétiques intéressants : le matériau B en fait partie.

### A. 2. 1 Observation du phénomène

Les premiers effets de l'oxydation ont été observés au cours des mesures de module d'Young à haute température. Bien que le cermet reste peu de temps à 960°C (une heure de stabilisation thermique plus quelques minutes de chargement mécanique), une dégradation de la surface des éprouvettes sur une épaisseur de l'ordre de 20µm a été constatée (Figure IV - 4 a). Après des maintiens respectifs de 10h et 48h, aucune phase métallique ne subsiste sur une couche de 50µm (Figure IV - 4 b) et de 230µm (Figure IV - 4 c) d'épaisseur.

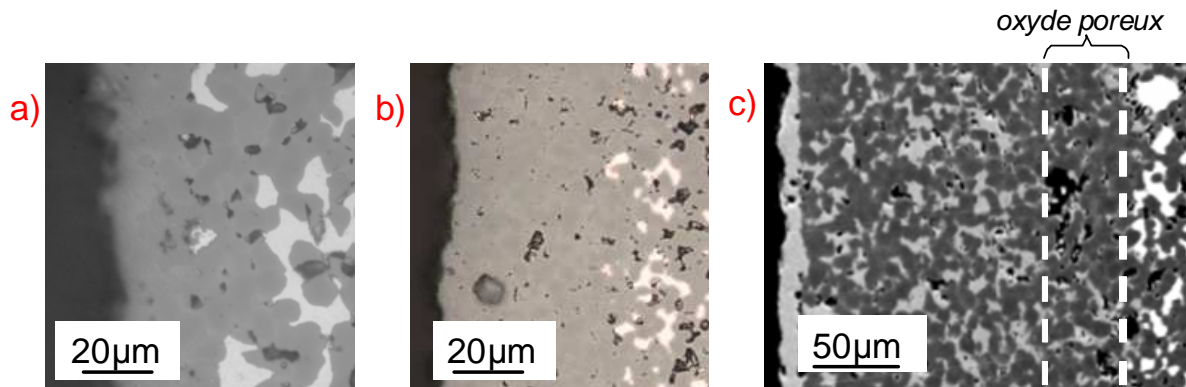


Figure IV - 4 : Dégradation progressive de la surface d'un échantillon de matériau B oxydé sous air à 960°C (lot1) : a) après 1h (MO) - b) après 10h (MO) - c) après 48h (MEB)

Comme pour le matériau A, une résorption de la porosité initiale dans la zone oxydée et la création d'une bande de porosité (Figure IV - 4 c) sont observées. Pour des durées d'oxydation supérieures à 48h, les différentes couches formées par l'oxydation (couche externe dense, cermet oxydé dense et bande poreuse) sont bien différenciées.

### A. 2. 2 Mécanismes d'oxydation

Dans un premier temps, les différentes couches ont été analysées chimiquement. La quantification a été effectuée sur différents profils, au moyen d'une microsonde de Castaing. La Figure IV - 5 constitue un exemple de profil de 280µm de long, dont l'origine correspond à la surface d'un échantillon oxydé pendant 48h à 960°C. La Figure IV - 6 illustre, quant à elle, les « cartographies X » de la zone entourant le profil.

Les analyses chimiques nous ont permis d'établir quelques analogies avec les mécanismes d'oxydation identifiés sur le matériau A. En voici les principales conclusions :

- Au cœur du cermet, le nickel consomme un peu de phase spinelle avoisinante, comme en témoigne l'absence de cuivre autour des phases métalliques dans la zone non oxydée (à 270µm) ;
- Une partie du cuivre diffuse vers la surface pour y former, avec le nickel et l'oxygène de l'air, une couche de monoxyde de composition moyenne  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{<0.05})\text{O}$ . Du cuivre est également présent à proximité de l'interface poreuse, comme en témoigne son image X. Seule une infime quantité de cuivre subsiste au cœur des anciennes phases métalliques oxydées ;

- En comparant les compositions moyennes du spinelle en zones oxydée et non oxydée, nous avons constaté que l'oxydation favorisait une substitution du fer et de l'élément X par du nickel et du cuivre ;
- Enfin, la migration du cuivre conduit principalement à la création d'une bande de porosité transitoire (soit une interface poreuse mobile), qui est progressivement comblée par la formation d'oxyde à forte teneur en nickel :  $Ni_{0.8}(Fe,Cu)O$ .

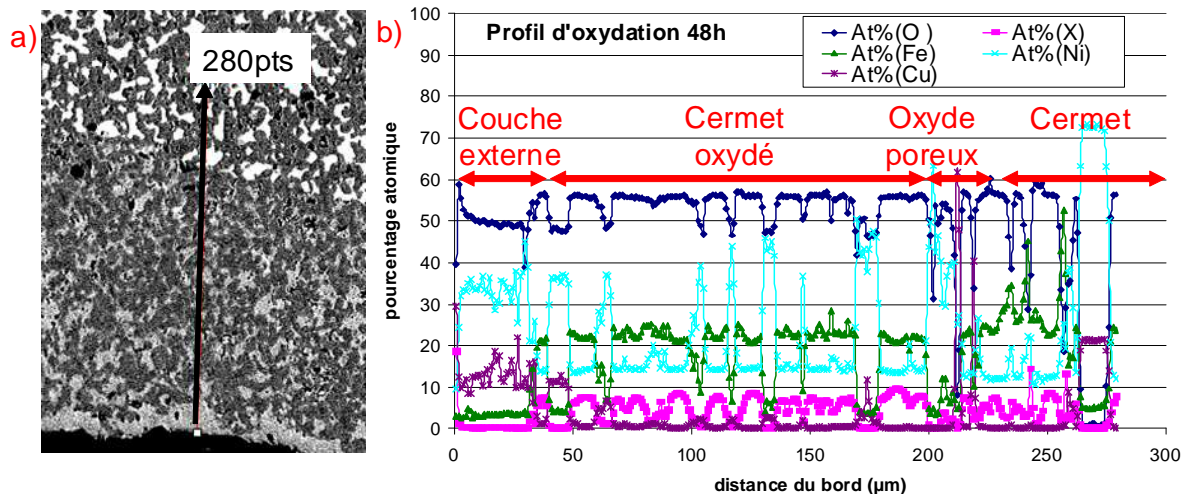


Figure IV - 5 : a) Profil et b) concentrations atomiques associées après 48h d'oxydation sous air à 960°C

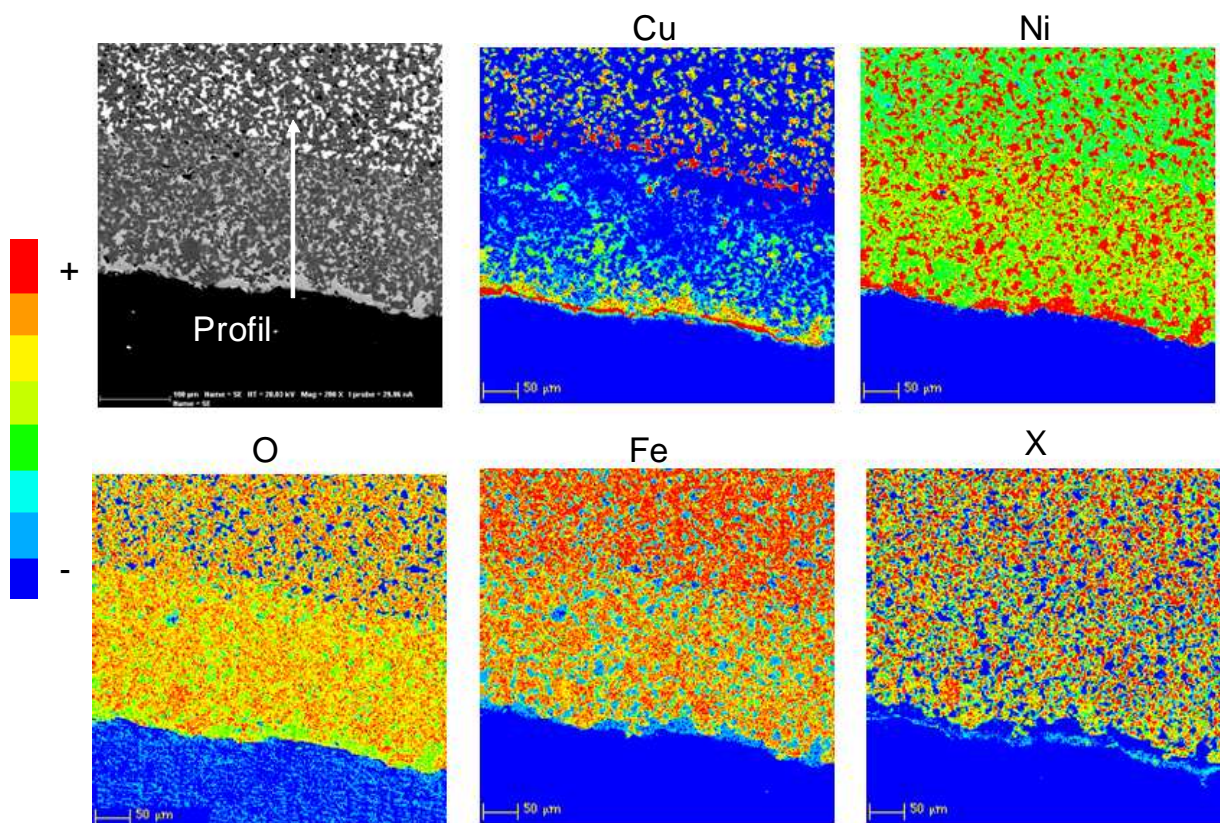


Figure IV - 6 : Images X correspondant au profil de la Figure IV - 5

Les mécanismes opérant sur le matériau B ont été récemment confirmés par C. Honvault, lequel a aussi travaillé sur un modèle cinétique adapté au régime mixte d'oxydation [HON08].

A. 2. 3 Cinétique d'oxydation

Bien que les mécanismes d'oxydation des matériaux A et B soient semblables, leurs cinétiques associées sont très distinctes. En respectant la même procédure expérimentale (ATG à 960°C pendant 80h), on constate que le gain de masse par unité de surface n'est pas proportionnel au temps (Figure IV - 7 a) : en réalité, la vitesse de prise de masse décroît progressivement. L'empilement des différentes couches oxydées est clairement visible sur les deux faces d'une pastille (Figure IV - 7 b) [HON08].

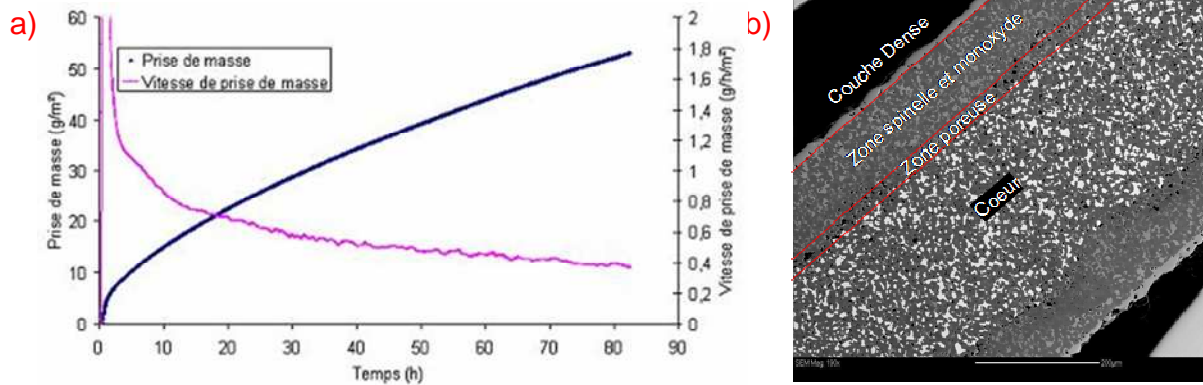


Figure IV - 7 : Oxydation de pastilles lors d'essais d'ATG pendant 86h à 960°C et à P(O<sub>2</sub>)=0,2 (lot3) : a) Prise de masse non linéaire (ATG) - b) Micrographie MEB associée [HON08]

Pour ces durées d'essai, C. Honvault a démontré que la cinétique d'oxydation du matériau B n'était ni linéaire (contrairement au matériau A), ni purement parabolique, comme dans une configuration de couche d'oxyde compacte et adhérente (théorie de Wagner). Il a donc récemment modélisé la cinétique de ce régime mixte à l'aide d'une loi des lenteurs. Sa loi cinétique intègre un terme parabolique associé à la couche externe de monoxyde et un terme linéaire positif qui traduit une diffusion plus rapide de l'oxygène à travers le cermet oxydé qu'à travers la fine couche externe [HON08].

En notant A et B les deux paramètres dépendant des gradients de concentration et des coefficients de diffusion de l'oxygène au sein de chaque couche d'épaisseur h (annotations de la Figure IV - 8), la vitesse globale de réaction s'exprime sous la forme :

$$\frac{dh_{\text{globale}}}{dt} = \frac{1}{2Ah_1 + Bh_0}$$

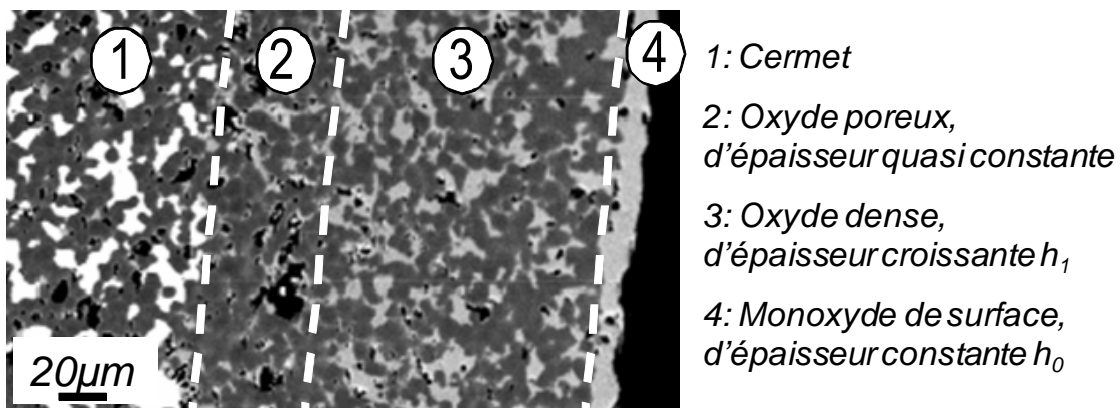


Figure IV - 8 : Vue en coupe des couches d'oxydes formées en surface et à cœur de matériau B (MEB)

Dès les premières heures d'oxydation, la fine couche protectrice de monoxyde se forme progressivement en surface, pour atteindre une épaisseur h<sub>0</sub> de l'ordre de 10 à 15µm qui

restera ensuite constante. Simultanément, l'épaisseur de cermet oxydé  $h_1$  continue à croître grâce à l'oxygène qui diffuse à travers cette couche et aux joints de grains du cermet oxydé.

En négligeant la variation d'épaisseur de la couche externe, on peut déterminer l'évolution de  $h_1$  par la solution d'une équation d'ordre 2 de la forme  $Ax^2 + Bx + C = t$ . Les valeurs des trois coefficients A, B et C étant identifiées au préalable, la position du front d'oxydation  $h_{globale}$  est connue d'après la solution  $h_1(t)$ , à l'incertitude  $h_0$  près.

Cette approche analytique a été validée à 960°C par C. Honvault en comparant les épaisseurs d'oxydes données par le modèle et celles relevées sur les faces des pastilles (oxydées lors d'essais d'ATG), et ce pour différentes pressions partielles d'oxygène [HON08]. Sous  $P(O_2)=0,2$ , par exemple, la vitesse d'oxydation du matériau B décroît progressivement depuis 3µm/h en début d'oxydation jusqu'à environ 2µm/h après une centaine d'heures. A pression variable, la vitesse d'oxydation est définie par une fonction croissante de la pression partielle d'oxygène et de deux constantes a et b (fonction valant 1 à la pression de référence  $P_{ref}$ ) :

$$\left( \frac{dh_{globale}}{dt} \right)_{P_{O_2}} = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a + bP_{O_2}^{1/3}} \left( \frac{dh_{globale}}{dt} \right)_{P_{ref}}$$

### A. 3. Oxydation d'échantillons parallélépipédiques

#### A. 3. 1 Validation de lois cinétiques pour des temps courts

Le premier objectif de l'étude est de vérifier la cohérence des lois cinétiques identifiées sur pastilles avec les relevés d'épaisseur effectués sur nos échantillons parallélépipédiques oxydés sous air au cours d'essais mécaniques.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la position du front d'oxydation relevée en surface du matériau A était conforme aux prévisions de F. Rioult pour différentes températures (Figure IV - 9) : après 100h à 960°C et après 25h et 75h à 1000°C, sous air ambiant.

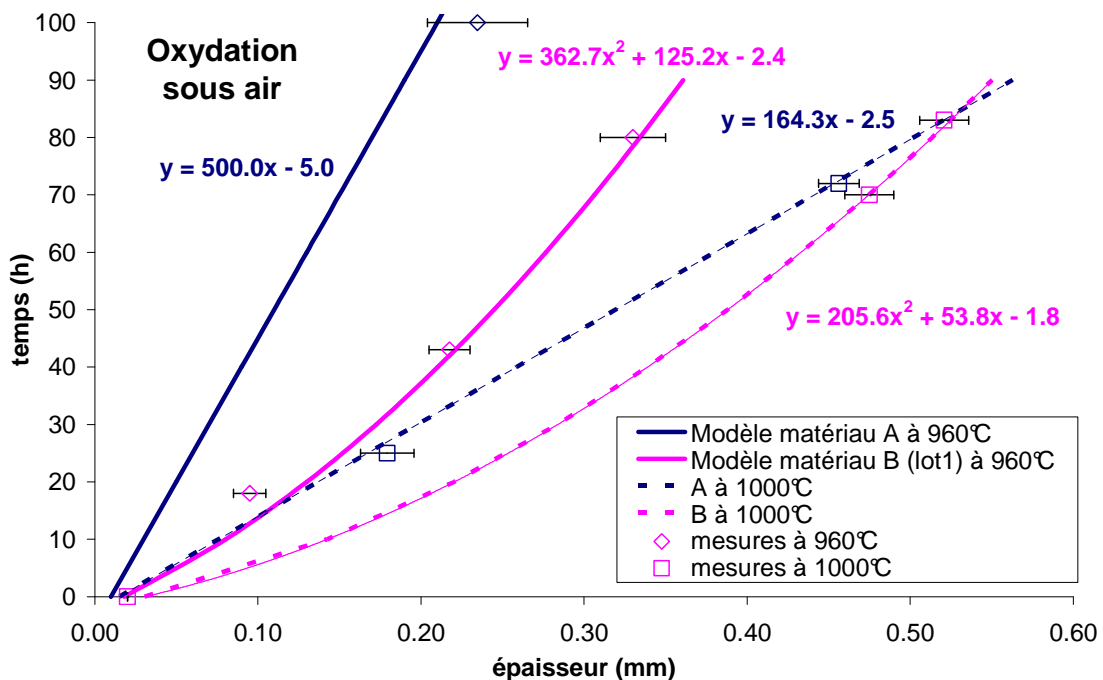


Figure IV - 9 : Comparaison des épaisseurs d'oxydes réelles et théoriques à 960°C et à 1000°C (sous air)

Ensuite, nous avons constaté que le lot d'éprouvettes de matériau B s'oxydait avec une vitesse d'avancée de front de  $4\mu\text{m/h}$  à  $960^\circ\text{C}$  au cours des premières heures d'oxydation, au lieu des  $3\mu\text{m/h}$  prédits par C. Honvault sur cette même durée et pour des pressions partielles d'oxygène voisines.

Nous avons donc proposé une nouvelle loi cinétique d'ordre 2, adaptée à l'oxydation de nos échantillons parallélépipédiques (détails en annexe 7). Les épaisseurs d'oxyde relevées en surface d'échantillons sont bien prévues par nos deux lois identifiées à  $960$  et à  $1000^\circ\text{C}$ . Les équations correspondantes sont illustrées dans la Figure IV - 9, ce qui justifie le tracé des courbes de temps en fonction de l'épaisseur théorique (inversion d'échelles). On constate alors que le modèle surestime légèrement l'épaisseur mesurée en deçà de  $40\text{h}$  d'oxydation ( $130\mu\text{m}$  contre  $100\mu\text{m}$  après  $20\text{h}$  d'oxydation par exemple) : ces  $40\text{h}$  représentent environ la durée moyenne nécessaire à la formation de la couche externe de monoxyde [HON08].

Enfin, nous avons conclu qu'une même élévation de température engendrait une augmentation des vitesses de diffusion plus importante au sein du matériau A : en effet l'énergie d'activation apparente du matériau B ( $170\text{kJ/mol}$ ) est environ 2 fois plus faible.

Dans le paragraphe suivant, nous verrons comment une contrainte mécanique peut influencer la cinétique d'oxydation des cermet.

### A. 3. 2 Influence d'une sollicitation mécanique sur la cinétique d'oxydation

Les études cinétiques réalisées au cours des différentes thèses ont démontré que la diffusion des espèces au sein du cermet était influencée par l'épaisseur de la couche externe de monoxyde, par la température (activation thermique) et par la pression partielle d'oxygène, dont dépend la nature des couches créées.

Ces diffusions sont également perturbées par de forts champs électriques [HON08]. Pour notre part, nous avons testé une influence éventuelle de sollicitations mécaniques, en observant la section médiane d'éprouvettes initialement vierges d'oxydation et ayant flué en flexion sous air pendant plusieurs dizaines d'heures. Au chapitre II, nous avons démontré que la contrainte maximale appliquée était correctement évaluée avec les lois de l'élasticité.

Nous avons d'abord constaté que l'oxydation du matériau A n'était que légèrement affectée par la contrainte, car les épaisseurs d'oxyde relevées sur les faces en traction ne sont pas très différentes de celles mesurées sur les faces en compression. Après  $100\text{h}$  à  $960^\circ\text{C}$  sous  $60\text{MPa}$ , la diffusion de l'oxygène s'effectue sur  $260\mu\text{m}$  en traction, à comparer avec  $200\mu\text{m}$  en compression (Figure IV - 10).

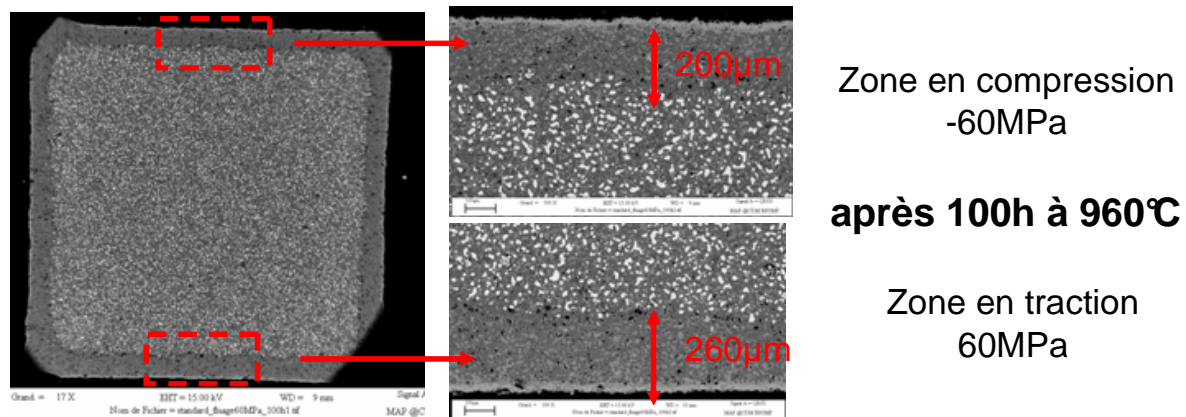


Figure IV - 10 : Section médiane d'une éprouvette de matériau A ayant flué  $100\text{h}$  sous  $60\text{MPa}$  à  $960^\circ\text{C}$

Les éprouvettes de matériau B présentent pour leur part une très forte différence d'épaisseur oxydée entre les faces en traction et en compression, et ce pour de plus faibles contraintes (Figure IV - 11). Un maintien à 960°C pendant 70h sous +/-20MPa affecte par exemple près de 400µm dans la zone en traction et seulement 250µm dans la zone en compression (une profondeur oxydée de 300µm est prévue par le modèle cinétique). Une cinétique d'oxydation dissymétrique permettrait de prendre en compte l'influence des contraintes locales sur le flux d'oxygène qui diffuse à cœur d'une structure (un développement est suggéré en annexe 7).

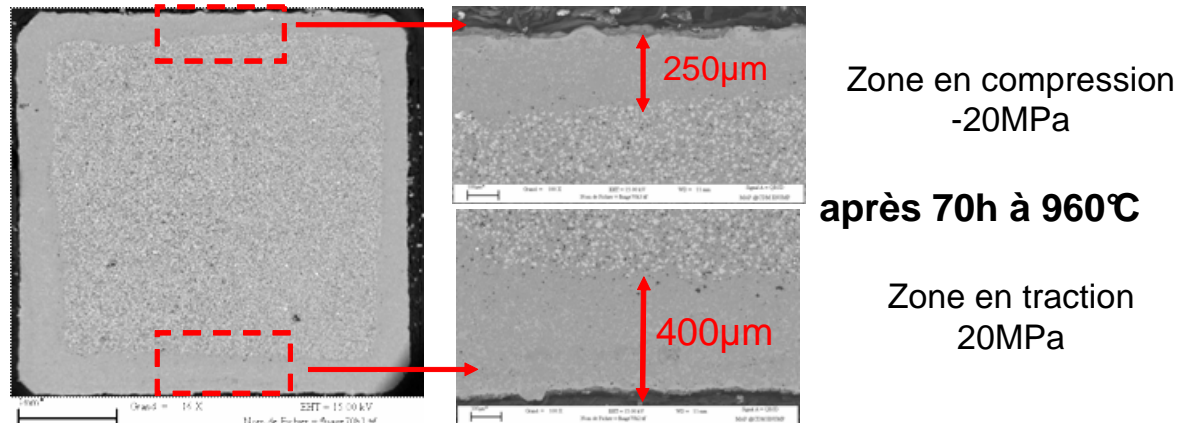


Figure IV - 11 : Section médiane d'éprouvette de matériau B (lot1) ayant flué 70h sous 20MPa à 960°C

#### A. 4. Phénomènes associés à l'oxydation des cermets

##### A. 4. 1 Conséquences d'une transformation de métal en oxyde

Les mécanismes d'oxydation ont permis d'identifier deux modes d'oxydation possibles pour les phases constitutives des cermets. Le métal se transforme principalement en monoxyde (oxydations externe et interne) et parfois en spinelle (oxydation interne). Du monoxyde peut également précipiter sous forme de spinelle (interne). De telles transformations de phase s'accompagnent de changements de volume et/ou de coefficient de dilatation [SAR00].

- Changement de volume

La déformation associée à la croissance d'un oxyde métallique est généralement traitée par des modèles de type Pilling et Bedworth [ANT03]. L'oxyde formé possédant un volume molaire généralement supérieur à celui du métal initial, l'expansion volumique induit une déformation de croissance donnée par le rapport PBR (Pilling-Bedworth Ratio) entre le volume de produit formé par la réaction et le volume de réactif consommé pour le former :

$$PBR = \frac{1}{a} \frac{V(\text{oxyde } M_a O_b)}{V(\text{métal } M)}$$

Du nickel et du cuivre constituant principalement les phases métalliques, le PBR des phases métalliques sera compris entre 1,69 (NiO/Ni) et 1,77 (Cu/CuO) [RIO05]. Même s'il n'existe pas de règle générale, un endommagement de la couche d'oxyde (fissures, porosité) est en général associé aux fortes valeurs du PBR (>1,5) [ANT03]. La résistance à la rupture dépend non seulement de la ténacité de la couche d'oxyde, mais également de son adhérence au substrat. C'est ainsi que certains oxydes compacts ne s'endommagent pas, ou peu, à l'instar de l'oxyde de nickel NiO.

Dans le cas du matériau B, la croissance externe d'une fine couche monoxyde Ni(Cu,Fe)O engendrera peu de contraintes mécaniques en surface du cermet. En revanche, une croissance interne d'oxyde est susceptible d'altérer l'intégrité physique du cermet en raison de la forte

augmentation de volume molaire. L'endommagement dépend des capacités d'accommodation du gonflement, en l'occurrence par un fort taux de porosité ou une viscoplasticité significative. Pour une proportion volumique initiale de métal de 20%, par exemple, on estime que la transformation totale du métal en monoxyde implique une augmentation de volume globale du cermet de l'ordre de 15% (les détails des calculs sont donnés en annexe 7).

- Changement de coefficient de dilatation

L'oxydation de la plupart des métaux se traduit par une diminution de leur coefficient de dilatation dilatométrique. Les composites contenant des inclusions métalliques n'échappent pas à la règle. Les données relatives aux phases constitutives du matériau B ont été présentées dans le Chapitre I : les différentiels dilatométriques moyens entre l'alliage de nickel-cuivre et le monoxyde -le spinelle- sont respectivement  $2,1.10^{-6} \text{°C}^{-1}$  et  $4,8.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ , entre 25 et 1000°C. Une transformation de métal en monoxyde et/ou en spinelle réduit donc significativement le coefficient de dilatation thermique moyen du cermet.

#### A. 4. 2 Fissuration d'échantillons partiellement oxydés

Des endommagements caractéristiques ont été observés sur différentes géométries d'échantillons fortement oxydés. Prenons l'exemple d'un cylindre maintenu sous air à 980°C pendant 90h, puis refroidi lentement jusqu'à 25°C (rampe de 200°C/h) : nous constatons une décohésion continue tout au long de l'interface poreuse générée par l'oxydation (Figure IV - 12 a). Pour un même niveau d'oxydation, ce sont des macrofissures qui se créent dans chaque angle d'un parallélepède (Figure IV - 12 b). En revanche, aucune décohésion n'est révélée au niveau des interfaces planes sur les côtés de ce dernier.

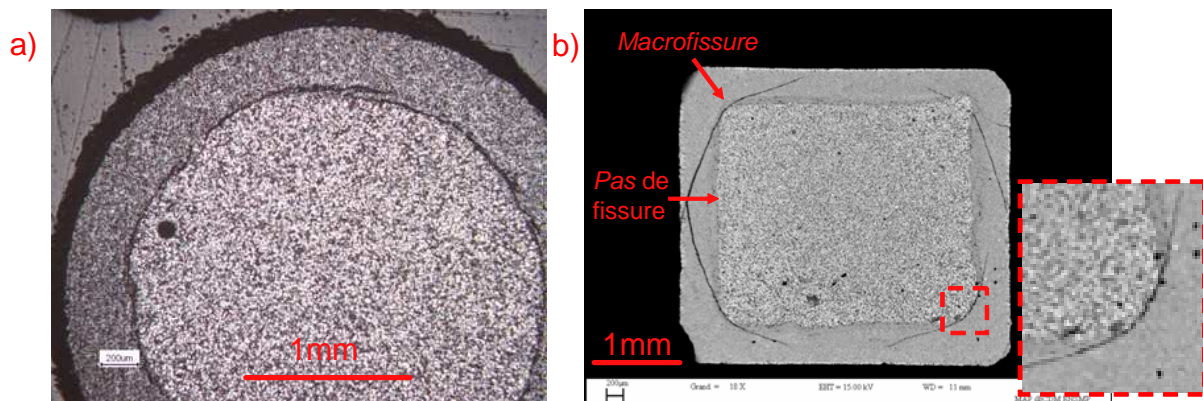


Figure IV - 12 : Observations à la suite de 90h d'oxydation sous air à 980°C : a) Décohésion interfaciale à cœur d'un cylindre (diamètre 3mm) - b) Fissures aux angles, à cœur d'un parallélepède (côté 4mm)

Si la géométrie des échantillons est certainement à mettre en cause dans l'amorçage des macrofissures, ces observations soulignent néanmoins les conséquences d'une interface poreuse sur la tenue mécanique d'une structure axisymétrique (type anode), ainsi que l'influence des singularités (angles). Deux effets associés à la transformation de métal en oxydes peuvent être à l'origine des contraintes développées au sein de la structure :

- à haute température, par le fait que la structure ne puisse pas accommoder totalement l'augmentation importante et rapide de volume associée à l'oxydation ;
- au cours du refroidissement, en raison d'une dilatation différentielle entre la périphérie oxydée et le cœur non oxydé.

Pour déterminer l'influence de chaque phénomène, nous avons décidé de caractériser en premier lieu les propriétés physico-chimiques et mécaniques des cermets totalement oxydés, avant de nous intéresser aux données relatives à l'interface poreuse.

## B. Caractérisation physico-chimique des cermets totalement oxydés

L'objectif de ce travail est d'estimer le temps nécessaire à l'oxydation totale d'échantillons destinés aux caractérisations mécaniques, puis d'étudier les évolutions microstructurales et physico-chimiques sur de longues durées d'oxydation.

### B. 1. Cinétique d'oxydation d'échantillons parallélépipédiques sur le long terme

#### B. 1. 1 Evolution de l'épaisseur oxydée sur chaque face

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les lois cinétiques établies sur le court terme ( $t < 100h$ ) étaient extrapolables à plus long terme (Figure IV - 13 a), en particulier pour le matériau B. Le modèle cinétique approché prédit plutôt bien l'épaisseur d'oxyde relevée sur des échantillons parallélépipédiques.

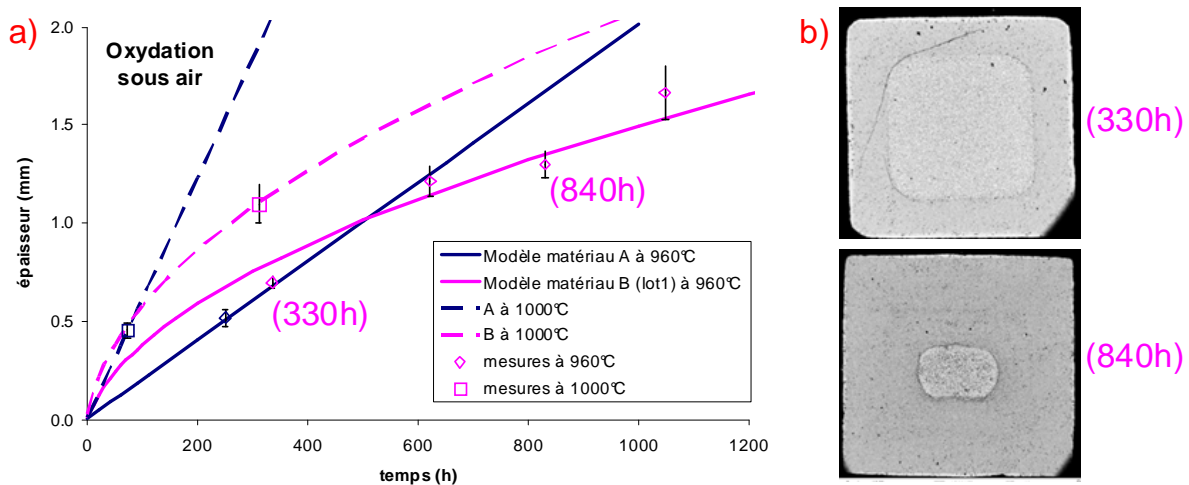


Figure IV - 13 : a) Comparaison des épaisseurs d'oxydes réelles et théoriques sur le long terme  
b) Sections d'échantillons de matériau B à la suite d'une oxydation partielle de 330h et de 840h à 960°C

A titre d'exemple, deux sections sont illustrées à la Figure IV - 13 b), parmi les quatre échantillons que l'on a oxydés sous air à 960°C et retirés du four à intervalles réguliers (330h, 640h, 830h et 1050h).

De plus, la vitesse moyenne d'oxydation du matériau B, qui ralentit avec le temps, devient plus faible que celle du matériau A à partir de 500h d'exposition à 960°C, et à partir de 100h à 1000°C.

#### B. 1. 2 Estimation de la durée d'oxydation complète

D'après les résultats précédents, nous avons conclu qu'environ 1000h et 1500h étaient respectivement nécessaires pour oxyder totalement nos échantillons de matériaux A et B à 960°C (épaisseur oxydée de l'ordre de 2mm). Pour limiter la durée d'exposition sous air de ce dernier, nous avons opté pour un maintien à 1000°C pendant 1000h. Cette équivalence temps-température permettant une réduction de la durée du cycle thermique a été justifiée par des considérations physico-chimiques développées ci-dessous.

## B. 2. Evolution de la microstructure et de la composition chimique

### B. 2. 1 Matériau A

F. Rioult a déjà étudié les évolutions microstructurale et chimique du matériau A induites par une oxydation totale à 960°C [RIO05]. Si l'on ne tient pas compte des oxydes denses formés à la surface des pastilles, le matériau A oxydé présente un taux de porosité sensiblement homogène, de l'ordre de 4 à 5% : il est donc plus élevé qu'avant oxydation (Figure IV - 14 a).

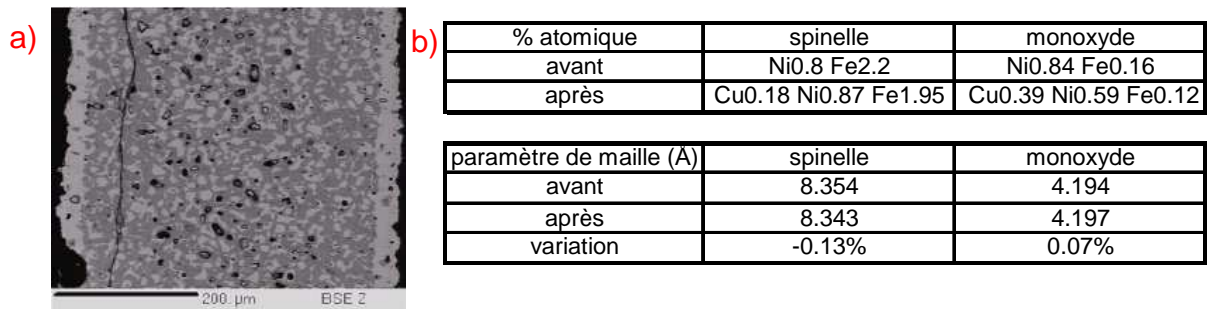


Figure IV - 14 : a) Pastille totalement oxydée sous air à 960°C (MEB) - b) Evolution de la composition chimique et du paramètre de maille des oxydes constituant le matériau A

De plus, les compositions chimiques des deux oxydes sont relativement homogènes sur toute l'épaisseur, mais sont devenues très différentes des compositions initiales en raison de l'insertion de cuivre au sein des réseaux cristallins. Cette substitution ne modifie pas pour autant de manière significative les paramètres de maille des deux oxydes (Figure IV - 14 b).

### B. 2. 2 Matériau B

Concernant le matériau B, les volumes des deux réseaux cristallins évoluent très peu à la suite des différentes substitutions cationiques (variation des paramètres de maille inférieure à 0,3%). De plus, les analyses de quatre profils microsonde repérés Figure IV - 15 a) ont démontré que les compositions chimiques du monoxyde et du spinelle formés à 1000°C étaient très proches de ceux générées à 960°C et qu'elles ne variaient que très légèrement entre la surface et le cœur des échantillons (Tableau IV - 16). Ces légères fluctuations de composition chimique ont été comparées aux prévisions thermodynamiques du logiciel Factsage® (Figure IV - 17).

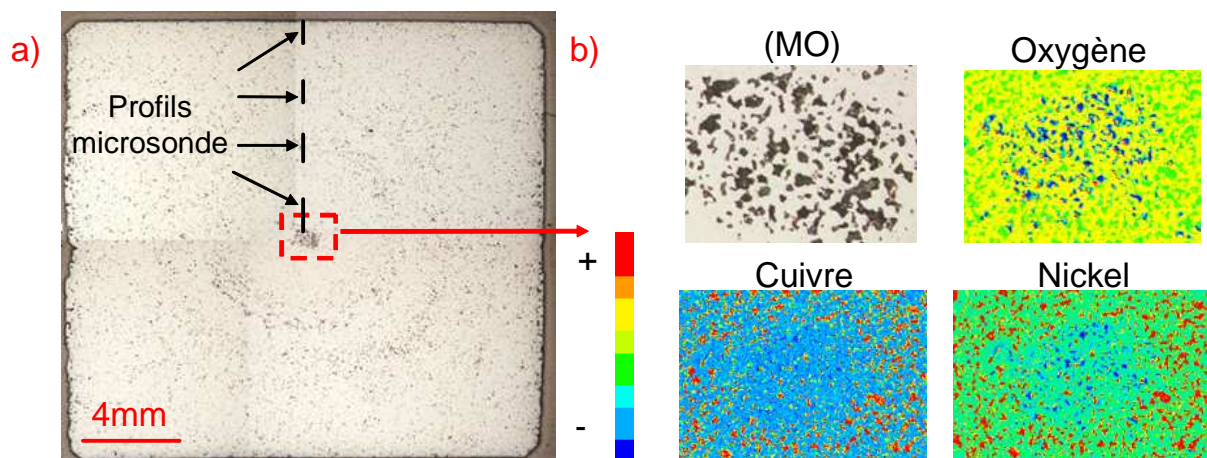


Figure IV - 15 : a) Section médiane d'un échantillon totalement oxydé à 1000°C et profils étudiés (MO) b) Présence de porosité (MO) et déplétion en certaines espèces chimiques (images X) à cœur d'échantillon

	surface	0.5mm
spinelle	Cu0.13 X0.40 Ni0.87 Fe1.60	Cu0.08 X0.48 Ni0.95 Fe1.49
oxyde	Ni0.68 Cu0.27 Fe0.05	Ni0.76 Cu0.16 Fe0.07
	1mm	cœur
spinelle	Cu0.06 X0.41 Ni0.96 Fe1.57	Cu0.09 Al0.45 Ni0.91 Fe1.55
oxyde	Ni0.83 Cu0.09 Fe0.07	Ni0.75 Cu0.17 Fe0.08

Tableau IV - 16 : Compositions atomiques moyennes des deux oxydes sur 4 profils (matériau B)

Sur une coupe du diagramme de phase Fe-Ni-Cu-O<sub>2</sub> à 960°C, nous avons représenté les 4 conodes relatives aux compositions moyennes de spinelle et de monoxyde relevées à la microsonde (Figure IV - 17). Les compositions des oxydes situés à 0,5mm de la surface (conode rouge) et à cœur (conode rose) sont conformes à l'équilibre thermodynamique calculé à partir du mélange initial (point bleu). En revanche, le logiciel ne prévoit ni l'excès ni le déficit de cuivre relevés respectivement en surface (conode bleue) et à 1mm de la surface (conode verte). Les écarts au modèle thermodynamique sont d'autant plus plausibles que les bases de données logicielles ne prennent pas en compte l'insertion de cuivre dans le spinelle.

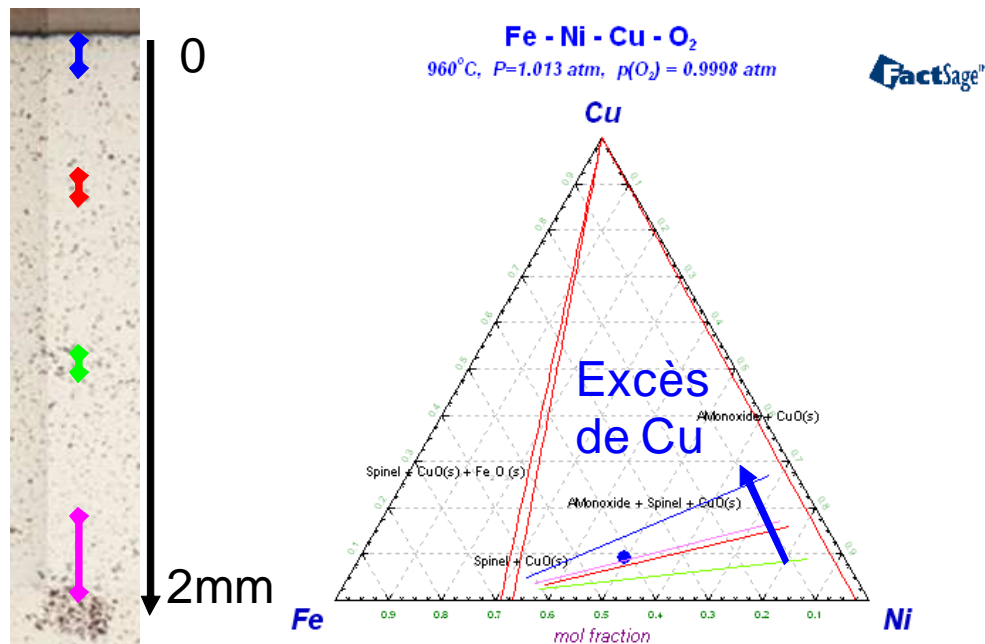


Figure IV - 17 : Diagramme d'équilibre du matériau B en présence d'oxygène et conodes associées aux écarts de composition chimique entre les deux oxydes (stœchiométrie représentée par le point bleu)

Enfin, contrairement à ce qui a été observé sur le matériau A, le taux de porosité du matériau B diminue après oxydation (moyenne de 2% calculée à partir de trois analyses d'images). On constate toutefois deux anomalies dans la densification relative des échantillons, mais qui n'auront pas d'influence significative aux cours des caractérisations mécaniques :

- Des zones de porosité plus ou moins marquée apparaissent sous forme d'anneaux concentriques (Figure IV - 15 a) : le système thermodynamique pouvant être saturé localement en raison d'une évolution de pression partielle d'oxygène, les espèces chimiques ne parviennent plus à diffuser au sein de la microstructure et les porosités ne sont plus comblées (reprise des phénomènes diffusifs au niveau des zones denses).
- Dès les premières heures d'oxydation, l'interface cermet oxydé/cermet non oxydé devient poreuse et migre de façon centripète vers le cœur de l'échantillon, où elle finit par se concentrer (Figure IV - 15 b).

En négligeant ces variations locales, on considère donc que les échantillons totalement oxydés présentent in fine une relative homogénéité de compositions chimiques et de microstructure.

### B. 3. Comparaison des caractéristiques physiques de base

#### B. 3. 1 Variations de masse et de volume

Nous avons quantifié les évolutions de masse, de volume et de densité de plusieurs échantillons parallélépipédiques des deux compositions (Tableau IV - 18), induites par l'oxydation. On remarque que la diminution de densité du matériau B, moindre que celle du matériau A, ne peut pas être expliquée par la différence entre les gains de masse. En effet, si son volume augmente moins, c'est en raison de la résorption d'une partie de la porosité initiale : la prise de volume n'implique alors qu'un gonflement linéaire de 4,0% contre 5,9%.

	matériau A	matériau B
évolution du taux de porosité	+2%	-3%
prise de masse	6.9%	8.3%
perte densité	-10.0%	-7.2%
prise de volume	18.9%	12.5%
gonflement linéaire isotrope	5.9%	4.0%

**Tableau IV - 18 : Comparaison des évolutions de taux de porosité, de masse, de densité et de volume associées à l'oxydation**

#### B. 3. 2 Variations de la dilatation linéaire

Nous avons vu précédemment que l'oxydation du métal engendrait une réduction du coefficient de dilatation thermique moyen des matériaux. Deux mesures réalisées sur le matériau B oxydé ont en effet confirmé les estimations des calculs réalisés à partir des proportions volumiques et des propriétés dilatométriques des couples NiO/Ni et CuO/Cu (seule la transformation de métal en monoxyde avait été considérée).

On avait ainsi évalué respectivement des désaccords dilatométriques moyens de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$  et de  $10^{-5} \text{°C}^{-1}$  entre 25 et 1000°C pour les matériaux A et B (Tableau IV - 19).

$\alpha$ moyen (10-6°C)	matériau A	matériau B
avant oxydation	13.2	12.0
après oxydation (calcul)	11.30	10.98
après oxydation (mesure)	X	11.00
écart	-14.6%	-8.8%

**Tableau IV - 19 : Comparaison des coefficients de dilatation thermique moyen avant et après oxydation des cermets**

#### B. 3. 3 Bilan des évolutions physico-chimiques associées à l'oxydation

En théorie, la transformation de métal en monoxyde s'accompagne de changements de volume et/ou de coefficient de dilatation pouvant nuire à l'intégrité physique du cermet. Ces évolutions microstructurales et physico-chimiques ont été confirmés par nos caractérisations expérimentales. Il est donc possible de prévoir approximativement les augmentations de volume et/ou les diminutions de coefficient de dilatation thermique en fonction de la proportion initiale de métal, si l'on suppose que celui-ci se transforme essentiellement en monoxyde.

Les cermets étudiés ne peuvent être insensibles à de telles évolutions matérielles, que ce soit en conditions de fonctionnement isotherme ou anisotherme. Nous allons donc désormais nous intéresser aux changements de comportement mécanique induits par une oxydation complète. Le matériau A ne constituant pas une priorité de notre étude, nous n'avons traité que ponctuellement ces changements, à des fins comparatives.

## C. Caractérisation mécanique des cermets totalement oxydés

### C. 1. Etude du comportement mécanique

#### C. 1. 1 Identification du comportement en fonction de la composition chimique

La transformation de phases métalliques en oxydes ne modifie pas fondamentalement le comportement mécanique du cermet, car la matrice céramique est toujours constituée de phases ferrite-spinelle percolantes, dont le comportement est élastique-fragile. En revanche, les évolutions physico-chimiques que l'on vient de constater sont susceptibles d'influencer les paramètres élastiques et viscoplastiques, comme elles ont pu le faire pour d'autres propriétés. Par exemple, la dureté Vickers du matériau B a pratiquement doublé après oxydation (les détails de cette évolution sont donnés en annexe 7).

#### C. 1. 2 Evolution du module d'Young

Le Tableau IV - 20 récapitule les valeurs de module d'Young obtenues par flexion 4 points à 25°C sur trois éprouvettes oxydées de chaque composition. La reproductibilité des mesures est excellente et la valeur moyenne est respectivement de 136GPa (-15% par rapport aux matériaux non oxydés) et de 179GPa (+16%) pour les matériaux A et B. Les évolutions inverses de rigidité associées à l'oxydation trouvent certainement une grande partie de leur explication dans l'évolution du taux de porosité.

	Matériau A oxydé			Matériau B oxydé		
	epr. 1	epr. 2	epr. 3	epr. 1	epr. 2	epr. 3
mesure 1	133.6	140.3	132.6	181.4	175.7	176.8
mesure 2	135.9	140.8	134.9	178.7	181.2	176.2
mesure 3	134.1	140.5	133.1	180.9	182.6	178.1
<b>moyenne</b>	<b>134.5</b>	<b>140.5</b>	<b>133.5</b>	<b>180.4</b>	<b>179.8</b>	<b>177.0</b>

Tableau IV - 20 : Module d'élasticité (en GPa) estimé à 25°C sur trois éprouvettes de chaque cermet oxydé

Nous avons ensuite étudié l'évolution du module d'Young du matériau B en fonction de la température, par essai de flexion et par échographie ultrasonore (voir annexe 1). En flexion, pour prévenir toute rupture prématurée des éprouvettes, nous avons limité la contrainte maximale à 60MPa et avons effectué l'estimation du module par régression linéaire sur la gamme 20-60MPa. Les résultats des différents essais sont illustrés par la Figure IV - 21.

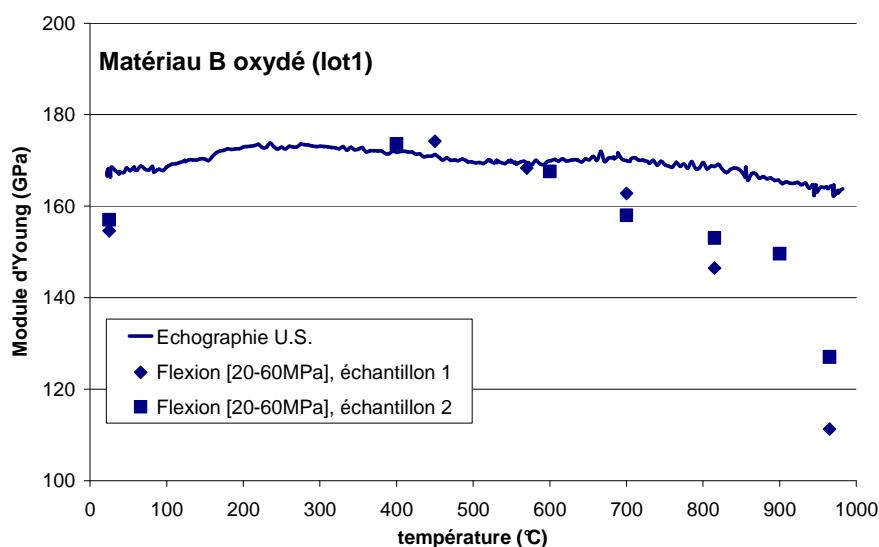


Figure IV - 21 : Evolution en température du module d'Young du matériau B oxydé

Le module d'Young mesuré en flexion varie très peu jusqu'à 600°C ( $\pm 5\%$ ) puis diminue progressivement pour atteindre une valeur moyenne de 120GPa à 960°C. En revanche, aucune diminution significative n'est détectée par méthode ultrasonore. Les premiers effets de la viscoplasticité sont détectés par essai mécanique au-delà de 900°C, par l'observation de déformations inélastiques au cours des cycles de chargement mécanique (Figure IV - 22 a). Les estimations de module d'Young sont toutefois moins affectées que pour le cermet non oxydé, car l'effet de rochet est moins marqué (Figure IV - 22 b).

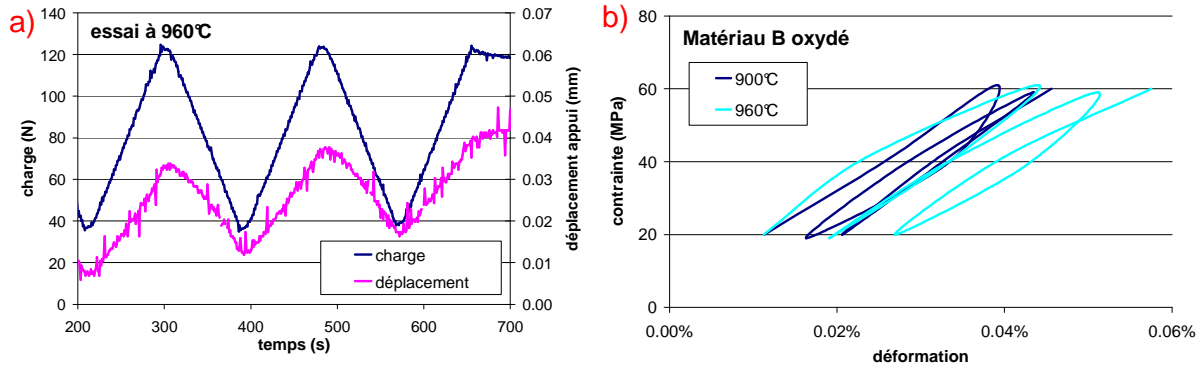


Figure IV - 22 : Essais de flexion sur le matériau B oxydé : a) Dérive du déplacement au cours de cycles de chargement à 960°C - b) Cumul de déformation viscoplastique au delà de 900°C

### C. 1. 3 Evolution de la résistance au fluage

Le comportement viscoplastique du matériau B oxydé a été confirmé au moyen de deux essais de fluage à 960°C en flexion 4 points sous air. Pour des contraintes appliquées de 20 et 40MPa, on constate que les déformations générées sont moins importantes que pour le matériau non oxydé (Figure IV - 23), et qu'un régime stationnaire s'établit rapidement sous l'effet du chargement constant. L'oxydation semble augmenter la résistance au fluage du cermet. Nous n'avons pas eu le temps de vérifier ces observations sur le matériau A.

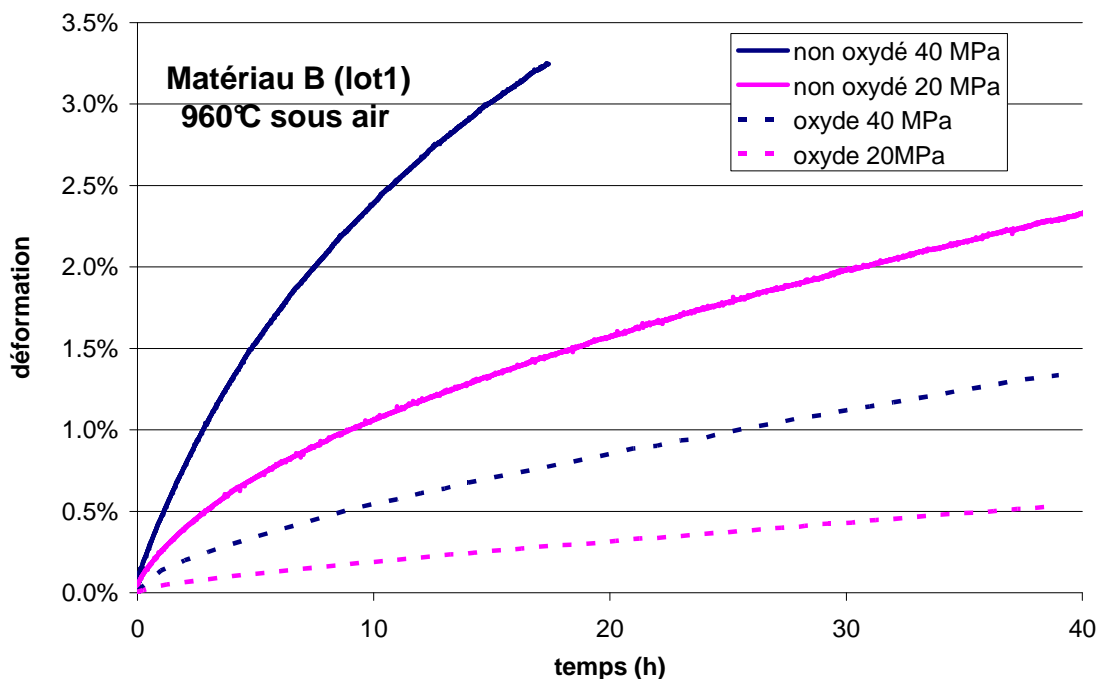


Figure IV - 23 : Déformations mesurées au cours d'essais de fluage avant et après oxydation (Matériau B)

L'augmentation de la résistance au fluage provoquée par l'oxydation nous conduira à étudier l'influence des conditions d'essai oxydantes sur les résultats fournis par les essais utilisés pour l'identification des lois de comportement (voir Chapitre V). Nous avons donc identifié la loi de fluage du matériau B totalement oxydé.

### C. 1. 4 Identification de la loi de fluage du matériau B après oxydation

D'après les conclusions de l'étude du fluage menée au chapitre II, il est possible de tester très rapidement la sensibilité à la contrainte au cours d'un unique essai constitué de sauts de charge, à l'image des quatre sauts réalisés entre 20 et 80MPa schématisés sur la Figure IV - 24 a). L'exposant de contrainte reste proche de 1 (Figure IV - 24 b), ce qui semble indiquer que les mécanismes de déformation demeurent vraisemblablement de type diffusif.

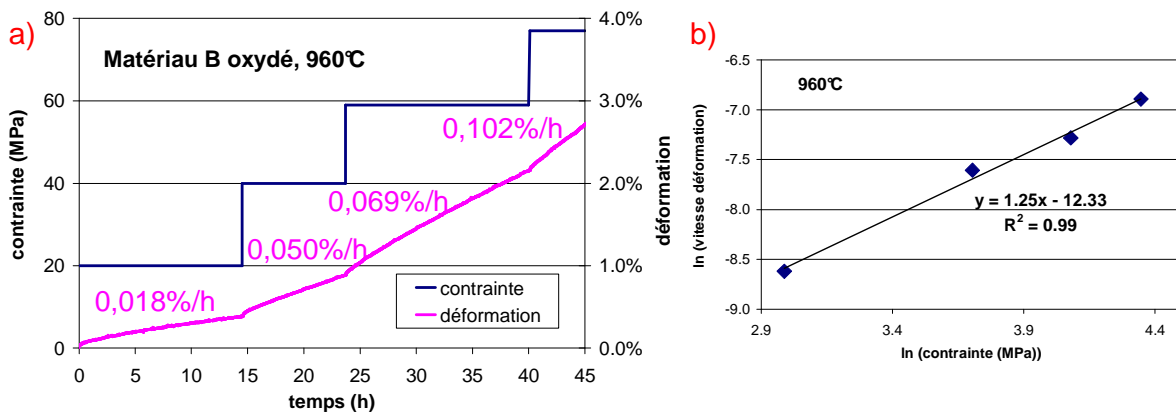


Figure IV - 24 : Déformation lors d'un essai à sauts de charge à 960°C – b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de n au cours de l'essai avec sauts de charge

Nous avons alors identifié les valeurs des paramètres K, R<sub>1</sub> et b à 960°C pour n fixé à 1 (Figure IV - 25 a) et l'optimisation a encore conduit à un très bon accord entre déplacements réels et simulés (Figure IV - 25 b).

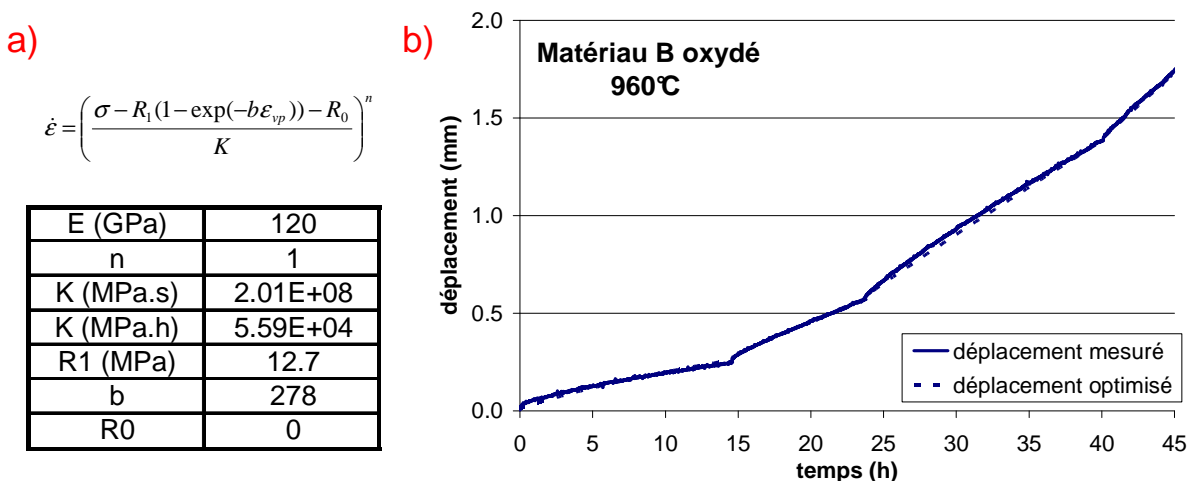


Figure IV - 25 : Résultats d'optimisation sur le matériau B oxydé : a) Valeurs des paramètres b) Comparaison des déplacements réel et simulé

Comme la composition chimique de la matrice oxyde évolue peu après oxydation, l'activation thermique des mécanismes diffusifs est sensiblement la même. La loi de fluage a donc été étendue à d'autres températures par l'intermédiaire de l'énergie d'activation identifiée au Chapitre II pour le matériau non oxydé. Enfin, nous avons pris le soin de valider la loi générique sur d'autres essais réalisés à 960°C (chargement et vitesse de déplacement imposés) et sur un essai avec sauts de chargement réalisé à plus haute température (voir annexe 4).

## C. 2. Etude du comportement à rupture

### C. 2. 1 Evolution de la résistance à rupture

Cinq essais de flexion 4 points ont été réalisés sur chaque matériau oxydé, suivant le protocole expérimental défini dans le Chapitre II. La rupture est toujours de type fragile et la contrainte à rupture moyenne s'établit respectivement à 146MPa et 123MPa pour les matériaux A et B (Tableau IV - 26). Bien que les mesures ne concernent qu'un échantillonnage réduit, nous pouvons raisonnablement conclure que la résistance à rupture est améliorée par l'oxydation. Le renforcement du cermet est associé au fait que l'oxydation semble cicatrifier une partie des défauts initialement présents au sein du matériau.

25°C	Mesures Flexion 4 points	Matériau A	Matériau B (lot1) sans/avec rectification
avant oxydation	nombre de mesures	55	38/21
	contrainte moyenne (MPa)	110.7	77.0/90.7
	ecart type (MPa)	9.9	4.6/5.7
après oxydation	nombre de mesures	5	5
	contrainte moyenne (MPa)	145.7	123.0
	ecart type (MPa)	4.9	13.9

Tableau IV - 26 : Bilan des essais à rupture effectués sur chaque composition avant et après oxydation

Malgré un échantillonnage réduit, nous aurons besoin d'utiliser les paramètres de Weibull du cermet oxydé dans le cadre d'études statistiques menées dans le Chapitre V. L'application de la méthode du maximum de vraisemblance, décrite dans le Chapitre III, donne notamment des valeurs respectives de **11,5** et de **161,9MPa** pour  $m_V$  et  $\sigma_{uv}$  pour le matériau B.

### C. 2. 2 Evolution de la résistance à la fissuration

Nous avons estimé la ténacité du matériau B oxydé au moyen des trois techniques expérimentales présentées dans le Chapitre II. Les résultats des essais démontrent que l'oxydation influence fortement la résistance à la fissuration. Les résultats complets sont donnés en annexe 6. A l'amorçage, le facteur d'intensité de contrainte a été évalué à  $2,0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sur éprouvette SENB (Figure IV - 27), soit légèrement supérieur au niveau avant oxydation du cermet ( $1,7\pm 0,2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).

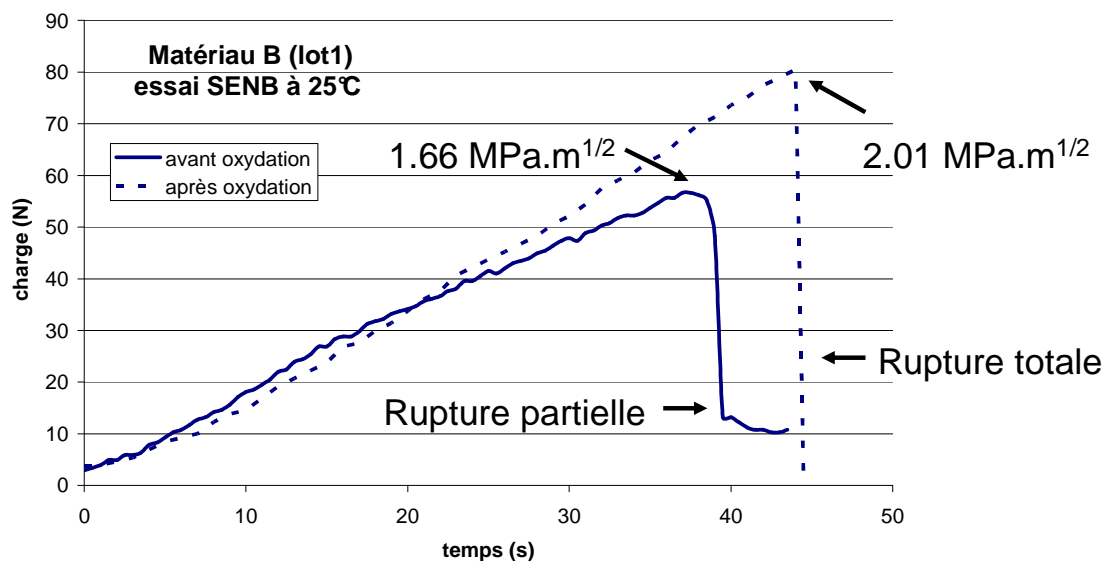


Figure IV - 27 : Variations de charge sur éprouvette SENB avant et après oxydation (matériau B)

En revanche, le facteur d'intensité de contraintes nécessaire à la propagation a été estimé entre 1,8 et 2,0 MPa.m<sup>1/2</sup> sur éprouvette DT, soit très inférieur au niveau avant oxydation (3,5MPa.m<sup>1/2</sup>) : ceci démontre une nouvelle fois l'influence des phases métalliques sur la « ténacification » du cermet, qui ne constituent plus de pontages ductiles une fois oxydées. Cette évolution de comportement est visible sur les courbes de chargement d'éprouvettes SENB, avant et après oxydation (Figure IV - 27).

Bien que les dimensions des éprouvettes et la longueur d'entaille (introduite par électroérosion avant oxydation) soient identiques, l'amorçage se produit à des niveaux de chargement différents. En l'absence d'oxydation, l'amorçage de la macrofissure depuis le fond d'entaille est plus progressif et la déformation plastique des phases métalliques entrave la propagation : l'effet de courbe R s'était traduit notamment par une absence de rupture totale et brutale de l'éprouvette. Après oxydation, la fissure s'amorce de façon beaucoup plus brusque et se propage instantanément sur toute l'épaisseur, l'énergie élastique stockée étant supérieure à celle nécessaire pour rompre totalement l'éprouvette.

### C. 2. 3 Evolution de la taille de défaut critique

Le gonflement induit par la transformation du métal en oxydes ne semble pas suffisant pour combler les plus gros des défauts de volume observés avant oxydation. En effet, la taille du défaut critique du matériau B oxydé reste supérieure aux dimensions moyennes des phases constitutives, avec un diamètre moyen de l'ordre de 170µm (Tableau IV - 28).

Matériau B (lot1), valeurs à 25°C	avant oxydation	après oxydation
contrainte à rupture moyenne (MPa)	77.0/90.7	123
f.i.c moyen à l'amorçage (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.69	2.01
diamètre moyen du défaut critique (µm)	308/221	170

Tableau IV - 28 : Comparaison de la taille des défauts critiques moyens du matériau B (lot 1), avant et après oxydation

Les observations fractographiques d'éprouvettes de matériau B semblent confirmer cette évolution de taille du défaut critique, mais révèlent surtout un changement de faciès de rupture correspondants. Comme nous l'avons déjà énoncé au chapitre II, l'interprétation de la fractographie illustrée Figure IV - 29 a) est très difficile tandis que la Figure IV - 29 b) laisse entrevoir une zone plus lisse qui s'apparenterait à un miroir de rupture créé par une accélération plus rapide de la fissure, non entravée par les phases ductiles.

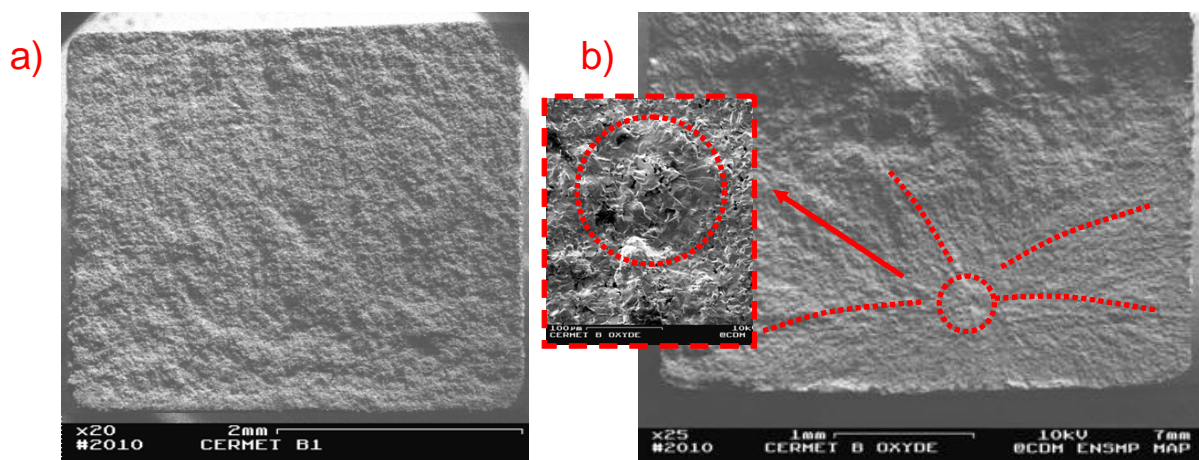


Figure IV - 29 : Fractographies d'éprouvettes de matériau B, lot 1 (MEB) : a) avant - b) après oxydation

En revanche, les observations fractographiques comparatives réalisées sur le matériau A n'apportent pas de différences significatives (Figure IV - 30). A noter que l'on retrouve de nombreux pores à cœur d'éprouvette.

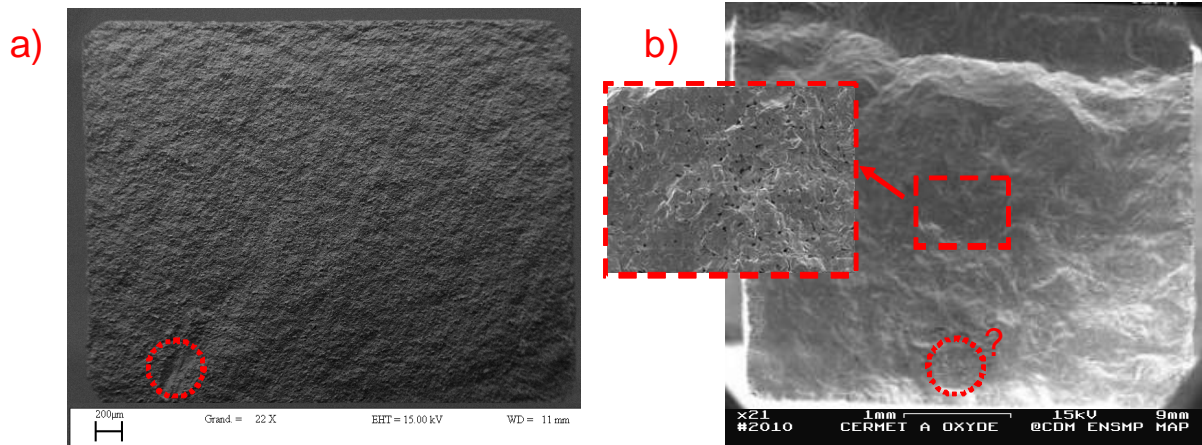


Figure IV - 30 : Fractographies d'éprouvettes de matériau A (MEB) : a) avant - b) après oxydation

### C. 3. Synthèse des changements physico-chimiques et mécaniques

Le Tableau IV - 31 résume les principales évolutions induites par l'oxydation sur le matériau B, pour lequel nous avons établi une base de données complète. Aux évolutions de densité relative et de rigidité près, on peut considérer que ce tableau s'applique aussi au matériau A.

	matériau B (lot1)	zone non oxydée	zone oxydé
physique	épaisseur	↓	↑
	gonflement	≈0	↑
	densité relative	+	++
	dilatation thermique	-	--
mécanique	rigidité	+	++
	résistance à rupture	-	+
	résistance au fluage	-	+
	résistance à l'amorçage	-	-
	résistance à la fissuration	+	-

Tableau IV - 31 : Synthèse des évolutions matérielles du cermet en conditions oxydantes

Les évolutions relatives à l'interface poreuse mobile, présentes dans un matériau en cours d'oxydation vont faire l'objet du paragraphe suivant.

## D. Caractérisation mécanique de l'interface cermet oxydé/cermet non-oxydé

Il est très difficile de caractériser directement le comportement mécanique de l'interface en raison de sa faible épaisseur. Néanmoins, nous pouvons caractériser ses propriétés physico-chimiques et tenter de quantifier certaines de ses propriétés mécaniques à partir de son taux de porosité. Enfin, sa tenue mécanique peut être estimée au moyen d'essais destructifs et non destructifs.

### D. 1. Evolution du taux de porosité

#### D. 1. 1 Origine de la porosité

Pour chaque composition, une interface poreuse de 20 à 40 $\mu\text{m}$  d'épaisseur migre de la surface vers le cœur du cermet au cours de l'oxydation. La porosité interfaciale serait générée par la diffusion de cations métalliques en direction de la surface car les pores correspondent aux anciennes phases métalliques, tant dans leur répartition que dans leurs dimensions [HON08].

D'après ces conclusions, le taux de porosité maximal serait de l'ordre de grandeur de la proportion volumique initiale de phases métalliques, soit entre 20% et 25% selon la composition étudiée. Nous allons mesurer le taux de porosité réel pour le matériau B.

#### D. 1. 2 Taux de porosité sur le matériau B

La fraction surfacique de porosité du cermet est quantifiable au moyen d'un logiciel d'analyse d'image. La Figure IV - 32 a) illustre un exemple de micrographie MEB binarisée pour être traitée sous Matlab. Une moyenne glissante a alors été réalisée dans la direction perpendiculaire à l'interface poreuse et le taux de porosité a été calculé sur des zones d'épaisseur de 5 $\mu\text{m}$  ou de 2 $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La Figure IV - 32 b) représente l'évolution de la fraction surfacique de porosité du matériau B de part et d'autre de l'interface.

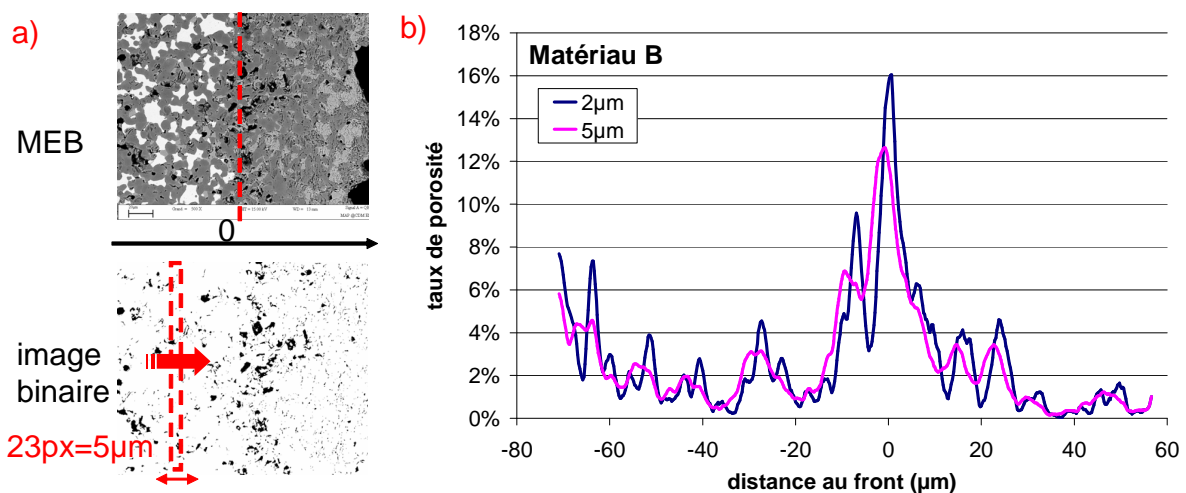


Figure IV - 32 : Image MEB binarisée et traitée sous Matlab pour quantifier les fractions surfaciques des pores du matériau B - b) Evolution du taux de porosité en fonction de la distance au front d'oxydation

Les légères variations observées de part et d'autre du front d'oxydation s'expliquent par la répartition aléatoire de la porosité : les valeurs maximales y sont analogues à celles estimées avant (4-6%) et après oxydation (1-2%). Ainsi, nous pouvons conclure que la forte porosité relevée au niveau du front d'oxydation n'était pas présente initialement au sein du cermet. La valeur maximale du taux de porosité ne dépend plus de l'épaisseur de zone choisie en deçà de 2 $\mu\text{m}$  : la valeur de 16% alors mesurée correspond à l'ordre de grandeur attendu.

## D. 2. Etude du comportement mécanique

### D. 2. 1 Identification du comportement en fonction de la composition chimique

L'interface étant constituée majoritairement de spinelle et de quelques phases monoxydes dispersées, nous pouvons supposer que son comportement mécanique est analogue à celui du cermet totalement oxydé, au paramètre porosité près. L'interface poreuse présenterait, en particulier, une transition de comportement élastique à viscoplastique à haute température.

### D. 2. 2 Evaluation de la résistance à la rupture en traction

Nous avons tenté de mesurer directement la résistance à rupture en traction de l'interface poreuse au moyen d'une procédure expérimentale utilisée pour la caractérisation de l'adhérence de dépôts céramiques sur substrats métalliques [COL88]. L'amarrage d'une éprouvette constituée d'un tel empilement se révèle souvent difficile en raison de la fragilité de certains matériaux constitutifs. L'usage d'un adhésif présentant une bonne résistance en traction peut parfois suffire pour atteindre la rupture d'une interface de faible adhérence.

Toutefois, nous n'avons jamais obtenu d'amorçage de rupture à partir de l'interface poreuse, l'interface adhésif/échantillon cédant régulièrement sous des contraintes inférieures à 20MPa. Nous aurons l'opportunité de calculer, indirectement, un ordre de grandeur de la contrainte à rupture en traction de l'interface sur des cylindres partiellement oxydés (voir Chapitre V).

### D. 2. 3 Evaluation de la résistance à la fissuration

En revanche, nous avons pu analyser la résistance à la fissuration de l'interface poreuse en observant les chemins de propagation privilégiés de fissures issues d'une empreinte d'indentation. Plusieurs empreintes ont été introduites sur une interface plane et saine d'un échantillon partiellement oxydé (Figure IV - 12 b), au moyen d'un indenteur de macro-dureté.

La charge appliquée a été augmentée progressivement de façon à amorcer une fissure à partir d'un angle pour une charge critique  $P_c$ . Aucune fissuration n'est constatée pour une charge de 50N (Figure IV - 33 a), tandis que plusieurs fissures se sont propagées le long de l'interface de part et d'autre de l'empreinte pour une charge de 100N (Figure IV - 33 b).

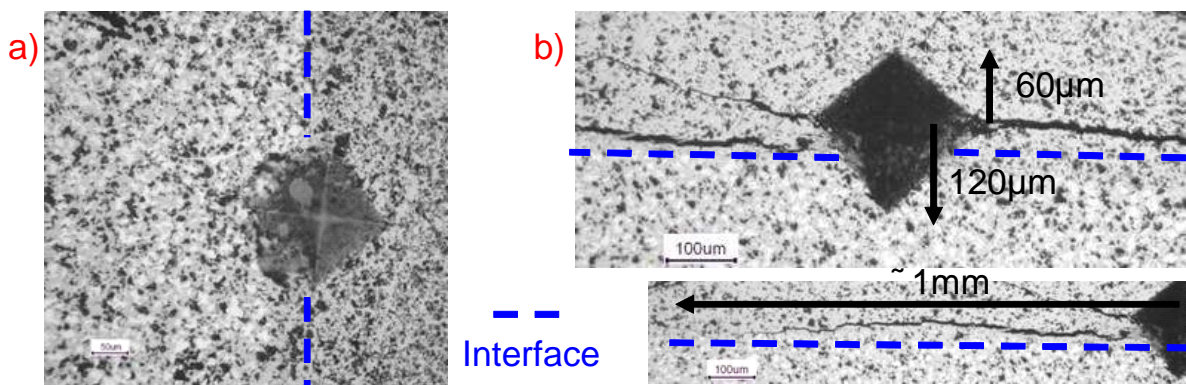


Figure IV - 33 : Micrographies d'empreintes de macro dureté au niveau de l'interface (MO) : a) Pas de décohésion (50N) - b) Décohésion interfaciale (100N)

Cette observation traduit une faible résistance en traction orthogonale de l'interface par rapport celle des zones oxydées et non oxydées. On constate également la dissymétrie de l'empreinte, avec une demi-diagonale deux fois plus grande du côté du cermet oxydé de plus grande dureté et non renforcé par phases métalliques.

### D. 3. Evaluation de la tenue mécanique de l'interface à haute température

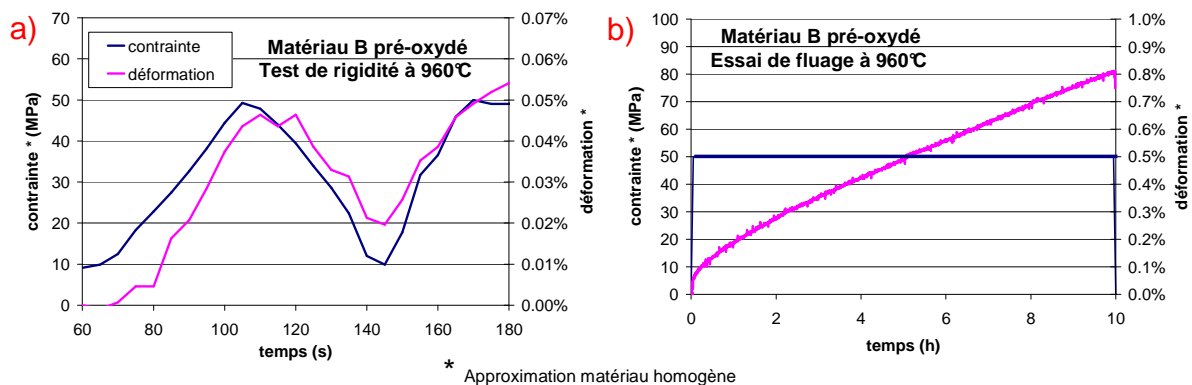
#### D. 3. 1 Présentation de la démarche expérimentale et numérique

Il n'existe pas de solution technique optimale pour solliciter l'interface cermet oxydé/cermet non oxydé en traction à haute température. En effet, la fragilité et la faible résistance mécanique du cermet restreignent encore les techniques d'essai applicables. Des essais de flexion 4 points ont été réalisés sur des éprouvettes de matériau B ayant subi des pré-oxydations de plusieurs dizaines d'heures dans le four d'essai, sans retour à l'ambiante. Pour un chargement donné, l'intérêt est de déclencher et de révéler un éventuel délaminage qui affecterait la réponse mécanique de la structure.

Le paragraphe suivant présente les résultats d'essais associés à une pré-oxydation de 60h : la simulation numérique associée sera traitée dans le Chapitre V. Toutefois, des essais similaires ont été réalisés pour de plus longues durées de pré-oxydation (non présentés dans le mémoire) et ont permis d'aboutir aux mêmes conclusions expérimentales et numériques.

#### D. 3. 2 Comportement mécanique d'une éprouvette partiellement oxydée

Un échantillon de matériau B a été pré-oxydé pendant 60h à 960°C, avant de subir une série de chargements mécaniques : test de rigidité (essai court) et essai de fluage (essai long). Après un premier chargement destiné à éliminer les jeux dans le dispositif, nous avons augmenté progressivement la charge appliquée puis l'avons maintenue pendant 10h. Estimées par les lois de l'élasticité appliquées à un matériau homogène (\*), les déformations générées lors ces deux phases sont représentées Figure IV - 34.



A posteriori, aucune fissure interfaciale n'a pu être observée, ni sur la section médiane (Figure IV - 35 a), ni sur une section transverse, à proximité de la face en tension (Figure IV - 35 b).

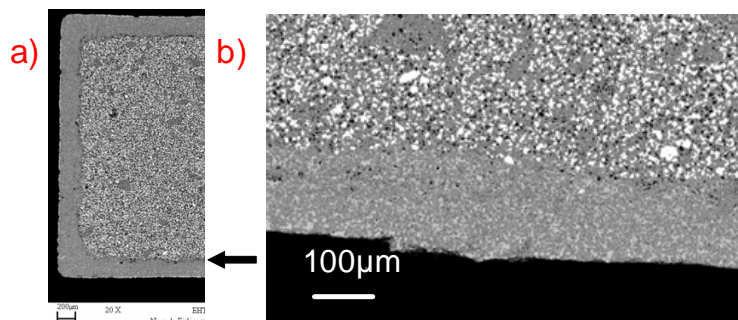


Figure IV - 35 : Sections médiane et transverse d'éprouvette observées après une sollicitation à chaud (MEB) : a) Epaisseur oxydée homogène - b) Absence de fissure à l'interface située en zone de traction

Il restera à vérifier, au moyen de simulations numériques, que les réponses élastiques et viscoplastiques de l'éprouvette sont bien caractéristiques d'une absence de décohésion interfaciale (Chapitre V). Nous allons confirmer cette absence d'endommagement majeur induit par le processus d'oxydation à l'aide d'un dispositif d'Emission Acoustique.

#### D. 4. Détection d'endommagement de l'interface par Emission Acoustique

Des examens par Emission Acoustique (EA) ont permis de révéler, in situ, les endommagements potentiels en lien étroit avec l'oxydation. Le principe de cette technique non destructive et les résultats d'essais préliminaires à l'étude sont présentés en annexe 5 [EPA09]. Les paramètres physiques associés à l'amorçage et la propagation de fissures ont été quantifiés au préalable sur des éprouvettes spécifiques de matériau B avant et après oxydation (essai de rupture sur éprouvettes de flexion, essais de fissuration sur éprouvettes CNB et DT...).

##### D. 4. 1 Protocole expérimental

Dans un premier temps, nous avons fixé des cylindres de matériau B (3 à 4 mm de diamètre et entre 14 et 17mm de hauteur) à l'extrémité d'un guide d'onde en alumine, au moyen d'un ciment réfractaire (Figure IV - 36). L'ensemble a été alors introduit au sein d'un four à lampes calfeutré et régulé en température, puis le capteur a été collé à l'autre extrémité du guide. Les couplages acoustiques ont été vérifiés à l'aide de cassés de mine sur chaque échantillon.

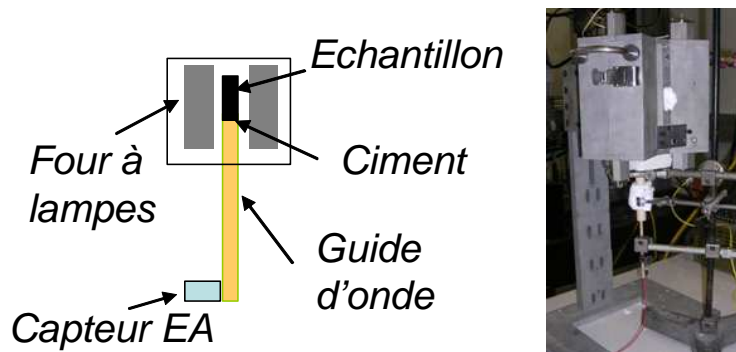


Figure IV - 36 : Schéma de l'essai de mesure de l'émission acoustique au cours d'une oxydation sous air

Trois cylindres ont été oxydés sous air à 960°C, pendant des durées respectives de 85, 120 et 200h, puis ont été refroidis lentement jusqu'à température ambiante (montée et descente à 200°C/h). Les signaux détectés par le capteur ont été enregistrés sur toute la durée du cycle thermique. Aucune activité acoustique n'a été mise en évidence au cours de l'élévation de la température des trois échantillons, ce qui tendrait à prouver que le cermet ne s'est pas endommagé durant le chauffage.

##### D. 4. 2 Activité acoustique détectée au cours de l'oxydation à 960°C

Des EA ont été régulièrement détectées au cours des paliers isothermes. Pendant 85h d'oxydation, par exemple, une centaine de signaux se sont élevés à moins de 800 coups au-delà du seuil de détection de 40dB (Figure IV - 37 a). Les amplitudes ne dépassent jamais 67dB, les fréquences vont de 200 à 280kHz et les durées sont inférieures à 500µs (Figure IV - 37 b).

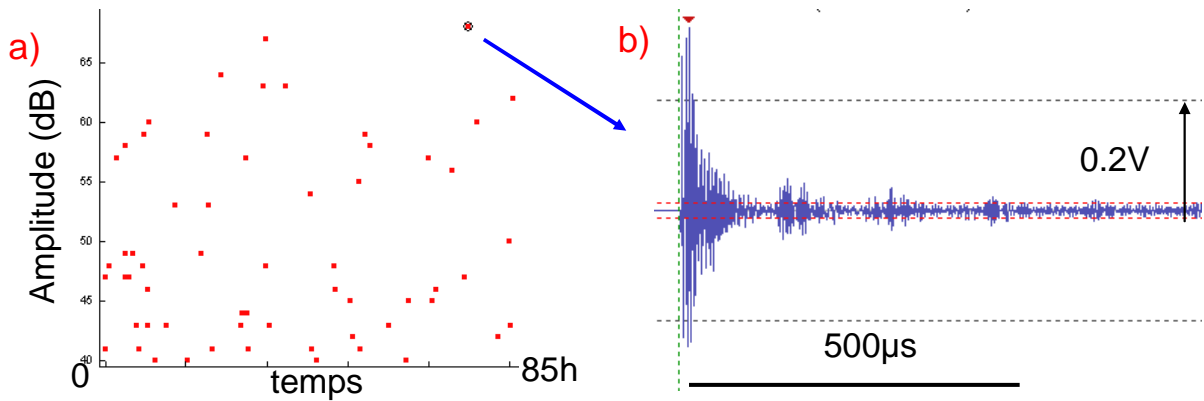


Figure IV - 37 : Détection d'EA d'amplitude supérieure à 40dB – b) Forme d'onde caractéristique

Les formes d'ondes sont caractéristiques d'un endommagement peu énergétique. En tout état de cause, les signaux ne peuvent pas coïncider avec un amorçage de fissures. Ainsi, le processus d'oxydation ne génère pas a priori de dommage macroscopique significatif pour le cermet.

#### D. 4. 3 Activité acoustique détectée au cours du refroidissement

Le refroidissement des cylindres partiellement oxydés est la source de très nombreuses EA, d'amplitude supérieure à 70dB et de fréquences comprises entre 160 et 250kHz. Cette forme d'EA a pu être corrélée avec l'observation de fissures amorcées au niveau de l'interface poreuse.

Après 85h d'oxydation par exemple, deux séries distinctes de signaux d'amplitude supérieure à 60dB ont été relevées aux alentours de 680°C et de 360°C (Figure IV - 38 a). La première série d'EA pourrait être associée à l'amorçage de la fissure observée à l'interface, au niveau de l'angle (Figure IV - 38 b). L'autre série d'EA pourrait être attribuée au réamorçage et à la propagation de ces fissures en zone oxydée, comme en témoignent les formes d'onde ou le nombre de franchissements du seuil de détection en fonction de l'amplitude (Figure IV - 39).

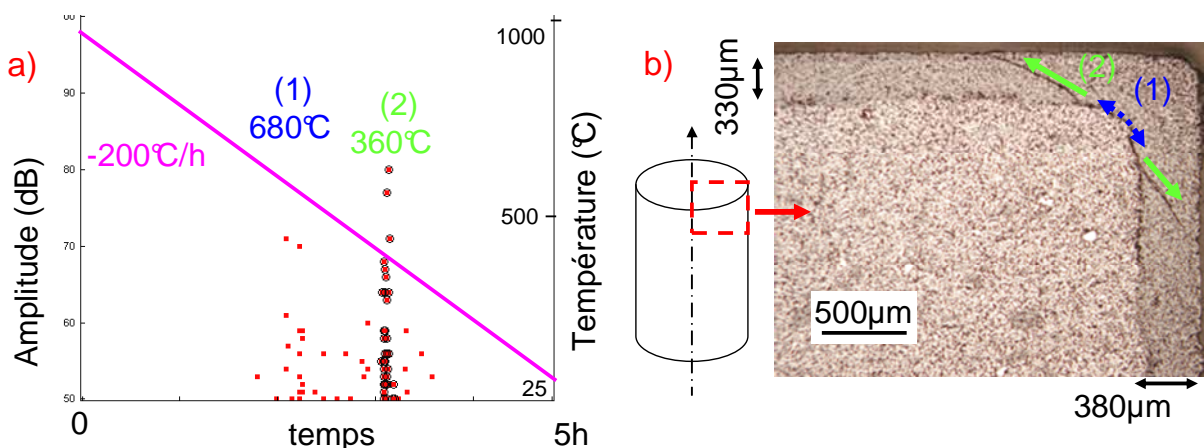


Figure IV - 38 : Endommagement du cylindre partiellement oxydé pendant 85h à 960°C : a) Détection d'EA d'amplitude supérieure à 60dB au cours du refroidissement – b) Coupe transverse (MO)

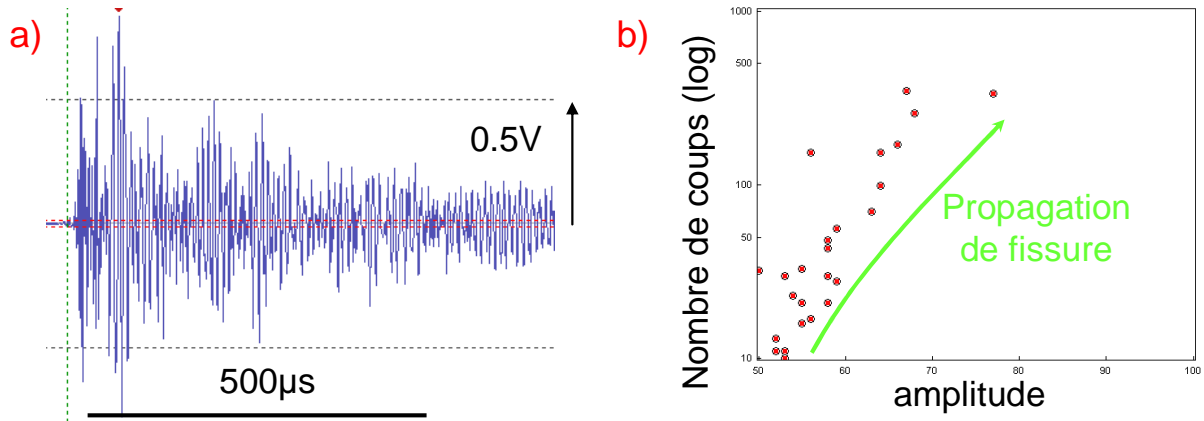


Figure IV - 39 : Exploitation des signaux de la Figure IV - 38 : a) Forme d'onde de la salve à 80dB - b) Représentation logarithmique du nombre de coups en fonction de l'amplitude de la seconde série d'EA

La température associée à l'émission des premiers signaux de forte amplitude et la longueur des macrofissures dépendent du degré d'oxydation des échantillons. En effet, les premières EA apparaissent dès 760°C après 120h d'oxydation (Figure IV - 40 a) contre 800°C après 200h d'oxydation (Figure IV - 40 b). Les séries d'EA suivantes traduiraient la fissuration ultérieure de l'interface : la décohésion devient même totale après 200h d'oxydation.

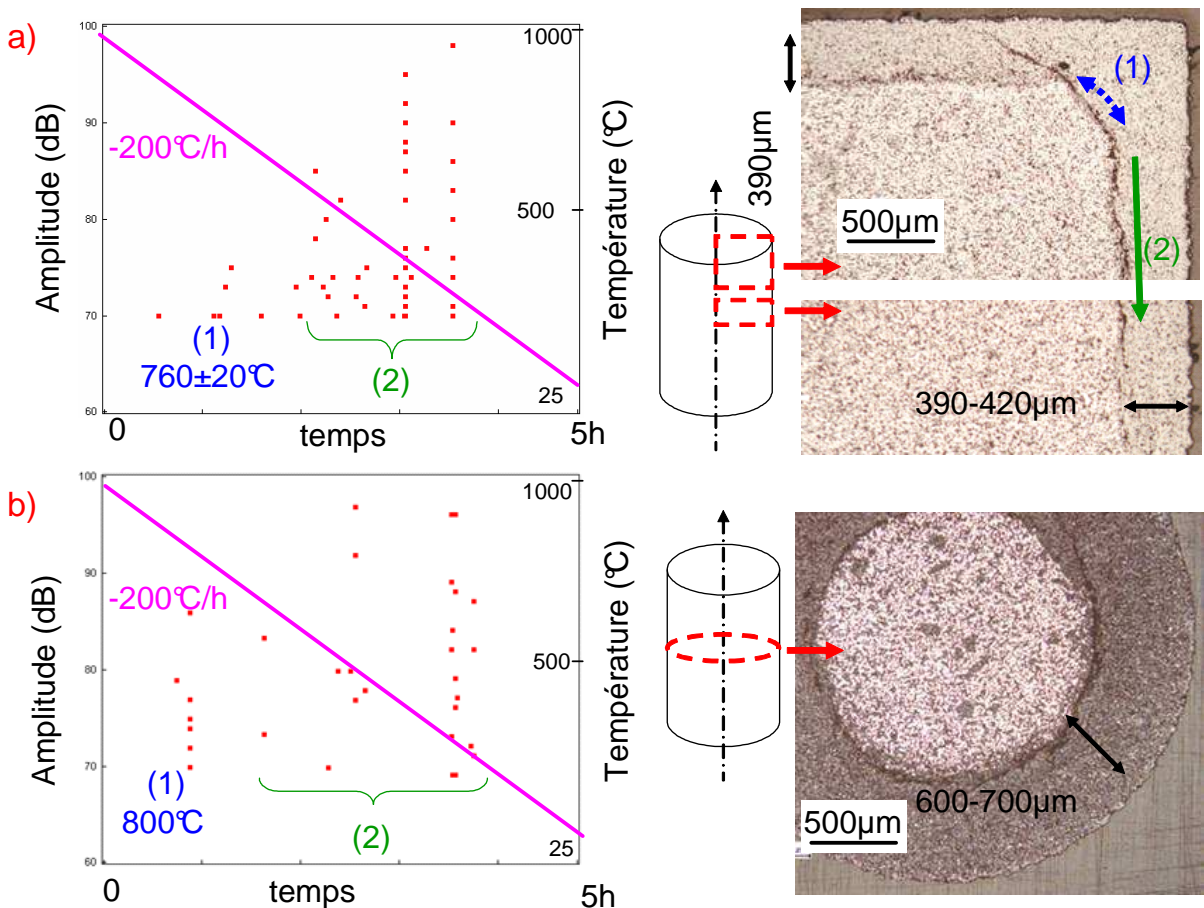


Figure IV - 40 : Emissions acoustiques associées au refroidissement de cylindres partiellement oxydés à 960°C : a) après 120h - b) après 200h

Seule la dilatation différentielle entre le cœur non oxydé et la périphérie oxydée peut être responsable des contraintes de traction engendrant l'amorçage des fissures lors des premières séries d'EA. Dans le dernier chapitre, les simulations numériques vont notamment permettre de localiser et d'estimer un ordre de grandeur des contraintes critiques à partir de ces résultats.

## E. Récapitulatif du chapitre IV

Dans une atmosphère riche en oxygène, la dégradation des cermets est la résultante de nombreuses diffusions d'espèces chimiques au sein de la microstructure. Une petite proportion de l'oxygène réagit avec les phases métalliques à proximité de la surface pour former une ou plusieurs couches externes d'oxyde, dont le nombre est fonction de la composition chimique de l'alliage et de la pression partielle d'oxygène imposée. Participent également à cette transformation de phase les cations métalliques parvenant à diffuser depuis le cœur du matériau jusqu'à la surface. Une grande proportion de l'oxygène parvient toutefois à traverser la couche nouvellement créée, diffuse par l'intermédiaire des joints de grains céramiques et contribue notamment à la formation de monoxyde. Ces transformations de phase interne et externe se produisent surtout au détriment des phases métalliques.

Les études cinétiques démontrent que la diffusion de l'oxygène au sein du cermet est influencée par la perméabilité de la (des) couche(s) externe(s), activée par la température et/ou par l'application de contraintes. Les analyses thermogravimétriques et les observations microscopiques démontrent que la vitesse d'oxydation du matériau A est proportionnelle au temps tandis que celle du matériau B diminue progressivement au cours de l'oxydation. Le matériau A présente alors une meilleure résistance à la dégradation sous air que le matériau B à 960°C et sur de courtes durées, mais il est beaucoup plus sensible à l'élévation de température. En revanche, la diffusion d'oxygène à cœur de structure est moins sensible à l'application de contraintes sur le matériau A.

D'un point de vue thermomécanique, les mécanismes d'oxydation affectent le module d'élasticité entre 25 et 1000°C et augmentent la résistance à rupture moyenne. Ce renforcement s'explique par la cicatrization de défauts et par une résorption d'une partie de la porosité. A l'opposé, l'oxydation du métal tend à réduire la résistance à la fissuration (par la suppression des pontages ductiles) et le coefficient de dilatation thermique moyen du cermet. Par rapport à son homologue vierge, le cermet oxydé conserve toutefois une transition de comportement élastique à viscoplastique aux alentours de 900°C, mais il flue beaucoup plus lentement sous un même chargement mécanique.

La diffusion des cations provenant des anciennes phases métalliques provoque l'apparition d'une bande de porosité parallèle à la surface libre, sur une épaisseur caractéristique de 20 à 40µm. La zone poreuse est facilement repérable grâce aux forts contrastes optiques et chimiques entre les zones oxydée et non oxydée. De nombreuses observations ont mis en évidence que l'interface constituait une zone privilégiée d'amorçage de rupture et de propagation de fissures.

Des capteurs d'Emission Acoustique ont détecté une faible activité au cours de l'oxydation partielle d'échantillons à 960°C, tandis que la phase de refroidissement est source de signaux de forte amplitude. Ces émissions caractérisent très probablement l'amorçage de macrofissures depuis l'interface, en raison d'un désaccord dilatométrique entre le cœur non oxydé et la périphérie oxydée. Les fissures induites se sont propagées préférentiellement le long de l'interface, du fait de sa faible adhérence.

Un des objectifs du dernier chapitre consistera à démontrer, au moyen de simulations numériques, si une transformation de phase à haute température peut être à l'origine d'une décohésion interfaciale, à l'image du refroidissement.





---

# Chapitre V : Simulation numérique de l'oxydation

---

A.	Modélisation des effets mécaniques induits par l'oxydation du cermet .....	115
A. 1.	Bilan des effets mécaniques induits par l'oxydation.....	115
A. 2.	Intégration des effets induits par l'oxydation dans un code de calcul .....	116
A. 3.	Vérification des données intégrées au modèle .....	117
B.	Simulation de l'oxydation d'éprouvettes de flexion .....	119
B. 1.	Simulation de la réponse en fluage d'éprouvettes en cours d'oxydation.....	119
B. 2.	Simulation du comportement mécanique d'une éprouvette pré-oxydée .....	122
C.	Simulation de l'oxydation d'échantillons cylindriques.....	124
C. 1.	Objectif de l'étude .....	124
C. 2.	Calcul des contraintes de traction maximales au cours de l'oxydation.....	124
C. 3.	Calcul des contraintes de traction maximales au cours du refroidissement .....	127
D.	Simulation de l'oxydation d'une anode .....	129
D. 1.	Cinétique d'oxydation .....	129
D. 2.	Sollicitations mécaniques consécutives à une oxydation isotherme .....	130
D. 3.	Sollicitations mécaniques consécutives à des gradients de température.....	132
E.	Récapitulatif du chapitre V .....	135



## A. Modélisation des effets mécaniques induits par l'oxydation du cermet

### A. 1. Bilan des effets mécaniques induits par l'oxydation

#### A. 1. 1 Possibilités d'accommodation du gonflement par fluage

Au chapitre IV, nous avons mis en évidence que les mécanismes d'oxydation généraient une fine couche poreuse parallèle à la surface libre d'une structure en cermet. Le front d'oxydation est plan, d'épaisseur fine et bien défini par les contrastes optiques et chimiques entre les zones voisines. Nous avons par ailleurs vu que la transformation des phases métalliques en oxydes s'accompagne d'une prise de volume importante et d'une diminution du coefficient de dilatation. Le gonflement volumique à haute température et/ou le désaccord dilatométrique au cours du refroidissement sont à l'origine de différentiels de déformation qui peuvent causer des décohésions interfaciales, notamment sur des cylindres. Outre les contraintes développées, un affaiblissement local des propriétés mécaniques par déplétion d'espèces chimiques à l'interface est sans doute également à l'origine de ces ruptures.

Toutefois, le cermet est susceptible d'accommoder par fluage les déformations locales engendrées par sa périphérie qui s'oxyde car, à cette température, les différents composés peuvent présenter des déformations viscoplastiques (voir Chapitre II et IV). En tout état de cause, le taux de porosité initial du matériau (2 à 5%) ne suffit pas à lui seul pour compenser la forte augmentation de volume (12 à 19%). Si cette dernière n'est pas suffisamment accommodée par les déformations viscoplastiques de fluage, les contraintes qui se développeraient pourraient provoquer un amorçage de fissures à l'interface.

Dans un premier temps, la vitesse de déformation linéaire associée au gonflement a pu être évaluée analytiquement pour les deux matériaux. D'après les observations du Chapitre IV, le cœur non oxydé et la périphérie oxydée sont séparés par l'épaisseur de l'interface poreuse, soit environ 40 $\mu\text{m}$ . Pour une vitesse d'avancée du front comprise entre 2 et 4 $\mu\text{m}/\text{h}$ , il faut donc compter entre 10 et 20h pour qu'un point de la structure évolue d'un état non oxydé vers un état totalement oxydé. Ainsi, pour une dilatation linéaire isotrope estimée entre 4,0% et 5,9%, des vitesses de déformation maximales comprises entre 0,2 et 0,4%/h pourraient être atteintes dans la zone non oxydée en avant du front (Tableau V - 1).

<b>à 960°C</b>	<b>matériau A</b>	<b>matériau B</b>
vitesse d'oxydation ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	2	2-4
durée minimale (h)	20	10-20
dilatation linéaire	5.9%	4.0%
<b>vitesse de déformation (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.30%</b>	<b>0.2-0.4%</b>
K (MPa.h)	6.24E+04	1.31E+04
<b>contrainte de traction (MPa)</b>	185	26-52

Tableau V - 1 : Comparaison des sollicitations générées par le gonflement volumique

D'après les conclusions de l'étude du fluage menée au Chapitre II (le paramètre K a été identifié pour chaque matériau au §C.2.3), de telles vitesses de déformation pourraient donc générer des contraintes non négligeables par rapport à la résistance à rupture en traction des matériaux non oxydés, ce notamment pour le matériau A. Des simulations numériques nous permettront par la suite d'affiner l'influence des déformations de croissance locales sur le comportement global de différentes structures, en particulier pour des configurations axisymétriques.

A. 1. 2 Criticité d'une interface poreuse dans une structure de révolution

Dans une structure de révolution, pour que la continuité interfaciale soit respectée, les gradients de déformation précédemment identifiés (gonflement volumique à haute température et désaccord dilatométrique au refroidissement) sont susceptibles de générer des contraintes radiales au niveau de l'interface poreuse, comme schématisé par la Figure V - 2.

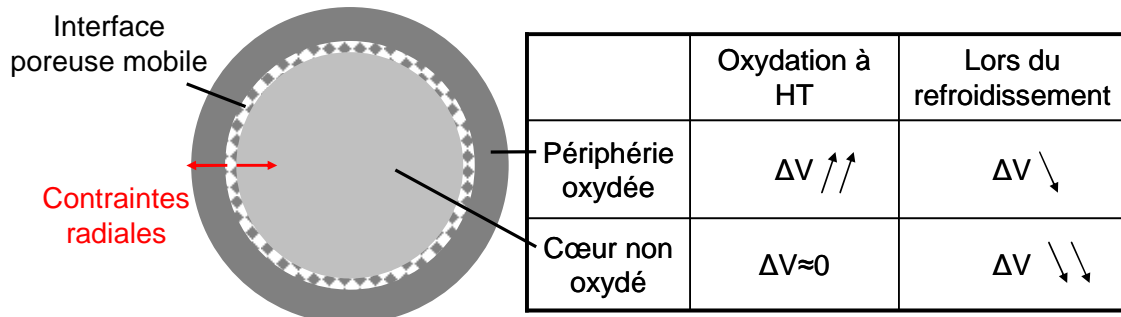


Figure V - 2 : Représentation schématique des contraintes de traction susceptibles d'être générées au niveau de l'interface cermet oxydé/cermet non oxydé dans une structure de révolution

A une toute autre échelle, une anode inerte en cermet, dans sa conception actuelle, présente également une symétrie de révolution (voir Chapitre III). Nous avons donc entrepris d'estimer ces contraintes pour évaluer les risques de fissuration interfaciale, ainsi que la probabilité de rupture du cœur non oxydé et de la périphérie oxydée.

A. 2. Intégration des effets induits par l'oxydation dans un code de calcul

A. 2. 1 Principe du modèle numérique d'oxydation

L'outil numérique a été développé à l'origine par J. Frachon et J. Besson, dans le but de modéliser l'oxydation interfaciale au sein d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage monocristallin à base nickel [FRA09]. Au cours de sa thèse, J. Frachon a étudié les conséquences mécaniques d'une croissance anisotrope d'alumine depuis la sous-couche en NiCoCrAlY, en grande partie responsable de l'écaillage de ces systèmes multicouches.

L'outil permet de traiter de façon progressive le gonflement multidirectionnel de certains éléments d'un maillage prédéfini. L'avancée du front d'oxydation se traduit, au niveau d'une zone de transition élémentaire, par l'évolution de la fraction volumique de matériau oxydé, notée  $f_v$ . Comprise entre 0 (non oxydé) et 1 (totalement oxydé), une valeur de  $f_v$  est attribuée à chaque élément du maillage, en fonction de la position de son (ou ses) point(s) de Gauss par rapport à une position virtuelle du front, notée  $h(t)$  (Figure V - 3).

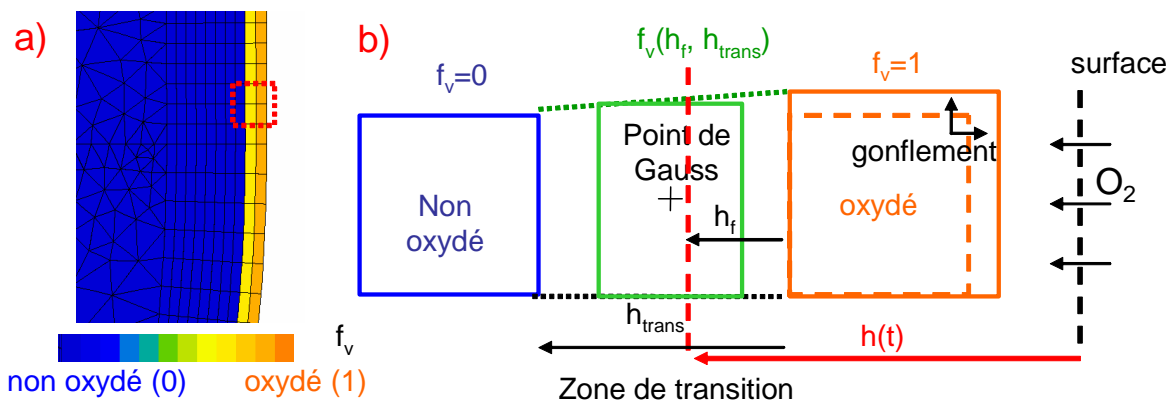


Figure V - 3 : Principe de gestion numérique du front d'oxydation : a) Taux d'oxydation d'éléments d'un maillage – b) Zoom sur la zone de transition (représentations 2D)

Les contraintes effectives sont calculées par une approche de type Voigt (loi des mélanges) au sein de chaque élément de transition, à partir de la fraction volumique  $f_v$  et des propriétés mécaniques des matériaux (élasticité, fluage) de part et d'autre du front, de sorte que :

$$\sigma_{transition} = \sigma_{oxydé} \cdot f_v + \sigma_{non\ oxydé} \cdot (1 - f_v)$$

Le calcul est réalisé en hypothèse de grandes déformations.

### A. 2. 2 Adaptation du modèle à l'oxydation des cermets

Nous avons adapté le modèle numérique à la problématique d'oxydation des cermets. Les lois de comportement élastiques et viscoplastiques avant et après oxydation sont celles qui ont été identifiées dans les chapitres II et IV. Les coefficients de dilatation associés ont été mesurés en annexe 1. Toutes les caractérisations du matériau A (en particulier la loi de fluage après oxydation) n'ayant pas été réalisées, **l'étude numérique a été limitée au cas du matériau B.**

Pour simuler l'avancée du front d'oxydation et la dilatation qui l'accompagne, l'outil numérique nécessite un format de loi cinétique (d'ordre 1 ou 2) et l'expression du tenseur d'expansion volumique dans le repère global de la structure. Dans cette étude, une **dilatation linéaire de 4%** sera appliquée dans les 3 directions du repère global représentée par le **tenseur isotrope** des déformations de croissance  $\tilde{\epsilon}_{gr}$  :

$$\tilde{\epsilon}_{gr} = \begin{pmatrix} 0,04 & 0 & 0 \\ 0 & 0,04 & 0 \\ 0 & 0 & 0,04 \end{pmatrix}$$

Avant de l'appliquer à des structures plus complexes, nous avons tenu à vérifier la pertinence du modèle sur les principales géométries d'échantillons étudiés, à savoir des parallélépipèdes et des cylindres.

### A. 3. Vérification des données intégrées au modèle

#### A. 3. 1 Adaptation du maillage à la géométrie étudiée

Les échantillons parallélépipédiques étudiés présentent toujours des angles qui se traduisent, en cours d'oxydation, par une courbure de l'interface (Figure V - 4 a). Pour faciliter le traitement numérique de l'avancée du front au niveau de ces singularités, nous avons choisi d'imposer, dès les premiers instants de l'oxydation, un rayon de courbure constant de 200 $\mu$ m, correspondant à une moyenne des valeurs mesurées sur différentes micrographies. Dans le cas des éprouvettes de flexion, les erreurs sont minimisées par le fait que la singularité présente une rotundité initiale induite par le chanfreinage des arêtes. Les maillages des pièces sont adaptés en conséquence, afin d'éviter que le champ scalaire associé au paramètre  $f_v$  ne présente de discontinuité au niveau des éléments appartenant à l'interface (Figure V - 4 b).

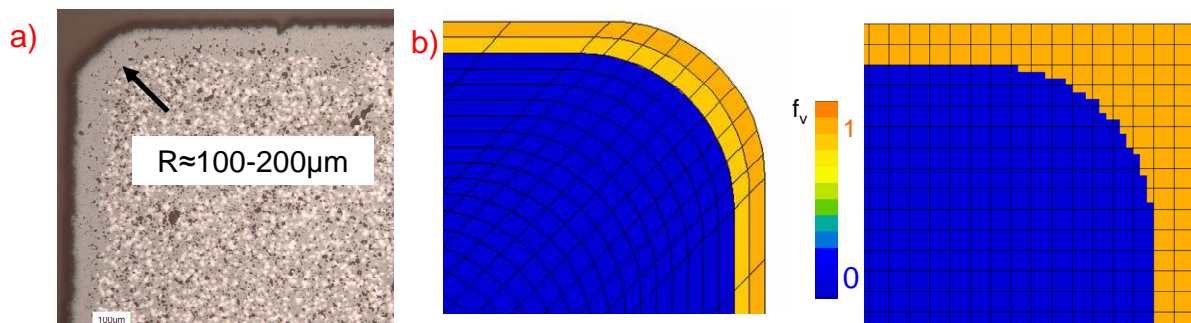


Figure V - 4 : a) Courbure du front près de la singularité – b) Zooms sur les maillages de singularité réalisés avec et sans courbure des éléments (20 $\mu$ m d'épaisseur)

A. 3. 2 Validation du modèle cinétique

L'oxydation progressive de nos différents échantillons est bien reproduite au moyen du modèle cinétique présenté dans le chapitre III. Si une loi linéaire constitue une bonne approximation sur des temps courts (environ  $4\mu\text{m/h}$  pour  $t < 100\text{h}$ ), l'usage d'une loi d'ordre 2 est impérative sur des temps plus longs. A  $960^\circ\text{C}$ , par exemple, l'épaisseur oxydée simulée pour une éprouvette de flexion à différentes durées est bien conforme aux valeurs expérimentales (Figure V - 5).

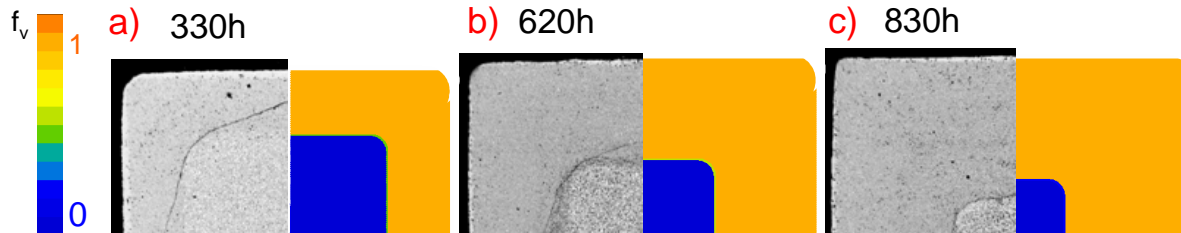


Figure V - 5 : Oxydation progressive de la section d'échantillons parallélépipédiques à  $960^\circ\text{C}$  (matériau B)

A. 3. 3 Dimensions des échantillons après oxydation complète

Les variations dimensionnelles relatives à l'expansion volumique des échantillons sont globalement conformes aux mesures effectuées après oxydation complète. Pour un cube de 4mm de côté par exemple, dont le quart d'une section est représenté par la Figure V - 6, l'oxydation s'accompagne d'un déplacement uniforme et homothétique des faces de l'ordre de 0,08mm.

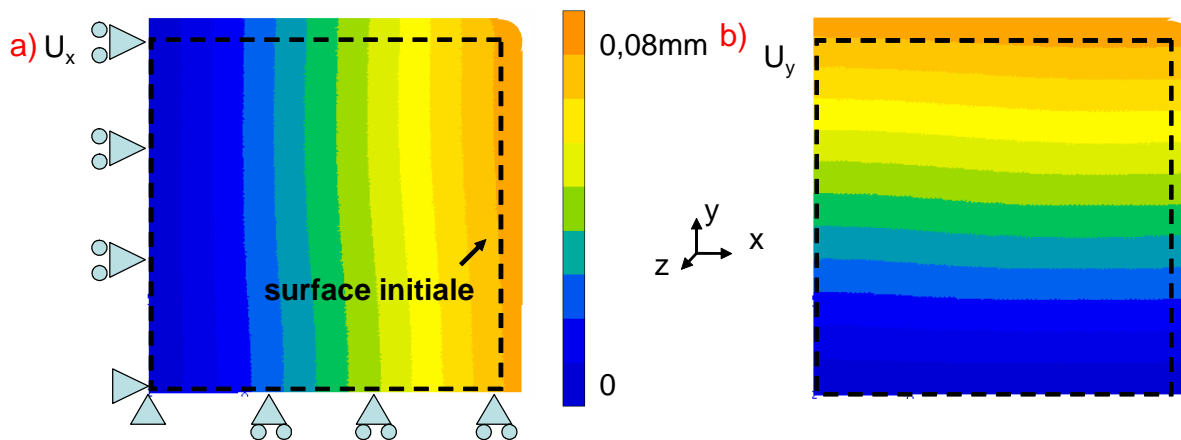


Figure V - 6 : Champs de déplacements finaux après oxydation d'une section carrée : a)  $U_x$  - b)  $U_y$

En revanche, pour des échantillons présentant un fort élanement (cas des éprouvettes de flexion), les déplacements finaux calculés tendent à s'éloigner des mesures. Par exemple, pour un parallélépipède de longueur 50mm et de section  $4\text{mm} \times 4\text{mm}$  totalement oxydé, nous avons mesuré un gonflement moyen de 5 à 5,5% (4,2mm au lieu de 4mm) pour une variation de longueur de seulement 1% (détail en annexe 7). La dilatation linéaire mesurée associé au gonflement semble surtout affecter les dimensions les plus faibles de l'échantillon, alors que le calcul prévoit un gonflement isotrope lié à l'expression de  $\tilde{\epsilon}_{gr}$  ci-dessus.

## B. Simulation de l'oxydation d'éprouvettes de flexion

### B. 1. Simulation de la réponse en fluage d'éprouvettes en cours d'oxydation

#### B. 1. 1 Présentation des objectifs et des hypothèses des calculs

Après avoir vérifié que le modèle d'oxydation développé au Centre des Matériaux pouvait s'appliquer au cas d'un cermet, nous avons simulé l'oxydation progressive d'éprouvettes de flexion, en y appliquant les lois de comportement viscoplastique identifiées au Chapitre II. Les caractérisations menées au Chapitre IV ont démontré que l'oxydation du matériau B ralentissait notablement sa vitesse de fluage. Au cours de l'étude du fluage, nous avons toutefois supposé que, vu la faible épaisseur de matériau oxydée durant l'essai, les conditions d'essais oxydantes avaient peu d'influence sur la réponse des éprouvettes.

Plusieurs simulations numériques ont été réalisées à l'aide du modèle (§A. 2. 1) pour vérifier que l'oxydation jouait effectivement un rôle négligeable sur la réponse de la structure au cours des essais. Le fléchissement d'une éprouvette sous l'effet d'un chargement mécanique constant, a été comparé avec et sans prise en compte de l'oxydation des différentes faces, sous air, à une température d'essai de 960°C. Plusieurs configurations 2D et 3D ont été testées pour évaluer la sensibilité d'une éprouvette de cermet à l'oxydation : oxydation uniforme identique en traction et compression (symétrique) ou plus rapide en traction (dissymétrique). Dans les cas d'oxydation uniforme des différentes faces, nous avons choisi d'imposer une **cinétique moyenne de 4µm/h**.

#### B. 1. 2 Influence d'une oxydation symétrique (calcul 2D)

Dans le Chapitre II, nous avons identifié une loi de fluage à 960°C à partir de la mesure du fléchissement de trois éprouvettes, sous l'effet de contraintes de 20, 30 et 40MPa. Dans ce nouveau calcul, le processus d'oxydation depuis les faces en traction et en compression d'un maillage 2D a été considéré. Les maillages sont raffinés en surface avec des éléments de 20µm d'épaisseur (Figure V - 7). Les calculs sont encore réalisés en hypothèse de contraintes planes.

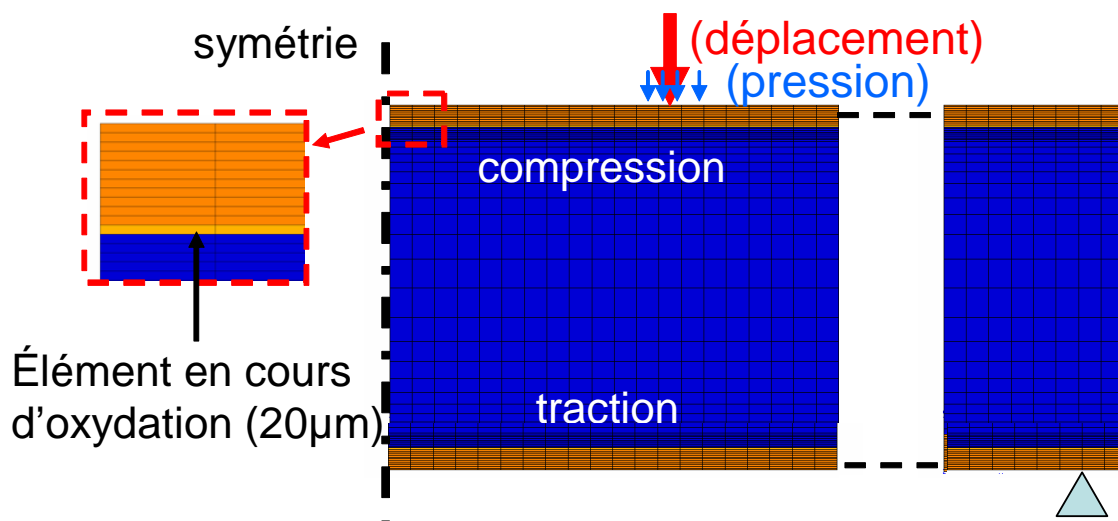


Figure V - 7 : Maillage 2D avec oxydation dissymétrique des faces en traction et en compression

Pour chaque essai, le fléchissement simulé avec prise en compte de l'oxydation a été comparé à celui sans oxydation (Figure V - 8). Les effets d'une oxydation uniforme à 4µm/h commencent à se faire ressentir à l'issue de 5 à 10h d'essai, au travers d'un ralentissement du

fléchissement de l'éprouvette. Sous 20MPa par exemple, l'écart entre les deux déplacements simulés reste limité à 3% après 30h d'essai. L'écart augmente légèrement avec l'élévation de la contrainte : il atteint 9,5% après 17h de fluage sous 40MPa.

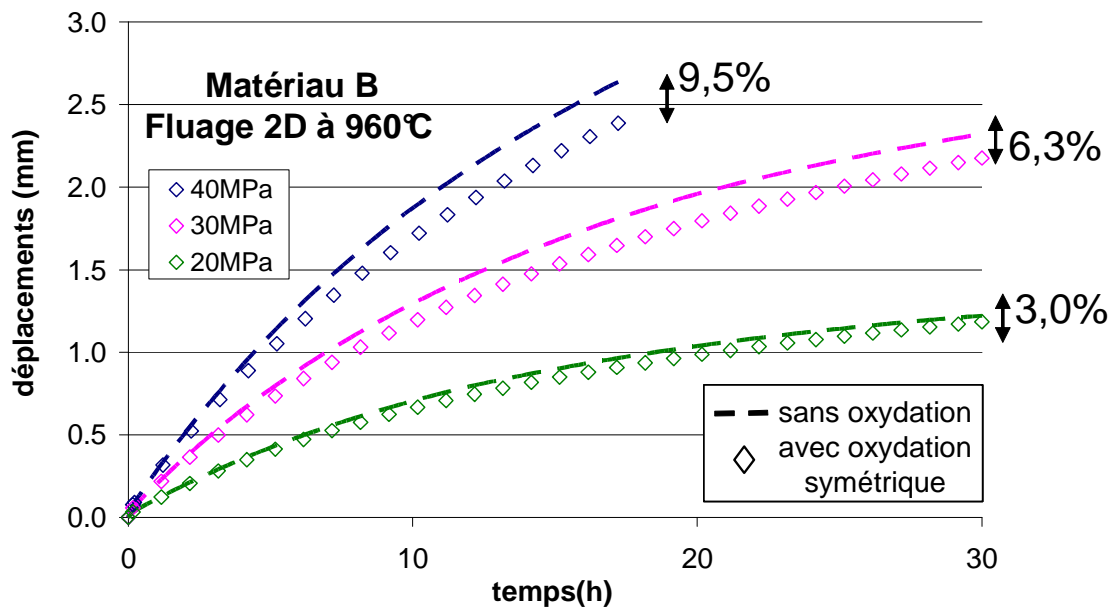


Figure V - 8 : Comparaison des déplacements numériques 2D avec et sans prise en compte de l'oxydation

D'après ces premiers résultats de simulation 2D, nous en déduisons que l'identification des paramètres de la loi de fluage a été réalisée avec une incertitude inférieure à 10% sur la gamme de contraintes [20-40MPa] et pour des durées d'essais de 30h.

### B. 1. 3 Influence d'une oxydation dissymétrique (calcul 2D)

Nous avons intégré aux calculs 2D une cinétique d'oxydation plus fidèle aux observations microscopiques, c'est-à-dire une vitesse d'oxydation supérieure sur la face en traction que sur celle en compression. Pour chaque élément du maillage (Figure V - 9 a), on considère que la dissymétrie se limite à une simple différence de vitesse d'avancée du front d'oxydation (développement en annexe 7), les vitesses de fluage des matériaux oxydés restant identiques. Les fléchissements correspondants sont alors illustrés par la Figure V - 9 b).

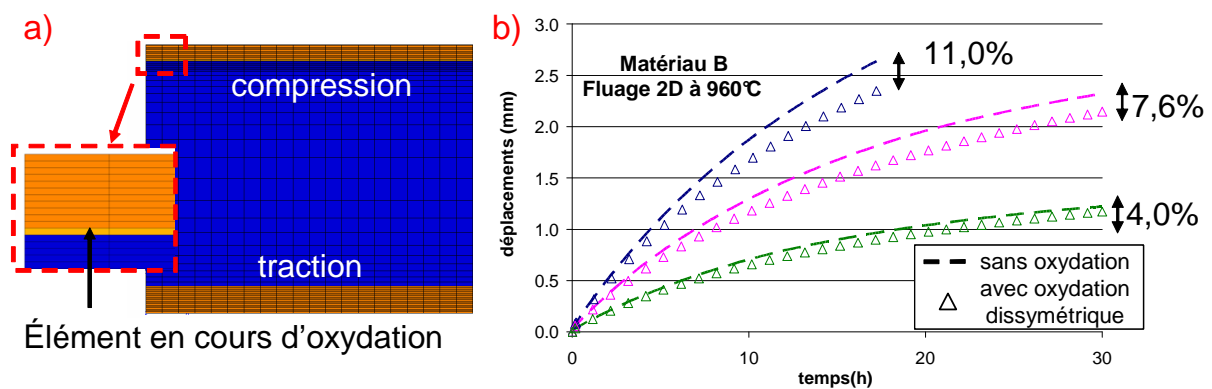


Figure V - 9 : a) Maillage 2D avec oxydation dissymétrique des faces en traction et en compression  
b) Comparaison des déplacements numériques 2D avec et sans prise en compte de l'oxydation

Les écarts de fléchissement générés par ces nouvelles simulations sont quasi identiques à ceux obtenus par les calculs de structure 2D avec une oxydation symétrique. On peut donc s'affranchir de la prise en compte de la dissymétrie pour réaliser un calcul 3D visant à évaluer l'impact d'une oxydation des faces latérales.

#### B. 1. 4 Influence de l'oxydation des faces latérales lors d'un calcul 3D

Les simulations 3D ont l'avantage de pouvoir prendre en compte l'oxydation des faces latérales des éprouvettes de flexion, mais demandent de plus longs temps de calcul. Un quart d'une éprouvette a été maillé par des éléments quadratiques de 0,5mm, excepté en surface où le maillage a été raffiné à 50 $\mu$ m (Figure V - 10 a). Les déplacements  $U_y$  d'un point d'application de la charge sont comparés, avec et sans prise en compte de l'oxydation. A titre d'exemple, les réponses à un essai de fluage sous 20MPa sont représentées Figure V - 10 b).

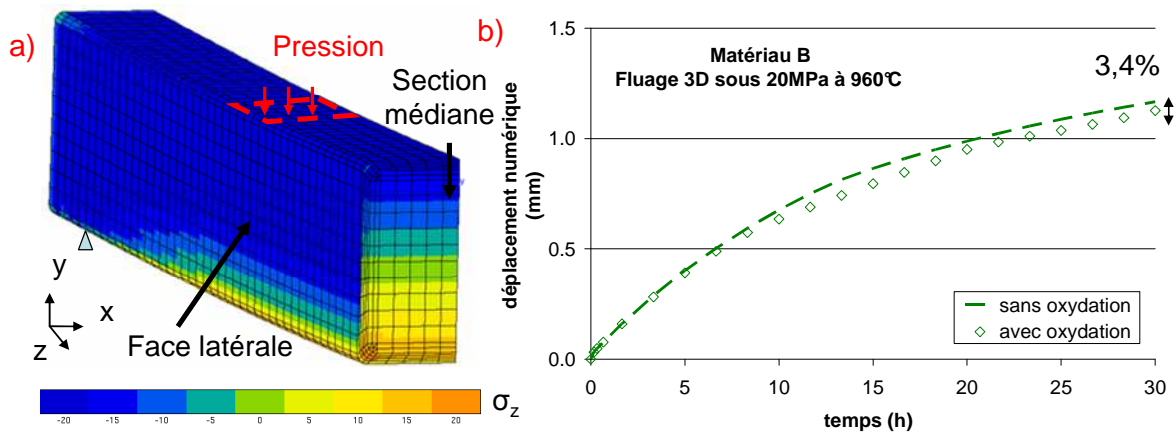


Figure V - 10 : Calcul 3D d'un essai de fluage en flexion sous 20MPa : a) Maillage et champ de contraintes  $\sigma_z$  associé - b) Déplacements calculés avec et sans oxydation

Comme dans les cas précédents, les effets d'une oxydation uniforme sont perceptibles dès 5 à 10h d'essai, au travers d'un ralentissement du fléchissement de l'éprouvette. Par rapport au cas 2D, l'écart entre les déplacements reste encore très limité après 30h d'essai. Pour ces deux temps caractéristiques, l'évolution du taux d'oxydation de chaque élément et les champs de déplacement associés sont illustrés à la Figure V - 11.

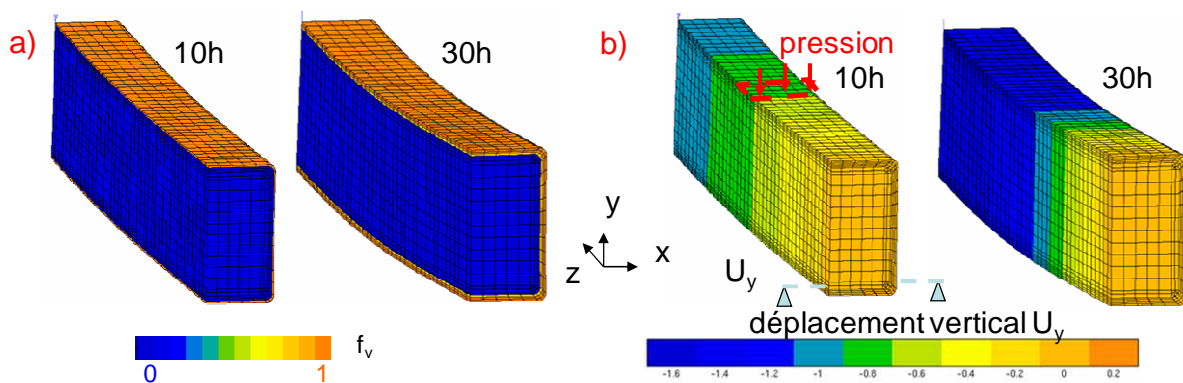


Figure V - 11 : Effets de l'oxydation des éprouvettes après 10h et 30h à 960°C : a) Taux d'oxydation des éléments - b) Champs de déplacement vertical  $U_y$

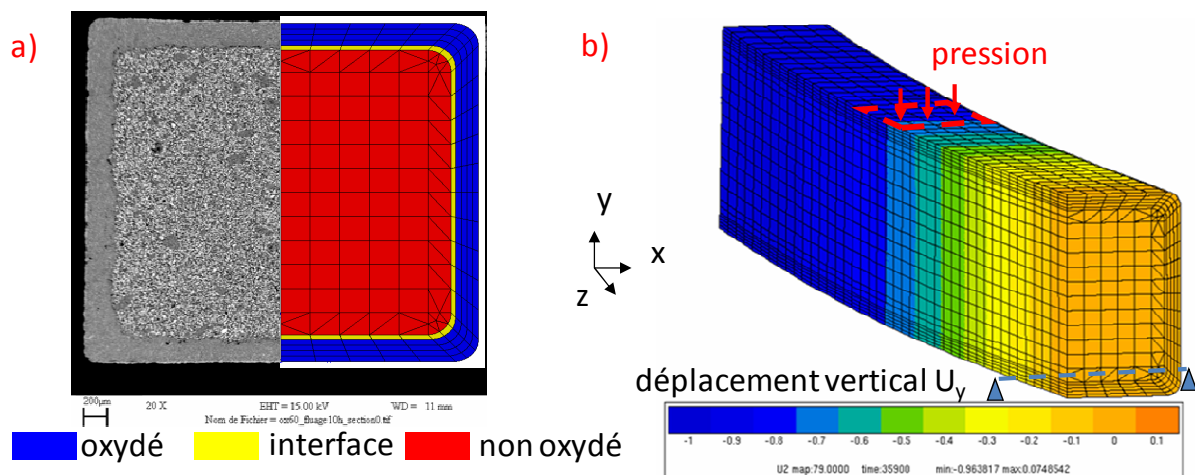
En définitive, l'oxydation des faces latérales n'a également que peu d'effet sur la réponse d'une éprouvette de flexion. Cela valide notre hypothèse concernant la faible influence des conditions d'essai oxydantes sur la loi de fluage finalement identifiée, qu'on pourra donc considérer avec une bonne approximation comme la loi de fluage du matériau vierge.

## B. 2. Simulation du comportement mécanique d'une éprouvette pré-oxydée

### B. 2. 1 Présentation des objectifs et des hypothèses des calculs

Au §D. 3 du Chapitre IV, un essai de flexion 4 points a été réalisé sur une éprouvette de matériau B ayant subi une pré-oxydation de 60h dans le four d'essai, sans retour à l'ambiante. Les chargements mécaniques courts et à faible contrainte (mesure de rigidité) et longs (caractérisation du fluage) ont donc été simulés, en particulier pour analyser la cohésion de l'interface cermet non oxydé/cermet oxydé.

Après 60h d'oxydation, une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 210 à 240 $\mu$ m s'est formée sur chaque face de la section (Figure V - 12 a). La zone oxydée se compose alors d'une couche d'oxyde dense de 170 à 210 $\mu$ m d'épaisseur et d'une couche interfaciale d'oxyde poreux de 40 $\mu$ m d'épaisseur environ. Ainsi, un quart de l'éprouvette a été maillé en utilisant des éléments quadratiques de 0,5mm de côté, excepté en surface où le maillage est raffiné à 50 $\mu$ m (Figure V - 12 b).



Les paramètres élastiques et viscoplastiques des zones non oxydée et oxydée sont connus. En revanche, une inconnue subsiste quant aux propriétés de la couche oxydée poreuse. Faute de modèle viscoplastique pertinent pour l'oxyde poreux, nous supposons que cette couche flue au moins aussi vite que le cermet oxydé : nous lui attribuons donc la loi de fluage du matériau oxydé. De la même manière, nous considérerons pour l'interface poreuse le module d'élasticité du cermet oxydé. Notons que dans les deux cas (élasticité et fluage), le fait de négliger la présence de porosité conduit à sous-estimer les capacités de déformation de l'interface, donc à surestimer les contraintes associées à une vitesse de déformation imposée.

Les conséquences d'une avancée du front d'oxydation pouvant être négligées sur la durée des essais (cf. §B. 1. 4), seuls des calculs 3D statiques ont été réalisés. Les contraintes générées auparavant par la croissance d'oxyde sont supposées négligeables (démonstration ultérieure).

### B. 2. 2 Simulation du test de rigidité

Deux calculs 3D ont été réalisés selon que l'interface est liée (rigide) ou glissante (susceptible de donner lieu à des délaminages) : ces deux cas sont schématisés sur la Figure V - 13 a) : au cours d'essais de cyclage en régime élastique, la réponse expérimentale est comprise entre les deux cas. Elle est toutefois nettement plus proche du cas sans décohésion interfaciale, ce qui justifie a posteriori notre hypothèse de continuité matérielle à l'interface.

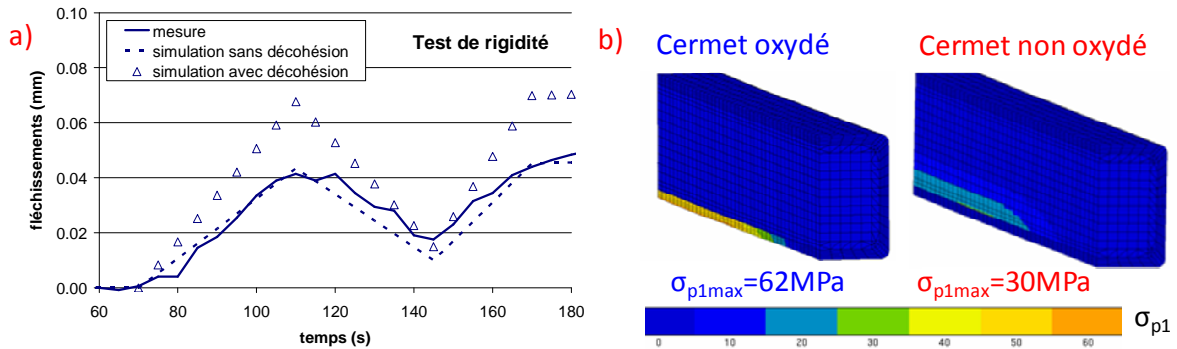


Figure V - 13 : a) Comparaison des réponses élastiques d'éprouvettes pré-oxydées avec ou sans décohésion interfaciale b) Champs de contraintes principales de traction maximales dans chaque zone

Par rapport à la répartition des contraintes au sein d'une éprouvette homogène, les contraintes se distribuent différemment dans chaque section de l'éprouvette partiellement oxydée, en raison des différences de module d'élasticité entre les zones constitutives. La contrainte maximale augmente par exemple à 62MPa sur la face en tension après le second chargement (Figure V - 13 b) mais reste très inférieure à la contrainte à rupture moyenne du cermet oxydé (123MPa) : cela confirme que la rupture fragile n'avait qu'une très faible probabilité de se produire depuis la face sollicitée en traction.

### B. 2. 3 Simulation de l'essai de fluage

Le fléchissement mesuré au cours du fluage est compris entre les fléchissements calculés numériquement pour des éprouvettes non oxydée et oxydée (Figure V - 14 a). Ici aussi, le fléchissement calculé sur une éprouvette ne présentant pas de décohésion interfaciale est en excellent accord avec la mesure. Cet essai valide également la pertinence des lois de fluage identifiées sur matériaux homogènes (non oxydé et oxydé). De plus, la déformée réelle est bien prédite par la simulation (Figure V - 14 b). La contrainte principale de traction maximale de 76MPa reste là aussi faible par rapport à la résistance à rupture moyenne.

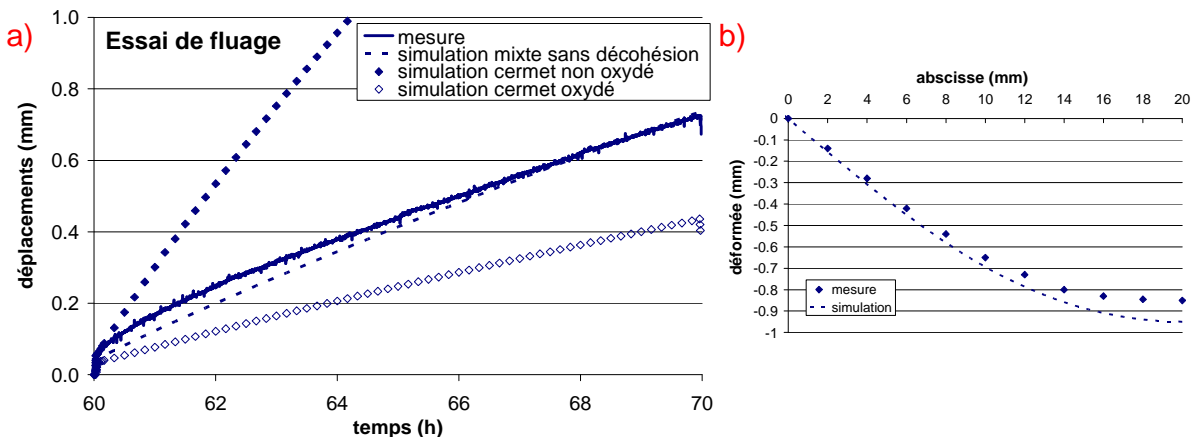


Figure V - 14 : Comparaisons des réponses réelles et simulées de l'éprouvette après 60h de pré-oxydation et 10h de fluage sous 50MPa à 960°C : a) déplacement relatif entre appuis – b) profil final de l'éprouvette

### B. 2. 4 Conclusions

Cette étude numérique a permis de valider certaines hypothèses faites lors de l'étude du fluage du matériau B. D'une part, nous pouvons utiliser avec confiance les différentes lois de comportement identifiés, avant et après oxydation. D'autre part, l'interface poreuse présenterait une certaine cohésion à haute température : nous allons vérifier cette tendance en simulant le processus d'oxydation sur des échantillons cylindriques.

## C. Simulation de l'oxydation d'échantillons cylindriques

### C. 1. Objectif de l'étude

L'objectif de ces simulations est de quantifier les contraintes générées à cœur d'échantillons cylindriques durant le processus d'oxydation et de les utiliser pour analyser les événements acoustiques et les endommagements observés a posteriori lors des essais d'oxydation (résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre IV, §D.4).

### C. 2. Calcul des contraintes de traction maximales au cours de l'oxydation

#### C. 2. 1 Réalisation des simulations numériques

Des calculs de structure ont été réalisés à l'aide du modèle numérique d'oxydation pour chacun des cylindres de matériau B, dont l'émission acoustique a été mesurée. Les résultats de simulation d'une oxydation de 85h à 960°C suffisent pour estimer les risques potentiels d'amorçage de fissures associés au gonflement induit par l'oxydation des échantillons.

Le calcul repose sur des conditions aux limites simplifiées pour intégrer l'avancée du front d'oxydation au sein de la géométrie de révolution (Figure V - 15 a) :

- Conditions d'axisymétrie et éléments périphériques d'épaisseur  $20\mu\text{m}$  ;
- Demi-maillage par symétrie selon l'axe z : blocage vertical des nœuds de la base ;
- Cinétique d'oxydation de  $4\mu\text{m/h}$  depuis la surface (valeur moyenne sur 85h) ;
- Instauration d'une courbure de l'interface au niveau de la singularité (angle) dès les premières heures d'oxydation (rayon de l'ordre de  $200\mu\text{m}$ ).

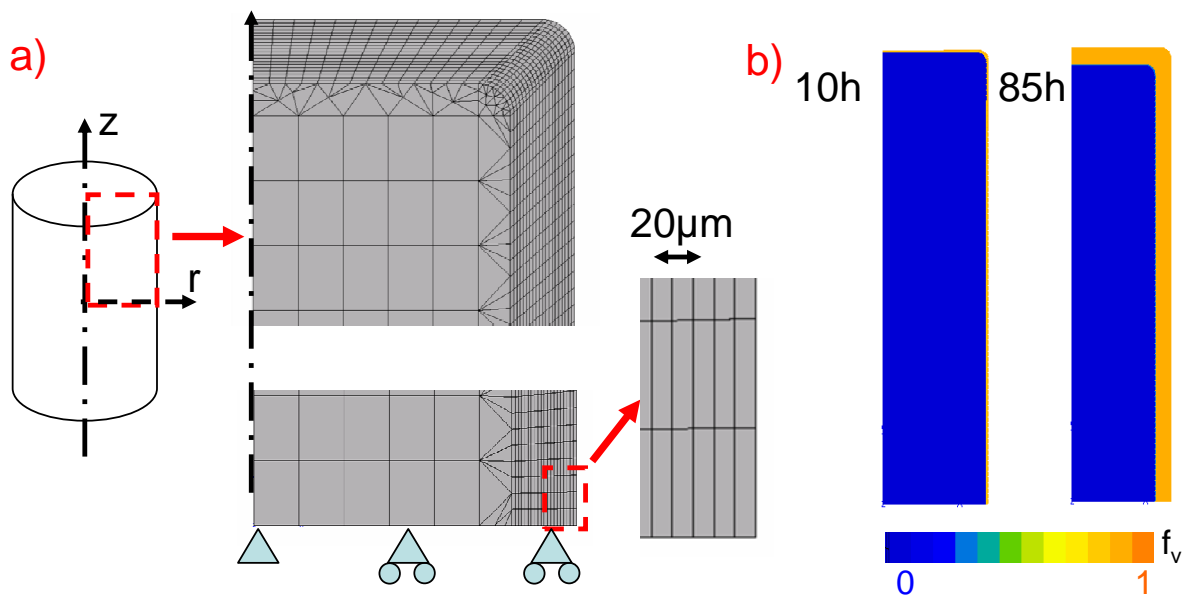


Figure V - 15 : a) Maillage axisymétrique de l'échantillon – b) Taux d'oxydation des éléments

Les simulations numériques sont exploitées à distance de l'extrémité de l'échantillon car la singularité géométrique (angle) est à l'origine d'un artefact numérique qui provoque des surcontraintes locales causées par l'expression du tenseur de dilatation dans le repère global. Les niveaux de contraintes radiales et tangentiels à la base du cylindre sont, quant à eux, beaucoup plus représentatifs de la réalité. Nous avons tout d'abord évalué l'effet du fluage en réalisant des calculs avec un comportement purement élastique, avant de réaliser un calcul plus réaliste des niveaux de contraintes en prenant en compte le fluage.

C. 2. 2 Résultats de calculs sans prise en compte du fluage

Un premier calcul a été réalisé avec le modèle d'oxydation en négligeant les possibilités d'accommodation du gonflement par fluage. Le champ de contrainte radiale, généré à cœur d'échantillon par sa périphérie qui s'oxyde, est représenté par la Figure V - 16.

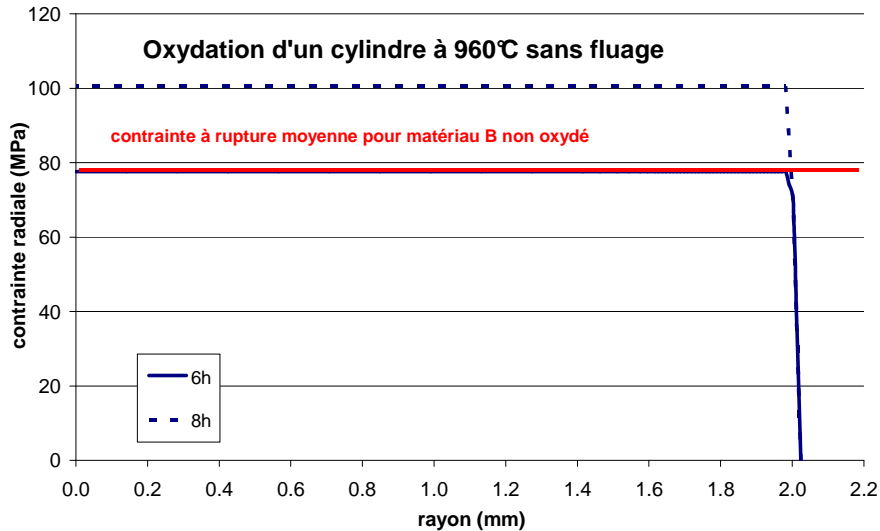


Figure V - 16 : Champ de contraintes radiales en fonction du rayon après 6h et 8h d'oxydation

Le processus d'oxydation entrainerait rapidement la ruine de la structure si le comportement du cermet était purement élastique car, en avant du front d'oxydation, les contraintes de traction radiales deviennent supérieures à la contrainte à rupture moyenne dès 6 à 8h d'oxydation (Figure V - 17).

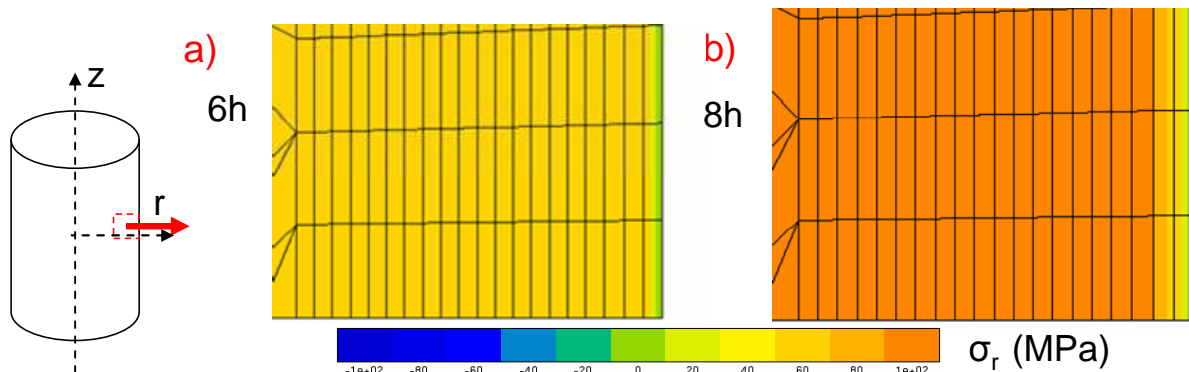


Figure V - 17 : Contraintes radiales en comportement élastique entre 6h (a) et 8h (b) d'oxydation

C. 2. 3 Résultats de calculs avec prise en compte du fluage

En réalité, un échantillon de cermet est capable d'accommoder par fluage les déformations locales associées à l'oxydation du métal. Les simulations numériques ont tout d'abord permis de démontrer que les contraintes de cisaillement pouvaient être négligées, en particulier à l'interface.

Les champs de contraintes radiale et longitudinale, générées à cœur d'échantillon par la périphérie qui s'oxyde, ont été représentés sur la Figure V - 18. Comme attendu, la zone oxydée est soumise à des contraintes de compression radiales et tangentielles tandis que l'interface et la zone non oxydée sont soumises à de faibles contraintes de traction radiales.

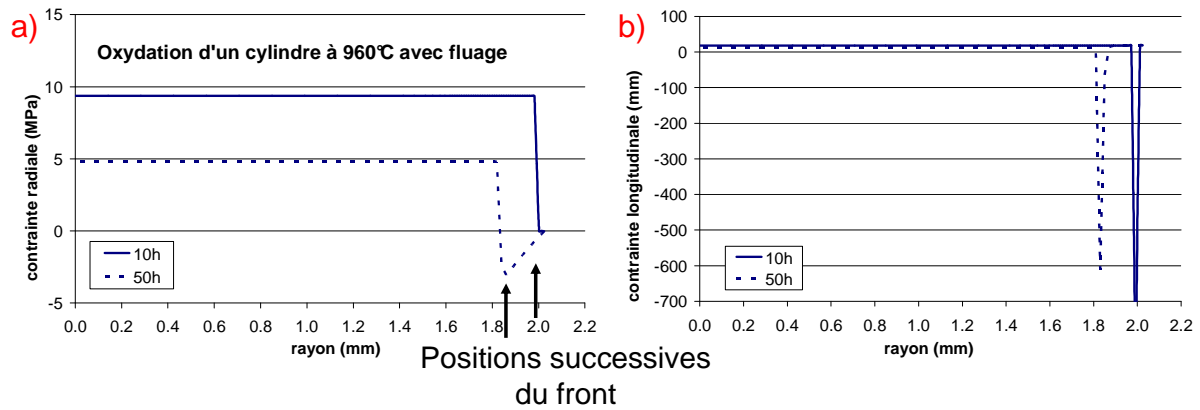


Figure V - 18 : Champ de contraintes radiales (a) et longitudinales (b) avec fluage en fonction du rayon

La Figure V - 19 illustre les champs de contraintes radiale et longitudinale après 10h d'oxydation, durée pour laquelle la contrainte de traction  $\sigma_r$  atteint un maximum de près de 13MPa en avant du front d'oxydation.

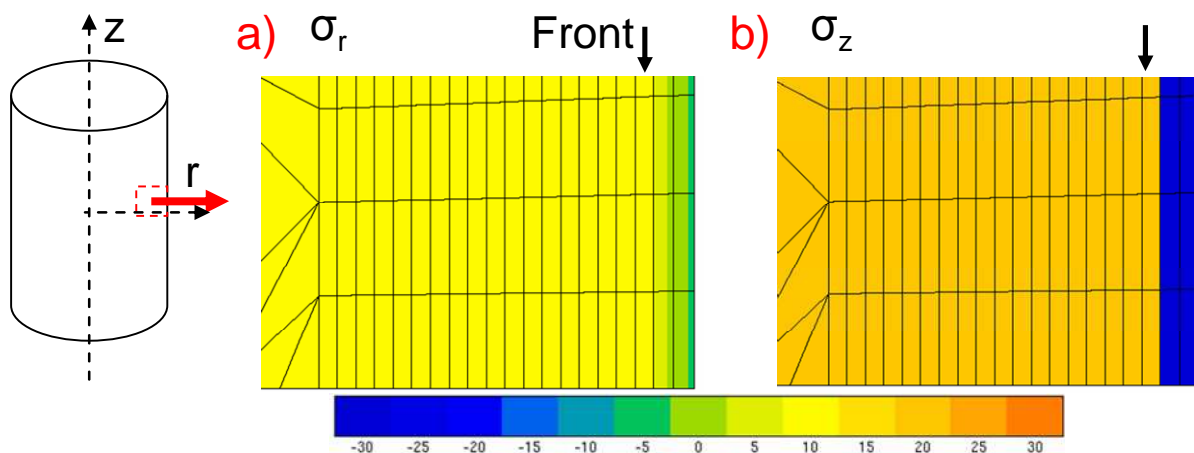


Figure V - 19 : Champs de contrainte à la base du cylindre après 10h d'oxydation : a) Composante radiale  $\sigma_r$  – b) Composante longitudinale  $\sigma_z$

Compte tenu des résultats obtenus lors de la mesure de la résistance à la rupture (chapitres III et IV), le gonflement ne semble donc pas susceptible de générer de contraintes de traction auxquelles le cermet ne pourrait pas résister.

Les évolutions temporelles des contraintes radiale, longitudinale et orthoradiale de nœuds situés à 0, 100 et 200 $\mu$ m de la surface sont représentées Figure V - 20. Les oscillations visibles sur les courbes à 100 et 200 $\mu$ m sont des artefacts numériques associés au modèle de croissance, dont la période correspond à la durée d'oxydation de l'élément : ces parasites pourraient être réduits en jouant sur la finesse du maillage.

Tout d'abord, on constate que la surface est soumise à des contraintes de traction longitudinales atteignant 38MPa entre 10 et 20h d'oxydation et diminuant progressivement jusqu'à 31MPa par la suite (Figure V - 20 b). La présence de ces contraintes de traction est liée à l'axisymétrie de l'échantillon. La composante orthoradiale suit une évolution similaire. L'amplitude de ces deux composantes pourrait entraîner une éventuelle multifissuration de la surface, connue chez les céramistes sous le nom de faïençage.

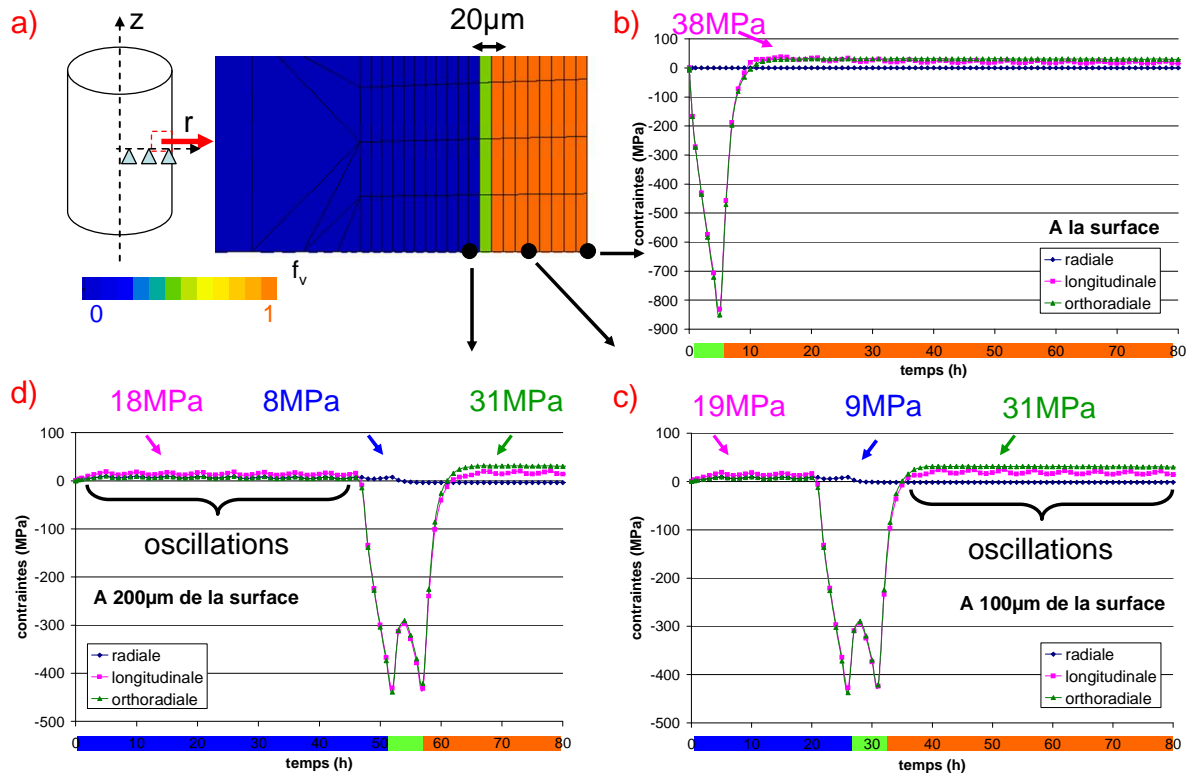


Figure V - 20 : Evolution des contraintes à différentes distances de la surface

Ensuite, chaque élément de la structure est progressivement sollicité en traction avant oxydation (entre 9 et 19MPa selon la composante), puis en compression lors du passage du front, et enfin en légère compression radiale (-2MPa) et en tractions longitudinale et orthoradiale (inférieure à 31MPa) après oxydation. (Figure V - 20 c et d). Aux « effets de bords » près, l'avancée du front engendre un champ de contraintes qui se translate radialement vers le cœur de l'échantillon.

### C. 3. Calcul des contraintes de traction maximales au cours du refroidissement

#### C. 3. 1 Réalisation des simulations numériques

Des salves d'émissions acoustiques (EA) ont été enregistrées au cours du refroidissement, associées à l'amorçage et la propagation de fissures, observés majoritairement le long de l'interface poreuse. Le premier pic d'activité détecté pourrait correspondre à l'amorçage d'une fissure circonférentielle à chacune des extrémités de l'échantillon. Les contraintes de traction ont été calculées, à la température à laquelle se manifeste l'activité acoustique, avec l'épaisseur d'oxyde initiale correspondante grâce au modèle numérique d'oxydation, en négligeant les déformations de croissance.

Le calcul se base sur des conditions aux limites simplifiées pour intégrer la position du front d'oxydation au sein de la géométrie de révolution (voir Figure V - 15). Il tient également compte des évolutions des propriétés thermoélastiques associées à l'oxydation du cermet, car le fluage a une influence limitée au début du refroidissement à 200°C/h :

- Epaisseur d'oxyde égale à celle relevée à la fin du refroidissement (l'avancée est supposée négligeable au cours du refroidissement) ;
- Contraintes de traction nulles à l'interface au début du refroidissement à 960°C en raison des relaxations permises par le fluage ;
- Absence de délaminage à l'interface (interface liée).

C. 3. 2 Résultats de calculs thermoélastiques

Les contraintes de traction maximales sont localisées à l'interface au niveau de la singularité géométrique (Figure V - 21). Leur direction est orthogonale au plan de l'interface et on calcule leur amplitude aux instants où les premières EA ont été détectées. On constate que le point d'amplitude maximale de la contrainte se trouve bien sur le chemin des fissures observées, et que sa direction est orthogonale au plan de fissuration.

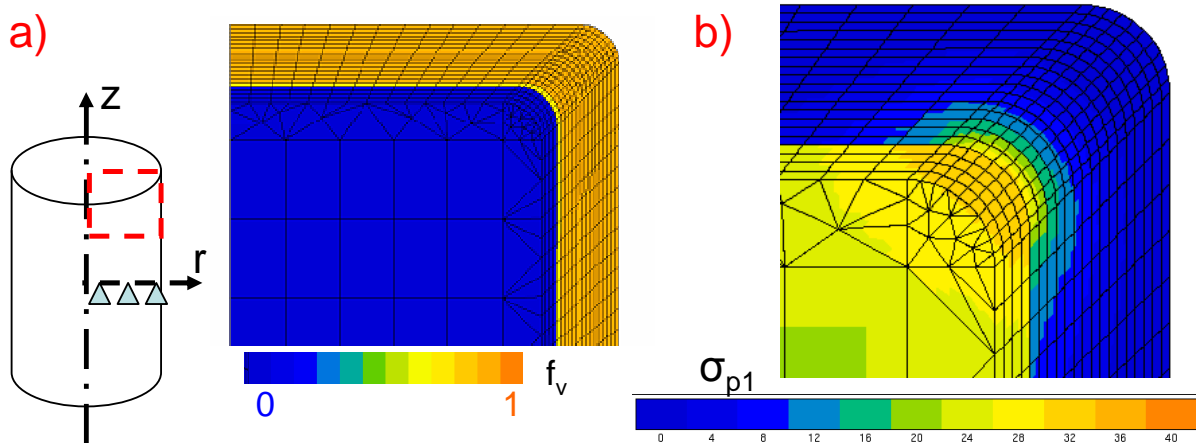


Figure V - 21 : a) Maillage du cylindre et taux d'oxydation des éléments – b) Champ de contrainte principale de traction dans l'angle (illustration : 35MPa pour 330µm oxydés et T=680°C)

Le Tableau V - 22 récapitule les résultats des calculs pour les trois configurations partiellement oxydées : on estime, de façon reproductible, entre 31 et 37MPa la contrainte principale de traction ayant conduit à l'amorçage des fissures interfaciales.

durée oxydation (h)	épaisseur oxydée (mm)	température 1er pic EA (°C)	contrainte principale (MPa)
85	0.33-0.38	680	35-36
120	0.39-0.42	760	31-36
200	0.60-0.70	800	32-37

Tableau V - 22 : Contraintes principales de traction calculées à la température des premières séries d'EA

A partir de ces résultats expérimentaux et numériques, nous pouvons ébaucher un critère de rupture : la résistance à la rupture en traction orthogonale de l'interface est de l'ordre d'une trentaine de MégaPascals. Cet affaiblissement local important du matériau devra être pris en compte lorsqu'on évaluera la résistance mécanique d'une anode réelle en cours d'oxydation.

## D. Simulation de l'oxydation d'une anode

### D. 1. Cinétique d'oxydation

#### D. 1. 1 Observation du phénomène

Les ingénieurs du CRV ont laissé une anode de matériau A s'oxyder sous air pendant six mois. L'objectif était de comparer la cinétique et les évolutions chimiques avec les données obtenues sur éprouvettes de laboratoire. Plusieurs fragments de l'anode ont été analysés au MEB [CHA06]. La Figure V - 23 illustre, par exemple, les dégradations de l'intérieur et de l'extérieur d'une tranche de l'anode : l'épaisseur de cermet oxydé n'est pas homogène, mais la position du front obéit globalement à la cinétique linéaire proposée par F. Rioult (entre 4,8 et 8,6mm après 6 mois d'oxydation sous air entre 940 et 960°C).

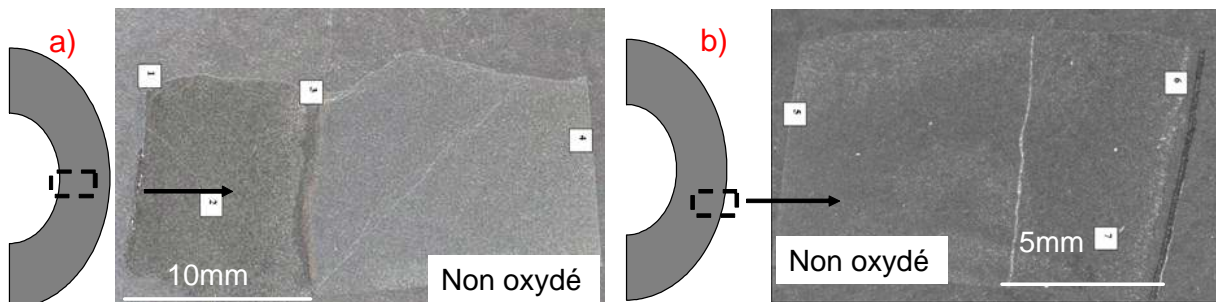


Figure V - 23 : Anode oxydée six mois sous air : a) Intérieur – b) Extérieur [CHA06]

#### D. 1. 2 Modélisation de l'avancée du front d'oxydation

En conditions de fonctionnement réel, le dispositif anodique est conçu de telle manière que la corrosion se limite à l'extérieur de l'anode : une étanchéité est réalisée au niveau de la fixation et des pièges à oxygène sont disposés à l'intérieur. L'avancée du front d'oxydation se fera donc uniquement depuis la périphérie. Généralement, l'anode présente un gradient thermique vertical entre la fixation et la partie immergée, d'environ 50°C, le gradient radial étant, quant à lui, négligeable. Les simulations ont été réalisées en conditions d'oxydation isothermes pour faciliter leur analyse (Figure V - 24 b), mais il serait possible d'attribuer des cinétiques d'oxydations différentes en fonction des températures locales mesurées.

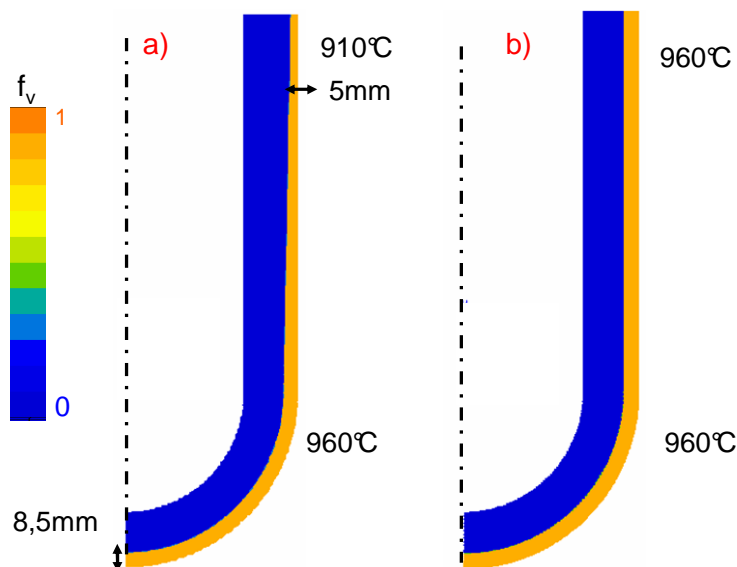


Figure V - 24 : Représentation schématique de l'oxydation d'une anode de matériau A après six mois passés sous air : a) en présence de gradients thermiques – b) à 960°C

## D. 2. Sollicitations mécaniques consécutives à une oxydation isotherme

### D. 2. 1 Réalisation des simulations numériques

Nous avons démontré que le gonflement associé à l'oxydation d'une structure de révolution engendrait un champ de contraintes se déplaçant de la périphérie vers le cœur (voir Figure V - 20). Dans un premier temps, une étude numérique réalisée sur une centaine d'heures suffit pour évaluer les contraintes en traction maximales critiques pour le cermet, en l'occurrence la composante radiale à l'interface et les contraintes tangentiels dans la zone oxydée.

N'ayant aucune information quant aux contraintes occasionnées par la fixation de l'anode, les conditions aux limites spatiales se sont résumées à un blocage vertical d'un nœud et à un déplacement vertical uniforme de la partie supérieure de l'anode (Figure V - 25 a).

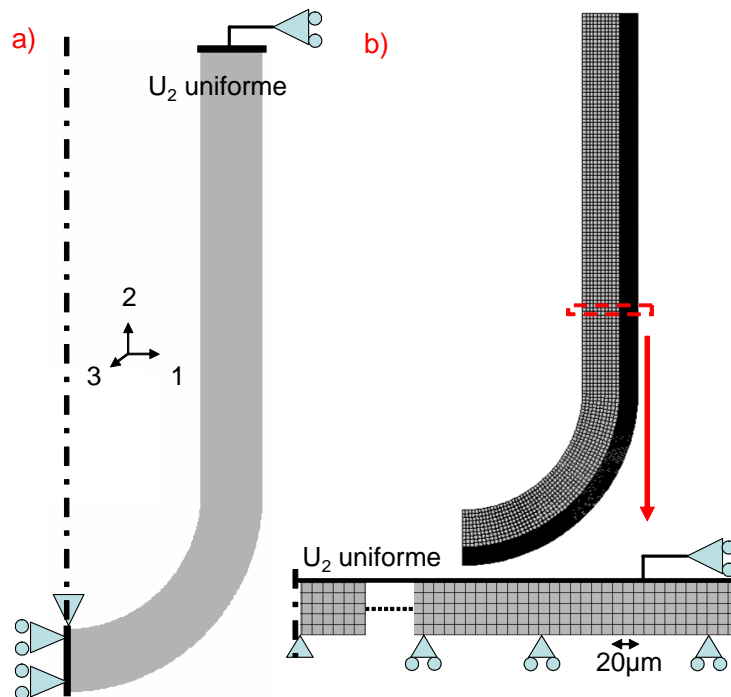


Figure V - 25 : a) Conditions aux limites spatiales sur une anode - b) Maillages d'une anode et d'une portion d'anode, affinés à 20µm en surface

Un premier maillage axisymétrique de l'anode a été réalisé au moyen d'éléments quadratiques de 20µm d'épaisseur à la surface de l'anode, et d'éléments de 1mm pour le reste (Figure V - 25 b). En raison des longs temps de calculs requis pour une anode complète, nous avons réduit le maillage à une portion d'anode de 0,1mm d'épaisseur (5 éléments), en autorisant un déplacement uniforme de la face supérieure (déplacement nul pour la partie inférieure).

Enfin, l'avancée du front d'oxydation a été traitée par le modèle présenté au §A. 2. 1.

### D. 2. 2 Conséquences d'une oxydation à 960°C

Un premier calcul a permis d'évaluer le niveau des contraintes générées pendant les 1000 premières heures d'oxydation d'une anode de matériau B, à une température homogène de 960°C. Dans la partie non oxydée de l'anode, les différentes composantes du tenseur de contrainte demeurent toujours inférieures au MégaPascal, en raison de l'accommodation permise par le fluage à haute température. En l'occurrence, l'amplitude de la composante radiale est maximale en avant du front d'oxydation (<0,3MPa) et diminue lentement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne (Figure V - 26).

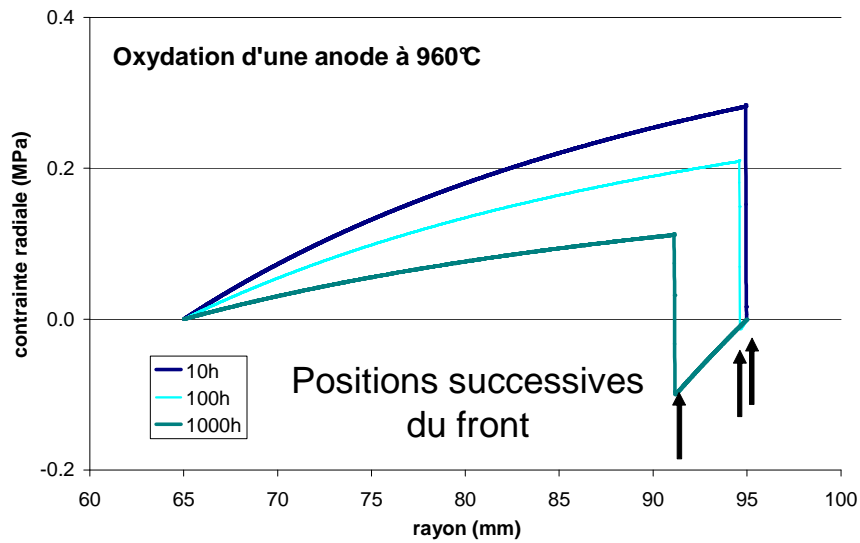


Figure V - 26 : Contraintes de traction radiale générées au cours de l'oxydation d'une anode à 960°C

La surface de l'anode est, quant à elle, rapidement sollicitée en traction longitudinale et orthoradiale à la suite d'une brève compression : l'amplitude de cette dernière augmente progressivement, d'environ 8 à 11MPa entre 20 et 200h d'oxydation (Figure V - 27 a). A cœur d'anode, la zone oxydée n'est jamais soumise à des contraintes de traction supérieures à 15MPa. La Figure V - 27 b) illustre, par exemple, les évolutions temporelles des composantes à 100 $\mu$ m de la surface.

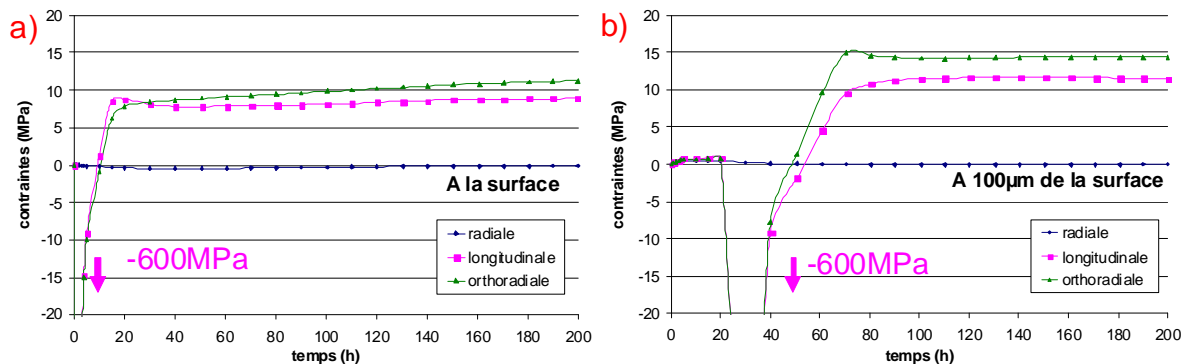
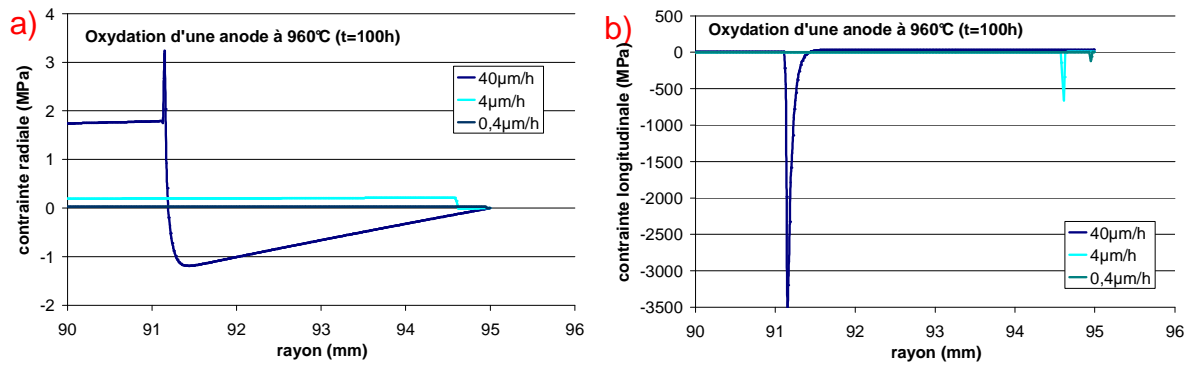


Figure V - 27 : Contraintes générées au sein d'une anode qui s'oxyde : a) en surface – b) à cœur

Enfin, comme nous l'avons déjà constaté pour de petits échantillons, l'avancée du front d'oxydation développe toujours de fortes contraintes de compression localisées dans la zone qui vient tout juste de s'oxyder (de l'ordre de -600MPa).

### D. 2. 3 Influence de la vitesse d'oxydation à comportement en fluage identique

Pour un même comportement en fluage du cermet à 960°C (oxydé et non oxydé), nous avons étudié l'influence de la vitesse d'oxydation sur l'amplitude des contraintes générées à cœur d'anode. La Figure V - 28 illustre les amplitudes des contraintes radiales et longitudinales en fonction du rayon après 100h d'oxydation, pour des vitesses d'oxydation dix fois forte et dix fois plus faible que la vitesse moyenne évaluée à 960°C : plus la vitesse diminue, plus l'amplitude des contraintes de compression et de traction diminue.



**Figure V - 28 : Contraintes de traction radiale a) et longitudinales b) générées au cours de l'oxydation d'une anode à 960°C pour plusieurs vitesses d'oxydation**

#### D. 2. 4 Influence du changement de température d'oxydation

Deux autres calculs de structures similaires ont été réalisés à 920 et à 1000°C. La diminution de température de fonctionnement de 40°C n'altère en rien les capacités d'accommodation viscoplastique permises par le fluage : les amplitudes des contraintes de traction restent toujours très faibles.

### D. 3. Sollicitations mécaniques consécutives à des gradients de température

#### D. 3. 1 Conséquences de gradients thermiques stationnaires en fonctionnement

D'après les résultats de simulation numérique précédents, les capacités d'accommodation du cermet permettent de limiter l'amplitude des contraintes de traction radiale (à l'interface) et longitudinale (dans la zone oxydée) générées par l'oxydation sous air, et ce sur une gamme étendue de température d'électrolyse (920 à 1000°C). Une variation de température de  $\pm 40^\circ\text{C}$  au sein de l'anode n'aura donc qu'une incidence limitée sur ses capacités d'accommodation.

#### D. 3. 2 Conséquences d'une oxydation partielle et d'un refroidissement

Nous avons démontré précédemment que la rupture pouvait intervenir depuis une portion d'interface cermet oxydé/cermet non oxydé pour une contrainte de traction d'une trentaine de Mégapascals, à l'image de celles générées par désaccord dilatométrique sur des cylindres partiellement oxydés. A une autre échelle, nous pouvons envisager qu'une anode subisse un changement de température au cours de son utilisation, comme par exemple lors de son transfert entre le four de préchauffage et la cuve.

Manquant de données sur les sollicitations thermiques transitoires qu'une anode serait susceptible de rencontrer durant sa vie, nous avons choisi de traiter le cas schématique d'une anode se refroidissant de sa température de fonctionnement à la température ambiante.

Dans le calcul suivant, une anode a été refroidie de façon homogène entre 960°C et 920°C. N'ayant aucune information quant aux contraintes occasionnées par la fixation de l'anode, les conditions aux limites spatiales se résument encore à un blocage vertical d'un nœud de l'axe. Le maillage est constitué d'éléments de 0,2mm d'épaisseur qui s'oxydent à partir de la surface externe. Par exemple, la Figure V - 29 a) présente une anode oxydée de manière homogène sur une épaisseur de 4mm.

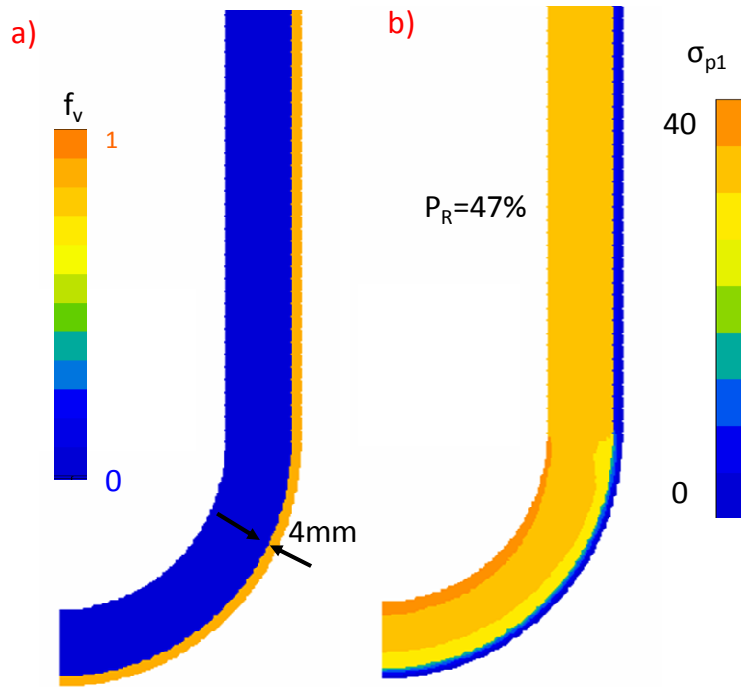


Figure V - 29 : Refroidissement d'une anode oxydée sur 4mm : a) Degré d'oxydation – b) Carte de contrainte principale de traction (matériau B)

La Figure V - 30 illustre les sollicitations critiques générées lors du refroidissement d'anodes présentant des degrés d'oxydation croissants (0 à 10mm de cermet oxydé pour 30mm d'épaisseur d'anode). Les contraintes de traction maximales sont radiales à l'interface et longitudinales dans la zone non oxydée et leurs amplitudes augmentent au fur et à mesure de l'avancement du front à cœur d'anode. Pour une épaisseur de 4mm par exemple, celles-ci sont respectivement de l'ordre de 14 et 35MPa.

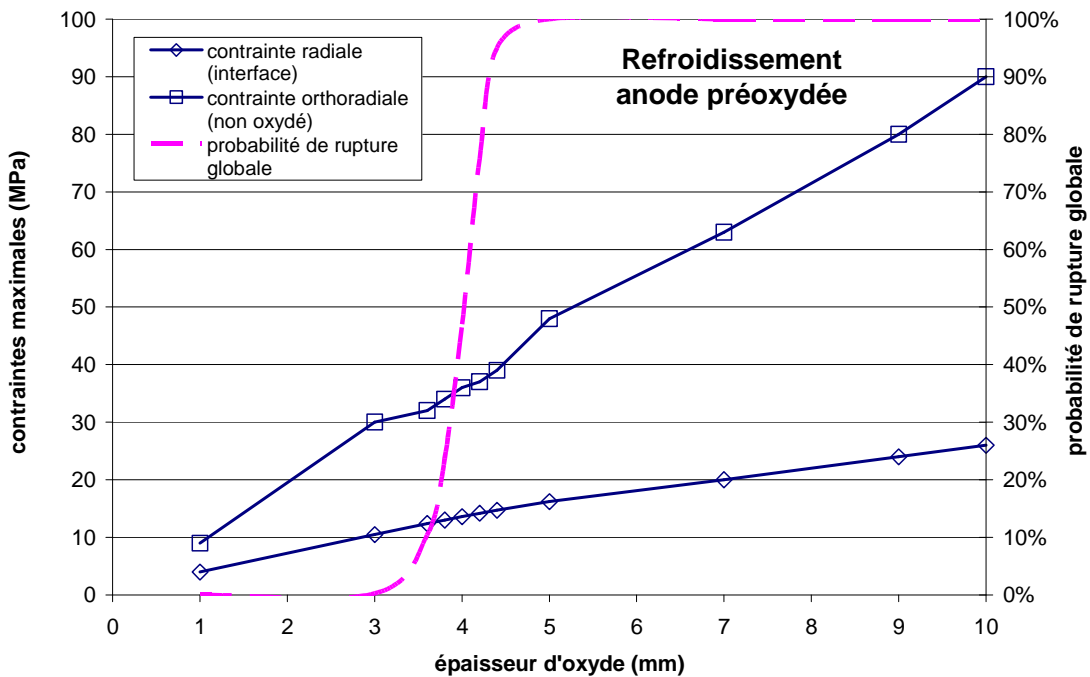


Figure V - 30 : Contrainte maximales générées dans les différentes zones d'une anode de matériau B et probabilité de rupture depuis les différents défauts de volume (paramètres statistiques relatifs au lot 1)

Quelque soit le degré d'oxydation de l'anode, l'amplitude de la contrainte de traction orthogonale à l'interface demeure toujours inférieure à la valeur à rupture estimée sur de petits cylindres (cf. §C. 3. 2). Puisque la rupture ne peut se produire à partir de l'interface poreuse, nous avons évalué les risques de rupture à partir des défauts de volume dispersés dans les zones oxydée et non oxydée. Le calcul probabiliste nécessite l'identification de la contrainte principale de traction au sein de chaque élément du maillage. Par ailleurs, la contrainte principale de traction maximale est localisée dans la courbure interne de l'anode, dans la partie non oxydée (Figure V - 29 b).

Les probabilités de non rupture des zones oxydés et non oxydés ont été calculées par le post-processeur statistique à l'aide des paramètres de Weibull relatifs au lot 1. La probabilité de rupture globale de l'anode est alors représentée sur la Figure V - 30. Celle-ci demeure négligeable pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 3mm mais augmente rapidement entre 3 et 5mm. Après une oxydation sur 4mm par exemple, la probabilité de rupture est évaluée à 47% (Figure V - 29 b). Dans ces conditions, la rupture interviendrait donc préférentiellement à partir d'un défaut de volume et non à partir de l'interface.

## E. Récapitulatif du chapitre V

Le phénomène d'oxydation du cermet a été modélisé à l'aide d'un modèle de croissance développé au Centre des Matériaux. Le modèle numérique prend en compte l'évolution des propriétés mécaniques induite par l'oxydation, ainsi que l'expansion volumique qui l'accompagne lors de l'avancée du front d'oxydation de la surface vers le cœur de la structure.

Le calcul a confirmé que l'oxydation superficielle notée lors des essais de fluage n'avait qu'une influence négligeable sur la réponse des éprouvettes et validé en cela la loi de fluage du cermet non oxydé identifiée à partir de ces essais.

Les simulations associées à l'oxydation d'échantillons cylindriques et d'anodes ont démontré que les mécanismes d'oxydation ne généraient pas de sollicitations critiques pour le cermet. Grâce à l'accommodation permise par le fluage de la structure, l'expansion volumique n'engendre que de faibles contraintes de traction radiales et tangentielles dans les différentes zones, en particulier près de et dans l'interface poreuse. En revanche, l'avancée du front d'oxydation peut développer localement de fortes contraintes de compression en zone oxydée, particulièrement en début d'oxydation, lorsque la couche oxydée est fine. Cette observation requiert une certaine vigilance car un flambement de la couche d'oxyde peut intervenir, à l'origine d'écaillages. Ces écaillages pourraient alors occasionner une corrosion accélérée de l'anode en bain cryolithique.

De plus, les simulations numériques des essais d'oxydation instrumentés pour l'écoute de l'émission acoustique ont permis d'estimer à une trentaine de MégaPascals la résistance à la rupture en traction de l'interface poreuse.

A l'échelle d'une anode, les déformations viscoplastiques permettent d'accommoder le gonflement périphérique induit par l'oxydation. Sa géométrie en forme de doigt de gant n'engendre pas de surcontraintes car le rayon de courbure du fond d'anode est relativement grand par rapport à son épaisseur. Enfin, dès lors que les sollicitations thermomécaniques transitoires susceptibles d'être appliquées à une anode réelle seront mieux connues, deux critères numériques doivent être impérativement vérifiés au cours des simulations numériques visant à prévenir une rupture accidentelle de l'anode :

- L'interface ne doit pas céder en traction lorsque le front avance ;
- La probabilité de rupture de la structure doit rester dans des limites acceptables.



---

# Récapitulatif et perspectives

---



Le travail réalisé au cours de cette thèse a permis de progresser dans la connaissance des propriétés thermomécaniques de cermet candidats au remplacement d'anodes en carbone dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium. La compréhension des mécanismes d'endommagement et de rupture des cermets a été rendue possible par des caractérisations expérimentales et des simulations numériques depuis une éprouvette de laboratoire jusqu'à une anode échelle 1.

La rupture du cermet intervient principalement dans le domaine élastique-fragile, par une brusque extension des défauts de volume distribués aléatoirement au cours de la mise en forme et/ou du frittage. Une étude statistique de la résistance à la rupture peut être réalisée à partir de mesures sur éprouvettes de flexion 4 points mais les analyses fractographiques ne permettent malheureusement pas d'identifier avec certitude le défaut à l'origine de la rupture. L'identification des causes de rupture est d'autant plus difficile que les opérations d'usinage nécessaires à la réalisation des éprouvettes (électroérosion, rectification) peuvent affecter l'état de surface. Enfin, il n'est pas exclu que le processus complexe de fabrication d'une anode introduise de nouveaux types défauts, à l'image de l'état de surface « brut de frittage ».

Bien que les particules métalliques contribuent à s'opposer à la propagation des fissures par effet de courbe R, sa faible ténacité à l'amorçage rend le cermet vulnérable aux sollicitations d'origine thermiques. Des précautions doivent donc être prises pour prévenir tout gradient ou choc thermique qui pourrait être préjudiciable à la tenue mécanique d'une anode. Un post-processeur statistique d'un code de calcul par Eléments Finis peut être utilisé pour optimiser le design et les conditions d'utilisation, en ayant comme objectif de réduire la probabilité de rupture d'une anode soumise à des sollicitations thermomécaniques types, incluant la fixation de l'anode. Toutefois, une telle approche doit en pratique prendre en compte la température élevée de fonctionnement et les transitions de comportement mécanique qu'elle peut induire, ainsi que les effets de l'environnement oxydant (air) ou corrosif (bain cryolithique) que rencontre l'anode.

Le cermet commence à présenter un comportement viscoplastique significatif pour une température inférieure à celle des conditions nominales de fonctionnement. Les nombreux essais de fluage réalisés ont démontré que sa ductilité était assez étonnante pour une céramique, les déformations pouvant atteindre 3 à 4%. L'exploitation des courbes de fléchissement a révélé que le régime primaire du fluage ne pouvait être négligé et que les mesures obtenues en conditions d'essais oxydantes, pour des essais de durée limitée à quelques dizaines d'heures, constituaient une base de données acceptable pour l'identification d'une loi de comportement viscoplastique du cermet vierge. Une loi de fluage symétrique en traction/compression avec écrouissage isotrope a donc été établie puis validée à partir d'essais de flexion et de compression, en minimisant l'écart entre les prises de flèche expérimentale (mesurées lors des essais) et numérique (issues de calculs de structure).

L'oxydation du cermet est la résultante de nombreuses diffusions d'espèces chimiques au sein de la microstructure. Des transformations de phase externes et surtout internes se produisent au détriment des phases métalliques, qui modifient les propriétés mécaniques globales du cermet : rigidification en grande partie causée par la résorption de la porosité, augmentations des résistances à la rupture et au fluage, diminutions de la ténacité et du coefficient de dilatation thermique. De plus, l'oxydation est à l'origine d'un gonflement de la zone oxydée et de la création d'une fine interface poreuse de faible résistance mécanique, transitant à cœur de matériau, de la surface libre vers le cœur. La résistance à la rupture de cette interface a été estimée à partir de ruptures causées par le désaccord dilatométrique entre matériau non-oxydé et matériau oxydé, au cours du refroidissement d'échantillons partiellement oxydés. L'usage

d'un dispositif d'émission acoustique a permis de localiser dans le temps l'amorçage et la propagation des fissures interfaciales.

Le fluage et l'oxydation des cermets sont tous deux associés à des mécanismes sous-jacents de type diffusionnel. Les déformations viscoplastiques sont peu sensibles à l'élévation de la contrainte (vitesse de déformation environ proportionnelle à la contrainte). Pour évaluer l'influence de l'oxydation sous air, un modèle numérique a été appliqué à différentes structures en cermet (développement au Centre des Matériaux et intégration au code de calcul ZéBuLoN). Expérience et simulation prouvent que les déformations de croissance sont suffisamment accommodées par fluage pour ne pas provoquer de contraintes locales importantes dans un échantillon de révolution (type anode) : aucun amorçage de fissures depuis l'interface poreuse n'a ainsi pu être observé en cours d'oxydation. En revanche, la propagation du front d'oxydation génère des contraintes non négligeables dans le volume, dont la criticité doit être évaluée à l'aide du post-processeur statistique.

Pour les perspectives à court terme, de nouvelles caractérisations thermomécaniques et microstructurales devraient être menées pour consolider nos bases de données matériaux, en particulier pour les cermets partiellement et totalement oxydés (mesure de résistances à rupture, identification de lois de fluage). Les risques d'endommagement et de rupture associés aux différentes sollicitations thermomécaniques (gradients thermiques, oxydation par l'air et/ou corrosion par le bain cryolithique, fixation au reste du dispositif,...) devront toujours être évalués avant de parvenir à l'étape d'industrialisation des anodes. De ce point de vue, l'émission acoustique constitue très certainement un outil d'investigation intéressant. D'un point de vue purement matériau, si notre étude mécanique s'est surtout intéressée à une population volumique de défauts de taille analogue à celle des entités microstructurales, elle a aussi révélé quelques défauts atypiques de taille plus importante susceptibles d'affecter le volume ou les surfaces "brutes de frittage".

Enfin, plusieurs développements peuvent être proposés à plus long terme. Le modèle numérique utilisé dans notre étude considère de manière purement phénoménologique le gonflement induit par l'oxydation. Y introduire plus de physique, notamment en considérant les mécanismes diffusionnels à l'origine de l'oxydation et du fluage, lui conférerait un caractère d'universalité plus important et permettrait de prendre en compte les phénomènes de couplage avec les contraintes. Par ailleurs, sur la base de données nécessitant des développements expérimentaux ambitieux, le modèle pourrait également être adapté pour traiter la corrosion « chaude » d'une anode en bain cryolithique, notamment en considérant le rôle particulier joué par les joints de grains dans le processus de dégradation.





---

# Références bibliographiques

---

[ALC06] Brochure Alcan. Site internet <http://www.ap-technology.com>, 2006.

[ANT03] L. Antoni et A. Galerie. Corrosion sèche des métaux – mécanismes. Techniques de l'ingénieur, dossier M4221, 2003.

[ASM90] Metals handbook, vol. 2. Properties and selection, nonferrous alloys and special purpose materials, 10<sup>th</sup> ed., ASM, 1990.

[AST96] ASTM C1327-96 : Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics, 1996.

[AST01] ASTM E1876-01 : Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration, 2001.

[BES07] J. Besson. Comportement mécanique des matériaux. Cours de l'Ecole des Mines de Paris suivis en 2006-2007.

[BHO06] A.G. Bhosale and B.K. Chougule. X-ray, infrared and magnetic studies of Al-substituted Ni ferrites, Materials chemistry and physics, 97, pp. 273–276, 2006.

[BOU85] M. Boussuge. Contribution à l'étude du comportement mécanique à haute température du nitrure et du carbure de silicium : utilisation critique de l'essai de double torsion, Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, 1985.

[BOU06] M. Boussuge. Propriétés mécaniques des céramiques. Cours de l'Ecole des Mines de Paris suivis en 2006-2007.

[BOU07] M. Boussuge. Caractérisation mécanique des céramiques, in: Caractérisation expérimentale des matériaux I : propriétés physiques, thermiques et mécaniques, ed. S. Degallaix, B. Ilschner, Traité des matériaux, vol 2, Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 335-351, 2007.

[CAN83] W.R. Cannon and T.G. Langdon. Review : Creep of ceramics - part 1 Mechanical characteristics. Journal of materials science, 18, pp. 1-50, 1983.

[CEA07] T. Guilbert et S. Urvoy. Compte-rendu d'expérimentations thermiques, 2007.

[CHA06] V. Chastagnier. Compte-rendu d'examen. Essai 5294-437, oxydation de 6 mois du cermet A, 2006.

- [CLA06] A. Clauss. Frittage et maîtrise de la microstructure de cermets : réduction, densification, croissance. Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [COL88] C. Colin, M. Boussuge, D. Valentin and G. Desplanches. Mechanical testing of plasma-sprayed coatings of ceramics, Journal of materials science, 23, pp. 2121-2128, 1988.
- [CRV04] Method for the manufacture of an inert anode for the production of aluminium by means of fusion electrolysis. Brevet PCT, WO/2004/082355, 30 septembre 2004.
- [DAN07] L. Daniel, O. Hubert et B. Vieille. Multiscale strategy for the determination of magneto-elastic behaviour : discussion and application to Ni-Zn ferrites. International journal of applied electromagnetics and mechanics, 25, pp. 31-36, 2007.
- [DEN96] J. Denape. Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques. Techniques de l'ingénieur, dossier A2010A, 1996.
- [EEG06] Rapports de projets ENSEEG : contraintes résiduelles dans un matériau cermet, propriétés thermomécaniques de matériaux cermets oxydes, A. Gabriel, LTPCM, 2004-2006.
- [EPA09] Euro Physical Acoustics SA. Rapport d'examen - Essais de faisabilités, 2009.
- [FRA09] J. Frachon. Approche multi échelle pour prédire la durée de vie des barrières thermiques déposées par EB-PVD. Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [GRO65] B. Gross and J.E. Srawley. Stress intensity factor for single-edge-notch specimens in bending or combined bending and tension by boundary. Collocation of a stress function, NASA-TN-D-2603, 1965.
- [HAR99] P. Hartemann. Effets et matériaux magnétostrictifs. Techniques de l'ingénieur, dossier E1880, 1999.
- [HAS63] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. Journal of the mechanics and physics of solids, 11, pp. 127-140, 1963.
- [HAS69] D.P.H. Hasselman, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. Journal of the american ceramic society. 52 (11), pp. 600-604, 1969.
- [HAU05] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen et J. Barton. Céramiques et verres – principes et techniques d'élaboration. Traité des matériaux, vol. 16. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [HON08] C. Honvault. Compte-rendu des travaux de thèse, Groupe de travail Rio Tinto Alcan, décembre 2008.
- [HUG02] M. Huger, D. Fargeot and C. Gault. High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials, High temperature - high pressures, 34, pp. 193-201, 2002.

- [ICD00] International Centre for Diffraction Data. Powder diffraction data. Pennsylvania (USA), 2000.
- [JAM99] M.A. James and T. Hibma. Thickness-dependent relaxation of NiO(001) overlayers on MgO(001) studied by X-ray diffraction. Surface science, 433-435, pp. 718-722, 1999.
- [JOH86] D. Johnson-Walls, A.G. Evans, D.B. Marshall, M.R. James. Residual stresses in machined ceramic surfaces. Journal of the american ceramic society, 69(1), pp. 44-47, 1986.
- [KAD93] O. Kadouch. Rupture différée sous sollicitations mécaniques des ferrites spinelles NiZn et MnZn. Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux. Ecole nationale supérieure des mines de Paris. 1993.
- [KES03] K. Kese and D.J. Rowcliffe. Nanoindentation. Method for measuring residual stress in brittle materials. Journal of the american ceramic society, 86 (5), pp. 811-816, 2003.
- [KIN55] W.D. Kingery. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. Journal of the american ceramic society, 38 (1), pp. 3-15, 1955.
- [LAI07] Y. Lai, Y. Zhang, Z. Tian, X. Sun, G. Zhang and J. Li. Effect of adding methods of metallic phase on microstructure and thermal shock resistance of Ni/(90NiFe204- 10NiO) cermets, Transactions on nonferrous metal society of China, 17, pp. 681-685, 2007.
- [LAM07] J. Lamon. Mécanique de la rupture fragile et de l'endommagement : approches statistiques et probabilistes. Hermès Science, Lavoisier, 2007.
- [LAU02] R. Laucournet. Fabrication d'anodes composites céramique-métal. Rapport interne ALCAN CRV, 2002.
- [LEB00] R. Lebourgeois. Ferrites faibles pour applications fréquentielles. Techniques de l'ingénieur, dossier E1760, 2000
- [LEM88] J. Lemaitre et J.L. Chaboche. Mécanique des matériaux solides, Paris, Dunod, 1988.
- [LI 06] Li Jie, Zhang Gang, Ye Shao-long, Lai Yan-qing, Tian Zhong-liang and Sun Xiao-gang. Effect of metallic content on mechanical property of Ni/(10NiO-NiFe204) cermets, Journal of central south university of technology, 13, n°4, pp. 347-352, 2006.
- [LI 07] Li Jie, Wang Zhi-gang, Lai Yan-qing, Liu Wei and Ye Shao-long. Effect of working condition on thermal stress of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based cermet inert anode in aluminium electrolysis, Journal of central south university of technology, 14 n°4, pp. 479-484, 2007.
- [MAC50] J.K. Mackenzie. The elastic constants of a solid containing spherical holes. Proceedings of the physical society B, 63, pp. 2-11, 1950.
- [MAN07] R.V. Mangalaraja, S. Thomas Lee, K.V.S. Ramam, S. Ananthakumar and P. Manohar. Mechanical characterization of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by non-conventional methods. Materials science and engineering, 480, pp. 266-270, 2007.

- [MUN99] D. Munz and T. Fett. Ceramics : mechanical properties, failure behaviour, materials selection. Springer, 1999.
- [MUN07] D. Munz. What can we learn about R-curve measurements ? Journal of the american ceramic society, 90(1), pp. 1-15, 2007.
- [MUR87] Y. Murakami, Stress intensity factors handbook, Pergamon, 1987.
- [MUR88] S.R. Murthy,  $\Delta E$ -effect in nickel-zinc ferrites, Journal de physique colloque, C8, 49, pp. 927-928, 1988.
- [ONE84] H.S.C. O'Neill and A. Navrotsky. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. American mineralogist, 69, pp. 733-753, 1984.
- [NIS81] T. Nishikawa and Y. Okamoto. Creep deformation of polycrystalline Mn-Zn ferrite, in : Proceedings of the Third international conference on ferrites, pp. 306-309, ed. by Center for academic publications, Japan, 1981.
- [PLE79] B.J. Pletka, E.R. Fuller, and B.G. Koepke. An evaluation of double-torsion testing-experimental. in : Fracture mechanics applied to brittle materials, ASTM STP 678, ed. S.W. Freiman, pp. 19-37, 1979.
- [QI 03] Y.H. Qi, P. Bruckel and P. Lours. Interfacial toughness of the nickel-nickel oxide system. Journal of materials science letters, 22, pp. 371-374, 2003.
- [QUI07] G.D. Quinn and R.C. Bradt. On the vickers indentation fracture toughness test. Journal of the american ceramic society, 90(3), pp. 673-680, 2007.
- [RAY02] S.P. Ray, X. Liu and D.A. Weirauch. For cermet inert anode containing oxide and metal phases useful for the electrolytic production of metals. Brevet US 6 423 204, 2002.
- [RIO05] F. Rioult. Cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni. Thèse de doctorat Science des Processus Industriels et Naturels, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2005.
- [RIO06] F. Rioult, M. Pijolat, F. Valdivieso and M.A. Prin-Lamaze. High-temperature oxidation of a Cu-Ni based cermet: kinetic and microstructural study. Journal of the american ceramic society, 89(3), pp. 996-1005, 2006.
- [ROM09] M. Romero de la Osa. Modélisation de la fissuration lente d'une céramique technique de type ferrite. Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [SAR00] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier. Les mécanismes de la corrosion sèche, EDP science, p. 68-69, 2000.
- [SEL61] J. Selsing. Internal stresses in ceramics, Journal of the american ceramic society, 44, pp. 419, 1961.

- [SHI04] Z.N. Shi, J.L. Xu and Z.X. Qiu. Fabrication and test of metal matrix composites as advanced anodes for aluminum electrolysis. Canadian metallurgical quarterly, 43, n°2, pp. 259-264, 2004.
- [STA74] P. Stanley, A.D. Sivil and H. Fessler. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International conference on experimental stress analysis, Italy, 22, 1974.
- [THA07] P. Thauré. Pechiney ?... Vendu ! Presses de l'école des mines de Paris. 2007.
- [TIM30] S. Timoshenko. Strength of materials, D. Van Nostrand, 1930.
- [TRU79] K. Trustrum and A. De S. Jayatilaka. On estimating the Weibull modulus for a brittle material. Journal of materials science, 14, pp. 1080-1084, 1979.
- [UNS400] Specification Sheet of Alloy 400 (UNS N04400). Sandmeyer Steel Company.
- [USI07] Aluminium : produire autrement. Usine Nouvelle, 19 février 2007.
- [VEY78] P. Veyssière et J. Rabier. Dislocations dans les oxydes métalliques. Journal de Physique, Colloque C2, 39, juin 1978, pp. 86-96, 1978.
- [WAN94] J.N. Wang. Experimental evidence for Harper–Dorn creep in Mn–Zn ferrite, Journal of the american ceramic society, 77, (11), pp. 3036-3038, 1994.
- [WEI51] W. Weibull. A statistical distribution function of wide applicability. Journal of applied mechanics, 18, pp. 293-297, 1951.
- [WIL73] D.P. Williams and A.G. Evans. A simple method for studying slow crack growth. Journal of testing and evaluation, 1, n°4, pp. 264-270, 1973.
- [WIN93] C.F. Windisch, D.M. Strachan, C.H. Henager, T.R. Alcorn, A.T. Tabereaux and N.E. Richards. Materials characterization of cermet anodes tested in a pilot cell. in : Annual meeting of the metallurgical society, Denver, 21-25 Feb 1993, pp. 445-454, 1993.
- [ZEB84] Documentation interne du code de calcul Zebulon, version 8.4.
- [ZIE07] S.E. Ziemniak, L.M. Anovitz, R.A. Castelli, W.D. Porter. Magnetic contribution to heat capacity and entropy of nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Journal of physics and chemistry of solids, 68, pp. 10–21, 2007.
- [ZHA07] G. Zhang, J. Li, Y. Lai and Z. Tian. Effect of metallic phase content on mechanical properties of (85Cu-15Ni)/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) cermet inert anode for aluminum electrolysis. Transactions of nonferrous metals society of China, 17, pp. 1063-1068, 2007.



---

# **Annexes**

---

---

## Annexe 1 : Caractérisations complémentaires des cermets

### A. Propriétés thermiques

L'objectif de l'annexe 1-A est d'établir une base de données utile à la modélisation thermique des cermets au sein de la cuve d'électrolyse. Le Centre de Recherche de Voreppe dispose de données thermiques fournies par le Département ASMA de l'Université de Liège. Après avoir constaté des anomalies concernant le matériau B, nous avons décidé d'effectuer de nouvelles caractérisations au moyen de dispositifs du CEA Saclay et du Centre des Matériaux.

#### A. 1. Mesure de diffusivité thermique par la méthode « flash » [CEA07]

##### A. 1. 1 Principe de la méthode

La méthode « flash », initialement développée par Parker, est une méthode couramment employée pour la mesure de la diffusivité thermique de matériaux. Elle consiste à exciter un échantillon plan cylindrique de petites dimensions par une brève impulsion thermique sur sa face avant. On mesure ensuite sa réponse en température, soit du côté de la face « irradiée » (technique « face avant »), soit sur la face opposée (technique « face arrière »). La mesure de température est réalisée, soit par un détecteur optique de type infra-rouge dans le cas de mesures à hautes températures, soit par un thermocouple. Par la suite, la diffusivité thermique est calculée par un logiciel, à partir de l'augmentation de température en fonction du temps. Des corrections sont apportées pour prendre en compte les pertes thermiques par les faces avant, arrière et latérale, grâce à des coefficients de pertes calculés à partir des caractéristiques de l'échantillon et de l'impulsion laser (méthode de Cowan).

Un laboratoire du LA2M au CEA Saclay dispose d'une installation appelée « Flash 1000 », permettant de réaliser des mesures de diffusivité thermique entre 20°C et 1000°C sous atmosphère « statique » d'hélium. La source thermique assurant un chauffage uniforme de la face avant de l'échantillon est constituée d'un laser (type Nd-phosphate) délivrant une impulsion brève (<200µs). La mesure de l'élévation de température est effectuée via un thermocouple placé en face arrière (thermocouple type K). Le schéma du dispositif porte échantillon et un exemple de thermogramme sont présentés à la Figure A1 - 1.

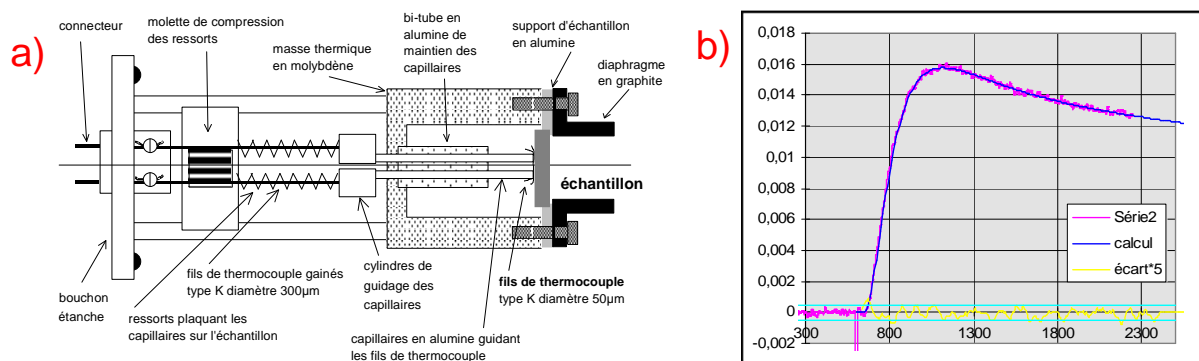


Figure A1 - 1 : a) Schéma du dispositif « porte échantillon » - b) Thermogramme après ajustement avec programme « Blitz » (abscisse 1000=2s)

##### A. 1. 2 Résultats des mesures sur le matériau B

Deux fines pastilles de matériau B provenant du lot n°1 ont tout d'abord été carottées puis polies au laboratoire avant d'être testées au CEA par S. Urvoy. Avant expérimentation, les dimensions et la masse de chaque échantillon sont les suivantes (Tableau A1 - 2).

N° essai	Référence échantillon	Diamètre moyen en mm	Epaisseur moyenne en mm	Masse en g	Densité en g/cm <sup>3</sup>
FM2_1405	N°1	9,983	1,9164	0,80483	5,36
FM2_1406	N°2	10,006	1,9074	0,80517	5,37

Tableau A1 - 2 : Résultats de la métrologie effectuée sur les échantillons

L'échantillon N°1 a été cyclé deux fois en température (la première fois jusqu'à 600°C en raison de la rupture du thermocouple) tandis que l'échantillon N°2 n'a été cyclé qu'une seule fois (Figure A1 - 3) : dans les deux cas, on constate une diminution de la diffusivité jusqu'à 400°C puis une stabilisation au-delà.

T (°C)	D (mm <sup>2</sup> /s)	T (°C)	D (mm <sup>2</sup> /s)
	FM2_1405		FM2_1406
19,5	2,00	19,6	1,97
53,8	1,83	52,5	1,85
102,7	1,70	103,1	1,71
153,4	1,59	153,5	1,60
203,3	1,52	202,1	1,52
252,5	1,45	253,2	1,46
305,4	1,37	304,5	1,38
354,7	1,30	354,6	1,30
404,8	1,29	402,7	1,26
455,9	1,25	454,9	1,27
505,6	1,30	504,6	1,29
556,4	1,31	555,9	1,33
605,7	1,33	605,7	1,34
658,0	1,30	655,4	1,36
704,9	1,29	709,9	1,36
756,6	1,30	757,0	1,35
807,7	1,31	808,2	1,33
858,8	1,31	857,9	1,35
906,0	1,31	908,7	1,33

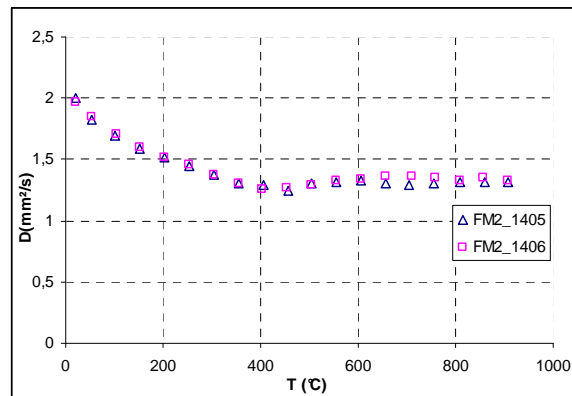


Figure A1 - 3 : Résultats sur échantillons N°1 et N°2

La différence entre les mesures réalisées au CEA et au département ASMA est relativement importante aux basses températures (Figure A1 - 4). Elle peut peut-être s'expliquer par une légère différence de densité des échantillons utilisés (5,4 contre 5,7g/cm<sup>3</sup>). L'allure de la courbe CEA se révèle toutefois analogue à celle établie sur le matériau A au département ASMA.

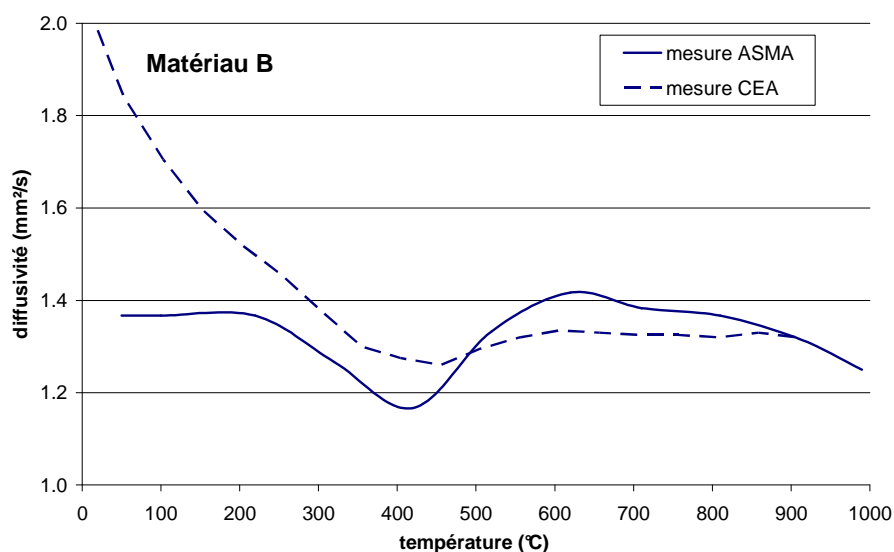


Figure A1 - 4 : Comparaison des mesures de diffusivité effectuées au département ASMA et au CEA

## A. 2. Mesure de capacité calorifique [CEA07]

### A. 2. 1 Principe

Encadrées par T. Guilbert, des mesures de capacité calorifique ont été effectuées au CEA Saclay par l'intermédiaire d'un calorimètre différentiel qui comprend deux tubes parallèles en alumine, un restant vide et l'autre contenant l'échantillon. Un signal proportionnel à la chaleur libérée par l'échantillon est obtenu grâce à plusieurs thermocouples disposés autour des tubes. La capacité calorifique se calcule ensuite au moyen de la quantité de chaleur libérée (surface du créneau signal créé) et d'un coefficient d'étalonnage (reliant le signal fourni par les thermocouples à la puissance dégagée), au cours d'un incrément de température.

### A. 2. 2 Résultats des mesures sur le matériau B

Déduites des essais de calorimétrie sur deux échantillons cylindriques de diamètre 5mm et d'environ 12mm de longueur (Figure A1 - 5), la valeur moyenne de la capacité calorifique croit de 0,75 à 0,85 J/°C/g sur l'intervalle de température 200-1000°C (Figure A1 - 6). Les résultats obtenus par le département ASMA sont, cette fois-ci, identiques (Figure A1 - 7).

Fichier mesure	essai	Masse analysée (avant / après essai)	Observations
F_1554	Blanc	0	Aucune
F_1555	référence Alumine	927,6 / 927,6	∥
F_1556	Echantillon N°1	1250,9 / 1250,9	∥
F_1557	Echantillon N°2	1228,5 / 1228,5	Essai non reten u
F_1562	Echantillon N°2	1228,5 / 1228,4	Aucune

Figure A1 - 5 : Récapitulatif des essais réalisés

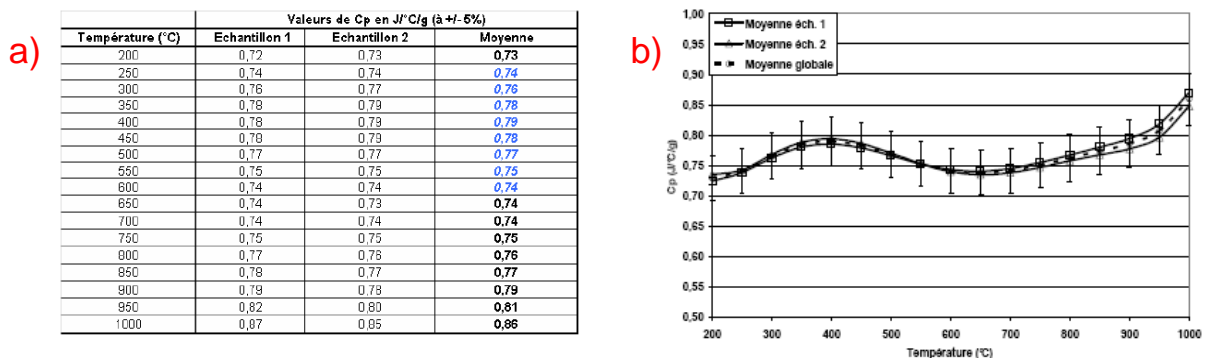


Figure A1 - 6 : Mesures de Cp sur 2 échantillons entre 200 et 1000°C (3°C/min)

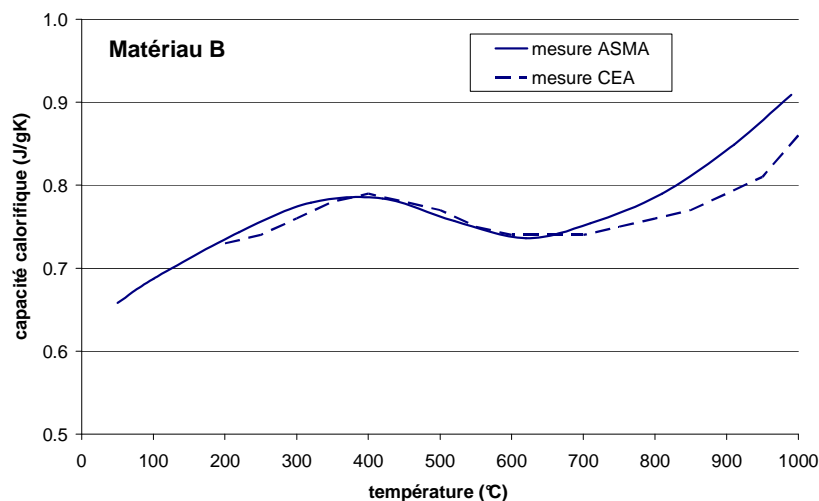


Figure A1 - 7 : Comparaison des mesures de capacité effectuées au département ASMA et au CEA

**A. 3. Données fournies par le département ASMA**

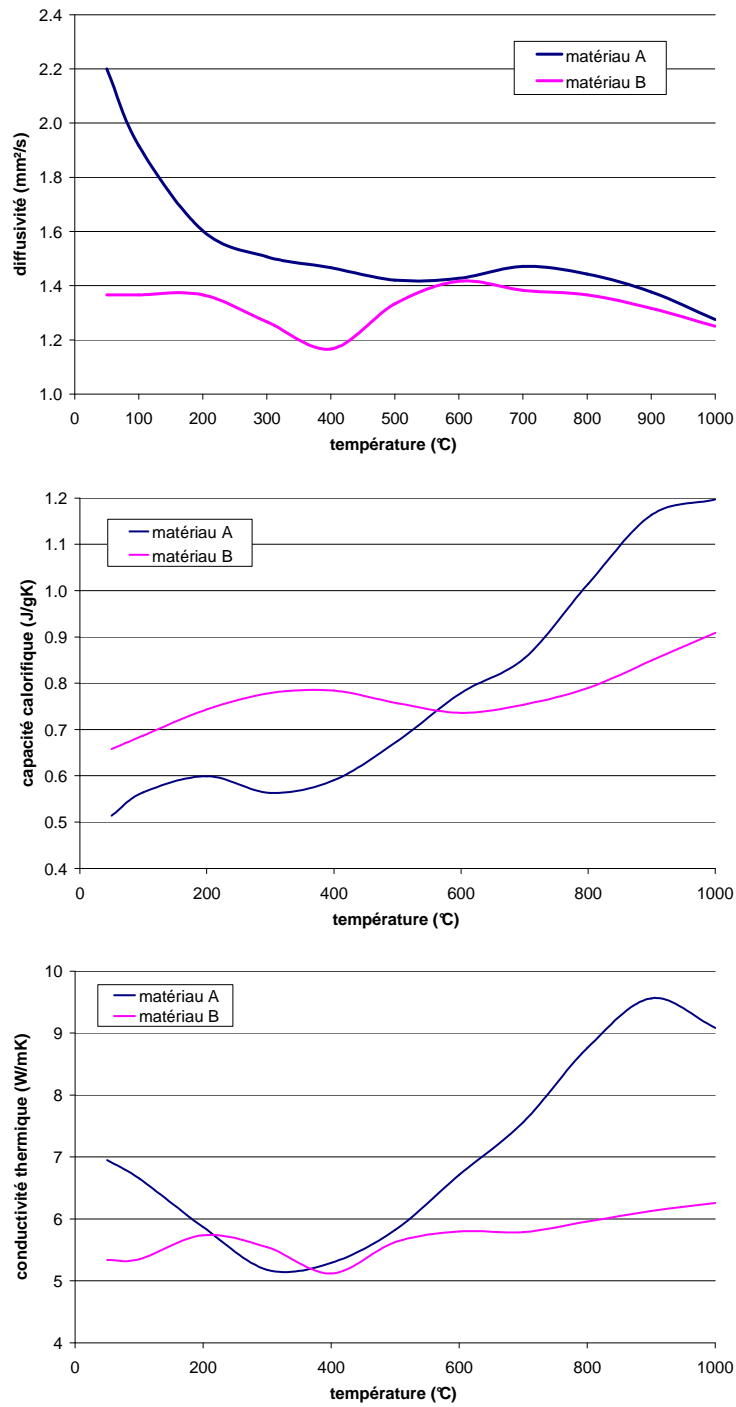


Figure A1 - 8 : Comparaison des données ASMA sur les matériaux A et B (mesures sous argon)

## B. Propriétés dilatométriques

### B. 1. Principe

#### B. 1. 1 Présentation du dispositif

La dilatométrie consiste à mesurer en continu la variation de longueur  $L$  de l'échantillon au cours d'un cycle thermique. Un four cylindrique permet de chauffer l'échantillon avec une rampe de température donnée ou de maintenir l'enceinte en palier isotherme (Figure A1 - 9). Une fois le four en position, le dispositif peut-être rendu étanche (une pompe ou une arrivée de gaz permettent la mesure sous vide ou sous atmosphère contrôlée).

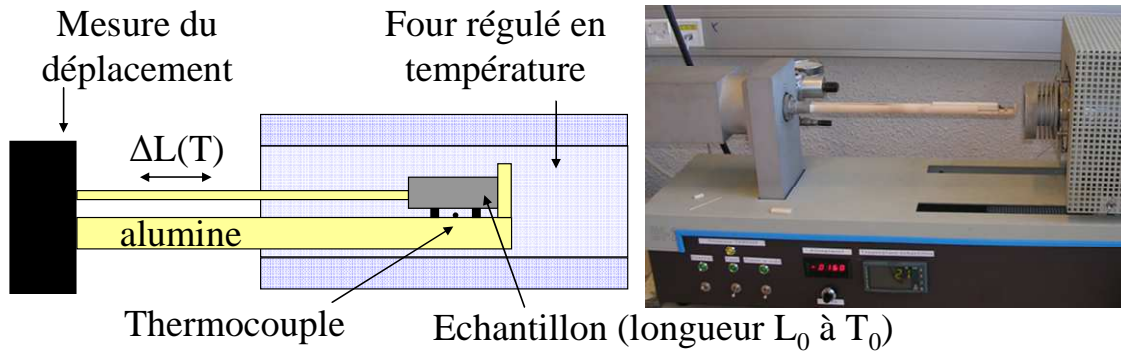


Figure A1 - 9 : Dispositif en alumine du dilatomètre ADAMEL DI-24 (Centre des matériaux)

#### B. 1. 2 Présentation du dispositif

La mesure du déplacement est effectuée avec une précision de  $1\mu\text{m}$  à l'aide d'un palpeur en alumine en appui sur l'échantillon. Une petite charge est appliquée sur le palpeur pour assurer le contact. La température est mesurée par un thermocouple situé en dessous de l'échantillon. La variation de longueur  $\Delta L$  et la température  $T$  sont enregistrées en continu, mais la déformation mesurée  $\Delta L(T)/L_0$  n'est pas la déformation réelle de l'échantillon puisque le support en alumine se dilate aussi d'un facteur  $\varepsilon_{\text{corr}}(T)$ .

Si le matériau est considéré isotrope, la valeur du coefficient de dilatation linéaire  $\alpha_{T_0}(T)$  se calcule au moyen de la déformation réelle  $\varepsilon_{T_0}(T)$  engendrée sous l'effet d'un gradient thermique  $(T-T_0)$ , depuis une température de référence  $T_0$  à laquelle la déformation est nulle :

$$\alpha_{T_0}(T) = \frac{\varepsilon_{T_0}(T)}{T - T_0}$$

$$\text{tel que } \varepsilon_{T_0}(T) = \left( \frac{\Delta L(T)}{L_0} \right)_{\text{mesure}} + \varepsilon_{\text{corr}}(T)$$

Si les propriétés dilatométriques du matériau sont isotropes et que la masse de l'échantillon reste constante, on peut estimer la variation linéaire en fonction de la température de la densité (ou de masse volumique), à partir de la mesure de déformation thermique :

$$\frac{\Delta \rho(T)}{\rho_0} = -3 \varepsilon_{T_0}(T) = -3 \alpha_{T_0}(T) \times (T - T_0)$$

## B. 1. 3 Correction de la déformation

Connaissant la déformation du support en fonction de la température à partir des données connues de l'alumine (Figure A1 - 10) ou à partir de mesures réalisées sur un échantillon étalon (Figure A1 - 11), il est alors possible de calculer la déformation réelle de l'échantillon.

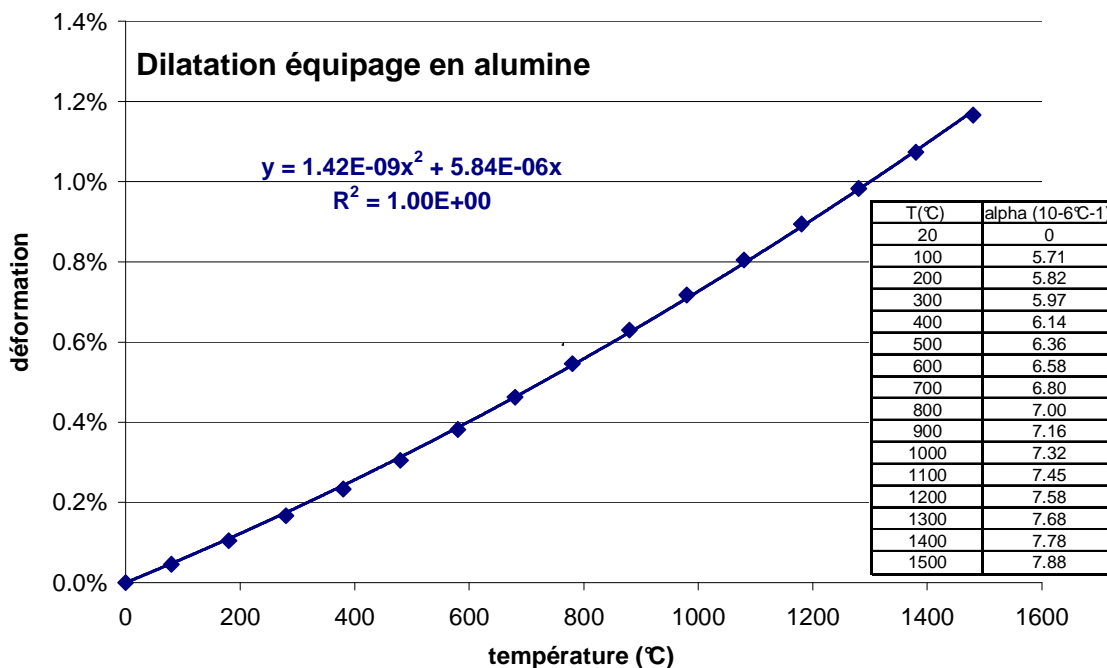


Figure A1 - 10 : Données dilatométrique sur l'équipage en alumine

Avant de réaliser nos mesures depuis la température ambiante ( $T_0=20^\circ\text{C}$ ), nous avons pris soin de vérifier la pertinence de la correction (« blanc ») à l'aide de la dilatation d'un échantillon étalon, en l'occurrence un Inconel 625 (Figure A1 - 11).

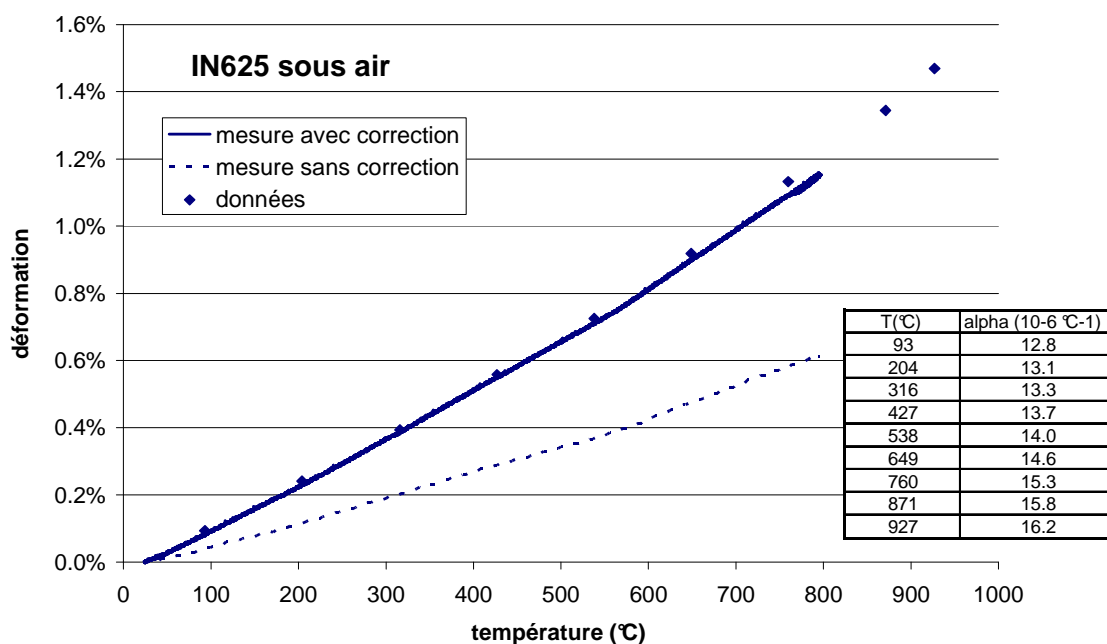


Figure A1 - 11 : Validation de la démarche corrective sur un échantillon étalon (IN625)

## B. 2. Mesures sur les deux compositions de cermet

Le Département ASMA de l'Université de Liège a fourni au CRV les premières valeurs de coefficients de dilatation thermique des deux compositions étudiées : ces essais ont été réalisés sous argon jusqu'à 1000°C selon une rampe de température de 10°C/min et ont été doublés sur des échantillons cylindriques (entre 4 et 8mm de diamètre et 25mm de longueur).

Nous avons réalisé de nouvelles mesures pour vérifier la pertinence de ces données et pour évaluer l'influence d'une atmosphère oxydante sur les propriétés dilatométriques.

### B. 2. 1 Matériaux initialement non-oxydés

Le Tableau A1 - 12 récapitule les caractéristiques des échantillons utilisés pour nos mesures sous air et sous vide, pour lesquelles nous avons choisi une rampe de température de 2°C/min.

matériau	atmosphère	diamètre (mm)	longueur (mm)
A	air	6.0	20.6
	vide	6.0	21.8
B	air	6.0	16.0
	vide	6.0	16.6

Tableau A1 - 12 : Dimensions de nos échantillons destinés à la dilatométrie

La Figure A1 - 13 donne la valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique des matériaux A et B sur la gamme [20-1000°C] et illustre l'évolution du coefficient en fonction de la température sous trois atmosphères (température de référence de 20°C).

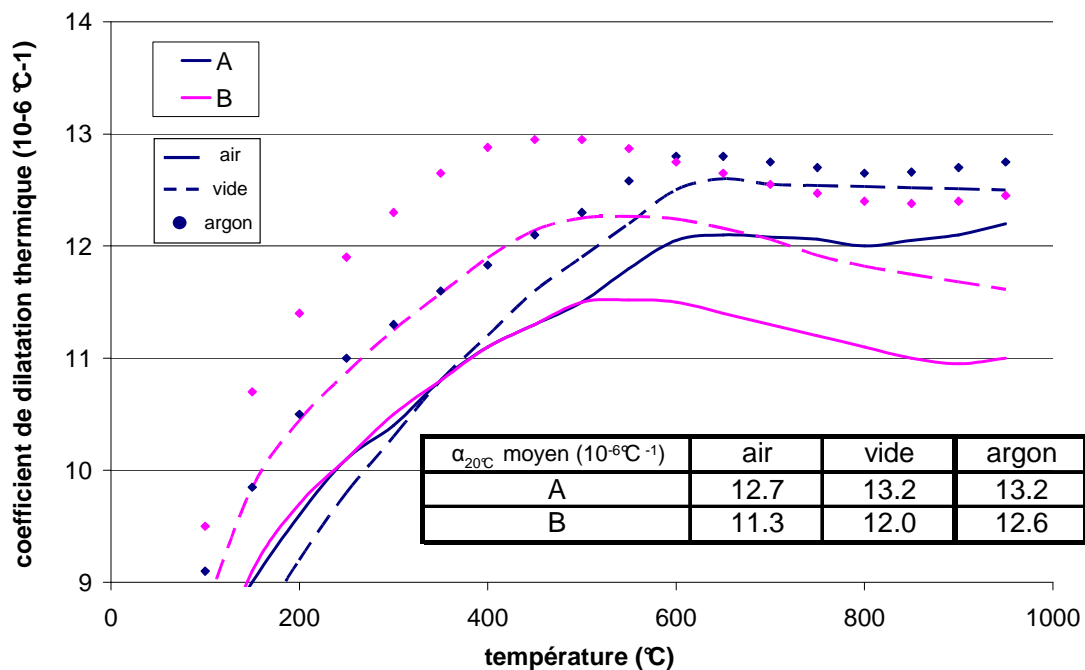


Figure A1 - 13 : Dilatation thermique des cermets entre 20 et 1000°C sous différentes atmosphères

Les allures des courbes sont similaires pour les deux matériaux, à savoir une augmentation du coefficient de dilatation thermique jusqu'à une température de l'ordre de 550-600°C, puis une légère diminution au delà. La position de ce maximum coïncide avec la température de Curie  $T_c$  de chaque spinelle : alors que  $T_c$  est de l'ordre de 590°C sur les ferrites de nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , Bhosal l'a mesurée à 550°C sur un spinelle voisin de celui constituant le matériau B, de type  $\text{X}_{0,4}\text{NiFe}_{1,6}\text{O}_4$  [BHO06].

Enfin, les conditions d'essais (atmosphère et/ou rampe de température) n'ont pas d'influence significative sur la valeur moyenne du coefficient, excepté sous air. En effet, la présence d'oxygène réduit la dilatation du cermet, notamment celle du matériau B, comme le démontrent les caractérisations suivantes.

### B. 2. 2 Matériaux oxydés

La réduction du coefficient de dilatation thermique sous air a été confirmée par deux nouveaux essais réalisés sur des échantillons de matériau B totalement oxydés (cylindres de 3mm de diamètre et de 17mm de long). Nous avons effectivement constaté que le coefficient de dilatation thermique moyen diminuait d'environ 10% à la suite d'une oxydation complète (mesures sous vide et pour une rampe de 2°C/min). La Figure A1 - 14 illustre les déformations mesurées sur l'intervalle de température 20-960°C.

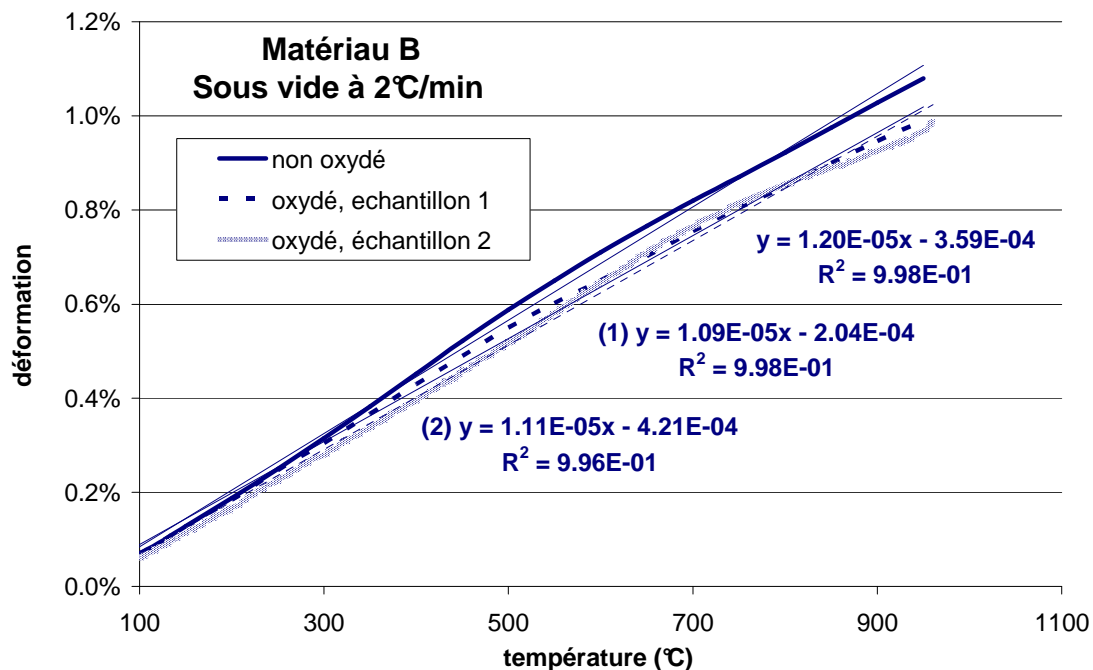


Figure A1 - 14 : Comparaison des déformations moyennes avant et après oxydation

Ce résultat est logique compte tenu du fait que les phases métalliques se sont transformées en oxydes qui se dilatent moins. Ce faible écart n'aura pas d'influence significative sur la variation de volume d'un échantillon ayant subi un cycle thermique d'oxydation 20°C-1000°C-20°C, mais il peut donner lieu à d'importants gradients de déformation au cours du refroidissement d'une structure partiellement oxydée.

## C. Propriétés élastiques mesurées au moyen de l'échographie ultrasonore

### C. 1. Principe de la méthode

#### C. 1. 1 Présentation du dispositif

Cette méthode dynamique permet de suivre in situ des variations du module d'Young en fonction de la température : elle est relativement fiable pour un matériau homogène ou pour un matériau multiphasé à faible contraste élastique entre les différentes phases constitutives, ce qui est le cas de nos cermets.

La Figure A1 - 15 illustre le principe de l'échographie ultrasonore. Dans une configuration de « barre longue » (petite section devant la longueur  $L$  de l'échantillon), un guide d'onde en alumine transmet une onde ultrasonore à un échantillon placé dans un four, celle-ci étant générée au moyen d'un transducteur situé en zone froide. Un ciment réfractaire à base d'alumine assure un contact permanent entre le guide d'onde et l'échantillon.

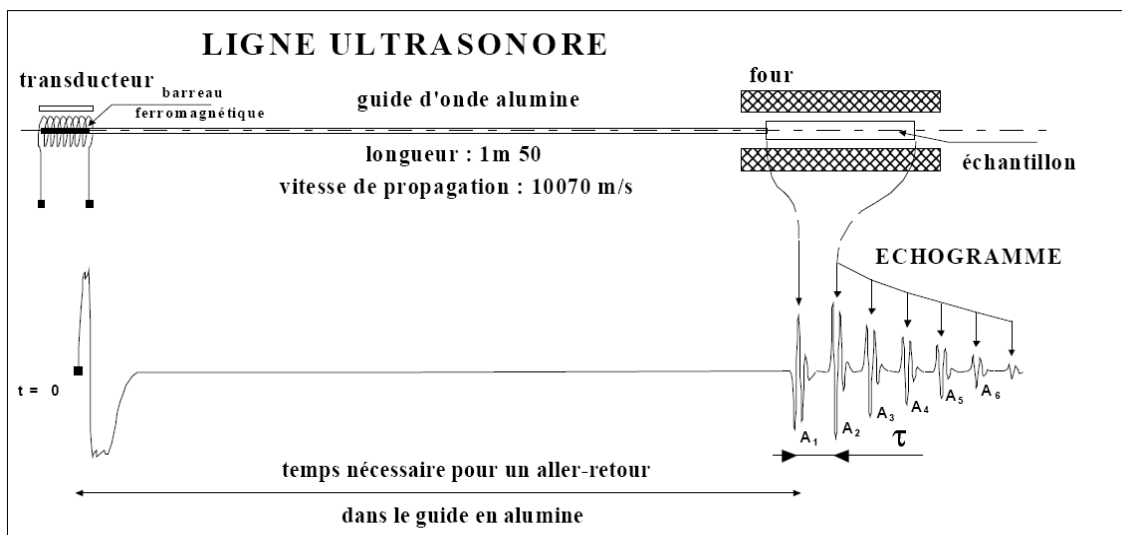


Figure A1 - 15 : Schéma de principe de l'échographie ultrasonore [HUG02]

#### C. 1. 2 Calcul du module d'Young

La vitesse de propagation des ondes au sein de l'échantillon est estimée à partir de la mesure du retard  $\tau$  entre deux échos successifs du signal : la valeur de module d'Young est ensuite reliée à cette vitesse et à la densité  $\rho$  du matériau par la formule de Newton :

$$E = \rho \left( \frac{2L}{\tau} \right)^2$$

En connaissant la valeur  $E_0$  à la température ambiante  $T_0$  (retard  $\tau_0$ ), on estime la valeur de module d'Young à la température  $T$  en fonction du retard  $\tau$  et de la variation de longueur de l'échantillon, par l'intermédiaire du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{T_0}$  :

$$E = E_0 \left( \frac{\tau_0}{\tau} \right)^2 (1 - \alpha_{T_0}(T) \times (T - T_0))$$

Les échos du signal ultrasonore de nos échantillons ont été ensuite exploités par auto/intercorrélation à l'aide du logiciel USANALYS développé au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes de l'Université de Limoges (GEMH) [HUG02].

## C. 2. Mesures sur les deux compositions de cermet

### C. 2.1 Matériaux initialement non-oxydés

Trois essais ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions initiales  $50 \times 2,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$ . La température de chaque échantillon est augmentée progressivement à  $1000^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , puis diminuée jusqu'à l'ambiante à la même vitesse. La Figure A1 - 16 illustre les évolutions de modules d'Young obtenues au cours de la montée et de la descente en température.

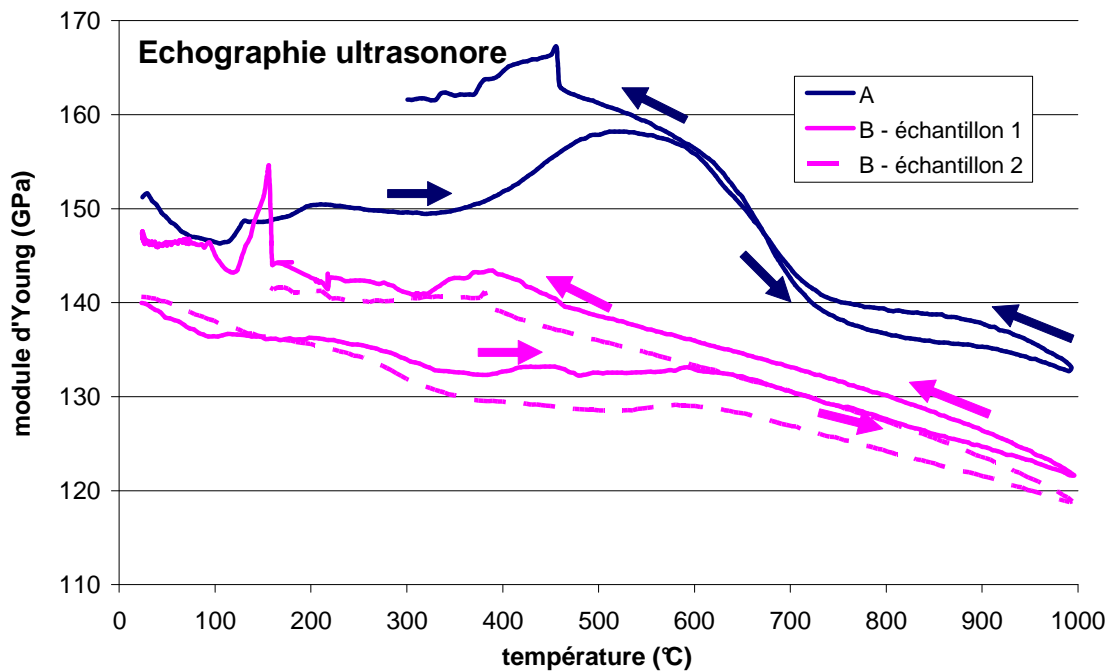


Figure A1 - 16 : Evolution du module d'Young des cermets en fonction de la température

On constate tout d'abord que les deux compositions de cermets n'ont pas la même réponse élastique au cycle thermique  $20^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}-20^\circ\text{C}$  :

- Matériau A : lors de la montée en température, la variation de module est identique à celle établie par méthode de résonance et par essai de flexion instrumenté, à savoir une augmentation jusqu'à environ  $550^\circ\text{C}$  (+10% par rapport à la valeur à  $25^\circ\text{C}$ ) puis une diminution au-delà (-10% par rapport à la valeur à  $25^\circ\text{C}$ ). Lors de la descente en température, l'allure est globalement réversible jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ , puis la valeur de module reste plus élevée en deçà (jusqu'à la perte du signal à  $300^\circ\text{C}$  suite au décollement de l'échantillon) ;
- Matériau B (lot1) : les deux essais réalisés donnent des résultats reproductibles, mais ils ne révèlent pas l'augmentation de module d'Young mise en évidence sur le matériau A et au cours des essais de flexion. En effet, la valeur du module semble décroître lentement depuis  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à -15% à  $1000^\circ\text{C}$ . On constate également une légère rigidification des échantillons au cours de la descente en température mais on peut considérer que le cycle est quasi-réversible (pas de décollement des échantillons ces fois-ci).

## C. 2. 2 Matériaux oxydés

La Figure A1 - 17 permet de comparer les évolutions de module d'Young du matériau B au cours du même cycle thermique 20°C-1000°C-20°C, avant et après oxydation. On constate que le cermet oxydé est plus rigide (168GPa contre 140GPa à 25°C) et que son module d'Young varie peu avec la température (quasi-réversibilité, excepté en fin de cycle, avec une valeur de 155GPa à 25°C).

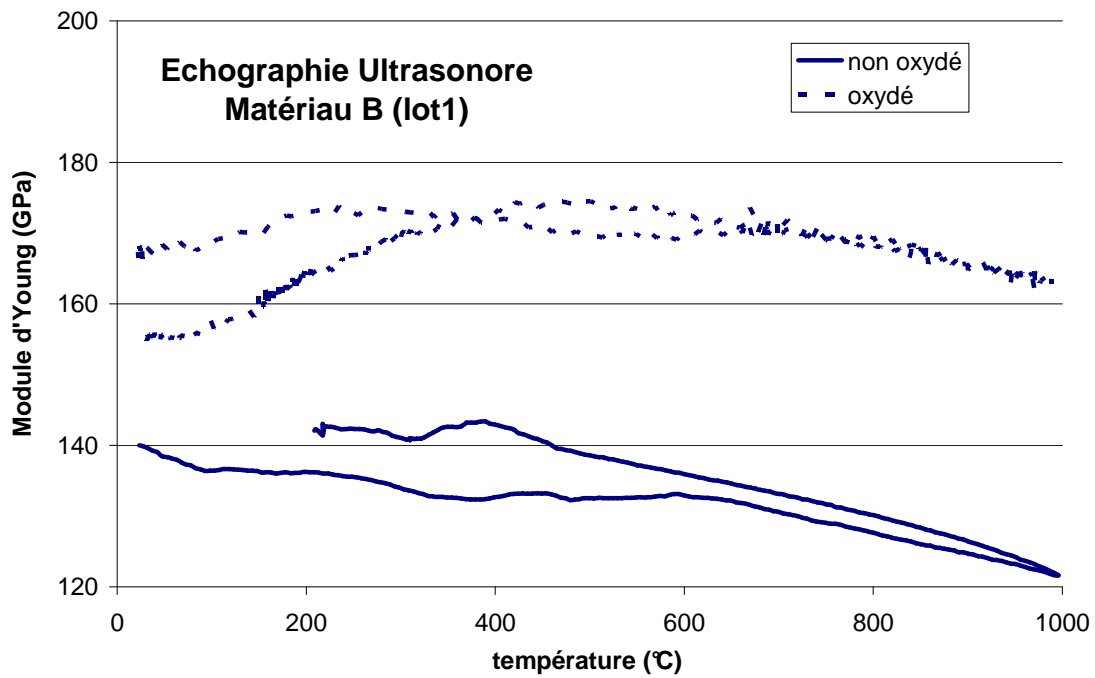


Figure A1 - 17 : Comparaison de l'évolution de module d'Young avant et après oxydation du matériau B



## Annexe 2 : Elaboration et caractérisation des monophasés

### A. Bilan

Afin de compléter notre base de données sur le matériau B, nous avons élaboré des monophasés de même composition que ses deux phases oxydes constitutives (Figure A2 - 1). Pour respecter les proportions atomiques des éléments, nous avons réalisé des mélanges de poudres oxydes de 62,2% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 11% de  $\text{X}_x\text{O}_y$  et 26,8% de NiO pour élaborer le spinelle, et de 16,6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 83,4% de NiO pour le monoxyde. Ces élaborations ont globalement été une réussite, malgré une porosité résiduelle relativement importante.

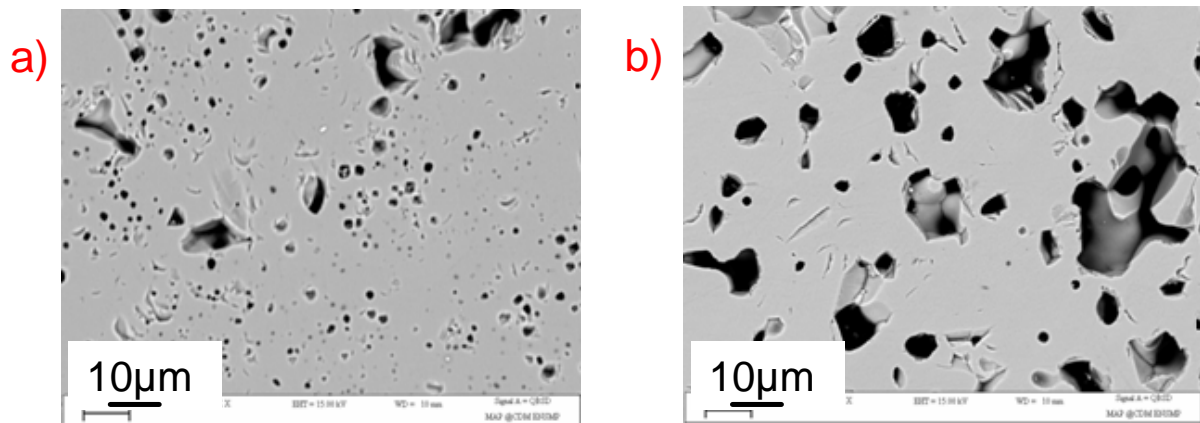


Figure A2 - 1 : Images MEB des microstructures élaborées : a) spinelle – b) monoxyde

#### A. 1. Spinelle

Les principales étapes de l'élaboration et les analyses sont décrites de la Figure A2 - 2 à la Figure A2 - 7. Le frittage de cette phase n'a pas posé de problème. A l'aide du logiciel FACTSAGE, il a été établi que l'on obtenait une phase couplée spinelle et monoxyde à 1450°C sous atmosphère d'argon et 100ppm d'oxygène : pour éliminer toute trace de monoxyde il suffit alors de terminer le frittage en atmosphère oxydante pendant une heure. Après frittage, nous avons mesuré une perte de masse de 1,8% et une densité de  $4,87\text{g/cm}^3$ . La distribution de taille de grains est bimodale et le taux de porosité est estimé à 13% par analyse d'image. Enfin, le paramètre de maille déterminé par DRX est très proche de celui de la phase spinelle du cermet, ce qui laisse présager une bonne élaboration : l'analyse à la microsonde révèle en effet une composition moyenne de  $(\text{X}_{0,49}\text{Ni}_{0,82}\text{Fe}_{1,69})\text{O}_4$ .

#### A. 2. Monoxyde

Les principales étapes de l'élaboration et les analyses sont décrites de la Figure A2 - 8 à la Figure A2 - 12. D'après les prévisions thermodynamiques du logiciel FACTSAGE, il est impossible d'obtenir du monoxyde sans présence de spinelle (transformation de phase dès 1200°C à  $P(\text{O}_2)=10^{-5}$ ). Voilà pourquoi nous détectons quelques traces de ferrite spinelle.

Deux échantillons ont été élaborés avec une fin de cycle thermique différente : trempe à 1200°C (Tr) et refroidissement libre (Ref\_lib). Après frittage, nous avons mesuré une perte de masse de 3,4% pour les deux et des densités de 5,53 (Tr) et 5,56 (Ref\_lib). Dans les deux cas, le taux de porosité est estimé à 24%. Le paramètre de maille est identique à celui de la phase monoxyde du cermet ( $4,186\text{Å}$ ) tandis que celui du ferrite spinelle minoritaire est très différent ( $8,35\text{Å}$  contre  $8,28\text{Å}$ ). Enfin, les analyses à la microsonde révèlent une composition moyenne de  $(\text{Ni}_{0,84}\text{Fe}_{0,16})\text{O}$  pour le monoxyde majoritaire, avec un bouclage des éléments détectés de seulement 95%.

## B. Elaboration et caractérisations du spinelle

### B. 1. Préparation

- 1) Pesée poudres
- 2) Mélange poudre + eau distillée
- 3) Mixage du mélange à 3300 tr/min pendant 20 min
- 4) Etuvage
- 5) Chamotage sous argon pendant 24h à 1100°C
- 6) Broyage à boulets pendant 10h
- 7) Tamisage manuel 250µm
- 8) Analyse granulométrique du chamotage
- 9) Mélange poudre + APV + eau distillée
- 10) Mixage du mélange à 3300 tr/min pendant 20 min
- 11) Tamisage mécanique 200µm
- 12) Mise en forme (remplissage moule + pressage isostatique 150 MPa)
- 13) Pesée des échantillons (+ volume approximatif)
- 14) Déliantage sous air pendant 1h à 600°C
- 15) Frittage sous argon pendant 12h à 1400°C
- 16) Trempe à 1200°C ou refroidissement libre
- 17) Pesée des échantillons + densimètre (pesée eau/air)

### B. 2. Prévisions thermodynamiques (logiciel FACTSAGE)

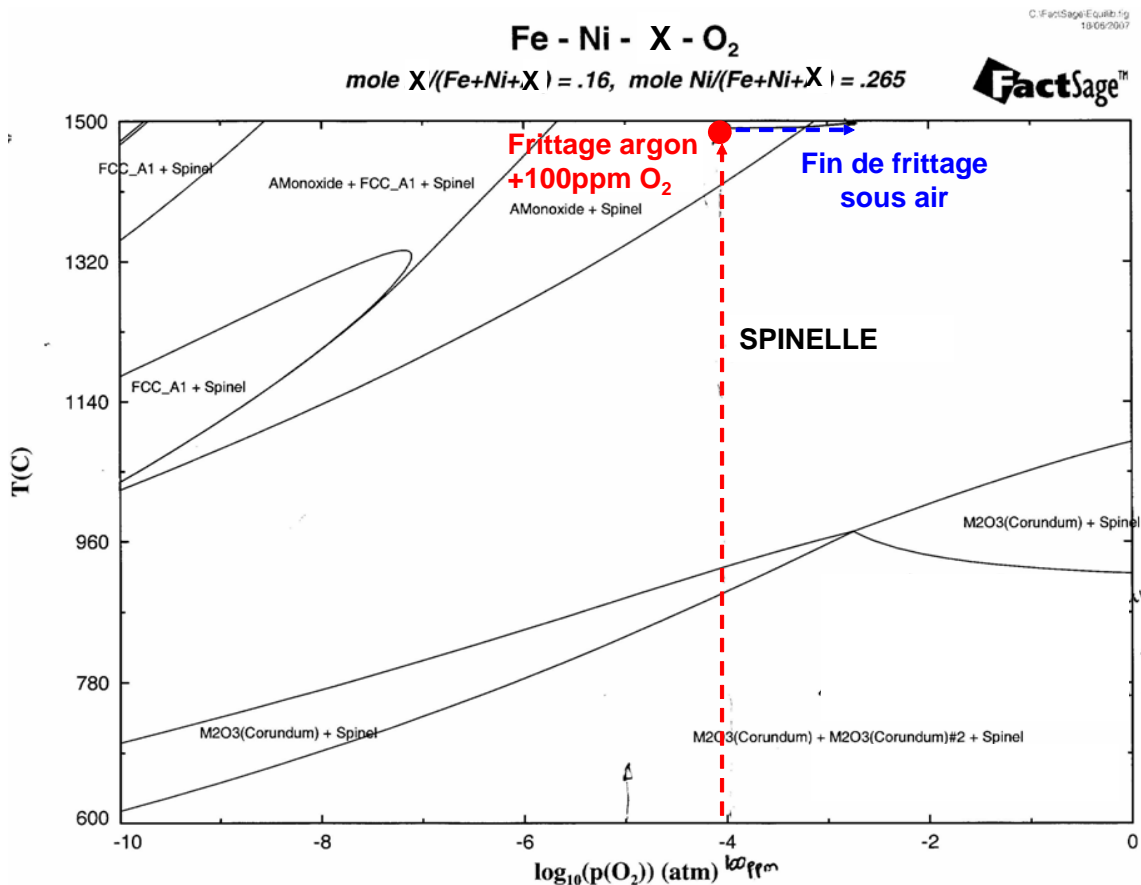


Figure A2 - 2 : Prédiction de l'élaboration du spinelle en fonction de la pression partielle d'oxygène

### B. 3. Cycle thermique de frittage

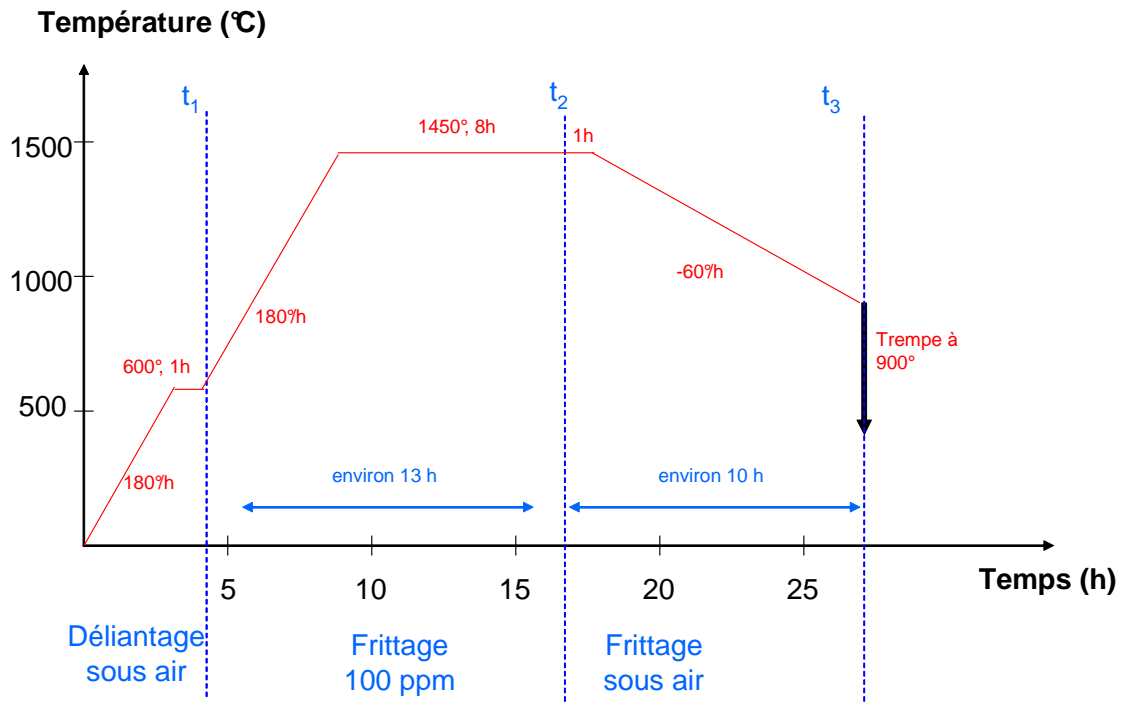


Figure A2 - 3 : Cycle de frittage du spinelle

### B. 4. Analyse d'image

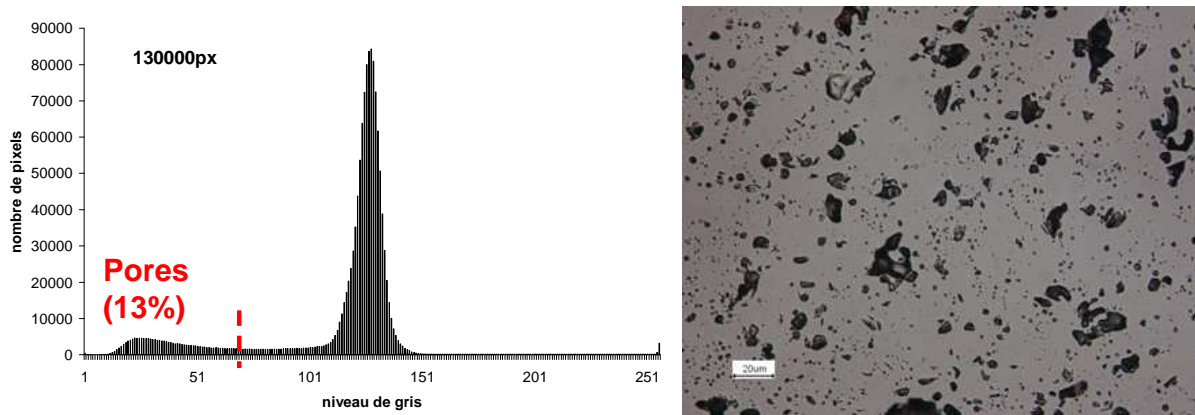


Figure A2 - 4 : Estimation de la porosité par analyse d'image

### B. 5. Analyse DRX

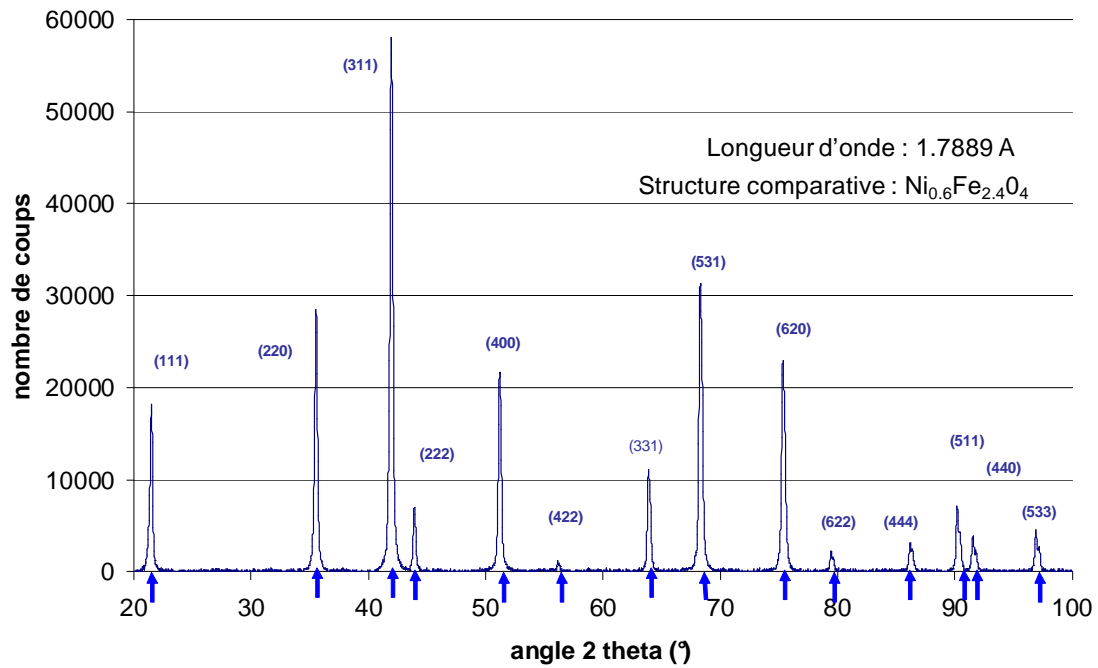
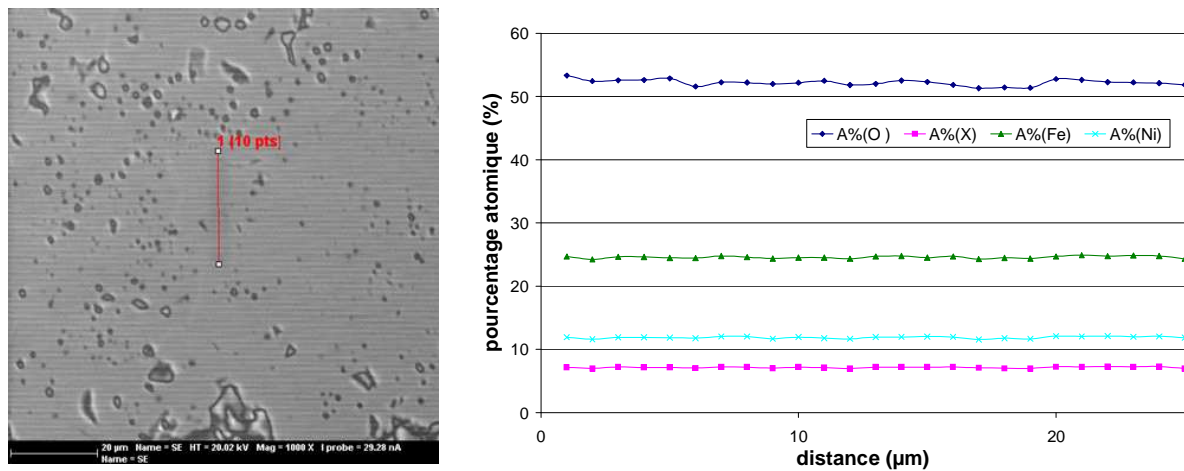


Figure A2 - 5 : Analyse DRX de la phase spinelle

### B. 6. Composition chimique



	A%(O)	A%(X)	A%(Fe)	A%(Ni)	ratio X/X+Fe+Ni	ratio FeX/Fe+Ni	ratio Ni/X+Fe+Ni	ratio Metal/Spinnelle	ratio O/spinnelle
Moyenne	52.2	7.2	24.6	11.9	0.49	1.69	0.82	3.06	3.65
Ecart-type	0.5	0.1	0.2	0.2	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03

Figure A2 - 6 : Profil et composition chimique moyenne associée (microsonde)

## B. 7. Analyse granulométrique

Alcan - CRV / Unité EMRA



## Rapport d'analyse granulométrique

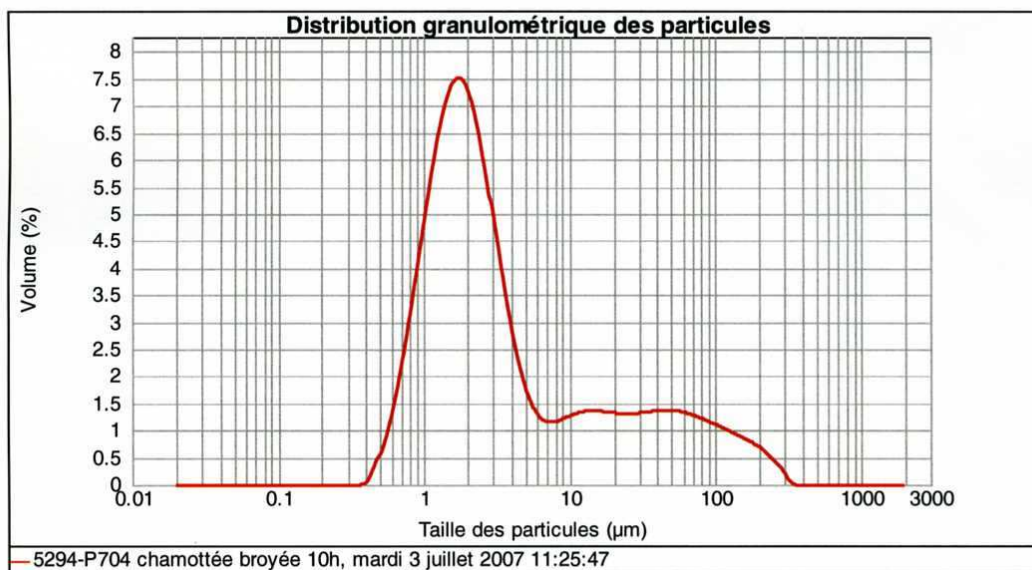
Nom de l'échantillon : 5294-P704 chamottée broyée 10h      Référence de lot : 24 H à 1100°C ss Ar  
 Origine : CRV K1      Ref SOP : DP-VH Eth.USpm oxyde mixte  
 Mesuré par : millerjl      Mesuré le : mardi 3 juillet 2007 11:25:47      Calculé le : mardi 3 juillet 2007 11:25:48

Accessoire : Hydro 2000S (A)      Modèle de calcul : Analyse standard  
 Particule : oxyde mixte      Indice de réfraction particule : 2.300      Absorption: 1  
 Dispersant : Ethanol      Indice de réfraction dispersant : 1.360      Vitesse pompe : 2800 tr/min  
 Résiduel pondéré : 0.387 %      Obscurisation : 22.34 %      Niveau ultrasons : 50 %

Type de distribution : Volume      Concentration : 0.0062 %Vol  
 Diamètre moyen en volume D[4,3] : 18.460 µm      Span (10% - 90%) : 23.569

OK

dv(10) : 0.959 µm      dv(50) : 2.396 µm      dv(90) : 57.420 µm



Notes de l'opérateur:



Malvern Instruments Ltd.  
Malvern, UK

MASTERSIZER



Mastersizer 2000 Ver. 5.12F  
Numéro de série : MAL101282

Nom de fichier : div  
Numéro d'enregist

Figure A2 - 7 : Analyse granulométrique du mélange de poudre servant à l'élaboration du spinelle

## C. Elaboration et caractérisations du monoxyde

### C. 1. Préparation

- 1) Pesée poudres
- 2) Mélange poudre + APV + eau distillée
- 3) Mixage du mélange à 3300 tr/min pendant 20 min
- 4) Etuvage
- 5) Tamisage mécanique 200 $\mu$ m
- 6) Mise en forme (remplissage moule + pressage isostatique 150 MPa)
- 7) Pesée des échantillons (+ volume approximatif)
- 8) Déliantage sous air pendant 1h à 600°C
- 9) Frittage sous argon pendant 12h à 1400°C
- 10) Trempe à 1200°C ou refroidissement libre
- 11) Pesée des échantillons + densimètre (pesée eau/air)

### C. 2. Prévisions thermodynamiques (logiciel FACTSAGE)

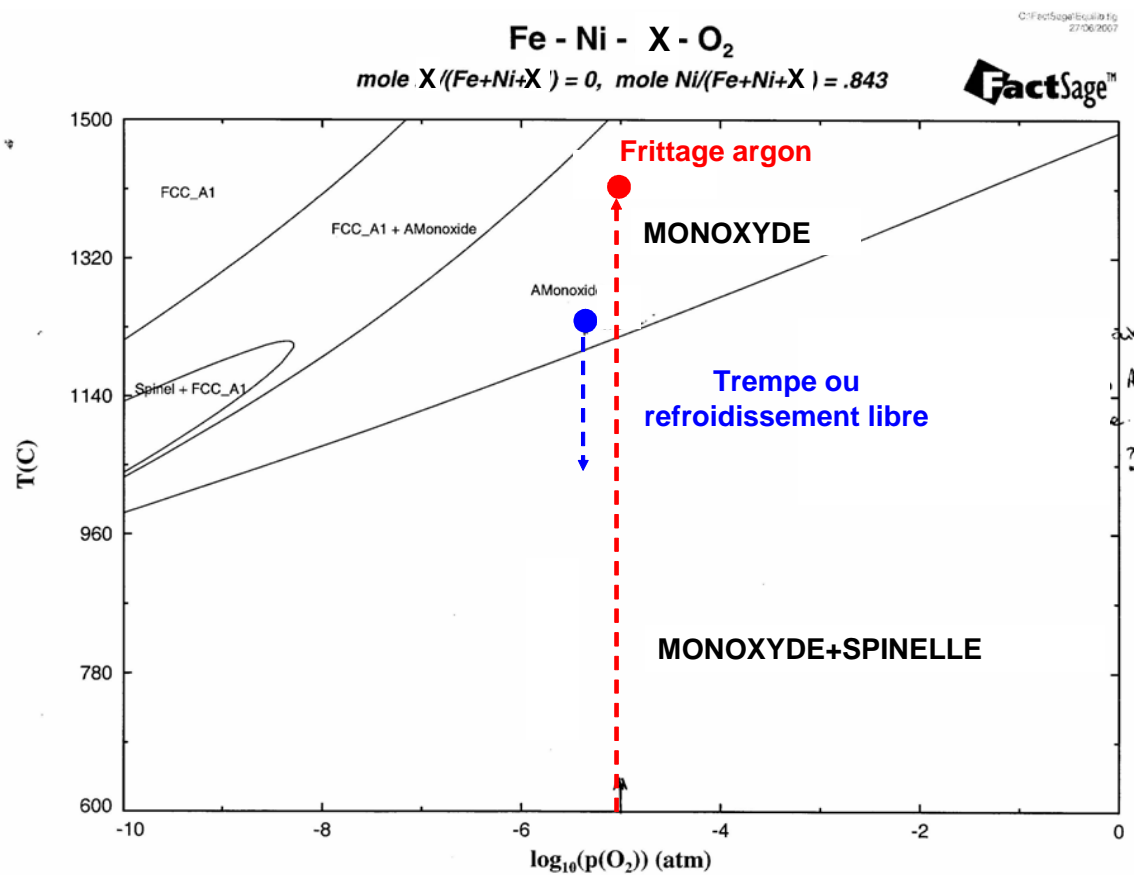


Figure A2 - 8 : Prédiction de l'élaboration du monoxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène

### C. 3. Cycle thermique de frittage

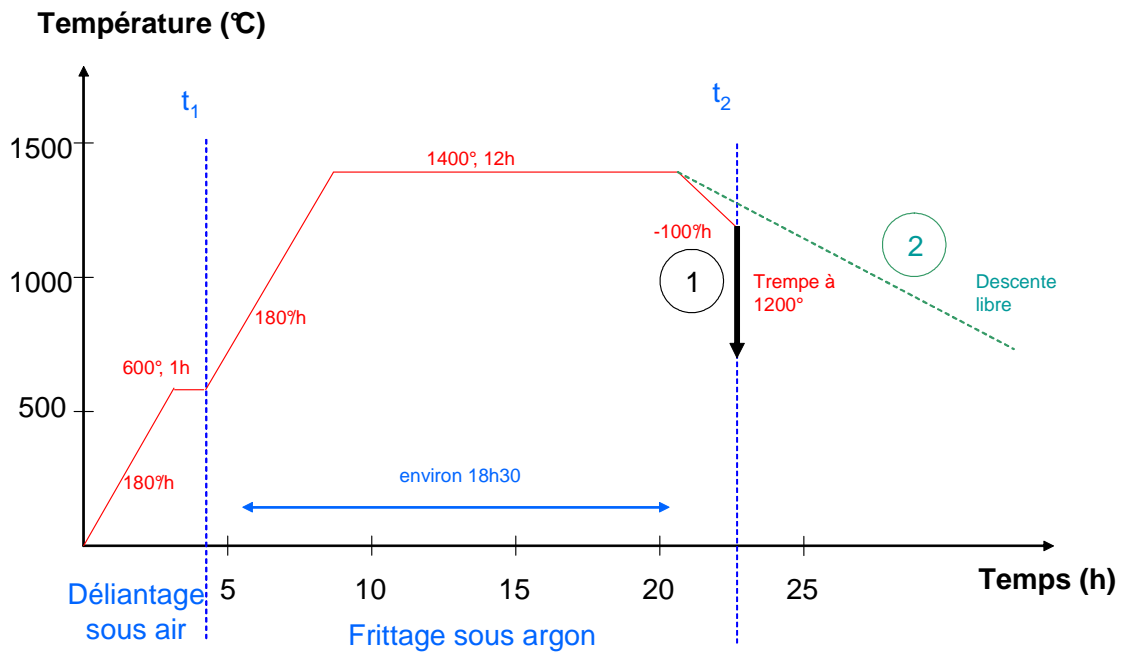


Figure A2 - 9 : Cycle de frittage des monoxydes

### C. 4. Analyse d'image

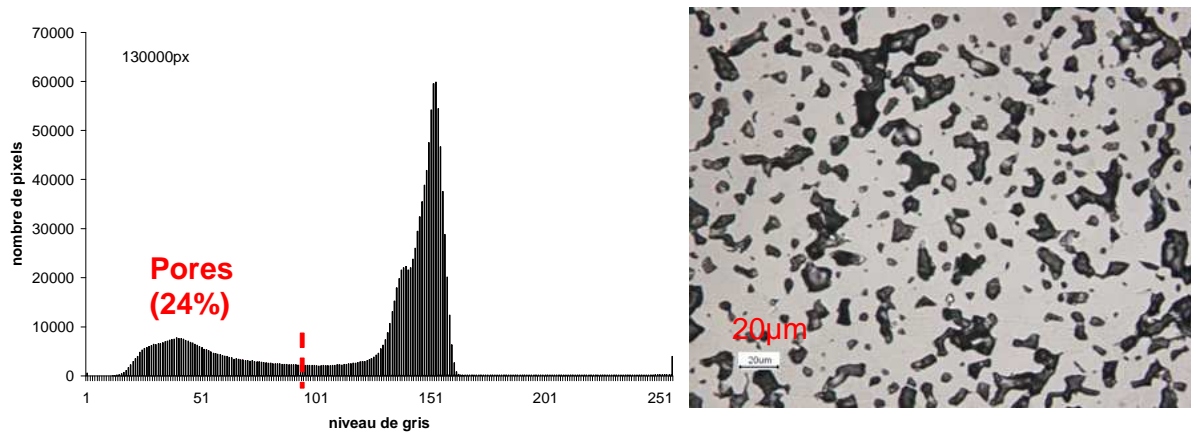


Figure A2 - 10 : Estimation de la porosité par analyse d'image (Tr)

### C. 5. Analyse DRX

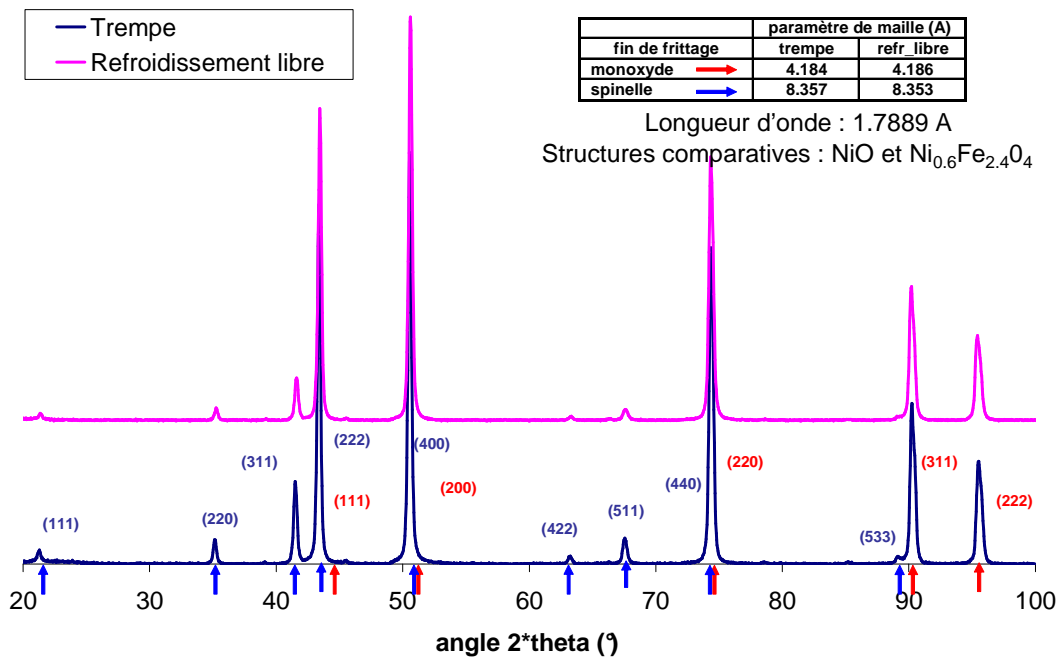
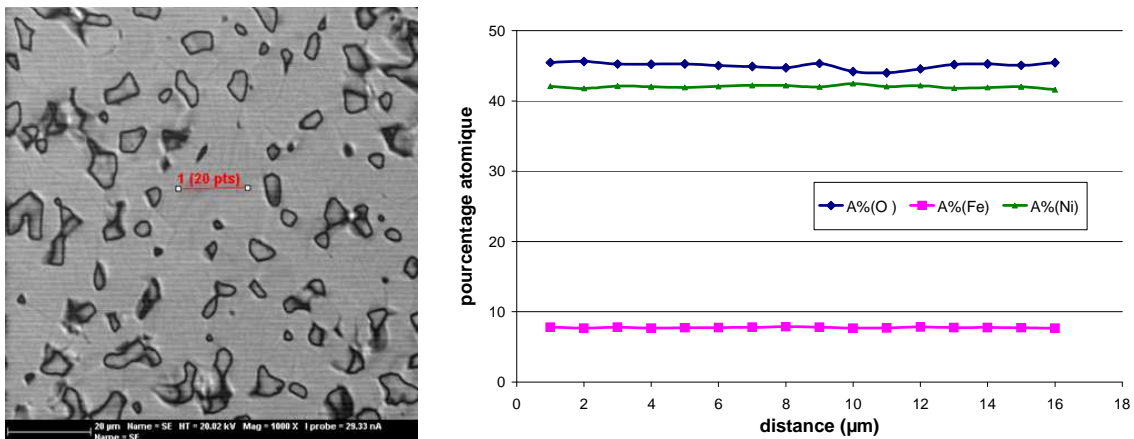


Figure A2 - 11 : Analyse DRX de la phase monoxyde

### C. 6. Composition chimique



		A%(O)	A%(Fe)	A%(Ni)	ratio Ni/Ni+Fe	ratio Metal/O	% Métal
Trempe	Moyenne	45.0	7.7	42.0	0.84	1.11	49.8
	Ecart-type	0.5	0.1	0.2	0.00	0.01	0.2
Refroidissement libre	Moyenne	44.5	8.5	41.0	0.83	1.11	49.5
	Ecart-type	0.6	0.8	1.2	0.02	0.02	0.5

Figure A2 - 12 : Exemples de profil et compositions chimiques moyennes (microsonde)

## Annexes 3 : Homogénéisation sur le matériau B

### A. Mise en données

#### A. 1. Les différentes techniques d'homogénéisation

L'objectif de cette étude est de trouver une relation simple permettant d'exprimer une propriété du composite en fonction des proportions volumiques et des données intrinsèques des différentes phases le constituant.

Des méthodes d'homogénéisation numériques permettent d'obtenir une solution unique mais sont plus complexes et plus lourdes à mettre en œuvre car elles nécessitent de définir un Volume Élémentaire Représentatif du matériau (Méthode des Éléments Finis par exemple).

La plupart des méthodes analytiques se basent sur des critères géométriques simplifiés pour établir un domaine borné de valeurs possibles. Pour un matériau biphasé par exemple, on obtient plusieurs niveaux d'encadrement d'une propriété, notée  $X$ , en fonction des propriétés intrinsèques  $X_1$  et  $X_2$  et de la proportion de phase telle que  $c_1+c_2=1$  :

- Ordre 0 :  $\min(X_1, X_2) \leq X \leq \max(X_1, X_2)$
- Ordre 1 :  $\text{Reuss} = \frac{1}{\frac{c_1}{X_1} + \frac{c_2}{X_2}} \leq X \leq c_1 X_1 + c_2 X_2 = \text{Voigt}$
- Ordre 2 :  $X_2 + \frac{c_1}{\frac{1}{X_1 - X_2} + \frac{c_2}{3X_2}} \leq X \leq X_1 + \frac{c_2}{\frac{1}{X_2 - X_1} + \frac{c_1}{3X_1}}$  (Hashin-Strikman)

Une loi des mélanges décrite par la borne supérieure de l'ordre 1 (Voigt) suffit souvent pour retranscrire la plupart des propriétés physiques d'un matériau multiphasé (densité, dilatation thermique...). En notant  $\varphi_i$  la proportion volumique d'une phase dont la valeur de la propriété  $X_i$  est connue, on généralise l'expression d'une propriété  $X$  sous la forme :

$$X = \sum_{i=1}^n \varphi_i(X) X_i$$

où  $n$  est le nombre de phases dans le matériau.

L'approximation d'ordre 1 n'est jamais valable pour des propriétés mécaniques telles que les paramètres d'élasticité : on utilise généralement des encadrements du second ordre [HAS63].

#### A. 2. Caractérisation des propriétés intrinsèques

Il est très difficile de répertorier dans la littérature l'ensemble des propriétés physico-chimiques et mécaniques des phases constituant le cermet. Voici donc pourquoi nous avons choisi d'élaborer des oxydes monophasés (annexe 2). En revanche, la composition des phases métalliques est très proche de celle de l'alliage UNS N04400 : les principales propriétés sont détaillées par la fiche technique illustrée à la fin de cette annexe (Figure A3 - 1).

# Specification Sheet: Alloy 400 (UNS N04400)

## A Nickel-Base Alloy with Resistance to a Variety of Corrosive Conditions

Alloy 400 (UNS N04400) is a ductile nickel-copper alloy with resistance to a variety of corrosive conditions. The alloy is most frequently specified in environments ranging from mildly oxidizing through neutral and in moderately reducing conditions. An additional application area of the material is in marine environments and other nonoxidizing chloride solutions.

The alloy has a long history of use as a corrosion resistant material, dating back to the early 20th century when it was developed as an attempt to use a high copper content nickel ore. The nickel and copper contents of the ore were in the approximate ratio which is now formally specified for the alloy.

As with commercially pure nickel, Alloy 400 is low in strength in the annealed condition. For this reason, a variety of tempers are used which have the effect of increasing the strength level of the material.

### Applications

- Marine and chemical processing equipment
- Valves, pumps, propeller shafts
- Marine fixtures and fasteners
- Gasoline and fresh water tanks
- Process vessels and piping
- Heat exchangers

### Standards

ASTM .....B 127  
 ASME .....SB 127  
 AMS .....4544  
 Federal or  
 Military .....QQ-N-281

### Corrosion Resistance

Alloy 400 is more corrosion resistant than commercially pure nickel (UNS N02200) under reducing conditions, and more resistant than refined copper alloys under oxidizing conditions.

In moderately reducing acids, neutral or alkaline solutions, Alloy 400 may be considered for use. The alloy is resistant to most alkalis, salts, organic substances and atmospheric conditions. Alloy 400 is a consideration for cooler alkaline

caustic conditions, although high temperature, high stress, and high concentrations of caustic have produced caustic stress corrosion cracking in the material. The alloy is used in reducing acids like sulfuric and hydrochloric, especially in the absence of aeration and oxidizing species.

Alloy 400 is exceptionally resistant to chloride stress corrosion cracking. Application in waters, including sea and brackish water, is a major use of the material.

Alloy 400 is attacked in sulfur-bearing gases above approximately 700°F (371°C), and molten sulfur attacks the alloy at temperatures over approximately 500°F (260°C).

### Chemical Analysis

#### Typical Analysis (Weight %)

C	Mn	P	S	Si	Al	Ni + Co	Cu	Fe
0.10	0.50	0.005	0.005	0.25	0.02	Balance*	32.0	1.0

\*By difference - For material furnished to QQ-N-281, lead, tin, and zinc are each typically <0.003.

### Mechanical Properties

The following are typical room temperature mechanical properties of Alloy 400. The lowest strength and most ductile condition is the annealed condition with typical properties as shown below.

Properties Applicable to Plate				
Yield Strength psi (MPa)	Ultimate Tensile Strength psi (MPa)	Elongation Percent in 2" (51 mm)	Elastic Modulus (E) psi (MPa)	
35,000 (240)	75,000 (520)	45	26x10 <sup>4</sup> (180)	

Material furnished in the hot rolled condition is somewhat stronger as indicated below.

Properties Applicable to Plate				
Yield Strength psi (MPa)	Ultimate Tensile Strength psi (MPa)	Elongation Percent in 2" (51 mm)	Elastic Modulus (E) psi (MPa)	
45,000 (310)	80,000 (550)	30	26x10 <sup>4</sup> (180)	

Charpy V-Notch impact values for all of these conditions ranged from 100 to 240 ft-lbs (135 to 325 Joules) at room temperature.

### Short Time Elevated Temperature Properties

The following table illustrates the short time high temperature tensile properties of Alloy 400 in the annealed condition. Creep resistance should be a consideration above approximately 650°F (343°C).

Test Temperature °F (°C)	0.2% Offset Yield Strength psi (MPa)	Ultimate Tensile Strength psi (MPa)	Percent Elongation
70 ( 21)	31,000 (215)	82,000 (565)	48
200 ( 93)	30,000 (205)	80,000 (550)	47
400 (204)	25,000 (180)	75,000 (520)	45
600 (316)	25,000 (175)	73,000 (505)	46
800 (427)	23,000 (160)	70,000 (480)	48
1000 (538)	21,000 (145)	53,000 (370)	40



**SANDMEYER STEEL COMPANY**  
 ONE SANDMEYER LANE • PHILADELPHIA, PA 19116-2689  
 800-522-2662 • FAX 215-677-1430 • www.SandmeyerSteel.com

*Family Owned and Managed - Making Stainless  
 Steel and Nickel Alloy Plate Products Since 1952*

Alloy 400 ©2006

## Physical Properties

### Density

0.319 lb/in<sup>3</sup>  
8.83 g/cm<sup>3</sup>

### Specific Gravity

8.83

### Magnetic Permeability

In the annealed condition the alloy is often moderately to faintly magnetic at room temperature. The Curie temperature of the material is close to room temperature. Above the Curie temperature, the material is nonmagnetic. The Curie temperature is influenced by minor composition variations, so some heats of material will be magnetic at room temperature and others will not.

### Specific Heat

Room temperature values  
0.10 Btu/lb - °F  
430 Joules/kg - °K

### Electrical Resistivity

51.0 Microhm - cm

### Linear Coefficient of Thermal Expansion

Average from 70°F (21°C) to		°F (°C)	10 <sup>-4</sup> /°F	10 <sup>-4</sup> /°C
200	( 93)		7.7	13.9
400	(204)		8.6	15.5
600	(316)		8.8	15.8
800	(427)		8.9	16.0
1000	(538)		9.1	16.4

### Linear Coefficient of Thermal Expansion

Average from 70°F (21°C)		°F (°C)	Btu-ft/h-ft <sup>2</sup> -°F	W/m <sup>2</sup> -°K
200	( 93)		14.0	24.1
400	(204)		16.1	27.8
600	(316)		18.0	31.0
800	(427)		19.8	34.3
1000	(538)		22.0	38.1

## Heat Treatment

The anneal cycle conducted on Alloy 400 is typically in the 1400° to 1800°F (760° to 980°C) range for short times at temperature. The purpose is to soften the material after forming operations while maintaining a relatively fine grain size.

Annealing should be done in an atmosphere as free of sulfur compounds as possible since sulfur will embrittle the material in extended exposure time at the anneal temperature range.

A low temperature stress relief may be conducted on cold deformed material by heating to approximately 575°F (300°C) for 1 to 3 hours.

A large percentage of Alloy 400 is put into service without final heat treatment. This is done to increase the strength of the material.

## Processing

### Cold Forming

Alloy 400 exhibits excellent cold forming characteristics normally associated with chromium nickel stainless steels. The alloy has a lower work hardening rate than Alloys 301 or 304 stainless steel and can be used in multiple draw forming operations where relatively large amounts of deformation occur between anneals.

### Welding

Alloy 400 may be joined by a variety of processes including gas tungsten-arc, gas metal-arc, and shielded metal-arc processes. In all of these

processes, thorough cleaning of the joint area is necessary to avoid embrittlement from such sources as lubricants and paints. The material must be free of scale for best welding.

Welding procedures for Alloy 400 are similar to those used for austenitic stainless steels. Neither preheating nor post-weld heat treatment are generally required. Joint design is similar to that used for austenitic stainless steels with two exceptions. The first is the need to accommodate the sluggish nature of the molten weld metal, necessitating a joint design sufficiently open to allow full filler wire access to fill the joint. The second is the high thermal conductivity and purity of the material which makes weld penetration lower than in austenitic stainless steels.



**SANDMEYER  
STEEL COMPANY**

Figure A3 - 1 : Caractéristiques de UNS N04400 pris comme référence pour notre alliage

### A. 3. Estimation de la proportion volumique de chaque phase

#### A. 3. a) Analyse DRX

La méthode de Rietveld permet d'identifier la proportion massique des différentes phases d'un matériau à partir des résultats d'analyse de diffraction par rayon X couplés à une simulation du mélange. En effet, grâce à cette méthode de quantification « sans étalon » basée sur la théorie de diffraction d'un cristal, il est possible de déterminer la position des pics de diffraction (voire leur surface) en connaissant la structure cristallographique, la nature et la position des atomes au sein de la maille, les facteurs de diffusion et les coefficients d'absorption. Le dispositif DRX du Centre des Matériaux n'étant pas équipé de cette méthode, nous avons eu recours à deux autres techniques.

#### A. 3. b) Analyse d'image

Les logiciels d'analyse d'image permettent d'obtenir de bonnes approximations bidimensionnelles à partir de micrographies réelles. Il faut notamment définir des seuils de niveau de gris pour séparer les différentes phases (Figure A3 - 2) : dans l'exemple suivant, la matrice oxyde représente près de 67,9% de la microstructure (61,4% de spinelle et 6,5% de monoxyde) pour 26,5% de particules métalliques et un taux de porosité de l'ordre de 5,6%.

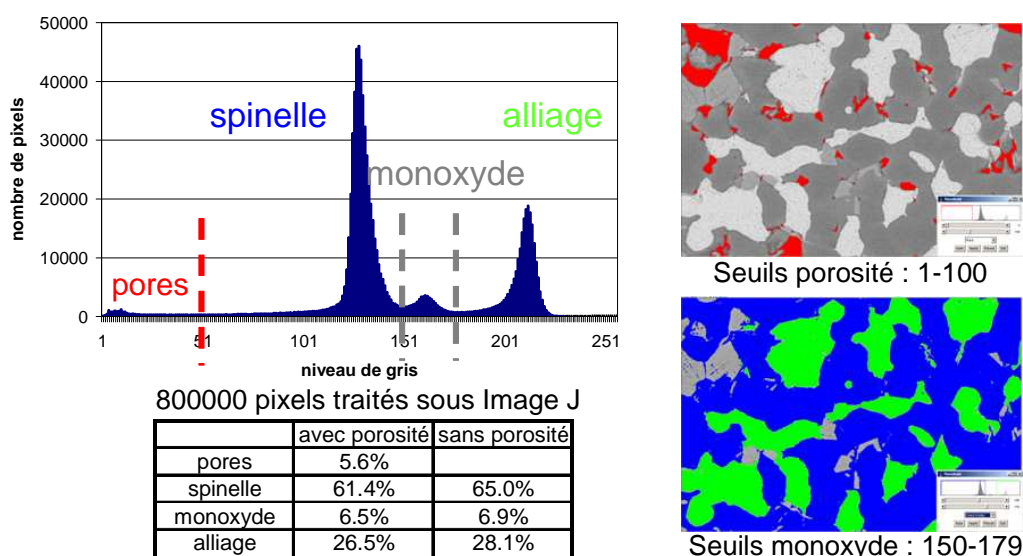


Figure A3 - 2 : Exemple de traitement d'image au moyen du logiciel Image J

L'utilisation de cette technique sur différentes images permet d'obtenir une proportion moyenne des différentes phases. Le Tableau A3 - 3 résume la proportion moyenne issue de trois analyses au moyen du logiciel Image J, sur des surfaces d'environ 2000 $\mu\text{m}^2$ .

	analyse1	analyse2	analyse3	moyenne	moyenne sans porosité
pores	5.6%	4.6%	3.7%	4.6%	
spinelle	61.4%	68.0%	77.1%	68.8%	72.2%
monoxyde	6.5%	4.1%	4.1%	4.9%	5.1%
alliage	26.5%	23.4%	15.0%	21.6%	22.7%

Tableau A3 - 3 : Proportions de phases calculées sur 3 images (logiciel Image J)

Pour affiner la représentation du cermet, il est possible d'employer des outils d'opérations ensemblistes de la morphologie mathématique et traiter la microstructure en volume.

## A. 3. c) Analyse chimique du mélange initial de poudres

Nous avons estimé la proportion des différentes phases à partir des quantités de matière introduites dans le mélange de poudres et de la composition atomique moyenne (relevés microsonde). Après avoir constaté que deux des éléments se trouvaient exclusivement au sein de phases distinctes, nous avons pu calculer la proportion atomique de chaque phase avant d'évaluer les proportions massique et volumique à l'aide des masses molaires et des densités intrinsèques (dédites des profils microsonde et des analyses DRX).

Ainsi, notre démarche analytique se base sur cinq hypothèses :

- Conservation de la matière pour les différents éléments constitutifs des poudres
- Pas de défauts dans les cristaux (empilement, lacunes, dislocations,...)
- Pas d'apport de matière par l'atmosphère contrôlée lors du frittage
- Présence de cuivre uniquement dans le métal (très peu dans le spinelle ou l'oxyde)
- Présence d'élément X uniquement dans le spinelle (très peu dans le métal ou l'oxyde)

Dans un premier temps, on calcule la fraction molaire des poudres par le rapport entre la fraction massique et la masse molaire (Tableau A3 - 4).

	fraction massique	masse molaire (g/mol)	fraction molaire
spinelle	72.3%		41.6%
NiO	2.3%	74.6	3.9%
Ni	18%	58.6	39.4%
Cu	7.5%	63.6	15.1%

Tableau A3 - 4 : Fraction massique et molaire des constituants du mélange de poudres

Ensuite, on calcule la fraction atomique  $f_{At}(E)$  de chaque élément E à partir de ses teneurs  $t_{\varphi}(E)$  au sein des phases  $\varphi$  de fraction molaire  $f_{Mol}(\varphi)$ , selon l'expression :

$$f_{At}(E) = \frac{\sum_{\varphi} t_{\varphi}(E) f_{Mol}(\varphi)}{\sum_i \sum_{\varphi} t_{\varphi}(E) f_{Mol}(\varphi)}$$

Pour le nickel provenant de 3 poudres différentes, on a par exemple pour 1 mole de cermet :

$$\sum_{\varphi} t_{\varphi}(Ni) f_{Mol}(\varphi) = t_{spinelle}(Ni) f_{Mol}(spinelle) + t_{NiO}(Ni) f_{Mol}(NiO) + t_{Ni}(Ni) f_{Mol}(Ni)$$

$$= 1.01 \times 0.416 + 0.039 \times 1 + 0.394 \times 1 = 0.85$$

Ainsi, 0,85 élément Ni représente 24,1% d'un total de 3,54 éléments. Les autres proportions atomiques ainsi calculées sont données dans le Tableau A3 - 5.

		alliage		spinelle		monoxyde	
élément	fraction atomique	utile	restant	utile	restant	utile	restant
Cu	4.3%	4.3%	0.0%				
X	4.7%	0.0%	4.7%	4.7%	0.0%		
Ni	24.1%	14.0%	10.1%	8.4%	1.7%	1.7%	0.0%
Fe	18.7%	1.2%	17.5%	17.6%	-0.1%	0.4%	-0.4%
O	48.2%	0.0%	48.2%	40.9%	7.2%	2.1%	5.1%
Total	100.0%	19.5%		71.6%		4.2%	5.1%
(sans O restant)		20.4%		75.2%		4.4%	

Tableau A3 - 5 : Fractions atomiques des éléments de chaque phase et des phases elles-mêmes

La proportion atomique de l'alliage a été calculée en considérant que la totalité des atomes de cuivre (4,3%) le composait, avec 14% de nickel et 1,2% de fer pour respecter la proportion  $Ni_{0.72}Cu_{0.22}Fe_{0.06}$ . Ces proportions sont alors déduites du mélange initial, le reste étant réparti entre les autres phases. La proportion atomique du spinelle a été calculée de la même manière : le spinelle est constitué de la totalité des atomes X (x%), de 8,4% de nickel, de 17,6% de fer et de 40,9% d'oxygène pour respecter la proportion  $(X_xNi_{0.82}Fe_{2.18-x})O_4$ .

Le reste du mélange doit normalement constituer le monoxyde mais nous constatons qu'il manque un peu de fer pour constituer la phase monoxyde (-0,4%) : cela ne représente qu'une infime partie de la proportion initiale (18,7%) et on peut attribuer cet écart aux nombreuses incertitudes expérimentales (imprécisions de mesures, moyennes des mesures, nombre de profils, fer détecté dans le métal...). En revanche, on constate que l'oxygène est en excès : il peut se trouver au sein du spinelle (typique des lacunes cationiques, voir chapitre I), ou encore s'être volatilisé au cours des différents traitements thermiques.

A partir des fractions atomiques précédemment identifiées dans chaque phase, on détermine alors la fraction molaire d'une phase à partir du nombre d'atomes les constituant, puis leur fraction massique par l'intermédiaire de leur masse molaire (produit de fraction molaire par la masse molaire) et enfin la fraction volumique avec leur masse volumique (rapport fraction molaire par masse volumique). Les résultats sont résumés dans le Tableau A3 - 6.

	alliage	spinelle	monoxyde
fraction atomique	20.4%	75.2%	4.4%
atomes/mole	1	7	2
fraction molaire	61.2%	32.2%	6.6%
masse molaire (g/mol)	59.6		74.2
fraction massique	32.5%	63.2%	4.4%
masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	8.88	5.16	6.72
<b>fraction volumique</b>	<b>22.1%</b>	<b>74.0%</b>	<b>3.9%</b>

Tableau A3 - 6 : Fractions atomique, molaire, massique et volumique de chaque phase du cermet

Le calcul de fraction massique met en évidence les échanges de matière au cours du frittage réactif puisque près de 32,2% et 4,4% constituent respectivement le métal et le monoxyde, contre 25,5% et 2,25% initialement (diffusion de fer et de nickel originaires du spinelle). Sous réserve de validité des cinq hypothèses utilisées pour l'étude, on estime finalement la proportion volumique du cermet à 74% de spinelle, 3,9% de monoxyde et 22,1% de métal (à 0,4% près). Ces données sont en accord avec les proportions moyennes déduites des analyses d'image.

## B. Densité

### B. 1. Acquisition d'une base de données

#### B. 1. a) Données de la littérature

Le Tableau A3 - 7 récapitule les données cristallographiques qui proviennent de la littérature et qui seront souvent utiles pour cette étude [ICD00].

composition	système	motifs Z	masse molaire M (g/mol)	paramètre de maille a (nm)	densité (g/cm <sup>3</sup> )	masse molaire (g/mol)	
NiO (pattern 47-1049)	cfc Fm3m	4	74.7	0.4177	6.807	O	16.0
FeO (pattern 06-0615)	cfc Fm3m	4	71.9	0.4307	5.972	Fe	55.9
Nickel (pattern 04-0850)	cfc Fm3m	4	58.7	0.3524	8.909	Ni	58.7
Cuivre (pattern 04-0836)	cfc Fm3m	4	63.6	0.3615	8.934	Cu	63.6
Ni <sub>0.6</sub> Fe <sub>2.4</sub> O <sub>4</sub> (pattern 87-2338)	cfc Fm3m	8	233.3	0.8361	5.301		
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pattern 10-0325)	cfc Fm3m	8	234.4	0.8339	5.369	Na	6.023E+23

Tableau A3 - 7 : Données cristallographiques sur des compositions de la bibliographie

#### B. 1. b) Données issues de nos caractérisations physico-chimiques

Le Tableau A3 - 8 récapitule des données propres au matériau B et à ses phases constitutives. Les densités cristallographiques du monoxyde et de l'alliage sont conformes aux prévisions d'une loi des mélanges et de la loi de Vegard.

	composition	motifs Z	masse molaire M (g/mol)	paramètre maille a (nm)	paramètre loi Vegard (nm)	densité cristallographique (g/cm <sup>3</sup> )	densité (mélange ou d'après Vegard) (g/cm <sup>3</sup> )	Ecart
B	spinelles	8				5.16		
	monoxyde	4	74.2	0.4186		6.72	6.66	0.9%
	alliage	4	59.6	0.3546	0.3545	8.88	8.88	0.1%
monophases	spinelles	8				5.15		
	monoxyde	4	74.2	0.4185		6.73	6.44	4.2%
	spinelles du monoxyde	8	219.7	0.8355		5.00		
	90% Monoxyde + 10% spinelle					(90%,10%)	6.30	

Tableau A3 - 8 : Comparaison des densités cristallographique et réelle des différentes phases du cermet

### B. 2. Homogénéisation

#### B. 2. a) Relation entre densités théorique et apparente

Nous avons calculé la densité théorique des deux compositions de cermet par une loi des mélanges à partir de la densité cristallographique et de la proportion volumique des différentes phases.

En réalité, le matériau présente une certaine porosité générée au cours de la mise en forme et du frittage. On associe alors la densité apparente  $d_{app}$  à la densité théorique  $d_{th}$  au moyen du taux de porosité  $p$  :

$$d_{app} = d_{th}(1 - p)$$

#### B. 2. b) Applications aux cermets

Le Tableau A3 - 9 donne les densités cristallographique et réelle des deux compositions étudiées, ainsi que le taux de porosité associé.

	densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )	densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de porosité équivalent (%)	Porosité par analyse d'image
matériau A	6.25	6.14	1.7%	1.4%
matériau B	6.04	5.35 à 5.65	entre 6.5 et 11.5%	4.6%

Tableau A3 - 9 : Taux de porosité estimé à partir des densités théorique et réelle

La densité théorique du matériau A est estimée à 6,25g/cm<sup>3</sup>. Pour une densité réelle de l'ordre de 6,14g/cm<sup>3</sup>, on en déduit que le taux de porosité équivalent est de l'ordre de 1,7%, ce que confirment les analyses d'images.

La densité théorique du matériau B est estimée à 6,04g/cm<sup>3</sup>. Pour une densité réelle comprise entre 5,35 et 5,65g/cm<sup>3</sup> (selon le lot d'échantillon analysé), le taux de porosité équivalent est estimé entre 6,5 et 11,5%. Ce taux est en revanche bien plus élevé que celui déterminé par analyse d'image : on en déduit que la présence de pores ne suffit pas à expliquer la faible densité de certains échantillons ou que la densité théorique est surestimée.

### B. 2. c) Application aux monophasés

Pour chaque oxyde composant le matériau B, on calcule un taux de porosité plus faible que celui déterminé par analyse d'image (Tableau A3 - 10).

matériau B	densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )	densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de porosité équivalent (%)	Porosité par analyse d'image
spinelle élaboré	5.16	4.87	6%	13%
monoxyde élaboré	6.30 à 6.73	5.56	entre 12 et 17%	24%

Tableau A3 - 10 : Taux de porosité estimé à partir des densités théoriques et réelles des monophasés

## C. Coefficient de dilatation thermique

### C. 1. Résultats de mesures sur échantillons monophasés

Nous avons tenté d'évaluer le coefficient de dilatation thermique moyen des phases oxydes constituant le matériau B en supposant que la porosité des monophasés élaborés n'affectait pas de manière significative les mesures. Les dimensions des échantillons utilisés sont données dans le Tableau A3 - 11.

Echantillons	cermet	spinelle	monoxyde
diamètre (mm)	6	6	6
longueur (mm)	17.1	20.1	12.7

Tableau A3 - 11 : Dimensions des échantillons destinés à la dilatométrie

Nous avons mesuré la déformation des échantillons entre 20°C et 960°C, selon une rampe de température de 2°C/min. Les essais ont été réalisés sous vide afin de limiter les transformations de phases en présence d'oxygène (notamment pour le monoxyde).

La Figure A3 - 12 illustre l'évolution de la déformation du matériau B et de ses phases constitutives en fonction de la température. La pente des courbes donne la valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique. Ainsi, nous avons mis en évidence les désaccords dilatométriques entre les inclusions et le spinelle : pour des coefficients moyens de  $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le spinelle, de  $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le monoxyde et de  $15,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour l'alliage, on calcule un écart de  $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le couple spinelle/monoxyde et de  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le couple spinelle/alliage.

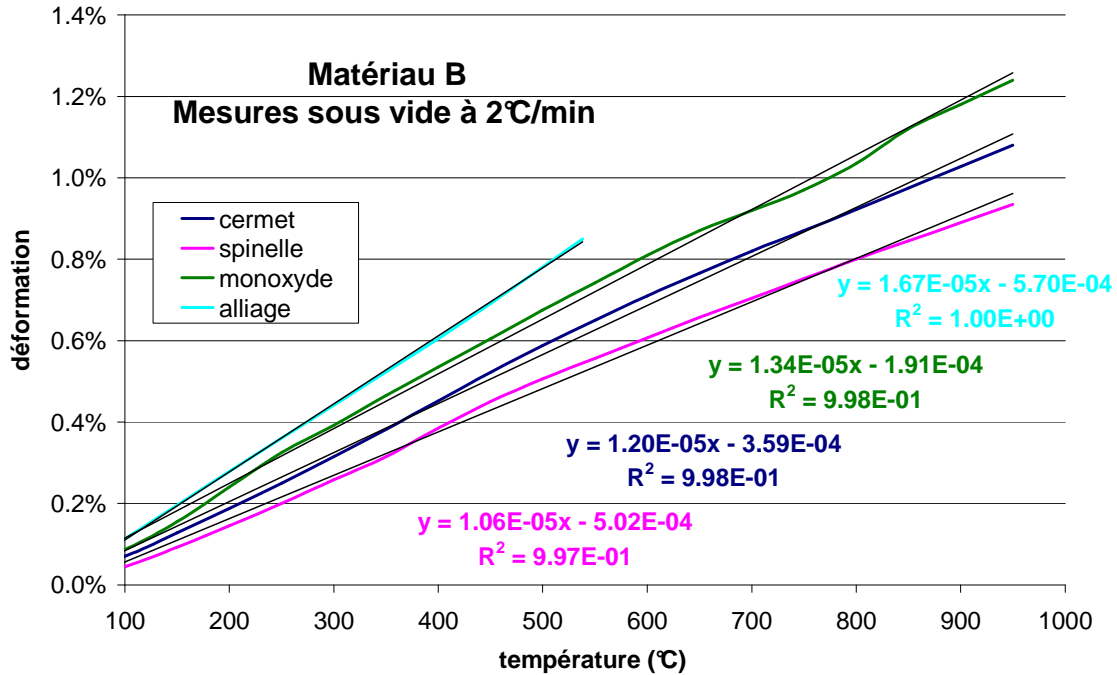


Figure A3 - 12 : Déformations mesurées en fonction de la température et coefficients de dilatation thermique moyens associés (régression linéaire)

## C. 2. Homogénéisation

D'après les résultats d'une simple loi des mélanges, le coefficient de dilatation thermique moyen du matériau B est estimé à  $11,9 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ , soit moins de 1% d'écart par rapport à la valeur mesurée. De plus, l'évolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température est bien prédite, au moins jusqu'à 550°C (cf. Figure A3 - 13) : il n'existe pas de données sur l'alliage au delà. Enfin, on constate que les coefficients de dilatation thermique du cermet et du spinelle atteignent tous deux une valeur maximale pour une température avoisinant la température de Curie (550°C).

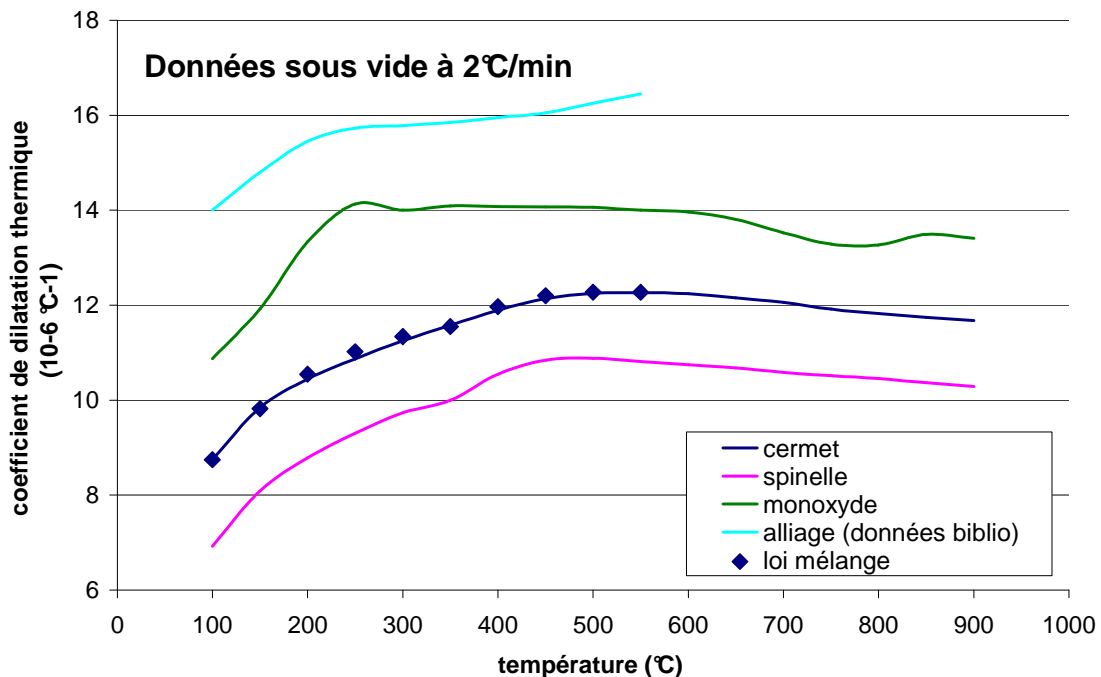


Figure A3 - 13 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température

## D. Paramètres d'élasticité

### D. 1. Généralités

Si l'on peut considérer le matériau comme homogène à l'échelle macroscopique, les propriétés élastiques sont hétérogènes à l'échelle microscopique : le module d'Young du cermet dépend des modules intrinsèques des phases en présence, de leur fraction volumique et de leur géométrie, du taux de porosité, voire du taux d'endommagement (fissuration). Les propriétés élastiques de chaque phase sont considérées isotropes.

#### D. 1. a) Matériaux hétérogènes

Se basant sur des critères géométriques simplifiés, les méthodes d'homogénéisation actuelles permettent soit de déterminer un domaine borné de valeurs possibles (calculs analytiques), soit de définir une solution unique par simulation numérique (homogénéisation complexe à mettre en œuvre). La plupart des modèles analytiques simples supposent une parfaite cohésion aux interfaces et une compatibilité de déformations des différentes phases.

#### D. 1. b) Matériaux poreux

La plupart des approches classiques ne prennent pas en compte la topologie de la structure ou l'arrangement des pores mais en donnent de bonnes approximations. Dans tous les cas, la présence de porosité engendre une baisse du module d'Young plus ou moins importante par rapport au matériau dense.

Les modèles de Mackenzie [MAC50] ou d'Hasselman [HAS62] considèrent une répartition de sphères isolées dans une matrice plus rigide. D'après le modèle de Mackenzie, les paramètres relatifs  $E'$  et  $\nu'$  dépendent linéairement du taux de porosité  $p$ , du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  intrinsèques :

$$E' = E \left( 1 - \frac{3(1-\nu)(9+5\nu)}{2(7-5\nu)} p \right) \quad \nu' = \nu \left( 1 + \frac{3(1-\nu^2)(1-5\nu)}{2\nu(7-5\nu)} p \right) \quad [\text{MAC50}]$$

### D. 2. Propriétés élastiques des différentes phases

#### D. 2. a) Phases oxydes

Nous avons mesuré le module d'Young des deux céramiques à 25°C sur des éprouvettes de flexion découpées dans nos échantillons élaborés au CRV. La faible résistance à rupture des échantillons nous a contraints à restreindre la gamme de contrainte sur laquelle la régression linéaire est effectuée : pour information, les éprouvettes de spinelle et de monoxyde se sont rompues respectivement sous 35MPa et 58MPa pour une vitesse de chargement de l'ordre de 1MPa/s.

Sur l'intervalle de contraintes [10-30MPa], nous avons mesuré un module d'Young apparent de 167MPa pour le spinelle et de 123MPa pour le monoxyde (Figure A3 - 14). Ces ordres de grandeur ont été confirmés ultérieurement par échographie ultrasonore (Figure A3 - 15).

	spinelle	monoxyde
coefficient de Poisson	0.32	0.21
E par flexion (Gpa)	167	123
E par U.S (Gpa)	166	121
taux de porosité	6%	entre 12 et 17%
E intrinsèque (Gpa)	189	entre 162 et 187

Figure A3 - 14 : Modules d'Young apparent et intrinsèque (i.e. sans porosité) des échantillons monophasés à 25°C

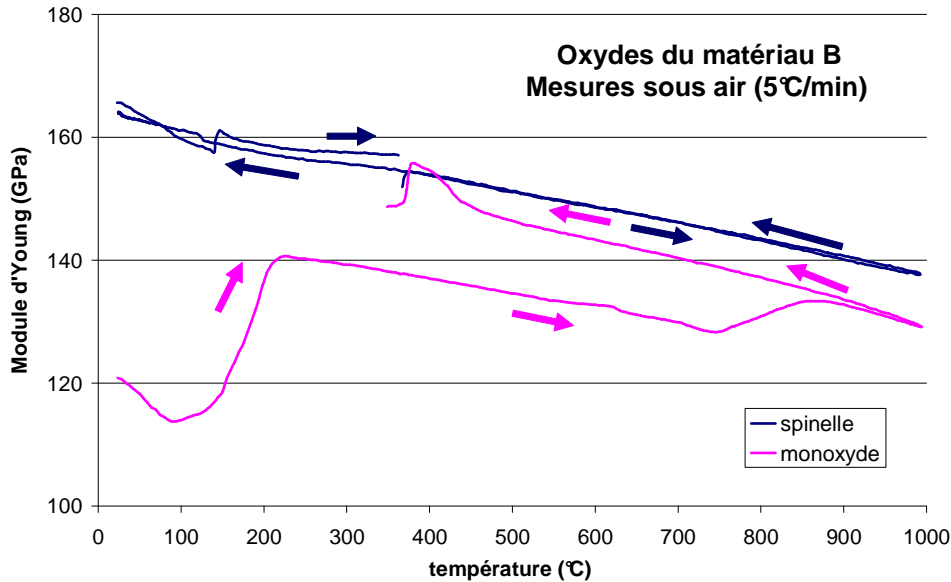


Figure A3 - 15 : Evolution du module d'Young des céramiques avec la température (essais sous air)

De plus, le module d'Young du spinelle ne varie pratiquement pas avec la température (-20% à 1000°C) tandis que celui du monoxyde présente deux brusques augmentations à 200°C puis à 850°C : il est possible que ces deux rigidifications soient associées à l'instabilité physico-chimique des échantillons en atmosphère oxydante.

Enfin, nous avons tenté d'estimer le module d'Young des céramiques denses à l'aide de la relation de Mackenzie. On évalue le module du spinelle dense à 189MPa et celui du monoxyde entre 162 et 187MPa. Les valeurs de coefficient de Poisson des deux oxydes proviennent de la littérature (respectivement 0,32 et 0,21).

#### D. 2. b) Phases métalliques

D'après la fiche technique de l'alliage UNS N04400, les phases métalliques auraient un module d'Young de l'ordre de 180GPa à température ambiante (pour information, il est respectivement de 210GPa et 120GPa pour le nickel et le cuivre). Son coefficient de poisson est estimé entre 0,31 (nickel) et 0,34 (cuivre).

Le module d'Young du métal diminue fortement avec la température et on peut considérer que sa rigidité est négligeable à haute température devant celles des deux autres phases céramiques (comportement viscoélastique complexe).

### D. 3. Homogénéisation

Tout d'abord, on peut raisonnablement estimer que les désaccords élastiques entre phases sont relativement faibles à température ambiante. De ce fait, on calcule un module d'Young à 25°C compris entre 185 et 186GPa pour un cermet dense, en utilisant la borne supérieure de Hashin et Strickman (Tableau A3 - 16). Le coefficient de Poisson est estimé 0,32.

	Mesures				calcul		
	spinelle	monoxyde	alliage	cermet	Borne HS +	formule Mackenzie	
proportion volumique	74%	4%	22%			porosité 5%	porosité 10%
E à 25°C (GPa)	189	162-187	180	155	185-186	168	149
$\nu$	0.32	0.21	0.32		0.32	0.31	0.30

Tableau A3 - 16 : Bilan des paramètres d'élasticité du matériau B et de ses différentes phases

Grâce à la formule développée par Mackenzie, on calcule ensuite un module d'Young apparent de l'ordre de 168GPa et un coefficient de Poisson de 0,31 pour un taux de porosité de 5%. Cette valeur de module est supérieure aux estimations faites par différentes techniques de caractérisation des constantes élastiques : les valeurs réelles correspondraient plutôt à des taux de porosité de l'ordre de 10%.

En revanche, nous pouvons affirmer que le matériau B n'est pas fortement endommagé car cela se traduirait par une réduction considérable des propriétés élastiques.

## E. Calcul analytique de contraintes internes

### E. 1. Expression des contraintes au sein d'un matériau biphasé

Nous allons étudier une configuration simple de matériau biphasé, constitué de particules sphériques dispersées (p) dans une matrice isotrope (m). Dans une analyse purement élastique, il est possible d'estimer la pression hydrostatique P à l'interface inclusion/matrice engendrée par une variation de température  $\Delta T$  et par des coefficients de dilatation thermique  $\alpha_m$  et  $\alpha_p$  distincts [SEL61] :

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 + 2\nu_p}{2E_p}} \quad [\text{SEL61}]$$

Les contraintes radiale et orthoradiale à l'interface s'expriment respectivement par :

$$\sigma_{rad} = -P \quad \text{et} \quad \sigma_{orth} = \frac{P}{2}$$

### E. 2. Applications numériques

#### E. 2. a) Contraintes résiduelles associées au refroidissement post-élaboration

On considère que le comportement de la matrice est purement élastique en deçà de 900°C (voir Chapitre II), et celui du métal en deçà de 340°C. En supposant que les interfaces spinelle/monoxyde et spinelle/métal sont parfaitement cohérentes à 900°C, nous pouvons réaliser l'application numérique pour les deux types d'inclusions, métallique et oxyde, à partir des propriétés thermo-élastiques estimées sur les échantillons monophasés du matériau B.

La contraction de la matrice étant inférieure à celle de la particule dans les deux cas de figures, la matrice est progressivement sollicitée en compression radiale et en traction orthoradiale au cours du refroidissement. Cette compression radiale justifierait le fait que la fissure tend à se propager en rupture intragranulaire au sein de la matrice spinelle. En revanche, l'intensité de la contrainte de traction orthoradiale est susceptible de conduire à une décohésion interfaciale (Tableau A3 - 17).

$\Delta T$ (°C)	880		320
	spinelle/monoxyde	spinelle/métal	
contrainte radiale (MPa)	-306	-643	-234
contrainte orthoradiale (MPa)	153	322	117

Tableau A3 - 17 : Estimation des contraintes internes à 20°C au sein du cermet

### E. 2. b) Résistance au choc thermique

Dans l'annexe 5, nous avons étudié la réponse macroscopique du matériau B au moyen de l'analyse thermoélastique de Kingery. Les écarts de température critique  $\Delta T_c$  ont été évalués à 138 et 185°C selon le lot testé (Tableau A3 - 18).

De son côté, Li a étudié la résistance au choc thermique d'un cermet à matrice (10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) avec différentes proportions de nickel [LI 06]. Il a déterminé le seuil de température critique  $\Delta T_c'$  en termes de désaccord dilatométrique entre la matrice et les phases métalliques, de telle sorte que :

$$\Delta T_c' = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) 2\sigma_R}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 + 2\nu_p}{2E_p}}$$

D'après cette approche,  $\Delta T_c'$  est évalué entre 150 et 200°C pour le matériau B en fonction du lot testé : ces ordres de grandeur sont donc analogues à ceux d'une analyse thermoélastique.

matériau B	lot1	lot2
$\sigma_R$ moyen 3pts, 20°C (MPa)	103	137
$\Delta T_c$ (°C)	138	185
$\Delta T_c'$ (°C)	150	201

Tableau A3 - 18 : Comparatif des seuils de température critiques pour le matériau B

## F. Bilan des différentes homogénéisations analytiques

D'une part, des différentes homogénéisations analytiques réalisées sur le matériau B, nous pouvons déduire que certains échantillons présentent une densité et une rigidité inférieures aux prédictions. D'autres phénomènes semblent également pouvoir être associés à une moins bonne qualité du frittage sur le lot d'éprouvettes n°1 : faible conductivité électrique (découpe par électroérosion délicate), faible densité (forte porosité), faible tenue mécanique (faible contrainte à rupture) et forte oxydabilité.

D'autre part, des méthodes d'homogénéisation par éléments finis seraient mieux à même d'estimer les contraintes résiduelles à une température donnée sur un maillage d'un Volume Élémentaire Représentatif. Ce changement d'échelle n'était pas une priorité de la thèse. Il pourrait néanmoins constituer une étude intéressante pour tenter de comprendre certains phénomènes observés au cours des caractérisations mécaniques et thermiques : évolution atypique du module d'Young des deux matériaux, ruptures prématurées d'éprouvettes de matériau B...



## Annexes 4 : Etude complémentaire du fluage des cermets

### A. Présentation des différentes lois de comportement envisagées

Les auteurs utilisent différents modèles pour reproduire les déformations viscoplastiques observées sur les céramiques, mais le modèle rhéologique commun a été développé par Bingham [BES07]. A une température donnée, l'expression générale de la vitesse de déformation viscoplastique  $\dot{\epsilon}_{vp}$  s'écrit sous la forme :

$$\dot{\epsilon}_{vp} = \left\langle \frac{|\sigma - X| - R}{K} \right\rangle^n \text{signe}(\sigma - X)$$

où X et R représentent respectivement les variables d'écrouissage cinématique et isotrope. Plus concrètement, le terme d'écrouissage est associé à une extension du domaine d'élasticité.

La simplification du modèle générique dépend du comportement intrinsèque du matériau et du type de réponses à quelques sollicitations définies que l'on souhaite reproduire le mieux possible : variation de chargement, variation de température, cycles.

#### A. 1. Modèle de Norton

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire le fluage stationnaire est celui développé par Norton. Il se caractérise principalement par l'absence de variables d'écrouissage. Au cours d'un essai isotherme, la vitesse de déformation dépend uniquement de la contrainte et des deux paramètres n (exposant de contrainte) et K (qui caractérise la viscosité).

Pour peu que le fluage soit uniquement activé par des mécanismes de type diffusionnel sous l'effet de la température, on peut étendre la loi de Norton à d'autres températures en introduisant un terme d'énergie d'activation Q (n est alors supposé indépendant de la température) :

$$\dot{\epsilon}_{stat} \propto \left( \frac{\sigma}{K} \right)^n \exp\left( \frac{-Q}{RT} \right)$$

Sur la base de ce modèle, Timoshenko a démontré que, au cours d'un essai de fluage en flexion 4 points, la répartition des contraintes dans l'éprouvette évoluait par rapport à la distribution linéaire élastique initiale [TIM30]. Avec une loi de fluage identique en traction et en compression (symétrie), il exprime les contraintes et les déformations maximales réellement vues par la fibre la plus tendue à partir des solutions élastiques :

$$\sigma_{\max}^{réel} = \frac{2n+1}{3n} \sigma_{\max}^{elast} \quad \epsilon_{\max}^{réel} = \frac{n+2}{3} \epsilon_{\max}^{elast}$$

En réalité, peu de matériaux obéissent à une loi de fluage aussi simple puisqu'un régime primaire est pratiquement toujours observé. Pour reproduire les stades primaires et secondaires observés lors des essais de fluage menés au chapitre II (flexion 4 points et compression), trois autres modèles ont été envisagés.

#### A. 2. Modèles avec écrouissage

Les mécaniciens utilisent généralement des variables d'écrouissage pour décrire le fluage des céramiques. Les modèles sont couramment implémentés dans des codes de calcul par Eléments Finis [LEM88] [ZEB84]. Les contraintes internes X et R se définissent au moyen de

potentiels et de variables thermodynamiques complexes (tenseur ou scalaire) présentant un caractère linéaire ou non linéaire.

#### A. 2. a) Ecouissage cinématique

Un modèle d'écrouissage cinématique est utilisé pour reproduire les deux premiers stades de fluage des céramiques lorsqu'une recouvrance de déformation est observée au cours d'une brusque diminution de la charge appliquée (essai dip test). L'évolution du tenseur des contraintes  $\tilde{X}$  est généralement décrite au moyen d'une composante proportionnelle à la vitesse de déformation et d'un terme de rappel (mémoire du fluage), par l'intermédiaire de deux nouveaux paramètres C et D propres au matériau, à une température donnée [ZEB84] :

$$\dot{\tilde{X}} = \frac{2}{3} C \dot{\tilde{\varepsilon}}_{vp} - D \tilde{X} \dot{v} \quad \text{tel que} \quad \dot{v} = \left\langle \frac{J(\tilde{\sigma} - \tilde{X}) - R_0}{K} \right\rangle^n$$

Pour tendre vers le régime stationnaire, la composante X doit suivre une loi asymptotique qui converge plus ou plus rapidement vers une contrainte inférieure à celle appliquée. Ainsi, les auteurs ont l'habitude d'introduire un terme d'écrouissage non linéaire présenté sous la forme d'une loi exponentielle (non linéaire). En cas de sollicitation uniaxiale, la contrainte interne se réduirait alors à la simple expression :

$$X = \frac{C}{D} (1 - \exp(-D \varepsilon_{vp}))$$

Dans ces conditions, le paramètre D caractérise la déformation nécessaire pour atteindre la valeur maximale de C/D pour X.

#### A. 2. b) Ecouissage isotrope

Un modèle d'écrouissage isotrope est le modèle le plus simple pour reproduire les deux premiers stades de fluage des céramiques. Les temps de calcul sont fortement réduits par rapport à un modèle d'écrouissage cinématique mais ne permet pas de retranscrire les éventuelles recouvrances de déformation (voir ci-après). En cas de sollicitation uniaxiale, l'expression non linéaire du scalaire R s'écrit à l'aide des 3 paramètres  $R_0$ ,  $R_1$  et b :

$$R = R_0 + R_1 (1 - \exp(-b \varepsilon_{vp}))$$

Dans ces conditions, le paramètre b caractérise la déformation nécessaire pour atteindre la valeur maximale de  $R_0 + R_1$  pour R.

### A. 3. Modèles sans écouissage

Il est également possible de modifier la viscosité du matériau (on parle alors de durcissement ou d'adoucissement) sans introduire de variable d'écrouissage. Le paramètre K de la loi de Norton évolue en fonction de nouvelles constantes, du temps ou encore d'une sollicitation.

L'exemple suivant illustre un modèle de durcissement exprimé par une fonction non linéaire de la déformation viscoplastique cumulée (modèle implémenté dans ZéBuLoN [ZEB84]) :

$$K = K_0 + K_1 (1 - \exp(-b \varepsilon_{vp})) \quad (3 \text{ paramètres } K_0, K_1 \text{ et } b)$$

## B. Essais complémentaires

### B. 1. Fluage du matériau A

#### B. 1. a) Vérification de la mesure de déplacement

Dans un premier temps, la pertinence des mesures de déplacements des appuis faites en cours d'essai a été vérifiée par de multiples observations optiques de la déformée finale d'éprouvettes de matériau A. La Figure A4 - 1 illustre une éprouvette ayant flué à 960°C : son profil symétrique est projeté à l'échelle 10:1 sur un écran gradué.

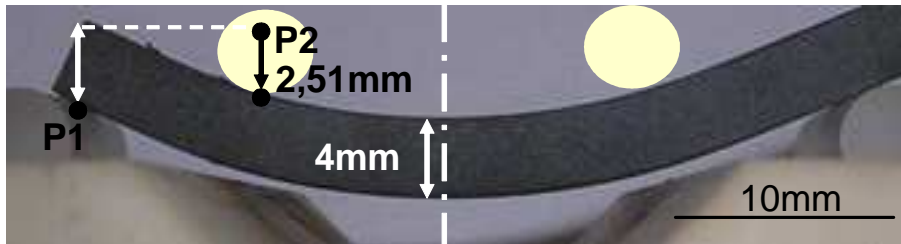


Figure A4 - 1 : Observation du profil final d'une éprouvette ayant flué à 960°C

Concrètement, on repère la position initiale de chaque point d'appui P1 et P2 à partir des dimensions connues, à savoir les entraxes de sollicitations et l'épaisseur de l'éprouvette supposée constante. La dilatation thermique n'entraîne qu'une variation de 1% pour un gradient de 940°C, et le gonflement lié à l'oxydation peut être négligé, étant donné la très faible épaisseur oxydée en surface de l'éprouvette.

Le Tableau A4 - 2 compare des mesures extensométriques de déplacement des appuis par capteur LVDT et des déplacements estimés a posteriori sur les profils : pour un déplacement maximal de 2,5mm (déformation équivalente de 3 à 4%), l'écart reste inférieur à 2%.

Essai à 960°C	Extensomètre (mm)	Optique (mm)	Ecart
90MPa (55h)	2.55	2.51	1.3%
70-20MPa (38h)	0.99	1.00	-1.4%
60MPa (90h)	1.54	1.55	-0.5%
sauts (48h)	1.66	1.69	-2.0%

Tableau A4 - 2 : Comparaison des déplacements finaux mesurés par capteur LVDT et observés a posteriori

#### B. 1. b) Dip-tests à 960°C

Trois brusques diminutions de charge ont été appliquées successivement au cours de l'essai de fluage réalisé à 960°C sous 60MPa : 40, 20 puis 10MPa (Figure A4 - 3 a).

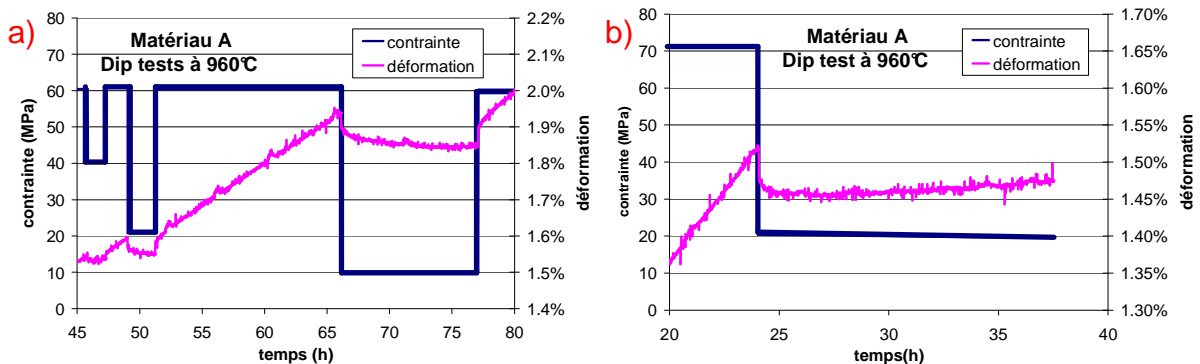


Figure A4 - 3 : Evolution de la déformation lors de dip tests : a) 60/40/60/20/60/10MPa - b) 70/20MPa

Une nette inversion du sens de fluage est observée en deçà de 20MPa. Réalisé à partir d'un état stationnaire établi sous 70MPa, un nouveau déchargement à 20MPa révèle une reprise retardée du fluage dans le sens de la contrainte appliquée (Figure A4 - 3 b).

Ces recouvrences de la déformation et ces reprises retardées du fluage sont caractéristiques d'un écrouissage de type cinématique. Les amplitudes restent toutefois faibles et ce n'est qu'une faible erreur qui est faite en choisissant un écrouissage isotrope.

#### B. 1. c) Choix d'une loi pertinente à 4 paramètres

L'objectif de ce travail est de déterminer la loi de comportement la plus adaptée à la description des recouvrences de déformations observées au cours de déchargements en deçà du niveau des contraintes internes (essai de fluage sous 60MPa à 960°C). Ni une loi avec un seul écrouissage cinématique, ni une avec un seul écrouissage isotrope ne sont capables de reproduire la tendance expérimentale car les inversions de déplacement sont respectivement surestimée et sous-estimée (Figure A4 - 4). De son côté, une loi avec durcissement ne permet pas de reproduire le retard observé expérimentalement dans la reprise du fluage.

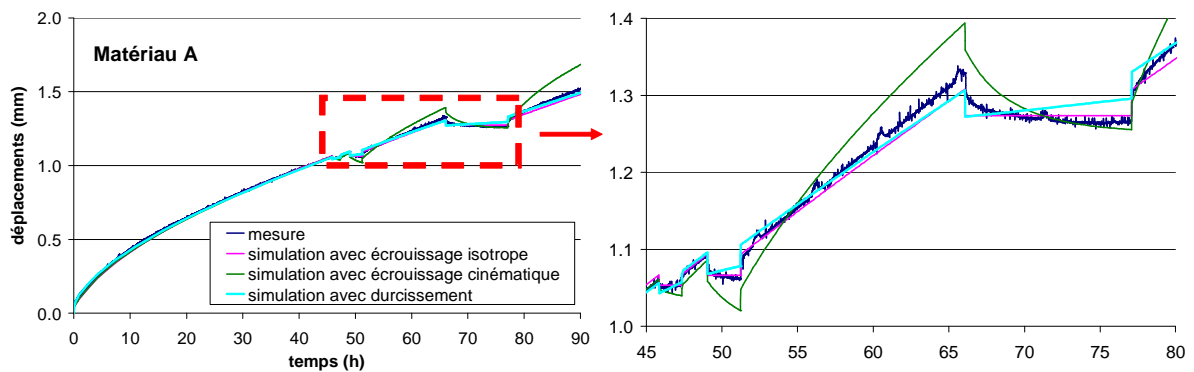


Figure A4 - 4 : Comparaison des réponses à des dip tests en fonction de la loi de fluage choisie

Parmi les différentes lois envisagées, on constate que la loi avec un écrouissage isotrope est celle qui retranscrit le mieux le déchargement et la reprise du fluage, et ce avec un nombre restreint de paramètres (4). Ce choix de type de loi est d'autant plus pertinent qu'une anode en cermet n'est jamais soumise à une brusque inversion du chargement thermomécanique, du moins dans sa partie non oxydée (voir Chapitre V). Si le cas contraire devrait se produire, le modèle viscoplastique devrait comporter une composante cinématique supplémentaire.

## B. 2. Fluage du matériau B

### B. 2. a) Dip test à 960°C

Une brusque diminution de charge de 30MPa à 10MPa a été effectuée au cours d'un essai de fluage à 960°C, dans le but de mettre en évidence la présence éventuelle de contraintes internes (Figure A4 - 5). L'observation d'une très légère recouvrance de déformation, d'amplitude inférieure à 0,01%, témoigne du très faible niveau des contraintes internes.

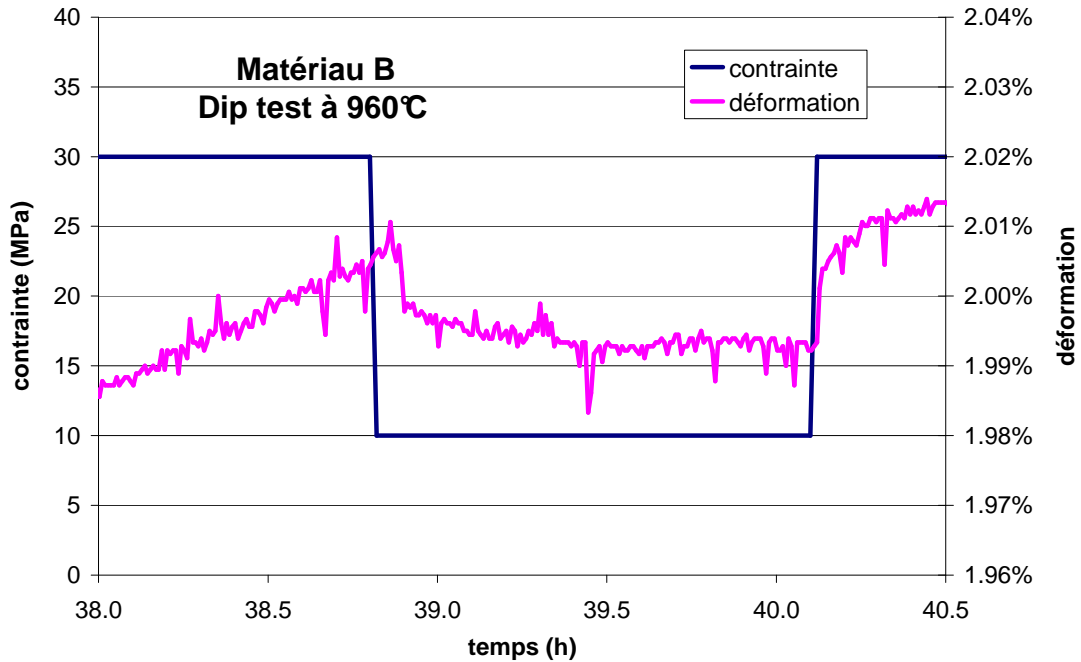


Figure A4 - 5 : Faible recouvrance de déformation observée lors d'un dip test 30/10MPa

### B. 2. b) Essai de relaxation à 1000°C

Un essai de relaxation a été réalisé à 1000°C à grande vitesse de déformation (1,7%/h). La contrainte maximale résultante tend sensiblement vers 70MPa et le chargement n'a pas engendré la rupture de l'éprouvette (Figure A4 - 6 a). Le blocage du déplacement engendre la relaxation des contraintes, dont l'exploitation permet d'estimer à la valeur de l'exposant de contrainte à 1,22 (Figure A4 - 6 b).

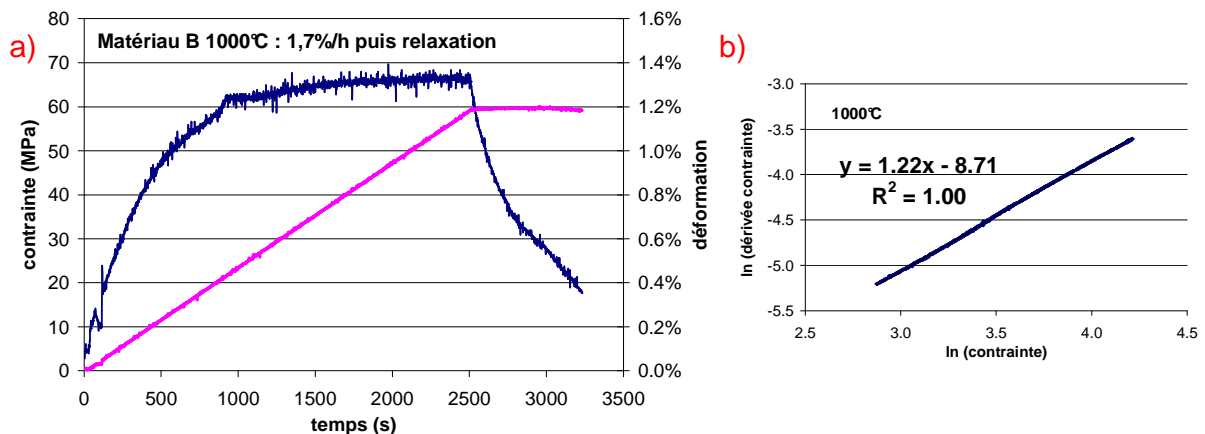


Figure A4 - 6 : a) Réponse en contrainte au cours d'un essai à forte vitesse de déformation (1,7%/h)  
b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de  $n$  au cours de la relaxation

B. 2. c) Essais de fluage à 1040°C

En raison d'un dysfonctionnement du thermocouple de régulation, de nombreux essais de fluage ont été réalisés à des températures supérieures de 80°C à celle de consigne. Les données recueillies à la température de 1040°C ne sont toutefois pas inutiles puisque nous avons exploité les essais pour, d'une part, vérifier les hypothèses concernant les mécanismes de fluage du matériau B (Figure A4 - 7) et, d'autre part, valider la loi de comportement générique établie sur la gamme de température [940-1000°C] (Figure A4 - 8).

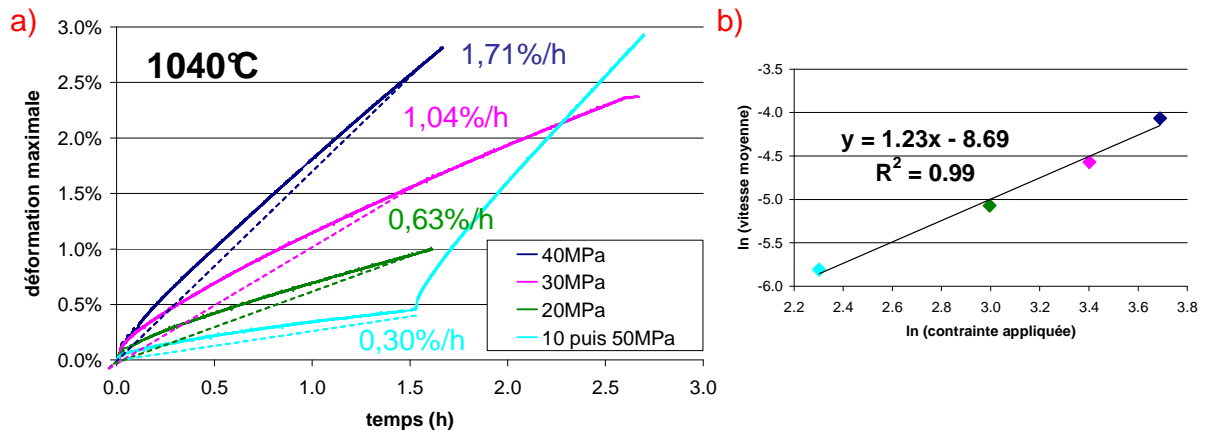


Figure A4 - 7 : a) Influence de la contrainte sur la vitesse de déformation moyenne à 1040°C  
b) Représentation logarithmique permettant l'estimation de n à 1040°C

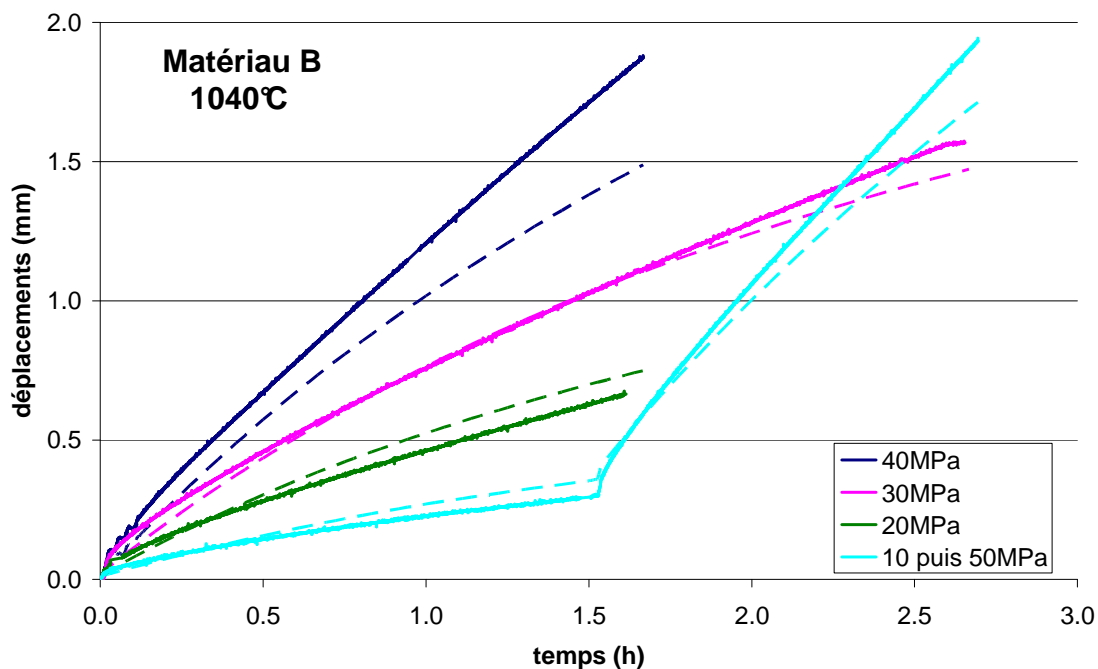


Figure A4 - 8 : Comparaison des déplacements réels (trait plein) et simulés (trait pointillé)

### B. 3. Fluage du matériau B totalement oxydé

#### B. 3. a) Résultats expérimentaux

- Observation d'un régime primaire à 960°C

Quatre essais de fluage ont été réalisés à 960°C sous des contraintes de 20, 30, 40 et 60MPa. Un état stationnaire est atteint après seulement 10h de fluage (Figure A4 - 9).

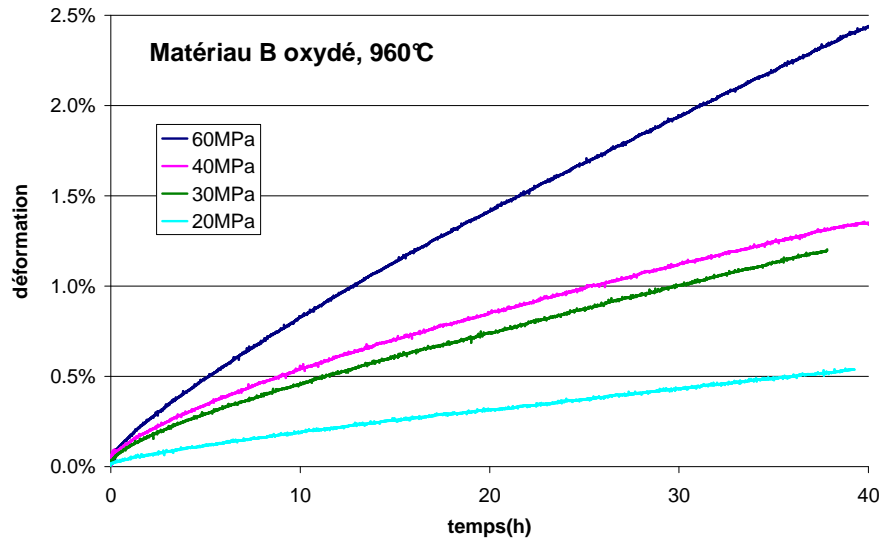


Figure A4 - 9 : Comparaison des déformations mesurées au cours de 4 essais de fluage à 960°C

- Essais de relaxation à 960°C

Nous avons cherché à vérifier la dépendance à la contrainte au moyen de deux essais de relaxation (Figure A4 - 10 a). Les régressions linéaires associées donnent des valeurs proches de 1,18 (Figure A4 - 10 b), confirmant ainsi le premier ordre de grandeur (voir Chapitre IV).

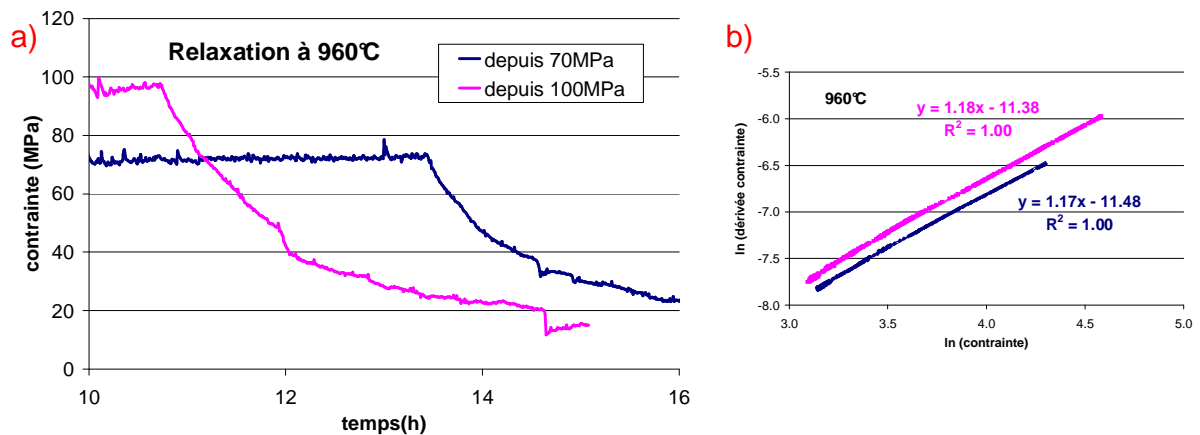


Figure A4 - 10 : a) Relaxations des contraintes - b) Représentation logarithmique permettant la vérification de  $n$  au cours des relaxations

- Dip test à 960°C

Une brusque diminution de charge a été effectuée à 20MPa depuis un état quasi-stationnaire établi sous 75MPa, dans le but de mettre en évidence des contraintes internes au sein du matériau (Figure A4 - 11). L'observation d'une reprise du fluage dans le sens de la contrainte appliquée traduit la présence de contraintes internes inférieures à 20MPa (recouvrance de déformation inférieure à 0,02% pour 0,04% de déformation élastique).

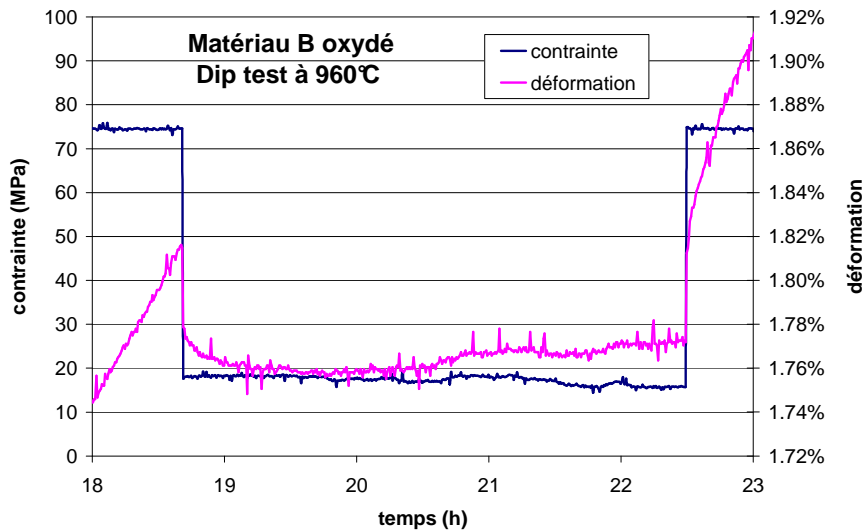


Figure A4 - 11 : Reprise du fluage observée lors d'un dip test à 960°C

- Influence de la contrainte à 1050°C

Nous avons étendu la loi de Norton à d'autres températures au moyen du terme d'activation thermique de 332kJ/mol identifié au chapitre II. Un bon accord entre déplacements réel et simulé a été trouvé lors d'un essai avec sauts de chargement à 1050°C (Figure A4 - 12).

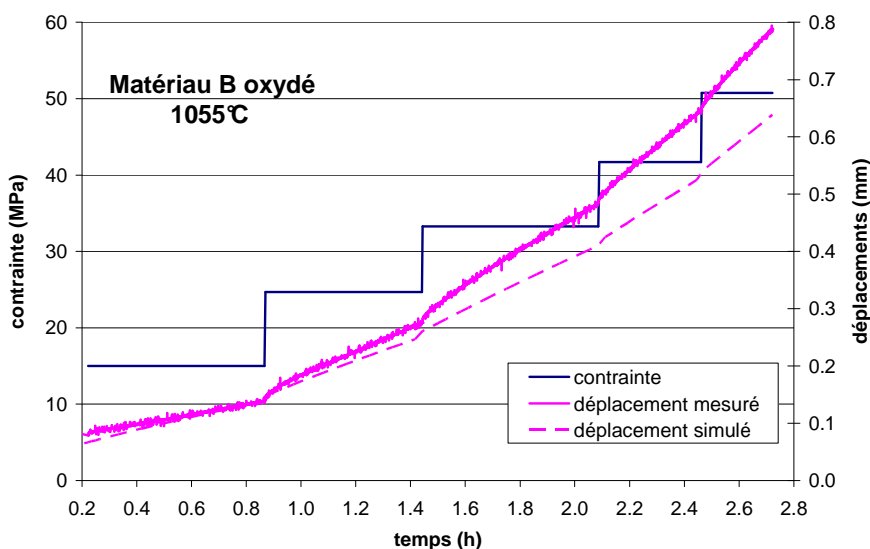


Figure A4 - 12 : Comparaison des déplacements réel et simulé au cours d'un essai à sauts de contraintes à 1050°C

## B. 3. b) Validation de la loi de comportement générique

La pertinence de la loi de Norton générique décrite au chapitre IV a été validée par des essais à chargement imposé (Figure A4 - 13), à vitesse de déplacement imposée (Figure A4 - 14), ainsi que par des essais cyclés de chargement/déchargement (Figure A4 - 15).

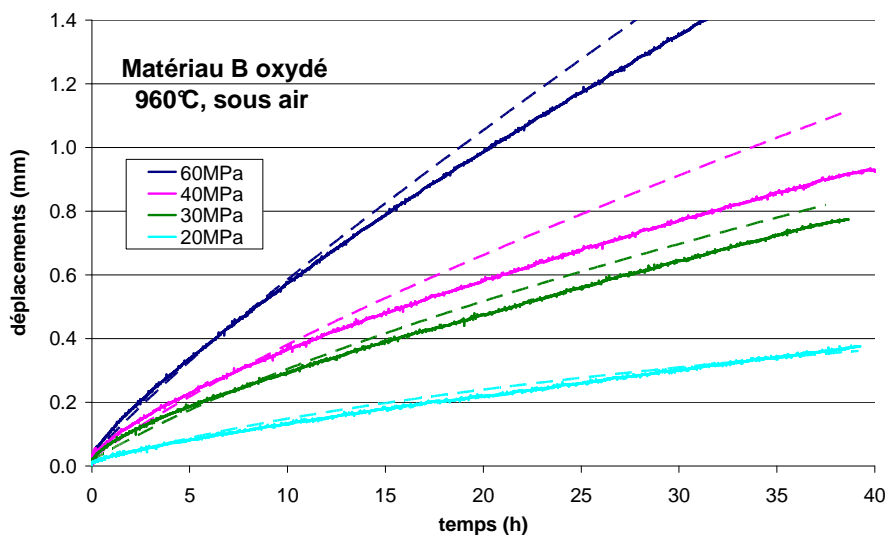


Figure A4 - 13 : Essais à chargement imposé

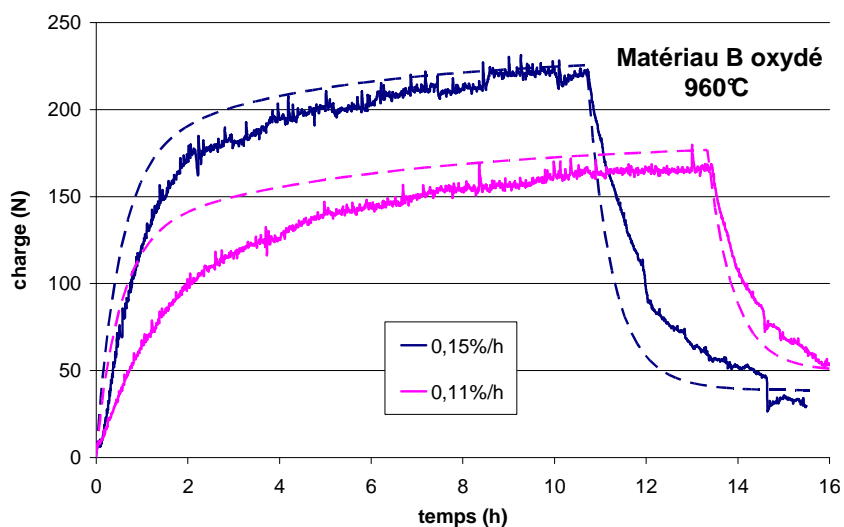


Figure A4 - 14 : Essais à vitesse de déplacement imposée

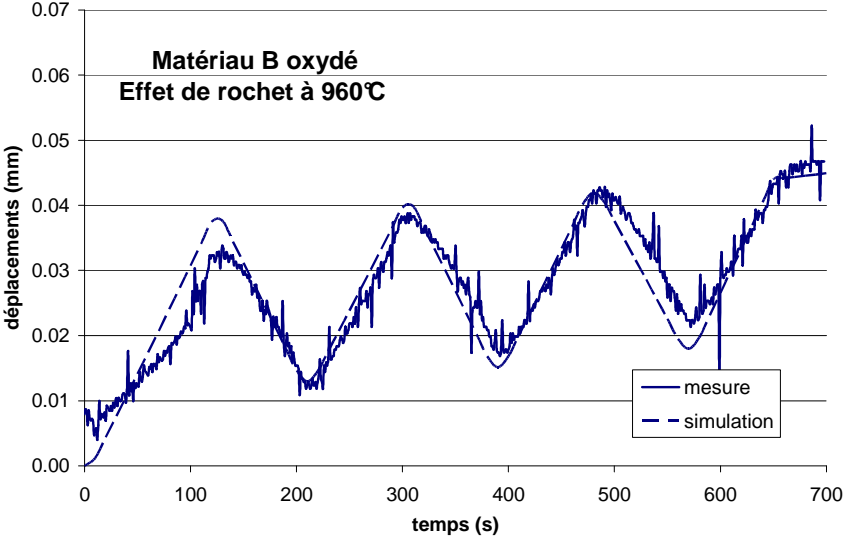


Figure A4 - 15 : Cycle de chargement

## Annexe 5 : Etude complémentaire de la rupture du cermet

### A. Influence des conditions d'essai sur les mesures de résistance à rupture

#### A. 1. Influence de l'état de surface des éprouvettes

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de l'état de surface des éprouvettes de flexion testées sur la valeur moyenne et la dispersion des résistances à rupture mesurées. Pour y parvenir, une série de chaque composition a subi un traitement de surface différent, en particulier sur la face en tension. Au préalable, toutes les éprouvettes ont été découpées par électroérosion, qu'elles aient pour origine un échantillon de laboratoire ou une anode réelle.

Ensuite, les éprouvettes ont été rompues, avec différents états de surface : brut de découpe par électroérosion, après un polissage minutieux (voir chapitre III) ou après rectification par au moyen d'une large meule diamantée. Un état de surface brut de frittage d'une anode a également été investigué.

##### A. 1. a) Usinage des éprouvettes de flexion

Appelé aussi EDM (Electrical Discharge Machining), l'électroérosion est un procédé d'usinage qui consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques (ou usinage par étincelage) dans un liquide diélectrique de base pétrole. Cette technique se caractérise par son aptitude à usiner tous les matériaux conducteurs de l'électricité, quelle que soit leur dureté. Trois types d'usinage par électroérosion sont utilisés à l'atelier du Centre des Matériaux : enfonçage (électrode de forme complémentaire à la forme à usiner), fil (fil conducteur animé d'un mouvement plan et angulaire) et perçage rapide (électrode tubulaire).

Pour une découpe de cermet optimisée à une vitesse de 1,5mm/min sur une hauteur de 50mm, la Machine AGIE 200 (Figure A5 - 1 a) utilise un fil en cuivre revêtu de diamètre 0,15mm, tendu à 10N et défilant à 60 mm/s (immersion dans un liquide désionisé de conductivité électrique 10 $\mu$ S/cm). Un des avantages de cet outil de découpe est d'autoriser la dissection d'éprouvettes sur une structure de grandes dimensions : en l'occurrence, cela nous a permis de conserver l'état de surface réel d'une anode sur des éprouvettes (Figure A5 - 1 b). Pour la réalisation d'entailles droites ou en chevron, on peut utiliser la machine à fil ou la machine pour enfonçage (Figure A5 - 1 c) : une lame en cuivre de 0,15mm est soumise à un courant de 3A pour entailler le matériau.

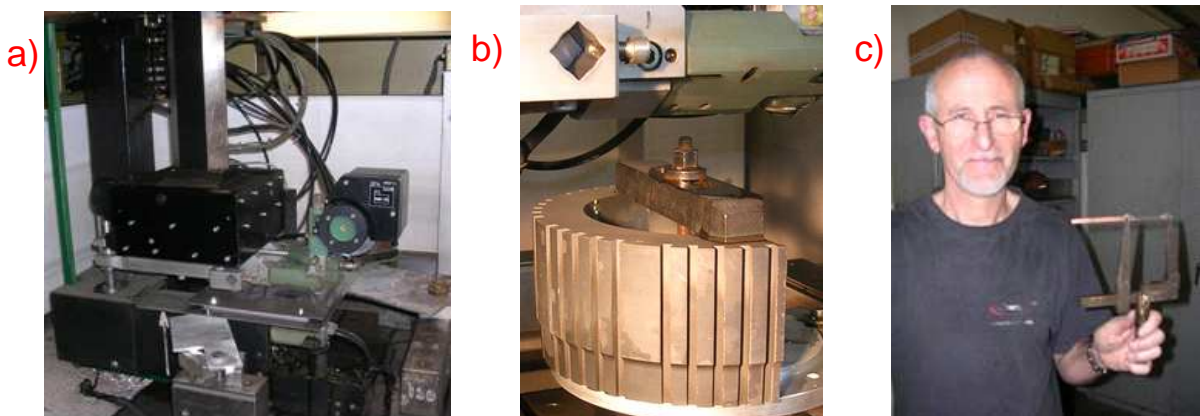


Figure A5 - 1 : a) Machine à fil AGIE 200 – b) Découpe d'une anode – c) Jojo et sa lame pour enfonçage

Enfin, la surface de certaines éprouvettes de flexion a été rectifiée au moyen d'une meule diamantée (Figure A5 - 2 a).

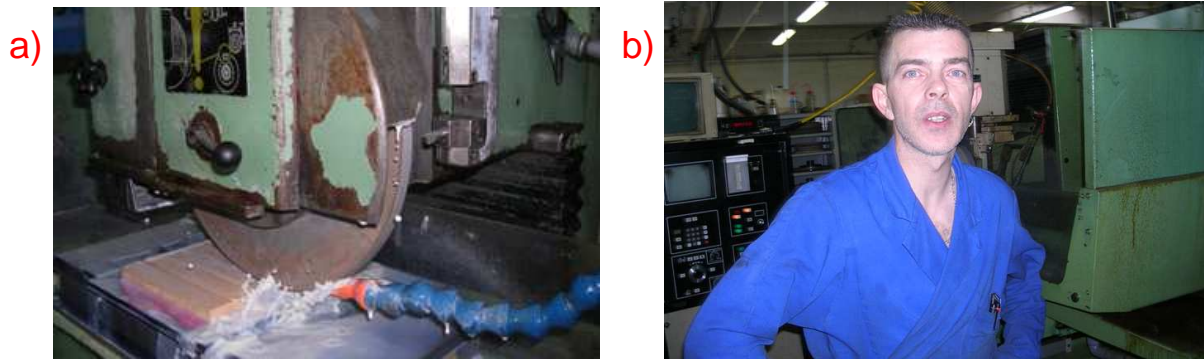


Figure A5 - 2 : a) Outil de rectification avec meule diamantée - b) Christophe, le pro de la rectif

Nous tenons à remercier les techniciens pour leur excellent travail : Jojo (Figure A5 - 1 c) et Christophe (Figure A5 - 2 b).

#### A. 1. b) Influence des conditions d'usinage sur une éprouvette de laboratoire

Après leur découpe par électroérosion, environ la moitié des éprouvettes de laboratoire a été rectifiée par machine-outil au moyen d'une large meule diamantée (à l'exception de celles qui ont été polies pour les besoins du Chapitre III). Le Tableau A5 - 3 résume les conséquences des différents traitements réalisés sur des éprouvettes de matériaux A et B en termes de valeur moyenne et de dispersion des contraintes à rupture.

Matériau	matériau A		matériau B, lot1	
	électroérosion	rectification	électroérosion	rectification
Etat de surface				
nombre de mesures	14	9	18	21
épaisseur moyenne h (mm)	3.92	3.13	4.01	3.43
largeur moyenne b (mm)	3.97	3.93	4.04	3.99
contrainte moyenne à rupture (MPa)	106.4	116.0	76.5	90.7
écart type arithmétique (MPa)	9.1	4.7	4.3	5.7

Tableau A5 - 3 : Tableau comparatif des deux compositions pour différents états de surface

Pour les deux compositions, on constate tout d'abord que les contraintes moyennes à rupture et les écart-types ne présentent pas de différences notables avec (données du chapitre III, §.A.2.1) et sans polissage. Comme la découpe par électroérosion n'ajoute pas de défauts de taille supérieure à ceux initialement présent dans le cermet, on pourrait s'affranchir du polissage pour mesurer les contraintes à rupture.

En revanche, la rectification des éprouvettes améliore légèrement leur résistance mécanique, en particulier pour le matériau B (14MPa de plus en moyenne, avec une faible dispersion). Pour expliquer ce renforcement, la rectification par meule diamantée pourrait introduire des contraintes résiduelles de compression en surface des éprouvettes. La sensibilité insuffisante des analyses DRX et de microdureté n'a malheureusement pas permis de confirmer cette hypothèse.

## A. 1. c) Caractérisation d'une surface libre de frittage

Au chapitre III, nous avons mesuré la résistance à rupture de dix éprouvettes prélevées à la surface d'une anode, la surface brute de frittage étant positionnée en traction. Quatre d'entre elles se sont rompues pour de très faibles contraintes ( $58 < \sigma_R < 73 \text{MPa}$ ), en comparaison des valeurs habituelles ( $\sigma_R > 94 \text{MPa}$ ). De manière récurrente, les observations optiques révèlent des taches circulaires brillantes sur les faces brutes de frittage de ces dernières (Figure A5 - 4 a).

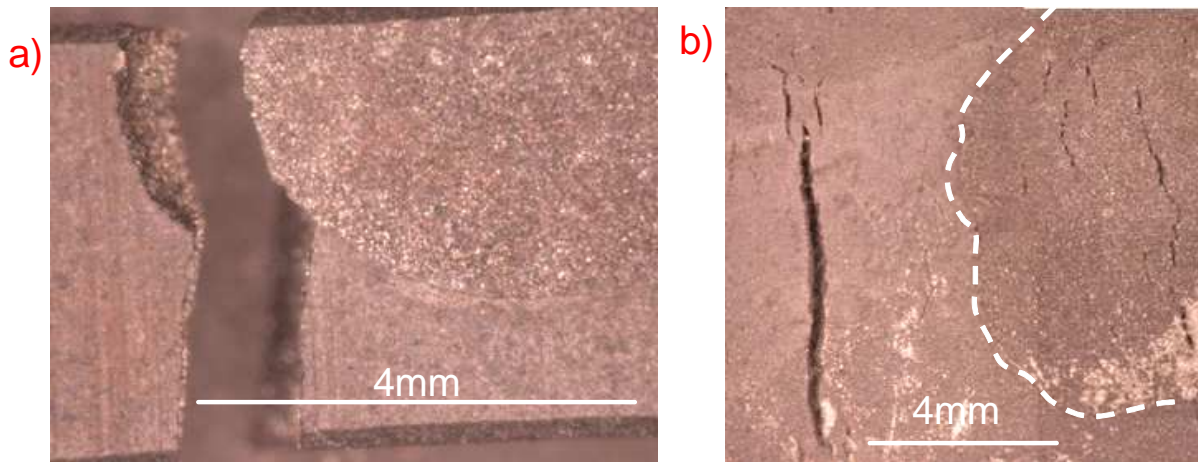


Figure A5 - 4 : Défauts observés en surface d'une anode : a) Tache brillante sur la face en traction d'une éprouvette de dissection - b) Fissure et tache sur le fond d'anode (zoom sur l'encadré de la Figure I - 5 a)

Ces défauts ont un diamètre moyen identique à ceux qui avaient été observés sur le fond d'une anode au Chapitre I. Des analyses semi-quantitatives n'ont pas révélé de composition chimique particulière mais une augmentation de la taille de grain au cœur de la tache (Figure A5 - 5) : il pourrait s'agir d'une recristallisation.

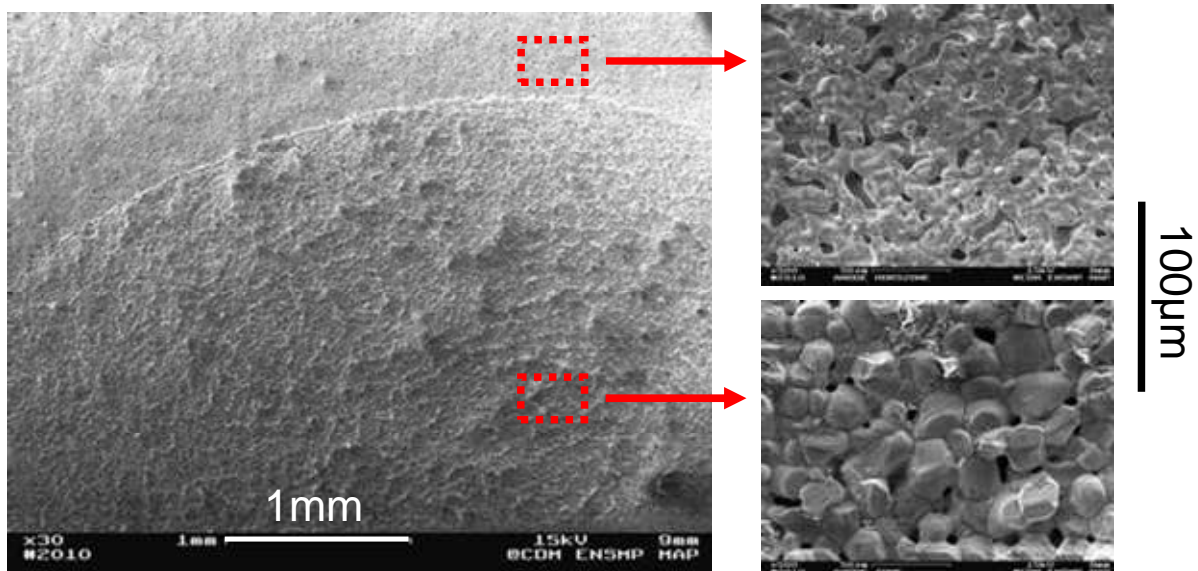


Figure A5 - 5 : Grossissement MEB  $\times 500$  de deux zones voisines en surface d'une anode

Ces caractérisations illustrent les conséquences mécaniques que peuvent avoir les défauts de surface d'une anode, d'une nature différente de ceux rencontrés dans le volume, à l'image de cette fissure de faible profondeur relevée en fond d'anode après frittage (Figure A5 - 4 b).

## A. 1. d) Modélisation d'une distribution de défauts de surface

La rupture d'une anode pouvant intervenir à partir d'un défaut de volume ou de surface, une distribution bimodale permettrait de prendre en compte deux populations de défauts. La statistique de Weibull a l'avantage de pouvoir également s'appliquer à une répartition de défauts surfaciques (surface brute de frittage, usinée, oxydée...) en faisant intervenir une surface effective  $S_e$  à la place du volume. En considérant les deux types de ruptures comme des événements indépendants, le produit des probabilités de non-rupture s'écrit alors :

$$P_{NR} = \exp \left[ -V_e \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{uv}} \right)^{m_v} \right] \cdot \exp \left[ -S_e \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{us}} \right)^{m_s} \right]$$

La quantité suffisante de mesures de résistance à la rupture sur éprouvettes brutes de frittage ne permet pas de proposer une loi statistique fiable. Il est toutefois probable que la prise en compte de l'affaiblissement local généré par ces défauts spécifiques de surface abaisserait de manière significative la probabilité de rupture d'une anode soumise à un chargement donné.

## A. 2. Influence de la température

## A. 2. a) Effets couplés de l'élévation de contrainte et de température

Plusieurs éprouvettes de matériau B destinées aux mesures de module d'Young se sont rompues entre 500 et 600°C sous des niveaux de chargements non critiques à 25°C (voir Chapitre II). Ces ruptures prématurées n'ont pratiquement jamais été observées sur le matériau A : une seule éprouvette s'est rompue brutalement au cours d'un essai de fluage sous 90MPa à 1000°C (Figure A5 - 6 a), sans que la mesure de déformation ne présente de non linéarité.

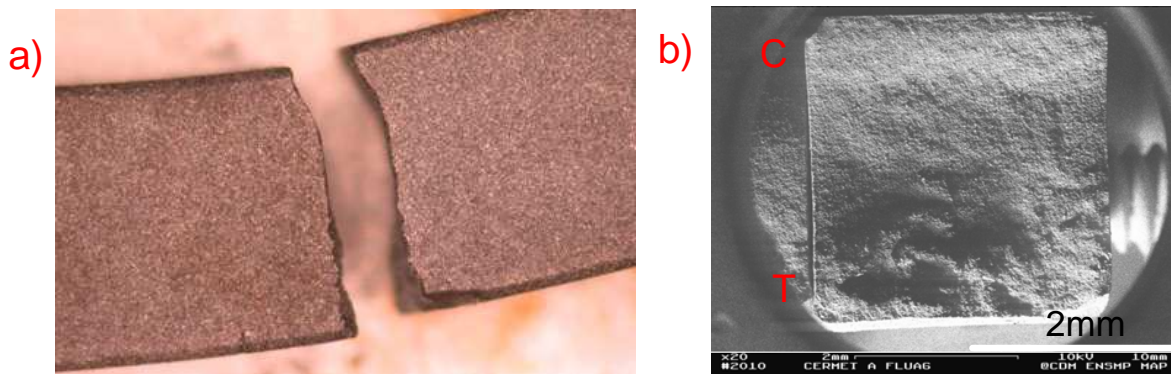


Figure A5 - 6 : Epreuve rompue lors d'un essai de fluage: a) Face latérale (MO) - b) Faciès (MEB)

Les analyses fractographiques (faciès oxydé) ne permettent pas de distinguer le défaut à l'origine de la rupture fragile (Figure A5 - 6 b), ni la manière dont le matériau s'est endommagé (cavitation, extension lente de microfissures?).

## A. 2. b) Sensibilité des cermets aux chocs thermiques

En analyse thermoélastique [KIN55], on caractérise généralement la sévérité d'un choc thermique par l'intermédiaire du nombre de Biot  $\beta$ , défini comme suit [DEN96] :

$$\beta = \frac{\delta h}{\lambda}$$

- $h$  représente le coefficient d'échange thermique en surface. Il vaut entre 5 et 25W/m<sup>2</sup>.K et pour une convection libre sous air et entre 100 et 15000 W/m<sup>2</sup>.K pour une convection forcée dans l'eau (trempe) ;
- $\lambda$  est la conductivité thermique du matériau. A 960°C, elle vaut 9W/m.K pour le matériau A et 6W/m.K pour matériau B (données du Chapitre I) ;
- $\delta$  caractérise une dimension moyenne de la structure. Pour une pièce massive,  $\delta$  est défini par le rapport entre le volume et la surface : il vaut par exemple 0,014m pour l'anode étudiée dans le mémoire (soit environ la demi-épaisseur).

A l'aide d'un critère plutôt subjectif, on considère que le choc thermique est « dur » lorsque  $\beta$  est supérieur à 2, à l'opposé d'un choc « mou ». La sensibilité au choc se caractérise alors respectivement en termes d'écart de température ou de flux de chaleur admissible par le matériau, sans en provoquer la rupture. Par exemple, l'écart de température maximale admissible  $\Delta T_c$  vaut :

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_R}{E \alpha (1 - 2\nu)}$$

Nous avons tenté d'évaluer l'écart de température admissible par le matériau B en mesurant la résistance à la rupture d'éprouvettes de flexion 3 points (25mm d'entraxe) soumises à des trempes à l'eau à 20°C d'intensité croissante : 120°C, 170°C, 220°C, 270°C et 320°C. La Figure A5 - 7 illustre les résultats : 10 éprouvettes de chaque lot ont été testées par température.

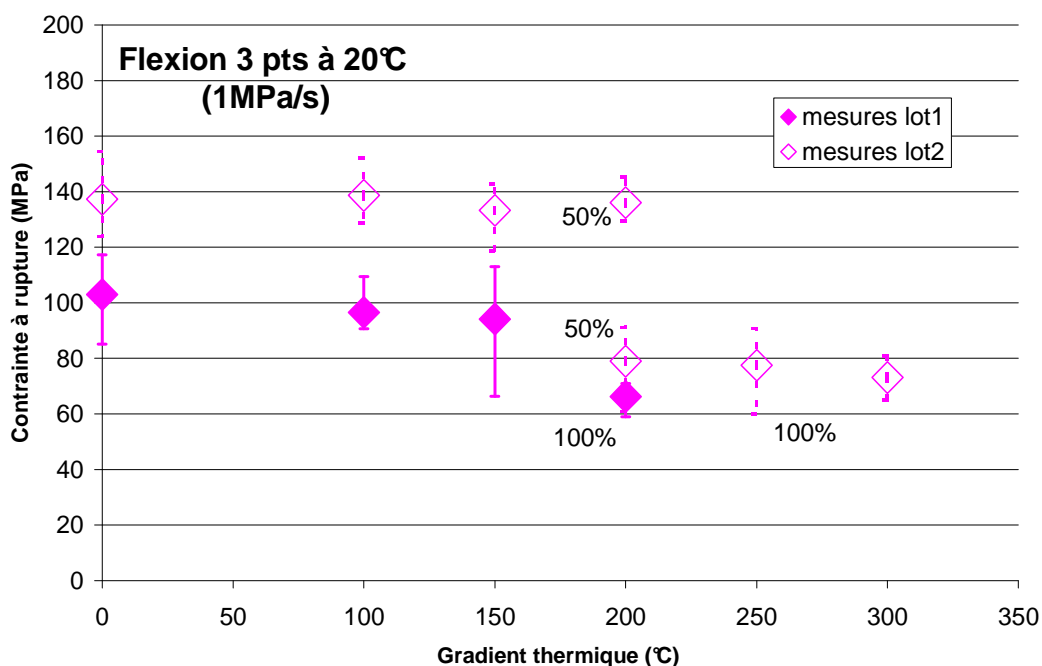


Figure A5 - 7 : Influence de l'intensité de la trempe à l'eau sur la résistance à la rupture du matériau B

On constate tout d'abord que les deux lots ne présentent pas la même résistance au choc thermique. Pour le lot 2, une nette transition est apparue aux alentours de 200°C . Une moitié des éprouvettes testées se sont brutalement et totalement rompues pour une contrainte moyenne identique à celle mesurée à 25°C et sur des éprouvettes ayant subi des chocs thermiques de moindre intensité. L'autre moitié s'est partiellement fissurée et présente une contrainte à rupture moyenne de l'ordre de 80MPa. Entre 150°C et 250°C, la baisse de résistance à la rupture observée est de l'ordre de 60MPa, par rapport à une résistance initiale de 140MPa.

Les éprouvettes du lot 1 se sont quant à elles toutes trouvées affectées à partir d'un gradient thermique de 200°C. L'affaiblissement paraît moins brutal car le saut de contraintes est plus faible ( $\Delta\sigma \approx 35\text{MPa}$  pour une contrainte moyenne d'environ 100MPa sans choc thermique).

Le calcul des écarts de température critiques par la relation de Kingery conduit à des valeurs proches de celles que nous venons de déterminer expérimentalement comme le prouve le Tableau A5 -9.

matériau B	lot1	lot2
$\sigma_R$ moyen 3pts, 20°C (MPa)	103	137
$\Delta T_c$ (°C)	138	185

**Tableau A5 - 8 : Comparaison des températures maximales admissibles pour le matériau B**

Le fait que les éprouvettes conservent, après un choc thermique critique, une résistance à la rupture relativement importante est très probablement lié à l'effet de renfort induit par les phases métalliques (cf. Chapitre III). Ces dernières entravent la propagation et facilitent l'arrêt des fissures sous les déplacements imposés par les chocs thermiques.

## B. Emission acoustique

### B. 1. Principe du dispositif utilisé

#### B. 1. a) Brève description de la technique non destructive

Le terme Emission Acoustique (EA) désigne les ondes élastiques engendrées par la libération d'énergie au sein d'un matériau ou par un processus externe [EPA09]. En particulier, la création et l'évolution d'endommagement sous sollicitations thermomécaniques se traduisent souvent par une ou plusieurs sources d'EA. Leur détection, leur localisation et leur post-traitement sont les principales opérations de cette méthode d'essais non destructive.

Une chaîne d'instrumentation mise au point par Euro Physical Acoustics SA (EPA SA) a été utilisée pour détecter l'amorçage et/ou la propagation de fissures au sein du cermet, à basse et à haute température. Le dispositif permet d'acquérir les signaux avec une grande dynamique et une haute vitesse d'acquisition au moyen de capteurs, de préamplificateurs et d'une carte PCI2. Dans notre cas, un seul capteur suffit pour détecter les EA dans une structure composite et/ou céramique (il en faudrait au moins deux pour une localisation). Un premier capteur WD a permis d'enregistrer les signaux sur une large bande de fréquence (100kHz à 1MHz).

#### B. 1. b) Instrumentation d'éprouvettes et d'échantillons en cermet

A température ambiante, le couplage entre l'éprouvette et le capteur est assuré au moyen d'une colle cyanoacrylate : le collage est réalisé directement sur l'échantillon lorsqu'il présente une surface importante (comme une éprouvette DT) ou indirectement sur le support mécanique à proximité (sur le palonnier pour les essais de flexion à 25°C). En revanche, la détection se révèle plus délicate en température car un guide d'onde, placé entre l'échantillon et le capteur, est indispensable pour reporter en zone froide l'acquisition des signaux, comme pour une détection d'endommagement au cours d'une oxydation sous air (Figure A5 - 9).

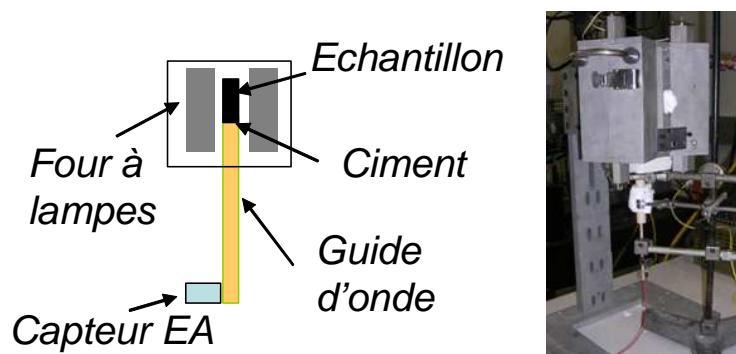


Figure A5 - 9 : Schéma de l'essai de mesure de l'émission acoustique au cours d'une oxydation sous air

Une tige en alumine, utilisable pour la mesure du fléchissement d'éprouvettes lors d'essais de flexion à 960°C, constitue un guide convenable. Bien que le maintien du contact avec l'éprouvette soit assuré au moyen d'un ressort, l'amplitude des EA est affectée par la mauvaise qualité du couplage. Les couplages des différentes instrumentations ont été vérifiés suivant la norme NF EN 1330-9 [EPA09] : un cassé de mine de crayon 2H sur l'échantillon constitue un moyen rapide et efficace pour valider la configuration matérielle (source dite HSU-Nielsen). Avant de traiter les signaux détectés au moyen du logiciel Noesis®, nous avons évalué les paramètres propres à l'amorçage et à la propagation de fissures au cours d'essais mécaniques.

## B. 2. Evaluation des paramètres associés à la fissuration du matériau B

### B. 2. a) Emission acoustique au cours d'essais mécaniques

Des essais de rupture classiques (flexion, double torsion) ont permis d'identifier les paramètres physiques intrinsèques à la fissuration maîtrisée d'échantillons de matériau B : fréquence, amplitude, durée, énergie, forme d'onde. Pour faciliter le post-traitement, le système d'acquisition ne conserve que les salves d'EA d'amplitude supérieure à 40dB et de fréquences comprises entre 100 et 1,2MHz : les sources d'EA en dehors de ces gammes sont associées à des frottements mécaniques (basses fréquences) ou à des parasites électroniques (hautes fréquences). Les autres paramètres temporels d'acquisition (PDT, HDT, HLT, fréquence d'échantillonnage) ont été prédéfinis grâce à l'expérience d'EPA SA.

Le Tableau A5 - 10 rassemble les valeurs de paramètres associées à la fissuration du cermet, non oxydé et oxydé. L'amorçage d'une fissure se traduit par une EA d'amplitude supérieure à 60dB, de fréquence comprise entre 150 et 230kHz, avec un nombre de coups élevé.

	Type d'essai	Température	nature échantillon	nb de coups	fréquence (kHz)	durée (µs)	amplitude (dB)	énergie (eV)
<b>Chargement mécanique</b>	Flexion (cycle 20-80MPa)	25 et 960°C	non oxydé					RAS
	Fluage (30MPa sur 30h)	960°C	non oxydé	<50	160-190	<500	< 60	<50
<b>Amorçage de fissure</b>	Flexion (rupture et SENB)	25°C	non oxydé/oxydé	100 à 2 00	150-175	>1000	100	>2000
	Double torsion	25°C	oxydé	100 à 300	200-230	<500	80 à 100	1000 à 2000
<b>Propagation de fissure</b>	CNB	25°C	non oxydé	10 à 200	250-300	-	50 à 65	-
	Double torsion	25°C	oxydé	100 à 300	200-250	>500	60 à 100	50 à 1000

Tableau A5 - 10 : Données caractéristiques d'EA relevées au cours d'essais mécaniques sur le matériau B

En conséquence, pour améliorer la qualité de la détection, nous avons choisi un capteur R15 de fréquence caractéristique 150kHz et qui présente une meilleure résolution que le WD.

### B. 2. b) Les différentes formes d'ondes

Les formes d'ondes se distinguent principalement par l'amplitude et la durée des EA (Figure A5 - 11) : a) rupture peu énergétique/microfissure ou b) rupture énergétique/macrofissure (b).

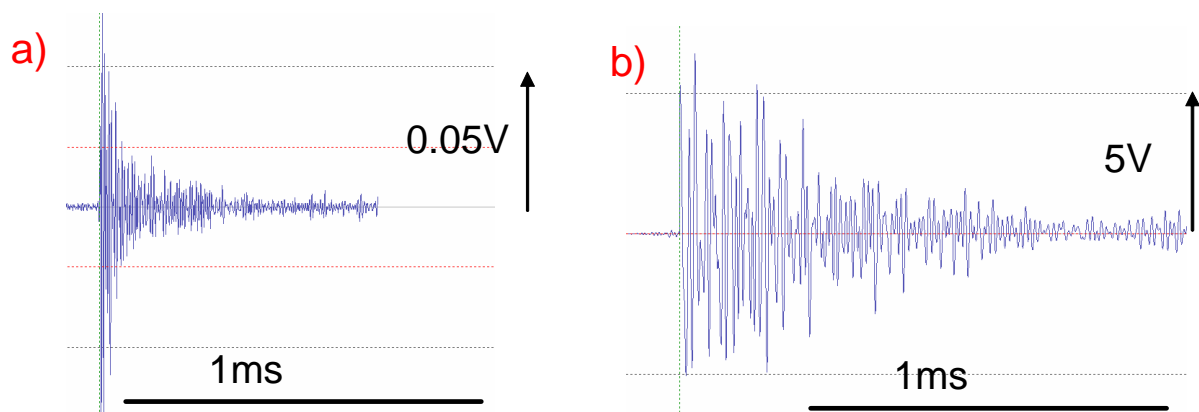


Figure A5 - 11 : Formes d'ondes associées à un endommagement : a) microfissure – b) macrofissure

## Annexe 6 : Mesures de f.i.c au moyen d'éprouvettes SENB, CNB et DT

### A. Essai de flexion sur éprouvette SENB

#### A. 1. Relation utilisée

$$K_I = \frac{3P_{\max}(L-l)}{2bh^2} \cdot \sqrt{\pi a} \cdot F_I(\alpha) \text{ tel que } \alpha = \frac{a}{h} \text{ et}$$

$$F_I(\alpha) = 1,122 - 1,40\alpha + 7,33\alpha^2 - 13,08\alpha^3 + 14,0\alpha^4$$

#### A. 2. Mesures sur le matériau A

Le Tableau A6 - 1 résume les résultats des quatre essais qui nous ont permis d'évaluer un  $K_I$  moyen à l'amorçage d'environ  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (valeurs comprises entre 1,88 et  $2,10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Les 4 essais n'ont généré qu'une fissuration partielle de l'éprouvette.

	Montage métallique			
SENB 25°C	epr1	epr2	epr3	epr4
entraxe int l (mm)	20	20	20	20
entraxe ext L (mm)	40	40	40	40
épaisseur h (mm)	3.95	3.91	3.98	3.93
largeur b (mm)	3.93	3.93	3.93	3.81
entaille a (mm)	1.09	1.05	1.12	1.20
alpha (a/h)	0.28	0.27	0.28	0.31
FI(alpha)	1.10	1.09	1.10	1.13
Charge rupture F (N)	66.6	65.1	59.5	54.1
$K_I$ amorçage ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	2.10	2.04	1.88	1.91

Tableau A6 - 1 : Mesures de  $K_I$  à 25°C à partir de la charge à rupture sur 4 éprouvettes de matériau A (entailles réalisées par électroérosion)

#### A. 3. Mesures sur le matériau B

Le Tableau A6 - 2 résume l'ensemble des mesures de  $K_I$  à l'amorçage réalisées sur le matériau B à différentes températures. Sa valeur est d'environ  $1,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , mesurée sur 3 éprouvettes à 25°C (entre 1,53 et  $1,89\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Une élévation de température ne semble pas avoir d'effet significatif sur la valeur du f.i.c à l'amorçage à 600°C tandis qu'une légère augmentation est relevée à 1000°C (de l'ordre de  $2,2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Les 6 essais n'ont à nouveau donné lieu qu'à une fissuration partielle de l'éprouvette.

	Montage métallique		Montage céramique			
SENB	epr1_25°C	epr2_25°C	epr3_25°C	epr4_600°C	epr5_1000°C	epr6_1000°C
entraxe int l (mm)	20	20	20	20	20	20
entraxe ext L (mm)	40	40	40	40	40	40
épaisseur h (mm)	4.00	3.86	3.98	4.02	3.96	3.99
largeur b (mm)	4.02	3.87	3.88	4	3.88	4.04
entaille a (mm)	1.06	0.95	1.1	1.08	1.02	1.08
alpha (a/h)	0.27	0.25	0.28	0.27	0.26	0.27
FI(alpha)	1.09	1.08	1.10	1.09	1.09	1.10
Charge rupture F (N)	56.7	49.8	59.9	61.6	77.1	71.4
$K_I$ amorçage ( $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	1.66	1.53	1.89	1.82	2.34	2.13

Tableau A6 - 2 : Mesures de  $K_I$  à partir de la charge à rupture sur 6 éprouvettes de matériau B à différentes températures (entailles réalisées par électroérosion)

#### A. 4. Mesure sur le matériau B totalement oxydé

Nous avons également testé deux éprouvettes de matériau B totalement oxydé pendant 1000h à 1000°C (voir annexe 7) : l'entaille a été réalisée soit avant par électroérosion, soit après à l'aide d'une fine meule diamantée. Le Tableau A6 - 3 résume les dimensions des éprouvettes, les charges à rupture et les facteurs d'intensité de contrainte associés : les fissurations ont été totales (pas de ligament restant) entre 1,7 et 2,0MPa.m<sup>1/2</sup>.

SENB	25°C	25°C
moyen	electroérosion	meule
entraxe int l (mm)	20	20
entraxe ext L (mm)	40	40
épaisseur h (mm)	4.00	4.10
largeur b (mm)	3.96	4.2
entaille a (mm)	0.80	1.35
alpha (a/h)	0.20	0.33
FI(alpha)	1.05	1.15
Charge rupture F (N)	80.5	52.9
<b>KI amorçage (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	<b>2.01</b>	<b>1.69</b>

Tableau A6 - 3 : Mesures de K<sub>I</sub> à 25°C à partir de la charge à rupture sur le matériau B totalement oxydé

#### B. Essai de flexion sur éprouvette à entaille en chevron (CNB)

##### B. 1. Calcul du facteur d'intensité de contrainte

On suppose que l'énergie W fournie à l'éprouvette a été entièrement consommée par la création des surfaces de rupture (en flexion 4 points, on va considérer la somme des travaux des deux forces). En notant P la charge appliquée, u le déplacement des appuis associé, A l'aire du chevron et  $\gamma$  l'énergie de surface du matériau, le bilan énergétique s'écrit :

$$W = \int P du = 2 A \gamma$$

La valeur moyenne du f.i.c sur l'ensemble du trajet de propagation de la fissure se déduit de l'énergie de surface et du module d'élasticité E (formule valable en contraintes planes) :

$$K_I = \sqrt{2E\gamma} = \sqrt{\frac{EW}{A}}$$

On peut également quantifier K<sub>I</sub> à partir de la charge maximale, à l'aide d'une expression analogue au cas d'une éprouvette SENB [MUN80]. En supposant que la propagation de fissure se fait à K<sub>I</sub> constant, le minimum de la fonction Y\*<sub>m</sub> correspond à la charge maximale :

$$K_I = \frac{P_{\max}(L-l)}{b\sqrt{h}} \cdot Y_m^* \quad [\text{MUN99}]$$

Il existe plusieurs expressions de Y\*<sub>m</sub> extraites de mesures de complaisance et de calculs par Eléments Finis. Nous retiendrons celle de Munz, valable pour 0,12 <  $\alpha_0$  < 0,24 et 0,9 <  $\alpha_1$  < 1 :

$$Y_m^* = (3,08 + 5\alpha_0 + 8,33\alpha_0^2) \left( 1 + 0,007 \sqrt{\frac{Ll}{h^2}} \right) \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \frac{L-l}{h} \quad [\text{MUN99}]$$

##### B. 2. Relations utilisées

$$\text{Bilan d'énergie : } K_I = \sqrt{\frac{E \int P du}{A}} \quad \text{Charge maximale : } K_I = \frac{P_{\max}(L-l)}{b\sqrt{h}} \cdot Y_m^*$$

### B. 3. Mesures sur le matériau A

Le Tableau A6 - 4 résume les essais effectués par bilan d'énergie sur quatre éprouvettes. Les deux premières, dont le chevron a été réalisé avec une fine meule diamant (section de 4.4mm<sup>2</sup> environ), nous ont permis d'estimer le  $K_I$  en propagation entre 3 et 4 MPa.m<sup>1/2</sup>. La découpe du chevron avec la meule n'étant pas très précise, nous avons réalisé la section de deux autres éprouvettes par électroérosion, assurant ainsi une plus grande surface de rupture : nous avons alors estimé le  $K_I$  en propagation à une valeur analogue, entre 3,2 et 3,6 MPa.m<sup>1/2</sup>.

CNB 25°C	epr1	epr2	epr3	epr4
entraxe int l (mm)	20	20	20	20
entraxe ext L (mm)	40	40	40	40
moyen	meule	meule	électroérosion	électroérosion
hauteur chevron (mm)	2.3	2.4	3.8	3.3
largeur chevron (mm)	3.8	3.7	3.8	3.1
Aire chevron (mm <sup>2</sup> )	4.37	4.44	7.22	5.12
Aire courbe A (N.mm)	0.25	0.43	0.47	0.41
Energie rupture $\gamma$ (N/mm)	0.028	0.048	0.032	0.040
Module d'Young E (Gpa)	160			
KI stable (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3.01	3.94	3.22	3.56

Tableau A6 - 4 : Mesures de  $K_I$  à 25°C par bilan d'énergie sur 4 éprouvettes de matériau A (entailles par meule diamantée et par électroérosion)

### B. 4. Mesures sur le matériau B

Le Tableau A6 - 5 résume les essais effectués sur cinq éprouvettes de matériau B. A 25°C, on estime un  $K_I$  moyen à l'amorçage de 2,1 MPa.m<sup>1/2</sup> (charge maximale) et de 3,5 MPa.m<sup>1/2</sup> en propagation (bilan d'énergie). L'essai réalisé à 1000°C confirme la première donnée mais fournit une valeur en propagation stable plus faible, en raison d'un module Young plus faible.

CNB	Montage métallique 25°C			Montage céramique	
	epr1	epr2	epr3	epr4_25°C	epr5_1000°C
entraxe int l (mm)	20	20	20	20	20
entraxe ext L (mm)	40	40	40	40	40
épaisseur h (m)	3.99	4.01	4.02	3.82	3.84
largeur b (mm)	4.02	4.03	4.00	3.92	3.86
hauteur chevron (mm)	3.56	3.52	3.56	3.51	3.55
largeur chevron (mm)	3.51	3.49	3.50	3.55	3.57
Aire chevron (mm <sup>2</sup> )	6.25	6.14	6.23	6.23	6.34
Aire courbe A (N.mm)	0.47	0.43	0.39	0.64	0.68
Energie rupture $\gamma$ (N/mm)	0.037	0.035	0.031	0.052	0.05
Module d'Young E (GPa)	155	155	155	155	78
KI bilan (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3.41	3.29	3.12	4.00	2.90
alpha0	0.11	0.12	0.11	0.08	0.08
alpha1	1	1	1	1	1
Fmax(N)	27.3	26.4	27.3	30.0	29.0
Y*m	19.5	20.0	19.6	19.5	19.2
KI Fmax (Mpa.m <sup>1/2</sup> )	2.11	2.06	2.12	2.41	2.33

Tableau A6 - 5 : Mesures de  $K_I$  par bilan d'énergie et à partir de la charge maximale sur cinq éprouvettes de matériau B (entailles réalisées par électroérosion)

### B. 5. Mesures sur le matériau B totalement oxydé

Les essais réalisés sur deux éprouvettes pré-entaillée puis totalement oxydées n'ont pas permis le calcul du facteur d'intensité de contrainte du fait de l'instabilité de leur rupture (énergie élastique stockée supérieure à l'énergie nécessaire).

## C. Essai de double torsion

### C. 1. Calcul du facteur d'intensité de contrainte

En notant  $W$  l'énergie fournie,  $U$  l'énergie élastique emmagasinée,  $G_I$  le taux de relaxation d'énergie de fissuration et  $dA$  l'aire créée par la propagation  $da$  de la fissure, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$dW - dU = G_I dA$$

La complaisance  $C$  de l'éprouvette s'exprime comme le rapport entre la flèche  $u$  au point d'application et la charge  $P$  appliquée. Les énergies fournie et emmagasinée s'expriment respectivement à charge constante en fonction de la variation de complaisance  $dC$  :

$$dW = P du = P^2 dC \quad \text{et} \quad dU = d\left(\frac{u^2}{2C}\right) = \frac{P^2 dC}{2} \quad \text{avec} \quad C = \frac{u}{P}$$

On exprime donc le taux de relaxation d'énergie de fissuration par :  $G_I = \frac{P^2 dC}{2 dA}$

En supposant que le front de fissure subit une translation sans se déformer dans le sens de la longueur de l'éprouvette d'épaisseur  $h$ , on a  $dA = h da$  et donc :

$$G_I = \frac{P^2 dC}{2h da}$$

Le calcul du facteur d'intensité de contraintes  $K_I$  nécessite une hypothèse sur l'état de contrainte ou de déformation en avant de la fissure, dépendant de la géométrie et du matériau. En contraintes planes et déformations planes,  $K_I$  s'exprime respectivement en fonction du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  par :

$$K_I = \sqrt{EG_I} \quad \text{et} \quad K_I = \sqrt{\frac{EG_I}{1-\nu^2}}$$

Dans tous les cas, la différence n'est jamais flagrante car le terme  $(1-\nu^2)$  est peu différent de 1. Pour les matériaux fragiles, Williams et Evans préfèrent utiliser la relation en contraintes planes pour déterminer l'expression générale de  $K_I$  [WIL73] :

$$K_I = \sqrt{\frac{E dC}{2h da}}$$

Le calcul nécessite toutefois la connaissance de la loi de variation de la complaisance en fonction de la longueur de fissure. Les auteurs utilisent une loi simplifiée d'une très bonne approximation, qui ne dépend que de la géométrie de l'éprouvette et des données matériau :

$$C = \frac{3(1+\nu)W^2}{2Eb^3} a$$

Soit  $K_I = \frac{PW}{2h^2} \sqrt{\frac{3(1+\nu)}{b}}$  en contraintes planes et  $K_I = \frac{PW}{2h^2} \sqrt{\frac{3}{b(1-\nu)}}$  en déformations planes.

Enfin, Pletka a intégré l'influence de la profondeur d'entaille sur la relation en déformations planes, afin d'établir la formule que nous avons utilisée [PLE79] :

$$K_I = \frac{PW}{2} \sqrt{\frac{3}{bh^3(h-a)(1+\nu)\xi}} \quad \text{avec} \quad \xi = 1 - 0,6302\alpha + 1,20\alpha e^{-\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{tel que} \quad \alpha = \frac{2h}{b} \quad \text{[PLE79]}$$

### C. 2. Relations utilisées

$$\text{Bilan d'énergie : } K_I = \frac{PW}{2} \sqrt{\frac{3}{bh^3(h-a)(1+\nu)\xi}}$$

$$\text{Longueur de fissure : } \Delta a = \frac{2Eb^3}{3(1+\nu)W^2} \Delta C$$

### C. 3. Description de la procédure

En interrompant le chargement, il est possible de réaliser plusieurs mesures successives du f.i.c sur une seule éprouvette. La relation existant entre la complaisance de l'éprouvette et la longueur de fissure permet notamment de tracer les courbes de la Figure A6 - 6 : la fissure a bifurqué au cours de chaque essai, réalisé avec (a) ou sans interruption du chargement (b).

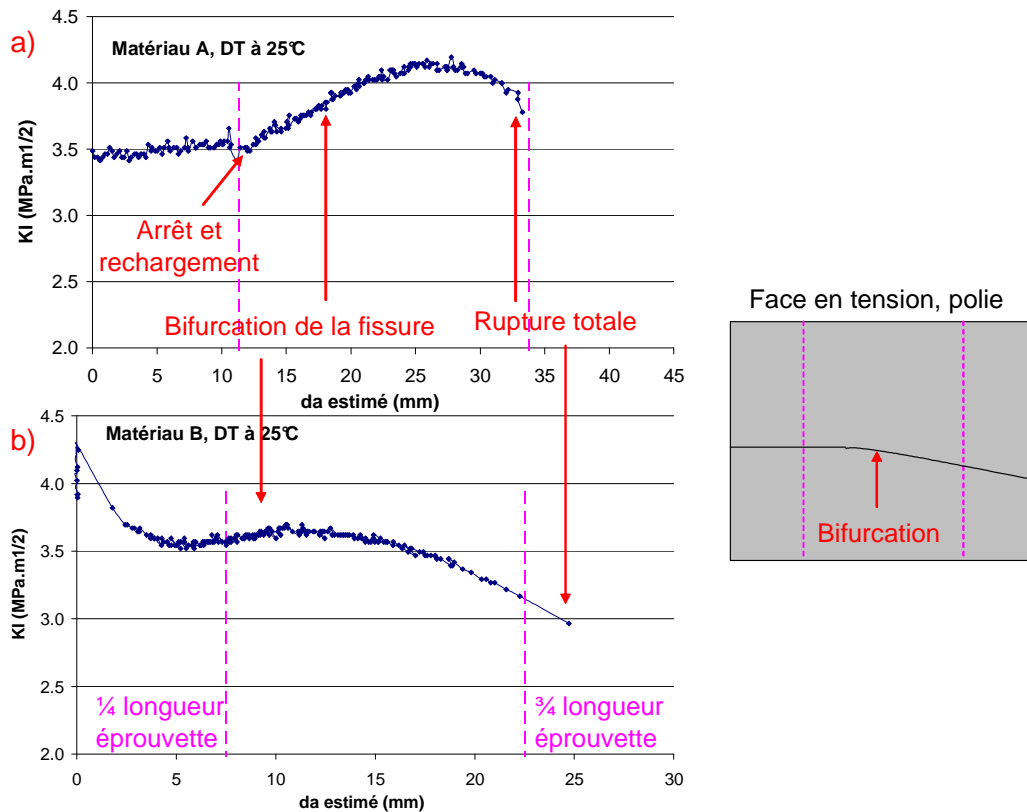


Figure A6 - 6 : Variation du  $K_I$  en fonction de la longueur de fissure, avec (a) ou sans interruption (b)

Par exemple, la Figure A6 - 6 a) illustre la variation de charge au cours d'un essai interrompu qui s'est déroulé en quatre étapes :

- 1) Tout d'abord, l'éprouvette est chargée par le déplacement de l'appui supérieur à vitesse constante (environ  $1\mu\text{m/s}$ ). L'amorçage intervient pour une charge de 78N, à partir des préfissures réalisées par indentation Vickers sur la surface en tension ;
- 2) Après l'amorçage, la fissure se propage suivant l'axe longitudinal rainuré de l'éprouvette sous une charge quasi constante de 70N (le  $K_I$  est alors égal à  $3,5\text{MPa.m}^{1/2}$  environ), à une vitesse moyenne estimée à  $0,22\text{mm/s}$  ;
- 3) Ensuite, le déplacement de la traverse est stoppé. Il n'a pas été observé de diminution significative de la charge : une telle relaxation aurait été caractéristique d'un phénomène de corrosion sous contraintes affectant la pointe de fissure ;
- 4) L'éprouvette est de nouveau chargée à vitesse constante et  $K_I$  augmente de 3,5 à  $4,1\text{MPa.m}^{1/2}$ . Ce chargement a malheureusement provoqué une bifurcation de la fissure puis une rupture brutale, rendant impossible toute interprétation de la fin de l'essai.

### C. 4. Résultats d'essais

#### C. 4. a) Mesures sur les matériaux A et B non oxydés

A 25°C, le  $K_I$  en propagation stable est estimé respectivement entre 3,5 et 4,1MPa.m<sup>1/2</sup> et entre 3,5 et 3,6MPa.m<sup>1/2</sup> sur une éprouvette de chaque matériau A et B (Tableau A6 - 7).

matériau	A	B
module d'Young (MPa)	160000	155000
coef poisson	0.3	0.3
épaisseur h (mm)	1.8	1.77
largeur b (mm)	30	25.2
entre appuis W (mm)	25	25
longueur (mm)	45	30
entaille a (mm)	0.30	0.17
F (N)	70 à 83	68 à 70
dC/da (Pletka)	5.6E-05	6.7E-05
KI (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3.5 à 4.1	3.5 à 3.6
vitesse déplacement (mm)	0.0011	0.0007
vitesse fissuration (mm/s)	0.24	0.15

Tableau A6 - 7 : Mesures de  $K_I$  à 25°C par DT sur les matériaux A et B (découpe et entailles réalisées par électroérosion)

#### C. 4. b) Mesure sur le matériau B totalement oxydé

Nous avons également testé une éprouvette de matériau B pré-entailée puis totalement oxydée. En raison de l'instabilité des ruptures observées sur éprouvette CNB, nous avons opté pour une faible vitesse de sollicitation de 0,2µm/s afin d'amorcer une fissure stable à partir de l'empreinte d'indentation. De ce fait, nous avons estimé le facteur d'intensité de contrainte en propagation stable entre 1,8 et 2,0MPa.m<sup>1/2</sup>, pour une vitesse de fissuration de l'ordre de 0,11mm/s (Tableau A6 - 8).

matériau	B oxydé
module d'Young (MPa)	180000
coef poisson	0.3
épaisseur h (mm)	1.50
largeur b (mm)	28
entre appuis W (mm)	25
longueur (mm)	33
entaille a (mm)	0.20
F (N)	26 à 29
dC/da (Pletka)	8.9E-05
KI (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.8 à 2.0
vitesse déplacement (mm)	0.0002
vitesse fissuration (mm/s)	0.11

Tableau A6 - 8 : Données de l'essai DT réalisé sur une éprouvette de matériau B oxydée

Nous avons profité de cet essai de double torsion pour équiper l'éprouvette d'un capteur d'émission acoustique (détail de la technique en annexe 5). L'objectif était d'évaluer la signature acoustique propre à l'amorçage et à la propagation de fissures au sein d'un cermet totalement oxydé.

Au cours de l'essai décrit à la Figure A6 - 9, nous n'avons pas détecté d'activité acoustique significative (amplitude supérieure à 60dB, durée de la salve d'au moins 0,1ms) avant que la

charge mesurée ne diminue brutalement, signe de l'amorçage d'une macrofissure. De plus, nous avons mis en évidence une activité continue de faible énergie tout au long de la fissuration. La fissuration de l'éprouvette de double torsion s'est réalisée sous une charge quasi constante, quelques pics d'énergie étant parfois consécutifs à de légers rechargements.

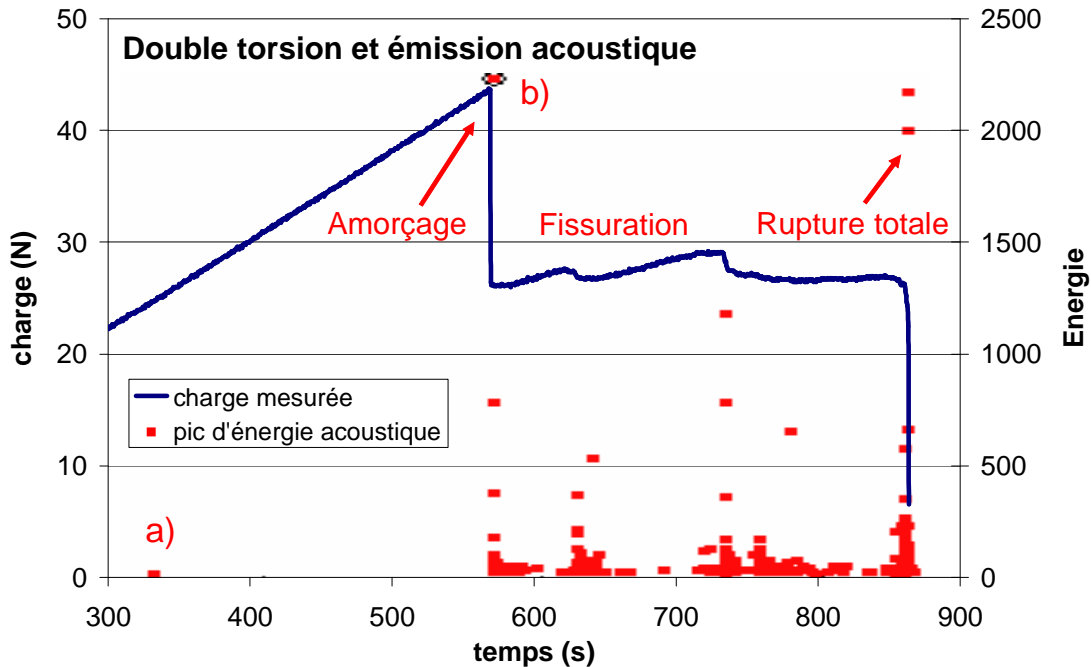


Figure A6 - 9 : Charge mesurée et énergie détectée par émission acoustique

La Figure A6 - 10 illustre deux formes d'ondes typiques relevées au cours du chargement élastique de l'éprouvette (a) puis lors de l'amorçage de la fissuration (b).

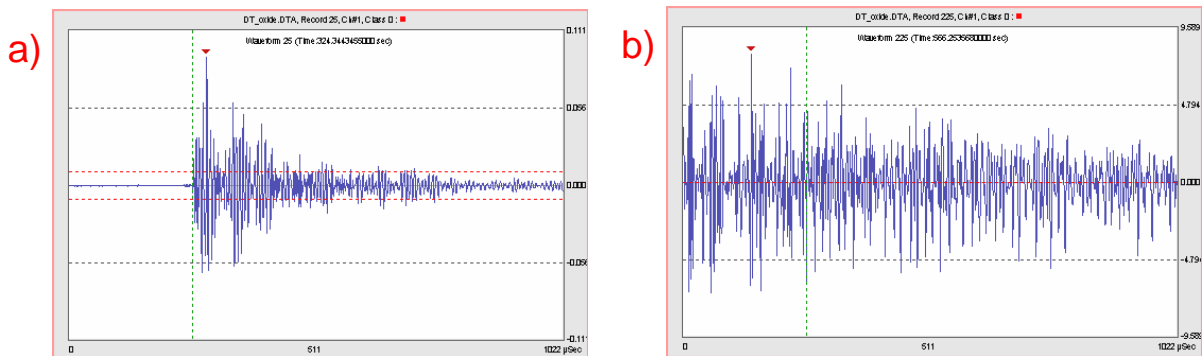


Figure A6 - 10 : Forme d'onde extraite d'un signal provenant de l'éprouvette : a) Au cours du chargement élastique - b) A l'amorçage de la macrofissure (fenêtre de 1ms)

## D. Bilan des essais réalisés à 25°C

D. 1. Comparaison des  $K_I$  entre matériaux A et B

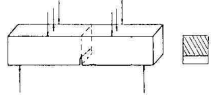
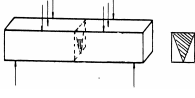
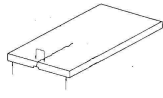
	SENB	CNB	DT
			
Moyen	Mesure à partir de la charge à rupture	Bilan d'énergie de rupture sur la section rompue	Mesure à partir de la charge ( $K_I$ constant)
Formule	$K_I = \frac{3P(L-l)}{2be^2} \sqrt{\pi a} \cdot F_1(\alpha)$	$K_I = \sqrt{\frac{E}{A} \int P df}$	$K_I = \frac{PW}{2} \sqrt{\frac{3}{bh^3(h-a)(1+\nu)\xi}}$
Matériau A (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.98 +/- 0.10 (4 mesures)	3.43 +/- 0.41 (4 mesures)	entre 3.5 et 4.1 (1 mesure)
Matériau B (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.69 +/- 0.18 (3 mesures)	3.46 +/- 0.38 (4 mesures)	entre 3.5 et 3.6 (1 mesure)

Tableau A6 - 11 : Tableau récapitulatif des différentes valeurs de  $K_I$  à 25°C (matériaux A et B)D. 2. Comparaison des  $K_I$  du matériau B avant et après oxydation

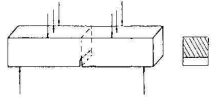
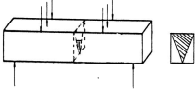
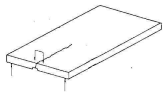
	SENB	CNB	DT
Matériau B			
Moyen	Mesure à partir de la charge à rupture	Bilan d'énergie de rupture sur la section rompue	Mesure à partir de la charge ( $K_I$ constant)
Formule	$K_I = \frac{3P(L-l)}{2be^2} \sqrt{\pi a} \cdot F_1(\alpha)$	$K_I = \sqrt{\frac{E}{A} \int P df}$	$K_I = \frac{PW}{2} \sqrt{\frac{3}{bh^3(h-a)(1+\nu)\xi}}$
Non oxydé (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.69 +/- 0.18 (3 mesures)	3.46 +/- 0.38 (4 mesures)	entre 3.5 et 3.6 (1 mesure)
Oxydé (MPa.m <sup>1/2</sup> )	1.85 +/- 0.15 (1 mesure)	rupture instable (2 essais)	entre 1.8 et 2.0 (1 mesure)

Tableau A6 - 12 : Tableau récapitulatif des différentes valeurs de  $K_I$  à 25°C (matériau B avant et après oxydation)

## Annexe 7 : Oxydation du matériau B

### A. Etude cinétique

C. Honvault a étudié en détail la cinétique d'oxydation d'un autre lot de matériau B, noté **lot 3**, dont la composition chimique a été légèrement modifiée pour réduire au maximum la vitesse d'oxydation sous air à 960°C [HON08]. C'est en observant plusieurs sections d'éprouvettes maintenues plusieurs dizaines d'heures à 960°C que nous nous sommes aperçu que le **lot 1**, étudié au Centre des Matériaux (CdM), s'oxydait plus vite que ce que prévoyait son modèle cinétique (4µm/h contre 3µm/h prévus lors des dix premières heures d'oxydation).

Dans la thèse effectuée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE), la variation de masse a été mesurée en continu au moyen d'une thermo-balance. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur de fines pastilles de 9mm de diamètre et de 0,5mm d'épaisseur (oxydation considérée comme unidirectionnelle). Après l'élévation de sa température sous argon, l'échantillon est ensuite maintenu à haute température sous une atmosphère contrôlée, la pression partielle d'oxygène étant fixée par l'opérateur.

Nous avons souhaité vérifier que les outils analytiques mis en place par C. Honvault étaient applicables aux échantillons parallélépipédiques issus d'un autre lot de matériau B. Nous avons donc réalisé quelques analyses thermogravimétriques au Centre des Matériaux.

#### A. 1. Modèle cinétique [HON08]

C. Honvault a proposé un modèle cinétique adapté à l'évolution de prise de masse  $\Delta m$  relevée sur des pastilles minces, pour lesquelles on peut négliger l'oxydation des faces latérales. Son modèle de cinétique hétérogène se base sur un régime mixte de diffusion d'oxygène au sein de deux couches d'oxydes présentant des coefficients de diffusion  $D$  différents, de telle sorte que la couche d'oxyde externe atteigne une épaisseur limite (correspondante à une prise de masse  $\Delta m_0$ ) [HON08]. Ces deux couches d'oxyde formées, d'épaisseurs respectives  $h_0$  et  $h_1$ , sont illustrées par la Figure A7 - 1.

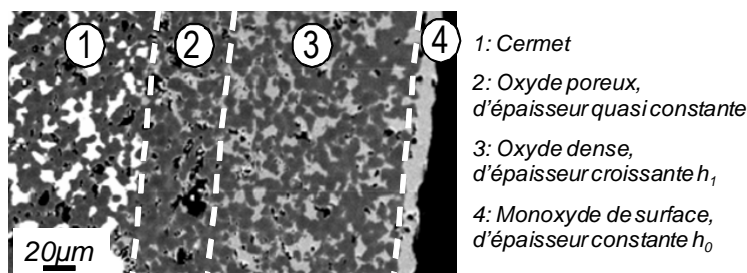


Figure A7 - 1 : Vue en coupe des couches d'oxydes formées en surface et à cœur de matériau B (MEB)

Dans une telle configuration,  $\Delta m$  est solution d'une équation d'ordre 2 du type  $ax^2+bx+c=t$ , avec un terme linéaire  $B$  positif. La variation de masse globale s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2 \left[ \Delta m + \left( \frac{D_1}{D_0} - 1 \right) \Delta m_0 \right]} \quad \text{avec } D_1 > D_0$$

La vitesse de réaction  $dh/dt$  s'exprime, au sein de chaque couche d'épaisseur  $h$ , en fonction du gradient de concentration  $\Delta C$  et du coefficient de diffusion  $D$  de l'oxygène :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{D\Delta C(P_{O_2})}{X}$$

La loi des lenteurs s'applique dans ce régime mixte de diffusion/diffusion unidirectionnel. En raisonnant en termes d'épaisseur oxydée, la vitesse d'oxydation globale  $dh_{\text{globale}}/dt$  s'écrit :

$$\frac{1}{\frac{dh_{\text{globale}}}{dt}} = \frac{1}{\frac{dh_0}{dt}} + \frac{1}{\frac{dh_1}{dt}}$$

Cette relation peut également s'exprimer en fonction des caractéristiques physiques et géométriques de chaque couche d'oxyde :

$$\frac{dh_{\text{globale}}}{dt} = \frac{D_0 D_1 \Delta C_1 (P_{O_2})}{D_0 h_1 + D_1 \frac{\Delta C_1 (P_{O_2})}{\Delta C_0 (P_{O_2})} h_0} = \frac{1}{2A h_1 + B h_0}$$

En négligeant la variation d'épaisseur de la couche externe  $h_0$ , on détermine l'évolution de  $h_1$  par la solution d'une équation d'ordre 2  $Ax^2 + Bx + C = t$ . Après l'identification de A, B et C, la position du front  $h_{\text{globale}}$  est connue d'après la solution  $h_1(t)$ , à l'incertitude  $h_0$  près.

## A. 2. ATG réalisées au Centre des Matériaux

### A. 2. a) Prise de masse au cours de la montée en température 20-960°C

Tout d'abord, nous avons analysé l'évolution de la masse d'un échantillon de dimensions 5,1mm×3,8mm×3,4mm, de masse initiale 354mg et de surface 100mm<sup>2</sup>, au cours de l'élévation de sa température en atmosphère oxydante (rampe de 200°C/h sous air). La variation de sa masse par unité de surface sur la gamme 20-960°C est représentée par la Figure A7 - 2.

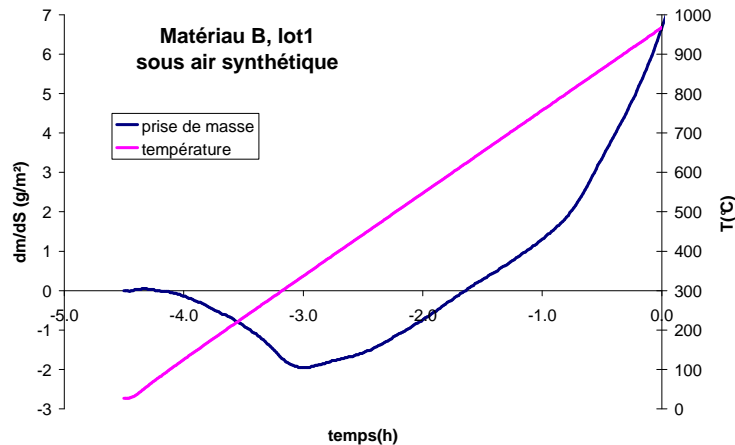


Figure A7 - 2 : Evolution de la masse d'un échantillon de matériau B (lot 1) entre 20 et 960°C

On constate que la masse de l'échantillon diminue jusqu'à 2g/m<sup>2</sup> (-0,05%) lorsque la température atteint environ 350°C puis augmente continûment au-delà. Une rupture de pente apparaît distinctement au-delà de 800°C (forte accélération de l'oxydation au-delà). Cette évolution atypique de la masse a été confirmée sur deux autres échantillons.

Le cermet étant fritté en atmosphère peu oxydante, un brusque changement d'atmosphère est susceptible de déstabiliser l'équilibre thermodynamique des différentes phases, et notamment du monoxyde (voir annexe 2). Il est envisageable que la perte de masse soit consécutive à une transformation de phase dès que la température de l'échantillon s'élève, et en particulier à 350°C. En effet, plusieurs anomalies ont été observées à cette température au cours de mesures de module d'Young et de coefficient de dilatation thermique sur des échantillons de monoxyde comportant une petite proportion de spinelle (annexe 3).

## A. 2. b) Prise de masse au cours de l'oxydation sous air à 960°C

Ensuite, nous avons mesuré la prise de masse d'un premier échantillon parallélépipédique de dimensions 5,1mm×3,8mm×3,3mm et de masse initiale 343mg. L'oxydation s'est déroulée à 960°C sous air synthétique pendant 80h, durée sur laquelle on peut négliger la variation de surface d'oxydation de l'échantillon. La Figure A7 - 3 compare alors les estimations de prises de masse par unité de surface des échantillons étudiées dans les deux laboratoires.

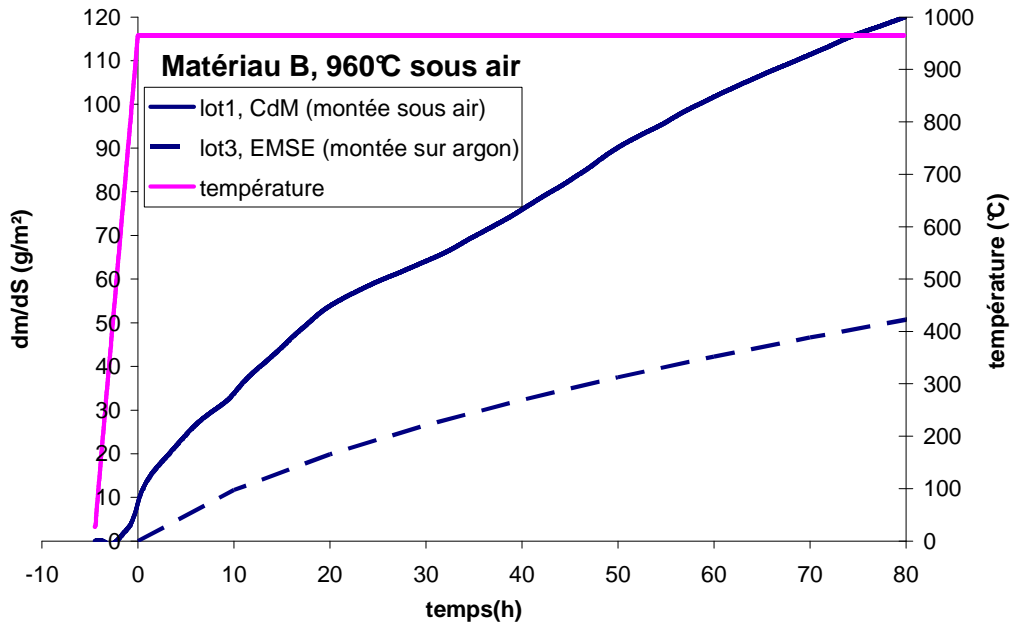


Figure A7 - 3 : Comparaison des prises de masse par unité de surface des échantillons CdM et EMSE

Lors des essais réalisés au Centre des Matériaux, l'oxydation sous air est active depuis la température ambiante (à l'instar d'une anode), contrairement aux mesures EMSE pour lesquelles un basculement argon/air est opéré à 960°C. Ceci explique pourquoi nous relevons une prise de masse de l'ordre de 10g/m² en début du palier à 960°C (t=0h), correspondante à une oxydation initiale sur une épaisseur de l'ordre de 20µm.

En revanche, ni la différence d'atmosphère au cours de la chauffe, ni la géométrie particulière des échantillons ne peuvent expliquer les écarts de résistance à l'oxydation des deux lots. Deux autres mesures tendant à confirmer cette constatation, nous avons conclu que le lot 1 s'oxydait plus rapidement que le lot 3.

## A. 3. Oxydation d'échantillons parallélépipédiques

## A. 3. a) Degré d'oxydation de l'échantillon

Il est possible d'évaluer le volume de cermet oxydé à partir du gain de masse d'un échantillon. Le rapport R donne une indication sur le degré d'oxydation de l'échantillon :

$$R = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\max}} = \frac{V_{\text{oxydé}}}{V_{\text{ech}}}$$

- $\Delta m(t)$  : masse d'oxygène ayant été fixée dans le cermet à l'instant t
- $\Delta m_{\max}$  : masse d'oxygène maximale que le cermet peut accueillir
- $V_{\text{oxydé}}$  : volume initial de cermet dont le métal s'est oxydé à l'instant t (sans prise en compte de l'augmentation de volume)
- $V_{\text{ech}}$  : volume de l'échantillon (supposé constant sur de courtes durées)

En s'oxydant totalement, le matériau B gagne environ 8,3% de sa masse initiale (donnée extraite du Tableau A7 - 22 et associée à une augmentation de volume de l'ordre de 12%). L'échantillon n°1, de masse initiale 342mg, absorbe environ 28mg d'oxygène pour transformer tout le métal en oxydes. Après 80h passées à 960°C (Figure A7 - 4), cet échantillon de volume  $V_{ech}=L_1*L_2*L_3=5,1*3,8*3,3\text{mm}^3$  a pris 11,7mg : il se serait a priori oxydé à 42%.

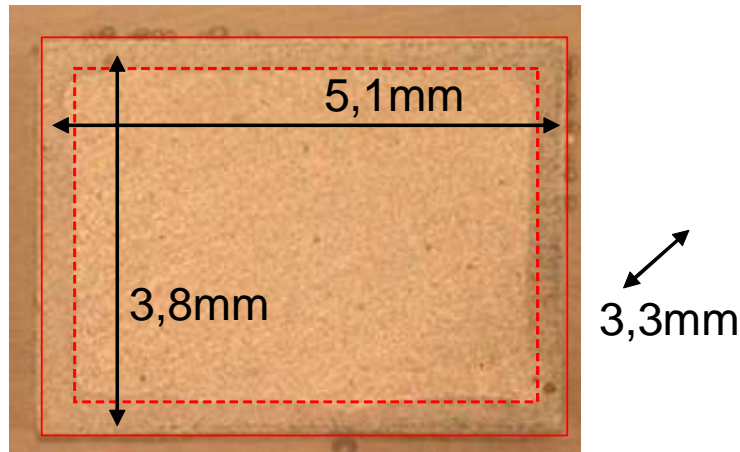


Figure A7 - 4 : Section d'échantillon après 80h d'oxydation à 960°C (lot 1)

Après découpe, on constate que l'épaisseur oxydée est relativement homogène sur les six faces. En notant  $h$  l'épaisseur moyenne sur ces faces, on estime que le volume oxydé vaut :

$$V_{oxydé} = V_{ech} - \prod_{i=1}^3 (L_i - 2h)$$

En tenant compte du gonflement linéique d'environ 4% associé à l'oxydation (on fait l'hypothèse qu'une prise de volume 12% se traduit par un gonflement linéique isotrope d'environ 4%), on peut calculer l'épaisseur instantanée équivalente à intervalles de temps réguliers pour trois échantillons ayant subi des durées d'oxydation de 80h, 43h et 18h. On constate alors que les estimations sont reproductibles sur des temps courts et que la vitesse d'oxydation semble décroître avec le temps (Figure A7 - 5).

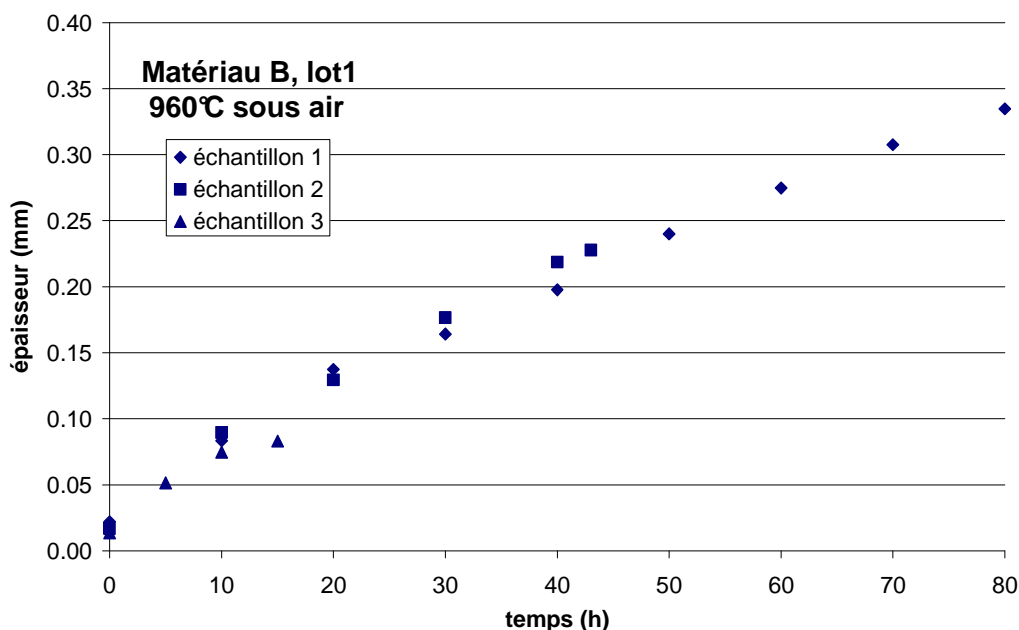


Figure A7 - 5 : Evolution des épaisseurs moyennes oxydées sur les trois échantillons de lot 1

## A. 3. b) Cinétique d'oxydation à 960°C

Nous avons tenté d'identifier une loi cinétique générale à 960°C adaptée aux échantillons parallélépipédiques dont la prise de masse était illustrée à la Figure A7 - 5. La résolution d'une équation d'ordre deux de la forme  $Ax^2 + Bx + C = t$  constitue une bonne approximation pour décrire l'augmentation de l'épaisseur oxydée au cours du temps (Figure A7 - 6) : la loi tient non seulement compte de la réduction de la vitesse globale (régime mixte établi par C. Honvault) mais aussi de la géométrie de l'échantillon à oxyder (présence d'angles).

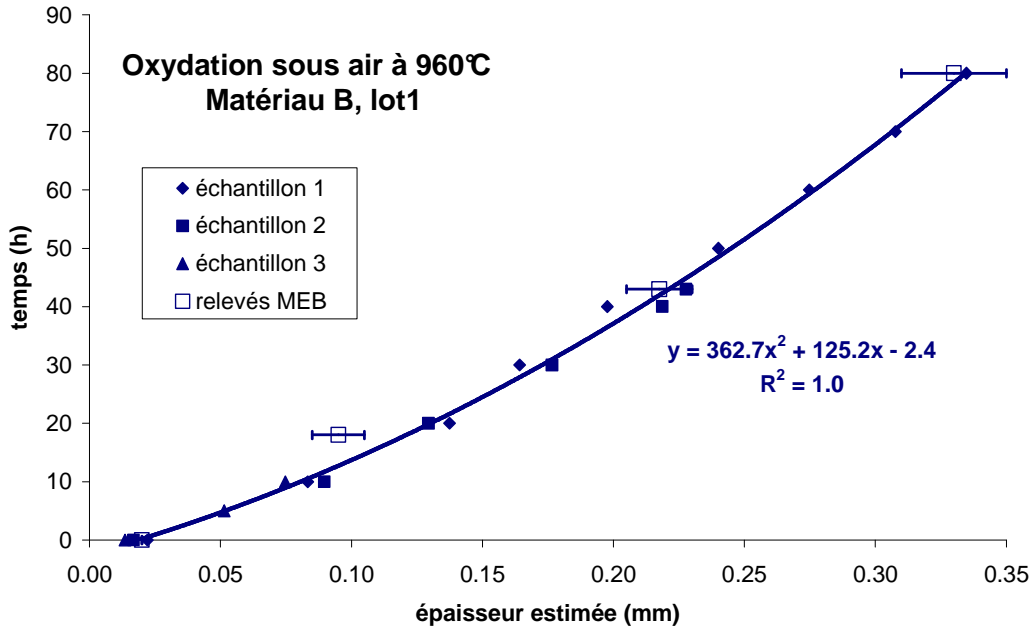


Figure A7 - 6 : Identification optimisée des coefficients A, B et C à 960°C d'une loi cinétique d'ordre 2

L'accord entre l'épaisseur réelle et l'épaisseur calculée à l'aide de la prise de masse est globalement bon. Il est meilleur pour les temps longs (à partir de 40h d'oxydation, soit le temps que la couche protectrice se forme). On constate par ailleurs qu'une loi linéaire pourrait également retranscrire fidèlement l'épaisseur oxydée pour des durées inférieures à 80h (Figure A7 - 7).

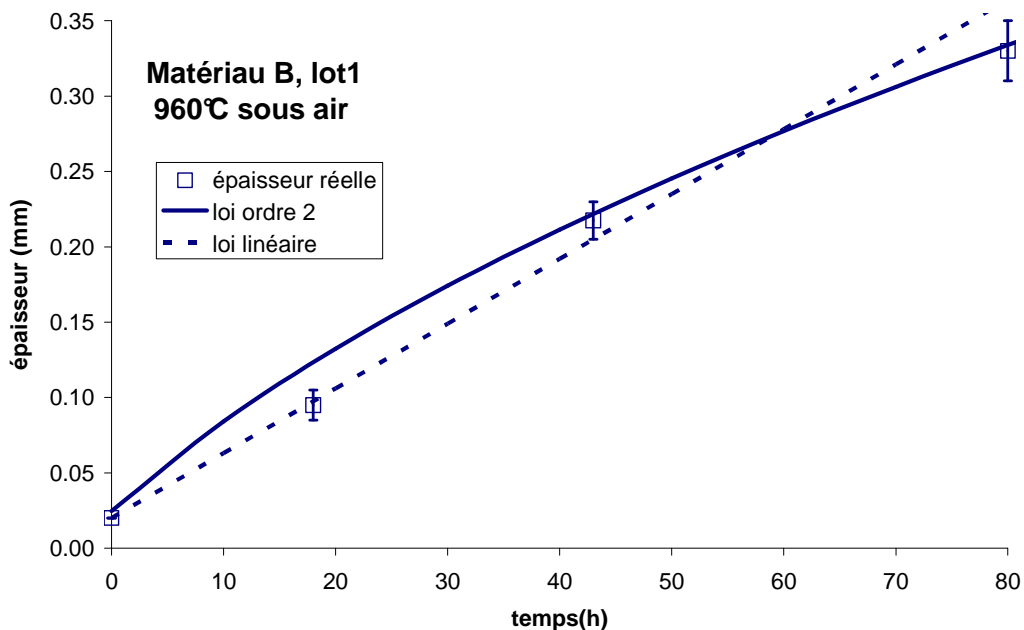


Figure A7 - 7 : Comparaison des épaisseurs réelle et théoriques (lot 1)

## A. 3. c) Cinétique d'oxydation à 1000°C

De la même manière, nous avons identifié et validé une cinétique à 1000°C, à partir du gain de masse de deux échantillons oxydés pendant 70h et 80h (Figure A7 - 8). On constate notamment qu'une trentaine d'heures suffit pour oxyder 300µm en surface d'une éprouvette parallélépipédique contre environ 70h à 960°C.

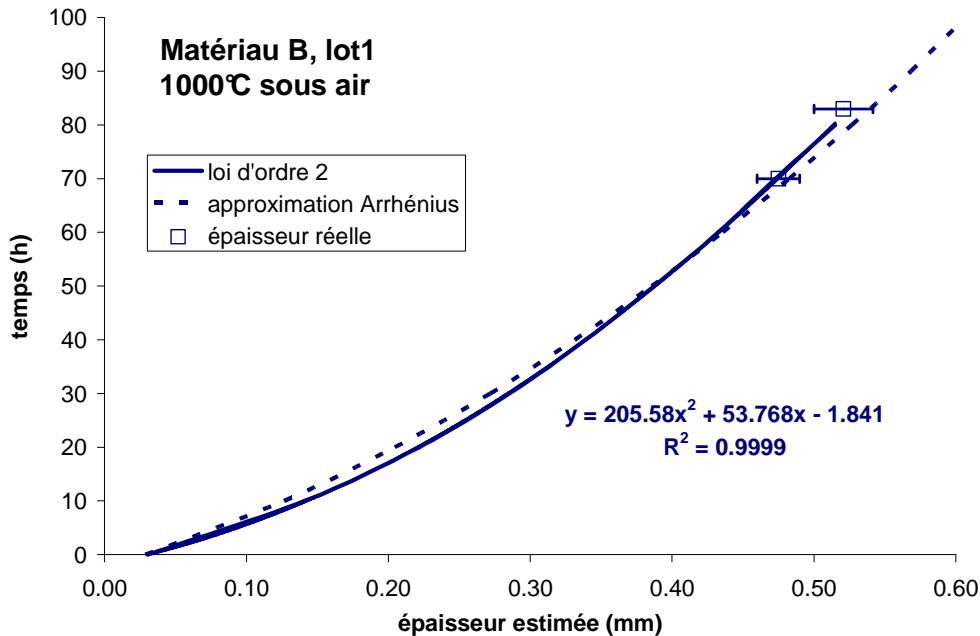


Figure A7 - 8 : Identification et validation d'une loi cinétique d'ordre 2 à 1000°C

En supposant que la diffusion des différentes espèces chimiques obéisse à une même loi d'Arrhenius, nous aurions pu prédire la cinétique pour une énergie d'activation de 170kJ/mol.

## A. 3. d) Influence de la contrainte

En observant la section médiane d'une éprouvette de flexion du lot 1 initialement vierge d'oxydation mais ayant flué sous 20MPa pendant 70h à 960°C, on constate que les faces exposées à l'air ambiant se sont non seulement oxydées sur des épaisseurs non négligeables par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette (section 4mm×4mm), mais qu'elles présentent également une forte dissymétrie suivant le signe de la contrainte. En effet, l'oxydation affecte près de 400µm en zone en traction et seulement 250µm en zone en compression (Figure A7 - 9).

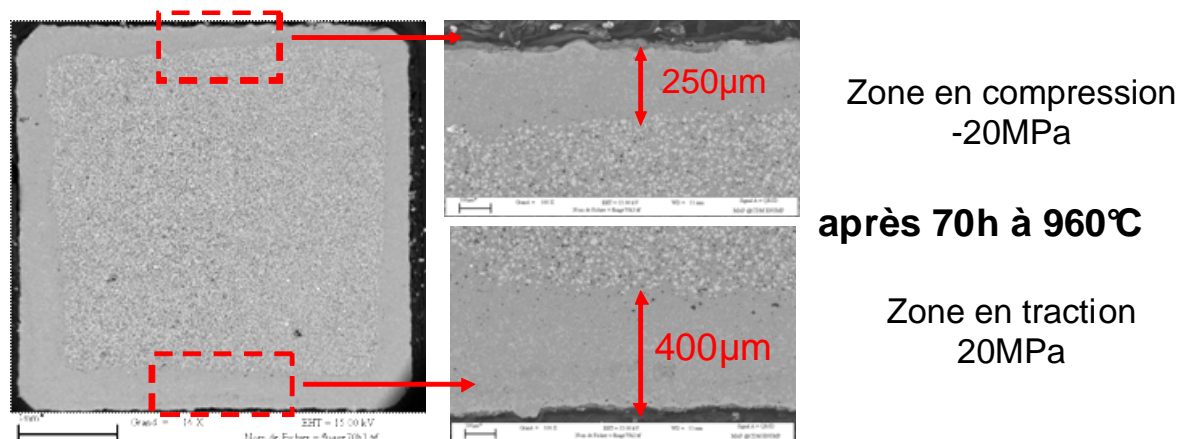


Figure A7 - 9 : Dissymétrie de résistance à l'oxydation entre des zones sollicitées en traction et en compression d'une éprouvette ayant flué 70h à 960°C sous ±20MPa (lot 1)

Les pointés effectués au milieu des faces latérales (zone peu contrainte) sont conformes aux estimations faites sur des échantillons non sollicités (épaisseur oxydée de l'ordre de 300 $\mu$ m). La Figure A7 - 10 indique les épaisseurs relevées sur quatre éprouvettes ayant servi à l'identification d'une loi de fluage à 960°C (Chapitre IV) et celles sur les échantillons étudiés en thermogravimétrie (lot 1).

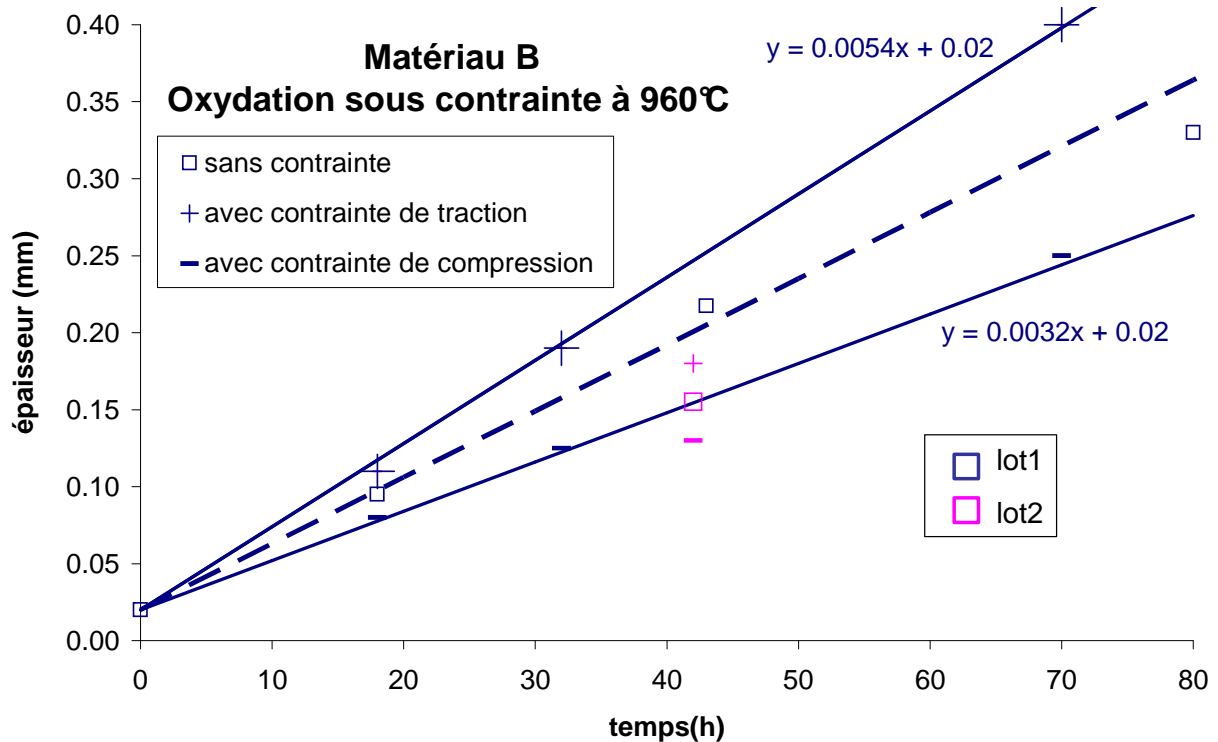


Figure A7 - 10 : Dissymétrie de cinétique d'oxydation entre les faces en traction et en compression

La forte différence observée sur le lot d'éprouvette n°1 démontre l'influence de la contrainte sur la cinétique d'oxydation. En revanche, la dissymétrie est moins marquée pour le lot n°2 (130 $\mu$ m/180 $\mu$ m à 960°C sous  $\pm$ 30MPa) et sa cinétique d'oxydation moyenne se rapproche de la configuration de lot 1 soumis à des contraintes de compression (3,2 $\mu$ m/h).

Faute de connaissances sur l'évolution des épaisseurs oxydées sur chaque face pour une contrainte donnée, nous avons choisi d'établir une cinétique d'oxydation moyenne pour le lot 1, en présence de contraintes de traction ou de compression. L'oxydation dissymétrique sera décrite avec une assez bonne précision au moyen d'une loi unique (Figure A7 - 10) :

$$\text{Soit : } h(t) \approx 0,02 + \left( 0,0043 + 0,0011 \frac{\sigma}{|\sigma|} \right) t \quad \text{pour } t < 80\text{h}$$

## B. Oxydation complète

### B. 1. Etude cinétique

#### B. 1. a) Estimation de la durée nécessaire à l'oxydation de parallélépipèdes

Nous avons tout d'abord souhaité vérifier la pertinence des lois cinétiques établie sur des temps courts (<100h) à 960°C et 1000°C. Plusieurs échantillons parallélépipédiques ont été retirés du four à intervalles réguliers, comme illustré par la Figure A7 - 11. L'épaisseur moyenne d'oxyde relevée sur chaque section est globalement conforme aux prédictions de la loi cinétique d'ordre 2 (Figure A7 - 12).

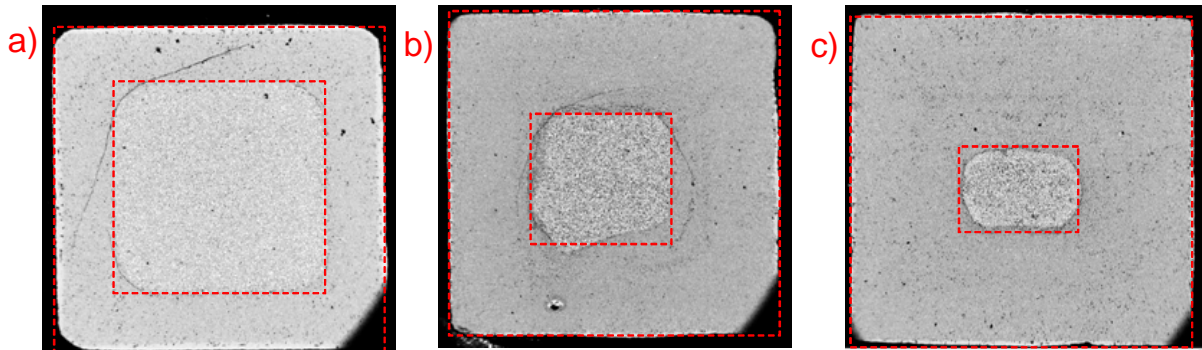


Figure A7 - 11 : Sections d'éprouvettes (4mm×4mm) de matériau B, partiellement oxydées à 960°C : a) après 330h - b) après 640h - c) après 830h

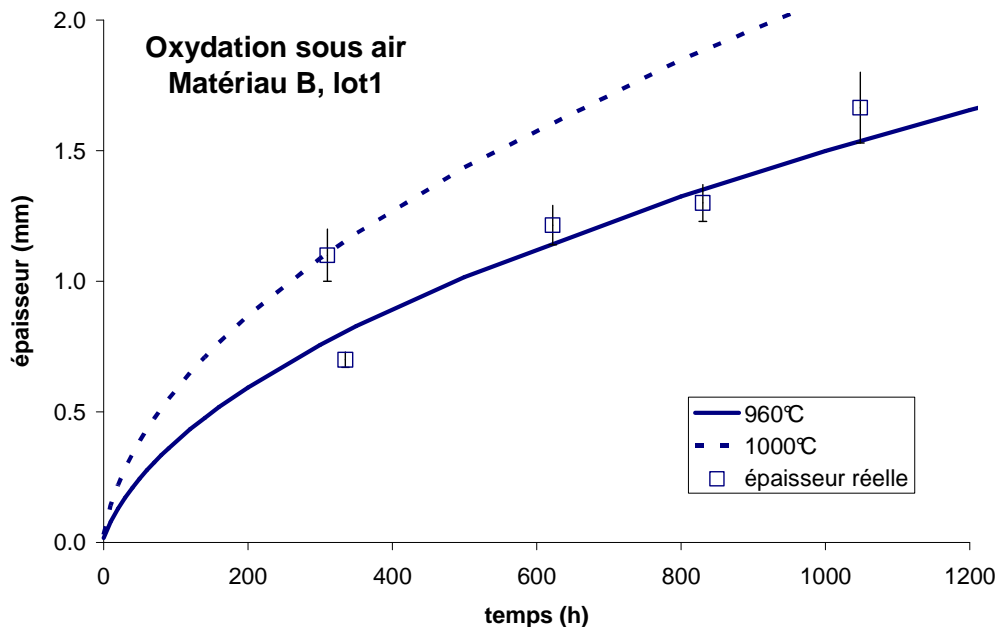


Figure A7 - 12 : Validation des lois cinétiques à 960°C et 1000°C sur le long terme

Afin de limiter la durée d'oxydation, nous avons choisi un palier de 1000h à 1000°C pour oxyder totalement les éprouvettes : en effet, près de 1500h seraient nécessaires pour oxyder à cœur une éprouvette à 960°C, contre seulement 1000h à 1000°C. Nous devons toutefois vérifier que l'élévation de température ne modifie pas de manière significative la nature des oxydes formés.

### B. 1. b) Progression du front d'oxyde poreux à cœur d'éprouvette

De géométrie parallélépipédique à sa création en surface, l'interface poreuse progresse lentement vers le cœur de l'éprouvette en devenant un ellipsoïde dont le grand axe est orienté selon la longueur (section d'éprouvette petite par rapport à la longueur) à la Figure A7 - 13. Aucune explication n'a pu être donnée aux traces concentriques relevées sur la section, qui semblent correspondre à des instants particuliers d'oxydation.

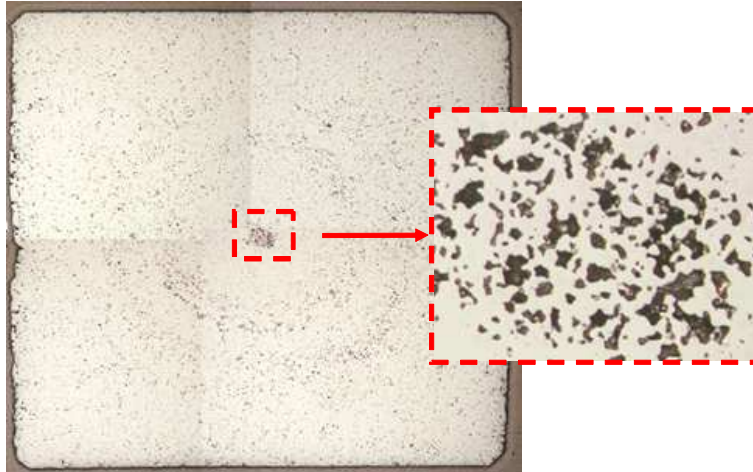


Figure A7 - 13 : Section d'éprouvette présentant un cœur poreux (MO)

A la fin de l'oxydation, on constate que la porosité créée par diffusion de cations métalliques se retrouve au cœur de l'éprouvette : cela reste sans conséquence pour les caractérisations mécaniques puisque cette zone ne sera soumise qu'à de très faibles contraintes lors des essais de flexion.

## B. 2. Evolution de la composition chimique

Nous avons analysé la composition chimique de différentes parties de l'éprouvette, afin de détecter d'éventuelles hétérogénéités après une oxydation totale de l'éprouvette à 1000°C.

### B. 2. a) Profils microsonde

Des analyses à la microsonde réalisées à 0,5mm d'intervalle ont permis de conclure que les compositions chimiques des phases oxyde et spinelle formées à 1000°C étaient similaires à celles générées à 960°C et ne variaient pas significativement au sein de l'échantillon (Tableau A7 - 14 et Figure A7 - 15) : seules les phases à proximité de la surface sont plus riches en cuivre que le reste.

	surface	0.5mm
spinelle	Cu0.13 X0.40 Ni0.87 Fe1.60	Cu0.08 X0.48 Ni0.95 Fe1.49
oxyde	Ni0.68 Cu0.27 Fe0.05	Ni0.76 Cu0.16 Fe0.07
	1mm	cœur
spinelle	Cu0.06 X0.41 Ni0.96 Fe1.57	Cu0.09 Al0.45 Ni0.91 Fe1.55
oxyde	Ni0.83 Cu0.09 Fe0.07	Ni0.75 Cu0.17 Fe0.08

Tableau A7 - 14 : Composition atomique moyenne des deux oxydes

En raison de la diffusion de cations métalliques en direction de la surface (réagissant avec l'oxygène de l'atmosphère migrant vers le cœur de l'échantillon), la zone centrale ne possède que quelques traces d'oxyde métallique (NiCu)O, comme en témoignent le profil de composition chimique de la Figure A7 - 16 et les « images X » de la Figure A7 - 17.

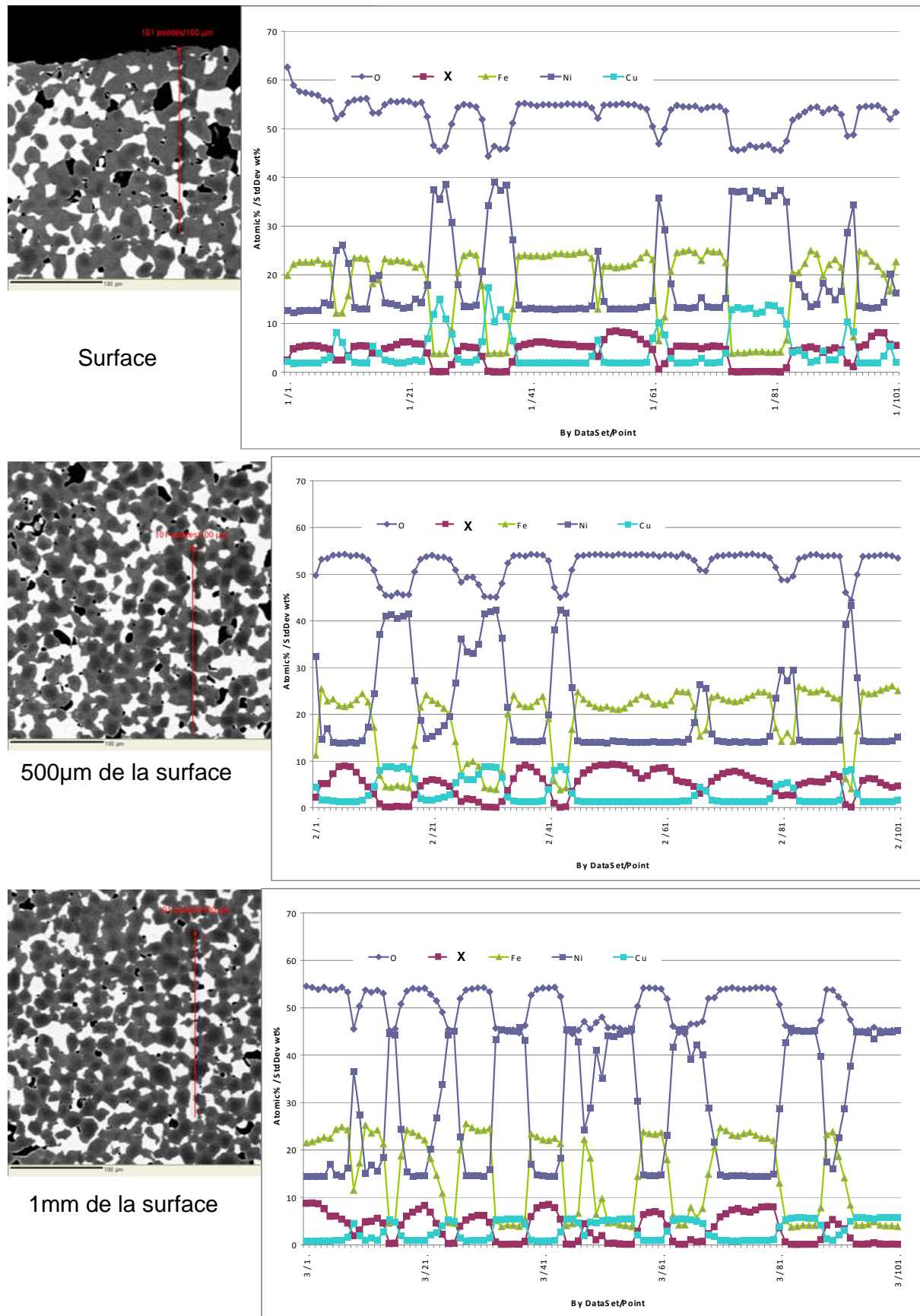
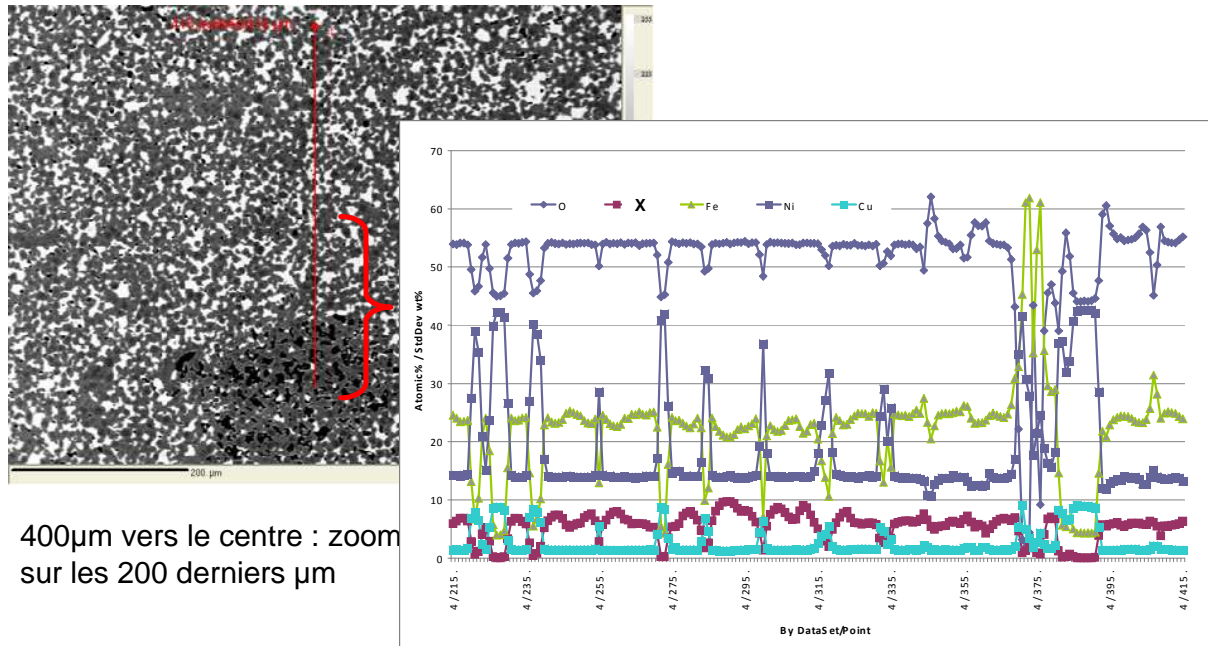


Figure A7 - 15 : Profils microsonde et analyses quantitatives de la surface vers le cœur (%atomique)



400µm vers le centre : zoom  
sur les 200 derniers µm

Figure A7 - 16 : Profil microsonde et analyse quantitative près du cœur (%atomique)

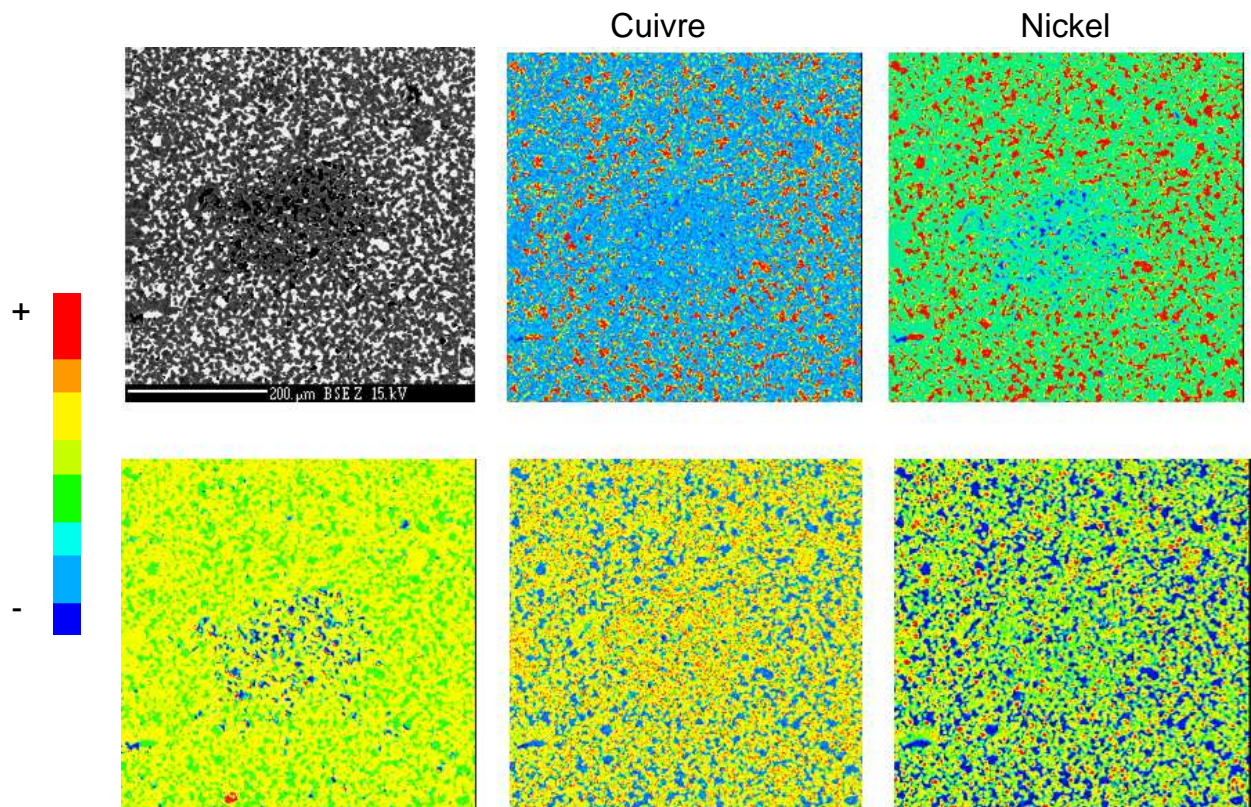


Figure A7 - 17 : Images X du cœur de l'éprouvette oxydée (microsonde)

Remarque : sur la Figure A7 - 16, l'absence de couche d'oxyde dense en surface s'explique par la nécessité de polir les faces supérieures et inférieures en vue des essais mécaniques (couche observable sur les faces latérales de la Figure A7 - 13).

B. 2. b) Proportion de phases

Le Tableau A7 - 18 résume la proportion moyenne des différentes phases déterminée après l'analyse de trois micrographies MEB : un de ces traitements d'image au moyen du logiciel Image J est illustré par la Figure A7 - 19. Nous avons conclu que la matrice spinelle représentait en moyenne 78% de la microstructure pour 22% de particules monoxyde. Le taux de porosité apparent est de l'ordre de 2%, soit bien inférieur au taux estimé avant oxydation (>5%).

	image1	image2	image3	moyenne	moyenne sans porosité
proportion pores	1.7%	1.7%	2.2%	1.9%	
proportion spinelle	78.9%	78.7%	72.2%	76.6%	78.1%
proportion oxyde	19.4%	25.6%	21.5%	21.9%	

Tableau A7 - 18 : Proportion moyenne des phases du cermet totalement oxydé

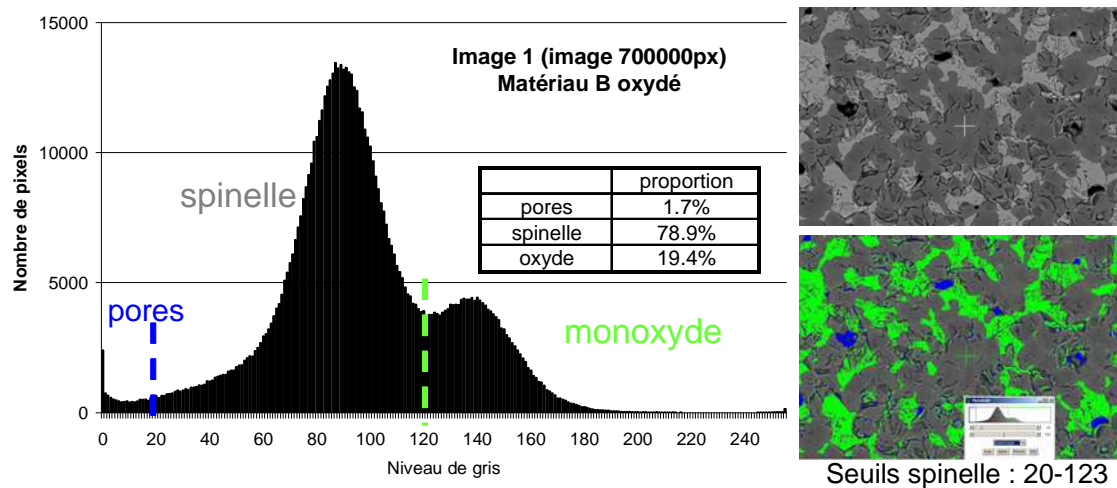


Figure A7 - 19 : Proportion de phases calculée sur une micrographie de matériau oxydé (Image J)

B. 2. c) Paramètres de maille

Nous avons conclu des relevés de DRX que les variations de paramètre de maille du spinelle et du monoxyde induites par l'oxydation totale étaient inférieures à 0,3% (Figure A7 - 20).

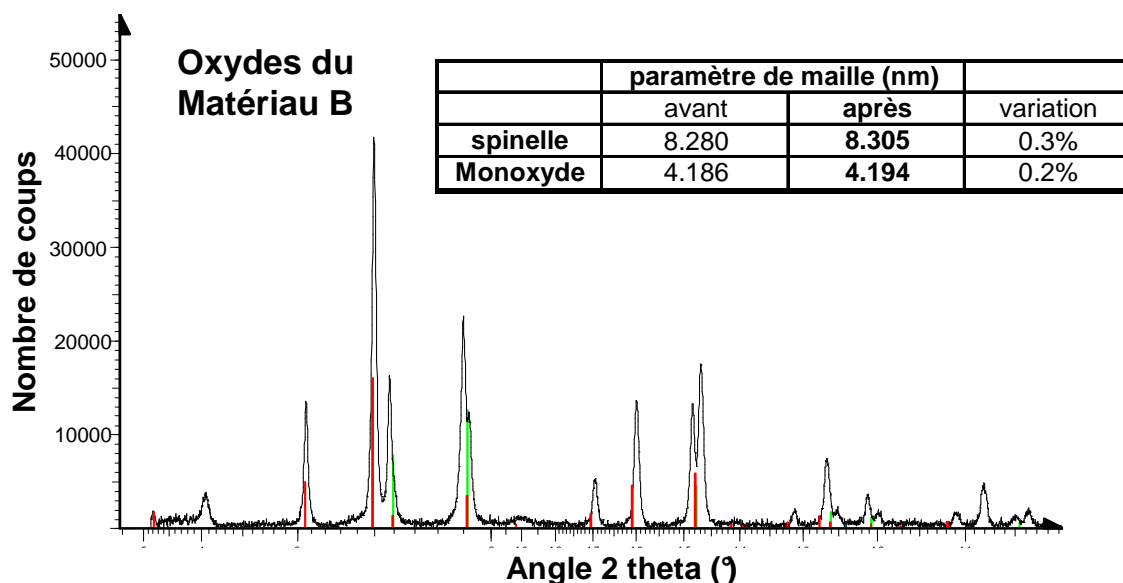


Figure A7 - 20 : Analyse DRX des deux phases oxydes

### B. 3. Propriétés physiques

#### B. 3. a) Mesure de la dureté Vickers

Nous avons mesuré un degré de dureté Vickers moyen de l'ordre de  $890 \pm 70 \text{Hv}$  pour le cermet oxydé, soit le double de la dureté moyenne du cermet non oxydé (Tableau A7 - 21) : cette évolution est logique puisque le métal s'est transformé en des oxydes de plus grande dureté et qu'une grande partie de la porosité initiale a été résorbée.

d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	dureté HV
31.7	31.1	940
36.0	37.0	797
30.1	31.9	965
31.6	32.6	902
33.7	32.2	853

Tableau A7 - 21 : Dimensions d'empreintes d'indentation sous 0,5kg et duretés associées (logiciel Buehler)

#### B. 3. b) Mesure de la prise de masse

D'après les conclusions des analyses d'images, la proportion de métal avant oxydation est du même ordre de grandeur que celle du monoxyde après oxydation. Si la totalité de la prise de masse est associée à la transformation de phases métalliques en monoxydes, on calcule une prise de masse théorique de 8,7% à partir des proportions molaires identifiées en annexe 3 (la masse moyenne d'une mole de cermet passant de 112,4 à 122,2g).

En réalité, nous avons mesuré une variation de masse moyenne légèrement plus faible, de l'ordre de 8,3% (Tableau A7 - 22), sur huit échantillons parallélépipédiques totalement oxydés à 1000°C. De plus, cette prise de masse s'est traduite par une augmentation de section : il faut évaluer les causes de ce gonflement et son ordre de grandeur.

n°éprouvette	masse initiale (g)	masse finale (g)	prise de masse (%)
1	4.2975	4.632	7.8%
2	4.2630	4.600	7.9%
3	4.2700	4.627	8.3%
4	4.2520	4.613	8.5%
5	4.2680	4.632	8.5%
6	4.2905	4.653	8.4%
7	4.2435	4.607	8.6%
8	4.2490	4.596	8.2%

Tableau A7 - 22 : Variation de masse d'échantillons parallélépipédiques

#### B. 3. c) Mesure de la prise de volume

La prise de volume du cermet en cours d'oxydation peut être associée à plusieurs phénomènes, classés par ordre décroissant d'importance :

- transformation de métal en oxydes, dont la couche externe ;
- transformation de monoxyde en spinelle ;
- diminution du paramètre de maille des phases initiales par substitution de cations ;
- endommagement.

Les différentes observations microstructurales du cermet oxydé ne révélant pas la présence d'une porosité anormale ou de microfissures, on peut supposer que celui-ci n'est pas endommagé après retour à température ambiante. Ensuite, la variation du paramètre de maille des oxydes étant inférieur à 0,3%, la variation de volume associée sera inférieure à 0,9% (Figure A7 - 20). Enfin, la faible épaisseur de la couche externe n'implique pas de gonflement notable en surface des échantillons.

L'augmentation du volume molaire du métal après oxydation « interne » est, quant-à elle, très importante : le rapport de Pilling et Bedworth est en effet de l'ordre de 1,7 pour les couples Ni/NiO et Cu/CuO. Ainsi, en supposant que la totalité du gonflement est associée à la transformation de phases métalliques en monoxydes, on calcule une **augmentation du volume théorique de 15,7%** (le volume moyen d'une mole de cermet passant de  $18,6\text{cm}^3$  à  $21,5\text{cm}^3$ ), soit, en supposant une prise de masse théorique de 8,7%, une perte de densité de l'ordre de 7%.

#### B. 3. d) Evaluation de la dilatation linéaire

L'augmentation de volume se manifeste différemment en fonction de la géométrie et de la composition chimique de l'échantillon à oxyder. Des structures présentant un fort élancement et/ou une hétérogénéité de composition chimique auront de fortes chances de croître dans une direction privilégiée : le tenseur de déformation induit par l'oxydation serait donc anisotrope.

Nous manquons de données expérimentales pour évaluer précisément l'expression du tenseur. C'est ainsi que, au chapitre V, nous avons supposé que le gonflement est isotrope.

Il faut donc évaluer le terme de dilatation linéaire associé à une déformation de croissance isotrope. Pour y parvenir, l'idéal aurait été d'oxyder une sphère mais l'usinage d'une telle géométrie est pratiquement impossible. On peut néanmoins s'affranchir d'une dimension en oxydant des cylindres de diamètre faible par rapport à leur longueur (cylindre quasi-infini obtenu par carottage). Ainsi, le Tableau A7 - 23 donne des gonflements radiaux compris entre 4,7% et 6,3% (mesures prises au milieu des cylindres oxydés de longueur initiale supérieure à 15mm).

cylindre	diametre initial (mm)	diametre final (mm)	variation (%)
1	2.98	3.12	4.7%
2	3.00	3.19	6.3%
3	3.00	3.19	6.3%
4	2.99	3.14	5.0%

Tableau A7 - 23 : Variation du diamètre de 4 cylindres « infinis »

La variation moyenne de diamètre de 5,6% se traduit par une variation de section de l'ordre de 11,5% tandis que la variation de longueur des cylindres est inférieure à 1% : le volume des cylindres a donc augmenté de moins de 12,5% en moyenne. De la même manière, nous avons oxydé des échantillons parallélépipédiques présentant un fort élancement (50mm de longueur et 4mm×4mm de section), et dont la variation de section moyenne était d'environ 11% (4,2mm×4,2mm de section finale).

Cette valeur moyenne de 12,5% est tout à fait cohérente par rapport à la valeur théorique de 15,7% car la croissance interne de monoxyde s'accompagne d'une densification relative du cermet associée à l'oxydation : on observe en effet une résorption de la porosité à hauteur de 3% (réduction d'environ 5% à 2% par analyse d'image).

Enfin, une augmentation de 12,5% du volume se traduit par un gonflement isotrope de 4,0% dans des configurations sphérique (radialement) et cubique (linéairement) : cette donnée se calcule facilement par la racine cubique de la prise de volume ( $\sqrt[3]{125\%} = 104,0\%$ ).



## Propriétés thermomécaniques de cermets à base de ferrite spinelle :

### Influence de l'oxydation

#### RESUME :

Afin de remplacer les électrodes de carbone consommables dans le procédé d'électrolyse Hall-Héroult, le développement d'anodes inertes résistantes à l'oxydation est un défi technique pour les principaux leaders de la production d'aluminium. Certaines recherches actuelles se focalisent sur des cermets prometteurs et originaux constitués d'une matrice céramique biphasée et de particules métalliques dispersées, ayant une conductivité électrique et une résistance à la corrosion suffisantes à haute température. Jusqu'à présent, les études n'ont pas réellement pris en compte l'aspect thermomécanique qui est d'une importance primordiale pour les céramiques, en raison de leur comportement fragile et de leur sensibilité aux chocs thermiques.

Supervisé par le groupe Rio Tinto Alcan et son Centre de Recherches de Voreppe, le travail de thèse est axé sur le développement d'outils numériques intégrant le comportement mécanique du matériau pour le calcul des probabilités de rupture d'anodes. Le travail se base sur une étude expérimentale des propriétés mécaniques de la température ambiante à la température de l'électrolyse : paramètres statistiques de Weibull, module d'élasticité, conductivité thermique, coefficient de dilatation thermique, résistance au fluage... Les calculs par éléments finis tiennent également compte de l'oxydation progressive du matériau et des chargements thermomécaniques induits par l'environnement.

**Mots clés :** anode inerte, cermet, modélisation par éléments finis, oxydation, procédé d'électrolyse de l'aluminium, propriétés thermomécaniques.

## Thermomechanical properties of spinel ferrite based cermets :

### Influence of oxidation

#### ABSTRACT :

In order to replace consumable carbon electrodes in the Hall-Heroult electrolysis process, the development of inert anodes resistant to oxidation is a technical challenge for main leaders in aluminum production. Some of the recent researches were focused on promising and original cermets constituted of a dual phase ceramic matrix and dispersed metallic particles, which have sufficient electric conductivity and corrosion resistance at high temperature. However, up to now, the studies did not really take into account the thermomechanical aspect which is a major concern for ceramics, because of their brittle behaviour and their thermal shock sensitivity.

Supervised by the Rio Tinto-Alcan company and its Voreppe Research Centre, the present work has been focused on the development of a numerical tool integrating the mechanical behaviour of the material in order to calculate anodes failure probabilities. The work has been initially based on an experimental investigation of the mechanical properties from room temperature to electrolysis temperature: Weibull statistics parameters, elastic modulus, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, creep resistance... The finite elements calculations also take into account the progressive oxidation of the material and the thermomechanical loadings induced by the environment.

**Keywords :** aluminium electrolysis process, cermet, Finite Element Modeling, inert anode, oxidation, thermomechanical properties.