



HAL
open science

Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome

Bogdan-Adrian Chetroiu

► To cite this version:

Bogdan-Adrian Chetroiu. Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. ⟨NNT : 2015ENMP0008⟩. ⟨tel-01157822⟩

HAL Id: tel-01157822

<https://pastel.hal.science/tel-01157822v1>

Submitted on 28 May 2015

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

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



HAL Authorization

École 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

Bogdan-Adrian CHETROIU

le 15 janvier 2015

**Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP :
étude de la diffusion du chrome**

**Stress corrosion cracking of Alloy 600 in primary water of PWR:
study of chromium diffusion**

Directeur de thèse : **Jérôme CREPIN**

Co-encadrement de la thèse : **Cécilie DUHAMEL, Catherine GUERRE**

Jury

M. Dominique MANGELINCK, Directeur de Recherche, IM2NP, Université de Marseille

M. Jean Marc CLOUE, Ingénieur de recherche, AREVA

Mme Marie-Laurence GIORGI, Professeur, LGPM, Ecole Centrale Paris

M. Yves BIENVENU, Professeur, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

M. Jérôme CREPIN, Maître de recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

M. Loïc MARCHETTI, Ingénieur de recherche, DEN/MAR/DTCD/SECM/LCLT, CEA Marcoule

Mme Cécilie DUHAMEL, Chargée de recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Mme Catherine GUERRE, Ingénieur de recherche, DEN/DANS/DPC/SCCME/LECA, CEA Saclay

M. Claude BENHAMOU, Consultant, EXPER'CONNECT Consultant

M. François VAILLANT, Ingénieur de recherche, Département MMC, EDF Renardières

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier sincèrement mes encadrants de thèse: Jérôme Crépin, Cécilie Duhamel et Catherine Guerre de m'avoir aidé tout au cours de ces longues années de thèse. Je vous remercie d'avoir accepté de prendre en charge cette responsabilité. Je vous remercie pour votre implication, votre travail en équipe et la façon dont vous avez dirigé cette thèse. J'ai énormément apprécié le fait de m'avoir soutenu et aidé quand j'ai rencontré des difficultés personnelles.

A mon directeur de thèse, Jérôme Crépin, j'aimerais vous remercier pour votre soutien scientifique et les conseils en mécanique. J'ai apprécié votre disponibilité et votre implication dans ma démarche de jeune chercheur. Egalement, je vous remercie de m'avoir accordé le privilège de partager votre bureau pendant la dernière année. J'ai appris beaucoup de choses. Vous étiez une très bon analyste et psychopédagogue. Je vous remercie d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir permis de mener cette thèse jusqu'à son aboutissement.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Cécilie Duhamel de m'avoir aidé sur la démarche scientifique, la rédaction, la construction du manuscrit, et pour vos critiques constructives. Vous étiez le « moteur principal » pendant les réunions et le suivi de cette étude. Vous m'avez appris à être rigoureux et autonome.

Je voudrais remercier infiniment à Catherine Guerre de m'avoir guidé sur la démarche scientifique et l'organisation de mon travail quotidien. J'ai apprécié votre implication et les conseils sur la corrosion sous contrainte. Je suis très reconnaissant pour votre disponibilité et l'aide sur les corrections en français.

Je tiens à remercier spécialement Loïc Marchetti pour tous les conseils et discussions enrichissantes sur la diffusion. Une bonne partie de cette thèse a été réalisée grâce à toi et à tes réflexions. Je te remercie beaucoup pour ta qualité humaine et pour ta disponibilité.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Marie Laurence Giorgi et Jean-Marc Cloué d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. J'ai apprécié leurs questions, les discussions enrichissantes et constructives pendant la soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Yves Bienvenu et à Dominique Mangelinck d'avoir accepté d'être membres de jury. Je voudrais remercier Yves Bienvenu, pour les discussions scientifiques, les notes et les réflexions sur la thermodynamique qui ont été ajoutées à ce manuscrit. Je vous remercie pour votre disponibilité quotidienne. A Dominique Mangelinck, je voudrais vous remercier pour vos questions et explications pédagogiques très riches pendant la soutenance. Egalement je voudrais vous remercier de m'avoir donné la chance de découvrir la technique d'analyse par la sonde atomique tomographique au sein de votre laboratoire. Mes remerciements vont aussi à Marion Descoins pour sa gentillesse et sa disponibilité.

J'adresse mes remerciements à François Vaillant (EDF) et Claude Benhamou (Areva) d'avoir accepté d'être membres de jury. J'ai apprécié votre implication dans la suivi de cette étude, d'avoir participé régulièrement aux réunions d'avancement de projet. Je voudrais vous remercier pour la discussion enrichissante sur la corrosion sous contrainte et la valeur ajoutée pendant les réunions.

J'adresse mes remerciements à Damien Féron, Philippe Prené, Jérôme Canel et Stéphane Perrin de m'avoir accueilli au sein de « Laboratoire d'Etude de Corrosion Aqueuse » au CEA-Saclay et de m'avoir permis de faire mes études dans de bonnes conditions.

J'aimerais remercier toutes mes collaborateurs externes, notamment Agnès Tempez (Horiba Jobin Yvon) et Jean-Michel Lameille pour les analyses GDMS. Je voudrais vous remercier pour vos disponibilités et vos explications pédagogiques sur la technique d'analyse GDMS. Vous m'avez appris beaucoup de choses. Je tiens, également, à remercier Michel Tabarant pour les analyses SDL.

Je remercie aussi particulièrement François Jomard pour les analyses SIMS, pour les mesures de « cratères d'excellence » et pour les longues discussions sur la technique d'analyse SIMS. Vous m'avez appris beaucoup de choses sur la technique SIMS. J'ai apprécié votre calme, votre pédagogie et votre qualité humaine. Je voudrais, également, vous remercier pour les nombreux synonymes et les expressions françaises que vous m'avez appris.

J'aimerais remercier Frédérique Miserque pour les analyses XPS, pour sa disponibilité et les explications sur la technique XPS. Je tiens, également, à remercier Frantz Martin pour les analyses AFM et pour son humour quotidien. Toujours disponible et souriant.

Je n'oublierai pas Frédérique Datcharry. Je voudrais te remercier de tout mon cœur de ton temps, ton aide et tes explications donnés sur les autoclaves et les expérimentations de corrosion sur contrainte. Je te remercie également pour ton amitié quotidienne et pour les soirées passées ensemble.

J'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance et rendre hommage à Daniel Besnard avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux ans. Je te remercie Daniel pour ta gentillesse, pour tous les conseils sur les autoclaves et les expérimentations de corrosion sous contrainte.

Je voudrais aussi remercier Vaitea Roscol. Vaitea, je te remercie énormément de m'avoir poussé au début de la thèse et de m'avoir encouragé. Je te remercie pour les corrections en français et les tournures de phrases. Egalement je te remercie pour les weekends karaokés et les soirées de billard.

Je veux exprimer mes reconnaissances à Roberto Rocca Education Programme pour le soutien accordé et de m'avoir accepté au sein de leur famille de jeunes chercheurs.

J'aimerais remercier mes collègues de CEA qui j'ai croisés quotidiennement et qui m'ont soutenu: Caitlin, Christian, Elisabeth, Fanny, Magali, Marie, Marie-Noëlle, Mylène, Laura, Philippe, Roseline, Thomas, Vincent. Egalement, je voudrais remercier pour les discussions culturelles pendant les pauses déjeuneurs mes collègues doctorants du Centre des Matériaux : Anne-Laure, Emma, Damien Colas, Mériem, Raphaël, Régis, Sab, Valentin, Victor.

Bien sûr que je n'oublie pas de remercier mon amie, Emilia, de m'avoir soutenu jusqu'à la fin de la thèse. Merci d'avoir accepté mes longues soirées de rédaction. Sans toi, je n'aurais peut-être pas réussi à achever ce travail de thèse.

Enfin, je voudrais remercier mes grand-parents, à mes parents, ma sœur et mon frère Pigi pour leur soutien constant et leur encouragements pendant ces longues années.

1. INTRODUCTION	13
1.1. Contexte industriel	13
1.2. Corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire REP	14
1.3. Objectif et démarche	15
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
2. 1. Corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire des REP	17
2.1.1. <i>Morphologie, structure et nature des oxydes en surface</i>	17
2.1.2. <i>Paramètres influençant la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600</i>	20
2.1.2.1. <i>Influence du milieu</i>	20
2.1.2.2. <i>Influence du matériau</i>	21
2.1.3. <i>Nature et morphologie des oxydes dans les pénétrations intergranulaires et les fissures de CSC</i>	24
2.1.4. <i>Diffusion et transport de l'oxygène dans les oxydes de surface et les fissures de CSC</i>	26
2.2. Mécanismes de la corrosion sous contrainte	27
2.2.1. <i>Mécanisme d'oxydation interne</i>	27
2.2.2. <i>Mécanisme d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local</i>	28
2.2.3. <i>Mécanismes impliquant les interactions H₂/matériau/ plasticité</i>	29
2.2.4. <i>Synthèse des mécanismes de CSC</i>	30
2.3. Diffusion du chrome dans les alliages base nickel	30
2.3.1. <i>Diagramme de phases Ni-Cr-Fe et chemins de diffusion à 500°C</i>	31
2.3.2. <i>Généralités sur la diffusion</i>	32
2.3.3. <i>Diffusion dans les matériaux polycristallins</i>	33
2.3.4. <i>Méthodes expérimentales permettant de mesurer un coefficient de diffusion</i>	38
2.3.5. <i>Diffusion du chrome dans les alliages base nickel</i>	40
2.3.5.1. <i>Bilan des résultats de la littérature</i>	40
2.3.5.2. <i>Influence de la teneur en chrome</i>	45
2.3.5.3. <i>Influence de la teneur en carbone</i>	48
2.3.6. <i>Influence de la plasticité sur la diffusion</i>	50
2.3.6.1. <i>Méthodologie de calcul des coefficients de diffusion dans un réseau de dislocations</i>	50
2.3.6.2. <i>Influence des dislocations sur la diffusion</i>	53

2.3.7. Bilan	57
2.4. Conclusions	58
3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	63
3.1. Mise au point de la méthodologie utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion	63
3.1.1. Présentation générale de la démarche adoptée	63
3.1.2. Matériaux	64
3.1.2.1. Nickel pur monocristallin	64
3.1.2.2. Nickel pur polycristallin	64
3.1.2.3. Alliage 600 monocristallin	65
3.1.2.4. Alliage 600 polycristallin	67
3.2. Mise au point des conditions de dépôt du chrome	67
3.2.1. Choix de l'épaisseur du dépôt	67
3.2.2. Préparation des échantillons	68
3.2.3. Dépôt de chrome par évaporation sous vide	68
3.2.4. Optimisation des conditions de dépôt du chrome	70
3.2.4.1. Analyse paramétrique	70
3.2.4.2. Caractérisation du dépôt de chrome	71
3.2.4.3. Choix des conditions expérimentales	75
3.3. Obtention des profils de diffusion	76
3.3.1. Choix des techniques expérimentales	76
3.3.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	76
3.3.2.1. Principe	77
3.3.2.2. Optimisation des conditions expérimentales pour les analyses SIMS	77
3.3.2.2.1. Abrasion ionique par des ions primaires Cs ⁺	77
3.3.2.2.2. Abrasion ionique par des ions primaires O ₂ ⁺	78
3.3.2.2.3. Abrasion ionique par des ions primaire O ₂ ⁺ avec une pression partielle d'O ₂	79
3.3.3. Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)	80
3.3.3.1. Spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES)	80
3.3.3.2. Spectroscopie massique à décharge lumineuse (GD-MS)	81
3.3.3.2.1. Mise au point des conditions expérimentales pour l'analyse par PP-TOFMS.	82

3.3.4. Comparaison des profils obtenus par SIMS et par SDL	84
3.4. Méthode de calcul du coefficient de diffusion à partir des profils de diffusion	87
3.4.1. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume	87
3.4.2. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains	91
3.4.3. Calcul d'incertitude sur la mesure du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains	94
4. RESULTATS CONCERNANT LA DIFFUSION DU CHROME DANS LE NICKEL PUR ET DANS L'ALLIAGE 600	99
4.1. Diffusion du chrome dans le nickel pur	99
4.1.1. Diffusion du chrome en volume	99
4.1.1.1. Diffusion dans un monocristal de nickel orienté <101>	99
4.1.1.2. Influence de l'orientation cristallographique	107
4.1.2. Diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur	111
4.1.3. Bilan des résultats concernant la diffusion du chrome dans le nickel pur	115
4.2. Diffusion du chrome dans l'Alliage 600	116
4.2.1. Méthodologie de dépouillement des profils de diffusion du ⁵⁴ Cr dans l'Alliage 600	116
4.2.2. Diffusion en volume dans un monocristal d'Alliage 600 orienté <001>	118
4.2.2.1. Résultats expérimentaux	118
4.2.2.2. Bilan sur la diffusion du Cr en volume dans l'Alliage 600	121
4.2.3. Diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600	123
4.2.4. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome dans l'Alliage 600	129
4.3. Synthèse des mesures des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur / Alliage 600	131
4.4. Comparaison avec les cinétiques de diffusion estimées en CSC	132
4.5. Effet de la déformation sur le coefficient de diffusion en volume	134
4.5.1. Effet d'un pré-écrouissage sur la diffusion du chrome	134
4.5.1.1. Description des essais réalisés	134
4.5.1.2. Nickel pur	135
4.5.1.2.1. Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 4% sur éprouvettes de nickel pur monocristallines d'orientation <101>	139
4.5.1.2.2. Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 18 % sur une éprouvette de nickel pur monocristallin d'orientation <101>	143
4.5.1.2.3. Bilan des résultats sur les éprouvettes pré-écrouies	145
4.5.2. Effet de la plasticité sur le coefficient de diffusion	147
4.5.2.1. Description des essais	147

4.5.2.2. Résultats	151
4.5.3. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome en volume	159
5. CONCLUSIONS & DISCUSSION	163
5.1. Synthèse des résultats	163
5.2. Modèle de diffusion assistée par la mobilité des dislocations	169
5.3. Application des résultats de diffusion au modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts locaux	171
6. PERSPECTIVES	173
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	175
8. ANNEXES	183
Annexe 1 : figures de pôles sur un échantillon polycristallin en nickel pur (EP1463)	183
Annexe 2 : méthodologie de dépouillement des profils de diffusion dans le cas d'interférences isobariques	186
Annexe 3 : mise au point d'analyses par sonde atomique tomographique pour l'analyse de la diffusion du chrome dans l'Alliage 600	188

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte industriel

En France en 2013, l'énergie nucléaire fournit environ 75 % de l'électricité, soit 408 TWh par an [Elecnucl, 2013]. 58 réacteurs nucléaires de type Réacteurs à Eau sous Pression (REP) sont en service à ce jour. Le premier réacteur a été couplé au réseau en 1977. Dans la perspective d'augmenter la durée d'exploitation des réacteurs à 30 voire à 40 ans, la communauté nucléaire (AREVA, EDF et le CEA) s'inscrit dans un programme de recherche qui a pour objectif une meilleure gestion du vieillissement du parc électronucléaire. Or, la corrosion sous contrainte (CSC) des alliages à base de nickel est un des phénomènes induits par le vieillissement des REP.

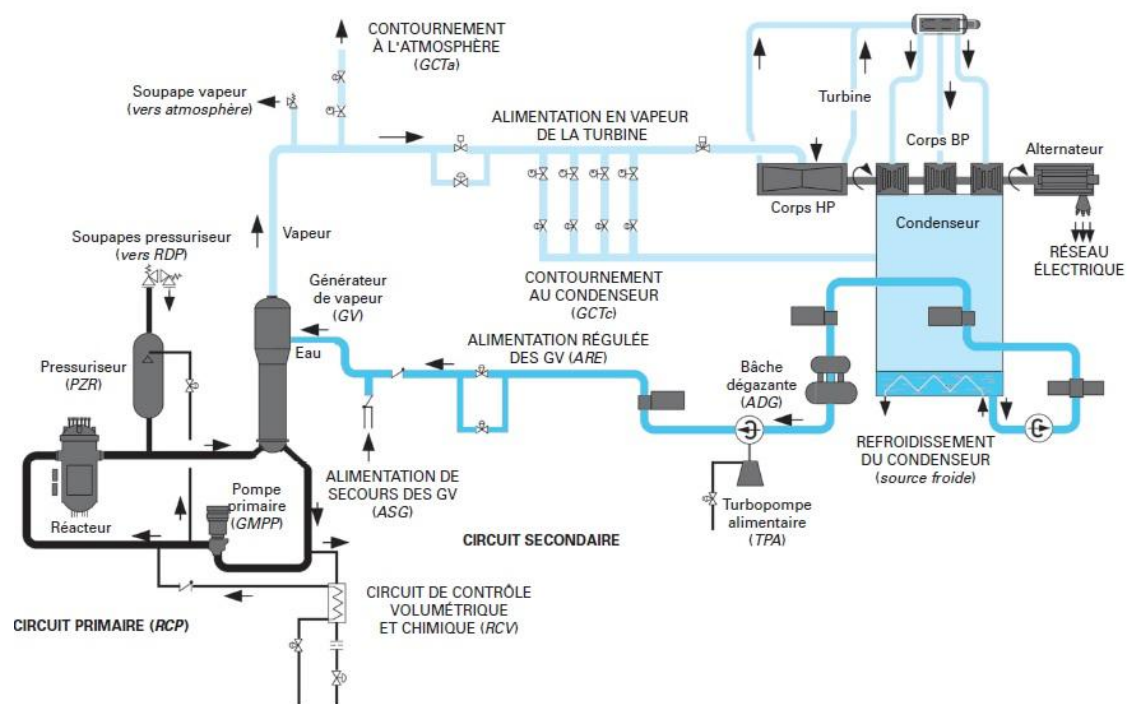


Figure 1.1. Schéma de fonctionnement d'un REP [Boiron, 2008]

Une centrale nucléaire de type Réacteur à Eau sous Pression (Figure 1.1) est constituée de trois circuits :

- le circuit primaire,
- le circuit secondaire,
- le circuit de refroidissement.

Le circuit primaire est constitué du cœur du réacteur, d'un pressuriseur et d'un générateur de vapeur. Les réactions de fission des atomes radioactifs, qui ont lieu au sein du cœur du réacteur, vont permettre l'échauffement de l'eau nécessaire à la production d'électricité. En France, le combustible est principalement à base d'uranium enrichi. La pression dans le circuit primaire est maintenue par le pressuriseur à 155 bars afin de maintenir l'eau du circuit primaire à l'état liquide. Le Générateur de Vapeur (GV) dans lequel circule à la fois le milieu primaire dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 1.1 et l'eau du circuit secondaire va permettre de transformer cette dernière de l'état liquide à l'état gazeux.

Au niveau du circuit secondaire, la vapeur ainsi créée va actionner des turbines et produire de l'électricité par l'intermédiaire d'alternateurs.

Le circuit de refroidissement va permettre le recyclage de l'eau du circuit secondaire en condensant la vapeur d'eau en eau liquide.

Température	Pression	H ₃ BO ₃ (ppm)	LiOH (ppm)	H ₂ (mL(TPN)*kg ⁻¹)	O ₂ (ppm)	Chlorure (ppm)	Sulfate (ppm)	Fluorure (ppm)	pH
285 à 340°C	155 bars	10 à 1200	0,7 à 2,2	25 à 35	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	7

Tableau 1.1. Caractéristiques du milieu primaire nominal

La diversité des composants d'une centrale ainsi que les contraintes de sûreté qu'engendre ce type d'activité entraînent des opérations de surveillance et de maintenance à plusieurs échelles dans le temps (quotidienne, annuelle, décennale). Le retour d'expériences a montré que les tubes des générateurs de vapeur (GV) en contact avec de l'eau du milieu primaire supportent la part la plus importante du coût d'entretien d'une centrale nucléaire. Ces GV sont principalement constitués d'alliages base nickel Ni-Cr-Fe, matériaux qui ont montré une bonne résistance à la corrosion généralisée mais qui sont sensibles à la corrosion sous contrainte.

Ces phénomènes de dégradation des GV, allant jusqu'à l'obstruction des tubes, entraînent une diminution non négligeable du rendement de production de vapeur et par conséquent de la production d'électricité. Financièrement, aux coûts d'entretien de ces générateurs s'ajoutent les coûts de perte liée à une production limitée voire interrompue. C'est donc dans une démarche de qualité, de sûreté, de respect de l'environnement et de coût que s'insère l'ensemble des programmes de recherche développés par les principaux acteurs du nucléaire.

1.2. Corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire REP

La dégradation des générateurs de vapeur évoquée dans le paragraphe précédent permet d'aborder le sujet de la corrosion sous contrainte des alliages à base de nickel en milieu REP.

Les alliages base nickel (Ni-Cr-Fe) sont des alliages qui présentent une structure austénitique (cubique à faces centrées) stable.

Parmi ces alliages, l'Alliage 600 (Ni-15%Cr-10%Fe) a été l'un des premiers matériaux utilisés pour les tubes de générateurs de vapeur en France. Ce matériau a été également utilisé pour les adaptateurs de couvercles et les pénétrations de fond de cuve, les plaques de partition des générateurs de vapeur et les supports de plaque. Il s'avère que ce matériau est sensible à la corrosion sous contrainte en milieu primaire des REP.

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action synergique d'un état de contrainte et du milieu sur un matériau (Figure 1.2). Ce phénomène se caractérise par une fissuration de type fragile d'un matériau normalement ductile (Figure 1.3). La plupart des fissures de CSC obtenues sur les alliages base nickel en milieu primaire sont des fissures intergranulaires [Laghoutaris, 2009]. En particulier, ces fissures ont un aspect ramifié. Celles-ci sont composées d'une fissure principale (Figure 1.3 - la fissure entourée en blanc) et de fissures secondaires plus petites (Figure 1.3 - la fissure entourée en rouge) et reliées à la fissure principale. De plus, des pénétrations d'oxydes intergranulaires sont généralement observées, même sur des coupons non sollicités mécaniquement [Laghoutaris, 2009]. Ces pénétrations d'oxydes représentent les premiers stades de dégradation du joint de grains et ont un rôle prépondérant dans le mécanisme de fissuration.

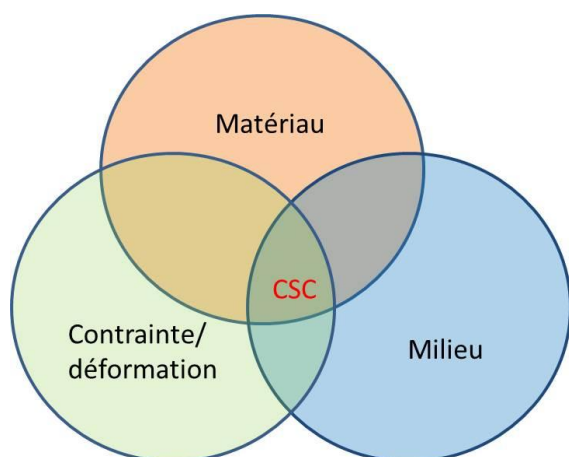


Figure 1.2. Facteurs synergiques contrôlant la corrosion sous contrainte.

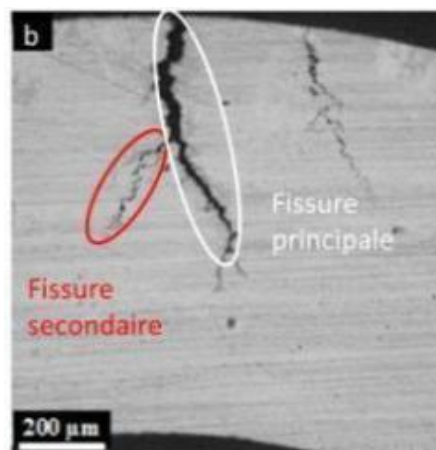


Figure 1.3. Fissures de corrosion sous contrainte obtenues sur un échantillon U-bend en A600 exposé en milieu primaire à 325°C [Laghoutaris, 2009]

La sensibilité à la CSC de l'Alliage 600 MA a entraîné sa substitution par l'Alliage 600 TT puis par l'Alliage 690 (Ni-30%Cr-10%Fe) plus riche en chrome. L'Alliage 690 est réputé insensible à la corrosion sous contrainte en milieu primaire REP.

Toutefois, les mécanismes de fissuration de ces matériaux restent à ce jour non parfaitement maîtrisés.

1.3. Objectif et démarche

L'objectif de cette thèse est d'apporter de nouveaux éléments concernant la compréhension phénoménologique de la CSC de l'Alliage 600.

Une étude récente [Laghoutaris, 2009] a porté sur la compréhension du mécanisme de la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire REP. L'auteur a notamment caractérisé les oxydes formés dans les fissures de CSC. Cette étude a montré que les fissures principales présentaient un appauvrissement dissymétrique en chrome en pointe de fissure.

De plus, cet appauvrissement dissymétrique en chrome en pointe de fissure de CSC sur l'Alliage 600 a été confirmé par les travaux de [Olszta, 2013] et [Lim, 2013].

Laghoutaris [Laghoutaris, 2009] propose que l'appauvrissement en chrome et son aspect dissymétrique dans le volume de part et d'autre de la pointe de fissure soit un élément clef du mécanisme de CSC voire en soit une des étapes limitantes. La littérature ne traite pas de la diffusion en chrome dans la gamme de températures du milieu primaire des REP (environ 300°C). L'extrapolation des données à plus hautes températures donne des profils de diffusion ou de déchromisation qui ne permettent pas d'expliquer la taille des zones déchromées. C'est pourquoi un des objectifs de cette thèse sera donc d'étudier la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 à environ 300°C.

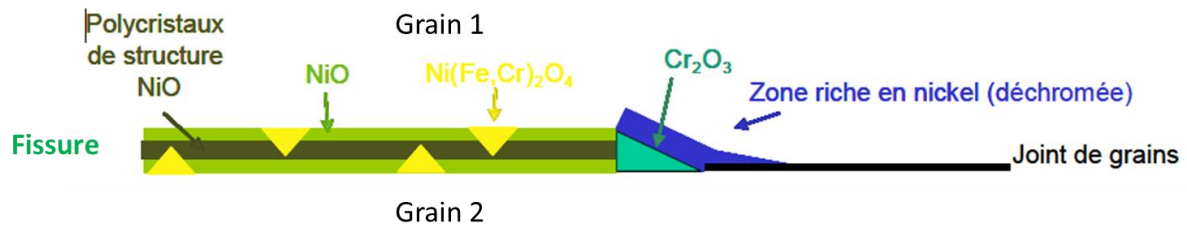


Figure 1.4. Représentation schématique des oxydes formés dans une fissure principale de CSC à 325°C pour une teneur en hydrogène proche de l'équilibre Ni/NiO (en dehors du domaine de stabilité du NiO). [Laghoutaris, 2009]

Le chapitre 2 présentera une synthèse des résultats de la littérature concernant la CSC de l'Alliage 600, la diffusion du chrome dans les alliages base nickel, ainsi que l'effet d'une déformation sur les phénomènes de CSC et de diffusion. À l'issue de ce chapitre, la démarche méthodologique sera détaillée.

Le chapitre 3 présentera les matériaux choisis pour l'étude, les techniques expérimentales ainsi que les paramètres d'optimisation des conditions expérimentales d'analyse permettant d'étudier la diffusion du chrome.

L'ensemble des résultats seront présentés dans le chapitre 4. Ce chapitre présentera d'une part, les résultats obtenus sur la diffusion du chrome dans le nickel pur et l'Alliage 600 aussi bien en volume qu'aux joints de grains, d'autre part, l'influence du pré-écrouissage et de la déformation plastique sur la cinétique de diffusion du chrome.

La discussion sera ensuite abordée dans le chapitre 5. Ce chapitre présentera la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus sur la diffusion du chrome ainsi que le modèle de diffusion assisté par la mobilité des dislocations proposé pour expliquer l'appauvrissement dissymétrique observé en pointe d'une fissure de CSC.

Enfin, le chapitre 6 regroupera les conclusions et les perspectives.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique constituée de deux parties :

- La première partie traite de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire ainsi que de quelques mécanismes associés proposés dans la littérature.
- La seconde présente une synthèse des résultats sur la diffusion du chrome dans le nickel pur et dans les alliages base nickel. L'influence de certains paramètres comme la teneur en chrome, la teneur en carbone, la déformation plastique sur ces phénomènes de diffusion y est également abordée.

2. 1. Corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire des REP

Dans cette partie, la morphologie et la nature des oxydes formés en surface de l'Alliage 600 sera d'abord traitée. Ensuite, les paramètres influençant la sensibilité à la CSC comme la température, la teneur en hydrogène dissous et la microstructure de l'alliage y seront abordés. Enfin, la nature et la morphologie des oxydes formés dans les pénétrations intergranulaires et les fissures de CSC seront présentées.

2.1.1. Morphologie, structure et nature des oxydes en surface

La couche d'oxyde se formant en surface des alliages à base nickel (Alliage 600 et Alliage 690) à des températures comprises entre 280°C et 360°C, en milieu primaire REP, est décrite comme étant duplex ([Soustelle, 1998], [Delabrouille, 2004], [Marchetti, 2007]) et composée (Figure 2.1):

- d'une couche externe discontinue et non protectrice vis-à-vis de l'oxydation,
- d'une couche interne riche en chrome, continue et protectrice.

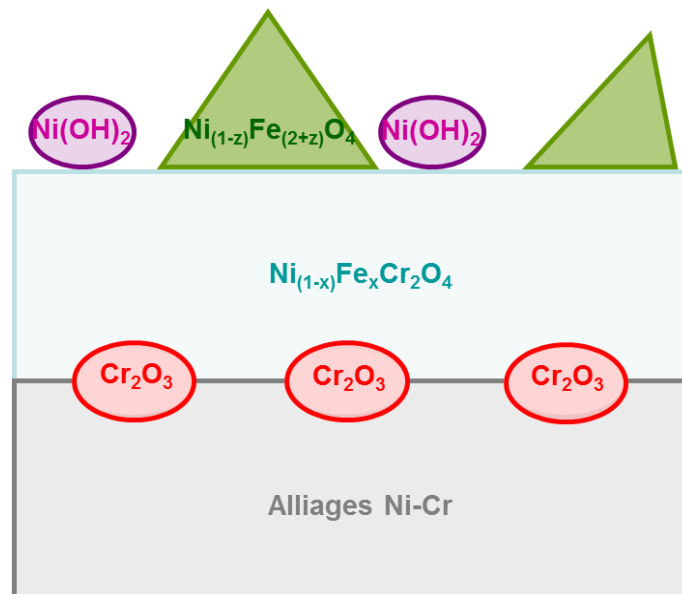


Figure 2.1. Morphologie et nature des oxydes formés en surface d'alliages base nickel oxydés en milieu primaire REP [Marchetti, 2007]

La couche externe est constituée de spinelles de type ferrite de nickel sous la forme de cristallites essentiellement [Carrette, 2002], [Carrette, 2012], [Delabrouille, 2004] [Gardey, 1998], [Panter, 2002], [Panter, 2006], [Ter-Ovanessian, 2013].

Les dimensions de ces cristallites varient de 50 nm à quelques μm en fonction de la teneur en chrome de l'alliage, de l'état de surface ou de la température. Une augmentation de la

teneur en chrome entraîne une diminution de la taille de ces cristallites [Delabrouille, 2004]. La présence de cristallites de ferrite de nickel au sein de la couche externe est également associée à un milieu saturé en fer et nickel, ces cations provenant aussi bien de l'échantillon que du matériau constituant l'autoclave.

Des oxydes sous forme de filaments très fins ont été observés par [Machet, 2004], [Panter, 2006], [Marchetti, 2007] et [Sennour, 2010] et ont été identifiés comme étant de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Selon [Sennour, 2010], la présence de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au sein de la couche externe est due à un phénomène de précipitation lorsque le milieu est saturé en cations de Ni, alors que Delabrouille et Machet proposent que $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se forme lors du refroidissement de l'autoclave.

La couche interne est décrite par plusieurs auteurs ([Legras, 2007], [Marchetti, 2007], [Ziemniak, 2006], [Peng, 2011]) comme étant riche en chrome et constituée de chromites mixtes de nickel et de fer ($\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$). Des nodules de sesquioxides de chrome (Cr_2O_3), uniformément dispersés à l'interface chromite mixte/alliage sont mis en évidence par [Marchetti, 2007]. Toutefois, Peng [Peng, 2011] montre grâce à des analyses par Microscopie Electronique en Transmission (MET) l'existence d'une couche interne continue de Cr_2O_3 avec une faible épaisseur, de l'ordre de quelques nm.

L'épaisseur de la couche d'oxyde interne mesurée sur des échantillons en Alliage 600 et Alliage 690 est d'environ 20 nm après 858 heures d'exposition à 325°C en milieu REP [Marchetti, 2007]. Selon ces observations, la teneur en chrome dans l'alliage n'a pas d'influence sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne. Toutefois, elle a un effet sur la composition chimique et les propriétés mécaniques de l'oxyde interne. Plus la teneur en chrome augmente, plus la couche interne est stable [Rosecrans, 2001], [Rosecrans, 2002], [Figueiredo, 2011]. En effet, [Rosecrans, 2002] a étudié l'oxydation d'alliages base nickel avec une teneur en chrome comprise entre 5% et 39% en eau hydrogénée pour des températures comprises entre 288°C et 360°C. Il montre par des analyses de Spectroscopie d'électrons Auger que, pour les alliages avec une teneur massique en chrome comprise entre 16% et 39%, la couche d'oxyde interne est constituée d'oxydes plus riches en chrome que pour les alliages contenant moins de 15 % de chrome. L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) se forme plus rapidement à l'interface oxyde/métal. La couche d'oxyde interne est alors plus stable thermodynamiquement que l'oxyde formé en surface d'alliages présentant une teneur massique en chrome inférieure à 15%. De plus, [Figueiredo, 2011] montre par des analyses de Spectrométrie d'Impédance Electrochimique (SIE) que l'oxyde interne formé sur les alliages avec une teneur massique en chrome d'environ 15 % (Alliage 600 et Alliage 182) contient plus de défauts ponctuels et est moins protecteur que l'oxyde interne formé en surface d'un alliage avec une teneur massique en chrome de 28% (l'Alliage 52). En ce qui concerne les propriétés mécaniques de l'oxyde interne, [Rosecrans, 2001] montre sur des alliages dont la teneur massique de Cr augmente de 5% à 39% que l'allongement à rupture de l'oxyde augmente de 0,08% à 0,2%. De plus, cet auteur suggère que l'augmentation de la teneur en chrome dans l'alliage aura un effet bénéfique plutôt sur l'amorçage que sur la propagation de fissures.

L'existence d'une zone déchromée dans l'alliage sous-jacent a été mise en évidence par plusieurs auteurs : [Carrette, 2002], [Delabrouille, 2004], [Panter, 2006] et [Combrade, 2005]. Cette zone appauvrie en chrome a une épaisseur de l'ordre de 100 nm (Figure 2.2). La teneur en chrome dans cette zone peut atteindre une concentration massique de 5% pour une teneur nominale de 15% (teneur représentative pour l'Alliage 600).

D'après [Delabrouille, 2004], la zone appauvrie en chrome a une épaisseur de l'ordre de 60 nm pour un alliage présentant une teneur en chrome de 30% massique alors que pour l'alliage présentant une teneur en chrome de 5 à 20% massique, l'épaisseur de la zone appauvrie en chrome est de l'ordre de 100 nm. L'étude a été réalisée à 360°C en milieu primaire pendant 1000 heures. Les mêmes observations ont été faites par Carrette [Carrette, 2002]. Ses observations mettent en évidence un appauvrissement en chrome sur

une épaisseur de l'ordre de 15-25 nm sous l'interface oxyde/métal après 144 heures à 325°C et une zone appauvrie en chrome de l'ordre de 70 nm après 2160 heures d'exposition à la même température. Ces observations mettent en évidence que l'épaisseur de la zone appauvrie en chrome dépend de la température et de la durée d'exposition.

La formation de la zone appauvrie en chrome peut être attribuée à une modification de la cinétique de diffusion du chrome en raison de l'injection massive de lacunes pendant la croissance de la couche d'oxyde [Combrade, 2005]. [Carrette, 2002] attribue cet appauvrissement à la présence d'une couche écrouie dans l'alliage sous-jacent. En effet, Carrette a travaillé sur des matériaux bruts de réception et a observé l'existence d'une zone écrouie. Carrette fait l'hypothèse que cette zone écrouie contient de grandes quantités de défauts qui favorisent la diffusion. Cependant Combrade [Combrade, 2005] ne mentionne pas la présence de cette couche écrouie sous-jacente.

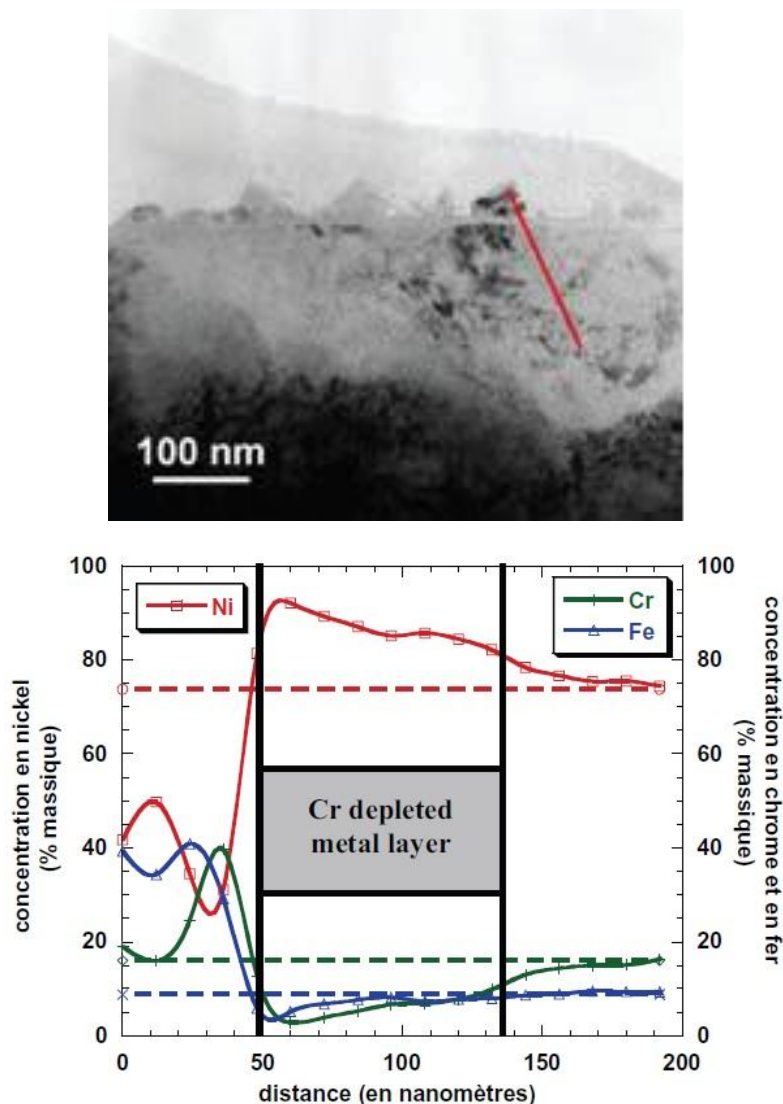


Figure 2.2. Profil EDS (MET) en section transverse à l'interface oxyde/métal sur l'Alliage 600 exposé en milieu primaire nominal pendant 300 h à 360°C [Combrade, 2005]

Toutefois, cette zone appauvrie en chrome n'a pas été mise en évidence par tous les auteurs [Marchetti, 2010] bien que les mêmes techniques d'observation aient été utilisées.

2.1.2. Paramètres influençant la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600

L'objet des paragraphes suivants est de discuter l'influence de plusieurs paramètres sur la corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire des REP.

2.1.2.1. Influence du milieu

Dans le cas de l'Alliage 600, la sensibilité à la propagation de fissures de corrosion sous contrainte est plus importante autour de l'équilibre Alliage 600/NiO ([Bandy, 1985], [Economy, 1987]). Cet équilibre dépend de deux paramètres : la température et la concentration en H₂.

Des études réalisées entre 280°C et 360°C ([Bandy, 1985], [Economy, 1987]) ont permis d'identifier la relation liant la sensibilité à l'amorçage de la fissuration et la température. La loi proposée est une loi de type Arrhenius:

$$S\left(\frac{1}{t_a}\right) = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.1)$$

Avec :

S: Sensibilité à l'amorçage de la fissuration proportionnelle à l'inverse du temps d'amorçage, t_a

A: constante d'Arrhenius

Q: l'énergie d'activation apparente pour l'amorçage

R: Constante des gaz parfaits ($R= 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T: température en K

Le bilan des résultats expérimentaux donne une valeur moyenne de 180 kJ/mol pour l'énergie d'activation apparente pour l'amorçage. Par conséquent, une augmentation de 10°C conduit à diviser par un facteur 2 le temps à l'amorçage. Dans le cas de la propagation des fissures, l'énergie d'activation est estimée à environ 130 kJ/mol [Vaillant, 2002].

De plus, des études ont été menées afin de mettre en évidence la sensibilité à la CSC de l'Alliage 600 en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Caron [Caron, 2000] a montré qu'une augmentation de la teneur en hydrogène dissous de 2 à 30 ml(TPN).kg⁻¹ H₂O entraîne une augmentation de la vitesse de propagation des fissures. [Totsuka, 2000] et [Nakagawa, 2003] ont également observé ce phénomène. D'ailleurs, Nakagawa a mis en évidence un maximum de sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 pour une valeur de 11 ml(TPN).kg⁻¹ H₂O d'hydrogène dissous à la température de 320°C.

Au contraire, lorsque la teneur en hydrogène dissous passe de 30 à 260 ml (TPN).kg⁻¹.H₂O, une diminution de la vitesse de propagation des fissures est observée. Caron a conclu qu'il existait un domaine de concentrations en hydrogène pour lequel la vitesse de propagation des fissures de CSC est maximale. Ce domaine correspond au domaine d'équilibre thermodynamique Ni/NiO.

La Figure 2.3 présente la relation entre la vitesse de propagation et la teneur en hydrogène dissous pour les alliages base nickel en fonction de la température [Molander, 2011]. De plus, cet auteur met en évidence l'influence de la pression partielle de H₂ sur l'amorçage. Ces résultats montrent qu'à des teneurs en hydrogène élevées de 70 ml(TPN).kg⁻¹ H₂O, le temps à l'amorçage pour l'Alliage 600 est supérieur d'un facteur deux par rapport à celui mesuré pour des teneurs en hydrogène de 30 ml(TPN).kg⁻¹ H₂O.

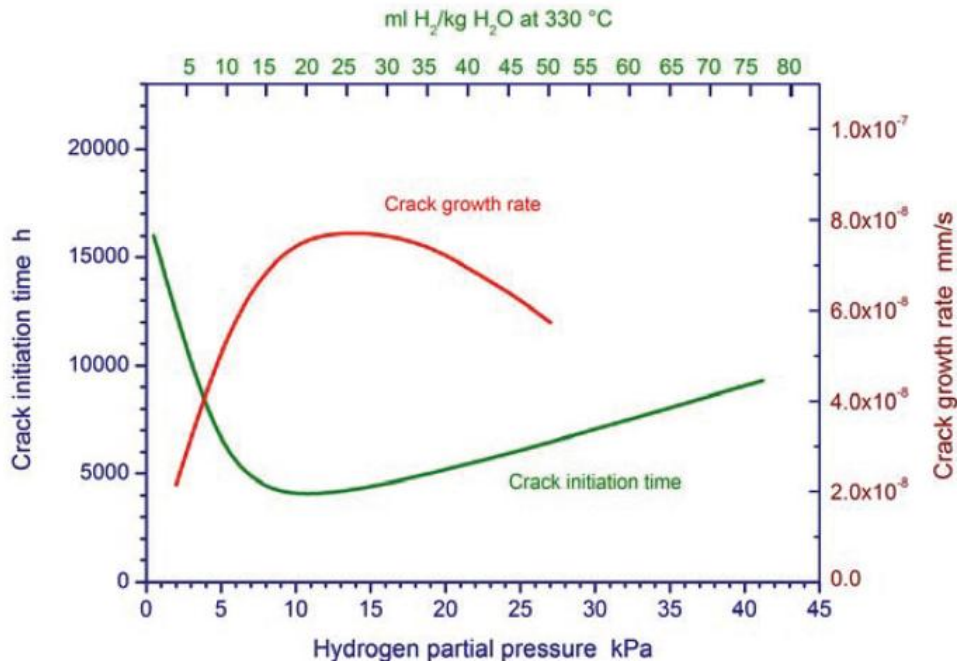


Figure 2.3. Évolutions de la vitesse de propagation de fissure et du temps à l'amorçage en fonction de la teneur en hydrogène [Molander, 2011]

2.1.2.2. Influence du matériau

i. Effet de la teneur en chrome

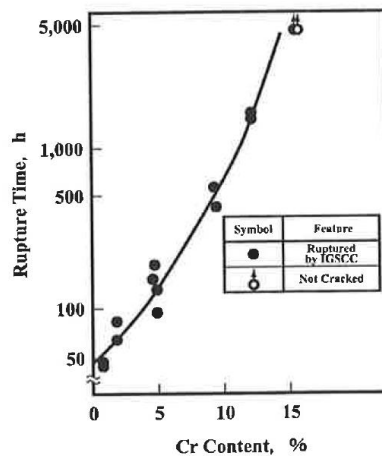


Figure 2.4. Influence de la teneur en chrome (% massique) d'alliages Ni- Cr- Fe sur le temps à rupture en eau hydrogénée à 360°C [Yonezawa, 1987]

La Figure 2.4 [Yonezawa, 1987] montre l'effet de la teneur en chrome sur le comportement en CSC et, notamment, sur le temps à rupture dans des alliages Ni-Fe-Cr. Cette figure met en évidence que plus la teneur en chrome augmente dans l'alliage, plus la sensibilité à la CSC diminue.

Ces résultats ont été confirmés par les travaux de [Delabrouille, 2004]. [Delabrouille, 2004] a étudié la sensibilité à la CSC d'alliages modèles contenant différentes teneurs en chrome (de 5% à 30% massique) en milieu primaire REP à 360°C. Ses observations mettent en évidence que plus la teneur en chrome augmente, plus la sensibilité à la CSC des alliages diminue. Au-delà de 25% en chrome, comme c'est le cas de l'Alliage 690 qui en contient 30% massique, le matériau n'est plus sensible à la CSC. Rosecrans ([Rosecrans, 2001],

[Rosecrans, 2002]) explique que l'effet bénéfique induit par l'augmentation de la teneur en chrome est dû au fait que le film passif formé en surface est plus stable. En effet, lorsque la teneur en chrome augmente dans l'alliage, le film passif formé en surface freine la diffusion cationique des espèces chimiques (Fe, Ni, Cr) en diminuant la vitesse de corrosion. De plus, comme indiqué dans le paragraphe consacré aux couches d'oxydes, Rosecrans propose que l'augmentation de la teneur en chrome améliore la ductilité de la couche d'oxyde.

De plus [Mithieux, 1997] et [Vaillant, 1999] montrent que l'augmentation de la teneur en chrome de 15% à 30% diminue la vitesse de fluage d'un facteur deux dans la gamme de température 325°C-400°C. Ce meilleur comportement au fluage serait expliqué par le fait que le chrome en position substitutionnelle dans le réseau cristallographique favoriserait l'ancrage des dislocations et donc ralentirait leur mouvement. Ils en déduisent que la modification du glissement intergranulaire aurait des conséquences sur le comportement en CSC.

ii. Influence de la précipitation

Les carbures présents dans les alliages base nickel sont des carbures de type Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$. [Garriga-Majo, 1993], [Was, 1992], [Was, 1993], [Bruemmer, 1994], [Mithieux, 1997] et [Vaillant, 1999] observent que la précipitation intergranulaire de ces carbures favorise une meilleure résistance à la CSC, alors que la précipitation intragranulaire de carbures de chrome est défavorable à la CSC. Selon les propositions de [Garriga-Majo, 1993], les carbures intragranulaires favorisent une augmentation de la densité de dislocations, ce qui génère des contraintes internes dans les grains, alors que les précipités intergranulaires freinent le mouvement des dislocations aux joints de grains et ralentissent ainsi le glissement intergranulaire [Was, 1993], [Bruemmer, 1994]. De plus, [Mithieux, 1997] montre que la vitesse de fluage augmente lorsque la précipitation intergranulaire augmente. La Figure 2.5 présente l'effet de la précipitation sur le comportement à la CSC de l'Alliage 600 [Leonard, 2010].

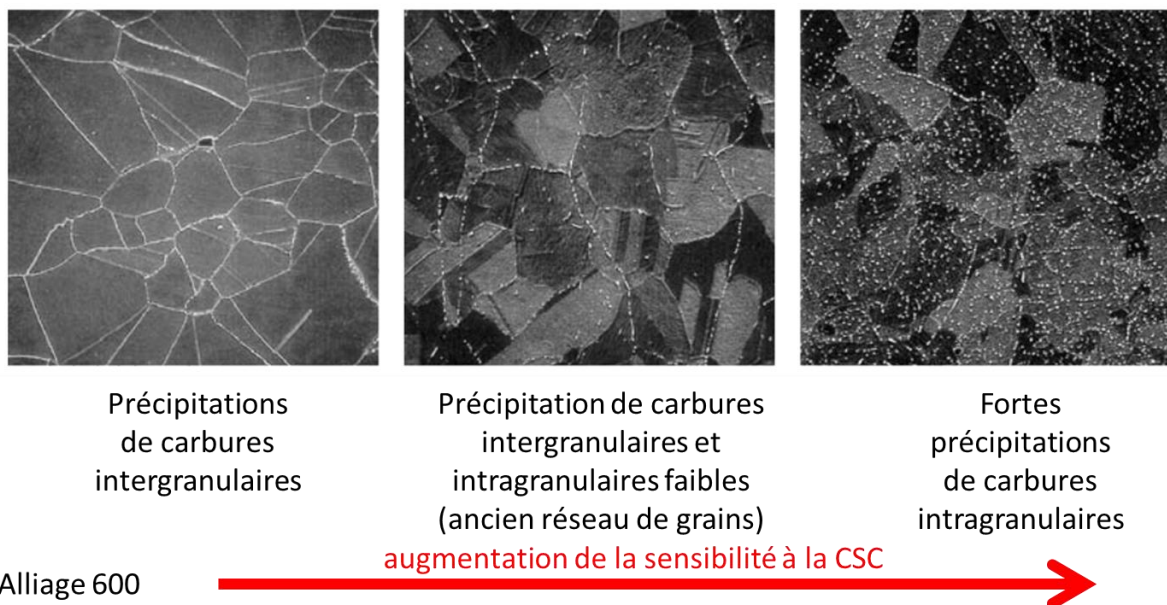


Figure 2.5. Effet de la précipitation des carbures sur le comportement à la CSC de l'Alliage 600 d'après [Leonard, 2010]

D'autres auteurs comme Laghoutaris [Laghoutaris, 2009] proposent que la présence de carbures intergranulaires joue un rôle sur la cinétique de formation et de propagation des oxydes aux joints de grains et ralentirait donc la propagation de fissures de CSC.

iii. Influence de l'écrouissage

De nombreuses études ont montré l'effet néfaste de l'écrouissage sur la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire [Gardey, 1998], [Chopra, 2001], [Rebak, 1994], [Rebak, 1996], [Yamamoto, 2005], [Andresen, 2002], [Andresen, 2008].

Notamment, [Yamamoto, 2005] a montré expérimentalement, à 360°C en milieu primaire, sur des tubes en Alliage 600 laminés (taux d'écrouissage de 2%, 5%, 8% et 18 %), que la sensibilité à la CSC augmente avec l'écrouissage. Ces résultats montrent qu'un niveau d'écrouissage supérieur à 5% induit une augmentation considérable de la vitesse de propagation des fissures (Figure 2.6).

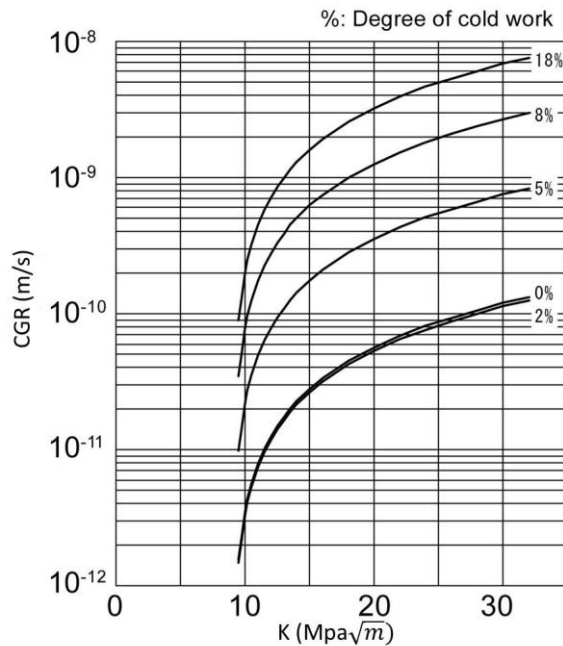


Figure 2.6. Influence du facteur d'intensité des contraintes, K et de l'écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures dans l'Alliage 600 [Yamamoto, 2005]

Dans une autre étude, [Andresen, 2008] ont relié la limite d'élasticité à la sensibilité à la CSC sur des alliages base fer et base nickel exposés à haute température (Figure 2.7). Ces alliages ont été écrouis au préalable par laminage avec une réduction d'épaisseur de 50%. Pour les matériaux écrouis, la vitesse de propagation des fissures est supérieure d'un facteur 10 par rapport à celle des matériaux non écrouis.

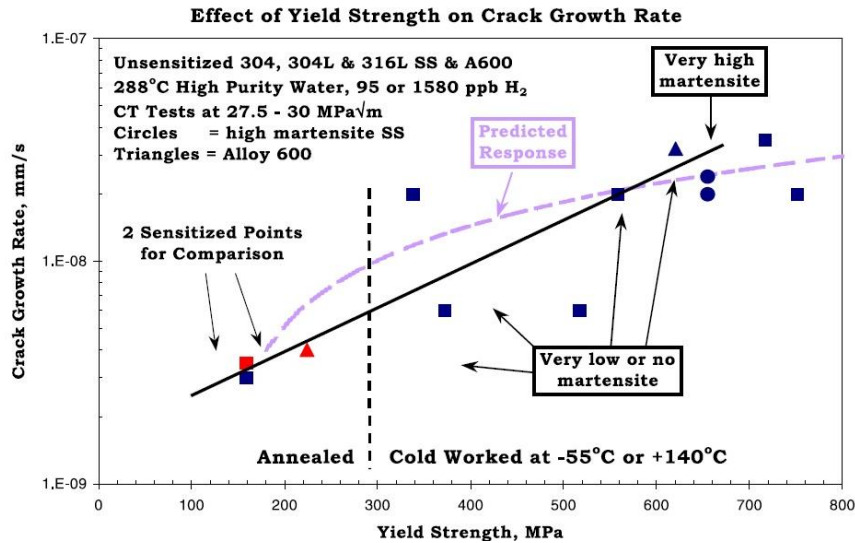


Figure 2.7. Effet du taux d'érouissage sur la vitesse de propagations de fissures de CSC d'alliages à base fer et à base de nickel en milieu primaire des réacteurs à eau bouillante [Andresen, 2008]

2.1.3. Nature et morphologie des oxydes dans les pénétrations intergranulaires et les fissures de CSC

Ce paragraphe a pour objectif de faire une courte description des études qui ont été réalisées sur la nature des oxydes formés dans les fissures de CSC ainsi que dans les pénétrations intergranulaires (joints de grains oxydés).

[Laghoutaris, 2009] a fait des caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) des oxydes formés dans les fissures de CSC obtenues sur des échantillons U-Bend en Alliage 600 exposés en milieu primaire REP à 325°C. Sur les fissures principales de CSC, les observations faites par cet auteur montrent que l'oxyde majoritaire dans la fissure principale (loin de la pointe de fissure) est un oxyde polycristallin riche en nickel, de structure NiO. Cet oxyde est en relation d'épitaxie avec la matrice adjacente. Des oxydes de type spinelle Ni(Fe,Cr)₂O₄ ont été également observés, sous forme de cristallites discontinus. Enfin, en pointe de la fissure, le sesquioxyde de chrome Cr₂O₃ a été mis en évidence. Il faut noter qu'une zone appauvrie en chrome et asymétrique a été observée au niveau de la pointe de la fissure c'est-à-dire que le Cr₂O₃ et l'appauvrissement en chrome sont localisés dans un seul et même grain. Une représentation schématique des oxydes formés dans une fissure principale est présentée sur la Figure 2. 8.

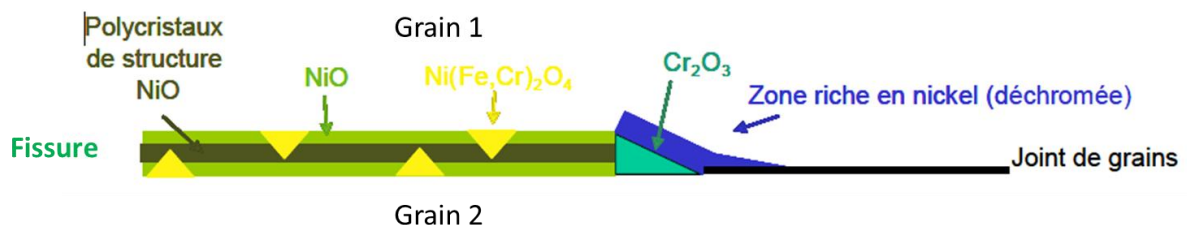


Figure 2. 8. Représentation schématique des oxydes formés dans une fissure principale de CSC. [Laghoutaris, 2009]

Le même auteur a également caractérisé les oxydes formés dans des fissures de CSC (Figure 2.9). Ces observations montrent que la pointe oxydée contient du Cr₂O₃. De plus,

ces observations mettent en évidence que la zone appauvrie en chrome est située sur un seul côté du joint de grains. Cet aspect dissymétrique de l'oxyde dans une pénétration fissure de CSC est montré sur la Figure 2.9.

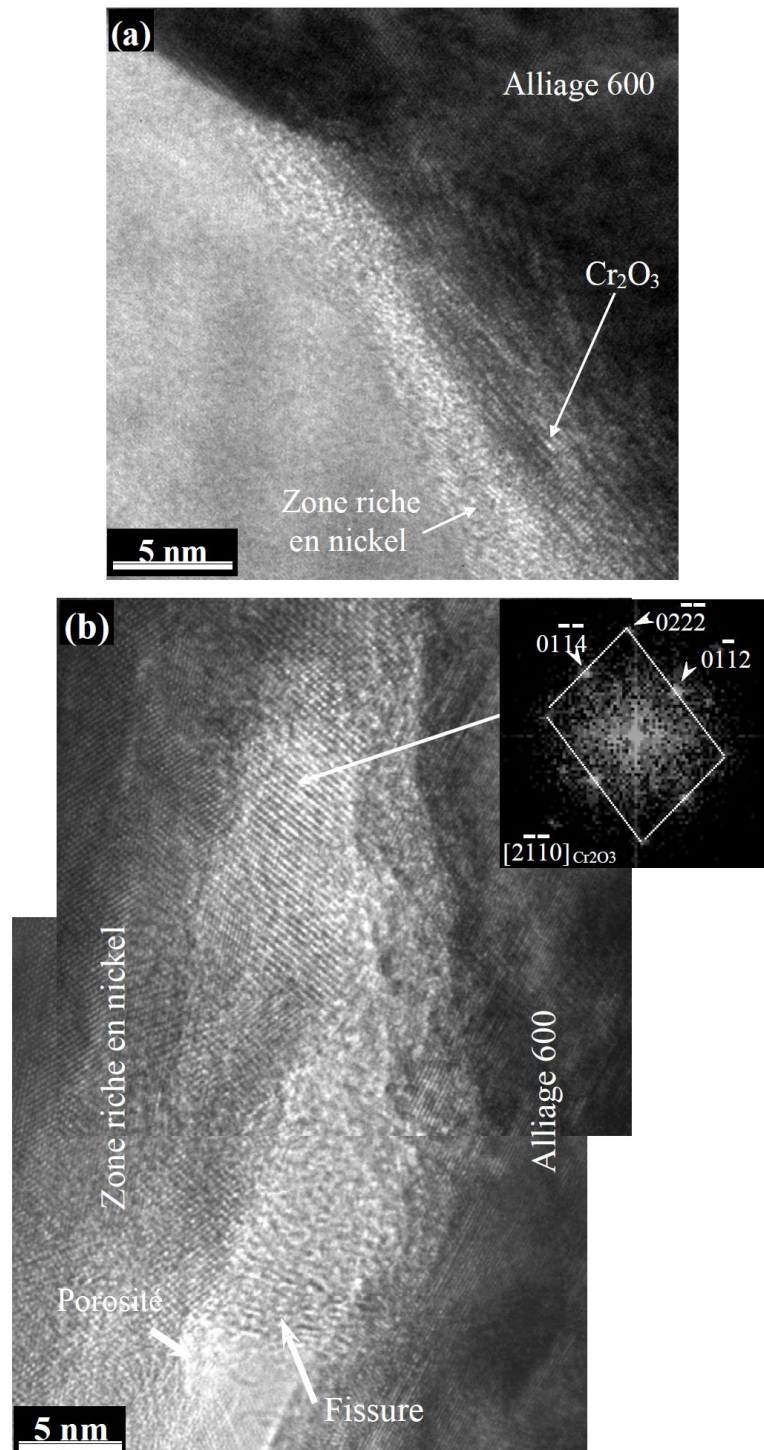


Figure 2.9. Image en MET haute résolution montrant la formation de Cr_2O_3 sur deux pointes de fissure, images (a) et (b) respectivement, associée à une zone déchromée sur une éprouvette U-bend en Alliage 600 [Laghoutaris, 2009]

Des observations similaires ont été faites par [Lim, 2013]. Ces études montrent la formation de nodules d'oxydes de chrome en avant de la pointe de fissure associés à un appauvrissement en Cr situé d'un seul côté entre la pointe de fissure et la matrice adjacente.

Des résultats similaires sont également observés au niveau des pointes de pénétrations intergranulaires ou de joints de grains oxydés ([Laghoutaris, 2009] [Olszta, 2013]). Ce dernier a caractérisé par sonde atomique tomographique des pénétrations d'oxyde intergranulaires et intragranulaires formées sur une coulée d'Alliage 600 (coulée WF 422) réputée sensible à la CSC en milieu primaire REP. Ces analyses montrent que l'échantillon contient un oxyde riche en chrome (Cr_2O_3) en pointe de la pénétration intergranulaire et une zone déchromée de 20 nm juste après la pointe, dans la zone saine (non oxydée).

La comparaison des oxydes de surface et des oxydes présents dans les fissures de CSC a permis de mettre en évidence que la présence de NiO peut être observée sur les parois de la fissure alors qu'il n'était pas observé sur la surface de l'échantillon ([Laghoutaris, 2009], [Delabrouille, 2004] et [Lim, 2013]).

En résumé, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est observé en pointe des fissures principales de CSC et des pénétrations intergranulaires. L'oxyde de nickel NiO et des oxydes de type spinelle sont observés sur les parois de la fissure. De plus, en pointe de fissure, une zone déchromée (riche en nickel) est observée par différents auteurs ([Laghoutaris, 2009], [Lim, 2013] et [Olszta, 2013]). Pour [Laghoutaris, 2009] et [Lim, 2013], cette zone déchromée n'est pas symétrique et elle n'est localisée que d'un seul côté du joint de grains.

La formation de l'oxyde de chrome nécessite un apport d'oxygène en pointe de fissure ou de pénétrations intergranulaires et un apport de chrome via les joints de grains métalliques et / ou le volume. Dans la suite de cette partie, nous allons faire un point sur les données de la littérature sur le transport et la diffusion de ces espèces.

2.1.4. Diffusion et transport de l'oxygène dans les oxydes de surface et les fissures de CSC

Un des premiers stades du phénomène de corrosion sous contrainte concerne l'oxydation des joints de grains. Cette étape nécessite un apport en oxygène jusqu'à la pointe de la pénétration intergranulaire, qui doit donc diffuser à travers la couche d'oxyde de surface et / ou dans l'oxyde localisé dans le joint de grains. C'est pourquoi, l'objet de ce paragraphe est de faire un point sur la diffusion et le transport de l'oxygène dans l'oxyde de surface et dans les fissures de CSC afin d'estimer si la diffusion de l'oxygène pourrait être une étape limitante du mécanisme de CSC.

Dans ce contexte, [Laghoutaris, 2009] a réalisé des tests d'oxydation en milieu REP à 325°C sur des coupons en Alliage 600. Ces expériences ont été réalisées en deux étapes. D'abord il a exposé pendant 1340 heures les échantillons en milieu REP puis les échantillons ont été testés pendant 67 heures en milieu primaire contenant du H_2^{18}O afin de caractériser la localisation de cet isotope au cours de la seconde étape de l'essai.

Les cartographies nano-SIMS en section transverse montrent qu'au bout de 67 heures le marqueur isotopique ^{18}O a atteint la pointe de la pénétration intergranulaire sur une profondeur d'environ 2 μm . Ce résultat a permis à l'auteur de proposer un ordre de grandeur de la cinétique de transport de l'oxygène dans le joint de grains oxydé à 325°C. Il est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le transport de l'oxygène pourrait s'expliquer par la présence de pores interconnectés dans les pénétrations intergranulaires et dans les fissures de CSC comme évoqué par [Olszta, 2011-1], comme expliqué dans la suite de ce chapitre.

De son côté, Jambon [Jambon, 2012] a mesuré le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de surface de l'Alliage 600 exposé en milieu primaire à 325°C. Pour ses conditions d'essai, la couche d'oxyde en surface est constituée de cristallites externes de 30-80 nm d'épaisseur et d'une couche d'oxyde interne continue de grains nanométriques (taille inférieure à 20 nm). Les essais ont été réalisés en deux étapes. Les coupons ont été exposés en milieu REP pendant 516 heures puis pendant 9 heures en milieu primaire contenant des marqueurs isotopiques, ^2D et ^{18}O . En supposant que la diffusion a lieu via les courts-circuits de diffusion (joints de grains de l'oxyde), le coefficient de diffusion du

marqueur isotopique ^{18}O mesuré à 325°C est égal à $D_{cc} = 5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. La valeur calculée par Jambon est cohérente avec les résultats obtenus par [Huntz, 1997] et [Marchetti, 2007].

Le Tableau 2.1 résume les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène mesurés à 325°C dans un joint de grains oxydé et dans l'oxyde de surface.

Température [°C]	Type de l'oxyde	Espèce diffusante	D_{cc} cm^2/s	Nature de données	Référence
325	Chromite mixte de Ni et Fe	O	$1,7.10^{-13}$	Evaluation à partir des cartographies nano- SIMS	[Laghoutaris, 2009]
	Cr_2O_3	O	5.10^{-17}	Extrapolation à partir des mesures réalisées entre 700 et 900°C	[Huntz, 1997]
	Chromite mixte de Ni et Fe	O	10^{-18}	Profils SIMS	[Marchetti, 2007]
	Chromite mixte de Ni et Fe	O	5.10^{-17}	Profils SIMS	[Jambon, 2011]

Tableau 2.1. Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion ou de transport de l'oxygène dans les pénétrations intergranulaires et la couche d'oxyde

On peut remarquer que la valeur obtenue par Laghoutaris est significativement supérieure (facteur 10^4) à celles proposées par les autres auteurs. Si on utilise la valeur proposée par Jambon afin de calculer le temps nécessaire pour que l'oxygène arrive en pointe de la pénétration intergranulaire d'une profondeur de $2 \mu\text{m}$ (correspondant à la pénétration intergranulaire qui a été observée par Laghoutaris), on obtient 25 années, ce qui est incompatible avec les observations expérimentales et le retour d'expériences. Nous pouvons en conclure que la cinétique proposée par Laghoutaris correspondrait plutôt à un phénomène de transport de l'espèce chimique et non pas à de la diffusion en solution solide. Le mécanisme de ce transport n'est pas défini. Toutefois, des études par microscopie électronique en transmission ([Olszta, 2011-1] et [Olszta, 2011-2]) montrent la présence de nano-porosités interconnectées dans des pénétrations intergranulaires d'oxyde formées sur un échantillon en Alliage 600 exposé en milieu primaire à 325°C . Ce résultat permettrait donc d'expliquer la valeur élevée de la vitesse de transport calculée par Laghoutaris. Cependant, ces porosités ne sont pas systématiquement observées par tous les auteurs lors des observations MET [Laghoutaris 2009].

2.2. Mécanismes de la corrosion sous contrainte

De nombreux mécanismes de CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP sont proposés dans la littérature. Citons notamment les travaux de [Lynch, 1988], [Cassagne, 1990], [Scott, 1993], [Andrieu, 1996], [Magnin, 1996], [Rebak, 1996], [Was, 1996], [Was, 1996], [Mithieux, 1997], [Laghoutaris, 2009], [Jambon, 2012]. Cette partie vise à n'en présenter qu'une partie. À l'issue de cette partie, une discussion sur ces mécanismes sera présentée.

2.2.1. Mécanisme d'oxydation interne

La Figure 2.10 présente le modèle d'oxydation interne. Ce mécanisme a été proposé par Scott et ses co-auteurs [Scott, 1993], [Scott, 1996], [Scott, 1999]. Il est basé sur la

fragilisation des joints de grains par la diffusion de l'oxygène et la formation d'oxydes en avant de la pointe de fissure et suppose les étapes suivantes :

1. la diffusion de l'oxygène sous forme atomique le long des joints de grains de l'alliage,
2. l'oxydation de l'élément le moins noble de l'alliage par un processus d'oxydation sélective,
3. la propagation de la fissure qui résulte de la fragilisation du joint de grains due à son oxydation et à la formation de nodules d'oxydes.

Ce mécanisme implique que l'oxygène diffuse dans les joints de grains de l'alliage en avant de la pointe de fissure, ce qui constitue l'étape limitante de ce mécanisme.

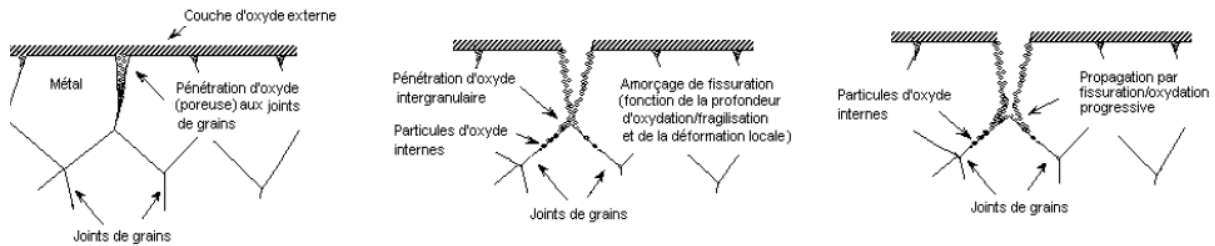


Figure 2.10. Représentation schématique du modèle d'oxydation interne proposé pour la fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire, [Scott, 1993]

2.2.2. Mécanisme d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local

[Laghoutaris, 2009] a proposé un modèle de fissuration intergranulaire basé sur l'action fragilisante de la formation d'un oxyde riche en chrome en pointe de fissure. Ce modèle est basé sur une oxydation sélective et dissymétrique contrôlée par la vitesse de diffusion du chrome dans le métal de base. L'aspect dissymétrique de la pointe de la fissure est expliqué par une différence d'orientation cristalline entre les deux grains adjacents qui conduit à un taux de déformation local différent. Sous l'action de la contrainte, la diffusion du chrome serait plus rapide dans le grain le plus déformé et qui contient le plus de défauts. Sur la Figure 2.11 est présenté le modèle de CSC proposé par Laghoutaris.

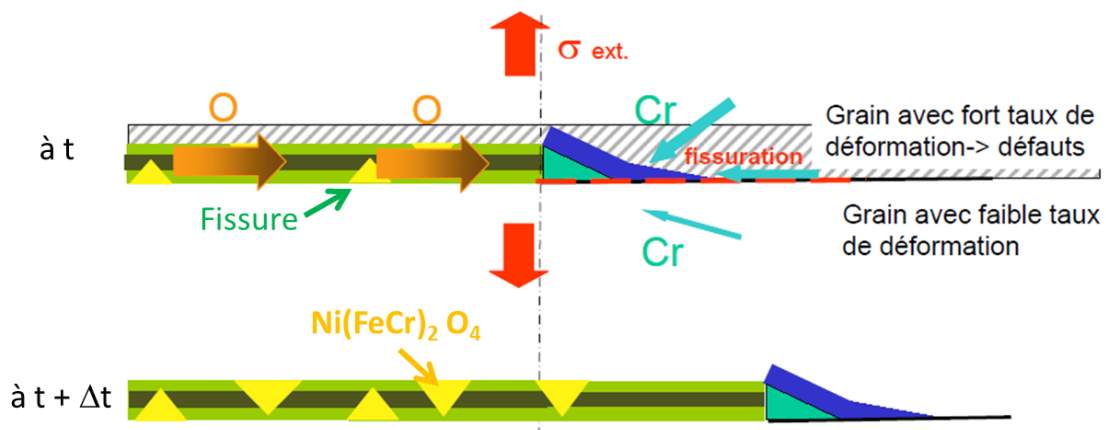


Figure 2.11. Mécanisme d'oxydation sélective contrôlé par le taux local de défauts. [Laghoutaris, 2009]

Après rupture, l'oxyde de chrome réagirait avec l'oxyde de nickel NiO formé sur les parois de la fissure pour donner un oxyde de type spinelle ($NiCr_2O_4$). Ainsi, l'auteur propose que l'espacement entre les cristallites de spinelle, qui est de l'ordre de 150-200 nm, corresponde au pas de fissuration. De plus, cette zone coïncide avec la taille de la zone déchromée. Le mécanisme de fissuration proposé est donc un modèle de fissuration discontinue. L'avancement de la fissure s'effectuerait le long de la zone déchromée.

Dans une étude plus récente réalisée par [Fuji, 2011], des essais de traction sur des microéchantillons usinés par Focused Ion Beam (FIB) et ne contenant qu'un seul joint de grains montrent qu'une contrainte de 180-300MPa est nécessaire pour rompre un joint de grains oxydé tandis que pour un joint de grains non oxydé une contrainte de 1000 MPa est nécessaire, soit un abattement de 70 à 80%. De plus, les auteurs montrent que la rupture du joint de grains oxydé se produit à l'interface métal/oxyde. En revanche, ces essais n'ont pas permis de préciser si la rupture du joint de grains se situe du côté de la zone déchromée.

Des essais [Laghoutaris, 2009], ont montré que l'hydrogène comme l'oxygène atteignent la pointe de fissure en quelques heures, Laghoutaris en a conclu que ces étapes n'étaient donc pas limitantes dans le processus. Il propose alors que l'étape limitante soit associée à la diffusion du chrome dans le métal.

2.2.3. Mécanismes impliquant les interactions H₂/matériau/ plasticité

Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes basés sur les interactions hydrogène/matériau / plasticité [Lynch, 1988], [Magnin, 1996], [Jambon, 2012]. Nous détaillerons l'un des plus récents proposé par Jambon ([Jambon, 2011], [Jambon, 2012], [Jambon, 2013]).

Jambon a étudié l'influence de l'hydrogène sur la corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu primaire des REP. Elle a proposé un mécanisme de propagation de fissures de CSC basé sur la décohésion de joints de grains et sur le piégeage de l'hydrogène dans la zone plastique. Ce mécanisme discontinu implique les étapes suivantes :

1. Amorçage d'une fissure sous l'effet d'une contrainte imposé au matériau.
2. Formation d'un oxyde riche en chrome en pointe de la fissure. La croissance de l'oxyde en pointe de fissure induit un champ de contraintes dans les grains. L'hydrogène formé par la réaction d'oxydation en pointe de fissure diffuse dans le matériau. La réaction d'oxydation conduit aussi à l'injection de lacunes dans le matériau.
3. L'hydrogène est piégé dans la zone plastique en pointe de fissure.
4. La formation de porosité et la déchromisation de la solution solide diminuent la résistance du joint de grains et par conséquent entraîne la décohésion du joint de grains.
5. Un incrément de propagation se produit alors dans le joint de grains fragilisé.

Il faut préciser que Jambon fait l'hypothèse que :

- d'une part, l'injection massive de lacunes dépend de la quantité d'hydrogène incorporé dans le matériau ce qui implique une dépendance de la diffusion du chrome vis-à-vis de l'injection massive de lacunes.
- d'autre part, la présence d'une quantité importante d'hydrogène va abaisser l'énergie du joint de grains et permettre ainsi la propagation de la fissure le long de la zone déchromée.

En conclusion, dans ce modèle, l'injection massive de lacunes et d'hydrogène va modifier à la fois les propriétés du joint de grains et implicitement entraîner l'adoucissement de la solution solide autour du joint de grains.

L'étape limitante identifiée de ce mécanisme concerne la diffusion du chrome car, d'une part, la croissance du nodule d'oxyde de chrome en pointe de la fissure et, d'autre part, la déchromisation de la solution solide dépendent de la cinétique de diffusion du chrome.

2.2.4. Synthèse des mécanismes de CSC

À l'issue de cette partie bibliographique concernant les mécanismes de CSC, nous noterons les points clés suivants :

- i. Le mécanisme d'oxydation interne proposé par Scott [Scott, 1993], [Scott, 1996], [Scott, 1999] est basé sur la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains de l'alliage en avant de la pointe de la fissure et conduit à la formation de nodules d'oxydes qui entraînent la fragilisation du joint de grains. Les résultats expérimentaux de [Panter, 2002], [Panter, 2006], [Ter-Ovanesian, 2013] confirment l'existence de nodules d'oxydes sur les joints de grains jusqu'à une distance de 10 μm de la pointe de la fissure et cela pour quelque milliers d'heures d'exposition en milieu primaire à 360°C. Toutefois, les nodules d'oxydes ne sont mis en évidence que par SIMS inverse. Ils n'ont pas été mis en évidence par MET. Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains d'un alliage base nickel proposés dans la littérature ne permettent pas d'expliquer les distances de diffusion proposées dans ce modèle.
- ii. Le modèle de [Laghoutaris, 2009] est basé sur une oxydation sélective et un appauvrissement en chrome dissymétrique. En faisant l'hypothèse que l'oxygène est présent en quantité suffisante en pointe de fissure ou de pénétrations intergranulaires, il propose que, sous l'action de la sollicitation mécanique macroscopique, la diffusion du chrome dépende de l'état de déformation du grain et par voie de conséquence de son taux de défauts. La diffusion du chrome dans le métal serait donc une étape limitante pour le phénomène de CSC.

Afin de comprendre l'appauvrissement en chrome observé en pointe de la fissure et la formation dissymétrique de Cr_2O_3 le long du joint de grain, l'objet du prochain paragraphe est de faire une revue des données de la littérature concernant la diffusion du chrome dans les alliages base nickel. L'influence de la déformation sur la diffusion sera plus particulièrement traitée.

2.3. Diffusion du chrome dans les alliages base nickel

Cette deuxième partie de l'étude bibliographique porte sur la diffusion du chrome dans les alliages base nickel. Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, qu'une partie des caractérisations des oxydes en surface des alliages base nickel montre un appauvrissement en chrome dans l'alliage sous l'interface oxyde / métal. De plus, le mécanisme proposé par Laghoutaris, le modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local, est basé sur la dissymétrie de l'oxydation et de l'appauvrissement en chrome en pointe de fissure. Il propose une dépendance de la diffusion du chrome avec la déformation des grains. La diffusion du chrome serait plus rapide dans le grain le plus déformé, qui contient la plus grande quantité de défauts. La diffusion du chrome serait une étape limitante dans la compréhension de ce modèle. C'est pourquoi nous nous intéressons à l'influence de différents paramètres : température, composition chimique et déformation sur les mécanismes de diffusion du chrome.

2.3.1. Diagramme de phases Ni-Cr-Fe et chemins de diffusion à 500°C

La Figure 2.12. représente la section isotherme à 500°C du diagramme ternaire Ni-Cr-Fe proposée par Xiong [Xiong, 2012].

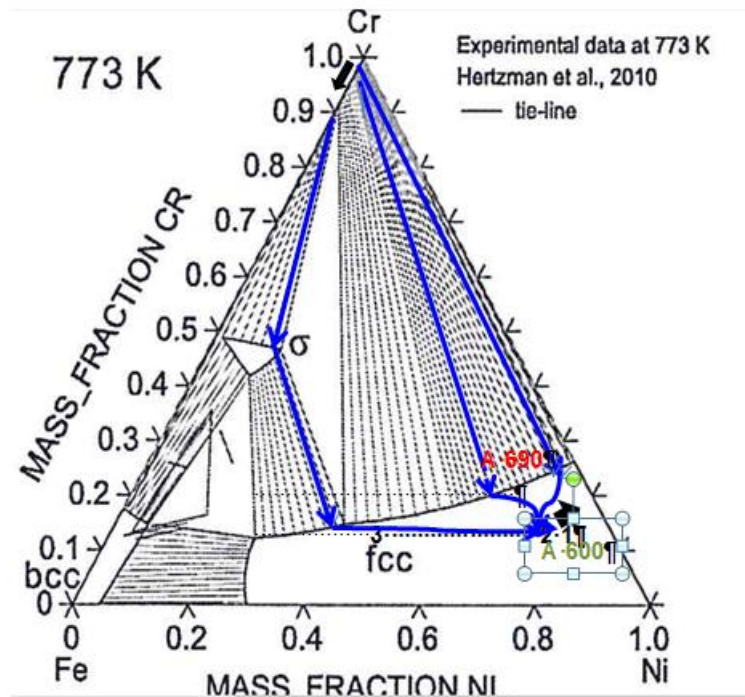


Figure 2.12: Section isotherme à 500°C du diagramme d'équilibre ternaire FeNiCr [Xiong, 2012]. Positionnement de l'Alliage 600 et représentation de 3 éventuels chemins de diffusion (flèches bleues) du Cr dans l'Alliage 600 et de l'échange de n atomes de Cr contre n atomes de fer entre γ -Ni et α -Cr (flèches noires et épaisses).

La structure cubique centrée du chrome ne peut admettre que du fer en solution solide. Au-delà de 10% en masse de fer, on est à l'équilibre soit avec la phase σ , soit avec du Fer α . Pour le système binaire Cr-Ni, une seule solution solide étendue, de structure cubique à faces centrées, γ -Ni existe. Une phase ordonnée peut se former à partir d'une concentration massique en chrome de 25%. [Xiong, 2012] n'a pas modélisé la phase Ni_2Cr , qui est la phase ordonnée à basse température. Pour le système binaire Ni-Fe, deux solutions solides sont prévues par le diagramme de phases. Il s'agit des phases α -Fe (structure cubique centrée) et γ -Ni (structure cubique à faces centrées).

L'Alliage 600 apparaît dans le domaine monophasé γ -Ni de la Figure 2.12 alors que l'Alliage 690 (Ni-30Cr-10Fe) apparaît dans le domaine biphasé γ -Ni + α -Cr. Pour l'Alliage 690, ceci ne correspond pas à la réalité puisqu'il est monophasé. Sa composition est cependant proche de la saturation. Malgré cette incertitude, la représentation de Xiong est choisie car c'est l'une des rares à être disponible à 500°C. L'auteur attribue le manque de précision des calculs d'équilibres thermodynamiques à basse température à la difficulté d'inclure les contributions du magnétisme à l'enthalpie libre de Gibbs aux températures inférieures aux températures de Curie des alliages. C'est pourquoi il n'a pu effectuer les calculs de l'ensemble des diagrammes binaires et ternaires mais s'est concentré sur quelques portions des systèmes binaires.

Par conséquent, d'un point de vue de la thermodynamique, nous pouvons conclure que peuvent diffuser:

- de l'Alliage 600 vers un dépôt de chrome : et en supposant que la solution solide α -Cr soit limitée au binaire Cr-Fe, seul le fer est admis dans α -Cr. Le chemin de diffusion issu de l'Alliage 600 serait caractérisé par une diminution de la teneur en fer de l'alliage et une augmentation de celle en chrome.
- d'un dépôt de chrome vers l'Alliage 600 : le Cr peut diffuser. Le diagramme de phases prévoit la formation d'une couche de γ -Ni saturée en Cr (deux chemins de diffusions, 1 et 2, sont tracés). Comme la trajectoire des chemins de diffusions représente une succession d'alliages concentrés, le moteur de la diffusion n'est plus le gradient de composition mais les gradients de potentiels chimiques. Il n'est par conséquent pas exclu d'avoir des flux de diffusion de Fe et Ni suffisants pour atteindre deux équilibres biphasés successifs.

D'un point de vue de la thermodynamique, il est donc possible qu'avant de diffuser dans l'alliage, le chrome forme sous l'interface dépôt de chrome / alliage, une couche de phase σ ou de α -Fe. Il est à noter que les flèches épaisses noires représentées sur le diagramme correspondent à une vue simpliste des échanges d'atomes à l'interface, un atome de Cr contre un atome de Fe avec une interface immobile. En effet, la mobilité de l'interface Cr / γ -Ni saturé en Cr modifierait les bilans de flux. Ces données sont toutefois à prendre avec précaution, les données thermodynamiques de Xiong étant les seules disponibles, à notre connaissance, pour le système Fe-Cr-Ni à basse température.

De plus, les concentrations nécessaires à la formation de ces phases sont de plusieurs dizaines de pourcent massiques. Or, par la suite, nous utiliserons le traceur isotopique ^{54}Cr pour étudier la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 et nous nous intéresserons plutôt à des faibles teneurs de ^{54}Cr . Par conséquent, en première approximation, nous supposerons que les solutions de la loi de Fick proposées dans le cadre de l'autodiffusion et de l'hétérodifusion dans une solution diluée s'appliquent. Le détail de ces solutions fait l'objet des paragraphes suivants.

2.3.2. Généralités sur la diffusion

Ce paragraphe a pour objectif de présenter des généralités sur la diffusion. Selon les couples de diffusion étudiés, plusieurs cas peuvent être rencontrés :: autodiffusion, diffusion d'une espèce chimique en faible concentration dans un matériau pur (appelée aussi hétérodifusion à dilution infinie) et diffusion dans les alliages concentrés. Pour ce dernier cas, les phénomènes d'interdiffusion (et la thermodynamique) doivent être pris en compte.

La plupart des expérimentations de cette étude pourront être assimilée au second cas.

La diffusion (autodiffusion ou hétérodifusion à dilution infinie) correspond à la migration des espèces chimiques au sein d'un matériau sous l'effet d'un gradient chimique jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermodynamique. En régime stationnaire et permanent, dans un système unidirectionnel, le flux des particules J est donné par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

Le flux J est exprimé en nombre de particules (ou en moles) par unités d'aire et de temps. C est la concentration et est exprimée par un nombre d'atomes par unité de volume. D est le coefficient de diffusion exprimé en m^2/s ou en cm^2/s . Le flux est donc proportionnel au gradient de la concentration $C(x)$.

Dans le cas d'un régime non permanent où le flux de particules varie avec le temps et la profondeur, l'équation générale de la diffusion devient une équation partielle du second ordre. C'est la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Une conséquence importante de la deuxième loi de Fick est que sa solution, la fonction $C(x,t)$ dépend des conditions initiales et des conditions aux limites qui sont imposées par l'expérience.

2.3.3. Diffusion dans les matériaux polycristallins

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle à partir de la surface d'un échantillon polycristallin, [Harrison, 1961] a classé les mécanismes de diffusion en trois régimes cinétiques (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.13**) :

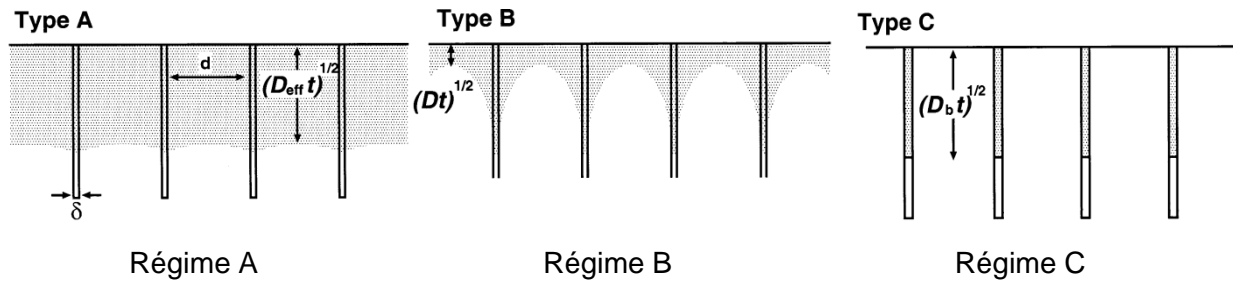


Figure 2.13. Régimes cinétiques de diffusion dans le cas d'un matériau polycristallin [Harrison, 1961]

i. Régime A

Dans ce cas, l'écart entre le coefficient de diffusion en volume D_v et le coefficient de diffusion aux joints de grains D_{jg} est faible et les profils de diffusion à partir de joints de grains se superposent au profil de diffusion en volume. Le coefficient de diffusion mesuré est alors un coefficient de diffusion apparent, D qui est donné par l'équation de Hart [Hart, 1957].

Ce régime de diffusion est généralement observé à haute température et/ou pour de longues durées de traitement thermique. La condition de validité du régime A est vérifiée lorsque la profondeur de pénétration $(D_v t)^{1/2}$ est bien supérieure au diamètre du grain d .

$$\sqrt{D_v \cdot t} \gg d \quad (2.4)$$

Le coefficient de diffusion D vaut alors :

$$D = (1 - s \cdot f) D_v + s \cdot f \cdot D_{jg} \quad (2.5)$$

Avec :

- D_v , coefficient de diffusion en volume
- D_{jg} , coefficient de diffusion aux joints de grains
- f , fraction volumique de joints de grains
- s , facteur de ségrégation

L'équation de Fick pour le régime non permanent a été résolue pour plusieurs conditions initiales et conditions aux limites. Nous présenterons uniquement les solutions suivantes :

- la solution dite de couche mince,
- la solution avec concentration constante en surface.

Solution couche mince [Mehrer, 2007], [Philibert, 1985]

Dans ce cas, un dépôt très mince est déposé sur la surface d'un échantillon massif considéré comme un milieu semi-infini. L'épaisseur du dépôt, h , doit donc être très petite devant la profondeur de pénétration (\sqrt{Dt}) :

$$h \ll \sqrt{Dt} \quad (2.6)$$

Les conditions initiales sont telles que :

- pour $t=0$, $C(x, 0) = M\delta(x)$

Où M est la quantité d'espèce diffusante et est égale à la quantité des atomes déposés par unité d'aire. δ représente la distribution de Dirac.

- pour $t>0$, $\int_0^{+\infty} C dx = M$ pour un dépôt en surface

La solution analytique est donnée dans ce cas par la relation suivante :

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.7)$$

Cette solution est également appelée solution gaussienne.

Des exemples de profils de concentration en fonction de la pénétration volumique pour ce cas sont représentés sur la Figure 2.14

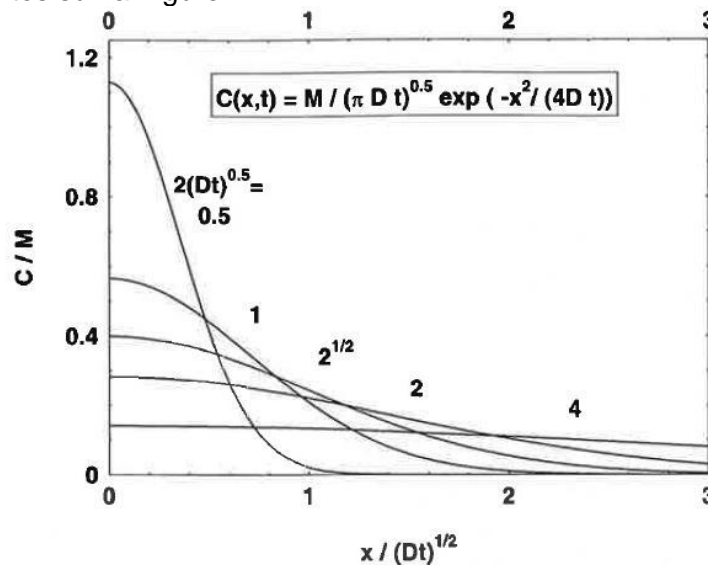


Figure 2.14. Solution couche mince. Courbes concentration-pénétration pour différentes valeurs de longueur caractéristique de diffusion $2(Dt)^{1/2}$ [Mehrer, 2007]

Les principales difficultés expérimentales pour ces cas de conditions de diffusion, sont la nécessité d'éviter toute oxydation de la face polie du substrat ou du dépôt lui-même ainsi que l'évaporation du dépôt pendant l'essai de diffusion [Adda, 1966].

Solution de la concentration constante en surface [Mehrer, 2007], [Philibert, 1985]

Dans ce cas, une concentration constante de l'élément diffusant est imposée en surface de l'échantillon. L'épaisseur du dépôt, h , doit donc être très supérieure à la profondeur de pénétration tout au long des expériences de diffusion :

$$h \gg \sqrt{Dt} \quad (2.8)$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites sont les suivantes :

- conditions initiales : $t = 0, x > 0 \quad C(x, 0) = C_0$
- conditions aux limites $t > 0, x = 0 \quad C(0, t) = C_s$

La solution analytique est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C-C_s}{C_0-C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.9)$$

Où erf est la fonction erreur et est exprimé par la relation : $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$. Cette fonction est tabulée dans des ouvrages [Philibert, 1985].

Pour le cas de la diffusion avec à l'équilibre une concentration superficielle constante : $C_0 = 0$, la solution analytique 2.9 devient :

$$\frac{C(x,t)}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.9 \text{ bis})$$

Où erfc est la fonction erreur complémentaire : $1 - \operatorname{erf}$.

La quantité de l'espèce diffusante qui pénètre dans le substrat par unité de surface s'exprime par :

$$M(t) = 2C_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.10)$$

Des exemples de profils de concentration en fonction de la pénétration volumique sont présentés sur la Figure 2.15 pour la solution de la concentration constante en surface.

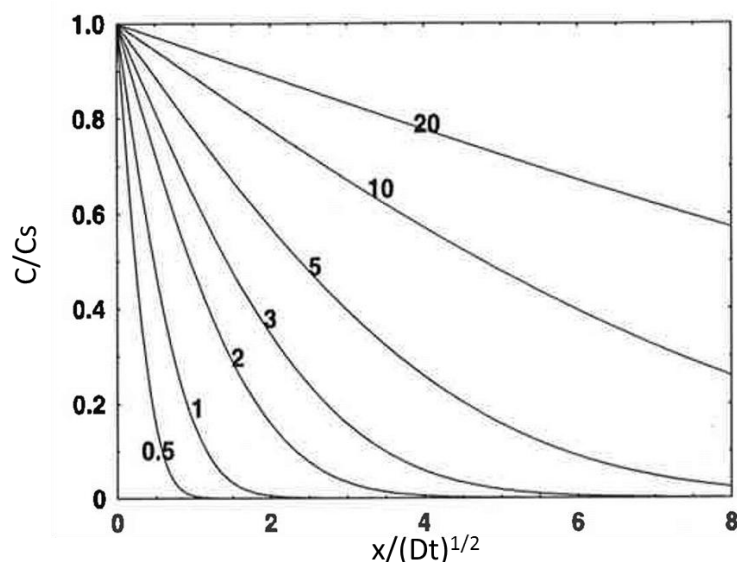


Figure 2.15. Solution concentration constante en surface. Courbes concentration-pénétration pour différentes valeurs de longueur caractéristique de diffusion $2(Dt)^{1/2}$ d'après [Mehrer, 2007]

Quelle que soit la solution choisie pour l'équation de Fick, le coefficient de diffusion D peut être obtenu par l'ajustement de la solution analytique de l'équation de diffusion sur les points expérimentaux.

Enfin, quel que soit le régime de diffusion, la diffusion est un processus thermiquement activé. Le coefficient de diffusion D suit la loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.11)$$

avec :

- D_0 facteur pré-exponentiel en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
- Q énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- R constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- T température en K.

ii. Régime B

Pour le régime B, la pénétration de l'espèce résulte simultanément de la diffusion directe en volume, de la diffusion aux joints de grains et assistée par une diffusion 'latérale en volume' à partir des joints de grains. Cependant, pour ce régime de diffusion, il n'y a pas de recouvrement des profils de diffusion à partir des joints de grains avec le profil de diffusion en volume. Chaque joint de grains peut être considéré comme un système isolé. La condition de validité de ce régime de diffusion est la relation suivante :

$$s\delta \ll \sqrt{D_v \cdot t} \ll d \quad (2.12)$$

Avec δ , l'épaisseur du joint de grain.

Le profil de concentration en fonction de la profondeur pour ce régime de diffusion comporte deux parties :

- une première partie qui correspond à la diffusion en volume dans les grains.
- une deuxième partie qui correspond à la diffusion le long des joints de grains.

Une représentation schématique du profil de diffusion pour le régime B est présentée sur la Figure 2.16.

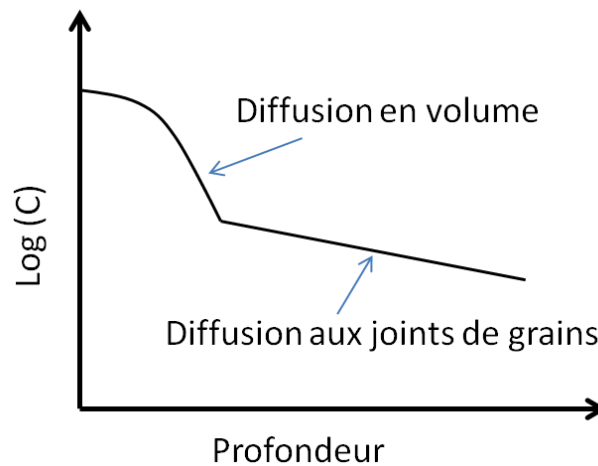


Figure 2.16. Profil de diffusion obtenu dans le cas du régime B d'après [Mehrer, 2007]

Afin de déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains, Le Claire [Le Claire, 1963] a proposé une approximation analytique pour calculer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans le cadre de la diffusion en régime B. Il faut préciser que pour cette solution les conditions initiales et aux limites peuvent être les mêmes que celles décrites pour les cas de la solution couche mince et de la solution concentration constante en surface. Le triple produit $s\delta D_{jg}$ peut être calculé avec la relation suivante:

- pour la solution couche mince [Le Claire, 1963], [Mishin, 1995], propose:

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = 1,308 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}} \right)^{-\frac{5}{3}} \quad (2.13)$$

- pour la solution de la concentration constante en surface [Le Claire, 1963], [Mishin, 1995] propose :

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = 1,322 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}} \right)^{-\frac{5}{3}} \quad (2.14)$$

Dans les deux cas, ces solutions nécessitent de connaître le coefficient de diffusion en volume D_v de l'espèce étudiée. Il peut être déterminé soit à partir d'expériences

complémentaires réalisées sur des monocristaux (méthode la plus fiable), soit à partir de la première partie du profil de diffusion.

Le deuxième terme de la relation $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}}\right)$ est donné par la pente de la droite obtenue en traçant $\ln C$ en fonction de $x^{6/5}$ avec x , la profondeur de pénétration. La puissance 6/5 n'a aucune signification physique mais permet de décrire correctement la partie du profil de diffusion correspondant à la diffusion aux joints de grains.

La relation (2.14) pour la solution de la concentration constante en surface est valable lorsque les deux conditions suivantes sont respectées :

- le paramètre β (paramètre de Le Claire) est supérieur à 10 avec :

$$\beta = \frac{s \cdot \delta \cdot D_{jg}}{2D_v(\sqrt{D_v t})} \quad (2.15)$$

- le paramètre α est inférieur à 0,1 avec :

$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2(\sqrt{D_v t})} \quad (2.16)$$

Pour le cas du dépôt mince (relation 2.13), trois cas de figure sont à considérer [Mishin, 1999]:

- si le paramètre β est supérieur à 10^4 le triple produit $s\delta D_{jg}$ peut être calculé avec la relation suivante :

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = 1,308 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}}\right)^{-\frac{5}{3}} \quad (2.17)$$

- si le paramètre β est compris entre 10^2 et 10^4 le triple produit $s\delta D_{jg}$ peut être calculé avec la relation suivante :

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = 1,206 \left(\frac{D_v^{0,585}}{t^{0,605}}\right)^{\frac{1}{1,19}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}}\right)^{-\frac{5}{2,975}} \quad (2.18)$$

- si le paramètre β est compris entre 10 et 10^2 le triple produit $s\delta D_{jg}$ peut être calculé avec la relation suivante :

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = 1,084 \left(\frac{D_v^{0,91}}{t^{1,03}}\right)^{\frac{1}{1,94}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{\frac{6}{5}}}\right)^{-\frac{5}{2,91}} \quad (2.19)$$

- le paramètre α est inférieur à 0,1 avec :

$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2(\sqrt{D_v t})} \quad (2.20)$$

Pour une description détaillée des solutions analytiques pour le régime B de diffusion, le lecteur peut se rapporter aux références suivantes [Mishin, 1995], [Le Claire, 1963].

iii. Régime C

Dans ce cas, la diffusion dans les joints de grains est prépondérante devant la diffusion en volume. Ce mode de diffusion est observé à de faibles températures et/ou pour des temps courts.

La condition de validité de ce régime doit respecter la condition suivante :

$$\sqrt{D_v \cdot t} \ll s\delta \quad (2.21)$$

Un autre critère de validité de ce régime est le suivant :

$$\alpha \gg 1 \quad (2.22)$$

Pour les cas de la solution couche mince et de la solution concentration constante en surface, les conditions initiales et aux limites sont les mêmes que celles décrites dans le début du paragraphe. Les solutions pour le régime C sont les suivantes. :

- pour le cas de la solution couche mince :

$$C_{jg}(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_{jg} t}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{jg} t}\right) \quad (2.23)$$

- pour la solution de la concentration constante en surface :

$$\frac{C_{jg}(x,t)}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{jg} t}}\right) \quad (2.24)$$

2.3.4. Méthodes expérimentales permettant de mesurer un coefficient de diffusion

Ce paragraphe a pour objectif de détailler les principales méthodes utilisées pour la mesure de profils de diffusion en fonction de la profondeur.

Tout d'abord, l'espèce chimique à étudier est déposée sur la surface polie par plusieurs méthodes [Philibert, 1985] :

- par voie électrochimique. Le dépôt est fait à partir d'une solution électrolytique contenant le traceur isotopique. Cette méthode est la plus souvent utilisée pour déposer un traceur radioactif.
- par métallisation ou par plasma. Dans ce cas, le dépôt est obtenu à partir d'une cible contenant le traceur isotopique.
- par évaporation sous vide. Cette méthode permet de déposer un traceur isotopique à partir d'une poudre.

Les principales méthodes qui sont utilisées pour mesurer expérimentalement les coefficients de diffusion en volume D_v ou aux joints de grains D_{jg} sont des méthodes directes destructives. Ces techniques sont décrites de façon détaillée dans les ouvrages de [Philibert, 1985] et [Mishin, 1995]. Ne seront décrites ici que les techniques les plus utilisées :

- la méthode de sectionnement comptage,
- la méthode de l'activité résiduelle dite méthode de Gruzin,
- la spectrométrie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry en anglais ou SIMS),
- la pulvérisation cathodique.

i. La méthode de sectionnement comptage [Adda, 1966].

La méthode de sectionnement comptage consiste à déposer un dépôt radioisotopique sur la surface de l'échantillon puis à sectionner l'échantillon en tranches successives perpendiculairement à la direction de diffusion du traceur. Les tranches sont ensuite analysées par comptage via la mesure de l'activité du radiotraceur (comptage de la radioactivité des émetteurs du radiotraceur β ou γ). Il faut mentionner que cette méthode implique que l'épaisseur de la tranche à analyser, dx , soit le plus souvent supérieure à $1\mu\text{m}$. Cette technique ne peut être utilisée qu'à des températures pour lesquelles la pénétration volumique est a minima 10 fois supérieure à dx , soit $10\mu\text{m}$ [Mishin, 1995].

ii. La méthode de l'activité résiduelle de Gruzin, [Adda, 1966]

Cette méthode [Gruzin, 1952] est basée sur une mesure de l'activité résiduelle, A_n , de la surface après chaque sectionnement (Figure 2.17).

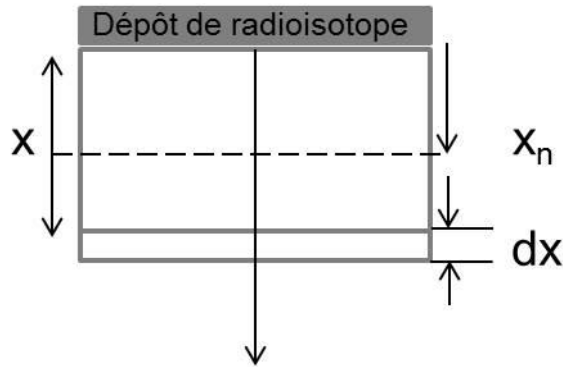


Figure 2.17 Schéma de principe de la méthode de Gruzin, [Gruzin, 1952]

L'activité résiduelle de l'échantillon d'une couche dx située à l'abscisse x sera égale à :

$$dA_n = kC(x) \exp [-\mu(x - x_n)]dx \quad (2.25)$$

Où k est une constante et μ est le coefficient d'absorption du radio-isotope. L'activité résiduelle totale est exprimée par la relation suivante :

$$A_n = k \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp [(-\mu(x - x_n))]dx \quad (2.26)$$

Le profil de concentration $C(x,t)$ est donné par la relation suivante:

$$C(x, t) = \mu A_n - \frac{\delta A_n}{\delta x_n} = C_0 \exp \left(-\frac{x_n^2}{4Dt} \right) \quad (2.27)$$

Connaissant le coefficient d'absorption μ , il est alors possible de représenter graphiquement $\log \left[\mu A_n - \frac{\delta A_n}{\delta x_n} \right]$ en fonction de x_n et de calculer D . Comme mentionné dans la description de la technique de sectionnement comptage, la limite de cette technique est la résolution en profondeur. La pénétration volumique doit atteindre a minima 10 μm .

iii. Spectrométrie de masse d'ions secondaires [Bouchoux, 2005]

La spectrométrie de masse des ions secondaires est une méthode d'analyse "in situ" destructive qui permet de tracer le profil de l'élément suivi en fonction du temps pendant l'abrasion ionique. En effet, cette technique permet d'analyser par un spectromètre de masse les ions secondaires émis par le substrat suite à un bombardement ionique. La résolution en profondeur est de 2 à 10 couches atomiques.

Après analyse, les mesures des cratères faites à l'aide d'un profilomètre permettent de tracer le profil de l'élément suivi en fonction de la profondeur, en supposant que la vitesse d'abrasion dans le substrat est constante. Plusieurs éléments avec leurs isotopes majoritaires et minoritaires peuvent être suivis simultanément au cours d'une même analyse, ce qui est un avantage considérable pour la technique. Toutefois, un inconvénient de cette technique concerne la rugosité de cratère qui peut augmenter pendant l'abrasion. Cela peut induire des incertitudes sur les mesures de profondeur de cratères et par conséquent sur l'estimation de la vitesse d'abrasion. Cette rugosité dépend à la fois de l'état initial de la surface de l'échantillon et de l'orientation cristalline de l'échantillon. Afin de s'affranchir de ce problème, l'échantillon doit avoir une surface avec la plus faible rugosité initiale possible. Un autre inconvénient de cette technique, commune à toutes les techniques de spectrométries de masse, est l'interférence isobarique (i.e. de même masse) des isotopes minoritaires. La limite de détection dépend de la résolution en masse de l'appareil ($m/\Delta m$) et peut varier de 5000 à 70000.

Cette technique a été utilisée dans cette étude. Une description plus détaillée de cette méthode ainsi que l'énoncé des conditions expérimentales choisies feront l'objet du 3^{ième} chapitre.

iv. Pulvérisation cathodique

Cette méthode permet de pulvériser par un plasma d'argon l'échantillon à analyser. Ce dernier est monté sur une cathode et par l'effet couplé d'un plasma d'Ar⁺ et d'un champ électrique, les atomes arrachés du substrat vont se déposer sur l'anode.

Les espèces pulvérisées dans la lampe à décharge peuvent être analysées par deux méthodes:

- par leur spectre d'émission lumineuse : c'est l'analyse par spectroscopie optique de décharge luminescente GD-OES (Glow Discharge Optical Spectrometry).
- par leur spectre de masse: c'est la spectroscopie massique de décharge luminescente GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy).

Cette technique présente l'avantage d'avoir un champ d'analyse de plusieurs millimètres, ce qui permet de mesurer la diffusion aux joints de grains sur les matériaux polycristallins. Un des inconvénients de cette technique concerne l'érosion préférentielle. La vitesse d'abrasion dépend en effet de l'état de surface, de l'orientation cristalline ou de l'hétérogénéité chimique et peut donc varier pour une même zone d'analyse.

Cette technique a également été utilisée dans cette étude afin de déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains. Une description plus détaillée de cette méthode ainsi que l'énoncé des conditions expérimentales choisies feront l'objet du 3^{ième} chapitre.

2.3.5. Diffusion du chrome dans les alliages base nickel

L'objet de ce paragraphe est de faire un bilan des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature sur la diffusion du chrome dans les alliages base nickel ainsi que les paramètres influençant la cinétique de diffusion, comme la teneur en chrome et la teneur en carbone.

2.3.5.1. Bilan des résultats de la littérature

La plupart des données expérimentales concernant la diffusion du chrome dans les alliages base nickel et rapportées dans la littérature sont obtenues à haute température: entre 585°C-1250°C pour la diffusion en volume ([Monma, 1964], [Askill, 1971], [Pruthi, 1977], [Huntz, 1979], [Guiraldenq, 1980], [Million, 1981] et [Chen, 2003]) et entre 400°C-1100°C pour la diffusion aux joints de grains ([Pruthi, 1977], [Huntz, 1979], [Guiraldenq, 1980], [Chen, 2003]).

Une synthèse de ces résultats est présentée dans le Tableau 2.2 et sur la Figure 2.18. Dans le Tableau 2.2 sont présentés les techniques expérimentales utilisées, les gammes de températures étudiées et les résultats d'énergie d'activation en volume et/ou aux joints de grains ainsi que leurs incertitudes lorsque celles-ci sont indiquées dans l'article. Ces résultats expérimentaux ont été obtenus par la technique de mesure de l'activité résiduelle dite méthode de Gruzin et de sectionnement comptage. La résolution en profondeur de ces de ces techniques est de l'ordre de 1 μm . Les résultats des coefficients de diffusion déterminés en volume semblent cohérents. Les valeurs mesurées aux joints de grains présentent une dispersion plus importante. Cela peut s'expliquer notamment par le fait que les résultats ont été obtenus soit sur un alliage Ni₈₀Cr₂₀ soit sur de l'Alliage 600 avec différentes teneurs en carbone [Chen, 2003] soit par le fait que les matériaux n'ont pas la même taille de grains. L'influence des éléments d'alliage sera traitée dans la suite de la bibliographie. De plus, aux plus basses températures ($T < 750^\circ\text{C}$), différentes méthodologies de dépouillement ont été utilisées ([Pruthi, 1977], [Chen, 2003]). Toutefois les résultats de ces auteurs restent cohérents.

Sur la Figure 2.18 les résultats expérimentaux obtenus par [Murarka, 1964] (carrés noirs) présentent une dispersion significative par rapport aux autres résultats de la littérature. Ces

valeurs ont été obtenues dans le nickel pur dans la gamme de températures de 350°C à 950°C. La taille de grains du matériau est de 2,5 mm. En effet, ces résultats mettent en évidence un régime de diffusion bimodale qui dépend de la température. Entre 600°C et 900°C il trouve une énergie d'activation de 170 kJ.mol⁻¹ et entre 350 et 600°C une énergie d'activation de 57 kJ.mol⁻¹. Il propose donc que, pour la gamme de températures comprise entre 600°C et 900°C, la diffusion s'effectue en volume alors que pour la gamme de températures 350°C-600°C, la diffusion s'effectue le long des joints de grains. Ces résultats sont obtenus sur un matériau non déformé. La taille de grains étant grande (2,5 mm), l'auteur écarte la possibilité d'une diffusion aux joints de grains. Nous avons décidé de ne pas utiliser le résultat de [Murarka, 1964] pour la détermination moyenne des énergies d'activation.

Sur la Figure 2.19 sont tracées les extrapolations des courbes enveloppes pour la diffusion du chrome en volume et aux joints de grains à partir des données issues de la littérature. Les courbes enveloppes sont représentées par des lignes bleues pour la diffusion en volume et par des lignes noires pour la diffusion aux joints de grains.

L'énergie d'activation moyenne pour la diffusion en volume du Cr dans les alliages base nickel, Q_v , a été calculée à partir de l'ensemble des résultats publiés dans la littérature (Figure 2.18.) entre la gamme de température 585°C et 1250°C et vaut (279±15) kJ/mol. L'énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grains Q_{jg} dans la gamme de températures 400°C-1250°C a été calculée à partir des résultats de [Pruthi, 1977], [Huntz, 1979], [Guiraldenq, 1980], [Chen, 2003], et vaut 185±27 kJ/mol. Le rapport (Q_{jg}/Q_v) est de 0,66. Il est généralement admis que le rapport entre le coefficient de diffusion en volume et celui au joint de grains est de l'ordre de 0,6 [Mishin, 1995]. Les valeurs moyennes du facteur pré-exponentiel D_0 (en volume et aux joints de grains) ont été également calculés et valent :

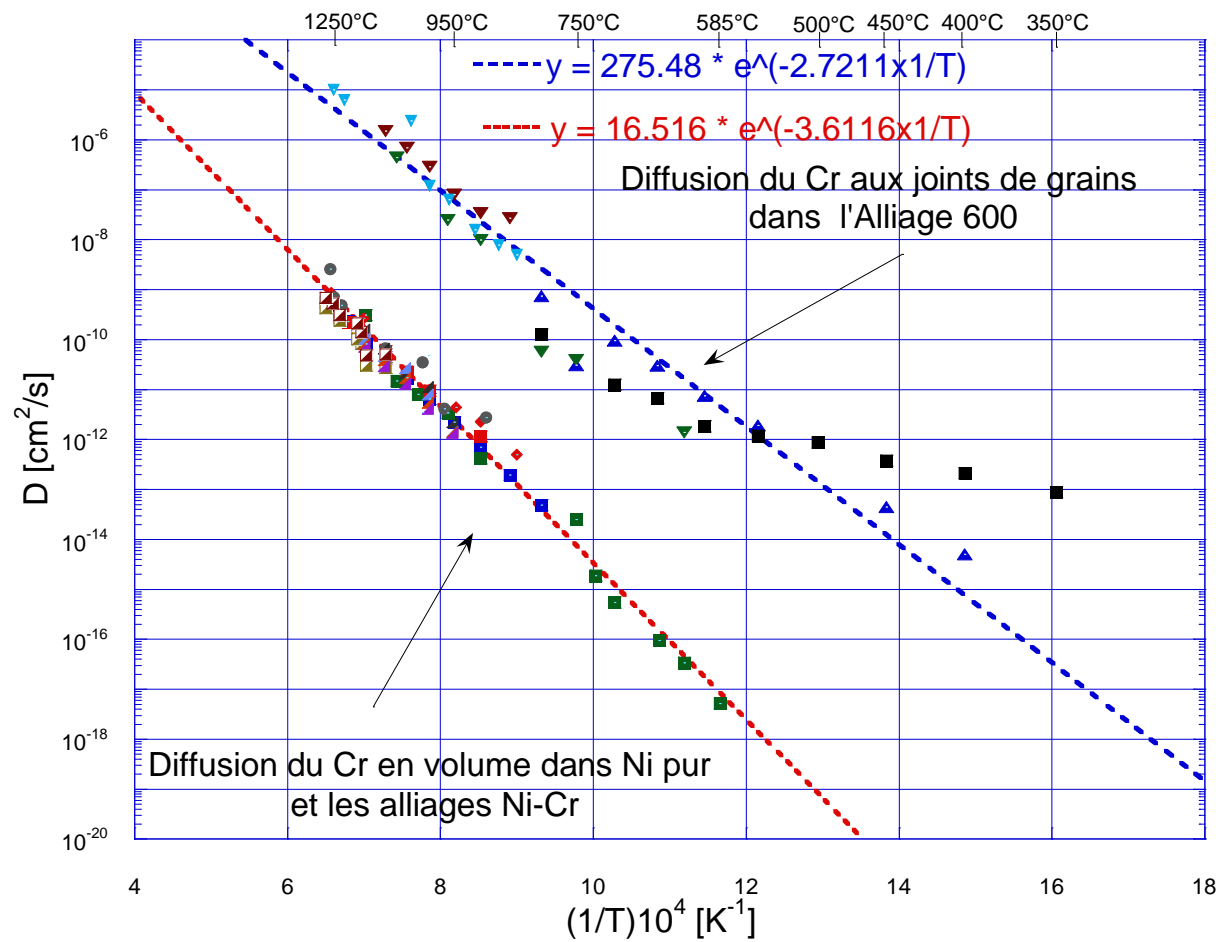
$$D_{0v}=(1,3\pm 1,3) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

$$D_{0jg}=(2,2\pm 1,8) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Il apparaît donc que les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains sont supérieurs d'un facteur 10000 par rapport aux coefficients de diffusion en volume pour la gamme de températures 600-1250°C.

Référence	Matériau	Taille de grains	Méthode d'analyse	Traceur isotopique	Gamme de températures étudiées pour Dv [°C]	Gamme de températures étudiées pour Djg [°C]	Énergie d'activation pour la diffusion en volume [kJ/mol]	Énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grains [kJ/mol]
[Pruthi, 1977]	A 600	3 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	800-1250		277,67±4,21	
[Pruthi, 1977]	A 600	50 µm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr		400-800		179±3,6
[Guiraldenq, 1980]	A 600	1 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	900-1200	850-1100	253	210
[Chen, 2003]	A 600	50-70 µm	Section comptage	⁵¹ Cr	585-1150	621-1073	286±4,1	203±5,2
[Huntz, 1979]	Ni 20%Cr	1 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	838-1250	800-1250	263	150
[Askill, 1971]	Ni 35%Cr	3 mm	Section comptage	⁵¹ Cr	890-1352		244±10,4	
	Cr pur						338	
[Murarka, 1964]	Ni pur	2,5 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	350-900			
[Million, 1981]	Ni pur	1 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	950-1200		292,1±19,5	
	Ni 4,7%Cr						292,1±20,6	
	Ni 14,3%Cr						293,6±14,4	
	Ni 29,4%Cr						288,5±6,9	
	Ni 34,4%Cr						288±12	
	Ni 47,7%Cr						284,2±15,2	
[Monma, 1964]	Ni pur	1-4 mm	Activité résiduelle	⁵¹ Cr	1100-1270		272,1±7,9	
	Ni 10%Cr						277,9±5,8	
	Ni 20%Cr						282,9±5,8	
	Ni 30%Cr						290,1±2,1	

Tableau 2.2. Synthèse des résultats expérimentaux concernant la diffusion du chrome dans le nickel pur ou dans les alliages base nickel



- Dv [Pruthi - A600]
- ▲ D jg [Pruthi - A600]
- Dv [Chen - A600]
- ▼ D jg [Chen - A600]
- Dv [Guiraldenq - A600]
- ▼ D jg [Guiraldenq - A600]
- Dapp [Murarka - Ni pur]
- ◆ Dv [Huntz - Ni 20%Cr]
- ▼ D jg [Huntz - Ni 20%Cr]
- Dv [Askill - Ni 35%Cr]
- ◻ Dv [Monma - Ni 10%Cr]
- ◻ Dv [Monma - Ni 20%Cr]
- ◻ Dv [Monma - Ni 30%Cr]
- ▲ Dv [Million - Ni pur]
- ▲ Dv [Million - Ni 4,7%Cr]
- ▲ Dv [Million - Ni 14,3%Cr]
- ▲ Dv [Million - Ni 29,4%Cr]
- ◻ Dv [Monma - Ni pur]

Figure 2.18. Synthèse des mesures de coefficients de diffusion du chrome dans les alliages base nickel en fonction de la température. Les lignes pointillées représentent la régression linéaire moyenne à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux respectivement pour la diffusion en volume (ligne pointillée rouge) et pour la diffusion aux joints de grains (ligne pointillée bleu)

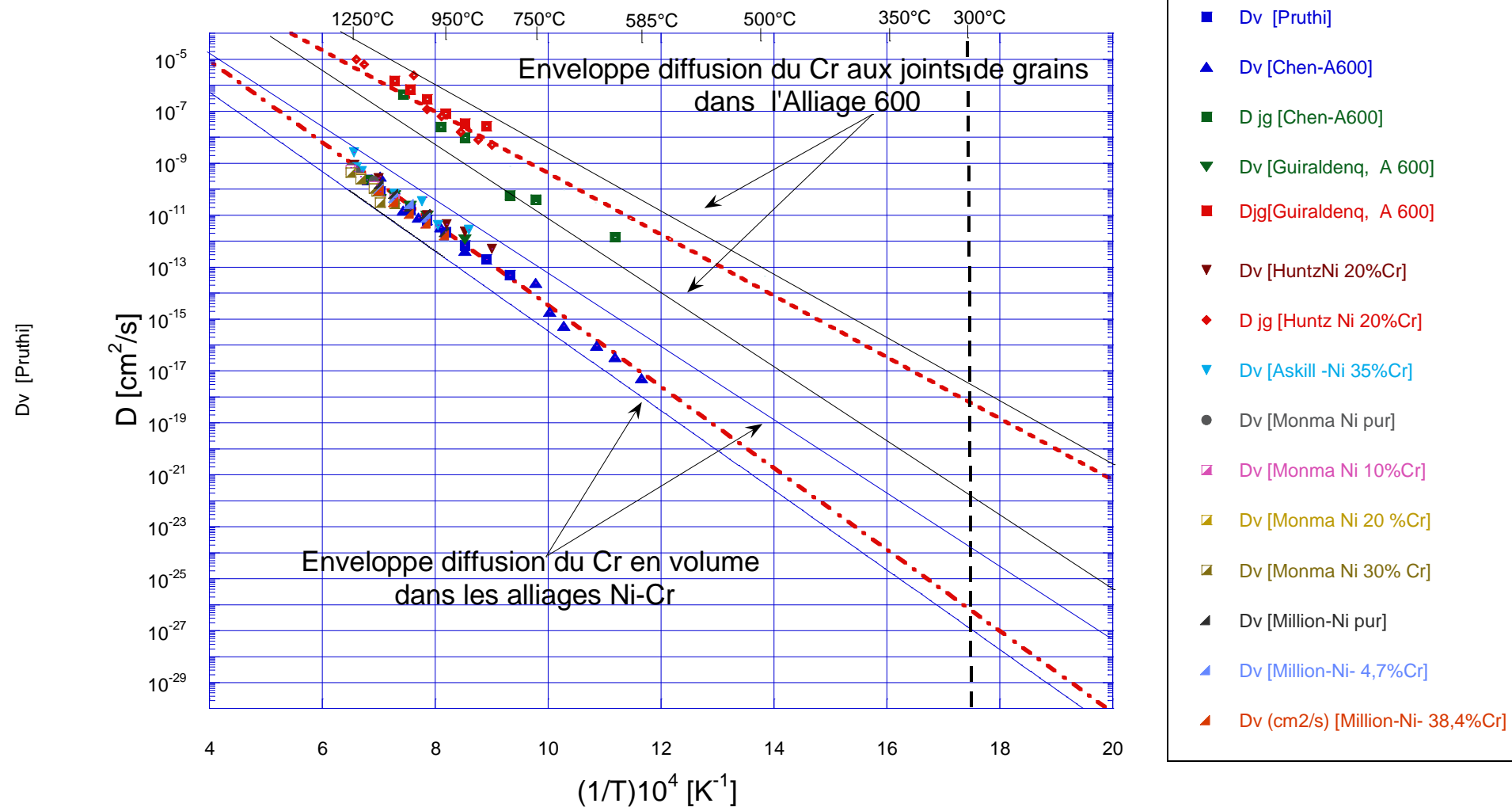


Figure 2.19. Synthèse des mesures de coefficients de diffusion du chrome dans les alliages base nickel en fonction de la température. L'enveloppe pour la diffusion du chrome en volume est représentée par les lignes bleues. L'enveloppe pour la diffusion aux joints de grains est représentée par les lignes noires. Les lignes pointillées rouges représentent les régressions linéaires moyennes tracées à partir de l'ensemble de résultats expérimentaux respectivement pour la diffusion du Cr en volume et aux joints de grains dans les alliages Ni-Cr.

Nous noterons que la gamme de températures couverte pour la diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 est de 585°C à 1250°C. Il n'y a donc pas de résultats expérimentaux pour les températures plus basses notamment, pour celles correspondant aux conditions de fonctionnement des REP (280-350°C).

Le paragraphe suivant a pour objectif de discuter de l'influence de différents paramètres sur la diffusion du chrome dans les alliages à base de nickel.

2.3.5.2. Influence de la teneur en chrome

[Million, 1981] ont étudié la diffusion des traceurs ^{59}Fe , ^{51}Cr et ^{63}Ni dans les alliages binaires Fe-Cr et Ni-Cr en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage. Les expériences de diffusion ont été réalisées entre 950°C et 1200°C.

Pour le système binaire Fe-Cr, l'étude a porté sur la diffusion des traceurs ^{51}Cr et ^{59}Fe pour des faibles concentrations en chrome de 0% à 8,8%.

Les résultats ont mis en évidence que les coefficients de diffusion du Cr dans le Fe pur sont supérieurs d'un facteur deux aux coefficients d'autodiffusion du Fe. En revanche, pour les alliages Fe-Cr, quelle que soit la teneur en chrome dans l'alliage, les coefficients de diffusion en volume du Cr et du Fe sont du même ordre de grandeur.

De plus, ces auteurs ont établi une relation entre le coefficient de diffusion en volume du ^{59}Fe et du ^{51}Cr dans le système binaire γ -Fe-Cr et la teneur en chrome de l'alliage.

$$D_{\gamma\text{-Fe-Cr}}^{\text{Fe}^*\text{Cr}^*} = \exp \left\{ -\frac{34181}{T} (1 - x_{\text{Cr}}) - 28,36x_{\text{Cr}} \right\} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.28)$$

Où T est la température en K et x_{Cr} est le % atomique de Cr dans l'alliage.

Pour le système binaire Ni-Cr, les coefficients de diffusion du ^{51}Cr et du ^{63}Ni ont été mesurés entre 950°C et 1200°C pour des teneurs en chrome comprises entre 0 à 47,7% atomique.

Les Figures 2.20 et 2.21 présentent la synthèse des résultats des coefficients de diffusion en volume du ^{51}Cr et du ^{63}Ni dans le système binaire Ni-Cr [Million, 1981]. Quelle que soit la teneur en chrome dans l'alliage, le coefficient de diffusion du ^{51}Cr est systématiquement supérieur au coefficient d'autodiffusion du ^{63}Ni dans le même alliage. Toutefois cet écart est faible et ces résultats restent du même ordre de grandeur.

Cette étude montre que les coefficients de diffusion du ^{51}Cr et du ^{63}Ni diminuent avec l'augmentation de la teneur en chrome de l'alliage jusqu'à une teneur en chrome de 30% atomique (Figure 2.20) puis augmentent.

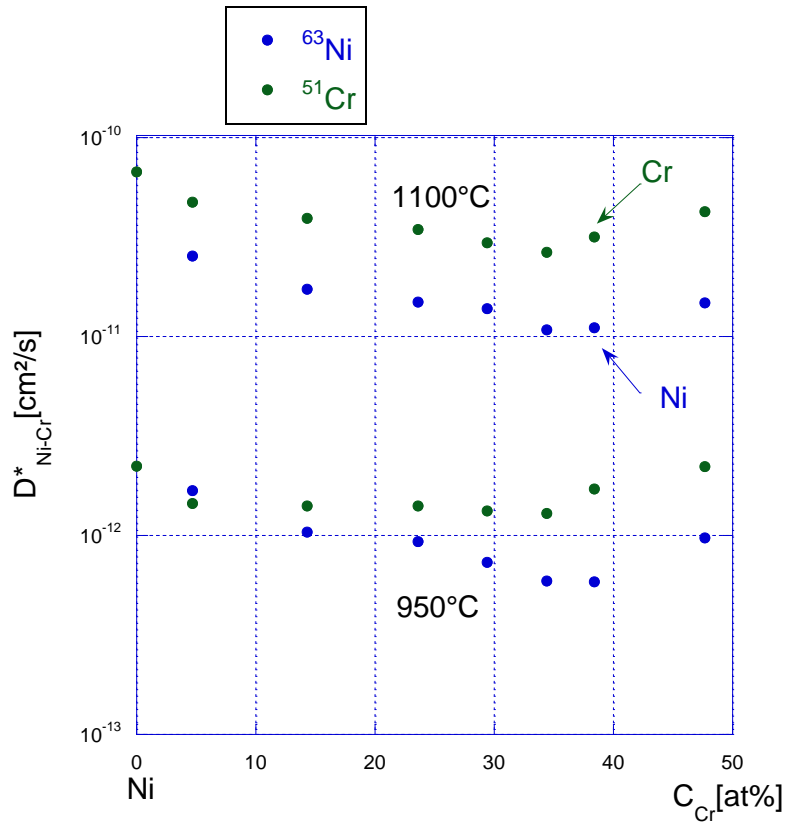


Figure 2.20. Influence de la concentration en chrome des alliages binaires Ni-Cr sur les coefficients de diffusion en volume du ⁵¹Cr et ⁶³Ni [Million, 1981]

De plus, cette étude montre, sur la Figure 2.21, que la diffusion du ⁵¹Cr dans les alliages Ni-Cr dans la gamme de températures 950°C -1200°C suit la loi d'Arrhenius. La régression linéaire de l'équation 2.29 correspond pour la diffusion du chrome dans le nickel pur (point bleus de la figure 2.21).

$$D_{Ni}^{51Cr} = 8,52 \cdot \exp\left(\frac{292,1 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.29)$$

Ces résultats mettent également en évidence le fait que lorsque la teneur en chrome augmente, le facteur pré exponentiel, D_0 , et l'énergie d'activation, Q_v , diminuent.

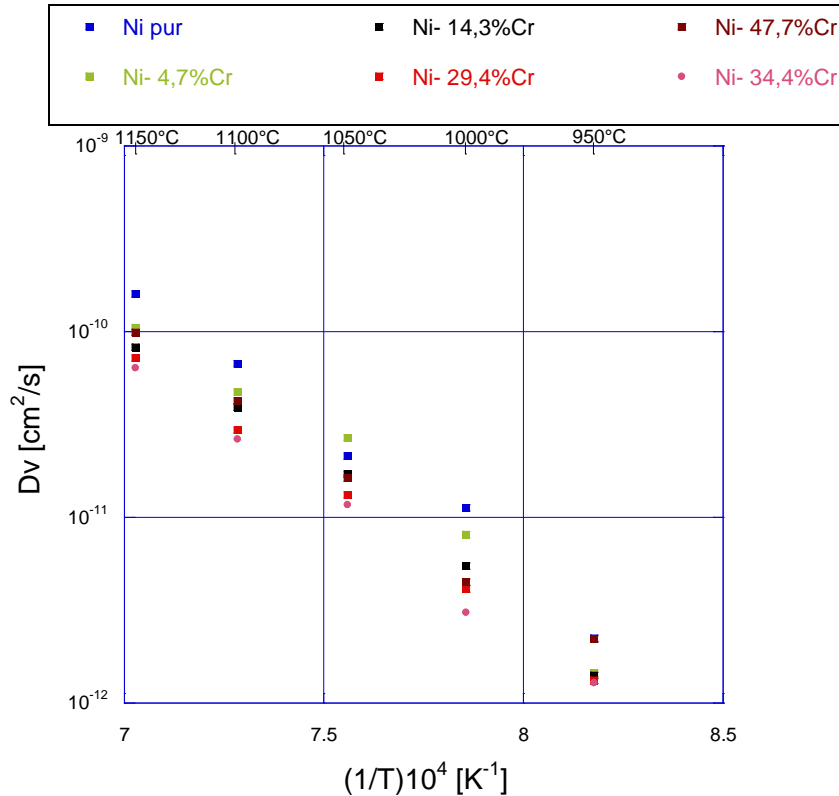


Figure 2.21. Coefficient de diffusion du Cr en volume dans les alliages Ni-Cr entre 950°C et 1150°C [Million, 1981]

Pour le système binaire Ni-Cr, l'évolution des coefficients de diffusion en volume du ^{63}Ni et du ^{51}Cr en fonction de la concentration en chrome de l'alliage valable pour la gamme de températures 950°C-1150°C est exprimée par la relation suivante (indifféremment que ce soit $D_{\text{Ni-Cr}}^{\text{Ni}^*}$ ou $D_{\text{Ni-Cr}}^{\text{Cr}^*}$):

$$\log(D_{\text{Ni-Cr}}^{\text{Ni}^* \text{Cr}^*}) = (\log(D_{\text{Ni}}^{\text{Ni}^* \text{Cr}^*}) - 2,16x_{\text{Cr}} + 3,24x_{\text{Cr}}^2) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.30)$$

Avec x_{Cr} = concentration en chrome en % atomique

Dans une autre étude, [Million, 1985] ont étudié la diffusion du ^{51}Cr et du ^{59}Fe dans le système ternaire Fe-(10-30%Cr)-(10-15%Ni) dans la gamme de températures 1013°C -1263°C. Ces résultats montrent que les coefficients de diffusion du ^{51}Cr et du ^{59}Fe augmentent avec la teneur en Fe dans l'alliage jusqu'à une teneur de 15% massique. Ensuite, à partir d'une teneur en Fe dans l'alliage supérieure à 15%, les coefficients de diffusion diminuent. De plus, il a mis en évidence que, $D_{\text{Cr}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}}$ avec $D_{\text{Cr}}/D_{\text{Ni}}=2,5$ et $D_{\text{Fe}}/D_{\text{Ni}}=1,8$. Ces résultats ont été confirmés par une autre étude [Rothman, 1980]. Une synthèse des résultats concernant la diffusion du chrome dans le système ternaire Fe-Cr-Ni est présentée sur la Figure 2.22

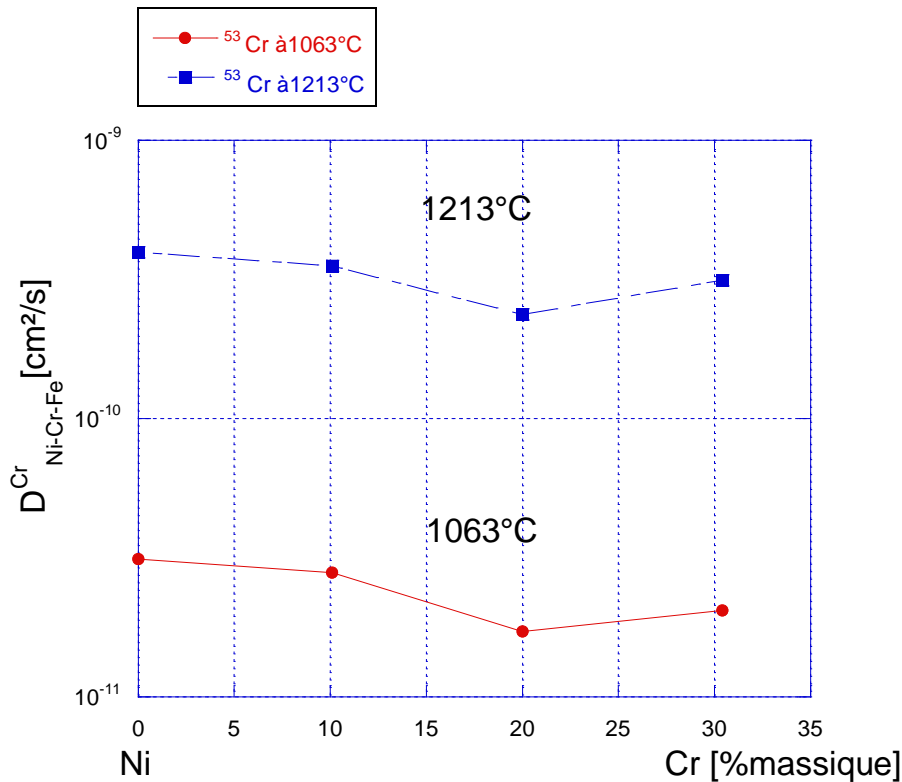


Figure 2.22. Evolution des coefficients de diffusion du ^{53}Cr en fonction de la teneur en chrome dans un alliage ternaire Fe-Cr-Ni [Million, 1985]

Ces études montrent que le coefficient de diffusion du chrome varie légèrement avec la composition de l'alliage. On observe généralement une légère diminution (inférieure à un ordre de grandeur) du coefficient de diffusion du chrome en volume dans les alliages Ni Cr pour des teneurs en chrome inférieures à 30 % atomique par rapport aux valeurs mesurées dans le nickel pur. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats concernant l'influence des éléments d'alliage sur les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains.

2.3.5.3. Influence de la teneur en carbone

[Huntz, 1979] et [Chen, 2003] ont étudié l'influence de la teneur en carbone sur la diffusion du chrome dans les alliages base nickel. Les résultats de Chen [Chen, 2003] sont cohérents avec ceux de Huntz [Huntz, 1979].

L'étude de [Chen, 2003] porte sur l'influence de la concentration en carbone (0,07%, 0,0015% et 0,004% massique) sur la diffusion du chrome dans l'Alliage 600. Les résultats sur la diffusion en volume sont synthétisés sur la Figure 2.23. Les expériences de diffusion ont été réalisées entre 585°C et 1150°C. Leurs observations semblent mettre en évidence le fait que l'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel pour la diffusion du ^{51}Cr en volume augmentent légèrement avec la teneur en carbone ce qui se traduit par une diffusion plus lente du chrome. Toutefois, ces résultats sont du même ordre de grandeur quelle que soit la teneur en C et l'influence de ce dernier peut être considérée comme négligeable (Figure 2.23).

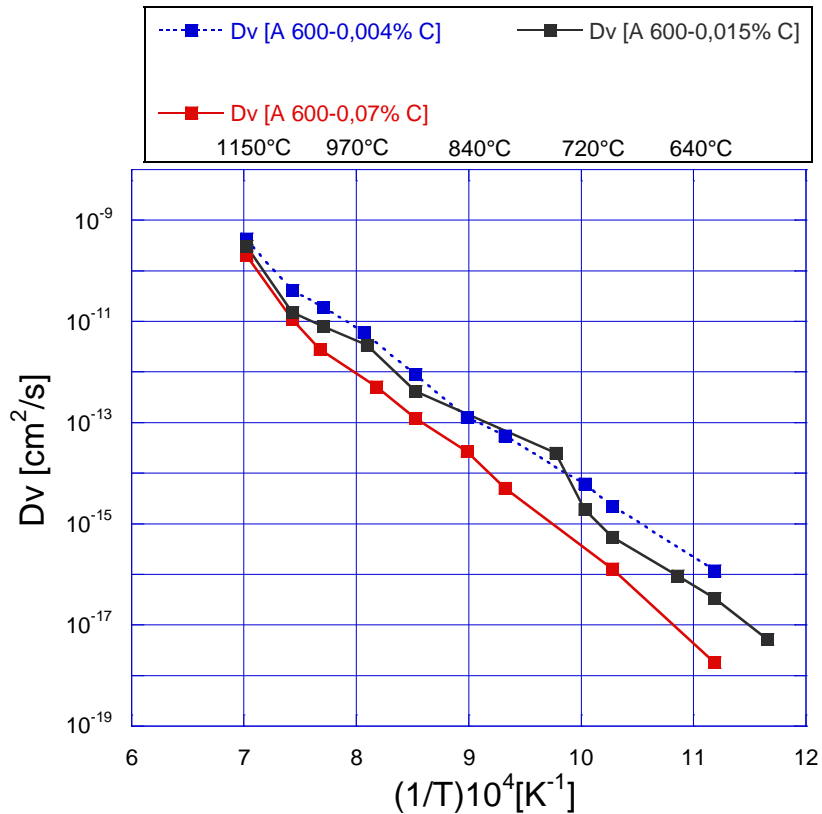


Figure 2.23. Evolution du coefficient de diffusion en volume du chrome en fonction de la teneur en carbone [Chen, 2003]

En ce qui concerne la diffusion du chrome aux joints de grains, les résultats de Chen, Figure 2.24, mettent en évidence :

1. une augmentation de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel avec la teneur en carbone ce qui se traduit par une diffusion plus lente aux joints de grains.
2. le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains pour l'alliage présentant une teneur en carbone de 0,004% massique à 621°C est quatre ordres de grandeur supérieur au coefficient de diffusion pour l'alliage présentant une teneur en carbone de 0,07%. Cet écart diminue avec l'augmentation de la température (Figure 2.24).

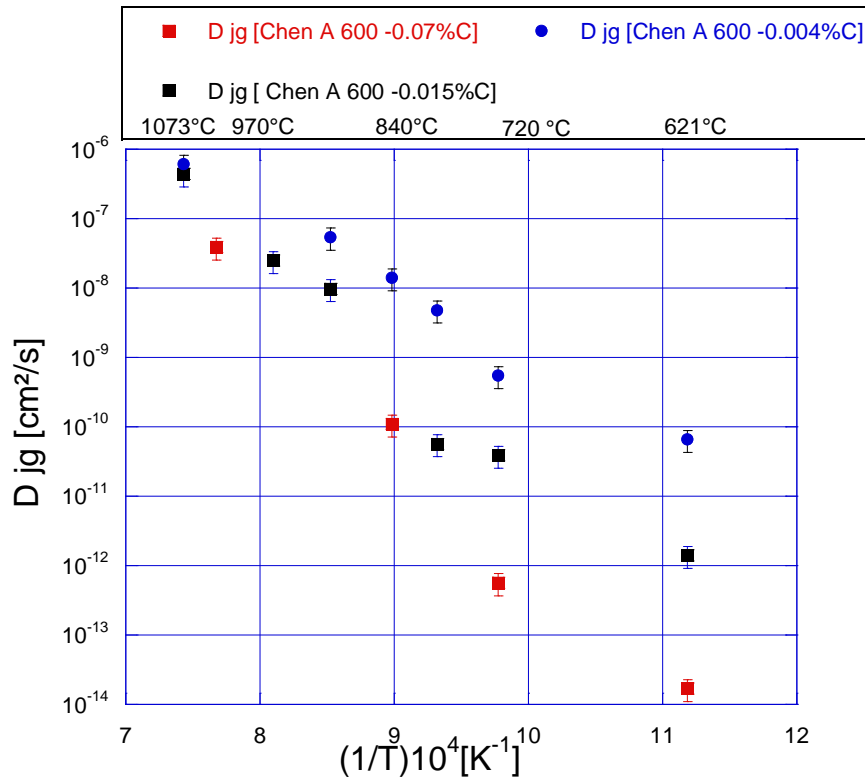


Figure 2.24. Evolution du coefficient de diffusion obtenue pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 en fonction de la teneur en carbone [Chen, 2003]

En résumé [Huntz, 1979] et [Chen, 2003] ont mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en carbone dans l'alliage entraîne une diminution du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains. Pour la diffusion en volume, l'influence est toutefois négligeable quelle que soit la température, alors que pour la diffusion aux joints de grains, l'effet est d'autant plus marqué que la température est basse.

2.3.6. Influence de la plasticité sur la diffusion

Si un matériau est soumis à une déformation plastique, cela entraîne la création de défauts ponctuels et linaires (dislocations) qui vont se déplacer dans le réseau cristallin. Ces défauts peuvent être considérés comme des « courts-circuits » de diffusion par rapport à la diffusion en volume dans un réseau cristallin qui contient moins de défauts. Dans ce cas, la diffusion le long de dislocations peut être assimilée à une diffusion via les joints de grains. Les traitements de profils sont alors comparables à ceux utilisés pour les cas des régimes B et C. Dans ce sens, Le Claire ([Le Claire, 1981], [Le Claire, 1982], [Le Claire, 1984]) a proposé une solution mathématique exacte pour la détermination du coefficient de diffusion, D_d appliqué au cas de la diffusion d'espèces chimiques dans une dislocation isolée et à celui de la diffusion dans un réseau de dislocations. Dans ce modèle, les dislocations sont considérées comme étant immobiles.

2.3.6.1. Méthodologie de calcul des coefficients de diffusion dans un réseau de dislocations [Le Claire, 1984]

Les dislocations sont considérées ici comme des tubes cylindriques de rayon r_d , perpendiculaires à la surface, rangés dans un réseau hexagonal (Figure 2.25) et pour lesquelles la diffusion est isotrope et conforme à la loi de Fick. Il faut préciser que cette méthodologie est valable lorsque la distance entre les dislocations est faible (densité de dislocations élevée). Le coefficient de diffusion le long des dislocations, D_d , est supposé très grand devant le coefficient de diffusion en volume, D_v . Toutefois, la diffusion en volume n'est pas négligée (régime de diffusion mixte).

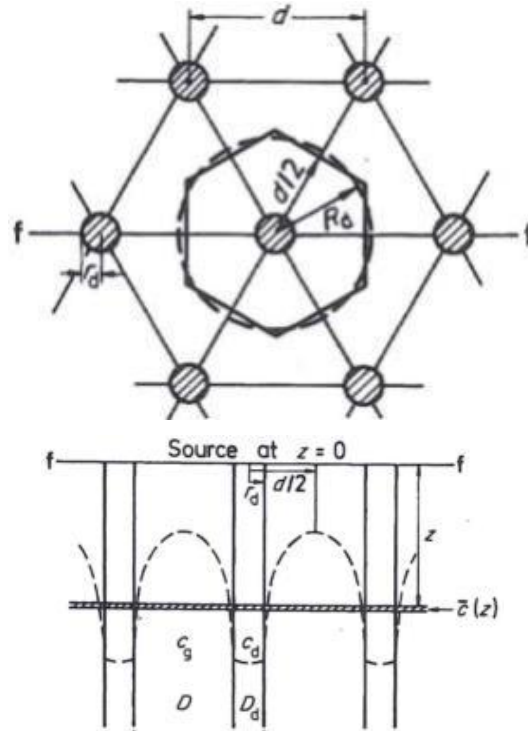


Figure 2.25. Représentation schématique de la diffusion dans un réseau de dislocations

[Le Claire, 1984]

L'expression de la concentration moyenne $C(z,t)$ à une profondeur z et au temps t est représentée par la somme de deux termes: le premier terme représente la diffusion en volume à partir de la surface et le deuxième terme représente la diffusion par les dislocations, dans lequel intervient, un facteur géométrique, ϵ_d avec :

$$\epsilon_d^2 = \pi r_d^2 \rho_d \quad (2.31)$$

avec ρ_d la densité des dislocations en cm^{-2} ,

r_d : le rayon d'une dislocation en cm,

ϵ_d : fraction volumique de dislocations

La concentration moyenne $C(z,t)$ est exprimée par la relation suivante :

i. cas de la concentration constante en surface:

$$C(\eta) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) - 2c_0 \epsilon_d^2 \beta_d \int_0^\infty x \exp(-x^2) \sin(\eta x) \sum_n \frac{\sigma_n [\exp(-y_n^2) - 1]}{T_n} dx \quad (2.32)$$

Où η est la pénétration réduite:

$$\eta = \frac{z}{\sqrt{Dt}} \quad (2.33)$$

$$\beta_d = \frac{D_d - D}{D} \alpha_d \quad (2.34)$$

$$\sigma_n = J_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) \left[Y_0(y_n \alpha_d) - \left(\frac{2}{y_n \alpha_d} \right) Y_1(y_n \alpha_d) \right] - Y_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) \left[J_0(y_n \alpha_d) - \left(\frac{2}{y_n \alpha_d} \right) J_1(y_n \alpha_d) \right] \quad (2.35)$$

$$T_n = \left[\frac{\Phi_d}{J_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right)} \right] - 0,5 \pi y_n \alpha_d (x^2 \beta - y_n^2 \alpha_d) \left[J_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) Y_1(y_n \alpha_d) - J_1(y_n \alpha_d) Y_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) \right] \quad (2.36)$$

y_n sont des racines de l'équation :

$$Y_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) \Phi_d - J_1 \left(\frac{y_n \alpha_d}{\epsilon_d} \right) \theta_d = 0 \quad (2.37)$$

Avec :

$$\Phi_d = 2zY_1(z\alpha_d) + (x^2\beta - z^2\alpha_d)Y_0(z\alpha_d) \quad (2.38)$$

$$\theta_d = 2zJ_1(z\alpha_d) + (x^2\beta - z^2\alpha_d)J_0(z\alpha_d) \quad (2.39)$$

$$\alpha_d = \frac{r_d}{\sqrt{D_v t}} \quad (2.40)$$

x et y sont des variables d'intégration. Les fonctions J_n et Y_n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) sont des fonctions de Bessel du premier et du second ordre.

ii. cas de la solution couche mince:

$$C(\eta) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \left[\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) + 2\sqrt{\pi} \varepsilon_d^2 \beta_d \int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) \cos \eta x \sum_n \frac{\sigma_n [\exp(-y_n^2) - 1]}{T_n} dx \right] \quad (2.41)$$

Il faut mentionner que le deuxième terme des relations 2.32 et 2.41 est une fonction qui dépend de η , α_d , et du rapport ε_d/α_d . ε_d/α_d représente le rapport entre la pénétration volumique $\sqrt{D_v t}$ et la distance entre les dislocations, $d/2$ (Figure 2.12). La dépendance du second terme des équations 2.32 et 2.41 conduit à des formes différentes du profil de diffusion et permet de définir trois régimes. Pour une description détaillée de ces trois régimes, le lecteur peut se rapporter aux travaux de Le Claire ([Le Claire, 1981], [Le Claire 1982] et [Le Claire 1983]).

- Si la densité des dislocations est faible comparée à la distance de diffusion ($0 < \frac{\varepsilon_d}{\alpha_d} < 1$), le second terme des équations (2.32) et (2.41) est négligeable. Une dépendance linéaire de $\ln C(z)$ avec z^2 est observée et un coefficient de diffusion apparent D_{eff} peut être estimé à partir de la pente $\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z^2}$. Dans ce cas le coefficient de diffusion D_{eff} est équivalent à D_v .
- Si la densité de dislocations est élevée au regard de la distance de diffusion ($\frac{\varepsilon_d}{\alpha_d} \geq 10$), une dépendance quasi-linéaire de $\ln C(z)$ avec z^2 est également observée. Un coefficient de diffusion apparent, D_{eff} , peut être mesuré de la même façon que précédemment. Il est équivalent au coefficient de diffusion calculé par la relation de Hart [Hart, 1957] :

$$D_{eff} \approx D_{Hart} = \varepsilon_d^2 D_d + (1 - \varepsilon_d^2) D_v$$

- Si $4 < \frac{\varepsilon_d}{\alpha_d} < 10$, le profil de diffusion présente deux parties : une première partie correspondant à la diffusion en volume et une seconde partie correspondant à la diffusion par les dislocations. Une dépendance linéaire de $\ln C(z)$ avec z est observée dans cette seconde partie du profil avec :

$$\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z} = -\frac{A(\alpha)}{\left(\sqrt{\frac{D_d}{D_v}} - 1\right) r_d} \approx \frac{-A(\alpha)}{\left(\sqrt{\frac{D_d}{D_v}}\right) r_d} \quad (2.42)$$

Avec les conditions :

$$\left(\frac{D_d}{D_v}\right) \gg 1 \quad (2.43)$$

$$\alpha_d = \frac{r_d}{\sqrt{D_v t}} < 1 \quad (2.44)$$

$$A^2(\alpha) = \frac{8}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp(-z^2) dz}{z [J_0^2(z\alpha) + Y_0^2(z\alpha)]} \quad (2.45)$$

Où J_0 et Y_0 sont des fonctions de Bessel du premier et du second ordre.

La valeur de la fonction A est comprise entre 0,5 et 1 et varie lentement avec α . En connaissant α , la valeur de $A(\alpha)$ peut être déterminée à partir de l'abaque de la Figure 2.26.

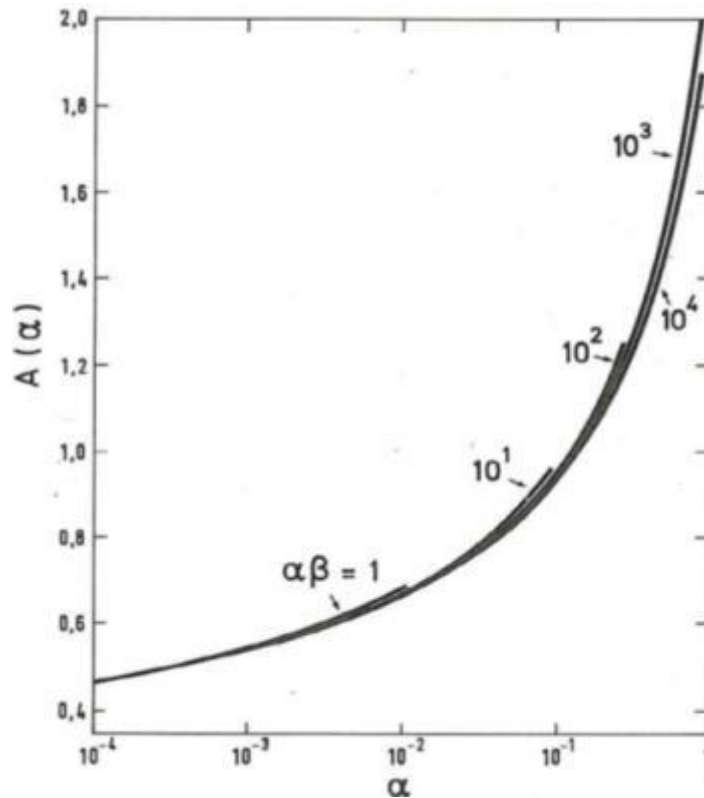


Figure 2.26. Variation de la fonction $A(\alpha)$ pour la solution couche mince ou concentration constante [Le Claire, 1984]

Le coefficient de diffusion le long des dislocations peut être déterminé avec la relation suivante :

$$D_d \approx \frac{A(\alpha)^2 \cdot D_v}{\left(\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}\right)^2 r_d^2} \quad (2.46)$$

Une valeur arbitraire est choisie pour le rayon d'une dislocation r_d . La littérature [Philibert, 1985], [Mehrer, 2007] propose de prendre r_d égal à 1nm.

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons aux résultats de la littérature concernant l'influence des dislocations sur la diffusion.

2.3.6.2. Influence des dislocations sur la diffusion

Il faut mentionner qu'il n'y a, à notre connaissance, pas de données dans la littérature concernant l'influence de la déformation ou de la densité de dislocations sur la diffusion du chrome dans les alliages base nickel. C'est pourquoi les résultats qui vont être présentés par la suite ont été obtenus sur d'autres matériaux.

[Widmer, 1962] a étudié l'influence des dislocations sur l'autodiffusion du ^{71}Ge dans le germanium monocristallin. Le germanium est un semi-conducteur et présente une structure cristalline de type diamant. Les éprouvettes ont été déformées selon deux méthodes:

- Méthode A - Déformation de la surface par polissage sous une pression de 0,196 MPa. L'épaisseur de la zone écrouie avec cette méthode est de l'ordre de 12 μm . Il faut préciser que la densité des dislocations n'est pas spécifiée pour ce type de déformation.
- Méthode B - Flexion de l'éprouvette selon la direction $[\bar{1}12]$ afin de favoriser l'activation d'un seul système de glissement $(1\bar{1}1)[110]$. Il est estimé que, dans ce cas, la densité de dislocations est de $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Les traitements thermiques ont été réalisés entre 720°C et 750°C. Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus sur des échantillons non déformés présentant la même orientation cristallographique et soumis au même traitement thermique. La méthode de

sectionnement comptage a été utilisée afin de déterminer les profils de diffusion du marqueur isotopique.

Les résultats expérimentaux obtenus par Widmer (Tableau 2.3) montrent que les coefficients de diffusion mesurés sur les échantillons avec une densité de dislocations de l'ordre de $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ne sont pas significativement supérieurs à ceux mesurés sur les échantillons non déformés (densité de dislocations $<10^3 \text{ cm}^{-2}$). Pour les conditions testées, il conclut qu'il n'y a pas d'effet notable d'une pré-déformation.

Essai	Température du traitement de diffusion [°C]	Éprouvette non déformée		Éprouvette déformée			
		Densité de dislocations [cm^{-2}]	Coefficient de diffusion mesuré D [cm^2/s]	Méthode de déformation	Densité de dislocations [cm^{-2}]	Coefficient de diffusion mesuré D' [cm^2/s]	Pénétration volumique $2\sqrt{Dt}$ [μm]
1	754	$<10^3$	$1,76 \cdot 10^{-14}$	A	Non spécifié	$2,4 \cdot 10^{-14}$	2,38
2	754	$<10^3$	$1,76 \cdot 10^{-14}$	A	Non spécifié	$1,8 \cdot 10^{-14}$	2,38
3	747	$<10^3$	$1,45 \cdot 10^{-14}$	B	$2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	3,65
4	752	$<10^3$	$1,64 \cdot 10^{-14}$	B	$2 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	3,46
5	752	$<10^3$	$1,64 \cdot 10^{-14}$	B	$2 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	3,46
6	752	$<10^3$	$1,64 \cdot 10^{-14}$	B	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{-14}$	3,46
7	720	$<10^3$	$5,8 \cdot 10^{-15}$	B	$2 \cdot 10^6$	$6,85 \cdot 10^{-13}$	2,68

Tableau 2.3. Résultats expérimentaux concernant l'influence de la densité de dislocations sur la diffusion du ^{71}Ge dans du Ge monocristallin [Widmer, 1962]

[Heldt, 1963] et [Bernardini, 1973] ont, eux aussi, étudié l'influence d'une pré-déformation sur la diffusion de l'antimoine et de l'indium dans des éprouvettes de germanium déformées. La déformation du matériau est mesurée pour toutes ces études via une densité de dislocations. En complément, Heldt a comparé la diffusion dans une direction parallèle et perpendiculaire à l'alignement de dislocations selon la méthode B décrite précédemment. Ces expériences ne mettent pas en évidence de différence significative sur la mesure des coefficients de diffusion pour les différents états de déformation ni selon l'orientation des systèmes de glissement. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 2.4.

Essai	Traceur	Direction de diffusion	Densité de dislocations [cm^{-2}]	Température de traitement de diffusion [$^{\circ}\text{C}$]	Coefficient de diffusion mesuré D [cm^2/s]
1	In	Isotrope	50	766	$1,89 \cdot 10^{-14}$
2	In	Isotrope	$8 \cdot 10^5$	803	$2 \cdot 10^{-13}$
3	Sb	// $[\bar{1}12]$	$2 \cdot 10^6$	692	$5,8 \cdot 10^{-13}$
4	Sb	$\perp [\bar{1}12]$	$1 \cdot 10^5$	692	$5,8 \cdot 10^{-13}$
5	Sb	Isotrope	30	690	$4,6 \cdot 10^{-13}$
6	Sb	// $[\bar{1}12]$	$2 \cdot 10^6$	650	$1,14 \cdot 10^{-13}$
7	Sb	$\perp [\bar{1}12]$	$1 \cdot 10^5$	650	$1,14 \cdot 10^{-13}$
8	Sb	Isotrope	30	660	$2,6 \cdot 10^{-13}$

Tableau 2.4. Mesures des coefficients de diffusion en fonction de la densité de dislocations de l'In et du Sb dans du Ge monocristallin, [Heldt, 1963]

Des études plus récentes concernant l'influence des dislocations sur la diffusion ont été réalisées par [Sakaguchi, 1992], [Cermak, 1994], [Takano, 2001] et [Nakagawa, 2011].

Nakagawa et al. [Nakagawa, 2011] ont étudié la diffusion du chrome le long de dislocations dans l'alumine α monocristalline. L'étude a été faite à haute température (entre 1200 et 1400 $^{\circ}\text{C}$). Les échantillons monocristallins ont été déformés par compression à 1400 $^{\circ}\text{C}$ selon la direction [0001] jusqu'à une déformation de 5% afin de favoriser l'activation d'un seul système de glissement $\frac{1}{3}(0001) [11\bar{2}0]$ et d'obtenir une densité de dislocations de l'ordre de 10^9 cm^{-2} [Nakagawa, 2011]. Les Figures 2.27, 2.28 et 2.29 présentent le mode de déformation de l'éprouvette ainsi que la caractérisation des dislocations par MET.

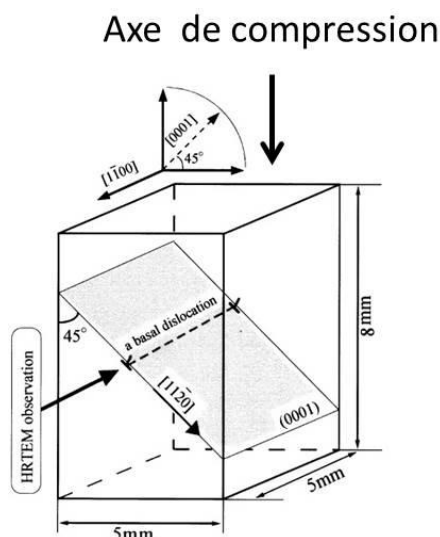


Figure 2.27. Représentation schématique de l'éprouvette en alumine alpha utilisée par [Nakamura, 2002]

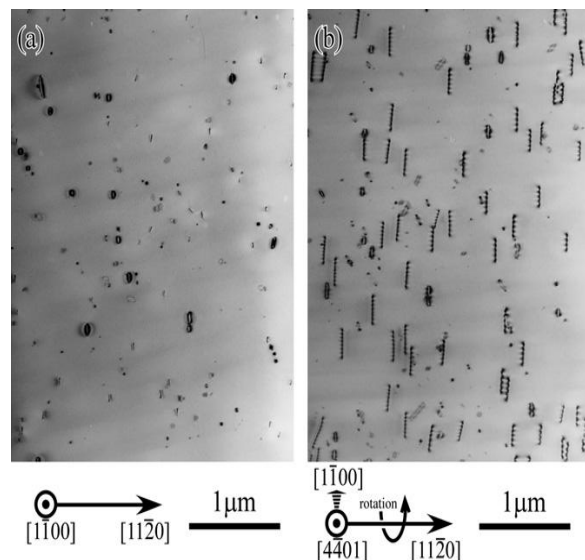


Figure 2.28. Images MET de l'échantillon déformé. Les dislocations sont parallèles à la direction $[1\bar{1}00]$ [Nakagawa, 2011]

La Figure 2.30 présente la superposition de profils de diffusion obtenus sur une éprouvette déformée et sur une éprouvette non déformée. Les profils sont comparés au profil initial du chrome

sans traitement thermique. Ces profils ont été obtenus par SIMS. Le profil de diffusion mesuré sur l'échantillon déformé comporte deux parties : une première partie du profil qui correspond à la diffusion en volume et une deuxième partie qui correspondrait à la diffusion le long des dislocations.

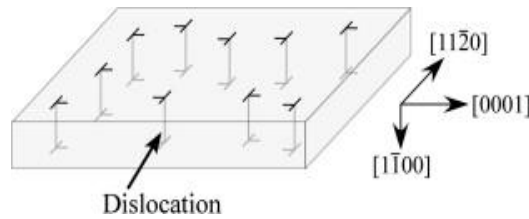


Figure 2.29. Représentation schématique des dislocations dans l'échantillon déformé utilisé pour l'étude [Nakagawa, 2011]

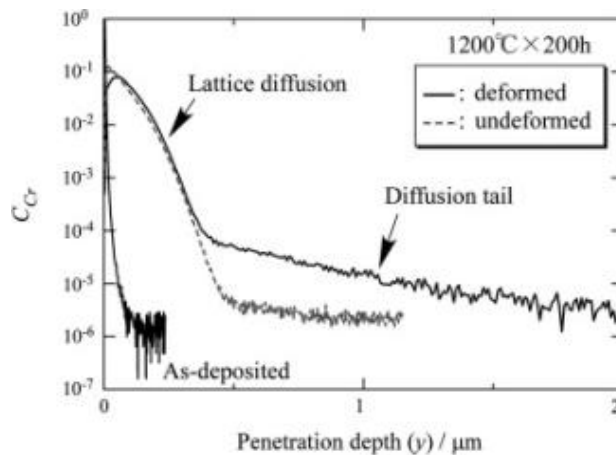


Figure 2.30. Diffusion du chrome dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristallin: mesures des profils de diffusion du chrome par SIMS [Nakagawa, 2011]

La méthode de Le Claire-Rabinovitch [Le Claire, 1984] a été appliquée afin de déterminer le coefficient de diffusion le long des dislocations. Ces résultats sont reportés dans le Tableau 2.5.

Essai	Traceur	Température du traitement de diffusion [°C]	Coefficient $\alpha_{\square} = \frac{r_d}{\sqrt{D_v t}}$	D_v (m ² /s) Échantillon non déformé	A (α)	$r_d^2 D_d$ [m ⁴ /s]	D_d [m ² /s] Échantillon déformé
1	Cr	1200	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-21}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-34}$	$1,08 \cdot 10^{-15}$
2	Cr	1300	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-20}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-34}$	$2,48 \cdot 10^{-14}$
3	Cr	1400	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-20}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-34}$	$2,16 \cdot 10^{-14}$

Tableau 2.5. Diffusion du chrome dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristallin en fonction de la déformation. [Nakagawa, 2011]

Ces résultats mettent en évidence que le coefficient de diffusion mesuré sur l'échantillon déformé D_d est environ 6 ordres de grandeur supérieur à celui mesuré sur l'échantillon non déformé. Dans cette étude et contrairement aux résultats de [Heldt, 1963] et [Widmer, 1962], une pré-déformation

aurait un effet significatif sur la cinétique de diffusion du Cr dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. On peut noter que les traitements de diffusion ont été réalisés à plus haute température. Toutefois, le rapport T/T_f , entre la température de recuit et la température de fusion est du même ordre de grandeur pour toutes les études : 0,79 pour [Heldt, 1963], entre 0,71 et 0,81 pour l'étude de [Nakagawa, 2011].

D'après la littérature, nous pouvons donc conclure que:

- les études des années 1960-1980, [Widmer, 1962], [Heldt, 1963], [Bernardini, 1973] n'ont pas montré d'influence significative de la densité de dislocations sur la diffusion. Les coefficients de diffusion obtenus sur éprouvettes déformées avec une densité de dislocations de l'ordre de 10^6 cm^{-2} ne sont pas significativement différentes des coefficients de diffusion obtenus sur éprouvettes non déformées (avec une densité de dislocations $<10^3 \text{ cm}^{-2}$).
- les études plus récentes de [Nakagawa, 2011] montrent, pour les échantillons déformés, des coefficients de diffusion par les dislocations supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients de diffusion obtenus sur les échantillons non déformés.

Ces résultats pourraient s'expliquer par les arguments suivants:

- les matériaux sont différents. Le germanium est de structure diamant et l'alumine α est de structure hexagonale. Les effets pourraient donc dépendre de la structure cristallographique ou de la composition chimique.
- les études de [Widmer, 1962], [Heldt, 1963] utiliseraient des profondeurs de pénétration volumique ($2\sqrt{(D_v t)}$) trop faibles (3 μm , cf. Tableau 2.3), par rapport à la résolution de la méthode d'analyse utilisée, qui est de 1 μm (c'est le cas de [Widmer 62]). En effet, pour utiliser la méthode de section comptage, il est généralement admis qu'une profondeur de 10 μm en termes de pénétration volumique est nécessaire. Au contraire, le SIMS utilisé dans l'étude de Nakagawa, a une résolution en profondeur de quelques nm. Ce problème de résolution aurait pu masquer un éventuel effet des dislocations.
- la méthodologie de dépouillement utilisée dans les études de [Widmer, 1962] et [Heldt, 1963] ne permet pas de mettre clairement en évidence les contributions respectives de la diffusion en volume et de la diffusion le long de dislocations. Le coefficient mesuré est un coefficient de diffusion apparent. En revanche, dans les études de [Nakagawa, 2011] et [Sakaguchi, 1992], les analyses par SIMS (avec une résolution en profondeur de 2 à 10 couches atomiques) permettent de distinguer sur les profils de diffusion la contribution de la diffusion en volume et celle le long de dislocations.

2.3.7. Bilan

À l'issue de cette étude bibliographique sur la diffusion du chrome dans les alliages à base nickel, nous retenons que:

1. Les coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur et dans les alliages à base nickel mesurés par différents auteurs en volume et aux joints de grains sont cohérents à l'exception de ceux de Murarka [Murarka, 1964]. Les coefficients de diffusion aux joints de grains sont supérieurs d'un facteur 10000 à ceux obtenus en volume. Ces résultats conduisent à l'obtention d'une énergie d'activation moyenne de $185 \pm 27 \text{ kJ/mol}$ pour la diffusion du chrome aux joints de grains, valable pour la gamme de températures 400°C - 1250°C et une énergie d'activation moyenne de $279 \pm 15 \text{ kJ/mol}$ pour la diffusion du chrome en volume sur la gamme de températures 585°C - 1250°C . Il n'existe pas de données dans la littérature concernant les coefficients de diffusion en volume ou aux joints de grains dans la gamme de températures des REP. Les lois d'Arrhenius déterminées pour la diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans les alliages nickel-chrome à partir de l'ensemble des résultats de la littérature sont données par les relations suivantes :

$$D_v = (1,3 \pm 1,3) \cdot \exp\left(-\frac{279 \pm 15 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.47)$$

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = (2,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{185 \pm 27 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.48)$$

2. En ce qui concerne l'influence de la teneur en chrome dans l'alliage, le coefficient de diffusion du chrome en volume diminue lorsque la teneur en chrome augmente. Toutefois les valeurs restent du même ordre de grandeur (facteur 2).
3. Les études concernant l'influence de la teneur en carbone sur la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 montrent que le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, tant pour une diffusion en volume qu'aux joints de grains, augmentent avec la teneur en carbone, ce qui induit un ralentissement de la diffusion du chrome dans l'alliage.
4. Les études réalisées par différents auteurs sur l'influence des dislocations sur la diffusion sont contradictoires. Certaines montrent un effet négligeable sur la diffusion [Widmer, 1962], [Heldt, 1963], alors que d'autres montrent un effet très important, avec un facteur d'environ 4 à 6 ordres de grandeur entre les coefficients de diffusion avec ou sans dislocations [Nakagawa, 2011], [Sakaguchi, 1992].

2.4. Conclusions

En ce qui concerne les mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte, le modèle proposé par Laghoutaris [Laghoutaris, 2009] soulève quelques interrogations, du fait notamment de la dissymétrie de l'appauvrissement en chrome observé dans l'alliage en pointe de fissure. Cet appauvrissement en chrome a d'ailleurs été mis en évidence par d'autres auteurs dont [Scott, 2005], [Olszta, 2013] et [Lim, 2013]. La diffusion du chrome représente donc une étape clé dans la compréhension de ce mécanisme. Afin de répondre à la question de l'appauvrissement en chrome, une simulation du profil de déchromisation a été réalisée à l'aide du logiciel Mathematica. L'objectif est de vérifier quelle serait la durée nécessaire pour que la longueur de la zone déchromée soit d'environ 20 nm en pointe de fissure d'après les données de la littérature sur la diffusion du chrome. Ce calcul est, donc, réalisé à partir de l'extrapolation, à 300°C, des valeurs des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains du chrome dans l'Alliage 600 obtenus dans la littérature.

La Figure 2.31 présente les coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température, extrapolés à partir de l'ensemble des données expérimentales de la littérature en volume (ligne pointillée noire) et aux joints de grains (ligne pointillée rouge).

- le coefficient de diffusion du chrome en volume obtenu à 300°C vaut 7.10^{-27} cm²/s.
- le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains obtenu à 300°C vaut $6,5.10^{-19}$ cm²/s.

Sur ce graphe, le point bleu représente le coefficient de diffusion qui serait nécessaire pour expliquer les longueurs de zones déchromées, nous reviendrons sur ce calcul ultérieurement.

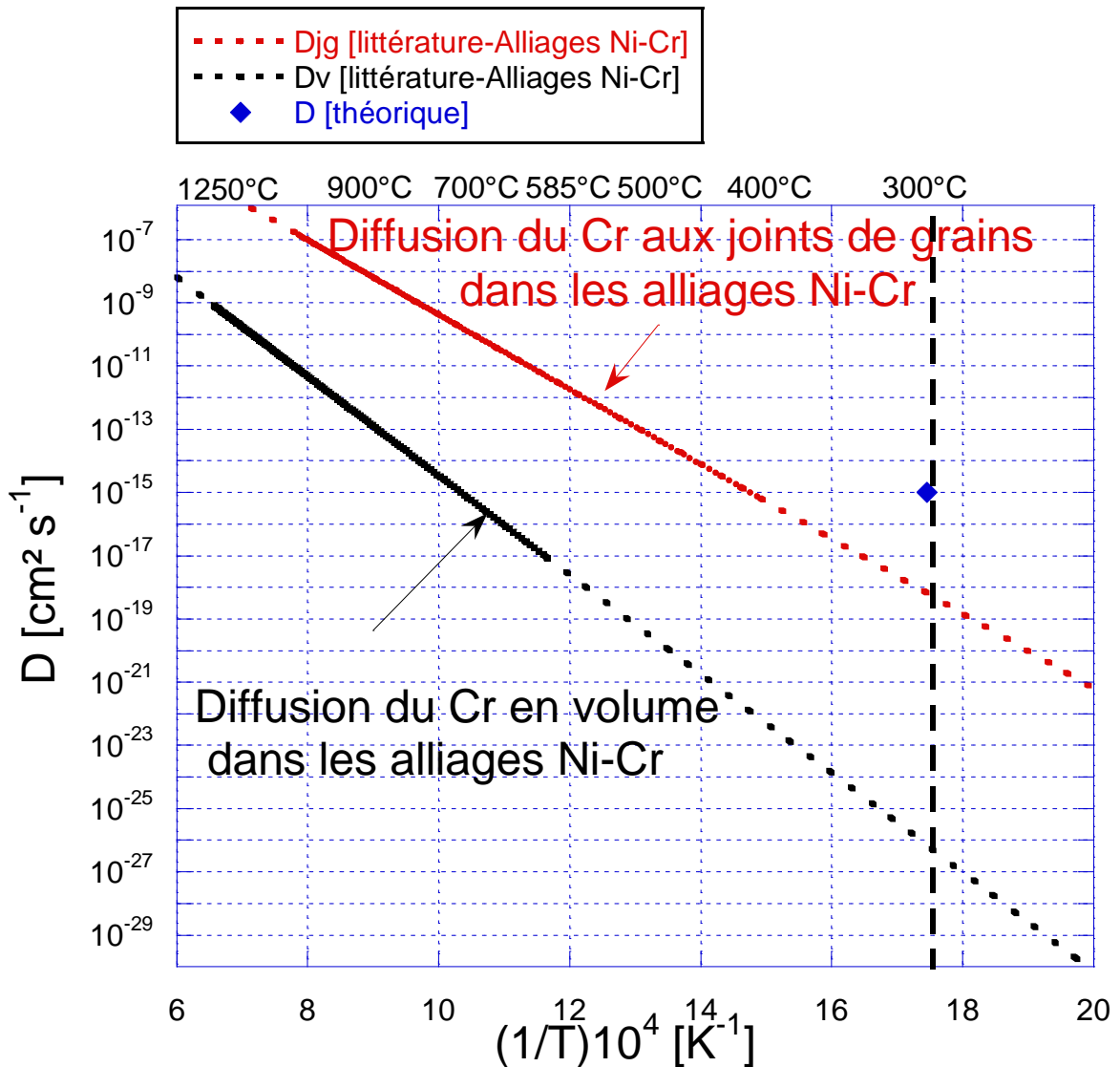


Figure 2.31. Extrapolations des coefficients de diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans l'Alliage 600 en fonction de la température. La ligne noire représente la régression linéaire moyenne à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux de la littérature sur la diffusion du Cr en volume dans les alliages Ni-Cr. La ligne rouge représente la régression linéaire moyenne de l'ensemble des résultats expérimentaux sur la diffusion du Cr aux joints de grains dans l'Alliage 600.

La Figure 2.32 présente les profils de diffusion du chrome aux joints de grains pour une distance de 20 nm et 300 nm. Pour rappel, la distance appauvrie en chrome observée en pointe de fissure par les travaux de [Laghoutaris, 2009] le long du joint de grain est d'environ 200 nm. Pour l'Alliage 600 contenant une teneur en chrome de 16% massique, il est considéré que la zone appauvrie en chrome contient de 5% à 8% de chrome. Le calcul a été fait en utilisant la solution de la loi de Fick pour le cas d'une concentration constante en surface (l'équation 2.7). Il faut remarquer que pour avoir une zone appauvrie en chrome de 8% massique sur une distance de pénétration de 300 nm du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600, il faudrait environ 50 ans. Pour avoir une zone appauvrie en chrome sur 20 nm, toujours aux joints de grains, il faudrait environ 2000 heures. Pour reproduire la zone déchromée en pointe de fissure observée le long du joint de grain, il faudrait donc environ 50 ans.

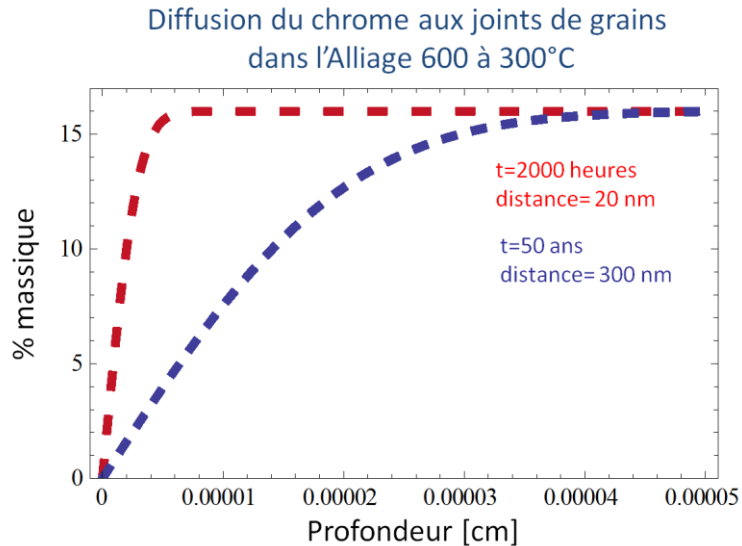


Figure 2.32. Simulation des profils de déchromisation aux joints de grains dans l'Alliage 600

La Figure 2.33 présente le profil de déchromisation du chrome en volume pour une distance de 1 nm et 10 nm respectivement. Le calcul a été fait en utilisant la solution de la loi de Fick pour le cas d'une concentration constante en surface. En considérant que la zone déchromée contient environ 8 % de chrome, il faut environ 5 millions d'années pour atteindre une distance de déchromisation de 10 nm en volume dans l'Alliage 600. Pour que la zone déchromée soit d'environ 1 nm, il faudrait 50000 ans.

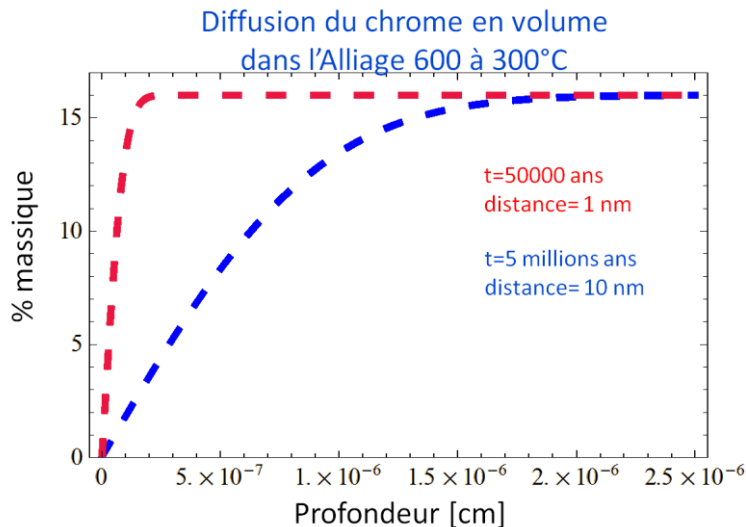


Figure 2.33. Simulation des profils de déchromisation en volume dans l'Alliage 600

Suite à ces calculs on peut conclure que :

1. le temps nécessaire pour que la teneur en chrome passe d'environ 16 % à 8% sur une distance de 10 nm en volume à 300°C est d'environ 5 millions d'années, ce qui ne correspond pas à une échelle de temps réaliste pour rendre compte de l'appauvrissement en chrome sur une distance de 20 nm observée dans un grain d'un côté de la pointe de fissure par Laghoutaris [Laghoutaris, 2009]. En effet, d'après les données de la littérature, l'avancement de la fissuration pour l'Alliage 600 en milieu primaire de REP à 300°C est de 1 mm/an. En considérant un pas de fissuration de 150 nm, comme cela a été supposé dans le modèle de fissuration proposé par Laghoutaris (modèle de fissuration discontinu basé sur l'action fragilisante de la croissance de l'oxyde de Cr en pointe de fissure), l'intervalle de temps entre deux avancées de la fissure serait d'environ 5000 secondes. Cet intervalle de temps correspondrait à la durée de formation de la zone appauvrie.

2. le temps nécessaire pour que le chrome diffuse sur une distance de 20 nm aux joints de grains est d'environ 2000 heures. Ce résultat semble confirmer le fait que le chrome diffuse préférentiellement aux joints de grains mais n'explique en revanche pas les aspects dissymétriques de la concentration de chrome mis en évidence par [Laghoutaris, 2009] en pointe de fissure dans le volume d'un des deux grains adjacents. Selon l'auteur, l'aspect dissymétrique de l'appauvrissement en Cr de la pointe de la fissure est expliqué par une différence d'orientation cristalline entre les deux grains adjacents qui conduit à une hétérogénéité de déformation locale.

Le même exercice a été fait en considérant des coefficients de diffusion supérieurs à $1.10^{-19} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ afin de répondre à la question concernant la plage des valeurs de coefficients de diffusion du chrome qui serait nécessaire à 300°C pour que le chrome diffuse sur une distance supérieure à 20 nm ce qui coïnciderait avec le retour d'expériences. Les calculs montrent que pour une plage de coefficients de diffusion prise entre $5.10^{-18} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $1.10^{-15} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, la cinétique de diffusion du chrome varie de quelques centaines d'heures à 1 heure. Ces calculs ont été faits en considérant la solution analytique de concentration constante en surface.

De ce fait, le point bleu présenté sur la Figure 2.31 correspond à un coefficient de diffusion théorique obtenu à 300°C ($1.10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$) qui pourrait expliquer une cinétique de diffusion rapide (1 heures) du chrome sur une distance de 20 nm en volume.

Suite à cette synthèse, on peut conclure que la croissance de l'oxyde de chrome en pointe de fissure semble dépendre de la cinétique de diffusion du chrome dans l'alliage. Toutefois, l'apport de chrome en pointe de fissure n'est pas uniquement dû à sa diffusion par les joints de grains et ne peut pas être expliqué par la diffusion en volume d'après les données de la littérature.

3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Mise au point de la méthodologie utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion

3.1.1. Présentation générale de la démarche adoptée

Ce paragraphe a pour objectif de présenter la démarche adoptée pour l'étude de la diffusion du chrome. Nous cherchons en effet à déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel pur et l'Alliage 600. Pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome en volume, D_v , des monocristaux vont être utilisés (échantillons sous forme de plaquettes à l'état non déformé). Pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains, D_{jg} , des échantillons polycristallins seront utilisés, avec une taille de grains de 35 μm pour le nickel pur et avec une taille de grains de 25 μm pour l'Alliage 600. Pour étudier l'influence de la déformation sur la diffusion du chrome, les essais seront réalisés sur des éprouvettes de nickel et d'Alliage 600 monocristallin déformées à différents taux de déformation plastique. Le Tableau 3. 1 présente la matrice des essais réalisés. On peut noter que la plage de températures étudiée est comprise entre 400°C et 800°C. Il n'a pas été possible de réaliser des essais aux températures caractéristiques du milieu primaire REP.

Afin d'étudier la diffusion du chrome dans le nickel pur et l'Alliage 600, une fine couche de chrome est déposée par évaporation sous vide sur la surface des échantillons. Le marqueur isotopique ^{54}Cr est déposé sur la surface des échantillons en Alliage 600 alors que sur la surface des échantillons en nickel pur, du ^{52}Cr est déposé. Les conditions expérimentales utilisées pour faire le dépôt de chrome vont être présentées dans ce chapitre.

Les profils de diffusion seront déterminés par les techniques suivantes :

- la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) afin de déterminer le coefficient de diffusion en volume,
- la Spectrométrie Optique à Décharge Luminescente (GD-OES) pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans le nickel pur,
- la Spectrométrie Massique à Décharge Luminescente (GD-MS) pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans l'Alliage 600. En effet, cette technique permet via l'utilisation d'un spectromètre de masse de différencier les deux isotopes du chrome.

Matériaux	Type échantillon		Technique d'analyse	Gamme de températures étudiée [°C]	Coefficient de diffusion à mesurer
	monocristal	Polycristal			
Nickel	monocristal	Plaquettes	SIMS	400-800	D_v
Nickel	monocristal	Éprouvettes	SIMS	500	D_d
Nickel	polycristal	Plaquettes	GD-OES	400-800	D_{jg}
A 600	monocristal	Plaquettes	SIMS	400-800	D_v
A 600	monocristal	Éprouvettes	SIMS	400-500	D_d
A 600	polycristal	Plaquettes	GD-MS	400-800	D_{jg}

Tableau 3. 1. Matrice des essais

3.1.2. Matériaux

Cette partie présente les matériaux utilisés au cours de cette étude.

3.1.2.1. Nickel pur monocristallin

Le nickel pur (99,98%) monocristallin a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSME) sous forme d'un barreau (longueur 50 mm avec un diamètre de 18 mm) d'axe de croissance $\langle 001 \rangle$. Des plaquettes de dimensions $1,5 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ ont été utilisées pour étudier la diffusion du chrome en volume. Des éprouvettes, dont la géométrie est décrite sur la Figure 3.2, ont été usinées afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le volume en fonction du taux de déformation local. Les schémas de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes sont présentés sur la Figure 3.1. Les plaquettes et les éprouvettes sont prélevées dans le même plan.

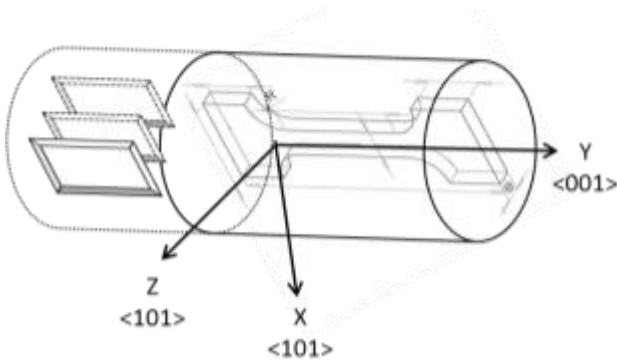


Figure 3.1. Schéma de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes de Ni monocristallin

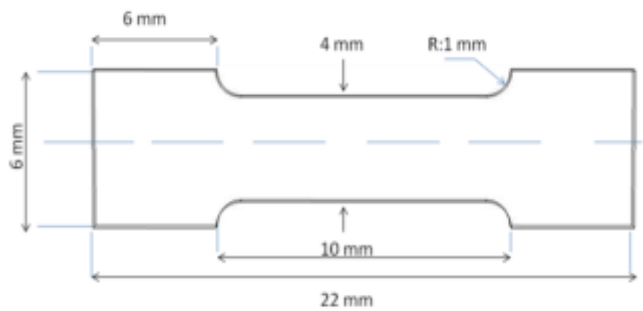


Figure 3.2. Dimensions des éprouvettes de Ni monocristallin

Des pointés EBSD ont été effectués sur la surface des plaquettes afin de vérifier leur orientation cristallographique. Les figures de pôles associées aux trois axes (X, Y, Z) du repère mentionné sur la Figure 3.1 sont présentées sur la Figure 3.3.

- l'orientation cristallographique $[1-10]$ (famille de directions $\langle 101 \rangle$), est colinéaire à la normale de la surface de l'échantillon nommée Z (Figure 3.3),
- l'orientation cristallographique $[001]$ correspond à la direction de croissance du monocristal axe (Y),

l'orientation cristallographique $[110]$ (famille de directions $\langle 101 \rangle$), est colinéaire à la direction (X)

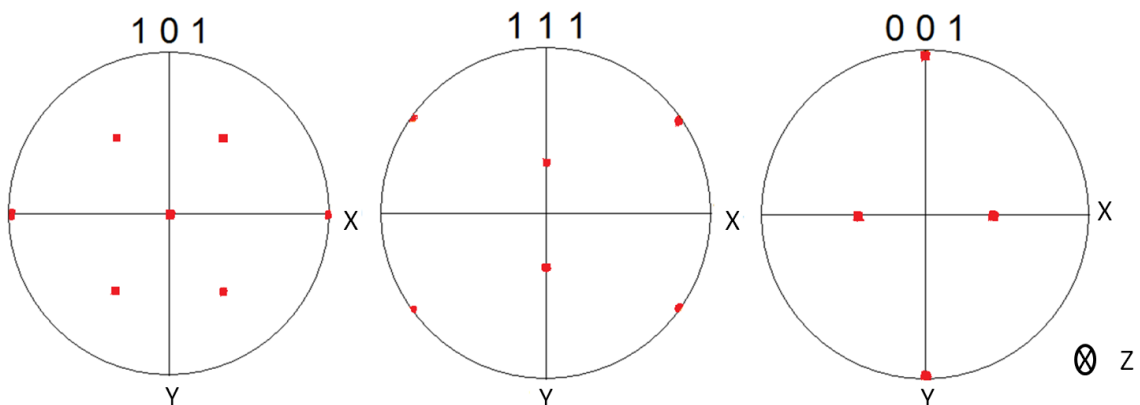


Figure 3.3. Figures de pôles obtenues pour le nickel monocristallin

3.1.2.2. Nickel pur polycristallin

Le nickel pur (99,98%) polycristallin a été fourni sous la forme de deux lots qui se différencient par leur taille de grains.

Un lot à gros grains a été fourni par l'ENSME sous forme d'un barreau CFR (coulé, forgé, recristallisé) avec des grains équiaxes d'un diamètre d'environ 1 mm. Des plaquettes ont été usinées avec les dimensions suivantes : $1,1 \times 6,5 \times 13 \text{ mm}^3$. Ces éprouvettes ont été utilisées pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome en volume en fonction de l'orientation cristallographique des grains. La Figure 3. 4 présente une vue de la microstructure du nickel pur par microscopie optique.

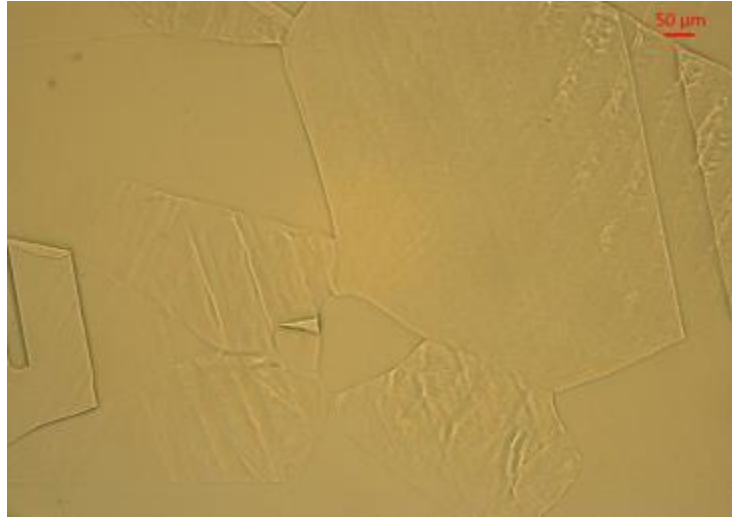


Figure 3. 4. Image en microscopie optique en lumière blanche du nickel pur polycristallin, lot 1

Le lot 2 correspond à du nickel pur polycristallin à petits grains (taille de grains de $35 \mu\text{m}$), matériau qui a été fourni par la Société Eramet. Des plaquettes avec les dimensions $1,1 \times 13 \times 13 \text{ mm}^3$ ont été usinées par électroérosion afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains. La Figure 3.5 présente l'image de la microstructure en microscopie optique en lumière blanche de cette nuance.

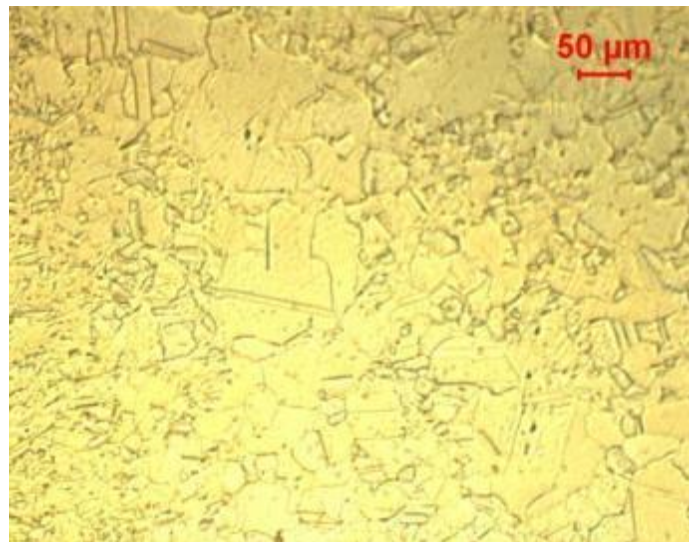


Figure 3.5. Image en microscopie optique en lumière blanche du nickel polycristallin, lot 2

3.1.2.3. *Alliage 600 monocristallin*

L'Alliage 600 monocristallin a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous forme d'un barreau de dimensions $160 \times 11 \times 11 \text{ mm}^3$ (Figure 3.6) et d'axe de croissance $\langle 001 \rangle$.



Figure 3.6. Image du barreau de l'Alliage 600 monocristallin

Le schéma de prélèvement et la géométrie des éprouvettes sont présentés sur la Figure 3.7. Des plaquettes de dimensions $1,1 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ ont été utilisées pour étudier la diffusion du chrome en volume. Une partie des éprouvettes a été utilisée pour étudier la diffusion en fonction de la déformation locale. La géométrie de ces éprouvettes est présentée sur la Figure 3.8.

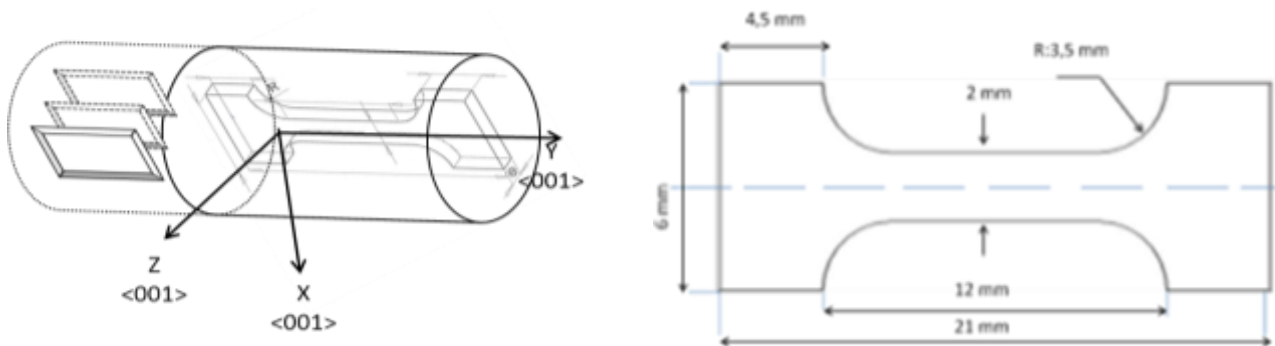


Figure 3.7. Schéma de prélèvement des plaquettes et des éprouvettes en Alliage 600 monocristallin. Figure 3.8. Dimensions des éprouvettes en Alliage 600 monocristallin.

Des pointés EBSD ont été effectués sur la surface des plaquettes afin de vérifier leur orientation cristallographique. Les figures de pôles perpendiculaires aux trois axes (X,Y,Z) du repère sont présentées sur la Figure 3.9: Nous vérifions donc ainsi le caractère monocristallin du barreau, avec les axes $\langle 001 \rangle$ parallèles aux trois directions du repères macroscopique (X, Y, Z).

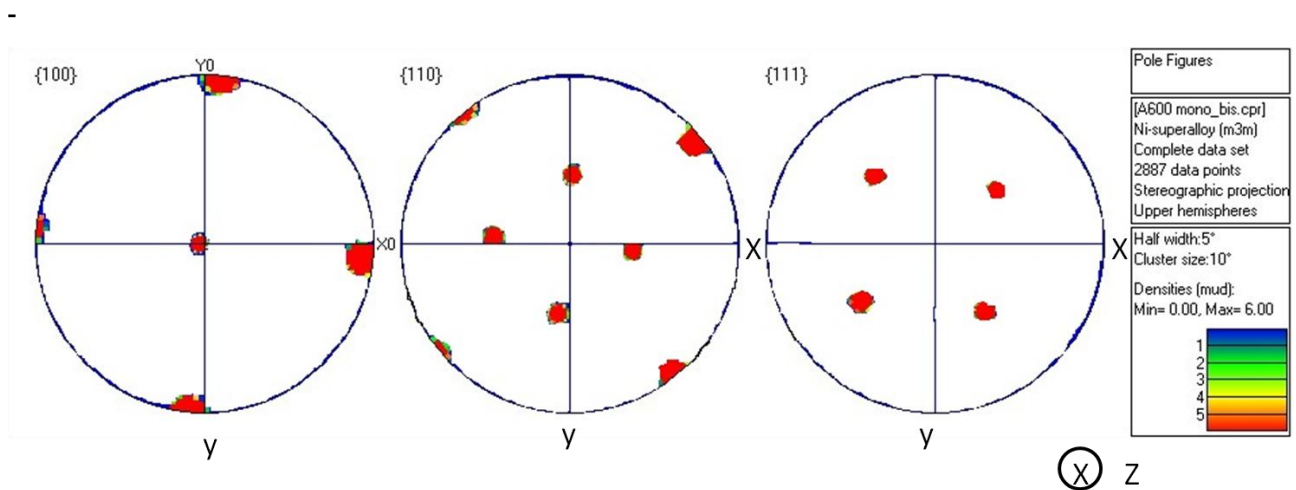


Figure 3.9. Figures de pôles de l'échantillon A 600 monocristallin

3.1.2.4. Alliage 600 polycristallin

L'Alliage 600 polycristallin a été fourni par le CEA (Figure 3.10). Ce matériau est issu de la coulée industrielle WL 344 dont la composition chimique (% massique) est présentée dans le Tableau 3. 2. Le matériau possède des précipités intragranulaires et intergranulaires. Ce matériau présente une taille de grains de l'ordre de 25 µm. Des plaquettes ont été usinées par électroérosion avec les dimensions suivantes 1,1x13x13 mm³ afin d'étudier la diffusion du chrome aux joints de grains dans cet alliage.

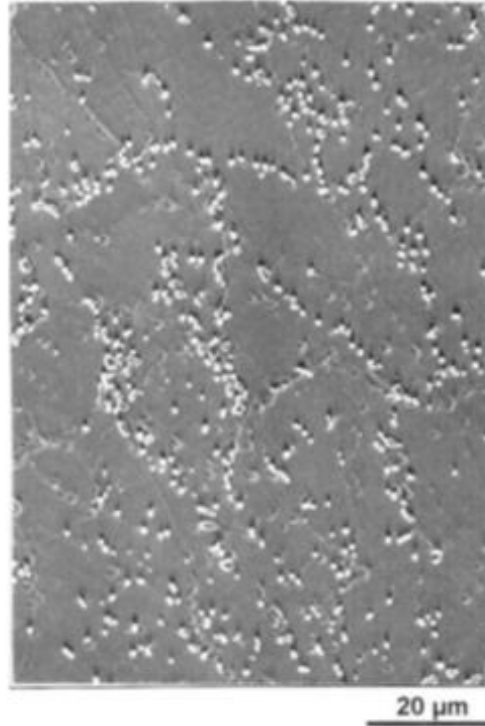


Figure 3.10. Microstructure de la coulée industrielle WL 344 de l'Alliage 600

Éléments	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	Cu	Co	P	Ti	Al
WL 344	72,8	15,8	9,6	0,06	0,82	0,31	<0,001	0,01	0,01	0,008	0,196	0,164

Tableau 3. 2 Composition chimique (% massique) de l'Alliage 600 polycristallin

3.2. Mise au point des conditions de dépôt du chrome

L'objectif de ce travail est de mesurer le coefficient de diffusion du chrome à partir d'essais validant les hypothèses de dépouillement de profils de diffusion vues au chapitre précédent (solution couche mince ou solution concentration constante en surface).

3.2.1. Choix de l'épaisseur du dépôt

Afin de déterminer l'épaisseur du dépôt de chrome à déposer en surface des échantillons, pour valider les hypothèses, le calcul suivant a été réalisé.

Le calcul a été réalisé en considérant la solution analytique du cas concentration constante en surface du régime C de diffusion, correspondant aux plus grandes profondeurs de diffusion pour les températures considérées (env. 300°C).

$$\frac{C_{jg}}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{jg} \cdot t}}\right)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$C_{jg}(x=0) = C_s = 1$$

$$C(x=500 \text{ nm}) = C_s/100 = 1/100$$

Le rapport de concentration de 1/100 correspond approximativement à la limite de détection donnée par les analyses SIMS. La distance de 500 nm correspond approximativement à la profondeur d'abrasion envisagée pour les analyses SIMS afin d'optimiser le temps d'abrasion, la résolution en profondeur et la limite de détection.

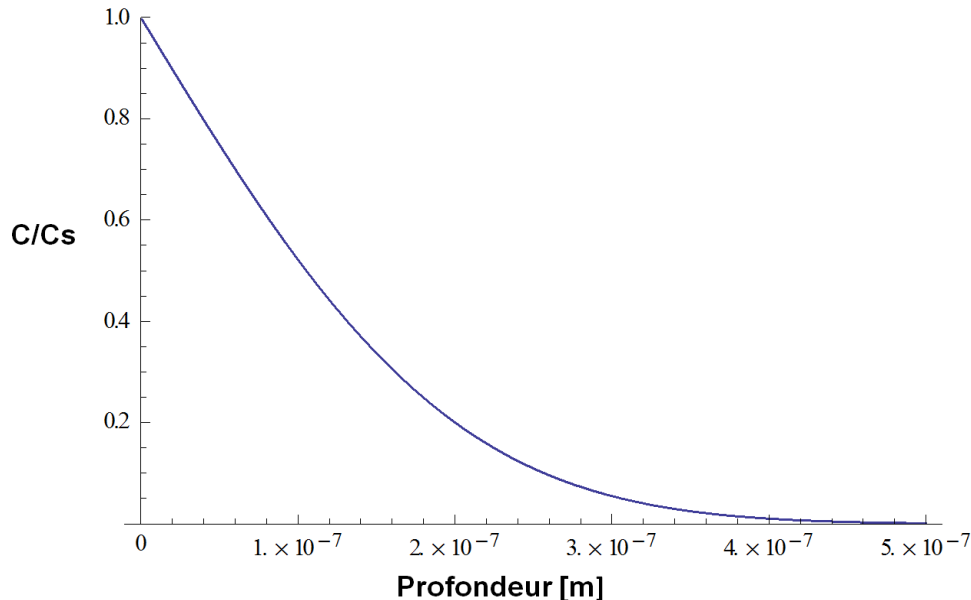


Figure 3.11. Profil de diffusion aux joints de grains à 300°C pour une durée de 2000 heures

Le coefficient de diffusion aux joints de grains utilisé pour ce calcul est celui obtenu par extrapolation à 320°C des données de [Pruthi, 1977]. Sa valeur est de $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Par intégration, la quantité moyenne de chrome qui aurait diffusé aux joints de grains serait alors de $1,3 \cdot 10^{16} \text{ atomes/cm}^2$, ce qui serait équivalent à une épaisseur de 1,24 nm soit 4 couches atomiques de chrome (le rayon de l'atome de chrome valant 0,14 nm). L'épaisseur de dépôt nécessaire pour vérifier le critère concentration constante en surface doit donc être strictement supérieure à 1,24 nm à 300°C.

On peut conclure qu'une épaisseur de 5 nm suffit pour se situer dans le cas d'une diffusion avec concentration constante en surface dans le cas des hypothèses utilisées.

3.2.2. Préparation des échantillons

Pour les essais de diffusion, tous les échantillons ont été polis selon le même protocole afin d'avoir un état de surface reproductible. Les échantillons ont été polis jusqu'au papier SiC 4000 sur une polisseuse automatique avec l'application d'une force de 5 N. Puis, les échantillons ont été polis sur feutres avec une pâte diamantée (3 μm , 1 μm). Une finition à l'aide d'une solution colloïdale d'alumine (OPA 0,1 μm) est ensuite réalisée. La dernière étape de polissage a été effectuée sur table vibrante pendant 2 heures avec une finition à l'OPA (0,04 μm) sous une charge de 3,2 N afin d'éliminer l'écaillage de surface créé pendant le polissage mécanique. Les échantillons ont été ensuite nettoyés à l'acétone, à l'éthanol puis à l'eau déminéralisée et séchés à l'air comprimé filtré.

3.2.3. Dépôt de chrome par évaporation sous vide

Pour étudier la diffusion du chrome dans le nickel pur et dans l'Alliage 600, une couche de chrome est déposée sur la surface des échantillons. Le dépôt de chrome doit être non oxydé, homogène, et adhérent à la surface de l'échantillon. Ces caractéristiques permettront d'étudier la diffusion du chrome à l'état métallique dans des bonnes conditions de diffusion [Adda, 1966]. Les isotopes stables du chrome sont répertoriés dans le Tableau 3. 3. Dans le cadre de notre étude, nous allons utiliser de la poudre de ^{52}Cr (pureté: 99,6%) afin de déterminer le coefficient de diffusion du

chrome dans le nickel pur. L'isotope ^{54}Cr (pureté : 99,98%) sera utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans l'Alliage 600 afin de le distinguer du chrome présent dans l'alliage.

Élément	Isotope	Abondance naturelle (% atomique)
Cr	^{50}Cr	4,34
	^{52}Cr	83,79
	^{53}Cr	9,50
	^{54}Cr	2,36

Tableau 3. 3. Isotopes naturels stables du Cr

La technique d'évaporation sous vide a été choisie afin de mieux maîtriser l'épaisseur du dépôt et de minimiser les coûts associés à l'utilisation du marqueur isotopique ^{54}Cr .

Il s'agit d'une technique de dépôt de couches minces (d'épaisseur nanométrique) qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Le processus de vaporisation est obtenu par chauffage sous vide du matériau à déposer qui est dans notre cas, de la poudre de chrome (^{52}Cr ou ^{54}Cr). L'évaporateur utilisé est un appareil de type QUORUM K975X (Figure 3.12). Le procédé d'évaporation peut se décomposer en plusieurs étapes:

1. La poudre de chrome est déposée dans un creuset (source de l'évaporation). Le creuset est en molybdène et joue le rôle d'une résistance électrique (Figure 3.12).
2. Les échantillons à recouvrir sont positionnés en regard de la source d'évaporation à une distance de 5 cm.
3. La séquence d'évaporation est asservie sur la vitesse d'évaporation de l'espèce chimique utilisée et s'arrête dès lors que l'on atteint l'épaisseur désirée. La mesure de l'épaisseur est faite à l'aide d'une microbalance à quartz située le plus proche possible des échantillons.
4. La mise sous vide de l'enceinte de dépôt ($P < 10^{-4}$ mbar). L'enceinte à vide est connectée à un groupe de pompage, une pompe à palette qui permet de faire le vide primaire jusqu'à 10^{-3} mbar et une pompe turbo moléculaire qui permet d'atteindre 10^{-6} mbar. Un balayage à l'argon est utilisé avant le pompage pour limiter la pollution de la chambre.
5. L'évaporation de la poudre de chrome est faite par chauffage du creuset à haute température. L'intensité maximale que l'on peut appliquer lors de l'évaporation est de 100 A. Il faut préciser que l'intensité maximale que l'on peut utiliser pour une nacelle en molybdène est de 70 A. En effet, pour une intensité plus élevée, la nacelle peut s'évaporer et par conséquent polluer le dépôt.
6. Pendant cette étape, la croissance du dépôt se fait par la condensation de la vapeur de chrome sur le substrat jusqu'à la valeur désirée. La température de l'échantillon n'est pas mesurée pendant le dépôt.
7. Arrêt de l'évaporation et mise sous air de la chambre d'évaporation.

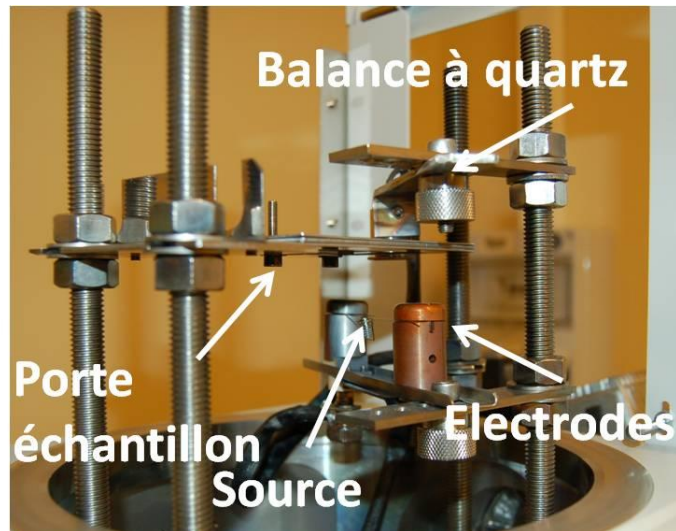


Figure 3.12. Image de la chambre de l'évaporateur QUORUM K975X.

Pour la suite, l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt du chrome va être présentée.

3.2.4. Optimisation des conditions de dépôt du chrome

Pour étudier la diffusion du chrome, il est nécessaire de déposer en surface une couche de chrome métallique d'épaisseur contrôlée. De plus, pour pouvoir analyser les résultats des profils de diffusion, il faut que le dépôt soit homogène et non oxydé. En effet, lorsque le dépôt de chrome est à l'état oxydé, la diffusion du chrome va être perturbée par la présence de l'oxygène. L'oxydation du dépôt peut se produire :

- soit lors de l'évaporation, et elle dépendra alors notamment de l'intensité du courant appliqué et de la qualité du vide,
- soit après l'opération de dépôt lors de la remise à l'air.

Afin d'obtenir un dépôt avec les caractéristiques voulues, des essais préalables ont été réalisés en jouant sur les paramètres suivants : l'intensité du courant, la quantité de poudre de chrome dans la nacelle, l'utilisation ou non d'un balayage avec un gaz neutre. De plus, pour différencier le chrome présent dans l'Alliage 600 de celui issu de la diffusion du film de surface, les essais sont réalisés avec du chrome marqué isotopiquement (^{54}Cr). Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions qui permettront d'utiliser la plus faible quantité de poudre de chrome.

3.2.4.1. Analyse paramétrique

L'analyse paramétrique a été réalisée avec du chrome (^{52}Cr) sur des échantillons de mica dont la rugosité est négligeable. Puis, la reproductibilité a été vérifiée sur des échantillons de nickel pur et d'Alliage 600.

Au total, 4 échantillons de mica ont été utilisés. Pour le premier échantillon, 2,5 mg de chrome (^{52}Cr) ont été déposés dans la nacelle; l'évaporation a été réalisée sous une intensité de 40 A pendant 1-2 secondes. Pour le deuxième échantillon, le chrome restant dans le creuset après le premier dépôt a été réutilisé afin de vérifier si ce dernier était réutilisable afin de recycler la poudre de chrome. L'intensité et le temps d'évaporation restent les mêmes. Pour le troisième essai, l'intensité a été réduite à 28 A afin de minimiser l'oxydation du dépôt tout en augmentant le temps d'évaporation. De plus, la quantité de chrome a été réduite à 1,5 mg afin de déterminer si cette quantité est suffisante pour obtenir une épaisseur de couche suffisante. Pour le quatrième essai, les mêmes conditions que pour le premier essai ont été utilisées, mais avec le chrome résiduel du précédent dépôt (3), ceci afin d'évaluer l'état chimique de la poudre recyclée.

Échantillon	Masse de chrome (mg)	Pression (mbar)	Intensité du courant (A)	Durée d'évaporation (s)	Balayage au gaz neutre (Ar)
1	2,5	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui
2	Masse restante	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui
3	1,5	$8 \cdot 10^{-5}$	28	120	Oui
4	Masse restante	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	Oui

Tableau 3. 4. Matrice des essais des dépôts de chrome

3.2.4.2. Caractérisation du dépôt de chrome

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS) a permis de caractériser la nature des dépôts.

Cette technique permet :

- d'une part, d'identifier la composition élémentaire du substrat analysé (détection de tous les éléments sauf H et He)
- d'autre part, d'identifier le degré d'oxydation des atomes présents dans la matrice analysée. Autrement dit, il est possible de distinguer la contribution « métallique » et la contribution « oxydée » de l'élément analysé.

Les analyses par XPS ont été réalisées au Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA par Frédérique Miserque. L'appareil utilisé est un spectromètre Thermofisher Escalab 220i XL et 250 xi. La source des rayons X incidents est la raie K_{α} monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1486,6 eV. La surface de la fenêtre d'analyse est de 1 mm². La résolution en énergie des spectres obtenus est de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. La résolution en profondeur de cette technique vaut entre 2 nm et 10 nm en fonction des conditions d'analyse.

Les figures 3.13 à 3.16 présentent les spectres XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome. Sur ces figures sont superposées la courbe expérimentale (ronds noirs) et la courbe reconstituée (en rouge), qui comprend deux contributions également tracées :

- la première présentant un pic à une énergie de liaison de 574,2 eV correspondant au chrome sous forme métallique Cr^0 (courbe jaune) [Nishimura, 1989].
- la seconde présentant deux pics du niveau $2p_{3/2}$ à des énergies de liaison de 576,5 eV et 577,5 eV correspondant au chrome à l'état oxydé +3 (courbes vertes).

Les résultats mettent en évidence la présence de chrome métallique et de chrome oxydé, comme le montrent les figures 3.13-3.16, sur lesquelles figure le pourcentage atomique de chrome métallique (Cr^0) pour chaque échantillon testé. La Figure 3. 15 montre que le dépôt réalisé avec une intensité de 28 A est très oxydé (9% atomique de chrome métallique). Les analyses sur les trois autres dépôts montrent une bonne reproductibilité. Leur teneur en chrome métallique est comprise entre 60 % et 65 % atomique. Le fait de recycler le chrome entre deux séquences d'évaporation n'entraîne donc pas d'oxydation supplémentaire du dépôt.

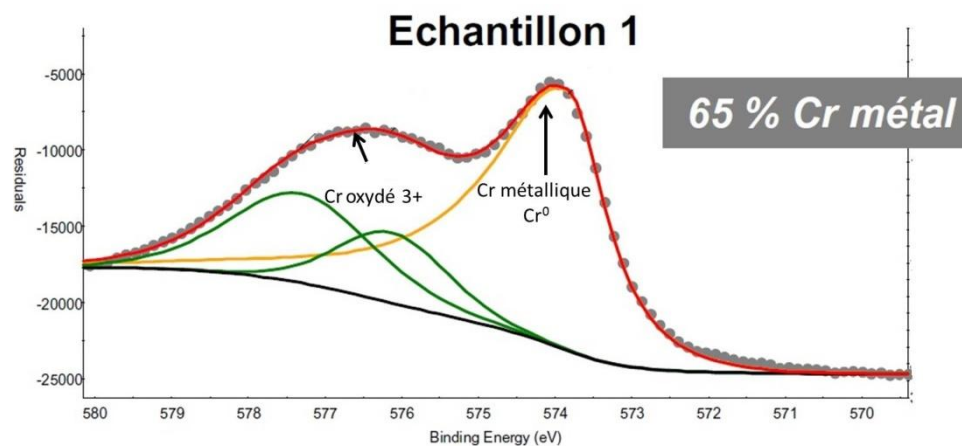


Figure 3. 13. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 1

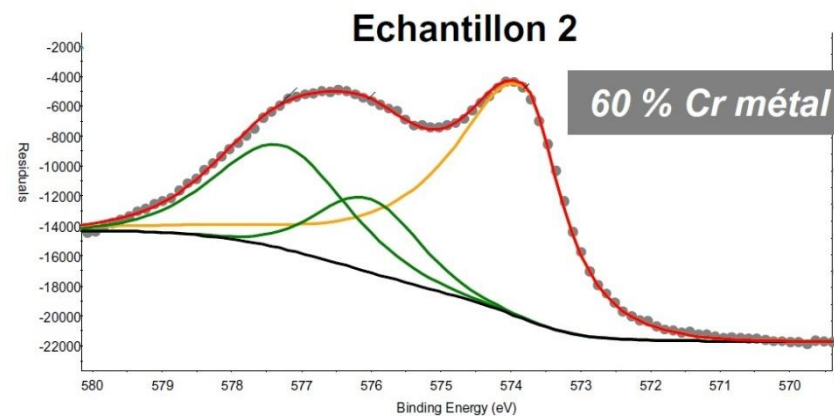


Figure 3. 14. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 2

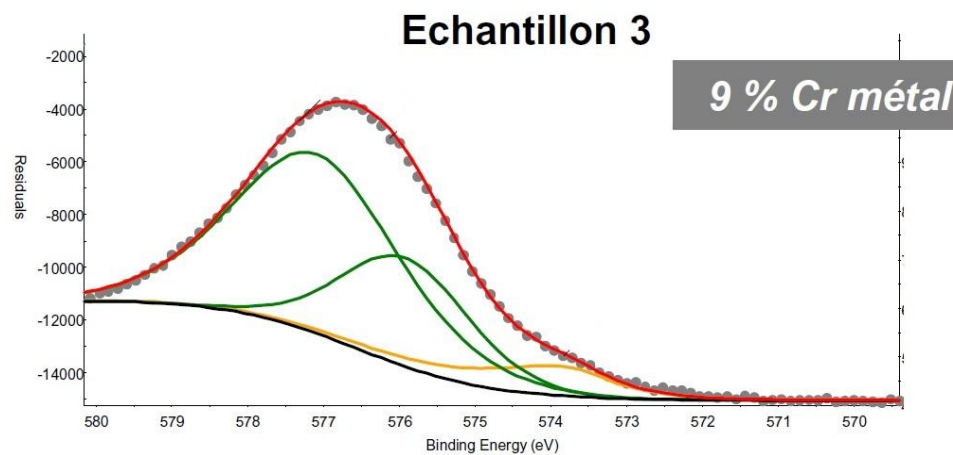


Figure 3. 15. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 3

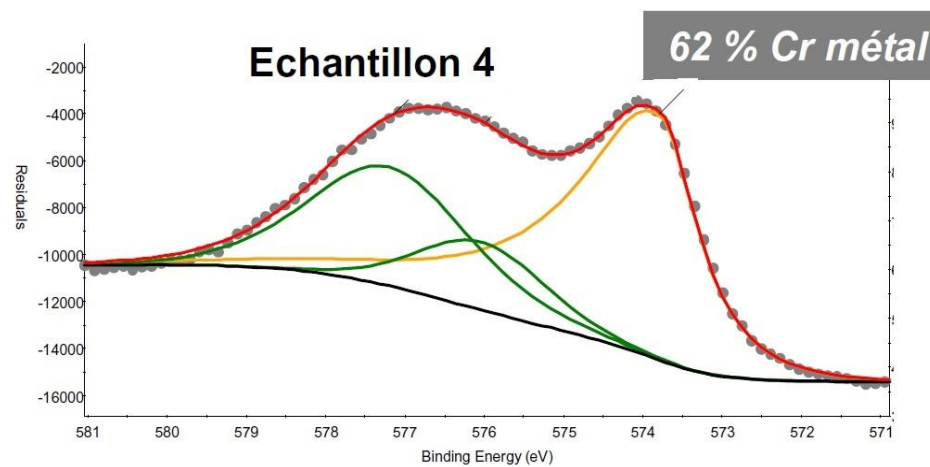


Figure 3. 16. Spectre XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome pour l'échantillon 4

Comparaison des spectres XPS de niveau $2p_{3/2}$ du chrome

Les résultats des analyses effectuées montrent que les conditions utilisées pour le dépôt de chrome sur l'échantillon 1 sont satisfaisantes et répondent à l'objectif fixé d'obtenir un dépôt de chrome à l'état métallique, excepté à son extrême surface. Les conditions de dépôt de l'échantillon 1 ont donc été retenues, et la reproductibilité du procédé a été évaluée lors d'une seconde campagne d'essais.

Pour cette deuxième campagne, le dépôt a été réalisé sur des échantillons de mica, d'Alliage 600 et sur du nickel pur. Les résultats sont similaires à ceux de la première série de dépôts. Les pourcentages de Cr⁰ obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 3.5 et attestent de la reproductibilité du procédé.

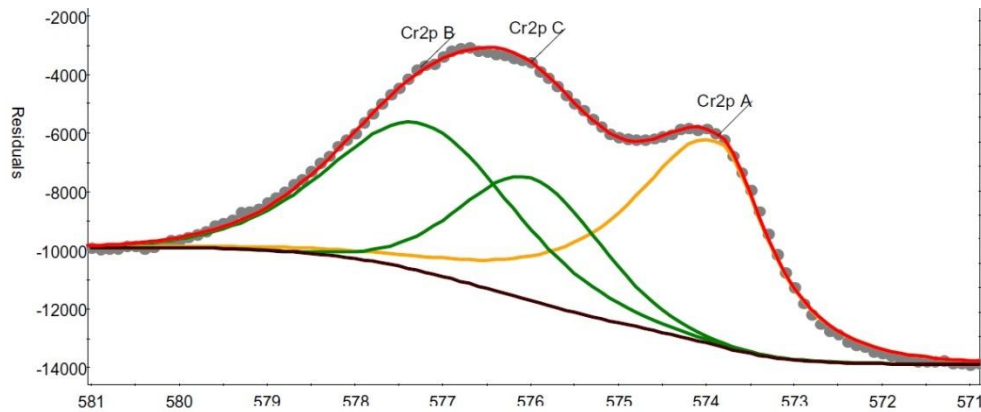


Figure 3.17. Spectre XPS de niveau 2p_{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon en nickel pur

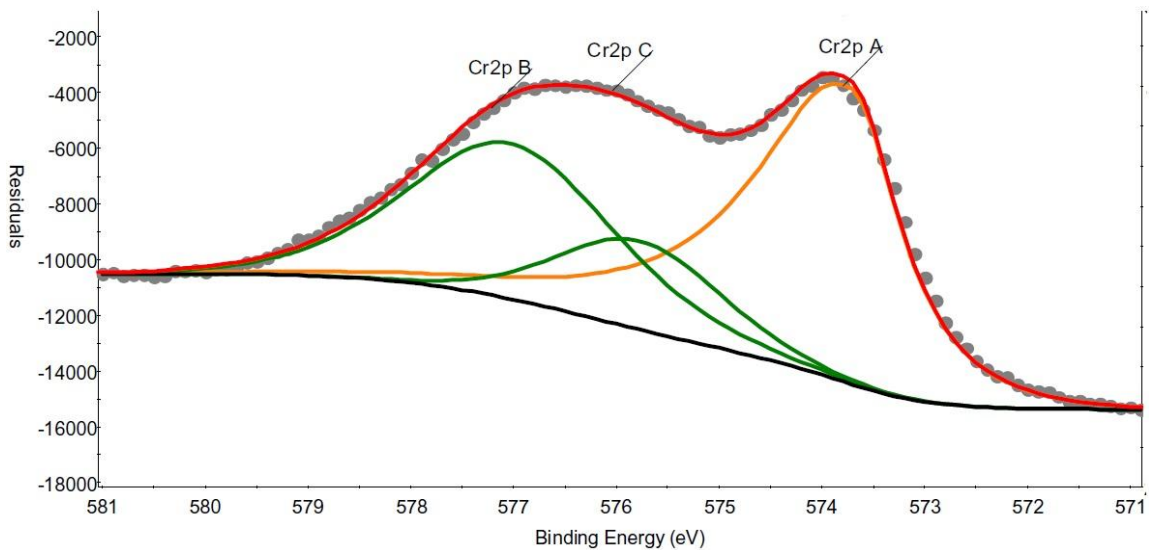


Figure 3.18. Spectre XPS de niveau 2p_{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon en l'Alliage 600.

Échantillon 1 Mica	Échantillon 2 Mica	Échantillon 3 Ni pur	Échantillon 4 A 600
63%	62%	56%	65%

Tableau 3.5. Pourcentage de chrome à l'état métallique sur les échantillons de la seconde campagne

Les figures précédentes (Figure 3.17 et Figure 3.18) mettent une nouvelle fois en évidence le fait que le dépôt de chrome présente deux contributions : une contribution du chrome à l'état oxydé et une contribution à l'état métallique. Afin de vérifier si l'oxydation du dépôt est une oxydation d'extrême surface, une analyse XPS couplée à une érosion ionique a été réalisée sur le dépôt du chrome déposé sur la surface d'un échantillon en nickel

monocristallin référencé Ep 1408. La Figure 3. 19 présente les spectres XPS des niveaux $2p_{3/2}$ du chrome obtenus sur cet échantillon avant érosion ionique et après érosion ionique. Celle-ci consiste en une exposition à des ions Ar^+ , d'énergie incidente de 1 keV, pendant 40 secondes. Le spectre expérimental représente la somme de la contribution du chrome à l'état métallique, Cr^0 (surface verte), et du chrome à l'état oxydé Cr^{3+} (courbe bleue). La courbe rouge représente la convolution des deux contributions (Cr^0 et Cr^{3+}) comparée aux points expérimentaux (points noirs).

On constate qu'après l'érosion des premières couches atomiques, on obtient un spectre de chrome associé à l'état métallique avec une énergie de liaison du pic de niveau $2p_{3/2}$ de 573,8 eV (l'énergie de liaison est calibrée à l'aide du pic C-1s du carbone de contamination fixé à 285,0 eV). Ce résultat confirme le fait que les premières couches de chrome à l'extrême surface du dépôt sont oxydées. Par contre, le dépôt à proximité du métal est bien sous forme métallique. L'oxyde présent à la surface de la couche de chrome avant érosion provient donc d'une oxydation due au contact avec l'air, survenue après l'opération de dépôt.

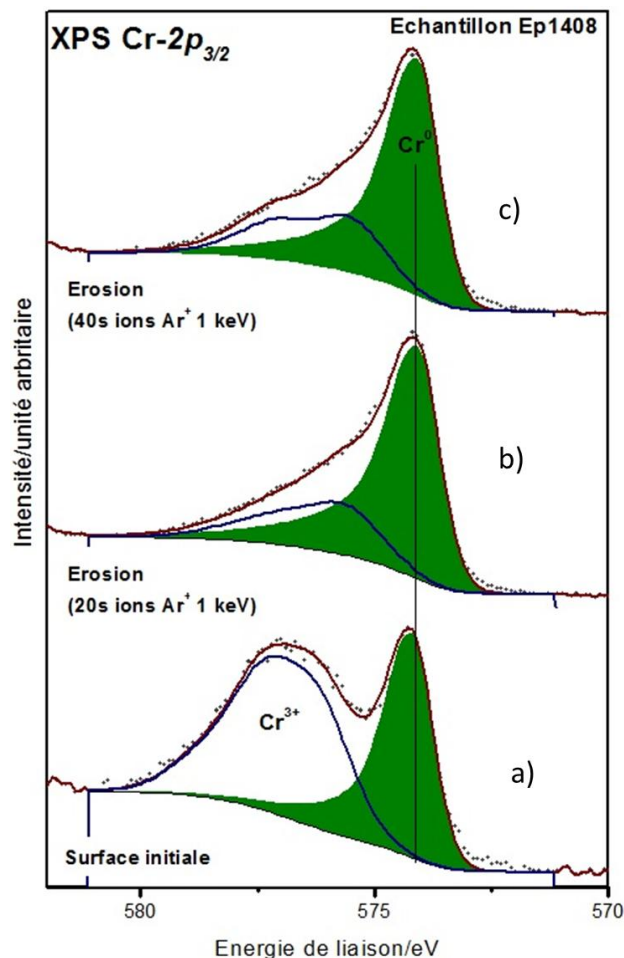


Figure 3. 19: Comparaison des spectres XPS avant et après érosion. a) dépôt initial, b) dépôt après une érosion de 20 secondes, c) dépôt après une érosion de 40 secondes.

Lors de la manipulation des échantillons, il a pu être vérifié que le dépôt du chrome réalisé sur les échantillons en nickel et en Alliage 600 était adhérent, ce qui est une autre des propriétés nécessaires pour notre étude. Afin de vérifier la calibration de la microbalance de l'évaporateur pour la configuration de dépôt utilisée, l'épaisseur du dépôt de chrome a été caractérisée par plusieurs techniques : XPS, AFM (*Microscopie à force atomique*) et interférométrie. Un échantillon de mica, sur lequel a été effectué un dépôt de chrome de 5 nm dans les conditions retenues (évaporation à une intensité de 40 A pendant 1-2 secondes avec une épaisseur de dépôt ciblée de 5 nm) a été caractérisé par les trois techniques

précédemment citées. L'échantillon de mica a été choisi en raison de sa faible rugosité de surface. Afin de faciliter les mesures d'épaisseur, un cache a été mis en place sur une partie de l'échantillon lors du dépôt pour créer une surface de référence et une marche avec la partie revêtue.

Le substrat de mica n'étant pas détecté lors de l'analyse XPS effectuée sans érosion, on peut en déduire que l'épaisseur du dépôt est supérieure à la profondeur d'analyse soit 10 nm. Par interférométrie, la marche entre une zone déposée et une zone non déposée est mesurée. La hauteur de la marche a été estimée à une épaisseur maximale de 20 nm, et, par conséquent, on en déduit que l'épaisseur moyenne du dépôt est inférieure à 20 nm.

Ce même échantillon a été caractérisé par AFM. La microscopie à force atomique est basée sur le principe de balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine (apex nanométrique) attachée à un micro levier qui permet de déplacer la pointe dans toutes les directions de l'espace, avec une résolution latérale de 30 Å et une résolution verticale inférieure à 1 Å [Rivoal, 2005]. Cette technique permet d'obtenir la topographie de surface de la zone cartographiée (Figure 3. 20). D'après les profils, la hauteur maximale des pics est comprise entre 20 et 25 nm. La moyenne de la hauteur est de 6-7 nm. Nous pouvons en conclure que l'épaisseur du dépôt de chrome est hétérogène et que le dépôt est donc constitué d'un film d'épaisseur moyenne de 6 à 7 nm qui peut atteindre localement 20 nm.

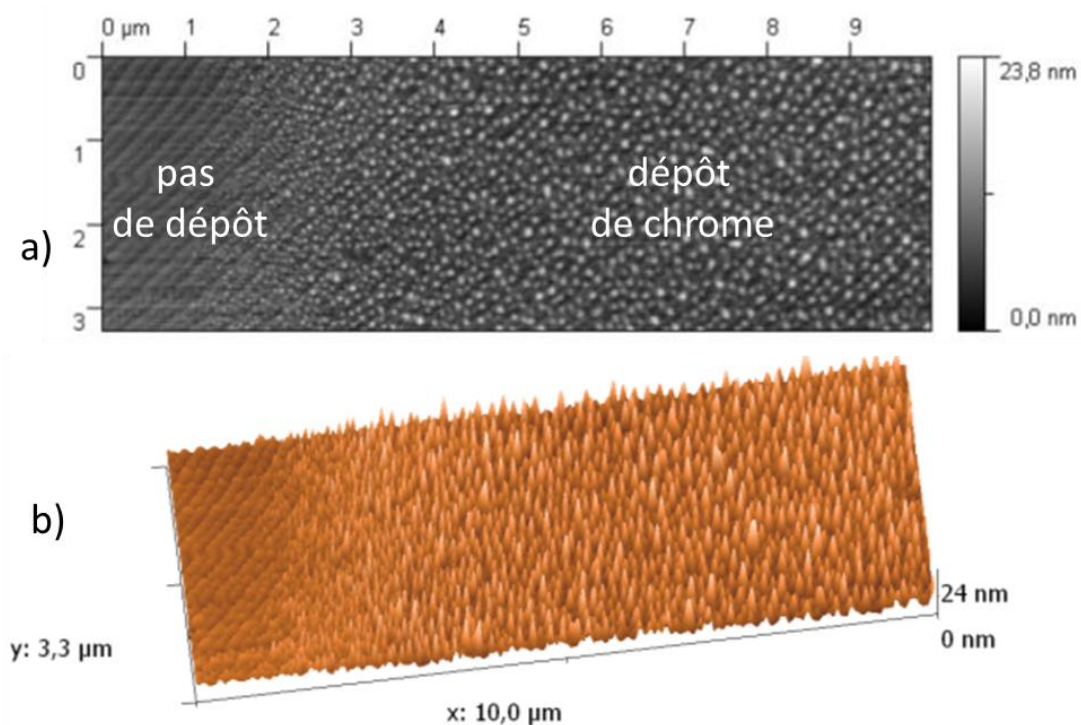


Figure 3. 20. Topographie de la surface du dépôt du chrome sur un substrat de mica mesurée par AFM. a) représentation 2D, b) représentation 3D. L'appareil AFM utilisé est un modèle AFM Picoscan en mode contact avec des pointes en nitrure de silicium et cantilevers revêtus en Au.

3.2.4.3. Choix des conditions expérimentales

L'objectif de cette étude paramétrique était d'obtenir un dépôt de chrome métallique sur la surface des échantillons qui soit non oxydé, adhérent et uniforme. Grâce à l'analyse XPS, les paramètres clés pour l'optimisation du dépôt ont pu être identifiés. Les bonnes conditions d'évaporation sous vide nécessitent :

- une très grande vitesse de dépôt, impliquant une très haute température (soit un paramètre intensité de courant de l'ordre de 40 A),
- une quantité de poudre d'environ 1,5 mg est suffisante et la charge de chrome peut être utilisée pour plusieurs dépôts successifs.

Le Tableau 3. 6 résume les conditions expérimentales d'évaporation sous vide du chrome qui ont été retenues afin d'étudier la diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans le nickle pur et l'Alliage 600.

Masse de chrome à déposer dans la nacelle [mg]	Pression [mbar]	Intensité du courant [A]	Durée d'évaporation [s]	Épaisseur de chrome à déposer sur le substrat [nm]
1,5	$8 \cdot 10^{-5}$	40	1-2	5

Tableau 3. 6. Conditions expérimentales d'évaporation

Le procédé de dépôt étant mis au point, des premiers dépôts seront réalisés sur le Ni monocristallin et polycristallin et sur l'Alliage 600. Après l'exposition de l'échantillon à une température comprise entre 400°C et 800°C, l'analyse du profil de diffusion du chrome permettra de mesurer un coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains.

3.3. Obtention des profils de diffusion

3.3.1. Choix des techniques expérimentales

Ce paragraphe a pour objectif de présenter le choix des techniques expérimentales utilisées pour obtenir les profils de diffusion.

Le SIMS a été choisi afin d'étudier la diffusion du chrome en volume sur des échantillons monocristallin de nickel et d'Alliage 600. Cette technique présente en effet l'avantage de pouvoir suivre dans la matrice plusieurs isotopes d'un même élément chimique. Enfin, travailler sur des matériaux monocristallins permet de limiter l'erreur due à une abrasion préférentielle qui dépend de l'orientation cristalline du grain.

La Spectroscopie à Décharge Luminescente a été utilisée afin d'étudier la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600. Cette technique présente l'avantage d'analyser une zone de 4 mm de diamètre, ce qui permet de mesurer des coefficients de diffusion aux joints de grains sur les matériaux polycristallins (analyse sur une grande quantité de grains).

Dans la suite du document, une description détaillée de chacune des techniques utilisées ainsi que les choix des conditions expérimentales d'analyse vont être présentés.

3.3.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) a été utilisée afin d'obtenir le profil de diffusion du chrome en volume dans le nickel pur et dans l'Alliage 600. C'est une technique d'analyse de surface par abrasion. La plupart des analyses SIMS ont été réalisées au laboratoire GEMaC du CNRS à Meudon puis à Versailles par F. Jomard. Quelques analyses ont été réalisées par M. Quillec (société Probion à Bagneux).

Le SIMS utilisé est un appareil de type CAMECA IMS 4F et 7F. Les analyses SIMS ont été réalisées en utilisant un faisceau d'ions primaires O_2^+ d'une énergie de 4,5 keV. Une pression partielle d' O_2 de $6,6 \cdot 10^{-6}$ mbar a été utilisée en surface de l'échantillon afin de diminuer le taux d'ionisation de l'interface Cr/Ni. Le paragraphe suivant est dédié aux choix des conditions expérimentales SIMS.

3.3.2.1. *Principe*

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surface. La surface d'analyse est pulvérisée à l'aide d'un faisceau d'ions primaires de Cs^+ , O_2^+ , O^- , Ar^+ ou Ga^+ . Les ions secondaires émis sont ensuite extraits de la surface sous l'effet d'une polarisation électrique de 4,5 kV entre l'échantillon et l'électrode extractrice. Puis, ces ions sont séparés en fonction de leur masse et de leur énergie par un spectromètre de masse. Finalement, le détecteur permet d'obtenir une évolution de la concentration de ces éléments en fonction du temps d'abrasion et donc de la profondeur, connaissant la vitesse d'abrasion. Le matériau est abrasé sur une surface de $150 \mu\text{m}^2$ alors que la zone effective analysée correspond à un diamètre de $30 \mu\text{m}$ au centre du cratère d'abrasion afin d'éliminer les effets de bord. Le profil de diffusion obtenu représente l'évolution du nombre de coups en fonction du temps pour les isotopes analysés, ce qui revient à obtenir le nombre de coups en fonction de la profondeur d'analyse (on suppose qu'on a une vitesse d'abrasion constante dans un matériau homogène).

À chaque séance SIMS, une analyse est systématiquement réalisée sur un échantillon de référence qui est recouvert d'un dépôt de chrome en surface et n'a pas été traité thermiquement afin de vérifier la reproductibilité des conditions expérimentales d'analyse.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments. Elle permet de suivre les isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique. La résolution en masse ($m/\Delta m$) est de l'ordre de 3500 à 5000,
- la sensibilité est inférieure à 1 ppm,
- la résolution en profondeur est de l'ordre du nm.

Les inconvénients de cette technique sont :

- la préparation de la surface de l'échantillon à analyser afin d'avoir une faible rugosité,
- la durée d'analyse qui peut être de plusieurs heures.

Le paragraphe suivant a pour objectif de présenter les choix des conditions expérimentales qui conviennent au mieux pour notre étude.

3.3.2.2. *Optimisation des conditions expérimentales pour les analyses SIMS*

Après avoir réalisé les dépôts de chrome, des analyses SIMS préliminaires ont été réalisées afin d'optimiser les conditions expérimentales. Pour cela, nous avons travaillé sur un échantillon de nickel monocristallin avec un dépôt de chrome de 6-7 nm d'épaisseur et avant traitement thermique de diffusion. Cet échantillon nous servira de référence. Les conditions expérimentales optimisées devront remplir les critères suivants:

- une bonne résolution en profondeur. La résolution en profondeur est estimée par la profondeur « nécessaire » pour que le signal du Cr chute d'une décade au passage d'une interface idéalement plane,
- un cratère final de faible rugosité.

Pour cela, nous avons testé différents modes d'abrasion sur le même échantillon:

- abrasion par des ions primaires Cs^+ ,
- abrasion par des ions primaires O_2^+ ,
- abrasion par des ions primaires O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 en surface (soufflage à l'oxygène).

3.3.2.2.1. *Abrasion ionique par des ions primaires Cs^+*

L'abrasion ionique a été réalisée avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ d'énergie 10 keV sous un angle d'incidence de 46° , l'échantillon étant polarisé à + 4,5 kV.

Initialement le profil brut est représenté par le nombre de coups par seconde en fonction du temps d'abrasion. Pour convertir le temps d'abrasion en profondeur, on utilise un facteur de

conversion qui est obtenu par le rapport entre la profondeur d'abrasion déterminée par profilométrie et le temps d'abrasion, ce qui suppose une vitesse d'abrasion constante entre la couche et le substrat. Le profilomètre que nous avons utilisé pour mesurer les cratères est un profilomètre à contact Dektak 8.

La Figure 3.21 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur. L'oxygène est suivi afin de caractériser l'état d'oxydation du dépôt de chrome et de déterminer si le taux d'ionisation à l'interface chrome/nickel est constant. Pour un dépôt de chrome sur du nickel pur avant tout traitement thermique, le profil du chrome devrait être stable en fonction de la profondeur jusqu'à l'interface dépôt/nickel. Le critère de positionnement de l'interface dépôt /substrat est présenté dans le § 3.4.1.

Les courbes de la Figure 3.21 montrent une variation de l'intensité du signal du chrome entre la surface et l'interface, dans la zone correspondant au dépôt de chrome. De plus, la résolution en profondeur est estimée à 12 nm/décade, ce qui est relativement élevé et peut induire une incertitude sur la mesure des profils de diffusion. Dans ce cas, des améliorations des conditions d'analyse sont nécessaires.

En ce qui concerne la rugosité de fond de cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires de Cs^+ , la Figure 3.22 présente le profil de cratère obtenu par profilomètre. La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 324 \pm 14$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est relativement faible de ± 14 nm par rapport à la profondeur moyenne du cratère.

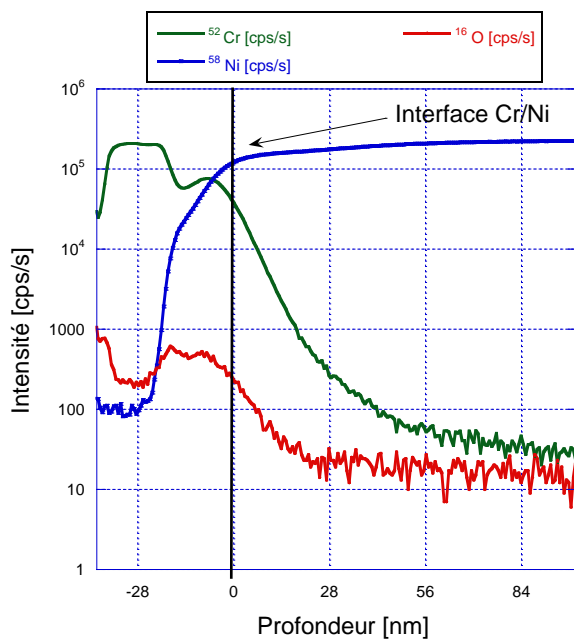


Figure 3.21. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par abrasion par des ions primaires Cs^+

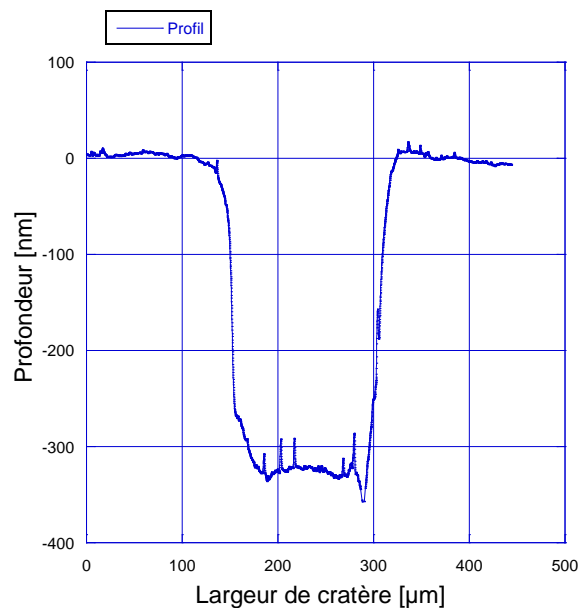


Figure 3.22. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires de Cs^+ . La vitesse d'abrasion correspondante est de 0,064 nm/s.

3.3.2.2.2. Abrasion ionique par des ions primaires O_2^+

Nous avons réalisé une analyse SIMS avec des ions primaires O_2^+ . Les conditions d'abrasion sont les mêmes que pour le cas d'une abrasion par des ions primaires Cs^+ . La Figure 3. 23 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur.

Sur cette analyse, la résolution en profondeur est améliorée, elle est de 4 nm/décade au lieu de 12 nm/décade. Toutefois, les analyses montrent qu'à l'interface dépôt / substrat, les signaux du chrome et de l'oxygène sont amplifiés. Cela pourrait être expliqué par une

modification du taux d'ionisation en raison de la présence d'une couche d'oxyde native à l'interface entre le dépôt et le substrat.

Sur la Figure 3. 24 est présenté le profil du cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires O_2^+ . La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 101 \pm 30$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est relativement grande de ± 30 nm. Cette rugosité est associée aux conditions d'analyses. L'amélioration de ces conditions est donc nécessaire.

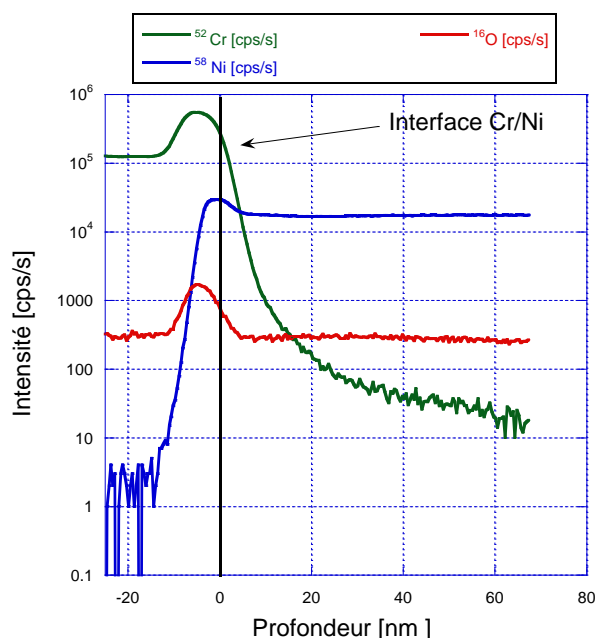


Figure 3. 23. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par abrasion par des ions primaires O_2^+

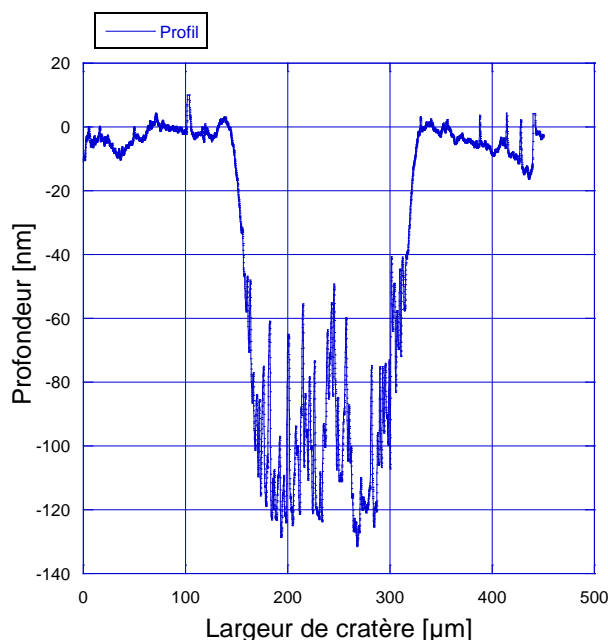


Figure 3. 24. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires O_2^+ . La vitesse d'abrasion correspondante est de 0,039 nm/s

3.3.2.2.3. Abrasion ionique par des ions primaire O_2^+ avec une pression partielle d' O_2

D'autres conditions ont été testées, notamment l'analyse par ions primaires d' O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 (technique de soufflage à l'oxygène).

Les conditions d'abrasion sont les suivantes :

- énergie primaire de 10 kV,
- polarisation de surface de 4,5 kV,
- abrasion par ions primaires O_2^+
- pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar.

L'ajout d'un soufflage d' O_2 sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse permet une oxydation homogène des particules à pulvériser. Par conséquent, les effets de modification du rendement d'ionisation sont atténués et cette technique permet d'homogénéiser la pulvérisation et d'améliorer la résolution en profondeur. La Figure 3. 25 représente les profils des isotopes ^{52}Cr (en vert), ^{58}Ni (en bleu) et ^{16}O (en rouge) en fonction de la profondeur d'abrasion. Le profil du chrome est stable jusqu'à l'interface dépôt / substrat et la résolution en profondeur est de 1 nm/décade.

Sur la Figure 3. 26 est présenté le profil de rugosité du cratère obtenu par l'abrasion avec des ions primaires d' O_2^+ en présence d'un soufflage d'oxygène. La profondeur moyenne de ce cratère est de $P = 32 \pm 3$ nm. Il faut remarquer que la rugosité en fond de cratère est faible.

Ces conditions sont donc jugées optimales pour l'étude de la diffusion du Cr par SIMS.

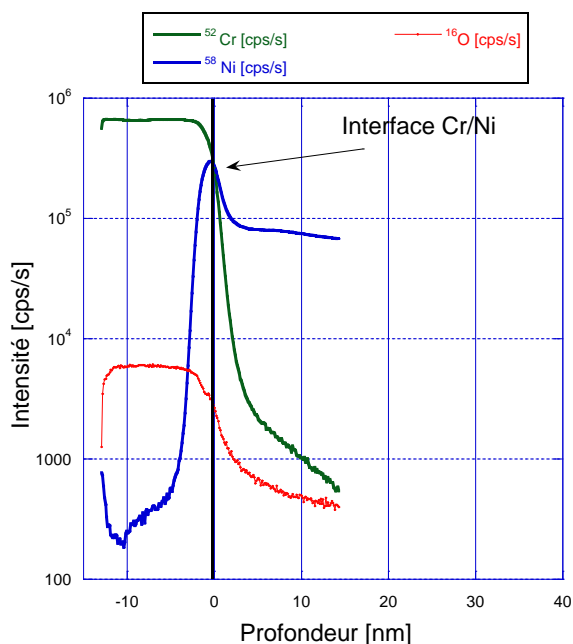


Figure 3. 25. Profils du ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{16}O obtenus par ions primaires d' O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar

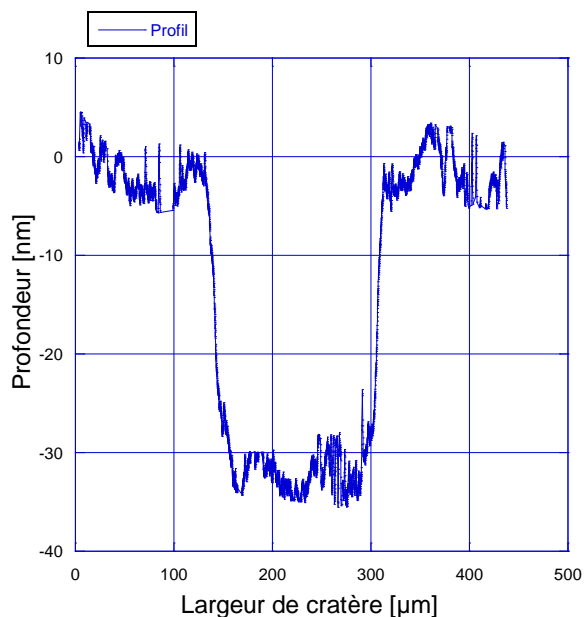


Figure 3. 26. Profil de cratère obtenu par abrasion des ions primaires O_2^+ avec une pression partielle d' O_2 de $6,66 \cdot 10^{-6}$ mbar. La vitesse d'abrasion correspondante est de $0,01$ nm/s

3.3.3. Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou GDS (Glow Discharge Spectrometry en anglais) a été utilisée afin de déterminer le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600 (Ni-15Cr-Fe). C'est une technique d'analyse de surface par érosion utilisant un plasma d'argon. Deux techniques de détection sont possibles :

- Spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES pour « glow discharge optical emission spectrometry »). Dans ce cas les éléments pulvérisés sont identifiés par la détection du rayonnement émis par leurs atomes excités, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément.
- Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GD-MS pour « glow discharge mass spectrometry »); Dans ce cas les éléments sont identifiés grâce à la séparation en masse de leurs isotopes ionisés.

3.3.3.1. Spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES)

La spectrométrie optique d'émission à décharge lumineuse (GD-OES) a été utilisée afin de déterminer les profils de diffusion du chrome dans du nickel pur. C'est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la distribution en profondeur des concentrations des éléments de la cible analysée. Le principe de la technique est basé sur l'érosion et l'excitation des espèces érodées par un plasma d'argon. Dans la configuration de type Grimm [Chevrier, 1988], utilisée dans ces travaux, le plasma d'argon est généré entre une anode cylindrique (4 mm de diamètre le plus souvent) et une cathode que constitue l'échantillon à analyser. Ensuite, les cations d' Ar^+ formés sont entraînés par la différence de potentiel vers la cathode et entrent en collision avec l'échantillon à analyser provoquant la pulvérisation des atomes du matériau vers le plasma. Ces atomes sont excités et ionisés dans le plasma et génèrent une émission de photons de longueur d'onde caractéristique

pour un élément chimique donné. Puis, le polychromateur sépare les raies caractéristiques des différents éléments dont les signaux sont détectés par des photomultiplicateurs.

Les analyses GD-OES ont été effectuées au Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces au CEA/Saclay par Michel Tabarant. L'appareil utilisé est de type «GD Profiler 2 » de marque Horiba. Cet appareil est équipé d'un générateur radio fréquence (RF) pulsé, ce qui permet notamment d'étudier les couches ultra-minces et les couches isolantes. La pureté de l'argon est de 99,9999%. Sachant que les échantillons de nickel pur utilisés ont une taille de grains de l'ordre de 35 μm , cette technique, qui sonde une surface de plusieurs mm^2 , permet de moyenniser l'information de la diffusion en volume et aux joints de grains. En revanche, elle ne permet pas de différencier les deux isotopes du chrome.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments,
- sensibilité de l'ordre de 1 ppm,
- résolution en profondeur de l'ordre du nm,
- durée d'analyse courte avec un taux d'érosion et analyse dynamique d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Les inconvénients de cette technique sont:

- la non différenciation des isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique,
- les interférences possibles avec les raies d'émission de l'argon,
- la taille de l'échantillon qui doit être supérieure à 4 mm.

3.3.3.2. Spectroscopie massique à décharge lumineuse (GD-MS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse a été utilisée afin de déterminer le profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr aux joints de gains dans l'Alliage 600. Le principe de fonctionnement de cette technique est similaire à la spectroscopie GD-OES excepté le fait que l'analyse est réalisée par un spectromètre de masse qui permet de distinguer les différents isotopes d'un même élément chimique. Dans notre cas, nous avons utilisé un appareil GD-MS dans lequel une décharge lumineuse de type Grimm est couplée à un spectromètre de masse à temps de vol à extraction orthogonale (o-TOFMS pour « orthogonal time of flight mass spectrometer »). Cette technique est aussi appelée « plasma profiling time of flight mass spectrometer » (PP-TOFMS) (Figure 3.27). Dans le cas du PP-TOFMS, les ions du plasma sont accélérés et focalisés jusqu'à une zone d'extraction où ils sont injectés par un champ électrique pulsé dans un tube de vol. Dans ce tube, les ions vont se séparer en fonction de leur vitesse qui dépend de leur rapport masse/charge. Les ions les plus lourds seront aux vitesses les plus faibles et mettront donc un temps plus long pour atteindre le détecteur placé à la sortie du tube de vol. Un spectre de masse complet est construit à partir de la mesure du temps mis par les ions pour atteindre le détecteur. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de Horiba Jobin Yvon de Palaiseau par Agnès Tempez sur un appareil de type PP-TOFMS (Plasma Profiling- Time of Flight Mass Spectrometry). Pour cet appareil, un spectre couvrant l'ensemble des éléments du tableau périodique est acquis toutes les 30 μs . Cette rapidité d'acquisition pour tous les éléments et les isotopes est particulièrement adaptée à la vitesse d'érosion du plasma également très rapide et donc à l'analyse de couches minces et épaisses avec une haute résolution en profondeur. Enfin la rapidité de mesure du TOF et la configuration orthogonale utilisée (l'extraction des ions dans le TOF se fait à 90° par rapport au trajet de ceux-ci en provenance de la source) permet de mesurer le spectre complet à tout moment de la période de la source (de durée typique de l'ordre de la milliseconde) dans le cas du fonctionnement en mode pulsé. Ceci permet de sélectionner les zones de la période de la source où les signaux ioniques sont les plus intenses (généralement après l'impulsion RF – ionisation par les métastables d'argon) et de minimiser certaines interférences isobariques. Le pouvoir de résolution en masse ($m/\Delta m$) du PP-TOFMS est de 3500 ou 5000 à m/z de 208.

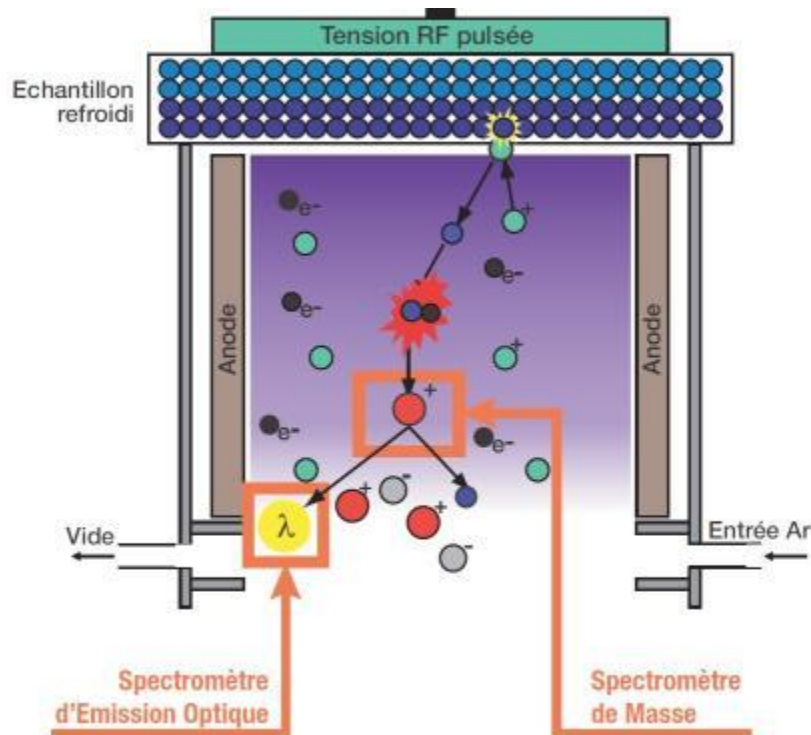


Figure 3.27. Schéma de principe de fonctionnement de la SDL [Tempez, 2012]
 Les avantages de cette technique sont les suivants :

- détection de tous les éléments,
- suivi des isotopes majoritaires et minoritaires d'un même élément chimique,
- sensibilité inférieure à 1 ppm,
- résolution en profondeur de l'ordre du nm, durée d'analyse courte, avec un taux d'érosion et analyse dynamique d'environ 1 μm/min.

Les inconvénients de cette technique sont :

- les interférences isobariques (i.e. de même masse) avec les ions d'argon ou ions moléculaires,
- les niveaux élevés des signaux venant d'une contamination résiduelle (O, C, N, H₂O, CO, N₂...),
- la taille de l'échantillon doit être supérieure à 4 mm.

3.3.3.2.1. Mise au point des conditions expérimentales pour l'analyse par PP-TOFMS.

La résolution en profondeur des profils par PP-TOFMS comme toutes les analyses par érosion nécessite une érosion uniforme sur toute la surface exposée au plasma et donc la formation de cratères avec des fonds idéalement plats. En effet, des conditions de pression non optimales, des perturbations du plasma d'argon ainsi que des phénomènes de pulvérisation préférentielle sont généralement mises en évidence par des profils de cratères non plats. Par conséquent, sur un échantillon de référence en Alliage 600 polycristallin sans dépôt de chrome, deux conditions d'abrasion ont été testées:

1. abrasion avec une pression de 187 Pa et une puissance de 30 W (cratère 1, Figure 3. 28),
2. abrasion avec une pression de 175 Pa et une puissance de 30 W (cratère 2, Figure 3. 28).

La surface initiale de l'échantillon est polie miroir avec une finition par table vibrante à l'aide d'une solution à l'OPA ($0,04 \mu\text{m}$). À l'aide d'un rugosimètre par contact, la cartographie des cratères obtenus pour les deux cas d'abrasion a été tracée.

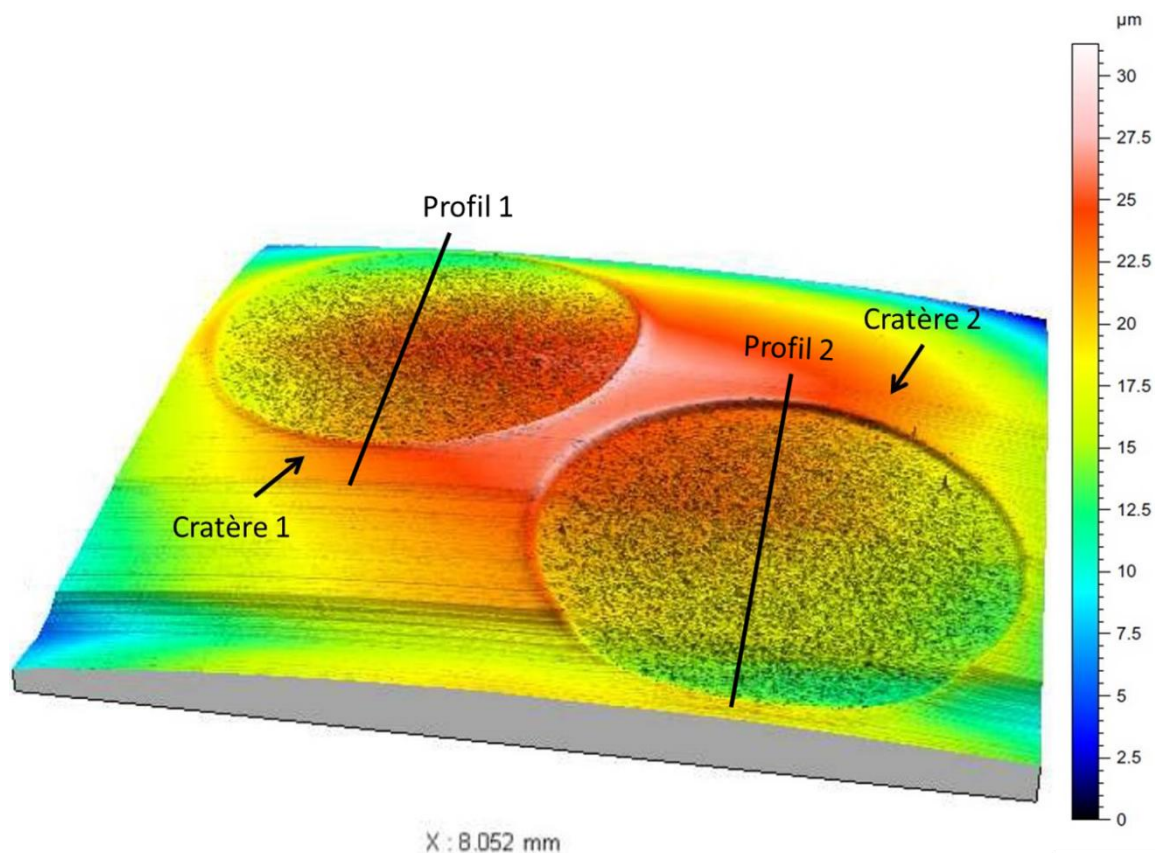


Figure 3. 28. Mesures des profondeurs des cratères par rugosimétrie (Alliage 600)

La Figure 3. 29 représente la superposition des profils des cratères 1 et 2. Cette figure montre que le fond du cratère 2 apparaît moins rugueux que celui du cratère 1.

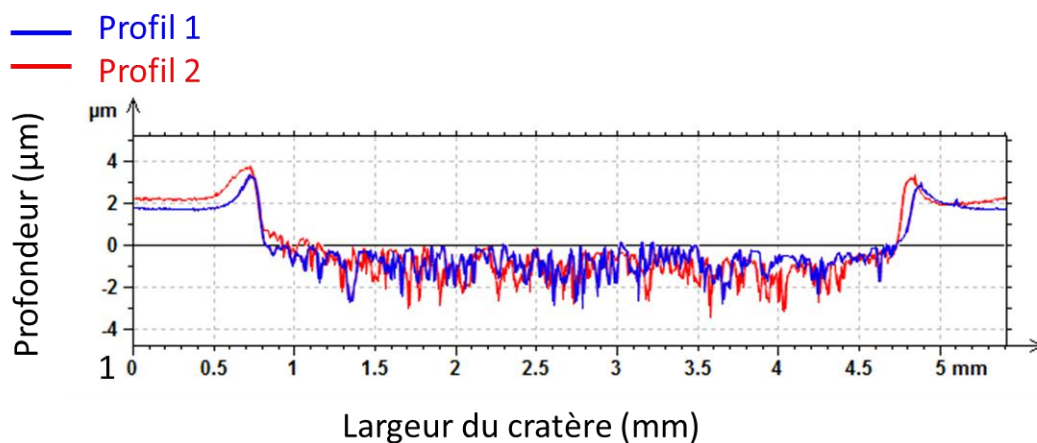


Figure 3. 29. Superpositions des profils des cratères GD-MS

Des mesures de rugosité ont été réalisées sur les mêmes profils redressés. Les valeurs de R_a , écart arithmétique moyen et R_z , hauteur entre la ligne de saillies et la ligne des creux pour chacun des cas d'abrasion considérés ont été calculées. Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

Caractéristiques de rugosité	Cratère 1 (187 Pa)	Cratère 2 (175 Pa)
Ra (µm)	0,50	0,48
Rz (µm)	3,11	2,71

Tableau 3. 7. Paramètres de rugosité

Les valeurs du Tableau 3. 7 mettent en évidence que la rugosité est plus importante dans le cas d'une abrasion à 187 Pa (cratère 1) qu'à 175 Pa (cratère 2). La rugosité du cratère 1 peut s'expliquer par un phénomène de pulvérisation préférentielle. Ce phénomène est moindre, dans le cas de l'abrasion pour une pression partielle de 175 Pa. Par conséquent, il a été choisi de réaliser les analyses avec une pression partielle de 175 Pa.

3.3.4. Comparaison des profils obtenus par SIMS et par SDL

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les superpositions des profils de chrome obtenus par les trois techniques d'analyses (SIMS, GD-OES et GD-MS), afin de vérifier que les profils de diffusion du Cr dans le Ni pur obtenus sur un même échantillon sont comparables. La comparaison des profils obtenus par ces techniques a été effectuée sur 3 échantillons en nickel pur monocristallin d'orientation cristallographique <001> normale à la surface. Il s'agit:

- un échantillon pur monocristallin d'orientation <001> avec un dépôt de chrome de 7 nm déposé sur la surface de l'échantillon. C'est un échantillon de référence sans traitement thermique, référencé Ni Ref.
- deux échantillons purs monocristallins d'orientation <001> référencés Ep 1658 et Ep 1659 avec un dépôt de chrome de 7 nm déposé sur la surface de l'échantillon. Ces échantillons ont subi un traitement thermique de diffusion de 10 h à 600°C.

La Figure 3. 30 présente la superposition des profils du chrome (^{52}Cr) obtenus par les trois techniques SIMS, GD-OES et GD-MS sur les échantillons traités thermiquement à 600°C pendant 10 h.

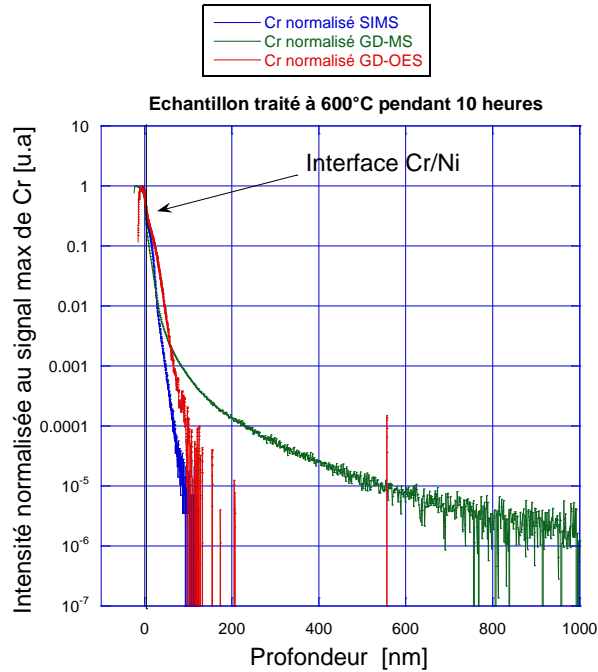


Figure 3. 30. Superposition des profils du Cr obtenus par différentes techniques sur un échantillon de nickel monocristallin traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures.

La Figure 3. 30 montre que les profils de diffusion obtenus par GD-OES et SIMS présentent la même allure et que le profil de diffusion s'étend sur une profondeur de 100 nm.

En ce qui concerne le profil de diffusion obtenu par GD-MS, ce profil est beaucoup plus étalé en profondeur (environ 650 nm) par rapport aux deux autres profils obtenus par SIMS et GD-OES. Deux explications sont avancées pour justifier cet écart, il s'agit :

- soit d'une abrasion non homogène du cratère associée à des effets de bord ce qui provoque un étalement du profil de diffusion du ^{52}Cr ,
- soit d'une interférence isobarique (i.e. de même masse) avec les ions d'argon (ArC , Ar est de masse 40 et C est de masse 12) qui vient contribuer au signal de la masse 52.

Cette interférence isobarique n'est pas possible dans le cas de la technique GD-OES puisque la séparation des éléments est réalisée d'après leur spectre de longueur d'onde.

Pour vérifier s'il s'agit d'un problème de rugosité de cratère, les profils des cratères obtenus par GD-MS ont été observés. Les figures 3. 31 et 3. 32 représentent les profils des cratères obtenus par GD-MS sur ces échantillons. La profondeur d'analyse est de 4,5 μm alors que la rugosité de fond de cratère est de $\pm 0.05 \mu\text{m}$. Les fonds de cratère présentent une rugosité faible au regard de l'étalement du profil du chrome. On peut conclure que ce n'est pas la rugosité de fond de cratère qui explique l'étalement du profil de diffusion.

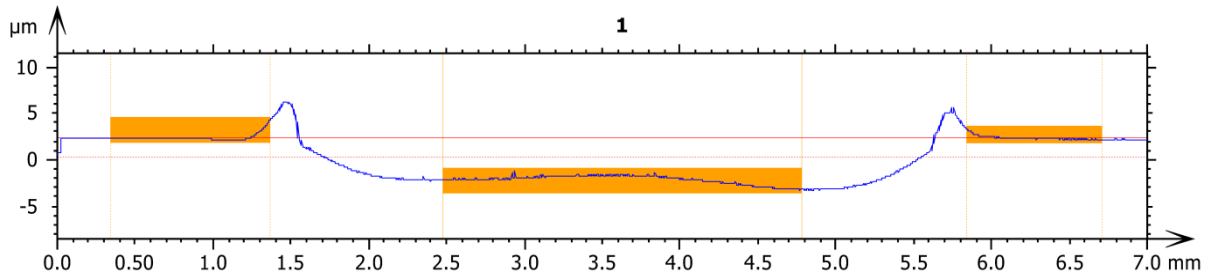


Figure 3. 31. Profil de cratère obtenu par GDMS sur l'éprouvette traitée à 600°C pendant 10 heures

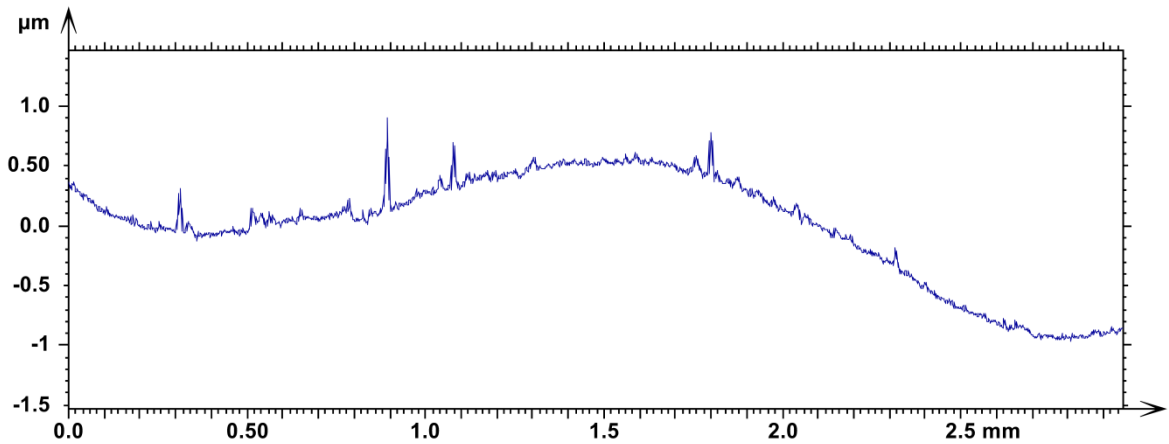


Figure 3. 32. Zoom sur le fond de cratère obtenu par GDMS sur l'éprouvette Ep 1659 traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures

Pour vérifier s'il s'agit d'une interférence isobarique, les isotopes minoritaires du chrome, dont le ^{50}Cr , obtenus par SIMS et GD-MS sont suivis.

La Figure 3. 33 présente les profils de diffusion de l'isotope ^{50}Cr obtenu par le SIMS et GD-MS sur l'échantillon traité thermiquement à 600°C en fonction de la profondeur. Les profils du ^{50}Cr tracés pour l'échantillon de référence sans traitement thermique sont également représentés. On peut remarquer que les profils de diffusion du ^{50}Cr obtenus par SIMS (profil vert) et par GD-MS (profil bleu) sur l'échantillon traité thermiquement à 600°C se superposent ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon de référence. L'effet de la résolution en profondeur est aussi mis en évidence pour les autres isotopes du chrome (^{53}Cr et ^{54}Cr). La comparaison des profils du chrome 50 montre que les deux techniques d'analyses donnent des résultats cohérents.

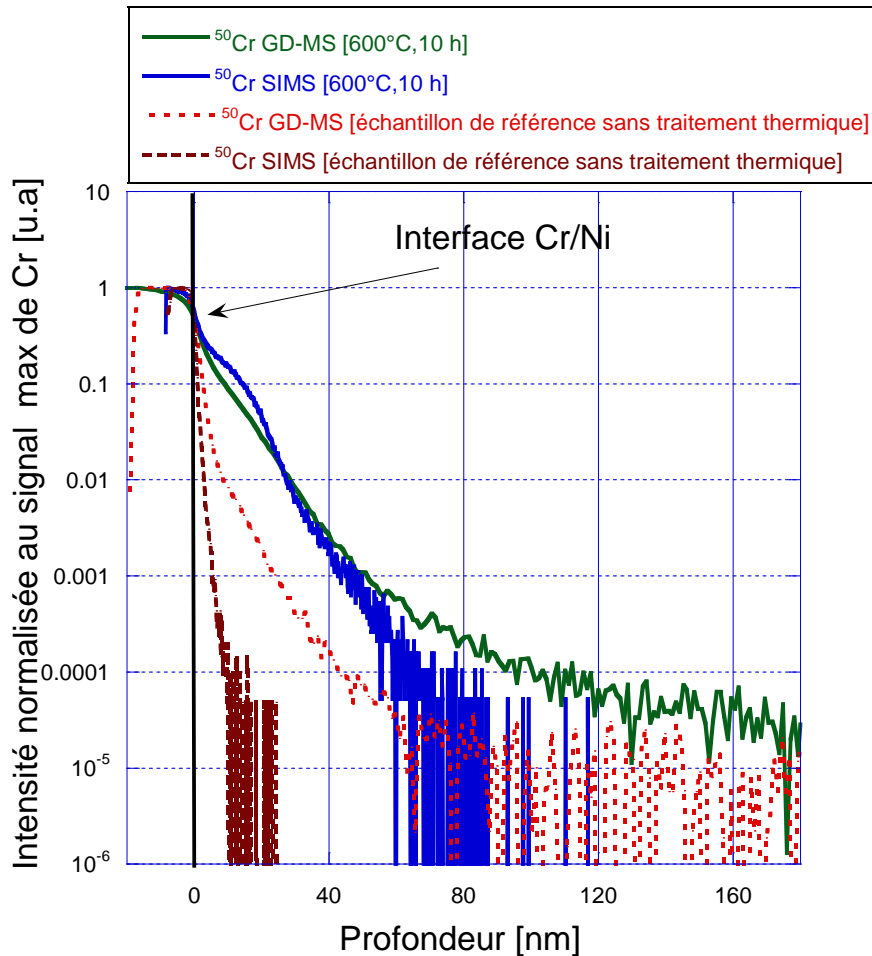


Figure 3. 33. Superpositions des profils de l'isotope ^{50}Cr obtenus par SIMS et GD-MS.

On peut donc conclure que l'anomalie d'étalement du profil de diffusion du ^{52}Cr observé par GD-MS serait due à une interférence isobarique à la masse 52 avec probablement les ions $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$.

Ce paragraphe montre que l'analyse des profils doit tenir compte des points suivants quelle que soit la technique utilisée:

- faire des analyses sur des échantillons de référence sans traitement thermique afin d'avoir une comparaison état de référence-état recuit,
- prendre en compte la rugosité des cratères,
- suivre les isotopes minoritaires (SIMS et GD-MS),
- prendre en compte les interférences isobariques pour la diffusion du ^{54}Cr et du ^{52}Cr dans l'Alliage 600 (SIMS et GD-MS).

Le paragraphe suivant a pour objectif de présenter la méthode détaillée de calcul du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains à partir des profils de diffusion expérimentaux obtenus.

3.4. Méthode de calcul du coefficient de diffusion à partir des profils de diffusion

3.4.1. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume

Ce chapitre présente la méthode détaillée de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume dans le nickel.

Un exemple choisi parmi les expériences réalisées dans ces travaux de thèse est présenté

de façon détaillée. Il s'agit d'un échantillon de nickel monocristallin (échantillon Ep 1409) avec la direction cristallographique <101> perpendiculaire à la surface analysée. C'est un coupon non déformé avec un dépôt de chrome (^{52}Cr) en surface de 6-7 nm et qui a subi un traitement de diffusion de 30 heures à 500°C. Après l'analyse par SIMS, l'exploitation des données expérimentales est faite avec l'aide du logiciel Kaleida Graph. La référence de cette analyse SIMS est G2 EP1409. Le fichier SIMS contient les données suivantes :

- les conditions expérimentales des analyses par SIMS (mode d'abrasion, intensité, temps total d'acquisition, etc...),
- les profils des éléments en [cps/s] en fonction du temps pour les éléments suivants : ^{12}C , ^{16}O , ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{58}Ni et ^{62}Ni .

Pendant l'analyse SIMS, les isotopes majoritaires du chrome (^{52}Cr - concentration naturelle de 83,79%) et du nickel (^{58}Ni - 68,07%) ainsi que les isotopes minoritaires du chrome (^{50}Cr - 4,34%) et du nickel (^{62}Ni - 3,63%) sont suivis. L'objectif est de vérifier que les profils de diffusion du chrome suivent la même tendance pour les deux isotopes et de vérifier le rapport isotopique.

Les analyses SIMS sont arrêtées quand l'intensité mesurée atteint la valeur du bruit de fond, soit entre 1 et 10 [cps/s].

Sur la Figure 3. 34 sont représentés en échelle semi-logarithmique les profils des éléments suivis pendant l'analyse SIMS. On peut observer que le profil de nickel ^{58}Ni (représenté en rouge) atteint un maximum de 2.10^5 cps/s et devient ensuite stable à une valeur de 7.10^4 cps/s. Ce pic est dû au passage de l'interface dépôt/substrat. En effet, est dû à un changement de rendement d'abrasion entre le Cr/Ni.

Le coefficient de diffusion du chrome est calculé à partir du profil de l'élément ^{52}Cr qui est l'isotope majoritaire. La Figure 3. 35 représente en échelle semi-logarithmique les profils du ^{52}Cr et ^{58}Ni [cps/s] en fonction du temps [s].

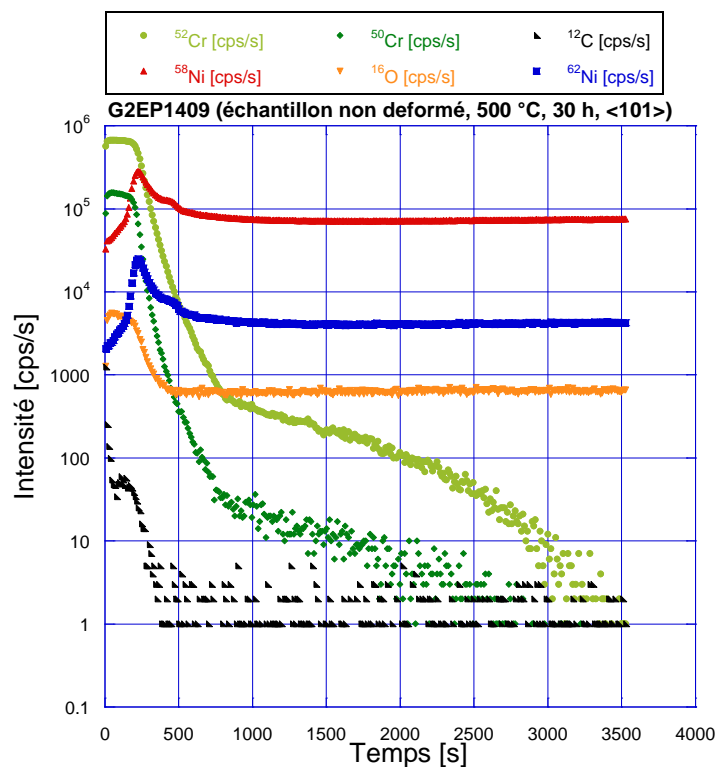


Figure 3. 34. Superposition des profils SIMS (échantillon G2EP1409 traité 30 h à 500°C)

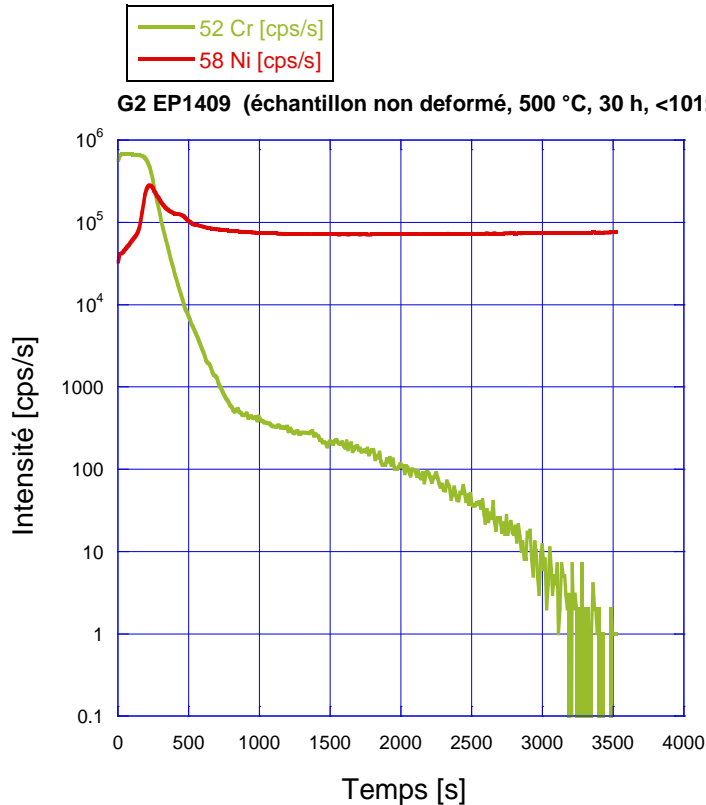


Figure 3. 35. Profils SIMS du ^{52}Cr et du ^{58}Ni

Le profil du chrome est normalisé par la valeur du signal stable du nickel mesuré dans la matrice afin de pouvoir comparer les différentes analyses SIMS entre elles et de s'affranchir ainsi des rendements d'abrasion. La profondeur du cratère d'analyse est mesurée par profilomètre. La vitesse d'abrasion en est déduite et est utilisée pour représenter le profil du chrome en fonction de la profondeur. Pour chaque cratère, trois mesures de profondeur moyenne du cratère sont réalisées. Pour cette analyse, les valeurs moyennes mesurées sur les 3 profils de cratère sont, respectivement, 110 ± 8 nm, 112 ± 10 nm et 116 ± 5 nm. La Figure 3. 36 représente le profil du cratère pour la profondeur de 112 nm. Les mesures de profondeur du cratère sont réalisées dans la zone centrale sur une largeur de $30 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la zone réellement analysée.

Pour cet exemple, la vitesse d'abrasion correspond à la profondeur 112nm divisée par le temps total d'acquisition (3533 s) soit $0,31 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. La Figure 3.37 représente le profil du chrome normalisé en fonction de la profondeur. On observe sur le profil de chrome que la première partie du profil est stable jusqu'à 7nm. Cette zone correspond au dépôt du chrome à la surface de l'échantillon. Puis, le profil change de pente entre 7 et 25 nm. Cette zone correspond au passage de l'interface dépôt de chrome / substrat en nickel. Puis, un nouveau changement de pente est mis en évidence entre 25 et 100 nm. L'analyse SIMS est arrêtée lorsque le bruit de fond est atteint, ce qui correspond à une intensité pour le signal de ^{52}Cr comprise entre 1 et 10 cps/s. La zone comprise entre 25 et 100 nm correspond, pour cet exemple, au domaine de diffusion du chrome. Elle permettra de déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel. Il est à noter que la position de l'interface Cr/Ni doit être déterminée précisément pour estimer le domaine de diffusion. Pour cela, la dérivée seconde du profil du chrome est calculée. En effet, la dérivée seconde permet de trouver le point d'inflexion du profil, qui sera considéré comme le passage de l'interface.

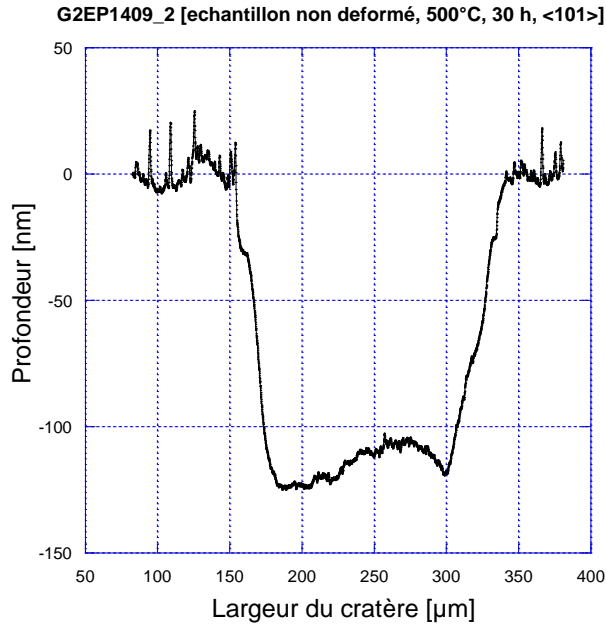


Figure 3.36. Profil de la profondeur du cratère

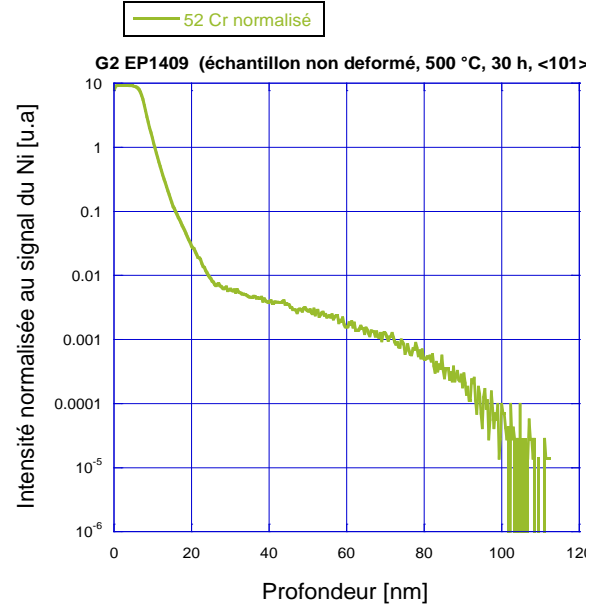


Figure 3.37. Profil de diffusion normalisé du Cr en fonction de la profondeur

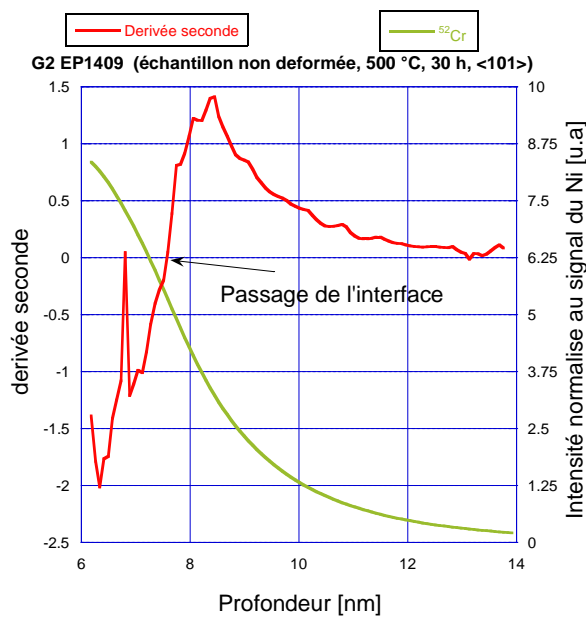


Figure 3.38. Superposition de la dérivée seconde et du profil du chrome

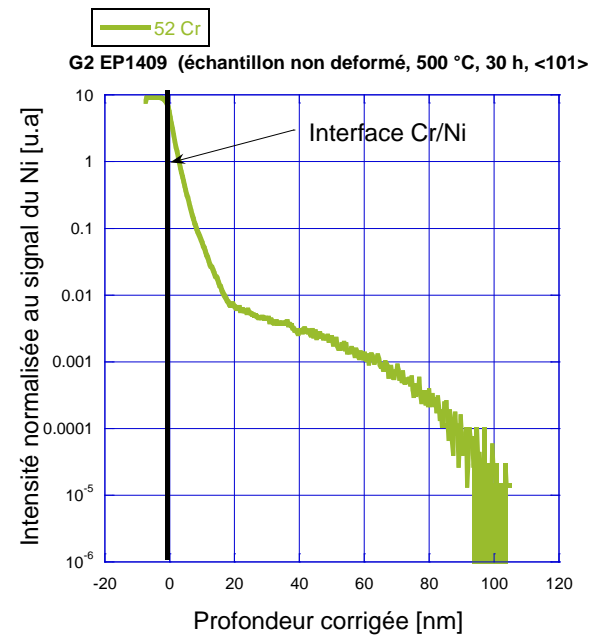


Figure 3.39. Profil de diffusion normalisé du Cr en fonction de la profondeur corrigée

Sur la Figure 3.38, le point d'inflexion de la dérivée seconde est situé à une profondeur de 7nm. Cette profondeur correspond à la chute du signal du ^{52}Cr de 40% environ (le signal maximal du Cr normalisé est de 10). La profondeur est ensuite corrigée de cette valeur, le passage de l'interface correspondant alors à l'abscisse 0 nm (Figure 3.39).

Pour calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, la solution de la deuxième loi de Fick est utilisée pour le cas de diffusion dans un solide semi-infini avec concentration constante de l'élément diffusant en surface.

L'exploitation du profil de diffusion du chrome à partir de cette analyse SIMS est faite entre 20 et environ 100 nm ce qui correspond au domaine de diffusion du chrome en volume.

L'ajustement de cette partie de la courbe a été faite selon la solution analytique de la deuxième équation de la loi de Fick pour le cas cité précédemment. Cette solution est donnée par l'équation 2.9 (du paragraphe 2.3.1).

La Figure 3. 40 représente la superposition de la courbe expérimentale avec la courbe ajustée à partir de l'équation 2.9. Le coefficient de diffusion obtenu est de:

$$D_v = 6,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Sur la Figure 3. 40, le coefficient m1 correspond à la concentration Cs et le coefficient m2 au coefficient de diffusion Dv.

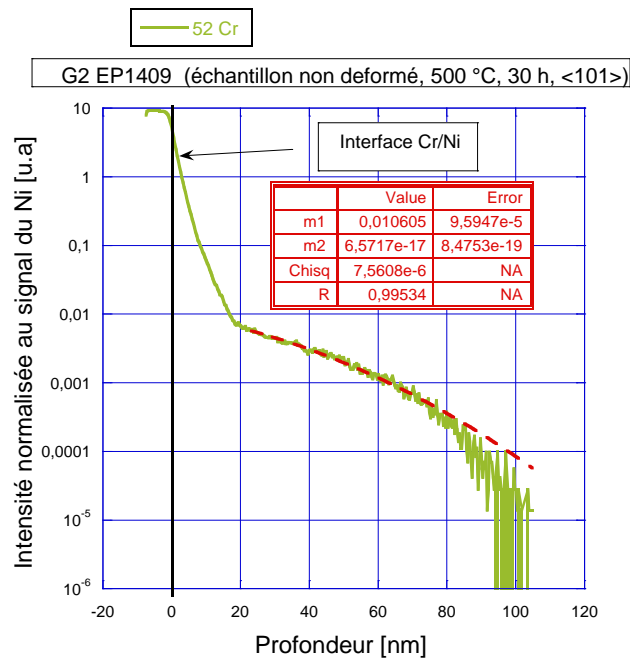


Figure 3. 40. Superposition du profil expérimental de diffusion du Cr et de la courbe ajustée (échantillon Ep 1409)

3.4.2. Méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains

L'utilisation des matériaux polycristallins permet d'étudier la diffusion en volume et celle aux joints de grains. Dans ce cas et pour les températures testées, on fait l'hypothèse que l'on est dans le cadre du régime B (cf. chapitre 2). Les conditions d'application seront vérifiées lors des analyses.

Dans la suite de ce chapitre, un exemple détaillé de la méthode de dépouillement est présenté. Il s'agit du cas de la détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains du chrome dans le nickel pur polycristallin (taille de grains $d=35 \mu\text{m}$) à partir d'un profil de diffusion obtenu par SDL (GD-OES).

L'échantillon est référencée "Ep 1419 NiCr_2". Cette analyse a été obtenue sur le coupon Ep 1419 avec un dépôt de chrome de 5 nm et un traitement de diffusion de 30 heures à 500°C. Comme pour le cas précédent, l'exploitation des données expérimentales est réalisée à l'aide de Kaleida Graph.

Les profils en % massique des éléments chimiques C, O, Ni et Cr sont mesurés en fonction de la profondeur en nm. La profondeur est calculée d'après la vitesse d'abrasion qui a été déterminée au préalable sur des échantillons étalons, dans notre cas, le nickel et le chrome. Dans le cadre de notre étude, ces profondeurs sont validées par des mesures de profondeur de cratère obtenues par profilométrie. Sur la Figure 3. 41 sont présentés en échelle semi-

logarithmique les profils du Cr, Ni, C et O en fonction de la profondeur exprimée en nm. Le profil du carbone met en évidence la contamination de la surface. Le profil du chrome présente un maximum à l'interface entre le dépôt et le substrat. Il pourrait indiquer la présence d'un oxyde natif à la surface du nickel avant l'opération de dépôt bien qu'il n'y ait pas de pic en oxygène à la même profondeur.

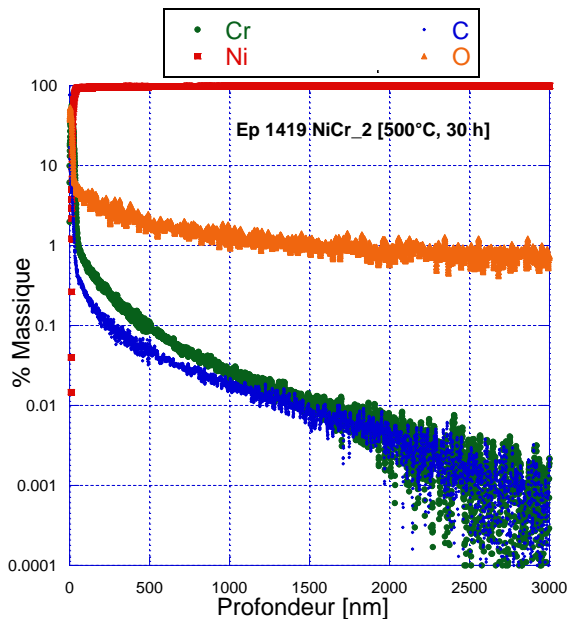


Figure 3. 41. Superposition des profils obtenus par GDOES

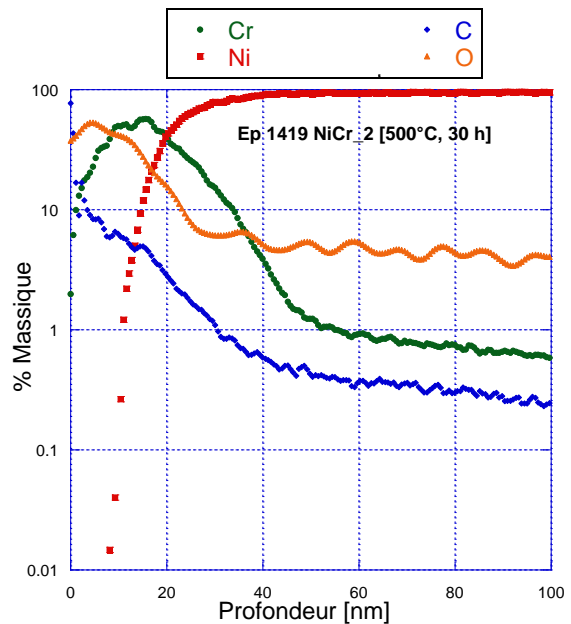


Figure 3. 42. Zoom sur la première partie des profils

Pour exploiter les profils de diffusion, le passage de l'interface Cr/Ni est défini par l'intersection des profils du Cr et du Ni, soit à une profondeur de 20 nm dans notre exemple. La profondeur est ensuite corrigée de cette valeur afin de positionner le point de départ du profil de diffusion au passage de l'interface Cr/Ni (Figure 3. 43).

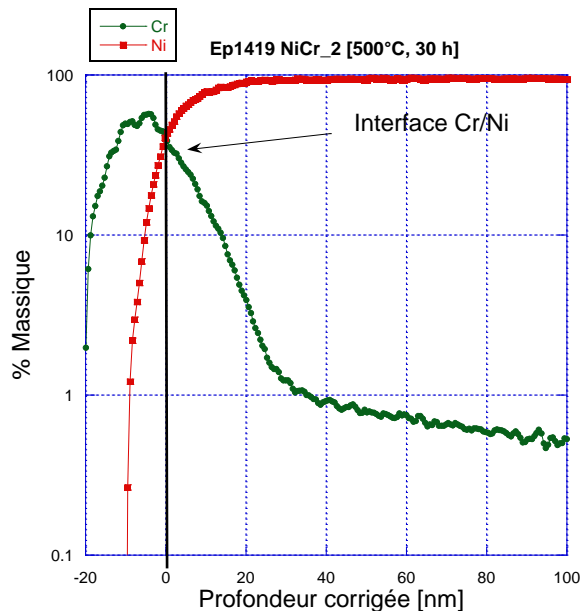


Figure 3. 43. Profils du Cr et Ni en fonction de la profondeur corrigée

Pour calculer le coefficient de diffusion aux joints de grains dans le cas de la diffusion en régime B, la méthode de l'approximation de Whipple-Le Claire a été utilisée. Auparavant, la validité des critères du régime B est vérifiée. Le coefficient de diffusion en volume utilisé pour

le dépouillement est celui qui a été obtenu sur du nickel pur monocristallin sur un échantillon non déformé à 500°C (orientations <101>) soit $6,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La condition de validité du régime B est la suivante : $s\delta \ll (D \cdot t)^{1/2} < d/2$, avec :

- $\delta = 1.10^{-7} \text{ cm}$ (épaisseur du joint de grains) et $d = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (taille de grains),
- $s = 1$ (facteur de ségrégation),
- $t = 30 \text{ heures}$ (durée du traitement de diffusion),
- $D_v = 6,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans notre cas, $(D \cdot t)^{1/2}$ vaut $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ et est bien compris entre $s\delta = 1.10^{-7} \text{ cm}$ et $d/2 = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

La condition de validité pour le régime B semble donc être vérifiée.

Sur la Figure 3. 45, on trace $\ln(\text{Cr})$ en fonction de la profondeur à la puissance 6/5. Le profil du chrome comporte alors 3 domaines. Le premier domaine (1) qui est présenté en zoom sur la Figure 3. 44 correspond à la diffusion du chrome en volume. Le deuxième domaine (2) correspond à la diffusion en volume et aux joints de grains (Figure 3. 45). Le troisième domaine (3) correspond à la diffusion aux joints de grains (Figure 3. 45). Nous allons nous intéresser uniquement au domaine (3).

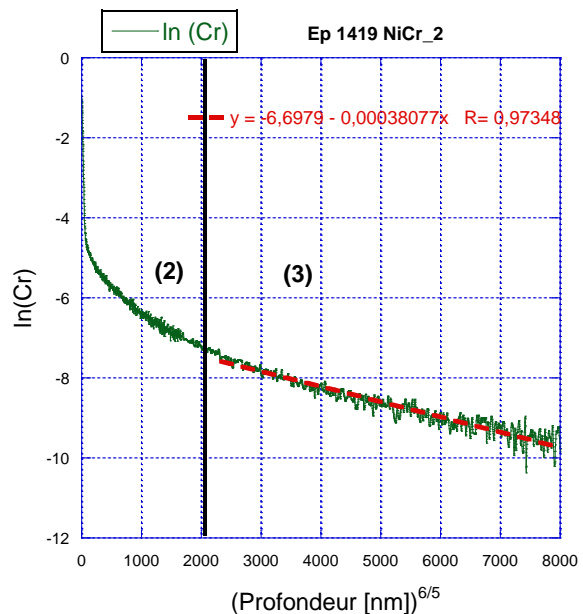
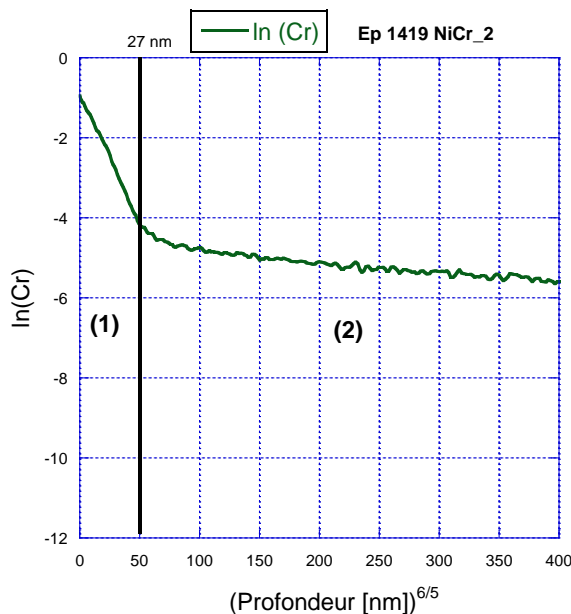


Figure 3. 44. Première partie du profil du Cr en fonction de la profondeur à la puissance 6/5

Figure 3. 45. Profil complet du Cr en fonction de la profondeur à la puissance 6/5

D'après le chapitre 2 le coefficient de diffusion aux joints de grains est déterminé à partir de la pente de la partie linéaire du graphe $\ln(\text{Cr})$ en fonction de la profondeur à la puissance 6/5 (domaine (3), Figure 3. 45). D'après l'expression de Whipple Le Claire, D_{jg} vaut alors $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette solution n'est toutefois applicable que lorsque le paramètre β est supérieur à 10 et le paramètre α est inférieur à 0,1. Les résultats du calcul de ces paramètres sont les suivants :

$$\beta = \frac{s \cdot \delta \cdot D_{jg}}{2 \cdot D_v \cdot (\sqrt{D_v \cdot t})} = 466$$

$$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2(\sqrt{D_v \cdot t})} = 0,018$$

Les conditions de l'approximation de la solution de Whipple-Le Claire sont donc respectées.

Le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel pur aux joints de grains peut donc être mesuré et vaut $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un traitement de diffusion à 500°C pendant 30 heures.

Cette méthode de calcul pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur et dans l'Alliage 600 a été appliquée à tous les échantillons analysés par SDL (GD-OES et GD-MS). Dans le cas particulier de la diffusion aux joints de grains du ^{54}Cr , des traitements spécifiques des interférences isobariques ont été mis en place, ils seront présentés dans la partie résultats.

3.4.3. Calcul d'incertitude sur la mesure du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains

Dans le paragraphe 3.4.1, la méthode de calcul du coefficient de diffusion du chrome en volume a été présentée. Après les mesures des profils des cratères d'abrasion SIMS, nous avons montré qu'une légère différence existait entre les différentes mesures de profondeur de cratère. Au total, pour chaque cratère réalisé, 3 profils de profondeur sont mesurés.

Les mesures de profil de cratère montrent que le fond de cratère est rugueux. Cette rugosité est une conséquence des paramètres d'abrasion. Pour chaque cratère sont déterminés les paramètres suivants :

- Profondeur maximale et minimale pour chaque profil,
- Profondeur moyenne maximale et une profondeur moyenne minimale en considérant les trois profils mesurés pour chaque cratère.

Pour chaque échantillon testé, trois sources d'incertitude peuvent être prises en compte :

- incertitude due à la reproductibilité de l'analyse déterminée à partir de plusieurs cratères réalisés sur un même échantillon,
- incertitude due à la rugosité du fond de cratère pour chacun des trois profils de cratère mesuré,
- incertitude sur la moyenne des profondeurs moyennes déterminée à partir des trois profils pour un cratère.

Dans la suite de ce chapitre, le coefficient de diffusion du chrome va être calculé en estimant l'incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion.

Un exemple de calcul d'incertitude est détaillé pour l'analyse SIMS qui a été présentée dans le chapitre 3.4.1. Il s'agit de l'échantillon de nickel pur monocristallin orienté $\langle 101 \rangle$, référencé EP 1409, qui a subi un traitement de diffusion à 500°C pendant 30 heures. La référence de cette analyse est G2 EP1409. La méthode de calcul du coefficient de diffusion va être la même que celle présentée précédemment mais en considérant cette fois la profondeur maximale et la profondeur minimale obtenues sur un même profil de profondeur de cratère.

Nous rappelons que pour un même cratère, trois profils de profondeur ont été effectués. Le Tableau 3. 8 présente les mesures que nous avons obtenues pour chaque profil de cratère mesuré.

Référence SIMS	N° du profil	Profondeur du cratère (nm)		
		max	min	moy
G2 Ep 1409	Profil 1	118	102	110
	Profil 2	122	108	112
	Profil 3	121	111	116

Tableau 3. 8. Synthèse des mesures de profondeur pour le cratère G2 EP 1409

Nous rappelons que la mesure de la profondeur est faite au centre du cratère sur une largeur moyenne de 30 μm . Cette zone centrale de 30 μm (en rouge Figure 3. 46), correspond à la zone analysée par SIMS. La Figure 3. 46 représente le profil de cratère n°3 ainsi qu'un zoom (Figure 3.47) sur la zone centrale de fond de cratère afin de mettre en évidence sa rugosité. On mesure pour ce profil, une profondeur maximale de 121 nm et une profondeur minimale de 111 nm avec une profondeur moyenne de 116 nm.

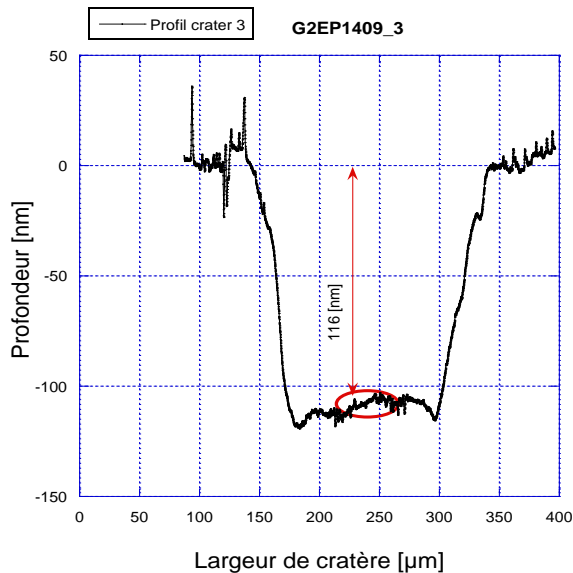


Figure 3. 46. Profondeur moyenne de cratère pour le profil 3

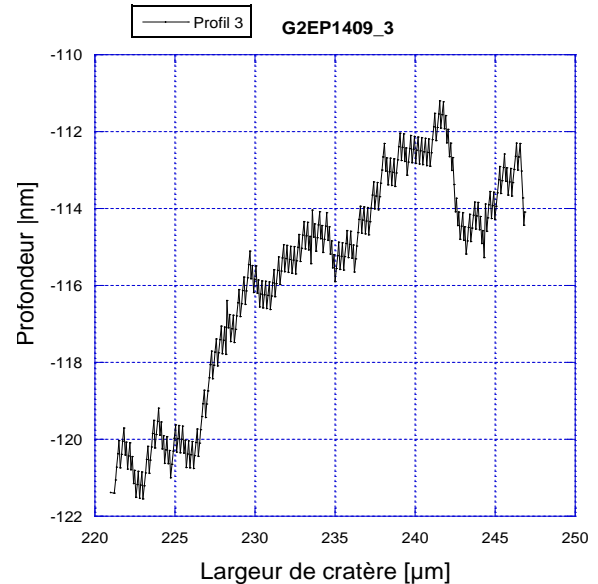


Figure 3.47. Zoom sur la zone centrale du cratère

Sur la Figure 3.48 est présentée la superposition du profil de diffusion du chrome dans le nickel en considérant dans un cas une profondeur maximale de 122 nm et, dans l'autre cas, une profondeur minimale de 111 nm.

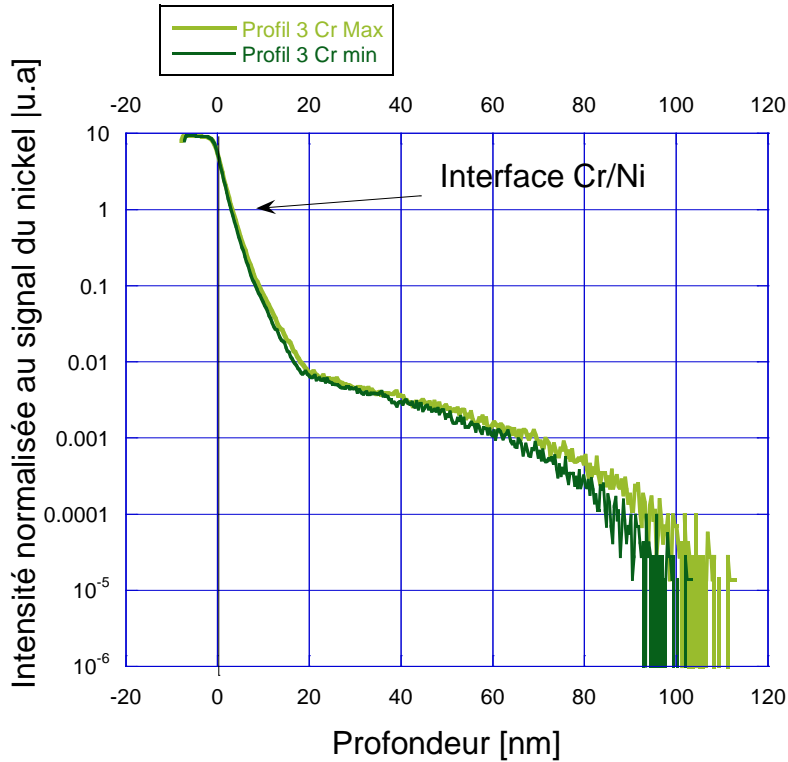


Figure 3.48. Exemple de superposition des profils du chrome obtenus en prenant en compte la profondeur maximale (profil vert clair) et la profondeur minimale (profil vert foncé) du profil n°3

Les figures 3.49 et 3.50 représentent l'ajustement de la solution théorique avec les profils obtenus à partir des mesures extrêmes de profondeur.

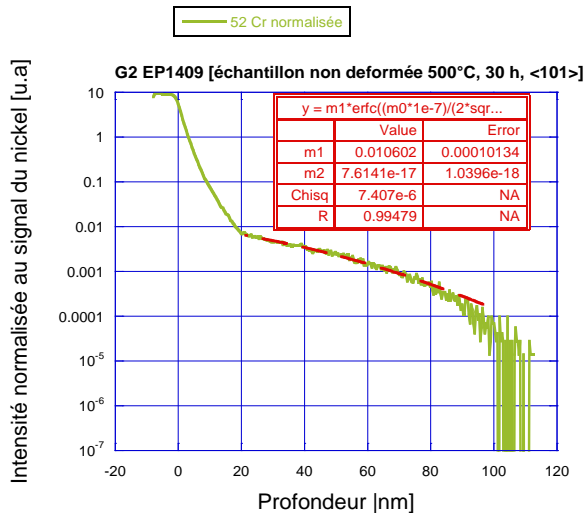


Figure 3. 49. Calcul du profil de diffusion du Cr pour la profondeur maximale

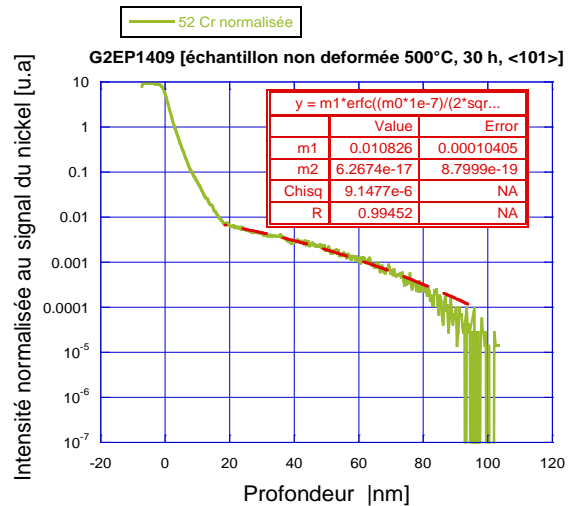


Figure 3. 50. Calcul du profil de diffusion du Cr pour la profondeur minimale

Les résultats obtenus sont respectivement $D_v \text{ max} = 7,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_v \text{ min} = 6,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit un écart de 18% entre les deux mesures. La valeur pour une profondeur moyenne de ce profil (116nm) est $D_v \text{ moy} = 7,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En conclusion le coefficient de diffusion exprimé avec l'incertitude due à la rugosité de fond de cratère pour ce profil vaut : $D_v = (7,0 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Sur le Tableau 3.9 sont présentés les résultats des coefficients de diffusion obtenus sur deux

analyses SIMS (G2 Ep 1409 et G3 Ep1409) réalisées sur l'échantillon Ep 1409 traité 30 heures à 500°C en prenant en compte les valeurs maximale, minimale et moyenne de la profondeur pour chacun des profils de profondeur de cratère. L'incertitude relative mesurée dans ce tableau est calculée de la manière suivante pour le profil 1 de l'analyse G2EP 1409:

$$I_r = \frac{Dv \max - Dv \min}{Dv \max} * 100 = \frac{6,9 \cdot 10^{-17} - 5,1 \cdot 10^{-17}}{6,9 \cdot 10^{-17}} = 26\%$$

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion Dv (cm ² /s)		
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv moy	Dv min
G2 Ep 1409	Profil 1	118	110	102	6,9.10 ⁻¹⁷	6,1.10 ⁻¹⁷	5,1.10 ⁻¹⁷
	Profil 2	122	112	108	7,5.10 ⁻¹⁷	6,6.10 ⁻¹⁷	5,6.10 ⁻¹⁷
	Profil 3	121	116	111	7,6.10 ⁻¹⁷	7.10 ⁻¹⁷	6,2.10 ⁻¹⁷
G3 Ep 1409	Profil 1	110	103	98	8,2.10 ⁻¹⁷	7,1.10 ⁻¹⁷	6,9.10 ⁻¹⁷
	Profil 2	98	95	89	6,9.10 ⁻¹⁷	6,6.10 ⁻¹⁷	6,2.10 ⁻¹⁷
	Profil 3	100	94	90	7,5.10 ⁻¹⁷	7,1.10 ⁻¹⁷	6,9.10 ⁻¹⁷

Tableau 3.9. Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion obtenus pour l'échantillon Ep 1409 (500°C, 30 h)

Dans ce qui suit, nous allons calculer l'incertitude liée à la reproductibilité du profil de profondeur pour un cratère donné. On peut constater que la valeur maximale du coefficient de diffusion obtenue pour le cratère G2 EP1409 est égale à 7,6 10⁻¹⁷cm²/s (profil 3). La valeur minimale est quant à elle égale à D_v = 5,1.10⁻¹⁷cm²/s (profil 1) soit un écart entre les deux valeurs de 32%.

L'incertitude ΔDv est calculée avec la méthode de l'incertitude statistique, et notamment la loi de Student. L'incertitude ΔDv est calculée avec les résultats que nous avons obtenus pour Dv max et Dv min sur les trois profils de profondeur afin d'avoir une plage plus large. L'expression de cette loi est la suivante :

$$\left[\bar{D}_{vmesuré} - t^{k-1} \cdot \sqrt{\frac{S}{n}}, \bar{D}_{vmesuré} + t^{k-1} \cdot \sqrt{\frac{S}{n}} \right] \quad (3.1)$$

$$\bar{D}_{vmesuré} = \frac{\sum_{i=1}^n Dv^i mesuré}{n} = \frac{(6,9 + 7,5 + 7,6 + 5,1 + 5,6 + 6,2) \cdot 10^{-17}}{6} = 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.2)$$

- Avec S l'écart type théorique (l'estimateur de la variance)
- n représente les nombre de mesures effectuées.
- t^{k-1} le seuil de confiance pour k le nombre de degrés de liberté

L'écart type est calculé avec la formule suivante :

$$S = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (Dv^i mesuré - \bar{D}_{vmesuré})^2 = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.3)$$

L'incertitude ΔDv est donnée par ΔDv = t · √(S/n), où t est un paramètre qui dépend du nombre de mesures n et du niveau de confiance choisi. Dans notre cas, le seuil de confiance t^{k-1} vaut

4,032 (pour k le nombre de degrés de liberté soit 5 et un intervalle de confiance de 99,5%).

Dans ce cas, le coefficient de diffusion D_v pour le cratère G2EP1409 vaut :

$$D_v = (6,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

On peut constater aussi que cette solution inclut les bornes maximale ($D_v \text{ max} = 7,6 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, profil 3) et minimale ($D_v \text{ min} = 5,1 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, profil 1). Nous avons réalisé le même calcul pour le cratère G3 EP1409 et nous avons trouvé: $D_v = (7,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si on fait le calcul de l'incertitude sur les profondeurs moyennes pour le cratère G2 Ep1409, on obtient alors $D_v = (6,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce résultat montre la cohérence avec les résultats obtenus précédemment.

Le calcul d'incertitude a été effectué en tenant compte de toutes les valeurs maximales et minimales pour D_v (soit $n = 12$), qui ont été obtenues sur les deux cratères réalisés sur cet échantillon. Le seuil de confiance que nous avons choisi est 4,437 et correspond à $t = 99,99\%$. Le coefficient de diffusion obtenu est le suivant : $D_v = (6,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour Ep 1409 traité 30 heures à 500°C, le coefficient de diffusion en volume D_v vaut :

$$D_v = (7 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pour la suite de nos calculs, la loi de Student a été utilisée pour déterminer l'incertitude sur le coefficient de diffusion pour tous les échantillons sur lesquels nous avons fait des analyses SIMS.

4. RESULTATS CONCERNANT LA DIFFUSION DU CHROME DANS LE NICKEL PUR ET DANS L'ALLIAGE 600

L'objectif de ce chapitre est double :

- d'une part, présenter les résultats de diffusion du chrome dans le nickel pur et dans l'Alliage 600 aussi bien en volume qu'aux joints de grains. Une partie sera notamment dédiée à l'effet de l'orientation cristallographique sur la diffusion du chrome en volume dans le nickel pur,
- d'autre part, présenter l'effet d'un pré-écrouissage et de la déformation plastique sur la diffusion du chrome dans le nickel pur.

4.1. Diffusion du chrome dans le nickel pur

4.1.1. Diffusion du chrome en volume

4.1.1.1. Diffusion dans un monocristal de nickel orienté $\langle 101 \rangle$

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer le coefficient de diffusion en volume du Cr dans le Ni pur. Pour cela, des essais de diffusion ont été réalisés sur des coupons de Ni monocristallin dont la direction cristallographique $\langle 101 \rangle$ est perpendiculaire à la direction analysée et, par conséquent, à la direction de diffusion. Un dépôt d'environ 10 nm d'épaisseur de Cr a été déposé à la surface de chacun des échantillons par évaporation sous vide. Les essais de diffusion ont été réalisés dans la gamme de températures 400°C-800°C sous vide. Le Tableau 4.1 présente les conditions expérimentales et les références de chacun des échantillons.

Référence échantillon	Matériau	Orientation cristalline perpendiculaire à la direction analysée	Température [°C]	Durée [heures]
Ni Réf	Ni	$\langle 101 \rangle$	Pas de traitement thermique	
Ep 1467	Ni	$\langle 101 \rangle$	787	5
Ep 1656	Ni	$\langle 101 \rangle$	600	10
Ep 1409	Ni	$\langle 101 \rangle$	500	30
Ep 1476	Ni	$\langle 101 \rangle$	405	1616

Tableau 4.1. Synthèse des conditions expérimentales pour les analyses de diffusion

Comme discuté au § 3.3.2, la technique de caractérisation choisie pour la détermination du coefficient de diffusion en volume du chrome de ces échantillons est le SIMS. Pour chaque échantillon, deux analyses SIMS ont été réalisées. Les éléments analysés sont répertoriés dans le Tableau 4.2.

Les figures 4.1 à 4.8 représentent les profils de diffusion mesurés expérimentalement pour les différentes conditions de traitements thermiques. Les profils de diffusion de référence (sans traitement thermique) y sont ajoutés.

Afin d'estimer la robustesse de la démarche, tous les profils sont dépouillés en faisant les deux hypothèses : concentration constante en surface ou couche mince. La discussion des résultats se fera au travers de la justification de ces hypothèses.

Éléments suivis	Isotopes majoritaires	Isotopes minoritaires
Ni	^{58}Ni (68,07%)	^{62}Ni (26,10%)
Cr	^{52}Cr (83,79%)	^{50}Cr (4,31%)
O	^{16}O	
C	^{12}C	

Tableau 4.2. Abondance des isotopes naturels suivis pendant l'analyse par SIMS

i. Traitement thermique à 787°C, 5 heures

Sur la Figure 4.1 est tracé le profil de diffusion du ^{52}Cr en volume dans le Ni pur en fonction de la profondeur. Ce profil a été obtenu par SIMS sur l'échantillon Ep 1467 traité thermiquement à 787°C pendant 5 heures.

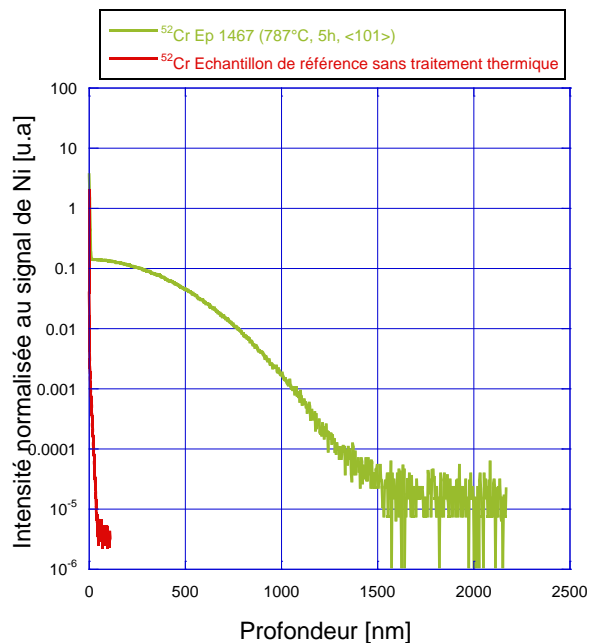


Figure 4.1. Profil de diffusion du chrome dans Ni pur à 787°C

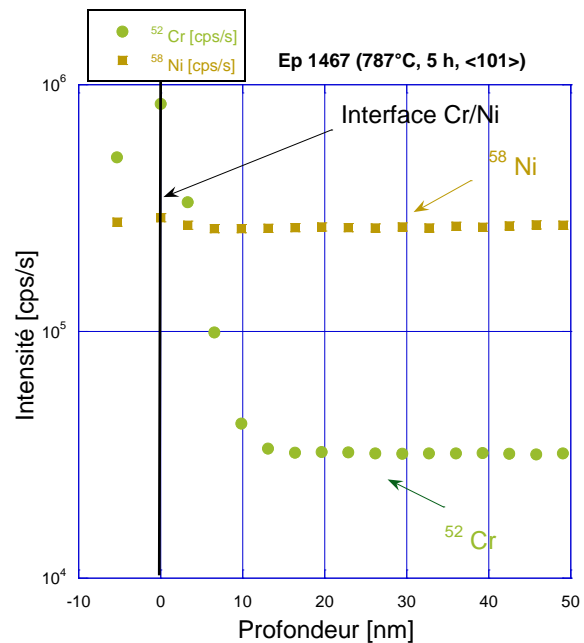


Figure 4.2. Zoom à l'interface dépôt Cr/Ni

Les analyses réalisées par SIMS sur cet échantillon montrent que le dépôt de chrome initialement déposé sur la surface de l'échantillon a diffusé quasiment en totalité dans le volume de Ni. En effet, sur la Figure 4.2 est présenté un zoom de l'interface dépôt chrome/substrat. Il faut remarquer que le signal de ^{58}Ni (carrés marron) est stable dès le départ, ce qui signifie que tout le chrome a diffusé dans le substrat.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion en volume du Cr, le dépouillement des profils a été effectué avec les deux solutions analytiques: couche mince et concentration constante.

La description de ces solutions a été présentée dans le § 2.3.1. L'exploitation du profil de diffusion du chrome sur cette analyse SIMS est faite entre 20 et 1200 nm ce qui correspond au domaine de diffusion du ^{52}Cr en volume. Les figures 4.3 et 4.4 présentent la superposition de la courbe expérimentale avec la partie de la courbe ajustée.

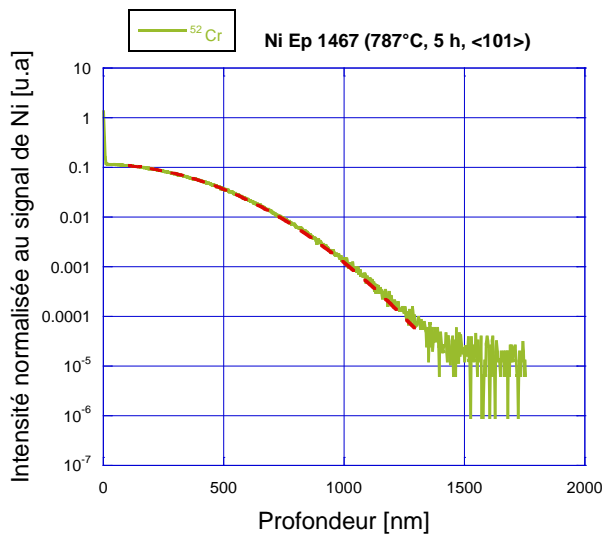


Figure 4.3. Profil de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 787°C . Ajustement avec la solution couche mince

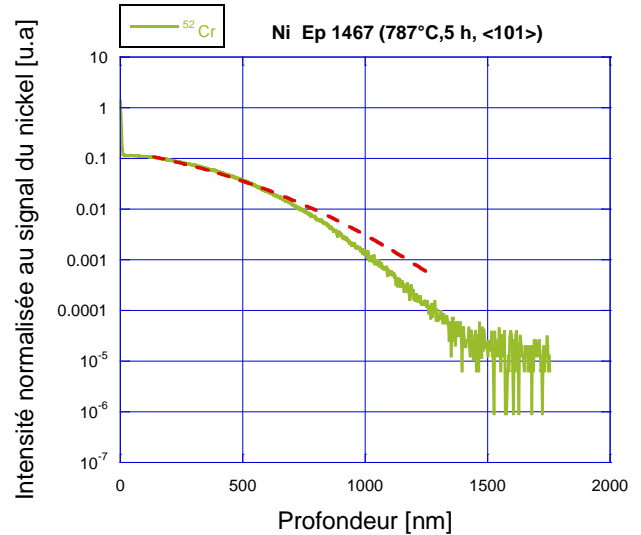


Figure 4.4. Profil de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 787°C . Ajustement avec la solution concentration constante

La valeur déterminée pour le coefficient de diffusion en volume du Cr dans le Ni pur à 787°C avec la solution couche mince vaut : $D_v = (3 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$

En ce qui concerne le coefficient de diffusion en volume déterminé avec la solution concentration constante, celui vaut :

$$D_v = (5 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cette valeur est supérieure d'un facteur deux par rapport à la solution couche mince mais qui reste du même ordre de grandeur. De plus, il faut remarquer que l'ajustement avec la solution concentration constante n'est pas parfaitement superposable au profil de diffusion expérimental. Cet effet peut être attribué au fait que la solution concentration constante n'est pas appropriée aux conditions expérimentales nécessaires pour appliquer cette solution (cf §2.3.1).

Pour vérifier les conditions expérimentales, le coefficient de diffusion déterminé avec la solution couche mince nous permet de vérifier que la solution analytique couche mince remplit la condition expérimentale qui est définie par la relation suivante:

$$h \ll \sqrt{D_v \cdot t}$$

Dans notre cas l'épaisseur du dépôt, h , vaut $7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ et est bien inférieure à $(D_v \cdot t)^{1/2}$ qui vaut $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. On peut en conclure que la solution analytique couche mince remplit la condition expérimentale pour pouvoir utiliser cette solution.

La valeur du coefficient de diffusion en volume à 787°C retenue est donc $D_v = (3 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

ii. Traitement thermique à 600°C , 10 heures

Sur la Figure 4.5 sont tracés les profils de diffusion des isotopes ^{52}Cr (carrés verts) et ^{50}Cr (losanges bleus) en volume en fonction de la profondeur dans le Ni, pour l'échantillon Ep 1656 traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures. Ces profils sont superposés aux isotopes de Cr (^{52}Cr et ^{50}Cr) de l'échantillon de référence sans traitement thermique analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique.

Il faut remarquer que la concentration du Cr reste quasi constante avant l'interface, c'est-à-dire dans le dépôt. Le traceur ^{52}Cr diffuse sur une profondeur de l'ordre de 60 nm en volume.

Cependant, il faut constater que le profil de diffusion est linéaire pour les deux isotopes et ne suit donc ni une gaussienne, ni une fonction erf comme prévu au paragraphe §2.3.1. Cela signifie que ni la solution de la couche mince ni la solution de la concentration constante en surface ne sont applicables dans ce cas présent.

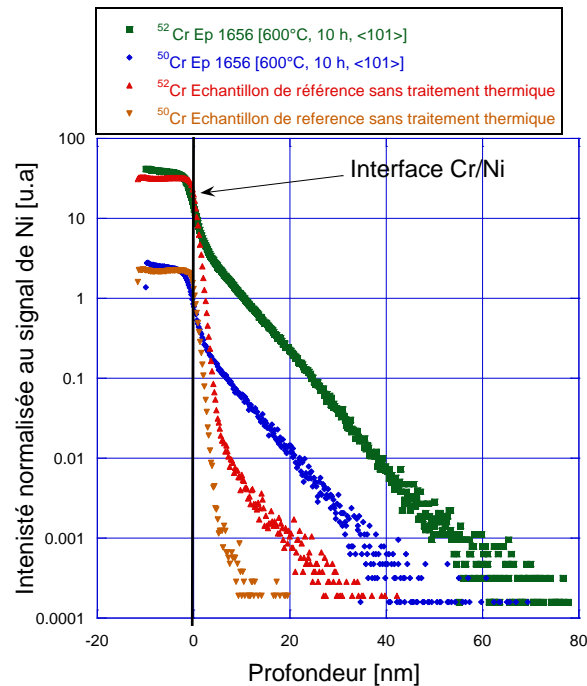


Figure 4.5. Profil de diffusion du ^{52}Cr (profil vert) pour l'échantillon traité à 600°C superposé au profil de ^{52}Cr (profil rouge) sans traitement thermique

Les figures 4.5 et 4.6 présentent la superposition des profils avec les solutions analytiques correspondantes (couche mince et concentration constante). Il faut remarquer qu'aucun ajustement ne s'ajuste au profil expérimental et donc ne permet la détermination du coefficient de diffusion du Cr en volume dans le Ni.

L'utilisation d'une solution numérique exacte, qui malheureusement dans cette étude n'a pas été obtenue, pourrait être utilisée pour vérifier s'il s'agit d'un problème de solution mathématique. D'autre part, il ne peut pas être exclu que le profil de diffusion soit inexploitable en raison d'un problème expérimental (conditions d'abrasion par exemple).

D'autres essais sont nécessaires, avec d'autres méthodes d'analyse, de dépôt, ou bien conditions du traitement thermique pour compléter les résultats à cette température.

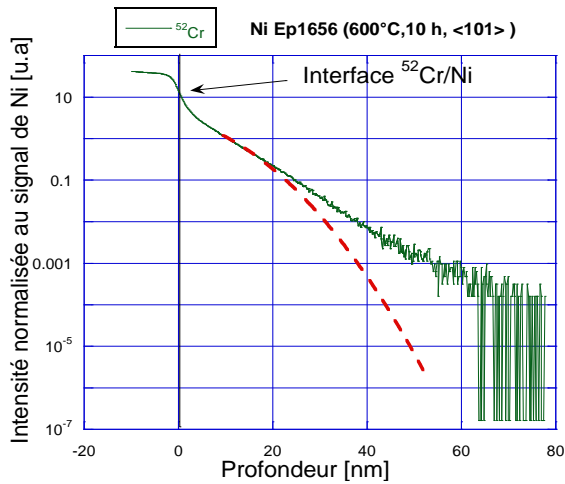


Figure 4.6. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée avec la solution concentration constante en surface

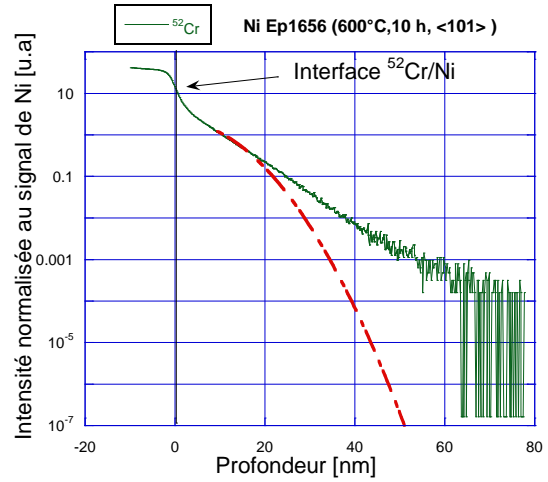


Figure 4.7. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée avec la solution couche mince

iii. Traitement thermique à 500°C, 30 heures

Sur la Figure 4.8 est tracé le profil de diffusion du ^{52}Cr (profil vert) en volume en fonction de la profondeur dans le Ni, pour l'échantillon Ep 1409 traité thermiquement à 500°C pendant 30 heures. Ce profil est comparé à celui de ^{52}Cr (profil rouge) de l'échantillon de référence sans traitement thermique analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique. Il faut remarquer que la concentration en surface du Cr reste quasi constante avant l'interface, c'est-à-dire au niveau du dépôt, pour l'échantillon traité thermiquement et est équivalente à celle obtenue sur l'échantillon de référence. Le Cr a diffusé sur une profondeur de l'ordre de 80 nm dans le Ni. Pour calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, la solution de la concentration constante est utilisée. Le coefficient de diffusion en volume du Cr dans le Ni à 500°C vaut :

$$D_v = (7 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur déterminée doit vérifier, pour être validée, la relation suivante :

$$h \gg \sqrt{D_v \cdot t}$$

Dans notre cas, l'épaisseur du dépôt h vaut $7 \cdot 10^{-7}$ cm ce qui est inférieur à $(D_v \cdot t)^{1/2}$ qui vaut $2,74 \cdot 10^{-6}$ cm.

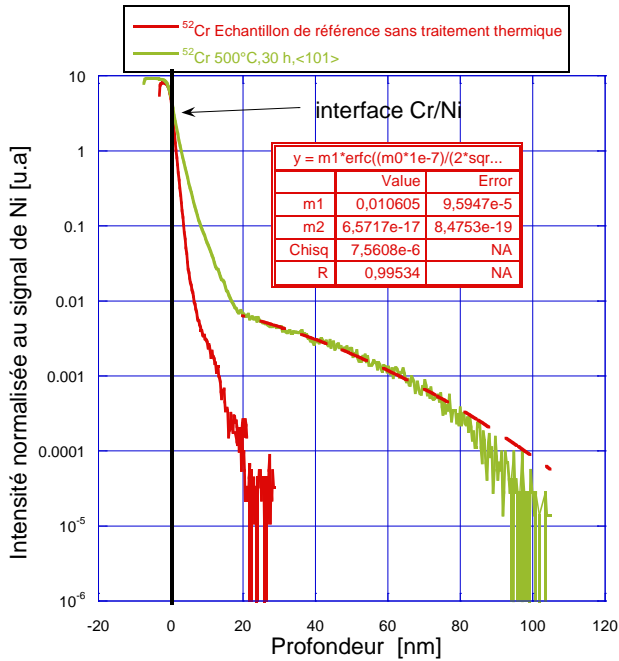


Figure 4.8. Profil de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 500°C (profil vert) superposé au profil de ^{52}Cr sans traitement thermique (profil rouge).
Solution concentration constante

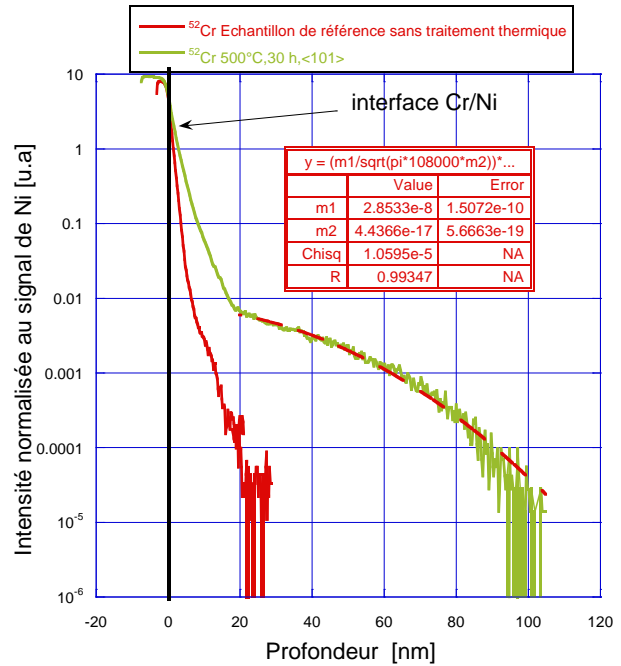


Figure 4.9. Profil de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 500°C (profil vert) superposé au profil de ^{52}Cr sans traitement thermique (profil rouge).
Solution couche mince

La condition n'est donc pas validée. C'est pourquoi, la solution analytique couche mince a été utilisée afin de déterminer le coefficient de diffusion en volume. La Figure 4.9 représente la superposition de la courbe expérimentale avec la partie de la courbe ajustée (pointillée rouge). La valeur déterminée du coefficient de diffusion du chrome en volume avec la solution couche mince est $D_v = 5.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la solution concentration constante. Nous estimons qu'un résultat satisfaisant peut être obtenu en moyennant ces deux solutions (concentration constante et couche mince).

iv. Traitement thermique à 405°C, 1616 heures

Plusieurs analyses SIMS ont été réalisées sur l'échantillon traité thermiquement à 405°C pendant 1616 heures. Sur la Figure 4.10 sont tracés les profils de diffusion du ^{52}Cr (profils vert, bleu et jaune) en volume en fonction de la profondeur dans le Ni. Il faut remarquer que ces profils sont reproductibles. Ces profils sont comparés à celui du ^{52}Cr (profil rouge) de l'échantillon de référence sans traitement thermique analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique. Les profils montrent d'une part que la concentration du ^{52}Cr en surface reste constante avant l'interface c'est-à-dire que le dépôt de chrome est toujours présent sur la surface et d'autre part que le chrome a diffusé sur une profondeur de l'ordre de 15 nm. Par conséquent, on se propose d'utiliser la solution concentration constante pour déterminer le coefficient de diffusion en volume.

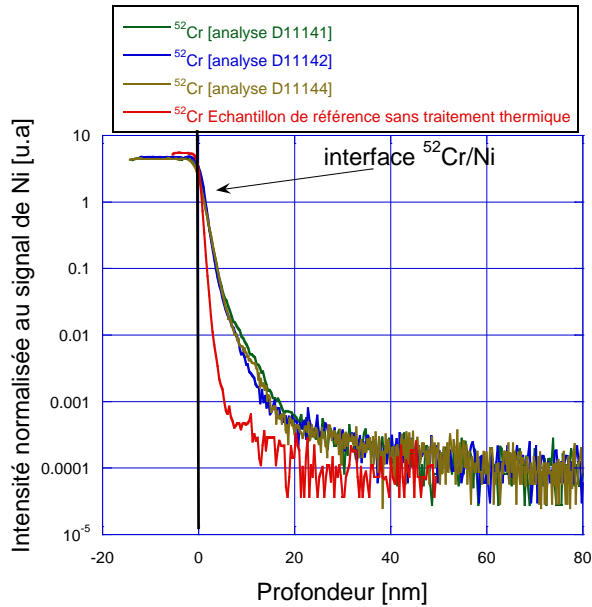


Figure 4.10. Profils de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 405°C

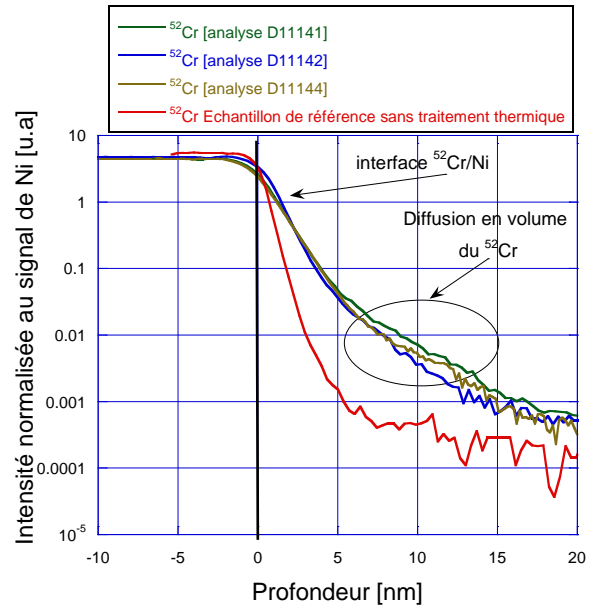


Figure 4.11. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

L'exploitation du profil de diffusion du chrome est réalisée entre 5 et 15 nm (Figure 4.12).

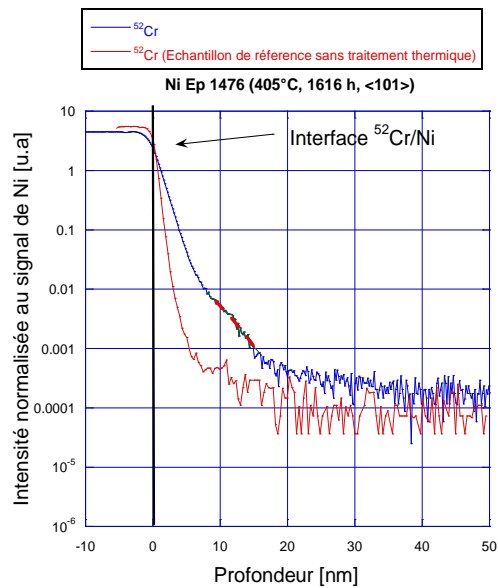


Figure 4.12. Superposition du profil de diffusion du ^{52}Cr dans Ni pur à 405°C avec la courbe ajustée

Dans ce cas, le coefficient de diffusion en volume du Cr dans le Ni à 405°C vaut :

$$D_v = (3 \pm 2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$$

On doit également vérifier la validité des hypothèses notamment celle de la solution concentration constante :

$$h \gg \sqrt{D_v \cdot t}$$

Dans notre cas l'épaisseur du dépôt, h , vaut 7.10^{-7} cm et est donc du même ordre de grandeur que $(D_v \cdot t)^{1/2}$ qui vaut $4,17.10^{-7}$ cm.

Pour ce profil de diffusion, le coefficient de diffusion a également été calculé avec la solution couche mince. La valeur déterminée est de :

$$Dv = (3 \pm 1) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

On peut donc conclure, qu'on peut utiliser la moyenne arithmétique de ces résultats, car la solution exacte est comprise entre ces deux hypothèses extrêmes.

v. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin

Dans 2 cas sur 3, les hypothèses de la solution concentration constante en surface et couche mince ne sont pas respectées. Toutefois, les résultats pour les deux solutions sont du même ordre de grandeur. Pour l'essai à 500°C, l'écart est de 28% et pour l'essai à 400°C les deux solutions donnent le même résultat. Toutefois, l'écart entre les valeurs de Dv estimées à partir des deux hypothèses permet de définir un intervalle de confiance et une incertitude. Ces valeurs et incertitudes sont reportées sur la Figure 4.13 (pointes rouges). Elles sont comparées aux valeurs issues de la littérature représentées par la ligne noire (Figure 4.13). La ligne noire représente la régression linéaire obtenue à partir de l'ensemble des points expérimentaux concernant la diffusion du chrome en volume dans les alliages Ni-Cr obtenues entre 585°C et 1250°C. L'extrapolation à la gamme de températures du circuit primaire des REP est représentée par la ligne en pointillés noirs. Il est à noter que les résultats pour la diffusion du chrome en volume dans les alliages Ni-Cr issus de la littérature ont été obtenus sur du nickel polycristallin avec une taille de grains supérieure à 1 mm et dont la direction cristallographique n'est pas précisée. De plus, la technique de l'activité résiduelle de [Gruzin, 1957] ou sectionnement comptage a été employée afin de mesurer les coefficients de diffusion. L'utilisation du SIMS permet une meilleure résolution en profondeur que les méthodes citées précédemment et qui ont une résolution en profondeur micrométrique.

Le Tableau 4.3 répertorie les valeurs des différents coefficients de diffusion mesurés en fonction des hypothèses formulées.

Référence échantillon	Température [°C]	Durée [heures]	Coefficient de diffusion mesuré Dv [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]		$\sqrt{Dv \cdot t}$ [cm]	Coefficient de diffusion retenu
			Solution analytique 1 Couche mince	Solution analytique 2 Concentration constante		
Ep 1467	787	5	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-14}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-14}$
Ep 1409	500	30	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-17}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1476	405	1616	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-20}$	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-20}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	Moyenne arithmétique de deux solutions

Tableau 4.3. Synthèse des résultats de coefficients de diffusion obtenus avec les solutions analytiques concentration constante ou couche mince

À partir de nos points expérimentaux nous identifions les paramètres de la loi d'Arrhenius suivante valable pour la gamme de températures 405°C-787°C :

$$Dv = (2,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{212 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.1)$$

Nous constatons une différence de 25% sur l'énergie d'activation en volume entre celle que nous pouvons mesurer et celle estimée à partir de la littérature (279 ± 15) kJ.mol⁻¹ conduisant, dans la gamme de température d'intérêt, à des différences d'un facteur 100 à 1000 sur les valeurs de coefficients de diffusion. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences :

- les plages de températures étudiées ne sont pas similaires. Il pourrait donc s'agir d'un changement de mécanisme entre la plage étudiée (585°C à 1250°C) et celle de cette étude (405°C à 787°C). Ce changement de mécanisme pourrait être à l'origine d'un changement de pente et donc d'une modification de l'énergie d'activation en volume.

En l'absence d'information précise sur l'orientation cristallographique des alliages étudiés dans la littérature, nous ne pouvons exclure un effet de la direction de diffusion. Cette hypothèse sera discutée dans la suite du document.

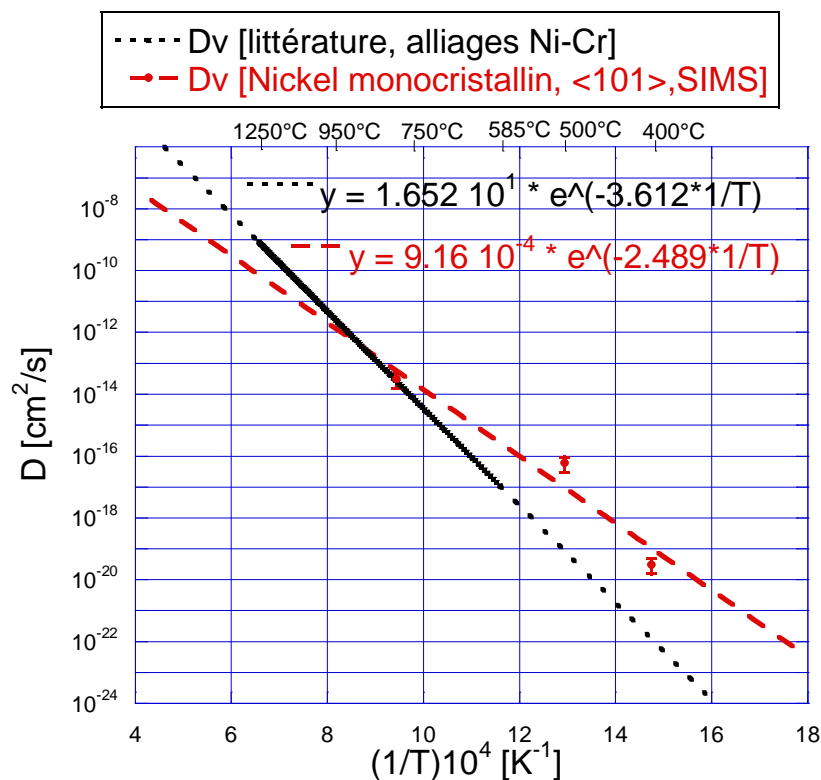


Figure 4.13. Variation en échelle semi-logarithmique des coefficients de diffusion en volume D_v , du chrome dans le nickel, en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). La ligne pointillée rouge représente la régression linéaire à partir des résultats expérimentaux obtenus sur du Ni monocristallin <101>. La ligne pointillée noire représente la régression linéaire à partir de l'ensemble des résultats de la littérature obtenus sur la diffusion du chrome en volume dans les alliages Ni-Cr

4.1.1.2. Influence de l'orientation cristallographique

L'objectif de cette partie concerne l'étude de l'influence de l'orientation cristallographique sur la diffusion en volume du chrome dans le nickel pur. Dans cet objectif, un échantillon de nickel pur polycristallin (Figure 4.14) avec des grains millimétriques a été cartographié par EBSD afin de déterminer l'orientation cristallographique de la normale à la surface de chaque grain constituant l'échantillon.

Le traitement thermique de diffusion a été réalisé sous vide à une température de 500°C pour une durée de 14 heures. Les zones analysées par SIMS sont indiquées sur la Figure 4.14 et sont représentées par un carré noir. Ces analyses correspondent aux directions cristallines proches des directions suivantes : [001], [101], [111] et [122] avec une légère désorientation de 5 degrés. Les figures de pôles pour chaque partie de grain analysée sont présentées en annexe A1.

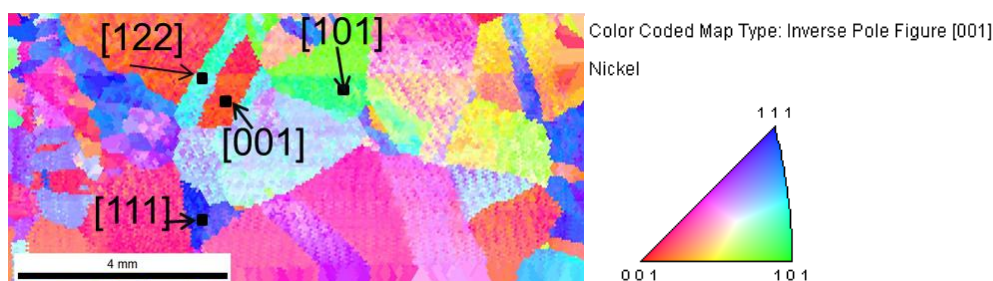


Figure 4.14. Cartographie d'orientation cristallographique mesurée par EBSD

La Figure 4.15 présente la superposition des profils de diffusion du ^{52}Cr obtenus pour chaque orientation cristallographique étudiée. Nous constatons des différences en termes de profondeur de pénétration en fonction de l'orientation cristallographique de la surface d'analyse. Le coefficient de diffusion pour chaque orientation cristalline a été déterminé avec les deux hypothèses (solution couche mince et solution concentration constante). Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 4.4. La valeur obtenue à 500°C pour le monocristal d'orientation $\langle 101 \rangle$ est également ajoutée.

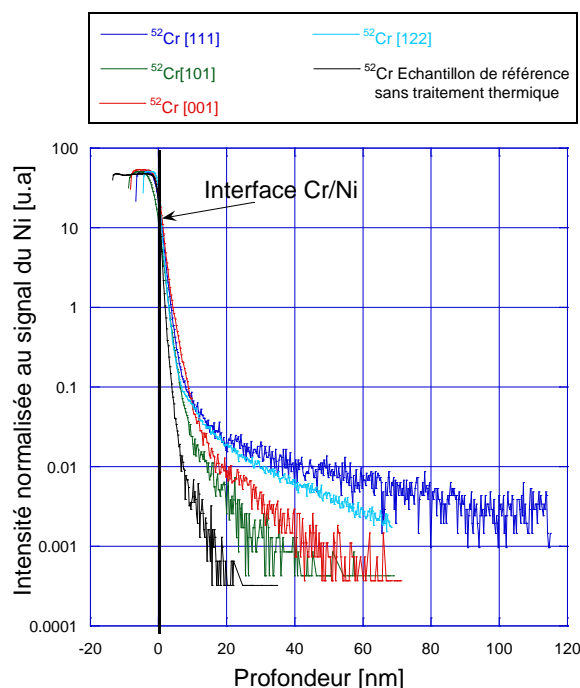


Figure 4.15. Superposition des profils SIMS du ^{52}Cr pour les orientations cristallographiques étudiées sur l'échantillon polycristallin

Les résultats sont cohérents entre les directions $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ et sont assez différents de ceux obtenus pour une direction proche de $\langle 111 \rangle$. Les coefficients de diffusion obtenus pour les orientations plus denses de type $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 122 \rangle$ conduisent à des valeurs d'un ordre de grandeur plus élevé que ceux obtenus pour la direction $\langle 101 \rangle$. La Figure 4.16 présente une synthèse de l'ensemble de résultats ainsi que de ceux issus de la littérature. Cette étude complémentaire sur l'effet de l'orientation cristallographique semble confirmer que l'extrapolation des mesures de la littérature à basse température n'est pas reproduite;

puisque les coefficients de diffusion mesurés dans cette étude sont au moins de deux ordres de grandeur supérieurs.

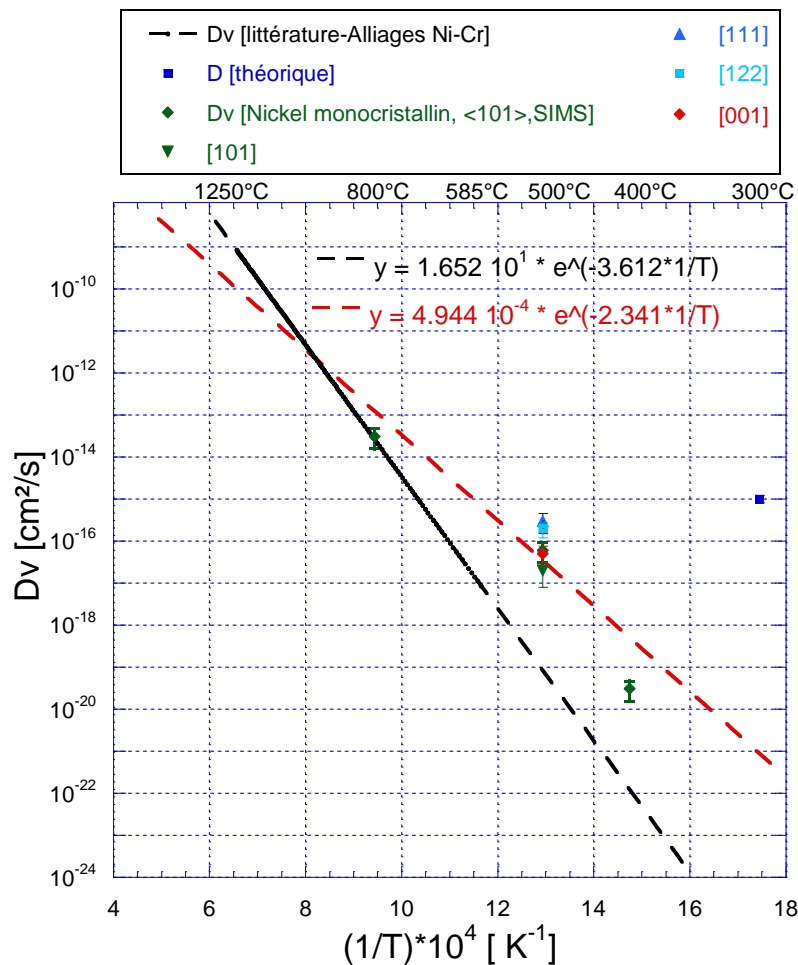


Figure 4.16. Variation du coefficient de diffusion du chrome en volume dans le nickel pur en fonction de l'inverse de la température. Le point « D théorique » correspond au coefficient de diffusion nécessaire pour expliquer les dimensions de la zone déchromée observée en volume par [Laghoutaris, 2009].

La loi d'Arrhenius identifiée à partir de l'ensemble de nos résultats expérimentaux (monocristal de nickel <101> et les différentes orientations cristallines) est la suivante:

$$D_v = (6,7 \pm 3,2) \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{196,3 \pm 6,1 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.2)$$

Ces résultats ont été obtenus sur du nickel pur et pour la plage de températures 405°C-787°C. Toutefois, en faisant l'hypothèse que cette tendance est confirmée pour des températures de l'ordre de 300°C et que l'énergie d'activation apparente mesurée reste valable, les calculs présentés au chapitre § 2.4 montrent que la différence mise en évidence par ces résultats avec les valeurs de la littérature ne permet toutefois pas d'expliquer les longueurs de diffusion estimées par les mécanismes de CSC (cf. paragraphe § 2.4).

Même si un effet d'orientation cristallographique est avéré (facteur 5 entre les directions <111> et <101>), nous considérerons, dans la suite de l'étude, la diffusion du chrome comme isotrope dans le réseau cristallin, c'est-à-dire indépendante de l'orientation cristallographique, car la dépendance s'avère être d'un ordre de grandeur non significatif vis-à-vis du phénomène qui nous intéresse.

D'autre part, nous utiliserons la loi d'Arrhenius identifiée sur le monocristal de nickel (l'équation 4.1) pour la suite de l'étude.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	
Échantillon	Ep 1463	Ep 1463	Ep 1463	Ep 1463	Ep 1409	
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	Proche de <122>	<111>	<001>	<101>	<101>	
Type d'échantillon	Polycristallin	Polycristallin	Polycristallin	Polycristallin	Monocristallin	
Référence analyse SIMS	D3NIPZ3	I1NiG50 [111]	H6NiG50 [001]	H2NiG50 [101]	G2Ep1409 G3Ep1409	
Profondeur de cratère moyenne (nm)	73±11	120±34	217±45	83±25	106±15	
Vitesse d'abrasion moyenne (Å.s ⁻¹)	0,21±0,01	0,34±0,01	0,42±0,01	0,31±0,01	0,31±0,01	
Dv (cm ² .s ⁻¹)	Solution analytique concentration constante	(2±1).10 ⁻¹⁶	(3±2).10 ⁻¹⁶	(5±3).10 ⁻¹⁷	(2±2).10 ⁻¹⁷	(7±2).10 ⁻¹⁷
	Solution analytique couche mince	(8±2).10 ⁻¹⁷	(2±1).10 ⁻¹⁶	(4±2)10 ⁻¹⁷	(2±2).10 ⁻¹⁷	(5±1).10 ⁻¹⁷

Tableau 4.4.Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur à 500°C en fonction de l'orientation cristallographique et comparaison avec la valeur obtenue sur le monocristal (Ep1409)

4.1.2. Diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur

Dans ce paragraphe sont présentés les coefficients de diffusion du chrome ^{52}Cr aux joints de grains dans le nickel pur polycristallin. Les traitements thermiques de diffusion ont été réalisés dans la gamme de températures 400°C-800°C. Dans le tableau suivant sont répertoriées les conditions expérimentales :

Référence échantillon	Matériau	Taille de grain (μm)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Durée (heures)
Ni Ref	Ni pur	35	Pas de traitement thermique	
Ep 1468	Ni pur	35	787	5
Ep 1653	Ni pur	35	600	10
Ep 1419	Ni pur	35	500	30
Ep 1473	Ni pur	35	405	1616

Tableau 4.5. Liste des échantillons utilisés pour l'étude de la diffusion du chrome aux joints de grain du nickel pur

La Figure 4.17 présente les profils de diffusion de chrome aux joints de grains pour chacun des échantillons mentionnés dans le Tableau 4.5. Il apparaît clairement un effet de la température.

En appliquant la méthode de dépouillement proposée au § 3.3.3 sur l'analyse de profils de diffusion à partir des échantillons polycristallins, nous obtenons les résultats synthétisés dans le Tableau 4.6.

Tout d'abord, il faut mentionner que pour le calcul des coefficients de diffusion aux joints de grains le terme de ségrégation, s , est considéré égal à l'unité et l'épaisseur de joints de grains δ égale à 1.10^{-7} cm. Cependant, d'après [Mishin, 1995], le terme de ségrégation, s , est considéré égal à l'unité pour l'autodiffusion mais pour le cas d'hétéro-diffusion (diffusion d'une espèce A dans B) le terme de ségrégation, s , augmente lorsque la température diminue. Par exemple pour la ségrégation du Ni dans Cu à des températures comprises entre 230°C et 430°C, sa valeur peut varier de 10 à 50 [Divinski, 2007]. De manière générale, lorsque le terme de ségrégation augmente le coefficient de diffusion aux joints de grains diminue d'un à deux ordres de grandeur.

Dans le cas du régime B, le profil de diffusion permet de calculer le triple produit $s*\delta*D_{jg}$. Pour le régime C, le profil de diffusion permet de déduire le produit $\delta*D_{jg}$. Le facteur de ségrégation est donc obtenu par le ratio de ces deux résultats. Pour faciliter le calcul, dans cette étude, s , sera pris égal à 1. Le choix de cette hypothèse est une source d'incertitude. Sur la Figure 4.18, les résultats sont représentés par le triple produit $s*\delta*D_{jg}$ en fonction de l'inverse de la température.

Le Tableau 4.6 donne aussi les incertitudes associées aux différentes hypothèses (concentration constante ou couche mince) utilisées pour le régime B de diffusion (Whipple-Le Claire).

Il faut remarquer que, pour une température donnée, les coefficients de diffusion sont très proches entre eux quelle que soit l'hypothèse utilisée (concentration constante ou couche mince) : l'écart n'est que de 5%. De plus, nous nous sommes assurés que les conditions pour le régime B de diffusion sont remplies pour chaque traitement thermique de diffusion conformément au paragraphe 2.3.1. Le coefficient β est compris entre 10 et 10000 et sa valeur dépend de la température de traitement de diffusion. À plus haute température (787°C), sa valeur est faible. En revanche, à plus faible température, sa valeur est plus

élevée. Toutefois, quelle que soit la température, les conditions pour le régime de diffusion B sont remplies.

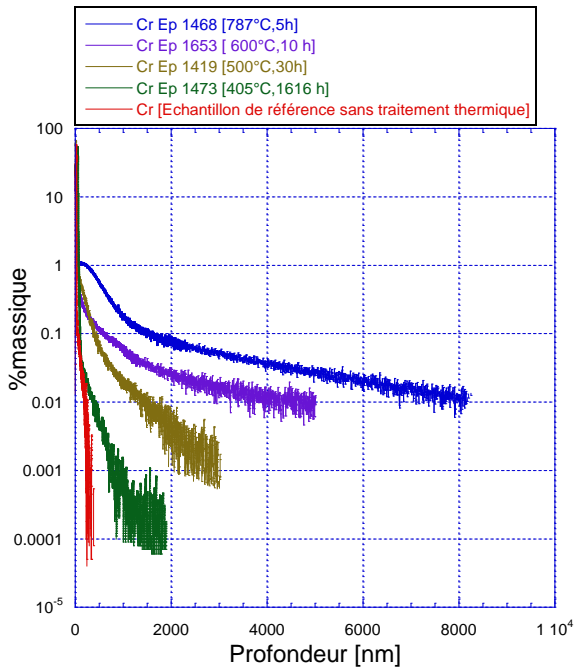


Figure 4.17. Profils de diffusion du ^{52}Cr à différentes températures obtenus par GD-OES

Référence échantillon	Température (°C)	Durée (heures)	Dv (cm²/s) Loi d'Arrhenius (équation 4.1)	Coefficients de Whipple-Le Claire identifiés		D _{ig} (cm²/s)	
				$\beta = \frac{s \cdot \delta \cdot Djg}{2 \cdot D_v \cdot (\sqrt{D_v \cdot t})}$	$\alpha = \frac{s \cdot \delta}{2 \cdot (\sqrt{D_v \cdot t})}$	Solution couche mince	Concentration constante
Ni Ref	Pas de traitement thermique						
Ep 1468	787	5	7,5.10 ⁻¹⁴	54	1,36.10 ⁻³	(3,1±0,6).10 ⁻⁹	(3,2±0,7).10 ⁻⁹
Ep 1653	600	10	4,3.10 ⁻¹⁶	3103	1,27.10 ⁻²	(1±1).10 ⁻¹⁰	(1±1).10 ⁻¹⁰
Ep 1419	500	30	9,9.10 ⁻¹⁸	3516	4,84.10 ⁻²	(7,2±1,6).10 ⁻¹³	(7,2±1,4).10 ⁻¹³
Ep 1473	405	1616	9,7.10 ⁻²⁰	3156	6,66.10 ⁻²	(4,5±3,8).10 ⁻¹⁵	(4,6±3,8).10 ⁻¹⁵

Tableau 4.6. Synthèse des résultats concernant la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur

La Figure 4.18 présente les valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux obtenues pour les traitements thermiques à 787°C, 600°C et 500°C et 405°C (points rouges) en fonction de l'inverse de la température. Ces valeurs sont comparées à la moyenne des résultats expérimentaux de la littérature ([Pruthi, 1977], [Huntz, 1979], [Guiraldenq, 1980], [Chen, 2003]) c'est-à-dire à la régression linéaire obtenue entre 400°C et 1100°C représentée sur la Figure 4.18 par la ligne noire pour la diffusion du ^{51}Cr aux joints de grains dans l'Alliage 600. Il faut préciser que la technique expérimentale pour mesurer les coefficients de diffusion aux joints de grains utilisée dans la littérature est la méthode de sectionnement comptage ou l'activité résiduelle de Gruzin. Ces techniques ont une résolution en profondeur plus faible que le GD-OES.

Nous pouvons remarquer que nos valeurs des coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains mesurées entre 787°C et 405°C sont proches mais systématiquement supérieures d'un ordre de grandeur notamment pour les températures 600°C, 500°C et 400°C par rapport à la moyenne des données de la littérature et portant sur la diffusion du chrome dans l'Alliage 600. Ceci pourrait être expliqué par l'influence de la composition chimique (nickel pur versus Alliage 600) ou de la nature des joints de grains qui ici n'a pas été pris en compte.

Le triple produit $s \cdot \delta \cdot D_{jg}$ dans le nickel pur polycristallin pour la gamme de températures 405°C-787°C est donné par la loi Arrhenius suivante :

$$s \cdot \delta \cdot D_{jg} = (2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{217 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.3)$$

Où :

- s est le facteur de ségrégation
- δ est la largeur du joint de grains (usuellement $1 \cdot 10^{-7}$ cm)
- R = constante de gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T est la température en K

Il faut remarquer, que l'énergie d'activation aux joints de grains déterminée au cours de cette étude est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la diffusion du chrome en volume dans le monocristal de Ni $\langle 101 \rangle$ ($212 \pm 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). En revanche, le facteur pré-exponentiel pour la diffusion aux joints de grains est supérieur de 5 ordres de grandeur à celui en volume.

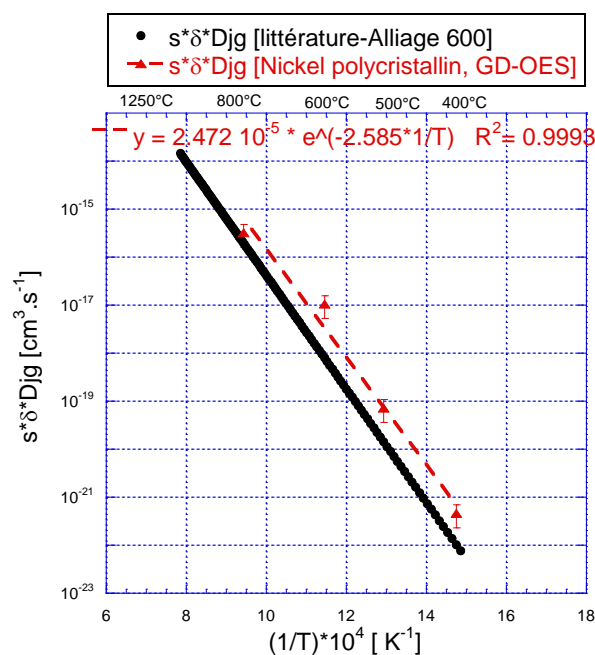


Figure 4.18. Variation en échelle semi logarithmique de $s \cdot \delta \cdot D_{jg}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur

4.1.3. Bilan des résultats concernant la diffusion du chrome dans le nickel pur

La Figure 4.19 présente le récapitulatif de l'ensemble des points expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Deux lois d'Arrhenius ont été identifiées, valables pour la gamme de températures (405°C - 787°C) et sont représentées par les relations suivantes :

- pour la diffusion en volume, la loi d'Arrhénius déterminée sur le monocristal orienté <101> est présentée par la ligne pointillée vert sur la Figure 4.19.

$$Dv = (2,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{212 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- pour la diffusion aux joints de grains, la loi est représentée par la ligne pointillée marron sur la Figure 4.19:

$$s \cdot \delta \cdot Djg = (2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{217 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

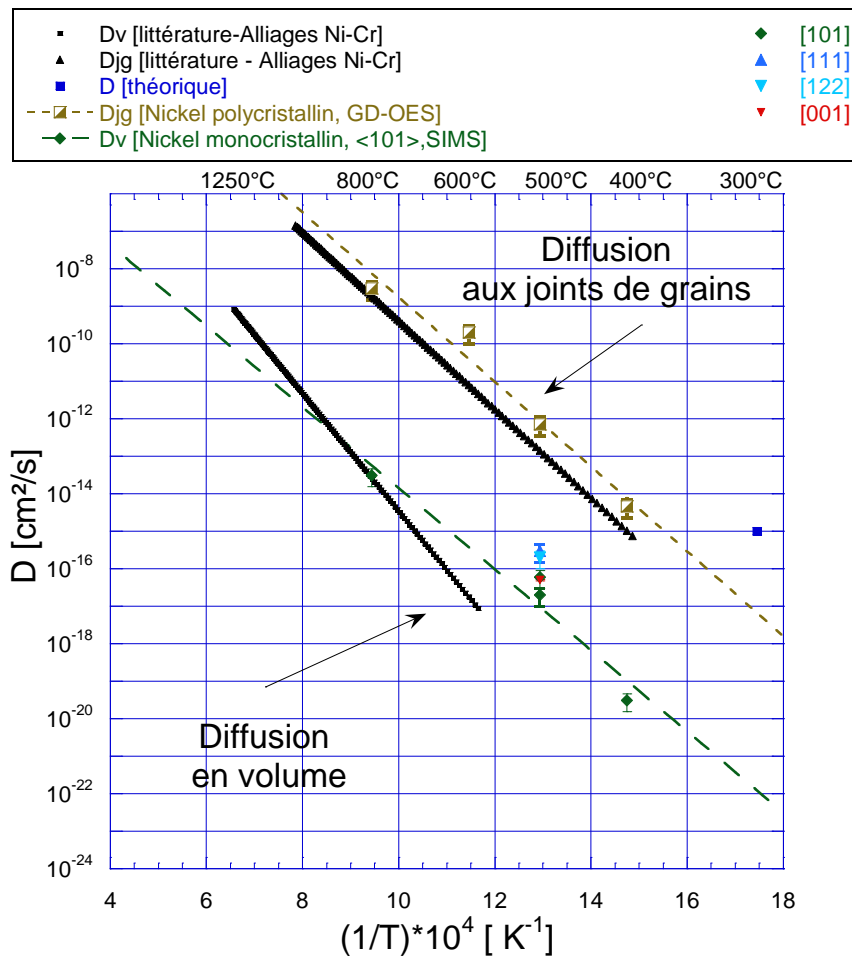


Figure 4.19. Variation en échelle semi-logarithmique de D en fonction de l'inverse de la température pour la diffusion du Cr dans Ni

4.2. Diffusion du chrome dans l'Alliage 600

La corrosion sous contrainte des REP concerne principalement les pièces en Alliage 600. Nous allons vérifier si les coefficients de diffusion identifiés pour le nickel pur sont transposables à cet alliage. C'est pourquoi nous avons appliqué la même méthodologie à l'Alliage 600.

Nous suivrons les profils de diffusion du marqueur isotopique ^{54}Cr , car l'Alliage 600 contient déjà du ^{52}Cr .

4.2.1. Méthodologie de dépouillement des profils de diffusion du ^{54}Cr dans l'Alliage 600

Le Tableau 4.7 présente les conditions expérimentales des essais de diffusion réalisés sur la plage de température 400°C-800°C.

Référence échantillon	Matériau	Orientation cristalline perpendiculaire à la direction analysée	Température [°C]	Durée [heures]
REF A 600	A 600	<001>	Pas de traitement thermique	
Ep 1469	A 600	<001>	787	5
Ep 1660	A 600	<001>	600	10
Ep 1656	A 600	<001>	500	30
Ep 1475	A 600	<001>	405	1616

Tableau 4.7: Liste des échantillons monocristallins étudiés pour la détermination des coefficients de diffusion du Cr en volume dans l'Alliage 600

Du fait de la présence de l'isotope majoritaire ^{52}Cr dans l'Alliage 600, nous nous intéressons à l'isotope ^{54}Cr . Or, la présence des isotopes mineurs naturels tels que ^{54}Fe (concentration naturelle de 5,8%) et ^{54}Cr (concentration naturelle de 2,3%) dans l'Alliage 600 induisent des phénomènes d'interférence isobarique avec le signal du traceur isotopique ^{54}Cr . En effet, la masse de l'isotope ^{54}Cr est de 53,9388804 u et la masse de l'isotope ^{54}Fe est de 53,9396105 u soit une différence en masse, Δm , entre les deux isotopes de 7.10^{-4} . La résolution en masse de l'appareil utilisé est de l'ordre de 10000. Or le rapport $m/\Delta m$ vaut 73878 ce qui rend difficile la séparation en masse de ces deux isotopes.

Éléments suivis	Isotope majoritaire	Isotopes mineurs
Ni	^{58}Ni (68,07%)	^{60}Ni (26,10%)
Fe	^{56}Fe (91,72%)	^{57}Fe (2,2%) ^{54}Fe (5,8%)
Cr	^{52}Cr (83,79%)	^{50}Cr (4,31%) ^{54}Cr (2,36%)

Tableau 4.8. Liste des isotopes suivis par SIMS pour l'étude des coefficients de diffusion en volume de l'Alliage 600

Le SIMS permet de suivre l'évolution des isotopes majoritaires et mineurs du Ni, du Cr et du Fe en fonction du temps. Pour l'ensemble des échantillons, les analyses SIMS sont

arrêtées une fois que le signal de la masse 54 a atteint une valeur stable dans la matrice. À titre d'exemple, la Figure 4.20 présente les profils des isotopes suivis en fonction du temps pour l'échantillon traité thermiquement pendant 10 heures à 600°C. Pour cet échantillon, le signal de la masse 54 devient stable dans la matrice à partir de 1750 secondes.

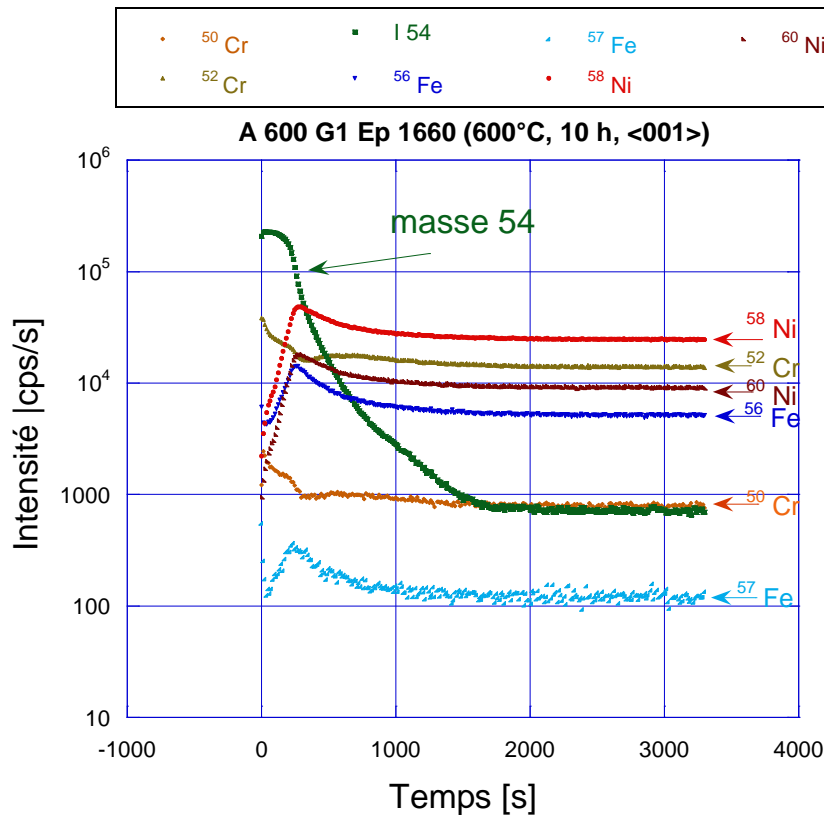


Figure 4.20. Profils des isotopes suivis par SIMS pour un échantillon d'Alliage 600 traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures

Afin de tenir compte des interférences isobariques, une correction est appliquée au signal de la masse 54. Plusieurs méthodes sont possibles pour séparer la contribution du ^{54}Cr qui diffuse des éléments de masse 54 déjà présents dans l'alliage. Une discussion sur le choix de la méthode de dépouillement est présentée dans l'annexe A2. Seule la démarche retenue est présentée ici.

Dans l'alliage (hors de la zone où le traceur isotopique a diffusé), le rapport entre les signaux des différents éléments reste constant:

$$\left(\frac{I_{masse}^{54}}{I_{Ni}^{58}} \right) = C \text{ où } C \text{ est une constante.}$$

I_{Ni}^{58} correspond à l'intensité du signal de l'isotope ^{58}Ni dans l'alliage non affecté par la diffusion et correspond à la valeur stabilisée du signal du ^{58}Ni sur le profil de diffusion (Figure 4.21). Connaissant cette valeur, il est alors possible de déterminer la contribution en masse 54 de l'alliage par l'équation suivante :

$$\left(I_{masse}^{54} \right)_{matrice} = C \times I_{Ni}^{58}$$

Une correction consistant à déduire cette contribution à l'intensité de la masse 54 mesurée permet d'obtenir un nouveau profil de diffusion corrigé.

$$\left(I_{Cr}^{54} \right)_{corrigé} = \left(I_{masse}^{54} \right)_{mesuré} - \left(C \times I_{Ni}^{58} \right)_{matrice}$$

Cette méthode est appliquée à tous les échantillons présentés dans le Tableau 4.7.

La Figure 4.21 présente les profils de la masse 54 avant correction et le profil du traceur ^{54}Cr après correction pour l'échantillon traité thermiquement à 600°C .

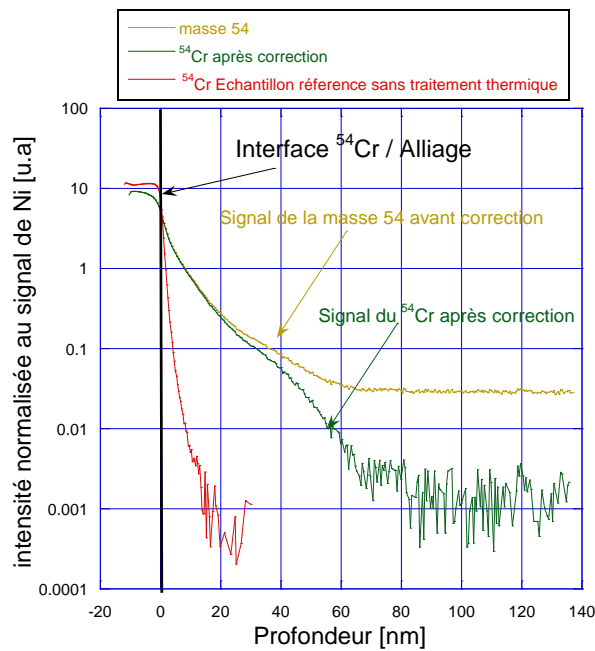


Figure 4.21. Superposition des profils de diffusion du ^{54}Cr pour un échantillon non traité et un échantillon traité thermiquement à 600°C avant et après correction

4.2.2 Diffusion en volume dans un monocristal d'Alliage 600 orienté $\langle 001 \rangle$

4.2.2.1. Résultats expérimentaux

La Figure 4.22 présente les profils de diffusion corrigés du traceur isotopique ^{54}Cr pour les échantillons traités à 405°C , 500°C et 600°C . Le profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr pour l'échantillon traité à 787°C n'apparaît pas sur la Figure 4.22 car il a été réalisé dans des conditions d'analyses différentes.

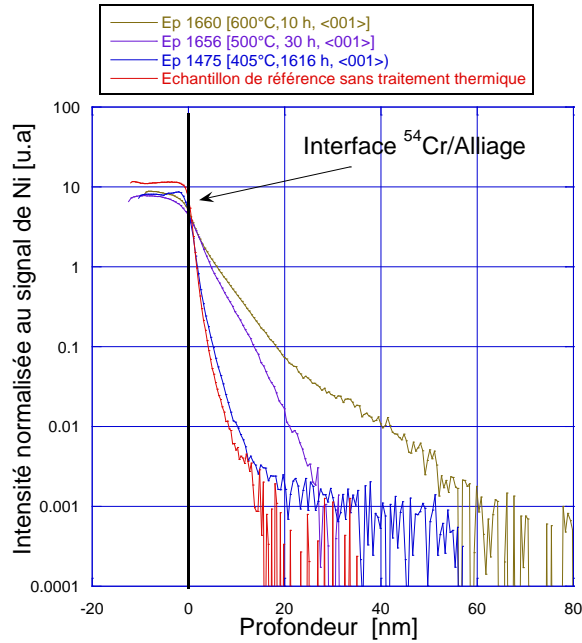


Figure 4.22. Superposition des profils de diffusion corrigés du ^{54}Cr pour un échantillon non traité et pour les échantillons traités thermiquement à 405°C, 500°C et 600°C

Les figures 4.23 à 4.27 représentent les différents profils de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr dans l'Alliage 600 avec la courbe ajustée correspondante.

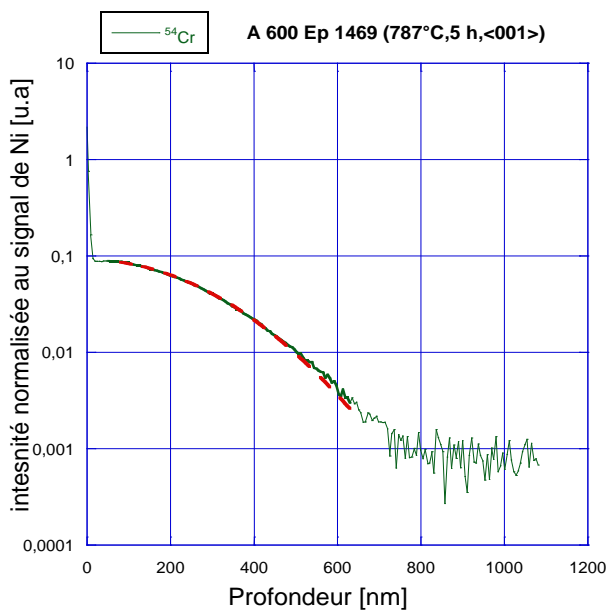


Figure 4.23. Profil de diffusion du ^{54}Cr pour un échantillon traité thermiquement à 787°C pendant 5 heures. Solution couche mince

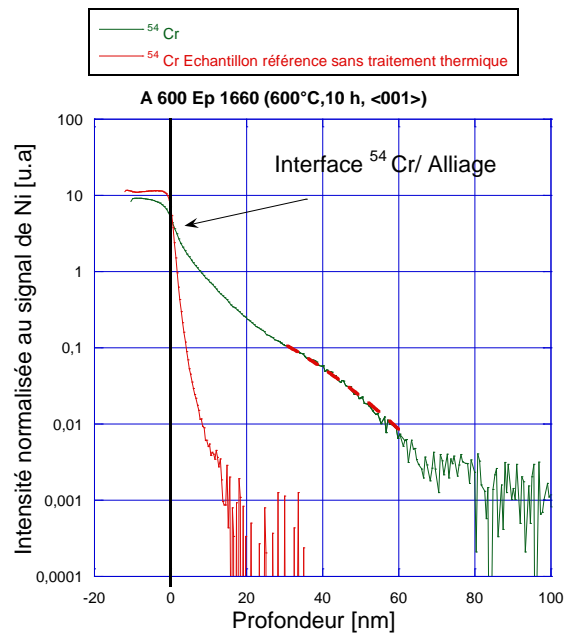


Figure 4.24. Profil de diffusion du ^{54}Cr pour un échantillon traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures. Solution concentration constante

La Figure 4.25 présente les profils de diffusion en volume du traceur isotopique ^{54}Cr dans l'Alliage 600 sur l'échantillon Ep1656 traité pendant 30 heures à 500°C. Deux analyses SIMS référencées G1 Ep 1656 et G2 Ep 1656 ont été réalisées sur cet échantillon. Il faut remarquer que les profils de diffusion pour les deux analyses sont reproductibles. Ces profils

sont superposés à celui de l'isotope ^{54}Cr de l'échantillon de référence sans traitement thermique. Comme pour l'échantillon traité à 600°C , en surface la concentration du traceur isotopique ^{54}Cr pour l'échantillon traité à 500°C reste quasi constante avant l'interface. La solution de concentration constante en surface a donc été utilisée. Le traceur isotopique ^{54}Cr a diffusé dans l'Alliage 600 à une profondeur de l'ordre de 30 nm. Le calcul de coefficient de diffusion a été effectué pour la zone comprise entre 5 et 20 nm (pointillés rouges). Ce choix s'est fait suite à l'observation de la résolution en profondeur pour l'échantillon de référence et l'échantillon traité thermiquement (Figure 4.26). La résolution en profondeur pour l'échantillon sans traitement thermique est de l'ordre de 2 nm/décade alors que celle pour l'échantillon traité thermiquement est de l'ordre de 12 nm/décade. Cet écart peut être justifié par un phénomène de diffusion.

Le coefficient de diffusion en volume obtenu est de :

$$D_v = (3 \pm 1) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

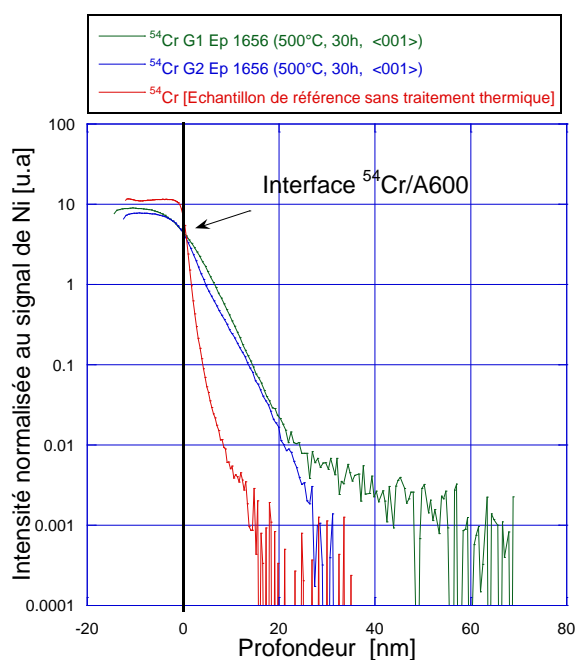


Figure 4.25. Superposition des profils de diffusion du ^{54}Cr dans l'Alliage 600 pour l'échantillon traité thermiquement à 500°C pendant 30 heures

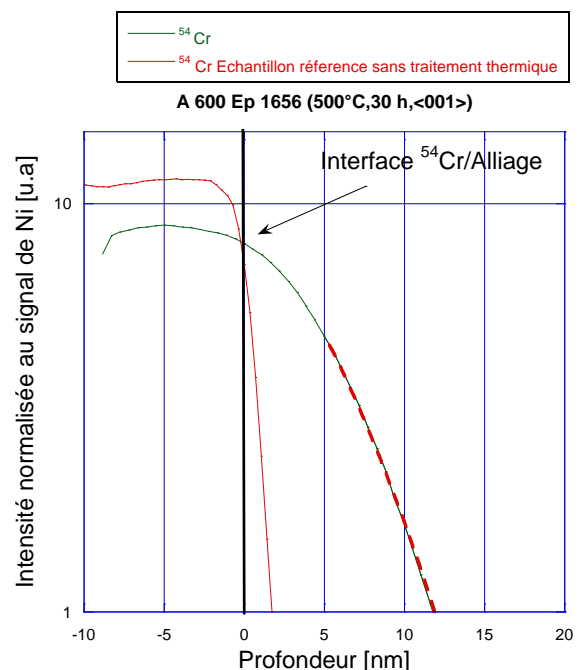


Figure 4.26. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

La Figure 4.27 présente le profil de l'isotope ^{54}Cr dans l'Alliage 600 obtenu sur l'échantillon Ep1475 traité pendant 1616 heures à 405°C . Ce profil est superposé à celui de l'isotope ^{54}Cr de l'échantillon de référence sans traitement thermique. Sur cette figure, il faut remarquer qu'il est difficile de mettre en évidence la diffusion en volume pour l'échantillon traité thermiquement à 405°C (profil bleu). En effet, sur les dix premiers nanomètres analysés, le profil de l'isotope ^{54}Cr pour cet échantillon se superpose à celui de l'échantillon de référence (profil rouge). De plus, au-delà de 20 nm, le signal de l'isotope ^{54}Cr est dans la zone de bruit de fond ce qui rend difficile l'exploitation de ce profil de diffusion.

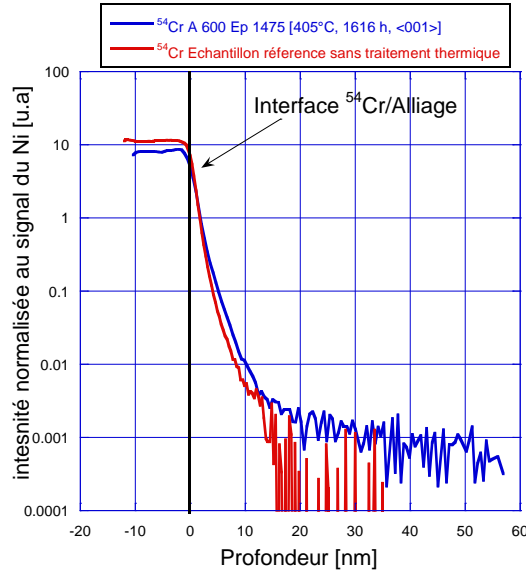


Figure 4.27. Superposition du profil de diffusion du ^{54}Cr après traitement thermique à 405°C pendant 1616 heures avec celui obtenu sans traitement thermique

4.2.2.2. Bilan sur la diffusion du Cr en volume dans l'Alliage 600

Le Tableau 4.9 représente les valeurs de coefficients de diffusion mesurées à l'aide de la méthodologie décrite précédemment.

Référence échantillon	Température [°C]	Durée [heures]	Coefficient de diffusion D_v [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]		$\sqrt{D_v \cdot t}$ [cm]	Coefficient de diffusion retenu [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
			Solution analytique 1 Couche mince	Solution analytique 2 Concentration constante		
Ep 1469	787	5	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-14}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-14}$
Ep 1656	600	10	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-17}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1660	500	30	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-18}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-18}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1475	405	1616	Non mesurable			

Tableau 4.9. Synthèse des résultats sur la diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 monocristallin $\langle 001 \rangle$

Il faut remarquer que les résultats obtenus concernant la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 monocristallin orienté $\langle 001 \rangle$ pour une température donnée sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la solution analytique utilisée (couche mince ou concentration constante). La moyenne arithmétique de ces résultats a donc été considérée afin d'obtenir l'incertitude la plus faible. Sur la Figure 4.28 sont présentées les valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux (points rouges) avec leurs incertitudes obtenues pour les traitements

thermiques de diffusion réalisés à 787°C, 600°C et 500°C en fonction de l'inverse de la température. Ces valeurs sont comparées à celles issues de la littérature, représentées par la ligne noire qui correspond à la régression linéaire moyenne de l'ensemble de points expérimentaux obtenus entre 585°C et 1250°C pour la diffusion en volume dans les alliages Ni-Cr. La ligne pointillée rouge représente la régression linéaire de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude concernant la diffusion du ^{54}Cr dans l'Alliage 600 monocristallin orienté <001>. Nous obtenons les paramètres de la loi d'Arrhenius suivante.

$$D_v = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{208 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.4)$$

La régression linéaire a également été tracée à partir de l'ensemble des points expérimentaux issus de la littérature et ceux obtenus au cours de cette étude (Alliage 600) et est présentée sur la Figure 4.28 par la ligne pointillée bleu. La loi d'Arrhenius identifiée est donnée par la relation suivante:

$$D_v = (1,6) \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{274 \pm 22 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.5)$$

On peut remarquer que l'énergie d'activation en volume déterminée sur le monocristal d'Alliage 600 orienté <001> est plus faible que celle de la littérature.

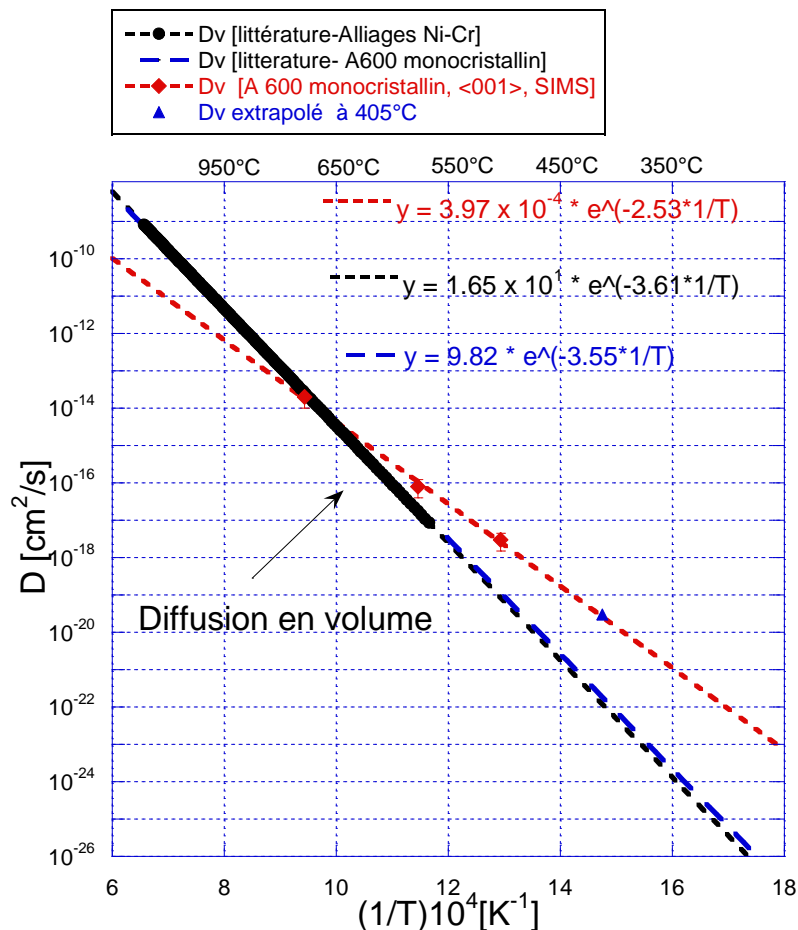


Figure 4.28. Variation de log D_v en fonction de l'inverse de la température pour la diffusion du ^{54}Cr dans l'Alliage 600.

Afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du ^{54}Cr dans l'Alliage 600 à 400°C, une simulation a été réalisée. Sur la Figure 4.28, la valeur du coefficient de diffusion en volume du ^{54}Cr à 405°C extrapolée à partir de la loi d'Arrhenius identifiée (l'équation 4.4) est ajoutée aux points expérimentaux obtenus entre 500°C et 787°C et vaut $3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ayant estimé

les paramètres de la loi d'Arrhenius, nous pouvons simuler l'effet du temps sur l'évolution de la diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 à 405°C (Figure 4.29).

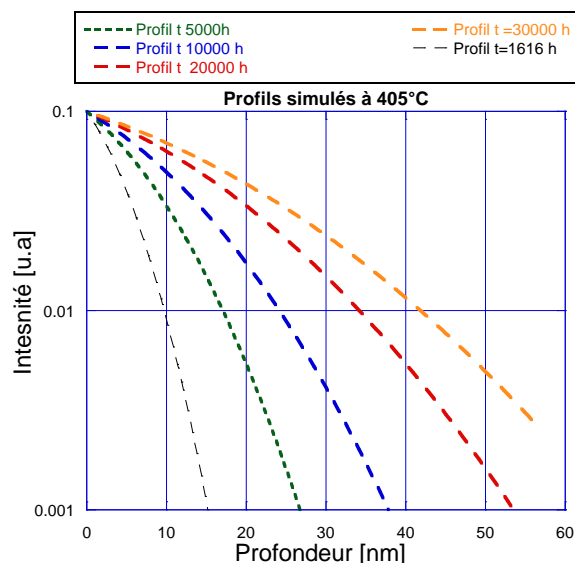


Figure 4.29. Simulations de profil de diffusion en volume pour différents temps d'exposition à 405°C

Le graphique met en évidence, d'une part, que pour la durée de traitement thermique de diffusion (1616 heures) utilisée au cours de cette étude la simulation est en accord avec le profil obtenu expérimentalement par SIMS et d'autre part, qu'il faut au moins 20000 heures de traitement thermique de diffusion afin d'avoir une pénétration volumique de l'ordre de 50 nm. Cela rend en pratique difficile la réalisation de l'essai.

De plus, ces simulations montrent que la durée de traitement est trop longue vis-à-vis du retour d'expériences des températures de REP (325°C) (cf. chapitre § 2.4.). C'est pourquoi, nous nous intéresserons par la suite à la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600.

4.2.3. Diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600

Ce paragraphe détaille les résultats concernant la diffusion du chrome ^{54}Cr aux joints de grains de l'Alliage 600 soumis à différents traitements thermiques. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans la gamme de températures 400°C-800°C. Le tableau suivant présente les conditions expérimentales:

Référence échantillon	Matériau	Taille de grains (μm)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Durée (heures)
REF A 600	A 600	25	Pas de traitement thermique	
Ep 1470	A 600	25	787	5
Ep 1652	A 600	25	600	10
Ep 1651	A 600	25	500	30
Ep 1474	A 600	25	405	1616

Tableau 4.10. Liste des traitements de diffusion réalisés

Comme pour les analyses en volume, il faut tenir compte de l'interférence isobarique (^{54}Cr et ^{54}Fe) et une correction a donc été appliquée au signal de la masse 54. Cette méthode a été

décrite dans le paragraphe § 4.2.1. Les profils ^{54}Cr obtenus après correction sont présentés sur la Figure 4.30 pour les différents traitements thermiques.

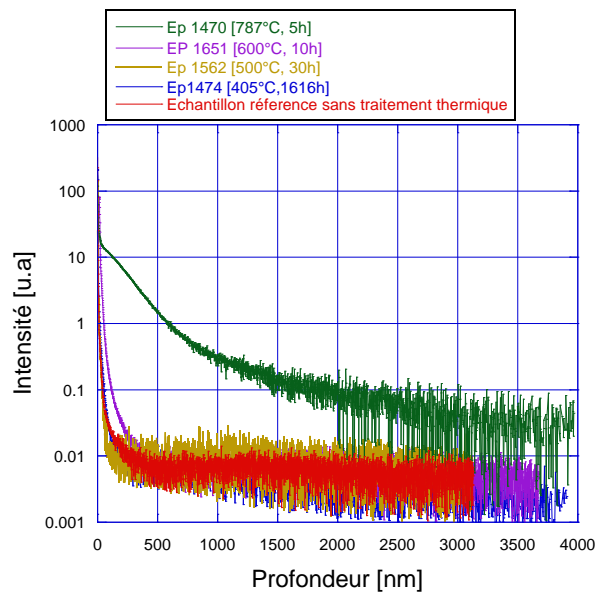


Figure 4.30. Profils de diffusion du ^{54}Cr mesurés par GDMS après traitement thermique à différentes températures.

Les signaux des traceurs isotopiques issus des analyses des échantillons traités thermiquement à 405°C (profil bleu), 500°C (profil jaune) et 600°C (profil violet) ont des intensités similaires au signal issu de l'analyse de l'échantillon de référence non traité (profil rouge). Ce résultat semble indiquer que le chrome n'a pas suffisamment diffusé dans le matériau.

En revanche à 787°C (profil vert), l'intensité est de l'ordre de 100 à 1000 fois supérieure à l'intensité issue de l'analyse de l'échantillon de référence non traité (profil rouge) et un coefficient de diffusion peut donc être calculé.

Le Tableau 4.11 résume les résultats obtenus sur ces essais de diffusion.

Référence échantillon	Température (°C)	Durée (heures)	Dv (cm ² /s) Loi d'Arrhenius (Équation 4.4)	Coefficients de Whipple-Le Claire identifiés		Djg (cm ² /s)	
				β	α	Couche mince	Concentration constante
Ep 1470	787	5	2.10 ⁻¹⁴	41	2,6.10 ⁻³	(9±6).10 ⁻¹⁰	(6±4).10 ⁻¹⁰
Ep 1652	600	10				Non exploitable	Non exploitable
Ep 1651	500	30				Non exploitable	Non exploitable
Ep 1474	405	1616				Non exploitable	Non exploitable

Tableau 4.11.Synthèse des résultats concernant la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 polycristallin

i. Traitement thermique à 787°C, 5 heures

Le profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr dans la matrice pour l'échantillon Ep 1470 traité à 787°C pendant 5 heures présenté en Figure 4.31 correspond à un profil de diffusion en régime B. La condition du régime B peut être vérifiée par la relation suivante :

$$s \cdot \delta \ll \sqrt{Dv \cdot t} < \frac{d}{2}$$

- $\delta = 1.10^{-7}$ cm (épaisseur du joint de grain) et $d = 2,5.10^{-3}$ cm (taille de grains),
- $s = 1$
- $t = 5$ heures (durée du traitement de diffusion),
- $D_v = (2 \pm 1).10^{-14}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur déterminée sur le monocristal en Alliage 600 à 787°C.

Dans notre cas, $(Dv \cdot t)^{1/2}$ vaut 2.10^{-5} cm et est bien compris entre 1.10^{-7} cm et $1,25.10^{-3}$ cm. La condition de validité pour le régime B est donc vérifiée.

L'épaisseur du dépôt du Cr est de 6-7 nm, elle est négligeable par rapport à la profondeur de pénétration en volume du traceur qui est de l'ordre de 600 nm. Ce cas de figure est celui de la solution couche mince et peut être également vérifié par la relation suivante :

$$- h \ll \sqrt{Dv \cdot t}$$

Dans notre cas, $(Dv \cdot t)^{1/2}$ vaut 2.10^{-5} cm et est bien supérieur à l'épaisseur de dépôt, h , de 7.10^{-7} cm.

Le profil de diffusion présente deux parties :

- une première partie jusqu'à une profondeur de 600 nm correspondant à la diffusion en volume du traceur isotopique
- une deuxième partie, au-delà de 600 nm, correspondant à la diffusion aux joints de grains.

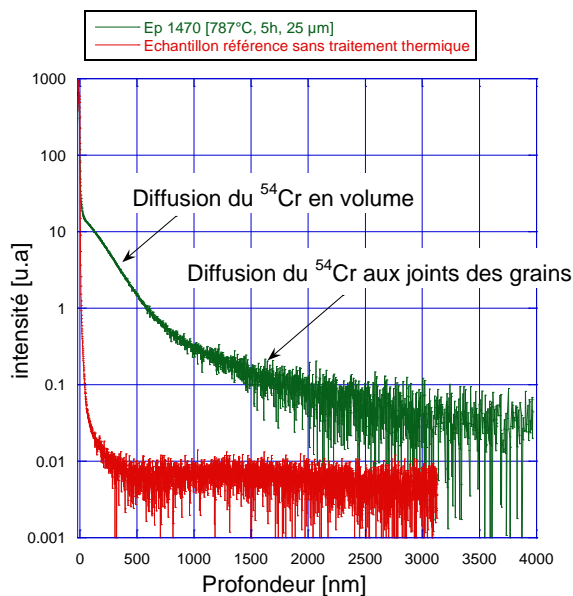


Figure 4.31. Profil de diffusion du ^{54}Cr aux joints de grains dans l'Alliage 600 à 787°C

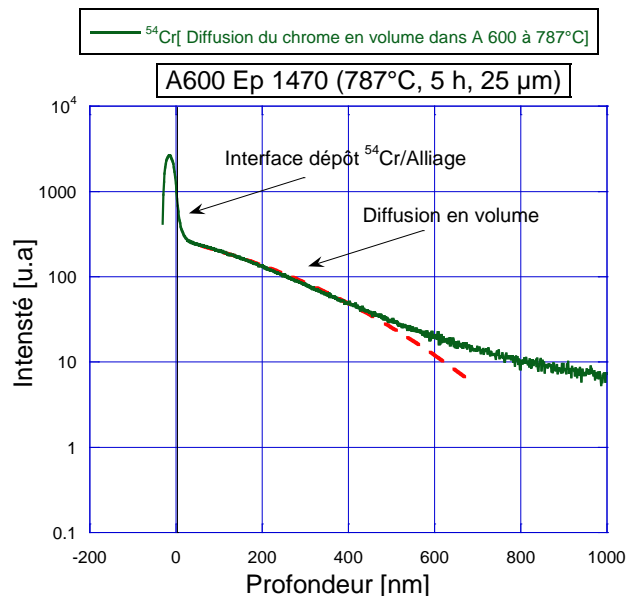


Figure 4.32. Zoom sur la première partie du profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr

La détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains se fait en utilisant la méthode de Whipple-Le Claire [Le Claire, 1963]. Cette méthode nécessite de connaître le coefficient de diffusion en volume estimé à l'aide de la loi d'Arrhenius. D'après le paragraphe 4.2.1, le coefficient de diffusion en volume à 787°C est égal à $(2 \pm 1).10^{-14}$ cm^2/s .

Il est possible de vérifier si cette valeur est comparable à celle obtenue après exploitation du profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr issu de l'analyse par GDMS.

Le coefficient de diffusion en volume mesuré à partir du profil de la Figure 4.32 est de 2.10^{-14} cm^2/s . Il est identique à celui déterminé sur le monocristal d'Alliage 600.

La Figure 4.33 représente le profil du traceur isotopique ^{54}Cr pour l'Alliage 600 traité à 787°C pendant 5 heures ainsi que l'ajustement permettant la détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains. En considérant une épaisseur de joint de grains δ de 1.10^{-7} cm et un facteur de ségrégation s de 1, la valeur du coefficient de diffusion aux joints de grains est de $(9\pm 6).10^{-10}$ cm^2/s . De plus, on trouve $\beta = 41$ et $\alpha = 3.10^{-3}$. Les conditions de validité d'application de la méthode Whipple-Le Claire sont donc vérifiées:

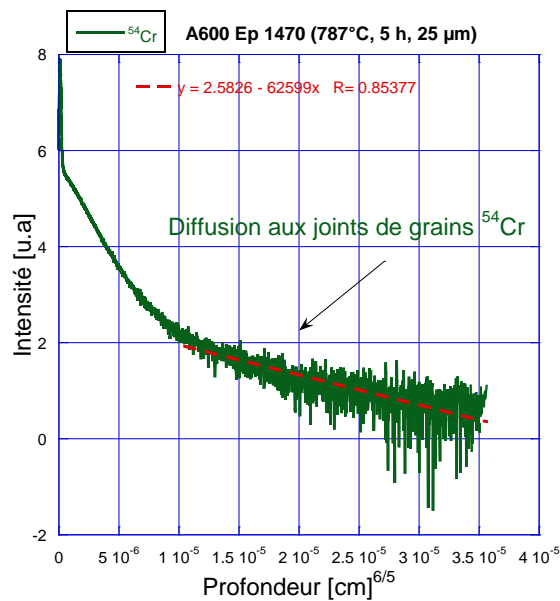


Figure 4.33. Profil de diffusion du ^{54}Cr aux joints de grains dans l'Alliage 600 à 787°C pendant 5h

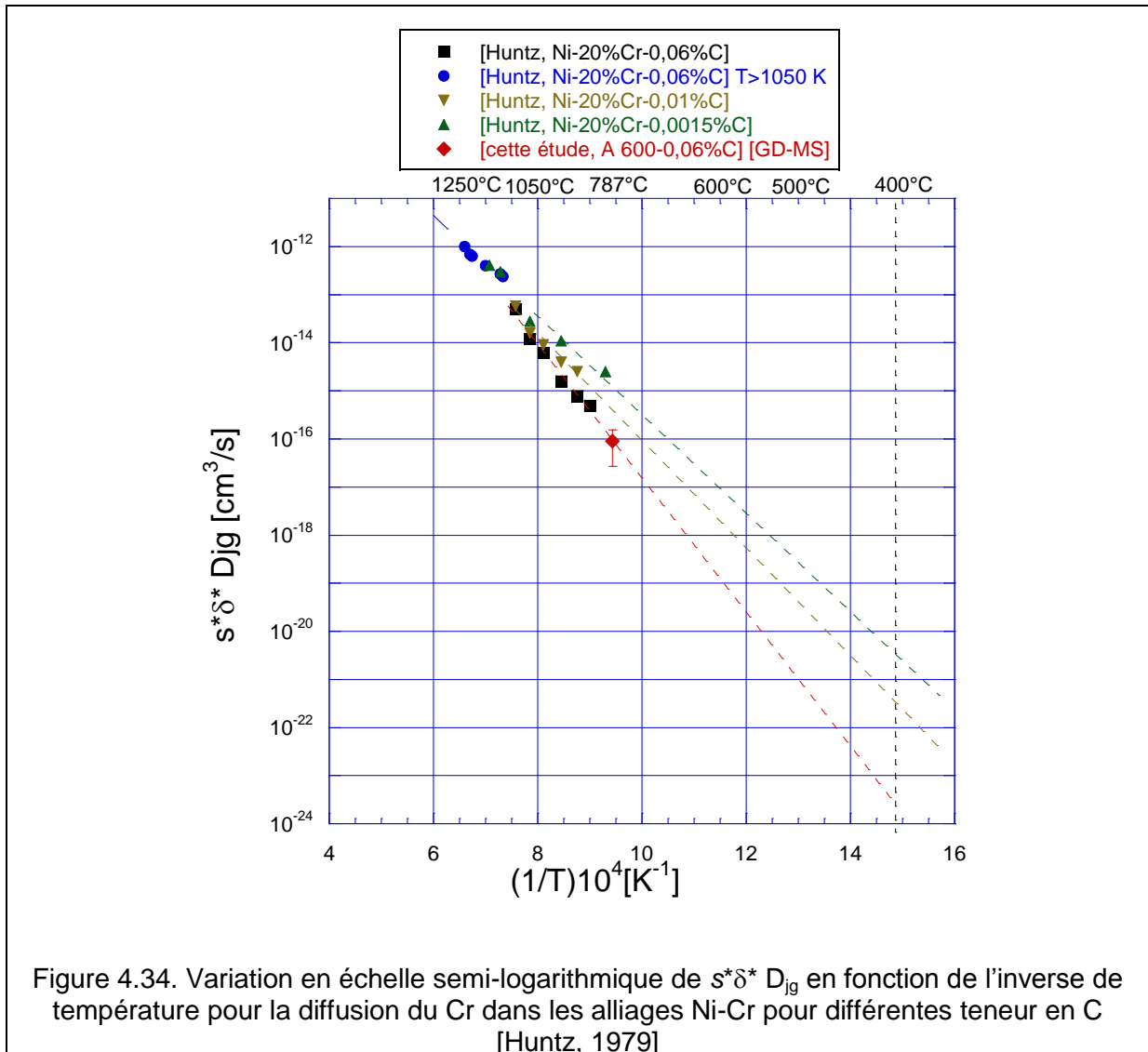
L'exploitation des profils n'a pas permis de déterminer des coefficients de diffusion pour les conditions suivantes:

- 600°C pendant 10 heures
- 500°C pendant 30 heures
- 405°C pendant 1616 heures

La difficulté d'exploitation des profils de diffusion aux températures citées ci-dessus, peut être attribuée à la microstructure de l'Alliage 600 utilisée au cours de cette étude. En effet, ce matériau, issu de la coulée industrielle WL 344 présente de nombreux carbures aussi bien aux joints de grains qu'en volume. La présence de ces carbures pourrait influencer la cinétique de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr dans les joints de grains.

Or, des études faites dans la littérature [Huntz, 1979], [Guireldenq, 1980] et [Chen 2003] sur l'influence de la teneur en carbone dans l'alliage sur la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains ont montré que celle-ci a une influence significative sur l'énergie d'activation. À titre d'exemple, la Figure 4.34 présente les points expérimentaux obtenus par [Huntz, 1979] entre 800°C - 1250°C sur la diffusion du chrome aux joints de grains dans un alliage Ni-20%Cr avec des teneurs massiques en carbone dans l'alliage de 0,06%, 0,01% et 0,0015%. La taille de grains est de l'ordre de 1 mm. Il est à noter que l'alliage avec une teneur en carbone de 0,06% présente des carbures de chrome intergranulaires Cr_{23}C_6 . Le point expérimental obtenu au cours de cette étude (losange rouge) est également ajouté sur la

Figure 4.34. Pour rappel, la teneur massique en carbone dans notre Alliage 600 est de 0,06% et de nombreux précipités sont également présents aux joints de grains (voir Figure 3.10).



Les travaux de Huntz ont montré que :

- d'une part, lorsque la température est supérieure à 1050°C, l'énergie d'activation aux joints de grains vaut 150 kJ.mol^{-1} quelle que soit la teneur en carbone dans l'alliage. Dans cette gamme de température, quelle que soit la teneur en carbone, les carbures sont remis en solution et les joints de grains ne contiennent pas ou peu de carbures.
- d'autre part, lorsque la température est inférieure à 1050°C l'énergie d'activation aux joints de grains pour un l'alliage contenant une teneur massique en carbone de 0,06% vaut 266 kJ.mol^{-1} , alors que pour un alliage avec une teneur massique en carbone de 0,0015% cette énergie vaut 195 kJ.mol^{-1} . Ce résultat pourrait être expliqué soit par la teneur en carbone de l'alliage ou par sa microstructure.

Les lignes pointillées sur la Figure 4.34 représentent les régressions linéaires obtenues à partir de points expérimentaux de Huntz extrapolées à plus basse température (400°C). Il faut remarquer que le point expérimental (losange rouge) obtenu au cours de cette étude (787°C) sur la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 est cohérent avec l'extrapolation de Huntz pour un alliage présentant une teneur massique en carbone équivalente (ligne pointillé rouge). En utilisant la loi d'Arrhenius, pour ce matériau, on peut

déterminer le coefficient de diffusion par extrapolation à 500°C et ensuite calculer une distance de pénétration. Le coefficient de diffusion aux joints de grains obtenu par extrapolation à 500°C vaut $1.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et la distance de pénétration est de l'ordre de 350 nm. Or, les analyses des profils GDMS montrent qu'il n'y a pas de différence entre le profil traité thermiquement à 500°C et celui de référence sans traitement thermique. Cet effet peut être dû au fait que la densité des précipités (Cr_{23}C_6) aux joints de grains est importante. Ces carbures pourraient freiner la diffusion du chrome aux joints de grains en raison de l'affinité du chrome avec le carbure notamment. D'autre part il serait intéressant de vérifier si le traitement thermique de diffusion modifie la densité et la taille des carbures de chrome, ce qui pourrait aussi modifier les propriétés du joint de grains au cours du traitement thermique. Enfin, le traitement thermique pourrait modifier la répartition du chrome dans l'Alliage 600 (^{52}Cr) et ainsi modifier le comportement en diffusion du ^{54}Cr issu du dépôt.

Suite à ces essais, nous pouvons conclure que :

- les résultats à 787 °C sont exploitables. Le coefficient de diffusion aux joints de grains pour cette température vaut $(9\pm 6) 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,
- le coefficient de diffusion en volume dans l'Alliage 600 mesuré par GD-MS sur l'échantillon traité à 787°C est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur le monocristal à 787°C par SIMS,
- les expériences réalisées à 405 °C, 500°C et 600°C sont difficilement exploitables. Le signal du traceur isotopique ^{54}Cr sur ces échantillons est au même niveau que celui mesuré sur l'échantillon de référence sans traitement thermique indiquant que la diffusion du chrome n'est pas mesurable par les techniques d'analyses utilisées. Il est proposé que la cinétique de diffusion soit ralentie par la présence de carbone et / ou de carbures aux joints de grain.

4.2.4. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome dans l'Alliage 600

La Figure 4.35 présente la variation, en échelle semi-logarithmique, des coefficients de diffusion du chrome dans l'Alliage 600 en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Sur cette figure sont ajoutés les points expérimentaux de la littérature (losanges noirs pour la diffusion en volume et triangles noirs pour la diffusion aux joints de grains) qui ont été obtenus à partir de la diffusion du ^{51}Cr dans l'Alliage 600. Les extrapolations jusqu'à 300°C sont représentées par les lignes pointillées.

La Figure 4.35 montre que les résultats expérimentaux en volume, obtenus au cours de cette étude, sont cohérents avec les données de la littérature. Les paramètres de la loi d'Arrhenius identifiés à partir des points de la littérature additionnés de nos points expérimentaux conduisent aux relations suivantes :

- Pour la diffusion du chrome en volume :

$$Dv = (1,6) \cdot 10^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

- Pour la diffusion aux joints de grains :

$$s * \delta * Djg = (1,9) \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{s}$$

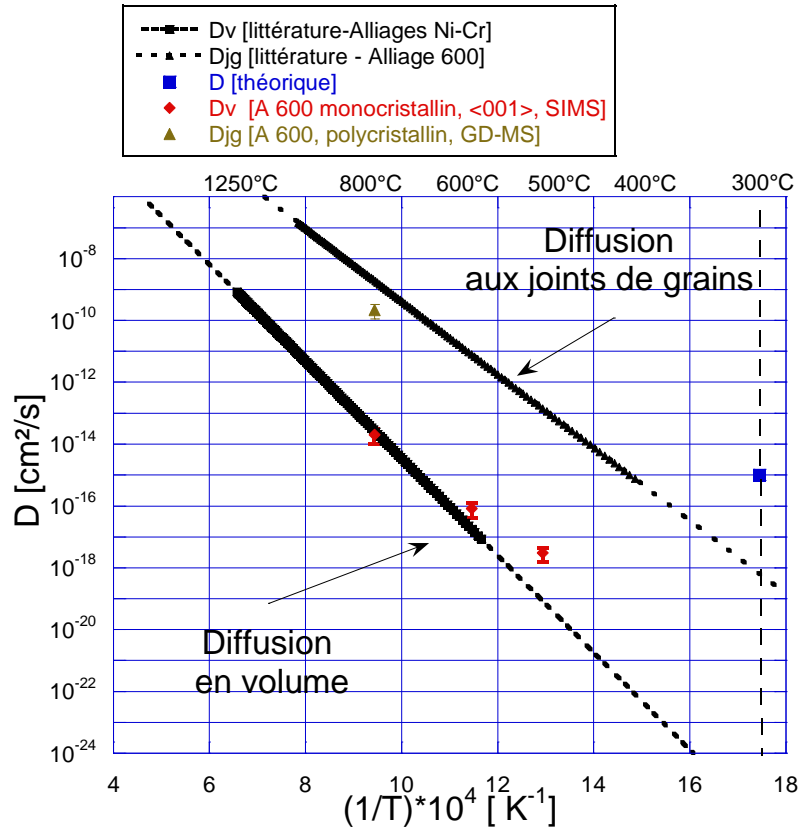


Figure 4.35. Variation de log D en fonction de l'inverse de la température. Représentation d'ensemble des points expérimentaux obtenus concernant la diffusion du ⁵⁴Cr dans l'Alliage 600 en volume et aux joints de grains.

4.3. Synthèse des mesures des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur / Alliage 600

Ce paragraphe a pour objectif de synthétiser l'ensemble des résultats expérimentaux qui ont été obtenus au cours de cette étude et de les comparer à ceux issus de la littérature (Figure 4.36).

Nos résultats expérimentaux ont été obtenus par:

- SIMS pour la diffusion en volume du chrome dans le nickel pur monocristallin et l'Alliage 600 monocristallin dans la gamme de températures 405-787°C,
- GD-OES pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur dans la gamme de températures 405°-787°C,
- GD-MS pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 à 787°C. Les analyses faites pour les échantillons traités à 405°C, 500°C et 600°C n'ont pas permis de mesurer de coefficients de diffusion aux joints de grains pour ces températures.

Les résultats expérimentaux pour la diffusion du chrome en volume dans le nickel pur sont représentés par les losanges verts sur la Figure 4.36 et ont été obtenus entre 405°C et 787°C. L'ensemble des points de mesure (issus de la littérature) et ceux obtenus au cours de cette étude (Alliage 600 et Ni) permet d'identifier deux lois d'Arrhenius. Les régressions linéaires sont présentées sur la figure 4.36 par les lignes pointillées (rouge pour le volume et bleu pour les joints de grains).

La première concerne la diffusion en volume et s'exprime par :

$$Dv = (3 \pm 1) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{(232 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4.6)$$

La seconde concerne la diffusion aux joints de grains et s'exprime par :

$$s * \delta * Djg = (1,5 + 0,8) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{218 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{s} \quad (4.7)$$

▪ Djg [littérature - Alliages Ni-Cr]	■ Djg [Nickel polycristallin, GD-OES]	▲ [111]
▲ Dv [littérature-Alliages Ni-Cr]	■ Djg [A 600, polycristallin, GD-MS]	▲ [122]
■ D [théorique]	◆ Dv [Nickel monocristallin, <101>,SIMS]	▼ [001]
● Dv [A 600 monocristallin, <001>, SIMS]	▼ [101]	

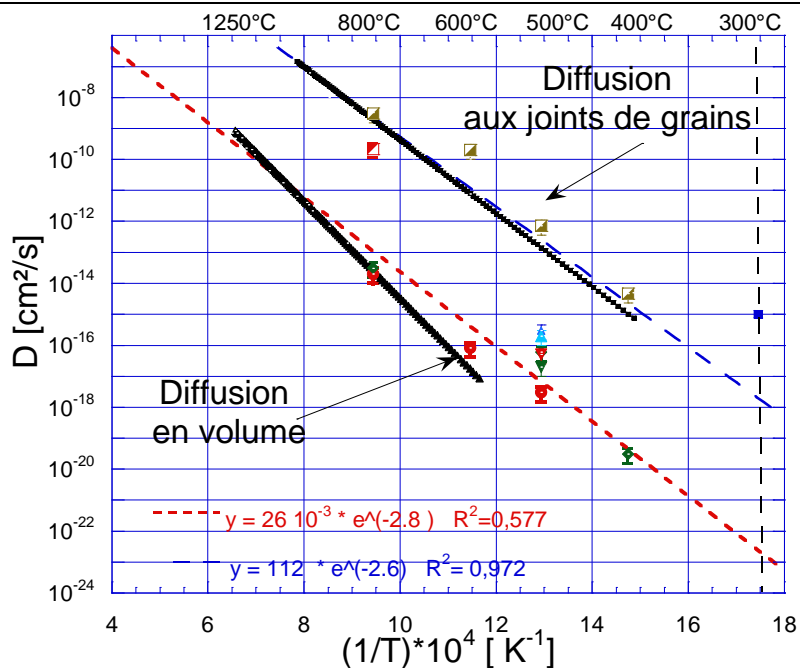


Figure 4.36. Variation de log D en fonction de l'inverse de la température. Représentation de l'ensemble des points expérimentaux obtenus concernant la diffusion du chrome dans le nickel et dans l'Alliage 600 en volume et aux joints de grains.

4.4. Comparaison avec les cinétiques de diffusion estimées en CSC

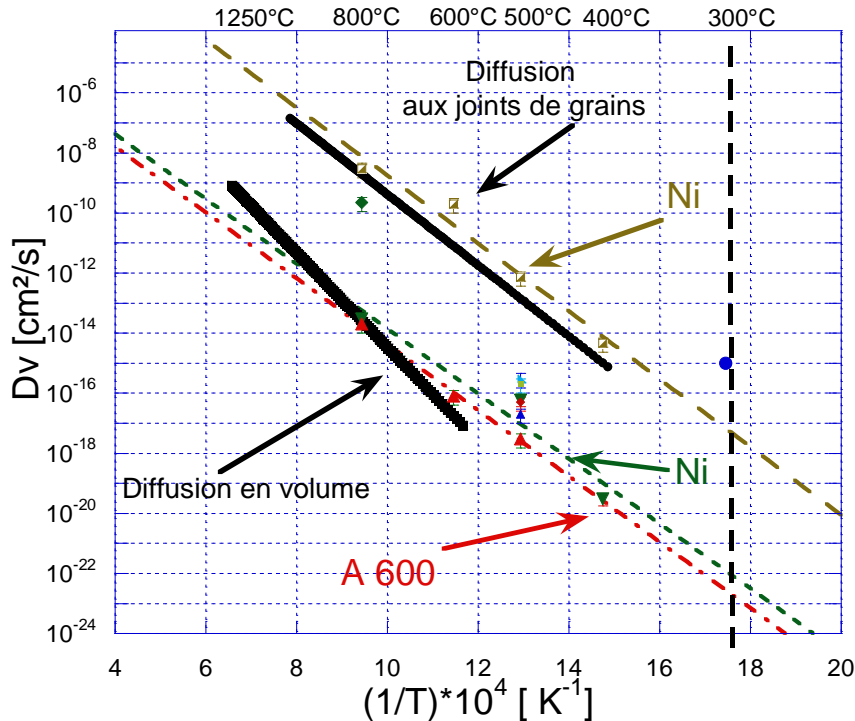
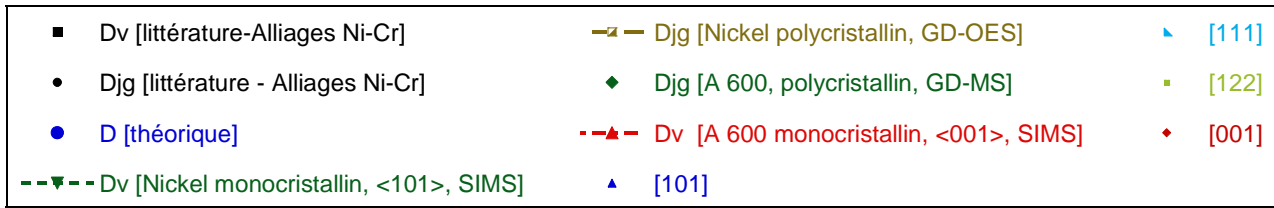


Figure 4. 37. Variation de log D en fonction de l'inverse de la température. Extrapolation des résultats jusqu'aux températures représentatives du milieu primaire.

[Laghoutaris, 2009] a mis en évidence sur les fissures de CSC :

- une distance d'appauvrissement en volume en pointe de fissure de l'ordre de 20 nm qui se forme pendant une durée d'environ 600 secondes (cf. paragraphe §2.4), cette zone déchromée étant située d'un seul côté du joint de grain. La longueur de la zone appauvrie en chrome dans le joint de grain en avant de la pointe de fissure est d'environ 200 nm.
- une répartition dissymétrique de l'oxyde de chrome observée en pointe de fissure.

C'est pourquoi l'objectif du prochain paragraphe consiste à simuler les profils de déchromisation à partir des coefficients extrapolés à 300°C, température de fonctionnement des REP. Le calcul a été fait en utilisant la deuxième loi de Fick et en faisant l'hypothèse que la teneur en chrome initiale dans le matériau est de 16 %.

Les profil de déchromisation ont été tracés pour différentes durées. Il a été choisi de tracer ceux correspondant aux durées pour lesquelles la longueur de la zone appauvrie en chrome (teneur de l'ordre de 10 % dans la zone appauvrie) correspondant approximativement à celles des observations de [Laghoutaris, 2009].

La Figure 4.38 présente la simulation des profils de déchromisation en volume à 300°C:

- le coefficient de diffusion en volume du chrome extrapolé à partir de données (profil rouge) obtenues sur l'Alliage 600 monocristallin de direction cristallographique <001> parallèle avec la normale à la surface,
- le coefficient de diffusion en volume du chrome extrapolé à partir de données (profil bleu) obtenues sur le nickel pur monocristallin de direction cristallographique <101> parallèle avec la normale à la surface.

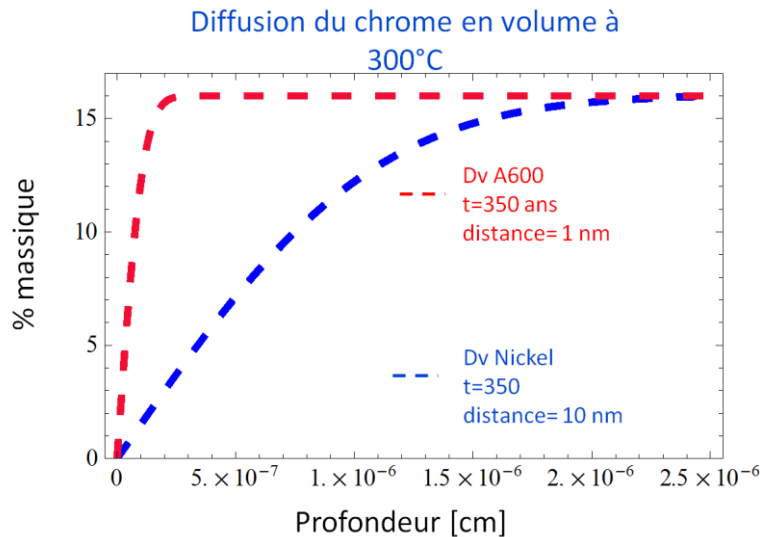


Figure 4.38. Simulation des profils de diffusion en volume en considérant des coefficients de diffusion extrapolés à 300°C pour une durée de 350 ans.

Le calcul montre que, pour une durée de 350 ans:

- la diffusion en volume est de l'ordre de 1 nm (profil rouge) avec la loi déterminée pour l'Alliage 600
- la diffusion en volume est de l'ordre de 10 nm (profil bleu) avec la loi de nickel pur

Ces calculs ne peuvent donc pas expliquer l'appauvrissement en chrome observé en pointe de fissure en considérant les coefficients de diffusion du chrome en volume.

En ce qui concerne la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel, le même exercice a été fait en utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C. Sur la Figure 4.39 le profil montre qu'il faut environ 7000 h pour former une zone appauvrie d'environ 100 nm.

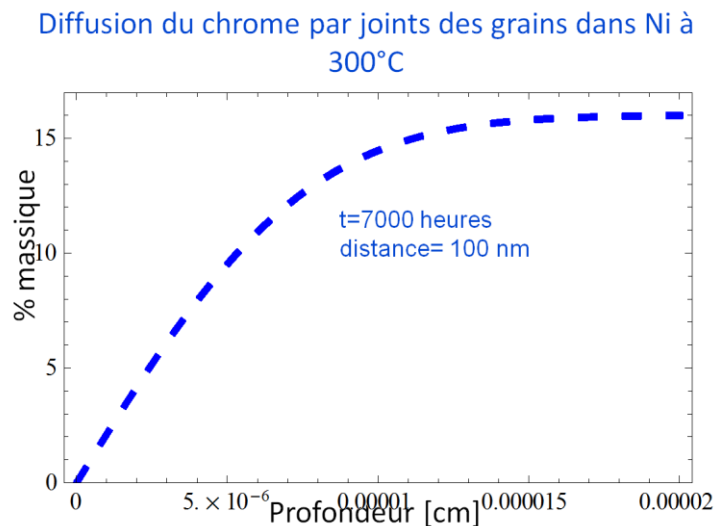


Figure 4.39. Simulation des profils de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel en considérant le coefficient de diffusion extrapolé à 300°C.

Ce résultat montre que la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains est bien plus rapide que celle en volume. Toutefois, elle ne pourrait pas expliquer la cinétique d'appauvrissement en chrome en pointe de fissure de CSC observée par [Laghoutaris, 2009].

De plus, l'aspect dissymétrique de Cr₂O₃ situé d'un seul côté de joints de grains et l'appauvrissement en chrome (présent aussi en volume) ne peuvent pas être expliqués par un mécanisme de diffusion uniquement aux joints de grains. En effet, dans le modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local proposé par [Laghoutaris, 2009], l'auteur fait

l'hypothèse que la formation dissymétrique de Cr_2O_3 est due à la présence d'une grande quantité de défauts (courts-circuits) dans le grain le plus déformé ce qui pourrait favoriser la cinétique de diffusion. C'est pourquoi l'objet du prochain paragraphe est d'étudier l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de diffusion du chrome en volume dans le nickel.

4.5. Effet de la déformation sur le coefficient de diffusion en volume

Puisque les valeurs de diffusion en volume et aux joints de grains ne peuvent expliquer à elles seules les cinétiques expérimentalement observées en CSC, nous allons investiguer les effets associés à la déformation plastique (statique et dynamique).

4.5.1. Effet d'un pré-écrouissage sur la diffusion du chrome

Afin d'évaluer l'influence d'un pré-écrouissage sur la diffusion du chrome, des éprouvettes ont été pré-déformées par traction avant d'être traitées thermiquement. Le détail concernant cette préparation est abordé dans le paragraphe suivant.

4.5.1.1. Description des essais réalisés

L'objectif est de déterminer l'influence de la densité de dislocations sur la cinétique de diffusion du chrome dans le nickel. Pour cela, des éprouvettes de nickel pur monocristallin présentant l'axe de traction parallèle à une orientation $\langle 001 \rangle$ sont déformées par traction jusqu'à des taux de déformation macroscopique de 4% et de 20%.

Afin de mesurer la déformation dans la longueur utile de l'éprouvette et de vérifier si cette déformation est homogène sur l'ensemble de la zone utile, les champs de déformation locaux ont été obtenus par corrélation d'images.

Comme mentionné dans le chapitre (§3.2.2.), avant les essais de traction, chaque éprouvette a été polie jusqu'à une finition à la pâte colloïdale d'alumine (OPA 0,1 μm) suivie d'un polissage de deux heures avec une charge de 3,2 N sur table vibrante et une finition à l'OPA (0,04 μm) afin d'éliminer l'écrouissage de surface créé pendant le polissage mécanique.

Un mouchetis noir sur fond blanc (comme présenté sur la Figure 4.40) a été ensuite déposé sur la surface des éprouvettes à l'aide d'un aérographe afin de mesurer *in-situ* les champs de déformation *via* une caméra numérique.

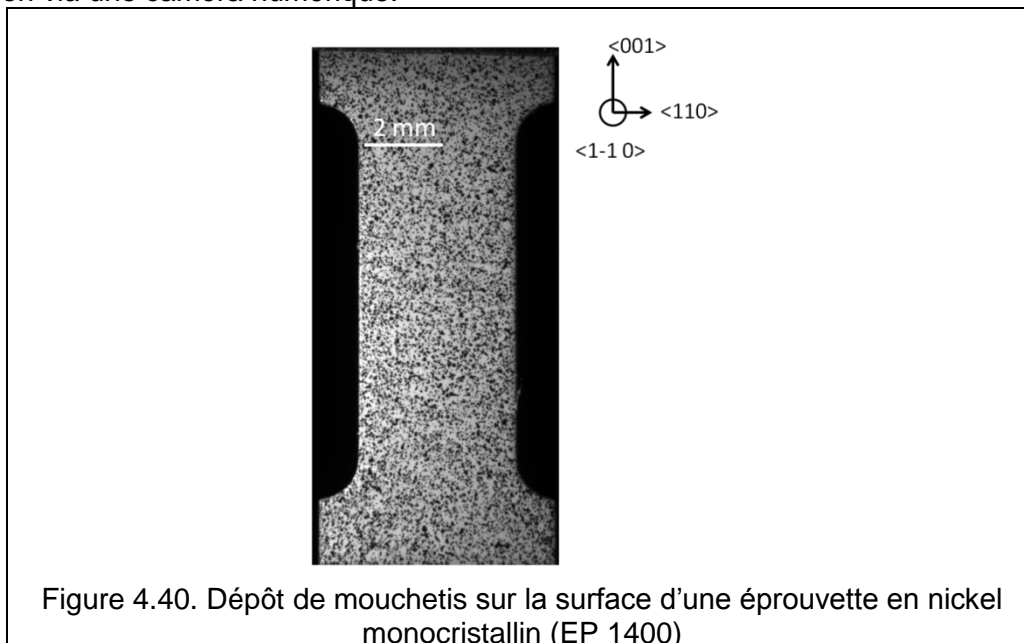


Figure 4.40. Dépôt de mouchetis sur la surface d'une éprouvette en nickel monocristallin (EP 1400)

Cette méthode permet de créer un motif aléatoire sur la surface de l'échantillon. La caméra numérique permet de prendre des images à chaque instant pendant l'essai de traction. Puis, par corrélation d'images prises à deux temps d'acquisition différents, les champs de déplacement sont mesurés [Grédac & Hild, 2011]. Enfin, les champs de déformation sont obtenus par dérivation

numérique des champs de déplacement à partir des premiers voisins. Les champs de déformation sur la partie utile des éprouvettes, ont été traités avec le logiciel CORELLI sous MATLAB [Hild, 2002].

La mise en place et le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude sont présentés sur la Figure 4.41 et la Figure 4.42. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Instron du Centre des Matériaux avec une vitesse de déplacement de la traverse fixée à $10 \mu\text{m/s}$. La face sur laquelle a été déposé le mouchetis est filmée en permanence par une caméra numérique (résolution 1392×1040 pixels) et une image est prise toutes les secondes.

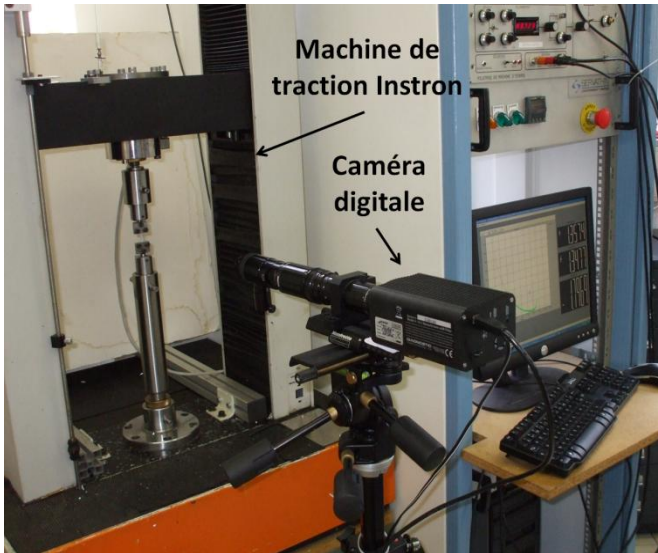


Figure 4.41. Vue de la machine de traction et de la caméra numérique utilisée pour l'acquisition des images

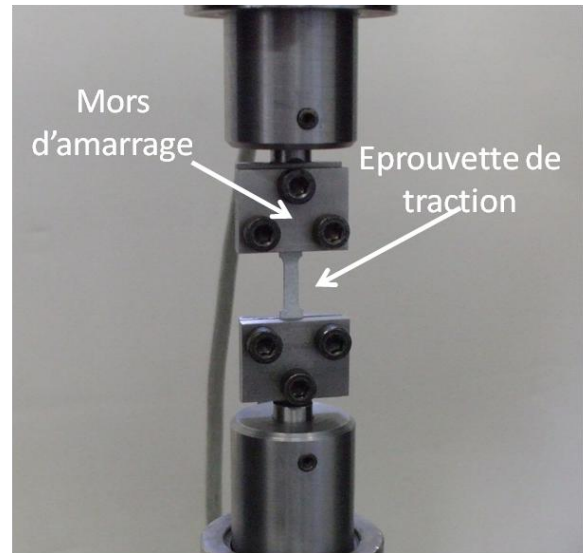


Figure 4.42. Zoom sur la mise en place de l'éprouvette (Ep 1400)

4.5.1.2. Nickel pur

La Figure 4.43 présente les superpositions des réponses expérimentales contrainte [MPa] en fonction de la déformation pour ces essais. Il faut remarquer que les courbes de traction sont reproductibles.

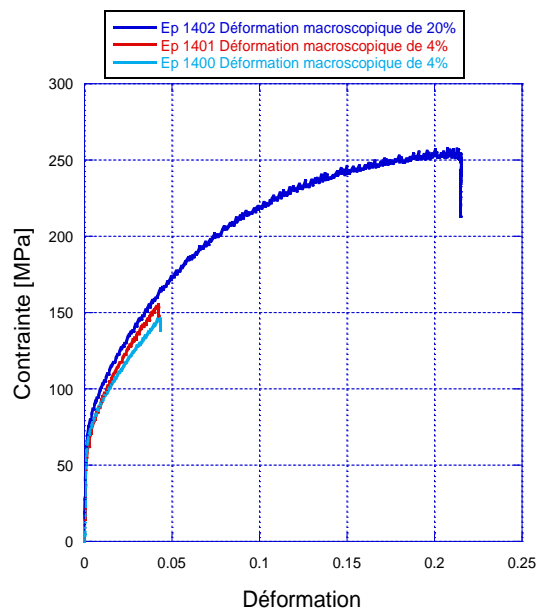


Figure 4.43. Superposition des courbes de traction obtenues à température ambiante sur les éprouvettes en nickel monocristallin (éprouvettes EP1400, EP1401 et EP1402)

Sur les figures 4.44, 4.45 et 4.46 sont présentés les champs de déformation (déformation équivalente de Von Mises) mesurés sur les éprouvettes EP1400 et EP1401 après une déformation macroscopique de 4% et sur l'éprouvette EP1402 après une déformation macroscopique de 20%. On peut constater que la déformation est homogène dans la zone centrale de la partie utile pour chaque éprouvette. La moyenne du champ de déformation mesuré par corrélation d'images est cohérente avec les valeurs de déformation macroscopique visées. Les figures 4.47, 4.48, 4.49 présentent les champs de déformations réalisés sur ces éprouvettes mais avec une amplitude de l'échelle de couleurs plus faible. Ces figures mettent en évidence que la déformation est homogène pour l'éprouvette EP 1401 sur la partie centrale de l'éprouvette. En revanche, les éprouvettes EP 1400 et EP 1402 présentent une hétérogénéité de déformation. Notamment, à proximité des congés, une déformation de 7% et de 30% est mesurée, respectivement, sur l'éprouvette EP 1400 et sur l'éprouvette EP 1402. Cette forte localisation de la déformation à proximité des congés peut être attribuée à la géométrie de l'éprouvette. Par conséquent, les analyses SIMS seront réalisées dans les zones des éprouvettes qui présentent une déformation homogène (la taille d'un cratère SIMS est de l'ordre de 150 μm pour une zone analysée de 30 μm). Les résultats sont présentés successivement pour chaque éprouvette.

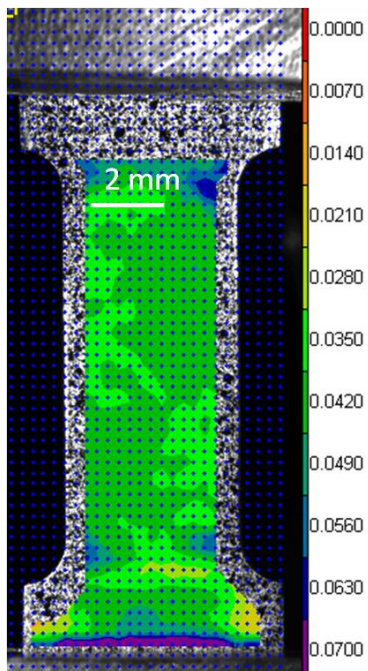


Figure 4.44. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1401 déformation moyenne de 4%

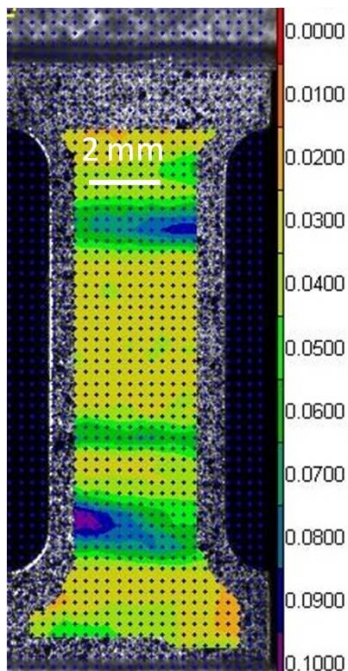


Figure 4.45. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1400 déformation moyenne de 4%

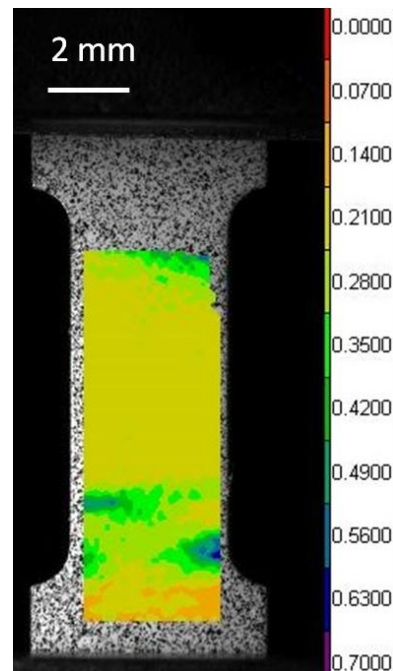


Figure 4.46. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1402 déformation moyenne de 20%

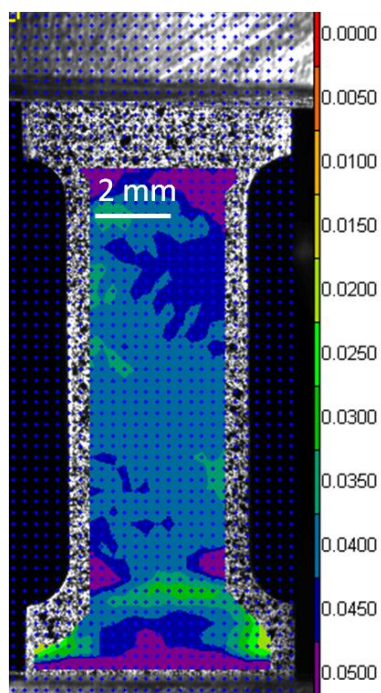


Figure 4.47. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1401 déformation moyenne de 4%

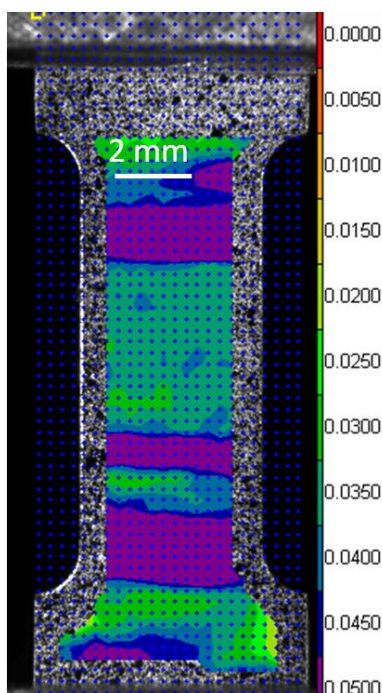


Figure 4.48. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1400 déformation moyenne de 4%

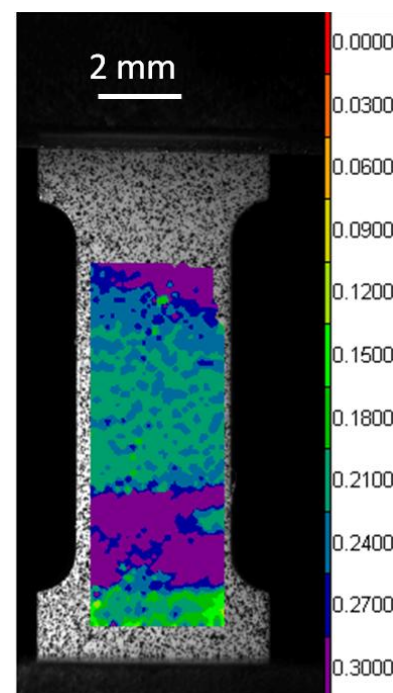


Figure 4.49. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1402 déformation moyenne de 20%

Le Tableau 4.12 présente une synthèse des conditions expérimentales ainsi que les analyses SIMS réalisées sur les éprouvettes pré-écrouis en nickel monocristallin.

Référence éprouvette	Matériau	État surface	Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	Pré-écrouissage macro	Température [°C]	Durée de traitement thermique [heures]	Références Analyses SIMS
Ep 1401	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant l'essai de traction	<101>	4%	500	30	G1 Ep1401 G2 Ep 1401 D 11071
Ep 1400	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant et après l'essai de traction	<101>	4%	487	30	D 11032 D 11034
Ep 1402	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant et après l'essai de traction	<101>	20%	487	30	D 11050 D 11051

Tableau 4.12. Synthèse de conditions expérimentales réalisées sur les éprouvettes en nickel monocristallin pré-écrouies

4.5.1.2.1. Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 4% sur éprouvettes de nickel pur monocristallines d'orientation <101>

Un dépôt de chrome de 7 nm en surface a été effectué après les essais de traction. Puis, un traitement thermique de diffusion a été réalisé à 500°C sous vide pendant 30 heures.

Les analyses SIMS réalisées sur l'éprouvette EP 1401 sont les suivantes : G1 EP1401, G2 EP1402 et D11071. Les profils de diffusion sont superposés sur la Figure 4.50. Les analyses ont été réalisées sur la zone centrale de la partie utile de l'éprouvette où la déformation locale est de 4,23%. Ces analyses sont reproductibles.

On doit mentionner que pour le calcul du coefficient de diffusion due à l'écroissage, nous devons appliquer la méthode de Le Claire-Rabinovitch, décrite au paragraphe §2.3.4.1. Or, les analyses SIMS réalisées sur l'éprouvette pré-écrouie montrent que les profils de diffusion du chrome sont similaires à ceux obtenus sur l'éprouvette non-déformé Ep 1409 (Figure 4.51). De plus, la pénétration en profondeur du chrome est de l'ordre de 60 nm, inférieure à celle obtenu sur l'éprouvette non-déformé (100 nm). Il faut remarquer que le profil de diffusion obtenu sur l'éprouvette déformée ne correspond pas à un profil de diffusion pour le régime B de diffusion c'est-à-dire une diffusion en volume gaussienne suivie d'un profil linéaire le long des dislocations. Les conditions pour le régime de diffusion B ne sont donc pas réunies pour effectuer un dépouillement avec cette méthode.

Dans ces conditions, afin de calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, nous avons suivi la même procédure de calcul que celle présentée dans le § 3.4.1. Le Tableau 4.13 donne les valeurs des coefficients de diffusion du chrome qui ont été obtenues à partir des analyses SIMS (G1 EP1401, G2 EP1401, D11071).

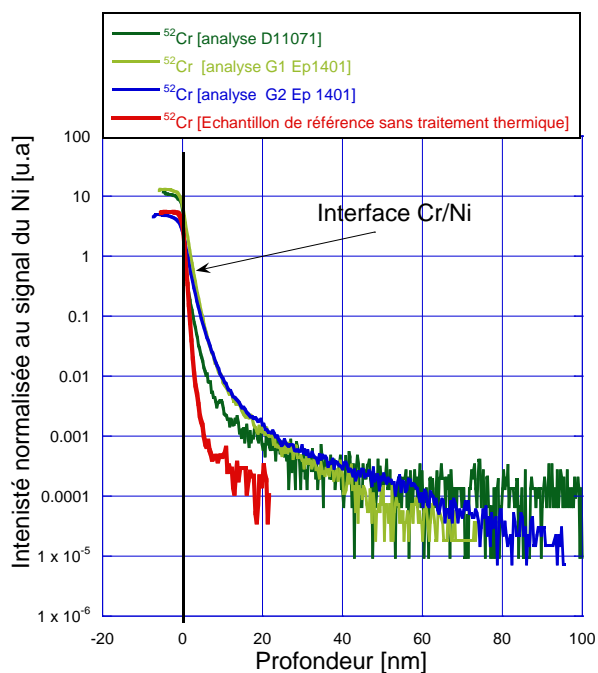


Figure 4.50. Superposition des profils SIMS de diffusion du chrome obtenus sur l'éprouvette EP1401 (4% de déformation macroscopique)

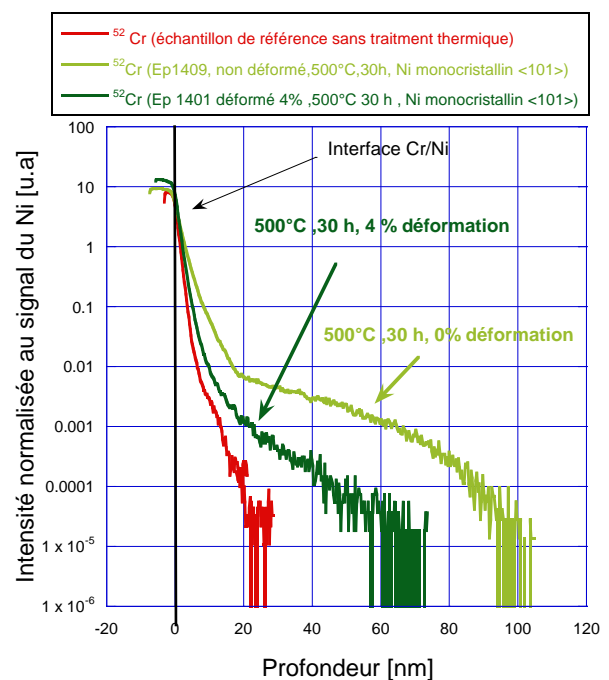


Figure 4.51. Superpositions de profils de diffusion obtenus sur l'échantillon non déformé (EP1409) et l'éprouvette déformée de 4% (EP1401) à 500°C pendant 30 heures.

Référence SIMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion (cm ² /s) Solution analytique concentration constante						Écart
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv max moy	Dv moy	Dapp	Dv min	Dv min moy	
G1 EP1401	Profil 1	120	85	63	4,5.10 ⁻¹⁷	3,7.10 ⁻¹⁷	3,2.10 ⁻¹⁷	2,9.10 ⁻¹⁷	7,7.10 ⁻¹⁸	2,06.10 ⁻¹⁷	82%
	Profil 2	109	78	72	2,9.10 ⁻¹⁷		1,8.10 ⁻¹⁷		1,4.10 ⁻¹⁷		51%
	Profil 3	91	76	68	2,3.10 ⁻¹⁷		1,8.10 ⁻¹⁷		1,2.10 ⁻¹⁷		47%
G2 EP1401	Profil 1	125	99	89	4,2.10 ⁻¹⁷		3,6.10 ⁻¹⁷		3,1.10 ⁻¹⁷		26%
	Profil 2	132	101	97	5,9.10 ⁻¹⁷		4,6.10 ⁻¹⁷		3,4.10 ⁻¹⁷		42%
	Profil 3	118	110	91	5,1.10 ⁻¹⁷		4,1.10 ⁻¹⁷		3.1.10 ⁻¹⁷		39%
D11071	Profil 1	264	245	224	2,4.10 ⁻¹⁷	2,1.10 ⁻¹⁷	1,76.10 ⁻¹⁷	26%			
	Profil 2	260	244	225	2,3.10 ⁻¹⁷	2,09.10 ⁻¹⁷	1,77.10 ⁻¹⁷	23%			

Tableau 4.13. Synthèse des coefficients de diffusion obtenus sur EP1401 après une déformation macroscopique de 4%.

La valeur finale de Dv estimée pour cette éprouvette est de $Dv = (4\pm 3) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le Tableau 4.13 met en évidence une forte dispersion dans les profondeurs de cratère mesurées. La rugosité observée en fond de cratère résulte très probablement de la rugosité de surface issue de l'émergence des lignes de glissement générées pendant l'essai de traction. Par conséquent, après l'essai de traction et avant le dépôt de chrome, un polissage à l'OPA et par table vibrante a été réalisé sur l'éprouvettes EP1400.

Le traitement de diffusion a été réalisé à 487°C sous vide pendant 30 heures avec un dépôt de chrome (^{52}Cr) en surface de 7 nm d'épaisseur.

Les profils de diffusion du chrome ont été obtenus par SIMS dans la zone centrale de l'éprouvette EP1400 (Figure 4.45) afin de se trouver dans la zone présentant une déformation homogène de 4%. Les analyses SIMS réalisées sur cette éprouvette sont référencées D11032 et D11034. La superposition des profils de diffusion du chrome obtenus pour chaque analyse SIMS est présentée sur la Figure 4.52. Ces profils sont superposés avec un profil de chrome étalon obtenu sur un échantillon sans traitement thermique.

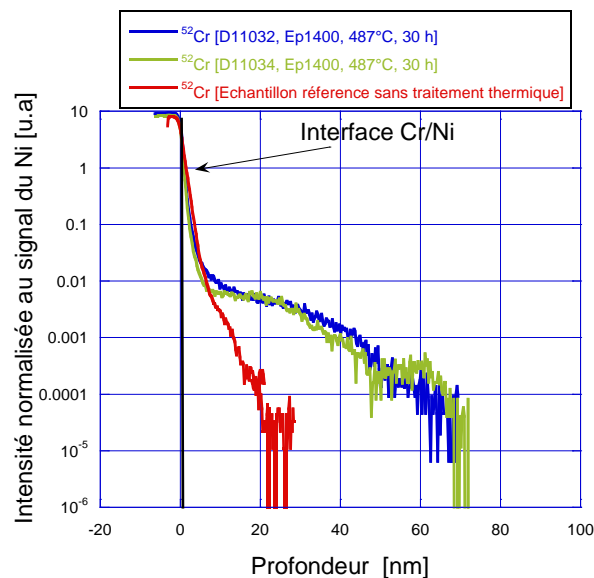


Figure 4.52. Superposition des profils SIMS obtenus sur l'éprouvette EP1400
Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.14.

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Dv max	Dv moy max	Dv Moy	Coefficient de diffusion (cm ² /s)			
		P max	P moy	P min				Dv moy	Dv min	Dv min moy	Incertitude relative
D11032	Profil 1	89	86	84	4,5.10 ⁻¹⁷	3,5.10 ⁻¹⁷	4,4.10 ⁻¹⁷	3,4.10 ⁻¹⁷	4,1.10 ⁻¹⁷	3,1.10 ⁻¹⁷	8%
	Profil 2	77	73	72	3,4.10 ⁻¹⁷		3,1.10 ⁻¹⁷		2,8.10 ⁻¹⁷		17%
	Profil 3	85	83	79	4,1.10 ⁻¹⁷		4,1.10 ⁻¹⁷		3,8.10 ⁻¹⁷		7%
D11034	Profil 1	84	81	77	3,6.10 ⁻¹⁷		3,5.10 ⁻¹⁷		2,9.10 ⁻¹⁷		19%
	Profil 2	80	74	73	3,1.10 ⁻¹⁷		3,1.10 ⁻¹⁷		2,6.10 ⁻¹⁷		16%
	Profil 3	74	73	70	2,7.10 ⁻¹⁷		2,6.10 ⁻¹⁷		2,5.10 ⁻¹⁷		7%

Tableau 4.14. Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion obtenues sur EP1400 après une déformation macroscopique de 4%

La valeur obtenue pour le coefficient de diffusion en volume pour l'éprouvette EP1400 est de $D_v = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

On peut mettre en évidence que l'incertitude de mesure obtenue sur cette éprouvette est beaucoup plus faible que sur l'éprouvette EP1401. En effet, nous avons une incertitude relative de 10% sur l'estimation de la profondeur sur l'éprouvette EP1400. On peut donc conclure que le fait de polir l'éprouvette après l'essai mécanique améliore l'estimation du coefficient de diffusion du chrome sans en modifier l'ordre de grandeur. La valeur retenue pour le coefficient de diffusion en volume pour une déformation de 4% sera $D_v = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

4.5.1.2.2. *Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 18 % sur une éprouvette de nickel pur monocristallin d'orientation <101>*

Comme pour l'éprouvette précédente, cette dernière a été polie à l'OPA sur table vibrante avant le dépôt de chrome afin d'éliminer la rugosité de surface générée lors de l'essai de traction. Le traitement de diffusion a été réalisé à une température de 487°C pendant 30 heures. Des analyses SIMS ont été réalisées sur la partie centrale de l'éprouvette dans la zone déformée de façon homogène, soit de 18%. La Figure 4.53 présente la superposition des profils référencés (D11050, D11051). On peut observer qu'il n'y a pas une grande différence d'étalement du profil du chrome par rapport au profil du chrome de l'échantillon de référence.

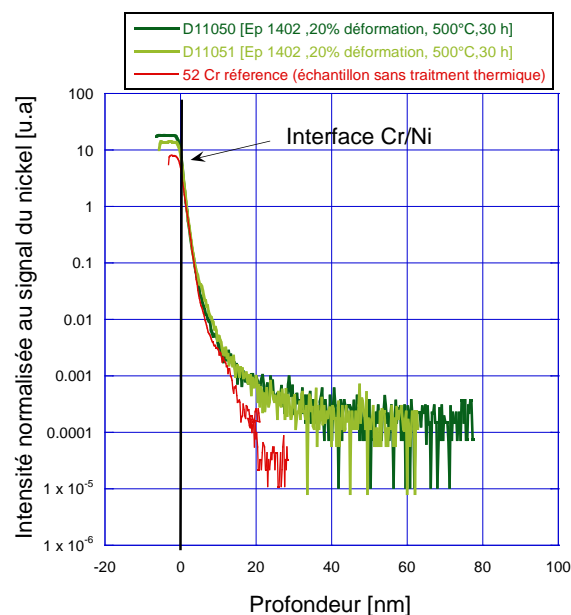


Figure 4.53. Superposition des profils SIMS de diffusion du chrome obtenus sur EP1402 après une déformation macroscopique de 20%

Pour calculer les coefficients de diffusion, la partie de la courbe ajustée est comprise entre 20 nm et 50 nm de profondeur. Sur le Tableau 4.15 sont présentés les résultats des coefficients de diffusion du chrome obtenus à partir des analyses SIMS D11050 et D11051.

Malgré le fait que l'éprouvette ait été polie après l'essai de traction, on peut constater que la rugosité de fond de cratère est importante. Le calcul des coefficients de diffusion D_v pour une déformation de 18% en prenant en compte l'incertitude due à la rugosité du cratère donne une valeur de $D_v = (3,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

L'incertitude est plus importante que celle mesurée sur l'éprouvette déformée à 4%(EP1400) Toutefois, la valeur moyenne reste du même ordre de grandeur que celle des deux autres éprouvettes déformées à 4%.

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion (cm ² /s)						
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv moy max	Dv moy	Dv moy	Dv min	Dv min moy	Incertitude relative
D11050	Profil 1	79	76	64	5,1.10 ⁻¹⁷	4,6.10 ⁻¹⁷	3,6.10 ⁻¹⁷	3.1.10 ⁻¹⁷	1,1.10 ⁻¹⁷	1.3.10 ⁻¹⁷	78%
	Profil 2	108	93	88	6,1.10 ⁻¹⁷		3,2.10 ⁻¹⁷		1,9.10 ⁻¹⁷		68%
	Profil 3	68	56	52	2,9.10 ⁻¹⁷		2,3.10 ⁻¹⁷		1,7.10 ⁻¹⁷		40%
D11051	Profil 1	89	76	44	3,9.10 ⁻¹⁷		3,2.10 ⁻¹⁷		9,6.10 ⁻¹⁸		75%
	Profil 2	103	89	49	4,5.10 ⁻¹⁷		2,8.10 ⁻¹⁷		1,2.10 ⁻¹⁷		73%
	Profil 3	79	76	64	5,1.10 ⁻¹⁷		3,6.10 ⁻¹⁷		1,1.10 ⁻¹⁷		78%

Tableau 4.15. Synthèse des coefficients de diffusion obtenus sur EP1402 après déformation macroscopique de 20%

4.5.1.2.3. Bilan des résultats sur les éprouvettes pré-écrouies

Les résultats sur les échantillons déformés sont comparés au coefficient de diffusion obtenu sur un échantillon de nickel monocristallin à l'état non déformé (EP1409) à la même température (500°C) (Tableau 4. 16, Figure 4.54). A préciser que les résultats présentés dans le tableau 4.15 des éprouvettes EP1400 et EP1402 sont obtenus par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation déterminé sur le nickel monocristallin (équation 4.1) puisque les essais ont été réalisés à 487°C et non pas 500°C. Il faut remarquer que le coefficient de diffusion en volume du chrome obtenu dans le nickel à l'état non déformé est du même ordre de grandeur que celui obtenu à l'état déformé (4% et env. 20%).

D'après nos résultats, il ne semble pas que la diffusion du chrome soit accélérée par une pré-déformation, c'est-à-dire par un précrouissage dans le domaine plastique et par conséquent par l'augmentation de la densité des dislocations. Ceci pourrait s'expliquer par:

- un effet de piégeage du chrome autour des dislocations,
- un effet de l'orientation cristallographique du matériau monocristallin par rapport aux plans denses. Si les plans denses sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon, la direction de diffusion n'est pas parallèle à la direction de glissement des dislocations. Pour cette configuration, la diffusion pourrait donc être freinée, c'est le phénomène de diffusion gênée stationnaire décrit par [Soustelle, 1998]. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'étudier la diffusion du chrome après pré-écrouissage pour différentes orientations cristallographiques,
- l'effet accélérateur ne pourrait être associé qu'au cas où la déformation et la diffusion sont concomitantes. Dans notre cas, la diffusion est réalisée sur un échantillon pré-déformé et pour lequel la vitesse de déformation plastique est nulle au moment de la diffusion.

Pour discuter la dernière hypothèse, il est proposé d'étudier la diffusion du chrome lors d'un essai de fluage effectué à 500°C.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Échantillon	EP1400	EP1401	EP1402	EP1409
Température (°C), durée (h)	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30
Déformation macroscopique	4%	4%	20%	Non déformé
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<101>
Référence analyse SIMS	D11032 D11034	G1 Ep 1401 G2 Ep 1401	D11050 D11051	G2 EP1409 G3 EP1409
Dv (cm ² .s ⁻¹)	(6,2±0,5).10 ⁻¹⁷	(4±3).10 ⁻¹⁷	(5,2±1,5).10 ⁻¹⁷	(7±2).10 ⁻¹⁷

Tableau 4. 16. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin à l'état pré-écroui et à l'état non déformé à 500°C. Les valeurs présentés pour EP 1400 et EP1402 sont obtenus par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation de 212 kJ. mol⁻¹déterminée sur le nickel monocristallin.

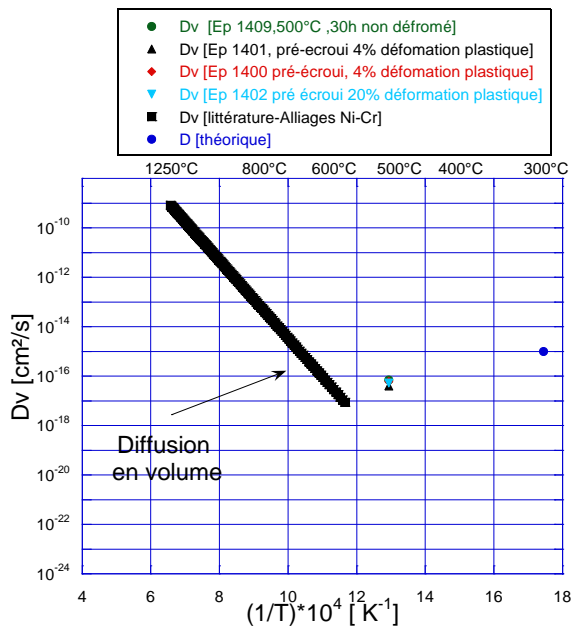


Figure 4.54. Variation en échelle semi-logarithmique de D_v en fonction de l'inverse de la température. Représentation d'ensemble des points expérimentaux obtenus sur les éprouvettes pré-écrouies

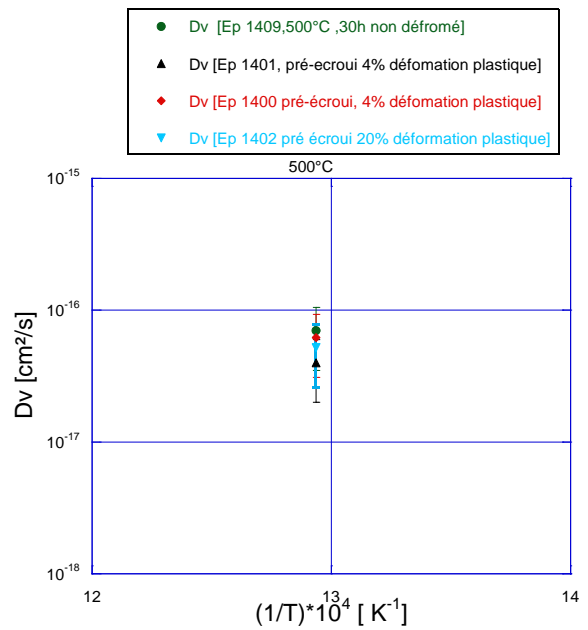


Figure 4.55. Zoom sur les coefficients de diffusion expérimentaux obtenus sur les éprouvettes pré-écrouies.

4.5.2. Effet de la plasticité sur le coefficient de diffusion

L'objet de ce paragraphe est double. Il s'agit d'une part, de mettre en évidence l'influence de la contrainte et de la vitesse de déformation viscoplastique sur la diffusion du chrome dans le nickel et d'autre part de comparer les résultats obtenus à ceux acquis sur les éprouvettes pré-écrouies.

Des essais de diffusion sous charge constante ont été réalisés à 500°C sous vide sur des éprouvettes de Ni monocristallin ayant la même géométrie que celle des échantillons pré-écrouis. Au total deux essais ont été réalisés.

Le principe du premier essai est le suivant (Ep 1689):

- Montée en température jusqu'à 500°C
- Chargement jusqu'à la limite d'élasticité
- Maintien de la force constante pendant 30 heures.

Le principe du deuxième essai est le suivant (Ep 1403) :

- Montée en température jusqu'à 500°C
- Chargement jusqu'à une déformation plastique de 2,5%,
- Maintien de la charge pendant 30 heures.

Ces essais diffèrent par leur niveau de chargement. Dans le premier cas, nous faisons l'hypothèse qu'il y a très peu de déformation plastique associée. Ceci sera vérifié lors du dépouillement de l'essai. Dans le second, la charge est choisie volontairement au-delà de la limite d'élasticité initiale du matériau. Par conséquent, ces deux essais permettent de vérifier l'effet de la contrainte et celui de la déformation plastique. Nous tenterons de discriminer l'effet de la contrainte de celui associé à la plasticité.

4.5.2.1. Description des essais

Un essai de traction préliminaire à 500°C est réalisé (Figure.4.54) sur une éprouvette de nickel monocristalline <101>. La courbe contrainte – déformation ainsi obtenue a permis d'estimer les valeurs des niveaux de contrainte A et B étudiées par la suite.

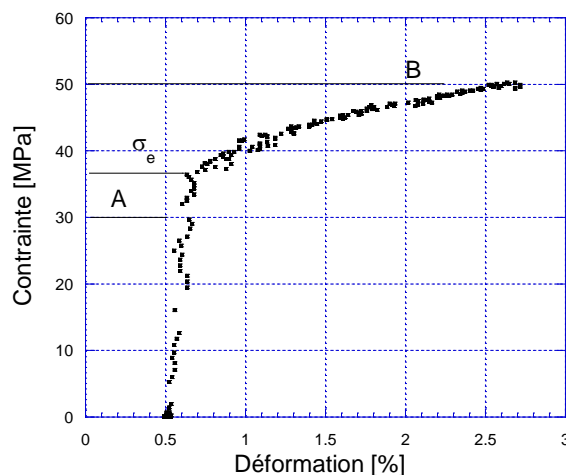


Figure 4.56. Courbe contrainte-déformation à 500°C sur le nickel monocristallin <101>.

Il est proposé, sous l'hypothèse d'absence d'effet visqueux, que le niveau de la contrainte A à imposer, pour que le chargement soit inférieur à la limite d'élasticité σ_e (37MPa), soit de 30 MPa et le niveau de la contrainte B, pour que le chargement soit supérieur à la limite d'élasticité, soit de 50 MPa.

Puis, une série de tests préliminaires a été réalisée afin de mettre au point les essais de fluage et de diffusion du chrome.

Usuellement, la régulation du four est effectuée en soudant un thermocouple sur le fût de l'éprouvette. Afin d'éviter que l'opération de soudage n'induisse un échauffement excessif de la couche de chrome déposée et donc un début de diffusion du chrome, la régulation est faite à l'aide d'un thermocouple soudé sur un des mors de la ligne d'amarrage.

Des essais préliminaires de calibration ont été réalisés afin de vérifier que la température imposée au niveau du mors corresponde bien à une température de 500°C au niveau de l'éprouvette. L'éprouvette utilisée pour les tests est en alliages base nickel de même géométrie que l'éprouvette monocristalline de Ni. Elle est entourée d'une feuille de tantale pour éviter son oxydation (procédure utilisée également pour l'essai sur nickel monocristallin). Pour l'essai « réel », des copeaux de Zr sont également ajoutés afin d'améliorer encore un peu plus le piégeage de l'oxygène résiduel.

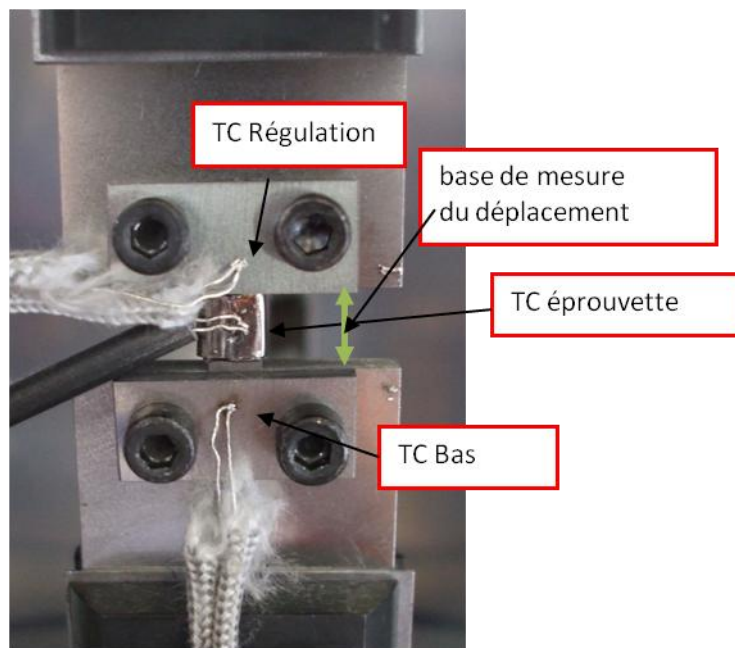


Figure 4.57. Mise en place de l'essai sous charge

Trois thermocouples ont été fixés : un TC de régulation sur le mors haut, deux TC de contrôle (1 sur le mors bas, 1 sur l'éprouvette). La Figure 4.58 présente la rampe de montée en température.

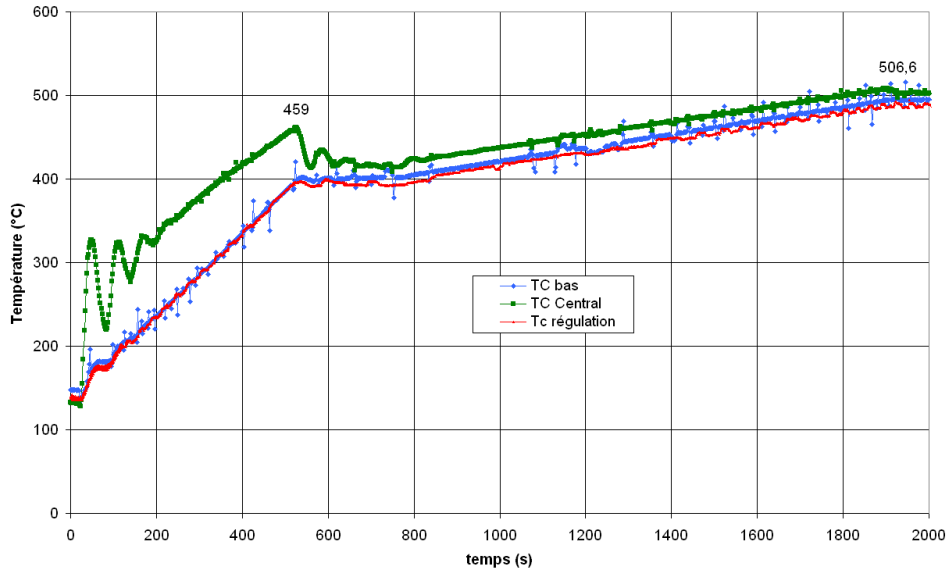


Figure 4.58. Rampe de montée en température

Nous estimons qu'une fois la consigne atteinte, il faut laisser quelques minutes pour l'homogénéisation de la température avant le début du chargement.

Une fois ces tests effectués, des éprouvettes de nickel pur monocristallin recouvertes d'un dépôt de chrome ^{52}Cr de 5 nm d'épaisseur ont été placées dans le même four que celui des tests préliminaires. Après la montée en température, l'essai est réalisé à 495°C. À titre d'exemple la Figure 4.59 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour l'éprouvette EP 1403.

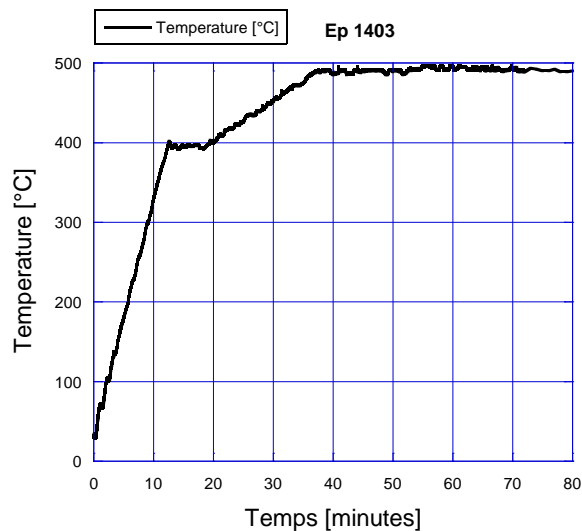


Figure 4.59. Rampe de température imposée pour l'essai de fluage réalisé sur l'éprouvette Ep 1403

Une fois cette température de 495°C atteinte, l'éprouvette est mise sous charge.

i. Déroulement de l'essai pour l'éprouvette Ep 1689 à 500°C

La Figure 4.60 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation corrigée de la dilatation thermique. Il faut remarquer que le taux de déformation atteint après la mise en charge de l'éprouvette Ep 1689 est d'environ 0,4 %. À partir de cette valeur, l'éprouvette a été maintenue sous charge constante de 118 N, soit 30MPa pendant environ 30 heures.

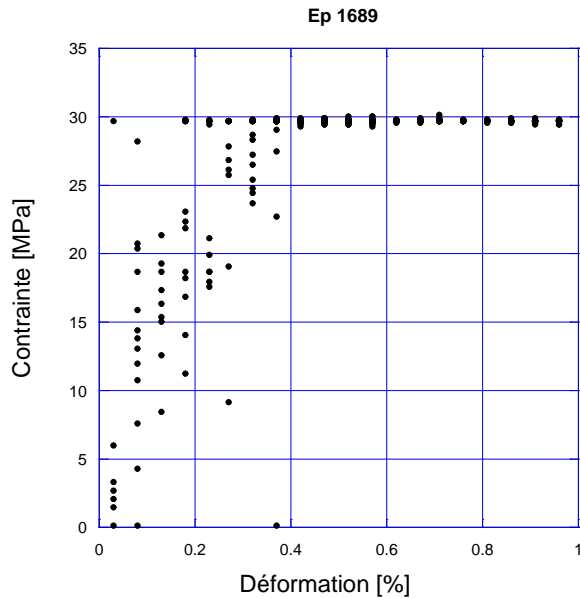


Figure 4.60. Suivi de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation de l'éprouvette en nickel pur monocristallin Ep 1689

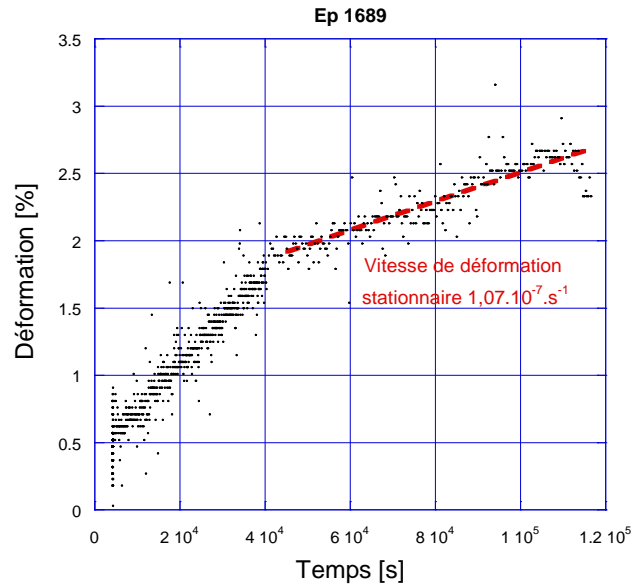


Figure 4.61. Courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette EP 1689 en nickel monocristallin à 500°C avec une vitesse de déformation de 1.10^{-7} s^{-1}

La Figure 4.61 présente la courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette Ep 1689. La courbe de fluage présente deux stades. Le premier stade, jusqu'à une déformation de 2% environ, correspond au fluage primaire. Au-delà le second stade correspond au fluage secondaire. La vitesse de déformation a été déterminée sur la deuxième partie de la courbe de fluage, soit la partie stationnaire comprise entre 11 heures et 30 heures, période pendant laquelle la vitesse de déformation est constante avec le temps. La vitesse de déformation pendant le fluage secondaire pour cet essai vaut 1.10^{-7} s^{-1} . Contrairement à ce qui était prévu par la figure 4.56 il semblerait que la vitesse de déformation visco-plastique ne soit pas nulle pour une contrainte de 30 MPa. Ce chargement n'a donc pas permis de situer dans le domaine élastique pour cette température.

ii. Déroulement de l'essai sur l'éprouvette Ep 1403 à 500°C

La Figure 4.62 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la mise en charge de l'éprouvette Ep 1403. Il a été précisé au début de ce paragraphe que cet essai se déroule avec une contrainte supérieure à la limite d'élasticité macroscopique déterminée à partir de la figure 4.56.

Tout d'abord le chargement de l'éprouvette a été imposé jusqu'à un taux de déformation plastique de 2,5 % puis l'éprouvette a été maintenue sous charge constante de 200 N ce qui correspond à une contrainte de 50 MPa pendant environ 30 heures. À préciser qu'après avoir atteint le taux de déformation plastique de 2,5%, un déchargement partiel de l'éprouvette a été appliqué en raison d'une erreur expérimentale. Toutefois, cette décharge n'a pas empêché la poursuite de l'essai de fluage.

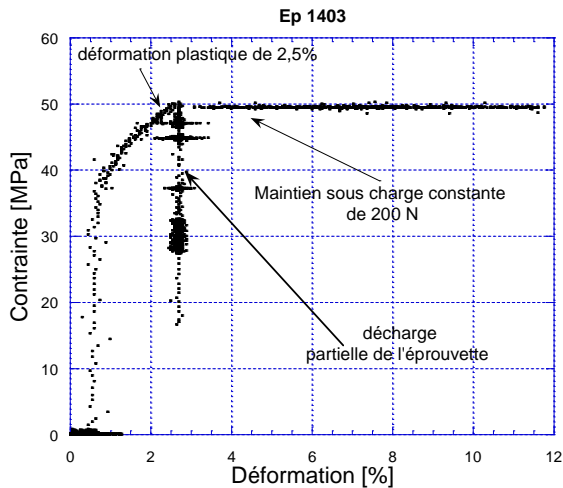


Figure 4.62. Courbe contrainte déformation pour l'éprouvette en nickel pur monocristallin Ep 1403

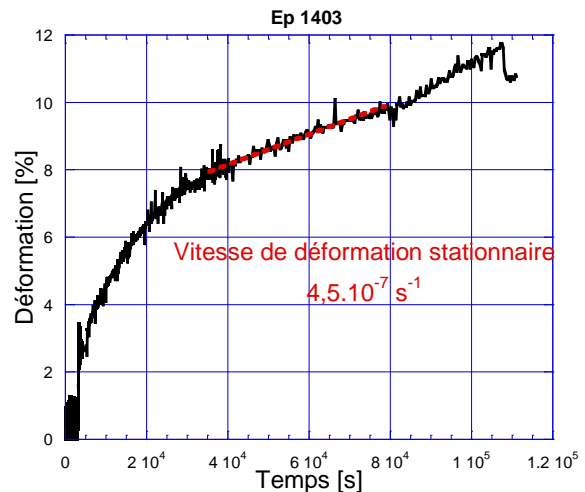


Figure 4.63. Courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette EP 1403 à 500°C sous une charge de 200 N

La Figure 4.63 présente l'évolution de la déformation en fonction du temps. Les oscillations des courbes sont a priori expliquées par l'acquisitions des données et ne sont pas a priori pas significatives d'un phénomène physique dans le matériau. Pour cet essai, la vitesse de déformation a été calculée sur la deuxième partie de la courbe de fluage (fluage secondaire), soit la partie stationnaire comprise entre 10 heures et 23 heures. La vitesse de déformation vaut $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Les coefficients de diffusion qui ont été mesurés sur ces éprouvettes seront détaillés dans les paragraphes suivants.

4.5.2.2. Résultats

L'éprouvette Ep 1689, pour laquelle la contrainte appliquée est proche de la limite d'élasticité macroscopique, s'est déformée plastiquement avec une vitesse de déformation stationnaire de $1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Des analyses SIMS ont été réalisées sur la partie utile de l'éprouvette afin de tracer le profil de diffusion et de déterminer le coefficient de diffusion du chrome. Les profils de diffusion sont reproductibles.

La Figure 4.64 présente la superposition du profil de ^{52}Cr obtenue sur la partie utile de l'éprouvette Ep1689 et le profil de ^{52}Cr obtenu sur l'échantillon de référence sans traitement thermique, analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique.

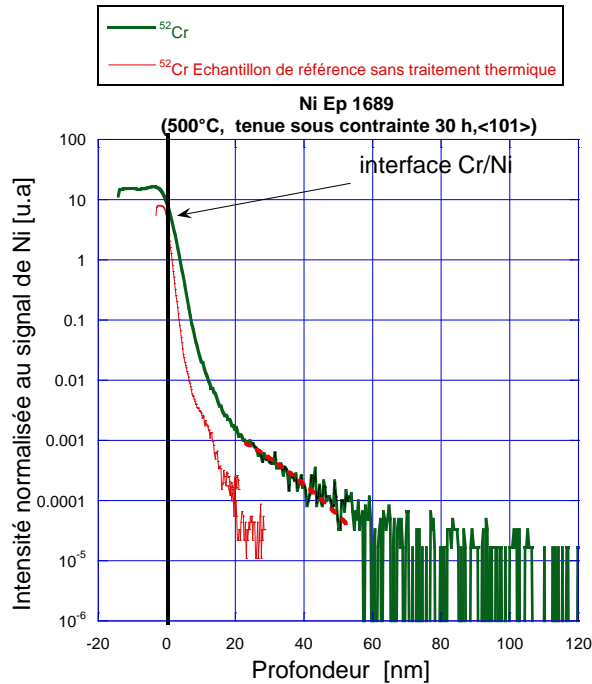


Figure 4.64. Superpositions des profils de diffusion du chrome dans l'éprouvette Ep 1689 et pour l'échantillon de référence sans traitement thermique

Nous remarquons que le Cr a diffusé sur une profondeur de l'ordre de 60 nm dans le Ni. Le profil de diffusion obtenu est très semblable à ce qui a pu être vu sur les éprouvettes pré-écrouis à 4% ou à 20%. Pour calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, la solution de la concentration constante est utilisée. L'exploitation du profil de diffusion du chrome sur cette analyse SIMS est faite entre 20 et 60 nm. Le coefficient de diffusion déterminé est de :

$$D_v = (2 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$$

En ce qui concerne l'éprouvette Ep 1403 pour laquelle le chargement fut plus sévère soit une déformation plastique initiale de 2,5%. La vitesse de déformation stationnaire au cours du maintien de charge est de $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Des profils SIMS ont été réalisés sur la partie centrale de l'éprouvette afin de déterminer le coefficient de diffusion sous contrainte. À titre d'exemple, la Figure 4.65 présente la superposition du profil de ^{52}Cr obtenu sur la partie utile de l'éprouvette Ep1403 et le profil de ^{52}Cr obtenu sur l'échantillon de référence sans traitement thermique, analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique. Il faut remarquer que le profil de diffusion obtenu sur l'éprouvette Ep 1403 s'étale sur une profondeur de l'ordre de 2 μm et présente une partie linéaire en fin de profil. De plus, le profil de diffusion n'atteint pas le bruit de fond (Figure 4.66) pour les profondeurs analysés.

Cette distance de pénétration de 2 μm est très grande par rapport à ce qui a pu être observé sur les éprouvettes pré-écrouies Ep 1400 et Ep 1402, traitées à la même température, et pour lesquelles la distance de pénétration est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Ce profil de diffusion est très similaire à celui observé dans le cas d'une diffusion par courts-circuits par exemple via des joints de grains. Dans notre cas, cela pourrait indiquer que la diffusion s'effectue via le réseau des dislocations mobiles.

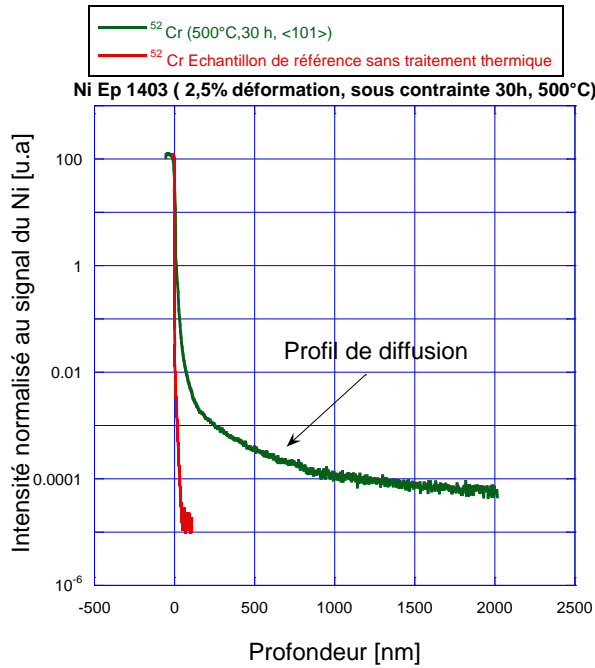


Figure 4.65. Profil de diffusion de chrome dans l'éprouvette Ep 1403 tenue sur charge 30 heures à 500°C

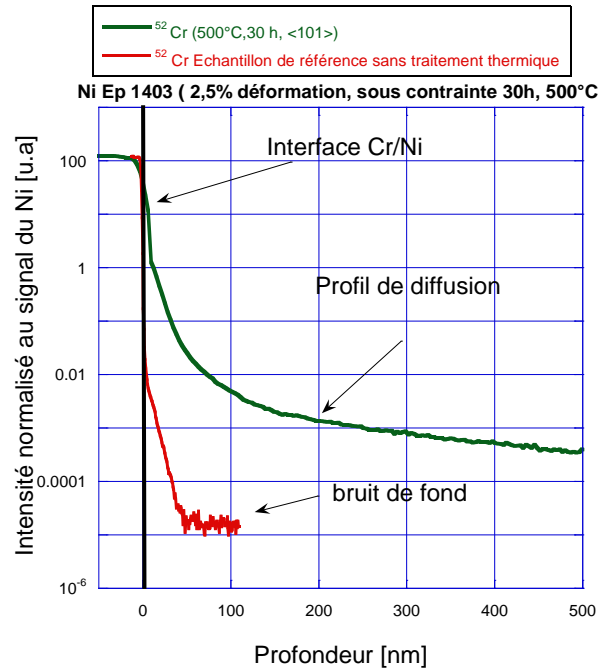


Figure 4.66. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

[Le Claire-Rabinovitch, 1984] ont proposé une méthode analytique exacte afin de déterminer le coefficient de diffusion via un réseau de dislocations (cf. chapitre §2.3.4.1). A préciser que cette méthode a été développée afin de déterminer le coefficient de diffusion via un réseau de dislocations immobiles. Or, les profils de diffusion obtenus par SIMS sur cet échantillon montrent que l'évolution du $\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}$ est linéaire avec la profondeur et ressemble à un profil de régime B de diffusion, hypothèse proposée par Le Claire-Rabinovitch. D'ailleurs, ce type de profil a été observé dans les travaux de [Nakagawa, 2011]. C'est pourquoi cette méthode va être appliquée à notre cas.

Pour rappel le coefficient de diffusion le long de dislocations peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$D_d \approx \frac{A(\alpha)^2 \cdot D_v}{\left(\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}\right)^2 r_d^2} \quad (4.1)$$

Où D_v représente le coefficient de diffusion en volume. La valeur du coefficient de diffusion en volume D_v a été mesuré sur l'échantillon sans déformation Ep 1409 (§ 4.1.1.1) traité à la même température (500°C, 30h) et vaut $(7 \pm 2) 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le terme α est adimensionnel et est déterminé à partir de la relation suivante, en considérant un rayon de dislocation, r_d , de l'ordre de 1 nm [Philibert, 1985], [Mehrer, 2007] :

$$\alpha = \frac{r_d}{\sqrt{D_v \cdot t}} = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{7 \cdot 10^{-17} \times 3600 \times 30}} = 3,6 \cdot 10^{-2}$$

Pour une valeur de α de $3,6 \cdot 10^{-2}$, la valeur de $A(\alpha)$ (sans dimension) est de l'ordre de 0,7. Nous avons toutefois considéré d'après la Figure 4.67 plusieurs valeurs de $A(\alpha)$ entre 0,6 et 0,8 afin de déterminer l'incertitude de $A(\alpha)$ sur la valeur de coefficient de diffusion D_d .

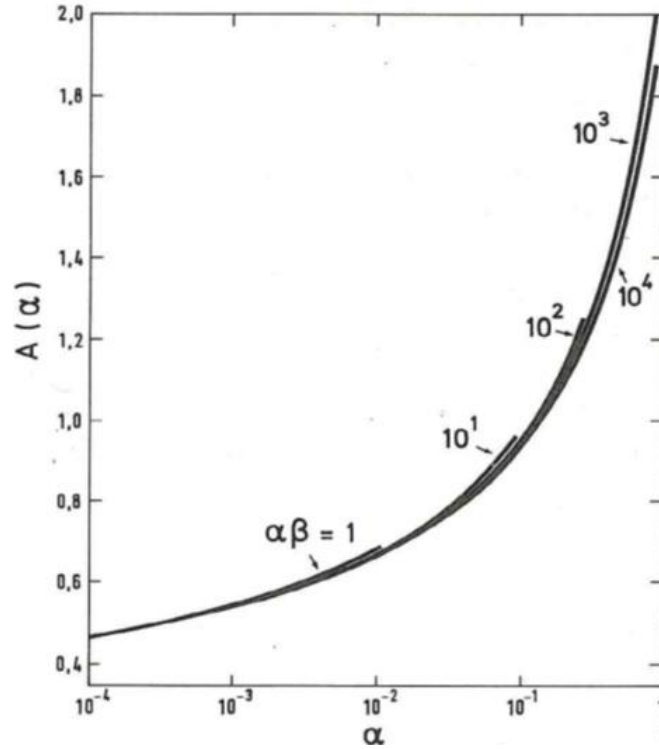


Figure 4.67. Variation de la fonction $A(\alpha)$ calculée par [Le Claire-Rabinovitch 1984]

La mesure de la pente, $\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}$, à partir du profil de diffusion expérimental permet de déterminer le coefficient de diffusion le long des dislocations. Pour ce cas, la pente a été calculée pour la profondeur comprise entre 800 nm et 2000 nm (Figure 4.68).

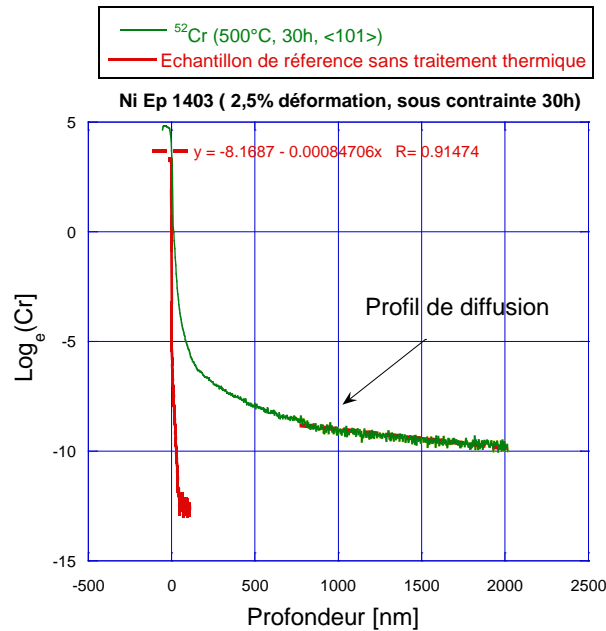


Figure 4.68. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée permettant de déterminer le coefficient de diffusion associé aux dislocations

Le coefficient de diffusion par les dislocations D_d obtenu vaut :

$$D_d = \frac{A(\alpha)^2 \cdot D_v}{\left(\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}\right)^2 r_d^2} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Il faut remarquer que $\left(\frac{D_d}{D}\right) \gg 1$, de ce fait nous remplissons les conditions Le Claire-Rabinovitch.

En utilisant le traitement proposé par Le Claire Rabinovitch, les mesures SIMS montrent que le profil de diffusion présente des spécificités qui sont : une profondeur de pénétration plus grande, l'analyse ne permet pas d'atteindre le bruit de fond (profondeur analysée supérieure à 2 μm). A noter que les travaux de [Nakagawa, 2011] montrent des profils similaires.

Nous pouvons en conclure que le coefficient de diffusion du Cr à 500°C sous déformation visco-plastique à la vitesse de $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ est 10^6 plus grande que le coefficient de diffusion obtenu sur l'échantillon non déformé, ou pré-écroui, ou soumis à une vitesse de déformation plastique 5 fois plus faible.

Il est à noter qu'il serait intéressant de modéliser lors du traitement du profil de diffusion un effet de drainage des dislocations, ce qui n'est pas le cas de ce modèle. D'autre part nous pouvons nous interroger sur l'effet de la présence de chrome sur le comportement en fluage du nickel.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Échantillon	EP1400	EP1402	EP1403	EP1689	EP1409
Température (°C), durée (h)	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30
Déformation macroscopique	4% Pré écrouie	20% Pré écrouie	2,5% Charge in-situ 200 N	0,4% Charge in-situ 118N	Non déformé
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<101>	<101>
Référence analyse SIMS	D11032 D11034	D11050 D11051	K1EP1403 K2EP1403	P2EP1689 P3EP1689	G2EP1409 G3EP1409
Dv (cm ² .s ⁻¹)	(6,2±0,5).10 ⁻¹⁷	(5,2±1,5).10 ⁻¹⁷	(6±2).10 ⁻¹¹	(2±1).10 ⁻¹⁷	(7±2).10 ⁻¹⁷

Tableau 4.17. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin à l'état déformé et à l'état non déformé à 500°C.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	A 600	A 600	A 600
Échantillon	EP1467	EP1409	EP1476	EP1469	EP1660	EP1656
Température (°C), durée (h)	787, 5	500, 30	405, 1616	787, 30	600, 10	500, 30
Déformation macroscopique						
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<001>	<001>	<001>
Référence analyse SIMS	D11153 D11154	G2EP1409 G3EP1409	D11141 D11142 D11144	A2EP1469 A3EP1469	G1EP1660 G2EP1660	G1EP1656 G2EP1656
Dv (cm ² .s ⁻¹)	(3±1).10 ⁻¹⁴	(7±2).10 ⁻¹⁷	(3±2).10 ⁻²⁰	(2±1).10 ⁻¹⁴	(8,5±1,5).10 ⁻¹⁷	(2,8±0,9).10 ⁻¹⁸

Tableau 4.18. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin et l'Alliage 600.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	A 600
Échantillon	EP1468	EP1653	EP1419	EP1473	EP1470
Température (°C), durée (h)	787, 5	600, 10	500, 30	405, 1616	787, 30
Déformation macroscopique					
Taille de grains (µm)	35	35	35	35	25
Référence analyse GD-OES/GD-MS	EP1648-1 EP1468-2	EP1653-1 EP1653-2	EP1419-1 Ep1419-2	EP1473-1 EP1473-2	EP1470
D _{jg} (cm ² .s ⁻¹)	(3±1).10 ⁻⁹	(1±1).10 ⁻¹⁰	(7±2).10 ⁻¹³	(4,6±3,8).10 ⁻¹⁵	(9±6).10 ⁻¹⁰

Tableau 4.19. Synthèse des coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel polycristallin et l'Alliage 600.

4.5.3. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome en volume

Ce paragraphe traite des résultats expérimentaux concernant la détermination des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel et l'Alliage 600 pour différentes configurations (diffusion en volume, aux joints de grains, sous une contrainte proche de la limite d'élasticité et dans le régime plastique). Ces résultats sont synthétisés dans le Tableau 4.17, 4.18 et 4.19. Il apparaît que les valeurs des coefficients de diffusion en volume sont cohérents et indépendants de l'état métallurgique (densité des dislocations), dès lors que les dislocations sont immobiles. Par contre, au cours de l'essai de fluage en condition stationnaire et pour une vitesse de $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, nous constatons un facteur multiplicateur de l'ordre de $1 \cdot 10^6$ sur le coefficient de diffusion. Cet effet est à associer aux mécanismes de plasticité activés, à savoir la multiplication des dislocations et la mobilité de ces dernières. Il s'agit plus de transport d'espèce chimique associée aux dislocations (ou aux lacunes) que des mécanismes de diffusion intrinsèque.

La Figure 4.69 présente en échelle semi-logarithmique la variation des coefficients de diffusion D [cm^2/s] en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) [K^{-1}]. Sur cette figure sont présentés :

- l'ensemble des résultats qui ont été obtenus au cours de cette étude sur la diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin de direction cristallographique $\langle 101 \rangle$ à l'état déformé et à l'état non déformé.
- les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur polycristallin (points rouge).
- l'ensemble des résultats de la littérature qui ont été référencés concernant la diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr en volume et aux joints de grains (points noirs).

Également sur cette figure sont présentées :

- l'extrapolation à 300°C des coefficients de diffusion en volume dans le nickel pur en utilisant l'équation 4.1. Le coefficient de diffusion déterminé est de $1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$,
- l'extrapolation à 300°C des coefficients de diffusion aux joints de grains dans le nickel pur en utilisant l'équation 4.3. Le coefficient de diffusion déterminé est de $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$,
- l'extrapolation à 300°C des coefficients de diffusion par les dislocations dans le nickel pur en faisant l'hypothèse que l'énergie d'activation apparente pour la diffusion par les dislocations est équivalente à celle de la diffusion via les joints de grains. La valeur déterminée est de $4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

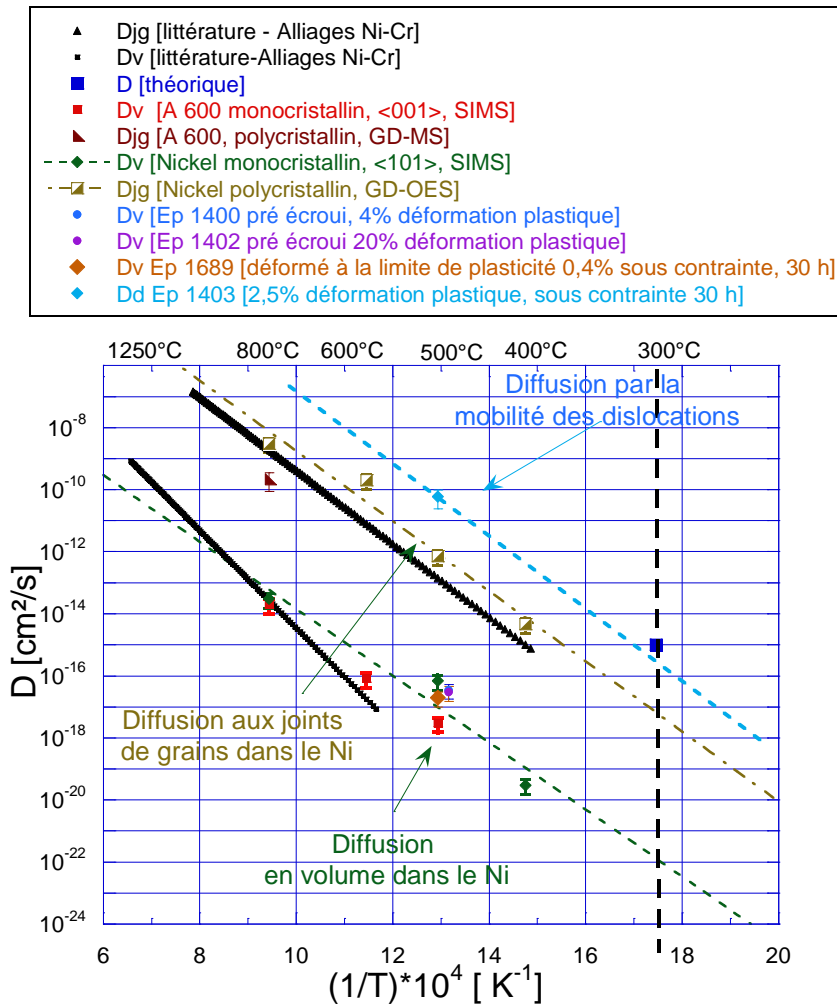


Figure 4.69. Variation en échelle semi- logarithmique de coefficients de diffusion D [cm^2/s] en fonction de l'inverse de la température. Synthèse des résultats qui ont été obtenus pour la diffusion du chrome dans le nickel à l'état non déformé et à l'état déformé.

En utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C , des profils de déchromisation ont pu être tracés afin d'estimer une longueur de zone déchromée. Le calcul a été fait en utilisant la deuxième loi de Fick.

La Figure 4.70 montre la simulation du profil de déchromisation pour les coefficients de diffusion en volume sur un échantillon non déformé ou pré-écroui ou déformée avec une vitesse de déformation qui ne permet pas d'accélérer le transport du chrome. Il faut remarquer que, dans ce cas, après 350 ans, la longueur de la zone déchromée est de l'ordre de 10 nm. La durée est trop longue pour justifier les distances en appauvrissement du chrome en pointes de fissure qui sont observées dans la littérature [Laghoutaris, 2009] (environ 600 secondes cf. § 2.4). Également sur la Figure 4.70 est présentée la simulation du profil de déchromisation en utilisant les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains. Dans ce cas, après 7000 heures, la longueur de la zone déchromée est d'environ 100 nm.

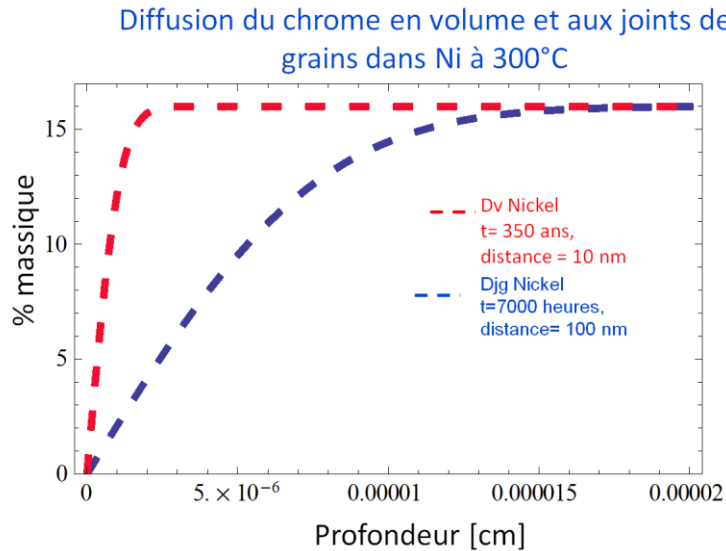


Figure 4.70. Simulation de profils de déchromisation en volume en utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C

La Figure 4.71 présente la simulation du profil de déchromisation dans le cas où le transport du chrome est accéléré par la déformation plastique. Ce graphe montre qu'il faut environ 3 heures afin que le zone déchromée mesure environ 20 nm.

De plus, l'extrapolation à 300°C du coefficient de diffusion accéléré par la mobilité des dislocations est proche du point théorique D (carré bleu sur la figure 4.69) proposé au chapitre § 2.4, ce qui pourrait expliquer la cinétique de diffusion rapide observée en pointe de fissure par Laghoutaris.

Ce dernier résultat montre que la déformation plastique pourrait accélérer suffisamment la cinétique de diffusion pour expliquer les distances parcourues par le chrome en pointe de fissure.

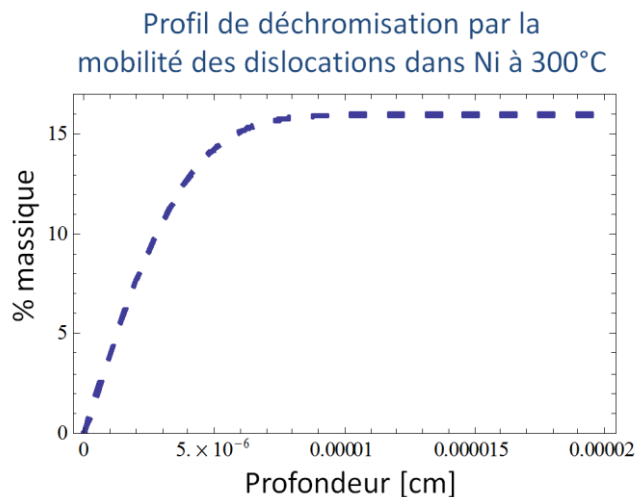


Figure 4.71. Simulation de profil de déchromisation par les dislocations en utilisant le coefficient de diffusion extrapolé à 300°C

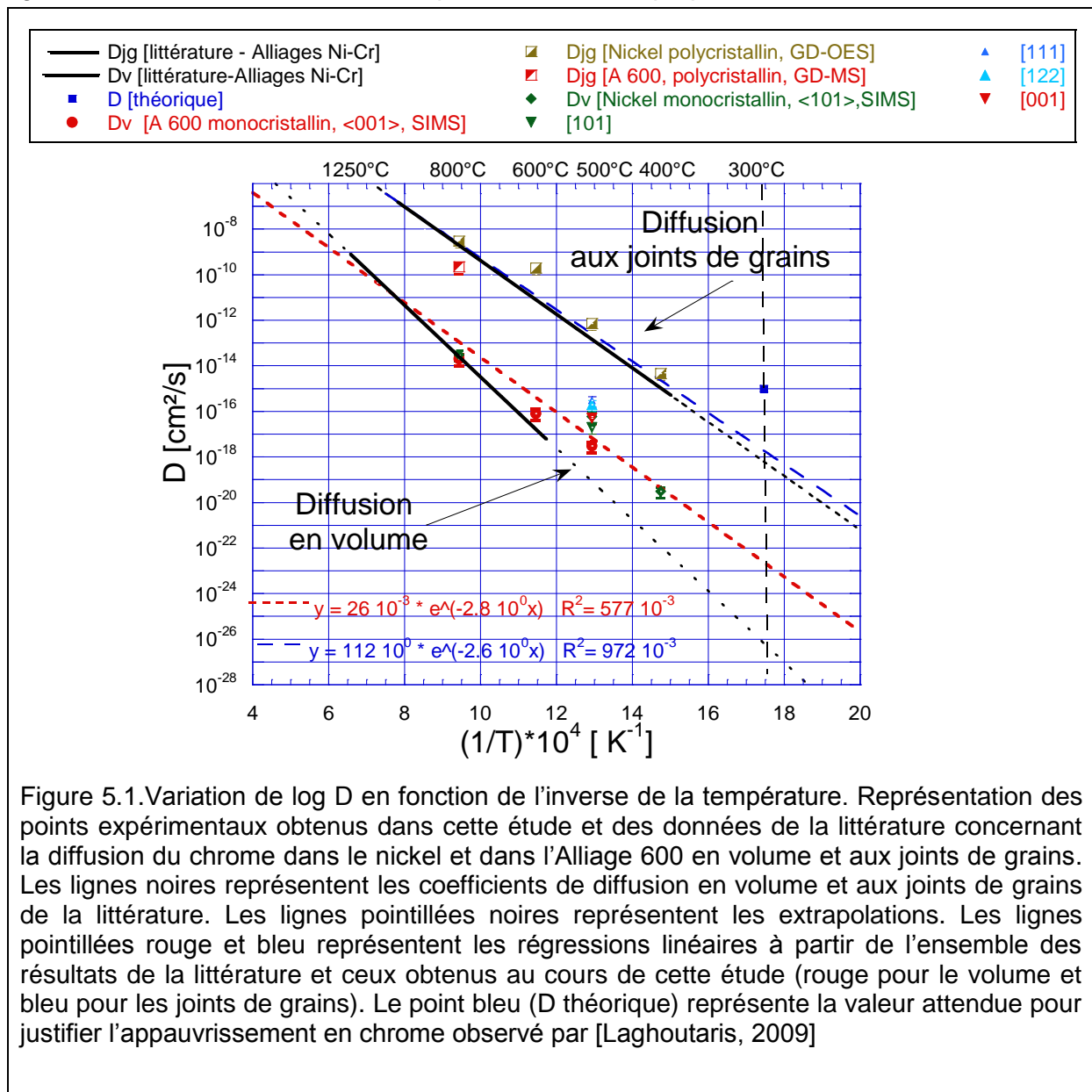
5. CONCLUSIONS & DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est de présenter la synthèse des résultats issus de nos essais obtenus sur le Nickel pur et l'Alliage 600 tant du point de vue de la diffusion intragranulaire qu'intergranulaire. Le rôle de la déformation plastique sera lui aussi discuté et un modèle de couplage entre la plasticité et la mobilité des atomes de chrome sera présenté.

Enfin, nous reprendrons le modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local proposé par [Laghoutaris, 2009] et, plus particulièrement, nous discuterons l'asymétrie de l'appauvrissement en chrome observé en pointe des fissures de CSC.

5.1. Synthèse des résultats

La figure 5.1 présente une synthèse des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain mesurés dans cette étude complétée des valeurs proposées dans la littérature.



Il apparaît que les coefficients de diffusion du chrome mesurés en volume à 500°C sont supérieurs d'un facteur 100 à 1000 aux extrapolations des résultats de la littérature, que ce soit dans le nickel pur monocristallin pour une direction de diffusion parallèle à une direction <101> mais aussi dans l'Alliage 600 monocristallin pour une direction de diffusion parallèle à

une direction <001>. Ces résultats conduisent à l'obtention d'une énergie d'activation en volume, Q_v , de l'ordre de $212 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le nickel et de $208 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'Alliage 600. L'énergie d'activation en volume déterminée au cours de cette étude est donc plus faible que celle déterminée, dans la littérature [Pruthi, 1977], [Huntz 1979], [Guiraldenq, 1980] [Chen, 2003], qui est de l'ordre de $279 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette différence pourrait être attribuée à un effet de l'extrapolation des données de la littérature qui ne peuvent intégrer un éventuel changement de mécanismes associé à la gamme de température testée. Cette hypothèse reste toutefois à prouver, mais les résultats de la littérature sont obtenus, pour une taille de grains moyenne de 1 mm et une direction cristallographique qui n'est pas précisée, mais surtout entre 1250°C et 585°C , soit un domaine de température beaucoup plus élevé que le nôtre, d'où une possible mise en défaut des limites de l'extrapolation. L'autre hypothèse concerne une dépendance de l'énergie d'activation apparente à d'autres paramètres de l'essai (orientation cristallographique, composition chimique, etc.). Cependant, notre étude (chapitre 4.1.1.2.) a montré que l'effet de l'orientation cristallographique pouvait être considéré comme négligeable, il reste donc une possible dépendance aux variations de compositions chimiques. Toutefois notons que les méthodes de mesures utilisées dans la littérature sont basées sur des mesures par sectionnement comptage, méthode qui nécessite une grande profondeur de diffusion, et présentant une résolution en profondeur de l'ordre du micromètre [Mishin, 1995]. Pour cette raison, les essais de la littérature obtenus aux températures les plus basses présentent une plus grande incertitude de mesure, et doivent donc être considérés comme donnant des valeurs de coefficient de diffusion conservatives (minimisation du coefficient de diffusion).

Concernant les coefficients de diffusion aux joints de grains mesurés pour la gamme de température 787°C - 405°C , nos résultats sont supérieurs d'un ordre de grandeur par rapport à ceux de la littérature. Il est à noter que les résultats de la littérature ([Pruthi, 1977], [Guiraldenq, 1980], [Chen, 2003]) ont été obtenus dans l'Alliage 600. Les différences observées pourraient donc être attribuées à la composition chimique des matériaux comme la teneur en chrome ou la teneur en carbone [Chen, 2003], [Huntz, 1979]. Les éléments d'alliage peuvent ralentir la diffusion. En particulier, [Huntz, 1979] et [Guiraldenq, 1980] montrent que si le carbone se trouve sous forme de précipités aux joints de grain, la diffusion est ralentie en raison de l'affinité entre le chrome et le carbone. Un effet de l'orientation cristallographique ou de la nature de joints de grains pourraient aussi être à l'origine de ces écarts.

Cependant, force est de constater que quelle que soit l'énergie d'activation utilisée (208 ou 279 kJ.mol^{-1}), l'extrapolation à 300°C des coefficients de diffusion mesurés ne permettent pas d'expliquer la dimension des zones déchromées mesurée par [Laghoutaris, 2009] par des observations en microscopie en transmission électronique (voir Figure 2.9). C'est pourquoi nous allons utiliser l'ensemble de la base de données (sans distinction de la chimie) fournie par la Figure 5.1 afin d'établir deux lois d'Arrhénius « homogénéisées », la première correspondant à la diffusion apparente en volume et la seconde correspondant à la diffusion apparente aux joints de grains. Les régressions linéaires sont présentées sur la Figure 5.1 par les lignes pointillées (en rouge pour le volume et en bleu pour les joints de grains).

Les expressions relatives à l'évolution des coefficients de diffusion apparents sont données par :

$$Dv = (3 \pm 1) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{(232 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \text{ pour la diffusion en volume,}$$

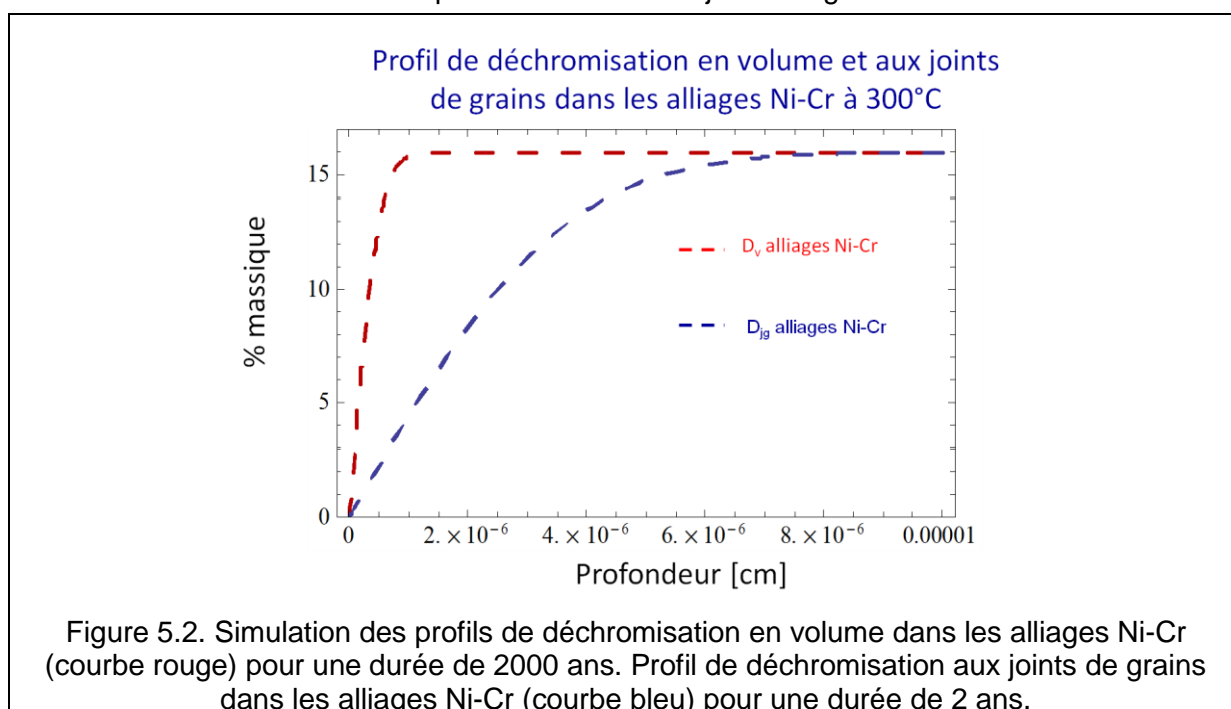
$$s * \delta * Djg = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{218 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{s} \text{ pour la diffusion aux joints de grains .}$$

Ces expressions permettent donc d'établir des valeurs « moyennes » des énergies d'activation, soit : $Q_v = 232 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la diffusion en volume, et $Q_{jdg} = 218 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la diffusion au joint de grains. Ces coefficients permettent donc de simuler des profils de déchromisation en fonction de la profondeur dans les alliages Ni-Cr aux températures représentatives du milieu primaire REP, soit aux environs de 300°C .

Ces profils ont pu être calculés (Figure 5.2) en faisant les hypothèses suivantes :

- teneur initiale en chrome de l'alliage : $C_s = 16 \%$,
- teneur en chrome dans la zone appauvrie : $C(x,t) = 8\%$,
- température : 300°C ,
- Energie d'activation en volume $Q_v = 232 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Energie d'activation aux joints de grains : $Q_{jdg} = 218 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ces profils de déchromisation sont tracés (figure 5.2) pour une durée de 2000 ans pour la diffusion en volume et de 2 ans pour la diffusion aux joints de grains.



Les simulations montrent que la cinétique de diffusion du chrome en volume est très faible vis-à-vis du phénomène étudié. Le temps nécessaire pour que la concentration de chrome varie de 16% à 8% sur une distance de 10 nm en volume dans le nickel à 300°C est d'environ 1700 ans, ce qui est incompatible avec le retour d'expérience. En effet, l'appauvrissement en chrome observé en pointe de fissure par [Laghoutaris, 2009] ne peut donc pas être expliqué par la diffusion en volume du chrome. Les échantillons sont pré-déformés (nous avons testé deux taux d'écrouissage 4% et 20%), les coefficients de diffusion volumique apparent du chrome restent du même ordre de grandeur. La modification des propriétés du matériau et notamment la quantité de défauts générée par la déformation ne permettent donc pas d'accélérer le phénomène de diffusion (pas de court-circuit de diffusion). Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que les atomes de chrome soient piégés par les dislocations immobiles ou par le fait que le traitement thermique de diffusion diminue la quantité de défauts et notamment la densité de dislocations (phénomène de restauration).

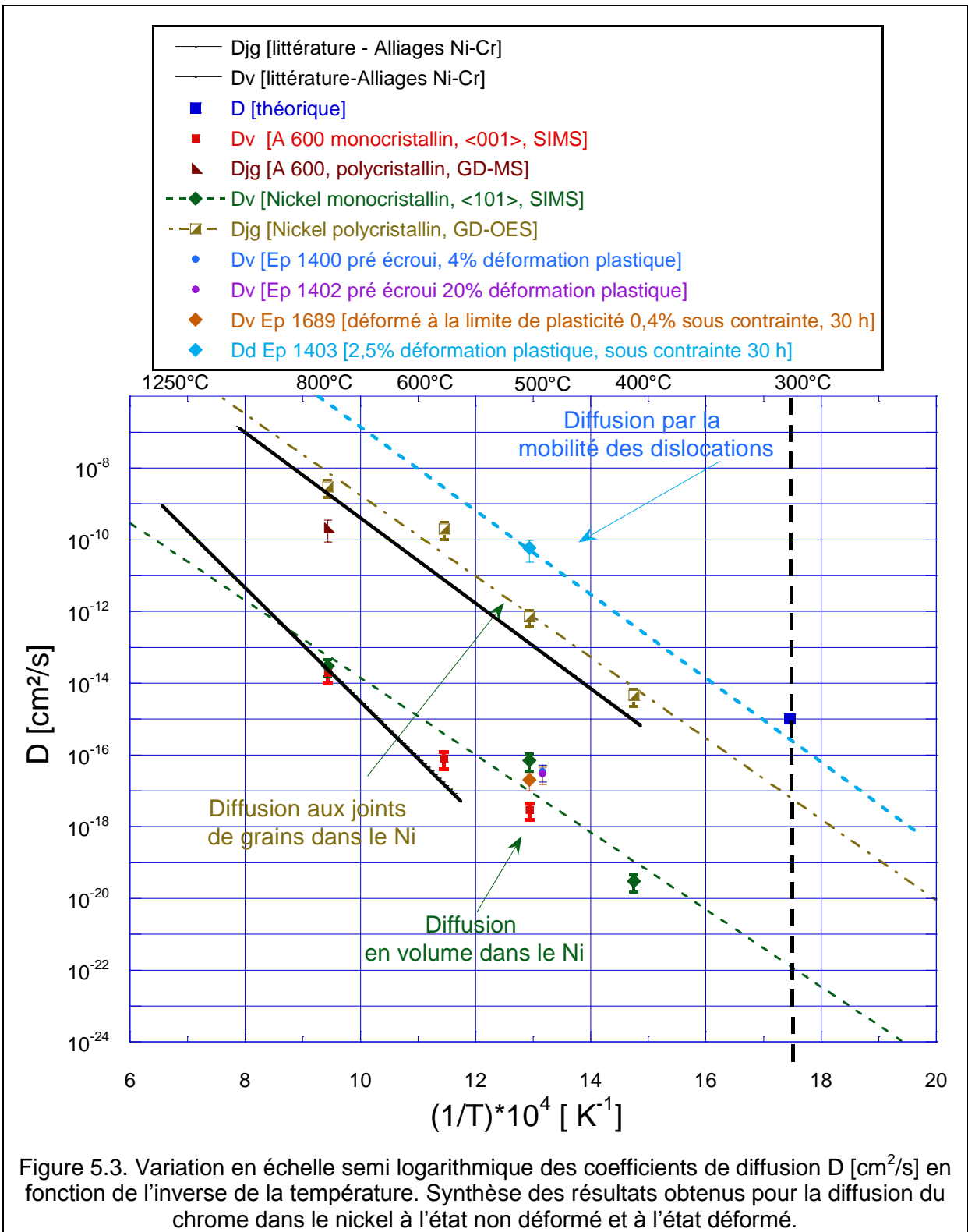
En revanche, une vitesse de déformation plastique non nulle appliquée de manière concomitante à un essai de diffusion semble accélérer la « diffusion » du chrome. Les

résultats obtenus sur les essais de fluage montrent que le coefficient de diffusion est supérieur d'environ 6 à 7 ordres de grandeur par rapport aux coefficients de diffusion mesurés sur les éprouvettes pré-écrouies ou non-déformées. Il semblerait que la présence de dislocations mobiles accélère la cinétique de diffusion des atomes de chrome dans le nickel pur. C'est notamment le cas pour une vitesse de déformation plastique d'environ $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dans le nickel pur à une température de 500°C. Toutefois, ce résultat doit être confirmé par d'autres essais pour vérifier notamment les gammes de vitesses de déformation plastique qui permettent de reproduire cet effet pour différentes températures et notamment aux températures du REP. En effet, comme pour l'effet Portevin – Le Chatelier [Kubin, 1985], cet effet n'est peut-être observable que pour une certaine gamme de vitesses de déformation. S'il s'agit d'un effet de drainage des atomes de chrome par les dislocations, il faudrait que la vitesse des dislocations mobiles soit cohérente avec la vitesse de diffusion du chrome.

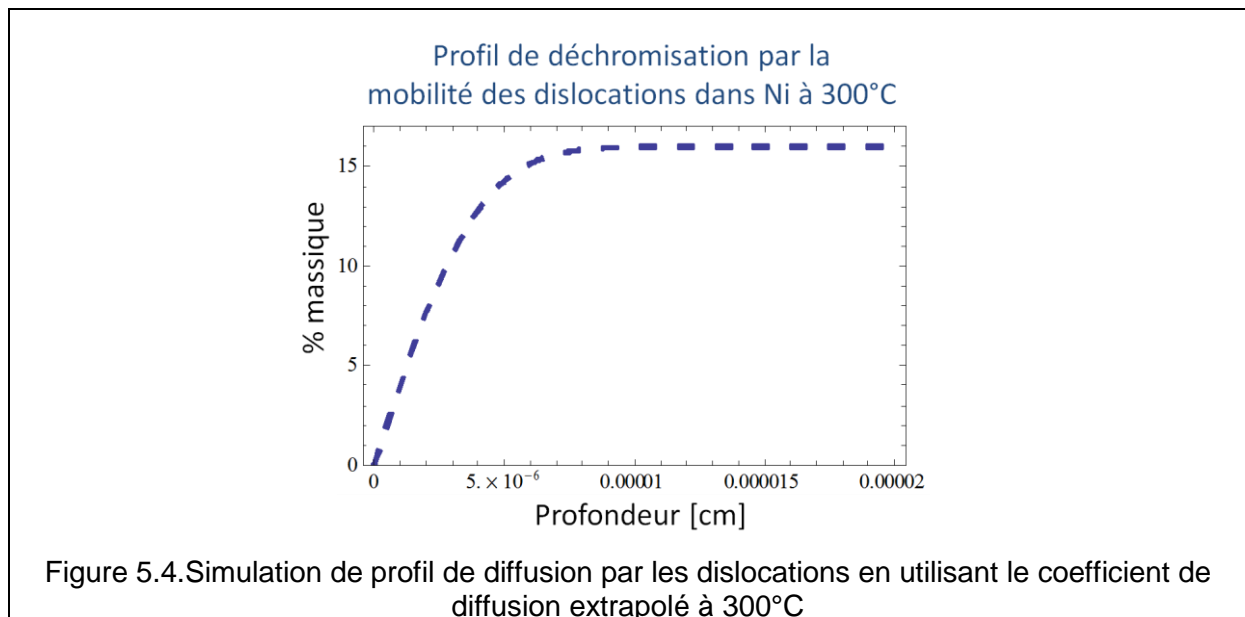
Si l'on utilise le coefficient de diffusion apparent calculé à partir des essais de fluage, nous obtenons à 300°C le profil de déplétion suivant au bout de 3 heures (Figure 5.4). Ce profil est cohérent avec les observations faites par Laghoutaris [Laghoutaris, 2009].

La Figure 5.3 présente la variation en échelle semi-logarithmique des coefficients de diffusion D [cm^2/s] en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) [K^{-1}] pour l'ensemble des résultats obtenus sur le nickel pur à l'état non déformé, pré-écroui et déformé sous charge constante. Pour extrapoler le résultat obtenu à la température de REP à partir du résultat obtenu sous charge à 500°C, il a été nécessaire d'estimer une énergie d'activation. Cette dernière a été choisie, dans un premier temps, comme égale à l'énergie d'activation déterminée pour la diffusion intragranulaire.

Nous pouvons donc maintenant vérifier si les 6 à 7 ordres de grandeur de différence observée entre la valeur du coefficient de diffusion en volume du chrome et la valeur « théorique » nécessaire pour justifier du retour d'expérience observé par Laghoutaris peuvent être compensés par la diffusion apparente du Chrome en présence de plasticité. La régression linéaire pour les coefficients de diffusion en volume du chrome sous charge est représentée sur la Figure 5.3 par la ligne en trait pointillé bleu clair. Il apparaît que l'extrapolation aboutit à une valeur du coefficient de diffusion apparent du chrome intragranulaire sous charge de $4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 300°C, soit une valeur en accord avec la valeur théorique estimée à partir des observations de Laghoutaris.



Nous avons donc réalisé des simulations de profils de diffusion à 300°C afin d'estimer les distances de déchromisation.



Les hypothèses du calcul sont :

- concentration en chrome de l'alliage : 16%,
- le profil est tracé pour une durée de 3 heures.

La Figure 5.4 présente le profil de déchromisation en considérant une diffusion accélérée par la déformation plastique. Ce graphe montre qu'après 3 heures la zone déchromée mesure environ 50 nm. La cinétique de diffusion est beaucoup plus rapide qu'en absence de déformation plastique.

Diffusion aux joints de grains.

Les observations des pointes de fissure mettent en évidence une zone déchromée dans le joint de grain en avant de la pointe de fissure et dont la formation est contrôlée, conjointement, par la diffusion du chrome via les joints de grain et par sa consommation pour la formation de l'oxyde de chrome dans la fissure.

D'ailleurs, il apparaît que la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains est, elle aussi, beaucoup plus rapide que la diffusion en volume, comme l'attestent les mesures de coefficients de diffusion apparents. Ces valeurs permettent donc d'obtenir un profil de déchromisation qui s'étend, au bout de 2 ans, sur environ 100 nm à 300°C et sur une distance de 20 nm au bout de 600 heures. Ces valeurs sont donc assez proches de celle estimée par l'assistance de la diffusion des atomes de chrome par les dislocations.

Toutefois, nous pouvons supposer que le chrome dans les joints de grains se présente généralement sous la forme de précipités (carbure de chrome) et la cinétique de dissolution des précipités doit être passablement plus lente que la cinétique de diffusion du chrome en solution solide. L'étude de la diffusion du chrome aux joints de grains et sa transposition au cas de l'Alliage 600 à la température du REP doit prendre en compte le fait que les expérimentations sont rendues difficilement interprétables par la composition chimique du joint de grain, la présence de carbures nanométriques et micrométriques ainsi que l'affinité chimique entre le carbone et le chrome. Afin de dissocier ces différents phénomènes, il pourrait être intéressant d'étudier de préférence des matériaux à microstructure modèle et notamment à l'état solution annealed de façon à s'affranchir de la présence des carbures.

Une zone déchromée dans la zone adjacente au joint de grain coexiste avec celle observée en avant de la pointe de fissure dans le joint de grain. Dans ce cas, sa formation

dépend du coefficient de diffusion du chrome en volume indépendamment de la diffusion au joint de grain. Rappelons qu'il est donc nécessaire d'expliquer la raison pour laquelle ce profil de déchromisation peut se former en volume alors que les coefficients de diffusion mesurés en volume en l'absence d'une vitesse de déformation non nulle ne permettent pas de l'expliquer. Ainsi, s'il est difficile d'interpréter cette asymétrie à partir de la diffusion intragranulaire, cette dernière peut être reliée, sous condition de validité de notre analyse de diffusion assistée par la plasticité, à l'hétérogénéité de déformation intragranulaire (densité de dislocations) qu'il règne aux abords des joints de grains, comme l'atteste les mesures de champs réalisées par [Leonard, 2010].

Conclusion

L'ensemble de notre étude conduit à proposer un mécanisme de diffusion assistée par la plasticité afin de justifier de la zone appauvrie en chrome ainsi que de la dissymétrie de cette zone d'appauvrissement de part et d'autre du joint de grains. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion intragranulaire qui est compatible avec les observations des zones déchromées en pointe de fissure de CSC [Laghoutaris 2009]. Dans la suite de ce chapitre, un modèle de couplage entre la diffusion des atomes de Chrome et la mobilité des dislocations va être présenté.

5.2. Modèle de diffusion assistée par la mobilité des dislocations

Dans le cas d'une déformation plastique appliquée de manière concomitante à un essai de diffusion, Cohen [Cohen, 1970] a proposé, à partir de l'équation de Hart [Hart 1957], d'exprimer la diffusivité observée pendant l'essai de déformation, par l'équation suivante:

$$D_{\dot{\varepsilon}} = (1 - f) \cdot D_v + f \cdot D_p \quad (5.4)$$

Avec :

- $D_{\dot{\varepsilon}}$ le coefficient de diffusion apparent mesuré sous sollicitation mécanique dans le domaine plastique;
- D_v , le coefficient de diffusion en volume en l'absence de sollicitation mécanique,
- D_p , le coefficient de diffusion dans les cœurs de dislocations,
- f la fraction volumique de cœurs des dislocations mobiles et qui s'exprime par la relation :

$$f = A \cdot \rho_m \quad (5.5)$$

Avec $A = \pi r_d^2$ [cm²] la section transverse des dislocations, r_d est le rayon de dislocations et ρ_m la densité de dislocations mobiles exprimée en [cm/cm³].

En introduisant la relation 5.5 dans l'équation 5.4 et en divisant par D_v , on obtient :

$$\frac{D_{\dot{\varepsilon}}}{D_v} = 1 - \rho_m \cdot A + \rho_m \cdot A \cdot \frac{D_p}{D_v} \quad (5.6)$$

La densité de dislocations mobiles, ρ_m , de la relation 5.6 peut être exprimée à partir de la relation fondamentale d'Orowan :

$$\dot{\varepsilon} = \rho_m \cdot b \cdot \bar{v} \quad (5.7)$$

Avec b le vecteur de Burgers, \bar{v} la vitesse de déplacement des dislocations et $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation. Le rapport D_p/D_v est très supérieur à 1, le terme $D_p/D_v - 1$ peut donc être simplifié par D_p/D_v . Par conséquent, en combinant les équations 5.6 et 5.7, le ratio $\frac{D_{\dot{\varepsilon}}}{D_v}$ devient :

$$\frac{D_{\dot{\varepsilon}}}{D_v} = 1 + \left(\frac{A}{b \cdot \bar{v}} \right) \cdot \left(\frac{D_p}{D_v} \right) \cdot \dot{\varepsilon} \quad (5.8)$$

Il a été montré par [Wutting, 1966], basé sur des résultats expérimentaux obtenus sur l'autodiffusion du nickel à des températures comprises entre 500°C et 600°C que le terme de

l'équation 5.8, $\left(\frac{D_p}{D_v}\right)$, est équivalent à $\exp\left(\frac{0,55 \cdot Q_v}{RT}\right)$. Où Q_v , est l'énergie d'activation en volume. Ce résultat a été aussi confirmé par [Wazzan, 1965]. Dans ces conditions, l'énergie d'activation est équivalente à celle de la diffusion aux joints de grains.

Donc, la diffusivité en présence d'une déformation plastique est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{D_{\dot{\epsilon}}}{D_v} = 1 + \left(\frac{A}{b \cdot \bar{v}}\right) \cdot \exp\left(\frac{0,55 \cdot Q_v}{RT}\right) \cdot \dot{\epsilon} = 1 + B(T) \cdot \dot{\epsilon} \quad (5.9)$$

Avec :

$$B(T) = \left(\frac{A}{b \cdot \bar{v}}\right) \cdot \exp\left(\frac{0,55 \cdot Q_v}{RT}\right) = B_0 \exp\left(\frac{B^*}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Où B_0 et B^* sont des constantes positives.

En supposant que la densité de dislocations mobiles est d'environ 10^8 cm^{-2} et que le vecteur de Burgers b est de 10^{-8} cm , [Kubin, 1980] propose que la vitesse moyenne de déplacement des dislocations est équivalente à $\frac{\dot{\epsilon}}{10}$. Ces résultats ont été obtenus sur le fer, le cuivre et le silicium pour des températures comprises entre quelques K et 800K.

D'après les résultats de cette étude, la diffusivité, $D_{\dot{\epsilon}}$, à 500°C en présence de la déformation plastique vaudrait :

$$D_{\dot{\epsilon}} = 7.10^{-17} \left[1 + \left(\frac{3,14 \cdot 10^{-14}}{2,85 \cdot 10^{-8} \cdot 4,5 \cdot 10^{-8}} \right) \cdot \exp\left(\frac{0,55 \cdot 232000}{8,314 \cdot 773}\right) \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} \right] = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le résultat obtenu en utilisant la relation 5.9 est inférieur d'un facteur 100 par rapport au résultat expérimental obtenu sur l'éprouvette Ep 1403.

Toutefois, ce calcul est fortement dépendant de la densité de dislocations qui a été prise égale à 10^8 cm/cm^3 d'après [Kubin, 1981]. Cette valeur est assez faible pour un matériau déformé. Si l'on considère une densité de dislocations mobiles de l'ordre de 10^{12} cm/cm^3 , le coefficient de diffusion apparent calculé en présence d'une déformation plastique à 500°C vaudrait $D_{\dot{\epsilon}} = 9.10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous constatons donc qu'aux hypothèses et incertitudes près (notamment celle liée à l'estimation de la densité de dislocations), ces résultats sont du même ordre de grandeur que le résultat obtenu expérimentalement sur l'éprouvette Ep 1403.

Toutefois, le modèle de diffusion assistée par la mobilité des dislocations est basé sur les hypothèses suivantes:

- d'une part, que la diffusion a lieu en régime stationnaire c'est-à-dire qu'il y a peu d'évolution de $\dot{\epsilon}$ et implicitement de ρ_m , ces hypothèses peuvent être vérifiées si la diffusion se produit dans le stade 2 du fluage,
- d'autre part, selon [Cohen, 1970], pour que l'accélération de la diffusion puisse être mise en évidence ; il faut que respecter la condition suivante : $\dot{\epsilon} \cdot B_0 \cdot \exp\left(\frac{B^*}{RT}\right) \geq 1$. Où $B_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ et $B^* = 11,3 \cdot R \cdot T_m$ où T_m est la température de fusion et R la constante des gaz parfaits. Dans notre cas, ce coefficient est de l'ordre de 250, ce qui est largement supérieur à 1.

Ce modèle est une première approche pour la diffusion assistée par la mobilité de dislocations.

Des travaux complémentaires sont donc nécessaires notamment pour quantifier certaines données comme la densité de dislocations mobiles. D'autre part, ce résultat doit être vérifié pour d'autres températures et d'autres vitesses de déformation. Ceci permettra à l'instar des travaux de Cohen [Cohen, 1970] de préciser les conditions de températures et de vitesses de déformation plastique pour lesquelles un couplage est mis en évidence.

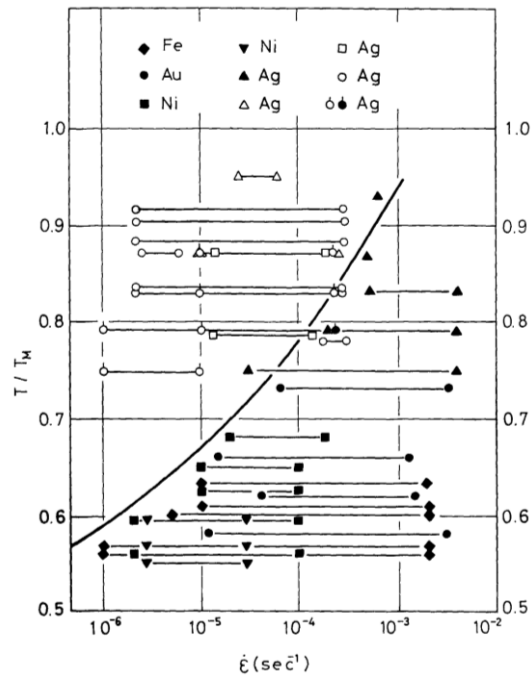


Figure 5.5 Synthèse par [Cohen, 1970] de l'influence de la vitesse de déformation plastique et de la température (exprimée en T/T_M avec T_M la température de fusion) sur les coefficients d'autodiffusion de divers métaux. Les points noirs représentent les conditions pour lesquelles la diffusion est accélérée par la déformation plastique (facteur > 2). Les points évidés représentent ceux pour lesquels la diffusion n'est pas accélérée par la déformation plastique. [Cohen, 1970].

5.3. Application des résultats de diffusion au modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts locaux

À l'issue du chapitre bibliographique concernant les mécanismes de corrosion sous contrainte, le modèle d'oxydation sélective contrôlé par le taux de défauts locaux proposé par [Laghoutaris, 2009] a retenu notre attention.

Pour rappel, ce modèle est basé sur une oxydation sélective et dissymétrique contrôlée par la diffusion du chrome dans le métal de base. Rappelons que la diffusion du chrome est due à sa consommation pour la formation de Cr_2O_3 en pointe de fissure. [Laghoutaris, 2009] propose que l'aspect dissymétrique de la pointe de la fissure soit expliqué par une différence d'orientation cristalline entre les deux grains adjacents qui conduit à une hétérogénéité de déformation de part et d'autre du joint de grains. Sous l'action de la contrainte d'écoulement, la cinétique de diffusion du chrome sera plus rapide dans le grain qui contient la plus grande quantité de défauts, c'est-à-dire le grain qui sera le plus déformé. D'après nos résultats, il apparaît que le taux de déformation ne soit pas un critère suffisant. Le modèle décrit précédemment suggère que la mobilité des dislocations soit le bon paramètre à considérer. La cinétique du phénomène de fissuration serait alors contrôlée par la diffusion du chrome assistée par la cinétique associée à la plasticité.

De plus, l'auteur propose que l'espacement entre les cristallites de spinelle observées dans la fissure et qui est de l'ordre de 150-200 nm corresponde au pas de fissuration. Il constate, de plus, que la taille de cette zone coïncide avec celle de la zone déchromée. Par conséquent, il considère que l'étape limitante du modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts locaux est associée à la cinétique de diffusion du chrome. Notre travail,

qui fait suite à ses travaux, va dans le sens de ses observations et tend à valider son modèle.

Seuls les essais in-situ sous déformation plastique non nulle permettent d'obtenir des coefficients de diffusion suffisamment élevés. Ces essais montrent que le transport de chrome est étroitement lié à la vitesse de déformation et, par conséquent, à la vitesse de déplacement des dislocations mobiles. De ce fait, il pourrait être envisagé que, dans le cas d'un matériau sous charge, la vitesse de déformation plastique de deux grains adjacents avec deux orientations cristallines différentes ne soit pas identique. Leur déformation et leur cinétique seraient donc dépendante de l'orientation cristallographique des grains de la microstructure et pourrait être caractérisée par le facteur de Schmid associé aux mécanismes de glissement plastique. Le profil de diffusion du chrome qui en résulte pourrait donc être différent entre les deux grains adjacents et, le cas échéant, conduire à un appauvrissement en chrome dissymétrique. La zone déchromée serait située du côté du grain dont la vitesse de déformation a permis d'accélérer la diffusion du chrome.

Cette hypothèse doit être confirmée par des expérimentations complémentaires notamment aux températures du REP et sur des polycristaux en Alliage 600. Ces perspectives sont décrites dans le chapitre suivant.

6. PERSPECTIVES

Si mes travaux permettent de contribuer à la validation du scénario proposé par Laghoutaris en matière de cinétique de diffusion du chrome, notamment vis-à-vis de l'apparition de zones appauvries pour des durées relativement courtes et commensurables avec le retour d'expérience de la CSC des alliages base nickel en milieu REP. De nombreux points restent encore à explorer. C'est le cas notamment de l'effet de l'hétérogénéité de la déformation sur la cinétique de diffusion et de la dissymétrie du profil de diffusion. Ces essais doivent être menés in situ sous un chargement de type fluage afin de rendre possible la mobilité des dislocations.

Du fait de l'anisotropie de l'écoulement plastique, la vitesse de déformation plastique de deux grains adjacents présentant deux orientations cristallines différentes ne sera pas identique. Les profils de diffusion du chrome qui en résultent pourraient donc être différents entre les deux grains et conduire à un appauvrissement en chrome dissymétrique. La zone déchromée serait située du côté du grain dont la vitesse de déformation a permis d'accélérer la diffusion du chrome. Des observations MET réalisées dans un premier temps sur lames minces prélevées par FIB de part et d'autre d'un joint de grains et après diffusion in situ au cours d'un essai de fluage devraient permettre de valider ce scénario. Dans un second temps, des mesures par sonde atomique tomographique réalisées sur ce même type de joints après essais devrait mettre en évidence cette dissymétrie et ce, de façon plus quantitative. Des essais préliminaires ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire IM2NP de la faculté des Sciences et Techniques de Marseille. Les échantillons ont été prélevés dans une éprouvette de traction polycristalline pré-écrouie (et non déformée in situ). Si le protocole expérimental a pu être testé et validé sur des échantillons pré-écrouis (cf. annexe 3), les résultats n'ont par contre pas permis de mettre en évidence une quelconque diffusion du chrome dans le volume et encore moins une dissymétrie de diffusion, ce qui est cohérent à posteriori avec les essais des résultats in-situ. La prochaine étape consistera à appliquer le protocole d'analyse de la sonde atomique tomographique sur des échantillons polycristallins déformés in-situ. L'objectif sera alors de mettre en évidence l'influence de la vitesse de déformation plastique sur la cinétique de diffusion et la dissymétrie attendue. Une synthèse des expérimentations préliminaires réalisées en collaboration avec la faculté de Marseille est présentée en annexe 4.

En outre, comme tout problème de vieillissement dynamique, notre travail met en évidence l'existence d'un couplage entre la vitesse de déplacement des dislocations et la mobilité des atomes de chrome et ceci pour une température donnée. La fenêtre [vitesse de déformation, température] associée à ce couplage reste donc à déterminer pour nos matériaux. Une analyse similaire a notamment été réalisée par [Cohen, 1970] dans le cas de l'autodiffusion du fer, de l'or, de l'argent et du nickel (Figure 5.5).

D'autre part, la suite de ces travaux devrait porter sur la poursuite de l'acquisition de données expérimentales concernant la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 aux joints de grains à partir de microstructures modèles (avec ou sans carbures aux joints de grains) à plus faibles températures dans la gamme 400°C-700°C. Un plus sera de déterminer l'influence du type de joints de grains sur la cinétique de diffusion du chrome.

En ce qui concerne le modèle de diffusion assisté par la mobilité des dislocations, il sera important de continuer d'étudier la diffusion du chrome dans le nickel et dans l'Alliage 600 à plusieurs températures (l'idéal étant de s'approcher de 300°C) et ce, pour différentes vitesses de déformation afin d'identifier une énergie d'activation du mécanisme de diffusion assistée. Cette énergie d'activation permettra alors de valider l'hypothèse de ce travail et qui porte sur le modèle de diffusion assistée par la mobilité des dislocations.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Adda, 1966] Adda, Y. & Philibert, J. La diffusion dans les solides. Institut National des sciences et techniques nucléaires (1966).
- [Andresen, 2002] Andresen, P.L. Similarity of cold work and radiation hardening in enhancing yield strength and SCC growth of stainless steel in hot water. In : Proceedings Annual NACE Corrosion conference, paper 02509, 2002.
- [Andresen, 2008] Andresen, P.L. & Morra, M.M. IGSCC of non-sensitized stainless steels in high temperature water. Journal of Nuclear Materials, 383, 97-111, (2008).
- [Andresen, 2011] Andresen, P.L. & Chou, P. Effect of hydrogen on SCC growth rate of Ni alloys in BWR water. In : 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, USA, (2011).
- [Andrieu, 1996] Andrieu, E. & Pieraggi, P. Oxidation-deformation interactions and effect of environment in the crack growth resistance of Ni-base superalloys. In : International Conference on Corrosion-Deformation Interactions, Nice, France, 294-307, Les éditions de physique (1996).
- [Arioka, 2006] Arioka, K., Yamada, T., Terachi, T., & Staehle, R.W. Intergranular stress corrosion cracking behavior of austenitic stainless steels in hydrogenated high-temperature water. Corrosion, 62, 74-83 (2006).
- [Askill, 1971] Askill, J. Tracer diffusion in the chromium nickel system. Physica Status Solidi, 8, 587-596 (1971).
- [Bandy, 1985] Bandy, R. & VanRooyen, D. Mechanisms of stress corrosion cracking and intergranular attack in Alloy 600 in high temperature caustic and pure water. Journal of Materials for Energy Systems, 7, 237-245 (1985).
- [Brandes, 1992] Brandes, E.A., Brook, G.B. Smithells Metals Reference Book Seventh Edition. Butterworth Heinmann.(1992).
- [Boiron, 2008] Boiron, P. Réacteurs à eau ordinaire pressurisée, Technique de l'ingénieur BN 3100 (2008).
- [Bouchoux, 2005] Bouchoux, G., Sablier M. Spectrométrie de masse-applications, Techniques de l'ingénieur P2646 (2005).
- [Bernardini, 1973] Bernardini, J. & Cabane, J. Influence des dislocations sur la cinétique de diffusion du fer, du cobalt et du ruthénium dans le cuivre et l'argent monocristallins. Acta Metallurgica, 21, 1561-1569 (1973).
- [Bruemmer, 1994] Bruemmer, S.M. & Was, G.S. Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light water reactor systems. Journal of Nuclear Materials, 216, 348-363 (1994).
- [Carrette, 2002] Carrette, F. Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002).
- [Carrette, 2012] Carrette, F., Leclercq, S., & Legras, L. Characterisation of oxides formed on the internal surface of steam generators tubes in Alloy 690 corroded in primary environment of pressurised water reactors. In : Proceedings of Nuclear Plants Chemistry Conference, Paris, France, (2012).

- [Caron, 2000] Caron, D. Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'Alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000).
- [Cassagne, 1990] Cassagne, T., Le modèle de clivage induit par un film, in : Corrosion sous contrainte-phénoménologie et mécanismes, Bombannes, Ed. D. Desjardins et R. Oltra 373-396 (1990).
- [Cermak, 1994] Cermak, J. & Cochnar, Z. Self-diffusion of ^{63}Ni along dislocations. Materials Science and Engineering A, 174(1) 9-13 (1994).
- [Chen, 2003] Chen, T.F., Tiwari, G.P., Iijima, Y., & Yamauchi, K. Volume and grain boundary diffusion of chromium in nickel base Ni-Cr-Fe alloys : diffusion in materials and its applications, recent developments. Materials Transactions, 44, 40-46 (2003).
- [Chevrier, 1988] Chevrier M., Passetemps R. Procédé et dispositif d'analyse de surfaces non conductrices. Brevet EP 0296920 A1 (déposé le 09/06/1988)
- [Chopra, 2001] Chopra, O.K., Soppet, W.K., & Shack, W.J. Effects of alloy chemistry, cold work, and water chemistry on corrosion fatigue and stress corrosion cracking of nickel alloys and welds. Technical report NUREG/CR-6721, Argonne National Laboratory. (2001).
- [Cohen, 1970] Cohen, M. Self diffusion during plastic deformation. Transactions of the Japan Institute of Metals, 11, 145-151 (1970)
- [Combrade, 2005] Combrade, P, Scott, P., Foucault, M., Andrieu, E., & Marcus, P. Oxidation of Ni base alloys in PWR water: oxide layers and associated damage to the base metal. In : 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Salt Lake City, USA, 883-890 (2005).
- [Delabrouille, 2004] Delabrouille, F. Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).
- [Divinski, 2007] Divinski, S., Ribbe, J., Schmitz, G., Herzig, C. Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu. Acta Materialia, 55, 3337-3346 (2007)
- [Economy, 1987] Economy, G., Jacko, R.J., & Pement, F.W. IGSCC behaviour of Alloy 600 steam generator tubing in water or steam test above 360°C. Corrosion, 43, 727-734 (1987).
- [Elecnucl, 2013] Les centrales nucléaires dans le monde, CEA, ed. 2013,
- [Figueiredo, 2011] Figueiredo, C., Bosh, R.W., & Vankeerberghen, M. Electrochemical investigation of oxide films formed on nickel alloys 182, 600 and 52 in high temperature water. Electrochimica Acta, 56, 7871-7879 (2011).
- [Fujii, 2011] Fujii, K., Miura, T., Nishioka, H., & Fukuya, K. Degradation of grain boundary strength by oxidation in alloy 600. In : 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Spring, USA (2011).
- [Gardey, 1998] Gardey, S. Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes. Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1998).
- [Garriga-Majo, 1993] Garriga-Majo, D. Étude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieux aqueux de l'Alliage 600. Thèse, Université d'Orsay (1993).
- [Grédiac & Hild, 2011] Grédiac, M., Hild F., Mesures de champs et identification, traité MIM, Editeur Hermès Lavoisier, ISBN 10 : 2746231123 (2011)
- [Gruzin, 1952] Gruzin, P.L. Application of artificial radioactive indicators for the study of diffusion and self diffusion of cobalt. Doklady Akademii Nauk. SSSR, 86, 289-292 (1952).

- [Guiraldenq, 1980] Guiraldenq, P., Poyet, P. Etude comparative de la diffusion intergranulaire et de la désorption ultérieure du chrome dans les alliages Ni₇₅ Cr₁₆ Fe₉ (type Inconel 600) en présence de vapeur d'eau par l'emploi du radio traceur ⁵¹Cr. Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, 77, 939-949 (1980)
- [Harrison, 1961] Harrison, L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. Transactions of the Faraday Society, 57, 1191-1199 (1961).
- [Hart, 1957] Hart, E.W. On the role of dislocations in bulk diffusion. Acta Metallurgica, 5, 597-598 (1957).
- [Heldt, 1963] Heldt, L.A., Hobstetter, J.N. The effect of dislocations on diffusion in germanium. Acta Metallurgica, 11, 1165-1168 (1963).
- [Hild, 2002] Hild F., "CORRELILMT : a software for displacement field measurement by digital image correlation", LMT Cachan internal report 254 (2002)
- [Huntz, 1979] Huntz, A.M., Moulin, P., & Lacombe, P. Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l'alliage Ni-Cr 80/20. Acta Metallurgica, 27, 1431-1443 (1979).
- [Huntz, 1997] Huntz, A.M., Tsai, S.C., Balmain, J., Messaoudi, K., Lesage, B., & Dolin, C. Atomic transport in Cr₂O₃ and Al₂O₃ scales: growth mechanism and effect of yttrium. Materials Science Forum, 251-254, 313-324 (1997).
- [Jambon, 2011] Jambon, F., Marchetti, L., Jomard, F., & Chêne, J. Mechanism of hydrogen absorption during the exposure of Alloy 600-like single-crystals to PWR primary simulated media. Journal of Nuclear Materials, 414, 386-392 (2011).
- [Jambon, 2012] Jambon, F. Mécanismes d'absorption d'hydrogène et interactions hydrogène-défauts: Implications en corrosion sous contrainte des alliages à base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Thèse, Université Evry Val d'Essone (2012).
- [Jambon, 2013] Jambon, F., Marchetti, L., Jomard, F., & Chêne, J. Characterisation of oxygen and hydrogen migration through oxide scales formed on nickel-base alloys in PWR primary medium conditions. Solid State Ionics, 231, 69-73 (2013).
- [Kubin, 1980] Kubin, L.P. Observation de la dynamique des dislocations – comparaison de différentes méthodes. Revue de Physique Appliquée, 15, 285-290 (1980)
- [Kubin, 1985] Kubin, L.P., Estrin, Y. The Portevin-Le Chatelier effect in deformation with constant stress rate. Acta Metallurgica, 33, 397-407 (1985).
- [Laghoutaris, 2009] Laghoutaris, P. Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression: apport à la compréhension des mécanismes. Thèse, Ecole des Mines de Paris (2009).
- [Le Claire, 1963] Le Claire, A.D. The analysis of grain boundary diffusion measurements. British Journal of Applied Physics, 14, 351-366 (1963).
- [Le Claire, 1981] Le Claire, A.D. & Rabinovitch, A. A mathematical analysis of diffusion in dislocations: I. Application to concentration 'tails'. Journal of Physics C: Solid State Physics, 14 (27), 3863-3879 (1981).
- [Le Claire, 1982] Le Claire, A.D. & Rabinovitch, A. A mathematical analysis of diffusion in dislocations: II. influence at low densities on measured diffusion coefficients. Journal of Physics C: Solid State Physics, 15 (16), 3455-3471 (1982).
- [Le Claire, 1983] Le Claire, A.D. & Rabinovitch, A. A mathematical analysis of diffusion in dislocations: III. Diffusion in a dislocation array with diffusion overlap. Journal of Physics C: Solid State Physics, 16, 2087-2104 (1983)

- [Le Claire, 1984] Le Claire, A.D. & Rabinovitch, A. The mathematical analysis of diffusion in dislocations. In : Diffusion in Crystalline Solids, ed. G. E. Murch, A.S. Nowick, Academic press, 257-318 (1984).
- [Legras, 2007] Legras, L., Delabrouille, F., Vaillant, F., & Boursier, J.M. ATEM & SEM study of the oxides developed in SCC cracks and at the surface of nickel based alloys exposed in primary water. In : 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, Whistler, Canada, 2007.
- [Leonard, 2010] Leonard, F. Study of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature high pressure water. Thèse, University of Manchester (2010).
- [Lim, 2013] Lim, Y.S., Kim, H.P., & Hwang, S.S. Microstructural characterization on intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water environment. Journal of Nuclear Materials, 440, 46-54 (2013).
- [Lynch, 1988] Lynch, S.P. Environmentally assisted cracking : Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process. Acta Metallurgica, 36, 2639-2661 (1988).
- [Machet, 2004] Machet, A. Étude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température. Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2004).
- [Magnin, 1996] Magnin, T., Chambreuil, A., & Bayle, B. The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys. Acta Materialia, 44, 1457-1470 (1996).
- [Marchetti, 2007] Marchetti, L. Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes. Thèse, Ecole des Mines de Saint Etienne (2007).
- [Marchetti, 2010] Marchetti, L., Perrin, S., Wouters, Y., Martin, F., & Pijolat, M. Photo-electrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water. Electrochimica Acta, 55, 5384-5392 (2010).
- [Mehrer, 2007] Mehrer, H. Diffusion in solids. Springer, (2007).
- [Miller, 2000] Miller, M.K. Atom probe tomography: analysis at the atomic level, Kluwer (2000)
- [Miller, 2009] Miller, M.K., Forbes R.G. Atom probe tomography, Materials Characterization, 60, 461-469 (2009)
- [Million, 1981] Million, B. & Ruzickova, J. Self diffusion of the components in the f.c.c phase of binary solids solutions of the Fe-Ni-Cr system. Materials Science and Engineering, 50, 59-64 (1981).
- [Million, 1985] Million, B., Ruzickova, J., & Vrestal, J. Diffusion in Fe-Ni-Cr alloys with an f.c.c. lattice. Materials Science and Engineering, 72, 85-100 (1985).
- [Mithieux, 1997] Mithieux, J. Influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Thèse, INP Grenoble (1997).
- [Mishin, 1995] Mishin Y., Kaur, I., & Gust, W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, Wiley (1995).
- [Mishin, 1999] Mishin Y., Herzig, C. Grain boundary diffusion: recent progress and future research, Materials Science and Engineering A, 260, 55-71 (1999).
- [Molander 2011] Molander. A., Norring. K., Andersson. P.O., Elfsing. P. Environmental effects on PWSCC initiation and propagation of Alloy 600. In : 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Spring, USA (2011).

- [Monma, 1964] Monma, K., Suto, H., & Oikawa, H. Diffusion of ^{63}Ni and ^{51}Cr in nickel chromium alloys. Journal of the Japan Institute of Metals, 28, 188-192 (1964).
- [Morton, 1999] Morton, D.S., Attanasio, S.A., Fish, J., & Schurman, M.K. Influence of dissolved hydrogen on nickel alloy SCC in high temperature water. In : Corrosion 99, paper 447, San Antonio, avril 1999, 12 p. (1999)
- [Murarka, 1964] Murarka, S.P., Anand, M.S. & Agarwala, R.P. Diffusion of chromium in nickel. Journal of Applied Physics, 35, 1339-1341 (1964).
- [Nakagawa, 2003] Nakagawa, T., Totsuka, N., & Terachi, T. Influence of dissolved hydrogen on oxide film and PWSCC of Alloy 600 in PWR primary water. Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 39-43 (2003).
- [Nakagawa, 2011] Nakagawa, T., Nakamura, A., Sakaguchi, I., et al. Cation diffusion along basal dislocations in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Acta Materialia, 59, 1105-1111 (2011).
- [Nakamura, 2002] Nakamura, A., Yamamoto, T., & Ikuhara, Y. Direct observation of basal dislocation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by HRTEM. Acta Materialia, 50, 101-108 (2002)
- [Nishimura, 1989] Nishimura, O., Yabe K., Iwaki, M. X-ray photoelectron spectroscopy studies of high dose nitrogen ion implanted chromium – a possibility of a standard material for chemical state analysis, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 49, 335-342 (1989)
- [Olszta, 2011-1] Olszta, M.J., Schreiber, D.K., Thomas, L.E. & Bruemmer, S.M. Penetrative internal oxidation from alloy 690 surfaces and stress corrosion crack walls during exposure to PWR primary water. In : 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, USA (2011).
- [Olszta, 2011-2] Olszta, M.J., Schreiber, D.K., Thomas, L.E., & Bruemmer, S.M. Electron microscopy characterizations and atom probe tomography of intergranular attack in alloy 600 exposed to PWR primary water. In : 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water reactors, Colorado Spring, USA (2011).
- [Olszta, 2013] Olszta, M.,J. Schreiber, D.K., Toloczko, M.B., & Bruemmer, S.M. Microstructure, corrosion and stress corrosion crack initiation of Alloy 600 in primary water environments. Technical report, U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory (2013).
- [Panter, 2002] Panter, J. Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002).
- [Panter, 2006] Panter, J., Viguier, B., Cloue, J.M., Foucault, M., Combrade, P., & Andrieu, E. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600. Journal of Nuclear Materials, 348, 213-221 (2006).
- [Peng, 2011] Peng, Q., Hou, J., Sakaguchi, K., Takeda, Y., & Shoji, T. Effect of dissolved hydrogen on corrosion of Inconel alloy 600 in high temperature hydrogenated water. Electrochimica Acta, 56, 8375-8386 (2011).
- [Philibert, 1985] Philibert, J. Diffusion et transport de matière dans les solides. Les éditions de physique (1985).
- [Pruthi, 1977] Pruthi, D.D., Anand, M.S., & Agarwala, R.P. Diffusion of chromium in Inconel 600. Journal of Nuclear Materials, 64, 206-210 (1977).
- [Rebak, 1994] Rebak, R.B. & Szklarska-Smialowska, Z. Influence of stress intensity and loading mode on intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in primary waters of pressurized water reactors. Corrosion, 50, 378-393 (1994).

- [Rebak, 1996] Rebak, R.B. & Szklarska-Smialowska, Z. The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water. Corrosion Science, 38, 971-988 (1996).
- [Rivoal, 2005] Rivoal J.C., Frétiigny C., Microscopie à force atomique (AFM), Techniques de l'ingénieur, R1394 (2005)
- [Rosecrans, 2001] Rosecrans, P.M. & Duquette, D.J. Formation kinetics and rupture strain of Ni-Cr-Fe alloy corrosion films formed in high temperature water. Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, 3015-3021 (2001).
- [Rosecrans, 2002] Rosecrans, P.M, Lewis, N., Duquette, D.J. Effect of corrosion film composition and structure on the corrosion kinetics of Ni-Cr-Fe alloys in high temperature water. Technical report, LM- 02K005, U.S. Department of Energy (2002).
- [Rothman, 1980] Rothman, S.J., Nowicki, L.J., & Murch, G.E. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. Journal of Physics F: Metal Physics, 10, 383-398 (1980).
- [Sakaguchi, 1992] Sakaguchi, I., Yurimoto, H., & Sueno, S. Self-diffusion along dislocations in single-crystals MgO. Solid State Communications, 84, 889-893 (1992).
- [Scott, 1993] Scott, P.M. & Le Calver, M.L. Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water. In : 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, San Diego, USA (1993).
- [Scott, 1996] Scott, P.M. Environment-assisted cracking in austenitic components. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 65, 255-264 (1996).
- [Scott, 1999] Scott, P. An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular SCC of alloy 600 in PWR. In : 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, USA (1999).
- [Sennour, 2010] Sennour, M, Marchetti, L., Martin, F., Perrin, S., Molins, R., Pijolat, M. Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys. Journal of Nuclear Materials, 402(2-3), 147-156 (2010).
- [Soustelle, 1998] Soustelle, C., Combrade, P., Foucault, M., & Gelpi, A. A parametric study of PWSCC of Alloy 600. In : Proceedings of Eurocorr'98 conference. Utrecht, Pays-Bas (1998).
- [Takano, 2001] Takano, K., Nitta, H., Seto, H., Lee, C.G. et al. Volume and dislocation diffusion of iron, chromium and cobalt in CVD B-SiC. Science and Technology of Advanced Materials, 2, 381-388 (2001).
- [Ter-Ovanessian, 2013] Ter-Ovanessian, B., Deleume, J., Cloué, J.M., & Andrieu, E. Quantitative assessment of intergranular damage due to PWR primary water exposure in structural Ni-based alloys. Corrosion Science, 67, 11-19 (2013).
- [Tempez, 2012] Tempez, A., Hirsch, O., Chapon, P., Lameille, J.M. Des plasmas pour l'analyse des surfaces et des interfaces : les spectrométries à décharge lumineuse. Gazette du vide, n° 25, 13-15 (2012)
- [Thomas, 2000] Thomas, L.E. & Bruemmer, S.M. High-resolution characterization of intergranular attack and stress corrosion cracking of alloy 600 in high-temperature primary water. Corrosion, 56, 572-587 (2000).
- [Totsuka, 2000] Totsuka, N., Nakajima, N., Mitsuda, H., & Sakai, S. Influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking of mill-annealed Alloy 600. In : Proceedings of Corrosion 2000 Conference, Nace, Orlando, Floride, USA (2000).
- [Vaillant, 1999] Vaillant, F., Mithieux, J.D., Bouvier, O. de, Vancon, D., & Zacharie, G. et al. Influence of chromium content and microstructure on creep and PWSCC resistance of nickel

base alloys. In : 9th Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, USA (1999).

[Vaillant, 2002] Vaillant, F. & Moulart, P. Evaluation en laboratoire des vitesses de propagation par corrosion sous contrainte en milieu primaire de matériaux massifs en Alliage 600. Rapport technique Note EDF HT- 29/02/ 002 /A, EDF (2002).

[Was, 1992] Was, G., Sung J.K., Angeliu T.M. Effects of grain boundary chemistry on intergranular cracking behaviour of Ni-16Cr-9Fe in high temperature water. Metallurgical Transactions A., 23A, 3343-3359 (1992).

[Was, 1993] Was, G.S., Angeliu, T.M., & Sung, J. Deformation and intergranular cracking behavior of Ni-Cr-Fe alloys at high temperature. In : Proceedings of an EPRI Airlie Workshop (1993).

[Was, 1996] Was, G.S., Paraventi, D.J., & Hertzberg, J.L. Mechanisms of environmentally-enhanced deformation and intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe alloys, in : Corrosion-Deformation Interactions CDI'96, Nice, eds. T. Magnin, J.M. Gras, les éditions de physique, 410-420 (1996).

[Wazzan, 1965] Wazzan, A.R. & Dorn, J. E. Analysis of enhanced diffusivity in nickel. Journal of Applied Physics, 36, 222-228, (1965).

[Widmer, 1962] Widmer, H. Effect of dislocations on self-diffusion in germanium. Physical Review, 125, 30-32 (1962).

[Wutting, 1966] Wutting, M. & Birnbaum, H.K. Self diffusion along edge dislocation in nickel. Physical Review, 147, 495-504 (1966).

[Yamamoto, 2005] Yamamoto, Y., Ozawa, M., Nakata, K., Tsuruta, T., Sato, M., & Okabe, T. Evaluation of crack growth rate for Alloy 600TT steam generator tubing in primary and faulted secondary water environments. In : 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, Salt Lake City, USA (2005).

[Yonezawa, 1987] Yonezawa, T., Onimura, K. Effect of chemical composition and microstructure on the stress corrosion cracking resistance of nickel base alloys, EPRI meeting on Intergranular Stress Corrosion Cracking Mechanisms (Washington DC) 1987

[Ziemniak, 2006] Ziemniak, S.E. & Hanson, M. Corrosion behavior of Ni-Cr-Fe alloy 600 in high temperature, hydrogenated water. Corrosion Science, 48, 498-521 (2006).

[Xiong, 2012] Xiong, W. Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Fe-Cr-Ni System Driven by Engineering Applications. Thèse. KTH Royal Institute of Technology (2012).

8. ANNEXES

Annexe 1 : figures de pôles sur un échantillon polycristallin en nickel pur (EP1463)

L'annexe A1 présente les figures de pôles obtenus par EBSD sur l'échantillon polycristallin en nickel pur (EP1463). Pour mémoire, cet échantillon a permis d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique sur la diffusion du chrome en volume dans le nickel.

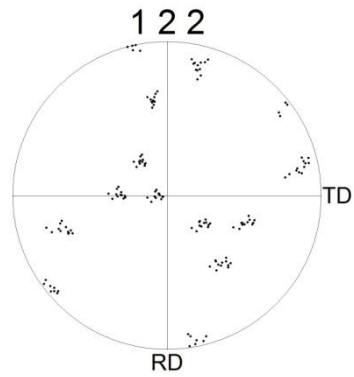


Figure A1.1. Figure de pôle pour le grain proche de la direction [122] selon la normale à la surface.

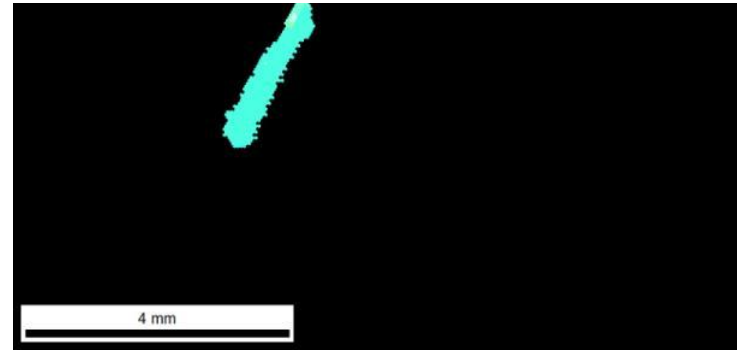


Figure A1.2. Figure de pôle inverse sur le grain dans lequel a été faite l'analyse D3NIPZ3

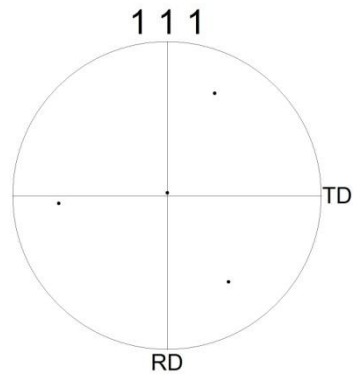


Figure A1.3. Figure de pôle pour le grain proche de la direction [111] selon la normale à la surface.

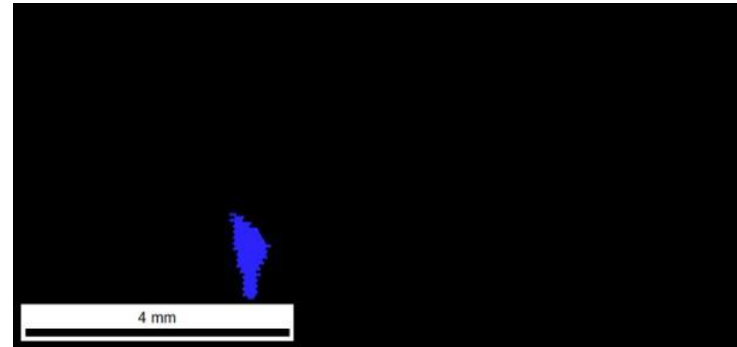


Figure A1.4. Figure de pôle inverse sur le grain dans lequel a été faite l'analyse I1NiG50 [111]

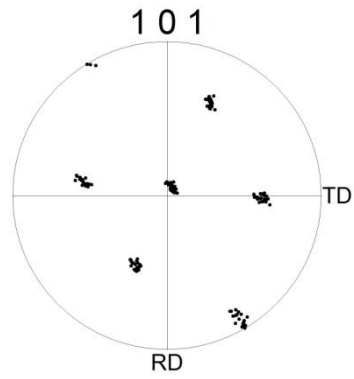


Figure A1.5. Figure de pôle pour le grain proche de la direction [101] selon la normale à la surface.



Figure A1.6. Figure de pôle inverse sur le grain dans lequel a été faite l'analyse H2NiG0 [101]

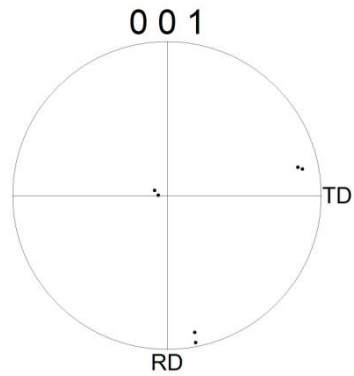


Figure A1.7. Figure de pôle pour le grain proche de la direction [001] selon la normale à la surface.

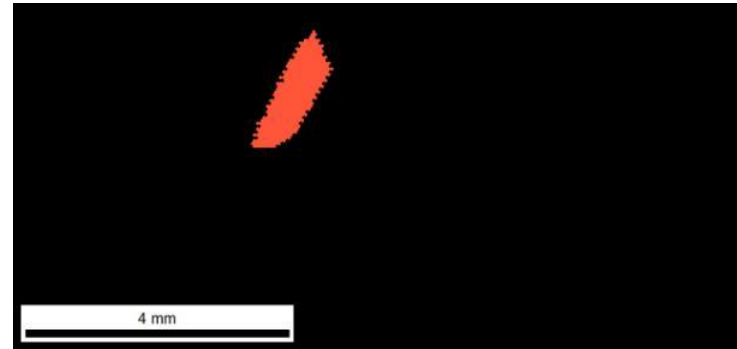


Figure A1.8. Figure de pôle inverse sur le grain dans lequel a été faite l'analyse H6NiG50 [001]

Annexe 2 : méthodologie de dépouillement des profils de diffusion dans le cas d'interférences isobariques

L'annexe A2 a pour objectif de présenter la méthodologie de dépouillement appliquée aux profils de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr obtenu par GDMS lors de l'interférence isobarique avec les isotopes ^{54}Cr et ^{54}Fe de l'alliage.

Afin de tenir compte de ces interférences isobariques une correction est appliquée au signal du traceur isotopique ^{54}Cr . Deux méthodes permettent de tenir compte de ces interférences :

1. Méthode I

Le signal stable du ^{54}Cr additionné à celui du ^{54}Fe , est mesuré dans la matrice d'un échantillon de référence A 600 sans traitement thermique. Cette valeur est soustraite au signal de la masse 54, mesuré pour chaque échantillon après traitement de diffusion. Les nouveaux profils ainsi obtenus après correction sont ensuite tracés :

$$(I_{Cr}^{54})_{\text{corrigé}} = (I_{\text{masse}}^{54})_{\text{mesuré}} - (I_{Cr}^{54} + I_{Fe}^{54})_{\text{matrice}}$$

La Figure A2.1 présente les profils de diffusion du traceur isotopique avant et après correction pour l'échantillon Ep 1470 traité à 787°C pendant 5 heures, en utilisant la méthode décrite précédemment.

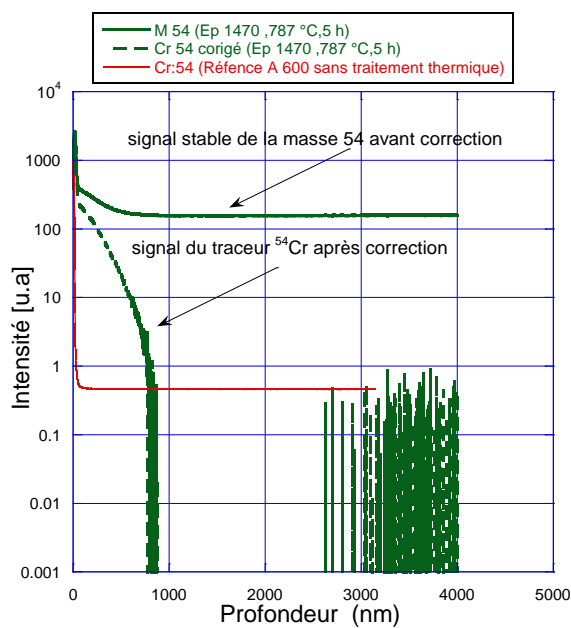


Figure A2.1. Profils de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr à 787°C avant et après correction

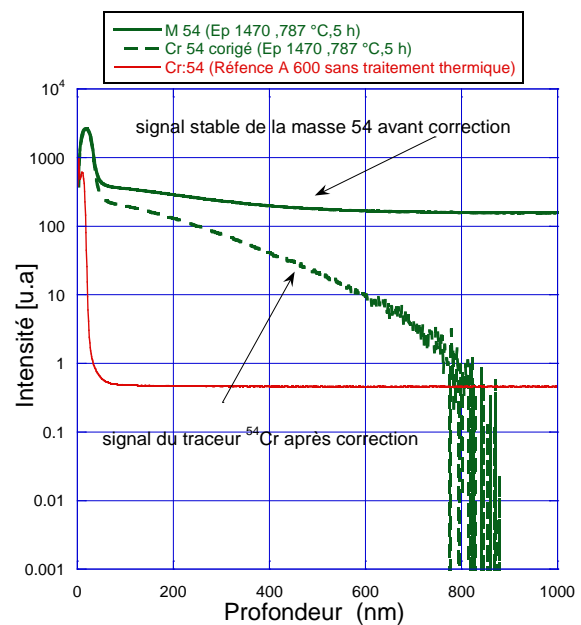


Figure A2.2. Zoom sur la première partie de profil

Une contribution de la diffusion en volume est observable sur les premiers 600 nm de l'échantillon.

Au-delà de cette profondeur, après correction du profil de diffusion, le signal ne permet pas une exploitation d'une éventuelle contribution de diffusion du traceur isotopique aux joints de grains. La méthode 1 ne peut donc pas être utilisée dans le cas d'une étude des phénomènes de diffusion aux joints de grains.

2. Méthode II

Toujours dans un souci de considération des phénomènes d'interférences isobariques, une correction est appliquée au signal du traceur isotopique ^{54}Cr pour l'ensemble des échantillons.

Dans l'alliage, le rapport des signaux des éléments de l'alliage reste constant.

$$\left(\frac{I_{masse}^{54}}{I_{Ni}^{62}}\right) = C \text{ où } C \text{ est une constante.}$$

En se focalisant sur le signal en fond de cratère de l'isotope ^{62}Ni , il est possible de déterminer la contribution en masse 54 de l'alliage par l'équation suivante:

$$(I_{masse}^{54})_{matrice} = C \times I_{Ni}^{62}$$

Une nouvelle correction consistant à déduire cette contribution à l'intensité de la masse 54 mesurée permet d'obtenir un nouveau profil de diffusion corrigé pour chacun des échantillons.

$$(I_{Cr}^{54})_{corrigé} = (I_{masse}^{54})_{mesuré} - (C \times I_{Ni}^{62})_{matrice}$$

Dans la Figure A2.3 est présenté le profil du traceur isotopique ^{54}Cr après correction pour l'échantillon Ep 1470 traité thermiquement à 787°C pendant 5 heures.

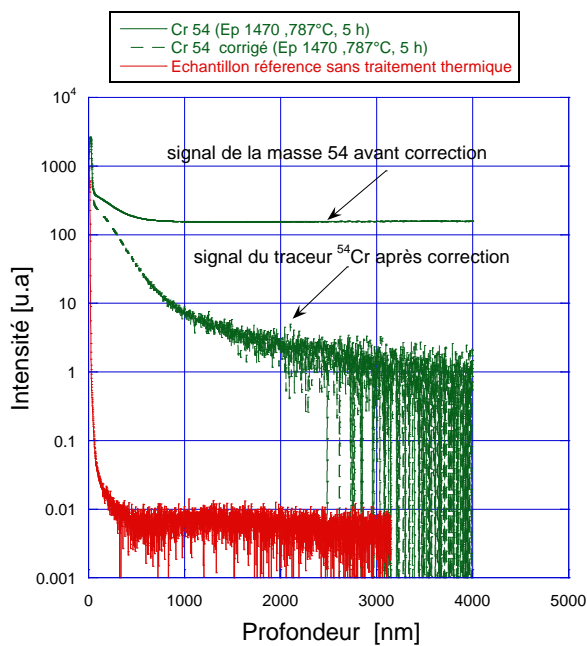


Figure A2.3. Profil de diffusion de ^{54}Cr à 787°C obtenu par GDMS

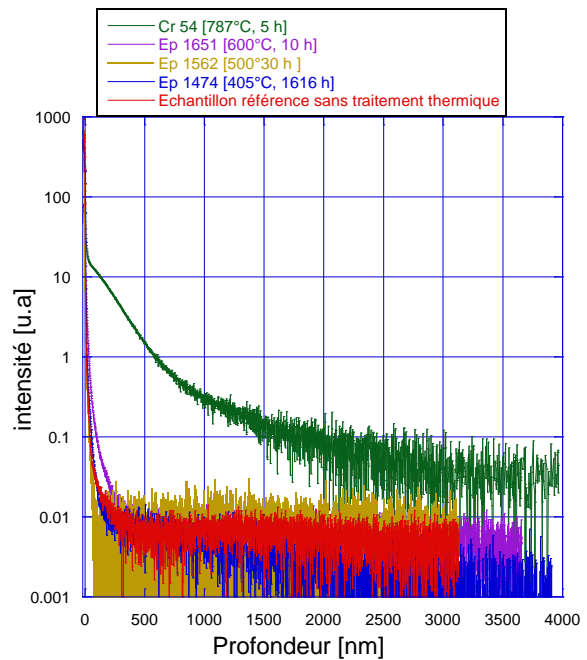


Figure A2.4. Profil de diffusion du ^{54}Cr à différentes températures obtenus par GDMS

Des exemples de profils de traceurs ^{54}Cr après correction en suivant la méthode décrite précédemment sont présentés en Figure A2.4

Annexe 3 : mise au point d'analyses par sonde atomique tomographique pour l'analyse de la diffusion du chrome dans l'Alliage 600

1.1. Sonde atomique tomographique : description de la technique

La sonde atomique a été utilisée afin d'étudier la diffusion préférentielle du chrome (^{54}Cr) en fonction du taux de déformation local dans l'Alliage 600.

C'est une technique d'analyse de haute résolution qui permet de reconstituer en 3D les positions des atomes dans un volume de matériau analysé. L'échantillon à analyser est préparé sous la forme d'une pointe, très fine, avec un rayon de courbure au niveau de l'apex inférieur à 50nm et une profondeur de la pointe de quelques centaines de nanomètres (de 100 à 400 nm). La forme en pointe de l'échantillon à analyser est nécessaire pour permettre son évaporation. La pointe est introduite dans une chambre à ultra vide ($\sim 1.10^{-11}$ mbar). Ensuite, elle est soumise à un haut potentiel électrique pulsé de 5 à 15 kV. La pointe est maintenue à une température comprise entre 20 et 80K afin qu'elle ne "flashe" pas sous l'effet des thermiques accumulées pendant les impulsions électriques. Le champ électrique créé polarise les atomes de l'extrême surface de la pointe et conduit à leur évaporation, atome par atome, sous forme d'ions. Ces ions sont projetés sur un multidétecteur spatial sensible à la position d'impact. La position initiale de l'atome dans la pointe est calculée à partir des coordonnées des impacts sur le multidétecteur spatial. Grâce à un spectromètre de masse à temps de vol, la composition chimique de ces ions est ensuite identifiée. Par empilement de chaque image de couche évaporée, le volume complet de la pointe évaporée est reconstituée en tenant compte de la position initiale dans le volume de chaque élément évaporé. Classiquement, le volume analysé de la pointe correspond à une profondeur d'environ 200 nm et un diamètre moyen de l'ordre de 80 nm.

Le principe d'évaporation par sonde atomique est présenté figure suivante.

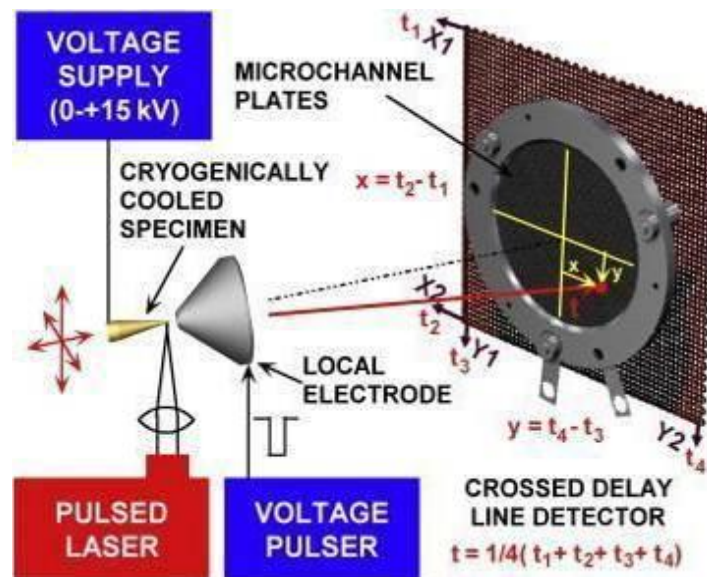


Figure A3.1. Principe de fonctionnement de la sonde atomique [Miller, 2009]

L'évaporation des atomes de l'extrême surface de la pointe peut se faire selon deux méthodes :

- soit par l'utilisation d'impulsions électriques,
- soit par l'utilisation d'impulsions laser.

Le premier mode d'évaporation, par impulsions électriques, est possible sur des matériaux conducteurs. L'évaporation des atomes est provoquée par des impulsions électriques hyperfréquence (quelques ns de durée). Ce mode permet d'avoir une évaporation

homogène et stable.

Le deuxième mode d'évaporation, l'utilisation d'impulsions laser, est appliqué lorsque les pointes analysées sont semi-conductrices, par exemple dans le cas des oxydes. Les impulsions laser sont suffisamment brèves ($\sim 10^{-13}$ s) pour qu'il n'y ait pas d'augmentation de la température dans la pointe analysée. C'est le champ électrique de l'onde électromagnétique qui produit l'évaporation des atomes de la pointe. Une description détaillée de cette technique d'analyse est présentée dans [Miller, 2000] et [Miller, 2009].

Les préparations des pointes et les analyses par sonde atomique ont été réalisées à l'Institut de Matériaux Microélectronique, Nanoscience de Provence – Université de Marseille avec D. Mangelinck et M. Descoins. L'appareil utilisé est de type LEAP 3000 XHR

1.2. Préparation des éprouvettes de traction

Les expérimentations par FIB ont initialement pour objectif une meilleure compréhension de l'influence de la déformation sur la diffusion en volume.

Des éprouvettes de traction ont été prélevées dans un Alliage 600 constitué de grains millimétriques [3-4mm], dont la surface a été préalablement revêtue d'un dépôt de chrome (^{54}Cr). L'orientation cristallographique des grains et leur facteur de Schmid ont été déterminés par EBSD et les champs de déformation ont été mesurés par corrélation d'images. Afin de vérifier si la cinétique de diffusion est influencée par la déformation du grain, des joints de grains ont été sélectionnés. Il s'agit de ceux qui sont situés entre deux grains avec deux taux de déformation différents. L'objectif est d'essayer de mettre en évidence l'aspect dissymétrique de la diffusion du chrome de part et d'autre du joint de grains par des analyses en sonde atomique.

Le protocole expérimental mis en place pour cette étude et les premiers résultats obtenus sont présentés.

1.2.1. Caractérisation par EBSD

Les éprouvettes ont été prélevées les unes à la suite des autres à partir du matériau massif en l'Alliage 600 (Figure A3.2). Chaque face a été référencée afin de suivre la microstructure d'une éprouvette à l'autre afin d'avoir la même microstructure à la surface des deux éprouvettes choisies (non déformée et déformée), le schéma de prélèvement de ces éprouvettes est présenté dans les figures A3.3 et A3.4

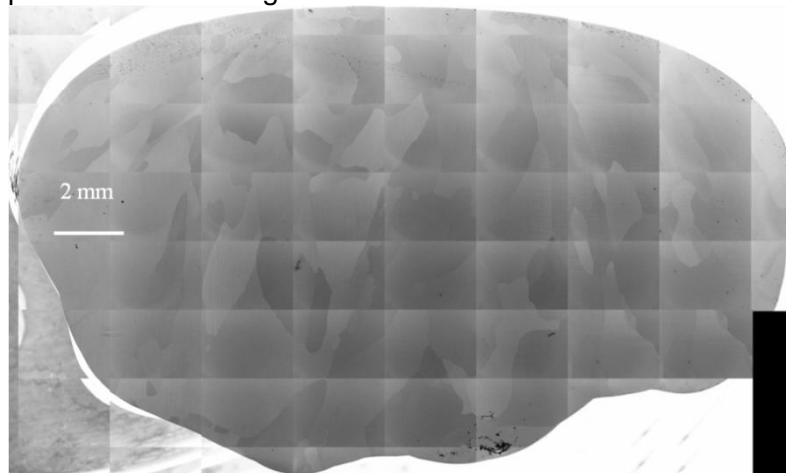


Figure A3.2. Image MEB de l'échantillon massif Ep 1406 en A 600

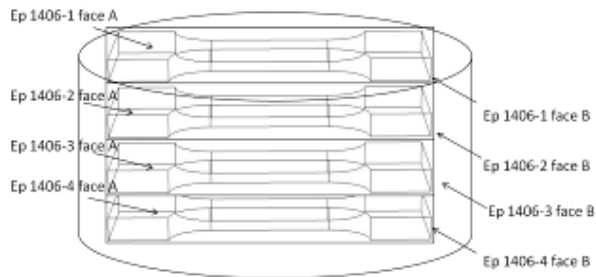


Figure A3.3. Schéma de prélèvement des éprouvettes en A 600 depuis l'échantillon massif EP1406

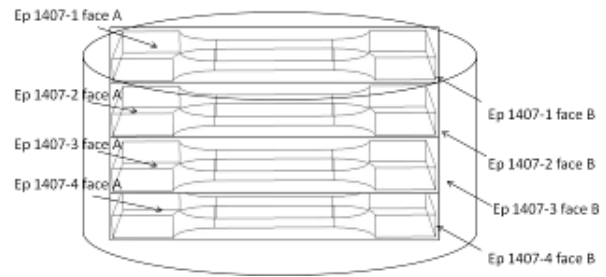


Figure A3.4. Schéma de prélèvement des éprouvettes en A600 depuis l'échantillon massif EP1407

Des cartographies EBSD (figures A3.5 et A3.6) ont été réalisées sur la partie utile de chaque éprouvette afin de caractériser l'orientation cristallographique des grains. Les figures A3.5 et A3.6 représentent les cartographies de figures de pôles inverses selon la direction normale de l'éprouvette. Puis, les cartographies du facteur de Schmid ont permis d'estimer la capacité des grains à se déformer pour une direction de sollicitation donnée (figures A3.7 et A3.8). En effet, le facteur de Schmid est un facteur géométrique adimensionnel ($\cos \theta \cos \chi$) qui est compris entre 0 et 0,5 et peut être calculé à partir de la relation suivante:

$$\tau = \frac{F}{S} \cos \theta \cdot \cos \chi, \text{ avec :}$$

- θ représente l'angle entre la normale au plan de glissement et la direction de la sollicitation,
- χ représente l'angle entre la direction de glissement et la direction de la sollicitation,
- F représente la force,
- τ représente la contrainte,
- S représente la surface.

Le facteur de Schmid est calculé pour un système de glissement donné ($\{111\} \langle 110 \rangle$, dans notre cas) et pour une direction de sollicitation. Le grain qui a le facteur de Schmid le plus élevé sera le plus déformé.

Sur les figures A3.7 et A3.8 les flèches noires indiquent la direction de la sollicitation. La couleur rouge correspond à un facteur de Schmid élevé compris entre 0,46 et 0,5. La couleur bleu correspond à un facteur de Schmid faible compris entre 0,29 et 0,34. Les faces des éprouvettes cartographiées sont les suivantes : EP1406-1 face A, EP1407-1 face A, EP1406-2 face B, EP1406-3 face A (figures A3.3 et A3.4). D'après le prélèvement, les faces EP1406-1 face A et EP1407-1 face A sont des faces jumelles. C'est également le cas des faces EP1406-2 face B et EP1406-3 face A.

Les grains ont été numérotés de 1 à 8 sur chaque face. Les figures de pôles réalisées sur chaque grain mettent en évidence que les grains sur l'éprouvette EP1406-1 face A sont identiques avec ceux de l'éprouvette EP1407-1 face A. Sur les figures A3.9, A3.10 et A3.11 sont représentées les figures de pôles pour le grain 3 qui se trouve sur EP1406-1 face A. Sur les figures A3.12, A3.13 et A3.14 sont représentées les figures de pôles pour le grain 3 qui se trouve sur l'éprouvette EP1407-1. Ces figures de pôles confirment donc la symétrie de ces grains. Toutefois, une légère désorientation de 5° est mise en évidence.

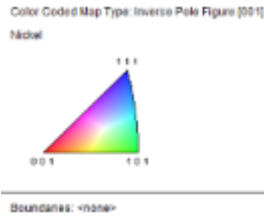


Figure A3.5. Figure de pôles inverse obtenue par EBSD – EP1406-1 face A

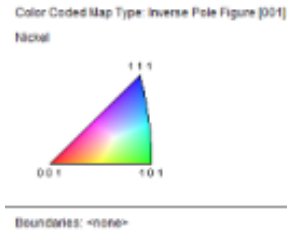


Figure A3.6. Figure de pôles inverse obtenue par EBSD - EP1407-1 face A

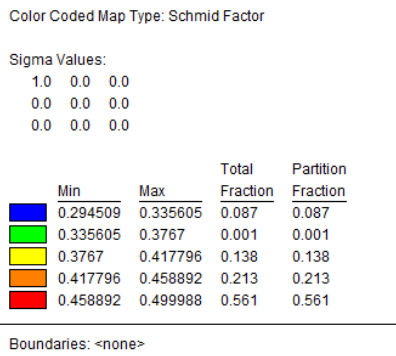
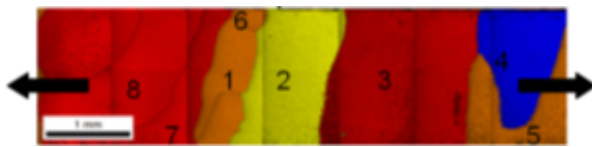


Figure A3.7. Cartographie du facteur de Schmid EP1406-1 face A

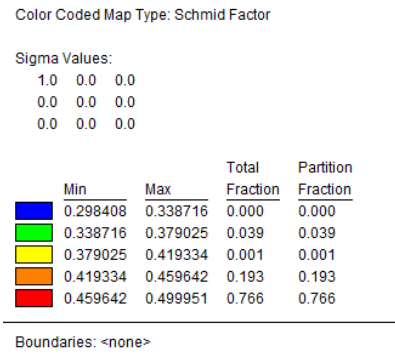
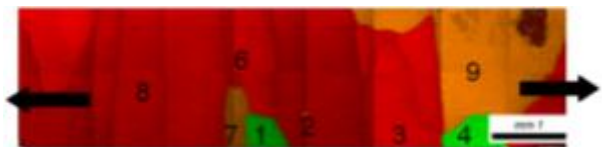


Figure A3.8. Cartographie du facteur de Schmid EP1407-1 face A

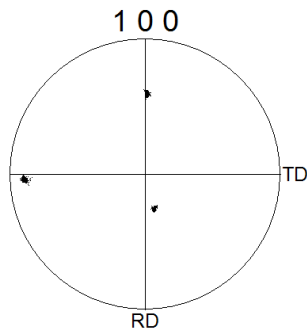


Figure A3.9. Figure de pôles <100> - grain 3 EP1406-1 face A

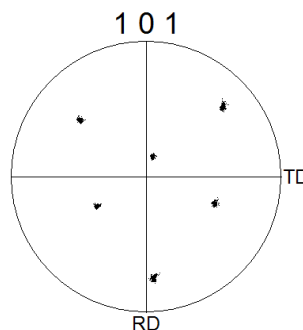


Figure A3.10. Figure de pôles <101> - grain 3 EP1406-1 face A

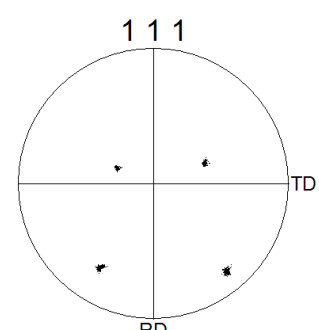


Figure A3.11. Figure de pôles <111> - grain 3 EP1406-1 face A

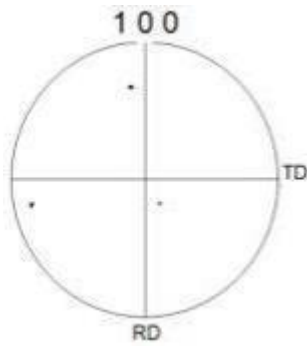


Figure A3.12. Figure de pôles <100> - grain 3 EP1407-1 face A

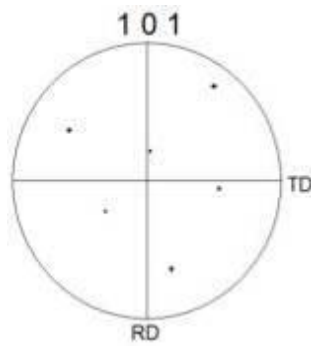


Figure A3.13. Figure de pôles <101> - grain 3 EP1407-1 face A

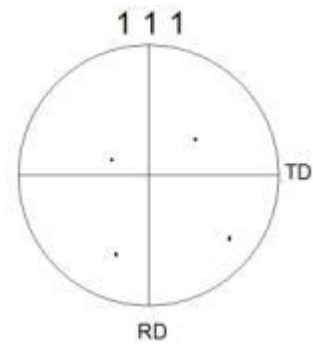


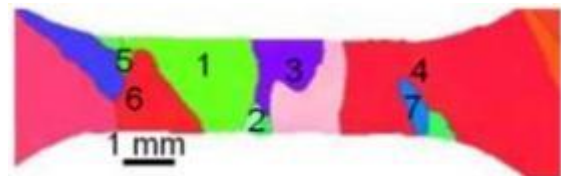
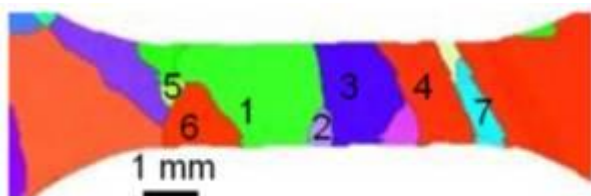
Figure A3.14. Figure de pôles <111> - grain 3 EP1407-1 face A

La synthèse des valeurs de facteur de Schmid obtenues pour chaque grain sur les deux éprouvettes est présentée dans le Tableau A3.1.

EP1406-1 face A		EP1407-1 face A	
N° du grain	Facteur de Schmid	N° du grain	Facteur de Schmid
1	0,43	1	0,35
2	0,41	2	0,48
3	0,49	3	0,48
4	0,29	4	0,37
5	0,44	5	0,47
6	0,45	6	0,47
7	0,46	7	0,41
8	0,47	8	0,47
9		9	0,41

Tableau A3.1. Tableau de synthèse des valeurs du facteur de Schmid pour les grains des éprouvettes EP1406-1 face A et EP1407-1 face A (système de glissement {111} <110>)

On peut noter que le grain numéroté 9 sur l'éprouvette EP 1407-1 face A n'a pas été identifié sur l'éprouvette EP1406-1 face A en raison de la précision lors du prélèvement de l'éprouvette depuis l'échantillon massif.



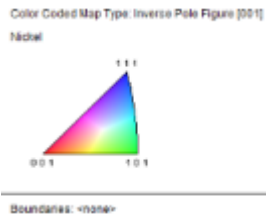


Figure A3.15. Figure de pôles inverse obtenue par EBSD- P1406-2 face B

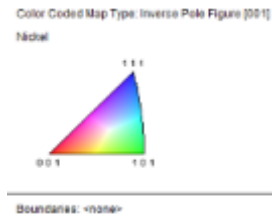


Figure A3.16. Figure de pôles inverse obtenue par EBSD - EP1406-3 face A

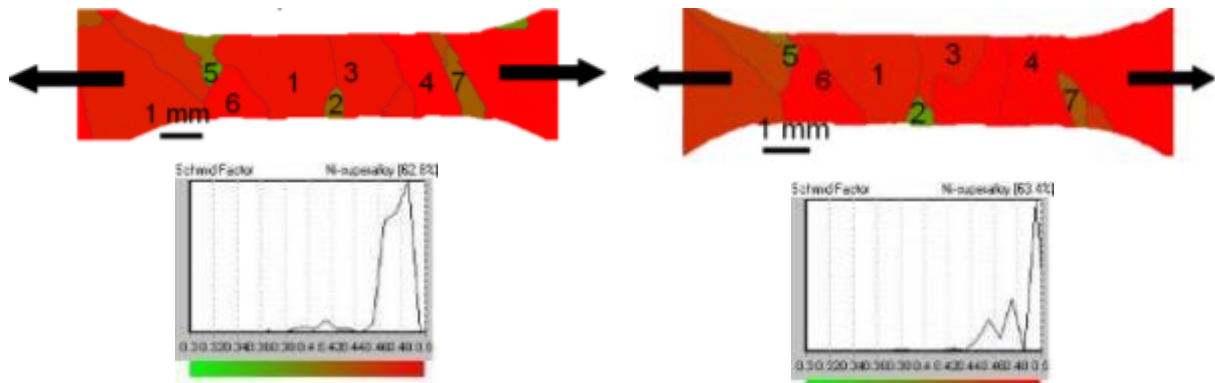


Figure A3. 17. Cartographie du facteur de Schmid EP1406-2 face B

Figure A3. 18. Cartographie du facteur de Schmid EP1406-3 face A

EP1406-2 face B		EP1406-3 face A	
N° du grain	Facteur de Schmid	N° du grain	Facteur de Schmid
1	0,49	1	0,48
2	0,42	2	0,38
3	0,49	3	0,48
4	0,49	4	0,5
5	0,38	5	0,39
6	0,5	6	0,5
7	0,43	7	0,43

Tableau A3.2. Tableau de synthèse des facteurs de Schmid pour les grains (éprouvettes EP1406-2 face B et EP1406-3 face A)

D'après les analyses EBSD, un premier choix des grains et des joints de grain d'intérêt a été fait afin de déterminer les éprouvettes qui seront testées en traction.

La cartographie du facteur de Schmid sur l'éprouvette EP1406-1 face A (Figure A3.7) met en évidence les couples de grains 2/3, 3/4 et 4/5, pour lesquels les grains ont des facteurs de Schmid très différents. Ces grains sont potentiellement à étudier :

- le couple de grains 2/3 : le grain numéro 2 correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,41 tandis que le grain voisin, numéro 3, correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,49, soit un écart de 17% entre ces grains ;

- le couple de grains 3/4 : le grain numéro 3 correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,49 tandis que le grain voisin, numéro 4, correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,29, soit un écart de 40% entre ces grains ;
- le couple de grains 4/5 : le grain numéro 4 correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,29 tandis que le grain voisin, numéro 5, correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,44, soit un écart de 34% entre ces grains.

Sur l'éprouvette EP1407-1 face A la cartographie des facteurs de Schmid (Figure A3.8) met en évidence les couples de grains potentiellement à étudier suivants :

- le couple de grains 1/2 : le grain 1 correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,35 tandis que le grain voisin, numéro 2, correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,48 soit un écart de 27% ;
- le couple de grains 3/4 : le grain 3 correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,48 tandis que le grain voisin, numéro 2, correspond à une valeur du facteur de Schmid de 0,37 soit un écart de 22%.

La cartographie des facteurs de Schmid pour l'éprouvette EP1406-2 face B (Figure A3.17) met en évidence que les couples de grains 1/2, 5/6 et 4/7 sont potentiellement à étudier :

- le couple de grains 1/2 : le grain 1 a une valeur de facteur de Schmid de 0,49 tandis que le grain 2 a une valeur de 0,42 soit un écart de 14% ;
- le couple de grains 5/6 : le grain 5 a une valeur de facteur de Schmid de 0,38 tandis que le grain 6 a une valeur de 0,5 soit un écart de 24% ;
- le couple de grains 4/7 : le grain 4 a une valeur de facteur de Schmid de 0,49 tandis que le grain 7 a une valeur de 0,43 soit un écart de 12%.

La cartographie de facteur de Schmid pour l'éprouvette EP1406-3 face A (Figure A3.18) met en évidence les mêmes couples de grain à étudier :

- le couple de grains 1/2. Le grain 1 a une valeur de facteur de Schmid de 0,48 tandis que le grain 2 a une valeur de 0,38 soit un écart de 20% ;
- le couple de grains 5/6. Le grain 5 a une valeur de facteur de Schmid de 0,39 tandis que le grain 6 a une valeur de 0,5 soit un écart de 22% ;
- le couple de grains 4/7. Le grain 4 a une valeur de facteur de Schmid de 0,49 tandis que le grain 7 a une valeur de 0,43 soit un écart de 12% entre ces grains.

On peut noter que les facteurs de Schmid ne sont pas identiques sur les deux faces en vis à vis. Cette différence peut s'expliquer soit à un effet de découpe du barreau et d'usinage des éprouvettes conduisant à une légère désorientation des deux faces, soit à un positionnement de l'échantillon légèrement différent dans le MEB.

Il a été décidé de faire des essais de traction sur les éprouvettes EP1406-1 face A et EP1406-2 face B en raison de l'écart de facteur du Schmid entre les couples de grains ci-dessous :

- EP1406-1 face A entre les grains 3/4 pour un écart de 40%, EP1406-2 face B entre les grains 5/6 pour un écart de 24%.

1.2.2. Détermination des champs de déformation

Les essais de traction ont été réalisés au Centre de Matériaux des Mines ParisTech sur une machine de traction Instron.

Nous avons choisi de déformer les éprouvettes EP1406-1 face A et EP1406-2 face B en visant comme critère d'arrêt une déformation macroscopique de 10%. Cette déformation macroscopique est mesurée entre deux repères choisis dans la longueur utile de l'éprouvette dans des grains de suffisamment grandes tailles et de facteur de Schmid

moyen. Un mouchetis noir sur fond blanc a été déposé sur la surface des éprouvettes afin de mesurer les champs de déformation *in-situ* via une caméra numérique.

Les essais de traction ont été réalisés avec une vitesse de déplacement traverse de 10 $\mu\text{m/s}$. Sur la Figure A3.19 sont présentées les courbes de traction pour les deux éprouvettes.

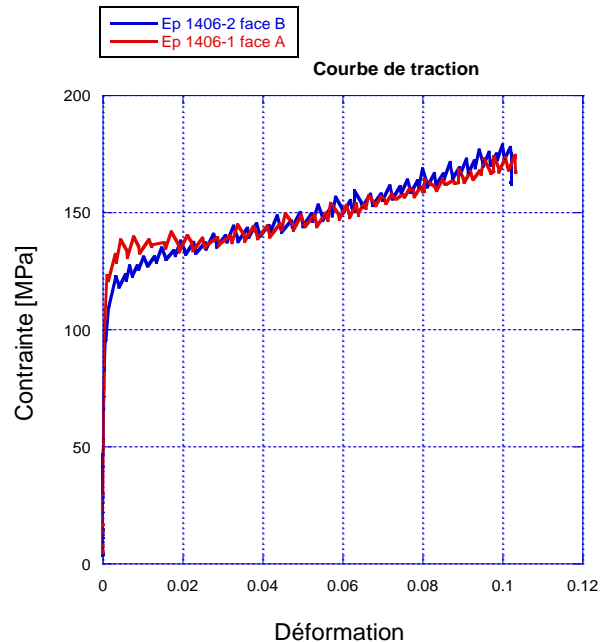


Figure A3.19. Superpositions des courbes de traction des deux éprouvettes (température ambiante)

Les champs de déformation ont été mesurés par corrélation d'images avec le logiciel CORRELI. Sur la Figure A3.20 sont représentés les champs de déformations obtenus sur l'éprouvette EP1406-1 face A (Figure A3.20) ainsi que la cartographie MEB (Figure A3.21) réalisée sur la partie utile de l'éprouvette après l'essai de traction. On peut constater sur la cartographie des champs de déformation qu'il y a une distribution hétérogène du taux de déformation. La couleur rouge correspond à un taux de déformation de 0%, la couleur violette à un taux de déformation de 50%. Sur la partie centrale de l'éprouvette, une localisation de la déformation de l'éprouvette est observée. À proximité de la zone centrale, on peut constater, si on regarde la cartographie MEB de l'éprouvette EP1406-1 face A après déformation, qu'une déformation de l'ordre de 20% (couleur verte) est observée dans le grain numéro 2 alors qu'une déformation de l'ordre de 5% (couleur orange) est observée dans le grain numéro 3. Dans la zone basse de l'éprouvette, une zone de faible déformation (0-5%, couleur rouge) correspondant au grain 4 est observée à proximité d'une zone avec un taux de déformation de l'ordre de 10% (couleur jaune orangé) correspondant au grain 5.

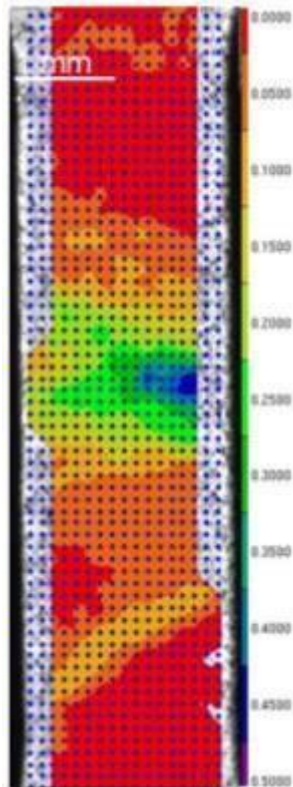


Figure A3.20. Champs de déformation (déformation équivalente de Von Mises) EP1406-1 face A

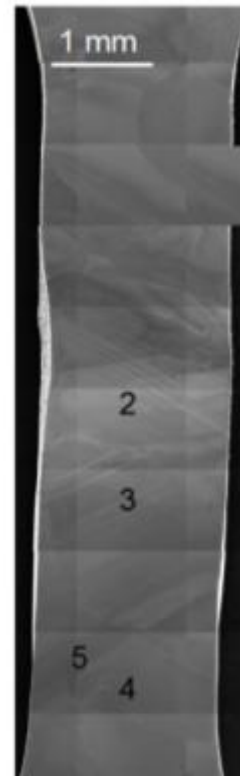


Figure A3.21. Cartographie MEB EP1406-1 face A après l'essai de traction

On peut constater que les déformations mesurées sur les grains 2 et 3 ne coïncident pas avec les prévisions données par le calcul du facteur de Schmid (Figure A3.7) avant l'essai de déformation. En effet, après l'essai de déformation, le grain 2 (~20% déformation) est plus déformé que le grain 3 (~5% déformation) alors que le calcul du facteur de Schmid sur le grain 2 (F.S = 0,41) prévoit une plus faible déformation que celle sur le grain 3 (F.S. = 0,49) (cf. tableau 13). Cela pourrait s'expliquer par le fait que pendant l'essai de traction, d'autres systèmes de glissement se sont activés et que la déformation se serait localisée dans le grain 2. Les déformations des grains 4 et 5 sont cohérentes avec la tendance donnée par les facteurs de Schmid calculés avant l'essai de traction.

Sur la Figure A3.22 sont représentés les champs de déformation mesurés pour l'éprouvette EP1406-2 face B ainsi que la cartographie MEB de l'éprouvette après l'essai de déformation (Figure A3.23).

La cartographie de la Figure A3.22 montre que la déformation n'est pas homogène sur la partie utile de l'éprouvette. La couleur rouge correspond à un taux de déformation inférieur à 2 % alors que la couleur violette correspond à un taux de déformation compris entre 20% et 22%. Dans la partie supérieure de l'éprouvette, à proximité de la tête, une autre zone d'intérêt est mise en évidence :

- une zone avec un faible taux de déformation, quasi nul, qui correspondrait au grain numéro 7 sur la Figure A3.23
- une zone avec un taux de déformation de l'ordre de 10 % (couleur vert) qui correspondrait au grain numéro 4.

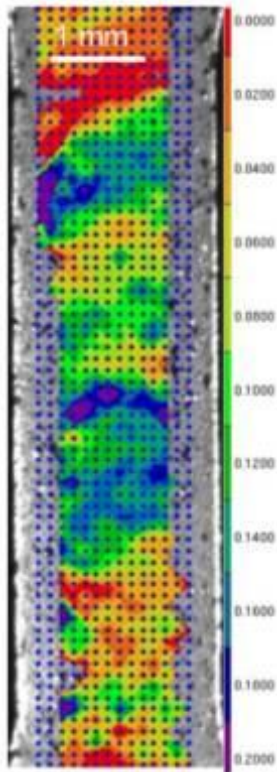


Figure A3.22. Champs de déformation (EP1406-2 face B) Déformation macroscopique de 10%



Figure A3.23. Cartographie MEB (EP1406-2 face B). Déformation macroscopique de 10%

On peut constater que les champs de déformations obtenus sur ces grains (7 et 4) sont cohérents avec les facteurs de Schmid (voir tableau A3.2) mesurés avant l'essai de déformation.

Choix des joints de grains à étudier par la sonde atomique

D'après les résultats des mesures de champs de déformation, il a été décidé d'étudier par sonde atomique les grains suivants :

- grains 2/3 et 4/5 à l'état déformé (EP1406-1 face A),
- grains 2/3 et 4/9 à l'état non-déformé (EP1407-1 face A),
- grains 4/X à l'état déformé (EP1406-2 face B). Il est à noter que le polissage réalisé après l'essai de traction a modifié la répartition des grains. Un nouveau grain (identifié X) est apparu entre les grains 7 et 4. La suite de l'étude a donc été réalisée entre les grains X et 4.
- grains 4/7 à l'état non-déformé (EP1406-3 face A).

1.3. Préparation des pointes par FIB

1.3.1. Marquage FIB

Des marquages par FIB ont été réalisés sur les joints de grains afin de repérer plus facilement les grains tout au long des différentes étapes ultérieures dont le dépôt de chrome et le traitement thermique et à l'issue desquelles il doit toujours être possible d'identifier les joints de grains. Sur la Figure A3.24 et sur Figure A3.25 sont représentés les marquages FIB qui ont été faits sur les grains 2/3 et 4/5 pour EP1406-1 à l'état déformé. Les marquages

FIB ont été réalisés sur tous les joints de grains qui ont été proposés pour l'étude, à l'état déformé et à l'état non déformé. Ils ont été réalisés à l'Institut de Matériaux Microélectronique, Nanoscience de Provence de Université de Marseille par M. Descoins.

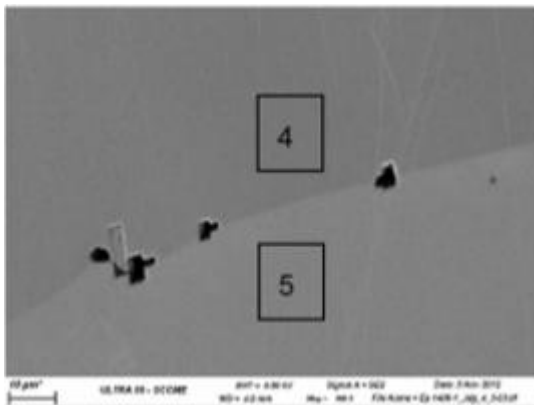


Figure A3.24. Marquage FIB sur le joint de grains 4/5. EP 1406-1 face A déformé

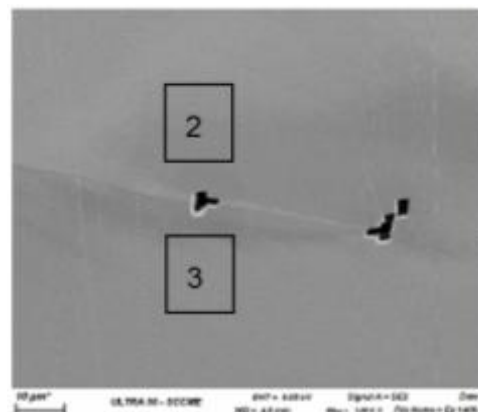


Figure A3.25. Marquage FIB sur le joint de grains 2/3 EP 1406-1 face A déformé

1.3.2. Préparations de pointes pour la sonde atomique

Pendant l'essai de traction, des lignes de glissement ont émergé à la surface de l'échantillon. Ces lignes de glissement peuvent perturber les analyses donc, après l'essai de traction et avant le dépôt de chrome, un polissage à l'OPA et par table vibrante a été réalisé afin d'éliminer la rugosité de surface. Pour étudier l'influence du taux de déformation local sur la diffusion du chrome, un dépôt de 5nm du marqueur isotopique ^{54}Cr a été déposé par évaporation sous vide sur les éprouvettes. Le traitement de diffusion a été réalisé à 500°C pendant 30 heures sous vide. A l'issue de ce traitement thermique, les pointes ont été prélevées par FIB.

Sur les figures A3.26 à A3.33 sont représentées les étapes qui ont été faites afin de préparer les pointes pour l'étude par la sonde atomique. D'abord une couche de nickel (50nm) puis une couche de platine (100nm) sont déposées sur la surface de l'éprouvette afin de protéger la surface pendant la préparation de la pointe (Figure A3.26). Le pré découpage du "wedge" d'une longueur de 20 µm le long du joint de grains est réalisé par FIB. Le wedge est pré-découpé de telle sorte que le joint de grains se trouve juste au milieu. Une fois le wedge pré-découpé, il est soudé avec du platine sur un micromanipulateur (Figure A3.27). Ensuite, l'autre extrémité du wedge est soudée avec du platine sur un support de pointe et le wedge est découpé de façon à laisser une ébauche de pointe (figures A3.28 et A3.29). Environ 5 pointes peuvent être usinées dans un même wedge. Les pointes finales sont usinées par un amincissement annulaire par FIB (figures A3.30 et A3.31) jusqu'à un diamètre de 80 nm et une profondeur de 400 nm. Sur les figures A3.32 et A3.34 sont présentées les pointes finales M25 et M26.

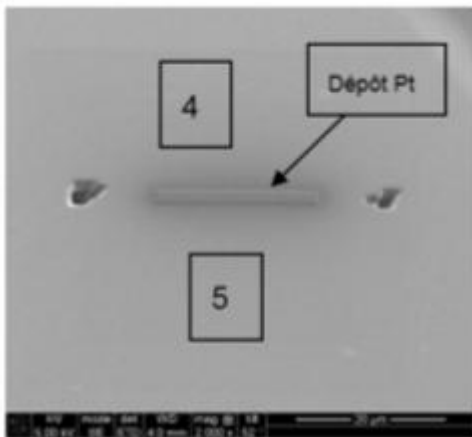


Figure A3.26. Dépôt de platine sur le joint de grains 4/5

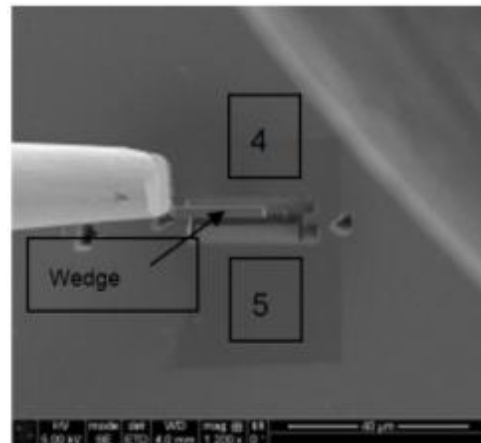


Figure A3. 27. Prélèvement du wedge sur le joint de grains 4/5

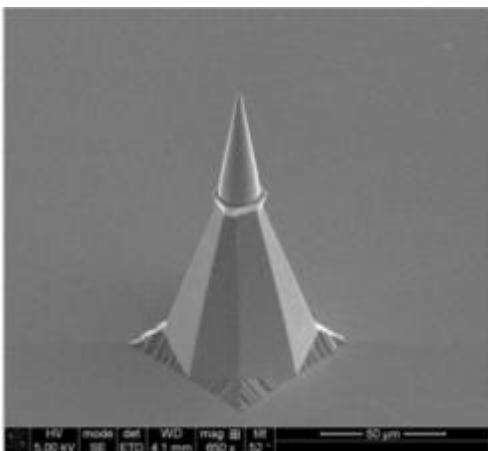


Figure A3.28. Support de pointe

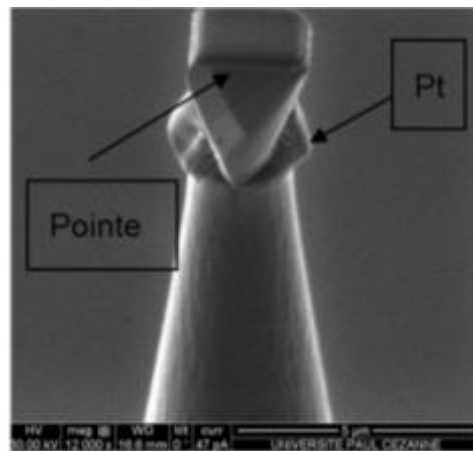


Figure A3.29. Ebauche de pointe après découpe

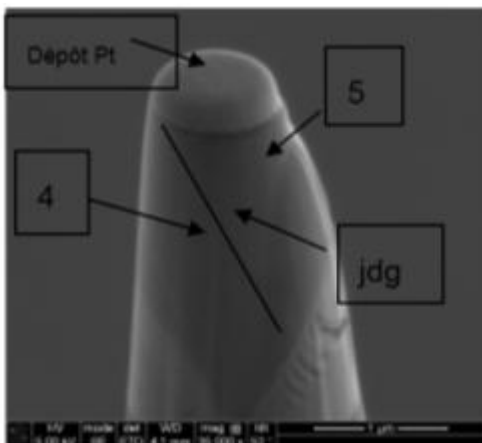


Figure A3.30. Préparation de la pointe M25

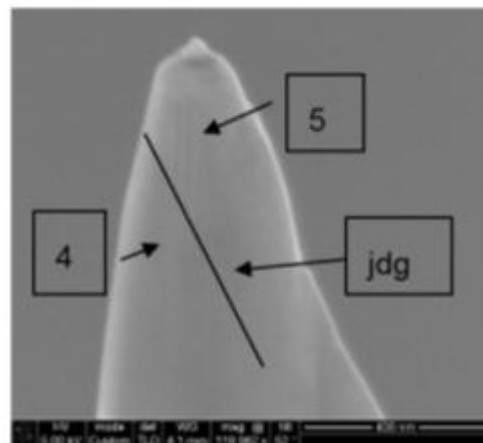


Figure A3.32. Pointe finale M25

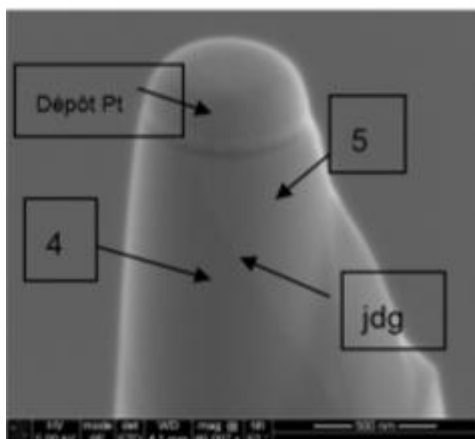


Figure A3.31. Préparation de la pointe M26

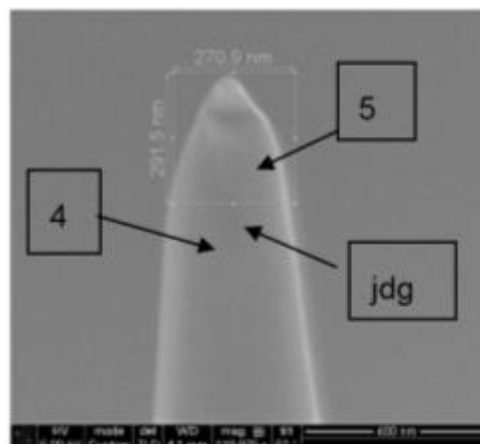


Figure A3.33. Pointe finale M26

Dans le cadre de notre étude, au total 15 pointes ont été préparées. Il s'agit des pointes suivantes :

- M22, M23, M24, M25 M26 pour le joint de grains 4/5 de l'éprouvette EP1406-1 face A (éprouvette déformée),
- M27, M28, M29, M30, M31 pour le joint de grains 2/3 de l'éprouvette EP1406-1 face A (éprouvette déformée),
- M32, M33, M34, M35, M36 pour le joint de grains 2/3 de l'éprouvette EP1407-1 face A (éprouvette non déformée).

Suite à cette étape de préparation des pointes, nous avons constaté que :

- pour les pointes M28, M29, M30, M31 (joint de grains 2/3) prélevées sur l'éprouvette déformée EP1406-1 face A, le joint de grains était visible et débouchait à proximité de l'extrémité de la pointe. Ces pointes ont été choisies pour être analysées en priorité car la position du joint de grain convient à notre étude.
- pour les pointes M23, M24, M25, M 26 (joint de grains 4/5, EP1406-1 face A déformée), le joint de grains paraissait déboucher en dessous de l'extrémité de la pointe. Il est donc possible que le joint de grains ne soit pas atteint au cours de l'analyse par sonde atomique.
- pour les pointes M32, M33, M34, M35, M36 qui ont été réalisées sur le joint de grains 2/3 sur l'éprouvette EP1407-1 à l'état non déformé, le wedge a probablement été prélevé légèrement à côté du joint de grains. Le joint de grains n'était donc pas visible sur ces pointes.
- pour la pointe M27 prélevées sur le joint de grains 2/3 de EP1406-1 face A, nous n'avons pas réussi à identifier le joint de grains sur la pointe finale, sans pouvoir déterminer si l'amincissement final de la pointe a conduit à l'élimination du joint de grains ou si le joint de grains n'est simplement plus visible au FIB en raison d'un problème de contraste.
- pour la pointe M22 prélevée sur le joint de grains 4/5 de EP1406-1 face A, nous n'avons pas identifié le joint de grain donc cette pointe n'a pas été amincie jusqu'à l'étape finale.

1.3.3. Bilans des pointes réalisés par la sonde atomique

Le Tableau A3.1 présente un bilan et un état d'avancement des expériences en sonde atomique ainsi que les conditions expérimentales utilisées (mode d'évaporation, puissance appliquée et température de la pointe).

Réf. de la pointe	Référence de l'éprouvette	Conditions expérimentales	Grains État de déformation	Analyse	Jdg observable sur la pointe FIB	Commentaire
M22	E1406-1 face A		4/5 0%/10%	Non	Non	Pas analysée
M23	E1406-1 face A	Laser /0,9 nJ /70K	4/5 0%/10%	Oui	Oui	Flash pendant l'analyse mais une partie de l'analyse est exploitable
M24	E1406-1 face A		4/5 0%/10%	Non	Oui	Pas analysée
M25	E1406-1 face A	Laser /1,3 nJ/70K	4/5 0%/10%	Oui	Oui	analyse réussie
M26	E1406-1 face A	Laser	4/5 0%/10%	Oui	Oui	analyse réussie
M27	E1406-1 face A	Laser	2/3 20%/5%	Oui	Oui	analyse réussie
M28	E1406-1 face A	Laser/0,9nJ/70K	2/3 20%/5%	Oui	Oui	Flash pendant l'analyse
M29	E1406-1 face A	Laser + haute tension 0,9nJ/70K	2/3 20%/5%	Oui	Oui	Flash pendant l'analyse
M30	E1406-1 face A	Laser +haute tension 0,9nJ/70K	2/3 20%/5%	Oui	Oui	Flash pendant l'analyse
M31	E1406-1 face A		2/3 20%/5%	Oui	Oui	N'a pas pu être évaporée
M32	E1407-1 face A	Laser	2/3 Non déformé	Oui	Non	analyse réussie
M33	E1407-1 face A		2/3 Non déformé	Non	Non	Pas analysée
M34	E1407-1 face A		2/3 Non déformé	Non	Non	Pas analysée
M35	E1407-1 face A		2/3 Non déformé	Non	Non	Pas analysée
M36	E1407-1 face A		2/3 Non déformé	Non	Non	Pas analysée

Tableau A3.1. Synthèse des pointes réalisées pour la sonde atomique

1.4. Résultats des analyses par la sonde atomique

Des premières analyses de pointes par sonde atomique tomographique ont été réalisées. Il s'agit de résultats préliminaires qui sont comparés à ceux obtenus par SIMS.

Les premières pointes analysées, référencées M29 et M30, (joint de grains 2/3 EP1406-1 face A, l'éprouvette à l'état déformé) ont été faites dans les conditions suivantes :

- la première partie de la pointe qui est constituée des dépôts de Pt, de Ni et de ⁵⁴Cr a été évaporée en mode laser afin d'éliminer rapidement les dépôts présents en

surface ;

- la deuxième partie de la pointe constituée de l'Alliage 600 a été évaporée en mode haute tension, afin d'avoir une meilleure résolution en profondeur.

La pointe M 28 a flashé en mode laser tandis que la pointe M31 n'a pas pu être évaporée.

Il a été noté que le passage en mode haute tension conduit à une rupture prématurée des pointes. Les analyses ne sont alors pas exploitables.

Pour la suite, il a donc été décidé que les pointes seraient donc évaporées en mode laser pendant toute l'analyse.

Diffusion du chrome dans les grains non-déformés

La pointe M 32 appartient au couple de grain 2/3 de l'éprouvette non déformée. Les analyses ont pour objectif de mettre en évidence :

- la diffusion préférentielle du chrome (^{54}Cr) le long du joint de grain,
- la diffusion du chrome dans le volume à l'état non déformé.

D'après l'analyse par la sonde atomique, le joint de grain n'a pas pu être identifié. Toutefois un enrichissement en ^{54}Cr est mis en évidence sur une profondeur de 10 nm sous le dépôt initial (figures A3.34 et A3.35). Les profils de concentrations réalisés montrent que ce dépôt est partiellement oxydé car le signal du chrome est associé à celui de l'oxygène.

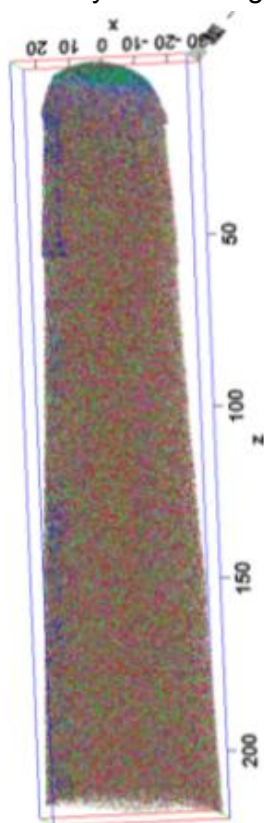


Figure A3.34. Analyse 3D par la sonde atomique de la pointe M 32

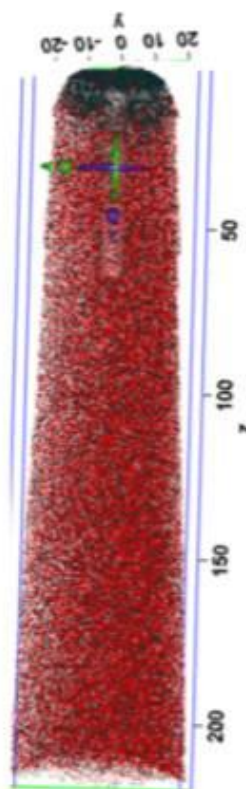


Figure A3.35. Représentation des concentrations de ^{54}Cr en vert foncé et ^{52}Cr en rouge.

Les résultats des analyses par sonde atomique sont comparés au profil SIMS pour les mêmes grains (grains 2 et 3). Ces analyses ont pour objectif de tracer les profils de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr en fonction de la profondeur et de mesurer les coefficients de diffusion correspondants.

Au total 4 analyses SIMS ont été réalisées sur ces grains dont deux analyses SIMS pour chaque grain. Les références de ces analyses sont :

- L2 et L5 pour le grain 2
- L3 et L4 pour le grain 3.

Les figures A3.36 et A3.37 présentent des profils de diffusion du traceurs isotopique ^{54}Cr pour chaque analyse SIMS dans chaque grain. Ces profils sont superposés au profil du chrome (^{54}Cr) de l'échantillon de référence sans traitement thermique.

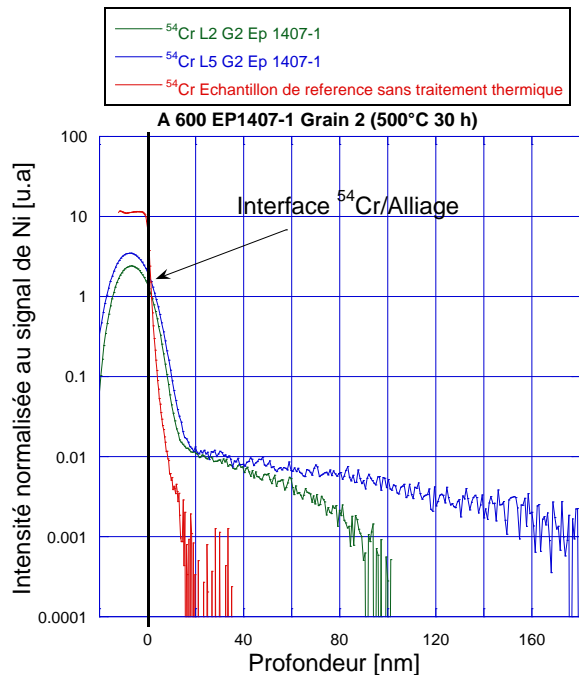


Figure A3.36. Superposition des profils de diffusion SIMS obtenue sur le grain 2 Ep 1407-1

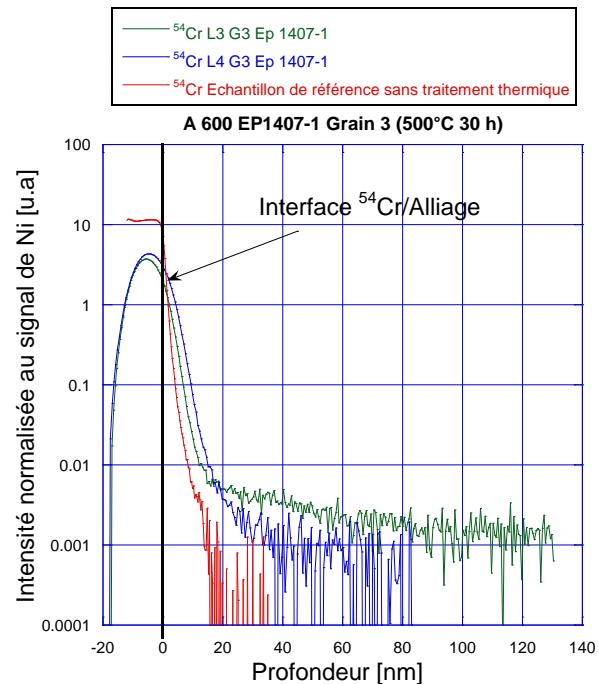


Figure A3.37. Superposition des profils de diffusion SIMS obtenue sur le grain 3 Ep 1407-1

Il faut remarquer que tous les profils de diffusion obtenus sur ces grains présentent deux parties de diffusion :

- Une première partie au-delà de passage de l'interface jusqu'à une profondeur d'environ 20 nm qui représente la diffusion en volume. Cette partie du profil a été observée sur les analyses réalisées sur le monocristal en Alliage 600 (Ep 1656) traité dans les mêmes conditions de traitement thermique.
- Une deuxième partie qui est plus étalée en profondeur à partir de 20 nm. Une image en microscopie optique prise après les analyses SIMS (Figure A3.38) montrent une sous-structure dans les gros grains. Cette sous-structure peut être à l'origine de la queue du profil de diffusion.

La Figure A3.38 présente les images des cratères dont les analyses SIMS ont été réalisées.

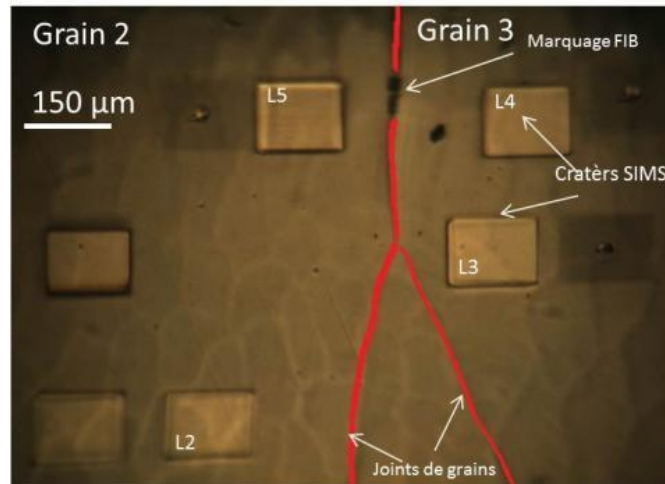


Figure A3.38. Image en microscopie optique de cratères SIMS

L'ajustement du profil de diffusion afin de calculer le coefficient de diffusion en volume a été pris en compte que sur la première partie du profil de diffusion soit entre 5 et 15 nm.

Pour le grain 2, $D_v = 6.10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$

Pour le grain 3, $D_v = 7.10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$

Ces résultats sont inférieures d'un ordre de grandeur que les résultats obtenus sur le monocristal à 500°C $(3\pm 0,6)10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$

Pour la deuxième partie du profil de diffusion le coefficient de diffusion a été calculé en prenant un compte un régime de diffusion type B (diffusion par court-circuit) en considérant que l'épaisseur de court-circuit est de 1 à 10 nm.

La valeur obtenue est :

$$D_{cc} = 5.10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\beta = 250$$

$$\alpha = 0,1$$

Cette valeur est 1000 fois supérieure à la valeur obtenue en volume.

Diffusion du chrome dans les grains pré-déformés (5% -20%)

Les premiers résultats exploitables ont été obtenus sur les pointes M25, M 27 et M 32.

La pointe M 25 (Figure A3.39) a été prélevée sur le joint de grains 4/5 Ep 1406-1 face A. L'analyse a été faite pour un volume de $60 \times 60 \times 200 \text{ nm}^3$. Sur cette figure le Cr total est représenté en gris, Ni en vert, Fe en rouge, O en bleu clair. On peut observer sur cette figure qu'il y a deux zones de volume qui ne se sont pas évaporées complètement pendant l'analyse et notamment :

- la zone comprise entre 40-80 nm,
- la zone comprise entre 150 et 180 nm.

Les profils de concentration ont montré que le chrome (^{54}Cr) en surface de l'échantillon est associé à l'oxygène. D'après ces analyses, le dépôt de chrome en surface de l'échantillon serait donc oxydé.

Les résultats ne permettent de mettre en évidence la présence du ^{54}Cr dans le volume des grains. Il n'est pas non plus possible de repérer le joint de grain. L'exploitation est rendue difficile par le fait que l'évaporation n'est pas homogène.

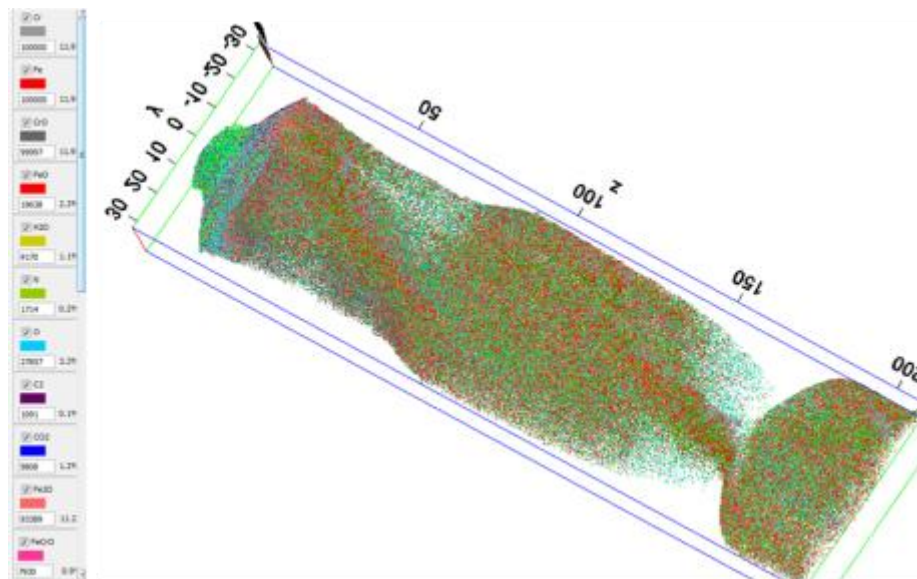


Figure A3.39. Analyse 3D par la sonde atomique de la pointe M25

La pointe M27 (Figure A3.40) appartient au couple de grain 2/3 de l'éprouvette déformée. Le joint de grain sur cette pointe n'a pas pu être identifié. De plus, l'analyse met en évidence une répartition homogène des atomes de chrome et ne permet pas de caractériser sa diffusion.

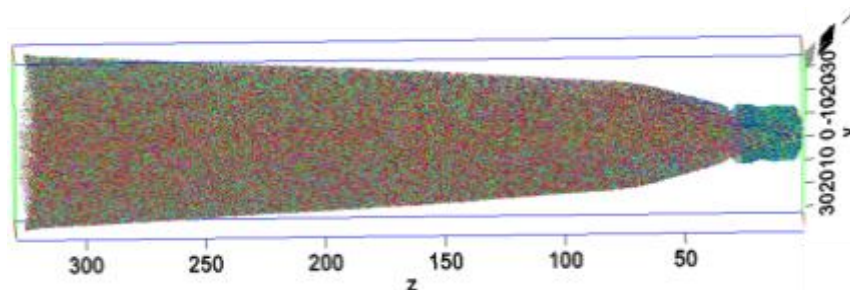


Figure A3.40. Analyse 3D par la sonde atomique de la pointe M 27. Le ^{54}Cr est représenté en vert, le ^{52}Cr en rouge.

Des analyses SIMS ont été réalisés dans les grains pré-déformés 2/3. Ces analyses ont pour objectif de tracer les profils de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr en fonction de la profondeur et de mesurer les coefficients de diffusion correspondants

La Figure A3.41 présente le profil de diffusion du traceur isotopique ^{54}Cr pour le grain 2 avec un taux de déformation locale de 20%. Il faut remarquer que la diffusion en volume sur ce grain est difficile à mettre en évidence.

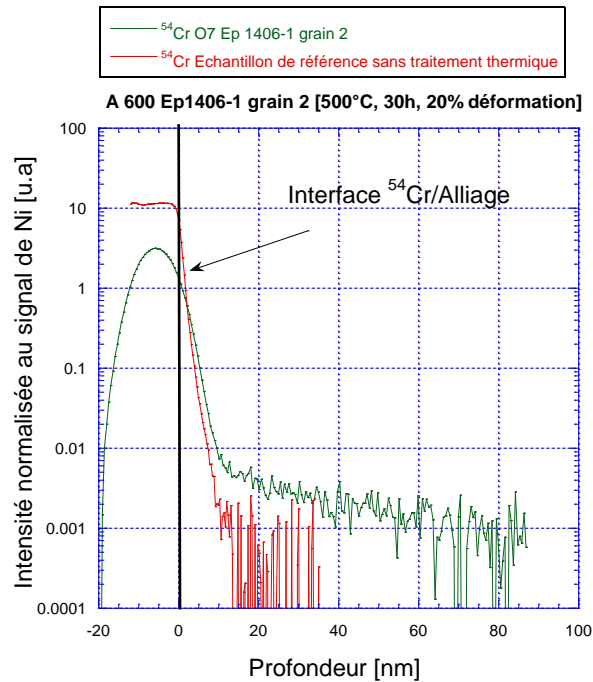


Figure A3.41. superposition de profils SIMS obtenus sur le grain 2 EP 1406-1

Cette annexe présente la mise au point de la préparation d'échantillons destinés à des analyses par sonde atomique tomographique, destinées à mettre en évidence une hétérogénéité de diffusion en volume en fonction de la déformation. Ces premiers essais ont permis d'établir le protocole de choix des zones à étudier via des mesures de champs de déformation notamment. Il a été aussi possible de vérifier la faisabilité du prélèvement de pointes par FIB positionnée sur un joint de grain préalablement choisi. Des premières analyses ont été réalisées avec différents modes d'évaporation. Le mode laser a finalement été retenu. Les cartographies 3 D montrent sur ces premiers échantillons une répartition hétérogène du ^{54}Cr , ce qui est cohérent avec les résultats obtenus sur tous les échantillons prédéformés dont la diffusion en volume ne dépend pas du taux de déformation. D'autre part, il est mis en évidence la difficulté de prélever précisément la pointe au niveau du joint de grain choisi et de conserver sa localisation tout au long du protocole.

Ce travail préliminaire a permis de montrer la faisabilité de ces analyses et devra être poursuivi notamment sur des échantillons dont les conditions de déformation et de traitements thermiques permettront de générer une diffusion hétérogène en volume. D'autre part, afin de mieux comprendre les résultats, des analyses préliminaires par MET et par SIMS seront réalisées sur ces échantillons en préalable des analyses par FIB.

Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de diffusion du chrome

RESUME : L'Alliage 600 (Ni-15%Cr-10%Fe) est réputé sensible à la Corrosion Sous Contrainte (CSC) en milieu primaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Des études récentes ont montré que la diffusion du chrome serait une étape limitante dans le mécanisme de CSC, en particulier, dans le mécanisme d'oxydation interne contrôlée par le taux de défauts local proposée par [Laghoutaris, 2009]. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été de produire des données expérimentales concernant la cinétique de diffusion du chrome en fonction de différents états métallurgiques. Les coefficients de diffusion du chrome ont été mesurés par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) et Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) en volume et aux joints de grains dans la gamme de température 678 K-1060 K sur des échantillons en nickel pur et d'Alliage 600 monocristallin ou polycristallin. Une partie de cette thèse s'est focalisée sur l'effet de la déformation plastique sur la cinétique de diffusion du chrome pour des échantillons en nickel monocristallin (orienté $\langle 101 \rangle$). Les expériences de diffusion ont été réalisées sur des échantillons non déformés, pré-écrouis à 4% et 20% de déformation plastique et sur des essais in-situ de diffusion en fluage. Les résultats ont montré que les coefficients de diffusion mesurés sur les éprouvettes déformées plastiquement sous charge constante sont supérieurs de six ordres de grandeur à ceux obtenus à l'état non déformé ou pré-écroui. L'accélération de la cinétique de diffusion peut être attribuée à un couplage avec les dislocations mobiles.

Mots clés : Alliage 600, nickel, diffusion en volume, diffusion aux joints de grains, diffusion assistée par la mobilité des dislocations, marqueur isotopique, vitesse de déformation, SIMS, GD-OES, GD-MS

Stress corrosion cracking of Alloy 600 in primary water of PWR: chromium diffusion

ABSTRACT : Alloy 600 (Ni-15%Cr-10%Fe) is known to be susceptible to Stress Corrosion Cracking (SCC) in primary water of Pressurized Water Reactors (PWR). Recent studies have shown that chromium diffusion is a controlling rate step in the comprehension of SCC mechanism. In order to improve the understanding and the modelling of SCC of Alloy 600 in PWR primary medium the aim of this study was to collect data on kinetics diffusion of chromium. Volume and grain boundary diffusion of chromium in pure nickel and Alloy 600 (mono and poly-crystals) has been measured in the temperature range 678 K to 1060 K by using Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS) and Glow Discharge-Optical Spectrometry (GD-OES) techniques. A particular emphasis has been dedicated to the influence of plastic deformation on chromium diffusion in nickel single crystals (orientated $\langle 101 \rangle$) for different metallurgical states. The experimental tests were carried out in order to compare the chromium diffusion coefficients in free lattice (not deformed), in pre-hardening specimens (4% and 20%) and in dynamic deformed tensile specimens at 773 K. It has been found that chromium diffusivity measured in dynamic plastic deformed creep specimens were six orders of magnitude greater than those obtained in not deformed or pre-hardening specimens. The enhancement of chromium diffusivity can be attributed to the presence of moving dislocations generated during plastic deformation.

Keywords : Alloy 600, nickel, volume diffusion, grains boundaries diffusion, strain enhanced diffusion, strain rate, SIMS, GD-OES, GD-MS