



HAL
open science

Processus diffusionnels à l'origine de l'évolution de la composition d'un alliage au cours de l'oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires. Application à la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP

Josiane Nguejio Nguimatsia

► **To cite this version:**

Josiane Nguejio Nguimatsia. Processus diffusionnels à l'origine de l'évolution de la composition d'un alliage au cours de l'oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires. Application à la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM054 . tel-01668572

HAL Id: tel-01668572

<https://pastel.hal.science/tel-01668572>

Submitted on 20 Dec 2017

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

**Processus diffusionnels à l'origine de l'évolution de la composition d'un alliage
au cours de l'oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires.**

Application à la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP

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

Spécialité : Sciences et génie des Matériaux

**Soutenue par JOSIANE NGUEJIO
NGUIMATSIA**

Le 09/12/2016

Dirigée par JEROME CREPIN

COMPOSITION DU JURY :

M. Sergiy V. DIVINSKI
Universität Münster, Président du Jury

M. Dominique MANGELINCK
IM2NP Marseille, Rapporteur

M. Éric ANDRIEU
INP Toulouse, Rapporteur

Mme. Clara DESGRANGES
SAFRAN TECH, Membre du jury

M. Thierry COUVANT
EDF R&D, Membre du jury

Mme. Catherine GUERRE
CEA Saclay, Membre du jury

Mme. Cécilie DUHAMEL
MINES ParisTech, Membre du jury

M. Jérôme CREPIN
MINES ParisTech, Membre du jury



A Celui qui est, qui était et qui revient !

A toi tout mon amour.

Remerciements

Ces trois années de recherche n'ont pas pu produire « ce fruit » sans l'aide et le dévouement de toutes les personnes qui y ont travaillées de près ou de loin. Je désire vous adresser toute ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier les membres de ce jury de thèse, pour leur présence, leur engouement lors de la soutenance et le vif intérêt qu'ils ont manifesté pour cette étude. Tous, par leurs questions et remarques ont apporté à ce travail un regard nouveau, intéressant et gratifiant. Ce fût un honneur pour moi que M. Sergiy DIVINSKI ait accepté de présider ce jury.

Je voudrai remercier Jérôme CREPIN, mon directeur de thèse, pour son immense dévouement et sa promptitude à gérer cette étude. Prenant très à cœur le parcours de ses doctorants, il était toujours présent et disponible lorsque le besoin se faisait ressentir. Je te remercie Jérôme d'avoir apporté ce regard critique mais très constructif sur mon travail. J'ai beaucoup appris de toi au cours de ces trois années.

J'en viens à Cécilie DUHAMEL, celle qui a porté cette étude dans son cœur et qui l'a suivi de très près. Une encadrante pas comme on en trouve ailleurs. L'enseignement est vraiment un don en toi Cécilie. Tes précieux conseils m'ont toujours poussée vers l'avant, m'amenant à avoir de plus en plus confiance en moi. Cela m'a permis de m'investir plus encore dans ce travail et de proposer de nouvelles choses. Correctrice redoutable, tu m'as aidée à apporter une bonne structure et une précision dans ce manuscrit. Quelle formation enrichissante j'ai eu à tes côtés !

Je voudrai remercier Catherine GUERRE, qui fût un grand soutien à mes côtés. Toujours dans le souci de rendre mon travail plus agréable, tu as tout mis en place pour que je ne manque pratiquement de rien. J'ai aimé nos échanges, tant professionnel que personnel, ta disponibilité, ton ouverture d'esprit et ta grande patience. J'ai aussi apprécié les membres de ta famille, qui sont des personnes très charmantes. Merci encore pour tout !

J'ai à cœur de remercier Fabrice GASLAIN du Centre des Matériaux, pour son implication dans cette étude. Une grande partie des résultats de ce travail ont vu le jour grâce aux nombreuses heures que nous avons passées devant le MEB-FIB. J'ai beaucoup apprécié nos discussions et nos moments de covoiturage !

Je pense également à François JOMARD du laboratoire GEMaC, qui m'a aidée dans l'analyse et aussi le dépouillement des profils de diffusion au SIMS. Nos nombreux échanges ont été fructueux car cela a permis d'agrémenter ce travail et de me donner de solides connaissances dans la technique d'analyse SIMS. Je te remercie également d'avoir pu participer à ma soutenance de thèse !

Je voudrai remercier le personnel très chaleureux du Centre des Matériaux. Ils sont si nombreux à m'avoir aidée, à avoir pris du temps pour moi. Je pense spécialement à Régis CLEMENT, qui m'a aidée dans la mise en place des essais de fluage. Avec Régis, nous avons partagé des moments très difficiles, « parfois houleux », autour de la machine de fluage. Il faut dire que cette machine nous a tant de fois poussés à bout ! Mais notre

persévérance a fini par payer. Cette expérience vécue avec Régis n'a fait que consolider notre relation. Merci encore Régis !

Je pense également à Vladimir ESIN, qui a cru en mon travail et a manifesté un vif intérêt pour nos résultats. Bien que notre rencontre ait eu lieu pratiquement à la fin de la thèse, j'ai néanmoins été marqué par la personne que tu es, ton efficacité et ton ouverture d'esprit. Merci également pour l'élan nouveau que tu apportes à ces travaux pour le futur. Je tiens également à remercier Loïc NAZÉ pour son aide sur la méthode de Laue, Gérard BRABANT, Marie-Hélène BERGER, le personnel de l'atelier (René CLUZET) et les thésards avec qui j'ai pu développer une amitié (Jacqueline, Lucie, Hiba, Samuel, Franck, Thomas). Merci aussi à toi Catherine ROUIL pour nos discussions et ton amitié !

Je pense aussi à mon service d'accueil, le SCCME au CEA. Je voudrais remercier les chefs de laboratoire du LECA que j'ai pu rencontrer au cours de ces années de thèse : Stéphane PERRIN pour ses conseils et Marion LE FLEM pour le grand intérêt qu'elle a porté à mon travail. Je remercie aussi Fabrice LEGENDRE, chef du service SCCME, pour ses conseils et sa simplicité. Je voudrais remercier Laure MARTINELLI pour sa disponibilité et les échanges que nous avons eus sur l'oxydation et la modélisation. Je remercie également Frédéric MISERQUE pour sa disponibilité et les analyses XPS qu'il a réalisé pour nous. Merci aussi à Marc MAISONNEUVE, avec qui j'ai pu travailler sur cette étude. Tu as été d'une aide très précieuse. J'ai aimé ta simplicité de tous les jours et les moments de covoiturage que nous avons eus à Evry !

Je pense aux échanges, toujours dans la bonne humeur, que j'ai partagés avec Frantz, Julia, Matthias, Elisabeth, Fred, Marie, Quentin (les deux !), Aurore, Philippe, Anne, Brice, Anitha, Anne-Cécile, Cristian, Léa, Thomas et bien d'autres. Je ne peux oublier Mylène et Françoise pour leur aide précieuse.

Enfin, je m'adresse à ceux qui m'ont soutenu dans ma famille, ma mère que j'aime tendrement, mon père pour la confiance qu'il m'accorde et mes frères et sœurs. Merci à vous, Christelle et Sylvain d'avoir été là pendant les derniers moments. Je pense aussi à mon amie, Alicia pour tes nombreux encouragements et tes prières pour moi. Je n'oublie pas ma chère Arlette (ma deuxième maman) et toute sa famille. Merci aussi à toi Dorine, mon amie, désormais au Gabon.

Et pour finir, je ne peux oublier Celui sans qui tout cela n'aurait pas été possible, Jésus-Christ, mon Sauveur, qui m'a *saisi* par Son amour. C'est pourquoi...

*« ... je cours [avec ardeur], pour tâcher de Le saisir,
puisque moi aussi j'ai été saisi par Lui »*

Philippiens 3/12, la Bible.

Table des matières

CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART.....	5
II.1 Corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire.....	6
II.1.1 Paramètres influençant le phénomène de corrosion sous contrainte.....	7
II.1.1.1 Paramètres liés au milieu.....	7
II.1.1.2 Paramètres liés au matériau.....	9
II.1.1.3 Paramètres liés au chargement mécanique.....	10
II.1.2 Modèles d'oxydation interne.....	12
II.1.2.1 Modèle d'oxydation interne de Scott.....	12
II.1.2.2 Description des oxydes formés dans les fissures de CSC.....	13
II.1.2.3 Modèle d'oxydation sélective et dissymétrique aux joints de grains.....	14
II.2 Appauvrissement en chrome après l'oxydation.....	16
II.2.1 Oxydation à haute température.....	16
II.2.1.1 Modélisation de l'appauvrissement en chrome : modèle de Wagner.....	16
II.2.1.2 Appauvrissement en chrome à haute température.....	18
II.2.2 Caractérisation des couches superficielles de corrosion en milieu primaire	19
II.2.3 Caractérisation des oxydes intergranulaires (IG).....	22
II.2.3.1 Appauvrissement en chrome en pointe de pénétrations d'oxydes IG.....	22
II.2.3.2 Appauvrissement en chrome en pointe de fissure de CSC.....	24
II.3 Origine de l'appauvrissement en chrome.....	27
II.3.1 Diffusion du chrome en volume.....	27
II.3.2 Hypothèse 1 : Injection des lacunes.....	28
II.3.3 Hypothèse 2 : Migration des joints de grains induite par la diffusion.....	29
II.3.4 Hypothèse 3 : Diffusion accélérée par la plasticité.....	31
II.3.4.1 Effet de la pré-déformation sur la diffusion.....	31
II.3.4.2 Effet de la plasticité sur la diffusion.....	33
II.3.4.3 Modélisation de la diffusion accélérée par la plasticité.....	35
II.4 Synthèse de la partie bibliographique.....	39

CHAPITRE III :	42
COUPLAGE PLASTICITE – DIFFUSION DANS LE NICKEL	42
III.1 Quelques rappels	43
III.1.1 Essais de fluage	43
III.1.1.1 Généralités sur le fluage	43
III.1.1.2 Mécanismes physiques responsables du fluage	44
III.1.2 Système nickel – chrome – fer	46
III.1.2.1 Diagramme de phases du binaire Ni-Cr	46
III.1.2.2 Diagramme de phases du ternaire Ni-Cr-Fe	46
III.1.3 Diffusion et résolution analytique de l'équation de Fick	47
III.2 Matériau et méthodes expérimentales	49
III.2.1 Méthodologie générale	49
III.2.2 Matériau et préparation des échantillons	50
III.2.2.1 Nickel pur	50
III.2.2.2 Polissage des échantillons	51
III.2.2.3 Dépôt de chrome par évaporation sous vide	51
III.3 Essais de diffusion sous charge	55
III.3.1 Réalisation des essais	55
III.3.1.1 Dispositif	55
III.3.1.2 Déroulement de l'essai	56
III.3.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	61
III.3.2.1 Principe de la technique	61
III.3.2.2 Mesure de la profondeur du cratère	62
III.3.2.3 Exploitation des analyses SIMS	65
III.3.2.4 Méthode de calcul du coefficient de diffusion	68
III.4 Résultats	74
III.4.1 Essai de diffusion sans charge	74
III.4.1.1 Présentation de l'essai	74
III.4.1.2 Coefficient de diffusion en volume	74
III.4.2 Essais de diffusion sous charge	76
III.4.2.1 Matrice des essais	76
III.4.2.2 Résultats des essais mécaniques	77
III.4.3 Diffusion sous charge du chrome dans le nickel	81
III.4.3.1 Coefficient de diffusion assistée par la plasticité à 500°C	81

III.4.3.2 Coefficient de diffusion assistée par la plasticité à 350°C.....	84
III.4.4 Effet de la mise en charge sur la diffusion du chrome	86
III.4.4.1 Présentation des essais.....	86
III.4.4.2 Résultats	87
III.5 Discussion sur le couplage diffusion plasticité	94
III.5.1 Mécanisme du fluage.....	94
III.5.1.1 Approche macroscopique du fluage.....	94
III.5.1.2 Approche microscopique du fluage.....	95
III.5.2 Couplage diffusion – plasticité.....	96
III.5.2.1 Mécanisme de diffusion	96
III.5.2.2 Energie d’activation	101
III.6 Synthèse du chapitre 3.....	102
CHAPITRE IV :	107
MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS INDUITE PAR LA DIFFUSION (DIGM).....	107
IV.1 Bibliographie	108
IV.1.1 Description d’un joint de grains.....	108
IV.1.1.1 Description cristallographique du joint de grains	108
IV.1.1.2 Description mécanique du joint de grains	109
IV.1.1.3 Mobilité des joints de grains.....	109
IV.1.2 Migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM).....	110
IV.1.2.1 Définition.....	110
IV.1.2.2 Synthèse bibliographique des observations expérimentales.....	111
IV.1.2.3 Paramètres influençant la DIGM	114
IV.1.2.4 Mécanismes et forces motrices de la DIGM	116
IV.2 Matériaux et méthodes expérimentales.....	118
IV.2.1 Méthodologie générale.....	118
IV.2.2 Préparation des échantillons.....	119
IV.2.2.1 Composition chimique.....	119
IV.2.2.2 Polissage	119
IV.2.3 Choix des joints de joints.....	120
IV.2.3.1 Identification des joints de grains par EBSD.....	120
IV.2.3.2 Marquage au FIB des joints de grains.....	124
IV.3 Mise en évidence de la DIGM par des traitements thermiques	125
IV.3.1 Plan d’expériences.....	125

IV.3.2 Mise en évidence de la DIGM.....	126
IV.3.2.1 Principe du FIB et applications.....	126
IV.3.2.2 Méthode d'observation des joints de grains en coupe.....	127
IV.3.2.3 Mise en évidence de la DIGM à 500°C.....	128
IV.3.2.4 Observations MET.....	129
IV.3.3 Paramètres influençant la DIGM.....	134
IV.3.3.1 Effet de la désorientation des joints de grains sur la DIGM	134
IV.3.3.2 Effet du dépôt de chrome en surface	142
IV.3.3.3 Oxydation et DIGM.....	143
IV.3.3.4 Effet de la température	144
IV.3.3.5 Effet de la pré-déformation sur la DIGM	146
IV.3.4 Synthèse	148
IV.4 Mise en évidence de la DIGM après oxydation en milieu primaire	151
IV.4.1 Oxydation en milieu primaire.....	151
IV.4.1.1 Matériau	151
IV.4.1.2 Déroulement de l'essai	152
IV.4.2 Résultats	153
IV.4.2.1 Observations de la surface après l'oxydation.....	153
IV.4.2.2 Effet de l'oxydation en milieu primaire sur la DIGM.....	154
IV.4.2.3 Effet de la désorientation des joints de grains.....	158
IV.5 Discussion sur la DIGM	160
IV.6 Synthèse du chapitre 4	164
CHAPITRE V : DISCUSSION GENERALE.....	168
V.1 Déchromisation due au couplage diffusion-plasticité.....	169
V.1.1 Déformation plastique en pointe de fissure	170
V.1.2 Modélisation de l'appauvrissement en chrome.....	171
V.1.2.1 Estimation de la constante cinétique d'oxydation.....	172
V.1.2.2 Estimation de la constante cinétique de corrosion du métal.....	172
V.1.2.3 Appauvrissement en chrome.....	173
V.1.3 Proposition d'un mécanisme de diffusion du chrome dans le grain appauvri en pointe de fissure	175
V.2 Déchromisation due à la migration du joint de grains induite par la diffusion.....	177
V.2.1 Mécanisme et énergie d'activation de la DIGM	177

V.2.2 Appauvrissement en chrome due à la DIGM	182
V.3 Couplage diffusion-plasticité vs DIGM.....	184
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	193
ANNEXES	202
A.1 Annexe 1 : Méthode Laue	203
A.1.1 Principe de la méthode de Laue	203
A.1.2 Analyse du cliché de diffraction.....	203
A.2 Annexe 2 : Essais de diffusion du chrome dans l'Alliage 600	207
A.2.1 Diffusion en volume du chrome dans l'Alliage 600.....	207
A.2.1.1 Préparation de l'échantillon.....	207
A.2.1.2 Essai de diffusion et résultats.....	209
A.2.2 Diffusion sous charge du chrome dans l'Alliage 600.....	212
A.2.2.1 Matériau.....	213
A.2.2.2 Préparation des échantillons.....	213
A.2.2.3 Essai de diffusion sous charge	215
A.3 Annexe 3 : Images MEB des joints de grains.....	218
A.4 Annexe 4 : estimation de la constante cinétique d'oxydation à 500°C	219

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) sont des réacteurs nucléaires dits de génération II. Ils sont principalement utilisés en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. La France compte 58 réacteurs de type REP, qui assurent la fourniture d'environ 78% de l'énergie électrique. Les principaux composants des différents circuits (primaire, secondaire et de refroidissement) sont présentés sur la Figure I - 1.

Le circuit primaire comprend le cœur du réacteur, le pressuriseur, siège d'un milieu diphasique (eau/vapeur) qui a pour objectif de maintenir l'eau à l'état liquide dans le reste du circuit primaire et le générateur de vapeur (GV), qui permet l'échange de chaleur entre le circuit primaire et le circuit secondaire. Le combustible est conditionné sous forme de pastilles empilées dans des gaines, appelées crayons combustibles. Ces crayons sont disposés en grappe dans le cœur du réacteur où se déroule la réaction de fission nucléaire. La chaleur produite lors de la fission est transférée à l'eau du circuit primaire qui est maintenue sous haute pression afin de rester liquide à haute température.

La température du milieu primaire est comprise entre 290°C au niveau de la branche froide et 330°C au niveau de la branche chaude. Cette chaleur est transférée au circuit secondaire, sans contact entre les deux milieux, grâce aux tubes des générateurs de vapeur (GV). Le GV joue ainsi le rôle d'échangeur thermique et de barrière de confinement entre le circuit primaire et le circuit secondaire.

La vapeur produite côté secondaire au niveau des GV passe ensuite au travers d'une turbine dont la rotation entraîne la mise en route de l'alternateur qui produit l'électricité. Enfin, la vapeur est refroidie au niveau du condenseur à l'aide d'une source froide qui provient d'un fleuve ou de la mer.

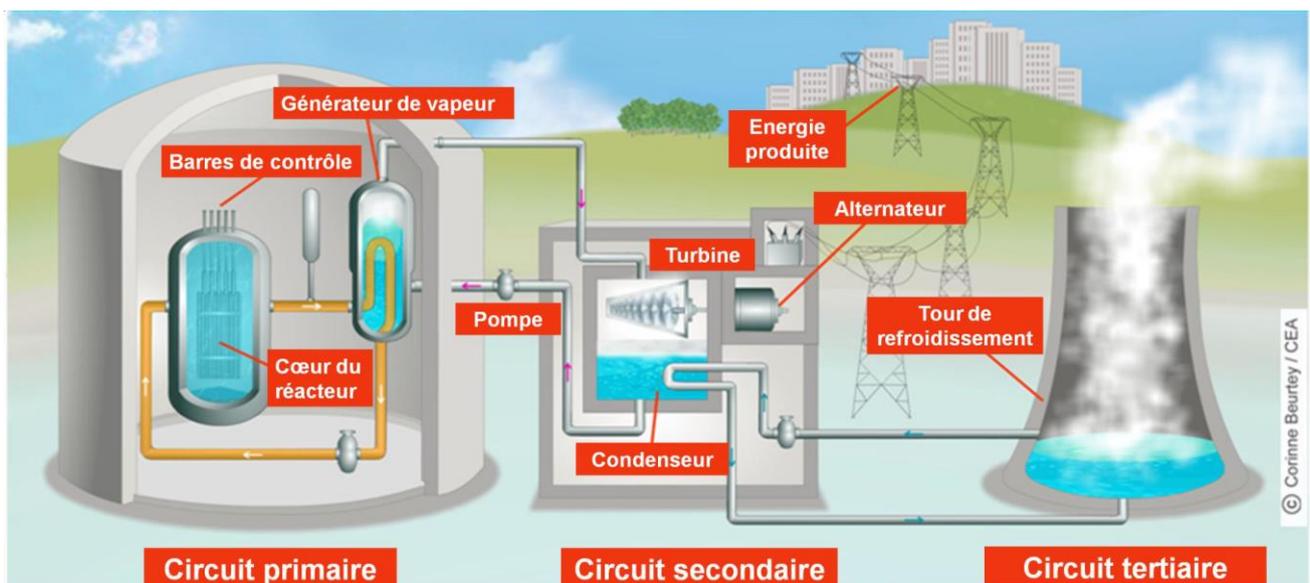


Figure I - 1 : Schéma du fonctionnement d'un Réacteur à Eau sous Pression : REP (source : CEA)

En terme de matériaux, environ 80% de la surface métallique du circuit primaire est composée d'alliages inoxydables en Fe-Ni-Cr en raison de leur aptitude à résister à la corrosion. L'Alliage 600 ou A600 (Ni-15%Cr-10%Fe) a été utilisé en France pour la fabrication des tubes de GV dès les années 70 en remplacement de l'acier inoxydable 18-10 (18%Cr -10%Ni) qui s'était avéré très sensible à la corrosion sous contrainte (CSC). Rapidement, il a été observé, sur les composants en A600 MA (mill-annealed - recuit après laminage), l'apparition de fissures de CSC. Suite à ce problème, l'A600 MA a été remplacé par l'A600 TT (traité thermiquement) qui présente une meilleure résistance à la CSC, attribuée à la précipitation de carbures de chrome intergranulaires lors du dernier traitement thermique.

Sur des centrales récentes avec des GV mis en service autour des années 1990, un alliage plus résistant que l'A600 a été choisi, l'Alliage 690 (A690). Ce matériau contient une teneur en chrome plus importante (autour de 30%) ce qui apporte une bonne résistance à la CSC. Des campagnes de remplacement des générateurs de vapeur sont donc réalisées. Néanmoins, tous les composants du réacteur en A600 ne peuvent être remplacés. L'enjeu est donc de savoir quelle sera la durée d'exploitation de ces composants.

Dans ce contexte, la compréhension du mécanisme de corrosion sous contrainte demeure au cœur du sujet pour une meilleure optimisation des performances de ces matériaux et pour garantir le fait que l'Alliage 690 sera immune dans le temps.

Différents mécanismes, issus des études antérieures, sont proposés en vue de modéliser l'amorçage et la propagation des fissures de CSC. L'une d'entre elles fait mention d'un modèle de propagation de la CSC, basé sur une oxydation sélective et dissymétrique du joint de grains en pointe de fissure ([Laghoutaris, 2009](#)). L'oxyde formé, du Cr_2O_3 , aurait un effet fragilisant sur la tenue mécanique du joint de grains, entraînant la fissuration intergranulaire selon un processus discontinu. Pour les fissures supposées propageantes, cet oxyde de chrome est associé à la formation d'une zone appauvrie en chrome, observée uniquement dans un des deux grains adjacents au joint de grains oxydé. La cinétique de diffusion du chrome étant plus lente que celle de l'oxygène, il est supposé que la diffusion du chrome soit l'étape limitante de la propagation de la fissure. Parallèlement, des appauvrissements en chrome sont également observés en pointe des pénétrations d'oxyde intergranulaires, qui sont supposées jouer un rôle primordial dans l'étape d'amorçage des fissures de CSC. La détermination des mécanismes à l'origine de ces zones appauvries en chrome est donc un enjeu essentiel pour la compréhension de la corrosion sous contrainte en milieu primaire des REP. Cependant, le coefficient de diffusion du Cr dans l'Alliage 600, extrapolé aux basses températures, est trop faible pour expliquer les dimensions des zones appauvries en Cr observées.

L'objectif de la thèse est donc d'identifier des mécanismes permettant de rendre compte de la taille et de l'aspect dissymétrique des zones déchromées en pointe de fissure de CSC. Deux hypothèses seront plus spécifiquement étudiées : l'accélération de la diffusion par la plasticité et la migration des joints de grains induite par la diffusion.

Dans un premier temps, un état de l'art concernant la corrosion sous contrainte et les appauvrissements en chrome observés sera présenté. Les hypothèses à l'origine des zones appauvries en chrome observées en pointe de fissure seront introduites.

Le chapitre 3 présentera les résultats obtenus au cours d'essais de diffusion sous charge du chrome dans le nickel pur ainsi qu'une discussion sur le couplage entre diffusion et plasticité.

Le chapitre 4 s'attachera quant à lui à mettre en évidence l'existence de la migration de joints de grains induite par la diffusion (ou DIGM pour diffusion-induced grain boundary migration) dans le système nickel-chrome. L'effet de divers paramètres tels que nature du joint de grains, température et oxydation sur le phénomène de DIGM sera présenté.

Enfin, il s'agira d'étudier, dans le chapitre 5, si les deux hypothèses abordées dans les précédents chapitres permettent d'expliquer la formation de zones appauvries en chrome en pointe de fissure de CSC.

Une conclusion ainsi que des perspectives seront proposées pour clore ce manuscrit.

CHAPITRE II : ETAT DE L'ART

Table des matières

II.1	Corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire	6
II.1.1	Paramètres influençant le phénomène de corrosion sous contrainte	7
II.1.2	Modèles d'oxydation interne.....	12
II.2	Appauvrissement en chrome après l'oxydation	16
II.2.1	Oxydation à haute température.....	16
II.2.2	Caractérisation des couches superficielles de corrosion en milieu primaire	19
II.2.3	Caractérisation des oxydes intergranulaires (IG)	22
II.3	Origine de l'appauvrissement en chrome	27
II.3.1	Diffusion du chrome en volume.....	27
II.3.2	Hypothèse 1 : Injection des lacunes.....	28
II.3.3	Hypothèse 2 : Migration des joints de grains induite par la diffusion	29
II.3.4	Hypothèse 3 : Diffusion accélérée par la plasticité.....	31
II.4	Synthèse de la partie bibliographique.....	39

II.1 Corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire

La corrosion sous contrainte résulte de l'action simultanée d'un état de contrainte et d'un milieu corrosif subi par le matériau (Figure II - 1-1). Elle se caractérise par l'apparition de fissures conduisant à des faciès de rupture fragile, qui sont généralement intergranulaires dans le cas des alliages à base de nickel en milieu primaire. La Figure II - 1-2 montre un exemple de faciès de rupture obtenu sur l'Alliage 600 après un essai de CSC en milieu primaire.

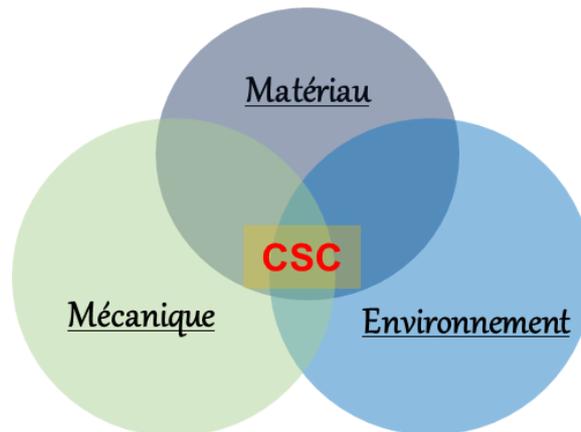


Figure II - 1-1 : Diagramme de Venn illustrant les interactions intervenant dans la Corrosion sous Contrainte (CSC)

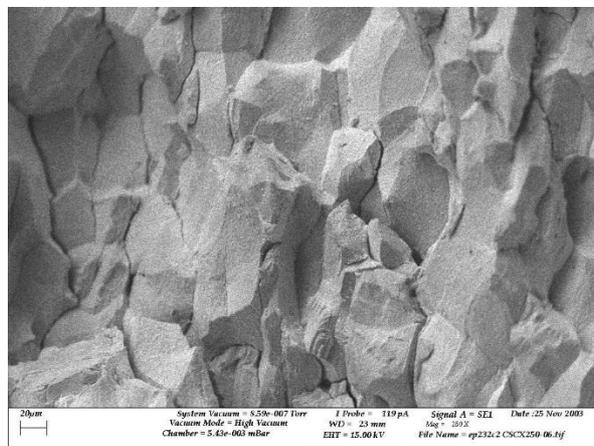


Figure II - 1-2 : Image MEB montrant le faciès de rupture d'un Alliage 600 exposé en milieu primaire nominal (325°C, 1000 h), à charge constante (Guerre et al., 2004).

L'endommagement par CSC est un mécanisme qui se produit en plusieurs étapes (Staehele, 2008). La Figure II - 1-3 présente un schéma qui résume le processus de fissuration par corrosion sous contrainte.

- ✓ L'étape d'incubation correspond au temps nécessaire pour réunir les conditions nécessaires à l'amorçage. Au cours de cette étape, le matériau s'oxyde en surface mais aussi le long des joints de grains. La formation de pénétrations d'oxyde intergranulaire est souvent considérée comme un prérequis à la fissuration par CSC.

- ✓ L'étape d'amorçage durant laquelle les fissures de CSC peuvent être détectées par les techniques d'observation (microscopie optique, microscopie à balayage). Cette étape est caractérisée par la rupture de l'oxyde intergranulaire.
- ✓ L'étape de propagation à proprement parler. La vitesse de propagation des fissures est d'abord lente puis devient plus rapide. La transition entre les deux stades de propagation est généralement observée pour des profondeurs de fissures comprises entre 20 µm et 500 µm ([Huguenin, 2012](#)). La propagation rapide résulte de la coalescence et de la ramification des fissures courtes dans le matériau.

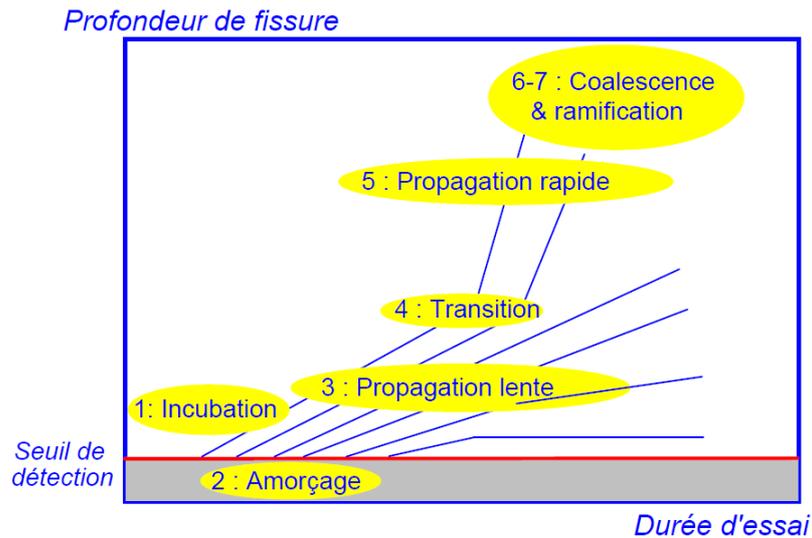


Figure II - 1-3 : Etapes du processus de corrosion sous contrainte ; d'après ([Staeble, 2008](#))

II.1.1 Paramètres influençant le phénomène de corrosion sous contrainte

Le paragraphe suivant présentera un bref résumé de l'influence de quelques paramètres (milieu, matériau, mécanique) sur la sensibilité à l'amorçage et à la propagation des fissures de CSC des alliages de nickel en milieu primaire des REP.

II.1.1.1 Paramètres liés au milieu

Le milieu primaire est constitué d'eau pure dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II - 1-1. Elle contient du bore, introduit sous forme d'acide borique, H_3BO_3 , qui est un ralentisseur de neutrons, et du lithium introduit sous forme de lithine (LiOH) qui permet de maintenir un pH neutre dans le milieu. Les concentrations en bore et en lithium sont indiquées dans le Tableau II - 1-1.

De l'hydrogène dissous est également ajouté dans le circuit, entre 25 et 35 mL TPN.kg⁻¹ H₂O, afin de limiter les phénomènes de radiolyse de l'eau et de maintenir le milieu réducteur.

Tableau II - 1-1 : Caractéristiques du milieu primaire

Température	290°C – 330°C
Débit	16500 t.h ⁻¹
Pression	155 bars
Bore (H ₃ BO ₃)	10 à 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 à 2,2 ppm
Hydrogène (valeur attendue)	25 et 35 mL.kg ⁻¹ H ₂ O
Oxygène (valeur attendue)	< 0,01 ppm
Chlorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Sulfate (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Fluorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
pH (300°C)	7,0 – 7,2

II.1.1.1.1 Effet de la température

L'influence de la température est observée sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC. La sensibilité à la CSC suit une loi d'Arrhenius décrite par l'équation (II-1). Les résultats expérimentaux obtenus par Economy et al ([Economy et al., 1987](#)) sur l'Alliage 600 pour une gamme de températures comprises entre 332 et 400°C donnent une valeur moyenne d'énergie d'activation pour l'amorçage égale à 180 kJ.mol⁻¹. Suite à ces résultats et à partir de la loi d'Arrhenius de l'équation (II-1), il est constaté qu'une élévation de la température du milieu d'environ 10°C entraîne une diminution du temps d'amorçage d'un facteur 2.

Une énergie d'activation pour l'amorçage de l'A600 est également proposée dans les travaux de Richey ([Richey et al., 2005](#)), pour des températures comprises entre 300°C et 360°C. La valeur est de 140 kJ.mol⁻¹, inférieure à celle donnée par Economy. Par ailleurs, Richey montre dans ses travaux qu'une élévation de la température de 40°C entraîne une diminution de temps à l'amorçage d'un facteur 6. L'énergie d'activation pour l'étape de propagation est, quant à elle, généralement estimée à 130 kJ.mol⁻¹ ([Lorho, 2013](#)).

$$S \left(\frac{1}{t_a} \right) = A. \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad \text{II-1}$$

S = sensibilité à la CSC (proportionnelle à l'inverse du temps d'amorçage)

E_a = énergie d'activation apparente de l'amorçage (J/mol)

T = température absolue (K) ; R = constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹).

II.1.1.1.2 Effet de l'hydrogène

L'effet de l'hydrogène sur la sensibilité à l'amorçage et la propagation de la CSC a été étudié dans différents travaux.

Pour l'amorçage, la plupart des auteurs ([Economy et al., 1987](#), [Jacko et al., 1991](#), [Rios, 1993](#)) s'accordent sur une diminution du temps à l'amorçage lorsque la concentration en hydrogène augmente, dans le domaine des faibles teneurs en H₂ (en dessous de la gamme d'intérêt utilisée en centrale). Toutefois, des divergences apparaissent sur la valeur de la sensibilité maximale à la CSC, qui n'est pas observée pour des teneurs en hydrogène identiques par tous les auteurs. En effet, certains auteurs ([Economy et al., 1987](#), [Rios, 1993](#)) l'observent autour du potentiel d'équilibre Ni/NiO. Ils constatent également une légère augmentation du temps à l'amorçage après le passage de cet équilibre, pour des fortes teneurs en H₂. A l'inverse, Molander montre que le temps à l'amorçage continue de diminuer lentement après l'équilibre Ni/NiO, lorsque la teneur en H₂ augmente ([Molander, 2008](#)).

Concernant l'effet de l'hydrogène sur la propagation, les résultats de la littérature montrent que la vitesse de propagation de la fissure passe par un maximum pour une teneur en hydrogène correspondant à l'équilibre Ni/NiO à la température considérée ([Rios, 1993](#), [Angeliu et al., 1997](#), [Morton et al., 2001](#), [Molander, 2008](#)).

II.1.1.2 Paramètres liés au matériau

II.1.1.2.1 Effet de la teneur en chrome

Au-delà des facteurs liés à l'environnement, la teneur en chrome de l'alliage a un effet sur la sensibilité à la CSC.

Par exemple, Angeliu ([Angeliu et al., 1993](#)) a montré un effet bénéfique de l'augmentation de la teneur en chrome (jusqu'à une valeur de 25%) sur la résistance du matériau à la CSC. Il explique ce résultat par les différents types d'oxydes formés dans l'eau pure à 360°C suivant la teneur en chrome présent dans l'alliage. De ces résultats, il ressort que pour un alliage contenant 5 % de chrome, il se forme du Ni(OH)₂ moins protecteur que l'oxyde riche en chrome obtenu pour une teneur en chrome de 17%.

Dans le cas de l'A600 (15% de chrome environ) oxydé en conditions REP (milieu primaire, 360°C), une couche protectrice continue, riche en chrome, est formée en surface de l'alliage. Cette couche est également observée à la surface de l'A690, contenant 30% de chrome ([Panter, 2002](#)). Une teneur en chrome plus élevée dans l'alliage tend à conduire à une teneur en chrome plus élevée dans cette couche d'oxyde, donc à un caractère plus protecteur. Les résultats présentés dans les travaux de Delabrouille ([Delabrouille, 2004](#)) montrent également une augmentation de la résistance à la CSC lorsque la teneur en chrome dans l'alliage est supérieure à 15%. Au vu de ces observations, la nature protectrice de la couche d'oxyde formée en surface est une hypothèse qui pourrait expliquer l'effet bénéfique de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC.

Un autre effet bénéfique de la teneur en chrome sur la CSC est observé sur les pénétrations d'oxyde intergranulaire, qui sont d'autant moins profondes que la teneur en chrome est élevée.

II.1.1.2.2 Effet de la précipitation des carbures de chrome

La précipitation des carbures de chrome formés lors de l'élaboration de l'alliage peut aussi influencer sur le phénomène de CSC. Ainsi, suivant le type de microstructure obtenue après le traitement thermique final effectué sur des alliages à microstructure modèle, le matériau peut être soit résistant à la CSC, soit se révéler, au contraire, très sensible ([Garriga, 1993](#)). En effet, en fonction de la température du traitement thermique, les carbures de chrome formés peuvent soit précipiter dans les joints de grains (carbures intergranulaires), ou dans les grains (carbures intragranulaires). Il a été montré que la présence des précipités intragranulaires rendait le matériau très sensible à la CSC. En effet, leur présence dans les grains favoriserait une augmentation de la densité des dislocations générant des contraintes internes plus importantes ([Garriga-Majo 1993](#)).

Par contre, les carbures intergranulaires bloqueraient le mouvement des dislocations aux joints de grains, ralentissant ainsi le glissement intergranulaire. D'un autre côté, Panter ([Panter, 2002](#)) attribue aux carbures intergranulaires un rôle d'obstacle à la diffusion de l'oxygène le long des joints de grains, ralentissant ainsi la progression de l'oxyde intergranulaire. Ce résultat a été confirmé par plusieurs auteurs ([Sennour et al., 2009](#), [Wehbi, 2014](#), [Caballero, 2016](#), [Gaslain et al., 2016](#)) qui ont montré que les carbures de chrome présents dans les joints de grains constituaient un frein à la progression en profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires.

II.1.1.3 Paramètres liés au chargement mécanique

II.1.1.3.1 Effet de la contrainte

Concernant la sollicitation mécanique, l'état de contrainte joue un rôle important dans l'apparition des fissures de CSC. Le chargement mécanique peut provenir de la pression du milieu, des phénomènes de dilatation thermique, des contraintes résiduelles issues des procédés de fabrication ou de mise en forme du matériau.

Les travaux de Bandy ont permis de mettre en évidence une relation entre le temps d'amorçage de la fissure et la contrainte appliquée dans le cadre des essais de CSC réalisés sur l'Alliage 600 ([Bandy et al., 1985](#)). Selon l'auteur, cette dépendance peut être décrite par une loi puissance comme indiquée à l'équation (II-2).

$$t_{\text{amorçage}} = A \cdot \sigma^{-4} \quad \text{II-2}$$

$$A = \text{constante}$$

$$\sigma = \text{contrainte macroscopique}$$

Cette relation traduit l'effet accélérateur de la contrainte sur la fissuration par corrosion sous contrainte. En effet, plus la contrainte appliquée sur le matériau est élevée, plus le temps d'amorçage est court.

Différents travaux montrent également un effet de la contrainte appliquée sur la propagation des fissures de CSC. Pour l'alliage 600, des essais à charge constante effectués à 360°C en milieu primaire permettent de définir une valeur critique du facteur d'intensité des contraintes au-delà de laquelle la propagation des fissures se manifeste. Rebak et al ([Rebak et al., 1992](#)) montrent que cette valeur se situe entre 5 et 10 MPa $\sqrt{\text{m}}$.

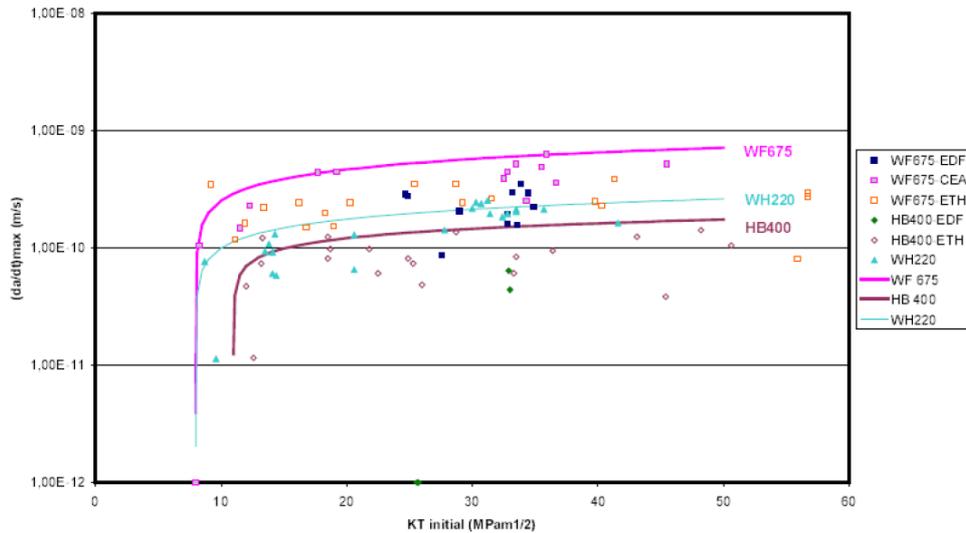


Figure II - 1-4 : Evolution de la vitesse de propagation des fissures dans différentes coulées d'Alliage 600 étudiées par EDF, CEA et ETH-Zürich à 325°C (Vaillant, 2002)

La Figure II - 1-4 proposée par (Vaillant, 2002) montre également une évolution de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec le facteur d'intensité des contraintes pour des essais effectués à charge constante à 325°C sur des matériaux d'Alliage 600. Le seuil de facteur d'intensité de contrainte au-delà duquel la propagation des fissures est observée se situe également entre 5 et 10 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

II.1.1.3.2 Effet de la vitesse de déformation

Selon Boursier (Boursier, 1993), la vitesse de propagation des fissures dépendrait de la vitesse de déformation en pointe de fissure et non de la contrainte. Ainsi, il propose qu'au-delà d'une contrainte proche de la limite d'élasticité, la vitesse de déformation favoriserait la propagation des fissures.

Ford (Ford, 1996), dans ses travaux, prédit également que la vitesse d'avancée de la fissure dépend de la vitesse de déformation en pointe de fissure $\dot{\epsilon}_{ct}$ comme l'indique l'équation II-3 :

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{z \cdot \rho \cdot F} \times \frac{Q}{\epsilon_f} \times \dot{\epsilon}_{ct} \quad \text{II-3}$$

Où M et ρ désignent respectivement la masse molaire et la masse volumique du métal en pointe de fissure, F est la constante de Faraday et z, le nombre d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation d'un atome de métal. Q, est la densité de charges passant entre deux ruptures de film en pointe de fissure, ϵ_f la déformation à rupture de l'oxyde et $\dot{\epsilon}_{ct}$, la vitesse de déformation en pointe de fissure.

Shoji et al (Shoji et al., 2010) propose dans ses travaux des équations reliant la vitesse de propagation des fissures au facteur d'intensité de contrainte et à la vitesse de déformation en pointe de fissure.

Les expressions sont indiquées dans les équations II-4 et II-5. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'une étude de CSC sur des aciers austénitiques à 288°C, exposés en milieu REB (réacteur à eau bouillante).

$$\frac{da}{dt} = 1,129 \cdot 10^{-13} K^{2,181} \quad \text{II-4}$$

Avec da/dt en m/s et K en $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

Ainsi que :

$$\frac{d\dot{\epsilon}_{ct}}{dt} = 4,1 \cdot 10^{-14} K^4 \quad \text{II-5}$$

Avec $d\dot{\epsilon}_{ct}/dt$ en s^{-1}

Il est donc possible à partir de ces deux équations de relier la vitesse de propagation des fissures de CSC à la vitesse de déformation en pointe de fissure (voir équation II-6). Néanmoins, cette expression n'est indiquée que dans le cas des aciers austénitiques.

$$\frac{da}{dt} = 2,23 \cdot 10^{-6} (\dot{\epsilon}_{ct})^{0,54} \quad \text{II-6}$$

II.1.2 Modèles d'oxydation interne

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour rendre compte du phénomène de corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire des REP. Seuls les modèles reposant sur l'oxydation sélective aux joints de grains seront présentés dans cette partie, puisque cette étude s'inscrit dans leur continuité.

II.1.2.1 Modèle d'oxydation interne de Scott

Le modèle d'oxydation sélective ou oxydation interne a été proposé par Scott ([Scott, 1993](#), [Scott, 1999](#)). En s'inspirant des travaux portant sur la fragilisation par l'oxygène du nickel et de ses alliages à haute température, Scott extrapole un modèle d'oxydation interne au domaine des températures intermédiaires (Figure II - 1-5). Le mécanisme repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène issus de la dissociation de l'eau qui fragiliseraient le joint de grains. La fragilisation proviendrait :

- soit de la ségrégation des atomes d'oxygène aux joints de grains. Ces atomes formeraient des liaisons avec les atomes métalliques ce qui conduirait à un affaiblissement des liaisons atomiques entre atomes métalliques voisins. La rupture intergranulaire se ferait donc au niveau des liaisons métal-métal fragilisées.

- soit de la formation d'un oxyde intergranulaire par réaction de l'oxygène avec un ou plusieurs éléments de l'alliage. En effet, des pénétrations d'oxyde intergranulaires sont observées préalablement à l'amorçage de fissures de CSC ([Caballero, 2016](#)). De plus, de l'oxyde est observé en pointe des fissures de CSC, après exposition de l'Alliage 600 dans des conditions simulant le milieu primaire ([Laghoutaris, 2009](#), [Lim et al., 2013](#)). La formation de nodules d'oxyde discontinus en avant de la pointe de fissure est également rapportée par certains auteurs ([Panter, 2002](#), [Delabrouille, 2004](#), [Ter-Ovanessian et al., 2013](#)).

La Figure II - 1-5 illustre les étapes du mécanisme d'oxydation interne conduisant à la fissuration par CSC.

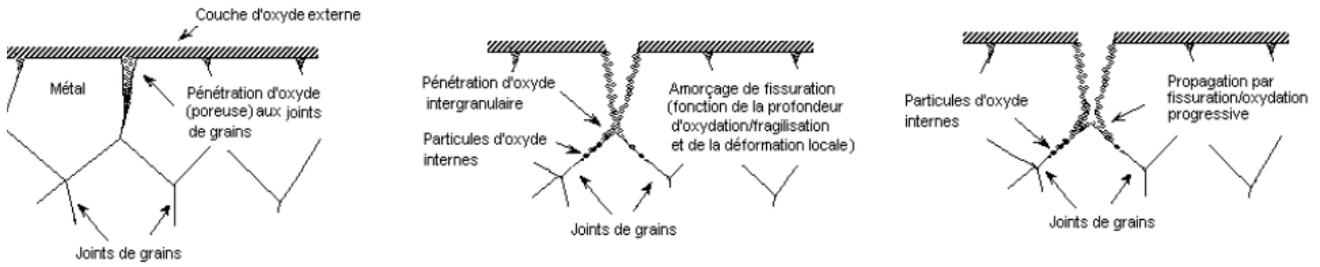


Figure II - 1-5 : Représentation schématique du modèle d'oxydation interne proposé par Scott (Scott, 1993) pour la fissuration de l'Alliage 600 exposé en milieu primaire.

II.1.2.2 Description des oxydes formés dans les fissures de CSC

La fissuration par CSC se traduit généralement par une forte ramification avec une fissure principale propageante d'où partent de nombreuses fissures secondaires (Figure II - 1-6). Des pénétrations d'oxyde le long des joints de grains interceptant ces fissures sont également observées.

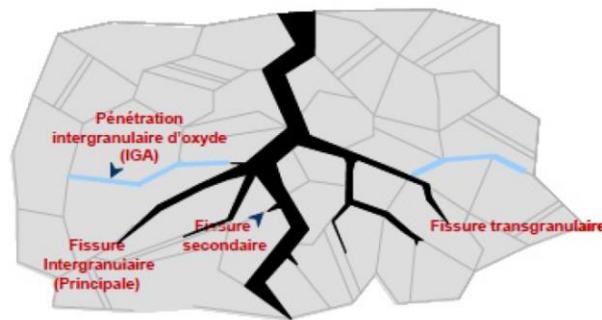


Figure II - 1-6 : Représentation schématique des différents types de fissures (Laghoutaris, 2009)

Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) réalisées par Thomas (Thomas et al., 2000) ont mis en évidence la présence d'un oxyde riche en chrome de même structure que l'oxyde de chrome Cr_2O_3 en pointe de pénétration intergranulaire (Figure II - 1-7). L'auteur observe également des pores isolés le long du joint de grains, juste en avant du front de réaction. Thomas suppose que ces pores pourraient provenir de l'injection des lacunes créées au cours de l'oxydation.

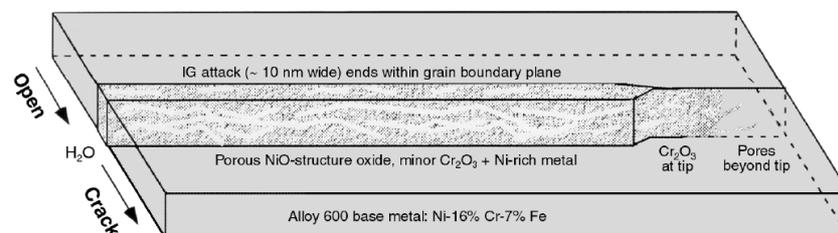


Figure II - 1-7 : Schéma illustrant les structures des oxydes observés le long des joints de grains et à la pointe des attaques intergranulaires (Thomas et al., 2000).

Ces observations sont en accord avec celles de Laghoutaris qui observe également un oxyde riche en chrome en pointe des pénétrations d'oxyde intergranulaires (Laghoutaris, 2009).

Les observations par MET réalisées sur une fissure supposée propageante de CSC d'un Alliage 600 exposé en milieu primaire simulé à 340°C pendant 1500 heures ([Sennour et al., 2009](#)), ont mis en évidence la présence d'un oxyde riche en chrome de type Cr_2O_3 en pointe de fissure qui s'accompagne d'un appauvrissement dissymétrique en chrome de l'alliage dans un des deux grains adjacents et le long du joint de grains (Figure II - 1-8). L'appauvrissement en chrome est observé en avant de la pointe de fissure (Figure II - 1-8.b) et uniquement dans un seul grain de l'alliage. La particularité de ces observations est qu'aucune zone déchromée n'a été observée en avant des fissures secondaires, supposées ne pas se propager.

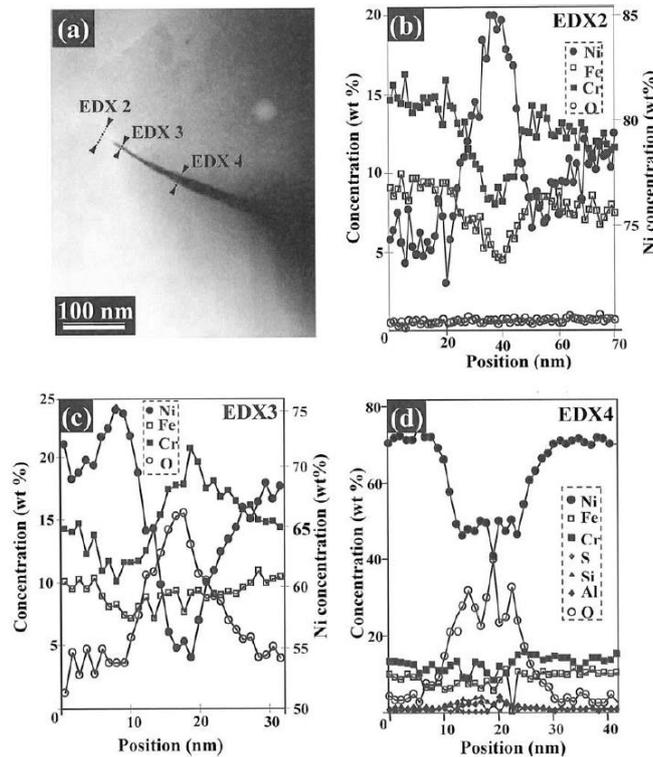


Figure II - 1-8 : (a) Image en mode STEM-HAADF de la fissure de CSC indiquant les zones d'analyses EDX ; profils de concentration réalisés : (b) en avant de la pointe de fissure; (c) à la pointe de la fissure ; (d) dans la fissure par ([Laghoutaris, 2009](#)).

Une diminution de la teneur en chrome jusqu'à environ 8% est mesurée à l'interface métal-oxyde (Figure II - 1-8.b). Cet appauvrissement s'étend sur 20 nm dans le métal et 200 nm le long du joint de grains, en avant de la pointe de fissure.

De plus, une couche continue mais poreuse d'oxyde de nickel NiO est observée sur les parois de la fissure ainsi que des cristallites discontinues de chromite de nickel NiCr_2O_4 . L'espacement entre ces cristallites est de l'ordre de 200 nm.

II.1.2.3 Modèle d'oxydation sélective et dissymétrique aux joints de grains

Le modèle d'oxydation sélective et dissymétrique proposé par Laghoutaris ([Laghoutaris, 2009](#)) est une prolongation du modèle de Scott présenté plus haut. Ce modèle repose sur les caractérisations par MET présentées précédemment.

Laghoutaris résume les observations faites en pointe d'une fissure principale par le schéma de la Figure II - 1-9 qui présente à la fois les oxydes présents dans la fissure et le modèle de propagation des fissures de CSC dans l'Alliage 600. La propagation se ferait selon un processus discontinu alternant oxydation (formation de l'oxyde Cr_2O_3) et fissuration.

L'auteur justifie le caractère discontinu du mécanisme par l'observation de cristallites isolés de $\text{Ni}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, qui pourraient s'être formées après la propagation de la fissure, par réaction entre la chromine Cr_2O_3 , formée en pointe de fissure, et l'oxyde de nickel NiO , formé sur les parois de la fissure. Laghoutaris suggère que l'écart entre deux cristallites (environ 200 nm) correspond au pas d'avancement de la fissure de CSC. Cet écart est similaire à la taille de la zone appauvrie en chrome observée en front de fissure, le long du joint de grains (Figure II - 1-9). Cela suggère que la fragilisation du joint de grains résulterait de la formation de l'oxyde Cr_2O_3 et/ou de l'appauvrissement en chrome.

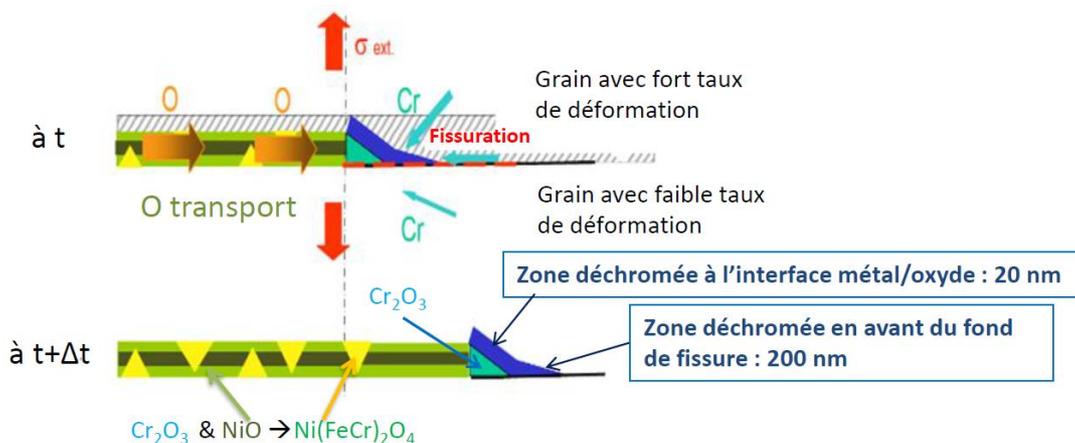


Figure II - 1-9 : Schéma d'une fissure principale de CSC et modèle de propagation de la fissure de CSC proposé par Laghoutaris (Laghoutaris, 2009)

De plus, Laghoutaris met en évidence que l'oxygène arrive rapidement en pointe de fissure. Il propose donc que la diffusion du chrome dans l'alliage soit l'étape limitante de la propagation de la fissure (Laghoutaris, 2009). L'oxydation sélective du chrome serait à l'origine de la zone appauvrie observée dans l'alliage. Cependant, son aspect dissymétrique suggère que la diffusion du chrome serait plus rapide dans le grain contenant le plus de défauts (Figure II - 1-9).

II.2 Appauvrissement en chrome après l'oxydation

L'appauvrissement en chrome des alliages de nickel utilisés dans le cadre de la CSC peut être un facteur essentiel pour la compréhension du mécanisme de corrosion sous contrainte. En effet, la diminution de la teneur en chrome de l'alliage est susceptible d'entraîner des modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau, le rendant moins résistant à la CSC. Il convient donc d'étudier les différents mécanismes mis en jeu lors de la formation de ces zones déchromées afin d'établir un lien avec le phénomène de corrosion sous contrainte.

Une synthèse des observations des appauvrissements en chrome relevés dans la littérature dans le cas des oxydations à haute température et en milieu primaire des REP est proposée dans cette partie.

II.2.1 Oxydation à haute température

Nous recouvrons sous ce terme les oxydations pour lesquelles l'espèce oxydante est le dioxygène gazeux O_2 ou la vapeur d'eau H_2O .

Dans un alliage, l'oxydation sélective d'un des éléments d'alliage nécessite l'apport suffisant de cet élément à l'interface. De ce fait, on observe souvent un appauvrissement de l'élément oxydé dans le substrat à l'interface métal/oxyde. La Figure II - 2-1 représente de manière schématique un profil d'appauvrissement en chrome pouvant être observé dans un alliage Ni-Cr et associé au processus d'oxydation.

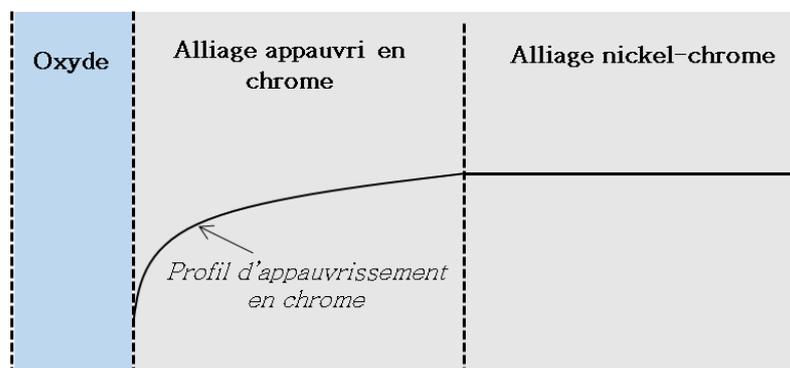


Figure II - 2-1 : Schéma représentant un profil d'appauvrissement en chrome dans un alliage Ni-Cr associé à l'oxydation sélective du chrome.

II.2.1.1 Modélisation de l'appauvrissement en chrome : modèle de Wagner

Wagner a proposé un modèle permettant de calculer les profils d'appauvrissement en un élément d'alliage associé à l'oxydation sélective de celui-ci ([Wagner, 1952](#)).

Wagner considère l'oxydation isotherme d'un alliage binaire où l'un des éléments est moins noble que l'autre. Il suppose que cet élément forme un unique oxyde et que la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'élément oxydable (dans la couche d'oxyde ou dans l'alliage).

Il suppose également que :

- la pression de dissociation de l'oxyde est nulle,
- les coefficients de diffusion sont constants, indépendants de la composition chimique
- l'alliage est une solution solide idéale, c'est-à-dire que l'activité des éléments est égale à leur concentration,
- les équilibres thermodynamiques sont établis entre l'oxyde et le gaz à l'interface oxyde/oxygène et entre le métal et l'oxyde à l'interface métal/oxyde.

L'oxydation d'un alliage binaire Ni-Cr est considérée. Le chrome étant moins noble que le nickel, il s'oxydera préférentiellement. Sur la Figure II - 2-2, la couche d'oxyde correspond à la zone comprise entre 0 et x_i . Le domaine $x > x_i$ correspond à l'alliage nickel-chrome. La diffusion du chrome se déroule dans cet intervalle. La loi de Fick à une dimension (1D) s'écrit selon l'équation (II.7).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D}_{\text{Ni-Cr}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{II-7}$$

Pour $x > x_i$

$\tilde{D}_{\text{Ni-Cr}}$ = coefficient d'interdiffusion dans l'alliage

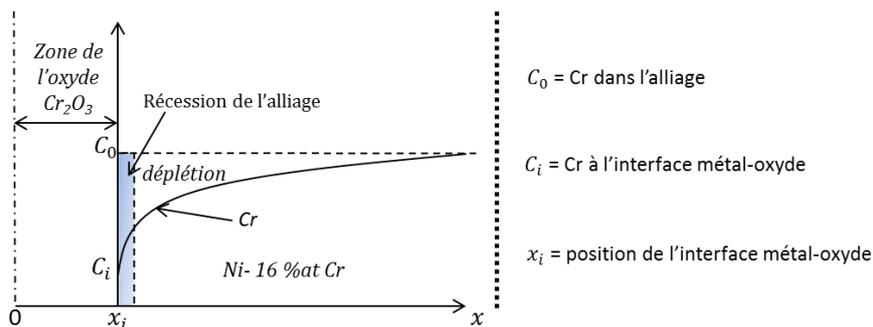


Figure II - 2-2 : Évolution de la teneur de chrome dans le domaine $x > x_i$ en fonction de la distance x à l'interface.

Wagner suppose dans son modèle que la couche d'oxyde croît selon une loi cinétique parabolique. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface est donnée par l'équation (II.8).

$$\Delta x_i = \sqrt{k_p t} \quad \text{II-8}$$

Δx_i = l'épaisseur de l'oxyde (nm)

k_p = la constante cinétique parabolique d'oxydation (nm^2/s)

t = temps (secondes)

Wagner prend en compte la mobilité de l'interface métal/oxyde qui est traduite par k_c , la constante cinétique de corrosion. L'expression permettant d'obtenir la concentration en chrome en fonction de sa distance par rapport à l'interface métal/oxyde est décrite par l'équation (II.9).

$$C(x,t) = C_i + (C_0 - C_i) \times \left(\frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2D_{Cr}}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2D_{Cr}}}\right)} \right) \quad \text{II-9}$$

Le modèle de Wagner a été développé pour faciliter la compréhension des phénomènes d'appauvrissement connus à haute température dans le cas d'une oxydation sélective. Le paragraphe qui suit donne un bref aperçu de ces appauvrissements étudiés dans la littérature.

II.2.1.2 Appauvrissement en chrome à haute température

Plusieurs auteurs ([Hodgkiess et al., 1978](#), [Calvarin et al., 2000](#), [Nicolas, 2013](#)) ont étudié les profils des appauvrissements en chrome observés suite à l'oxydation de la surface à haute température d'alliages nickel-chrome sous air ou sous pression contrôlée en oxygène.

Le Tableau II - 2-1 donne quelques résultats de la littérature sur les appauvrissements en chrome des alliages de nickel observés après une oxydation à haute température.

On peut voir que la perte en chrome (%Cr nominal dans l'alliage - %Cr à l'interface métal/oxyde), dépend des conditions des essais d'oxydation (température, pression de l'atmosphère oxydante, durée d'exposition et teneur nominale en chrome dans l'alliage). Cette perte en chrome semble augmenter avec la température, ainsi que la taille de la zone déchromée (pour des PO_2 identiques). De même, la perte en chrome est également plus importante dans l'alliage Ni-20Cr lorsque la pression partielle en oxygène est plus importante, pour une température donnée.

L'étude bibliographique de l'oxydation à haute température a permis de mettre en évidence les appauvrissements en chrome observés dans la partie du métal sous-jacente à l'oxyde. Qu'en est-il des données sur l'oxydation en milieu primaire des REP ?

Tableau II - 2-1 : Quelques résultats de la littérature concernant l'appauvrissement en chrome des alliages base nickel observé après une oxydation en surface à haute température.

Alliages base nickel	Ni-20Cr	Ni-20Cr	Ni-27Cr	Ni-16Cr-Fe
Conditions des essais d'oxydation	900°C, 66h $PO_2 = 0,1 \text{ atm}$	900°C, 48h $PO_2 = 0,2 \text{ atm}$	1000°C, 5h $PO_2 = 0,1 \text{ atm}$	950°C, 10h $PO_2 = 0,2 \text{ atm}$
%mass. de Cr à l'interface métal/oxyde	12%	10%	10%	5%
Perte en Cr = %Cr nominal - %Cr (à l'interface)	8%	10%	17%	11%
Epaisseur de la zone appauvrie en chrome	10 μm	6 μm	20 μm	15 μm
Référence	(Giggins et al., 1969)	(Calvarin et al., 2000)	(Hodgkiess et al., 1978)	(Nicolas, 2013)

II.2.2 Caractérisation des couches superficielles de corrosion en milieu primaire

De nombreux travaux ont montré que les Alliages 600 (Ni-15Cr-Fe) et 690 (Ni-30Cr-Fe) s'oxydent en milieu primaire en formant une couche duplex (Figure II - 2-3) composée ([Carrette, 2002](#), [Panter, 2002](#), [Delabrouille, 2004](#), [Marchetti, 2007](#)) :

- d'une couche externe discontinue, constituée de cristallites riches en fer et nickel. Dans certains cas, la présence d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est également reportée.
- d'une couche interne continue et protectrice riche en chrome, contenant également du nickel et du fer, et de structure spinelle.
- selon les auteurs, une troisième couche, constituée de Cr_2O_3 est également mentionnée. Elle se présente soit sous forme continue ([Carrette, 2002](#)), soit sous forme de nodules discontinus à l'interface métal/oxyde ([Marchetti, 2007](#)).

En dessous de la couche d'oxyde, un appauvrissement en chrome de l'alliage peut être observé.

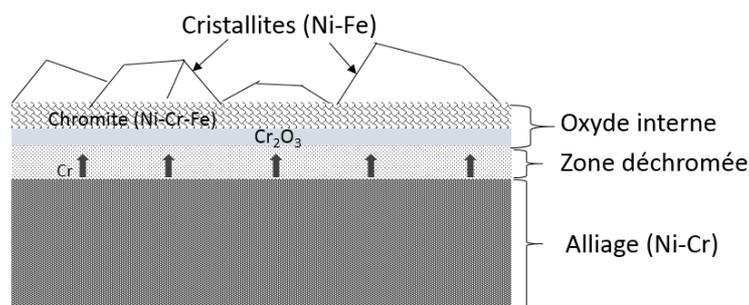


Figure II - 2-3 : Vue schématique en coupe de la couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage de nickel exposé en milieu primaire. Les flèches caractérisent la diffusion du chrome. Schéma réalisé d'après ([Carrette, 2002](#)).

La Figure II - 2-4 présente les profils EDS réalisés par Panter ([Panter, 2002](#)). Les échantillons d'Alliage 600 et d'Alliage 690 sont observés après exposition en milieu primaire à 360°C, 300 heures. Panter met en évidence, pour les deux alliages, des appauvrissements en chrome dans le métal sous-jacent à la couche d'oxyde d'interne.

Pour l'Alliage 690, Panter montre que la concentration en chrome atteint 10% avec une zone appauvrie qui s'étend sur 20 nm sous la couche d'oxyde (Figure II - 2-4.b). Pour l'Alliage 600, la concentration en chrome peut descendre jusqu'à 3% et la zone appauvrie en chrome s'étend sur près de 100 nm (Figure II - 2-4.a). L'auteur mesure également un léger appauvrissement en fer dans la zone sous-jacente à la couche d'oxyde. A l'inverse, dans le cas de l'Alliage 690, un enrichissement en fer est mesuré.

Delabrouille ([Delabrouille, 2004](#)) a également observé des appauvrissements en chrome sous-jacents aux oxydes formés à la surface des alliages nickel-chrome-fer après exposition en milieu primaire. L'auteur travaille sur des matériaux modèles contenant différentes teneurs en chrome (de 10% à 30% en masse).

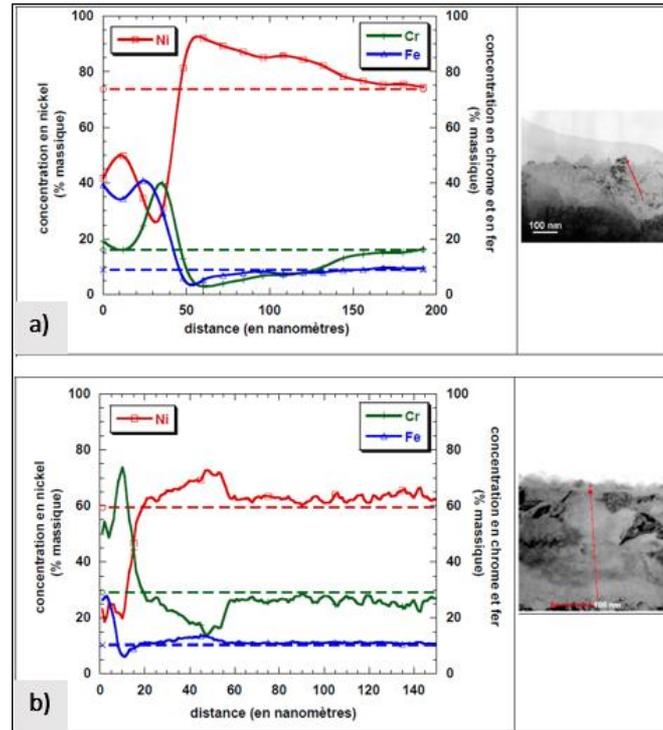


Figure II - 2-4 : Profils EDX des éléments nickel, chrome, fer, depuis la surface vers le cœur de l'alliage, après exposition en milieu primaire à 360°C sous 0,3 bar d'hydrogène après 300 h ; (a) sur l'A600 ; (b) sur l'A690 (Panter, 2002).

La Figure II - 2-5 montre les résultats MET obtenus sur l'alliage contenant 15% de chrome. Comme Panter (Panter, 2002), l'auteur mesure un appauvrissement en chrome sous la couche interne qui s'étend en moyenne sur une distance de 100 nm. Delabrouille mesure une teneur massique en chrome de 4% dans la zone la plus appauvrie, près de l'interface métal/oxyde.

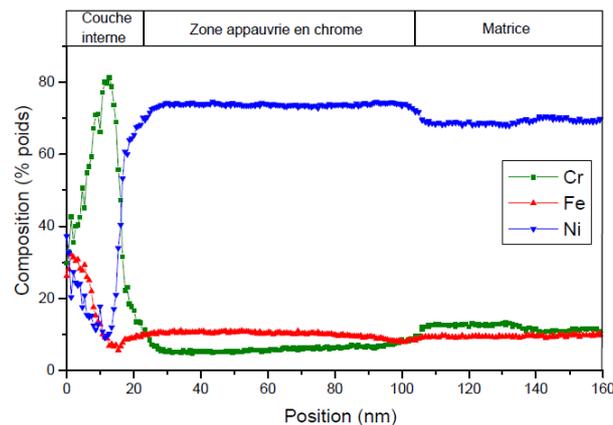


Figure II - 2-5 : Profils EDX des éléments nickel, chrome et fer, en dessous de la couche d'oxyde formée en milieu primaire (360°C, 1126 h) sur l'alliage modèle Ni-15Cr-Fe (Delabrouille, 2004).

La Figure II - 2-6 présente les résultats obtenus par Delabrouille pour l'alliage à 30% de chrome. En dessous de la couche d'oxyde interne, il observe un appauvrissement en chrome sur 60 nm, jusqu'à une teneur massique de 20%. En accord avec les résultats de Panter, Delabrouille constate que l'extension de la zone appauvrie est plus faible dans le cas de l'alliage de nickel le plus riche en chrome.

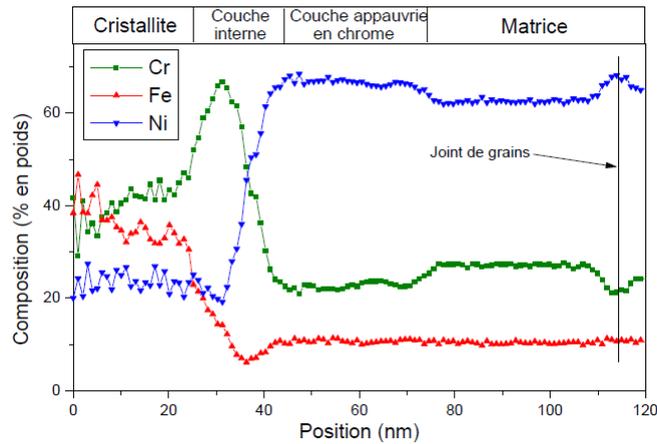


Figure II - 2-6 : Profils EDX des éléments nickel, chrome et fer, en dessous de la couche d'oxyde formée en milieu primaire (360°C, 1126 h) sur l'alliage modèle Ni-30Cr-Fe (Delabrouille, 2004).

Les résultats de Delabrouille montrent également des appauvrissements en chrome observés au voisinage de certains joints de grains, comme l'indiquent les profils EDX de la Figure II - 2-6. Cet appauvrissement ferait suite à la diffusion rapide du chrome le long des joints de grains, situés sous les couches d'oxyde en surface.

Le Tableau II - 2-2 résume une partie des résultats de Delabrouille concernant les appauvrissements mesurés dans les alliages nickel-chrome. Pour les alliages étudiés, l'auteur retrouve toujours une diminution de la largeur de la zone appauvrie, lorsque le pourcentage en chrome de l'alliage augmente.

Tableau II - 2-2 : Résultats des travaux Delabrouille (Delabrouille, 2004) montrant la variation de la couche d'oxyde interne et de la composition de la zone appauvrie en chrome dans les alliages base nickel exposés en milieu primaire (360°C, 1126 h).

Teneur en chrome dans les alliages (%. mass)	10	15	20	25	30
Largeur de la zone appauvrie en chrome (nm)	500	100	100	100	60
Teneur en Cr dans la zone appauvrie à l'interface métal/oxyde (%. mass)	2	4	9	16	19
Perte en Cr à l'interface métal/oxyde (%Cr nominal - %Cr à l'interface)	8	11	11	9	10
Taux de déchromisation (%Cr à l'interface / %Cr nominal)	0,20	0,27	0,45	0,64	0,64

On constate que la perte en chrome par rapport au métal est du même ordre de grandeur pour tous les alliages analysés. Néanmoins, le taux de déchromisation de l'alliage est calculé afin de s'affranchir de la teneur en chrome initiale de l'alliage. Le résultat montre que ce taux de déchromisation est plus important dans le cas des alliages contenant le plus de chrome.

Carrette et al ([Carrette et al., 2002](#)) observe également un appauvrissement en chrome de l'alliage sous la couche d'oxyde de surface après exposition de l'A690 en milieu primaire à 325°C, pendant 2160 heures. L'auteur mesure une teneur en chrome d'environ 18 % atomique dans la zone appauvrie ce qui permet d'avoir un taux de déchromisation très proche du résultat obtenu par Delabrouille ([Delabrouille, 2004](#)) dans le cas de l'alliage Ni-30Cr (voir Tableau II - 2-2). Bien que les températures des essais réalisés par les deux auteurs soient légèrement différentes, la largeur de la zone appauvrie est également identique dans les deux cas.

II.2.3 Caractérisation des oxydes intergranulaires (IG)

Comme la corrosion sous contrainte est un phénomène qui se caractérise par la fissuration du joint de grains fragilisé par l'oxyde, une synthèse bibliographique des appauvrissements en chrome associés à ces oxydes intergranulaires est proposée dans cette partie.

II.2.3.1 Appauvrissement en chrome en pointe de pénétrations d'oxydes IG

Des appauvrissements en chrome sont souvent observés le long des joints de grains des alliages base nickel, oxydés après une exposition en milieu primaire des REP.

La Figure II - 2-7, issue des travaux de Schreiber et al ([Schreiber et al., 2013](#)), présente les résultats obtenus par sonde atomique tomographique sur une pénétration d'oxyde intergranulaire, dans un alliage 600 exposé en milieu primaire à 325°C, 500 heures.

Les cartographies de la Figure II - 2-7 (a) révèlent la présence d'un oxyde riche en chrome et d'une zone appauvrie en chrome et en fer, en pointe de la pénétration d'oxyde. Des profils de concentration réalisés dans les régions 1, 2 et 3, indiquées sur la cartographie du chrome, sont représentés sur la Figure II - 2-7 (c, d et e). Ainsi, la Figure II - 2-7 (c et e) montrent que l'oxyde riche en chrome s'étend sur une distance d'environ 10 nm. Un appauvrissement en chrome avec une teneur en chrome inférieure à 5% atomique est également mesuré, la zone appauvrie s'étendant sur 10 à 20 nm.

Schreiber montre également que l'appauvrissement en chrome est dissymétrique de part et d'autre du joint de grains. En effet, on peut voir sur les profils présentés sur la Figure II - 2-7 que la déchromisation (indiquée par les flèches en rouge) n'est observée que dans un seul grain, le joint de grains étant placé à la position $x = 0$ nm sur les graphes.

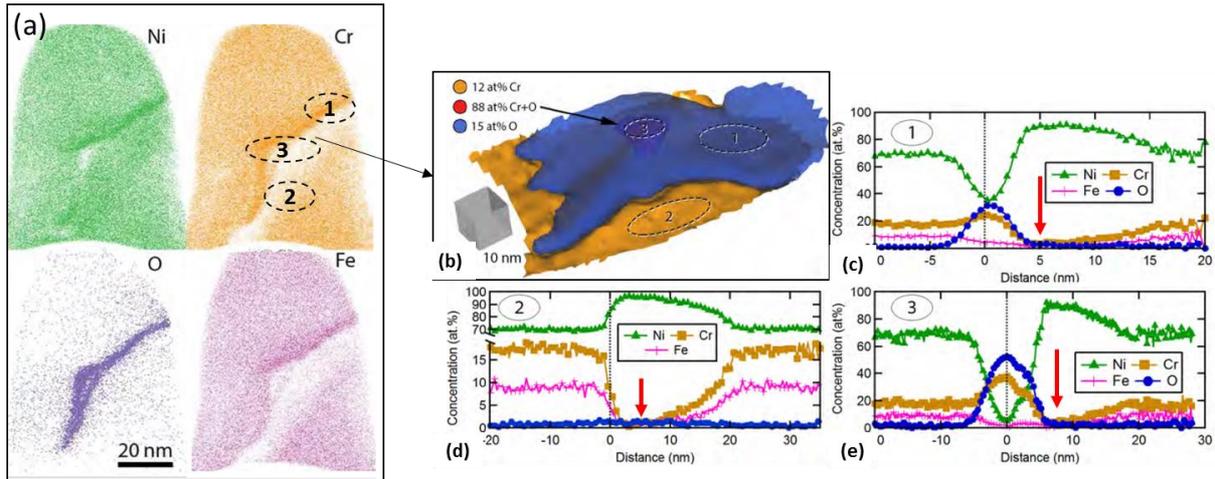


Figure II - 2-7 : (a) cartographies par sonde atomique tomographique de l'Alliage 600 exposé en milieu primaire 325°C, 500h ; (b) Cartographie d'isoconcentration obtenue par reconstruction de la pointe FIB montrant une pénétration d'oxyde IG, avec l'oxygène en bleu (15 at%) qui définit la zone oxydée, le chrome en orange qui définit la zone appauvrie. (c, d et e) Profils de concentration 1D extraits le long des zones indiquées. L'oxyde formé est riche en chrome et le métal environnant est appauvri en chrome et en fer sur une largeur supérieure à 10 nm (Schreiber et al., 2013).

Laghoutaris (Laghoutaris, 2009) observe également des pénétrations d'oxydes intergranulaires après exposition de l'A600 en milieu primaire à 340°C, 1000 heures. Les caractérisations par MET, présentées sur la Figure II - 2-8, montrent que l'oxyde riche en chrome est adjacent à une zone métallique riche en nickel, mais appauvrie en chrome et en fer. L'appauvrissement en chrome mesuré est dissymétrique de part et d'autre du joint de grains oxydé comme l'indiquent la Figure II - 2-8 (b et c).

Fournier et al (Fournier et al., 2011) observe également un appauvrissement en chrome dans un seul grain, de part et d'autre d'un joint de grains de l'A600, oxydé après exposition en milieu primaire (325°C, 500 h). La teneur minimale en chrome mesurée est d'environ 10% mass. et la zone déchromée s'étend sur une largeur de près de 10 nm dans le grain.

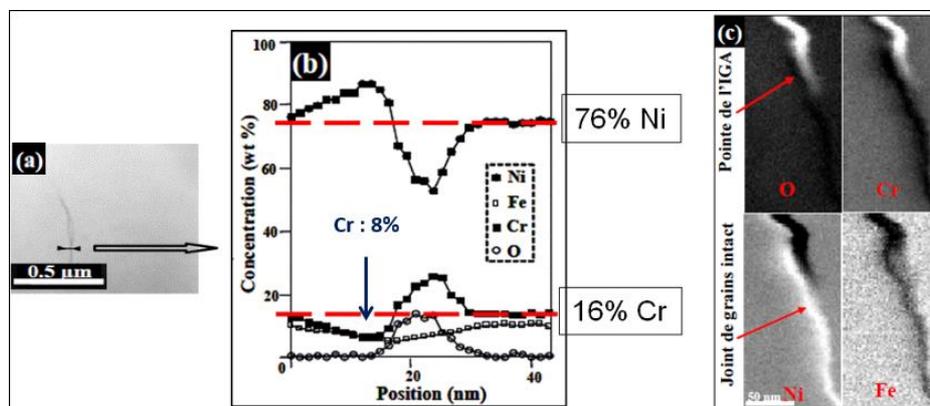


Figure II - 2-8 : (a) Image HAADF d'une pénétration d'oxyde intergranulaire ; (b) profils de concentrations montrant l'appauvrissement dissymétrique associé à l'oxydation ; (c) cartographies chimiques réalisées par EDX à la pointe de la pénétration (Laghoutaris, 2009).

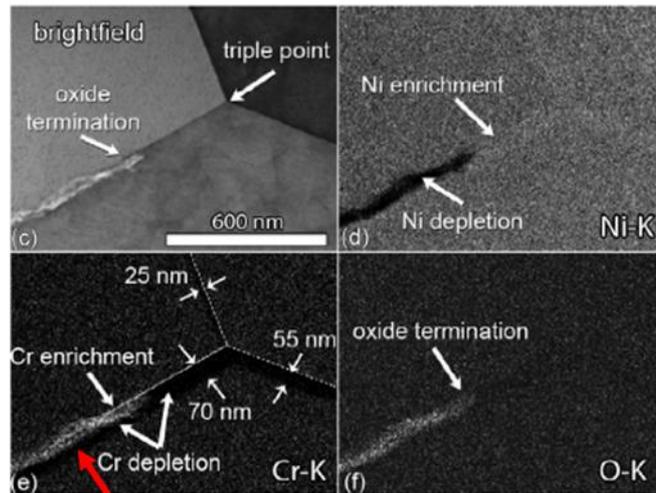


Figure II - 2-9 : Cartographies chimiques EDX réalisées à la pointe d'une pénétration d'oxyde IG révélant une zone appauvrie en chrome, dans un seul grain et le long du joint de grains en avant de l'oxyde (Schreiber et al., 2014).

Un appauvrissement en chrome dissymétrique a également été observé le long d'une pénétration d'oxyde intergranulaire dans un alliage binaire Ni-5%Cr exposé en milieu primaire à 360°C, 1000 heures (Schreiber et al., 2014). En effet, la Figure II - 2-9 présente la pointe de la pénétration d'oxyde IG, avec un appauvrissement en chrome mesuré en avant de l'oxyde, qui continue jusqu'au point triple et s'étend également le long des joints de grains voisins. La zone appauvrie en chrome est dissymétrique et indiquée par une flèche rouge sur la Figure II - 2-9. Elle est adjacente à l'oxyde riche en chrome.

II.2.3.2 Appauvrissement en chrome en pointe de fissure de CSC

Comme mentionné dans le paragraphe II.1.2.3, un appauvrissement en chrome dissymétrique a été observé dans un seul grain, en pointe d'une fissure de CSC par Laghoutaris (Laghoutaris, 2009).

D'autres analyses montrant une dissymétrie de la déchromisation en pointe de fissure de CSC ont été présentées dans la littérature par Lim et al (Lim et al., 2013). La Figure II - 2-10 montre les résultats obtenus par ces auteurs en imagerie et en analyse chimique.

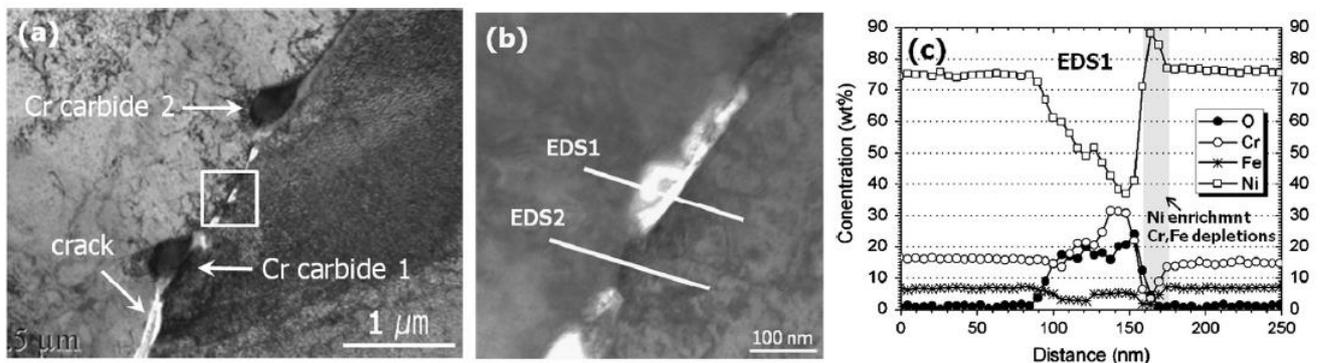


Figure II - 2-10 : (a) Image MET de la fissure; (b) Vue agrandie de la partie indiquée par un rectangle dans (a); (c) Analyse chimique de la zone EDS1 (Lim et al., 2013).

En pointe de la fissure (zone EDS1), les profils de concentration révèlent la présence d'un oxyde riche en chrome. A l'interface entre cet oxyde et la matrice, un appauvrissement en chrome de l'alliage est constaté par l'auteur. Il montre également le caractère dissymétrique de cet appauvrissement qui semble être localisé d'un seul côté du joint.

De manière générale, des oxydes riches en chrome sont observés à la pointe d'une fissure de CSC ou le long d'une pénétration d'oxyde intergranulaire. Les analyses présentées auparavant montrent que des appauvrissements en chrome sont souvent formés dans les zones adjacentes à ces oxydes, préférentiellement dans l'un des deux grains. Le Tableau II - 2-3 résume les observations de la littérature.

Tableau II - 2-3 : Résultats de la littérature concernant les observations d'appauvrissement en chrome dissymétrique dans un seul grain suite à l'oxydation intergranulaire des alliages base nickel exposés en milieu primaire des REP.

Alliages	Conditions d'oxydation	Oxyde à la pointe d'une fissure ou d'une pénétration d'oxyde IG	Largeur de la zone appauvrie (dans le grain)	% Cr (zone appauvrie dans le grain)	Références
A600	Milieu primaire 325°C, 500h, 11 mL H ₂ /kg H ₂ O	Pénétration d'oxyde Cr ₂ O ₃ ~ 10 nm	~ 10 – 20 nm	~ 0 – 5 % at.	(Schreiber et al., 2013)
A600	Milieu primaire 325°C, 500h, 43 mL H ₂ /kg H ₂ O	Pénétration d'oxyde riche en Cr ~ 40 nm	~ 10 nm	~ 10 % mass.	(Fournier et al., 2011)
Ni-5Cr	Milieu primaire 360°C, 1000h, 25 mL H ₂ /kg H ₂ O	Pénétration d'oxyde Cr ₂ O ₃ ~ 25 – 70 nm	~ 5 nm	~ 1 % at.	(Schreiber et al., 2014)
A600	Milieu primaire 330°C, 5000h, 40 mL H ₂ /kg H ₂ O	Fissure CSC : Cr ₂ O ₃ (~ 10 nm)	Difficultés pour l'analyse en avant de la fissure (déformation plastique locale)		(Thomas et al., 2000)
A600	Milieu primaire 334°C, 1000h, 30 mL H/kg	Fissure CSC : Cr ₂ O ₃ (~ 5 – 10 nm)	~ 20 nm	~ 8 % mass.	(Laghoutaris, 2009)
A600	Milieu primaire 325°C, durée ?, 14 mL H ₂ /kg H ₂ O	Fissure CSC : Oxyde riche en Cr (~50 nm)	~ 20 nm	~ 5 % mass.	(Lim et al., 2013)

La particularité de ces résultats concerne le caractère dissymétrique de l'appauvrissement en chrome qui apparait préférentiellement dans un seul des deux grains adjacents au joint de grains oxydé. Il n'est pas possible d'affirmer à ce stade si cette dissymétrie est systématiquement observée en pointe de fissure de CSC ou le long des pénétrations d'oxyde.

Toutefois, on peut supposer que ce caractère dissymétrique de l'appauvrissement ne peut s'expliquer que par des propriétés différentes des grains adjacents de part et d'autre du joint oxydé. C'est pourquoi Laghoutaris fait l'hypothèse d'une quantité de défauts plus importante dans le grain appauvri en chrome ([Laghoutaris, 2009](#)). Ces défauts agiraient comme des « chemins de diffusion » rapides du chrome dans l'alliage et faciliterait la formation de l'oxyde responsable de l'avancée de la fissure (par la fragilisation du joint de grains). Selon Laghoutaris, la diffusion rapide du chrome par les courts-circuits de diffusion serait donc une étape limitante du mécanisme de propagation de la fissure de CSC.

Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) a proposé une estimation du coefficient de diffusion du chrome nécessaire à la formation d'une telle zone déchromée. Pour cela, il a considéré une valeur moyenne de la vitesse d'avancée de la fissure égale à 1 mm/an et un pas de fissuration égal à 200 nm. Le temps au bout duquel la déchromisation associée à l'oxydation est observée serait alors de 6300 secondes. Un coefficient de diffusion du chrome apparent (noté D_{CSC}) peut alors être estimé en considérant la pénétration réduite $z \sim \sqrt{Dt}$ (avec une zone déchromée de $z = 20$ nm et le temps de déchromisation $t = 6300$ sec). Sa valeur est de :

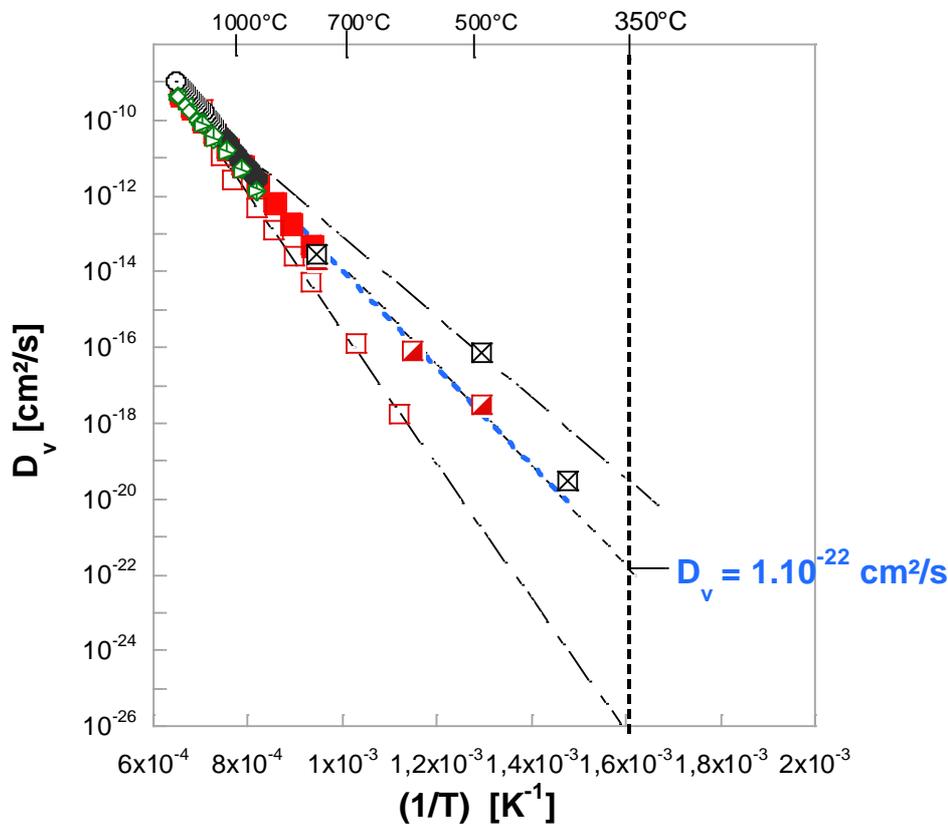
$$D_{CSC} \sim 6.10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 340^\circ\text{C}$$

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de la thèse. Le but sera de proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'appauvrissement dissymétrique en chrome afin de valider l'hypothèse établie par l'auteur ([Laghoutaris, 2009](#)).

II.3 Origine de l'appauvrissement en chrome

II.3.1 Diffusion du chrome en volume

Une étude bibliographique sur la diffusion du chrome dans les alliages base nickel a été entreprise afin de vérifier si la diffusion aux températures proches de celles du milieu primaire des REP (environ 350°C) pouvait permettre d'expliquer la formation de ces zones déchromées. La littérature étant pauvre en résultats concernant la diffusion à basse température ($T < 0,5.T_f$, T_f étant la température de fusion de l'alliage), les données existantes pour les hautes températures ont été utilisées et extrapolées aux températures inférieures. Le graphique de la Figure II - 3-1 donne l'évolution des coefficients de diffusion du chrome en volume dans le nickel pur (symboles noirs), dans les alliages Ni-Cr (symboles verts) et dans l'Alliage 600 (symboles rouges) en fonction de la température mesurés par différents auteurs.



■ A600 (Pruthi 1977)	△ Ni - 10%Cr (Monma 1964)
□ A600 (Chen 2003)	◁ Ni - 20%Cr (Monma 1964)
▣ A600 (Chetroui 2015)	◇ Ni - 30%Cr (Monma 1964)
● Ni pur (Million 1985)	◊ Ni - 14.3%Cr (Million 1985)
⊠ Ni pur (Chetroui 2015)	▷ Ni - 29.4%Cr (Million 1985)
⊙ Ni pur (Monma 1964)	

Figure II - 3-1 : Loi d'Arrhenius et synthèse des coefficients de diffusion du chrome en volume dans les alliages de nickel, d'après (Monma et al., 1964, Pruthi et al., 1977, Million, 1985, Chen et al., 2003, Chetroui, 2015)

D'après la synthèse reportée sur la Figure II - 3-1, l'ensemble des points permet d'obtenir une loi d'Arrhenius (équation II.10) qui caractérise la diffusion du chrome en volume dans les alliages de nickel (courbe en bleue).

$$D_v = (3 \pm 1) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{(232 \pm 6) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad \text{II-10}$$

A haute température, le coefficient de diffusion du chrome est peu dépendant de la composition de l'alliage. Les valeurs sont assez similaires pour le nickel pur, les différentes nuances d'alliage Ni-Cr et l'Alliage 600. En dessous de 800°C (T proche de 0,5T_f), on observe une plus grande dispersion des résultats expérimentaux.

Ces résultats semblent montrer que les mécanismes de diffusion à haute température et à basse température peuvent être gouvernés par des processus différents ([Murarka, 1964](#)). Le mécanisme à basse température pourrait être plus sensible à la présence d'éléments d'addition dans le matériau.

Dans le cas de la corrosion sous contrainte en milieu primaire, l'intérêt est porté sur les coefficients de diffusion aux températures proches de 350°C. N'ayant trouvé aucune donnée sur la diffusion en volume à ces températures, une extrapolation des lois d'Arrhenius à 350°C a été faite (Figure II - 3-1). Ainsi, le coefficient de diffusion du chrome en volume dans les alliages base nickel serait proche de $D_{\text{estimé}} = 1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 350°C.

La comparaison avec le coefficient de diffusion du chrome en pointe de fissure de CSC (noté D_{CSC}), calculé précédemment à partir des observations de Laghoutaris est donnée par le rapport :

$$D_{\text{CSC}}/D_{\text{estimé}} \sim 10^6 \quad \text{II-11}$$

L'écart entre les coefficients de diffusion est de 6 ordres de grandeur. D'après ce résultat, la diffusion du chrome en volume dans le métal, en considérant les données de la littérature extrapolées à 350°C, ne peut expliquer l'appauvrissement en chrome observé dans le grain en pointe de fissure de CSC et également le long des pénétrations d'oxyde intergranulaires.

D'autre part, Chetroui a montré un effet négligeable de l'orientation cristallographique sur la diffusion du chrome dans les alliages de nickel à basse température ([Chetroui, 2015](#)). C'est pourquoi, l'existence d'un élément accélérateur de la diffusion du chrome dans le cadre de la CSC est très probable. Différentes hypothèses sont émises pour expliquer cet effet accélérateur de la diffusion et les appauvrissements en chrome dissymétriques observés dans la littérature.

II.3.2 Hypothèse 1 : Injection des lacunes

Selon Simonen et al ([Simonen et al., 2007](#)), l'injection des lacunes associée à l'oxydation sélective dans le joint de grains pourrait influencer la diffusion des éléments de soluté de l'alliage (Figure II - 3-2).

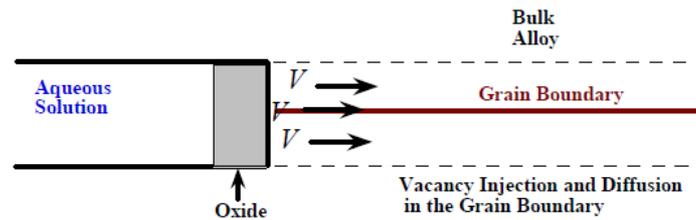


Figure II - 3-2 : Injection de lacunes suite à l'oxydation sélective du joint de grains (Simonen et al., 2007)

La croissance de l'oxyde en pointe de fissure se fait par la diffusion des cations de l'interface métal/oxyde vers la « surface » de l'oxyde, accompagnée d'une diffusion des lacunes cationiques en sens inverse. Ces lacunes s'accumulent donc à l'interface métal/oxyde où elles peuvent soit coalescer, soit être injectées dans l'alliage et diffuser.

L'hypothèse proposée par Simonen est que ce flux de lacunes injectées accélère la cinétique de diffusion du chrome de l'alliage vers l'oxyde. Simonen propose dans ses travaux une vitesse moyenne des lacunes, en l'absence de puits, de $5 \mu\text{m/h}$ (Simonen et al., 2007). Cette vitesse semble faible pour expliquer les appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure.

De plus, l'effet accélérateur sur la cinétique du chrome dépend fortement du libre parcours moyen de la lacune dans le métal. Ce libre parcours moyen dicte la profondeur de pénétration des lacunes et dépend du nombre de « puits » ou « pièges à lacunes » présents dans le matériau. Ainsi, la forte déformation plastique en fond de fissure implique un plus grand nombre de pièges pour les lacunes ce qui pourrait limiter leur influence sur la cinétique du chrome dans l'alliage. Ainsi, l'hypothèse proposée par Simonen semble difficilement pouvoir expliquer les appauvrissements en chrome dissymétriques, observés en avant de la pointe de fissure de CSC.

II.3.3 Hypothèse 2 : Migration des joints de grains induite par la diffusion

D'autres auteurs, qui ont observé des appauvrissements en chrome en pointe des pénétrations d'oxyde intergranulaires, supposent que le phénomène de migration du joint de grains induite par la diffusion en est à l'origine (Bertali et al., 2013, Schreiber et al., 2014). La migration des joints de grains induite par la diffusion (en anglais : *Diffusion-induced grain boundary migration* ou *DIGM*) est un phénomène qui implique le déplacement latéral du joint de grains suite à la diffusion intergranulaire d'un soluté le long de ce joint. Ce mécanisme se caractérise par la formation d'une zone appauvrie ou enrichie en l'élément d'alliage diffusant, sur la zone balayée par le joint lors de sa migration (Balluffi et al., 1981).

Bertali et al (Bertali et al., 2013) ont observé des échantillons d'Alliage 600 exposés à de la vapeur d'eau hydrogénée (480°C , 130 heures). Aucune contrainte n'est appliquée dans ce cas. L'observation des joints de grains en coupe transverse montre que ces derniers se sont déplacés par rapport à leur position d'origine, identifiée par la présence des carbures intergranulaires. Comme l'indique la Figure II - 3-3, le joint de grains qui contenait auparavant des carbures intergranulaires s'est déplacé latéralement sur une distance de près de 500 nm avant de s'oxyder par la suite.

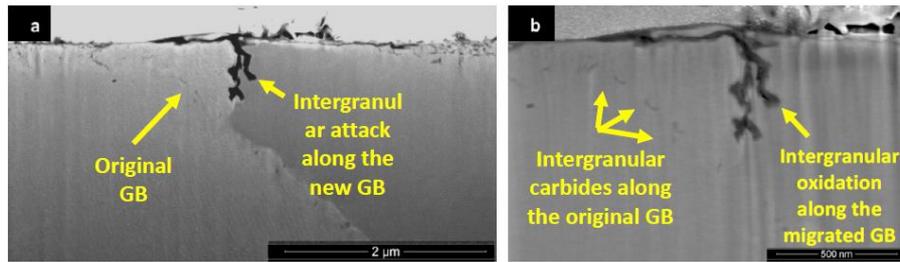


Figure II - 3-3 : (a) et (b) Images en électrons rétrodiffusés en section transverse d'un joint de grains oxydé montrant la migration du joint de grains par rapport à sa position d'origine localisée par les carbures intergranulaires (Bertali et al., 2013).

Bertali constate également que la migration du joint de grains est associée à la formation d'une zone appauvrie en chrome/enrichie en nickel, sur le chemin parcouru par le joint de grains (Figure II - 3-4). L'oxyde riche en chrome qui se forme à la surface du joint de grains migrant serait à l'origine de ce phénomène de DIGM. D'après l'auteur, la formation de l'oxyde serait due à la diffusion rapide du chrome le long du joint de grains. Le gradient de concentration créé dans le joint serait la force motrice de ce phénomène de migration du joint de grains. C'est pourquoi Bertali suppose que la migration des joints de grains induite par la diffusion pourrait être à l'origine des appauvrissements en chrome observés le long des pénétrations d'oxyde intergranulaires.

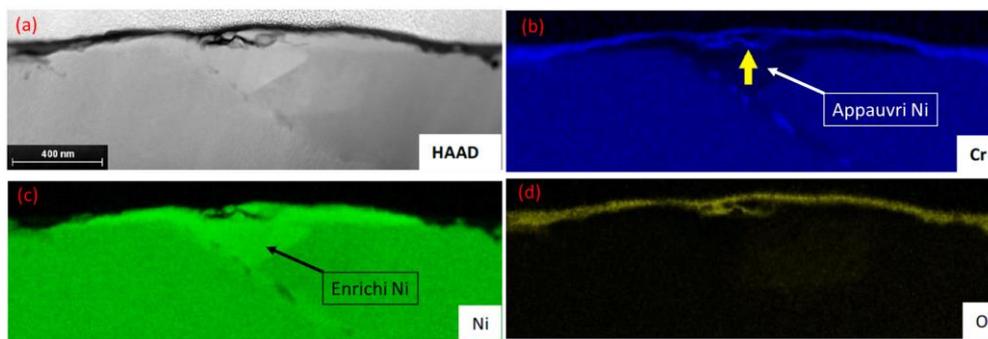


Figure II - 3-4 : (a) Image STEM-HAADF et (b-d) cartographies EDX montrant l'appauvrissement en chrome (l'enrichissement en nickel) dans la région de migration du joint de grains (Bertali et al., 2013).

Schreiber et al (Schreiber et al., 2014) ont également mis en évidence la migration des joints de grains après exposition d'un alliage Ni-5Cr en milieu primaire (360°C, 1000 heures). A partir de la Figure II - 3-5, il montre que l'appauvrissement en chrome est observé uniquement dans un grain, dans la région située entre la position d'origine du joint de grains et sa position finale.

Schreiber explique que la diffusion rapide du chrome vers l'avant du front d'oxydation provoquerait la migration du joint préférentiellement dans un grain, avec dans le sillage du joint l'apparition d'une zone appauvrie en chrome. L'appauvrissement en chrome est observé dans un grain mais également en avant du front d'oxydation intergranulaire sur une distance latérale de près de 100 nm (Schreiber et al., 2014).

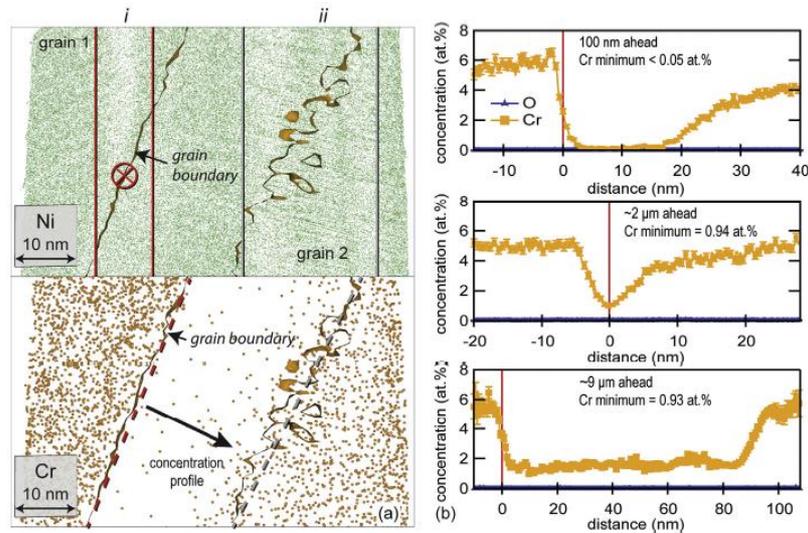


Figure II -3-5 : (a) Cartographies des éléments nickel et chrome en sonde atomique montrant l'appauvrissement en chrome sur le chemin parcouru par le joint migrant, à 100 nm en avant du front d'oxydation. (b) Profils de concentrations du chrome à travers le joint de grains (ligne rouge sur les profils) réalisés à différentes distances du front d'oxydation intergranulaire ([Schreiber et al., 2014](#)).

D'après les observations de la littérature, la migration des joints de grains induite par la diffusion intergranulaire peut être à l'origine des zones appauvries en chrome observées le long des pénétrations d'oxydes intergranulaires. De plus, ce phénomène pourrait expliquer le caractère dissymétrique des appauvrissements en chrome observés.

II.3.4 Hypothèse 3 : Diffusion accélérée par la plasticité

Enfin, les appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure de CSC pourraient provenir de la diffusion du chrome accélérée par les courts-circuits de diffusion ([Laghoutaris, 2009](#), [Chetroui, 2015](#)).

II.3.4.1 Effet de la pré-déformation sur la diffusion

Selon Laghoutaris, le caractère dissymétrique des appauvrissements en chrome proviendrait d'un taux de défauts plus important dans un grain que dans l'autre en pointe de fissure. Ainsi, le grain le plus déformé contient plus de défauts et donc plus de courts-circuits de diffusion potentiels pour le chrome. En effet, différents travaux menés sur la diffusion des éléments de soluté dans les matériaux déformés ont montré que l'écroutissage du matériau accélère la diffusion ([Heldt, 1963](#), [Bernadini, 1973](#), [Le Claire et al., 1981](#), [Cermak, 1994](#), [Nakagawa et al., 2011](#)).

Suite aux hypothèses de Laghoutaris, Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) a réalisé des essais de diffusion du chrome à 500°C après avoir déformé au préalable des échantillons de nickel monocristallin suivant l'axe de traction <100>, dont la face est orientée suivant l'axe <101>. Chetroui mesure des taux de déformation macroscopique respectivement de 4% et de 20% sur les deux éprouvettes testées. Des mesures de champs de déformation locale, effectuées par corrélation d'images numériques, ont permis de conclure que la déformation était homogène sur l'ensemble de la partie utile des éprouvettes. Après les essais de traction, les éprouvettes sont polies puis recouvertes d'un dépôt de

chrome. Les essais de diffusion sont réalisés à la même température pour tous les échantillons testés. Le Tableau II - 3-1 résume les résultats des travaux de Chetroui.

Tableau II - 3-1 : Coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin non déformé et pré-déformé. Les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur quel que soit le taux de pré-déformation appliqué (Chetroui, 2015).

Etat des échantillons	Conditions des essais de diffusion	Résultats (D_v en cm^2/s)
Sans déformation	500°C, 30 heures	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-17}$
Pré-déformé à 4 %	500°C, 30 heures	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-17}$
Pré-déformé à 20 %	500°C, 30 heures	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-17}$

Les résultats montrent que la diffusion du chrome dans le nickel pur semble indépendante du taux de déformation du matériau à 500°C. En effet, l'auteur trouve des coefficients de diffusion assez proches pour les échantillons testés sans déformation ou après une pré-déformation.

Il semblerait donc qu'une pré-déformation par traction ne suffise pas pour observer une accélération de la diffusion dans ces conditions. Ce résultat est en désaccord avec les observations faites dans la littérature sur la diffusion accélérée par les dislocations ([Hart, 1957](#), [Le Claire et al., 1981](#), [Nakagawa et al., 2011](#)). En effet, Hart ([Hart, 1957](#)) prédit dans son modèle (défini dans l'équation II-12), une accélération de la diffusion apparente par les « chemins de diffusion » que sont les dislocations.

$$D_{\text{app}} = fD_d + (1 - f)D_v \quad \text{II-12}$$

D_{app} = coefficient de diffusion apparent

D_d = coefficient de diffusion le long des dislocations

D_v = coefficient de diffusion dans le volume

f = fraction volumique de courts-circuits.

Hart explique que lorsqu'un atome diffusant pénètre dans le cœur d'une dislocation statique, il est tout de suite "capturé" et exécute un certain nombre de sauts rapides le long de la dislocation avant de la quitter. Ainsi, l'atome, ayant rejoint le volume, a pu parcourir une distance plus importante en empruntant le chemin de la dislocation.

Néanmoins, Wazzan et al ([Wazzan et al., 1965](#)) ont également montré dans leurs travaux un effet négligeable de l'érouissage sur la diffusion. Le Tableau II - 3-2 présente les résultats portant sur l'autodiffusion du nickel pour différents taux de déformation.

Les échantillons de nickel ont été pré-déformés avant la réalisation des essais de diffusion dans le but d'étudier l'effet des dislocations statiques sur la diffusion du nickel. Par ces résultats, l'auteur conclut sur un effet négligeable des dislocations statiques sur la diffusivité du nickel dans les conditions testées (voir Tableau II - 3-2). En effet, le coefficient de diffusion dans le nickel fortement pré-déformé est très proche du coefficient de diffusion dans le nickel non déformé à 675°C et 750°C. Ce résultat est observé à différentes températures.

Les travaux de Wazzan semblent confirmer ceux de Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) énoncés plus haut sur l'absence d'accélération de la diffusion dans un matériau pré-déformé.

Tableau II - 3-2 : Travaux de ([Wazzan et al., 1965](#)). Coefficients de diffusion du traceur (Ni radioactif) dans un monocristal de nickel pré-déformé avant l'essai de diffusion.

Température (°C)	Pré-déformation (%)	Diffusivité (cm ² /s)
675	0	$8,3 \cdot 10^{-16}$
	13,2	$9,7 \cdot 10^{-16}$
	37,6	$8,6 \cdot 10^{-16}$
750	0	$1,0 \cdot 10^{-15}$
	6,7	$1,2 \cdot 10^{-15}$
	30	$1,3 \cdot 10^{-15}$

Pour expliquer l'absence d'accélération de la diffusion par les dislocations, Wazzan suppose que l'effet des dislocations statiques sur la diffusion serait négligeable pour des faibles températures de diffusion, largement inférieures à $0,5 \times T_f$, avec T_f = température de fusion. Les températures étudiées par Wazzan se situent entre $0,4 \times T_f$ et $0,5 \times T_f$. A basse température, il est plus difficile pour les atomes diffusant dans le volume d'atteindre le cœur des dislocations ce qui pourrait réduire l'effet accélérateur recherché. C'est le cas aussi pour les expérimentations menées par Chetroui.

II.3.4.2 Effet de la plasticité sur la diffusion

Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) propose que l'accélération de la diffusion du chrome à basse température ne peut être observé qu'au cas où la déformation plastique et la diffusion sont concomitantes. Dans ce cas, la diffusion serait accélérée en présence de dislocations mobiles.

Afin de valider cette hypothèse, Chetroui a réalisé des essais de diffusion sous charge sur des échantillons de nickel pur monocristallin. Les essais de diffusion sous charge consistent à réaliser des essais de diffusion dans un matériau soumis à une charge constante tout au long de l'essai (essais de fluage).

Chetroui a réalisé deux essais de fluage à 500°C pendant 30 heures, avec différents chargements :

- à 30 MPa, correspondant à un chargement dans le domaine élastique,
- à 50 MPa, correspondant à un chargement dans le domaine plastique.

II.3.4.2.1 Essai de diffusion sous charge dans le domaine élastique

Les résultats de Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) montrent que dans le cas de l'essai de fluage réalisé à une contrainte proche de la limite d'élasticité (en l'absence de fluage), la diffusion du chrome a lieu jusqu'à une profondeur d'environ 60 nm dans le nickel.

Le coefficient de diffusion calculé est de $(2 \pm 1) \cdot 10^{-17}$ cm²/s. Ce résultat est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion sans déformation à 500°C et avec pré-déformation à la même température (voir Tableau II - 3-1).

II.3.4.2.2 Essai de diffusion sous charge dans le domaine plastique

Dans le cas de l'essai de fluage avec chargement dans le domaine plastique, Chetroui montre que le profil de diffusion du chrome dans le nickel s'étale sur une profondeur d'environ 2 μm et présente une partie linéaire en fin de profil ([Chetroui, 2015](#)). L'auteur assimile cette partie linéaire ("queue" du profil) à de la diffusion via les courts-circuits de diffusion qui correspondraient au réseau de dislocations mobiles pendant le fluage. En faisant l'hypothèse que les solutions analytiques proposées par Le Claire et Rabinovitch ([Le Claire et al., 1981](#)) dans le cas de la diffusion le long des dislocations statiques restent valables en régime dynamique, Chetroui obtient un coefficient de diffusion via le réseau de dislocations égal à $D_d = (6 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le coefficient de diffusion calculé est 10^6 fois plus élevé que celui obtenu sur l'échantillon non déformé ou pré-écroui. Ce résultat n'a pas pu être observé dans le cas d'un essai de diffusion avec un chargement proche de la limite d'élasticité. C'est pourquoi Chetroui conclut que l'effet accélérateur sur la diffusion ne vient pas de la contrainte mais de la mobilité des dislocations pendant le fluage.

La Figure II - 3-6 résume les coefficients de diffusion du chrome dans les alliages de nickel trouvés dans la littérature avec :

- ✓ Les coefficients de diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 à différentes températures ([Monma et al., 1964](#), [Pruthi et al., 1977](#), [Chen et al., 2003](#), [Chetroui, 2015](#)),
- ✓ Les coefficients de diffusion du chrome en volume dans le nickel non déformé ([Million, 1985](#), [Chetroui, 2015](#)),
- ✓ Les coefficients de diffusion du chrome à 500°C dans le nickel pré-déformé et dans le nickel soumis à un chargement dans le domaine élastique ([Chetroui, 2015](#)),
- ✓ Le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel soumis à un chargement mécanique dans le domaine plastique à 500°C ([Chetroui, 2015](#)),
- ✓ Le coefficient de diffusion estimé d'après les observations des zones déchromées en pointe de fissure de CSC afin d'établir une comparaison.

Il ressort de ces résultats que la diffusion assistée par la plasticité pourrait suffisamment accélérer la diffusion du chrome en pointe de fissure de CSC pour expliquer la taille des zones appauvries observées.

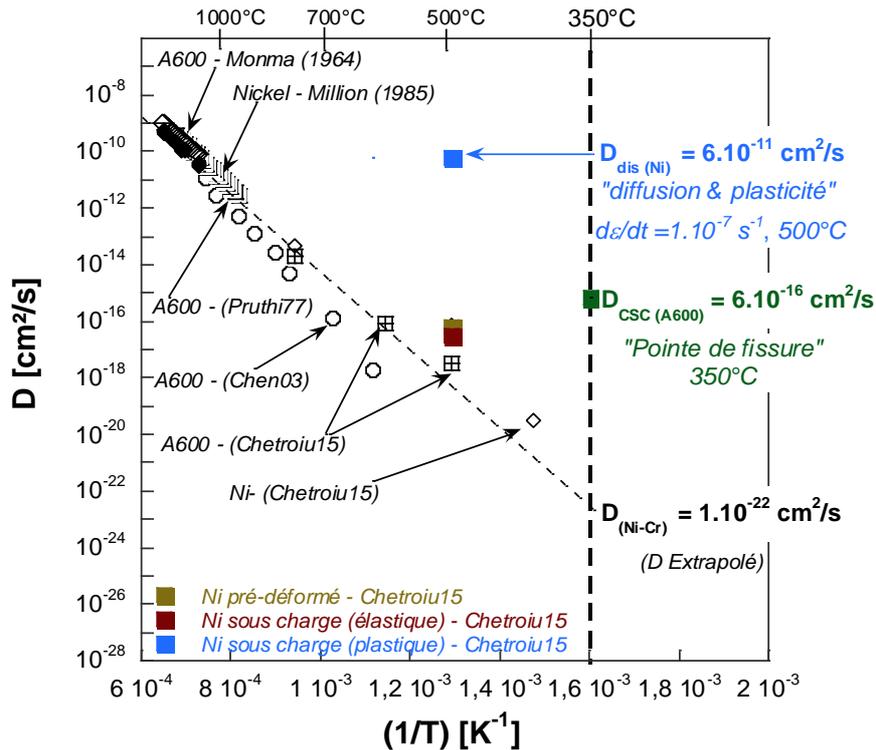


Figure II - 3-6 : Synthèse des données concernant la diffusion du chrome dans les alliages de nickel non déformés, pré-déformés et sous déformation plastique ; comparaison avec le coefficient de diffusion estimé dans le grain déchromé en pointe de fissure (à partir des observations de la littérature).

Les résultats de Chetrouiu ([Chetrouiu, 2015](#)) sur la diffusion du chrome dans le nickel pré-déformé et sous charge montrent que les paramètres mis en jeu dans le mécanisme d'oxydation sélective et dissymétrique en pointe de fissure seraient associés aux dislocations mobiles.

Le paragraphe qui suit apportera des éléments pouvant aider à la compréhension du mécanisme de diffusion couplée à la plasticité.

II.3.4.3 Modélisation de la diffusion accélérée par la plasticité

Différents auteurs ([Fara et al., 1958](#), [Balluffi et al., 1962](#), [Ruoff, 1967](#), [Cohen, 1970](#)) ont montré dans les années 60 à 70, l'effet accélérateur de la déformation plastique sur la diffusion. C'est en 1952 que Buffington et al ([Buffington et al., 1952](#)) ont tout d'abord observé une augmentation significative de l'autodiffusion dans le fer α soumis à une déformation plastique imposée pendant la diffusion. Par la suite, ce n'est que dans les années 1960 à 1970 que différentes théories ont été énoncées sur l'origine et l'ampleur de cette accélération de la diffusion induite par la déformation plastique. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer l'accélération de la diffusion pendant la déformation plastique. Les hypothèses sont :

- L'excès de lacunes créées pendant le fluage,
- La diffusion rapide le long des joints de grains statiques ou mobiles,
- La diffusion rapide le long des dislocations statiques ou mobiles.

L'hypothèse concernant la diffusion rapide le long des joints de grains peut déjà être écartée du fait de la nature monocristalline des échantillons étudiés par Chetrouiu ([Chetrouiu, 2015](#)). C'est le cas aussi

pour Wazzan ([Wazzan et al., 1965](#)), qui utilise des échantillons de nickel monocristallin pour montrer l'accélération de l'autodiffusion du nickel induite par la plasticité.

II.3.4.3.1 Diffusion accélérée par l'excès de lacunes dû à la plasticité

La première hypothèse établie pour expliquer l'augmentation de la diffusion durant la déformation plastique est l'excès de lacunes ([Balluffi et al., 1963](#), [Cohen, 1970](#)). Il a été supposé qu'une grande quantité de lacunes pouvait être générée et maintenue en équilibre durant la déformation plastique. Balluffi et Ruoff ([Balluffi et al., 1963](#)) ont ainsi établi un modèle pour expliquer ce mécanisme. Ce modèle s'appuie sur l'expression classique de la diffusion, définie à l'équation II-13.

$$D_{\dot{\epsilon}} = D_1 (N_1 + N_{ex}) \quad \text{II-13}$$

D_1 = Diffusivité de la lacune
 $D_{\dot{\epsilon}}$ = Coefficient de diffusion couplé à la plasticité
 N_1 = la fraction atomique des lacunes à l'équilibre thermique
 N_{ex} = la fraction atomique de lacunes générées lors de la déformation plastique

Toutefois, Cohen propose que l'excès de lacunes générées pendant la plasticité ne pourrait accélérer la diffusion que d'un facteur 10, en raison de la durée de vie limitée des lacunes dans le matériau ([Cohen, 1970](#)). C'est pourquoi, l'auteur conclut que l'accélération de la diffusion par la plasticité se fait plutôt par un mécanisme de diffusion assistée par la mobilité des dislocations.

II.3.4.3.2 Diffusion accélérée par la mobilité des dislocations

Un autre modèle basé sur la diffusion assistée par la mobilité des dislocations a été proposé par différents auteurs ([Balluffi et al., 1962](#), [Wazzan et al., 1965](#), [Cohen, 1970](#)). Ce modèle s'appuie sur la relation proposée par Hart ([Hart, 1957](#)), qui a été décrite à l'équation II-12.

A partir du modèle de Hart, Balluffi et Ruoff ([Balluffi et al., 1962](#)) suggèrent que le même phénomène de diffusion rapide le long des courts-circuits pourrait se produire dans le cas des dislocations mobiles, avec toutefois une diffusivité plus importante que dans celui des dislocations statiques. En effet, à l'échelle « atomique », le processus de diffusion serait le même que celui proposé par Hart pour les dislocations statiques (fréquence de sauts plus élevée dans le cœur des dislocations). La différence résiderait dans la probabilité de rencontre entre un atome diffusant et une dislocation. Ce phénomène serait d'autant plus important à basse température, lorsque la diffusion en volume est pratiquement négligeable et que les atomes sont immobiles.

Pour montrer l'effet de la mobilité des dislocations sur la diffusion, Wazzan réalise des essais de diffusion dans des échantillons de nickel sous différentes conditions ([Wazzan et al., 1965](#)). Dans un premier temps, les échantillons sont pré-déformés avant l'essai de diffusion afin d'étudier l'effet des dislocations statiques. Les résultats, présentés plus haut dans le Tableau II - 3-2, ont montré un effet négligeable des dislocations statiques sur la diffusion à ces températures.

Par la suite, l'auteur présente dans la même étude, des résultats d'essais de diffusion couplés à la plasticité. Le Tableau II - 3-3 indique les résultats. Il observe alors, une augmentation significative de la diffusivité avec la vitesse de déformation. Cette augmentation n'a pas été observée dans le cas d'une pré-déformation aux mêmes températures.

Ainsi, la théorie de Balluffi et Ruoff ([Balluffi et al., 1962](#)) concernant une diffusion plus rapide dans le cas des dislocations mobiles a été appuyée par Wazzan dans ses travaux.

Tableau II - 3-3 : Coefficients de diffusion du traceur (Ni radioactif) dans un monocristal de nickel, avec l'essai de diffusion réalisé pendant la déformation plastique ([Wazzan et al., 1965](#)).

Température (°C)	Vitesse de déformation (s ⁻¹)	Diffusivité (cm ² /s)
675	0	8,3. 10 ⁻¹⁶
	7. 10 ⁻⁶	1,2. 10 ⁻¹⁴
	15. 10 ⁻⁶	2,8. 10 ⁻¹⁴
750	0	2,7. 10 ⁻¹⁵
	3. 10 ⁻⁶	1,0. 10 ⁻¹⁴
	6. 10 ⁻⁶	1,5. 10 ⁻¹⁴

Les résultats du Tableau II - 3-3 montrent également que les coefficients de diffusion couplée à la plasticité à 675°C et à 750°C sont très proches lorsque les vitesses de déformations sont similaires. Ainsi, la diffusion assistée par la plasticité semble ne pas dépendre uniquement de la température. Il y aurait également un couplage sur la diffusion entre la température et la vitesse de déformation.

Dans cette logique, Balluffi ([Balluffi et al., 1962](#)) a établi un modèle reliant la température et la vitesse de déformation au coefficient de diffusion assistée par la plasticité $D_{\dot{\epsilon}}$. Ce modèle, issu de la loi de Hart, est décrit par l'équation II-14.

$$\frac{D_{\dot{\epsilon}}}{D_v} = 1 + B(T) \dot{\epsilon} \quad \text{II-14}$$

$\dot{\epsilon}$ = vitesse de déformation

B(T), fonction de la température

$D_{\dot{\epsilon}}$ = Coefficient de diffusion couplé à la plasticité

D_v = Coefficient de diffusion en volume, sans déformation.

Le modèle décrit l'accélération de la diffusion assistée par la mobilité des dislocations. La mobilité des dislocations V_d se retrouve dans le paramètre $\dot{\epsilon}$ au travers de l'expression d'Orowan pour le fluage secondaire ($\dot{\epsilon} = \rho b V_d$, avec ρ , qui correspond à la densité des dislocations mobiles et b , le vecteur de Burgers des dislocations mobiles).

Ainsi, le modèle traduit une dépendance linéaire entre le ratio du coefficient de diffusion induit par la plasticité ($D_{\dot{\epsilon}}$) sur le coefficient de diffusion sans déformation (D_v) et la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$. Les résultats présentés sur la Figure II - 3-7 montrent bien cette relation linéaire entre les deux paramètres, ce qui est en accord avec le modèle établi par Balluffi ([Balluffi et al., 1962](#)).

On retrouve également sur la Figure II - 3-7, un couplage entre la température et la vitesse de déformation, qui influe sur le facteur accélérateur de la diffusion $D_{\dot{\epsilon}}/D_v$. En effet, l'accélération de la diffusion par la plasticité est d'autant plus grande que la température de diffusion est faible et/ou que les vitesses de déformations sont élevées.

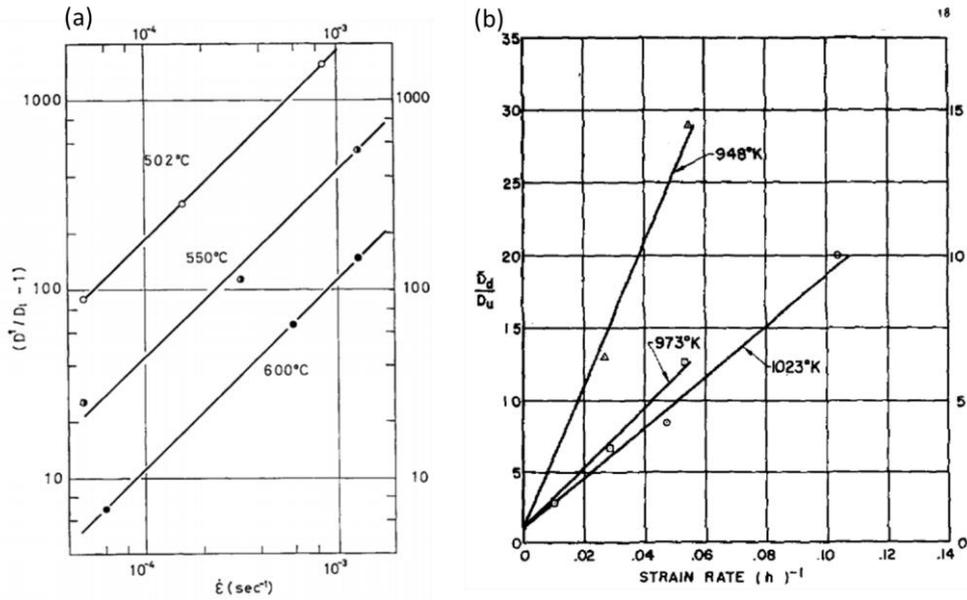


Figure II - 3-7 : (a) Graphique montrant la dépendance de la diffusion induite par la diffusion de Ni^{63} dans Au, avec la vitesse de déformation (Cohen, 1970). (b) Graphique montrant le même effet sur l'autodiffusion du nickel (Wazzan et al., 1965).

II.4 Synthèse de la partie bibliographique

Le phénomène de corrosion sous contrainte résulte de l'action conjointe de divers paramètres liés au milieu, aux effets mécaniques et à la microstructure du matériau. Parmi la multitude de modèles proposés dans la littérature, seuls les modèles faisant intervenir les processus d'oxydation ont été présentés dans cette étude bibliographique.

Suite aux observations microscopiques de la pointe d'une fissure propageante de corrosion sous contrainte, Laghoutaris ([Laghoutaris, 2009](#)) a établi un modèle de propagation basé sur une oxydation sélective et dissymétrique du chrome en pointe de fissure. Il y observe un oxyde riche en chrome de type Cr_2O_3 associé à une déchromisation de l'alliage qui s'étend sur 200 nm le long du joint de grains et sur 20 nm dans l'un des deux grains adjacents. Les particularités de ses résultats sont :

- ✓ l'observation de la zone appauvrie en chrome uniquement en avant de la fissure principale de CSC, celle qui est supposée propager. Ainsi, la déchromisation de l'alliage serait un élément clé pour la compréhension du mécanisme de propagation de fissures de CSC.
- ✓ Le caractère dissymétrique de l'appauvrissement en chrome qui n'a été observé que dans un des deux grains adjacents au joint. Il a été montré dans ce chapitre que cette dissymétrie de l'appauvrissement a également été observée par d'autres auteurs en pointe de fissure de CSC et en pointe des pénétrations d'oxydes intergranulaires.

Une partie de l'étude bibliographique a été consacrée à l'énoncé des différents mécanismes pouvant être à l'origine des appauvrissements en chrome observés en pointe des pénétrations d'oxydes intergranulaires et en pointe des fissures de CSC. Il a été montré que la diffusion du chrome en volume ne permet pas d'expliquer les ordres de grandeur des tailles de zones appauvries observées en pointe de fissure. Il faudrait avoir une diffusivité du chrome 10^6 fois plus importante que celle extrapolée à partir des données de la littérature pour la diffusion en volume dans le grain. De même, l'effet de l'orientation cristallographique et d'une pré-déformation sur la diffusion ne suffit pas à expliquer les ordres de grandeur attendus.

C'est pourquoi des mécanismes permettant d'accélérer la déchromisation à basse température, en pointe de fissure et le long des pénétrations d'oxydes ont été proposés. Deux de ces mécanismes pourraient expliquer les ordres de grandeur des appauvrissements observés et leur caractère dissymétrique :

- ✓ la migration des joints de grains induite par la diffusion intergranulaire,
- ✓ la diffusion accélérée par la plasticité.

Les travaux de cette thèse ont été consacrés à l'étude de ces deux mécanismes et à leur « possible » rôle sur le modèle de propagation de la fissure de CSC.

Summary

Stress Corrosion Cracking (SCC) is a phenomenon which depends on the joint effect of various parameters related to the environment, the mechanical behavior and the microstructure of the material. Among the models that have been proposed in the literature for the SCC of nickel-based alloys in the primary circuit of nuclear reactors, only those based on the oxidation process were presented in this literature survey.

TEM analyses showed that a chromium-rich oxide, whose composition and structure are consistent with Cr_2O_3 , is formed at the crack tip. Ahead of the crack tip, a chromium-depleted area adjacent to the oxide is also observed, exclusively in one of the two grains adjacent to the grain boundary and along the grain boundary.

From these observations, a crack propagation model, based on a selective and asymmetrical oxidation of the grain boundary ahead of the crack tip was proposed by Laghoutaris ([Laghoutaris, 2009](#)). This model involves grain boundary embrittlement due to oxidation at the crack tip and crack propagation all along the chromium-depleted zone. Chromium diffusion is assumed to be the rate limiting step of SCC crack propagation.

The most significant observations are:

- ✓ chromium-depleted areas are observed only ahead of the main SCC crack, which is assumed to propagate. Chromium depletion is thus supposed to play a key role in the SCC propagation mechanism,
- ✓ Cr depletion is asymmetrical, i.e. observed only in one grain adjacent to the grain boundary. This asymmetry is observed by several authors ahead of SCC crack tips and intergranular oxides penetrations.

Part of this literature survey was devoted to the various mechanisms that may be responsible for chromium depletion observed at crack tip. Indeed, it was shown that lattice chromium diffusion in nickel-based alloys cannot explain the size of the depleted areas observed at the crack tip. Chromium diffusivity should be 10^6 times greater than the value extrapolated at 350°C , from literature data for lattice diffusion. Similarly, the effects of the crystallographic orientation and pre-deformation on the diffusion are not sufficient to account for the expected orders of magnitude.

Accordingly, two mechanisms susceptible to accelerate chromium diffusion at low temperature, in the conditions of the SCC crack tip have been investigated in this work:

- ✓ diffusion-induced grain boundary migration (DIGM),
- ✓ Plasticity-enhanced chromium diffusion.

This work was devoted to the understanding of these two mechanisms and their "possible" role in the SCC crack propagation model.

CHAPITRE III :

COUPLAGE PLASTICITE – DIFFUSION DANS LE NICKEL

Le précédent chapitre a fait mention de la possibilité d'une accélération de la diffusivité des atomes, induite par la mobilité des dislocations. En effet, il a été observé dans la littérature ([Wazzan et al., 1965](#), [Cohen, 1970](#), [Chetroui, 2015](#)), une forte augmentation de la diffusion durant la déformation plastique. Ces résultats amènent à nous interroger sur :

- ✓ l'existence d'un couplage entre diffusion et plasticité,
- ✓ l'existence d'un domaine de validité de ce couplage, en dehors duquel l'effet accélérateur ne serait plus observé,
- ✓ la nature du mécanisme physique à l'origine de cette accélération de la diffusion induite par la plasticité.

Pour répondre à ces questions, des essais de diffusion sous charge permettant d'induire une déformation plastique sont réalisés. Il s'agit d'essais de diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin soumis à une charge constante tout au long de l'essai (essais de fluage). Quelques essais de diffusion sont également menés dans des conditions de sollicitations mécaniques autres que le fluage pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Table des matières

III.1 Quelques rappels.....	43
III.2 Matériau et méthodes expérimentales	49
III.3 Essais de diffusion sous charge	55
III.4 Résultats.....	74
III.5 Discussion sur le couplage diffusion plasticité.....	94
III.6 Synthèse du chapitre 3	102

III.1 Quelques rappels

III.1.1 Essais de fluage

III.1.1.1 Généralités sur le fluage

Le fluage est un processus durant lequel un matériau se déforme plastiquement au cours du temps suite à l'action d'un chargement imposé constant et pour une température donnée. L'information mesurée au cours de l'essai de fluage est l'allongement de l'éprouvette en fonction du temps. La courbe caractéristique du fluage est représentée sur la Figure III - 1-1.

Il existe trois stades de fluage :

- Le fluage primaire, durant lequel la résistance mécanique du matériau augmente suite à la création des dislocations qui forment des sous-structures. Ce stade est marqué par une diminution de la vitesse de fluage.
- Le fluage secondaire ou stationnaire, qui correspond au régime permanent résultant de l'équilibre entre les processus de création et d'annihilation des dislocations. La vitesse de déformation est constante pour ce stade de fluage.
- Le fluage tertiaire, marqué par l'augmentation significative de la vitesse de fluage jusqu'à la rupture du matériau.

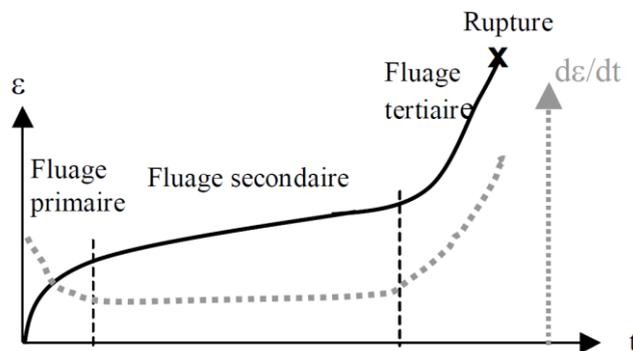


Figure III - 1-1 : Courbe classique de fluage ([Dubiez-Le-Goff, 2003](#))

L'étendue dans le temps des trois stades de fluage varie en fonction des conditions d'essai et du matériau considéré. Le stade stationnaire constitue généralement une grande partie des courbes de fluage. De nombreuses études portent donc sur ce domaine et la vitesse de fluage stationnaire constitue un paramètre caractéristique, appelé souvent vitesse de fluage minimale. Le comportement en fluage est généralement étudié en reliant ce paramètre aux sollicitations exercées sur le système en régime permanent. Pour cela, il est essentiel de comprendre les mécanismes physiques responsables du fluage.

III.1.1.2 Mécanismes physiques responsables du fluage

Durant le fluage, la déformation est de nature viscoplastique, c'est-à-dire qu'elle dépend du temps. La Figure III - 1-2 présente les mécanismes de déformation prédominants par ordre croissant de température et décroissant de contrainte (Nabarro, 1995).

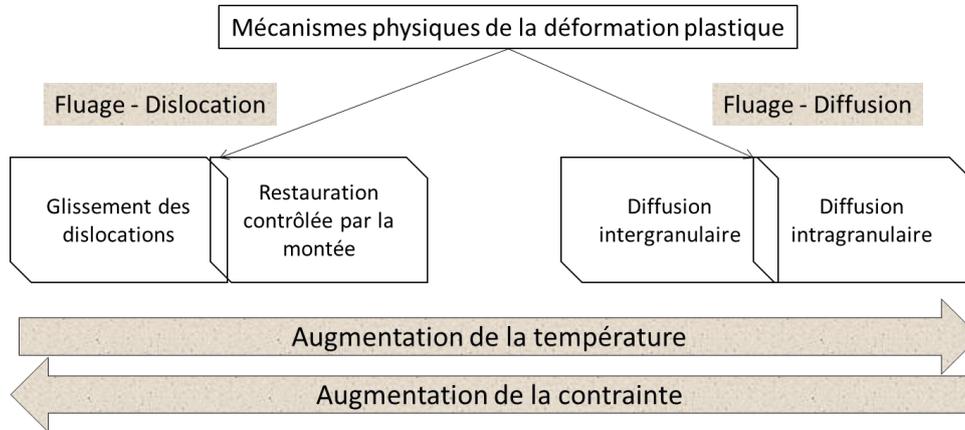


Figure III - 1-2 : Schéma des mécanismes physiques prédominants en cas de déformation plastique, en fonction de la température et de la contrainte.

III.1.1.2.1 Fluage - dislocations : glissement des dislocations

Ce mécanisme est prédominant pour des températures intermédiaires et pour des fortes contraintes. Dans ce cas, le fluage est contrôlé par le glissement des dislocations.

La Figure III - 1-3 représente la carte d'Ashby du nickel pur à gros grains (0,1 mm) associée aux différents domaines de fluage. Sur cette carte, le fluage contrôlé par le glissement des dislocations est défini dans le domaine « *LT creep* » pour « *Low-temperature creep* ». Les intervalles de températures et de contraintes sont :

- température : $T/T_f < 0,5$ avec T_f , la température de fusion du nickel (1450°C)
- contrainte : $10^{-4} < \sigma/\mu < 5 \cdot 10^{-3}$ avec μ , le module de cisaillement.

III.1.1.2.2 Fluage - dislocations : montée des dislocations

Pour des températures un peu plus élevées, les dislocations peuvent se déplacer par montée lorsque le glissement est bloqué. Dans ce cas, le franchissement des obstacles ne devient possible que par la montée ou le glissement dévié des dislocations. En se basant sur la carte d'Ashby de la Figure III - 1-3, ce domaine de fluage correspond aux intervalles de températures et de contraintes :

- Température : $0,5 < T/T_f < 1$,
- Contrainte : $10^{-5} < \sigma/\mu < 5 \cdot 10^{-3}$.

III.1.1.2.3 Fluage - diffusion

A plus haute température et pour des contraintes relativement basses, la vitesse de déformation est uniquement contrôlée par le mécanisme de diffusion. Suivant les températures, la diffusion peut se faire uniquement le long des joints de grains :

- Intervalle de température : $0,4 < T/T_f < 0,8$
- Intervalle de contrainte : $10^{-6} < \sigma/\mu < 10^{-4}$.

Ou en volume :

- Intervalle de température : $0,8 < T/T_f < 1$
- Intervalle de contrainte : $10^{-6} < \sigma/\mu < 10^{-5}$.

III.1.1.2.4 Mécanisme de fluage durant les essais de Chetroiu (Chetroiu, 2015)

Chetroiu a réalisé des essais de fluage à 500°C sur du nickel pur monocristallin recouvert d'un dépôt de chrome. Il observe une accélération de la diffusion du chrome lorsque la contrainte appliquée est au-dessus de la limite d'élasticité. Sachant que la température de fusion du nickel pur est de 1450°C, le rapport T/T_f est inférieur à 0,5. Le module de cisaillement du nickel est estimé à 76 GPa. Le rapport des contraintes se situe donc dans l'intervalle $10^{-4} < \sigma/\mu < 5 \cdot 10^{-3}$ pour une contrainte appliquée de 50 MPa.

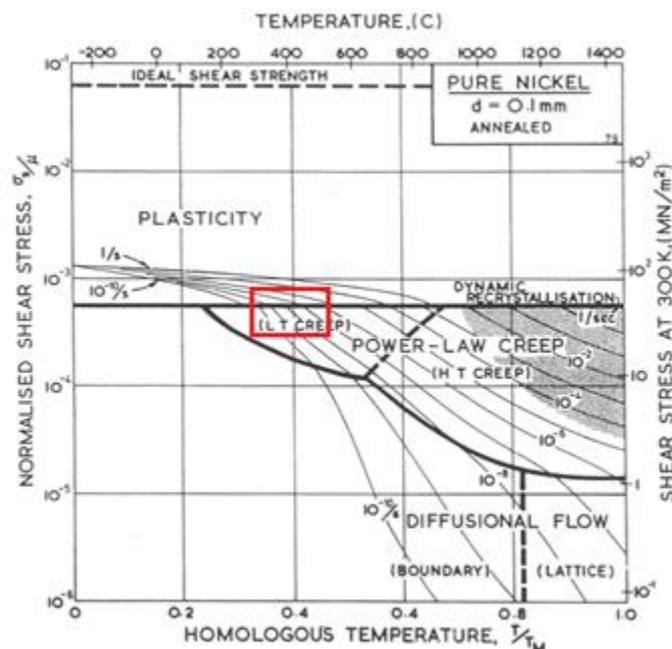


Figure III - 1-3 : Carte d'Ashby du nickel pur à gros grains (Ashby and Frost 2002). Le carré en rouge représente le domaine de plasticité spécifique aux essais réalisés par Chetroiu (Chetroiu, 2015)

Au vu de ces résultats, le mécanisme physique mis en jeu durant les essais de diffusion sous charge réalisés par Chetroiu serait le glissement activé des dislocations. Ce domaine correspond à la zone définie par le rectangle rouge sur la Figure III - 1-3. Cela implique, d'après la relation d'Orowan, que la vitesse de déformation en régime permanent, dépend de la densité de dislocations mobiles ρ_m et de la mobilité des dislocations V_d .

Le mécanisme de diffusion assistée par la plasticité serait donc lié au couplage de ces paramètres avec le coefficient de diffusion.

III.1.2 Système nickel – chrome – fer

Cette partie sera consacrée à l'étude des diagrammes de phases du système binaire Ni-Cr et du système ternaire Ni-Cr-Fe, afin de vérifier s'il est possible de former une nouvelle phase dans ces systèmes pour les conditions des essais considérés.

III.1.2.1 Diagramme de phases du binaire Ni-Cr

Le nickel pur est utilisé dans cette étude pour la réalisation des essais de diffusion sous charge. A température ambiante, le nickel pur possède une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a(\text{Ni}) = 0,3524 \text{ nm}$ alors que le chrome pur a une structure cubique centrée de paramètre de maille $a(\text{Cr}) = 0,2880 \text{ nm}$. Le diagramme de phases du système binaire Ni-Cr est présenté sur la Figure III - 1-4. Il met en évidence l'existence d'une phase ordonnée Ni_2Cr qui apparaît à des températures inférieures à 600°C . Cette phase, de structure de type orthorhombique, a un assez large domaine d'existence qui s'étend sur un intervalle de 25 à 36% de chrome (% massique). Toutefois, cette partie du diagramme de phases reste encore sujette à caution.

En dessous de 600°C , le chrome du dépôt peut diffuser dans le nickel. La teneur limite dans la solution solide $\gamma\text{-Ni}$ est atteinte pour 36% de chrome. La thermodynamique prévoit alors la formation de la phase $\gamma'\text{-Ni}$ correspondant au Ni_2Cr . Néanmoins, la mise en ordre de cette structure nécessite des centaines d'heures de diffusion à 500°C ([Frely et al., 1996](#)). En d'autres termes, il est peu probable d'observer l'apparition de cette phase au cours des essais de diffusion de courtes durées.

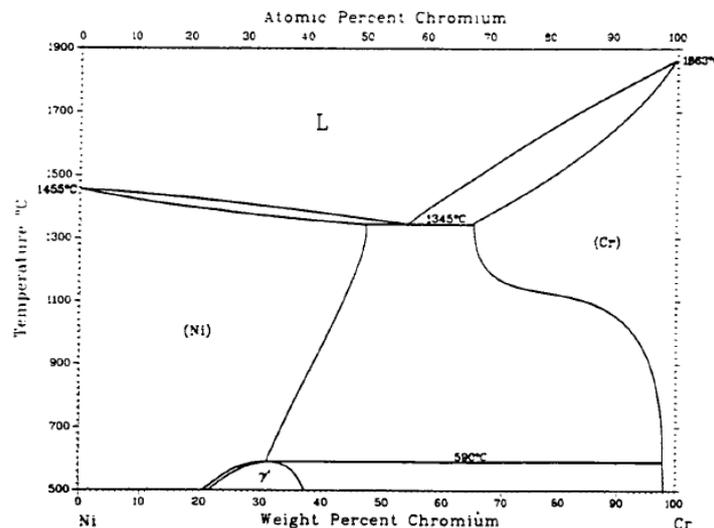


Figure III - 1-4 : Diagramme de phases du système binaire Ni-Cr ([Nash, 1991](#))

III.1.2.2 Diagramme de phases du ternaire Ni-Cr-Fe

La composition de l'alliage ternaire Ni-15Cr-10Fe (Alliage 600) est repérée sur la Figure III - 1-5. Cette figure représente la coupe isotherme à 500°C du diagramme ternaire Ni-Cr-Fe obtenu par ([Xiong, 2012](#)).

L'Alliage 600, si l'on considère que l'influence des autres éléments d'alliage est négligeable, se situe dans le domaine monophasé du γ -Ni. Il s'agit donc d'une solution solide avec une structure cubique à faces centrées, comme le nickel pur. On peut constater que la phase γ' correspondant au Ni_2Cr n'a pas été représentée dans ce diagramme.

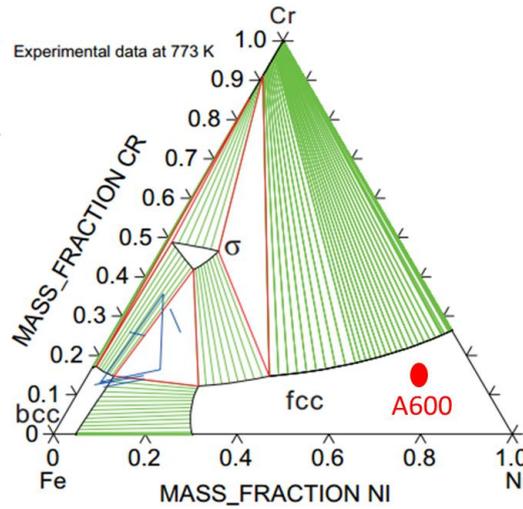


Figure III - 1-5 : Coupe isotherme à 500°C du diagramme de phase ternaire Ni–Cr–Fe (Xiong, 2012). L'Alliage 600 (Ni-15Cr-10Fe) est représenté par le cercle rouge.

Frely (Frely et al., 1996) montre dans ces travaux que l'addition de fer dans le système Ni-Cr freine le processus de mise en ordre déjà très lent de l'alliage Ni_2Cr . Pour une température de 500°C (température optimale pour la mise en ordre de ce composé), aucune mise en ordre n'a été constatée après deux années de maintien en température dans le cas de l'alliage contenant 10% at. de fer. De plus, il est peu probable que la phase σ se forme au cours des essais de diffusion car cela reviendrait à avoir une composition en fer proche de 50% en masse dans l'alliage (Figure III - 1-5).

III.1.3 Diffusion et résolution analytique de l'équation de Fick

La diffusion à l'état solide est un processus thermiquement activé durant lequel les atomes se déplacent en effectuant des sauts dans les défauts du cristal. Ce phénomène a été traduit analytiquement par la deuxième loi de Fick qui donne la variation de la concentration de l'espèce diffusante dans le matériau en fonction du temps. L'équation en 1D est de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III-1}$$

avec C = la concentration de l'espèce diffusante dans le matériau,

D = le coefficient de diffusion qui est considéré ici indépendant de la coordonnée x.

Différentes solutions analytiques existent pour l'équation (III-1). Elles dépendent des conditions aux limites prises en compte.

✓ Solution pour une couche mince en surface :

Dans ce cas, une couche mince de l'espèce diffusante est déposée à la surface de l'échantillon de telle sorte que l'épaisseur h de cette couche soit négligeable devant la profondeur de pénétration volumique ($\sqrt{2Dt}$). La solution est de la forme décrite dans l'équation (III-2).

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad \text{III-2}$$

Q = quantité d'atomes déposés par unité de surface.

✓ Solution pour une concentration constante en surface

Dans ce cas, la concentration de l'espèce diffusante est constante à la surface de l'échantillon. Pour cela, il faut donc que $h \gg \sqrt{2Dt}$. Cette solution est utilisée dans les conditions suivantes :

- Conditions initiales : pour $t = 0$ et $x > 0$, on a $C(x, 0) = C_{\text{solide}}$
- Conditions aux limites : pour $t > 0$ et $x = 0$, on a $C(0, t) = C_{\text{surface}}$

$$\frac{C(x, t) - C_{\text{surface}}}{C_{\text{solide}} - C_{\text{surface}}} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{III-3}$$

C_{surface} = concentration de l'élément diffusant en surface

C_{solide} = concentration initiale de l'élément diffusant dans le matériau

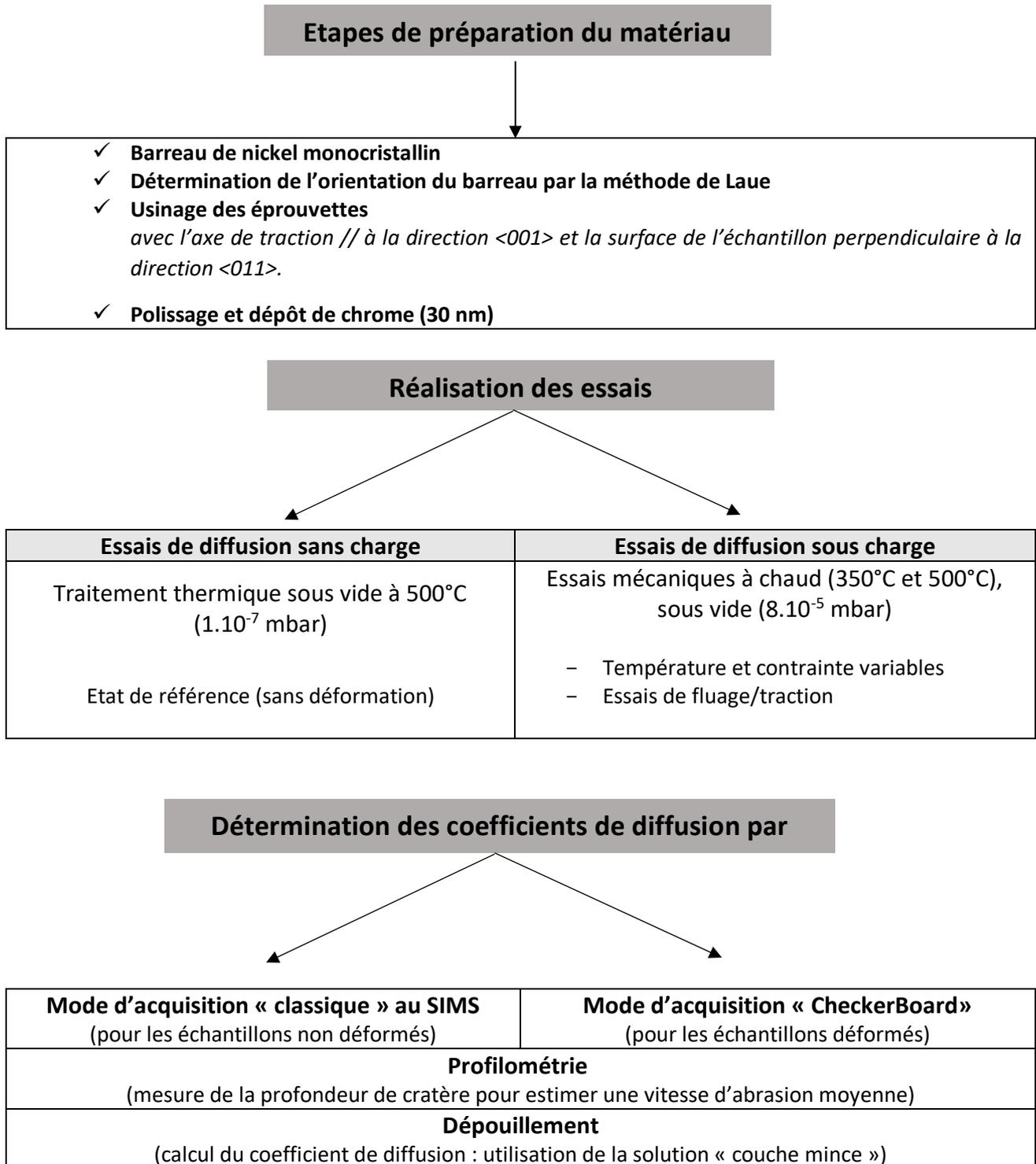
Le calcul du coefficient de diffusion se fait graphiquement en réalisant un ajustement du profil de concentration de l'élément diffusant par une fonction exponentielle (pour la solution couche mince) ou par une fonction en « erf » (pour le cas d'une concentration constante en surface).

Les notions théoriques portant sur la plasticité et la diffusion ont été brièvement abordées dans cette partie. Maintenant, l'étude portant sur le couplage entre ces deux phénomènes sera présentée. Elle se divise en quatre grandes parties qui englobent la préparation du matériau, la réalisation des essais, les résultats et enfin la discussion.

III.2 Matériau et méthodes expérimentales

III.2.1 Méthodologie générale

La méthodologie adoptée est présentée dans cette partie. Elle va de la préparation des éprouvettes de nickel à la détermination des coefficients de diffusion.



III.2.2 Matériau et préparation des échantillons

Les matériaux utilisés pour les essais de diffusion sous charge sont présentés dans cette partie.

III.2.2.1 Nickel pur

Le nickel pur (99,99%) monocristallin utilisé pour les essais a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE) sous forme d'un barreau de 50 mm de long, et de 12 mm de diamètre avec un axe de croissance $\langle 001 \rangle$ (Figure III - 2-1). Afin de déterminer l'orientation complète du monocristal, la méthode de Laue est utilisée.

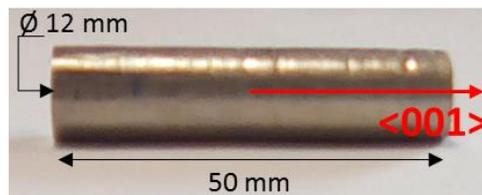


Figure III - 2-1 : Barreau de nickel monocristallin utilisé pour l'usinage des éprouvettes.

Le principe de la méthode de Laue est présenté en annexe 1. Cette technique est utilisée dans le but de déterminer les angles d'inclinaison d'une direction $\langle 011 \rangle$ par rapport à l'axe de croissance du barreau et de cette même direction par rapport au plan contenant l'axe du barreau. En effet, l'orientation souhaitée des éprouvettes de traction est telle que la direction $\langle 011 \rangle$ soit normale à la surface. Ce choix a été fait dans le souci de travailler dans les mêmes conditions d'essais que Chetroui ([Chetroui, 2015](#)).

A partir du dépouillement des clichés de diffraction de Laue (présenté en annexe 1), l'angle d'inclinaison entre le repère réalisé au préalable sur le barreau (rainure parallèle à l'axe du barreau, sur la Figure III - 2-2.a) et la direction recherchée (ligne bleue) est obtenu. Les éprouvettes sont prélevées avec leur surface parallèle à l'axe représenté par la ligne bleue.

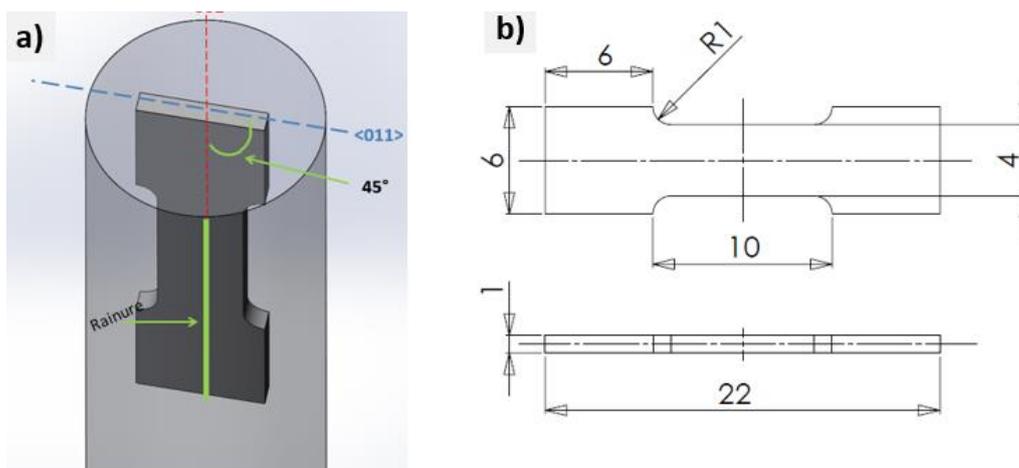


Figure III - 2-2 : (a) Schéma montrant la direction de prélèvement de l'éprouvette (ligne bleue) par rapport au repère réalisé sur le barreau (ligne rouge). (b) Plan des éprouvettes de nickel pour les essais de diffusion sous charge (les dimensions sont en mm).

III.2.2.2 Polissage des échantillons

Les éprouvettes de nickel sont usinées par électroérosion et ont pour dimensions $22 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$ avec une longueur utile égale à 10 mm (Figure III - 2-2.b). Elles sont polies miroir à l'aide du papier SiC du grade 1200 à 4000. Par la suite, un polissage plus fin est réalisé sur des draps avec une pâte diamantée de $3 \mu\text{m}$ jusqu'au $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. Les éprouvettes sont nettoyées à l'eau et à l'éthanol à la fin de chaque polissage.

III.2.2.3 Dépôt de chrome par évaporation sous vide

Après polissage, les éprouvettes sont recouvertes d'une couche de chrome par évaporation sous vide. Les isotopes stables du chrome sont répertoriés dans le Tableau III - 2-1. Le chrome utilisé pour les essais de diffusion dans le nickel pur est du chrome 52 de pureté 99,95%. Les impuretés retrouvées dans la poudre de chrome sont d'environ : 100 ppm de fer, 14 ppm d'aluminium et 10 ppm de silicium.

Tableau III - 2-1 : Isotopes naturels du chrome

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

L'évaporateur est un appareil de type QUORUM K975X. Un schéma du montage utilisé pour l'évaporation du dépôt du chrome est présenté sur la Figure III - 2-3. Les éléments constituant le montage sont :

- *la nacelle en molybdène* : elle sert de support pour la poudre de chrome et joue le rôle de résistance électrique pour le chauffage, conduisant à l'évaporation de la poudre,
- *le porte-échantillon* situé à une distance de 6 cm de la nacelle,
- *la balance à quartz*, située le plus près possible de l'échantillon, dont le rôle est de mesurer la quantité de chrome déposée. L'arrêt de l'évaporation est contrôlé par la balance qui calcule l'épaisseur de chrome déposée, d'après la densité du chrome.

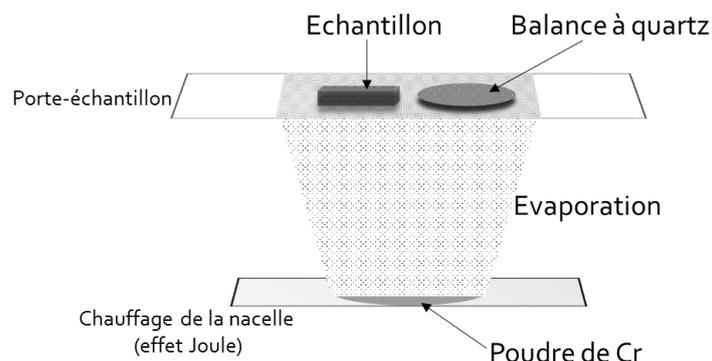


Figure III - 2-3 : Schéma du montage pour l'évaporation du dépôt de chrome.

La mise sous vide de l'enceinte est réalisée grâce aux pompes primaire et secondaire qui permettent d'atteindre un niveau de vide de 8.10^{-5} mbar. Le courant électrique appliqué permet de chauffer la nacelle par effet Joule et d'évaporer la poudre de chrome. Le chrome évaporé va se condenser sur la surface de l'échantillon et constituer un dépôt. Les conditions fixées pour la réalisation des dépôts de chrome sont mentionnées dans le Tableau III - 2-2. Ces conditions ont été établies sur la base des études menées par Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) avec le même dispositif.

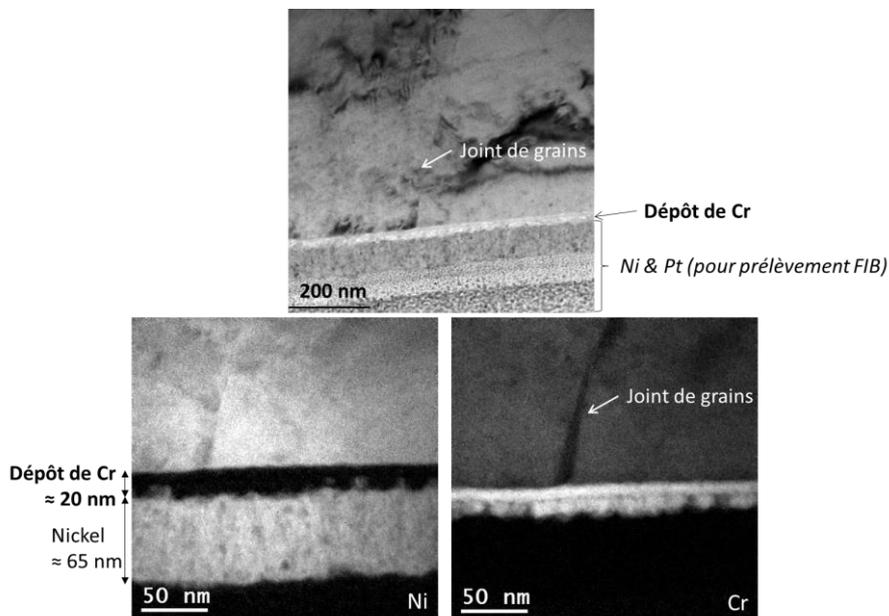
Tableau III - 2-2 : Conditions de dépôt du chrome pour les essais de diffusion sous charge.

Pression (mbar)	Intensité (A)	Durée de l'évaporation (s)	Épaisseur du dépôt (nm)
8.10^{-5}	40	10 – 20	30

L'épaisseur du dépôt de chrome visée est de 30 nm pour tous les échantillons. Néanmoins, l'épaisseur indiquée par la balance à la fin du dépôt est approximative dans le sens où la mesure est faite de façon indirecte. C'est pourquoi, l'épaisseur de dépôt nécessite d'être vérifiée. Une vérification de l'état d'oxydation du dépôt est également réalisée.

III.2.2.3.1 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

La Figure III - 2-4 montre des observations effectuées par microscopie électronique en transmission sur un échantillon de nickel recouvert d'un dépôt de chrome d'épaisseur visée égale à 20 nm. Bien que le but de ces analyses ne fût pas de mesurer l'épaisseur du dépôt, les résultats obtenus permettent néanmoins d'estimer qu'elle est d'environ 20 nm. D'après ces images, la balance permet donc une bonne estimation de l'épaisseur déposée.



III.2.2.3.2 Caractérisation par Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

L'épaisseur du dépôt de chrome a également été estimée à partir des profils obtenus par abrasion SIMS. Le SIMS (Spectrométrie de masse d'ions secondaires) est une technique d'analyse qui consiste à abraser la surface d'un échantillon à partir d'un faisceau d'ions. Le principe de fonctionnement du SIMS sera décrit plus tard dans ce chapitre. Cette technique est couplée à la profilométrie pour convertir l'échelle de temps d'abrasion en une échelle de profondeur.

La Figure III - 2-5 présente les profils de concentration du chrome et du nickel obtenus après une abrasion SIMS sur du nickel recouvert d'un dépôt de chrome dont le critère d'arrêt était une épaisseur de 20 nm. Aucun traitement de diffusion n'a été réalisé sur cet échantillon qui constitue un état de référence dans cette étude. Après l'analyse SIMS, une vitesse d'abrasion moyenne est estimée à partir des mesures de profondeur du cratère par profilométrie. La profondeur est estimée en considérant la moyenne des trois mesures réalisées sur le cratère (une mesure correspondant à un profil de profondeur traversant le cratère de bord à bord). L'hypothèse d'une vitesse d'abrasion constante (0,04 nm/s) tout au long de l'analyse SIMS est faite. Les résultats de la Figure III - 2-5 montrent que le dépôt de chrome s'étend sur une profondeur de 22 nm ce qui est cohérent avec le résultat obtenu à partir des images MET. Ce résultat confirme que l'épaisseur du dépôt mesurée est donc égale à la valeur indiquée par la microbalance.

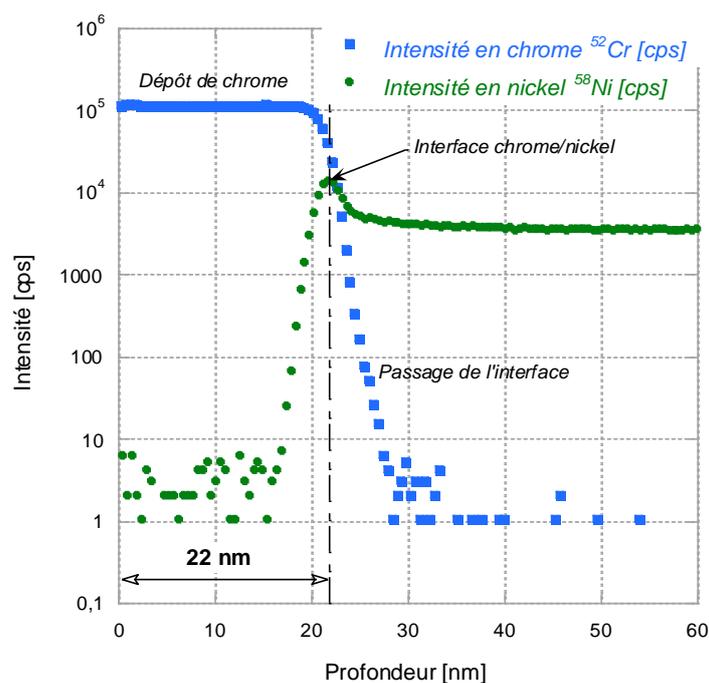


Figure III - 2-5 : Profils de concentration du chrome et du nickel obtenus après une abrasion SIMS sur du nickel pur recouvert d'un dépôt de chrome.

III.2.2.3.3 Caractérisation par Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Des analyses par Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées au Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA par Frédéric Miserque dans le but de vérifier l'état d'oxydation du dépôt de chrome.

L'appareil utilisé est un spectromètre Thermofisher Escalab 220i XL et 250 XI. La raie $K\alpha$ de l'aluminium, d'une énergie de 1486,6 eV est utilisée comme source des rayons X incidents et la fenêtre d'analyse est de 1 mm². La technique XPS permet de déterminer la composition et l'état chimique de la surface d'un matériau avec une résolution en profondeur variant de 2 nm à 10 nm, 60% de l'information recueillie provenant des 3 premiers nanomètres de la surface.

La Figure III - 2-6 (a) présente le spectre du chrome (raie 2p) obtenu en surface d'un échantillon de nickel avec dépôt de chrome. Les pics caractéristiques du chrome oxydé et du chrome métallique sont observés. Le pourcentage de chrome métallique est estimé à 61 %. Ce résultat montre qu'il resterait du chrome sous forme métallique dans la zone externe du dépôt. Afin de vérifier si l'oxyde observé en surface s'est formé lors de l'évaporation ou par l'oxydation en surface du dépôt remis à l'air, des analyses XPS ont également été réalisées après érosion des premières couches atomiques de l'échantillon.

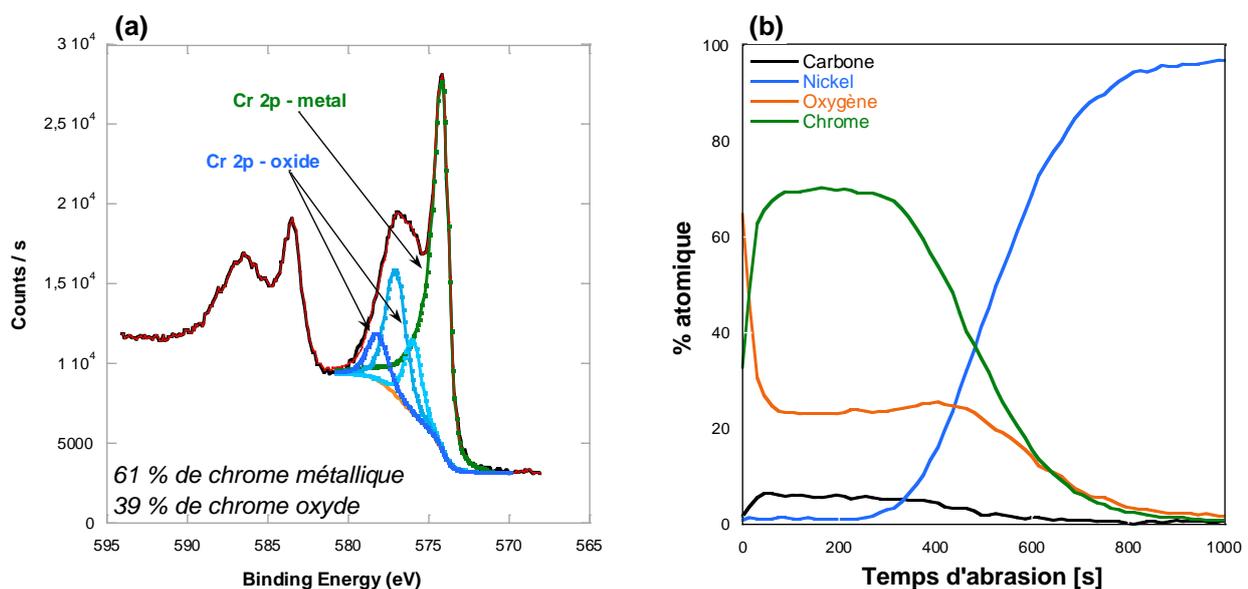


Figure III - 2-6 : (a) Spectre XPS sur la raie 2p du chrome acquis en surface d'un échantillon avec dépôt de Cr. (b) Profils de concentration du carbone, du nickel, de l'oxygène et du chrome (C1s, Ni2p, O1s, Cr2p) obtenus sur un échantillon de nickel recouvert de chrome.

Les résultats sont présentés sur la Figure III - 2-6 (b). Le profil de l'oxygène présente un pic en surface du dépôt et un autre pic, d'intensité moindre, à l'interface dépôt/nickel. Le pic d'oxygène en surface provient très probablement d'un effet de contamination de la surface. La formation d'une fine couche continue d'oxyde de chrome en surface n'est cependant pas à exclure. Le pic d'oxygène à l'interface dépôt/nickel peut provenir d'une fine couche de passivation existant en surface du nickel avant le dépôt. La teneur en carbone détectée lors de l'abrasion serait due à la contamination en cours d'analyse. De l'oxygène est également détecté dans toute l'épaisseur du dépôt de chrome ce qui suggère qu'une partie du dépôt est oxydé. L'oxydation se produirait pendant le procédé d'évaporation. Le chrome ayant une forte affinité pour l'oxygène, le vide atteint dans l'évaporateur n'est probablement pas suffisant pour éviter son oxydation. Néanmoins, le chrome à l'état métallique est toujours présent dans toute l'épaisseur du dépôt car le pourcentage atomique d'oxygène (égal à environ 20% at. sur la Figure III - 2-6.b) est inférieur à la quantité de chrome totale mesurée.

En effet, la stœchiométrie de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 conduit à un rapport O/Cr égal à 1,5. Même s'il est difficile d'estimer avec certitude la quantité de chrome à l'état métallique présent dans le dépôt, ces résultats permettent de confirmer sa présence dans le dépôt.

III.3 Essais de diffusion sous charge

Les essais de diffusion sous charge consistent à réaliser des essais de diffusion dans un matériau se déformant plastiquement au cours de l'essai. Les températures visées pour ces essais sont :

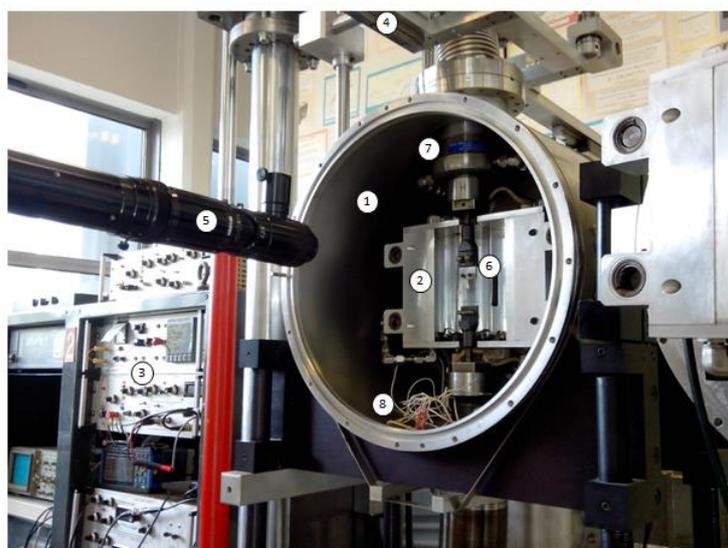
- 500°C : cette température est choisie afin de réaliser des essais comparatifs à ceux de Chetroui ([Chetroui, 2015](#))
- 350°C : cette température est choisie pour se rapprocher des conditions du milieu primaire des REP.

III.3.1 Réalisation des essais

III.3.1.1 Dispositif

Les essais mécaniques sont réalisés au Centre des Matériaux - MINES ParisTech à Evry. La Figure III - 3-1 présente la machine utilisée. Le dispositif est constitué :

- d'une enceinte maintenue sous vide secondaire avec une pression de $8 \cdot 10^{-5}$ mbar,
- d'un four à lampes pouvant chauffer jusqu'à 1500°C,
- de l'électronique pour le pilotage de la charge et de la température,
- d'une caméra pour suivre la déformation de l'échantillon par corrélation d'images,
- d'une cellule de force pouvant supporter jusqu'à 2000 N,
- d'un vérin mobile pour appliquer la charge,
- de thermocouples.



(1) Enceinte ; (2) Four ; (3) Instruments de pilotage ; (4) Support pour fixer le spot ; (5) Camera.
(6) Mors d'amarrage ; (7) Cellule de force ; (8) Thermocouples.

Figure III - 3-1 : Montage expérimental utilisé pour les essais de diffusion sous charge.

L'utilisation d'une enceinte sous vide secondaire contribue à diminuer le risque d'oxydation du dépôt de chrome à la surface. Des copeaux de zirconium sont également ajoutés à l'intérieur du four pour diminuer la quantité d'oxygène résiduel et donc l'oxydation de l'échantillon pendant l'essai.

III.3.1.2 Déroulement de l'essai

La Figure III - 3-2 présente l'évolution de la déformation et de la contrainte durant les différentes étapes d'un essai de diffusion sous charge. L'essai se déroule en plusieurs étapes :

- la montée en température de l'éprouvette,
- la mise sous charge,
- le maintien de la charge pour les essais de fluage. Des essais de type traction ont également été réalisés. Dans ce cas, l'éprouvette est déchargée totalement ou partiellement une fois le niveau de contrainte souhaité atteint.

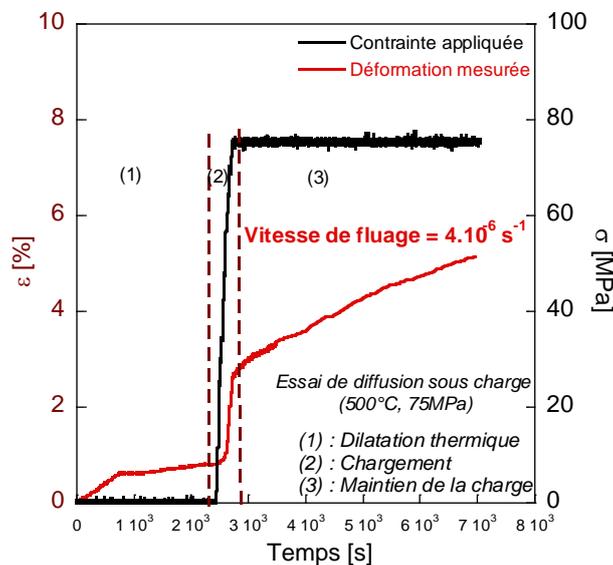


Figure III - 3-2 : Exemple d'essai de diffusion sous charge à 500°C Les courbes montrent l'évolution de la déformation (courbe en rouge) et de la contrainte (courbe en noir) au cours du temps durant les différentes étapes de l'essai.

III.3.1.2.1 La montée en température

La température du four est contrôlée par un régulateur/programmeur Eurotherm 902s. La maîtrise du pilotage en température est importante car aucun thermocouple ne sera soudé sur l'éprouvette afin d'éviter une diffusion prématurée du chrome au moment du soudage. Une calibration de la montée en température est donc effectuée sur un échantillon de nickel polycristallin de pureté commerciale, en soudant un thermocouple de régulation sur un des mors et un thermocouple de contrôle sur l'éprouvette. La calibration du four est faite en jouant sur les réglages de PID (action Proportionnelle – Intégrale - Dérivée) du programmeur afin que la température lue sur l'éprouvette corresponde bien à celle souhaitée (en l'occurrence, 350°C ou 500°C).

La puissance du four a été modulée afin de ne pas dépasser la température souhaitée pour les essais. Pour éviter un dépassement de la réponse en mode d'asservissement (*overshoot*), une succession de deux rampes de températures a été mise en place avec une montée plus lente pendant la deuxième rampe.

Le gain proportionnel Pb est augmenté progressivement pour avoir des oscillations sur la réponse très proche de la consigne. Pour un gain Pb supérieur à 20, les oscillations du système sont plus faibles. Après plusieurs essais, les paramètres de PID pour le contrôle de la mise en température sont définis pour les deux températures d'essai (Tableau III - 3-1).

Tableau III - 3-1 : Paramètres PID pour la montée en température.

	Gain Proportionnel Pb	Gain intégral Ti	Gain dérivé Td	Puissance du four HL
A 350°C	30	10	5	20%
A 500°C	30	8	1	20%

La puissance du four a été fixée à 20% de ses capacités sachant que sa température maximale est de 1500°C. Les rampes de températures sont également établies (Tableau III - 3-2). Ces paramètres permettent d'avoir une montée en température comme celle présentée sur la Figure III - 3-3.

Tableau III - 3-2 : Rampes de températures définies pour la mise en température. Les températures indiquées correspondent aux températures de régulation, lues sur le mors.

	Rampe 1 : montée rapide	Rampe 2 : montée lente
A 350°C	30°C/min jusqu'à 300°C	5°C/min jusqu'à 350°C, palier de 10 min
A 500°C	30°C/min jusqu'à 400°C, palier de 4 min	5°C/min jusqu'à 450°C, palier de 10 min

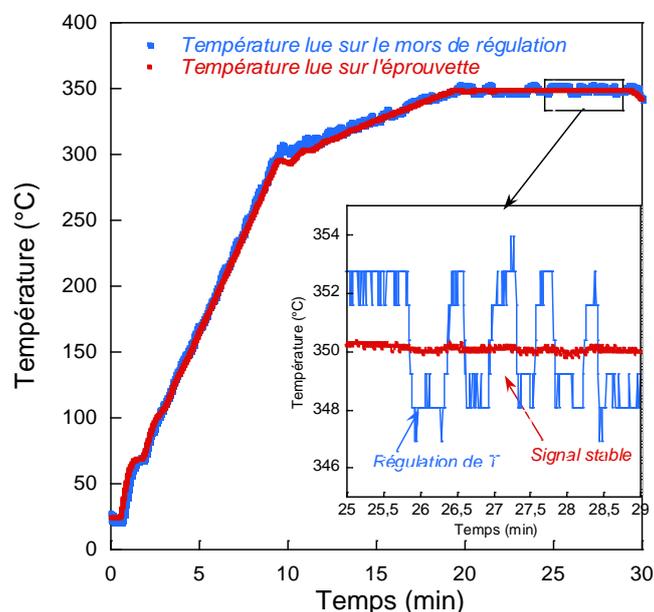


Figure III - 3-3 : Calibration du four de la machine de fluage à 350°C : Rampes de température fixées pour nos essais.

Les rampes définies permettent d'avoir une température de l'éprouvette proche de la valeur attendue ($350^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ et $500^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), sans dépassement de la consigne. Ces paramètres seront donc gardés pour la montée en température.

La Figure III - 3-4 montre l'évolution de la déformation durant la mise en température pour deux essais, respectivement à 350°C et à 500°C. Le déplacement de l'éprouvette est mesuré par corrélation d'images numériques, méthode décrite dans la section suivante. On peut voir que la déformation augmente en fonction de la température dans chacun des cas. Pour les différents essais, la déformation due à la dilatation thermique à 500°C est d'environ 0,8% tandis que pour les essais à 350°C, elle est de 0,6%.

Le coefficient de dilatation thermique α du nickel peut être estimé à partir de ces valeurs de déformation. Le paramètre α est calculé à partir de l'équation (III-4).

$$\varepsilon_d = \alpha \times (T - T_a) \quad \text{III-4}$$

ε_d = déformation due à la dilatation thermique ; α = coefficient de dilatation thermique ; T = température de l'essai ; T_a = température ambiante.

Ainsi, le coefficient de dilatation calculé à partir des essais à 350°C et 500°C est respectivement égal à $18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. On constate que les deux valeurs sont assez proches et cohérente avec la valeur donnée par le fournisseur (GoodFellow) $\alpha = 13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

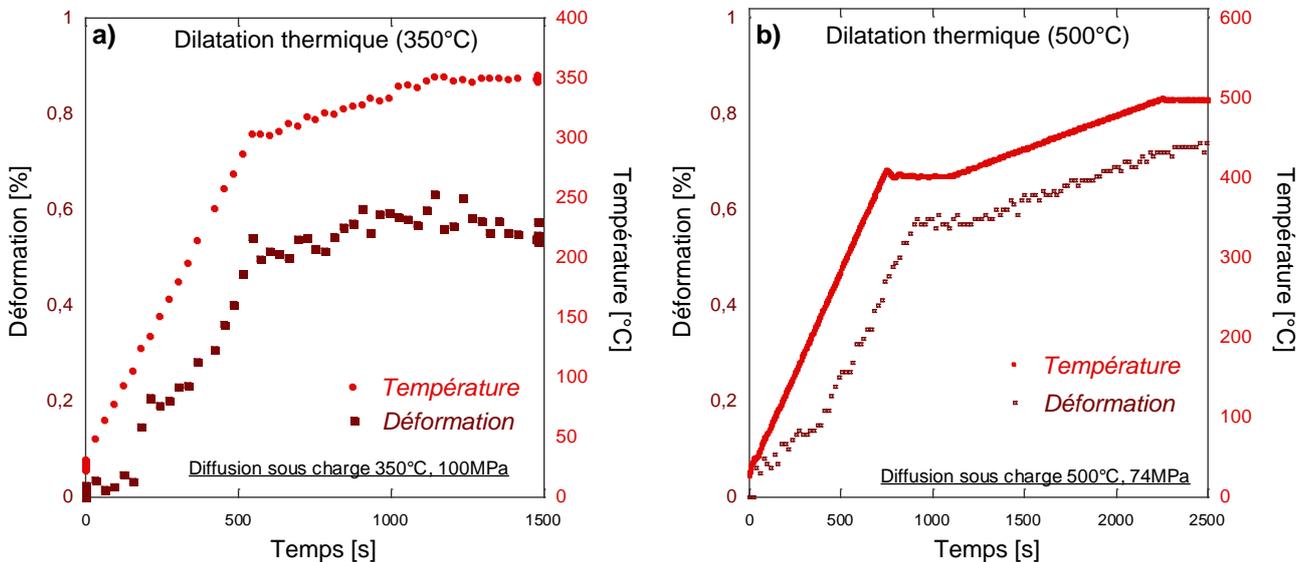


Figure III - 3-4 : Déformation due à la dilatation thermique à 350°C et à 500°C avant la mise en charge.

III.3.1.2.2 La mise en charge

Après stabilisation de la température, pour les essais de fluage, l'éprouvette est mise en charge pour une durée donnée ou un taux de déformation donné. Dans le cas des essais de traction, le chargement sera soit suivi d'un déchargement total ou d'un déchargement partiel, afin de quantifier l'effet du niveau de contrainte décorrélé de celui de la déformation plastique. Le pilotage de la mise en charge se fait manuellement en donnant une consigne sur la charge ce qui actionne la course du vérin. Le chargement manuel se fait par paliers dont la durée est plus ou moins longue comme le

montre la Figure III - 3-5. La mise en charge dure de 5 à 10 minutes suivant les essais. Dès que la contrainte de consigne est atteinte, la charge est maintenue constante durant tout l'essai.

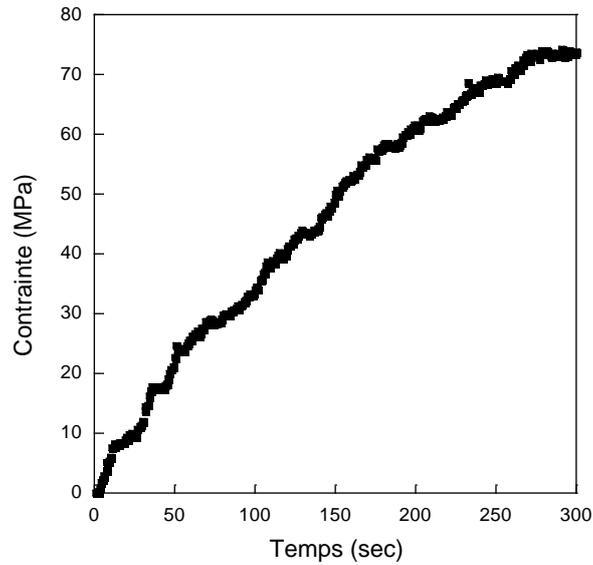


Figure III - 3-5 : Mise en charge manuelle de l'éprouvette pour l'essai de fluage, avec plusieurs paliers de contrainte.

La déformation axiale est mesurée par corrélation d'images numériques. Cette méthode consiste à suivre des marqueurs à partir d'images acquises par une caméra CCD. L'analyse des images (par les logiciels Agnès et Vic-Gauge) repose sur le suivi de positions de marqueurs, points homologues entre deux images obtenues pour différents états mécaniques. Afin de repérer ces points homologues, il faut définir des marqueurs sur la surface des échantillons (Figure III - 3-6). Ces marqueurs sont réalisés sur la face arrière de l'éprouvette (face non revêtue de chrome), à l'aide d'une peinture blanche de type correcteur dont la tenue en température a été préalablement vérifiée.

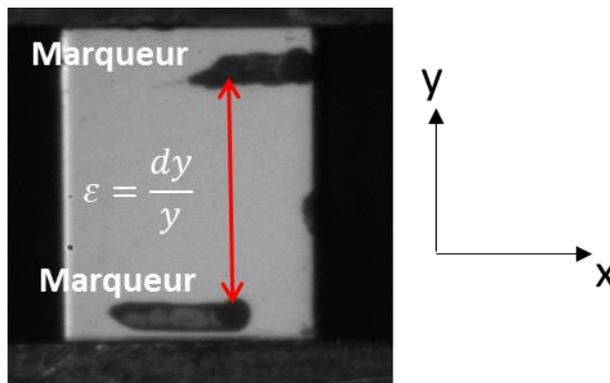


Figure III - 3-6 : Exemple de marqueurs définis sur la surface de l'éprouvette pour la mesure de la déformation.

La Figure III - 3-7 montre l'évolution de la déformation sous l'effet de la contrainte appliquée durant une mise en charge à 350°C et à 500°C. Une charge plus importante est appliquée pour les essais à 350°C afin d'obtenir une vitesse de fluage du même ordre de grandeur que celle mesurée pour les essais à 500°C.

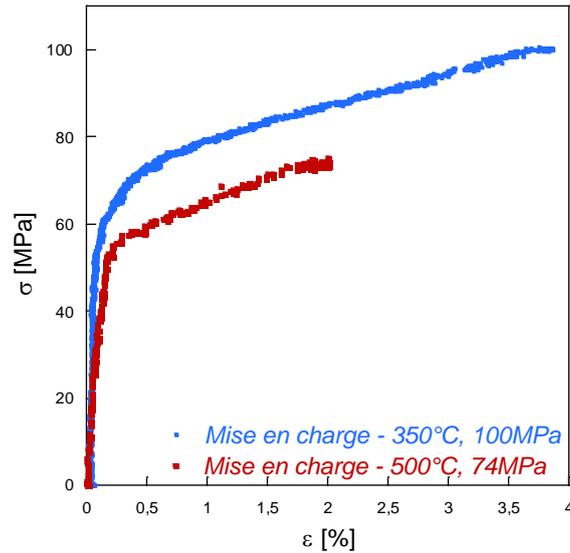


Figure III - 3-7 : Exemples de mise en charge de l'éprouvette de nickel pur à 350°C et à 500°C avant le maintien de la charge.

III.3.1.2.3 Le maintien de la charge

La charge et la température sont maintenues constantes durant l'étape de fluage. Pendant le maintien de la charge, l'évolution de la déformation plastique de l'éprouvette est mesurée au cours du temps (Figure III - 3-8). Comme déjà mentionné, il existe trois stades de fluage : le fluage primaire, secondaire et tertiaire. Au cours du fluage primaire, l'évolution de la déformation au cours du temps suit une loi logarithmique alors qu'elle suit une loi linéaire pour le fluage secondaire. Le stade tertiaire n'est volontairement pas atteint lors des essais de diffusion sous charge afin de ne pas fortement endommager le matériau et de faciliter la mesure du coefficient de diffusion.

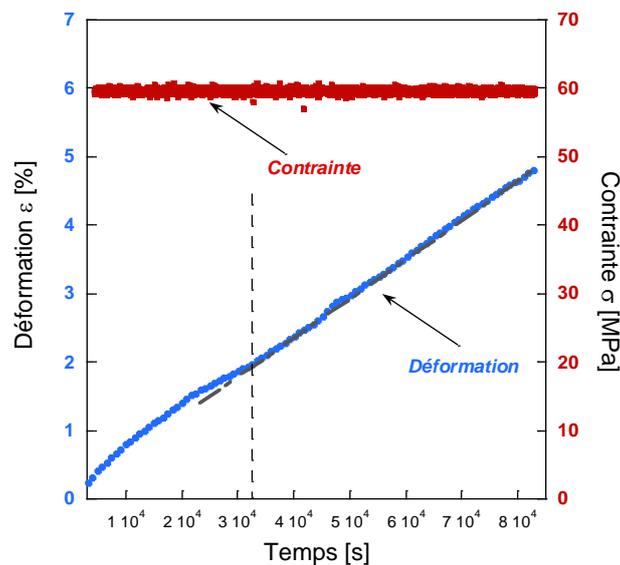


Figure III - 3-8 : Evolution de la déformation corrigée de la dilatation thermique en fonction du temps pendant le maintien de la charge, pour une contrainte de 60 MPa à 500°C. La déformation finale est d'environ 5%.

L'essai est arrêté lorsque la déformation finale atteint environ 5%, afin d'obtenir des taux de déformation comparables pour tous les essais. Néanmoins, cette valeur de la déformation n'a pas été atteinte dans certains cas.

Après les essais de fluage, des analyses SIMS sont réalisées dans le but d'obtenir les profils de diffusion du chrome et d'en déduire un coefficient de diffusion.

III.3.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

III.3.2.1 Principe de la technique

Le SIMS est une technique d'analyse chimique des surfaces qui consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires, d'énergie comprise entre 0,5 et 20 keV, et à analyser, à l'aide d'un spectromètre de masse, les particules secondaires ionisées produites. Le SIMS est une technique extrêmement intéressante de par sa sensibilité de détection, de l'ordre du ppb, et sa résolution en profondeur d'environ 20 nm. Sa résolution spatiale est, quant à elle, de l'ordre de 1µm. Le schéma de principe d'un SIMS est présenté sur la Figure III - 3-9.

L'analyseur SIMS est constitué :

- d'une source d'ions primaires (Cs^+ , O_2^+ , O^-),
- d'une colonne primaire qui transporte et focalise les ions primaires de la source à l'échantillon grâce à un système de lentilles et de défectrices,
- d'un secteur électrostatique dont le rôle est d'effectuer un tri en énergie des ions réémis,
- d'un secteur magnétique qui assure le filtrage en masse des ions sortis du secteur électrostatique,
- d'un système de détection des ions secondaires, constitué d'une cage de Faraday pour les fortes intensités et d'un multiplicateur d'électrons pour les faibles courants ioniques.

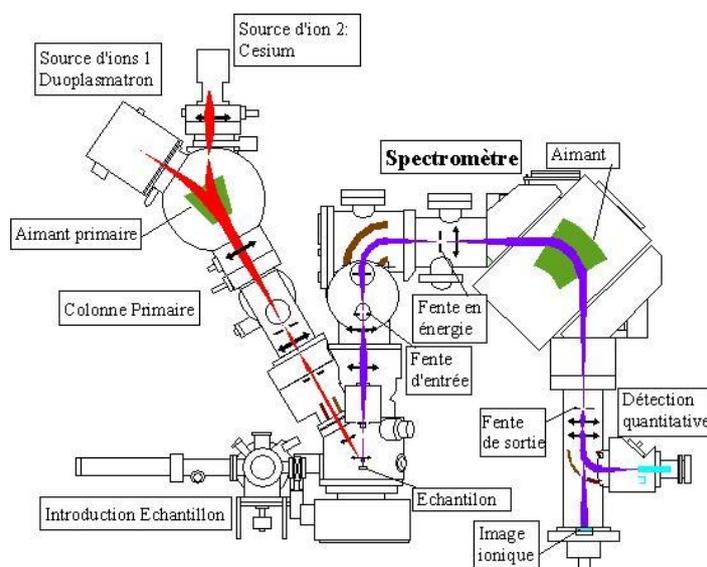


Figure III - 3-9 : Schéma de principe d'un SIMS

Les analyses SIMS ont été effectuées par François Jomard du laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines. L'appareil utilisé est de type CAMECA IMS 7F.

Un faisceau d'ions primaires O_2^+ d'une énergie de 5 keV est envoyé sur l'échantillon. Les ions secondaires issus de l'interaction du faisceau primaire avec les atomes du matériau sont extraits sous l'effet d'une polarisation électrique de 5 kV. Ces ions secondaires sont triés en fonction de leur énergie (secteur électrostatique) et de leur masse (secteur magnétique) par un spectromètre de masse. Ils arrivent ensuite sur le détecteur avec des informations caractéristiques de la nature chimique des éléments qui composent l'échantillon.

Chetroui, dans ses travaux, a pu définir des conditions favorables pour la réalisation des analyses SIMS ([Chetroui, 2015](#)). Ces expériences préliminaires ne seront donc pas décrites ici. Ainsi, une pression partielle d' O_2 d'environ $2 \cdot 10^{-6}$ mbar est maintenue dans la chambre d'analyse afin d'avoir une meilleure dynamique de mesure avec un passage à l'interface plus abrupt.

La présence d'oxygène dans la chambre permet également d'améliorer le taux d'ionisation. En effet, l'augmentation de la quantité d'ions négatifs à la surface de l'échantillon va entraîner une augmentation de l'intensité d'ions métalliques recueillis.

III.3.2.2 Mesure de la profondeur du cratère

Les profils de concentration des analyses SIMS sont obtenus en fonction du temps d'abrasion. Pour pouvoir tracer des profils de diffusion des éléments en fonction de la profondeur, il faut connaître la vitesse d'abrasion du cratère. Ce paramètre est obtenu en réalisant des mesures de profils de profondeur des cratères par profilométrie. La vitesse moyenne d'abrasion est calculée en faisant le rapport de la profondeur du cratère par le temps d'abrasion total. On suppose pour cela que la vitesse d'abrasion est identique dans le dépôt de chrome et dans le nickel. Des analyses ont été effectuées dans le but de vérifier si cette hypothèse pouvait être faite. Le Tableau III - 3-3 présente les différents essais réalisés sur un même échantillon recouvert d'un dépôt de chrome plus épais que ceux réalisés pour les essais. Dans le premier cas, l'abrasion est faite dans le dépôt et le métal, dans le deuxième cas dans le dépôt uniquement et dans le troisième cas dans le métal. Le critère d'arrêt de l'abrasion est basé sur l'analyse des profils du chrome et du nickel. La profondeur mesurée correspond à la moyenne des profondeurs mesurées le long de trois profils réalisés sur un même cratère. Un seul cratère a été pris en compte dans chacun des cas. Les résultats montrent que l'abrasion du chrome est beaucoup plus rapide, en comparaison avec celle du nickel. Pour considérer une vitesse d'abrasion moyenne dans le cratère, il est donc nécessaire d'avoir des temps d'abrasion assez importants afin de négliger l'effet de l'abrasion du dépôt de chrome sur celle du métal.

Tableau III - 3-3 : Calcul de la vitesse moyenne d'abrasion dans le dépôt de chrome et le nickel ; comparaison avec la vitesse d'abrasion moyennée sur les deux matériaux.

Essais	Profondeur mesurée	Temps d'abrasion	Vitesse (nm/s)
Cas 1 : dépôt + métal	163 ± 4 nm	2007 secondes	0,08
Cas 2 : dépôt	90 ± 2 nm	600 secondes	0,15
Cas 3 : métal	128 ± 5 nm	2007 secondes	0,06

Sur les échantillons non déformés, la faible rugosité de surface de l'échantillon permet une mesure fiable de la profondeur moyenne du cratère. En revanche, les échantillons très déformés présentent des bandes de glissement en surface, formées lors des essais de fluage, dont le nombre est plus

important à 350°C qu'à 500°C (Figure III - 3-10). Ces bandes de glissement augmentent la rugosité de surface ce qui rend la mesure de la profondeur du cratère plus complexe.



Figure III - 3-10 : Images en microscopie optique de l'état de surface des échantillons. (a) avant l'essai de fluage, (b) après un essai à 500°C/74 MPa (déformation finale = 7%) ; (c) après un essai à 350°C/100 MPa (déformation finale = 5%).

La Figure III - 3-11 montre les profils de profondeur des cratères SIMS mesurés sur des échantillons non déformés, et déformés à 500°C sous une contrainte de 60 MPa et 74 MPa. Pour l'échantillon non déformé, une profondeur moyenne du cratère abrasé peut facilement être mesurée. C'est le cas aussi pour l'échantillon mis sous charge à 60 MPa. La Figure III - 3-11 (a) indique la procédure utilisée pour le calcul de la profondeur moyenne d'un cratère. La moyenne est calculée sur la portion correspondant à la zone d'analyse du SIMS (environ 33 µm au centre du profil). Trois mesures de profondeur sont effectuées par cratère et une moyenne est faite pour le calcul de la vitesse d'abrasion (voir le Tableau III - 3-4).

Tableau III - 3-4 : Données pour le calcul de la vitesse d'abrasion du cratère pour différents échantillons de nickel. La vitesse dépend des conditions d'analyse (intensité du faisceau primaire et pression de la chambre).

Echantillons	Temps d'abrasion (s)	Profondeur moyenne – 3 mesures (nm)	Vitesse moyenne (nm/s)	Conditions d'analyse
EP1409 (Chetroui, 2015) (non déformé, diffusion à 500°C – 30h)	3533	117 / 112 / 107	0,032	I = 30,5 nA P = 6.10 ⁻⁶ mbar
EP1509 (non déformé, diffusion à 500°C – 146h)	5208	409 / 415 / 414	0,079	I = 20,0 nA P = 3.10 ⁻⁶ mbar
EP1501 (déformé, diffusion à 500°C – 60MPa)	3576	313 / 294 / 287	0,089	I = 19,7 nA P = 3.10 ⁻⁶ mbar
C1-REF (Référence : aucun traitement)	1793	138/ 150 / 146	0,081	I = 19,6 nA P = 3.10 ⁻⁶ mbar

Pour des contraintes plus élevées, le nombre de systèmes de glissement activés augmente, ce qui augmente la rugosité de surface de l'échantillon (Figure III - 3-10). La mesure d'une profondeur moyenne devient alors complexe car il est, notamment difficile de déterminer la ligne de base du

profil (Figure III - 3-11.c). C'est pourquoi, pour les échantillons de forte rugosité, la vitesse d'abrasion a été calculée à partir d'un échantillon de référence.

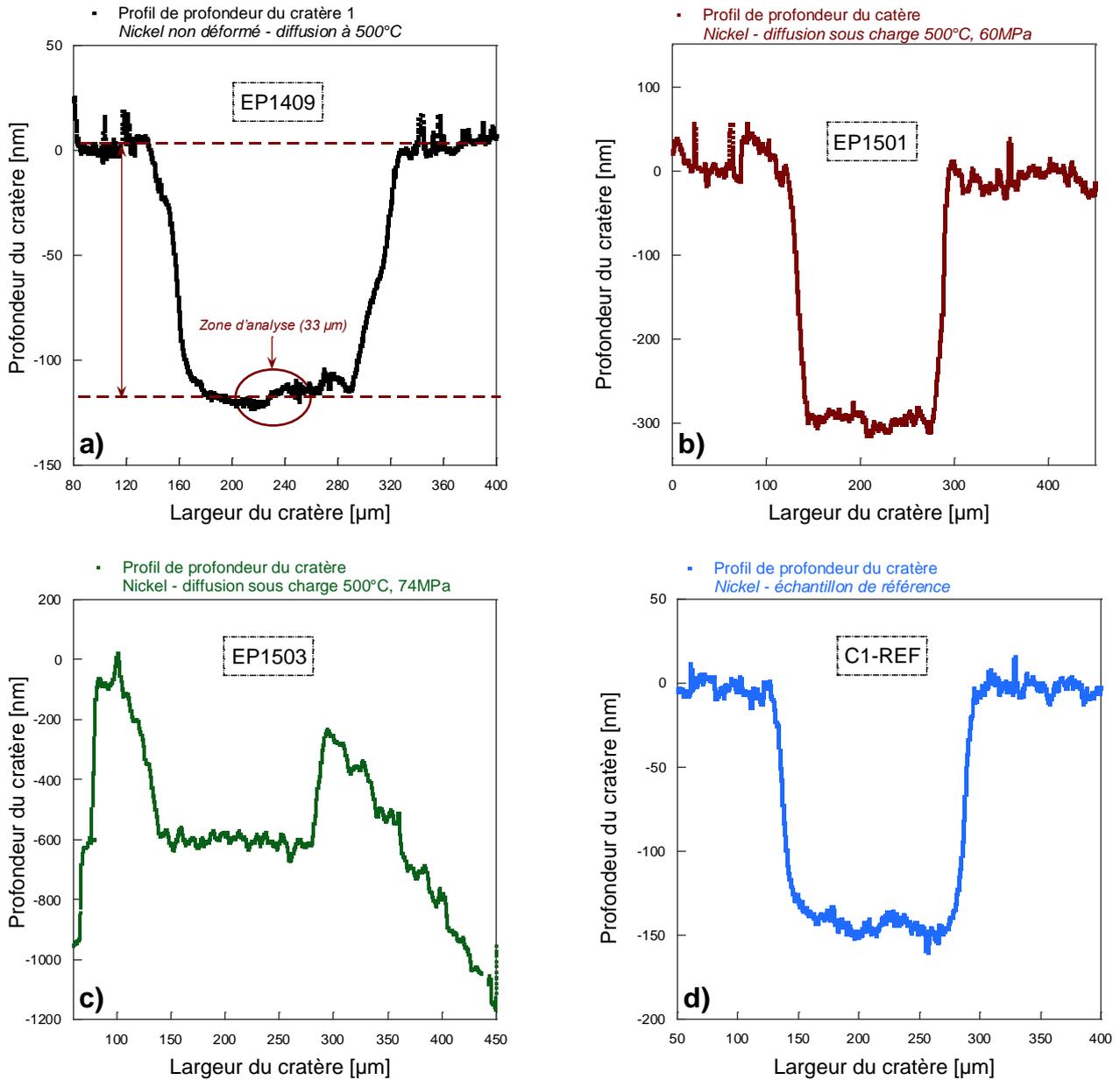


Figure III - 3-11 : Profils de profondeur des cratères d'abrasion SIMS : (a) cas d'un échantillon non déformé à 500°C ; (b) échantillon sous charge à 60MPa – 500°C ; (c) échantillon sous charge à 74MPa – 500°C ; (d) échantillon de référence, non déformé et sans traitement thermique.

L'échantillon de référence utilisé est le nickel monocristallin (même matériau que pour les échantillons testés). Un dépôt de chrome a été réalisé, dans les mêmes conditions que pour les échantillons étudiés. Aucun traitement thermique n'a été réalisé sur cet échantillon. A partir du Tableau III - 3-4, on peut déduire que le type de traitement réalisé sur l'échantillon n'influe pas sur la vitesse d'abrasion. La vitesse d'abrasion varie plutôt avec les conditions d'analyse comme l'intensité du faisceau primaire et la pression dans l'enceinte. Pour une intensité d'environ 20 nA et une pression de $3 \cdot 10^{-6}$ mbar, on retrouve des vitesses d'abrasion très proches. Ainsi, en gardant les mêmes conditions d'analyse, la vitesse d'abrasion calculée pour l'échantillon de référence peut être utilisée pour les échantillons de forte rugosité.

III.3.2.3.2 Le mode d'acquisition CheckerBoard

Le mode d'acquisition CheckerBoard (CKB) permet de collecter tous les ions du cratère abrasé et d'obtenir une image ionique pour chaque temps d'acquisition. Dans ce mode, un jeu de plaques défectrices est activé et permet d'amener tous les ions secondaires sur l'axe optique du spectromètre. Tout se passe comme si la zone d'analyse suit constamment le faisceau d'ions primaires. Ainsi, la totalité des ions secondaires provenant du cratère peut être analysée lors de l'acquisition.

Cette technique a plusieurs avantages. Elle permet :

- d'obtenir des images représentant la répartition des ions secondaires dans le cratère pour chaque temps d'abrasion,
- d'extraire des profils de concentration en fonction du temps d'abrasion à partir d'une zone d'analyse choisie (en post-traitement).

Les différences entre les modes d'analyse classique et CheckerBoard sont présentées dans le Tableau III - 3-5. Le choix de la zone d'analyse permet d'éviter les zones d'inhomogénéité de fond de cratère.

Tableau III - 3-5 : Différences entre les modes d'analyses SIMS : classique et CheckerBoard

Caractéristiques	Mode « classique »	Mode CheckerBoard (CKB)
Acquisition intensité en cps/s	Oui	Oui
Imagerie ionique du cratère	Non	Oui
Optique de transfert (Plaques défectrices)	Désactivé	Activé
Système optique	limite la zone d'analyse sur 33 μ m de diamètre dans le cratère	pas d'influence sur la zone d'analyse

La Figure III - 3-13 montre un schéma présentant trois situations : la 1^{ère} situation est le cas d'un échantillon non déformé avant l'analyse SIMS (Figure III - 3-13.a), la 2^{ème} situation présente ce même échantillon après l'analyse par SIMS (Figure III - 3-13.b) et la 3^{ème} situation présente le cas d'un échantillon déformé après analyse par SIMS (Figure III - 3-13.c). Les flèches en trait pointillé indiquent les zones où l'acquisition SIMS est incorrecte, tandis que les flèches en trait continu indiquent les zones où il est préférable d'effectuer l'analyse.

Dans le cas des échantillons non déformés, l'acquisition des profils SIMS peut se faire en mode classique car l'abrasion du cratère est homogène (Figure III - 3-13.b). La zone d'analyse circulaire (\emptyset 33 μ m) se situe au centre du cratère afin d'éviter les effets de bords sur la mesure.

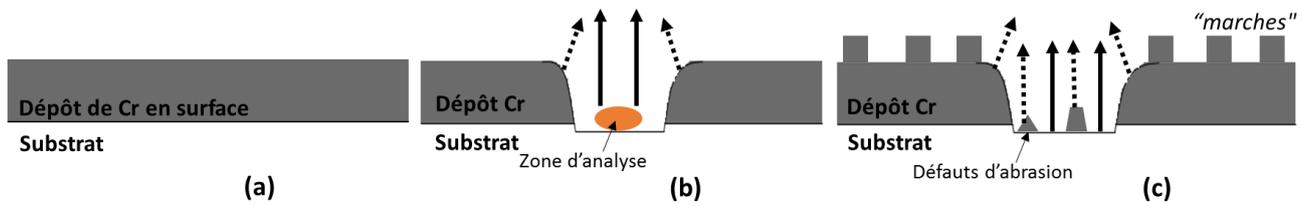


Figure III - 3-13 : (a) Echantillon non déformé, avant l'abrasion SIMS; b) après l'abrasion SIMS, dans le cas des échantillons non déformés : l'analyse en mode classique se concentre dans la zone circulaire avec un diamètre d'environ $33 \mu\text{m}$; c) après l'abrasion SIMS dans le cas des échantillons déformés : les profils de diffusion appropriés sont obtenus à partir des zones choisies (flèches aux traits continus) dans le cratère par le mode CheckerBoard.

Par contre, la Figure III - 3-13.c montre que la rugosité de surface des échantillons déformés peut dans certains cas perturber l'homogénéité du fond du cratère. Il est donc préférable dans ce cas d'utiliser le mode d'analyse CheckerBoard afin de choisir la zone d'analyse des profils.

La Figure III - 3-14 (a) compare les profils d'intensité en chrome ^{54}Cr obtenus dans les deux modes d'acquisition pour un échantillon ne présentant pas de rugosité de surface (échantillon non déformé). Ces profils sont extraits sur une zone de l'échantillon de taille égale à $33 \mu\text{m}$. Le graphe permet de constater que, dans ces conditions, le profil obtenu par la méthode CheckerBoard (CKB) est identique à celui obtenu en mode classique. Il est donc possible de mesurer un profil de diffusion du chrome en mode CKB. Ce type d'acquisition sera utilisé pour les échantillons rugueux.

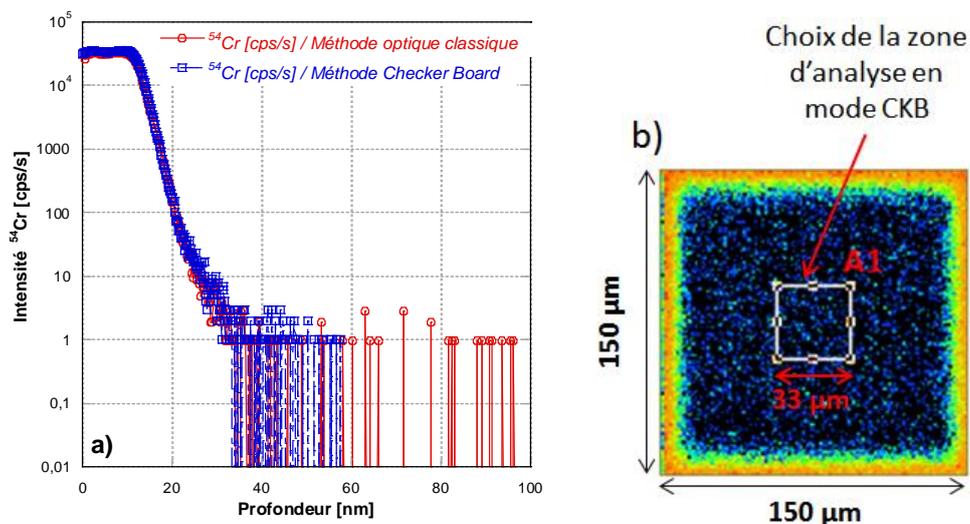


Figure III - 3-14 : (a) Comparaison des profils obtenus en mode classique et CheckerBoard (CKB) pour des aires d'analyse identiques ($33 \times 33 \mu\text{m}^2$) sur un échantillon non déformé ; b) Image ionique du cratère en mode CKB (prise à 20 nm de profondeur, au passage de l'interface).

La Figure III - 3-14 (b) montre une image ionique de la répartition du chrome dans le cratère au passage de l'interface chrome/nickel. Cette image est uniquement recueillie en mode CheckerBoard et offre l'avantage de pouvoir sélectionner la zone d'analyse souhaitée dans le cratère. La zone d'analyse est de forme carrée et sa taille peut varier.

Au cours de l'étude, des zones d'analyse dont le côté varie de $20 \mu\text{m}$ à $40 \mu\text{m}$ ont été considérées. La Figure III - 3-15 permet de se rendre compte de l'effet de la taille de la zone analyse choisie en mode CKB sur les profils de diffusion. Bien que le nombre de coups dépendent directement de la taille de

la zone, on peut constater que la forme du profil de diffusion reste inchangée pour des tailles allant de 19 à 54 μm . Ce paramètre n'a donc pas d'influence sur le profil de diffusion dans cette gamme.

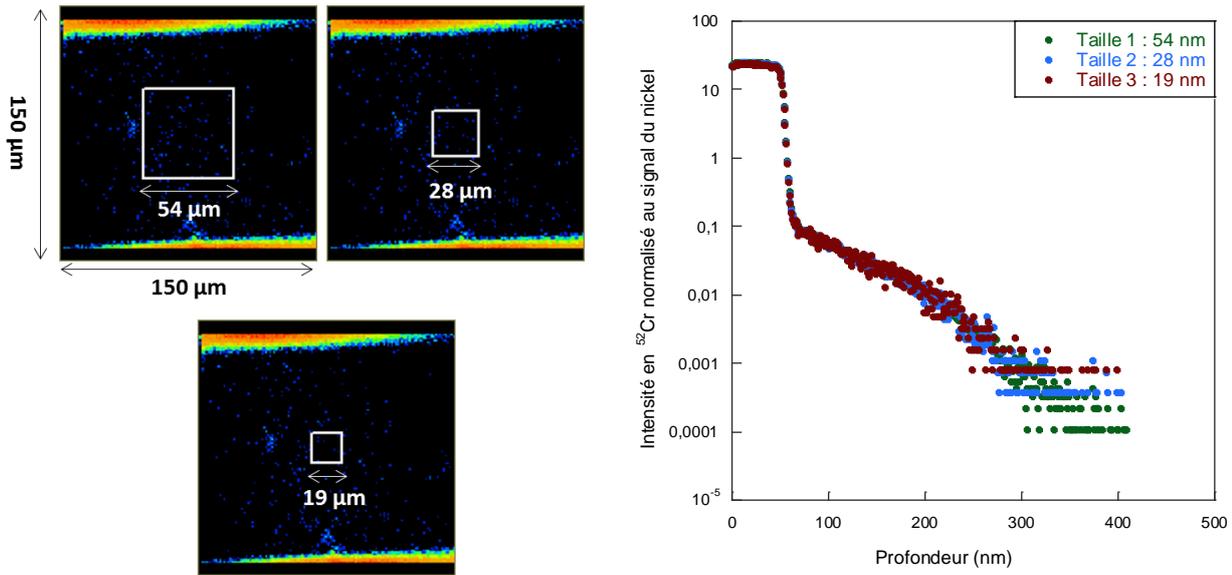


Figure III - 3-15 : Etude de l'influence de la taille de la zone d'analyse définie dans le mode CKB sur les profils de diffusion. Analyse faite sur l'échantillon de nickel après un essai de diffusion sous charge à 500°C, 74 MPa.

III.3.2.4 Méthode de calcul du coefficient de diffusion

Les profils SIMS permettent de calculer un coefficient de diffusion du chrome dans le métal. La méthodologie de calcul des coefficients de diffusion est décrite dans cette partie.

III.3.2.4.1 Obtention des profils de diffusion

Les profils de diffusion sont obtenus par la technique SIMS en mode CheckerBoard afin de s'affranchir des artéfacts de mesure liés à la rugosité de fond du cratère. Pour cela, les informations obtenues à partir des images ioniques en chrome (SIMS) sont comparées aux images MEB du fond du cratère. Ainsi, les profils de diffusion du chrome sont extraits de zones sélectionnées, ayant une profondeur homogène dans le cratère. Un exemple est présenté sur la Figure III - 3-16. L'image ionique joint à la figure est prise à une profondeur de 123 nm après le passage de l'interface. On constate qu'il y a une zone de surintensité en chrome dans le cratère. La coupe transverse réalisée sur cette zone permet de se rendre compte de l'étendue de la surintensité sur la profondeur. Les images MEB associées à la Figure III - 3-16 apporte une information sur l'état du fond cratère. On constate que la zone de forte intensité ionique en chrome ne correspond pas à la diffusion du chrome dans le nickel.

La surintensité en chrome est plutôt liée à un défaut d'abrasion. Cette zone n'est donc pas caractéristique d'un enrichissement local en chrome en profondeur dû à la diffusion mais constitue plutôt un artéfact.

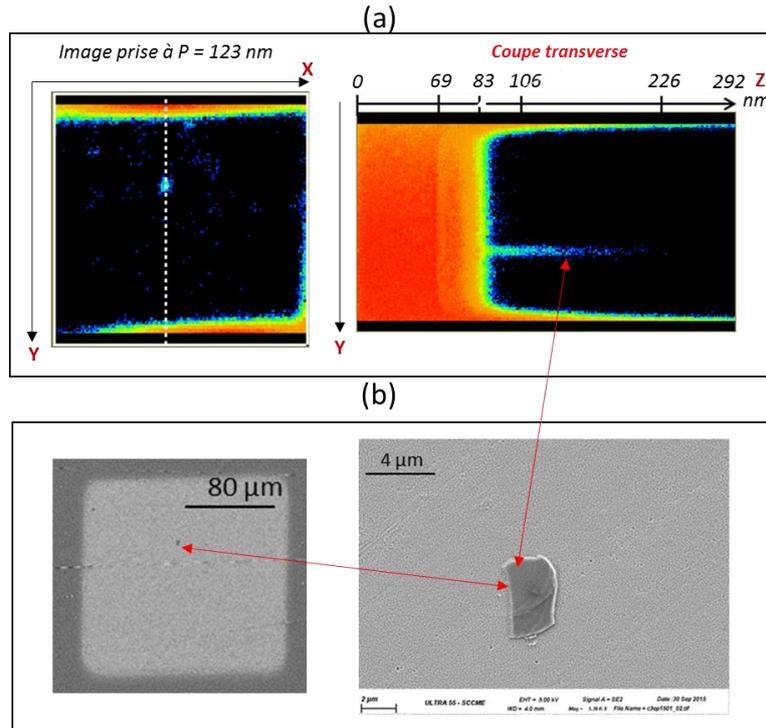


Figure III - 3-16 : (a) Image ionique du chrome dans le cratère C3 de l'échantillon EP1501 (fluage 500°C, 60 MPa), accompagnée de l'image ionique en coupe transverse réalisée le long du défaut d'abrasion. (b) Images MEB du fond de cratère montrant le défaut d'abrasion correspondant à la zone de surintensité en chrome.

La Figure III - 3-17 montre que les enrichissements observés correspondent dans certains cas à des îlots dont l'origine est encore inconnue. Ils pourraient correspondre à des défauts de surface ou des précipités formés pendant l'évaporation du chrome lors du dépôt. Dans ce cas, la vitesse d'abrasion est très faible par rapport au volume adjacent. Les profils de diffusion sont extraits des zones ne présentant pas d'irrégularités de surface.

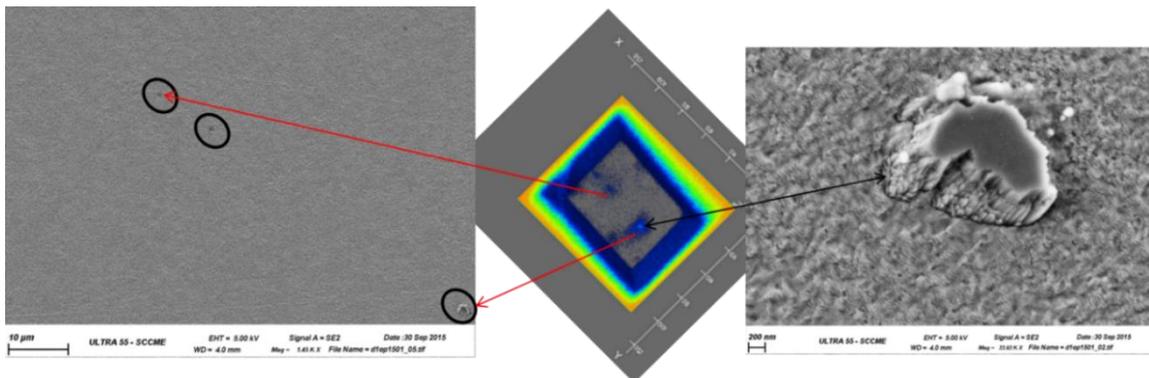


Figure III - 3-17 : Images MEB et ionique du cratère SIMS D1EP1501. Les zones de fortes intensités ioniques sont liées à des défauts d'abrasion dans le cratère.

III.3.2.4.2 Pertinence des résultats de (Chetroiu, 2015)

Une partie du chapitre 2 de ce document (Etat de l'art) présente les travaux réalisés par Chetroiu sur l'accélération de la diffusion du chrome dans le nickel par la plasticité. C'est sur la base de ses résultats que cette étude sur le couplage entre la plasticité et la diffusion a été mise en place. Chetroiu a calculé un coefficient de diffusion à partir d'un profil obtenu en mode classique sur l'échantillon déformé suite à un essai de fluage à 500°C, 50 MPa.

La Figure III - 3-18 présente les profils de concentrations réalisés sur l'échantillon de Chetroiu, pour lequel il observe une accélération de la diffusion par la plasticité. Le profil en bleu présente le résultat trouvé par l'auteur. Il calcule un coefficient de diffusion du chrome le long des dislocations (D_d) en considérant la « queue » du profil de concentration (entre 900 et 2000 nm).

Les autres profils de concentrations ont été réalisés sur le même échantillon mais en mode CheckerBoard (CKB). On constate sur les images ioniques de la Figure III - 3-18, que la répartition du chrome n'est pas homogène dans le cratère. Les profils obtenus à partir des trois zones (A2, A3, A4) ne sont pas identiques. De plus, on constate que le profil A4 (obtenu sur une zone de forte intensité en chrome) ne présente pas de queue de diffusion, mais plutôt une concentration en chrome constante au-delà d'une profondeur de 900 nm. Cette concentration constante ne peut être attribué à de la diffusion. C'est pourquoi on peut s'interroger sur la nature de la queue de profil considérée par Chetroiu pour le calcul du coefficient de diffusion le long des dislocations (D_d). En effet, le profil en mode classique de la Figure III - 3-18 a été réalisé pour une zone d'analyse de 33 μm , plus large que la taille des zones considérées en CKB (20 μm). Il est donc possible que la queue du profil en mode classique soit plutôt due à une moyenne des intensités prenant en compte : les zones de diffusion et les défauts d'abrasion.

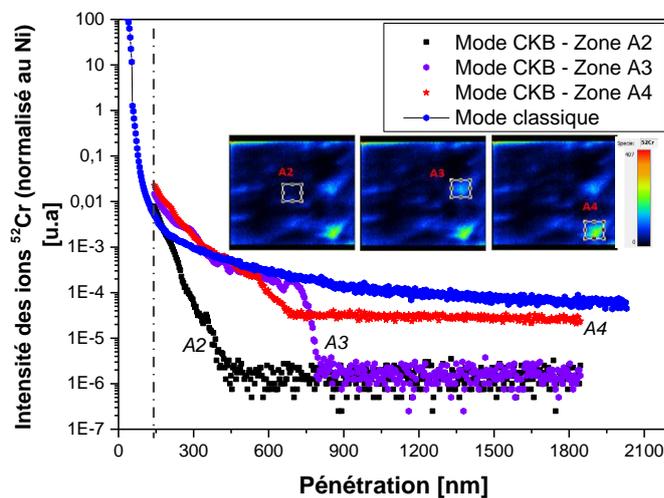


Figure III - 3-18 : Profils de diffusion obtenus sur l'échantillon de Chetroiu (Chetroiu, 2015), traité à 500°C, 50 MPa. Le profil en bleu est obtenu en mode classique. Les autres profils sont extraits en mode CKB sur les zones indiquées dans les images ioniques.

C'est pourquoi le fait d'utiliser la queue du profil pour le calcul du coefficient de diffusion le long des dislocations est remis en cause sur ce type d'échantillon. Il est plutôt envisagé d'utiliser le mode d'acquisition CKB, couplé avec les observations MEB du fond du cratère pour l'obtention des profils de diffusion. De plus, le choix est fait de calculer un coefficient de diffusion apparent (D_{app}), qui prend en compte l'effet des courts-circuits de diffusion (dislocations mobiles) sur la diffusion en volume. Le coefficient de diffusion apparent est défini par Hart ([Hart, 1957](#)) par l'équation (III-5). Hart suggère que ce coefficient de diffusion peut être calculé graphiquement en considérant la partie gaussienne du profil de diffusion (comme dans le cas du calcul du coefficient de diffusion en volume).

$$D_{app} = (1 - f)D_v + fD_d \quad \text{III-5}$$

f = fraction des « chemins de diffusion » le long des dislocations

D_{app} = coefficient de diffusion apparent ; D_d = coefficient de diffusion le long des dislocations.

En effet, la réduction de la taille de la zone d'analyse en CKB ne modifie pas la forme gaussienne du profil de diffusion, comme indiqué sur la Figure III - 3-15. C'est pourquoi le coefficient de diffusion apparent est considéré.

Dans le paragraphe qui suit, la méthodologie adoptée pour le calcul des coefficients de diffusion apparents est détaillée.

III.3.2.4.3 Dépouillement des profils SIMS

Le dépouillement d'un profil de diffusion SIMS se fait en plusieurs étapes. La première consiste à définir l'interface entre le dépôt de chrome et la zone de diffusion.

(i). Etape 1 : Détermination du passage à l'interface

La Figure III - 3-19 représente le profil de diffusion du chrome dans le nickel monocristallin non déformé, après un traitement thermique à 500°C pendant 30 heures. L'intensité du chrome a été divisée par le signal du nickel moyenné dans la matrice afin de normaliser les profils de diffusion. Le signal du nickel est stable et correspond à celui dans la matrice lorsque l'intensité du chrome est en dessous de 1 coups/s.

Le profil obtenu est alors superposé au tracé de la dérivée seconde afin de déterminer le passage de l'interface chrome/nickel correspondant au point d'inflexion (Figure III - 3-19). La profondeur d'abrasion devra donc être corrigée de cette valeur afin de positionner le passage de l'interface à l'origine du profil ($x = 0$ nm).

L'interface définie est représentée sur la Figure III - 3-20. Lors de l'acquisition en SIMS, l'interface n'est jamais abrupte. Dans le cas présenté ici, elle peut être représentée par une courbe gaussienne. Après le passage de l'interface, le domaine de diffusion du chrome dans le nickel est observé (Figure III - 3-20.b). Ce domaine de diffusion est utilisé pour la mesure du coefficient de diffusion. L'écart entre la courbe gaussienne et le profil de diffusion marque la fin du passage de l'interface (début du domaine de diffusion).

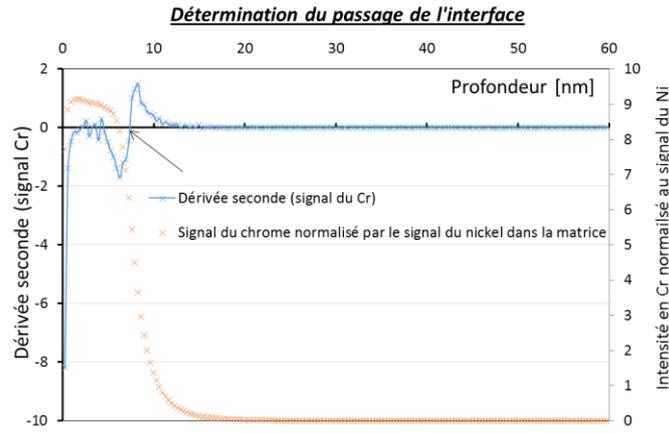


Figure III - 3-19 : Profil de l'intensité du Cr normalisée par le signal du Ni en volume en fonction de la profondeur d'abrasion dans le nickel non déformé après traitement thermique à 500°C – 30h – La dérivée seconde du profil de diffusion est représentée en bleu. Le point où la dérivée seconde s'annule correspond au passage de l'interface chrome/nickel.

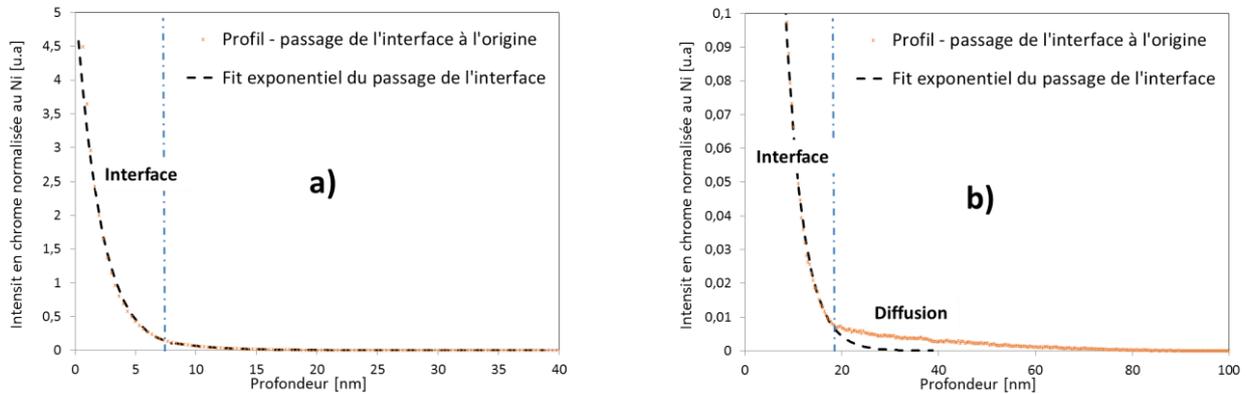


Figure III - 3-20 : (a) Profil de concentration du chrome en fonction de la profondeur corrigée. Ajustement gaussien du passage à l'interface Cr/Ni en noir ; (b) Zoom sur le domaine de diffusion.

(ii). Etape 2 : Domaine de diffusion

Le calcul du coefficient de diffusion se fait graphiquement en réalisant un ajustement du profil de diffusion défini sur la Figure III - 3-20. La Figure III - 3-21 montre le résultat après un ajustement du profil de diffusion en utilisant les deux solutions de l'équation de Fick (voir paragraphe III.1.3 de ce chapitre). On constate qu'il est possible d'utiliser les deux solutions de l'équation de Fick pour le calcul du coefficient de diffusion. La fin du domaine correspondant à la diffusion est définie lorsque le signal du chrome a atteint le bruit de fond (Figure III - 3-21). En général, on considère qu'il est atteint quand le signal du chrome (avant normalisation) oscille autour d'une valeur quasi-nulle (en dessous de 1 coup/s).

Les coefficients de diffusion calculés à partir des deux solutions de Fick sont donnés dans le Tableau III - 3-6. Les valeurs sont assez proches ce qui laisse suggérer que les deux solutions peuvent être utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fonctions erreur « erf(x) » et exponentielle « exp(-x²) » sont très proches pour des faibles valeurs de x.

De plus, on constate que la pénétration volumique du chrome dans le nickel est très proche de l'épaisseur du dépôt. Or, pour une épaisseur $h \gg \sqrt{Dt}$, la solution d'une concentration constante à la surface est appliquée. Au contraire, pour une épaisseur de dépôt strictement inférieure à la pénétration volumique, la solution couche mince est souvent considérée. Dans cette étude, la solution couche mince sera appliquée pour le calcul des coefficients de diffusion.

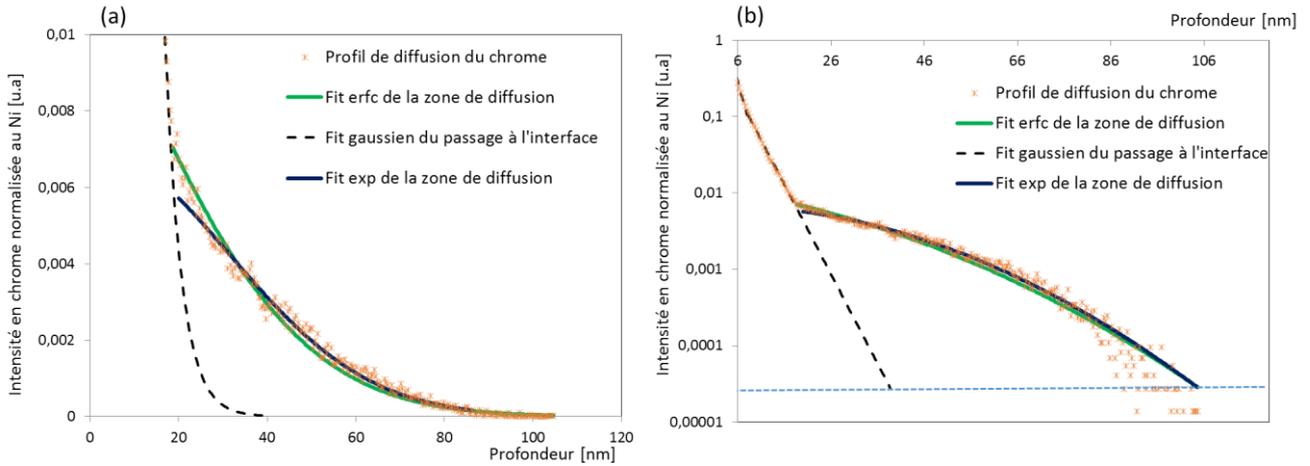


Figure III - 3-21 : (a) Profil de concentration du chrome en fonction de la profondeur. Ajustement du domaine de diffusion en vert pour la solution « concentration constante » et en bleu pour la solution « couche mince ». (b) Echelle logarithmique.

Tableau III - 3-6 : Coefficients de diffusion du chrome dans le nickel à 500°C, calculés en utilisant les deux solutions de l'équation de Fick. La pénétration volumique du chrome dans ces conditions est proche de l'épaisseur du dépôt.

Diffusion du chrome dans le nickel : 500°C, 30 heures	Utilisation de la solution « concentration constante »	Utilisation de la solution « couche mince »
D_v (cm ² /s)	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
$\sqrt{D_v t}$ (nm)	$23 \sim h$	$24 \sim h$

III.4 Résultats

III.4.1 Essai de diffusion sans charge

III.4.1.1 Présentation de l'essai

Un essai de diffusion en volume du chrome a été réalisé sur un échantillon de nickel monocristallin non déformé et sans charge appliquée à 500°C. L'objectif est de confirmer la valeur de coefficient de diffusion obtenue par Chetroui en utilisant une durée d'essai plus longue (146h au lieu de 30h). Les conditions de l'essai sont présentées dans le Tableau III - 4-1.

Aucun essai de diffusion sans charge n'a été réalisé à 350°C car la cinétique de diffusion est trop lente pour obtenir un résultat significatif en un temps raisonnable.

Tableau III - 4-1 : Conditions de l'essai de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin non déformé.

Echantillon	Température	Durée de l'essai	Pression moyenne	Nom
Nickel monocristallin <101>	500°C	146 h	1.10^{-7} mbar	EP1509

III.4.1.2 Coefficient de diffusion en volume

Les profils bruts des signaux du chrome et du nickel après le traitement thermique sont présentés sur la Figure III - 4-1. Ils sont comparés aux profils réalisés sur un échantillon n'ayant pas subi de traitement thermique.

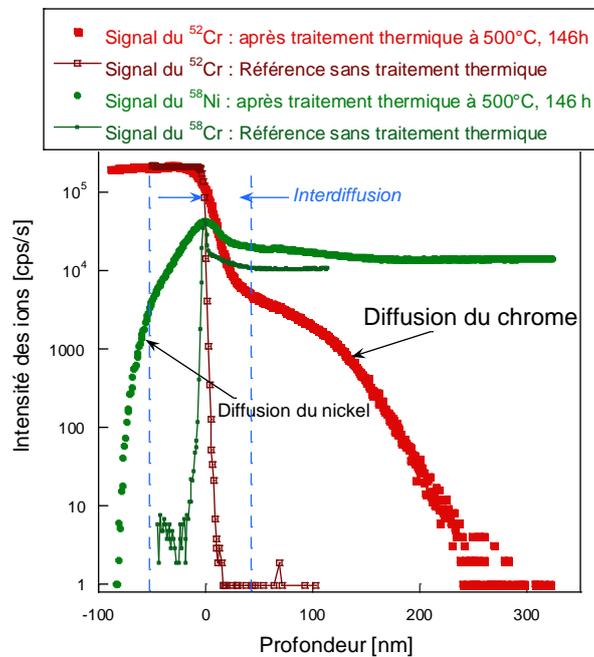


Figure III - 4-1 : Profils bruts du chrome et du nickel après un traitement thermique à 500°C, 146h, comparaison avec le profil de référence d'un échantillon non traité.

La diffusion du chrome dans le nickel est mise en évidence avec une pénétration dans le volume de près de 200 nm. Les profils présentent également la diffusion du nickel dans le dépôt de chrome, signe d'un phénomène d'interdiffusion.

Le coefficient de diffusion est déterminé graphiquement sur la base de la méthode décrite dans la section III.3.2.4. Pour la suite du traitement, il est supposé que la concentration de chrome est proportionnelle à l'intensité du signal mesurée. Le logarithme de l'intensité du signal du chrome est tracé en fonction du carré de la profondeur en vue d'obtenir la pente décrite dans l'équation III-6.

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x^2} = -\frac{1}{4 D_v t} \quad \text{III-6}$$

La Figure III - 4-2 et le Tableau III - 4-2 présentent le résultat de ce calcul. La droite verte correspond au meilleur ajustement de la zone de diffusion. Connaissant le temps de diffusion, il est alors possible d'en déduire le coefficient de diffusion du chrome en volume dans le nickel. Pour avoir une estimation de l'incertitude, plusieurs cratères SIMS ont été réalisés sur le même échantillon. L'incertitude est calculée en utilisant l'équation III-7.

$$\Delta D_v = t^{k-1} \sqrt{\frac{V}{n}} \quad \text{III-7}$$

Où V = la variance de la mesure, n = nombre de mesures et t^{k-1} = seuil de confiance, qui dépend de n et du niveau de confiance de la loi de Student. Pour k = 2 (nombre de degrés de liberté) et un intervalle de confiance de 95%, le seuil de confiance est estimé à 2,920.

Tableau III - 4-2 : Coefficients de diffusion calculés sur l'échantillon EP1509 (500°C, 168h) pour différents cratères SIMS. Le coefficient de diffusion moyen est comparé avec celui issu de la littérature (500°C, 30h).

Cratères	Profondeur moyenne (nm) / Temps d'abrasion (s)	Vitesse d'abrasion (nm ² /s)	Coefficients de diffusion (cm ² /s)	$D_v \pm \Delta D_v$ cm ² /s
Cratère 1	413 / 5208	0,079	$3,6 \cdot 10^{-17}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-17}$
Cratère 2	409 / 5001	0,082	$4,0 \cdot 10^{-17}$	
Cratère 3	415 / 5001	0,083	$4,3 \cdot 10^{-17}$	
Littérature - Chetroui (Chetroui, 2015) : diffusion de Cr dans Ni monocristallin (500°C, 30h) : D calculé en solution couche mince.				$(5 \pm 1) \cdot 10^{-17}$

Le coefficient de diffusion retenu est la moyenne des valeurs calculées pour chaque cratère SIMS. Ce résultat est comparé au coefficient de diffusion proposé dans la littérature par Chetroui sur un échantillon de nickel monocristallin après traitement de diffusion à 500°C, 30 heures. Les valeurs sont du même ordre de grandeur.

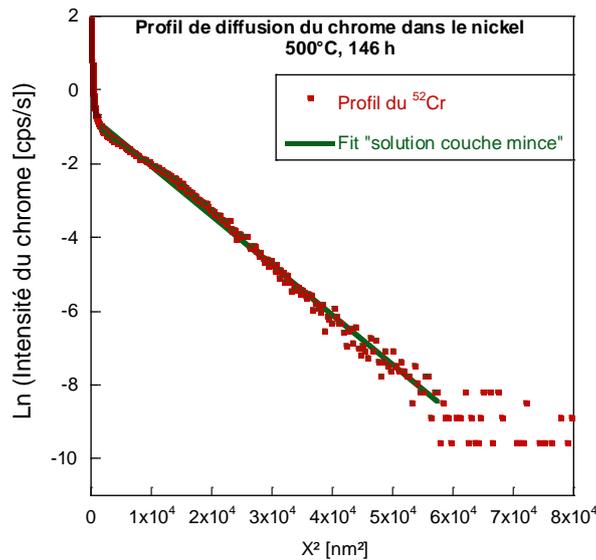


Figure III - 4-2 : profil de diffusion du chrome dans le nickel, ajusté par une fonction exponentielle pour le calcul du coefficient de diffusion (cratère 1).

III.4.2 Essais de diffusion sous charge

III.4.2.1 Matrice des essais

Les travaux de thèse de Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) ont montré que le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel monocristallin mesuré à 500°C et sous une contrainte de 50 MPa augmente sous l'effet de la plasticité, en comparaison avec le coefficient de diffusion mesuré en volume sur un échantillon sans charge appliquée. Cette augmentation significative du coefficient de diffusion lors d'un essai de fluage proviendrait, d'après l'auteur, d'une diffusion assistée par la mobilité des dislocations. La vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$ jouerait alors un rôle de premier ordre dans ce processus.

Pour confirmer ce résultat, une première série d'essais de fluage a été réalisée à 500°C dans le but de se rapprocher des conditions de Chetroui ([Chetroui, 2015](#)) (500°C, 50 MPa). La préparation des échantillons a été décrite dans la section III.2.2. Le Tableau III - 4-3 présente les conditions des essais. La contrainte appliquée à cette température varie de 55 à 80 MPa.

La contrainte a été choisie de telle sorte que :

- la contrainte appliquée soit supérieure à la limite d'élasticité à 500°C,
- à 350°C, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ soit de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} , afin de se rapprocher de la valeur de la vitesse obtenue par l'auteur ([Chetroui, 2015](#)).

Une deuxième série d'essais de fluage est ensuite effectuée à 350°C afin de se rapprocher de la température du milieu primaire des REP. La contrainte appliquée varie alors de 70 à 100 MPa. Pour ces essais, l'objectif a été d'obtenir une vitesse de déformation de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} pour découpler l'effet de $\dot{\epsilon}$ et celui de la température.

Tableau III - 4-3 : Conditions expérimentales des différents essais de fluage réalisés sur les éprouvettes de nickel.

Température	Contrainte (MPa)	Durée de l'essai (h)	Déformation finale (%)	Référence de l'échantillon
500°C	55	29	5,0	EP1506
	60	29	5,3	EP1501
	65	5	3,8	EP1514
	70	3	2,6	EP1513
	74	4	7,5	EP1503
350°C	74	31	1,6	EP1517
	84	4	1,4	EP1505
	97	26	5,9	EP1502
	100	5	4,8	EP1507

La déformation finale de l'éprouvette a été définie comme le critère d'arrêt des essais afin d'avoir une densité de dislocations comparable pour chaque échantillon. Cependant, la mesure de la déformation par corrélation d'images au cours des essais s'est avérée impossible dans certains cas, le critère de fin d'essai n'a alors pas été respecté.

III.4.2.2 Résultats des essais mécaniques

III.4.2.2.1 Déformation pendant la mise en charge

La mise en charge est effectuée dès que la température fixée pour l'essai est atteinte et stabilisée. La Figure III - 4-3 (a) présente l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte imposée pour les essais effectués à 500°C. On constate que les courbes sont quasiment identiques au début de la mise en charge à 500°C sauf pour l'essai réalisé à 65 MPa. Pour cet essai, une localisation de la déformation sur une zone de l'éprouvette a été constatée à la fin de l'essai, ce qui pourrait expliquer la forme de la courbe.

La Figure III - 4-3 (b) présente les courbes de mise en charge pour les essais de fluage à 350°C. On constate également que les courbes sont pratiquement identiques au début de la mise en charge pour des contraintes inférieures à 50 MPa sauf pour l'essai réalisé à 74 MPa. Néanmoins, l'écart sur les valeurs de la déformation à la mise en charge pour tous les essais reste faible, de l'ordre de 0,05 % (en comparant avec l'essai à 100MPa).

Le Tableau III - 4-4 donne les paramètres mesurés lors de la mise en charge des éprouvettes. La durée du chargement manuel est assez reproductible pour tous les essais avec une moyenne de 8 minutes par mise en charge. La vitesse moyenne de déformation pendant la mise en charge a été calculée en faisant le rapport de la déformation à la fin de la mise en charge sur la durée du chargement. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur pour tous les essais.

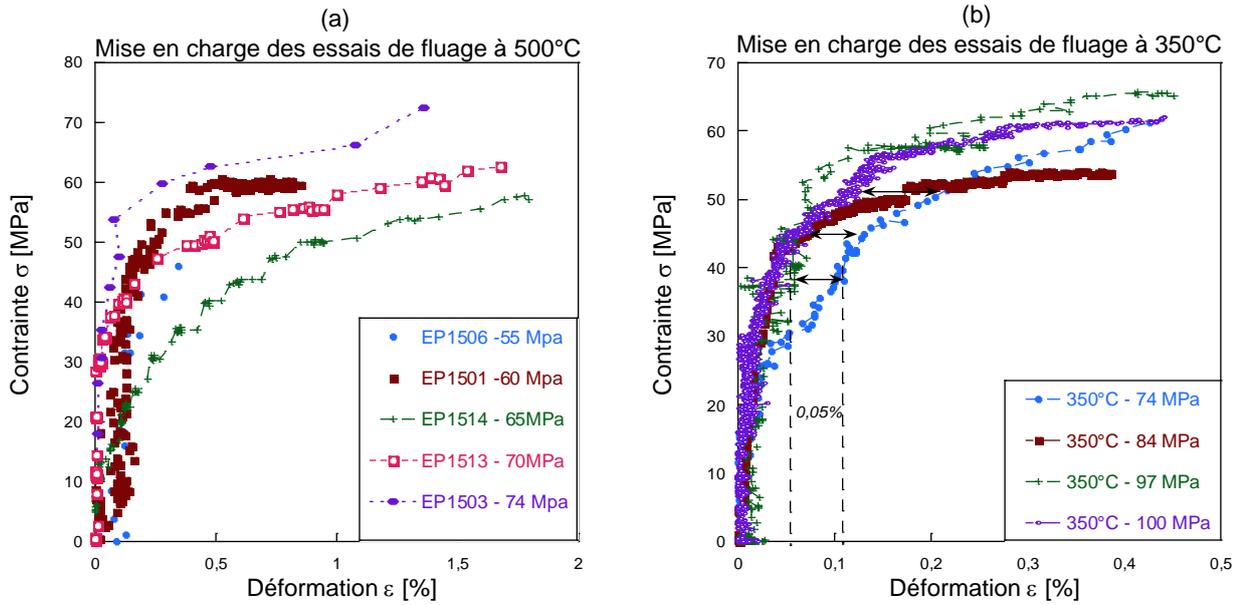


Figure III - 4-3 : Courbes contrainte - déformation lors de la mise en charge du nickel monocristallin d'axe de sollicitation parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ pour des essais de fluage : (a) à 500°C et (b) à 350°C.

Tableau III - 4-4 : Récapitulatif des paramètres de mise en charge de tous les essais. Les données indiquées entre parenthèses sont incohérentes du fait de l'erreur sur la déformation.

T (°C)	Contrainte (MPa)	Durée de la mise en charge (min)	Vitesse de déformation moyenne au cours de la mise en charge (s^{-1})	ϵ à la fin de la mise en charge, corrigée de la dilatation (%)	Limite d'élasticité mesurée (MPa)	Echantillon
500	55	8	$2 \cdot 10^{-5}$	0,4	46	EP1506
	60	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0,6	50	EP1501
	65	7	$9 \cdot 10^{-5}$	(1,4)	(32)	EP1514
	70	4	$2 \cdot 10^{-4}$	1,3	47	EP1513
	74	7	$3 \cdot 10^{-5}$	3,1	48	EP1503
350	74	6	$3 \cdot 10^{-5}$	1,1	50	EP1517
	84	13	$1 \cdot 10^{-5}$	1,2	52	EP1505
	97	9	$3 \cdot 10^{-5}$	3,2	60	EP1502
	100	8	$6 \cdot 10^{-5}$	3,6	58	EP1507

La limite d'élasticité est également calculée pour chacun des essais (Tableau III - 4-4). Pour les essais à 500°C, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur, avec une limite d'élasticité moyenne de (48 ± 2) MPa (sans prendre en compte l'essai à 65 MPa).

A 350°C, la valeur de la limite d'élasticité augmente ce qui est cohérent avec l'effet de la température. La limite d'élasticité moyenne est de (55 ± 5) MPa. Pour rappel, à température ambiante, la limite d'élasticité mesurée sur une éprouvette de nickel pur monocristalline de même orientation que celles utilisées pour ces essais est estimée à 65 MPa (Chetroui, 2015).

III.4.2.2.2 Déformation pendant le fluage

Le fluage débute lorsque la charge est maintenue constante. La déformation plastique de la partie utile de l'éprouvette est alors mesurée en fonction du temps.

(i). Calcul de la vitesse de déformation

Pour chaque essai, la déformation mesurée pendant le maintien de la charge est tracée en fonction du temps. Lorsque le stade secondaire du fluage est atteint, une dépendance linéaire de la déformation avec le temps est observée. Une régression linéaire est donc réalisée sur la partie de la courbe correspondant aux temps les plus longs (partie BC de la Figure III - 4-4). Le point où la courbe expérimentale s'éloigne de cette droite correspond à la transition entre fluage primaire et secondaire (point B sur la Figure III - 4-4).

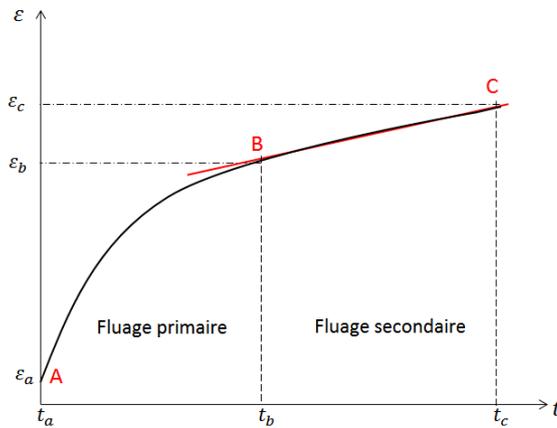


Figure III - 4-4 : Schéma illustrant la méthode de calcul de la vitesse de déformation moyenne pour les stades de fluage primaire et secondaire.

La vitesse de déformation moyenne pour chaque stade de fluage est alors calculée de la manière suivante :

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\Delta t_p} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon}_s = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_b}{\Delta t_s} \quad \text{III-8}$$

Avec $\dot{\varepsilon}_p$ et $\dot{\varepsilon}_s$ qui sont respectivement les vitesses de déformation des stades primaire et secondaire ; ε_a , ε_b et ε_c les déformations aux points A, B et C ; $\Delta t_p = t_b - t_a$ et $\Delta t_s = t_c - t_b$ les durées des fluages primaire et secondaire, respectivement. La vitesse de déformation moyenne correspondant à toute la durée de l'essai de fluage a également été calculée en considérant les points A et C. Cette méthodologie a été appliquée à tous les essais.

(ii). Courbes de fluage

La Figure III - 4-5 présente l'évolution de la déformation plastique de l'éprouvette au cours du temps pendant le maintien de charge pour les essais à 500°C. Les stades de fluage primaire et secondaire sont mis en évidence pour chaque courbe. La Figure III - 4-5 (b) présente un zoom sur les courbes de fluage des essais de courte durée.

Les courbes de fluage des essais réalisés à 350°C sont également tracées sur les Figure III - 4-6 (a) et (b). Pour chaque courbe, les domaines de fluages primaire et secondaire sont définis. Les valeurs des déformations délimitant les domaines sont reportées dans le Tableau III - 4-5. Ce tableau présente également les vitesses de déformation moyennes calculées dans les domaines de fluage primaire, secondaire et sur tout le fluage. A une température donnée, on observe une augmentation de la vitesse de déformation primaire, secondaire et totale avec la charge appliquée.

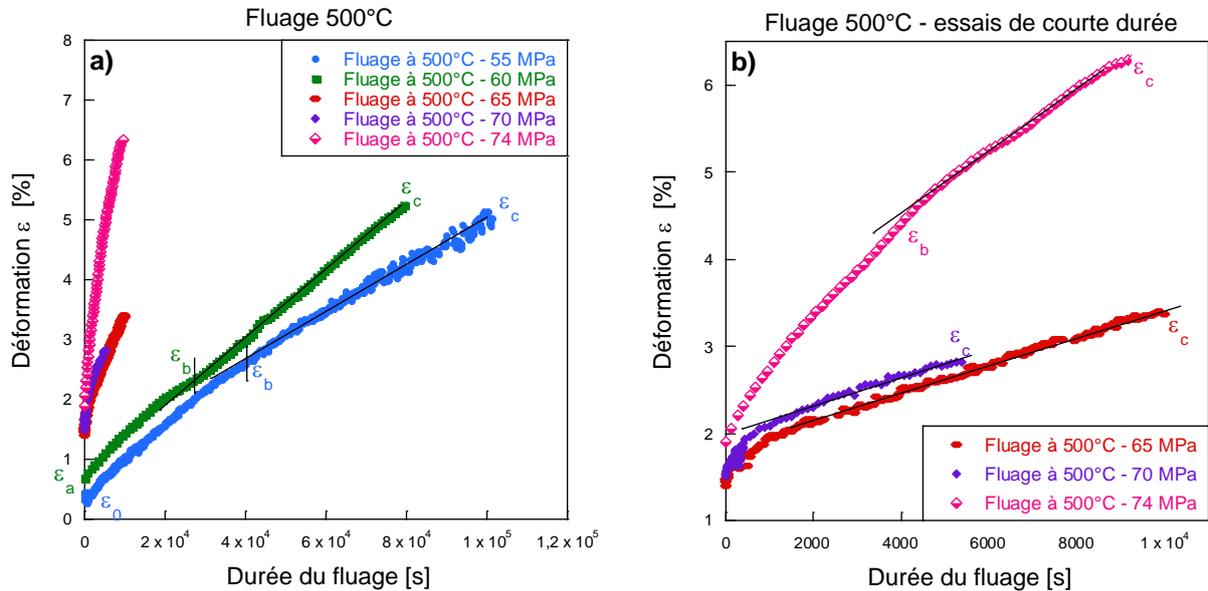


Figure III - 4-5 : (a) Evolution de la déformation en fonction du temps pendant le maintien de la charge pour les essais à 500°C ; (b) Zoom sur les essais de courte durée.

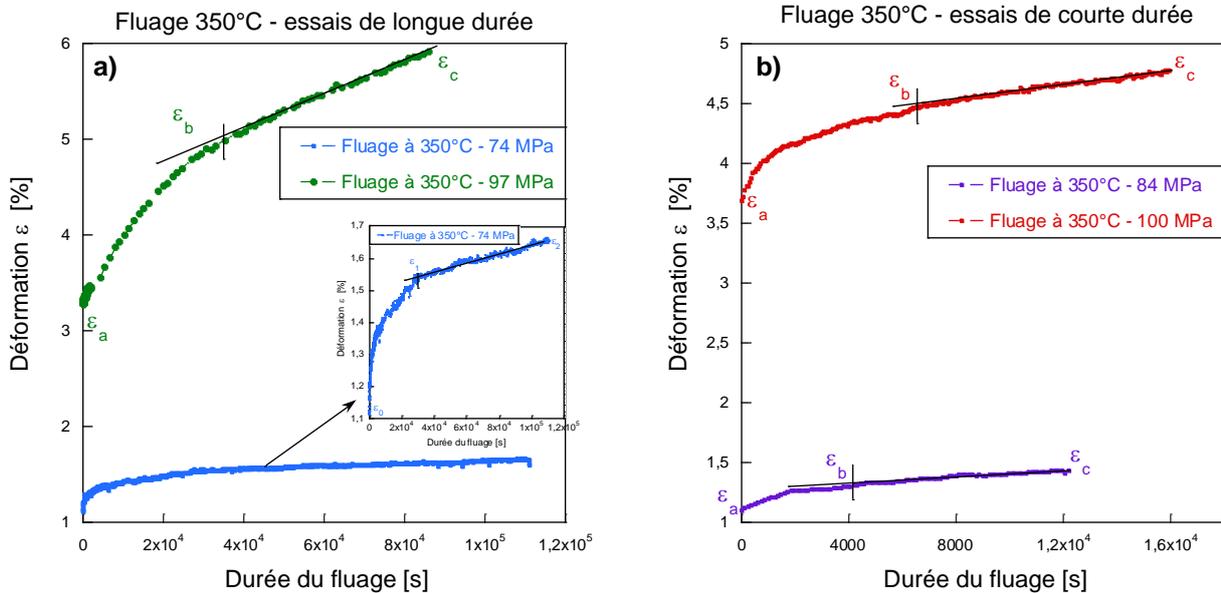


Figure III - 4-6 : (a) Evolution de la déformation plastique en fonction du temps pendant le maintien de la charge à 350°C pour les essais de longue durée ; (b) pour les essais de courte durée.

Tableau III - 4-5 : Valeurs expérimentales des déformations ϵ_a (à la fin de la mise en charge), ϵ_b (au début du fluage stationnaire) et ϵ_c (à la fin de l'essai) et des vitesses de fluage primaire $\dot{\epsilon}_p$, stationnaire $\dot{\epsilon}_s$ et total $\dot{\epsilon}_t$.

T (°C) / σ (MPa)	ϵ_a (%)	ϵ_b (%)	ϵ_c (%)	$\dot{\epsilon}_p$ (10^{-7} s^{-1})	$\dot{\epsilon}_s$ (10^{-7} s^{-1})	$\dot{\epsilon}_t$ (10^{-7} s^{-1})
500 / 55	0,4	2,7	5,0	5,5	3,8	4,5
500 / 60	0,6	2,4	5,3	6,0	5,6	5,8
500 / 65	1,4	1,9	3,4	45	16	20
500 / 70	1,5	2,1	2,8	55	19	24
500 / 74	1,9	4,7	6,2	64	33	48
350 / 74	1,1	1,5	1,7	1,3	0,3	0,5
350 / 84	1,1	1,3	1,4	4,7	1,2	2,6
350 / 97	3,2	5,0	5,9	5,3	1,8	3,1
350 / 100	3,6	4,5	4,8	11	3,3	6,6

Les paramètres calculés dans cette partie serviront pour la définition d'un modèle analytique couplant les processus de diffusion et de mobilité des dislocations. L'objectif serait de définir une relation entre la vitesse de déformation et le coefficient de diffusion apparent pendant le fluage. La section qui suit présente les valeurs des coefficients de diffusion obtenus après les essais de fluage.

III.4.3 Diffusion sous charge du chrome dans le nickel

III.4.3.1 Coefficient de diffusion assistée par la plasticité à 500°C

Des essais de fluage ont été réalisés à 500°C sous des contraintes appliquées comprises entre 55 et 74 MPa. Les résultats des essais mécaniques montrent que tous les échantillons ont été déformés plastiquement. Après ces essais, les coefficients de diffusion sont calculés. Les profils de diffusion sont représentés sur la Figure III - 4-7 sous la forme du logarithme de l'intensité du signal du chrome en fonction du carré de la profondeur.

A partir l'équation III-6 décrite dans le paragraphe III.4.1.2, les coefficients de diffusion apparents ont été calculés en utilisant la pente des courbes de la Figure III - 4-7. Le temps considéré pour le calcul du coefficient de diffusion est la durée du fluage, car il est supposé que l'effet de la déformation plastique sur la diffusion ne serait observé qu'à ce stade. On a pu voir précédemment que le coefficient de diffusion apparent décrit par Hart ([Hart, 1957](#)) permet de prendre en compte l'effet des défauts mobiles (dans le cas du fluage), sur la diffusion en volume (paragraphe III.3.2.4.2).

Les profils de la Figure III - 4-7 (a) représentent uniquement le domaine de diffusion du chrome dans le nickel. On constate que l'origine des intensités dans ce domaine n'est pas le même pour tous les profils de diffusion. Cela s'explique par les conditions d'analyse du SIMS (comme la pression en oxygène) qui influent sur la valeur absolue de l'intensité de chrome. Toutefois, l'information utilisée sur les profils de diffusion est la pente qui permet d'estimer un coefficient de diffusion apparent. C'est pourquoi une translation des courbes de manière à avoir la même origine peut être réalisée pour établir une comparaison (Figure III - 4-7.b).

Sur la Figure III - 4-7 (b), on peut constater que la profondeur de pénétration du chrome est beaucoup plus importante lorsque la contrainte augmente, pour une température donnée et une durée donnée. En revanche, la profondeur de diffusion de l'essai à 65 MPa est beaucoup plus faible que celle des essais réalisés à 55 MPa et 60 MPa.

Ce résultat peut s'expliquer soit par la faible durée de l'essai à 65 MPa (3 heures), soit par le faible taux de déformation final. L'hypothèse de l'effet du temps peut être écartée car les profondeurs de diffusion des essais à 70 MPa et 74 MPa sont plus élevées malgré leur faible durée d'essai. Néanmoins, on constate que le taux de déformation final pourrait également contribuer à l'accélération de la diffusion (en comparant les essais à 55 MPa et 65 MPa). Il y aurait donc un effet cumulé du taux de défauts et de la mobilité des dislocations sur la diffusion. Cette interprétation est confirmée par la comparaison des essais à taux de déformation identiques, pour des vitesses de déformation différentes (65 et 70 MPa).

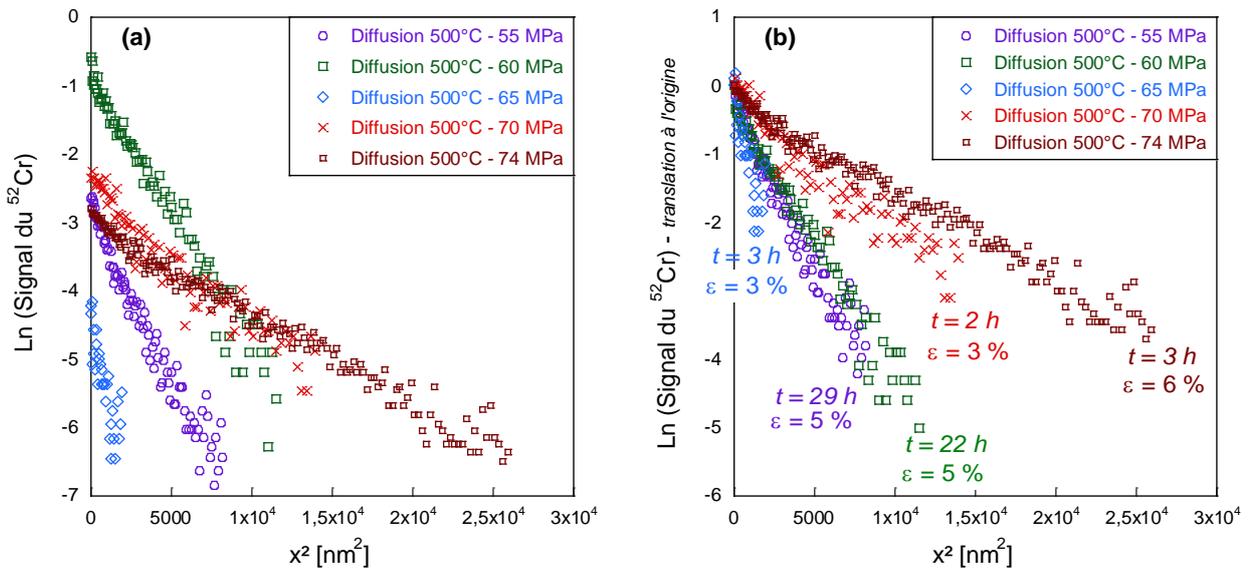


Figure III - 4-7 : (a) Profils de diffusion du chrome dans le nickel à 500°C obtenus par les analyses SIMS : Ln (intensité en Cr) en fonction de x^2 . Seuls les domaines de diffusion sont représentés (b) Les profils de diffusion sont tracés avec une translation de l'axe des ordonnées à l'origine, pour faciliter la comparaison.

Les valeurs des coefficients de diffusion apparents sont présentées dans le Tableau III - 4-6. Les analyses SIMS effectuées représentent le nombre de profils de diffusion étudiés pour chaque échantillon. En moyenne, trois profils de diffusion ont été utilisés pour calculer le coefficient de diffusion apparent. En général, la reproductibilité des profils est bonne d'un cratère à l'autre. Néanmoins, il peut s'avérer que certains profils de diffusion ne se superposent pas parfaitement. Les coefficients de diffusion apparents sont donc calculés pour ces différents profils afin de connaître l'incertitude.

Tableau III - 4-6 : Coefficients de diffusion du chrome dans le nickel sans charge à 500°C, et après des essais de diffusion sous charge à 500°C.

T	σ (MPa)	ϵ final (%)	$\dot{\epsilon}_s$ (s ⁻¹)	Analyses SIMS	D_{app} (cm ² /s)	$D_{app} \pm \Delta D$ (cm ² /s)
500°C	0	-	-	A1EP1509	$3,6 \cdot 10^{-17}$	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-17}$
				A2EP1509-1	$4,0 \cdot 10^{-17}$	
				A2EP1509-3	$4,3 \cdot 10^{-17}$	
	55	5,0	$3,8 \cdot 10^{-7}$	E1EP1506-1	$5,1 \cdot 10^{-17}$	$(5,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-17}$
				E2EP1506-2	$6,7 \cdot 10^{-17}$	
				E1EP1506-3	$6,0 \cdot 10^{-17}$	
	60	5,3	$5,6 \cdot 10^{-7}$	C3EP1501-1	$7,9 \cdot 10^{-17}$	$(7,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$
				C3EP1501-2	$7,7 \cdot 10^{-17}$	
				C2EP1501	$7,5 \cdot 10^{-17}$	
	65	3,8	$16 \cdot 10^{-7}$	E1EP1514-1	$15 \cdot 10^{-17}$	$(32 \pm 10) \cdot 10^{-17}$
				E1EP1514-3	$16 \cdot 10^{-17}$	
				E2EP1514-1	$22 \cdot 10^{-17}$	
	70	2,6	$19 \cdot 10^{-7}$	D1EP1513-5	$120 \cdot 10^{-17}$	$(200 \pm 57) \cdot 10^{-17}$
				D1EP1513-6	$880 \cdot 10^{-17}$	
				D2EP1513-7	$980 \cdot 10^{-17}$	
	74	7,5	$33 \cdot 10^{-7}$	C1EP1503	$640 \cdot 10^{-17}$	$(420 \pm 250) \cdot 10^{-17}$
				C2EP1503-1	$410 \cdot 10^{-17}$	
				C2EP1503-2	$220 \cdot 10^{-17}$	

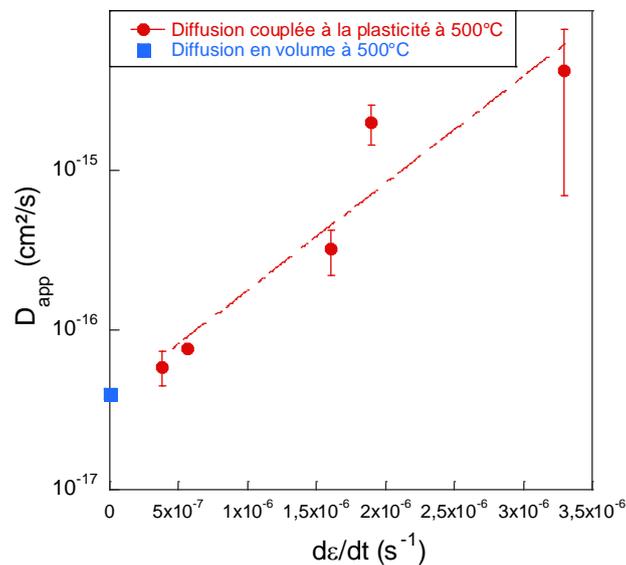


Figure III - 4-8 : Evolution du coefficient de diffusion du chrome dans le nickel monocristallin à 500°C, avec la vitesse de déformation. Mise en évidence de l'accélération de la diffusion en volume.

Les résultats montrent qu'à une température donnée, le coefficient de diffusion apparent du chrome augmente avec la vitesse de déformation qui est elle-même corrélée à la contrainte et à la température par la loi de fluage. La comparaison de ces résultats avec le coefficient de diffusion du chrome à 500°C dans le nickel non déformé permet d'établir dans un premier temps que la plasticité a un effet significativement accélérateur sur la diffusion du chrome à cette température.

Le graphe représenté sur la Figure III - 4-8 rend compte de l'accélération de la diffusion par la plasticité à 500°C. De même, on retrouve bien, pour une vitesse de déformation nulle, un coefficient de diffusion apparent équivalent au coefficient de diffusion en volume.

III.4.3.2 Coefficient de diffusion assistée par la plasticité à 350°C

Des essais de fluage ont été réalisés à 350°C sous des contraintes allant de 74 MPa à 100 MPa. Les profils de diffusion sont présentés sur la Figure III - 4-9. Ces profils montrent une accélération de la diffusion du chrome avec la contrainte appliquée. En effet, la profondeur de pénétration du chrome est beaucoup plus importante lorsque la contrainte appliquée augmente, pour une température donnée.

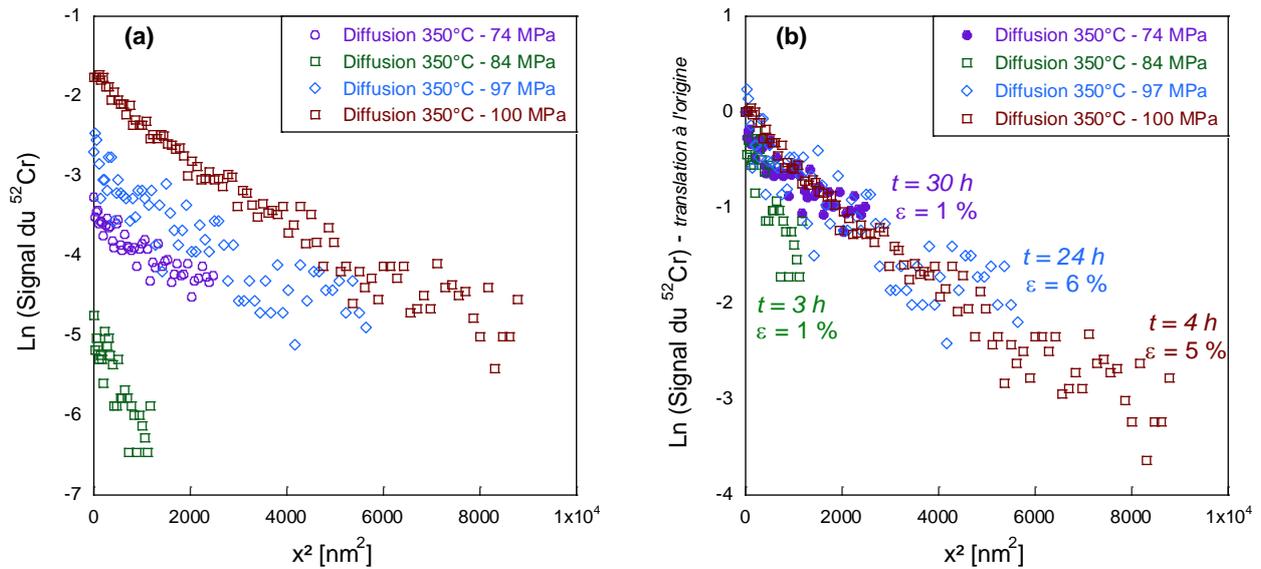


Figure III - 4-9 : (a) Profils de diffusion du chrome dans le nickel à 350°C obtenus par les analyses SIMS : $\text{Ln}(\text{intensité en Cr})$ en fonction de x^2 . Seuls les domaines de diffusion sont représentés (avec une translation de l'axe des abscisses à l'origine). (b) Les profils de diffusion sont tracés avec une translation de l'axe des ordonnées à l'origine, pour faciliter la comparaison.

On note que le coefficient de diffusion apparent du chrome augmente avec la vitesse de déformation. Le coefficient de diffusion apparent de l'essai à 84 MPa, aux incertitudes de mesures près, est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'essai à 97 MPa. Ce résultat est cohérent avec le fait que les vitesses de déformation des deux essais sont assez proches.

Les résultats obtenus à 350°C montrent que, dans ces conditions, il est possible d'observer la diffusion du chrome dans le nickel à basse température pour des temps de diffusion relativement courts. Le coefficient de diffusion du chrome dans un alliage de nickel non déformé est estimé égal à $1.10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 350°C. Ce résultat est obtenu par extrapolation de la loi d'Arrhenius à partir des données de littérature (voir le chapitre 2 : Etat de l'art). L'expression de cette loi est rappelée ici dans l'équation (III-9).

$$D_v = (3 \pm 1) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{(232 \pm 6) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad \text{III-9}$$

Tableau III - 4-7 : Coefficients de diffusion du chrome mesurés dans le nickel, sans charge (valeur extrapolée à 350°C à partir de la loi d'Arrhenius) et après des essais de diffusion sous charge à 350°C.

T	σ (MPa)	ϵ final (%)	$\dot{\epsilon}_s$ ($10^{-7} s^{-1}$)	Analyses SIMS	D_{app} (cm^2/s)	$D_{app} \pm \Delta D$ (cm^2/s)
350°C	0	-	-	Extrapolation (loi Arrhenius)		$D_V \sim 1 \cdot 10^{-22}$
	74	1,6	0,3	G1EP1517-1	$6,6 \cdot 10^{-17}$	$(5,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-17}$
				G1EP1517-3	$5,6 \cdot 10^{-17}$	
				G2EP1517-4	$4,9 \cdot 10^{-17}$	
	84	1,4	1,2	E1EP1505-1	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$(13 \pm 4,7) \cdot 10^{-17}$
				E1EP1505-2	$7,3 \cdot 10^{-17}$	
				E2EP1514-2	$1,4 \cdot 10^{-16}$	
	97	5,9	1,8	D1EP1513-5	$8,6 \cdot 10^{-17}$	$(8,6 \pm 6,0) \cdot 10^{-17}$
				D1EP1513-6	$8,4 \cdot 10^{-17}$	
	100	4,8	3,3	C1EP1503	$3,3 \cdot 10^{-16}$	$(22 \pm 12) \cdot 10^{-17}$
				C2EP1503-1	$1,1 \cdot 10^{-16}$	
C2EP1503-2				$1,1 \cdot 10^{-16}$		

Le graphe de la Figure III - 4-10 représente l'évolution du coefficient de diffusion apparent en fonction de la vitesse de déformation à 350°C. Comme à 500°C, on observe une augmentation du coefficient diffusion apparent avec la vitesse de déformation.

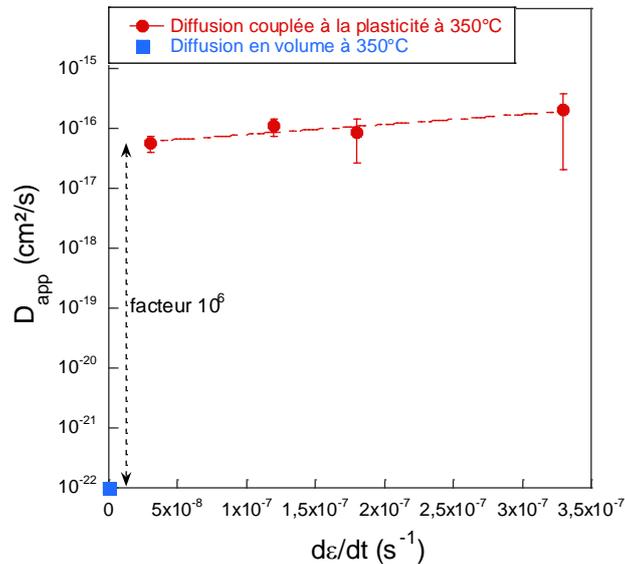


Figure III - 4-10 : Evolution du coefficient de diffusion du chrome dans le nickel monocristallin à 350°C, avec la vitesse de déformation. Mise en évidence de l'accélération de la diffusion en volume.

On note également une accélération de la diffusion par la plasticité de l'ordre d'un facteur 10^6 par rapport à la diffusion en volume. L'accélération de la diffusion sous l'effet de la plasticité à 350°C est donc beaucoup plus importante que l'accélération de la diffusion à 500°C. Ainsi, l'effet observé semble plus accentué pour les basses températures.

Les résultats font état d'un effet accélérateur de la plasticité sur la diffusion du chrome, qui est d'autant plus important lorsque la température diminue. Toutefois, il est difficile de prévoir, sur la base de ces essais, si cet effet accélérateur n'est observé que durant les stades de fluage. En effet, l'étape de mise en charge, bien que courte, pourrait également influencer sur la diffusion du chrome. C'est pourquoi des essais de type traction ont été réalisés dans cette étude. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.4.4 Effet de la mise en charge sur la diffusion du chrome

III.4.4.1 Présentation des essais

Les essais de type traction sont décrits dans le Tableau III - 4-8. Ces essais ont été réalisés en partie par Marc Maisonneuve, dans le cadre d'un stage de fin d'études ingénieur.

La température des essais a été choisie égale à 500°C car il est possible d'observer à cette température, de la diffusion en volume pour des temps relativement courts (autour de 30 heures). Des essais spécifiques ont été réalisés afin de :

- voir l'effet de la mise en charge des éprouvettes sur l'accélération de la diffusion. C'est pourquoi l'essai a été arrêté à la fin de la mise en charge (**essai 1**) ;
- voir si le maintien de la charge dans le domaine élastique est suffisant pour observer une accélération de la diffusion (**essai 2**) ;
- voir si les défauts créés pendant la mise en charge permettrait d'accélérer la diffusion en volume par comparaison avec l'essai de référence (**essai 3**) ;
- voir l'effet du maintien de la charge dans le domaine plastique, sur la diffusion (**essai 4**, déjà présenté plus haut).

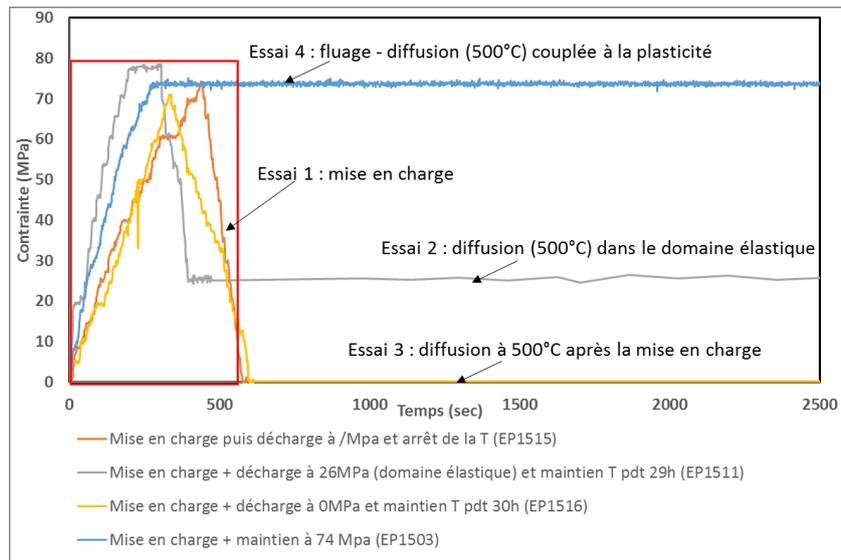


Figure III - 4-11 : Courbes montrant l'évolution de la contrainte dans le temps pour les différents essais de type traction réalisés.

Tableau III - 4-8 : Conditions des essais de type traction réalisés à 500°C

Température	Description de l'essai	Contrainte appliquée (MPa)	Durée de l'essai	Essais/ Echantillon (nickel)
500°C	Mise en charge (Traction) jusqu'à σ_1	$\sigma_1 = 74$ MPa	440 s	Essai 1 EP1515
	Mise en charge jusqu'à σ_1 puis descente et maintien dans le domaine élastique à σ_2	$\sigma_1 = 77$ MPa $\sigma_2 = 26$ MPa	29 heures	Essai 2 EP1511
	Mise en charge jusqu'à σ_1 puis décharge complète et maintien de la température	$\sigma_1 = 71$ MPa $\sigma_2 = 0$ MPa	30 heures	Essai 3 EP1516
	Mise en charge jusqu'à σ_1 puis fluage (maintien de la charge et T)	$\sigma_1 = 74$ MPa	4 heures	Essai 4 EP1503
	Pas de mise en charge. Maintien de la température	$\sigma_1 = 0$ MPa	30 heures	Référence EP1409

L'état de référence défini ici est l'essai pour lequel il n'y a pas eu de mise en charge de l'échantillon. Seule la diffusion en volume est observée (voir Tableau III - 4-8). Une contrainte moyenne de 74 MPa est définie comme contrainte maximale atteinte au cours de la mise en charge. Un écart de ± 3 MPa sur cette valeur de la contrainte est observé pour les différents essais. Cet écart est supposé négligeable par la suite. La Figure III - 4-11 présente l'évolution de la contrainte appliquée dans le temps pour les différents essais décrits dans cette partie.

III.4.4.2 Résultats

La déformation après la mise en charge est assez équivalente pour tous les essais et varie de 2 à 3% (Tableau III - 4-9). Par contre, la vitesse moyenne de déformation varie d'un facteur 2 à 3 selon les essais. Cette variation s'explique par le fait que la mise en charge des éprouvettes est réalisée en imposant manuellement la charge et dépend donc de l'utilisateur.

La déformation à la fin des essais est également ajoutée. Elle varie peu pour les essais 1 à 3 car aucune déformation plastique n'est imposée après la mise en charge. Par contre, la déformation finale de l'essai de fluage est beaucoup plus importante car le maintien de la charge est réalisé dans le domaine plastique.

Tableau III - 4-9 : Taux de déformation à la fin de la mise en charge et à la fin des essais réalisés. Les vitesses de déformation moyennes lors de la mise en charge sont également ajoutées.

Essais	Vitesse de déformation (mise en charge en s^{-1})	Déformation (fin de mise en charge %)	Déformation à la fin de l'essai (%)
Essai 1 (traction $\sigma = 74$ MPa)	5.10^{-5}	2,4	2,4
Essai 2 (traction $\sigma = 77$ MPa + maintien à $500^{\circ}\text{C} + \sigma = 26$ MPa, 29h)	1.10^{-4}	2,4	2,5
Essai 3 (traction $\sigma = 71$ MPa + maintien à $500^{\circ}\text{C} + \sigma = 0$ MPa, 30h)	5.10^{-5}	2,0	2,0
Essai 4 (traction $\sigma = 74$ MPa + fluage 500°C , 74 MPa, 4h)	7.10^{-5}	3,1	6,2

III.4.4.2.1 Effet de la mise en charge sur la diffusion

Les profils de diffusion correspondant sont présentés sur la Figure III - 4-12. Le profil de diffusion de l'essai 1 correspondant à la mise en charge de l'éprouvette montre que la diffusion du chrome est bien observée. Ceci est d'autant plus intéressant que la durée de l'essai est extrêmement faible. Cela montre que la cinétique de diffusion lors de la mise en charge est très rapide. Néanmoins, la profondeur de diffusion du chrome est quasiment identique à l'essai 3 (mise en charge + maintien à 500°C – 30h) et à l'essai de référence (maintien à 500°C – 30h).

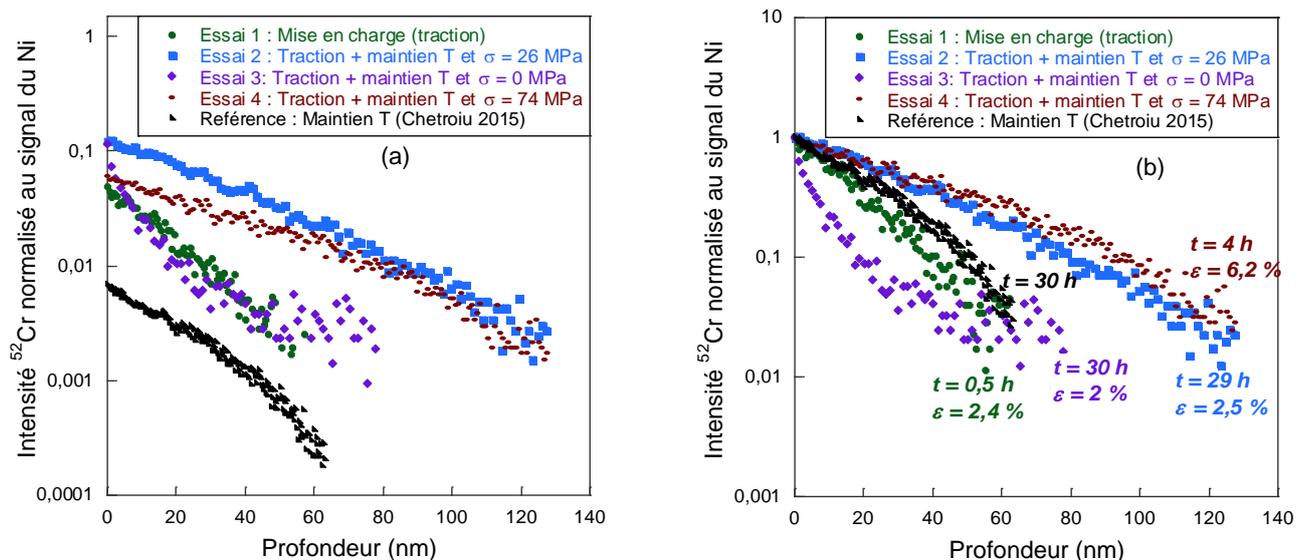


Figure III - 4-12 : (a) Profils de diffusion du chrome dans le nickel à 500°C obtenus par les analyses SIMS. Seuls les domaines de diffusion sont représentés (avec une translation de l'axe des abscisses à l'origine). (b) Les profils de diffusion sont tracés avec une translation de l'axe des ordonnées à l'origine, pour faciliter la comparaison.

Tableau III - 4-10 : Coefficients de diffusion apparents des essais réalisés pour la compréhension du mécanisme de la diffusion accélérée durant le fluage.

Essais	Durée (h)	$D_{app} \pm \Delta D$ (cm ² /s)	Commentaires
Référence (maintien à 500°C) (Chetroui, 2015)	30	$(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-16}$	-
Essai 1 (traction $\sigma = 74$ MPa)	0,5	$(140 \pm 20) \cdot 10^{-16}$	Coefficient de diffusion assez élevé, en comparaison des essais 2, 3 et 4, pour lesquels la traction est aussi réalisée.
Essai 2 (traction $\sigma = 74$ MPa + maintien à 500°C + $\sigma = 26$ MPa)	29	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-16}$	Coefficient de diffusion plus élevé que la diffusion en volume (effet de la traction et/ou du maintien de charge).
Essai 3 (traction $\sigma = 74$ MPa + maintien à 500°C + $\sigma = 0$ MPa)	30	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$	Coefficient de diffusion plus élevé que la diffusion en volume (effet de la traction)
Essai 4 (traction $\sigma = 74$ MPa + fluage 500°C, 74 MPa)	4	$(42 \pm 1,0) \cdot 10^{-16}$	Coefficient de diffusion plus élevé que la diffusion en volume (effet de la traction et/ou de la plasticité).

Les coefficients de diffusion apparents, calculés sur les durées totales des essais, sont présentés dans le Tableau III - 4-10.

On constate tout d'abord que la diffusion apparente du chrome dans le nickel, lors de la mise en charge, est beaucoup plus importante que la diffusion en volume (référence). Il y a donc un effet des dislocations créées lors de la mise en charge et/ou de leur mobilité sur la diffusion.

Toutefois, les résultats montrent que la valeur obtenue pour l'essai de mise en charge seule (essai 1) est très élevée, supérieure d'un facteur 100 à celle obtenue pour les autres essais. Or, la mise en charge peut aussi agir sur la diffusion du chrome pour les autres essais à l'exception de l'essai de référence. Cela semble être le cas, puisque, pour ces essais, le coefficient de diffusion mesuré est supérieur à celui mesuré pour l'essai de référence. Pour connaître la contribution de la mise en charge sur la diffusion pour les autres essais, un coefficient de diffusion correspondant à la partie mise en charge (D_{charge}) est calculé pour les essais 2, 3 et 4, en considérant uniquement les durées de mise en charge. La valeur de D_{charge} permet de séparer la contribution de la diffusion pendant la mise en charge sur les phénomènes observés après la mise en charge. Le Tableau III - 4-11 présente les résultats obtenus. Les résultats pour les essais 2 et 3 sont du même ordre de grandeur et légèrement supérieurs à celui de l'essai 1. L'accélération de la cinétique observée dans ces cas pourrait être attribuée à l'étape de mise en charge. Ce résultat sera discuté dans la suite du document. En revanche, le coefficient de diffusion (D_{charge}) calculé pour l'essai 4 semble significativement plus élevé. L'étape de fluage qui succède à la mise en charge modifierait donc la diffusion du chrome.

Tableau III - 4-11 : Valeurs des coefficients de diffusion calculés sur la durée de la mise en charge pour les essais réalisés

Essais	Durée de la mise en charge (secondes) t_{charge}	Coefficient de diffusion calculé sur la durée de la mise en charge D_{charge} (cm^2/s)	Facteur $D_{\text{charge}}/ D_{\text{charge_essai 1}}$
Essai 1 (traction $\sigma = 74$ MPa)	437	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$	1
Essai 2 (traction $\sigma = 77$ MPa + maintien à $500^\circ\text{C} + \sigma = 26$ MPa, 29h)	338	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$	2
Essai 3 (traction $\sigma = 71$ MPa + maintien à $500^\circ\text{C} + \sigma = 0$ MPa, 30h)	303	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-14}$	2
Essai 4 (traction $\sigma = 74$ MPa + fluage 500°C , 74 MPa, 4h)	420	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$	6

III.4.4.2.2 Effet des défauts créés lors de la mise en charge sur la diffusion (cf. essai 3)

On constate que la mise en charge permet d'accélérer la diffusion du chrome dans le nickel, lorsque cet essai est comparé à l'essai de référence. Néanmoins, les résultats du Tableau III - 4-11 montrent que la contribution de la mise en charge ne permet pas d'expliquer toute l'accélération de la diffusion observée pour l'essai 3 (facteur 2 sur le D_{charge}). Le reste proviendrait de la diffusion en volume (sans charge) à 500°C .

Toutefois, on peut constater que l'accélération observée pendant l'essai 4 ne peut pas être expliquée uniquement par la mise en charge. En effet, le coefficient de diffusion apparent de l'essai 3 est 35 fois plus faible que le coefficient de diffusion apparent de l'essai 4, qui comprend une étape de fluage (voir Tableau III - 4-10).

III.4.4.2.3 Effet de la contrainte dans le domaine élastique sur la diffusion accélérée (cf. essai 2)

Le profil de diffusion de l'essai 2 est présenté sur la Figure III - 4-12 (b). On constate que la profondeur de diffusion du chrome est deux fois plus importante que pour l'essai 1. Cela peut provenir :

- Soit de la durée de diffusion qui est plus importante pour l'essai 2. Dans ce cas, il faudrait calculer les coefficients de diffusion associés aux deux essais pour conclure ;
- Soit de l'effet de la contrainte qui augmenterait la diffusion du chrome par une augmentation du volume du matériau.

En théorie, l'effet de la contrainte dans le domaine élastique sur la diffusion serait observé par un étirement des liaisons qui permettrait aux atomes de diffuser plus rapidement au niveau des espaces créés (augmentation du mécanisme de diffusion lacunaire). Pour quantifier cet effet de la contrainte sur la diffusion, les équations suivantes sont établies.

$$D_{app} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{III-10}$$

Avec D_0 = facteur pré-exponentiel

$$\text{Or} \quad Q = \Delta U = \Delta H - P\Delta V \sim \Delta H - \sigma\Delta V \quad \text{III-11}$$

Avec ΔU = énergie interne, ΔV = volume d'activation de la diffusion

ΔH = enthalpie du système, P = pression, σ = contrainte

$$\text{D'où} \quad \frac{D_{app}}{D_v} = \exp\left(\frac{\sigma\Delta V}{RT}\right) \quad \text{III-12}$$

Avec $D_v = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$ = coefficient de diffusion en volume (sans charge).

Ainsi, $\sigma = 26$ MPa, $T = 773$ K et $\Delta V \sim 10^{-6}$ m³/mol, l'accélération de la diffusion par la contrainte serait de $D_{app}/D_v = 1,1$.

On constate donc que l'effet de la contrainte dans le domaine élastique et à cette température est très faible sur la diffusion du chrome et serait donc négligeable dans nos mesures. De même, on relève que les coefficients de diffusion apparents des essais 2 et 3 sont très proches. L'écart entre les essais 2 et 3 pourrait donc être attribué à des incertitudes expérimentales et de mesures.

III.4.4.2.4 Effet de la plasticité sur la diffusion accélérée (cf. essai 4)

Le profil de diffusion de l'essai 4 montre que la diffusion est fortement accélérée dans les conditions de maintien de la charge dans le domaine plastique (Figure III - 4-12). Même si la profondeur de diffusion du chrome est proche de la valeur de l'essai réalisé dans le domaine élastique, la faible durée de l'essai montre que la cinétique de diffusion est plus importante pour l'essai de fluage.

En considérant que la diffusion rapide du chrome au cours de l'essai 4 n'a lieu que pendant la mise en charge, on constate une accélération de la diffusion d'un facteur 6 par rapport à l'essai 1 (Tableau III - 4-11). Ce résultat suggère que la diffusion est accélérée pendant la mise en charge, mais également lorsque la charge est maintenue constante dans le domaine plastique. Les paramètres communs à ces deux essais (mise en charge et fluage proprement dit) sont la densité des dislocations mobiles ρ_m et la mobilité des dislocations V_d .

Le Tableau III - 4-12 présente un récapitulatif des résultats obtenus pour ces deux essais. La diffusion apparente du chrome lors de la mise en charge (essai 1) est 3 fois plus importante que la diffusion apparente lors du fluage.

Tableau III - 4-12 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les essais 1 et 4. Mise en évidence des paramètres permettant d'observer l'accélération de la diffusion lors des essais de diffusion sous charge.

Paramètres	Essai 1 : mise en charge uniquement	Essai 4 : mise en charge + maintien de la charge dans le domaine plastique
Coefficient de diffusion apparent (D_{app} cm ² /s)	$(14 \pm 20) \cdot 10^{-15}$	$(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-15}$
Facteur accélérateur D_{app}/D_v	350	105

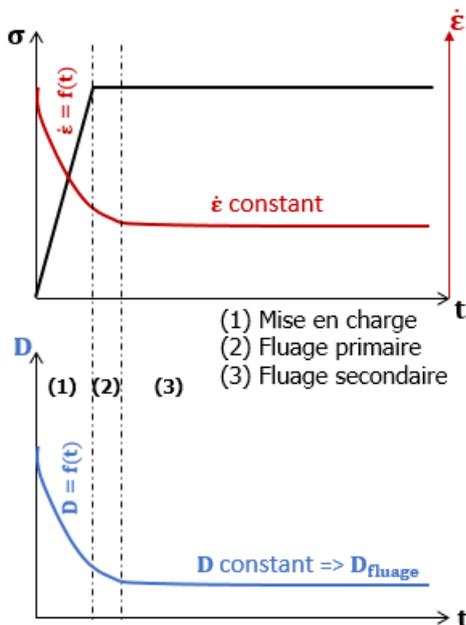
Pour la suite, on peut supposer que l'accélération de la diffusion sous l'effet de la plasticité se déroule dans les premiers stades de l'essai (pendant la mise en charge) et pendant l'étape de fluage. L'accélération dépendra de la vitesse de déformation instantanée, qui varie pendant la mise en charge et devient constante pendant le fluage secondaire. Ce phénomène est ainsi illustré sur la figure III-4-14. Pour vérifier cette hypothèse, en première approche, une loi des mélanges définie par l'équation III-13 peut être utilisée pour vérifier si le coefficient de diffusion moyen D_{moyen} , calculé sur la durée totale d'essai (mise en charge + fluage) est proche du coefficient de diffusion de la phase de fluage D_{fluage} .

$$D_{moyen} = \alpha D_{charge} + (1 - \alpha) D_{fluage} \quad \text{III-13}$$

$$\text{Avec } \alpha = t_{charge}/t_{total}$$

D_{charge} = coefficient de diffusion pendant la mise en charge (essai 1)

D_{fluage} = coefficient de diffusion calculé pour un temps de maintien de la charge dans le domaine plastique.



D_{moyen}	D_{app}	D_{fluage}
Durée totale étapes 1, 2 et 3	Durée du fluage (étapes 2 et 3)	Durée du fluage (étapes 2 et 3)

Figure III - 4-13 : Schéma illustrant l'évolution de la diffusion assistée par la plasticité durant les étapes de mises en charge et de fluage (primaire et secondaire). Il est supposé que le coefficient de diffusion est proportionnel à la vitesse de déformation.

Le coefficient de diffusion de la phase de fluage D_{fluage} ne pouvant être calculé à partir des profils de diffusion, sa valeur sera obtenue au moyen de l'équation III-13. Le tableau III-4-14 présente les résultats pour tous les essais de diffusion sous charge. On constate que $D_{\text{moyen}} \sim D_{\text{fluage}}$, ce qui amène à conclure que ce qui se passe pendant la mise en charge est négligeable à l'échelle de l'essai en raison des durées respectives des deux étapes.

Tableau III - 4-13 : Valeurs des coefficients de diffusion moyen, apparents et de fluage.

Essais	α (%)	D_{moyen} ($10^{-17}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{fluage} ($10^{-17}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{app} ($10^{-17}\text{cm}^2/\text{s}$)
500°C/55 MPa	0,4	$5,9 \pm 1,8$	5,4	$5,9 \pm 1,4$
500°C/60 MPa	0,5	$7,6 \pm 0,4$	6,9	$7,7 \pm 0,3$
500°C/65 MPa	4,3	30 ± 10	26	32 ± 10
500°C/70 MPa	7,9	189 ± 52	193	200 ± 57
500°C/74 MPa	4,8	400 ± 240	414	420 ± 250
350°C/74 MPa	0,4	$5,6 \pm 1,8$	5,1	$5,7 \pm 1,8$
350°C/84 MPa	3,6	$13 \pm 4,2$	8,9	$13 \pm 4,7$
350°C/97 MPa	0,5	$8,4 \pm 5,9$	7,8	$8,6 \pm 6,0$
350°C/100 MPa	2,6	21 ± 18	18	22 ± 18

Les coefficients de diffusion apparents D_{app} , ont été calculés en considérant la durée du fluage. On peut constater que D_{app} est également proche de D_{fluage} (tableau III-4-14). Ainsi, les coefficients de diffusion assistés par la plasticité peuvent être approximés aux coefficients de diffusion apparents, qui caractérisent les phénomènes ayant lieu pendant le fluage. C'est pourquoi, la partie discussion qui suit sera essentiellement centrée sur le fluage et son interaction avec la diffusion.

III.5 Discussion sur le couplage diffusion plasticité

III.5.1 Mécanisme du fluage

III.5.1.1 Approche macroscopique du fluage

La vitesse de fluage dépend fortement de la température d'essai et de la contrainte. L'analyse du comportement en fluage revient à déterminer une équation qui relie ces paramètres à la vitesse de déformation. Les modèles analytiques proposés dans la littérature ne considèrent que les vitesses de déformation en régime stationnaire. Le régime stationnaire peut être modélisé par une loi de comportement viscoplastique de la forme :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \quad \text{III-14}$$

Avec n constante et A qui dépend de la température. Le paramètre n est intrinsèque au matériau pour un mécanisme de fluage donné. Pour le nickel pur, n varie entre 4 et 6 ([Garofalo, 1965](#)), dans le cas du fluage-dislocation.

La Figure III - 5-1 traduit la relation entre vitesse de déformation stationnaire et la contrainte pour les deux températures d'essai (échelle logarithmique). Nous constatons que cette relation est linéaire avec un paramètre n calculé, qui vaut environ 7, ce qui est assez proche de l'intervalle de valeurs définies dans la littérature.

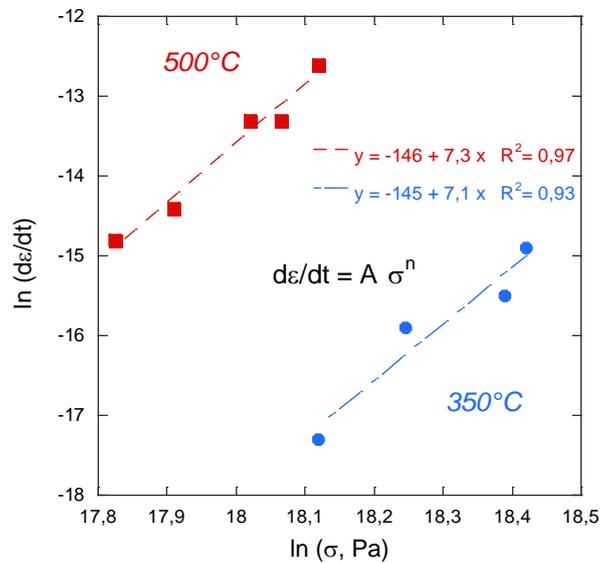


Figure III - 5-1 : Evolution de la vitesse de fluage stationnaire en fonction de la contrainte et de la température pour du nickel monocristallin <101> sollicité suivant l'axe <001>. La pente de la loi de fluage à 350°C est très proche de la pente de la courbe à 500°C.

L'influence de la température sur la vitesse de fluage stationnaire est liée au paramètre A qui peut s'exprimer sous la forme :

$$A = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{fluage}}}{RT}\right) \quad \text{III-15}$$

Avec C constante et ΔH_{fluage} , l'énergie d'activation apparente du fluage ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les équations III-14 et III-15 donnent la loi de comportement en fluage décrite par l'équation III-18.

$$\dot{\epsilon} = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{fluage}}}{RT}\right) \cdot \sigma^n \quad \text{III-16}$$

Pour une contrainte fixée, il est possible de déterminer une énergie d'activation apparente du fluage. Dans le but de calculer cette valeur, deux essais de fluage ont été réalisés à 350°C et à 500°C pour une même contrainte (74 MPa). Ayant vérifié au travers de la loi de fluage établie précédemment que le paramètre n est identique quelle que soit la température des essais (mécanisme de fluage identique), l'énergie d'activation est calculée par l'expression définie à l'équation (III-17).

$$\Delta H_{\text{fluage}} = -R \frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta(1/T)} \quad \text{III-17}$$

Pour $\sigma = \text{constante}$

Ainsi, l'énergie d'activation apparente du fluage dans le nickel monocristallin <101> sollicité suivant l'axe <001>, pour une plage de températures allant de 350°C à 500°C est estimée à :

$$\Delta H_{\text{fluage}} = 125 \text{ kJ/mol.}$$

III.5.1.2 Approche microscopique du fluage

Le mécanisme physique mis en jeu durant les essais de diffusion sous charge a été défini au début de ce chapitre (paragraphe III.1.1.2). Il s'agit du fluage activé par le glissement des dislocations en régime stationnaire. L'expression physique de ce domaine a été développée par Kocks ([Kocks, 1975](#)) et repris dans les travaux de Dubiez-Le Goff ([Dubiez-Le-Goff, 2003](#)). Elle provient de l'expression de la vitesse de déformation définie dans la relation d'Orowan (équation III-20), en faisant l'hypothèse d'un régime stationnaire.

$$\dot{\gamma} = \rho_m \cdot b \cdot V_d \quad \text{III-18}$$

$\dot{\gamma}$ = la vitesse de déformation de cisaillement (s^{-1}),

ρ_m = la densité de dislocations mobiles ($\text{cm} \cdot \text{cm}^{-3}$),

b = le vecteur de Burgers (cm),

V_d = la vitesse des dislocations ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

La vitesse des dislocations est liée au franchissement des obstacles et dépend fortement de la contrainte et de la température. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$V_d = d \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{III-19}$$

d = la distance à parcourir par les dislocations pour franchir un obstacle (cm),

v = la fréquence de saut des dislocations (s^{-1}),

k = la constante de Boltzmann ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$),

ΔG = l'énergie d'activation apparente (Joule).

L'énergie ΔG englobe l'énergie d'activation intrinsèque ΔG_0 , liée au franchissement des obstacles et l'énergie fournie par la contrainte $W = \tau^* \times V^*$. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G = \Delta G_0 - \tau^* V^* \quad \text{III-20}$$

Avec V^* = le volume d'activation et τ^* = la contrainte de cisaillement effective.

Le terme $\tau^* V^*$ indique que la contrainte appliquée au système contribue au franchissement de la barrière d'activation. La contrainte effective prend en compte l'effet de la contrainte athermique τ_a , due aux contributions des mécanismes de franchissement des obstacles qui ne sont pas thermiquement activés $\tau^* = \tau - \tau_a$.

Ainsi, la vitesse de déformation peut s'écrire sous la forme :

$$\dot{\gamma} = \rho_m \cdot b \cdot d \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0 - (\tau - \tau_a) \times V^*}{kT}\right) \quad \text{III-21}$$

$$\dot{\gamma} = \rho_m \cdot b \cdot d \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0 - \tau_a \left(\frac{\tau}{\tau_a} - 1\right) \times V^*}{kT}\right) \quad \text{III-22}$$

A ce stade, un développement limité d'ordre 1 de l'équation III-24 en $\left(\frac{\tau}{\tau_a} - 1\right)$, pour $\tau \ll \tau_a$ est proposé ([Dubiez-Le-Goff, 2003](#)). L'équation III-23 est ainsi obtenue.

$$\dot{\gamma} = \rho_m \cdot b \cdot d \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_a}\right)^{\frac{\tau_a V^*}{kT}} \quad \text{III-23}$$

Ou
$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_a}\right)^m \quad \text{III-24}$$

Avec
$$\dot{\gamma}_0 = \rho_m \cdot b \cdot d \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

Et
$$m = \frac{\tau_a V^*}{kT}$$

L'équation III-24 se rapproche de la formulation classique de la loi puissance de l'équation III-14. Pour $n > 1$, il faut se placer dans les conditions de faibles températures et fortes contraintes, ce qui est caractéristique du domaine de fluage contrôlé par le glissement des dislocations. Il est rappelé qu'une valeur de $n = 7$ a été obtenue dans cette étude.

III.5.2 Couplage diffusion – plasticité

III.5.2.1 Mécanisme de diffusion

Il a été démontré dans la section précédente que le mécanisme de fluage prédominant lors des essais de diffusion sous charge est le glissement des dislocations. Ainsi, les dislocations ont un rôle important dans l'accélération de la diffusion du chrome dans le nickel. On pourrait supposer au premier abord que le chrome serait entraîné par le déplacement des dislocations suivant les plans de glissement activés. Seulement, on constate bien que les dislocations émergent vers la surface, prenant ainsi une direction opposée au mouvement des atomes de chrome dans le nickel. Ainsi, l'hypothèse d'un transport par effet de drainage des atomes de chrome peut être écartée, confortant ainsi la thèse d'un mécanisme de diffusion.

Néanmoins, il reste à définir par quel mécanisme la diffusion du chrome serait accélérée dans le nickel sous l'effet d'une déformation plastique. Ce propos est détaillé dans ce qui suit.

Dans un premier temps, les coefficients de diffusion apparents sont tracés en fonction de la vitesse de déformation afin d'établir une corrélation entre ces paramètres. Cette corrélation est mise en évidence sur le graphe de la Figure III - 5-2, pour les températures étudiées. On constate que ces résultats peuvent être ajustés par une fonction linéaire en tenant compte des erreurs sur les mesures. Ainsi, les pentes sont estimées en première approximation pour les résultats à 350°C et à 500°C. On note qu'il pourrait exister un facteur 2 entre ces différentes pentes. Néanmoins, cette différence pourrait être de l'ordre de la précision sur les mesures et sur les ajustements linéaires effectués. C'est pourquoi, nous supposons dans un premier temps que les pentes sont du même ordre de grandeur, ce qui suppose que le mécanisme d'accélération de la diffusion par la plasticité est identique dans les deux cas.

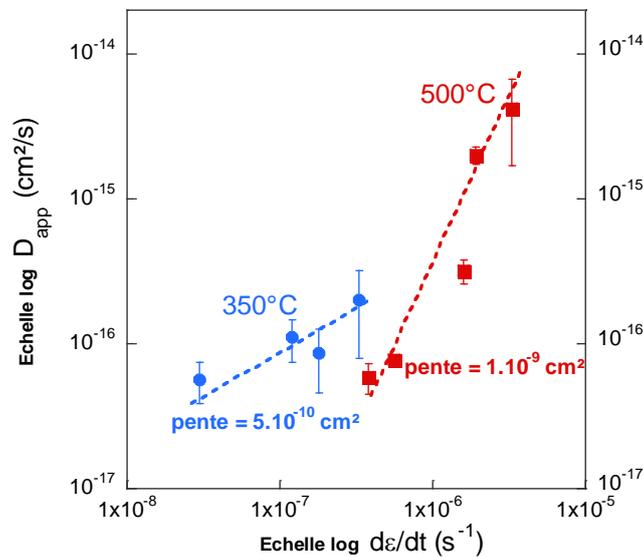


Figure III - 5-2 : Mise en évidence de l'évolution linéaire du coefficient de diffusion apparent avec la vitesse de déformation à 350°C et 500°C.

Le coefficient de diffusion apparent, normalisé par la diffusion en volume, et que nous appellerons facteur accélérateur D_{app}/D_v , est également tracé en fonction de la vitesse de déformation (Figure III - 5-3). Les courbes montrent une dépendance de l'accélération de la diffusion avec la température et la vitesse de déformation. On note également que l'effet accélérateur est beaucoup plus important à 350°C, pour les basses températures de diffusion. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse que la diffusion le long des courts-circuits de diffusion quels qu'il soit, est significativement plus rapide que celle en volume pour cette gamme de température et que le gain attendu en présence de ces courts-circuits est plus important qu'à 500°C. En effet, la diffusion en volume (mécanisme de diffusion lacunaire) est pratiquement négligeable à basse température. Le domaine d'existence de la diffusion assistée par la plasticité serait donc observé à basse température, dans un matériau contenant un grand nombre de dislocations mobiles.

La courbe à 500°C montre que la mobilité des dislocations augmente également le facteur accélérateur de la diffusion mais dans une moindre mesure.

Les résultats présentés sur la Figure III - 5-3 sont cohérents avec les observations de la littérature proposées par Cohen et Wazzan ([Wazzan et al., 1965](#), [Cohen, 1970](#)). Ces auteurs observent également une accélération de la diffusion par la plasticité dans des conditions de basses températures et/ou de vitesses de déformation élevées.

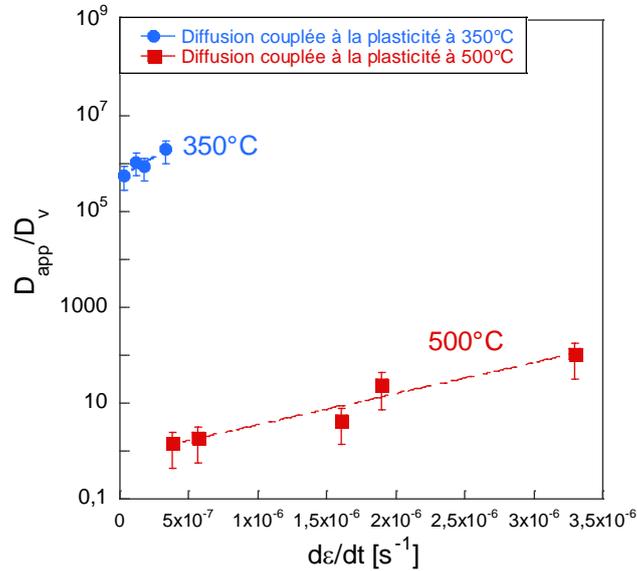


Figure III - 5-3 : Facteur accélérateur de la diffusion apparente sous l'effet de la plasticité D_{app}/D_v en fonction de la vitesse de déformation et de la température.

Il est donc proposé de nous appuyer sur le modèle développé par Cohen et repris par Wazzan ([Wazzan et al., 1965](#), [Cohen, 1970](#)), pour définir le mécanisme de diffusion assisté par la mobilité des dislocations, source de la diffusion rapide des espèces (équation III.25). Ce modèle appelé en anglais « *dislocations-assisted diffusivity model* », s'appuie sur le mécanisme de Hart ([Hart, 1957](#)) qui met en évidence une accélération de la diffusion par des courts-circuits de diffusion statiques (dislocations, joints de grains).

$$\frac{D_{app}}{D_v} = 1 + f \left(\frac{D_d}{D_v} \right) \quad \text{III-25}$$

D_{app} = coefficient de diffusion apparent ; D_d = coefficient de diffusion le long des dislocations.

Le paramètre f correspond à la fraction des courts-circuits de diffusion. Si on considère S la section du court-circuit de diffusion et ρ la densité des dislocations présentes dans le matériau, on peut exprimer la fraction des atomes le long des dislocations sous la forme :

$$f = S \rho \quad \text{III-26}$$

Pour établir le modèle, Cohen ([Cohen, 1970](#)) fait l'hypothèse qu'en fluage stationnaire, toutes les dislocations du matériau sont mobiles et contribuent à l'effet de la plasticité sur la diffusion. Il n'est toutefois pas fait mention de la nature ou du nombre de système de glissement réellement activés. Il s'agit d'une approche phénoménologique globale que l'on pourrait qualifier de premier ordre. Ainsi, la densité des dislocations ρ serait considérée comme équivalente à la densité des dislocations mobiles ρ_m , et reliée à la vitesse de déformation par l'expression d'Orowan, comme déjà vu.

L'équation (III-25) devient alors :

$$\frac{D_{app}}{D_v} = 1 + B(T) \dot{\epsilon} \quad \text{III-27}$$

$$B(T) = \frac{D_d}{D_v} \left(\frac{S}{b \cdot V_d} \right) \quad \text{III-28}$$

Avec :

V_d = vitesse des dislocations ; b = vecteur de Burgers ;

Le modèle utilisé par Cohen pour expliquer l'accélération de la diffusion par la plasticité est décrit par l'équation III-27. Le terme $B(T) \dot{\epsilon}$ caractérise l'augmentation de la diffusion par la plasticité.

$B(T)$ est un paramètre intégrant la diffusivité des espèces en volume (D_v) et le long des dislocations (D_d). C'est pourquoi il dépend de la température. Il est cependant indépendant du terme $\dot{\epsilon}$, ce qui peut être considéré comme une approximation forte au vue de nos résultats expérimentaux, pour lesquels le nombre de systèmes de glissement activés dépend de la température alors que l'orientation cristallographique du monocristal vis-à-vis de l'axe de sollicitation est invariante. On s'autorise donc à écrire :

$$B(T) = \left(\frac{A}{b \cdot V_d} \right) \frac{D_{0,d}}{D_{0,v}} \exp \left(\frac{\Delta H_v - \Delta H_d}{RT} \right) \quad \text{III-29}$$

$D_{0,d}$ et $D_{0,v}$ = facteurs pré-exponentiels

ΔH_v et ΔH_d = énergies d'activation de la diffusion en volume et le long des dislocations, respectivement (J/mol).

Cohen ([Cohen, 1970](#)) suggère ainsi dans son modèle que la vitesse des dislocations V_d est constante quelle que soit la température.

Ce modèle est appliqué aux résultats de cette étude pour voir s'il est possible d'y attribuer le mécanisme de diffusion défini par Cohen. Le facteur $D_{app}/D_v - 1$ est tracé en fonction de la vitesse de déformation pour les résultats obtenus à 350°C et à 500°C (Figure III - 5-4).

Comme l'indique l'équation (III-27), à une température donnée, le modèle prévoit une dépendance linéaire du facteur $D_{app}/D_v - 1$ avec $\dot{\epsilon}$. Néanmoins, les ajustements réalisés ne passent pas par l'origine comme le prévoit le modèle. A la vue des hypothèses fortes associées au modèle de Cohen (fluage stationnaire, pas de prise en compte de la nature et du nombre des systèmes de glissement ; indépendance de la nature des mécanismes activés vis-à-vis de la température), il n'est pas incohérent de ne pas vérifier les hypothèses du modèle. Toutefois, les tendances linéaires énoncées dans le modèle sont reproduites.

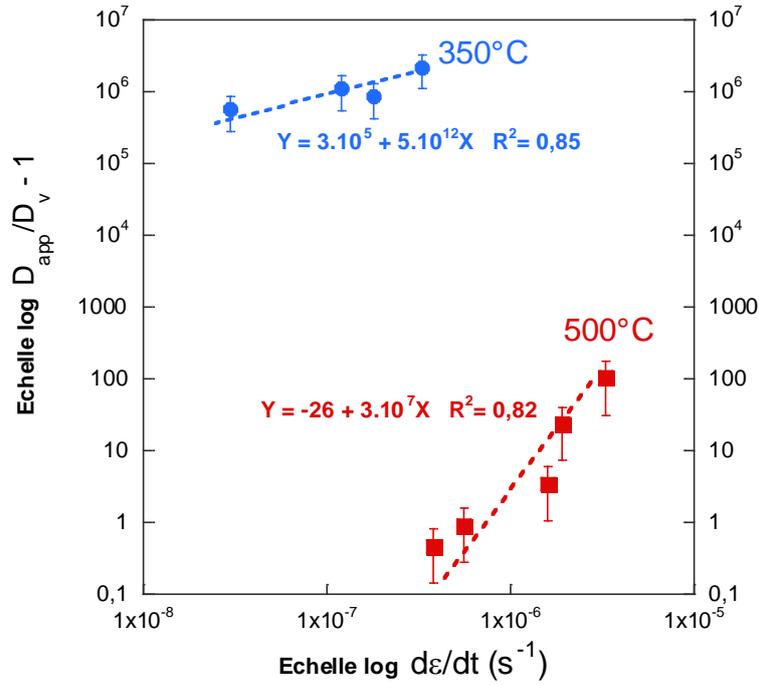


Figure III - 5-4 : Accélération de la diffusion par la plasticité ($D_{app}/D_v - 1$) à 350°C et à 500°C en fonction de la vitesse de déformation. Vérification de l'application du modèle de Cohen et Wazzan sur les résultats de cette étude.

Ainsi, la diffusion sous l'effet de la plasticité semble être associée à la diffusion le long des « chemins rapides » que sont les dislocations. Comme le suggère Hart, l'atome ayant pénétré dans le cœur de la dislocation parcourt, sur un temps donné, une distance plus importante le long de cette dernière qu'en volume. La diffusivité apparente est ainsi accrue. Ainsi, le facteur accélérateur D_{app}/D_v sera d'autant plus important que la diffusion en volume est faible (pour les basses températures). Toutefois, en établissant le modèle, Cohen suggère que cette diffusion le long des dislocations est d'autant plus accélérée que les dislocations sont mobiles. La mobilité des dislocations permettrait ici d'augmenter la probabilité de rencontre entre un atome, ici le chrome, supposé immobile (ou faiblement mobile) en volume à basse température, et une dislocation.

La question qui se pose donc est de savoir quel paramètre (vitesse de déformation V_d ou densité des dislocations mobiles ρ_m) influencerait sur l'accélération de la diffusion.

Il a été montré dans le modèle de Cohen que l'accélération de la diffusion par la plasticité se traduit par le terme $B(T) \times \dot{\epsilon}$ qui est supposé supérieur ou égal à 1. Ainsi, on peut écrire :

$$B(T) \times \rho_m b V_d \geq 1 \quad \text{III-30}$$

Avec b = vecteur de Burgers

Des valeurs de $B(T)$ ont été estimées pour les températures de 350°C et 500°C, et correspondent aux pentes des droites tracées sur la Figure III - 5-4. Avec de fortes approximations, et en prenant b égal à 0,249 nm on obtient :

$$\begin{aligned} \text{A } 350^{\circ}\text{C} : & \quad 5.10^{12} \times \rho_m b V_d \geq 1 \quad \Leftrightarrow \quad \rho_m V_d \geq 8.10^{-6} \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1} \\ \text{A } 500^{\circ}\text{C} : & \quad 3.10^7 \times \rho_m b V_d \geq 1 \quad \Leftrightarrow \quad \rho_m V_d \geq 1 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Si on suppose, comme Cohen, que la vitesse des dislocations est indépendante de la température, cela reviendrait à dire qu'il existe un facteur d'ordre 6 entre les densités de dislocations à 350°C et à 500°C ce qui est difficilement acceptable. Il est plutôt suggéré que la vitesse des dislocations varie avec la température. Ainsi, si on considère des densités de dislocations assez proches pour les deux températures, la vitesse des dislocations sera donc plus importante à 500°C qu'à 350°C.

Pour des vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$ identiques aux deux températures (voir essais 350°C/100 MPa et 500°C/55 MPa), on obtient :

$$(\rho_m V_d)_{500^{\circ}\text{C}} \sim (\rho_m V_d)_{350^{\circ}\text{C}} \quad \text{III-31}$$

$$\text{Si } (V_d)_{500^{\circ}\text{C}} \gg (V_d)_{350^{\circ}\text{C}}$$

$$\text{Alors } (\rho_m)_{500^{\circ}\text{C}} \ll (\rho_m)_{350^{\circ}\text{C}}$$

Comme l'accélération de la diffusion est beaucoup plus marquée pour l'essai à 350°C/100 MPa :

$$\left(\frac{D_{\text{app}}}{D_v}\right)_{500^{\circ}\text{C}} \ll \left(\frac{D_{\text{app}}}{D_v}\right)_{350^{\circ}\text{C}}$$

On peut donc conclure que la densité des dislocations mobiles semble être le paramètre qui influe de façon significative sur l'accélération de la diffusion par la plasticité.

III.5.2.2 Energie d'activation

L'énergie d'activation de la diffusion couplée à la plasticité peut être estimée à partir de l'expression de l'équation III-32, en considérant les coefficients de diffusion apparents aux deux températures, pour une contrainte donnée.

$$\Delta H_{\dot{\epsilon}} = -R \frac{\Delta \ln D_{\text{app}}}{\Delta(1/T)} \quad \text{III-32}$$

Pour $\sigma = \text{constante}$

Ainsi, pour $\sigma = 74 \text{ MPa}$:

- A 350°C : $D_{\text{app}} = (5,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$
- A 500°C : $D_{\text{app}} = (4,2 \pm 3,5) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$

Sa valeur est de $\Delta H_{\dot{\epsilon}} = 115 \pm 3 \text{ kJ/mol}$.

Cette valeur est très proche de l'énergie d'activation apparente du fluage $\Delta H_{\text{fluage}} = 125 \text{ kJ/mol}$, calculée dans le paragraphe III.5.1.1. Ce résultat confirme qu'il existerait un couplage entre le mécanisme de la diffusion assistée par la plasticité et le mécanisme de fluage, au travers des paramètres $D_{\text{app}} = f(\dot{\epsilon}) = f(T, \sigma)$. Sachant que l'énergie d'activation de la diffusion du chrome dans le nickel en volume est de $\Delta H_v = 232 \text{ kJ/mol}$, on peut écrire :

$$\Delta H_v - \Delta H_{\dot{\epsilon}} = f(\sigma)$$

Avec $f(\sigma)$ qui correspond à l'énergie extrinsèque au système, apportée par l'effort mécanique.

III.6 Synthèse du chapitre 3

L'effet accélérateur de la plasticité sur la diffusion a pu être mis en évidence dans ce chapitre. Ainsi, il est possible d'observer une diffusion plus rapide du chrome dans le nickel monocristallin sous chargement mécanique à basse température. Les températures d'intérêt pour cette étude sont :

- 500°C : pour une comparaison avec les résultats de la littérature,
- 350°C : pour se rapprocher des conditions en milieu primaire des REP.

Après les essais de diffusion sous charge, les échantillons présentent des bandes de glissement en surface. Bien que les taux de déformation finaux soient proches dans tous les cas, le nombre de bandes de glissement est plus important en surface des éprouvettes traitées à 350°C ainsi que le nombre de systèmes de glissement activés. Malgré la rugosité de surface, il a été possible de développer une méthodologie d'analyse des profils de diffusion obtenus par les analyses SIMS. Cette méthode, appelé CheckerBoard a permis de choisir dans le cratère des zones de profondeur homogène (repérées sur les images MEB), desquelles les profils de diffusion sont extraits. Les coefficients de diffusion apparents ont été calculés en se basant sur la solution couche mince de la seconde équation de Fick.

Une accélération de la diffusion sous l'effet de la plasticité a été observée à 500°C avec une augmentation de la diffusion d'un facteur 100 par rapport à la diffusion en volume pour une vitesse de déformation dans la gamme (10^{-7} s^{-1} - 10^{-6} s^{-1}).

Les résultats à 500°C ont également montré que :

- ✓ Le maintien de la contrainte dans le domaine élastique, après la mise en charge a un effet négligeable sur l'accélération de la diffusion,
- ✓ L'accélération de la diffusion est observée lorsque la vitesse de déformation plastique est non nulle, aussi bien durant les phases de mise en charge et de fluage.

A 350°C, un effet plus important de la plasticité est observé. En effet, les résultats montrent une augmentation de la diffusion d'un facteur 10^6 par rapport à la diffusion en volume, estimée par extrapolation de la loi d'Arrhenius, pour une vitesse de déformation de $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Ce résultat sur l'effet de la température est en accord avec d'autres résultats de la littérature.

Le mécanisme de diffusion assistée par la plasticité a été étudié dans la partie discussion. Les résultats montrent que la diffusion du chrome semble se faire le long des dislocations comme le prévoit le modèle de Hart. Néanmoins, l'effet accélérateur de la diffusion est d'autant plus important que les dislocations sont mobiles. La mobilité des dislocations permettrait donc d'augmenter la probabilité de rencontre entre un atome, supposé immobile en volume à basse température, et une dislocation.

Deux paramètres peuvent donc être à l'origine de l'accélération de la diffusion pendant la déformation plastique : la vitesse des dislocations V_d et la densité des dislocations mobiles ρ_m . Il a été démontré que la vitesse des dislocations est plus importante lorsque la température est élevée (toujours dans le domaine du fluage contrôlé par le glissement des dislocations : $T < 0,5T_f$). Or, l'effet accélérateur de la diffusion par la plasticité, D_{app}/D_v est largement plus important à 350°C qu'à 500°C. Comme le facteur $\rho_m V_d$ est proportionnel à D_{app}/D_v , il a été conclu que la densité des dislocations mobiles semble être le paramètre qui influe de façon significative sur l'accélération de la diffusion pendant la déformation plastique.

Une énergie d'activation de la diffusion du chrome dans le nickel couplée à la plasticité a été estimée entre 350°C et 500°C. Sa valeur est de :

$$\Delta H_{\varepsilon} = 115 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

Cette énergie d'activation de la diffusion couplée à la plasticité s'est avérée être très proche de l'énergie d'activation du fluage. C'est pourquoi, il a été supposé que les deux mécanismes puissent être couplés.

De plus, il a été constaté que l'énergie d'activation de la diffusion du chrome dans le nickel sous chargement plastique (ΔH_{ε}), est beaucoup plus faible que celle de la diffusion du chrome en volume dans le nickel ($\Delta H_v = 232 \text{ kJ/mol}$).

Cette étude ayant été menée sur un matériau modèle (nickel monocristallin), il serait intéressant d'observer si cet effet accélérateur de la plasticité est également présent sur l'Alliage 600 (Ni-15Cr-Fe). Une partie des travaux de la thèse a été de mettre en place une méthodologie pour la réalisation des essais de diffusion sous charge sur ce matériau. Un essai a été réalisé à 500°C/71 MPa. Les premiers résultats sont présentés en annexe 2.

Une deuxième hypothèse a été établie dans la littérature pour expliquer les appauvrissements en chrome observés le long des pénétrations d'oxyde intergranulaire. Dans cette configuration (sans chargement mécanique appliqué), l'effet de la plasticité est moindre voire nul. C'est pourquoi, il est supposé qu'un autre mécanisme puisse être à l'origine des appauvrissements en chrome le long des joints de grains oxydés. Ce mécanisme est appelé migration du joint de grains induite par la diffusion. Son étude fait l'objet du chapitre suivant.

Summary of chapter 3

Plasticity-enhanced diffusion has been evidenced in this chapter. Accelerated diffusion of chromium in nickel single-crystals under constant load was shown at low temperatures. Two temperatures were studied:

- 500°C, in order to compare with other results from the literature,
- 350°C, in order to simulate the PWR primary water conditions.

After creep tests at 500°C and 350°C, slip bands were observed on the sample surfaces. Their density as well as the number of activated slip systems was higher at 350°C than at 500°C. Because of the resulting surface roughness, a new approach was developed to obtain the diffusion profiles by SIMS analysis. This approach, named CheckerBoard, enables us to choose homogeneous depth areas in SIMS craters (previously identified by SEM characterizations) from which the diffusion profiles are extracted. The apparent diffusion coefficients D_{app} were calculated using the thin layer solution of the Fick equation.

Enhanced diffusion due to plastic deformation was shown to take place at 500°C with an accelerating factor, D_{app}/D_v (with D_v the lattice diffusion coefficient), close to 100. The strain rate is in the range (10^{-7} s^{-1} - 10^{-6} s^{-1}) in this case. At 500°C, enhanced diffusion is not observed for loading conditions below the yield stress while it is observed for non-null plastic strain rates ($\dot{\epsilon}_p \neq 0$), during both the loading and creep stages.

At 350°C, the accelerating factor is much greater than that measured at 500°C. For a plastic strain rate equal to $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, this factor is close to 10^6 . The effect of temperature on the accelerating factor is in agreement with other results from the literature.

The plasticity-enhanced diffusion mechanism was discussed in this chapter. Results show that the enhanced chromium diffusivity is linked to the dislocations glide mechanism. However, dislocations and chromium atoms do not move in the same direction during the test. Consequently, it is suggested that dislocations rather act as short-circuits. Chromium atoms diffuse faster along dislocations than in the bulk. However, compared to a static dislocation network, dislocation mobility increases the probability for a chromium atom to meet a dislocation. Once the chromium atom meets the dislocation, it diffuses along the dislocation according to the same mechanism as the one predicted by Hart for a static dislocation network ([Balluffi et al., 1962](#)).

Therefore, the origin of plasticity-enhanced diffusion is related to the dislocations mobility V_d and the mobile dislocation density ρ_m . We have demonstrated that the dislocation mobility V_d increases with the temperature (with T lower than $0,5T_m$), for dislocations glide mechanism. However, the diffusion accelerating factor D_{app}/D_v is found to be much higher at 350°C than at 500°C. As $\rho_m V_d$ is proportional to D_{app}/D_v , we can therefore conclude that the parameter ρ_m , seems to have a significant effect on plasticity-enhanced diffusion.

The activation energy of plasticity-enhanced chromium diffusion in nickel was estimated for temperatures between 350°C and 500°C:

$$\Delta H_{\dot{\epsilon}} = 115 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

This activation energy $\Delta H_{\dot{\epsilon}}$ is close to the activation energy of creep ($\Delta H_{\text{creep}} = 125 \text{ kJ/mol}$). Thus, it is assumed that plasticity-enhanced diffusion and creep mechanisms are concomitant. As we compare the activation energy $\Delta H_{\dot{\epsilon}}$ to the lattice activation energy of chromium in nickel ($\Delta H_1 = 232 \text{ kJ/mol}$), it is established that:

$$\Delta H_1 - \Delta H_{\dot{\epsilon}} = f(\sigma)$$

With $f(\sigma)$, equal to the extrinsic energy, provided by the mechanical loading.

These results were established for chromium diffusion in nickel. Preliminary results on their possible transfer to Alloy 600 (Ni-15Cr-Fe) are presented in Appendix 2. For Alloy 600, only one test was carried out at 500°C, under a constant load of 71 MPa.

A second hypothesis was proposed in the literature to account for chromium depletions observed at intergranular oxide tips. In this case, no mechanical loading is applied. Another mechanism is thus supposed to be responsible for the chromium depletions observed in this case: diffusion-induced grain boundary migration (DIGM). DIGM in Ni-Cr systems will be studied in the next chapter.

CHAPITRE IV :
MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS INDUITE PAR LA DIFFUSION
(DIGM)

Table des matières

IV.1 BIBLIOGRAPHIE.....	108
IV.2 MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	118
IV.3 MISE EN EVIDENCE DE LA DIGM PAR DES TRAITEMENTS THERMIQUES.	125
IV.4 MISE EN EVIDENCE DE LA DIGM APRES OXYDATION EN MILIEU PRIMAIRE	151
IV.5 DISCUSSION SUR LA DIGM.....	160
IV.6 SYNTHESE DU CHAPITRE 4.....	164

IV.1 Bibliographie

IV.1.1 Description d'un joint de grains

Un matériau polycristallin est composé d'un ensemble de domaines cristallins, les grains, qui possèdent une orientation cristallographique différente. L'interface entre deux cristaux, appelée également joint de grains, est donc décrite par la relation cristallographique existant entre les deux cristaux qu'elle sépare. Parmi les nombreuses descriptions qui permettent de définir un joint de grains, seulement quelques-unes seront abordées dans cette partie. Des informations plus exhaustives pourront être retrouvées dans l'ouvrage de Priester ([Priester, 2011](#)).

IV.1.1.1 Description cristallographique du joint de grains

Dans un bicristal, le réseau de coïncidence (ou CSL pour Coincident Site Lattice) est composé de nœuds communs aux réseaux des deux cristaux. Il est caractérisé par un indice de coïncidence noté Σ égal au rapport du volume de la maille de coïncidence sur le volume de la maille primitive du cristal. Σ correspond également à l'inverse de la densité de nœuds du réseau communs aux deux grains. Cet indice de coïncidence est un entier impair pour les réseaux cubiques et varie de manière discontinue avec la désorientation du joint θ . Le joint de grains est donc caractérisé par sa désorientation θ qui correspond au plus petit angle de rotation autour d'une direction cristallographique choisie, permettant le passage d'un réseau cristallin à un autre. L'angle de désorientation θ est toujours inférieur à 62° dans les réseaux cubiques ([Priester, 2010](#)).

Il est possible de définir une classification des joints de grains suivant leur angle de désorientation en se basant sur le critère défini par Brandon ([Brandon, 1966](#)). Selon l'auteur, il existe une déviation angulaire $\Delta\theta_{\max}$ entre la désorientation du joint et l'indice de coïncidence considéré. Le critère est défini par la relation :

$$\Delta\theta_{\max} = 15^\circ \Sigma^{-0.5} \quad \text{IV-1}$$

A partir de ce critère, Brandon établit deux catégories de joints de grains :

- les joints de grains de « faible désorientation », définis pour $\Sigma = 1$. Dans ce cas la valeur de la désorientation est inférieure ou égale à 15° ;
- Les joints de grains de « forte désorientation » pour lesquels l'angle de désorientation est supérieur à 15° .

Les joints de grains de forte désorientation sont classés en deux groupes :

- les joints de grains généraux,
- les joints de grains de coïncidence ou joints de grains « spéciaux ».

Les réseaux de coïncidence des joints de forte désorientation ont des indices de coïncidence allant de $\Sigma 3$ à $\Sigma 35$ ([Priester, 2010](#)). Les parois d'une macule sont considérées comme des joints de grains spéciaux d'indice de coïncidence $\Sigma 3$, avec une énergie du joint faible due à l'absence de « volume libre » à l'interface.

IV.1.1.2 Description mécanique du joint de grains

Le joint de grains constituant un défaut du réseau cristallin, des déformations et des contraintes locales peuvent lui être associées (Priester, 2010). Ces contraintes sont généralement décrites en termes de dislocations dites « structurales » car elles servent à expliquer la désorientation entre les deux cristaux. On les appelle dislocations intrinsèques pour définir leur état d'équilibre.

Pour définir un joint de grains, les dislocations intrinsèques suivent un arrangement périodique défini par le modèle de Read et Shockley (Read et al., 1950). Le joint de grains est ainsi représenté comme un arrangement de dislocations coin espacées selon une suite régulière comme l'indique la Figure IV - 1-1. Selon le modèle, la désorientation du joint θ correspond au rapport du vecteur de Burgers b sur la distance d entre les dislocations. Toutefois, ce modèle ne peut s'appliquer que pour les joints de grains de faible désorientation (Brandon, 1966). En effet, le critère de 15° défini par Brandon correspond à la valeur de désorientation au-delà de laquelle les joints de grains ne peuvent plus être représentés par un arrangement périodique de dislocations.

Différentes approches ont été étudiées pour une généralisation à tous les joints de grains. Ce sont des modèles qui utilisent des simulations numériques atomistiques pour décrire la répartition des dislocations intrinsèques selon un réseau dit « réseau intrinsèque ». Par exemple, le modèle de Bollmann (Bollmann, 1970) utilise une approche discrète à l'aide d'outils mathématiques pour définir les différents réseaux intrinsèques pour tous les joints de grains.

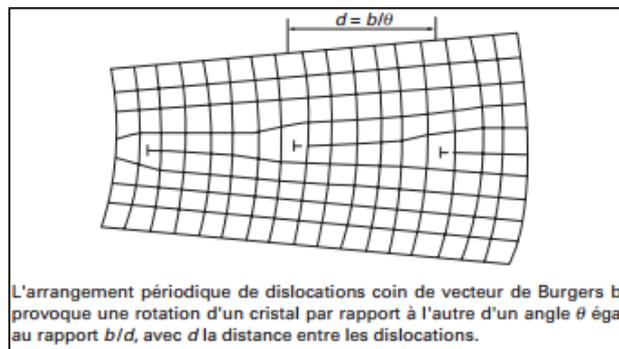


Figure IV - 1-1 : Modèle de Read et Shockley pour les joints de grains de flexion de faible angle (Priester, 2010)

IV.1.1.3 Mobilité des joints de grains

Un joint de grains peut se déplacer suite à la croissance d'un réseau cristallin au dépend de son voisin. Cette migration est généralement associée à une modification de la microstructure du matériau comme les phénomènes de restauration, de recristallisation ou de croissance de grains en général. La migration du joint implique l'existence d'une force motrice F , le déplacement du joint se traduisant par une réduction de l'énergie libre du système. La vitesse de migration V_m du joint est généralement décrite par l'expression :

$$V_m = M \times F \quad \text{IV-2}$$

avec M = mobilité du joint, dépendant de la température

et F = force motrice.

La notion de migration de joints de grains définie dans cette partie ne peut être totalement confondue avec le phénomène de DIGM (*Diffusion-induced grain boundary migration*). En effet, la mobilité des joints de grains implique que le joint joue un rôle de catalyseur pour les phénomènes de restructuration du matériau par une réorganisation des atomes (transport de matière). A l'inverse, le phénomène de DIGM met en avant la migration du joint de grains comme conséquence de la diffusion intergranulaire. De plus, la migration du joint de grains induite par la diffusion entraîne généralement une modification de la composition chimique de l'alliage au voisinage du joint de grains.

Ce point étant spécifié, le sujet de cette étude qui est la migration des joints de grains induite par la diffusion peut maintenant être abordé.

IV.1.2 Migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM)

La migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM) implique le déplacement latéral du joint suite à la diffusion d'un soluté le long de ce joint. Ce phénomène a été identifié pour la première fois dans un alliage cuivre-zinc par les auteurs Rhines et Montgomery en 1938 ([Rhines et al., 1938](#)). Les travaux qui ont suivi, en particulier dans les années 1970 à 1980, ont également montré l'existence de ce phénomène dans différents alliages binaires et ont permis de définir les forces motrices mises en jeu et les différents mécanismes ([Broeder, 1972](#), [Tu, 1977](#), [Hilbert et al., 1978](#), [Cahn et al., 1979](#)).

IV.1.2.1 Définition

Les joints de grains peuvent migrer dans certaines conditions, lorsque des atomes de soluté diffusent le long de ces joints. La migration des joints de grains induite par la diffusion (en anglais : *Diffusion induced grain boundary migration ou DIGM*) peut être définie comme le déplacement du joint sous l'effet de la diffusion des atomes de soluté le long de ce dernier.

La migration du joint de grains induite par la diffusion est associée à la formation d'une zone appauvrie ou enrichie en un des éléments d'alliage, dans le sillage de la portion du joint de grains ayant migré. Etant donné que la plupart des atomes qui diffusent le long du joint de grains ne migrent pas avec le joint, le volume entre la position d'origine et la position finale du joint a donc une composition différente de celle de l'alliage.

La Figure IV - 1-2 illustre cet aspect du phénomène de la DIGM. Lorsque les atomes de soluté diffusent dans un joint de grains avec un flux de soluté entrant supérieur au flux de soluté sortant, le volume laissé dans le sillage du joint sera enrichi en élément d'alliage (Figure IV - 1-2.a). Au contraire, si les atomes de soluté diffusent selon un flux sortant supérieur au flux entrant dans le joint, le joint de grains va migrer en laissant dans son sillage une zone appauvrie en élément d'alliage (Figure IV - 1-2.b).

En dépit de la variation de la concentration du soluté provoquée par le déplacement du joint de grains, aucune transformation de phase n'est observée dans la zone parcourue par le joint, contrairement à des phénomènes similaires, tels que la précipitation discontinue. La formation d'une zone appauvrie/enrichie en soluté dans le sillage du joint de grains est donc un élément caractéristique de la DIGM.

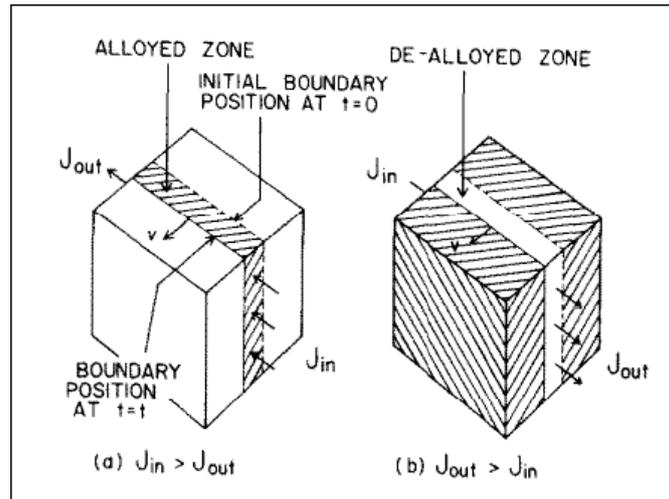


Figure IV - 1-2 : Représentation schématique de la DIGM ; (a) des atomes de soluté sont déposés lors de la diffusion intergranulaire, et le joint migre tout en laissant derrière lui une zone enrichie en soluté. (b) des atomes de soluté sont éliminés lors de la diffusion intergranulaire, et le joint migre tout en laissant derrière lui une zone appauvrie en soluté (Balluffi et al., 1981).

IV.1.2.2 Synthèse bibliographique des observations expérimentales

IV.1.2.2.1 DIGM observée après des essais sous vide

(i). Travaux de Broeder et al. (1972)

Broeder (Broeder, 1972) a étudié les phénomènes d'interdiffusion dans un solide binaire tungstène-chrome afin de mettre en évidence les réactions d'interfaces dues à l'effet Kirkendall. Pour cela, les alliages W(Cr) sont chauffés dans une gamme de températures comprises entre 1250°C et 1600°C (avec $T/T_f \sim 0,5$; T_f = température de fusion). Les échantillons sont traités thermiquement sous vide dans des tubes en silice. Des observations par microsonde électronique et des clichés de diffraction X sont utilisés pour caractériser les échantillons après les essais.

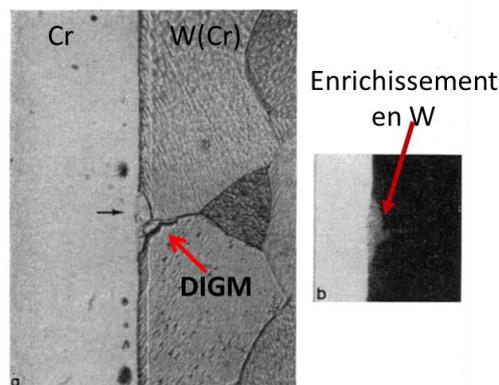


Figure IV - 1-3 : Résultats des travaux (Broeder, 1972) : Formation d'une zone enrichie en tungstène (indiquée par la flèche) suite à la DIGM à l'interface entre le chrome et le tungstène après un essai de diffusion à 1400°C, 6 heures.

La Figure IV - 1-3 illustre les résultats obtenus par l'auteur. Il observe, après traitement thermique, la migration du joint de grains de l'alliage de tungstène comme indiquée sur la Figure IV - 1-3(a). Le déplacement du joint a entraîné la formation d'une zone enrichie en tungstène formée au voisinage du joint de grains. L'auteur attribue ce résultat à la formation d'un nouvel alliage riche en tungstène due à une diffusion « spéciale » du tungstène aux joints de grains, au cours de laquelle le joint de grains se déplace loin de sa position initiale ([Broeder, 1972](#)).

(ii). Travaux de Tu et al. (1977)

Tu ([Tu, 1977](#)) a étudié la réaction de surface entre le plomb Pb et un alliage Ag-20Pd. Les échantillons sont chauffés sous vide pendant 24 heures à des températures allant de 160°C à 200°C (avec $T/T_f \sim 0,33$). Une réaction à l'interface conduit à la formation d'un précipité Pb_2Pd qui favorise la diffusion intergranulaire des atomes de Pd. L'auteur relève qu'une augmentation du volume des grains dans la couche d'argent peut être interprétée comme une migration de l'interface Ag/AgPd due à la diffusion intergranulaire des atomes de Pd. Ce résultat est très proche du phénomène de la DIGM.

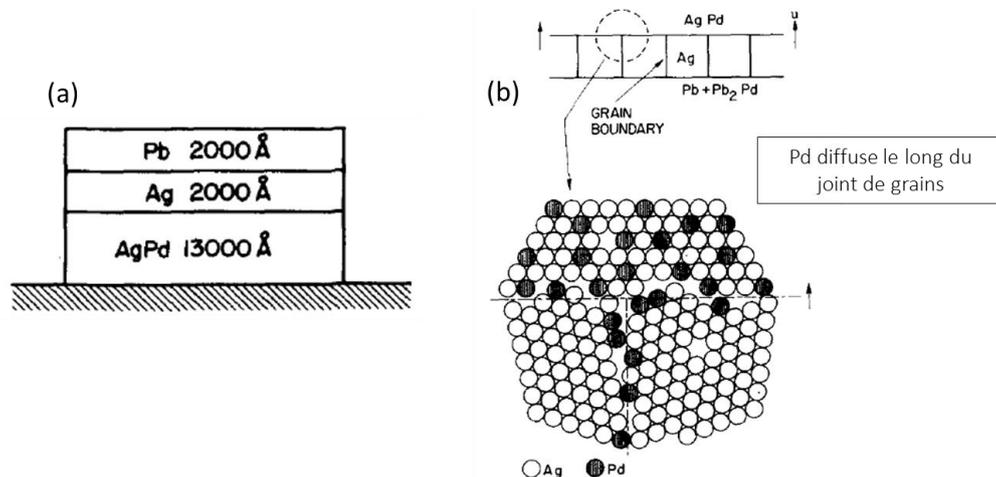


Figure IV - 1-4 : (a) échantillon à film mince multicouche utilisé dans l'étude de la réaction entre le Pb et l'alliage AgPd. (b) résultat montrant la diffusion intergranulaire du Pd de l'alliage responsable de la migration de l'interface Ag/AgPd ([Tu, 1977](#)).

(iii). Travaux de Hilbert et al. 1978

Le but des travaux de Hilbert et al ([Hilbert et al., 1978](#)) était de mettre en évidence le phénomène de la DIGM après des traitements thermiques sous vide sur un alliage binaire FeZn. L'échantillon est chauffé sous vide à des températures allant de 545 à 600°C. Après l'essai, une dézincification est observée à la surface de l'échantillon. La Figure IV - 1-5 présente une vue de l'échantillon observé en coupe transverse. L'auteur note la migration du joint de grains par rapport à sa position initiale (perpendiculaire à la surface). Le déplacement du joint est plus important à proximité de la surface qu'à l'intérieur du matériau.

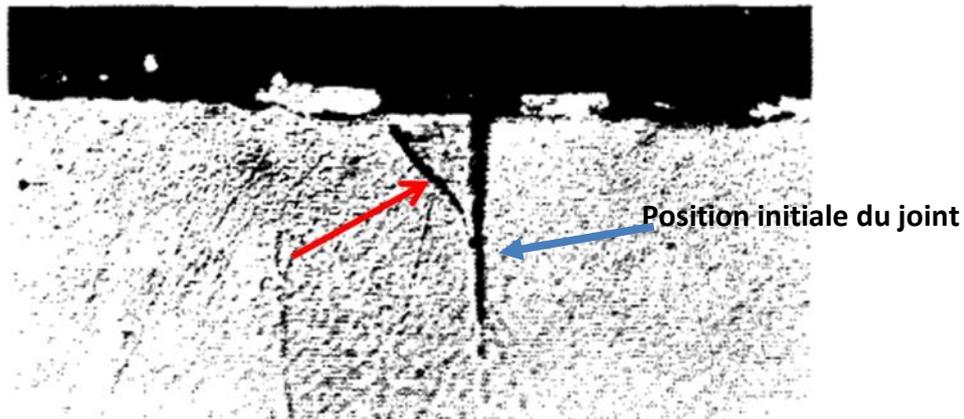


Figure IV - 1-5 : Coupe de l'échantillon chauffé à 600°C pendant 80 minutes. Le joint de grains était initialement perpendiculaire à la surface. La position initiale est indiquée par la flèche bleue et la position du joint après sa migration par la flèche rouge d'après (Hilbert et al., 1978).

IV.1.2.2.2 DIGM observée après des essais d'oxydation

Liu et al (Liu et al., 1988) ont étudié le rôle de l'oxydation sur le phénomène de la DIGM. Le matériau étudié est un alliage Ni-Cu qui a été chauffé dans deux milieux différents :

- sous air à 450 C, 500°C, 600°C et 700°C pour des durées de 5 à 60 heures ;
- sous argon purifié à 700°C pendant 65 heures.

Après les essais, les résultats suivants sont obtenus :

- sous argon : aucun oxyde ne se forme à la surface des échantillons. L'auteur n'observe pas de DIGM.
- sous air : une couche d'oxyde duplex se forme à la surface des échantillons, avec un oxyde interne (NiO) et un oxyde externe (CuO). La DIGM est observée dans ces conditions.

La Figure IV - 1-6 montre une représentation schématique des résultats obtenus après les essais d'oxydation. Les oxydes de nickel et de cuivre se forment à la surface. L'auteur mesure des appauvrissements en nickel / enrichissements en cuivre au voisinage des joints de grains. Une migration des joints de grains est observée (Figure IV - 1-6).

La diffusion intergranulaire du nickel vers la surface pour former l'oxyde de nickel serait à l'origine de la migration des joints de grains. Le joint de grains se déplace de sa position initiale en alternance dans un grain puis dans l'autre, formant des « ondulations », laissant sur son chemin des zones appauvries en nickel ou enrichies en cuivre (voir Figure IV - 1-6). Dans des conditions où il n'y a pas d'oxydation, l'auteur (Liu et al., 1988) montre que la DIGM n'est pas observée.

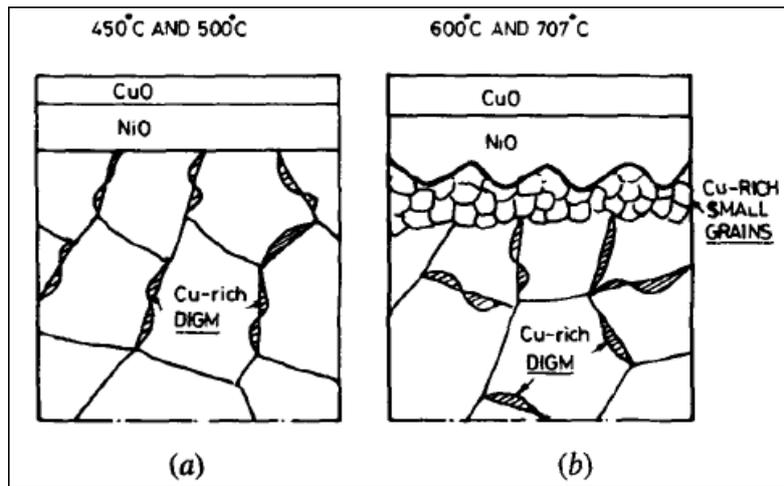


Figure IV - 1-6 : Représentation schématique de : (a) la formation de la zone enrichie en Cu suite à la DIGM après des essais d'oxydation à 450°C et à 500°C ; (b) la formation de nouveaux grains riches en cuivre et de la zone enrichie en Cu - DIGM après l'oxydation à 600°C et à 700°C (Liu et al., 1988).

IV.1.2.3 Paramètres influençant la DIGM

IV.1.2.3.1 Effet de la température

La migration des joints de grains induite par la diffusion est liée à un phénomène de diffusion pour lequel la température joue donc un rôle important. Néanmoins, les observations rapportées dans la littérature montrent que la DIGM apparaît uniquement dans une gamme de températures relativement basses, pour $T/T_{\text{fusion}} < 0,5$ (voir Tableau IV - 1-1). La migration des joints de grains est donc observée à des températures correspondant aux régimes B et C de Harrison pour lesquels la diffusion intergranulaire est prédominante devant la diffusion en volume. D'autres auteurs (Balluffi et al., 1981) limitent le phénomène de la DIGM au régime de type C de Harrison, où la diffusion en volume est négligeable. De ce fait, ils concluent que le changement de composition dans la zone affectée lors du déplacement du joint est dû à la perte (dans le cas de l'appauvrissement) ou au gain (en cas d'enrichissement) des atomes diffusant par le joint de grains mobile.

Tableau IV - 1-1 : Résumé des données sur la DIGM. Le phénomène est observé pour des températures et des temps de diffusion relativement faibles.

Etudes	Alliages	T/T_{fusion}	Temps (h)	Appauvrie/Enrichie
(Broeder, 1972)	W(Cr)	~ 0,50	~ 16	Appauvrie en Cr
(Tu, 1977)	Ag(Pd)	~ 0,33	~ 48	Appauvrie en Pd
(Hilbert et al., 1978)	Fe(Zn)	~ 0,50	~ 3	Appauvrie en Zn
(Cahn et al., 1979)	Cu(Zn)	~ 0,50	~ 1 – 16	Appauvrie en Zn
(Pan et al., 1982)	Au(Cu)	~ 0,34	~ 48	Enrichie en Cu
(Liu et al., 1988)	Ni(Cu)	~ 0,48	~ 5 – 10	Enrichie en Cu

Il est constaté que le changement de composition de la zone affectée par la DIGM dépend du système binaire utilisé pour l'étude (voir Tableau IV - 1-1). En effet, des zones enrichies ou appauvries en éléments d'alliage sont observées suivant le type de couples d'atomes mis en jeu. Le Tableau IV - 1-2 présente les coefficients de diffusion des différentes espèces dans le système binaire qui lui est attribué. On peut voir que les espèces ayant le coefficient de diffusion le plus élevé dans le binaire sont celles dont l'alliage est ensuite appauvri. Il existerait donc une relation entre la différence de diffusivité entre les espèces constituant l'alliage, la force motrice à l'origine du flux diffusionnel et le phénomène de la DIGM.

Tableau IV - 1-2 : Comparaison entre les coefficients de diffusion intergranulaires des espèces dans leur système binaire. Les espèces ayant le coefficient de diffusion le plus élevé dans le système binaire sont celles dont l'alliage est appauvri.

Etudes	Alliages	Appauvrie/Enrichie	Comparaison des coefficients de diffusion des espèces de l'alliage
Broeder 1972	W(Cr)	Enrichie en W (appauvrie en Cr)	$D_{Cr} > D_W$ Selon (Broeder, 1972)
Tu 1977	Ag(Pd)	Appauvrie en Pd	$D_{Ag} > D_{Pd}$ Selon (Rowland, 1963)
Hilbert and Purdy 1978	Fe(Zn)	Appauvrie en Zn	$D_{Zn} > D_{Fe}$ Selon (Dohie et al., 2007)
(Cahn et al., 1979)	Cu(Zn)	Appauvrie en Zn	$D_{Cu} > D_{Zn}$ Selon (Cahn et al., 1979)
(Pan et al., 1982)	Au(Cu)	Enrichie en Cu (appauvrie en Au)	$D_{Au} > D_{Cu}$ Selon (Elmer et al., 2006)
Liu, Miller et al. 1988	Ni(Cu)	Appauvrie en Ni	$D_{Ni} > D_{Cu}$ Selon (Wang et al., 2015)

IV.1.2.3.2 Effet de la désorientation du joint de grains

Les travaux menés par King ([King, 1987](#)) ont permis d'étudier l'influence de la désorientation des joints de grains sur le phénomène de la DIGM. L'auteur montre que la DIGM n'est pas observée sur les joints de grains de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) d'un alliage de zinc-cuivre (Figure IV - 1-7). En effet, la DIGM étant liée au flux des atomes de soluté le long du joint de grains, les joints de faible diffusivité comme les joints faiblement désorientés vont présenter un taux de migration négligeable.

Pour les joints de grains de forte désorientation, la DIGM est observée avec néanmoins des taux de migration très variables comme l'indique la Figure IV - 1-7. On constate en particulier un faible taux de migration pour des joints de grains de coïncidence ou joints « spéciaux ».

De plus, le graphe de la Figure IV - 1-7 montre également l'existence d'un maximum en terme de distance de migration dans une gamme de désorientation comprise entre 20° et 35° , à l'exception de l'angle correspond au joint $\Sigma 17$.

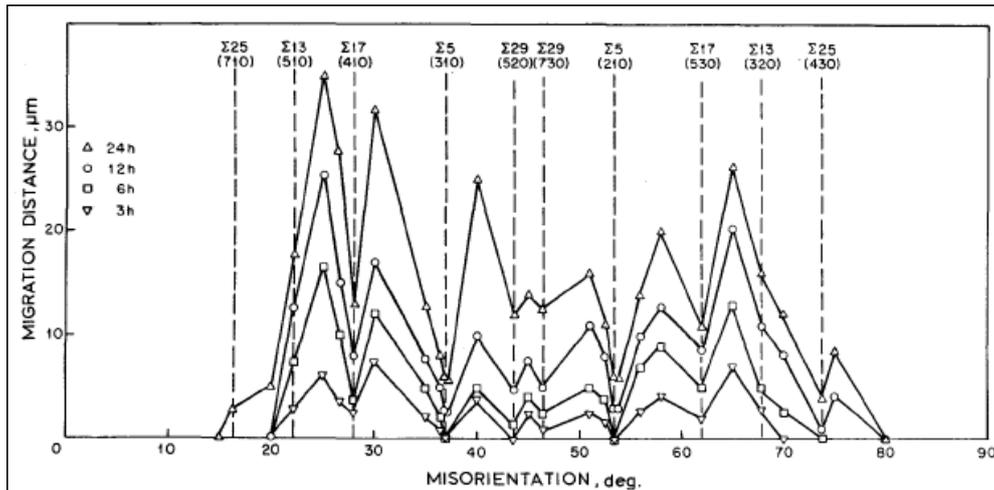


Figure IV - 1-7 : Variation de la distance moyenne de migration avec la désorientation des joints de grains. Les résultats sont obtenus sur un alliage Cu exposé à de la vapeur de zinc à 400°C (King, 1987)..

IV.1.2.4 Mécanismes et forces motrices de la DIGM

La DIGM suppose l'existence d'une force motrice permettant les processus de déplacement du joint de grains et de modification chimique de l'alliage. En général, la force motrice pourrait dériver de la variation de l'énergie libre du système.

IV.1.2.4.1 Mécanisme d'interaction soluté – joint de grains

Louat et al (Louat et al., 1985) explique que la DIGM est la conséquence de la variation de l'énergie du joint de grains engendrée par la modification de la teneur en soluté dans le joint. Ils mettent en avant l'effet de l'injection des atomes de soluté dans le joint de grains et la capacité du joint à retrouver son énergie minimale pendant le processus. Lorsque le soluté est injecté dans le joint de grains, il y a un excès d'énergie libre. Par conséquent, le joint de grains chercherait à diminuer cet excès d'énergie en se déplaçant latéralement de manière à s'approcher de sa composition initiale.

Dans ce modèle, la composition chimique dans le joint dépendrait de la diffusion des atomes de soluté du joint de grains vers la matrice adjacente. Si cette diffusion est rapide, la concentration en éléments de soluté dans le joint sera réduite, ce qui va également diminuer l'énergie contribuant à la mobilité du joint. Ainsi, le modèle dépend de la différence entre la distance de diffusion des espèces en volume et l'épaisseur du joint de grains.

IV.1.2.4.2 Mécanisme proposé par Balluffi 1981

Le mécanisme proposé par Balluffi et Cahn (Balluffi et al., 1981) est basé sur l'existence d'un flux de lacunes dans le joint provenant d'une différence de flux au joint de grains des deux espèces constituant l'alliage binaire (effet Kirkendall au joint de grains).

Afin de maintenir un état d'équilibre, des mécanismes de création et d'annihilation de lacunes vont avoir lieu dans le joint de grains. Selon Balluffi et Cahn, la montée des dislocations intrinsèques dans les joints de grains permet d'assurer cette conservation du flux de lacunes.

Les auteurs s'appuient sur la description mécanique du joint de grains (explicitée au paragraphe IV.1.1.2) pour proposer que la montée des dislocations dans les joints de grains puisse entraîner leur migration simultanée. La Figure IV - 1-8 illustre le mécanisme de montée des dislocations proposé par Balluffi et Cahn. Sur ce schéma, on peut voir que si une dislocation du joint absorbe une lacune, elle va monter d'une distance s et entraîner le déplacement du joint de grains d'une distance définie par le vecteur de Burgers, du cristal 2 vers le cristal 1. Ce mécanisme de montée des dislocations serait auto-entretenu du fait de la diffusion intergranulaire et le déplacement du joint de grains par « marches » est donc observé.

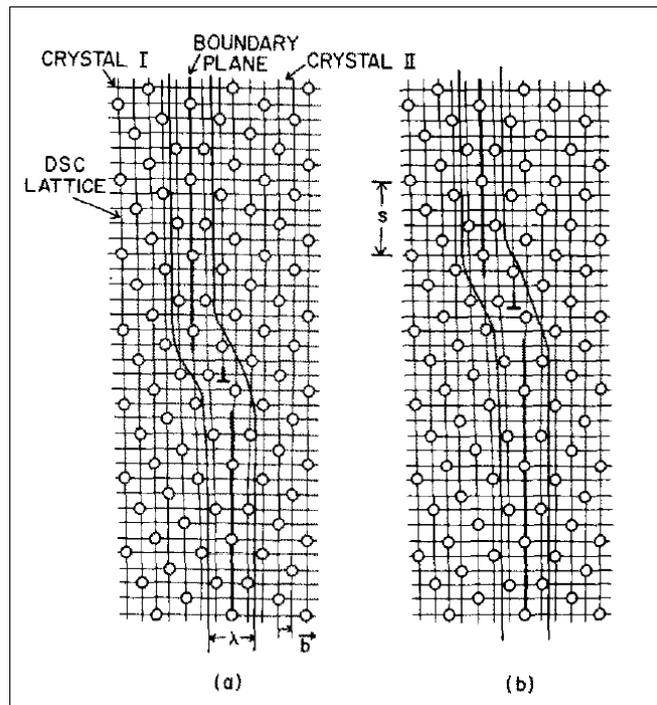


Figure IV - 1-8 : Montée des dislocations du joint de grains responsable de la DIGM. (a) Structure initiale du joint avant l'annihilation de la lacune ; b = vecteur de Burgers, λ = largeur du joint. (b) Structure du joint de grains après la montée par annihilation de la lacune (Balluffi et al., 1981).

Pour conclure, la DIGM a été mise en évidence dans différents alliages binaires et sous différents environnements impliquant une diffusion des espèces (traitements thermiques et essais d'oxydation). Toutefois, il n'a pas été possible de trouver d'études spécifiques sur la DIGM dans les alliages binaires Ni(Cr).

IV.2 Matériaux et méthodes expérimentales

L'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie de préparation des échantillons ainsi que les différents essais réalisés pour mettre en évidence le phénomène de migration des joints de grains induite par la diffusion dans les alliages Ni(Cr).

IV.2.1 Méthodologie générale

Le but des expériences réalisées est de déterminer dans quelles conditions la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM) peut être observée dans un alliage base nickel. Le contexte de l'étude étant la compréhension de la formation des zones appauvries en chrome dans le cadre de la corrosion sous contrainte dans l'Alliage 600, ce matériau sera donc utilisé. Néanmoins, un Alliage 600 modèle à gros grains est choisi pour faciliter les analyses au niveau des joints de grains.

Le diagramme de la Figure IV - 2-1 présente les différentes étapes suivies au cours de cette étude pour mettre en évidence le phénomène de la DIGM. La méthodologie s'étend de la préparation des échantillons, à l'observation des joints de grains après les essais de traitements thermiques ou d'oxydation.

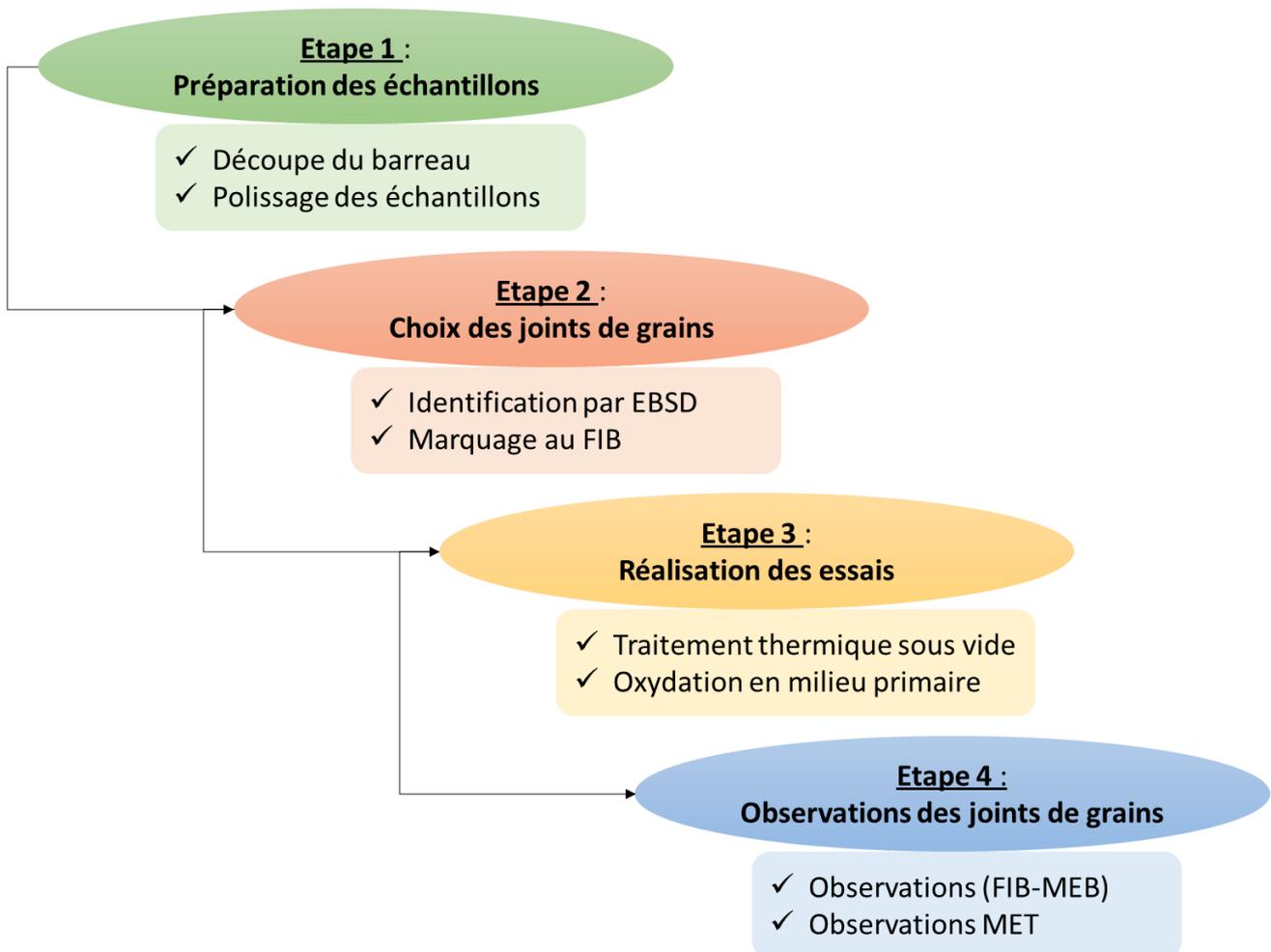


Figure IV - 2-1 : Diagramme présentant la méthodologie suivie pour l'étude de la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM).

IV.2.2 Préparation des échantillons

IV.2.2.1 Composition chimique

Les échantillons sont prélevés dans un matériau massif d'Alliage 600 modèle (Figure IV - 2-2 (a)) fourni par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE). Un traitement thermique noté « CFR » pour "Coulé – Forgé – Recristallisé " a été réalisé dans le but d'obtenir des grains de taille millimétrique (3 à 4 mm). La composition du matériau est donnée dans le Tableau IV - 2-1.

Tableau IV - 2-1 : Composition chimique (en % massique) de l'Alliage 600 à gros grains.

Inconel 600	Ni	Cr	Fe	C	S	O	N
Réf. 1373	>72	16,10	10,26	0,0062 (62 ppm)	<0,0005 (1-2 ppm)	<0,0010 (4 ppm)	<0,0005 (1 ppm)

Les échantillons ont été prélevés les uns à la suite des autres à partir du matériau massif comme l'indique la Figure IV - 2-2. Chaque face a été référencée dans le but de retrouver des grains identiques sur les faces adjacentes. Par exemple, les grains de la face B de l'échantillon CEP1407-1 sont susceptibles d'être retrouvés sur la face A de l'échantillon CEP1407-2. De même, il pourrait y avoir des grains communs entre les faces A et B d'un même échantillon. Par la suite, les échantillons vont être appelés respectivement CEP1407-1A et CEP1407-1B pour les faces A et B de l'échantillon CEP1407-1.

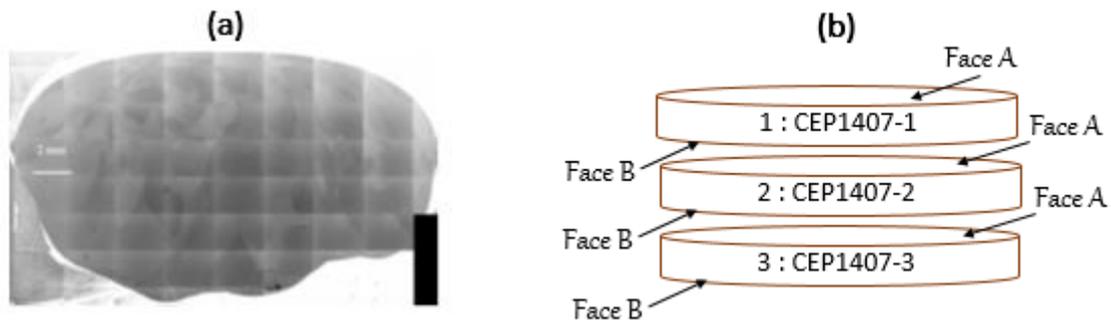


Figure IV - 2-2 : (a) Image MEB de l'échantillon massif d'Alliage 600 à gros grains ; (b) Découpe du matériau massif en 3 échantillons et référencement.

IV.2.2.2 Polissage

Après la découpe, les échantillons sont polis miroir à l'aide de papier SiC de granulométrie décroissante de 1200 à 4000. Par la suite, un polissage plus fin est réalisé sur des feutres avec une pâte diamantée de $3\mu\text{m}$ jusqu'au $\frac{1}{4}\mu\text{m}$. La finition est réalisée avec une suspension de silice colloïdale de type OP-S de sorte à obtenir un meilleur contraste de la microstructure des échantillons. Les échantillons sont ensuite rincés quelques minutes puis observés au microscope optique. Les faces A et B de chaque échantillon sont polies de façon identique.

IV.2.3 Choix des joints de joints

Cette partie présente la procédure de sélection des joints de grains qui seront étudiés. Les étapes suivies sont l'identification des joints par la technique EBSD et leur marquage par FIB avant les essais.

IV.2.3.1 Identification des joints de grains par EBSD

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) est utilisée pour identifier les joints de grains communs entre les faces adjacentes des différents échantillons. Par cette technique, il sera également possible de connaître la désorientation des joints de grains.

IV.2.3.1.1 Principe de la technique EBSD

L'EBSD est une technique qui permet l'analyse de l'orientation cristallographique des grains d'un échantillon au sein d'un microscope électronique à balayage. Le principe de la technique est présenté sur la Figure IV - 2-3.

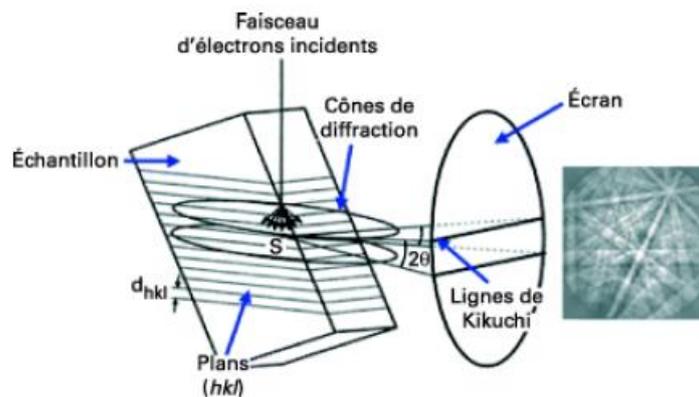


Figure IV - 2-3 : Schéma de principe de l'analyse EBSD (Technique de l'Ingénieur)

Un faisceau d'électrons incidents interagit avec l'échantillon et une partie des électrons primaires est rétrodiffusée. Certains de ces électrons sont nécessairement en conditions de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques qui constituent le volume de la matière analysée. Ainsi des cônes de diffraction sont obtenus et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne des lignes de Kikuchi. Ces lignes de Kikuchi apparaissent droites sur l'écran car l'ouverture des cônes de diffraction est faible. Les bandes observées correspondent donc à des plans qui ont diffracté. Les bandes de Kikuchi obtenues sont détectées grâce à la transformée de Hough, puis indexées afin de déterminer à quels plans cristallins elles correspondent. Au cours de l'indexation, l'orientation cristallographique des grains par rapport au repère macroscopique de l'échantillon est donc déterminée. Au bout de cette indexation, un fichier source contenant des informations sur la microstructure de l'échantillon est obtenu. Il est ensuite traité dans un logiciel qui délivre ces informations sous formes de cartographies ou de graphiques.

IV.2.3.1.2 Critère de sélection des joints de grains

Les joints de grains de fort intérêt pour cette étude sont ceux retrouvés sur le maximum de faces des échantillons. Le but recherché est l'étude de différents paramètres extérieurs comme la température ou l'environnement, pouvant influencer le phénomène de migration des joints de grains induite par la diffusion. Il est donc nécessaire pour cela de suivre des joints de grains identiques sur des échantillons traités sous différentes conditions.

Pour vérifier si les faces adjacentes (faces A et B) de chaque échantillon possèdent des grains identiques, des cartographies de figures de pôles inverses sont réalisées suivant les trois directions (x, y, z) afin d'avoir le maximum d'informations sur les grains. Sur la Figure IV - 2-4, sont représentées les cartographies de figures de pôles inverses suivant la direction z. Malgré une faible erreur sur la désorientation, avec des couleurs légèrement différentes entre les grains, il a été possible de retrouver des grains identiques sur toutes les faces. Cette erreur sur la désorientation est probablement due aux effets de la découpe et du polissage des échantillons.

Les grains 1, 8 et 9 se retrouvent sur toutes les faces des échantillons. Les grains 2 et 4 sont pratiquement sur toutes les faces des échantillons, sauf sur la face CEP1407-3B. Les joints de grains communs à plusieurs faces sont ceux qui seront étudiés en priorité.

Pour avoir plus d'informations sur ces joints, des cartographies de désorientation des joints de grains ont été réalisées (Figure IV - 2-5). Ces cartographies permettent de confirmer le choix des joints de grains. Si les joints de grains sont bien identiques sur les faces adjacentes, la désorientation entre les deux grains devrait être la même, quelle que soit la face observée. Par exemple, le joint 1/9 a la même couleur (jaune) sur toutes les cartographies illustrées sur la Figure IV - 2-5. Les couleurs représentent les désorientations des joints attribuées sur un intervalle.

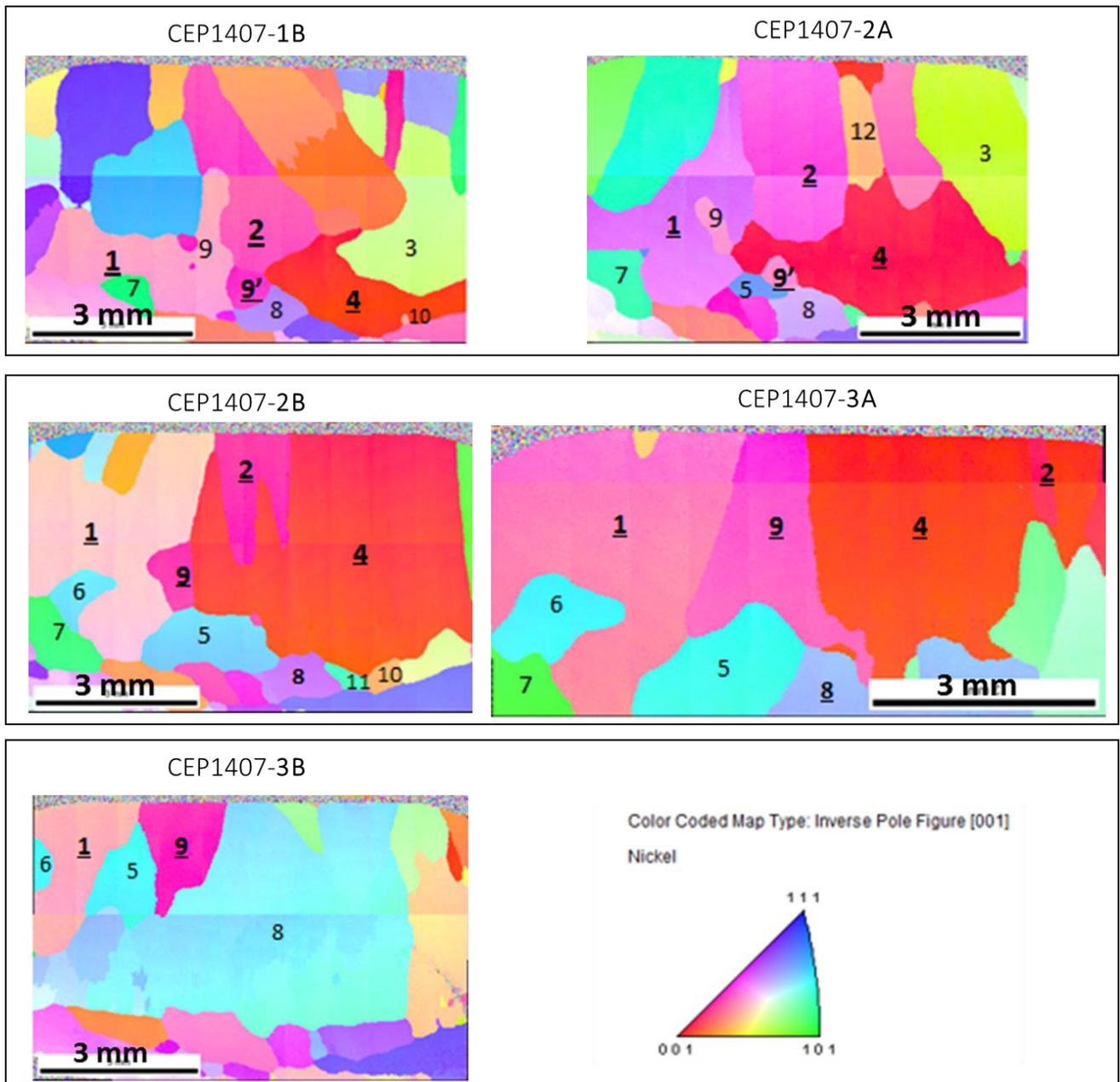


Figure IV - 2-4 : Cartographies de figures de pôles inverses selon l'axe z des faces adjacentes des échantillons découpés selon le schéma de la Figure IV - 2-2. Les numéros identiques sur toutes les faces correspondent aux grains identiques.

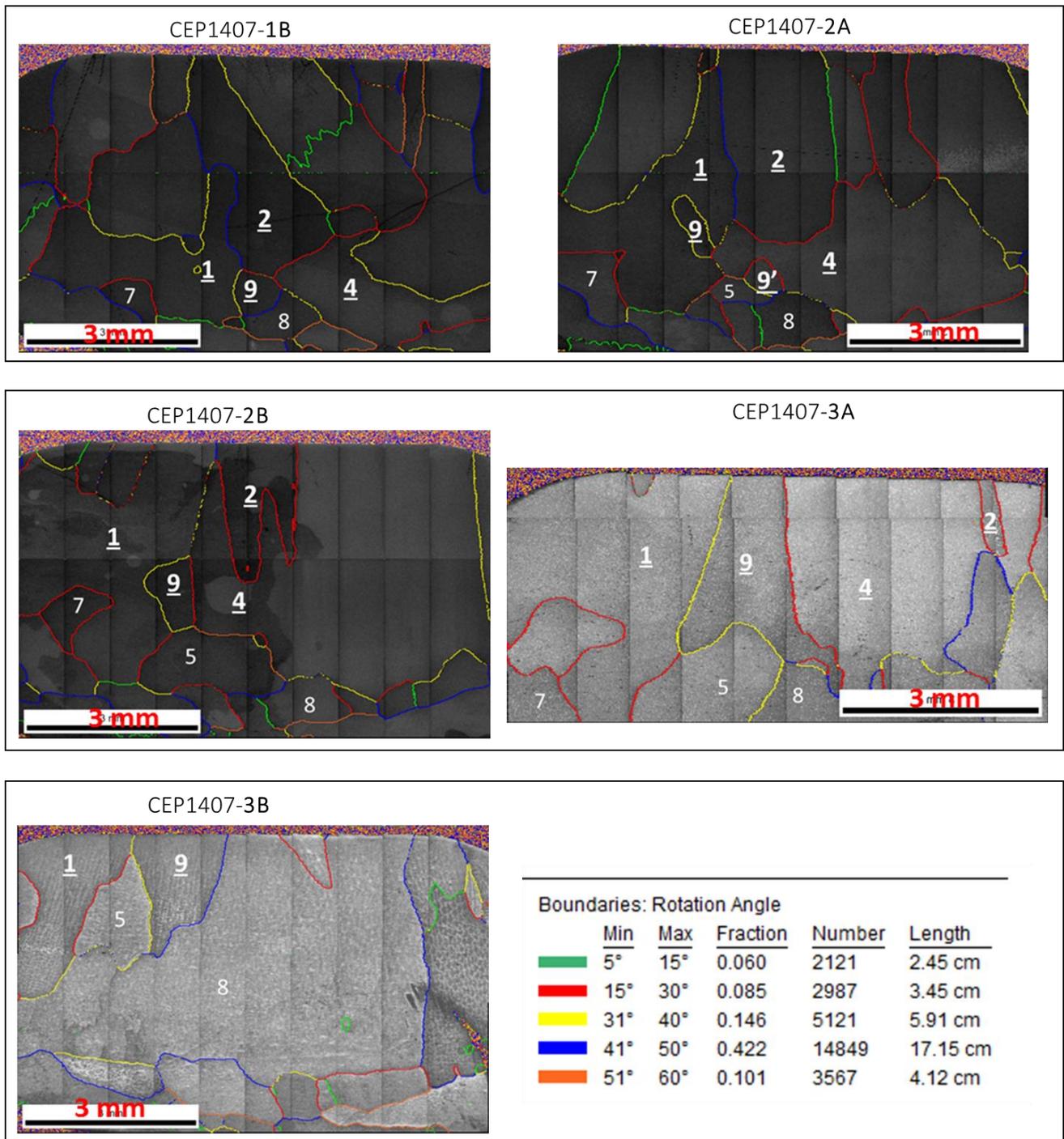


Figure IV - 2-5 : Cartographies montrant la désorientation des joints de grains des faces adjacentes des échantillons découpés selon le schéma de la Figure IV - 2-2. Les numéros identiques sur toutes les faces correspondent aux grains identiques.

IV.2.3.2 Marquage au FIB des joints de grains

Les joints de grains sélectionnés sont repérés à la surface des échantillons. Le repérage consiste à effectuer des marquages le long des joints de grains par abrasion ionique. Les marquages réalisés permettront de retrouver plus facilement les joints de grains qui peuvent être masqués après les opérations de préparation et les essais ultérieurs.

La Figure IV - 2-6 montre un exemple de repérage des joints de grains de l'échantillon CEP1407-2A. Les joints de grains choisis sont marqués par abrasion FIB avant la réalisation des dépôts de chrome sur la surface. Les dépôts de chrome sont effectués pour étudier leur possible effet sur le phénomène de la DIGM. On peut constater sur les images de la Figure IV - 2-6 (c) que les joints de grains ne sont plus visibles après le dépôt du chrome en surface. Par contre, les marquages FIB, encore visibles serviront de repères pour retrouver les joints de grains.

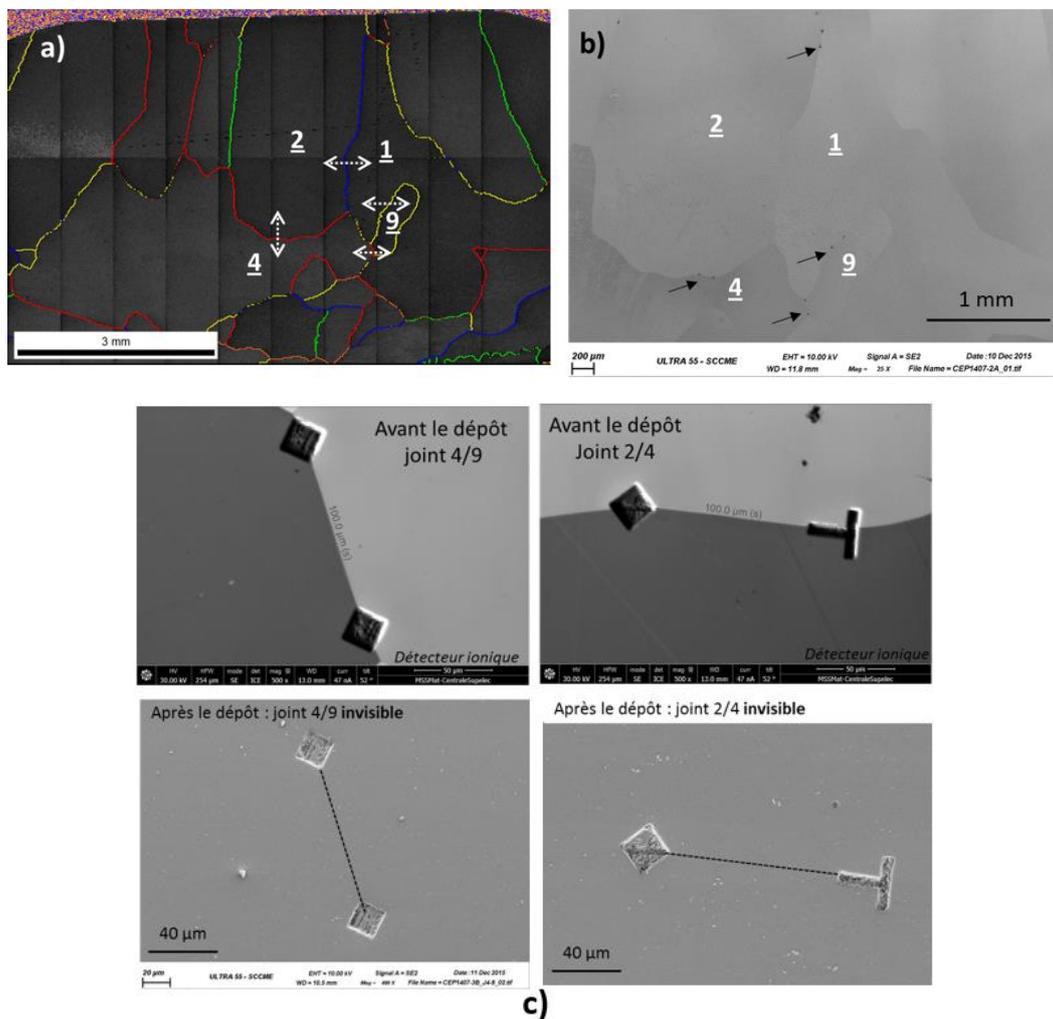


Figure IV - 2-6 : Observations faites sur l'échantillon CEP1407-2A avant les essais (a) cartographie EBSD montrant les joints de grains choisis. (b) image MEB (détecteur SE) réalisée après le marquage FIB des joints. Les marquages sont indiqués par les flèches noires. (c) Images MEB (détecteurs SE et ionique) des marquages avant le dépôt de chrome (détecteur ionique – MEB/FIB) et après le dépôt de chrome (les joints de grains ne sont plus visibles).

IV.3 Mise en évidence de la DIGM par des traitements thermiques

Il a été mis en évidence dans la littérature que la migration des joints de grains pourrait être observée après un traitement thermique des échantillons ([Broeder, 1972](#), [Tu, 1977](#), [Hilbert et al., 1978](#)) ou après une exposition en milieu primaire ou en vapeur hydrogénée ([Bertali et al., 2013](#), [Schreiber et al., 2014](#)). Pour vérifier cette hypothèse dans nos conditions d'essais, des traitements thermiques et des essais d'oxydation ont été réalisés sur les échantillons décrits dans les Tableau IV - 3-1 et Tableau IV - 4-1.

IV.3.1 Plan d'expériences

Les températures choisies pour les traitements thermiques sous vide secondaire sont :

- 500°C : pour une comparaison avec les résultats du chapitre 3 concernant la diffusion assistée par la plasticité,
- 360°C : pour se rapprocher des conditions du milieu primaire des REP.

Des dépôts de chrome d'environ 20 nm ont été réalisés sur les faces A de tous les échantillons afin d'étudier l'effet d'une couche de chrome en surface sur la DIGM. Ainsi, des comparaisons seront effectuées entre les joints de grains des faces A et B d'un même échantillon après les essais.

Le Tableau IV - 3-1 résume les différents essais réalisés sur les échantillons. L'échantillon CEP1407-3 fut le premier à être étudié ; c'est pourquoi les joints n'ont pas été marqués par FIB avant l'opération de dépôt du chrome sur la face 3A. Il n'était donc plus possible de les repérer, à l'exception du joint 4/9. Pour cet échantillon, le traitement thermique a eu lieu à 500°C pendant 30 heures sous un vide secondaire d'environ 1.10^{-7} mbar.

Tableau IV - 3-1 : Récapitulatif sur la préparation des échantillons, les essais réalisés et les joints choisis.

Echantillons	Faces étudiées	Préparation de la face	Essais réalisés	Remarques
CEP1407-1	Face 1B	- EBSD - Pas de marquage, - Pas de dépôt	Traitement thermique 360°C, 1000h, ampoule sous vide	1 ^{er} essai à 360°C : surface totalement oxydée. Impossibilité de retrouver tous les joints de grains.
CEP1407-2	Face 2A	- EBSD - Marquage, - Dépôt de Cr	Traitement thermique 360°C, 1000h, ampoule sous vide	2 ^e essai à 360°C : Essai identique à l'essai 1. Mais possibilité d'observer certains joints pas visibles sur la face 1B (pour comparaison avec l'essai à 500°C).
	Face 2B	- EBSD - Marquage, - Pas de dépôt		
CEP1407-3	Face 3A	- EBSD - Pas de marquage, - Dépôt de Cr	Traitement thermique 500°C, 30h, sous vide secondaire.	Essai à 500°C : Le dépôt de chrome a été fait sans les marquages. Certains joints ne sont plus visibles.
	Face 3B	- EBSD - Pas de marquage, - Pas de dépôt		

Les échantillons CEP1407-1 et CEP1407-2 ont été traités thermiquement à 360°C pendant 1000 heures. La durée du traitement étant longue, les échantillons ont été introduits dans des ampoules sous vide, avant de pouvoir utiliser un four sous air. Par la suite, des marquages FIB ont été réalisés sur l'échantillon CEP1407-2 pour retrouver la position de tous les joints de grains après les différentes opérations.

En plus des traitements thermiques, des essais d'oxydation ont également été réalisés dans le cadre de cette étude sur la DIGM.

IV.3.2 Mise en évidence de la DIGM

Seul l'échantillon CEP1407-3 a été traité thermiquement à 500°C pendant 30 heures. Après les essais, les joints de grains visibles sont observés en coupe transverse au FIB/MEB.

IV.3.2.1 Principe du FIB et applications

Cet appareil à double faisceaux est composé d'une colonne électronique (MEB) couplée à un faisceau d'ions focalisé (connue sous l'acronyme anglais FIB ou *Focused Ion Beam*) à haute brillance. Le principe de la technique FIB consiste à bombarder un faisceau focalisé d'ions gallium sur un échantillon dans le but d'effectuer un usinage fin et localisé de la surface par pulvérisation de la matière. L'imagerie et/ou la microanalyse sont assurées grâce au microscope électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées avec l'aide d'un MEB-FIB HELIOS 660 acquis dans le cadre de l'EquipEx MATMECA (Figure IV - 3-1).



Figure IV - 3-1 : Dispositif MEB-FIB HELIOS 660 du groupement EquipEx MATMECA MATMECA utilisé au cours de cette étude. Illustration des différentes applications possibles (matmeca.cnrs.fr).

Les observations ont été réalisées par Fabrice Gaslain du Centre des Matériaux d'Evry. La colonne ionique, avec une résolution maximale de 4 nm, utilise des ions gallium dont l'énergie est comprise entre 1 et 30 keV. Une source d'évaporation métallique (platine ou carbone) est incluse dans l'appareil. Elle permet de déposer un film métallique de quelques micromètres d'épaisseur qui protège du bombardement des ions gallium, la surface de la zone d'observation. Cet appareil est également équipé d'un micromanipulateur interne qui est très utile pour l'extraction des lames minces. L'appareillage contient plusieurs détecteurs pour l'imagerie (détecteurs d'électrons ou d'ions

secondaires et détecteur d'électrons rétrodiffusés) ainsi que des accessoires pour faire de l'analyse cristallographique (EBSD) ou chimique (EDS).

Le MEB-FIB a donc été utilisé pour :

- le repérage des joints de grains afin de les localiser après la réalisation des dépôts ou après une oxydation de surface,
- l'imagerie en coupe transverse afin d'observer les joints de grains en coupe,
- la préparation des lames MET (chez SERMA Technologies à Grenoble).

IV.3.2.2 Méthode d'observation des joints de grains en coupe

La Figure IV - 3-2 présente la configuration des faisceaux ionique et électronique par rapport à l'échantillon dans la chambre d'analyse. L'angle d'inclinaison entre les deux faisceaux est de 52° . Pour l'abrasion, il faut que le faisceau ionique soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon. C'est pourquoi l'échantillon est donc incliné de 52° par rapport au faisceau électronique. Cette inclinaison permet une observation MEB des joints de grains en coupe transverse.

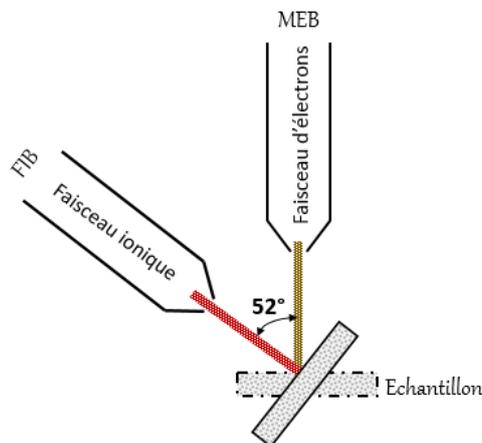


Figure IV - 3-2 : Configuration dans la chambre du MEB-FIB. L'échantillon est incliné de 52° par rapport au faisceau électronique ce qui permet de réaliser des images en coupes après l'abrasion.

La procédure utilisée pour observer les joints de grains au MEB-FIB est décrite sur la Figure IV - 3-3

- Etape 1 : les joints sont tout d'abord localisés sur la surface de l'échantillon grâce aux marqueurs faits avant les traitements thermiques (Figure IV - 3-3.a),
- Etape 2 : un dépôt métallique de platine de typiquement $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, est déposé pour protéger la surface à usiner (Figure IV - 3-3.b),
 - Etape 3 : la première abrasion a lieu. On commence tout d'abord par une abrasion grossière avec un courant assez élevé afin de creuser au maximum l'échantillon. L'intensité du faisceau d'ions est de $9\ \text{nA}$ et l'abrasion dure une dizaine de minutes pour creuser de 8 à $10\ \mu\text{m}$. Après cette première abrasion, la surface de l'échantillon se présente comme indiquée sur la Figure IV - 3-3 (c). Dans ce cas-là, il est souvent difficile d'observer le joint de grains à cause de la rugosité. C'est pourquoi une étape de finition est alors nécessaire.

- Etape 4 : la finition consiste à abraser la zone en coupe avec un courant plus faible de 2,5 nA. L'abrasion fine peut durer une trentaine de minutes. Après cette étape, le joint de grains est désormais visible et prêt à être observé (Figure IV - 3-3 (d)).

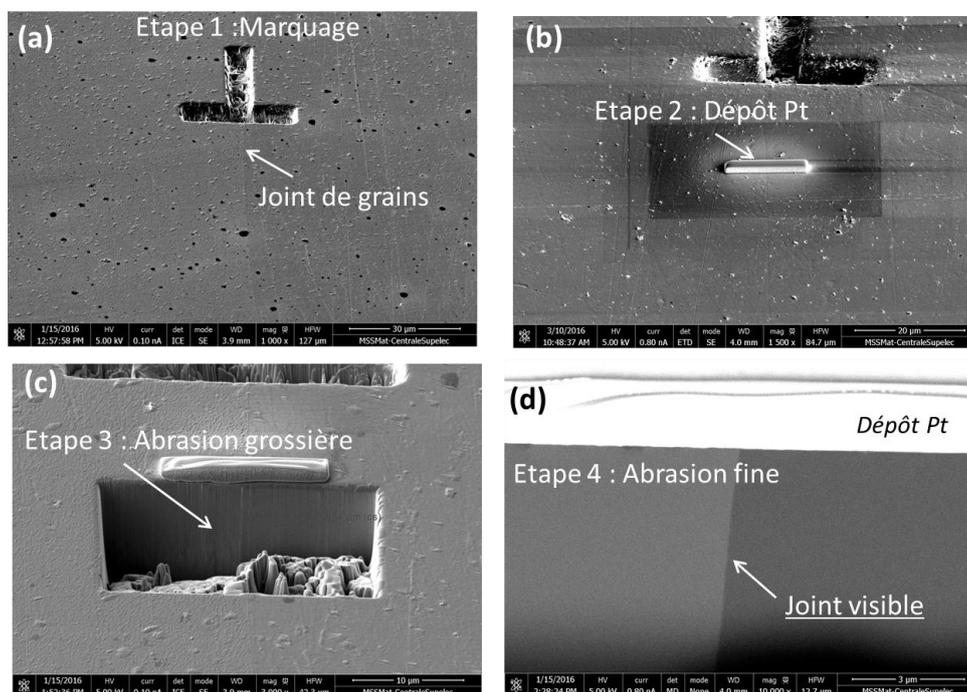


Figure IV - 3-3 : Etapes de préparation de l'échantillon pour l'observation des joints de grains en section transverse.

IV.3.2.3 Mise en évidence de la DIGM à 500°C

La Figure IV - 3-4 présente les joints de grains des faces 3A et 3B de l'échantillon traité thermiquement pendant 30 heures à 500°C. Dans un premier temps, le joint 1/9 de la face 3B, a été observé en coupe transverse.

Il n'y a pas eu de dépôt de chrome sur la face 3B de l'échantillon CEP1407-3. Après le traitement thermique, tous les joints de grains sont observables au microscope optique et au MEB.

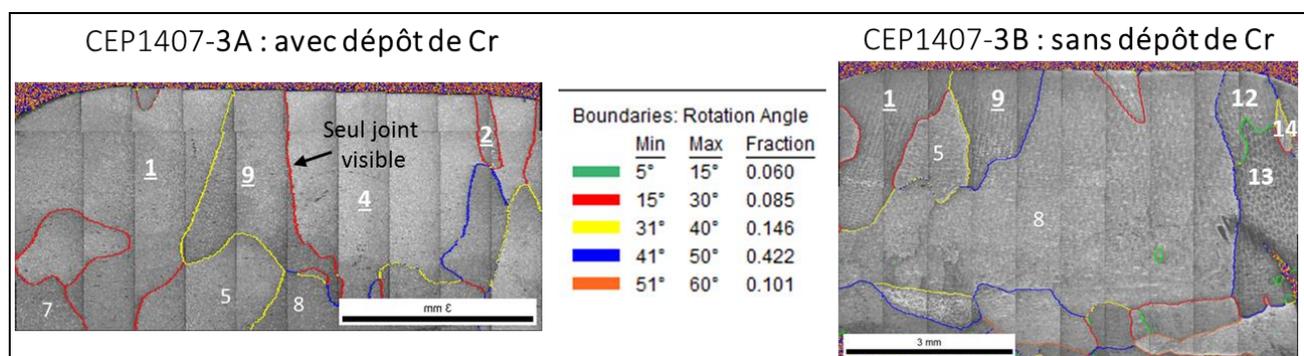


Figure IV - 3-4 : Cartographies montrant la désorientation des joints de grains des faces opposées de l'échantillon CEP1407-3. Les numéros correspondent aux grains identiques pour chaque face.

Comme précisé plus haut, nous avons tout d'abord observé le joint 1/9 de la face 3B en coupe transverse au MEB/FIB. La Figure IV - 3-5 présente les images du joint 1/9 en mode BSE avec un contraste cristallographique entre les grains 1 et 9. Lorsqu'on se rapproche de la surface, on constate alors que le joint de grains n'est plus dans l'alignement de sa position à cœur, avec une inclinaison bien marquée en surface. Cette inclinaison peut provenir du déplacement du joint de grains après le traitement thermique.

Il est néanmoins prématuré de conclure que ce déplacement du joint est dû à la migration du joint de grains induite par la diffusion telle que définie dans la littérature. C'est pourquoi, des analyses complémentaires seront effectuées au microscope électronique en transmission.

La Figure IV - 3-5 révèle également une phase supplémentaire, probablement de l'oxyde, entre le dépôt de platine et l'échantillon, d'épaisseur plus importante à l'aplomb de la zone de migration. La nature de cette phase sera vérifiée au moyen d'analyses plus fines, effectuées par microscopie électronique en transmission.

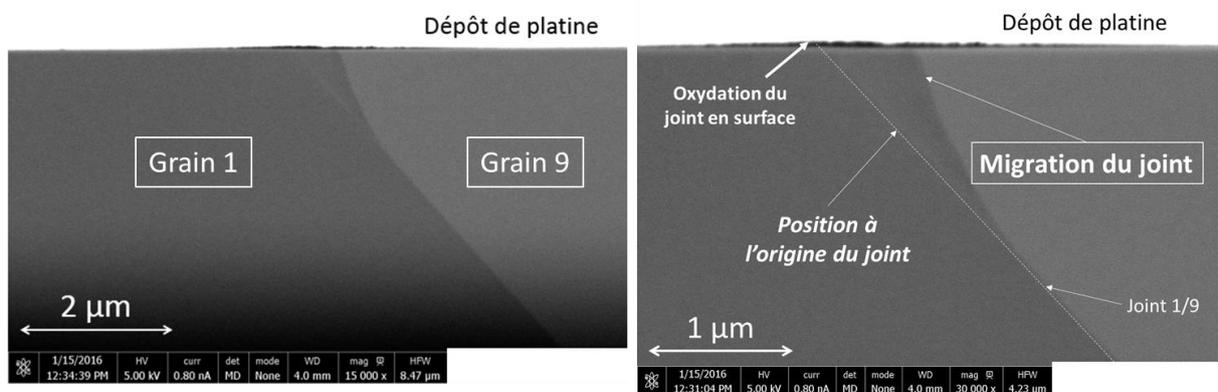


Figure IV - 3-5 : Images BSE au MEB/FIB en section transverse de l'échantillon CEP1407-3B, montrant la migration du joint de grains 1/9 après le traitement thermique à 500°C, 30 heures.

IV.3.2.4 Observations MET

En vue d'effectuer des observations en microscopie électronique en transmission, des lames minces sont prélevées le long des joints de grains par la société SERMA Technologies de Grenoble.

Les observations MET ont été réalisées sur un microscope FEI de type TECNAI F20 équipé d'un canon à émission de champ avec une tension d'accélération de 200 kV. L'appareil est également équipé d'un système de détection EDX (Energy Dispersive X-ray) et d'un système d'observation en mode balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Le microscope électronique à transmission dispose d'une résolution inférieure à 1 nm ce qui permet d'effectuer des analyses très locales. Les observations ont été effectuées par Cécilie Duhamel du Centre des Matériaux de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP).

La Figure IV - 3-6 montre les images MET en fond clair de la lame prélevée le long du joint de grains 1/9 de la face 3B. Afin de bien visualiser la position du joint de grains, les grains 9 (Figure IV - 3-6.a) et 1 (Figure IV - 3-6.b) sont orientés de façon à être respectivement en axe de zone $\langle 311 \rangle$ pour le grain 9, et $\langle 001 \rangle$ pour le grain 1. D'après la Figure IV - 3-6, il semblerait que le joint 1/9 se soit déplacé

sur une profondeur de près de 2,5 μm et sur une distance latérale en surface d'environ 450 nm, vers le grain 9, faisant ainsi croître le grain 1.

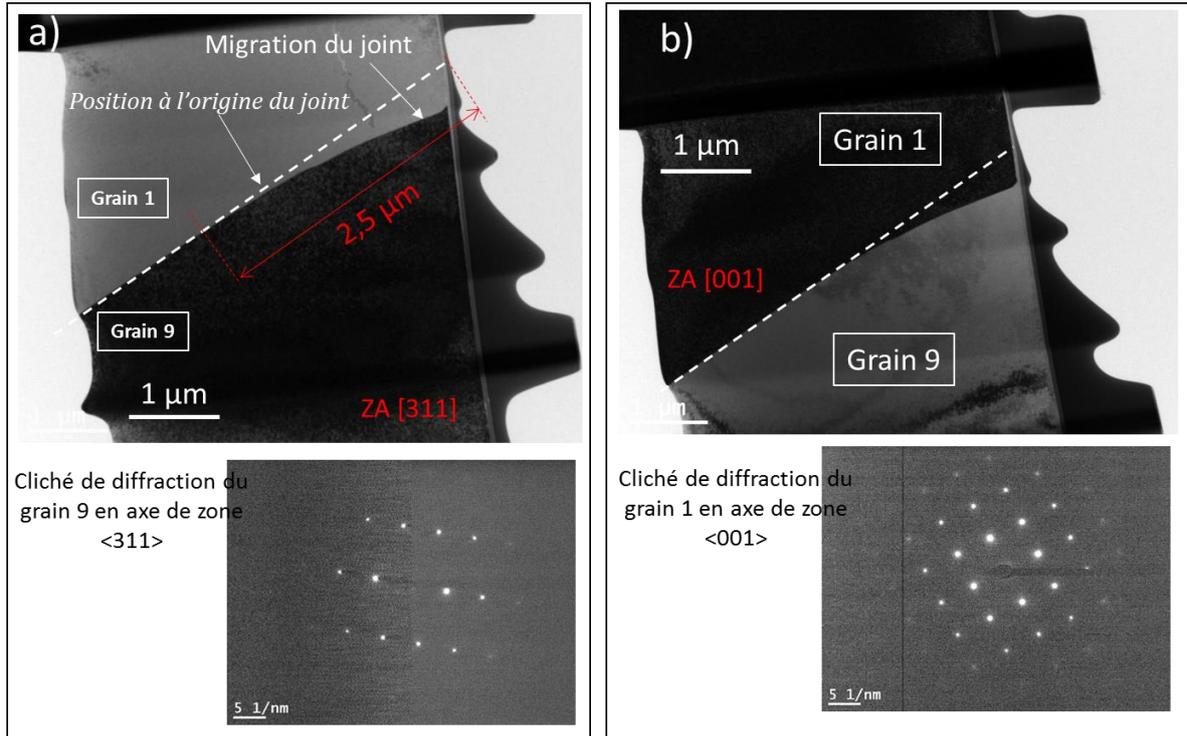


Figure IV - 3-6 : Images MET en fond clair montrant la position du joint 1/9 après un traitement thermique à 500°C, 30 heures ; a) grain 9 en axe de zone $\langle 311 \rangle$; b) grain 1 en axe de zone $\langle 001 \rangle$.

Afin de vérifier l'existence d'une migration du joint de grains induite par la diffusion (DIGM), il faut vérifier la composition chimique de l'alliage sur la zone de migration.

IV.3.2.4.1 Imagerie filtrée en énergie (EFTEM)

Afin de déterminer des variations de composition chimique de l'alliage dans la zone de migration du joint de grains, des images filtrées en énergie sont acquises. Ces cartographies chimiques sont obtenues en sélectionnant des électrons qui ont perdu un quantum d'énergie, caractéristique de l'élément chimique suivi. Plus le contraste est clair, plus la zone est riche en l'élément considéré. L'imagerie filtrée en énergie est utilisée ici pour observer la répartition des éléments chimiques, en l'occurrence le nickel, le chrome, voire l'oxygène, au voisinage du joint 1/9.

La Figure IV - 3-7 présente les cartographies chimiques des éléments de l'Alliage 600 (Ni, Cr, Fe) au voisinage du joint de grains. L'oxygène est également analysé. Une large zone appauvrie en chrome est observée près du joint de grains. La Figure IV - 3-8 montre que cet appauvrissement en chrome est localisé sur le chemin parcouru par le joint de grains durant sa migration. On note que cette zone appauvrie en chrome est également plus riche en nickel (Figure IV - 3-7). Par contre, la concentration en fer dans cette zone ne semble pas varier. Les cartographies chimiques révèlent également la présence d'un oxyde riche en chrome à la surface de l'échantillon (Figure IV - 3-7).

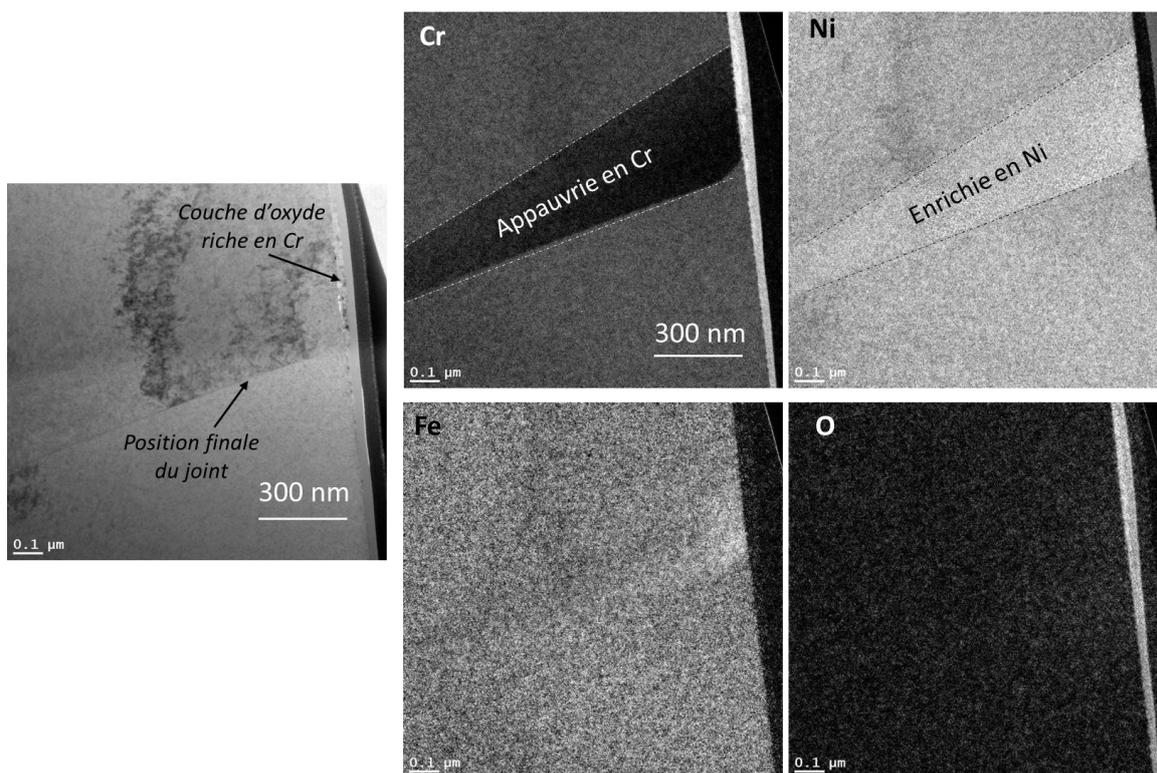


Figure IV - 3-7 : Image du joint de grains 1/9 près de la surface et cartographies chimiques EFTEM montrant la répartition des éléments (chrome, nickel, fer et oxygène) dans la zone observée.

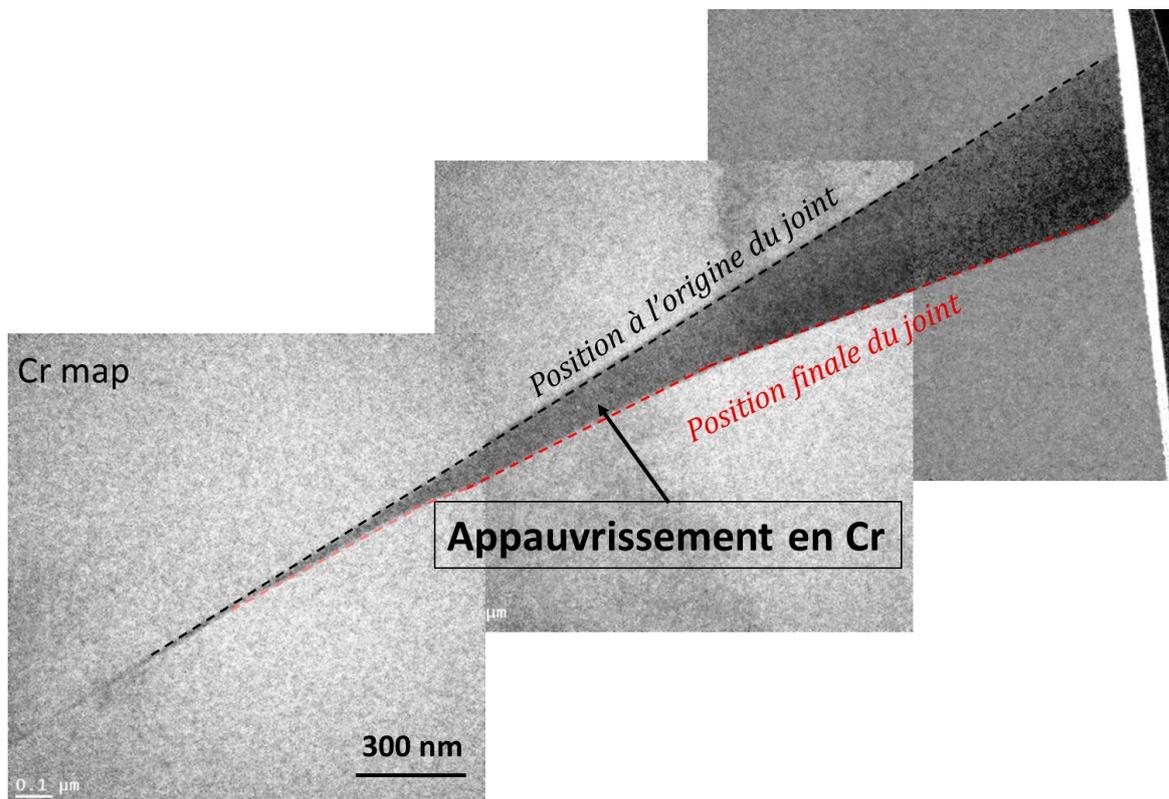


Figure IV - 3-8 : Cartographies chimiques montrant la répartition du chrome le long du joint de grains 1/9.

IV.3.2.4.2 Analyse chimique par EDX

Des analyses semi-quantitatives de la composition chimique de la zone appauvrie en chrome ont été effectuées au MET par EDX en mode balayage (STEM). Des profils de concentrations des éléments majoritaires de l'Alliage 600 ont été obtenus perpendiculairement à la position initiale du joint 1/9. La Figure IV - 3-9 montre les profils obtenus à 300 nm et à 1900 nm de la surface de l'échantillon. Les profils EDX confirment les résultats EFTEM présentés plus haut. On observe bien un appauvrissement en chrome dans la zone balayée au cours de la migration du joint de grains.

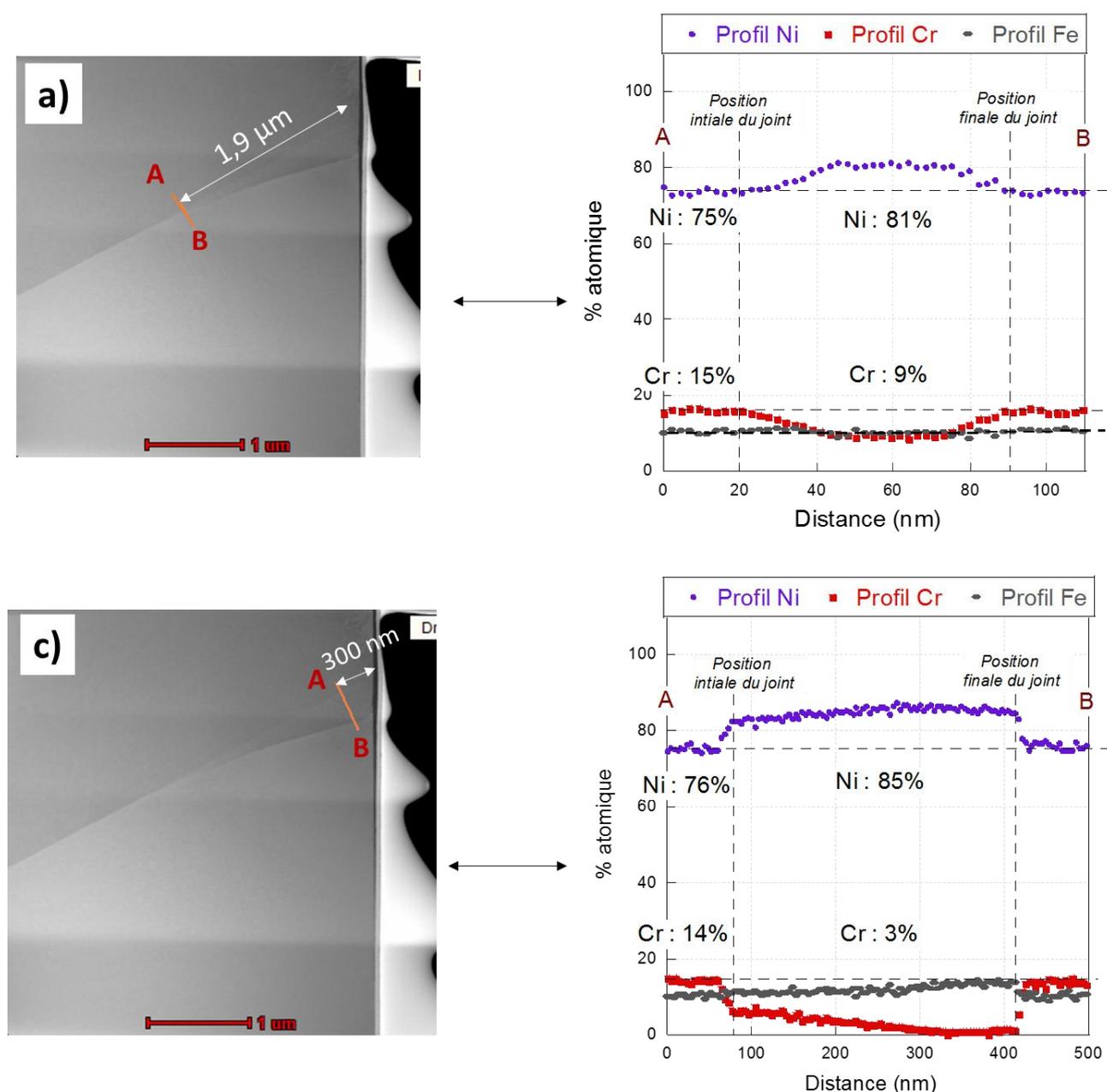


Figure IV - 3-9 : Analyses semi-quantitatives par EDX du chrome, du fer et du nickel dans la zone appauvrie en chrome. (a) et (b) Image STEM-HAADF et profils de concentration effectués à 1900 nm de la surface ; (c) et (d) Image STEM HAADF et profils de concentration effectués à 300 nm de la surface.

A une profondeur donnée, la teneur en chrome est relativement homogène dans la largeur de la zone appauvrie avec des transitions assez abrupte entre les teneurs en chrome dans l'alliage et dans les zones appauvries. L'appauvrissement en chrome est plus important lorsqu'on approche de la surface de l'échantillon. La teneur en chrome mesurée est pratiquement nulle à proximité de la surface (Figure IV - 3-9.d). La déchromisation est donc progressive de l'alliage vers la surface, et se caractérise également par une largeur d'autant plus importante que la zone appauvrie en chrome est proche de la surface.

La Figure IV - 3-10 montre l'évolution de la teneur en chrome et de la largeur de la zone de migration en fonction de la profondeur. La teneur en chrome indiquée correspond à la teneur moyenne mesurée dans la zone appauvrie à une profondeur donnée. On peut constater que la taille de la zone appauvrie en chrome augmente avec la déchromisation de l'alliage.

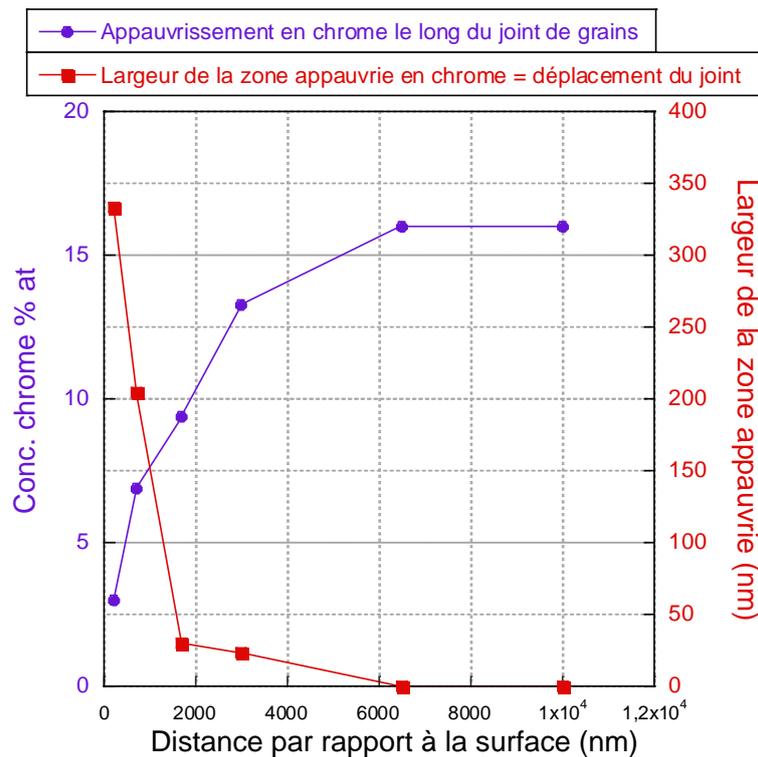


Figure IV - 3-10 : Profil de concentration moyenne en chrome le long du joint de grains 1/9 et évolution de la largeur de la zone appauvrie en chrome (teneur nominale en Cr ~ 16%).

Le joint 1/9 de la face 3B (sans dépôt de chrome) a été observé au MEB/FIB et au microscope électronique en transmission. Les analyses effectuées ont mis en évidence la migration de ce joint de grains après un traitement thermique de 30 heures à 500°C. Le déplacement du joint sur une profondeur de près de 2,5 µm et sur une distance latérale de 450 nm a été observé. Ce déplacement s'accompagne de la formation d'une zone appauvrie en chrome dans le sillage du joint migrant. Ces résultats amènent à conclure que la migration du joint de grains induite par la diffusion a eu lieu dans les conditions testées.

IV.3.3 Paramètres influençant la DIGM

Les analyses MEB et MET ont permis de mettre en évidence la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM) de l'Alliage 600 après un traitement thermique à 500°C, 30 heures sous vide. Cette partie sera consacrée à l'étude de divers paramètres sur ce phénomène de migration.

IV.3.3.1 Effet de la désorientation des joints de grains sur la DIGM

Pour étudier l'effet de la désorientation des joints de grains sur le phénomène de la DIGM, une analyse comparative est faite entre les joints de grains de la face 3B. Ces joints de grains sont présentés sur la Figure IV - 3-11.

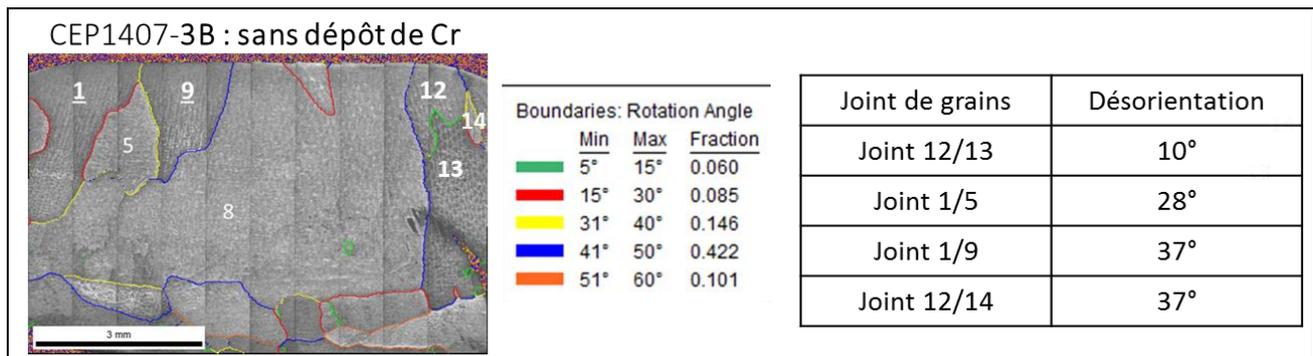


Figure IV - 3-11 : Choix des joints de grains de la face 3B (TT sous vide 500°C, 30 heures) pour étudier l'effet de la désorientation des joints sur le phénomène de migration.

Quelques joints de grains de la face 3B sont observés en coupe transverse au MEB/FIB. On peut voir sur la Figure IV - 3-12 que la plupart des joints de grains ont migré. Cependant, la « morphologie » du joint de grains après migration diffère d'un joint à l'autre. En effet, le joint 1/5 présente plusieurs ondulations qui ne sont pas observées pour les autres joints de grains (Figure IV - 3-12.b).

On a pu montrer que le déplacement du joint 1/9 est dû à la migration du joint de grains induite par la diffusion (déplacement du joint associé à une modification de la composition de l'alliage dans le sillage du joint de grains). Il reste à vérifier si les déplacements observés pour les joints 1/5 et 12/14 peuvent être attribués à la DIGM, ce qui a été réalisé sur des lames MET prélevées le long de ces joints de grains.

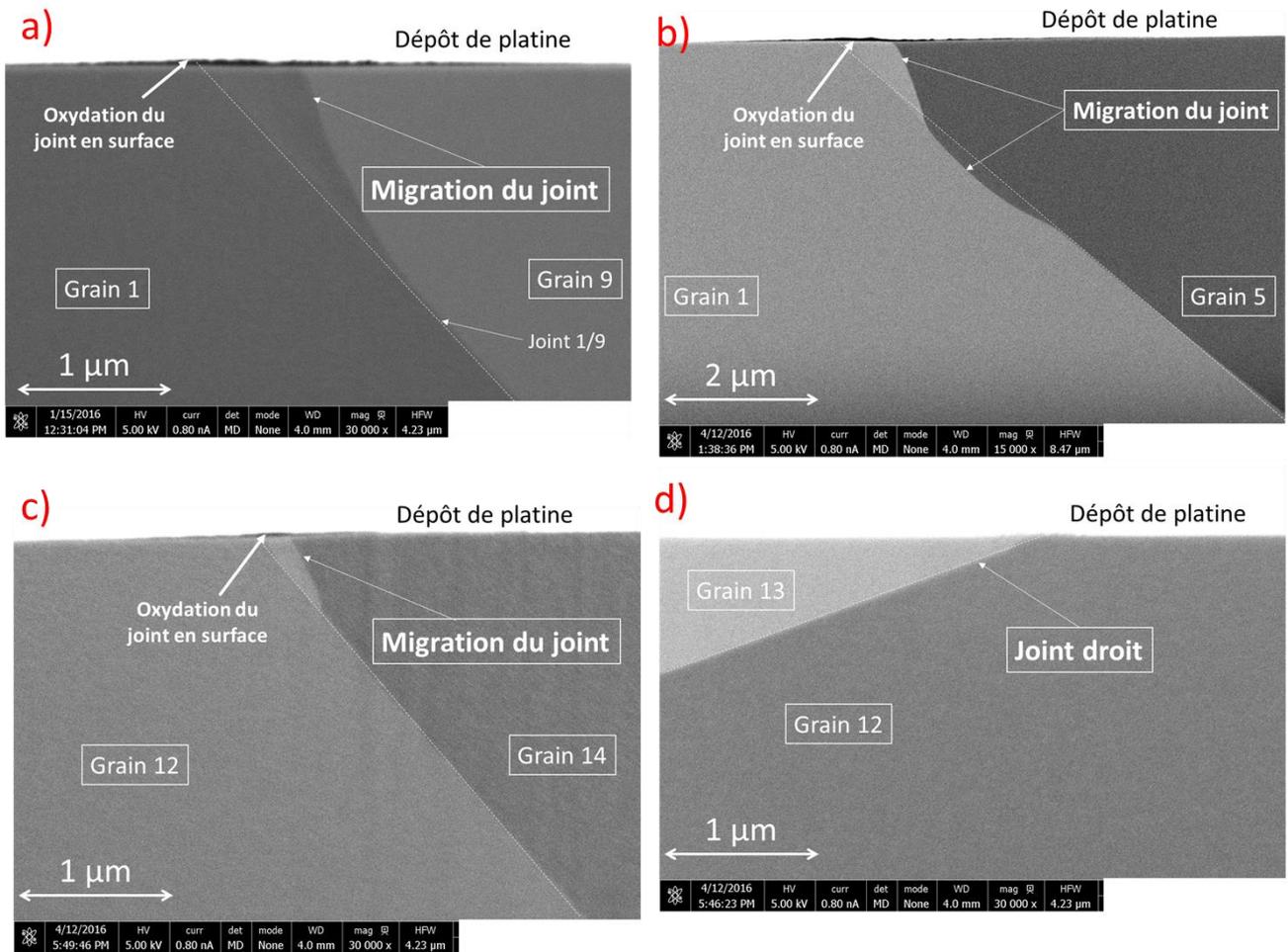


Figure IV - 3-12 : Images MEB/FIB en coupe transverse des joints de grains après un traitement thermique à 500°C, 30 heures : a, b et c) Migration des joints de grains 1/9, 1/5 et 12/14 ; d) Pas de migration pour le joint de grains 12/13.

IV.3.3.1.1 Observations MET du joint 1/5 ($\theta = 28^\circ$)

La Figure IV - 3-13 présente les images MET en fond clair de la lame prélevée le long du joint de grains 1/5 de la face 3B à une distance d'environ 200 nm de la zone d'observation du joint en coupe transverse au MEB/FIB (Figure IV - 3-14). Une comparaison est effectuée entre les images MET (Figure IV - 3-13.a et c) et l'image MEB/FIB réalisée en coupe transverse (Figure IV - 3-13.b). Les différentes observations (MEB et MET) mettent toutes en évidence l'ondulation du joint de grains. Néanmoins, les images MET révèlent une information supplémentaire : la présence d'un précipité qui semble « épingler » le joint de grains. Ce précipité pourrait être à l'origine du changement de trajectoire du joint dans sa migration.

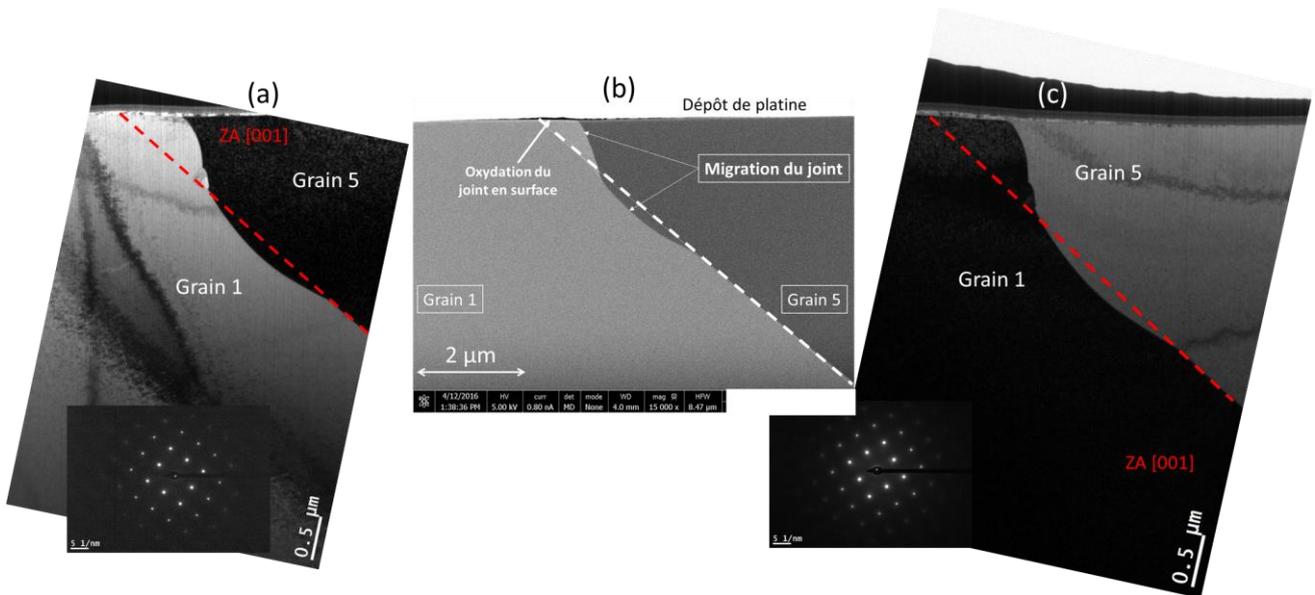


Figure IV - 3-13 : (a) Image MET en fond clair montrant la migration du joint 1/5 après un traitement thermique à 500°C, 30 heures ; grain 5 en axe de zone $\langle 001 \rangle$ et cliché de diffraction associé. (b) Images MEB/FIB en coupe transverse. (c) Image MET en fond clair avec le grain 1 en axe de zone $\langle 001 \rangle$ et cliché de diffraction.

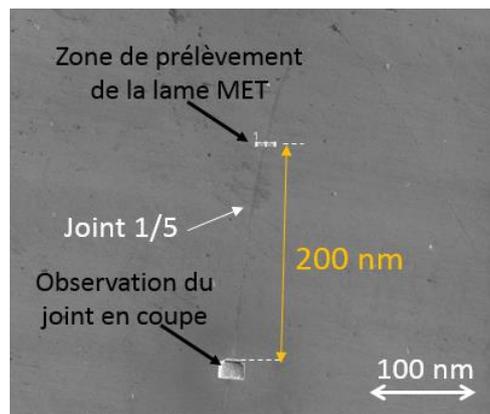


Figure IV - 3-14 : Image MEB montrant les zones d'observation du joint 1/5 en coupe transverse et de prélèvement de la lame MET. Ces zones sont espacées d'une distance de 200 nm.

Avant de conclure sur le fait que la mobilité du joint 1/5 est due au phénomène de la DIGM, une analyse de la composition chimique au voisinage du joint de grains est réalisée. La Figure IV - 3-15 présente les cartographies chimiques en imagerie filtrée (mode EFTEM) des éléments de l'Alliage 600 (Ni, Cr, Fe) au voisinage du joint 1/5. L'oxygène est également analysé. Un appauvrissement en chrome est observé dans la zone de migration du joint de grains. La déchromisation est associée à un enrichissement en nickel. On note également une oxydation préférentielle du joint de grains en surface.

Les cartographies chimiques montrent que le précipité dans le joint est appauvri en nickel et en fer. Il ne semble pas y avoir d'oxygène. Une analyse EDX a permis de déterminer la nature de ce précipité : du sulfure de chrome CrS (54,1 % atomique de soufre et 45,9 % atomique de chrome). Il est supposé que le précipité était déjà présent dans le matériau avant la réalisation des essais.

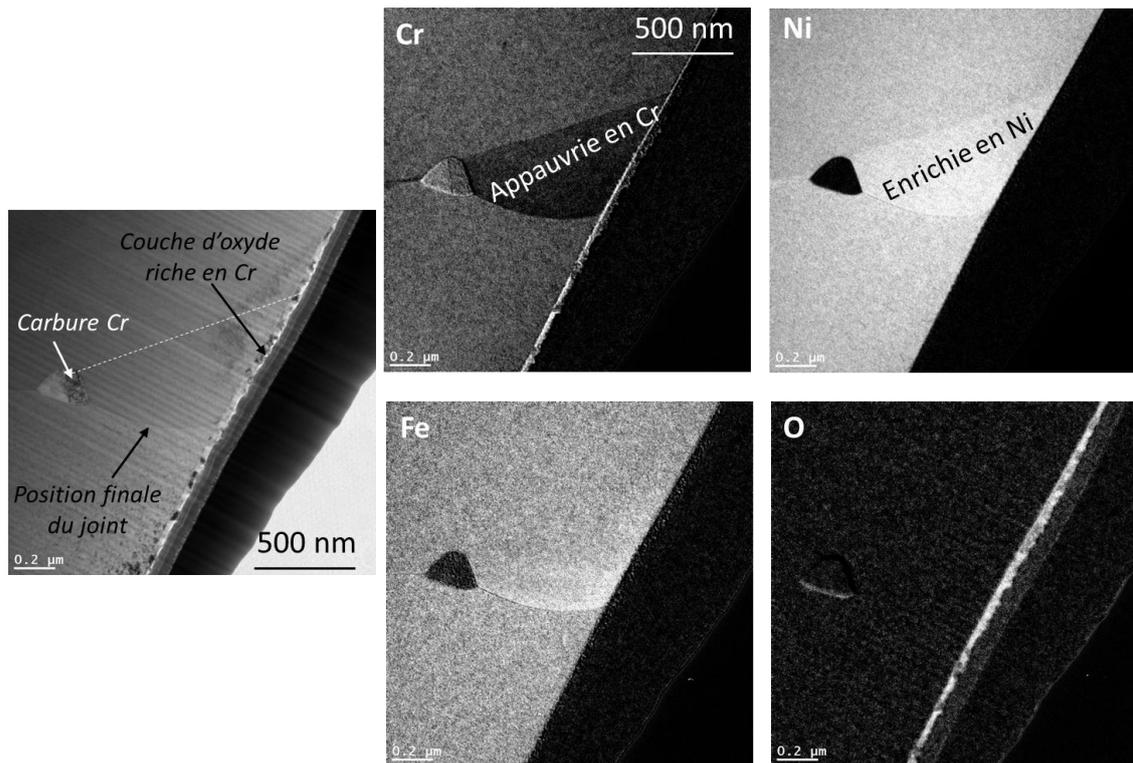


Figure IV - 3-15 : Image du joint de grains 1/5 près de la surface et cartographies chimiques EFTEM montrant la répartition des éléments (chrome, nickel, fer et oxygène) dans la zone observée.

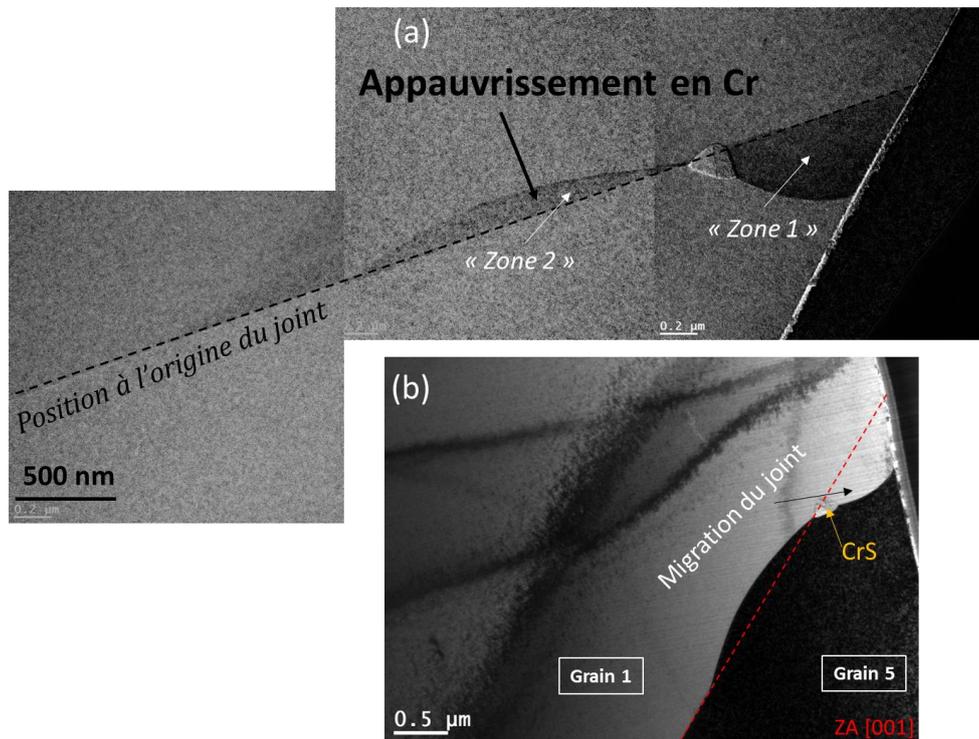


Figure IV - 3-16 : Cartographies chimiques en imagerie filtrée montrant l'appauvrissement en chrome le long du joint de grains 1/5. (b) Image MET en fond clair montrant la déviation du joint de grains au niveau du précipité. L'appauvrissement en chrome est observé dans le sillage du joint migrant.

La Figure IV - 3-16 montre que l'appauvrissement en chrome est observé dans le grain 1 près de la surface du joint mais également dans le grain 5, en avant du précipité. Le déplacement du joint dans ces zones est donc dû au phénomène de la DIGM. La DIGM aurait son origine dans la diffusion intergranulaire du chrome vers la surface pour former l'oxyde riche en chrome. Cependant, la présence du précipité entraînerait une modification du sens de migration du joint de grains.

IV.3.3.1.2 Observations MET du joint 12/14 ($\theta = 37^\circ$)

Le joint 12/14 présente la même valeur de désorientation que le joint 1/9 observé plus haut (Figure IV - 3-11). Néanmoins, la distance latérale parcourue par le joint est beaucoup plus faible que dans le cas du joint 1/9 (Figure IV - 3-12).

Dans un premier temps, des analyses MET sont effectuées sur ce joint pour s'assurer que le déplacement observé est lié au phénomène de la DIGM. La Figure IV - 3-17 présente les images MET en fond clair de la lame prélevée le long du joint 12/14 de la face 3B. Les grains 12 et 14 sont mis en axe de zone sur les images de la Figure IV - 3-17 (a) et (b) afin de mieux révéler le positionnement du joint de grains. On peut constater que le joint s'est déplacé latéralement en surface vers le grain 14 faisant ainsi croître le grain 12.

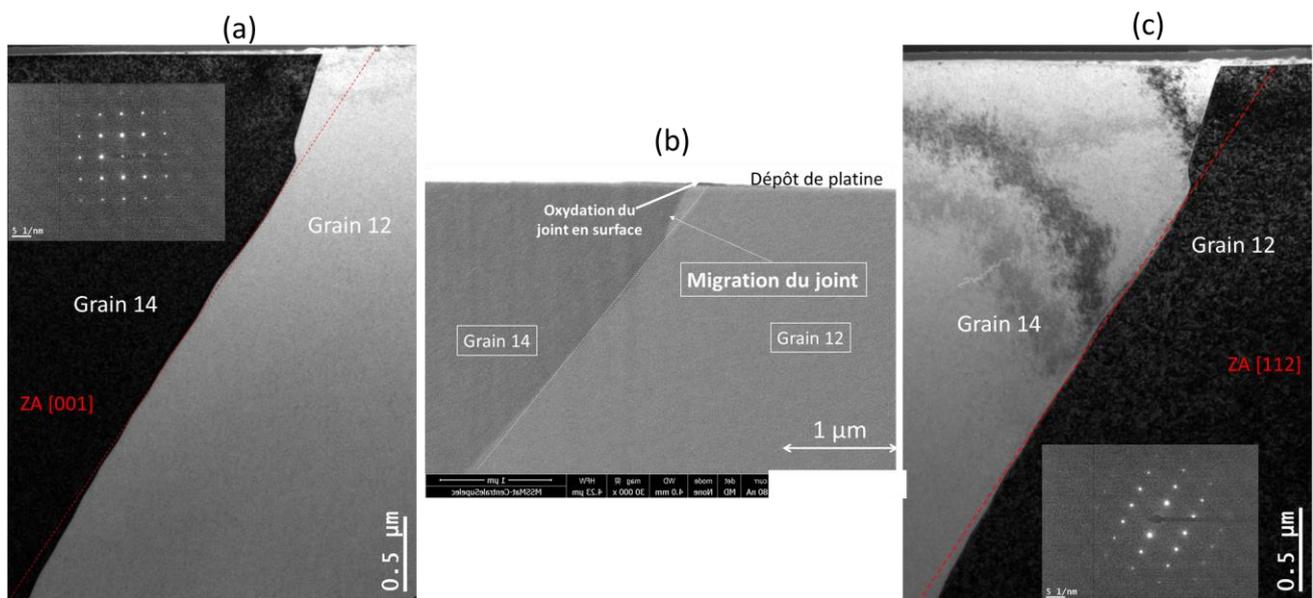


Figure IV - 3-17 : (a) Image MET en fond clair montrant la migration du joint 12/14 après un traitement thermique à 500°C, 30 heures ; grain 14 en axe de zone $\langle 001 \rangle$ et cliché de diffraction associé. (b) Images MEB/FIB en coupe transverse. (c) Image MET en fond clair avec le grain 12 en axe de zone $\langle 112 \rangle$ et cliché de diffraction.

Des cartographies chimiques en imagerie filtrée des éléments, chrome, nickel, fer et oxygène, sont réalisées dans la zone de déplacement du joint de grains, près de la surface. La Figure IV - 3-18 présente les résultats avec un appauvrissement en chrome observé dans le sillage du joint de grains et un enrichissement en nickel. Pour ce joint, la surface est également oxydée préférentiellement au-dessus de la zone de migration. Ces analyses nous amènent à conclure que le déplacement du joint 12/14 est également associé au phénomène de la DIGM.

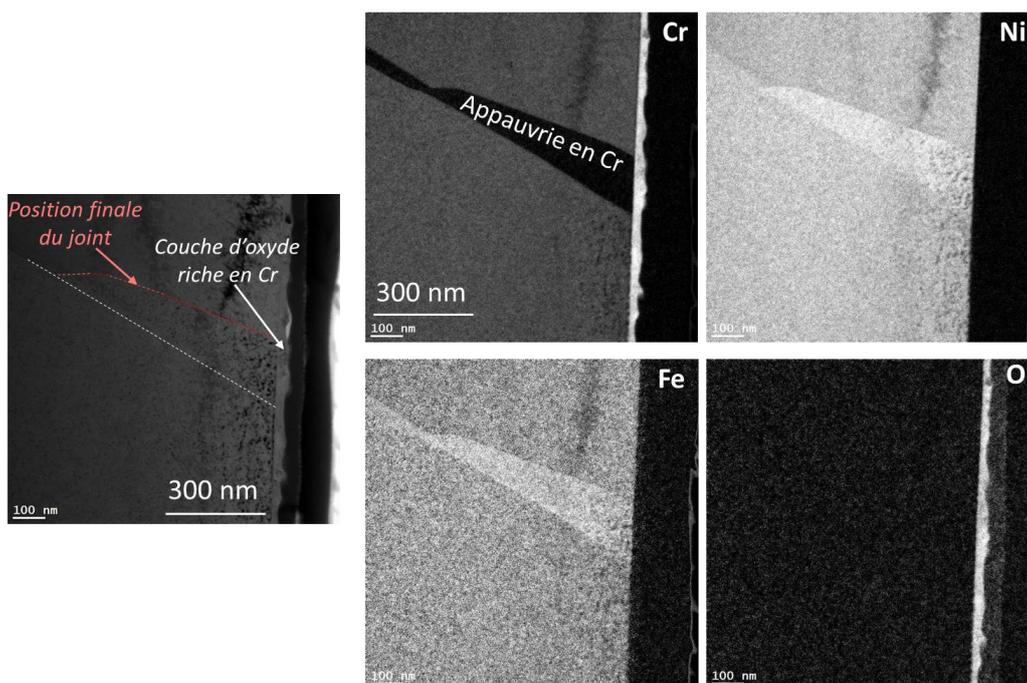


Figure IV - 3-18 : Image du joint de grains 12/14 près de la surface et cartographies chimiques EFTEM montrant la répartition des éléments (chrome, nickel, fer et oxygène) dans la zone observée.

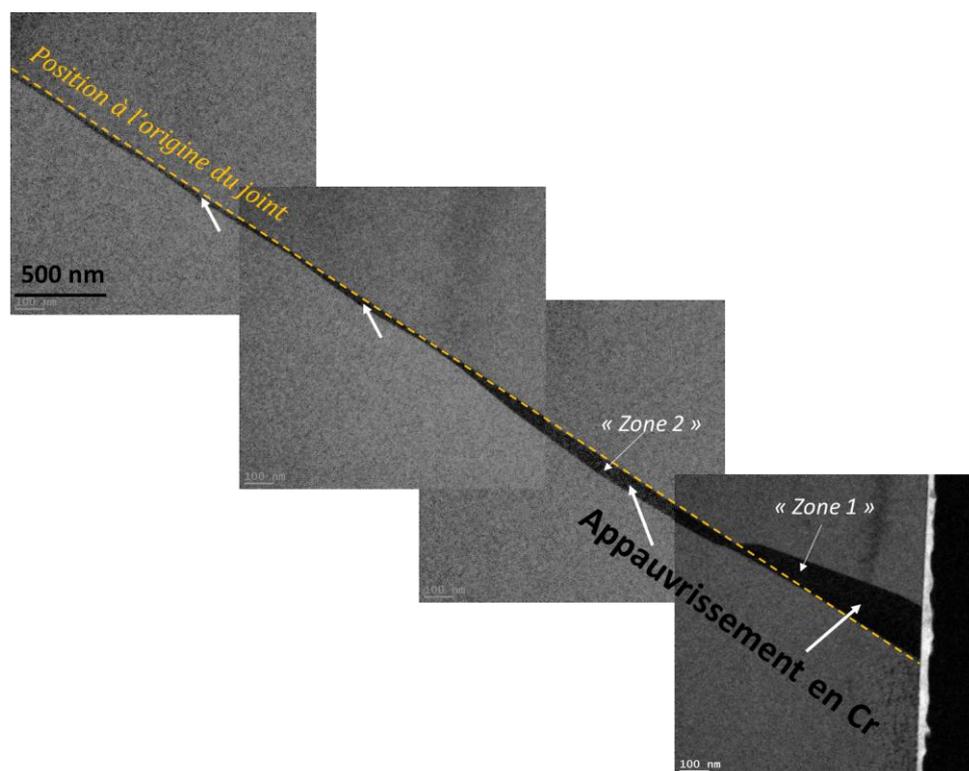


Figure IV - 3-19 : Cartographies chimiques montrant l'appauvrissement en chrome le long du joint de grains 12/14.

La Figure IV - 3-19 montre que l'appauvrissement en chrome s'étend sur une profondeur de 5 μm , avec une zone appauvrie mesurée jusqu'à l'autre extrémité de la lame MET. Bien que la distance latérale de déplacement du joint soit faible comparée aux autres joints, la profondeur affectée par l'appauvrissement en chrome est beaucoup plus importante. On remarque également une ondulation du joint de grains, la zone appauvrie en chrome se situant dans le grain 12 près de la surface (« zone 1 ») et dans le grain 14 plus en profondeur (« zone 2 »). Le caractère ondulatoire du joint ne semble pas associé ici à la présence d'un précipité.

IV.3.3.1.3 Résumé des observations et analyses

Les images MEB/FIB des joints de grains observés en coupe transverse sur l'échantillon traité thermiquement sous vide pendant 30 heures à 500°C et sans dépôt de chrome en surface montrent que les joints 1/5, 1/9 et 12/14 se sont déplacés latéralement de leur position initiale (Figure IV - 3-12). Les observations MET réalisées à la suite ont pu montrer que ce déplacement a entraîné une modification de la composition chimique au voisinage des joints de grains. Ainsi, le phénomène de la DIGM a été observé sur ces joints.

Seul le joint de grains 12/13 est resté rectiligne (Figure IV - 3-12.d). D'après les informations de la Figure IV - 3-11, on peut dire que la migration du joint de grains n'est pas observée pour les joints faiblement désorientés. Il n'a pas été possible d'observer d'autres joints de grains faiblement désorientés sur cet échantillon pour établir une plus grande statistique puisque le joint 12/13 est le seul de cette catégorie sur la face 3B. Néanmoins, ce résultat est cohérent avec les travaux d'autres auteurs ([Balluffi et al., 1981](#)).

Le Tableau IV - 3-2 établit également une comparaison entre les distances latérales de migration des joints de grains, correspondant à la largeur de la zone appauvrie en surface. On peut constater que la distance latérale parcourue par le joint 1/5 est beaucoup plus importante que les déplacements mesurés pour les autres joints.

Ce résultat est cohérent avec la littérature qui indique un maximum de distance latérale de migration dans une gamme de désorientation de 20-30° (Figure IV - 1-7). Toutefois, la présence d'un précipité dans le joint 1/5 pourrait influencer ce résultat.

Sur la Figure IV - 1-7, on observe une réduction de la DIGM pour des joints fortement désorientés avec $\theta > 30^\circ$. Les résultats présentés pour les joints 1/9 et 12/14 ($\theta = 37^\circ$) rejoignent les observations de la littérature. Toutefois, on constate que les distances latérales parcourues par ces joints de grains, de même désorientation, ne sont pas identiques.

Il a été mentionné plus haut que le joint 12/14 présentait une plus grande profondeur affectée par un appauvrissement en chrome puisqu'il est détecté sur toute la profondeur de la lame MET (soit environ 5 μm). Cette information amène à suggérer que le critère pertinent pour quantifier la migration des joints de grains ne peut être réduit qu'au déplacement latéral du joint. C'est pourquoi, l'angle d'inclinaison des joints de grains après la DIGM, tel que défini sur la Figure IV - 3-20, a également été mesuré.

Les valeurs trouvées sont présentées dans le Tableau IV - 3-2. On peut voir qu'on retrouve toujours une forte inclinaison due à la DIGM pour le joint 1/5. Pour les joints 1/9 et 12/14, l'angle d'inclinaison

est du même ordre de grandeur. Ce résultat montre que la désorientation des joints de grains a un effet sur l'angle d'inclinaison entre la position initiale et la position finale du joint suite à la DIGM.

Tableau IV - 3-2 : Effet de la désorientation sur la migration des joints de grains.

Echantillon : CEP1407-3, face 3B / Traitement thermique sous vide à 500°C, 30 heures					
Joints de grains	Désorientation	Migration	Déplacement latéral du joint (mesuré en surface)	Inclinaison du joint après la DIGM	Caractéristique du joint
Joint 12/13	10°	NON	Pas de DIGM	Pas de DIGM	LAGB : Joint faiblement désorienté $\theta < 15^\circ$
Joint 1/5	28°	OUI	720 nm	36°	HAGB : Joint fortement désorienté $\theta > 15^\circ$
Joint 1/9	37°	OUI	400 nm	13°	
Joint 12/14	37°	OUI	180 nm	10°	

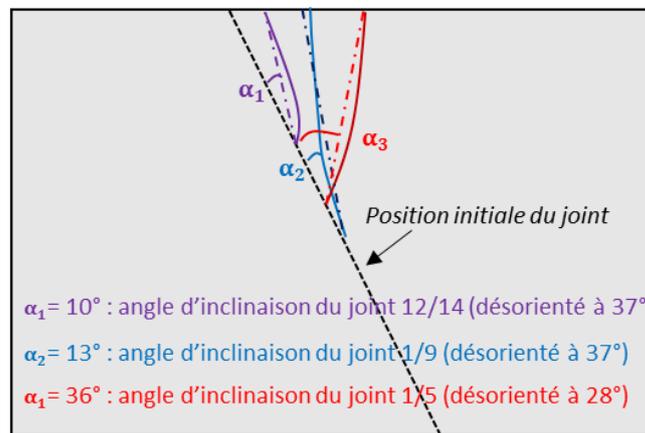


Figure IV - 3-20 : Représentation schématiquement de l'inclinaison des joints de grains ayant migré après un traitement thermique sous vide à 500°C, 30 heures, sans dépôt de chrome.

La nature des joints de grains a un effet sur le phénomène de la DIGM. Il a été montré que la migration des joints de grains induite par la diffusion est observée uniquement pour les joints de grains fortement désorientés. De plus, la DIGM semble plus importante pour les joints de grains de désorientation comprise entre 20° et 30°. Le phénomène est réduit pour des joints désorientés au-delà de 30°. Ces résultats sont en accord avec la littérature (ref Figure IV - 1-7)

Néanmoins, la forme et la taille des zones impactées par la migration ne semblent pas homogènes (joint plus ou moins ondulé dans certains cas) et ne dépendent pas de la désorientation. De même, les distances latérales parcourues par les joints de grains ne semblent pas liées à la désorientation du joint. L'angle d'inclinaison du joint de grains après la DIGM pourrait être le paramètre approprié pour relier la DIGM à la désorientation du joint de grains.

IV.3.3.2 Effet du dépôt de chrome en surface

La réalisation d'un dépôt de chrome (^{50}Cr) a été effectuée en vue de voir si la diffusion du chrome isotopique dans l'Alliage 600 avait un effet quelconque sur la DIGM.

L'effet du dépôt en surface a été mis en évidence sur l'échantillon CEP1407-3, traité thermiquement sous vide à 500°C, 30 heures. Comme l'indique le Tableau IV - 3-1, la face 3A de l'échantillon a été recouverte d'un dépôt de chrome avant le traitement thermique. La face 3B est restée intacte.

- ✓ **Face 3A** : Seul le joint de grains 4/9 est localisable au microscope optique (voir Figure IV - 3-4). Des empreintes de dureté ont été faites de part et d'autre de ce joint de grains afin de pouvoir le repérer au MEB.
- ✓ **Face 3B** : Après le traitement thermique, tous les joints de grains sont observables au microscope optique et au MEB. Le joint 4/9 n'étant pas présent sur la face 3B, la comparaison sera effectuée avec le joint 1/5, de même désorientation ($\theta = 28^\circ$).

Les résultats présentés sur la Figure IV - 3-21 montrent que la migration est observée uniquement pour le joint de grains de la face 3B. Le joint de la face 3A ne s'est pas déplacé pendant le traitement thermique. Ce résultat ne peut être lié à la nature des joints de grains car la comparaison est faite sur des joints de grains de même nature (joints généraux) et de même désorientation (Figure IV - 3-21).

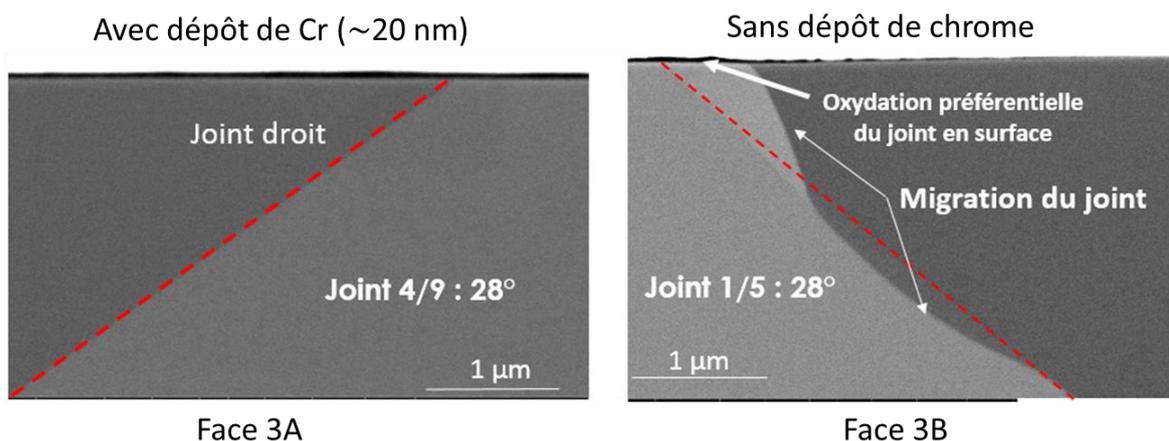


Figure IV - 3-21 : Comparaison entre les joints de grains de la face 3A (avec dépôt en surface) et la face 3B (sans dépôt de chrome).

On peut conclure à partir de ces observations que le dépôt de chrome en surface semble inhiber la migration du joint de grains induite par la diffusion. De plus, la fine couche d'oxyde riche en chrome observée à la surface de tous les joints de grains qui ont migré (Figure IV - 3-7 et Figure IV - 3-21) n'est pas observée dans ce cas. Néanmoins, ce résultat est uniquement vérifié pour le cas du joint 4/9.

L'oxydation semble donc jouer un rôle majeur sur le phénomène de migration des joints de grains induite par la diffusion. Ainsi, le dépôt en surface réduirait l'oxydation de l'Alliage 600.

IV.3.3.3 Oxydation et DIGM

Les observations MEB et MET des joints de grains ont montré que la totalité des joints ayant migré présente une oxydation accentuée en surface. Ces oxydes ont été essentiellement observés en coupe transverse au MEB/FIB. La Figure IV - 3-22 (c) présente deux joints de grains, l'un faiblement désorienté ($\theta = 10^\circ$) et l'autre fortement désorienté ($\theta = 37^\circ$). Le joint 12/14, fortement désorienté, présente une oxydation accentuée en surface alors que le joint 12/13, faiblement désorienté n'est pas oxydé. Ce résultat est confirmé lorsqu'on observe ces deux joints de grains en coupe transverse (Figure IV - 3-22). L'oxydation en surface n'est observée que dans le cas où le joint de grains a migré de sa position d'origine.

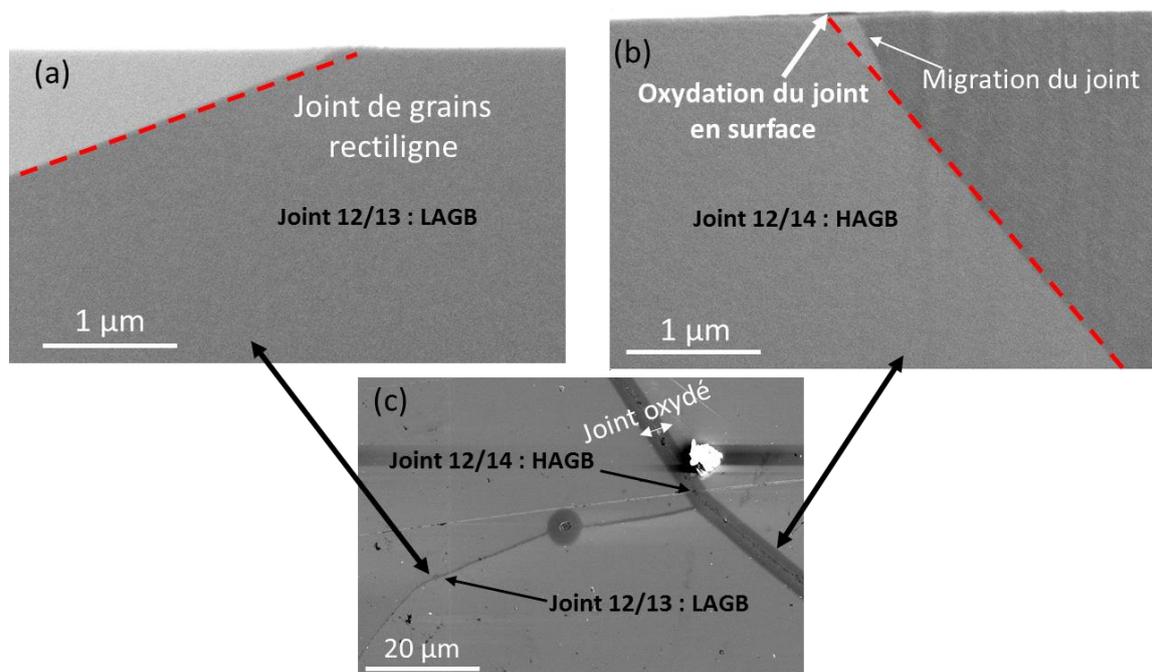


Figure IV - 3-22 : Images MEB des joints 12/13 et 12/14 en coupe transverse (a et b) et en surface (c). Le joint fortement désorienté (joint 12/14) a migré et présente une oxydation accentuée en surface à l'aplomb de la zone affectée par la migration.

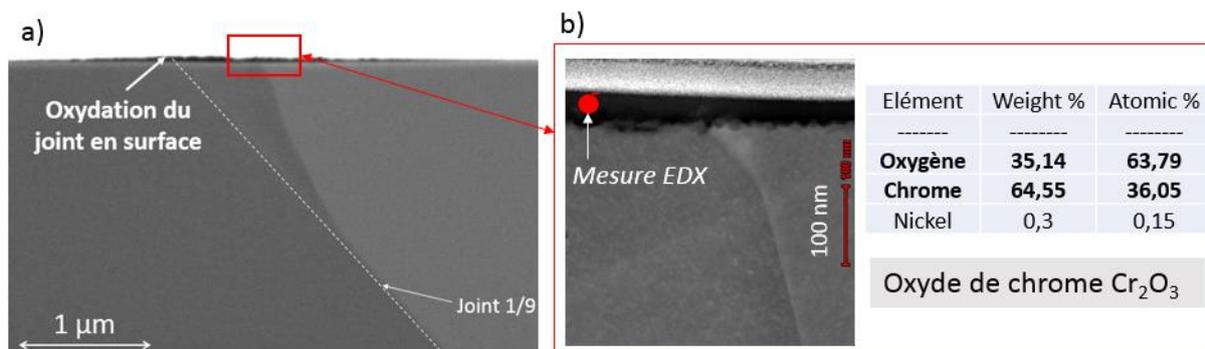


Figure IV - 3-23 : (a) Image MEB/FIB en coupe transverse montrant l'oxydation préférentielle en surface à l'aplomb de la zone affectée par la migration du joint de grains ; b) Analyse STEM-EDX de l'oxyde de surface : la composition est en accord avec la stœchiométrie de la chromine Cr_2O_3 .

Pour déterminer la nature de l'oxyde présent à la surface du joint migrant, des analyses EDX ont été réalisées au MET comme l'indique la Figure IV - 3-23. Les résultats montrent que la composition chimique de l'oxyde est en accord avec la stœchiométrie de la chromine Cr_2O_3 .

IV.3.3.4 Effet de la température

Deux échantillons introduits dans des ampoules sous vide ont été traités thermiquement à 360°C pendant 1000 heures. Le Tableau IV - 3-1 présente les étapes de préparation de ces échantillons ainsi que les joints de grains qui ont été observés.

IV.3.3.4.1 Joints observés après un traitement thermique sous vide à 360°C

Deux joints de grains sont observés sur la face 1B (sans dépôt de chrome) après le traitement thermique. Dans un premier temps, des observations MEB/FIB sont réalisées pour constater l'existence ou non d'un déplacement latéral du joint de grains. La Figure IV - 3-24 présente les images des joints observés en section transverse. On constate qu'il n'y a pas eu de déplacement du joint 1/2. De plus, il semble ne pas y avoir d'oxydation préférentielle à la surface du joint de grains.

Quant au joint 2/4, il apparaît un contraste le long du joint de grains après l'abrasion FIB comme l'indique la Figure IV - 3-24 (b). Afin de vérifier s'il s'agit d'un contraste topographique lié à l'abrasion ionique ou d'un contraste cristallographique dû au déplacement du joint de grains, des observations MET sont effectuées sur ce joint de grains.

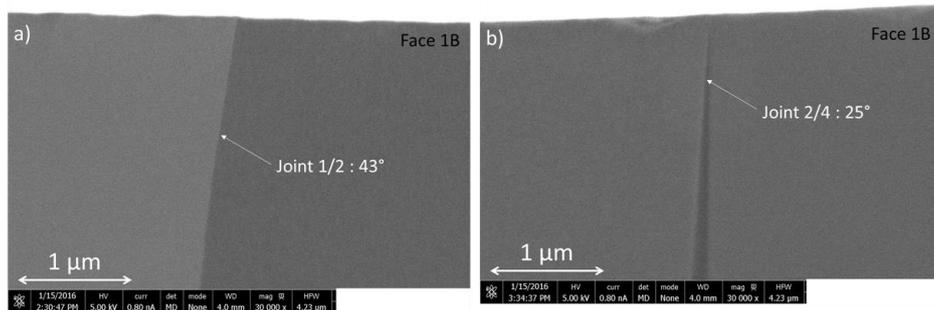


Figure IV - 3-24 : Images MEB/FIB en section transverse de deux joints de grains observés sur la face 1B après un traitement thermique à 360°C , 1000 heures : (a) le joint 1/2 ; (b) le joint 2/4.

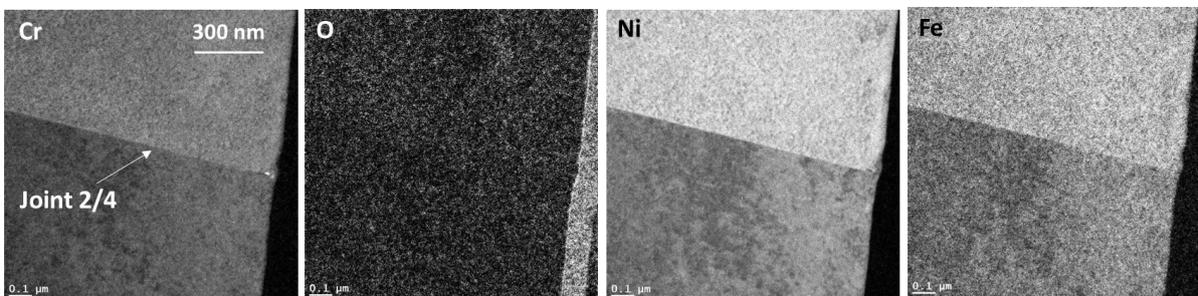


Figure IV - 3-25 : Cartographies chimiques EFTEM des éléments chrome, nickel, fer et oxygène au voisinage du joint de grains 2/4 de la face 1B après un traitement thermique à 360°C , 1000 heures. Pas de déplacement du joint de grains, ni d'appauvrissement en chrome constatés.

La Figure IV - 3-25 présente les cartographies chimiques en imagerie filtrée du chrome, du nickel, du fer et de l'oxygène réalisées au voisinage du joint 2/4. Les résultats montrent qu'il n'y a pas eu de déplacement latéral du joint de grains, ni d'appauvrissement en chrome le long du joint. On note également l'absence d'oxyde riche en chrome en surface à l'aplomb du joint de grains.

IV.3.3.4.2 Comparaison entre les essais à 360°C et 500°C

Un deuxième traitement thermique a été réalisé dans les mêmes conditions (360°C, 1000 heures) dans le but d'observer des joints identiques à l'échantillon CEP1407-3 traité thermiquement pendant 30 heures à 500°C. Les joints communs à ces deux échantillons sont :

- Le joint 4/9 observé sur les faces 2A, 2B et 3A
- Le joint 1/9 observé sur les faces 2A, 2B et 3B.

Le Tableau IV - 3-3 résume les observations réalisées sur l'échantillon traité à 360°C. Une comparaison est également effectuée avec les joints identiques observés après un traitement thermique à 500°C. Les joints d'intérêt pour la comparaison sont indiqués en gras. Les résultats montrent qu'aucun déplacement du joint n'a été observé pour les joints considérés à 360°C. On n'observe pas d'effet de la désorientation du joint de grains sur le phénomène de la DIGM à cette température.

Tableau IV - 3-3 : Résultats des observations en coupe transverse au MEB/FIB des joints de grains des faces 2A, 2B, 3A et 3B après les traitements thermiques sous ampoule.

Joints choisis/désorientation	Traitements thermiques	Faces observées/ Température	Déplacement latéral du joint	Oxydation préférentielle du joint
Joint 2/4 25°	360°C, 1000 h	Face 2A (avec dépôt : AD)	NON	NON
		Face 2B (sans dépôt : SD)	NON	NON
Joint 4/9 28°	360°C, 1000 h	Face 2A	NON	NON
		Face 2B	NON	NON
	500°C, 30 h	Face 3A (AD)	NON	NON
Joint 1/9 37°	360°C, 1000 h	Face 2A	NON	NON
		Face 2B	NON	NON
	500°C, 30 h	Face 3B (SD)	OUI	OUI
Joint 1/2 43°	360°C, 1000 h	Face 2A	NON	NON
		Face 2B	NON	NON

Dans le cas du joint 4/9, aucune DIGM n'a été observée sur la face 3A traitée thermiquement à 500°C, 30 heures. Ce résultat a été présenté plus haut et s'explique par la présence du dépôt de chrome en surface qui ralentirait ou annihilerait le processus de la DIGM pour ce joint.

Par contre, on constate que la DIGM est bien observée dans le cas du joint 1/9, après un traitement thermique à 500°C, 30 heures. La Figure IV - 3-26 présente les images MEB de ce joint retrouvé sur les faces 2A, 2B et 3B des échantillons CEP1407-2 et CEP1407-3. Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet de la température sur le phénomène de la DIGM.

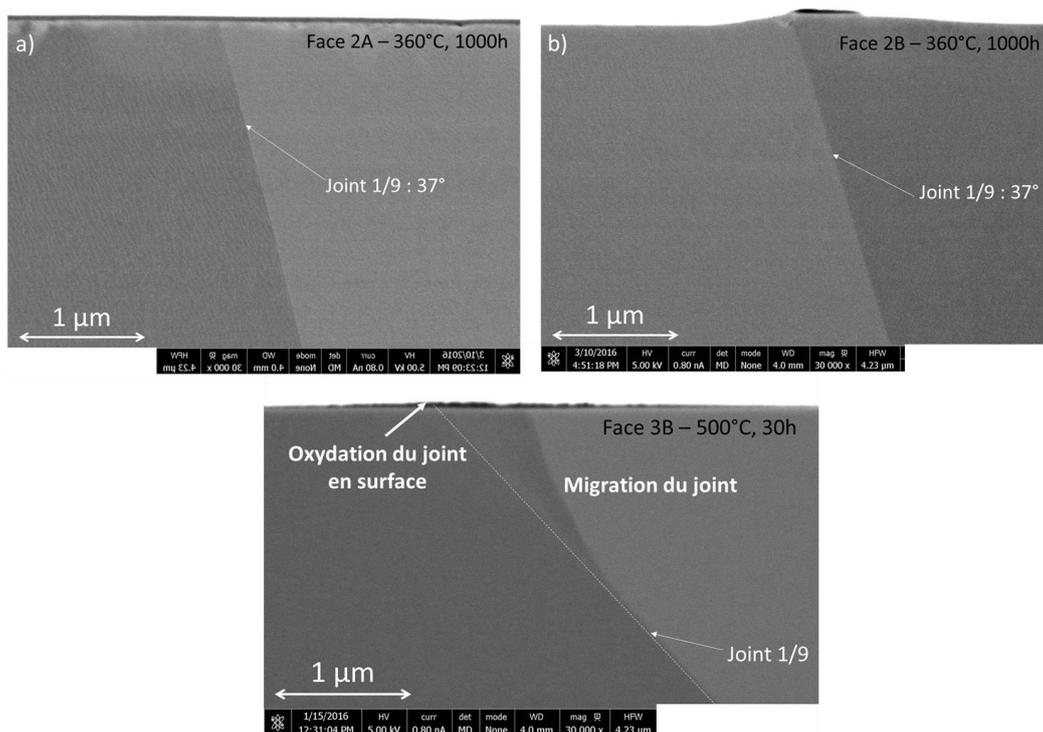


Figure IV - 3-26 : Effet de la température sur la migration des joints de grains illustré par l'observation d'un même joint de grains : a et b) Images MEB/FIB après un traitement thermique à 360°C ; c) Image MEB/FIB après un traitement thermique à 500°C.

IV.3.3.5 Effet de la pré-déformation sur la DIGM

Les traitements thermiques abordés dans cette partie ont été réalisés sur de l'A600 gros grains non déformé et pré-déformé jusqu'à une déformation macroscopique de 10%, avec dépôt de Cr en surface, dans le cadre des travaux de thèse de Chetroui (Chetroui, 2015). Toutefois, les analyses en termes de DIGM ont fait partie du travail de la thèse.

Le Tableau IV - 3-4 donne un bref résumé des traitements thermiques effectués. Nous renvoyons le lecteur au manuscrit de Chetroui (Chetroui, 2015) pour plus de détails sur la réalisation de ces essais.

Les conditions des traitements thermiques sont gardées identiques pour les deux échantillons afin de mettre en évidence l'effet de la pré-déformation. Des lames minces ont été prélevées au niveau des joints de grains mentionnés dans le Tableau IV - 3-4.

Tableau IV - 3-4 : Tableau récapitulatif des essais réalisés dans le cadre de la thèse de Chetroui (Chetroui 2015). Les valeurs entre parenthèses indiquent le taux de déformation moyen dans le grain considéré.

Nom de l'échantillon	EP1407-1	EP1406-1
Conditions expérimentales	Dépôt de Cr suivi d'un traitement thermique à 500°C, 30 heures	Pré-déformation à 10%, puis dépôt de chrome suivi d'un traitement thermique à 500°C, 30 heures.
Grains adjacents étudiés et état de déformation	Grains 2 / 3 (non déformé)	Grains 2 / 3 (20% / 5%)

La Figure IV - 3-27 (a) présente les cartographies chimiques réalisées près de la surface au niveau joint 2/3 sur l'échantillon non déformé EP1407-1. Ces cartographies montrent l'existence d'une zone appauvrie en chrome qui s'étend le long du joint de grains.

Ces zones appauvries ont également été observées le long du même joint 2/3 observé sur l'échantillon pré-déformé avant le traitement thermique EP1406-1 (Figure IV - 3-27). On peut constater que ces appauvrissements en chrome sont associés à un déplacement du joint de grains, ce qui permet de conclure que la DIGM a eu lieu pour ces joints de grains. On note ici que ces échantillons ont été recouverts au préalable d'un dépôt de chrome d'épaisseur identique à celle fixée dans cette étude (20 nm). Ces résultats semblent donc contradictoires avec les conclusions apportées pour le joint 4/9 traité thermiquement dans les mêmes conditions à 500°C, 30 heures (paragraphe 0). Des études complémentaires incluant différents paramètres (désorientation du joint de grains, épaisseur du dépôt) pourront apporter plus d'informations concernant la nature de l'effet d'un dépôt de chrome en surface sur la DIGM.

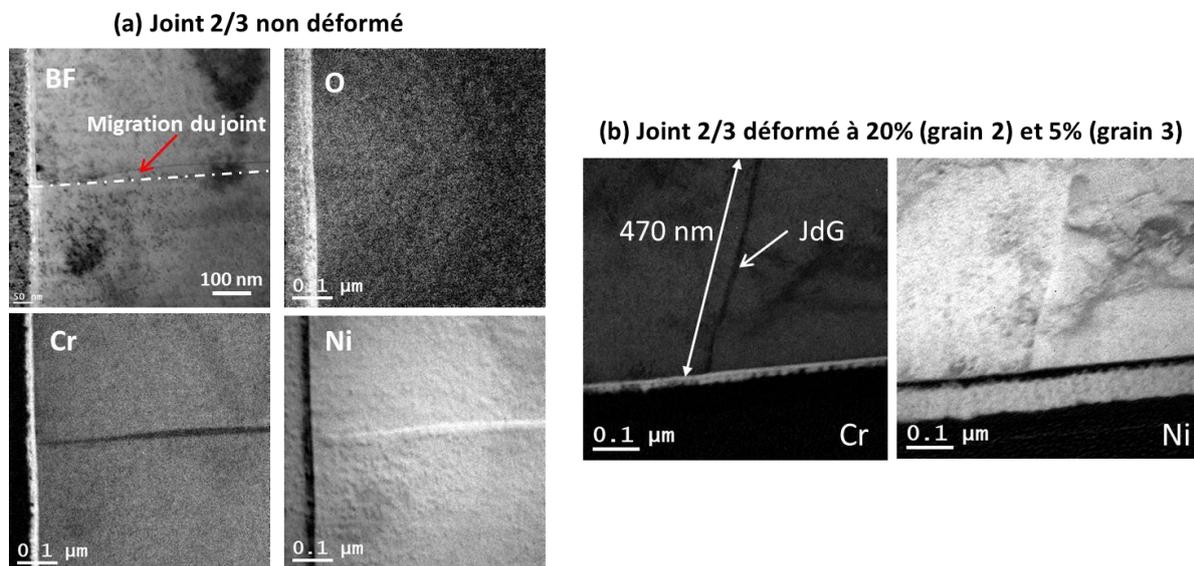


Figure IV - 3-27 : Cartographies chimiques (mode EFTEM) obtenues sur le joint de grains 2/3 après traitement thermique des échantillons : (a) échantillon non déformé EP1407-1; (b) échantillon déformé macroscopiquement à 10% EP1406-1. Les joints 2/3 de chaque échantillon sont identiques, car ils sont prélevés sur des faces adjacentes.

Comme les joints 2/3 des deux échantillons sont identiques, il est possible d'étudier l'effet d'une pré-déformation sur le phénomène de migration des joints de grains induite par la diffusion.

La teneur en Cr dans les zones appauvries pour les deux joints de grains est mesurée par analyses EDX effectuées le long de ces joints de grains. Sur la Figure IV - 3-28, est indiquée l'évolution des teneurs en chrome moyennes dans les zones appauvries mesurées pour chacun des échantillons. On peut voir que la déchromisation varie énormément le long d'un même joint de grains. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la zone appauvrie en chrome disparaît au moment où le joint de grains, ondulant sur lui-même, revient à sa position d'origine (voir Figure IV - 3-29).

La déchromisation observée à la surface du joint de grains est plus importante dans le cas du joint ayant été pré-déformé (Figure IV - 3-28). Les images MET montrent également que le déplacement

du joint de grains est beaucoup plus important près de la surface après une pré-déformation (Figure IV - 3-27). Ce résultat mérite toutefois d'être confirmé.

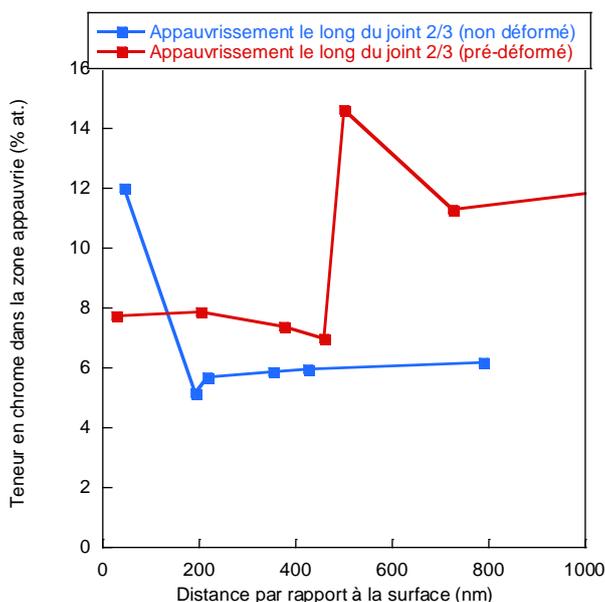


Figure IV - 3-28 : Taux de déchromisation mesurée le long des joints de grains 2/3 des échantillons non déformé et pré-déformé.

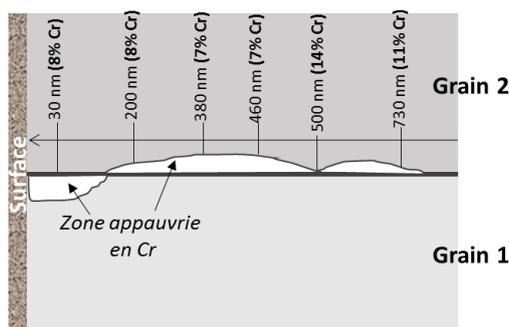


Figure IV - 3-29 : Illustration du caractère ondulatoire du joint de grains réalisés à partir des mesures EDX du joint 2/3 de l'échantillon pré-déformé.

Cette partie concernant l'influence de la pré-déformation sur le phénomène de DIGM n'est pas assez aboutie pour apporter des conclusions avérées à ce propos. Néanmoins, on a pu constater que la migration du joint de grains induite par la diffusion est observée pour les échantillons déformés et pré-déformés.

Pour des études futures, il est proposé de caractériser un plus grand nombre de joint de grains non déformés et pré-déformés, afin de bien définir l'influence d'une pré-déformation sur la DIGM.

IV.3.4 Synthèse

Le Tableau IV - 3-5 résume les résultats obtenus suite aux observations des joints de grains après les traitements thermiques sous vide. L'influence des paramètres comme la désorientation du joint, le dépôt de chrome en surface et la température, sur la DIGM est abordée.

Tableau IV - 3-5 : Récapitulatif des observations réalisées sur les joints de grains montrant l'influence des différents paramètres sur le phénomène de la DIGM. La distance de déplacement du joint (en nm) et l'angle d'inclinaison du joint qui a migré sont indiqués pour les cas où la DIGM est observée.

Température, temps	Etat de surface avant l'essai	Joints étudiés	désorientation	DIGM observée	Influence des paramètres
360°C, 1000 heures, sous vide	Avec dépôt Cr	Joint 4/9 (face 2A)	28°	NON	✓ Effet de la température Pas de DIGM observée à basse température (360°C). Absence d'oxydation préférentielle du joint en surface. ✓ Effet de la désorientation Pas d'effet de la désorientation du joint de grains sur la DIGM à 360°C. ✓ Effet du dépôt en surface Aucun effet du dépôt.
		Joint 1/9 (face 2A)	37°	NON	
	Sans dépôt Cr	Joint 4/9 (face 2A)	28°	NON	
		Joint 1/9 (face 2A)	37°	NON	
500°C, 30 heures, sous vide	Avec dépôt Cr	Joint 4/9 (face 3A)	28°	NON	✓ Effet de la température DIGM observée pour le joint 1/9 après l'essai à 500°C. Pas de DIGM sur le même joint à 360°C. ✓ Effet du dépôt en surface Comparaison faite pour des joints de même désorientation : Le dépôt de chrome inhibe le processus de DIGM dans le cas du joint 4/9. ✓ Effet de la désorientation <ul style="list-style-type: none"> - Pas de DIGM pour les joints faiblement désorientés (<15°), - DIGM plus importante pour les joints de grains de désorientation comprise entre 20° et 30°, - Le phénomène est réduit pour des joints dont la désorientation est supérieure à 30°.
	Sans dépôt Cr	Joint 1/9 (face 3B)	37°	OUI 400 nm 10°	
		Joint 1/5	28°	OUI 720 nm 36°	
		Joint 12/14	37°	OUI 180 nm 13°	
		Joint 12/13	10°	NON	

La migration des joints de grains induite par la diffusion a été mise en évidence dans des conditions d'essais favorisant la diffusion rapide du chrome pour former l'oxyde de surface. Ce phénomène a été observé après un traitement thermique sous vide à 500°C. Toutefois, aucune DIGM n'a été mise en évidence après un traitement thermique sous vide à 360°C pendant 1000 heures.

L'absence de DIGM sur les joints de grains des faces 1B, 2A et 2B traités à 360°C, 1000 heures peut s'expliquer par l'absence d'oxydation préférentielle en surface à l'aplomb de ces joints de grains. En effet, les conditions de l'essai (basse température, échantillon sous ampoule), ne sont pas propices à la formation d'un oxyde riche en chrome en surface. L'oxydation étant la force motrice de la diffusion intergranulaire du chrome, la migration des joints de grains induite par la diffusion dépendrait donc des conditions d'oxydation du milieu.

En rapport avec le thème de cette étude qu'est la corrosion sous contrainte (CSC), il serait intéressant d'étudier la migration des joints de grains induite par la diffusion après une exposition des échantillons en milieu primaire. Ce travail fait l'objet de la partie suivante.

IV.4 Mise en évidence de la DIGM après oxydation en milieu primaire

IV.4.1 Oxydation en milieu primaire

L'objectif de ces essais est d'étudier la migration des joints de grains induite par la diffusion dans les conditions caractéristiques de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 dans le milieu primaire des réacteurs à eau sous pression (REP).

IV.4.1.1 Matériau

Le matériau utilisé provient du barreau d'Alliage 600 modèle à gros grains dont les caractéristiques sont décrites dans le paragraphe IV.2.2.1 de ce chapitre. Le même matériau est donc utilisé pour l'essai en milieu primaire.

Le Tableau IV - 4-1 présente les échantillons testés. L'échantillon « zone2-1 » est choisi comme la référence de l'étude. Une comparaison sera établie entre les joints de grains pris à l'état de référence et les joints de grains de l'échantillon « zone2-2 », après l'essai d'oxydation. Ces échantillons ont été polis selon la procédure décrite dans le paragraphe IV.2.2.2. Le polissage final est réalisé avec une suspension de silice colloïdale de type OP-S.

Par la suite, des analyses EBSD sont réalisées dans le but de déterminer les joints de grains identiques entre les deux échantillons. La Figure IV - 4-1 présente les cartographies des joints de grains des faces adjacentes z2-1B et z2-2A. Deux joints de grains communs aux deux faces sont choisis : le joint e/g et le joint i/f.

Tableau IV - 4-1 : Récapitulatif de la préparation des échantillons pour l'essai d'oxydation en milieu primaire. Les joints indiqués en « bleu » sont les joints identiques aux faces adjacentes des échantillons zone2-1 et zone2-2. L'échantillon CEP1407-1, déjà étudié plus haut, sera également oxydé en milieu primaire.

Echantillons	Faces étudiées	Préparation de la face	Essais réalisés	Joints étudiés	Remarques
zone2-1	Face z2-1B	- EBSD - Marquage - Pas de dépôt	Aucun essai réalisé sur cet échantillon	Joint e/g	Echantillon de référence pour comparer avec l'échantillon zone2-2.
				Joint i/f	
zone2-2	Face z2-2A (adjacente à la face z2-1B)	- EBSD - Marquage - Pas de dépôt	Oxydation en milieu primaire (340°C, 1000 heures, 30 mL H/kg H ₂ O)	Joint a/d	Etude de l'oxydation en milieu primaire sur la DIGM.
				Joint e/g	
				Joint i/f	
				Joint i/h	
CEP1407-1 (voir Tableau IV - 3-1)	Face 1B	- EBSD - Pas de marquage, - Dépôt de Cr	Oxydation en milieu primaire (340°C, 1000 heures, 30 mL H/kg H ₂ O)	Joint 1/2	Echantillon déjà étudié après un traitement thermique à 360°C, 1000 heures.
				Joint 2/4	

L'échantillon CEP1407-1, qui a déjà subi un traitement thermique sous vide à 360°C pendant 1000 heures (voir Tableau IV - 3-1) et pour lequel aucune migration de joints de grains n'a été observée a ensuite été oxydé pendant 1000 heures à 340°C en milieu primaire.

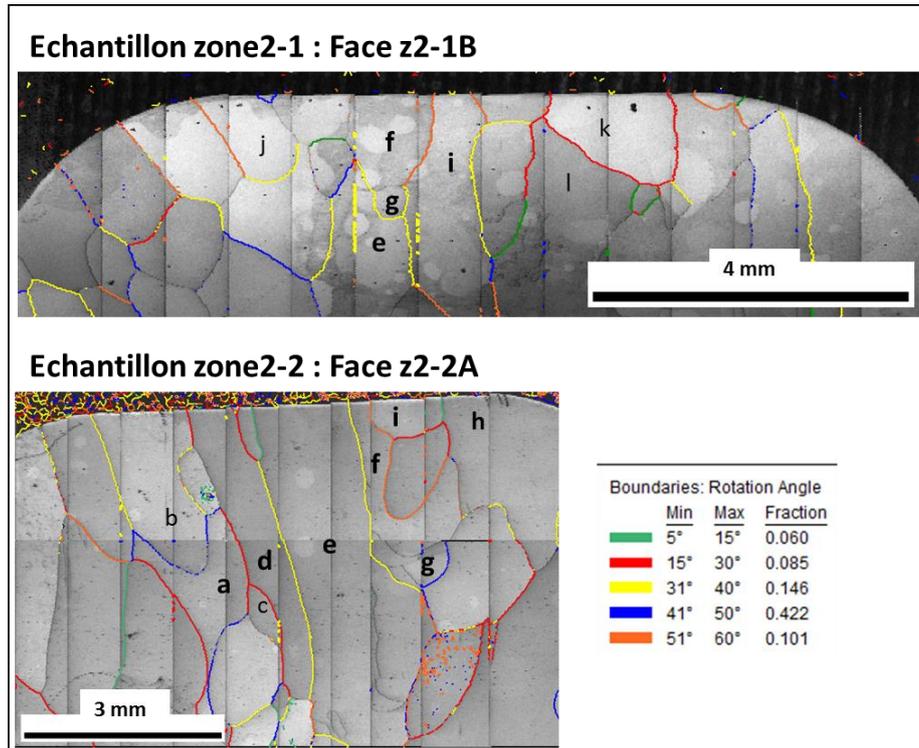


Figure IV - 4-1 : Cartographies des désorientations des joints de grains des faces adjacentes des échantillons « zone2-1 » et « zone2-2 ». Les lettres correspondent aux grains identiques. En gras, sont indiqués les grains bordant les joints de grains observés.

IV.4.1.2 Déroulement de l'essai

L'essai est réalisé en milieu primaire simulé à une température de 340°C dans un autoclave en acier inoxydable de 200 mL. Le milieu primaire simulé est de l'eau de qualité millipore contenant 1000 ppm de bore sous forme d'acide borique et 2 ppm de lithium sous forme de lithine. La concentration en hydrogène dans le milieu est fixée à 30 mL H₂/ kg H₂O. Les échantillons « zone2-2 » et « CEP1407-1 » (Tableau IV - 4-1) sont immergés dans ce milieu pour une durée d'essai de 2×500 heures.

La Figure IV - 4-2 représente le diagramme de stabilité du couple Ni/NiO ([Morton et al., 2001](#)). Le point correspondant aux conditions de l'essai d'oxydation est ajouté dans le graphe. On constate que l'essai se situe en dehors du domaine de stabilité de l'oxyde NiO. Selon Terachi et al ([Terachi et al., 2003](#)), les cristallites formés en dehors du domaine de stabilité de NiO sont riches en fer, chrome et nickel. A l'inverse, dans le domaine de stabilité de NiO, ces oxydes sont plutôt riches en nickel.

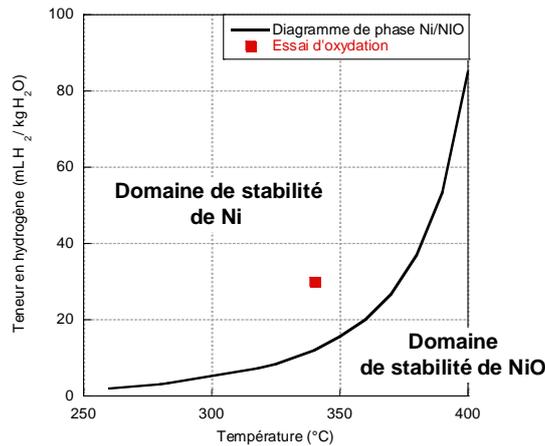


Figure IV - 4-2 : Diagramme de stabilité thermodynamique du couple Ni/NiO (Morton et al., 2001). Le point en rouge correspond aux conditions de l'essai de d'oxydation

IV.4.2 Résultats

IV.4.2.1 Observations de la surface après l'oxydation

Après l'essai d'oxydation, les échantillons exposés au milieu primaire sont observés au microscope optique afin de caractériser la morphologie des grains. La Figure IV - 4-3 montre les images optiques des grains de l'échantillon « zone2-2 » avant et après l'essai d'oxydation en milieu primaire. Après l'oxydation, on constate que le contraste est plus marqué au niveau de certains grains, qui se distinguent par des colorations différentes (voir Figure IV - 4-3.b). On peut donc supposer que l'oxydation des grains n'est pas identique, ce qui est cohérent avec la littérature.

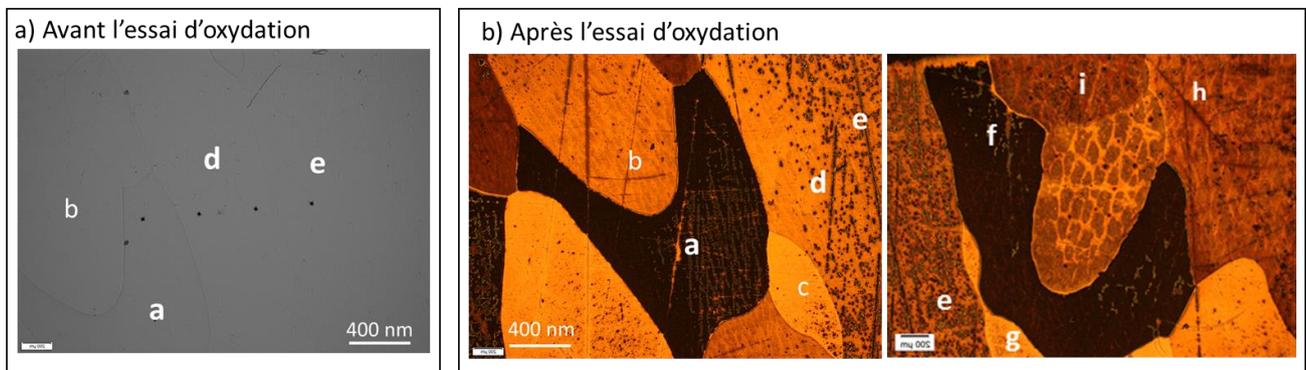


Figure IV - 4-3 : Images au microscope optique de l'échantillon « zone2-2 » montrant les grains a, b d et e : avant l'essai d'oxydation (figure a) et après l'essai d'oxydation (figure b).

En effet, Marchetti et Soulas (Marchetti, 2007, Soulas, 2012) ont montré l'influence de l'orientation cristallographique des grains sur la cinétique d'oxydation de l'Alliage 600 et de l'acier 316L, respectivement.

La Figure IV - 4-4 (b) présente les images MEB des grains observés à la surface de l'échantillon zone2-2 après exposition en milieu primaire. On constate que la densité de cristallites dans un grain dépend de l'orientation cristallographique du grain. En effet, les grains ayant une orientation proche de $\langle 111 \rangle$ (le grain « i »), s'oxydent préférentiellement par rapport aux grains proches de l'orientation $\langle 001 \rangle$ (le grain « f »).

On remarque également que la cinétique d'oxydation du grain « d » (orientation proche de $\langle 001 \rangle$) est plus lente que celle du grain « a » (orientation proche de $\langle 101 \rangle$). Ces résultats sont cohérents avec les observations de Soulas ([Soulas, 2012](#)) qui montrent que la cristallisation de la couche d'oxyde est plus importante sur les grains $\langle 101 \rangle$ que sur les grains $\langle 001 \rangle$.

Enfin, deux grains, présentant des orientations cristallographiques proches, ont été observés après l'essai d'oxydation (Figure IV - 4-4.b). On peut voir que la couche d'oxyde formée à la surface des grains « i » et « h » est quasi-identique pour les deux grains. Ce résultat confirme également l'effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation. D'après Soulas ([Soulas, 2012](#)), cet effet de l'orientation du grain se manifeste principalement dans la couche interne de l'oxyde, avec une différence d'épaisseur dépendant des relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde.

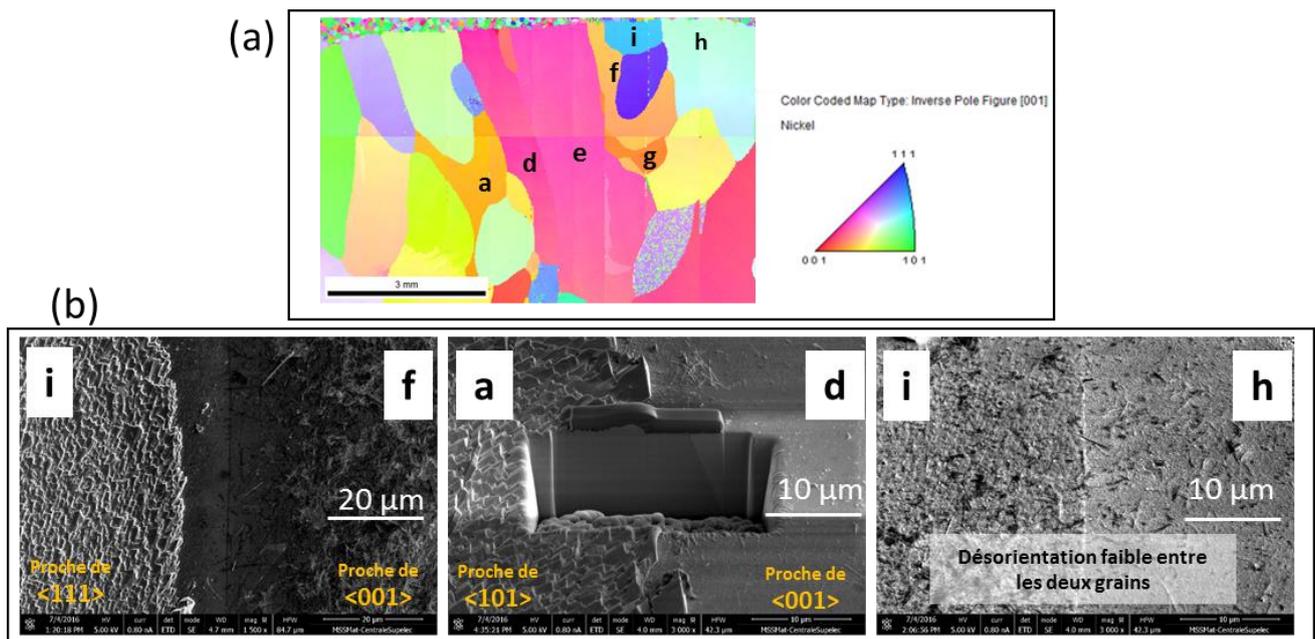


Figure IV - 4-4 : (a) Cartographie de figures de pôles inverse de la face z2-2A de l'échantillon zone2-2, montrant l'orientation cristallographique des grains étudiés. (b) Images MEB après exposition de l'A600 en milieu primaire pris au voisinage des joints de grains i/f, a/d et i/h. Ces images illustrent l'effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation.

IV.4.2.2 Effet de l'oxydation en milieu primaire sur la DIGM

II.4.2.2.1 Comparaison entre l'état de référence et l'état oxydé

Deux joints de grains sont observés pour la comparaison entre l'état de référence (sans traitement thermique et sans oxydation) et l'état après l'oxydation.

La Figure IV - 4-5 présente les résultats observés sur le joint de grains e/g de désorientation $\theta = 35^\circ$. Le joint de grains est parfaitement rectiligne à l'état de référence. Après exposition en milieu primaire, on constate tout d'abord la présence d'oxydes intergranulaires sur une profondeur de près de $2,3 \mu\text{m}$. La pénétration d'oxyde observée est similaire aux observations faites dans la littérature sur l'Alliage 600 après exposition en milieu primaire. Les oxydes intergranulaires définis dans la littérature sont des oxydes riches en chrome, pouvant contenir un peu de nickel ([Thomas et al., 2000](#), [Lim et al., 2013](#), [Olszta et al., 2013](#)).

La progression de l'oxyde intergranulaire le long du joint de grains e/g n'est pas rectiligne ce qui laisse supposer que le joint a migré au cours de l'essai (Figure IV - 4-5.d). Ce caractère « ondulatoire » du joint de grains est similaire à ce qui a été observé sur d'autres joints après un traitement thermique pendant 30 heures à 500°C et sans oxydation intergranulaire.

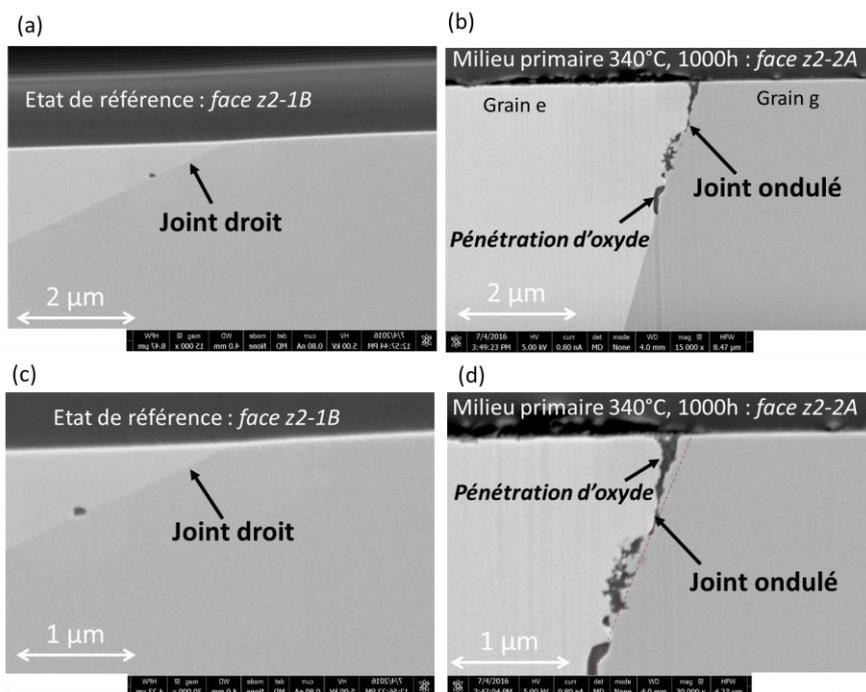


Figure IV - 4-5 : Images MEB/FIB en section transverse du joint e/g commun aux faces z2-1B et z2-2A : (a) et (c) sur la face z2-1B non oxydée ; (b) et (d) sur la face z2-2A oxydée en milieu primaire.

Des observations sont également réalisées sur le joint i/f (Figure IV - 4-6). On constate que ce joint est également oxydé. La profondeur de l'oxyde mesuré est d'environ 3,5 µm.

En dehors de l'oxydation, on remarque que le joint i/f est parfaitement rectiligne ce qui suggère que le joint de grains n'a pas migré dans ce cas. L'absence de migration ici peut s'expliquer par la forte désorientation de ce joint de grains ($\theta > 51^\circ$).

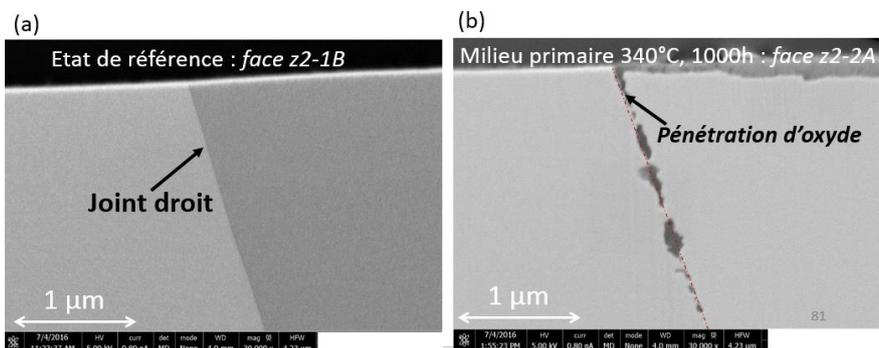


Figure IV - 4-6 : Images MEB/FIB en section transverse du joint i/f commun aux faces z2-1B et z2-2A : (a) sur la face z2-1B non oxydée ; (b) sur la face z2-2A oxydée en milieu primaire.

II.4.2.2.2 Comparaison entre l'état traité thermiquement et l'état oxydé

Les résultats présentés précédemment dans la section 0 de ce chapitre avaient permis de conclure qu'aucun déplacement des joints de grains n'a été observé après un traitement thermique à 360°C, 1000 heures, sous vide. Par la suite, le même échantillon a été exposé au milieu primaire, afin d'étudier le rôle de l'oxydation sur la DIGM.

La Figure IV - 4-7 présente les résultats. On constate qu'après exposition à un milieu favorable à l'oxydation, le déplacement des joints de grains est observé. L'oxydation est donc fortement liée à la DIGM. Il est également constaté que le déplacement du joint 2/4 ($\theta = 25^\circ$) est beaucoup plus important que celui du joint 1/2 ($\theta = 43^\circ$).

Ce résultat confirme la conclusion selon laquelle les désorientations du joint favorables à la DIGM se situeraient entre 20-30° (voir la section IV.3.4).

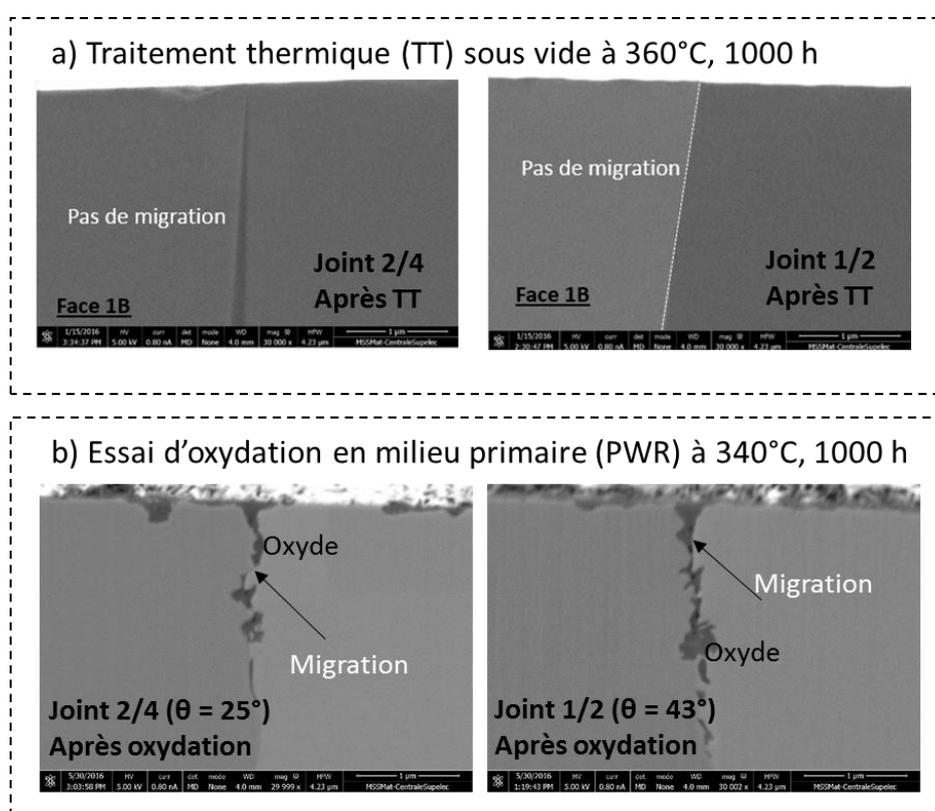


Figure IV - 4-7 : Comparaison entre l'état traité thermiquement et l'état oxydé ; observation sur les mêmes joints de grains de l'échantillon CEP1407-1.

Des observations MET sont réalisées dans le but de vérifier si le déplacement du joint de grains après exposition en milieu primaire est bien associé à une modification de la composition chimique de l'alliage au voisinage du joint. Les résultats sont présentés sur la Figure IV - 4-8. Les cartographies chimiques indiquent un appauvrissement en chrome mesuré le long du joint de grains. Cet appauvrissement en chrome est bien lié au déplacement du joint de grains.

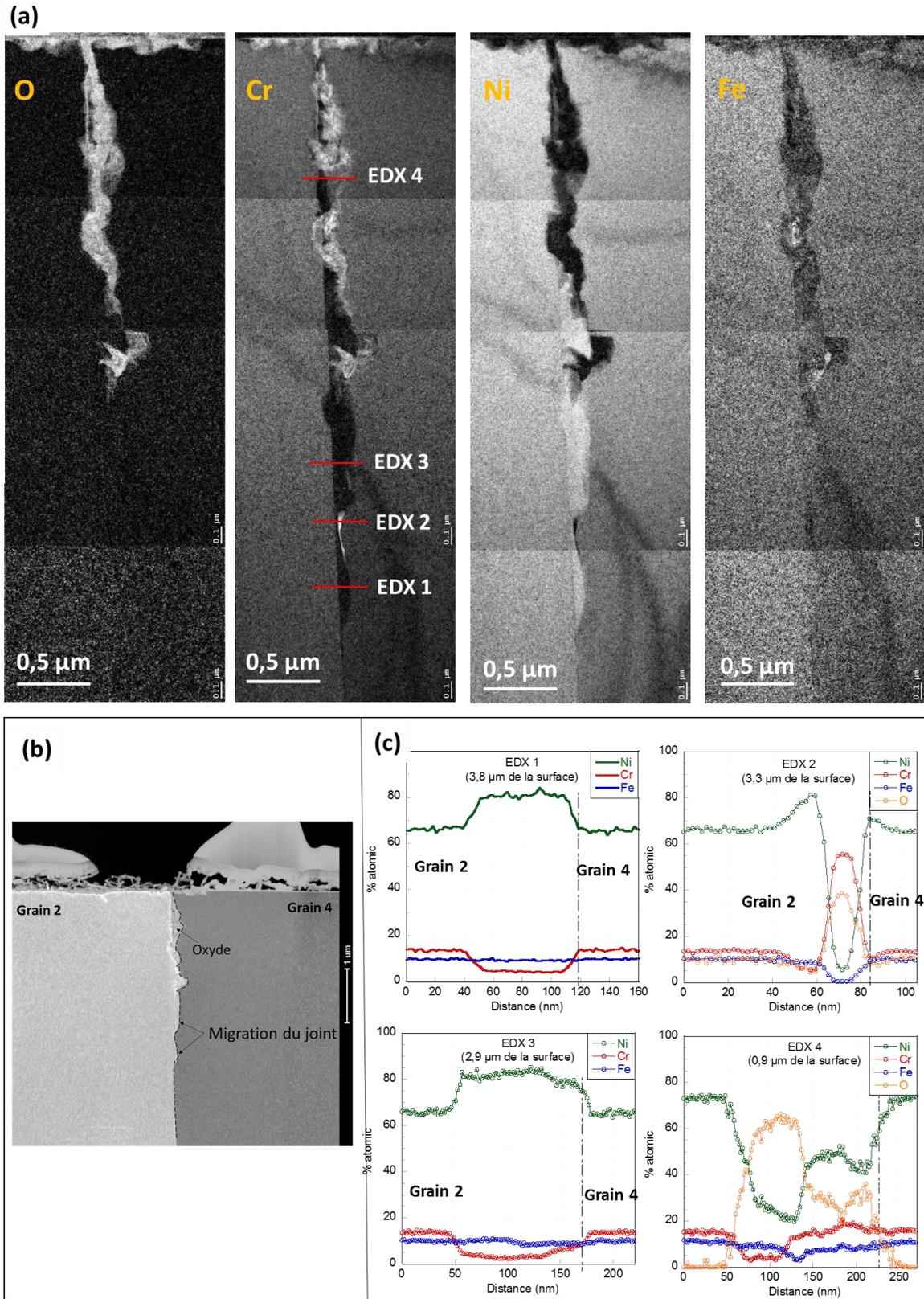


Figure IV - 4-8 : (a) Cartographies EFTEM montrant l'oxydation du joint 2/4, ainsi que l'appauvrissement en chrome (enrichissement en nickel) associé à la DIGM. (b) Image STEM-DF montrant la migration du joint de grains oxydé. (c) Profils EDX réalisés le long du joint de grains à différentes profondeurs. Les zones d'acquisition des profils sont indiquées sur la cartographie chimique du chrome.

Des profils EDX sont réalisés à différentes profondeurs le long du joint de grains (Figure IV - 4-8). Les résultats montrent :

- ✓ en front d'oxydation : un appauvrissement dissymétrique en chrome, mesuré uniquement dans le grain 2 (profil EDX 1 et EDX 3)
- ✓ du côté adjacent à l'oxyde : un appauvrissement dissymétrique en chrome, observé uniquement dans le grain 2 (profil EDX 2).

Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites en pointe de fissure de CSC par les auteurs Laghoutaris et Lim ([Laghoutaris, 2009](#), [Lim et al., 2013](#)). L'hypothèse que la DIGM serait à l'origine des appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure sera détaillée dans le chapitre consacré à la discussion.

IV.4.2.3 Effet de la désorientation des joints de grains

L'effet de la désorientation des joints de grains sur l'oxydation intergranulaire et la DIGM est abordé dans cette partie. Le Tableau IV - 4-2 présente les résultats obtenus sur les joints observés après exposition en milieu primaire. Ces résultats montrent que :

- ✓ La profondeur de pénétration de l'oxyde augmente avec la désorientation du joint de grains,
- ✓ La DIGM est observée pour les joints de grains fortement désorientés, avec un effet maximum pour les désorientations comprises entre 20-30°. Au-delà de 50°, la DIGM devient inexistante.

Tableau IV - 4-2 : Tableau récapitulatif montrant l'effet de la désorientation du joint de grains sur la DIGM et l'oxydation intergranulaire.

Joint choisis	Désorientation	DIGM observée	Mesure du déplacement latéral du joint en surface	Profondeur de la pénétration d'oxyde
Joint i/h	8°	NON	-	1,0 µm
Joint a/d	25°	OUI	310 nm	2,1 µm
Joint 2/4	25°	OUI	354 nm	2,0 µm
Joint e/g	35°	OUI	250 nm	2,3 µm
Joint 1/2	43°	OUI	242 nm	2,5 µm
Joint i/f	51 - 60°	NON	-	3,5 µm

La même conclusion a été proposée sur l'effet de la désorientation du joint après un traitement thermique à 500°C. Sur la Figure IV - 4-9, les graphes donnant l'évolution de la distance latérale parcourue par le joint de grains, en fonction de la désorientation sont représentés. On constate qu'il

apparaît une tendance générale pour les deux d'essais, avec un effet maximum de la DIGM autour de 20-30°.

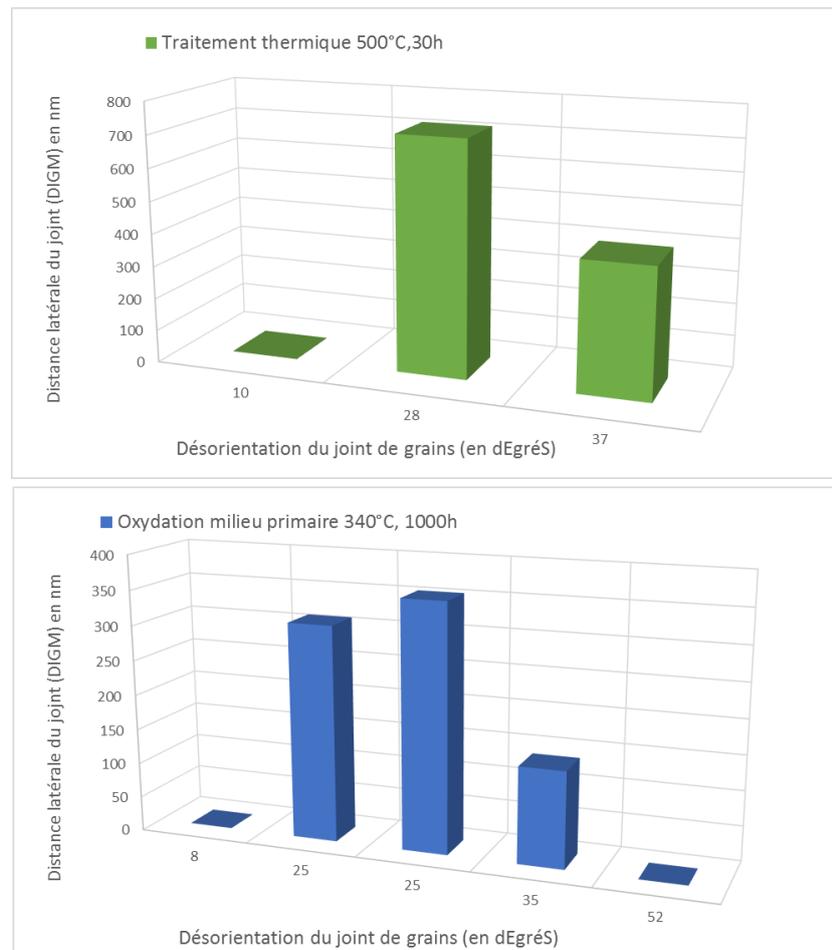


Figure IV - 4-9 : Evolution de la distance latérale (mesurée en surface) parcourue par le joint de grains suite à la DIGM en fonction de la désorientation. La tendance est la même que ce soit dans le cas des traitements thermiques ou des essais d'oxydation.

IV.5 Discussion sur la DIGM

La migration des joints de grains induite par la diffusion a été mise en évidence sur l'Alliage 600 modèle à gros grains, après des traitements thermiques et des essais d'oxydation en milieu primaire. Les observations MEB/FIB et MET des joints de grains ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres (désorientation du joint, milieu oxydant et température) sur la DIGM.

Concernant l'effet de la désorientation du joint de grains, il a été montré que la DIGM est plus importante pour les joints de grains de désorientation comprise entre 20° et 30°. Ce résultat est retrouvé systématiquement après des traitements thermiques sous vide ou après l'essai d'oxydation. La température influe également sur le phénomène de DIGM. Il est supposé que la température accélère la diffusion intergranulaire du chrome, qui à son tour induirait le déplacement du joint de grains, selon le mécanisme proposé par Ballufi (voir paragraphe IV.1.2.4.2). Cette analyse expliquerait l'absence de DIGM après un traitement thermique sous vide à 360°C, 1000 heures.

Néanmoins, il a été montré que la DIGM est observé après exposition de l'Alliage 600 en milieu primaire, pour une température de 340°C et une durée de 1000 heures. Ainsi, l'effet de l'oxydation sur la DIGM a été mis en évidence au moyen de ces essais.

Toutefois, certaines interrogations restent à éclaircir.

Est-il possible de prévoir vers quel grain le joint va migrer ?

Une hypothèse est émise sur le fait que la direction de déplacement du joint vers l'un des deux grains ne serait pas aléatoire. La direction prise par le joint lors de la DIGM pourrait être liée à la cinétique d'oxydation de l'alliage en surface. En effet, la cinétique d'oxydation d'un grain dépend de son orientation cristallographique. Ce phénomène a été évoqué dans le paragraphe IV.4.2.1. Il a été montré qu'il existe des orientations cristallines pour lesquelles la cinétique d'oxydation de surface est plus rapide. Pour les joints observés dans cette étude après exposition en milieu primaire, les résultats permettent de dire que l'oxydation est plus rapide pour les grains orientés <111> en comparaison des grains orientés <001>. De même, la croissance de l'oxyde de surface des grains <101> semble plus importante que celle des grains <001>.

Les travaux de Soulas ([Soulas, 2012](#)) portant sur l'effet de la cristallographie sur l'oxydation des aciers austénitiques 316L ont également montré que la formation de la couche interne de l'oxyde est plus rapide pour l'orientation <111> puis décroît pour les orientations <001> et <110>. Soulas explique ce résultat par la relation d'épitaxie existant entre le substrat métallique et les couches d'oxyde. Ainsi, la cinétique de croissance serait proportionnelle au nombre de relations d'épitaxie possible pour une orientation donnée. Plus le nombre est élevé, plus la cinétique est rapide.

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde est plus rapide pour les grains proches de l'orientation <111> et plus lente pour l'orientation <001>. Suite à ces observations, un tableau résumant les observations faites sur les joints de grains qui ont migré est établi (Tableau IV - 5-1). Les résultats semblent concorder sur le fait que les joint de grains semblent migrer préférentiellement vers le grain dont la cinétique d'oxydation est la plus lente.

Tableau IV - 5-1 : relation entre l'orientation cristallographique du grain et la direction de migration choisie par le joint. Le grain pour lequel la cinétique d'oxydation en surface est la plus rapide est systématiquement noté à gauche dans la colonne 3.

Type d'essais	Joints	Orientation approximative de chaque grain	Déplacement latéral du joint en surface ¹
Traitement thermique sous vide (500°C, 30h)	1/9	Grain 1 : proche <111> & Grain 9 : proche <001>	Vers le grain 9
	1/5	Grain 1 ~ <111> & Grain 5 ~ <001>	Vers le grain 5
	12/14	Grain 12 ~ <101> & Grain 14 ~ <001>	Vers le grain 14
Oxydation en milieu primaire (340°C, 1000h)	a/d	Grain a ~ <101> & Grain d ~ <001>	Vers le grain d
	1/2	Grain 1 ~ <111> & Grain 2 éloigné de <001>	Vers le grain 2
	2/4	Grain 2 ~ <001> & Grain 4 : plus proche de <001> que le grain 2.	Vers le grain 4

Un exemple de l'effet de l'orientation du grain sur la direction de migration du joint de grains est indiqué sur la Figure IV - 5-1. On constate que la couche d'oxyde du grain 2 est légèrement plus épaisse que celle du grain 4 (Figure IV - 5-1.a). On remarque également que le joint de grains se déplace latéralement vers le grain 4 (Figure IV - 5-1.b).

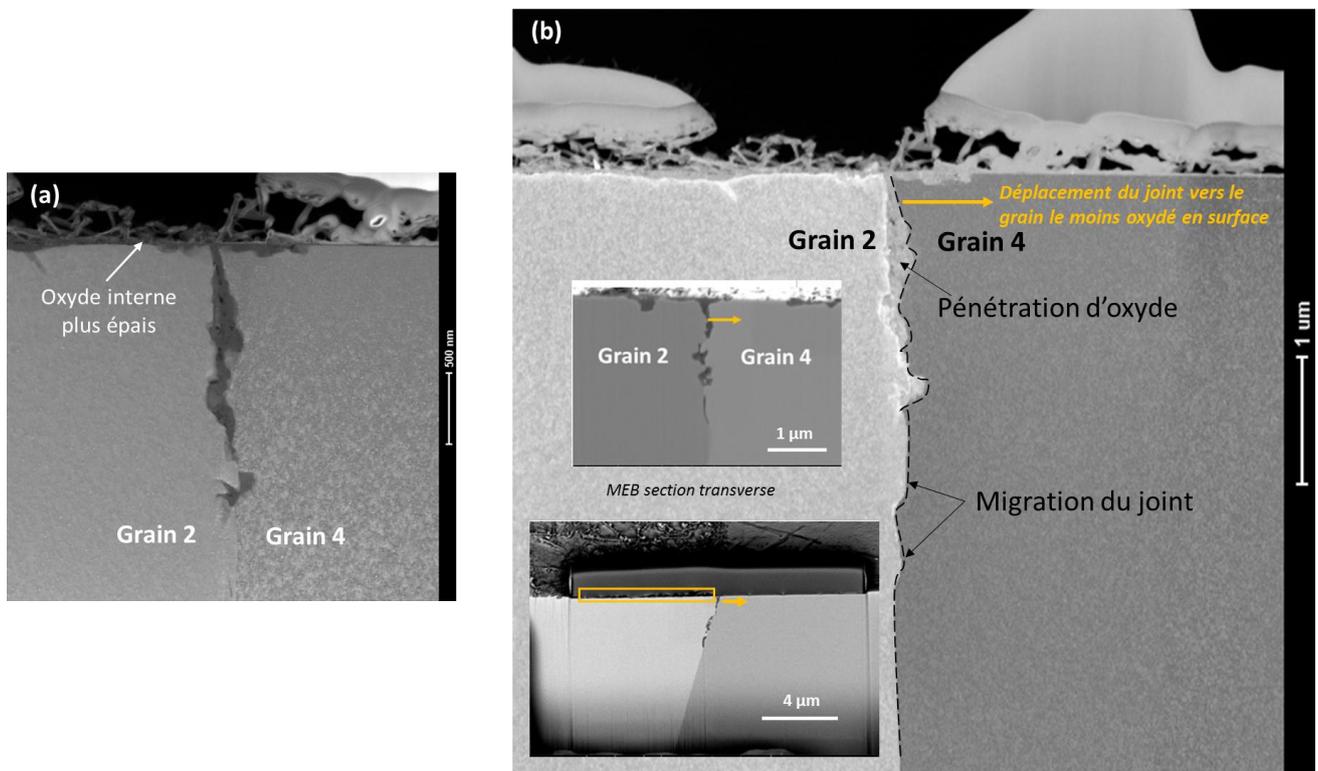


Figure IV - 5-1 : (a) Image HAADF montrant l'oxydation préférentielle du grain 2 par rapport au grain 4 ; (b) images MET et MEB montrant que le joint se déplace vers le grain dont la couche d'oxyde est moins épaisse en surface.

¹ Voir les images MEB des joints de grains en annexe 3.

Pour expliquer ce constat, il est supposé que le joint de grains se déplacerait de façon à favoriser la croissance de la couche d'oxyde à l'aplomb, du grain d'orientation cristallographique favorable à l'oxydation. Le phénomène est illustré sur la Figure IV - 5-2.

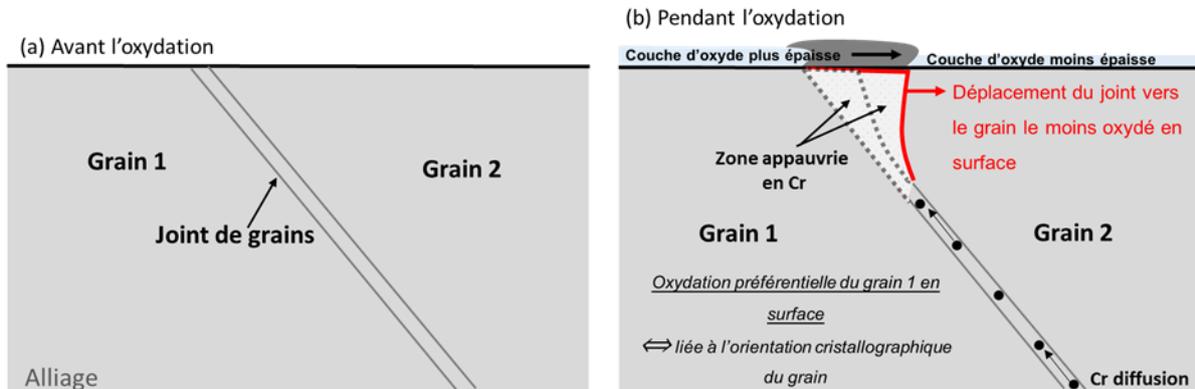


Figure IV - 5-2: Illustration des facteurs intervenant sur le phénomène de DIGM: l'orientation cristallographique du grain, l'oxydation préférentielle et la direction de migration privilégiée par le joint (pour assurer la croissance latérale de l'oxyde).

Ainsi, le joint de grains migrerait préférentiellement vers le grain dont l'oxydation de surface est la plus lente. Le soluté (chrome) est entraîné par le joint de grains lors de la migration ce qui expliquerait la zone appauvrie observée dans le sillage du joint. Ainsi, l'appauvrissement en chrome serait observé dans le grain dont l'orientation cristalline est favorable à l'oxydation.

Une deuxième hypothèse est également proposée pour expliquer la direction de migration privilégiée par le joint de grains lors de la DIGM.

Les résultats ont montré que les joints de grains ayant migré se déplacent de façon à se rapprocher de la perpendicularité avec la surface, comme illustré sur la Figure IV - 5-2. Ce déplacement irait dans le sens d'une minimisation de la surface du plan de joint donc d'une minimisation de l'énergie. Néanmoins, le déplacement vers la perpendicularité n'est confirmé que pour les joints de grains traités thermiquement, ne présentant pas de pénétrations d'oxyde intergranulaires.

Ces hypothèses mériteraient d'être confirmées par des d'essais complémentaires.

La dissymétrie des appauvrissements en chrome observés de part et d'autre des joints de grains suite à l'oxydation pourrait ainsi trouver son origine dans le phénomène de la DIGM. Néanmoins, le caractère ondulatoire du joint nécessite d'être abordé pour une meilleure compréhension de ce phénomène.

Caractère ondulatoire du joint de grains lors de la DIGM

Le caractère ondulatoire de certains joints de grains lors de la DIGM a été constaté dans cette étude. Cette caractéristique du joint de grains associée à la DIGM a également été décrite dans la littérature par différents auteurs ([Broeder, 1972](#), [Balluffi et al., 1981](#), [Pan et al., 1982](#)). Le caractère ondulatoire du joint de grains pourrait s'expliquer par la coexistence de forces motrices et de forces de répulsion.

La force motrice à l'origine de la DIGM semble liée à la diffusion intergranulaire des espèces. Il est donc supposé que l'énergie nécessaire pour le déplacement du joint de grains provienne de cette

diffusion. Néanmoins, des forces de répulsion s'opposant à la migration DIGM peuvent également exister. King émet l'hypothèse qu'une force de répulsion pourrait provenir de l'augmentation de l'énergie libre du grain en croissance ([King, 1987](#)). King stipule également que, lorsque cet apport en énergie devient supérieur à la diminution de l'énergie provenant du déplacement du joint de grains, la DIGM s'arrête.

Ainsi, la coexistence des deux forces (motrice et de répulsion) lors de la DIGM pourrait expliquer le caractère ondulatoire du joint de grains. Dès que l'énergie libre du grain en croissance augmente, la force motrice à l'origine du déplacement du joint diminue ce qui expliquerait la courbure du joint de grains. Le processus se poursuit quand le joint revient à sa position d'origine. Si la diffusion intergranulaire se poursuit, le joint continuera à se déplacer mais cette fois-ci vers le grain dont d'énergie est favorable à la force motrice.

On peut constater que ce caractère ondulatoire est beaucoup plus accentué dans le cas des joints de grains oxydés, après exposition en milieu primaire. Dans ce cas, l'oxydation intergranulaire favoriserait l'augmentation de l'énergie libre du système ce qui diminuerait davantage la force motrice de la DIGM.

IV.6 Synthèse du chapitre 4

Les travaux de ce chapitre ont permis de mettre en évidence la migration des joints de grains induite par la diffusion dans l'Alliage 600 (Ni-15Cr-Fe) après des traitements thermiques et des essais d'oxydation en milieu primaire, pour des basses températures d'essais ($T < 0,5 \times T_f$). L'influence de différents paramètres sur la DIGM a pu être étudiée. Les principales conclusions portent sur :

- ✓ l'effet de la désorientation du joint de grains sur la DIGM. Les résultats ont montré que :
 - la DIGM n'est pas observée pour les joints de grains faiblement désorientés ($\theta < 15^\circ$)
 - le phénomène apparaît pour les joints de grains fortement désorientés, avec néanmoins un effet accru pour des désorientations comprises entre 20° et 30° .

- ✓ l'effet de la température sur la DIGM. La DIGM apparaît après un traitement thermique à 500°C , 30 heures. Toutefois, aucun déplacement du joint n'est observé pour des joints de grains identiques, après un traitement thermique à 360°C , 1000 heures. Il est donc supposé que la température accélère la diffusion intergranulaire du chrome, qui à son tour induirait la migration du joint de grains.

- ✓ l'effet du milieu primaire sur la DIGM. Le milieu primaire (340°C , 1000 heures) favorisant l'oxydation intergranulaire, il permet l'apparition de la DIGM, sur des joints de grains identiques n'ayant pas migré après des traitements thermiques à 360°C , 1000 heures.

Il a été proposé au vu des résultats, que la direction de migration du joint vers l'un des deux grains ne soit pas aléatoire mais dépende de la cinétique d'oxydation de l'alliage en surface. Pendant la DIGM, le joint de grains se déplacerait préférentiellement vers le grain pour lequel l'oxydation de surface est la plus lente. Le chrome étant entraîné par le joint grains lors de sa migration, une zone appauvrie en chrome serait donc observée dans le sillage du joint. Le grain appauvri en chrome serait donc celui dont l'orientation cristallographique est favorable à la croissance rapide de l'oxyde en surface.

Une deuxième hypothèse, pouvant expliquer le déplacement préférentiel du joint de grains vers l'un des deux grains lors de la DIGM a été proposée. Elle s'appuie sur la géométrie du joint de grains et suppose que le joint se déplacerait de manière à minimiser l'énergie de surface du plan de joint par un retour à la perpendicularité par rapport à la surface. Néanmoins, cette hypothèse a seulement été vérifiée pour les joints de grains traités thermiquement, sans pénétration d'oxyde intergranulaire.

Il a été rappelé en début de ce chapitre que la DIGM est un phénomène faisant intervenir le processus de diffusion le long du joint de grains. La diffusion intergranulaire a été établie dans la littérature comme étant la force motrice à l'origine de la migration du joint de grains. Ce constat établi par Cahn, est confirmé au travers des résultats présentés dans ce chapitre. En effet, la DIGM n'a pas été observée dans les conditions ne favorisant pas la diffusion intergranulaire (basse température, absence d'oxydation).

La DIGM a été proposée dans la littérature pour expliquer les appauvrissements en chrome dissymétriques observés en pointe des pénétrations d'oxyde intergranulaires ([Schreiber et al., 2014](#),

[Bertali et al., 2015](#)). Les expériences menées dans ce chapitre en rapport avec ces études (essai d'oxydation de l'A600), ont permis de confirmer les propos de ces auteurs. Il reste maintenant à savoir si la DIGM pourrait également jouer un rôle sur les appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure de CSC.

Le chapitre qui suit sera consacré à la discussion des mécanismes à l'origine de la formation des zones appauvries, observées uniquement dans un grain en pointe de fissure de CSC. La diffusion du chrome assistée par la plasticité et la DIGM seront donc discutées en regard des observations établies dans la littérature sur le mécanisme de propagation de la fissure en milieu primaire des REP.

Summary of chapter 4

Diffusion-induced grain boundary migration (DIGM) in Alloy 600 was studied in this chapter. In this alloy, DIGM can be described as the lateral migration of a grain boundary induced by the diffusion of chromium along it and leaving in its wake a Cr-depleted area.

The results presented in this chapter evidence diffusion-induced grain boundary migration (DIGM) in Alloy 600 (Ni-15Cr-Fe), after thermal treatments at 500°C and oxidation tests in simulated PWR primary water at 340°C. All the tests were carried out at low temperatures ($T < 0,5 \times T_f$). The effect of several parameters on the DIGM was more specifically studied:

- ✓ Grain boundary misorientation:
 - DIGM is not observed for low-angle grain boundaries ($\theta < 15^\circ$).
 - DIGM appears in the case of high-angle grain boundaries ($\theta > 15^\circ$). Nevertheless, it is more pronounced for misorientation between 20-30° than for higher misorientation angles.

- ✓ Temperature: The same grain boundary was observed by TEM and SEM/FIB after thermal treatments in vacuum at 360°C (1000 hours) and 500°C (30 hours). DIGM was only observed after the thermal treatment at 500°C.

- ✓ Primary water promotes both surface and intergranular oxidation and thus leads to DIGM. The same sample, first heated in vacuum at 360°C during 1000 hours, was then exposed to simulated PWR primary water for 1000h at 340°C. On a given grain boundary, no DIGM was observed after the thermal treatment at 360°C while it was after exposure in primary water.

The direction of the grain boundary motion doesn't seem to be random. It seems to depend on the surface oxidation kinetics of the alloy. During DIGM, the grain boundary preferentially moves towards the grain for which surface oxidation is the slowest. So, the chromium depleted area is observed in the grain with the most favorable crystallographic orientation with regards to oxidation kinetics.

According to the literature review reported at the beginning of this chapter, DIGM is induced by solute diffusion along grains boundaries and is generally observed when the conditions of regime B or C (in the sense of Harrison) are fulfilled. Intergranular diffusion is thus the driving force for the DIGM. These observations are in good agreement with our results as DIGM was observed at 500°C (i.e. $T/T_f < 0.5$). If the temperature is too low (360°C), DIGM is no more observed, except if the conditions are favorable for chromium oxidation such as in primary water.

DIGM was proposed as a possible mechanism to explain the asymmetrical chromium depletions observed in front of intergranular oxide penetrations ([Schreiber et al., 2014](#), [Bertali et al., 2015](#)). Experiments achieved in this chapter are in agreement with this hypothesis. Now, it remains to see if the DIGM could also be responsible of the chromium depletions observed in front of the SCC crack tip.

The following chapter will be devoted to the discussion of the mechanisms behind the formation of the chromium-depleted areas, observed only in one grain ahead of SCC crack tip. Therefore, the

plasticity-enhanced chromium diffusion and the DIGM phenomenon will be discussed with regards to the observations reported in the literature and models will be tested to see if one of these two mechanisms (or both) can account for the morphology and size of these chromium-depleted areas.

CHAPITRE V : DISCUSSION GENERALE

L'objectif de ce chapitre est de relier les phénomènes décrits dans les chapitres précédents aux appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure et le long des pénétrations d'oxyde intergranulaires et décrits dans le chapitre bibliographique.

Il a été proposé, à partir des observations de la littérature, que la propagation d'une fissure principale de CSC est basée sur un modèle d'oxydation sélective et dissymétrique conduisant à un oxyde riche en chrome en pointe de fissure ainsi qu'à la formation d'une zone appauvrie en chrome, adjacente à l'oxyde, et dissymétrique de part et d'autre du joint de grains (Laghoutaris, 2009). La déchromisation de l'alliage est observée uniquement en pointe d'une fissure principale de CSC, celle qui est supposée propager. Sur la base de ces observations, Laghoutaris a émis l'hypothèse que la diffusion du chrome, de l'alliage vers l'oxyde, serait une étape limitante du mécanisme de propagation de la fissure de CSC.

Seulement, il a été montré que l'extrapolation des coefficients de diffusion du chrome en volume dans la gamme des températures d'intérêt (300-360°C) ne suffisait pas à expliquer la taille des zones appauvries mesurée en pointe de fissure de CSC. Ce résultat est représenté sur la **Erreur ! Source du r envoi introuvable**, qui montre l'évolution des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur et dans les alliages de nickel non déformés et pré-déformés avant les essais de diffusion. Le coefficient de diffusion D_{CSC} , estimé dans le grain appauvri en pointe de fissure est également ajouté. Ce coefficient de diffusion est supérieur de six ordres de grandeur au coefficient de diffusion en volume extrapolé à 350°C. Ceci suggère qu'il existerait un facteur accélérateur de la diffusion du chrome dans les conditions retrouvées en pointe de fissure.

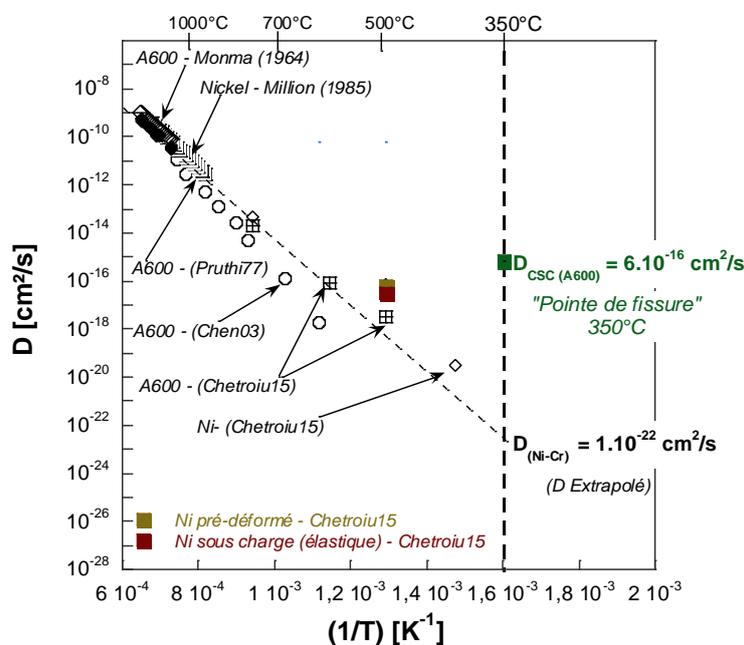


Figure V - 6-1 : Synthèse des données de la littérature sur la diffusion du chrome dans les alliages de nickel non déformés et pré-déformés avant les essais de diffusion. Comparaison avec le coefficient de diffusion estimé dans le grain déchromé en pointe de fissure.

Suite à ce constat, deux hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des zones appauvries en pointe de fissure. L'objectif des paragraphes suivants sera, à partir des résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 qui concernent d'une part la diffusion assistée par la plasticité et d'autre part la migration des joints de grains induite par la diffusion, de voir s'il est possible de « reproduire » les observations faites en pointe de fissure.

V.1 Déchromisation due au couplage diffusion-plasticité

Il est question dans cette partie d'appliquer le mécanisme de la diffusion assistée par la plasticité à la diffusion du chrome dans l'alliage en pointe de fissure de CSC. Une représentation schématique d'une fissure principale de CSC est donnée sur la Figure V - 1-2 à partir des observations de la littérature. La figure montre :

- les oxydes présents dans la fissure de CSC (l'oxyde de nickel NiO et les cristallites de spinelle) observés par Laghoutaris ([Laghoutaris, 2009](#)). Selon l'auteur, ces cristallites proviendraient de la réaction entre l'oxyde NiO et l'oxyde Cr_2O_3 formé en pointe de fissure, entre chaque pas d'avancée de la fissure,
- l'oxyde de chrome Cr_2O_3 observé en pointe de fissure ([Thomas et al., 2000](#), [Laghoutaris, 2009](#), [Lim et al., 2013](#)),
- une zone appauvrie en chrome, apparaissant préférentiellement dans un grain et le long du joint de grains ([Laghoutaris, 2009](#), [Lim et al., 2013](#)). Ces auteurs mesurent une largeur moyenne de la zone appauvrie dans le grain d'environ 20 nm. Un pourcentage massique en chrome de 5 à 8% est mesuré à l'interface alliage / oxyde (contre 16 % massique en Cr dans l'A600 en concentration nominale),
- la zone plastique présente en pointe de fissure de CSC.

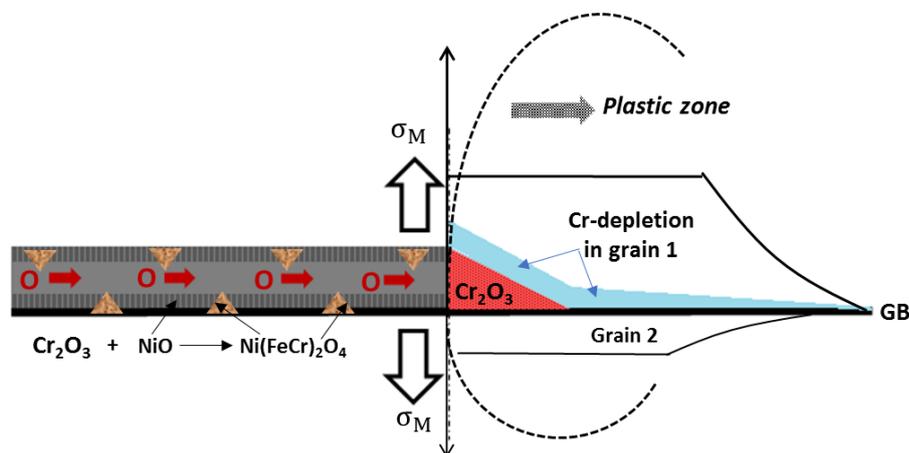


Figure V - 1-2 : Schéma d'une fissure principale de CSC montrant les oxydes formés dans la fissure et en pointe de fissure, la zone appauvrie en chrome en avant de la pointe de fissure et le domaine supposé de la zone plastique en front de fissure.

Il est supposé, sur la représentation de la Figure V - 1-2, que la zone plastique commencerait à partir du début de l'oxyde de chrome et non pas en pointe de fissure. Nous nous sommes appuyés pour cela sur les représentations de fissures de CSC faites par Staehle ([Staehle, 2008](#)).

V.1.1 Déformation plastique en pointe de fissure

Une étude bibliographique a été menée dans le but d'estimer une vitesse de déformation en pointe de fissure de CSC.

Comme il est difficile d'évaluer une vitesse de déformation locale en pointe de fissure, Boursier ([Boursier et al., 1995](#)) a proposé une équation (équation V-1) reliant la vitesse de déformation locale en pointe de fissure à la vitesse de déformation appliquée sur des éprouvettes lisses en Alliage 600 polycristallin exposées en milieu primaire 360°C (essais de type «CERT»).

$$\dot{\epsilon}_{ct} = A \cdot \dot{\epsilon}_{app} + D \cdot \frac{\dot{a}}{x} \quad \text{V-1.}$$

x = la longueur de calibration (mm)

$\dot{\epsilon}_{ct}$ = vitesse de déformation en pointe de fissure (s^{-1})

$\dot{\epsilon}_{app}$ = vitesse de déformation appliquée en (s^{-1})

\dot{a} = vitesse de fissuration en mm/s.

A et D constants.

L'application de la méthodologie de Boursier a permis à Le Hong ([Le Hong et al., 1999](#)) d'obtenir une relation directe entre vitesse de fissuration et vitesse de déformation locale en pointe de fissure comme l'indiquent les résultats présentés sur la Figure V - 1-3.

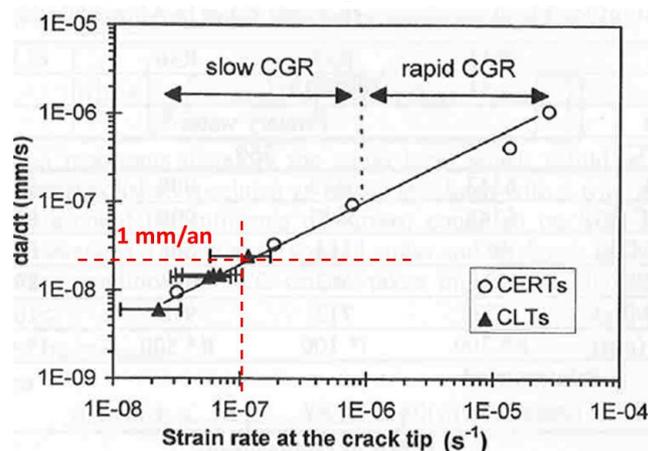


Figure V - 1-3 : Vitesse de fissuration mesurée en fonction de la vitesse de déformation en pointe de fissure déterminée à partir d'essais de traction lente et à charge constante en milieu primaire hydrogéné à 360°C C ([Le Hong et al., 1999](#)).

La vitesse de propagation moyenne estimée à partir des résultats de Laghoutaris ([Laghoutaris, 2009](#)) et obtenue en divisant la profondeur maximale de la fissure principale par la durée de l'essai est de l'ordre de 1 mm/an. Pour une vitesse de fissuration moyenne de 1 mm/an, la vitesse de déformation locale en pointe de fissure serait de l'ordre de $1 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ (Figure V - 1-3). Cette vitesse est très proche des vitesses de déformation obtenues lors des essais de diffusion sous charge (Figure V - 1-4).

En première approximation, nous supposons que, pour une vitesse de déformation donnée, les coefficients de diffusion du chrome dans le nickel et dans l'Alliage 600 sont similaires à 350°C. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenues lors des essais de diffusion sous charge pourront ainsi être utilisées pour modéliser la déchromisation observée en pointe de fissure de CSC.

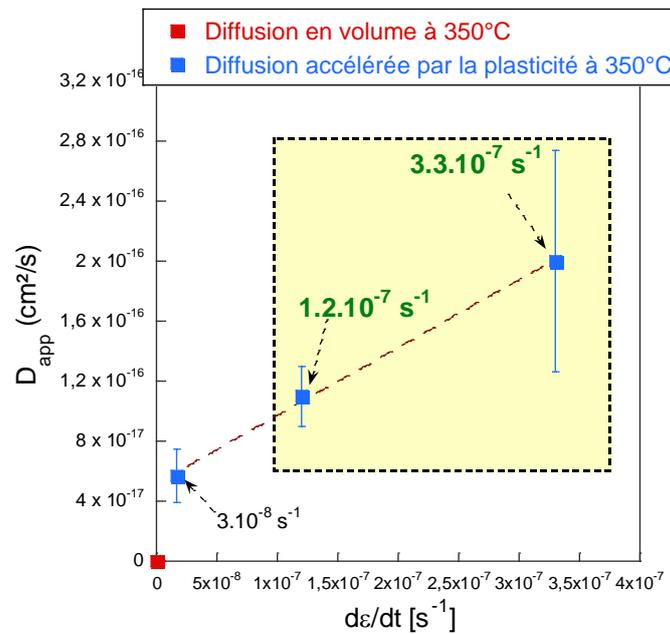


Figure V - 1-4 : Coefficients de diffusion apparents à 350°C , mesurés après des essais de diffusion sous charge, en fonction de la vitesse de déformation en fluage secondaire.

V.1.2 Modélisation de l'appauvrissement en chrome

L'objectif de cette partie est de vérifier si la diffusion assistée par la plasticité permettrait d'expliquer la formation d'une zone appauvrie en chrome de 20 nm en 6300 secondes en pointe de fissure. Ce temps de 6300 secondes correspond à la durée nécessaire pour que la zone déchromée soit formée entre deux étapes de propagation de la fissure (la propagation est supposée discontinue). Ce temps est donc calculé en supposant une vitesse moyenne de propagation de la fissure égale à 1 mm/an et un pas de fissuration de 200 nm (Laghoutaris, 2009). De plus, nous avons vu dans le paragraphe précédent que les coefficients de diffusion apparent (D_{app}) obtenus lors de nos essais de diffusion sous charge peuvent être utilisés, les vitesses de déformation lors des essais de fluage étant du même ordre de grandeur que la vitesse de déformation estimée en pointe de fissure lors d'essais de CSC.

Pour cela, le modèle proposé par Wagner (Wagner, 1952) est utilisé pour simuler l'appauvrissement en chrome en pointe de fissure. Ce modèle a été initialement développé pour décrire l'appauvrissement d'un alliage binaire en l'élément oxydable du fait de l'oxydation sélective de ce dernier à haute température. Il s'agit d'un modèle analytique à une dimension qui repose sur plusieurs hypothèses, déjà mentionnées dans le chapitre 2 et que nous rappellerons ici.

Ce modèle est établi dans le cas d'un alliage binaire, pour une oxydation sélective d'un des éléments de l'alliage avec formation d'un seul oxyde. L'oxyde formé en pointe de fissure étant de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), nous validons l'hypothèse de l'oxydation sélective.

Wagner établit également une hypothèse selon laquelle la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'élément oxydable dans l'une des deux phases (oxyde ou alliage). Les résultats obtenus par Laghoutaris (Laghoutaris, 2009) en pointe de fissure montrent que l'arrivée de l'oxygène en pointe de fissure est très rapide et suggèrent que la diffusion du chrome dans l'alliage est l'étape limitante du processus de propagation de fissure et donc de l'oxydation en pointe de fissure.

V.1.2.1 Estimation de la constante cinétique d'oxydation

Le modèle de Wagner suppose que la cinétique de croissance de l'oxyde suit une loi parabolique (équation V-2).

$$\Delta x_i = \sqrt{k_p t} \quad \text{V-2.}$$

Δx_i = l'épaisseur de l'oxyde (nm)

k_p = la constante cinétique parabolique (nm²/s)

t = durée d'oxydation (s)

Une constante cinétique parabolique d'oxydation k_p est estimée en reprenant les résultats des travaux de Marchetti ([Marchetti, 2007](#)). L'auteur mesure l'épaisseur de la couche d'oxyde formée pour différents temps à la surface de l'Alliage 600 et de l'Alliage 690 à une température de 325°C en milieu primaire. La Figure V - 1-5 présente l'ajustement parabolique réalisé à partir des données de cet auteur pour le calcul de k_p . Une valeur de k_p égale à 2.10^{-18} cm²/s est ainsi obtenue à 325°C. Il est supposé que cette valeur est très peu différente de celle à 350°C.

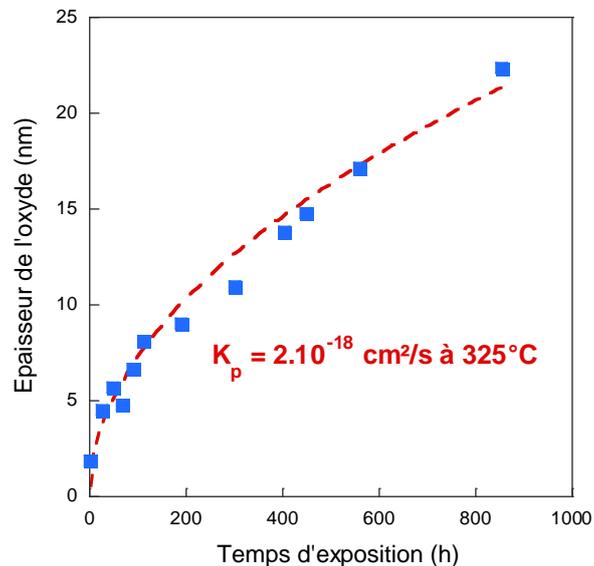


Figure V - 1-5 : Cinétique de croissance de l'oxyde formé à la surface de l'Alliage 600 et 690 après exposition en milieu primaire à 325°C ([Marchetti, 2007](#)) et ajustement par une loi parabolique.

V.1.2.2 Estimation de la constante cinétique de corrosion du métal

Le déplacement de l'interface métal/oxyde, égal à l'épaisseur de métal consommé Δx_m , est pris en compte au travers du paramètre k_c . Ce paramètre caractérise la cinétique de perte du métal lors de la croissance de l'oxyde.

$$\Delta x_m = \sqrt{k_c t} \quad \text{V-3.}$$

Il est possible d'exprimer la constante de corrosion du métal k_c en fonction de la constante d'oxydation k_p . En effet, le rapport entre l'épaisseur de l'oxyde formé Δx_i et l'épaisseur de métal consommé Δx_m est égal au rapport de Pilling-Bedworth « RPB ».

$$\frac{\Delta x_i}{\Delta x_m} = \frac{\sqrt{k_p t}}{\sqrt{k_c t}} = \frac{V_{\text{oxyde}}}{\gamma \times V_{\text{alliage}}} = \text{RPB} \quad \text{V-4.}$$

V_{oxyde} = volume de l'oxyde formé

V_{alliage} = volume de l'alliage

γ = constante liée à la stœchiométrie entre le produit et le réactif

RPB = rapport de Pilling-Bedworth

Le rapport RPB, calculé pour le couple oxyde de chrome Cr_2O_3 / Alliage 600, est égal à 2,22.

Connaissant la valeur de k_p et le rapport de Pilling et Bedworth, la constante cinétique de corrosion du métal calculée à partir de l'équation V.4 est $k_c = 4.10^{-19} \text{cm}^2/\text{s}$.

V.1.2.3 Appauvrissement en chrome

L'appauvrissement en chrome dans le substrat est décrit par l'équation V-5 qui donne l'évolution de la concentration du chrome dans l'alliage en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/oxyde.

$$C(x, t) = C_i + (C_0 - C_i) \times \left(\frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}}t}\right) - \text{erf}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)}{\text{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_c}{2\tilde{D}}}\right)} \right) \quad \text{V-5.}$$

k_c = la constante cinétique de corrosion du métal (nm^2/s)

\tilde{D} = coefficient d'interdiffusion dans l'alliage, supposé indépendant de la composition (nm^2/s)

t = durée d'oxydation (secondes)

C_i = concentration en chrome à l'interface métal/oxyde

C_0 = concentration nominale en chrome dans l'alliage

Dans cette équation, la durée d'oxydation t est supposée égale à 6300 secondes, c'est-à-dire à la durée entre deux étapes de propagation de la fissure. La concentration nominale en chrome dans l'alliage est égale à 16 % atomique.

La concentration en chrome à l'interface métal/oxyde est calculée en utilisant l'expression de l'équation (V.6), définie par Wagner ([Wagner, 1952](#)).

$$C_i = \frac{F(u) - C_0}{F(u) - 1} \quad \text{V-6.}$$

Avec

$$F(u) = \sqrt{\pi u^2} \cdot (1 - \text{erf } u) \cdot \exp(u^2)$$

$$u = \sqrt{\frac{k_c}{\tilde{D}}}$$

Nous considérerons que le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage \tilde{D} est égal au coefficient de diffusion du chrome dans le nickel. L'objectif étant de tester la validité du mécanisme de diffusion assisté par la plasticité pour expliquer la zone appauvrie en pointe de fissure, les coefficients de diffusion apparents, définis sur la Figure V - 1-4 sont utilisés. Il est proposé de considérer les valeurs

minimales et maximales [$5 \cdot 10^{-17}$ – $4 \cdot 10^{-16}$] cm^2/s , de D_{app} , pour une vitesse de déformation de variant de $1 \cdot 10^{-7}$ à $8 \cdot 10^{-7}$ s^{-1} .

Le résultat de la simulation est présenté sur la Figure V - 1-6. Les profils d'appauvrissement sont obtenus pour les valeurs des coefficients de diffusion minimale et maximale de l'intervalle défini plus haut. Dans le cas de la diffusion en volume, le modèle de Wagner n'a pas pu être appliqué à cause de la faible valeur du coefficient de diffusion, en comparaison de la constante cinétique de corrosion à 350°C (voir équation V-5).

Les résultats montrent :

- pour $D_{\text{app}}(\text{min})$, un appauvrissement en chrome sur une distance de 25 nm avec une concentration à l'interface métal/oxyde proche de 5% ;
- pour $D_{\text{app}}(\text{max})$, un appauvrissement en chrome sur une distance de 54 nm, avec une concentration à l'interface proche de 12%.

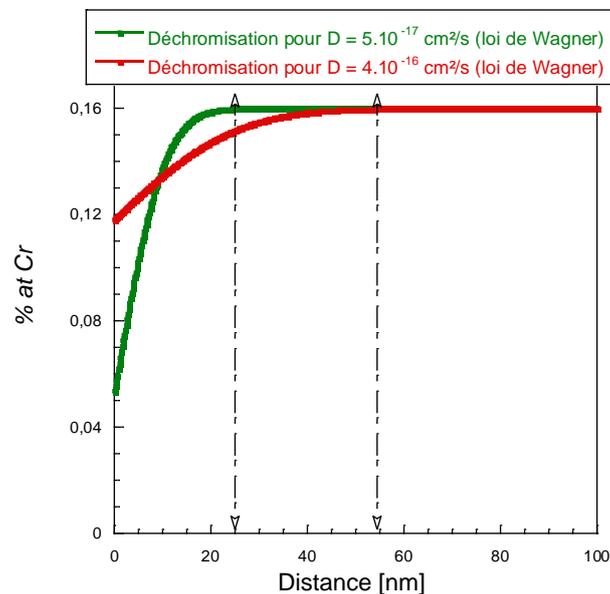


Figure V - 1-6 : Simulation de l'appauvrissement en chrome de l'alliage nickel-chrome pour un temps de 6300 secondes et une constante d'oxydation de $2 \cdot 10^{-18}$ cm^2/s à 350°C pour les valeurs minimales et maximales de coefficients de diffusion apparents (définies pour une vitesse de déformation de l'ordre de 10^{-7} s^{-1}). Pour le cas de la diffusion en volume à 350°C , la simulation est faite à partir du modèle de Fick.

Ces résultats peuvent être comparés aux observations en pointe de fissure de la littérature. Sur la Figure V - 1-7, Laghoutaris mesure un appauvrissement en chrome dissymétrique sur une distance de près de 10 nm, avec une concentration à l'interface métal/oxyde proche de 10% (Laghoutaris, 2009). D'autres mesures réalisées par le même auteur sur une autre fissure donnent un appauvrissement sur 20 nm avec une concentration à l'interface d'environ 8% (voir le chapitre 2). De même, Lim et al mesurent un appauvrissement en chrome dissymétrique en pointe d'une fissure de CSC sur une distance de près de 20 nm avec une concentration à l'interface proche de 5%.

Les résultats obtenus suite à la modélisation de l'appauvrissement en chrome en pointe de fissure sont donc en bon accord avec les observations expérimentales de la littérature. Ce mécanisme pourrait donc expliquer les dimensions des zones appauvries en chrome en pointe de fissure.

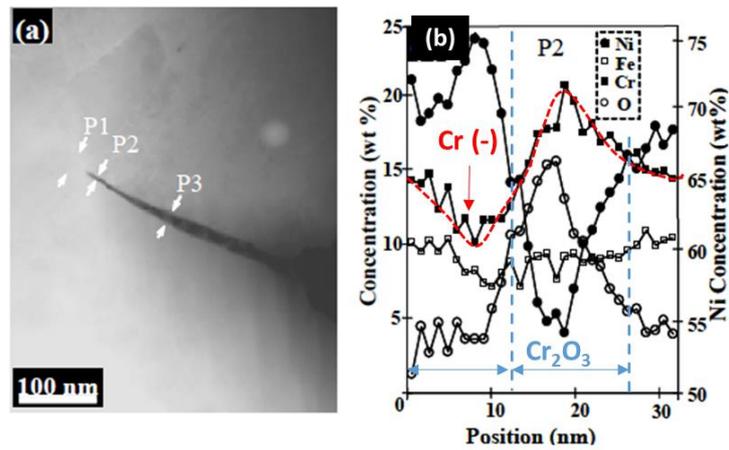


Figure V - 1-7 : (a) observation d'une pointe de fissure sur l'Alliage 600 exposé en milieu primaire à 325°C. (b) profils EDX réalisés en pointe de fissure (zone P2), avec l'oxyde de chrome et l'appauvrissement en chrome dissymétrique (Laghoutaris, 2009)

V.1.3 Proposition d'un mécanisme de diffusion du chrome dans le grain appauvri en pointe de fissure

Les résultats précédents mettent en évidence que l'accélération de la diffusion par la plasticité permettrait d'expliquer la formation des zones appauvries en chrome dans l'alliage. La diffusion accélérée du chrome proviendrait donc de la mobilité des dislocations.

A basse température (350°C), le chrome est pratiquement immobile dans le volume. Hart suggère dans son modèle que l'atome de chrome, piégé dans le cœur d'une dislocation, diffuse à une vitesse 10^5 plus importante qu'en volume (Hart, 1957). Néanmoins, cette accélération de la diffusion ne peut être possible que si le chrome diffuse sur une certaine distance en volume afin de se trouver dans le voisinage de la dislocation. Or à 350°C, on a pu constater que la diffusion en volume est pratiquement négligeable. C'est pourquoi, il est supposé que la mobilité des dislocations augmenterait la probabilité pour une dislocation de rencontrer les atomes de chrome dans l'alliage. Les atomes de chrome piégés dans le cœur de la dislocation pourront ensuite diffuser le long des dislocations comme le suggère Hart et arriver en pointe de fissure.

La Figure V - 1-8 illustre les phénomènes supposés se dérouler en pointe de fissure. Les dislocations émises en pointe de fissure se déplacent suivant les plans de glissement activés. Leur densité et leur mobilité sont supposées plus élevées dans le grain 1, ce qui expliquerait l'asymétrie de l'appauvrissement en chrome.

On peut constater que les dislocations et les atomes de chrome se déplacent dans des sens opposés : le chrome diffuse du cœur de l'alliage vers la pointe de fissure où il est oxydé alors que les dislocations sont émises en pointe de fissure et glissent vers le cœur du grain. Ainsi, la théorie selon laquelle le chrome serait transporté par les dislocations, vers la pointe de fissure, ne peut s'appliquer dans ce cas. L'hypothèse d'une diffusion rapide du chrome le long des dislocations est donc plus probable. Ainsi, il faudrait savoir si l'atome de chrome migre le long de la dislocation à une vitesse beaucoup plus importante que la vitesse de la dislocation même. Pour cela, il est proposé de calculer une vitesse apparente de la dislocation sur le rayon de la zone appauvrie en chrome dans le grain (20 nm). Cette vitesse sera comparée à la vitesse apparente de l'atome de chrome le long de la dislocation.

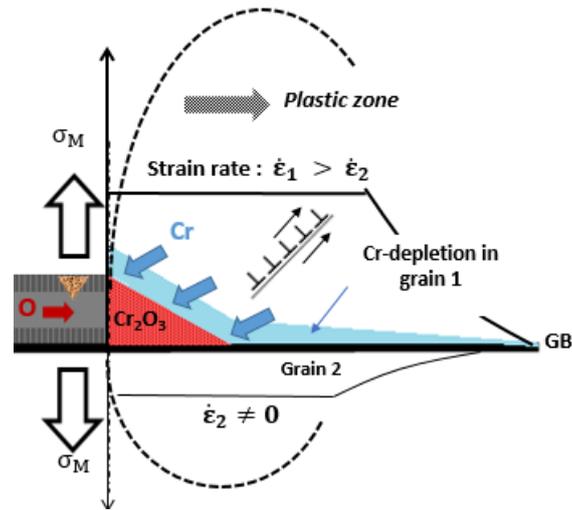


Figure V - 1-8 : Schéma de la pointe d'une fissure de CSC montrant les processus de diffusion du chrome et de l'oxygène à l'origine de la formation de l'oxyde de chrome. La zone plastique est représentée, avec une plasticité plus importante dans le grain déchromé.

Calcul de la vitesse apparente de la dislocation

En considérant une longueur de ligne r , suivant laquelle le chrome aurait diffusé sur toute la largeur de la zone appauvrie (20 nm) dans le grain, la vitesse apparente de la dislocation peut approcher la valeur :

$$V_{\text{dis}} \sim r \times \dot{\epsilon}_{\text{ct}}$$

Avec V_{dis} = vitesse apparente de la dislocation (nm/s)

$\dot{\epsilon}_{\text{ct}}$ = la vitesse de déformation locale dans le grain déformé en pointe de fissure (s^{-1})

En considérant la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_{\text{ct}}$, calculée plus haut à partir du couplage diffusion-plasticité, on obtient :

$$V_{\text{dis}} \sim 0,02 \text{ nm/h.}$$

Calcul de la vitesse apparente de l'atome de chrome le long de la dislocation

Ce calcul est effectué en considérant le modèle de Hart ([Hart, 1957](#)). En effet, Hart établit que le coefficient de diffusion de l'atome le long de la dislocation correspond en réalité au rapport du carré du libre parcours moyen \bar{l}^2 parcouru par l'atome dans la dislocation sur le temps τ pendant lequel il est piégé dans la dislocation. Les recherches effectuées permettent de dire que la diffusion le long des dislocations est de 5 à 7 ordres de grandeur plus grand que la diffusion en volume, pour des températures allant de 600°C à 1200°C ([Hart, 1957](#), [Mortlock, 1960](#), [Sakaguchi et al., 1992](#), [Nakagawa et al., 2011](#)). Cet ordre de grandeur entre la diffusion en volume et la diffusion le long des dislocations est beaucoup plus important à basse température. De même, nous trouvons dans cette étude à 350°C un facteur accélérateur entre la diffusion assistée par la plasticité et la diffusion en volume $D_{\text{app}}/D_{\text{v}}$, de l'ordre de 10^6 (voir chapitre 3).

Ainsi, si on considère une valeur moyenne du facteur accélérateur de 6 ordres de grandeur, on peut écrire :

$$\bar{l}^2/\tau \sim 10^6 \times D_v$$

En considérant également longueur de ligne r de 20 nm, une vitesse apparente peut être estimée par l'expression :

$$V_{Cr} \sim r \times \bar{l}^2/\tau = 1,8 \text{ nm/h.}$$

On constate que $V_{Cr} / V_{dislo} \sim 100$.

Ainsi, la mobilité du chrome le long des dislocations est largement supérieure à la mobilité des dislocations dans le sens opposé. Le déplacement de la dislocation n'influerait donc que très peu sur la distance parcourue par l'atome de chrome de l'alliage vers l'interface métal/oxyde. Il permettrait essentiellement d'augmenter la probabilité de rencontre entre un atome de chrome et une dislocation. La diffusion du chrome le long des dislocations mobiles semble donc être le mécanisme approprié pour expliquer l'accélération de la diffusion du chrome dans le grain déformé plastiquement en pointe de fissure de CSC.

V.2 Déchromisation due à la migration du joint de grains induite par la diffusion

V.2.1 Mécanisme et énergie d'activation de la DIGM

Un autre mécanisme a été proposé pour expliquer la formation d'une zone appauvrie en chrome, dissymétrique, en pointe de fissure de CSC. Il s'agit de la migration de joint de grains induite par la diffusion (ou DIGM). La DIGM a été mise en évidence dans l'Alliage 600 lors des traitements thermiques sous vide à 500°C et après exposition en milieu primaire à 340°C (voir chapitre 4).

Un mécanisme a été proposé par Balluffi ([Balluffi et al., 1981](#)) pour expliquer ce phénomène.

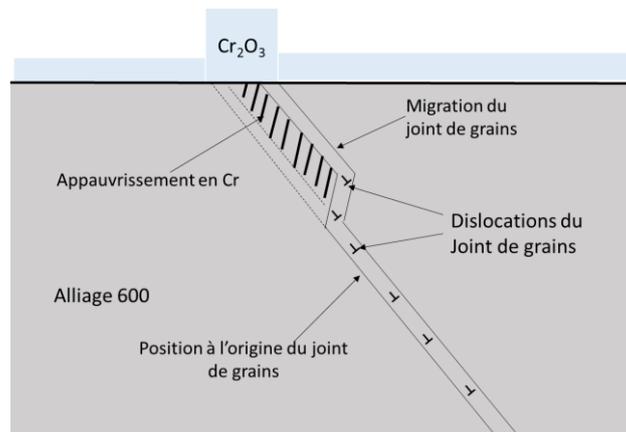


Figure V - 2-1 : Schématisation du mécanisme de migration du joint de grains induite par la diffusion intergranulaire, proposé par Balluffi, et adapté à notre système ([Balluffi et al., 1981](#)).

L'auteur suppose que la DIGM fait suite à une série d'étapes explicitées ci-dessous :

- Etape 1 : la différence entre le flux de chrome de l'alliage vers la surface et le flux de nickel en sens inverse, le long du joint de grains, entraîne l'existence d'un flux de lacunes (effet Kirkendall),

- Etape 2 : un état d'équilibre des sites vacants est ensuite maintenu dans le joint de grains par la montée des dislocations du joint (voir Figure V - 2-1),
- Etape 3 : la montée des dislocations du joint de grains va entraîner le déplacement du joint de grains via le déplacement des marches existant à l'échelle atomique et associées intrinsèquement à la présence des dislocations,
- Etape 4 : la DIGM se produisant dans des gammes de températures pour lesquelles la diffusion en volume est négligeable, le joint se déplace en laissant dans son sillage une zone appauvrie en chrome (dans le cas d'un flux du chrome sortant pour former l'oxyde).

Balluffi propose que la force motrice à l'origine de la DIGM soit liée à un gradient de potentiel chimique conduisant à la diffusion intergranulaire du soluté couplé à une différence de cinétique de diffusion entre le soluté et le solvant. L'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du chrome dans l'alliage 600 est estimée à 180 kJ/mol ([Pruthi et al., 1977](#)). Concernant l'autodiffusion dans le nickel polycristallin, l'énergie d'activation est trouvée égale à 284 kJ/mol ([Meache et al., 1992](#)). Ainsi, la diffusion du chrome est plus importante que celle du nickel dans les alliages considérés. Cet écart sur la cinétique de diffusion pourrait entraîner l'existence d'un effet Kirkendall le long du joint de grains, activant ainsi la DIGM.

En considérant que la diffusion intergranulaire est à l'origine de la DIGM, Mishin ([Mishin et al., 1992](#), [Mishin et al., 1993](#)) a établi un modèle analytique de la DIGM permettant de calculer l'énergie d'activation de ce mécanisme. Ce modèle analytique est dérivé de la solution de l'équation de Fick, appliquée à la diffusion le long des joints de grains.

En se basant sur les régimes cinétiques établis par Harrison, Mishin définit des régimes cinétiques de diffusion prenant en compte la diffusion par les joints de grains mobiles (Figure V - 2-2.a). Mishin ([Mishin et al., 1992](#)) propose que la séquence de changement des régimes dépende essentiellement des conditions $V_m \ll V_1$ ou $V_m \gg V_1$ avec V_m qui correspond à la vitesse de migration du joint et $V_1 = 2 D_{\text{volume}}/\delta$ (δ = épaisseur du joint de grains estimée à 0,5 mm).

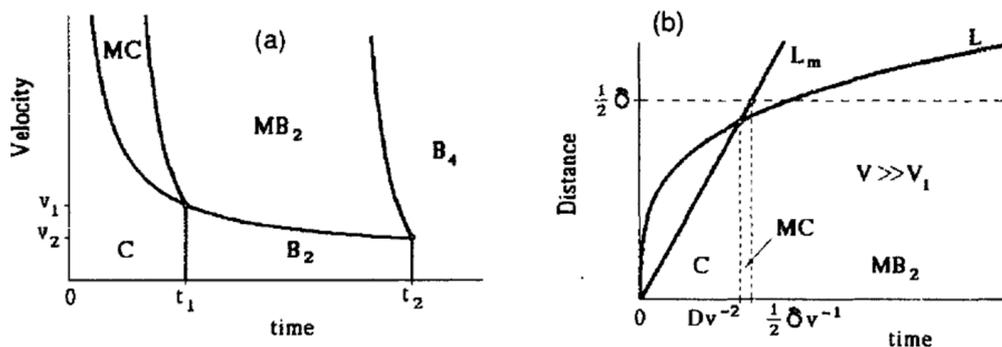


Figure V - 2-2 : (a) Diagramme montrant les domaines des régimes cinétiques de diffusion définis dans le cas des joints de grains mobiles (MB_2 et MC) et stationnaires (B_2 , B_4 et C). Les lettres B et C font référence aux régimes de Harrison ; (b) Relation entre le déplacement moyen du joint de grains L_m et la distance de pénétration pour la diffusion en volume L , donnant lieu à divers régimes cinétiques, pour le cas où il y a mobilité des joints de grains ($V \gg V_1$) ([Mishin et al., 1992](#)).

Pour observer la DIGM, il faudrait être dans les régimes définis sur la Figure V - 2-2.b, avec $V_m \gg V_1$. L'auteur affirme que la migration des joints de grains débute sous les conditions du régime C (joints de grains stationnaires), puis passerait dans le régime MC (joints de grains mobiles), avant d'atteindre le régime permanent MB₂. Les conditions d'obtention de la solution exacte définie à l'équation V-7 sont prises pour ce régime permanent.

Les autres hypothèses du modèle sont la perpendicularité du joint de grains à la surface et la vitesse de migration du joint de grains V_m qui est supposée constante dans le temps.

$$C_m = C_{0m} \exp \left[-y \left(\frac{V_m}{D_{jdg} \delta} \right)^{1/2} \right] \quad V-7.$$

δ = épaisseur du joint de grains

V_m = vitesse de migration du joint

C_{0m} = concentration en surface

C_m = concentration le long du joint de grains migrant

D_{jdg} = coefficient de diffusion le long du joint de grains.

Ainsi, il est possible de calculer la vitesse de migration du joint de grains par résolution graphique, en représentant la fonction $\ln C_m = f(y)$ (voir équation V-7). La vitesse V_m est ainsi obtenue par la pente q_4 de la courbe selon l'équation (V-8).

$$V_m = (q_4)^2 \delta D_{jdg} \quad V-8.$$

La Figure V - 2-3 illustre bien cette contribution de la diffusion le long du joint de grains mobile. La cassure de pente du profil de diffusion indique le changement de domaine de diffusion. Comme on peut le voir, la portion du profil attribuée à la diffusion le long des joints de grains mobiles suit directement la contribution en volume (Figure V - 2-3).

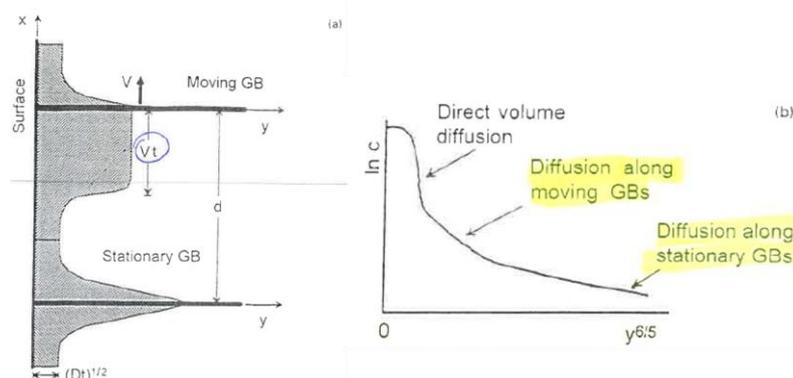


Figure V - 2-3 : Illustration de la diffusion le long des joints de grains stationnaires et mobiles ([Mishin et al., 1993](#)).

Ce modèle a été appliqué au profil de diffusion du chrome dans du nickel polycristallin (taille de grains = 30 μm) obtenus par Chetroui dans le cadre de sa thèse pour des températures comprises entre 400°C et 787°C ([Chetroui, 2015](#)).

Les profils de diffusion, obtenus par la technique SDL (Spectroscopie de Décharge Luminescente) sont présentés sur la Figure V - 2-4. On peut y voir trois domaines différents que l'on peut attribuer à la diffusion en volume, à la diffusion le long des joints de grains mobiles, et à la diffusion le long des joints de grains stationnaires. Pour le profil de diffusion de la Figure V - 2-4.d, on constate que le domaine correspondant à la diffusion le long des dislocations mobiles (ajustement en rouge) est quasiment inexistant. On observe de la diffusion en volume, directement suivie par la diffusion le long des dislocations statiques. Ce résultat est cohérent car la DIGM n'est activée que pour les basses températures ($T < 0,5 T_f$ avec T_f température de fusion) (Balluffi et al., 1981).

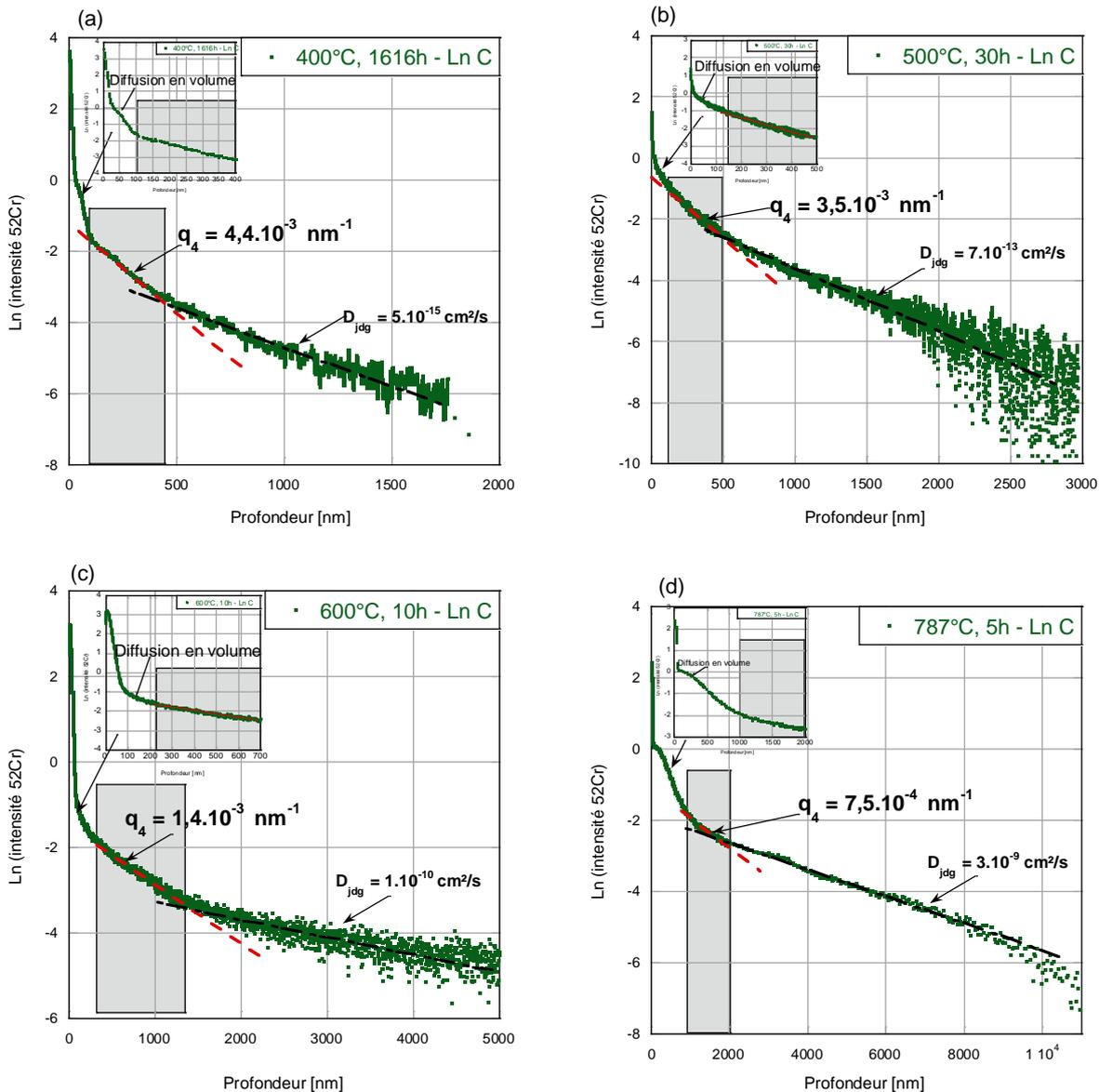


Figure V - 2-4 : Profils de diffusion du chrome dans le nickel polycristallin à différentes températures. Les domaines de diffusion en volume, dans les joints de grains mobiles et stationnaires sont bien définis par les ruptures de pente.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau V - 2-1. Les vitesses de migration du joint sont calculées à partir de l'équation (V-8) en considérant une épaisseur du joint δ égale 1 nm.

Tableau V - 2-1 : Résultats obtenus par résolution graphique des profils de diffusion en vue de calculer la vitesse de migration du joint de grains.

	405°C	500°C	600°C
q_4 (nm ⁻¹)	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
D_{jdg} (nm ² /s)	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^4$
V_m (nm/s)	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$(D_v t)^{1/2}$ en nm	4	23	42
$V_m t$ en nm	5	95	720
$\alpha = \delta / (4D_v t)^{1/2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
$\gamma = V_m / (D_v t)^{1/2}$	1,3	4,1	17

Les paramètres α et γ définis dans le Tableau V - 2-1 permettent de vérifier que les conditions expérimentales correspondent bien au régime MB₂ (régime permanent) défini par Mishin ([Mishin et al., 1992](#)). Il faut donc vérifier :

- $\alpha \ll 1$ et $\gamma \gg 1$
- $(D_v t)^{1/2} \ll V_m t$ et $\delta \ll V_m t$

Pour calculer une énergie d'activation, Mishin fait l'hypothèse que la force motrice à l'origine de la migration du joint de grains est constante et peut s'écrire sous la forme indiquée à l'équation (V-9).

V-9.

$$V_m \propto \frac{F \exp(-\Delta H_m / RT)}{RT}$$

Avec F = force motrice de la DIGM

ΔH_m = énergie d'activation de la DIGM

Ainsi, l'énergie d'activation de la DIGM est calculée en considérant la pente de la courbe $\ln(VT) = f(1/T)$. Le graphe de la Figure V - 2-5 montre le résultat obtenu par la représentation de cette fonction. L'énergie d'activation est calculée en considérant les erreurs sur la régression des pentes.

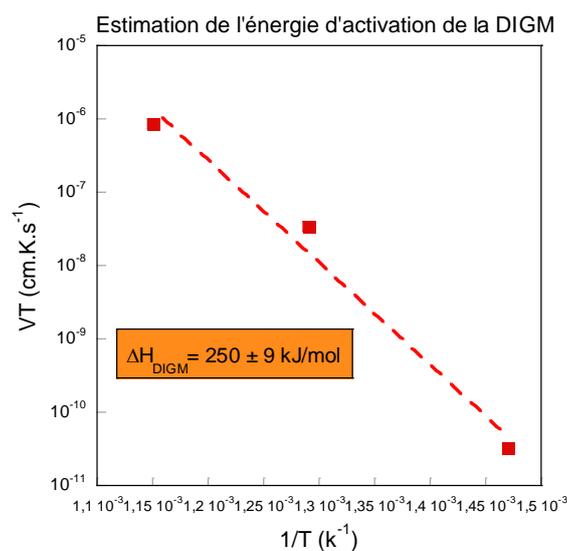


Figure V - 2-5 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de migration du joint de grains dans le nickel polycristallin. Le produit VT est tracé en fonction de l'inverse de la température.

L'énergie d'activation de la DIGM dans le nickel polycristallin est de $\Delta H_{\text{DIGM}} = 250 \pm 9 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est proche de l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du chrome dans le nickel calculée par Chetroui sur ces échantillons $\Delta H_{\text{JdG}} = 217 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ (Chetroui, 2015). Ce résultat confirme le fait que la DIGM est bien gouvernée par le mécanisme de diffusion intergranulaire. La même conclusion a été faite par Mishin dans ses travaux sur l'autodiffusion le long des joints de grains mobiles dans le $\alpha\text{-Hf}$ (Mishin et al., 1993).

V.2.2 Appauvrissement en chrome due à la DIGM

Les profils d'appauvrissement en chrome le long des joints de grains migrants, après des traitements thermiques à 500°C , ont été tracés à partir des résultats de cette étude (Figure V - 2-6). Ces profils sont obtenus en réalisant une série de mesures EDX, parallèlement à la surface, et à différentes profondeurs. Les concentrations obtenues sont les valeurs moyennes mesurées dans la zone appauvrie. A une profondeur donnée, la teneur en chrome est constante sur toute la largeur de la zone appauvrie.

On constate sur la Figure V - 2-6 que les profils d'appauvrissement sont quasi-identiques pour les deux joints de grains étudiés sur le même échantillon. Pour rappel, les résultats des analyses MET de ces joints sont présentés dans le chapitre 4.

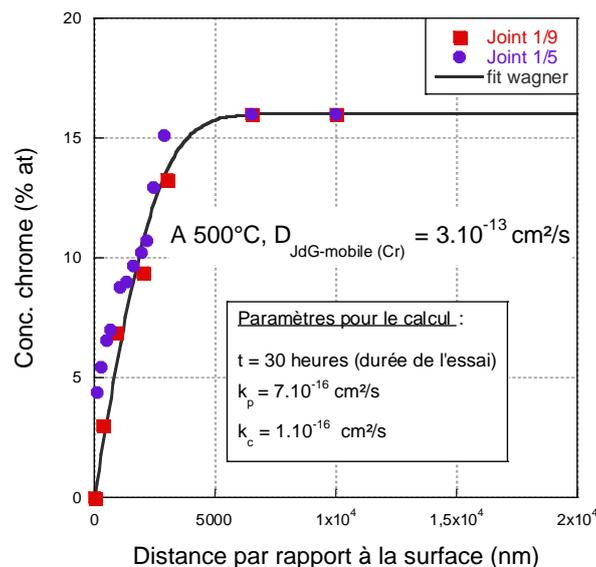


Figure V - 2-6 : Appauvrissement en chrome le long du joint de grains mobile après un traitement thermique à 500°C , 30 heures. Estimation du coefficient de diffusion intergranulaire par le modèle de Wagner.

Ainsi, il est possible de calculer des coefficients de diffusion le long du joint de grains mobiles à 500°C à partir de ces profils, en utilisant le modèle de Wagner (Figure V - 2-6). Les paramètres pris pour la simulation sont indiqués sur la figure. La constante cinétique d'oxydation k_p , a été obtenue par extrapolation des données issues de la littérature (annexe 4).

Le coefficient de diffusion du chrome le long du joint de grains de l'A600 ayant migré à 500°C est alors égal à :

$$D_{\text{JdG-mobile (Cr)}} = 3.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Si on compare avec la littérature, on constate que cette valeur est très proche de celle proposée par Pruthi ([Pruthi et al., 1977](#)), dans le cas de la diffusion le long des joints statiques pour l'A600 à la même température :

$$D_{\text{JdG-stationnaire (Cr)}} = 6.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle la diffusion le long des joints de grains stationnaires et mobiles est identique. Ainsi, l'énergie d'activation de la DIGM peut être approximée par l'énergie d'activation de la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'alliage 600. Les valeurs suivantes sont proposées dans la littérature : $Q = 180 \text{ kJ/mol}$ ([Pruthi et al., 1977](#)) ; $Q = 227 \text{ kJ/mol}$, pour des teneurs intermédiaires en carbone ([Chen et al., 2003](#)). En considérant une énergie d'activation moyenne (200 kJ/mol), le coefficient de diffusion du chrome le long du joint de grains peut être estimé égal à :

$$D_{\text{JdG-mobile (Cr)}} = (3 \pm 1).10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 350^\circ\text{C}$$

La Figure V - 2-7 (a) donne une représentation schématique de la migration du joint de grains, observée après un traitement thermique à 500°C , 30 heures sur des joints de grains de désorientation favorable à la DIGM (entre 20 et 30°). Le déplacement latéral moyen du joint est d'environ 600 nm sur une profondeur de $3 \mu\text{m}$. L'angle entre les positions initiale et finale du joint observé expérimentalement est d'environ 10° . Par la suite, une analyse a été faite dans le but de calculer les distances correspondantes au déplacement du joint de grains après sa migration à 350°C . L'objectif final est de comparer les résultats aux observations de la pointe de fissure.

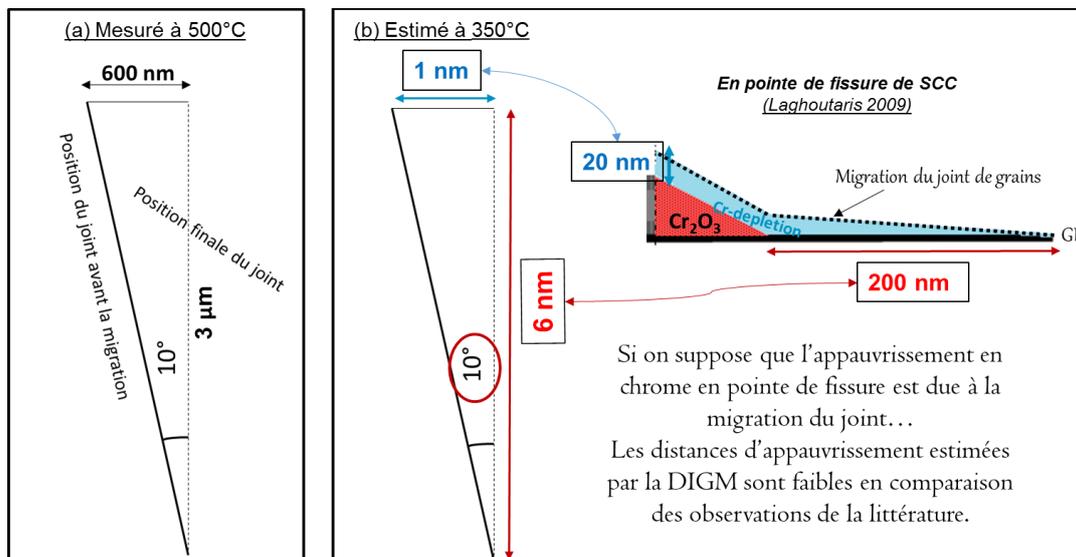


Figure V - 2-7 : (a) représentation schématique du déplacement du joint de grains mesuré après un traitement thermique à 500°C pendant 30h : déplacement latéral moyen de 600 nm et déplacement en profondeur d'environ $3 \mu\text{m}$ avec un angle d'inclinaison moyen de 10° . (b) Estimation des distances de déplacement du joint de grains à 350°C pour une durée de 6300 secondes, en vue d'une comparaison avec les observations faites en pointe de fissure de CSC ([Laghoutaris, 2009](#)).

Ainsi, le coefficient de diffusion du chrome le long du joint de grains mobiles $D_{\text{JdG-mobile (Cr)}}$ à 350°C est injecté dans le modèle de Wagner afin de déterminer la profondeur de déchromisation après une durée de 6300 secondes. Les constantes cinétiques ont été déjà calculées en début de ce chapitre à

cette température. La valeur obtenue est de 6 nm (Figure V - 2-7.b). La distance de déplacement latéral du joint en surface est estimée en considérant que l'angle entre les positions initiale et finale est toujours égal à 10° à 350°C (Figure V - 2-7.b). La distance de déplacement latéral du joint est alors égale à 1 nm à 350°C. En comparant ces résultats aux observations de la littérature, on constate qu'ils sont très faibles devant les distances des zones appauvries en pointe de fissure.

V.3 Couplage diffusion-plasticité vs DIGM

Les deux hypothèses émises dans le but d'expliquer la présence des appauvrissements en chrome dissymétriques en pointe de fissure ont été discutées dans les paragraphes précédents. Il s'agissait de voir s'il est possible :

- d'expliquer l'asymétrie des zones appauvries.
- de reproduire les ordres de grandeur des zones appauvries : 20 nm de large dans le grain et 200 nm de long en avant de la fissure, le long du joint de grains (profondeur de déchromisation) ([Laghoutaris, 2009](#));

Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être établies :

Concernant la DIGM :

- ✓ l'asymétrie de la zone appauvrie en chrome a été confirmée aux moyens d'essais expérimentaux (traitements thermiques, essais d'oxydation). Lors de la DIGM, le joint de grains se déplacerait vers le grain dont la cinétique d'oxydation de surface est la plus lente, entraînant le chrome dans son sillage. La zone appauvrie en chrome serait donc observée dans le grain pour lequel la cinétique d'oxydation est la plus rapide (effet de l'orientation cristallographique).
- ✓ les dimensions de la zone appauvrie en chrome, susceptible d'être formée suite à la DIGM, ont été estimées. La largeur de déchromisation dans le grain serait de l'ordre du nanomètre et la profondeur de déchromisation, de l'ordre de 6 nm. Ces dimensions sont sensiblement inférieures aux ordres de grandeurs mesurés en pointe de fissure.

Concernant le couplage diffusion-plasticité :

- ✓ l'asymétrie n'a pas été mise en évidence expérimentalement comme ce fut le cas pour la DIGM. Elle est confirmée indirectement par la dépendance du coefficient de diffusion assistée par la plasticité avec la vitesse de déformation. En effet, deux grains adjacents au même joint de grains peuvent présenter une propension à la déformation plastique différente. La vitesse moyenne de déformation peut donc être différente d'un grain à l'autre. La diffusion du chrome étant accélérée sous l'effet de la plasticité, la déchromisation sera observée dans le grain pour lequel la vitesse de déformation est la plus élevée.
- ✓ Seule la largeur de la zone appauvrie en chrome a pu être estimée dans ce cas. A 350°C, pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, correspondant à une vitesse

de déformation en pointe de fissure de l'ordre de 1.10^{-7}s^{-1} , une largeur de déchromisation de 25 nm est obtenue.

Quel que soit le mécanisme considéré, les ordres de grandeur obtenus pour les dimensions des zones déchromées varient de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, ce qui est en accord avec les observations expérimentales faites en pointe de fissure. Etant données les approximations faites et les incertitudes obtenues sur ces valeurs, ces deux mécanismes sont possibles et pourraient, dans l'absolu, rendre compte des morphologies et tailles des zones déchromées en pointe de fissure. Toutefois, le mécanisme de diffusion couplée par la plasticité semble donner des tailles de zones déchromées plus élevées que la DIGM, ce qui nous conduit à penser qu'en pointe de fissure, ce mécanisme serait prépondérant sur la DIGM.

Pour appuyer ce constat, les énergies d'activation du couplage diffusion-plasticité et de la DIGM sont comparées avec l'énergie d'activation de la propagation de fissure de CSC.

On note :

$$\Delta H_{\text{diffusion-plasticité}} = \Delta H_{\xi} \sim 115 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{DIGM}} = \Delta H_{\text{diffusion intergranulaire}} \sim 200 \pm 20 \text{ kJ/mol} \text{ (Pruthi et al., 1977, Chen et al., 2003)}$$

$$\Delta H_{\text{CSC-propagation}} = 130 \text{ kJ/mol} \text{ (Lorho, 2013)}$$

$$\Delta H_{\text{CSC-amorçage}} = 180 \text{ kJ/mol} \text{ (Economy et al., 1987)}.$$

L'énergie d'activation de la diffusion assistée par la plasticité est plus proche de l'énergie d'activation de la propagation de la fissure de CSC. Ainsi, les appauvrissements en chrome observés en pointe de fissure proviendraient de la diffusion accélérée du chrome dans l'A600 sous l'effet de la plasticité. Toutefois, l'énergie d'activation ΔH_{ξ} a été calculée à partir des essais réalisés sur des échantillons de nickel pur et non sur l'A600. Chetroui trouve dans ses travaux une énergie d'activation pour la diffusion du chrome en volume dans le nickel pur, relativement proche de l'énergie d'activation du chrome en volume dans l'A600 (Chetroui, 2015). Les résultats sont $\Delta H_{\text{V(Ni)}} = 232 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H_{\text{V(A600)}} = 254 \text{ kJ/mol}$. Ainsi, on peut supposer que les diffusivités du chrome dans le nickel pur et dans l'A600 sont du même ordre de grandeur. L'énergie d'activation ΔH_{ξ} serait donc une approximation de l'énergie d'activation de la diffusion du chrome assistée par la plasticité dans l'A600 en pointe de fissure de CSC. Il conviendrait toutefois de mener une étude similaire sur l'Alliage 600 pour confirmer que cette approximation est valable.

Les valeurs obtenues montrent également que l'énergie d'activation de la DIGM est plus importante que l'énergie d'activation de la propagation de la fissure. Ce résultat mérite d'être vérifié au moyen d'essais complémentaires, mais on peut déjà supposer que le mécanisme de diffusion accélérée par la plasticité semble prépondérant en pointe de fissure de CSC. A l'inverse, dans le cas d'une pénétration d'oxyde intergranulaire (sans plasticité), la DIGM serait probablement à l'origine de la formation des zones appauvries en chrome. De plus, l'énergie d'activation estimée pour la DIGM est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation pour l'amorçage de fissures de CSC. Ceci est en accord avec l'idée que la formation d'oxyde intergranulaire est supposée être une étape-clé dans l'amorçage de fissures de CSC.

Ainsi, il est proposé que la propagation de la fissure de CSC dépende du mécanisme de diffusion du chrome accélérée par la plasticité.

Summary of chapter 5

The aim of this chapter was to check if the previously studied mechanisms (chapters 3 and 4) can account for the morphology and size of the Cr-depleted areas observed at SCC crack tip and intergranular oxide tip. Two mechanisms were studied in order to:

- explain the asymmetry of chromium depletion
- reproduce the Cr-depleted width (around 20 nm) and depth (around 200 nm), ahead of the crack tip.

Considering the DIGM mechanism, we have shown that:

- ✓ The asymmetry of the Cr-depleted area is evidenced experimentally (heat treatments, oxidation tests). When DIGM occurs, it is assumed that the grain boundary moves towards the grain with the lowest oxidation rate, leaving in its wake a chromium depleted area. The dissymmetry thus comes from a crystalline orientation effect that leads to different oxidation rates between the two adjacent grains.
- ✓ The activation energy for DIGM is nearly equal to the activation energy for intergranular diffusion. Knowing the intergranular diffusion coefficient of chromium in A600 at 350°C, the dimensions of the chromium depleted areas were estimated considering the crack tip conditions (350°C, oxidation time: 6300 seconds) and using the Wagner model. We found a Cr-depleted width equal to 1 nm and a Cr-depleted depth equal to 6 nm. These dimensions are slightly lower than the ones observed at the crack tip (Figure V - 2-7).

Considering plasticity-enhanced chromium diffusion:

- ✓ The asymmetry is also indirectly explained by this mechanism, considering the relation between the apparent diffusion coefficient and the strain rate. Indeed, strain heterogeneities and thus strain-rate heterogeneities may be observed on each side of a given grain boundary. As chromium diffusion increases with plasticity, Cr-depletion will be observed in the grain where strain-rate is the highest.
- ✓ The Cr-depleted width was calculated considering this mechanism. The apparent diffusion coefficient was estimated to be close to $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ at the crack tip, for an average strain rate equal to $1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Using the Wagner model, the Cr-depleted width is estimated to be 25 nm (Figure V - 1-6), considering the same the crack tip conditions (350°C, time oxidation: 6300 seconds).

Whatever the considered mechanism, the dimension ranges obtained for the chromium-depleted areas vary between a few nanometers and a few tens of nanometers, which is in good agreement with the experimental observations performed at SCC crack tip. Given the assumptions made and uncertainties of the as-obtained values, the two mechanisms may account for the morphology and

size of the Cr-depleted areas at SCC crack tip. However, the plasticity-enhanced diffusion mechanism seems to give larger Cr-depleted areas than DIGM, closer to the experimental values. Therefore, this mechanism, rather than DIGM, is supposed to be the one operating at SCC crack tip.

To support this conclusion, the activation energies for these two mechanisms (plasticity-enhanced diffusion and DIGM) were compared to the activation energy for SCC crack propagation.

$$\Delta H_{\text{plasticity-enhanced diffusion}} = \Delta H_{\xi} \sim 115 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{DIGM}} = \Delta H_{\text{intergranular diffusion}} \sim 200 \pm 20 \text{ kJ/mol} \text{ (Pruthi et al., 1977, Chen et al., 2003)}$$

$$\Delta H_{\text{SCC crack propagation}} = 130 \text{ kJ/mol} \text{ (Lorho, 2013)}$$

$$\Delta H_{\text{SCC crack initiation}} = 180 \text{ kJ/mol} \text{ (Economy et al., 1987)}.$$

The activation energy of plasticity-enhanced diffusion ΔH_{ξ} is found closer to the activation energy of SCC crack propagation, confirming that Cr depletions observed at SCC crack tip are more likely to come from the enhanced chromium diffusion in Alloy 600 due to plastic deformation. Nevertheless, the activation energy ΔH_{ξ} , was calculated only for diffusion tests under load performed on nickel samples. If we compare the activation energies of the lattice diffusion of chromium in nickel ($\Delta H_{\text{V(Ni)}} = 232 \text{ kJ/mol}$) and in A600 ($\Delta H_{\text{V(A600)}} = 254 \text{ kJ/mol}$), we can see that they are close. Thus, we can assume that chromium diffusivities in pure nickel and in A600 are within the same order of magnitude. So, the activation energy ΔH_{ξ} can be considered as an approximation of the activation energy of plasticity-enhanced Cr diffusion in A600 at SCC crack tip. However, a similar study performed on Alloy 600 would be necessary to confirm that this assumption is liable.

The results also show that the activation energy for DIGM is greater than the activation energy for SCC crack propagation. Although these results deserve to be verified through additional tests, we can already suppose that the plasticity-enhanced diffusion mechanism is more likely to operate at SCC crack tip. On the contrary, in case of intergranular oxidation (without any plasticity), DIGM is most probably the operating mechanism. In addition, the activation energy for DIGM is close to that of SCC initiation. This results is in agreement with the fact that intergranular oxidation is supposed to play a key role in SCC initiation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la continuité des études menées sur la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 exposé en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression (REP). Parmi les modèles proposés dans la littérature pour rendre compte des observations en pointe de fissure de CSC, seuls les modèles faisant intervenir les processus d'oxydation ont été étudiés dans cette thèse. Nous nous sommes appuyés plus précisément sur le modèle de propagation, basé sur une oxydation sélective et dissymétrique du joint de grains en pointe de fissure, qui s'accompagne d'une zone appauvrie en chrome ([Laghoutaris, 2009](#)). La validation de ce modèle repose sur des hypothèses établies par l'auteur. Les plus importantes sont : l'étape limitante de la propagation de la fissure serait la diffusion du chrome de l'alliage vers l'oxyde en pointe de fissure ; l'asymétrie de la zone appauvrie en chrome, observée uniquement en avant des fissures propageantes, serait un élément clé pour la compréhension du mécanisme de propagation en CSC.

Ainsi, l'objectif de la thèse était d'identifier les mécanismes permettant de rendre compte de la taille et de l'aspect dissymétrique de ces zones déchromées en pointe de fissure de CSC (20 nm dans le grain en 6300 secondes selon les observations de Laghoutaris). L'état de l'art réalisé au chapitre 2 a permis de constater la faible diffusivité en volume du chrome dans l'A600 à 350°C (température proche de celles du milieu primaire). La diffusion en volume ne permet donc pas d'expliquer la taille de la zone appauvrie en chrome dans le grain (20 nm) en pointe de fissure. De même, l'orientation cristallographique et la pré-déformation ne suffisent pas à accélérer la diffusion en volume d'un facteur 10^6 , pour expliquer les ordres de grandeurs attendus.

Les travaux de cette thèse ont donc été consacrés à l'étude de deux mécanismes permettant d'expliquer l'accélération de la déchromisation à basse température en pointe de fissure et le long des pénétrations d'oxydes, et à leur « possible » rôle sur le modèle de propagation de la fissure de CSC. Ces mécanismes sont : l'accélération de la diffusion par la plasticité et la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM).

Des essais de diffusion sous charge ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet de la déformation plastique sur la diffusion du chrome dans le nickel. Les résultats ont permis d'établir une relation linéaire entre le coefficient de diffusion apparent et la vitesse de déformation, comme prédite par le modèle de Cohen ([Cohen, 1970](#)). La diffusion du chrome durant la déformation plastique est grandement accélérée par l'effet conjoint de la densité et de la mobilité des dislocations. En supposant raisonnablement que la mobilité des dislocations augmente avec la température, il est suggéré qu'à basse température (350°C), la densité des dislocations mobiles serait le paramètre qui influe de façon significative sur l'accélération de la diffusion assistée par la plasticité, avec une énergie d'activation trouvée égale à 115 ± 3 kJ/mol.

Des traitements thermiques visant à mettre en évidence la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM) ont aussi été effectués. Les caractérisations chimiques et microstructurales montrent que la migration du joint de grains est bien associée à la formation d'une zone appauvrie en chrome, observée dans le sillage de ce joint de grains. L'étude paramétrique a permis de conclure

que la DIGM est seulement observée pour les joints de grains fortement désorientés ($\theta > 15^\circ$), qui sont également ceux sensibles à la CSC ([Wehbi, 2014](#), [Caballero, 2016](#)). Ce résultat est également observé pour les joints de grains ayant migré après exposition en milieu primaire.

L'essai d'oxydation réalisé en milieu primaire a de plus permis de montrer l'effet accélérateur de l'oxydation sur la DIGM. Pour cet essai, des zones appauvries en chrome ont aussi été observées dans le sillage des joints de grains affectés par la DIGM à 340°C, 1000 heures. Mais, aucune migration n'a été observée pour des joints de grains identiques, traités thermiquement à 360°C, 1000 heures.

En se basant sur les modèles établies dans la littérature ([Balluffi et al., 1981](#), [Mishin et al., 1993](#)), il a été montré que le mécanisme de la DIGM dépendait de la diffusion rapide du soluté le long du joint de grains (par rapport au solvant). Ainsi, l'énergie d'activation de la DIGM dans l'A600 est supposée égale à l'énergie d'activation de la diffusion intergranulaire du chrome. Sa valeur moyennée est de 200 ± 20 kJ/mol ([Pruthi et al., 1977](#), [Chen et al., 2003](#)).

Il a été montré que les deux mécanismes décrits ici, peuvent expliquer l'asymétrie des zones appauvries en chrome. Ainsi, il reste à vérifier si la largeur de la zone appauvrie en chrome observée expérimentalement peut être obtenue dans les deux cas. Une réponse est proposée au travers des résultats obtenus par la modélisation de l'appauvrissement en chrome. A partir du modèle de Wagner, nous avons trouvé une largeur de la zone appauvrie pour la DIGM égale à 1 nm en 6300 secondes et pour la diffusion assistée par la plasticité égale à 25 nm pour la même durée. Il semblerait donc qu'en pointe de fissure, le mécanisme de diffusion couplée à la plasticité serait prépondérant sur la DIGM. Ce constat est également appuyé par les énergies d'activation déterminées pour les deux mécanismes. Il est en effet à noter que l'énergie d'activation de la diffusion couplée à la plasticité est plus proche de l'énergie d'activation de la propagation de fissure de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 (130 kJ/mol).

Pour conclure, nous dirons donc que le mécanisme de diffusion assistée par la plasticité permet de rendre compte de la taille et de l'aspect dissymétrique des zones déchromées en pointe de fissure de CSC. Toutefois, il conviendrait d'étayer cette conclusion en réalisant des essais de diffusion sous charge du chrome dans l'Alliage 600. Un premier essai a été réalisé dans le cadre de cette thèse (voir annexe 2). Cependant, nous estimons que ces résultats ne sont pas assez aboutis pour être interprétés à la lumière des observations faites en pointe de fissure. Néanmoins, la procédure et les conditions des essais ont pu être établies pour de futurs travaux.

Un des objectifs des essais de diffusion sous charge du chrome dans le nickel était de définir un domaine d'existence du couplage diffusion-plasticité. Le couplage a été mis en évidence et peut être représenté par une relation linéaire entre le coefficient de diffusion apparent et la vitesse de déformation. Seulement, il est supposé que cette dépendance linéaire est bornée et qu'un découplage devrait être observé lorsqu'un seuil de vitesse de déformation serait atteint. Il serait intéressant pour la suite de réaliser des essais complémentaires afin de déterminer la valeur de ce seuil pour les températures étudiées. On peut déjà supposer qu'au-delà de cette valeur, le coefficient de diffusion apparent atteigne un état d'équilibre, où il demeurerait constant, même si la vitesse de déformation augmente. Cette hypothèse reste cependant à vérifier.

Concernant la DIGM, il serait intéressant de réaliser différents essais afin d'étayer l'étude paramétrique réalisée dans ces travaux. Il est proposé de :

- observer un plus grand nombre de joint de grains afin de confirmer qu'un effet maximum de la DIGM est bien obtenu pour des désorientations de joint comprises entre 20-30°. Cette étude pourra être réalisée à différentes températures.
- étudier le comportement des joints de grains identiques vis-à-vis de la DIGM après des traitements thermiques en milieu contrôlé en pression partielle d'oxygène, pour une température donnée. L'effet de la pression partielle en oxygène sur la DIGM pourrait ainsi être quantifié. Par ces analyses, on pourrait aussi confirmer l'hypothèse selon laquelle le joint de grains migrerait préférentiellement vers le grain dont l'oxydation de surface est la plus lente.
- caractériser un plus grand nombre de joint de grains non déformés et pré-déformés, afin de définir l'influence éventuelle d'une pré-déformation sur la DIGM. Il semblerait que la déchromisation de l'alliage en surface soit plus importante après une pré-déformation.

Pour finir, il serait intéressant de réaliser des essais couplant les deux mécanismes : diffusion assistée par la plasticité et DIGM. Un échantillon d'Alliage 600 modèle à gros grains pourrait être utilisé après avoir défini au préalable, des joints de grains généraux pour lesquels les grains adjacents ont un écart important en termes de facteur de Schmid. Les essais de diffusion sous charge seront réalisés dans des conditions de validité du domaine de couplage diffusion-plasticité (vitesse de déformation et/ou température). Les coefficients de diffusion apparents pourront être mesurés dans chacun des grains adjacents au moyen des analyses SIMS. Il sera alors possible de voir si la DIGM est observée dans ces conditions ou si elle est plus ou moins affectée par l'effet de la plasticité (excès des lacunes, effets de la mobilité des dislocations dans le grain par rapport à leur montée dans le joint de grains).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Angeliu T. and G. Was (1993). "The Effect of Chromium, Carbon, and Yttrium on the Oxidation of Nickel-Base Alloys in High Temperature Water." Journal of the Electrochemical Society **140**(7): 1877-1883.

Angeliu T., P. Andresen and M. Pollick (1997). "Repassivation and crack propagation of Alloy 600 in 288°C water " Corrosion **53**(2): 114-119.

Balluffi R. and A. Ruoff (1962). "Enhanced Diffusion in Metals during Plastic Deformation." Applied Physics Letters **1**(3): 59-60.

Balluffi R. and A. Ruoff (1963). "On Strain-Enhanced Diffusion in Metals. I. Point Defect Models." Journal of Applied Physics **34**(6): 1634-1647.

Balluffi R. and J. Cahn (1981). "Mechanism for diffusion induced grain boundary migration." Acta Metallurgica **29**: 493-500.

Bandy R. and D. Van Rooyen (1985). "Initiation and propagation of SCC of alloy 600 in high temperature water " International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, Houston: p.763.

Bernadini J. (1973). "Influence des dislocations sur la cinétique de diffusion du fer, du cobalt et du ruthenium dans le cuivre et l'argent monocristallins." Acta Metallurgica **21**: 1561-1569.

Bertali G., F. Scenini and M. G. Burke (2013). "Advanced Characterization of Alloy 600 Intergranular Oxidation." 16th Environmental degradation Asheville, NC, USA.

Bertali G., F. Scenini and M. G. Burke (2015). "Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600." Corrosion Science **100**: 474-483.

Bollmann W. (1970). "Crystal defects and crystalline interfaces." Springer Verlag, Berlin: 254.

Boursier M. J. (1993). "Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages Fer-NickelChrome en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression." Thèse de doctorat, Université Bordeaux I.

Boursier M. J., D. Desjardins and F. Vaillant (1995). "The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of Alloy 600 in high temperature primary water." Corrosion Science **37**(No. 3): 493-508.

Brandon G. (1966). "The structure of high-angle grain boundaries." Acta Metall. **14**: 1476.

Broeder D. (1972). "Interface Reaction and a Special form of Grain Boundary diffusion in the Cr-W System." Acta Metallurgica **20**: 319-332.

Buffington F. and M. Cohen (1952). Trans. AIME **194**(859).

Caballero J. (2016). "Modélisation de l'amorçage de l'Alliage 600 en milieu primaire REP." Thèse de Doctorat, PSL* préparée à MINES ParisTech.

Cahn J. and R. Ballufi (1979). "On Diffusionnal Mass Transport in Polycrystals Containing Stationary or Migrating Grain Boundaries." Scripta Metallurgica **13**(6): 499-502.

Cahn J., R. Ballufi and J. Pan (1979). "Diffusion induced grain boundary migration." Scripta Metallurgica **13**(6): 503-509.

Calvarin G., R. Molins and A. M. Huntz (2000). "Oxidation Mechanism of Ni—20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure." Oxidation of Metals **53**(1): 25-48.

Carrette F. (2002). "Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée." Thèse de Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).

Carrette F., M. C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard and B. Pieraggi (2002). "Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325°C." Surface and Interface Analysis **34**(1): 135-138.

Cermak J. (1994). "Self-diffusion of 63Ni along dislocations." Materials Science & Engineering **A174**: 9-13.

Chen T., G. Tiwari, Y. Iijima and K. Yamauchi (2003). "Volume and Grain Boundary Diffusion of Chromium in Ni-Base Ni—Cr—Fe Alloys." Materials Transactions **44**(1): 40-46.

Chetroui B. (2015). "Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome." Thèse de Doctorat, MINES ParisTech.

Cohen M. (1970). "Self-diffusion during plastic deformation." Transactions of the Japan Institute of Metals **11**: 145-151.

Delabrouille F. (2004). "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 de Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).

Dohie J. S., J. R. Cahoon and W. F. Caley (2007). "The Grain-Boundary Diffusion of Zn in α -Fe." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **28**(4): 322-327.

Dubiez-Le-Goff S. (2003). "Comportement et endommagement d'un superalliage élaboré par compression isostatique à chaud." Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Economy G., R. Jacko and F. Pement (1987). "IASCC of alloy 600 in steam generators tubing in water or steam test above 360°C." Corrosion Nace **43**: 727–734.

Elmer J. W., T. A. Palmer and E. D. Specht (2006). "Direct observations of rapid diffusion of Cu in Au thin films using in situ x-ray diffraction." Journal of Vacuum Science & Technology A **24**(4): 978-987.

Fara H. and R. Balluffi (1958). "Analysis of Diffusion in Media Undergoing Deformation." Journal of Applied Physics **29**: 1133-1134.

Ford F. P. (1996). "Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking." CORROSION **52**(5): 375-395.

Fournier L., O. Calonne, P. Combrade, P. Scott, P. Chou and R. Pathania (2011). "Grain boundary oxidation and embrittlement prior to crack initiation in Alloy 600 in PWR primary water." in J.T Bushy, G. Ileevbare, P.L. Andresen (Eds.), Proc. 15th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Waters Reactors, The Minerals, Metals & Materials Society [TMS], Colorado Springs, CO: p.1491.

Frely A., B. Beuneu, A. Barbu and G. Jaskierowicz (1996). "Effets d'irradiation sur l'état d'ordre chimique dans les alliages (Ni_{0.67}Cr_{0.33})_{1-x}Fe_x." J. Phys. IV France **06**(C2): C2-109-C102-114.

Garofalo F. (1965). "Deformation et rupture par fluage." Dunod - Paris.

Garriga D. (1993). "Étude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieux aqueux de l'Alliage 600." Thèse de l'Université d'Orsay.

Gaslain F., H. T. Le, C. Duhamel, C. Guerre and P. Laghoutaris (2016). "The role of intergranular chromium carbides on intergranular oxidation of nickel based alloys in pressurized water reactors primary water." IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering **109**.

Giggins G. and F. Pettit (1969). "Oxidation of Ni-Cr alloys between 800°C and 1200°C." Transactions of Metallurgical Society of AIME **245**: 2495-2507.

Guerre C., O. Raquet, L. Duisabeau and G. Turluer (2004). "Effect of cyclic loading on the stress corrosion crack growth rate in Alloy 600 in PWR primary water." Eurocorr 2004, Nice, France.

Hart E. (1957). "On the role of dislocations in bulk diffusion." Acta Metallurgica **5**: 597.

Heldt L. (1963). "The effect of dislocations on diffusion in germanium " Acta Metallurgica **11**: 1165-1168.

Hilbert M. and G. Purdy (1978). "Chemically induced grain boundary migration." Acta Metallurgica **26**: 333-340.

Hodgkiss T., G. C. Wood, D. P. Whittle and B. D. Bastow (1978). "Compositional changes in the underlying alloy produced by the oxidation of Ni-Cr alloys." Oxidation of Metals **12**(5): 439-449.

Huguenin P. (2012). "Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés en milieu primaire des REP."

Jacko R., G. Economy and F. Pement (1991). "The influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking of alloy 600 at PWR steam generator operating temperatures." Proceedings of the 5th international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - water reactors(p.613-620).

King A. H. (1987). "Diffusion induced grain boundary migration." International Materials Reviews **32**(1): 173-189.

Kocks U. (1975). "Laws of Work-Hardening and Low-Temperature Creep." Journal of Engineering Materials and Technology **98**(1): 76-85.

Laghoutaris P. (2009). "Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes." Thèse MINES ParisTech.

Le Claire A. D. and A. Rabinovitch (1981). "A mathematical analysis of diffusion in dislocations : I. Applications to concentration 'tails'." Journal of Physics C: Solid State Physics **14**: 3863-3879.

Le Hong S., C. Amzallag and A. Gelpi (1999). "Modelling of the SCC initiation on alloy 600 in primary water of PWRs." 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear power systems water reactors Newport Beach: p.115.

Lim Y., H. Kim and S. Hwang (2013). "Microstructural characterization on intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water environment." Journal of Nuclear Materials **440**(1-3): 46-54.

Liu D., W. A. Miller and K. T. Aust (1988). "Diffusion induced grain boundary migration and recrystallization during oxidation of a Ni-48.5 Pct Cu Alloy." Metallurgical and Materials Transactions A **19A**(1667-1675).

Lorho N. (2013). "SCC susceptibility in Alloy 600 with different strain histories." Thèse de l'Université de Manchester.

Louat N., C. S. Pande and B. B. Rath (1985). "A new approach to diffusion-induced grain boundary motion." Philosophical Magazine A **51**(6): L73-L77.

Marchetti L. (2007). "Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes." Thèse MINES de Saint-Etienne.

Meache S., R. Borch, J. Groza, A. Mukherjee and H. Green II (1992). "Activation parameters of high-temperature creep in polycrystalline nickel at ambient and high pressures." Acta Metall. Mater. **40**(1): 159.

Million B. (1985). "Diffusion in Fe-Ni-Cr Alloys with an F.C.C. Lattice " Materials Science & Engineering **72**: 85-100.

Mishin Y. and I. Razumovskii (1992). "A model for diffusion along a moving grain boundary." Acta Metall. Mater. **40**(4): 839-845.

Mishin Y., F. Güthoff and C. Herzig (1993). "Self-diffusion along stationary and moving grain boundaries in alpha-Hf." Z. Metallkd **84**(8): 584-591.

Molander A. (2008). "Comparison of PWSCC initiation crack growth data for alloy 600." International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Berlin

Monma K., O. Suto and O. Hiroshi (1964). "Diffusion of 63Ni and 51Cr in Nickel-Chromium Alloys (On the relation between High-temperature Creep and Diffusion in Nickel base solid solutions)." The Japan Institute of Metals and Materials **28**: 188-192.

Mortlock A. J. (1960). "The effect of segregation on the solute diffusion enhancement due to the presence of dislocations." Acta Metallurgica **8**: 132-133.

Morton D., S. A. Attanasio and G. Young (2001). "Primary water SCC understanding and characterization through fundamental testing in the vicinity of the Nickel/Nickel Oxide phase transition." Tenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors Nevada.

Murarka S. P. (1964). "Diffusion of Chromium in Nickel." Journal of Applied Physics **35**(4): 1339.

Nabarro F. (1995). "The Physics of Creep." Edition Taylor & Francis.

Nakagawa T., A. Nakamura, I. Sakaguchi, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda, N. Ohashi and Y. Ikuhara (2011). "Cation diffusion along basal dislocations in sapphire." Acta Materialia **59**(3): 1105-1111.

Nash P. (1991). "Binary Alloy Phase Diagrams 2 " ASM Inter., Ohio Eds . Massalski T .B.: pp 1298-1302.

Nicolas A. (2013). "Etude de l'Evolution Physico-Chimique du Substrat lors de l'Oxydation a Haute Temperature des Alliages Modele Ni-Cr et Ni-16Cr-9Fe." Thèse Mines Saint-Etienne.

Olszta M., D. Schreiber, M. Toloczko and S. Bruemmer (2013). "Microstructure, Corrosion and Stress Corrosion Crack initiation of Alloy 600 in PWR primary water environments." Technical Milestone Research Project

Pan J. and R. Ballufi (1982). "Diffusion induced grain boundary migration in Au/Cu and Au/Ag thin films." Acta Metallurgica **30**: 861-870.

Panter J. (2002). "Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire des REP : influence des procédés de fabrication des tubes de générateurs de vapeur sur la phase d'amorçage." Thèse de Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).

Priester L. (2010). "Joints de grains Théorie et expérimentation." Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique base documentaire : TIB345DUO(ref. article : m4011).

Priester L. (2011). Joints de grains et plasticité cristalline. Paris, Hermès science publications-Lavoisier.

Pruthi D. D., M. S. Anand and R. P. Agarwala (1977). "Diffusion of chromium in Inconel 600." Journal of Nuclear Materials **64**: 206-210.

Read W. T. and W. Shockley (1950). "Dislocation Models of crystal grain boundaries." Physical Review **78**: 275-289.

Rebak R., A. McIlree and Z. Szklarska (1992). "Effect of pH and stress intensity on crack growth rate in alloy 600 in lithiated + borated water at high temperature." 5th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors: p.511.

Rhines F. N. and A. M. Montgomery (1938). "A new type of structure in the alpha-Cu-Zn alloys." Nature **141**: 413.

Richey E., D. Morton and M. Schurman (2005). "SCC initiation testing of nickel-based alloys using in-situ monitored uniaxial tensile specimens." The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors **Salt Lake City**.

Rios R. (1993). "Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 (NC15Fe) dans l'eau à haute température." thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technique de Lille.

Rowland R. L. (1963). "Self-diffusion of Palladium in Silver-Palladium Alloys." The Journal of Physical Chemistry **67**(12): 2817-2821.

Ruoff A. (1967). "Enhanced Diffusion during Plastic Deformation by Mechanical Diffusion." Journal of Applied Physics **38**(10): 3999-4003.

Sakaguchi I., H. Yurimoto and S. Sueno (1992). "Self-diffusion along dislocations in single-crystal MgO." Solid State Communications **84**(9): 889-893.

Schreiber D., M. Olszta and S. Bruemmer (2014). "Grain boundary depletion and migration during selective oxidation of Cr in a Ni–5Cr binary alloy exposed to high-temperature hydrogenated water." Scripta Materialia **89**: 41-44.

Schreiber D., M. Olszta, L. Thomas and S. Bruemmer (2013). "Grain boundary characterization of Alloy 600 prior to and after corrosion by atom probe tomography and transmission electron microscopy." in G.O. Ilevbare, P.L. Andresen, M.D. Wright (Eds.), Proc. 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Omnipress NACE International Asheville, USA.

Scott P. (1999). "An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWRs." Nath International Synopsium on Environnemental Degradation.

Scott P. M. (1993). "Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water." Proceedings of the sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - water reactors 657-667.

Sennour M., P. Laghoutaris, C. Guerre and R. Molins (2009). "Advanced TEM characterizations of stress corrosion cracking of Alloy 600 in pressurized water reactor primary water environment." Journal of Nuclear Materials **393**(2): 254-266.

Shoji T., Z. Lu and H. Murakami (2010). "Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanics and crack tip oxidation kinetics." Corrosion Science **52**(3): 769-779.

Simonen E. P., L. E. Thomas and S. M. Bruemmer (2007). "Consequences of Selective Oxidation during Crack-tip Corrosion." 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water reactors.

Soulas R. (2012). "Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L." Thèse de Doctorat, Université de Grenoble.

Staehele R. W. (2008). "Introduction to initiation." Workshop on Detection, Avoidance, Mechanisms, Modelling, and Prediction of SCC Initiation in Water-Cooled Nuclear Reactor Plants. Beaune, France

Ter-Ovanessian B., J. Deleume, J. Cloué and E. Andrieu (2013). "Quantitative assessment of intergranular damage due to PWR primary water exposure in structural Ni-based alloys." Corrosion Science **67**: 11-19.

Terachi T., N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. Deguchi, M. Horiuchi and M. Oshitani (2003). "Influence of Dissolved Hydrogen on Structure of Oxide Film on Alloy 600 Formed in Primary Water of Pressurized Water Reactors." Journal of Nuclear Science and Technology **40**(7): 509-516.

Thomas L. E. and S. M. Bruemmer (2000). "High-resolution characterization of intergranular attack and stress corrosion cracking of Alloy 600 in high-temperature primary water." Corrosion Science **56**(6): 572-587.

Tu K. N. (1977). "Kinetics of thin-film reactions between Pb and the AgPd alloy." Journal of Applied Physics **48**(8): 3400.

Vaillant F. (2002). "Evaluation en laboratoire des vitesses de propagation par corrosion sous contrainte en milieu primaire de matériaux massifs en alliage 600." Note EDF HT-29/02/002/A.

Wagner C. (1952). "Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys." Journal of the Electrochemical Society **99**(10): 369-380.

Wang Z., L. Fang, I. Cotton and R. Freer (2015). "Ni–Cu interdiffusion and its implication for ageing in Ni-coated Cu conductors." Materials Science and Engineering: B **198**: 86-94.

Wazzan A. R. and J. E. Dorn (1965). "Analysis of Enhanced Diffusivity in Nickel." Journal of Applied Physics **36**(1): 222-228.

Wehbi M. (2014). "Modélisation de l'amorçage de la corrosion sous contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression." Thèse de Doctorat, MINES ParisTech.

Xiong W. (2012). "Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Fe-Cr-Ni System Driven by Engineering Applications " Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden.

ANNEXES

A.1 Annexe 1 : Méthode Laue

A.1.1 Principe de la méthode de Laue

La méthode de Laue est généralement utilisée pour déterminer l'orientation cristallographique des monocristaux. Un film sensible au rayonnement X est disposé perpendiculairement au faisceau incident. Il existe deux montages suivant que le film est placé derrière l'échantillon par rapport à la source de RX (Laue par transmission) ou entre la source et l'échantillon (Laue par réflexion). Le dispositif utilisé pour effectuer la mesure est le Laue en réflexion (Figure A - 1-1). Le monocristal fixe est irradié par un faisceau X polychromatique. L'utilisation d'un rayonnement polychromatique permet de satisfaire les conditions de Bragg pour toutes les familles de plans réticulaires. Ainsi, chaque famille de plans réticulaires donne un faisceau diffracté qui produit une tache sur le cliché de diffraction (Figure A - 1-1).

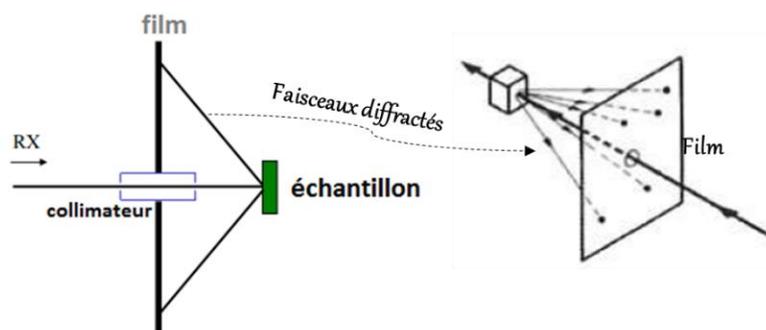


Figure A - 1-1 : Expérience de Laue : montage en réflexion.

A.1.2 Analyse du cliché de diffraction

Les éprouvettes doivent être usinées de sorte que la surface sur laquelle est réalisé le dépôt de chrome corresponde à la direction [011]. Ce choix a été fait par souci de travailler dans les mêmes conditions d'essais que Chetroui (Chetroui, 2015). Le cliché de diffraction obtenu après exposition du barreau de nickel utilisé pour cette étude est présenté sur la Figure A - 1-2.

Les différentes taches du cliché de diffraction forment des hyperboles comme l'indique la Figure A - 1-3. Ces hyperboles correspondent aux faisceaux diffractés produits par des plans réticulaires en zone autour d'une direction commune (axe de zone). En effet, les faisceaux diffractés par les plans en zone autour d'une direction d'axe de zone sont des génératrices d'un cône dont l'axe est la direction de cet axe de zone. L'intersection de ce cône avec le film sensible correspond à une hyperbole sur laquelle les tâches correspondent aux faisceaux diffractés, générateurs du cône.

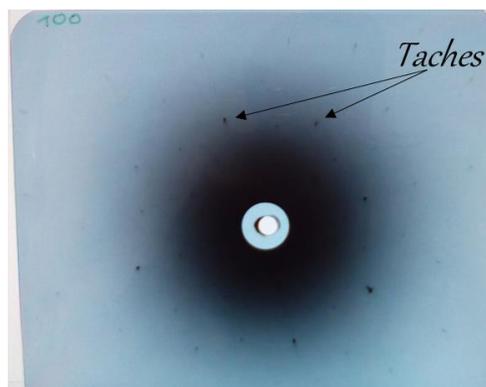


Figure A - 1-2 : Cliché de diffraction du nickel monocristallin d'orientation préférentielle $\langle 001 \rangle$. Les taches correspondent aux impacts des faisceaux diffractés par les familles de plans réticulaires du réseau direct.

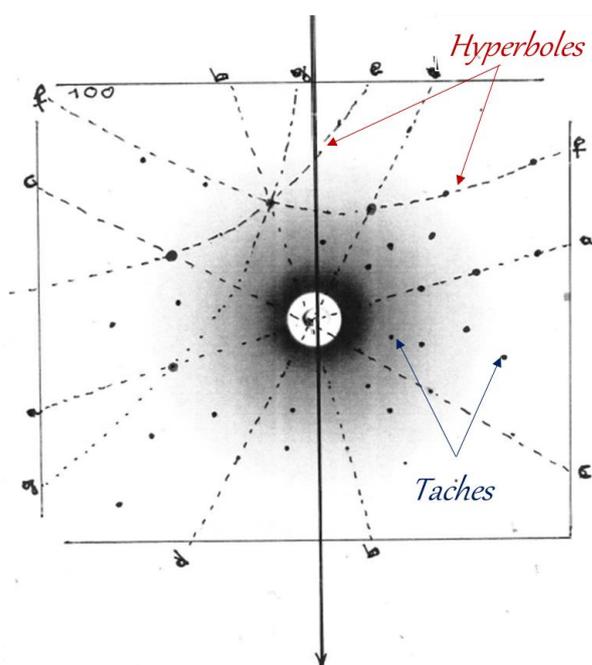


Figure A - 1-3 : Cliché de diffraction du nickel monocristallin $\langle 001 \rangle$. Le tracé des taches forme des hyperboles (axe de zone).

L'exploitation du cliché de diffraction obtenu par la méthode de Laue en retour se fait grâce à un abaque de Greninger qui permet de retrouver la direction de l'axe de zone correspondant à une hyperbole du cliché de diffraction.

L'abaque de Greninger est tracé pour une distance cristal-film de 3 cm. L'abaque est superposé au cliché de diffraction de la Figure A - 1-2, afin de mesurer l'angle d'inclinaison de l'axe de zone par rapport à un repère commun au cliché et à l'échantillon, et son élévation par rapport à la direction du faisceau X incident (Figure A - 1-4). Ces paramètres seront utiles pour reporter la direction de l'axe de zone correspondant à chaque hyperbole du cliché de diffraction sur une projection stéréographique (Figure A - 1-5). Le plan de projection est le plan normal au faisceau incident.

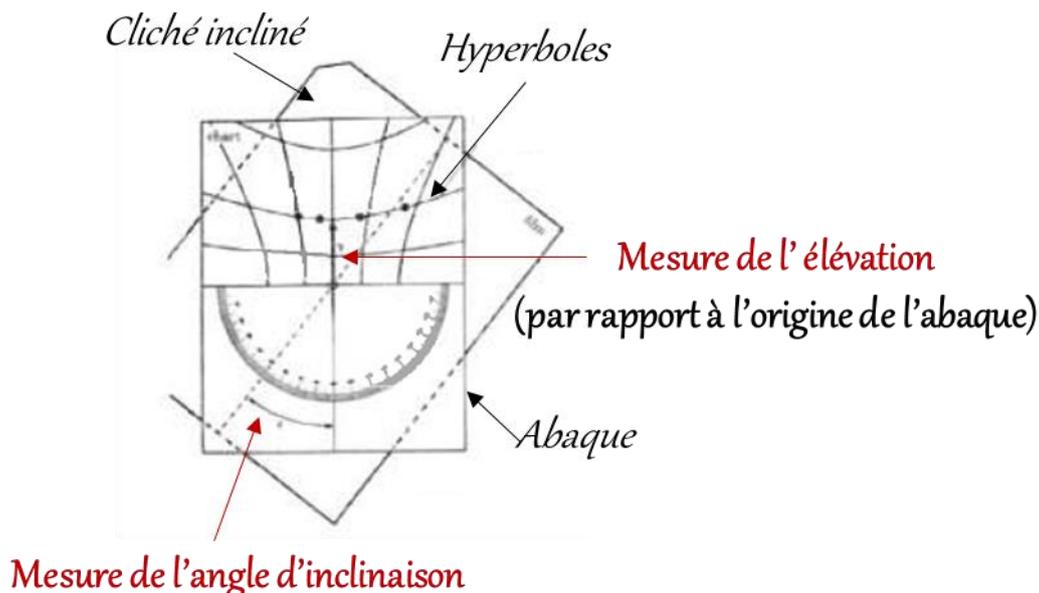


Figure A - 1-4 : Utilisation de l'abaque de Greninger pour l'exploitation du cliché de diffraction

Le report de l'axe de zone est complété par le tracé du grand cercle correspondant au plan (du réseau réciproque) normal à l'axe de zone. Les intersections de ces plans donnent des directions du réseau du réseau réciproque. Le cristal de nickel analysé correspondant à un réseau cubique, l'indexation de ces directions sera directement faite dans le réseau direct, comme celle des axes de zones. Cette indexation est faite sur la base d'hypothèses sur les symétries que l'on peut, qualitativement, identifier sur le cliché de diffraction. La mesure d'angles entre les directions reportées sur la projection stéréographique permet de compléter leur indexation, tout en vérifiant la validité des hypothèses faites sur la base des symétries du cliché.

Par exemple, la détermination de la direction [011] est faite en considérant l'angle entre les directions [001] et [011] qui est d'environ 44° sur la projection (Figure A - 1-5). De plus, une vérification de la position de [011] est possible en considérant la direction [012], issue de la somme des directions [001] et [011] et située entre ces deux points sur la projection stéréographique. De même, la direction [011], issue de la somme des directions [001] et [010] est située entre ces deux points.

Le but de la méthode Laue était de trouver l'orientation de la direction [011] par rapport à un repère (défini au préalable sur le barreau monocristallin) afin d'usiner les éprouvettes suivant cette direction. Les résultats sont présentés sur la Figure A - 1-6. L'angle entre la direction [001] et le repère défini sur le barreau est de 45° avec une erreur de 1° sur la mesure. La Figure A - 1-6 montre le schéma de découpe des éprouvettes de nickel suivant la direction [011].

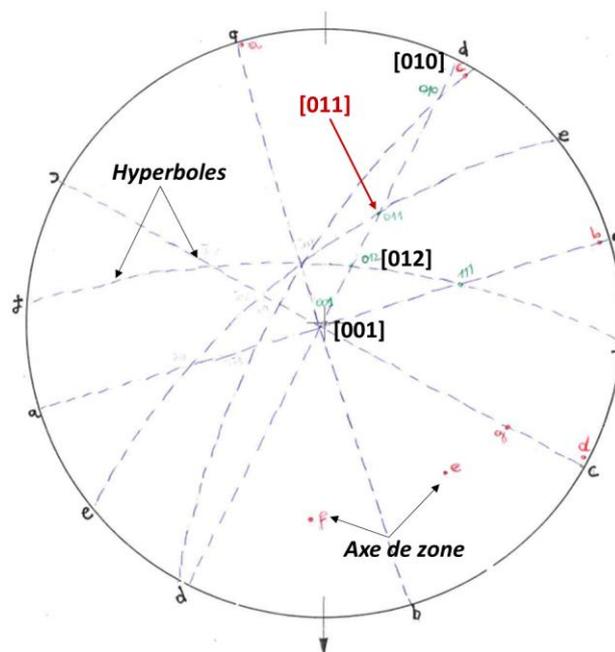


Figure A - 1-5 : Projection stéréographique : les axes de zone des hyperboles du cliché de diffraction (repérées avec des lettres alphabétiques) et les plans normaux à ces axes sont reportés sur la projection connaissant l'angle d'inclinaison et l'élévation.

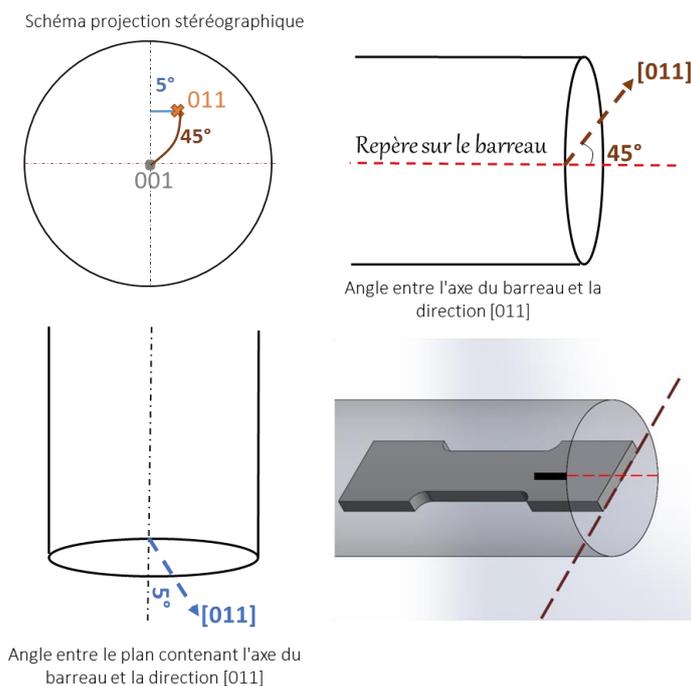


Figure A - 1-6 : (a) Schéma montrant la position de la direction cristallographique $\langle 011 \rangle$; b et c) Schéma montrant la direction d'usage de l'éprouvette par rapport au repère du barreau.

A.2 Annexe 2 : Essais de diffusion du chrome dans l'Alliage 600

Une partie des travaux de cette étude a consisté à mettre en place des essais de diffusion du chrome dans l'Alliage 600 afin de se rapprocher des conditions en pointe de fissure de CSC. Certains résultats présentés ici ont été obtenus dans le cadre du stage de fin d'études de Marc Maisonneuve.

Dans un premier temps, la mesure des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin a été réalisée pour le cas des échantillons non déformés et sous chargement constant dans le domaine plastique. Le chapitre 3 du manuscrit présente les résultats obtenus. La conclusion qui ressort est l'observation d'une accélération de la diffusion sous l'effet de la déformation plastique.

Pour l'Alliage 600, l'objectif est double. Il est donc question :

- de vérifier si le couplage diffusion-plasticité est observé pour ce matériau ;
- de voir s'il est possible de reproduire les conditions en pointe de fissure de CSC (diffusion accélérée préférentiellement dans un grain) en travaillant dans un alliage 600 à gros grains.

Dans un premier temps, un essai de diffusion du chrome a été réalisé dans l'Alliage 600 non déformé. Le but de cet essai est de définir un état de référence pour la diffusion en volume pour une comparaison avec la diffusion couplée à la plasticité.

A.2.1 Diffusion en volume du chrome dans l'Alliage 600

L'échantillon utilisé est une plaquette d'Alliage 600 monocristallin, de dimensions 1,1x8x8 mm³. Le matériau a été fourni par l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous forme d'un barreau de dimensions 160x11x11 mm³ et d'axe de croissance <001>.

A.2.1.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon est poli au papier SiC du grade 1200 à 4000 puis sur des draps avec une pâte diamantée de 3µm jusqu'au ¼µm. Pour finir, une dernière étape de polissage à l'OP-S (suspension de silice colloïdale) est effectuée avant le nettoyage de l'échantillon.

Pour l'essai de diffusion, un dépôt de chrome est déposé à la surface de l'échantillon. Le chrome étant présent dans l'A600, il est choisi d'utiliser un isotope pour suivre la diffusion du chrome. Le Tableau A - 2-1 présente les différents isotopes naturels du chrome. Sachant que l'Alliage 600 contient également du fer 54, il est choisi de réaliser des dépôts de chrome 50 pour les essais de diffusion.

Le chrome 50 est fourni sous forme de poudre dont la composition est présentée dans le Tableau A - 2-2. Cette poudre contient encore l'isotope majoritaire du chrome (⁵²Cr), mais en faible quantité. On note également la présence d'impuretés.

Tableau A - 2-1 : Isotopes naturels du chrome

Isotopes	Abondance naturelle (% atomique)
⁵⁰ Cr	4,34
⁵² Cr	83,79
⁵³ Cr	9,50
⁵⁴ Cr	2,36

Tableau A - 2-2 : Eléments présents dans la poudre de ⁵⁰Cr. Les quantités en gras sont en pourcents (%)

Eléments	⁵⁰ Cr	⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁴ Cr	Ca	Fe	Si	As	Co	Ti	Ge
% ou ppm	97,40	2,30	0,30	0,1	624	580	200	200	118	105	100

Le dépôt de chrome est réalisé selon la procédure décrite dans le chapitre 3 de ce document. Une couche de chrome, d'environ 30 nm d'épaisseur est déposée sur l'Alliage 600. Des analyses XPS sont ensuite effectuées pour vérifier l'état de la couche après l'évaporation. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure A - 2-1. Les pics du chrome, de l'oxygène, du carbone et du nickel sont obtenus après érosion des premières couches atomiques de l'échantillon.

Les raies 2p du chrome montrent que le dépôt est partiellement oxydé. L'oxydation est beaucoup plus importante en surface (au temps d'érosion $t = 0$ secondes sur la Figure A - 2-1.a), avec l'aire du pic de chrome métal beaucoup plus faible que l'aire du pic de chrome oxydé. Ce résultat peut s'expliquer par l'oxydation en surface après exposition de l'échantillon à l'air. Ensuite, on constate que la proportion de chrome métal augmente au fur et à mesure qu'on abrase le dépôt. Ce résultat suggère que le chrome métal est bien présent dans le dépôt avant l'essai de diffusion.

Ce résultat est confirmé par les spectres de l'oxygène (Figure A - 2-1.b). On constate en effet que la proportion d'oxygène dans le dépôt diminue au fur et à mesure qu'on abrase. Le pic d'oxygène en bleu ($t = 360$ secondes) pourrait être de l'oxyde natif présent à la surface de l'A600 avant l'évaporation du dépôt. En effet, on peut voir sur la Figure A - 2-1 (d) qu'au temps d'abrasion $t = 360$ secondes, on est déjà dans l'alliage. Au vu de ces spectres, il ressort que le dépôt de chrome est oxydé après l'évaporation sous vide, mais qu'il reste encore assez de chrome à l'état métallique susceptible de diffuser dans l'alliage.

Les spectres du carbone présentés sur la Figure A - 2-1 (c) montrent une contamination de surface du dépôt après l'évaporation. On mesure également un pic de carbone à l'énergie 282 eV, caractéristique de la liaison carbone – chrome. Ce résultat suggère que des carbures de chrome se seraient formés durant l'évaporation du dépôt. Dès qu'on approche de l'alliage, cette raie du carbone n'est plus observée.

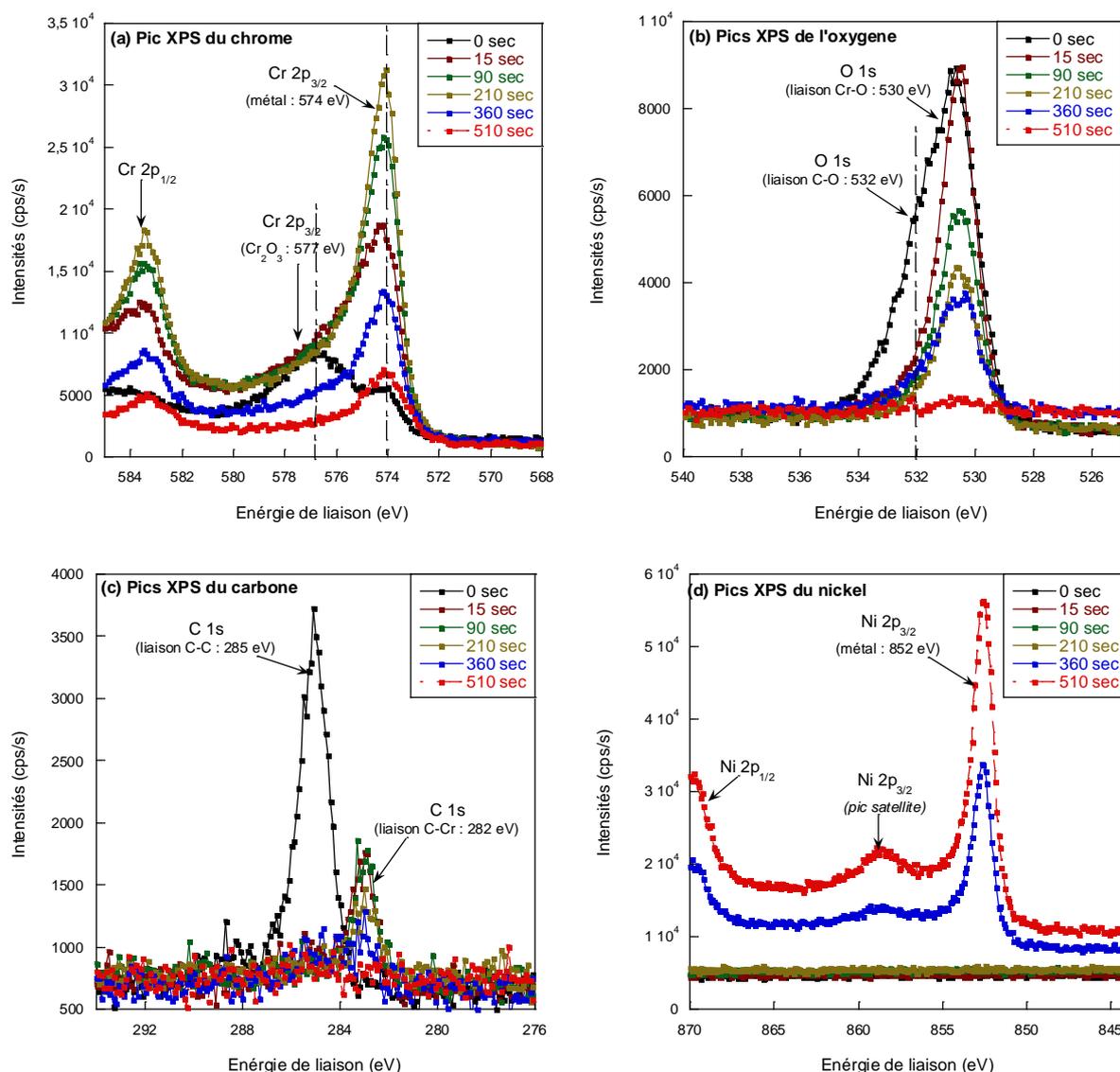


Figure A - 2-1 : Spectres XPS pendant l'érosion du dépôt de chrome 50 réalisé sur l'Alliage 600, avant l'essai de diffusion. (a) Spectres 2p du chrome ; (b) spectres 1s de l'oxygène ; (c) spectres 1s du carbone ; (d) spectres 2p du nickel.

A.2.1.2 Essai de diffusion et résultats

Les conditions de l'essai sont indiquées dans le Tableau A - 2-3. Le suivi de la température et de la pression est indiqué sur le graphe de la Figure A - 2-2.

Tableau A - 2-3 : Essai de diffusion en volume du chrome dans l'Alliage 600 monocristallin non déformé

Echantillon	Température	Durée de l'essai	Pression	Nom
A600 monocristallin : surface parallèle à <101>	500°C	72 heures	1.10^{-5} mbar	EP1701

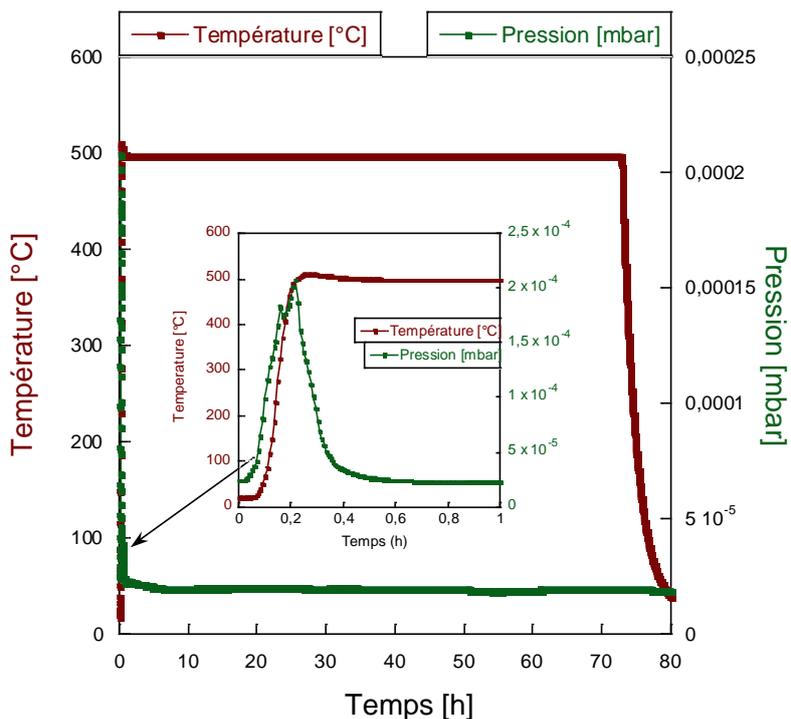


Figure A - 2-2 : Suivi de la température et de la pression pour l'essai de diffusion en volume du chrome dans l'Alliage 600.

Après l'essai de diffusion, des analyses SIMS sont réalisées sur l'échantillon en vue du calcul du coefficient de diffusion. La Figure A - 2-3 présente les profils de concentration des éléments suivis lors de l'abrasion pour l'Alliage 600 sans traitement thermique et l'Alliage 600 après l'essai de diffusion à 500°C.

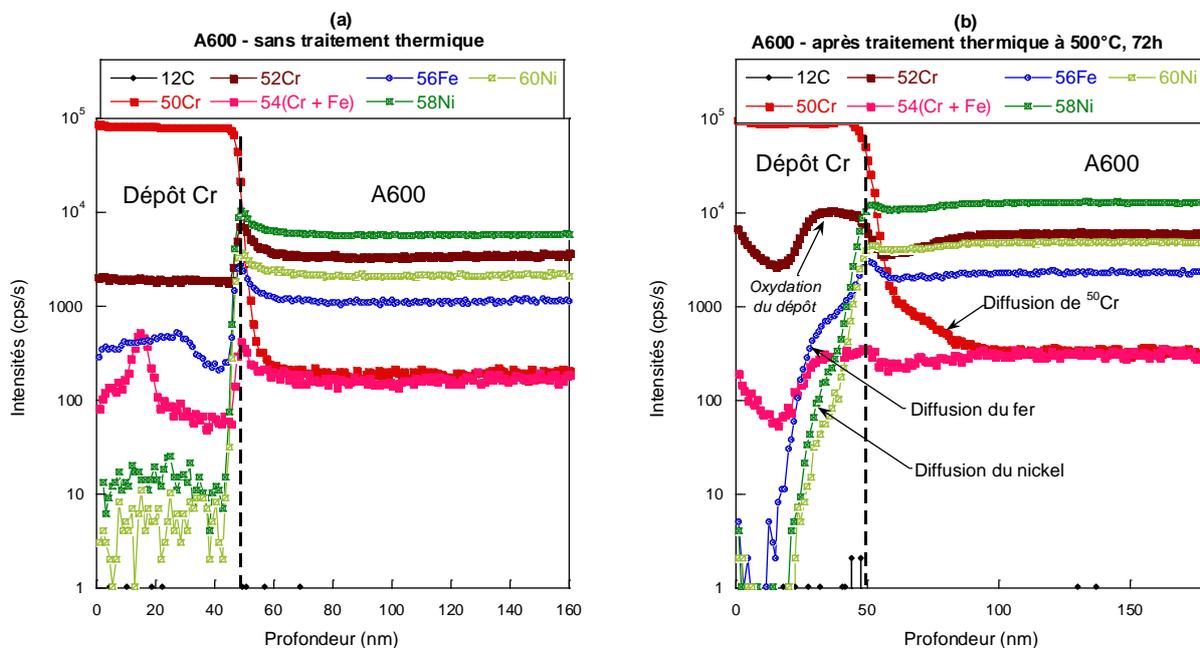


Figure A - 2-3 : (a) profils après abrasion SIMS de l'A600 sans traitement thermique. (b) Profils de diffusion obtenus après l'essai de diffusion à 500°C, 72 heures.

Avant le traitement thermique, les profils SIMS des éléments dans l'alliage sont stables. Néanmoins, on note dans le dépôt un pic sur le signal des ions 54, correspondant au fer et au chrome. Ce pic pourrait provenir de la variation du signal du chrome, qui est beaucoup plus sensible à ces faibles intensités, en comparaison des signaux ^{52}Cr et ^{50}Cr . Une chute du signal du fer 56 est également observée avant le passage à l'interface. Aucun élément ne permet à l'instant d'expliquer cette variation.

Après le traitement thermique, les résultats SIMS présentent la diffusion de l'isotope 50 du chrome dans l'A600. On constate aussi qu'il y a eu la diffusion du nickel et du fer dans le dépôt de chrome lors de l'essai. De plus, l'oxydation du dépôt de chrome semble beaucoup plus importante après le traitement thermique, comme le montre la Figure A - 2-3 (b). En effet, on note une augmentation du signal du ^{52}Cr juste avant le passage à l'interface. Cette augmentation est également observée sur le signal $^{54}(\text{Cr}+\text{Fe})$ ce qui amène à suggérer que le chrome de l'alliage aurait diffusé vers le dépôt pour former l'oxyde. Il y aurait donc existence de deux flux diffusionnels : le chrome de l'alliage vers le dépôt, entraîné par la présence de l'oxygène en surface ; et le chrome 50, qui diffuse du dépôt vers l'alliage à cause du gradient de concentration plus important en surface.

Les résultats XPS présentés sur la Figure A - 2-4 montrent que le dépôt de chrome est totalement oxydé après le traitement thermique. Il n'y a donc plus de chrome métallique dans le dépôt de chrome après l'essai de diffusion.

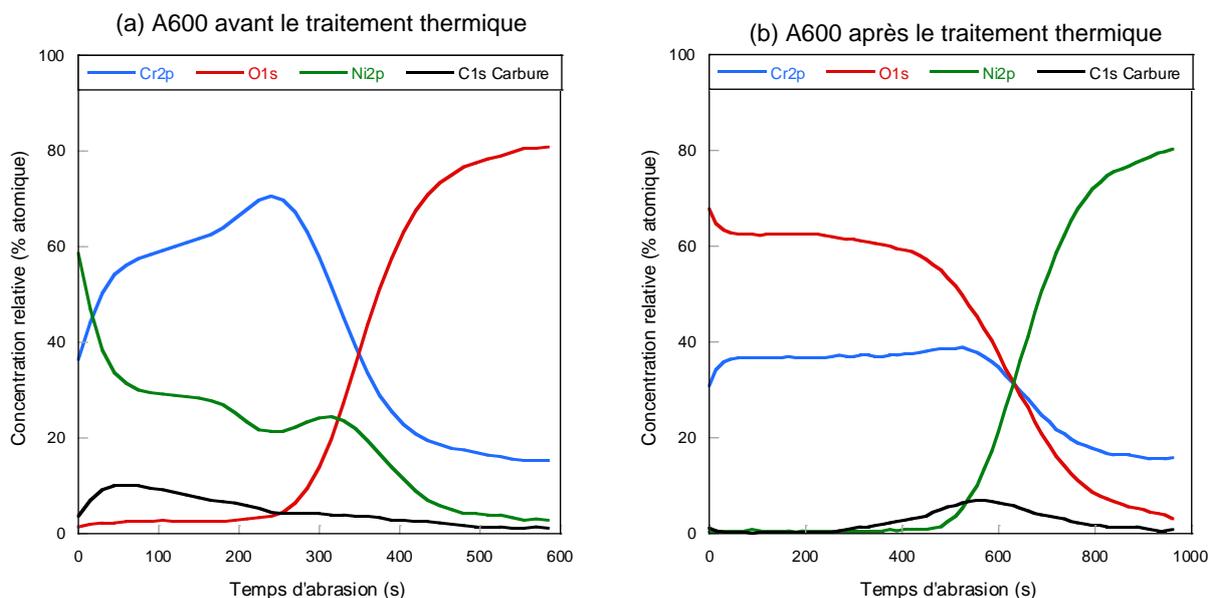


Figure A - 2-4 : Profils de concentration du carbone, du nickel, de l'oxygène et du chrome (C1s, Ni2p, O1s, Cr2p) obtenus après abrasion de l'A600 recouvert d'un dépôt de chrome : (a) avant le traitement thermique ; (b) après le traitement thermique.

Le profil de concentration du chrome 50 tel que présenté sur la Figure A - 2-3 (b) doit être traité en vue du calcul du coefficient de diffusion. En effet, il faut extraire la concentration en chrome 50 provenant de l'Alliage dans le signal mesuré. Cette opération est effectuée au moyen de l'équation suivante :

$$I_{50\text{Cr}}(\text{diffusant}) = I_{50\text{Cr}}(\text{mesurée}) - R \times I_{52\text{Cr}}(\text{mesurée})$$

Avec R = rapport isotopique de $^{50}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}$

Le profil de diffusion du ^{50}Cr ainsi corrigé est présenté sur la Figure A - 2-5. Ce profil est ajusté par une fonction exponentielle pour le calcul du coefficient de diffusion (solution couche mince de la deuxième loi de Fick). Ainsi, le coefficient de diffusion en volume du chrome dans l'Alliage 600 monocristallin $\langle 101 \rangle$ est de :

$$D_{V(\text{Cr-A600})} = (6 \pm 1) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ce coefficient de diffusion $D_{V(\text{Cr-A600})}$ est très proche de la valeur présentée dans la littérature par Chetroui : $(3 \pm 0,6) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Chetroui, 2015) à la même température, ce qui conforte le résultat.

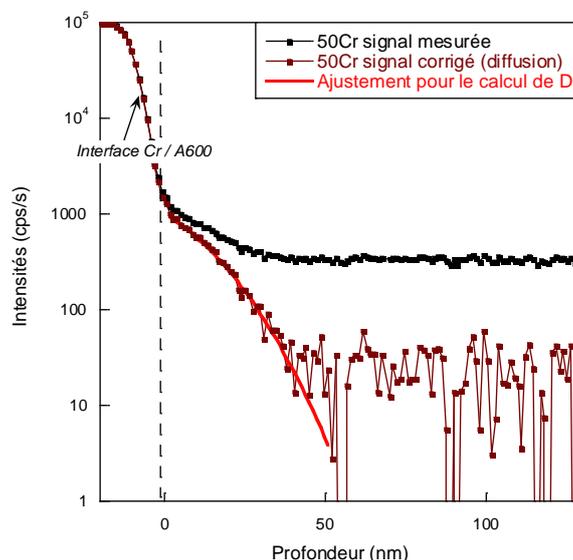


Figure A - 2-5 : Profils de concentration du chrome 50 : avec le signal mesuré et le signal corrigé correspondant à la diffusion du chrome 50 dans l'Alliage 600.

A.2.2 Diffusion sous charge du chrome dans l'Alliage 600

L'objectif de l'essai de diffusion sous charge est double. Il s'agit :

- d'une part de vérifier que le couplage diffusion-plasticité observé dans le nickel pur monocristallin se produit également dans l'Alliage 600,
- d'autre part de vérifier qu'une différence dans les vitesses de déformation plastique de deux grains adjacents conduit bien à une asymétrie de répartition du chrome de part et d'autre du joint de grains. Pour cette raison, un Alliage 600 à gros grains est utilisé.

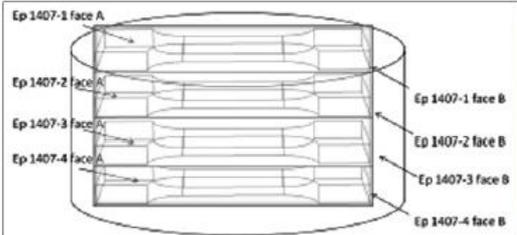
A.2.2.1 Matériau

Des éprouvettes de traction sont prélevées dans un barreau d'Alliage 600, fourni par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE). Un traitement thermique noté « CFR » pour «*Coulé – Forgé – Recristallisé* » a été réalisé dans le but d'obtenir des grains de taille millimétrique (3 à 4 mm). La composition de l'alliage est donnée dans le Tableau A - 2-4.

Tableau A - 2-4 : Composition chimique (% en massique) de l'Alliage 600 à gros grains.

Inconel 600	Ni	Cr	Fe	C	S	O	N
Réf. 1373	>72	16,10	10,26	0,0062 (62 ppm)	<0,0005 (1-2 ppm)	<0,0010 (4 ppm)	<0,0005 (1 ppm)

Les éprouvettes ont été prélevées les unes à la suite des autres comme l'indique la Figure A - 2-6. Chaque face a été référencée pour chaque échantillon dans le but de retrouver des grains identiques sur les faces adjacentes.



Matériau A600 polycristallin	Nom de la face
Ep 1407-2	Face A
Ep 1407-2	Face B
Ep 1407-3	Face A
Ep 1407-3	Face B
Ep 1407-4	Face A
Ep 1407-4	Face B

Figure A - 2-6 : Schéma représentant les éprouvettes d'Alliage 600 prélevées suivant cet ordre. Les faces adjacentes sont de couleurs identiques dans le tableau.

Après la découpe, les échantillons sont polis miroir à l'aide de papier SiC de granulométrie décroissante de 1200 à 4000. Par la suite, un polissage plus fin est réalisé sur des feutres avec une pâte diamantée de 3µm jusqu'au ¼µm. Le polissage final est réalisé avec une suspension de silice colloïdale de type OP-S. Les échantillons sont ensuite rincés quelques minutes puis observés au microscope optique.

A.2.2.2 Préparation des échantillons

Un essai de diffusion sous charge a été réalisé sur l'éprouvette EP1407-3. Une étape préliminaire a consisté à choisir des joints de grains qui seront analysés à la fin de l'essai. En effet, l'objectif est de vérifier si deux grains se déformant plastiquement à des vitesses différentes vont conduire à une asymétrie dans la diffusion du chrome de part et d'autre du joint de grains. La propension d'un grain à se déformer plastiquement peut être estimée en calculant le facteur de Schmid du système de glissement le mieux orienté vis-à-vis de l'axe de

traction. Les joints de grains d'intérêt pour l'étude sont donc ceux pour lesquels les deux grains adjacents présentent une forte différence de facteur de Schmid.

Ainsi, des analyses EBSD sont effectuées sur les deux faces de l'éprouvette afin d'obtenir des cartographies de facteur de Schmid (Figure A - 2-7). Le facteur de Schmid (FS) est un facteur géométrique adimensionnel compris entre 0 et 0,5. Il traduit l'orientation d'un système de glissement vis-à-vis de l'axe de sollicitation mécanique. Il s'exprime de la manière suivante :

$$FS = \cos\chi_0 \cos\lambda_0$$

χ_0 = angle entre la normale au plan de glissement et l'axe de sollicitation

II-16

λ_0 = angle entre la direction de glissement et l'axe de sollicitation

La détermination du facteur de Schmid permet de prédire quels systèmes de glissement s'activeront en premier lorsqu'un effort sera appliqué durant les essais. A l'échelle du polycristal, la comparaison des facteurs de Schmid maximaux permettra de savoir dans quel(s) grain(s) le glissement s'activera en premier.

L'Alliage 600 ayant une structure cubique à faces centrées, il existe 12 systèmes de glissement. Le glissement se fait dans les plans {111} selon une direction $\langle 110 \rangle$. Le facteur de Schmid est donc calculé pour les différents systèmes de glissement et pour une direction de sollicitation TD mentionnée dans la légende de la Figure A - 2-7. Les valeurs maximales de facteur de Schmid, comprises entre 0,4 et 0,49, sont mentionnées dans chaque grain. Les grains voisins sélectionnés sont ceux qui présentent un écart important de facteur de Schmid.

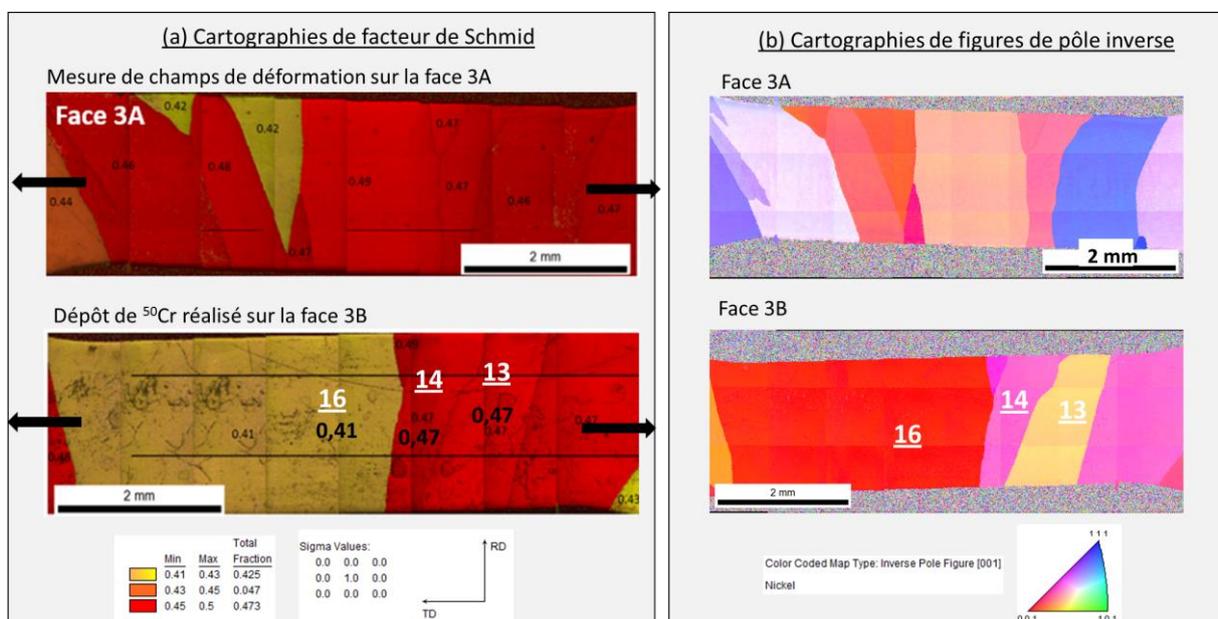


Figure A - 2-7 : (a) Cartographies de facteur de Schmid des faces de l'éprouvette EP1407-3 : la face A est utilisée pour la mesure des champs de déformations et la face B pour le traitement de diffusion. Pour un grain donné, la valeur indiquée correspond au facteur de Schmid maximal. (b) Cartographies de figures de pôle inverse de ces faces.

La face 3B de l'éprouvette EP1407-3 est la face qui sera recouverte du dépôt de chrome 50 pour l'essai de diffusion. Sur cette face, les grains adjacents 14 et 16 présentent la plus grande différence de facteur de Schmid ($\Delta FS = 0,06$). L'autre face (3A) sera recouverte d'une peinture (mouchetis) pour le suivi de la déformation au cours de l'essai (Figure A - 2-7).

A.2.2.3 Essai de diffusion sous charge

L'essai de diffusion sous charge a été réalisé à une température de 500°C. Après stabilisation de la température, la charge est appliquée pour une contrainte de 62 MPa. Au bout d'une heure, la contrainte est augmentée jusqu'à 71 MPa car il a été constaté que l'éprouvette était toujours dans le domaine élastique (pas de déformation plastique observée). Cette contrainte est maintenue constante sur une durée de 24 heures.

La mesure des champs de déformation est obtenue par corrélation d'images grâce au logiciel Vic-2D. La Figure A - 2-8 (c) montre les champs de déformation mesurés sur la face 3A de l'éprouvette EP1407-3. On peut voir une forte localisation de la déformation dans une zone de la partie utile de l'éprouvette.

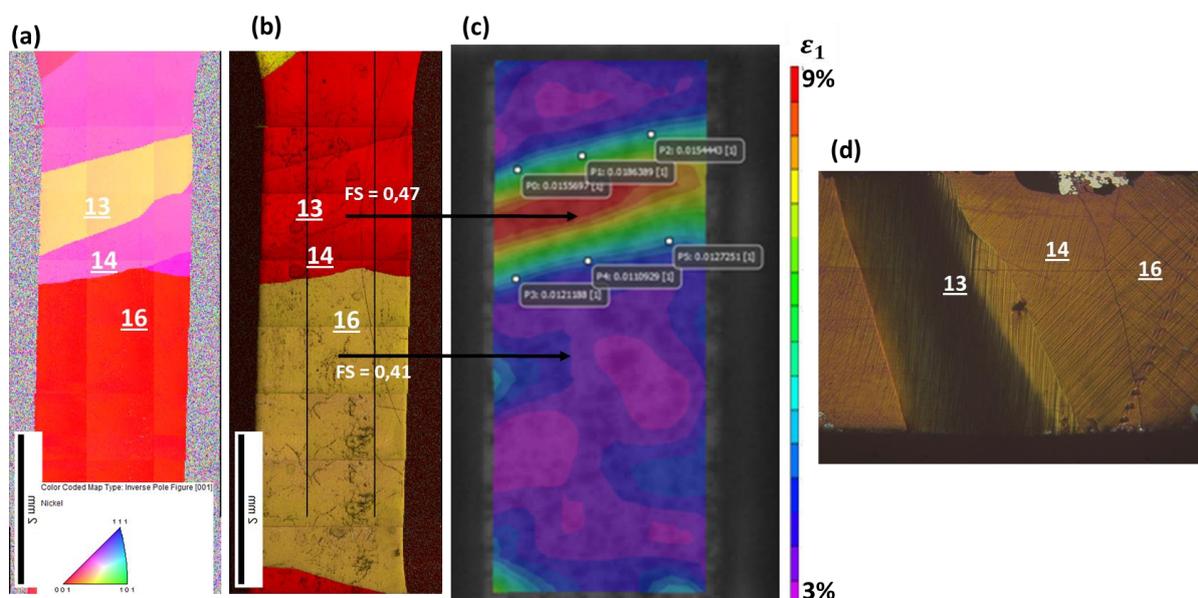


Figure A - 2-8 : (a) Figure de pôle inverse de la face 3B de l'éprouvette EP1407-3, avec les grains d'intérêt. (b) Cartographie de facteurs de Schmid de la même face. (c) Champ de déformation mesuré sur la face opposée à la face 3B : la localisation de la déformation est visible dans la zone ayant le FS le plus élevé. (d) Image en microscopie optique réalisée après l'essai de fluage, montrant la localisation de la déformation dans le grain 13 de la face 3B.

Par la superposition de la mesure des champs de déformation à la cartographie de facteur de Schmid, on peut constater que la zone de localisation de la déformation correspond aux grains ayant des facteurs de Schmid élevés (Figure A - 2-8.b). En effet, cette zone semble englober le grain 13 et une partie du grain 14. Une image optique de la face 3B montrant les grains d'intérêt est également ajoutée (Figure A - 2-8.d). Ainsi, on peut constater que la localisation de la déformation est bien visible dans le grain 13.

La déformation peut être mesurée localement dans chaque grain de l'éprouvette. C'est ainsi que les courbes de contrainte – déformation ont été tracées pour les grains d'intérêt comme l'indique la Figure A - 2-9 (a). La déformation maximale dans le grain 16 est de 5%. Pour le grain 13, elle est de 9%.

L'évolution de la déformation pendant le maintien de la charge (ou fluage) est présentée sur la Figure A - 2-9 (b). Ces courbes montrent une légère augmentation de la déformation dans le temps avec une vitesse de fluage de l'ordre de 10^{-8} s^{-1} . Ces vitesses sont 10 fois plus faibles que les vitesses de déformation mesurées dans le cas du nickel monocristallin (voir chapitre 3).

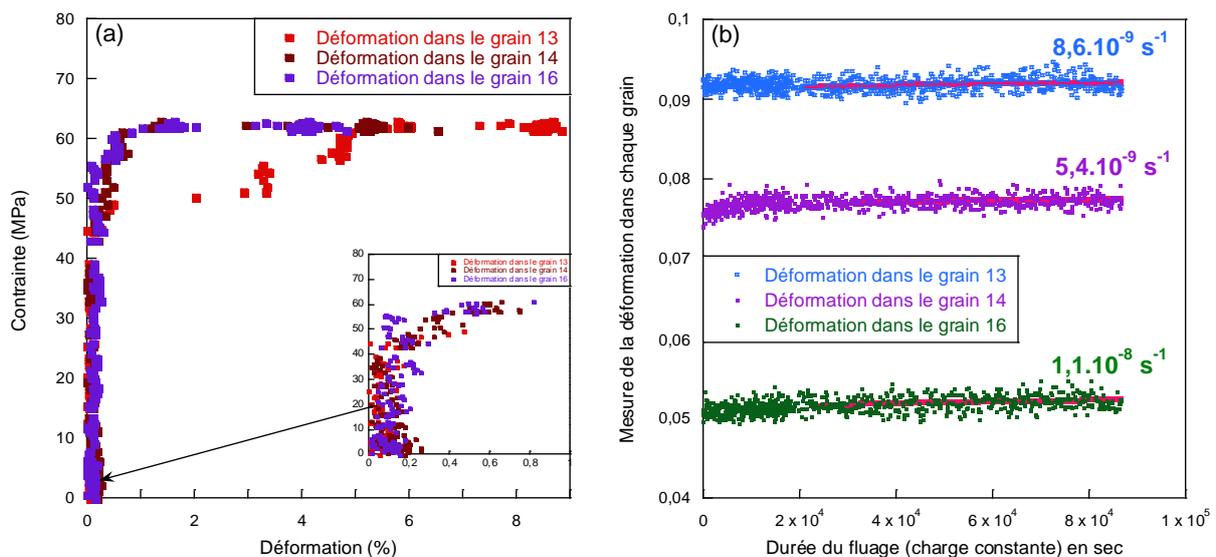


Figure A - 2-9 : (a) Courbes contrainte – déformation de l'essai : la mesure de la déformation est faite localement dans les zones correspondant aux grains d'intérêt pour l'étude de la diffusion. (b) Courbes d'évolution de la déformation pendant le maintien de la charge, pour les différents grains.

Après l'essai de diffusion sous charge, des analyses SIMS sont effectuées en vue de mesurer les coefficients de diffusion dans les grains 13, 14 et 16. Deux cratères SIMS sont effectués dans chaque grain afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les profils de concentration du chrome 50 ont été corrigés en utilisant l'expression de l'équation (A-1), afin d'exclure la contribution du chrome 50 de l'alliage. Les profils corrigés sont présentés sur la Figure A - 2-10. Après le passage à l'interface, on constate que le signal du chrome, mesuré dans les différents grains est très bruité. Ce résultat montre que la diffusion du ^{50}Cr n'a pas été possible lors de l'essai de diffusion sous charge.

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer ce résultat :

- Le faible temps de diffusion : en effet, l'essai a été interrompu au bout de 26 heures (24 heures de charge constante). Ce temps pourrait être insuffisant pour observer une diffusion du chrome dans l'alliage, comme ce fut le cas lors de l'essai de diffusion en volume présenté au paragraphe A.2.1.2 (voir Figure A - 2-5). En effet, il a fallu 72 heures pour observer une distance de diffusion en volume de 50 nm.

- La faible vitesse de déformation mesurée dans chacun des grains ne permettrait pas d'observer une accélération suffisante de la diffusion, comme ce fut le cas pour le nickel.

Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait effectuer des essais de fluage sur des durées beaucoup plus importantes et/ou effectuer des essais de fluage avec des vitesses de déformations plus importantes, de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} .

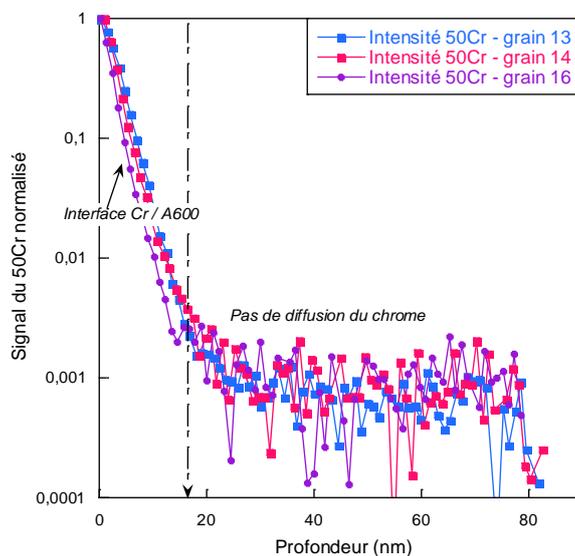


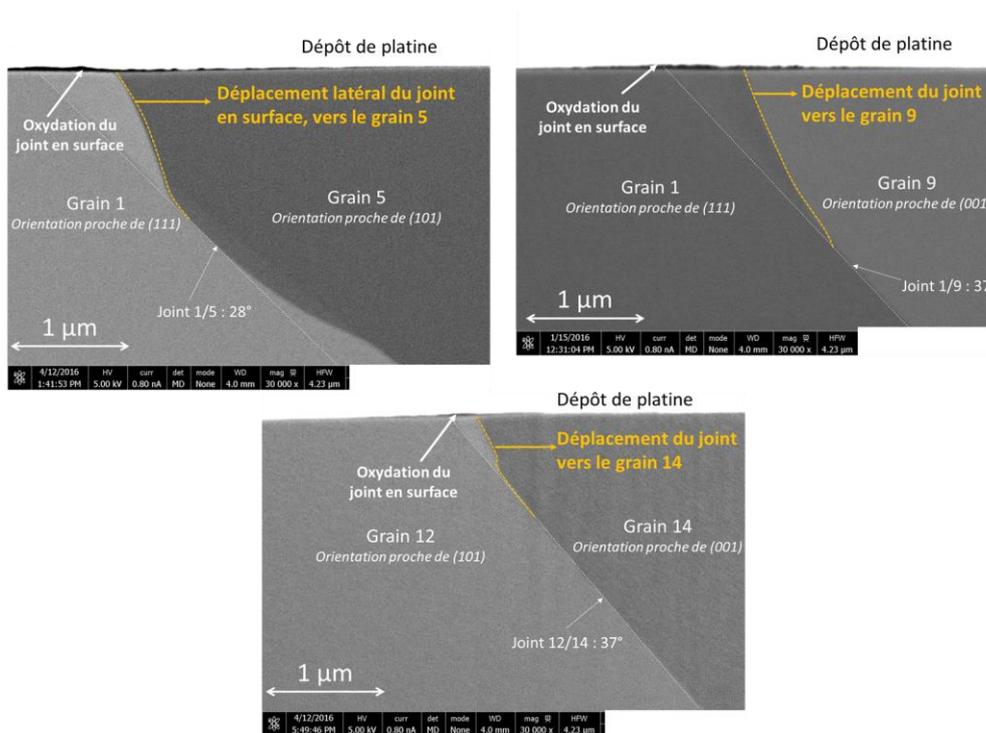
Figure A - 2-10 : Profils de concentration du chrome 50 corrigés du signal du chrome de la matrice, pour les grains 13, 14 et 16. Aucune diffusion du chrome n'est observable dans les différents grains.

Toutefois, ce résultat permet de montrer que le taux de déformation local n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de diffusion du chrome. En effet, aucune différence n'est observée sur les profils de concentration des grains 13 et 16, déformés respectivement à 9% et 5%.

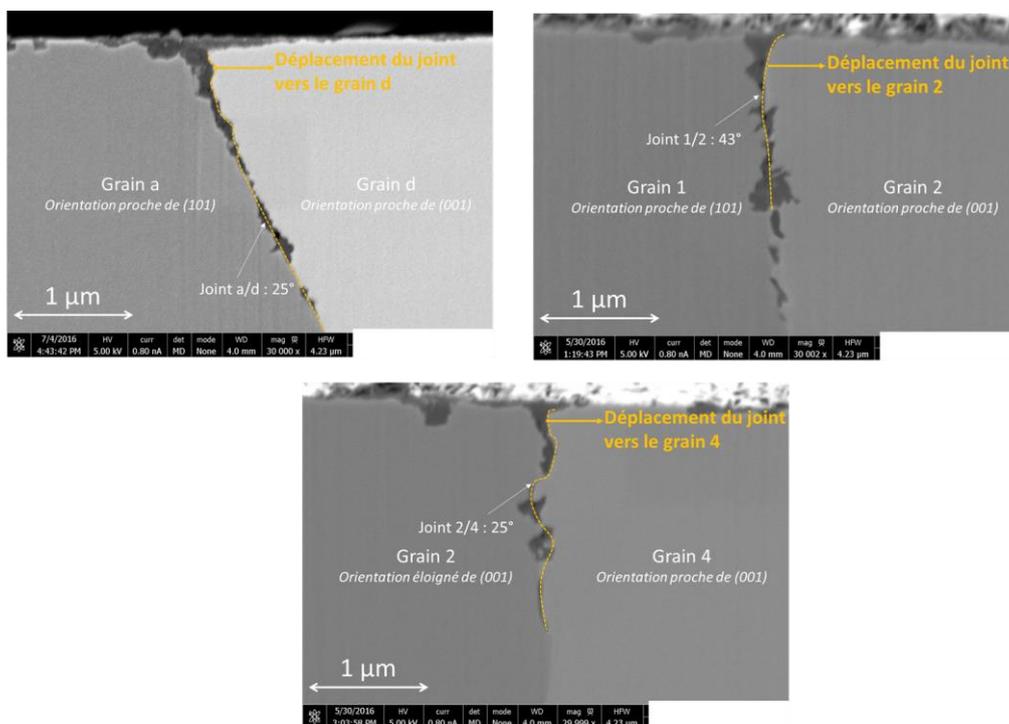
A.3 Annexe 3 : Images MEB des joints de grains

Les images en section transverse des joints de grains qui ont migré suite à la DIGM sont présentées dans cette annexe.

Après le traitement thermique sous vide, à 500°C, 30 heures



Après l'oxydation en milieu primaire, à 340°C, 1000 heures, 30 mL H₂/ kg H₂O



A.4 Annexe 4 : estimation de la constante cinétique d'oxydation à 500°C

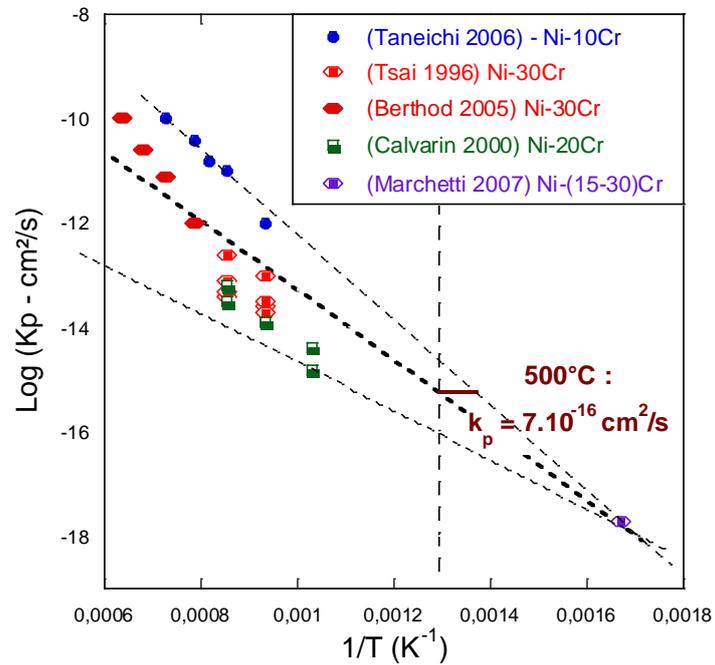


Figure A - 4-1 : Estimation de la valeur de la constante d'oxydation à partir des données de la littérature.

Résumé

La corrosion sous contrainte (CSC) des alliages à base nickel est un des principaux phénomènes de dégradation des composants du circuit primaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). La compréhension de ce mécanisme de fissuration est un élément essentiel pour la prolongation de la durée d'exploitation des réacteurs.

Des études antérieures ont permis d'établir un modèle de propagation de la CSC basé sur une oxydation sélective et dissymétrique du joint de grains en pointe de fissure qui s'accompagne d'une zone appauvrie en chrome. La cinétique de diffusion du chrome étant plus lente que celle de l'oxygène, il est supposé que la diffusion du chrome est une étape limitante de la propagation de la fissure. Si ces observations ont été validées dans la littérature, les hypothèses proposées sur l'origine de l'appauvrissement en chrome dans le grain sont encore sujettes à discussion. Comme la diffusion du chrome en volume dans les alliages base nickel à 350°C ne permet pas d'expliquer les ordres de grandeur des appauvrissements en chrome mesurés dans la littérature, il est supposé qu'il existerait un élément accélérateur de la diffusion du chrome dans l'alliage en pointe de fissure. Ainsi, deux hypothèses sont proposées dans ces travaux : la diffusion du chrome accélérée sous l'effet de la plasticité et la migration des joints de grains induite par la diffusion.

L'objectif principal de la thèse a été de confronter les deux hypothèses énoncées au moyen d'essais expérimentaux et de modélisation afin de déterminer le mécanisme de formation de la zone appauvrie en chrome et d'identifier les paramètres favorisant cet appauvrissement.

A cet effet, des essais de diffusion sous charge ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet de la déformation plastique sur la diffusion du chrome. Les résultats ont permis d'établir une relation entre le coefficient de diffusion et la vitesse de déformation. Ainsi, une accélération de la diffusion en volume de l'ordre de 10^6 est observée à 350°C sous l'effet de plasticité. De même, des traitements thermiques visant à mettre en évidence la migration des joints de grains induite par la diffusion (DIGM) sont présentés dans ces travaux. Les caractérisations chimiques et microstructurales montrent que la DIGM est bien associée à la formation d'une zone appauvrie en chrome observée dans le sillage du joint de grains migrant. Pour finir, une discussion est proposée afin de relier ces hypothèses au modèle de propagation de la CSC.

Mots Clés

Appauvrissement en chrome, corrosion sous contrainte, diffusion assistée par la plasticité, migration des joints de grains induite par la diffusion, nickel.

Abstract

Stress Corrosion Cracking (SCC) of nickel base alloys is one of the major degradation phenomena in the primary circuit of Pressurized Water Reactors (PWR). Understanding the SCC mechanism is a key issue for the extension of reactor lifetime.

A SCC model based on a selective and asymmetrical oxidation of the grain boundary ahead of the crack tip has been proposed in previous studies. Adjacent to this oxide, a chromium-depleted area is observed exclusively in one of the two grains adjacent to the grain boundary. As oxygen transport is found to be faster than chromium diffusion in the alloy, the latter is assumed to be the rate-limiting step of crack propagation. Nevertheless, the mechanism responsible for chromium depletion is still under debate. Indeed, the lattice and the grain boundary diffusion coefficients of chromium in nickel-based alloys at 350°C are not high enough to explain the chromium depletion magnitudes measured in the literature. Accordingly, factors accelerating chromium diffusion in the alloy ahead of the SCC crack tip should exist. Thus, two assumptions have been proposed in this work: plasticity-enhanced chromium diffusion and diffusion-induced grain boundary migration (DIGM).

The aim of this study is to confront these two assumptions by combining both experiments and modeling in order to explain chromium depleted areas observed at the SCC crack tip.

Thus, diffusion tests under loading were performed in order to study the effect of plastic deformation on chromium diffusion. Plasticity-enhanced diffusion is evidenced. A relationship between the diffusion coefficient and strain rate has been established leading to a 10^6 -fold increase of the diffusion coefficient at 350°C. In addition, thermal treatments and oxidation tests have shown that diffusion-induced grain boundary migration occurs in Ni-Cr alloys. DIGM leads to dissymmetric Cr-depleted areas, observed in the wake of the moving grain boundary.

Keywords

Chromium depletion, stress corrosion cracking, plasticity-enhanced diffusion, diffusion-induced grain boundary migration (DIGM), nickel.