

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

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

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

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

2.1.1. Morphologie, structure et nature des oxydes en surface

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

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

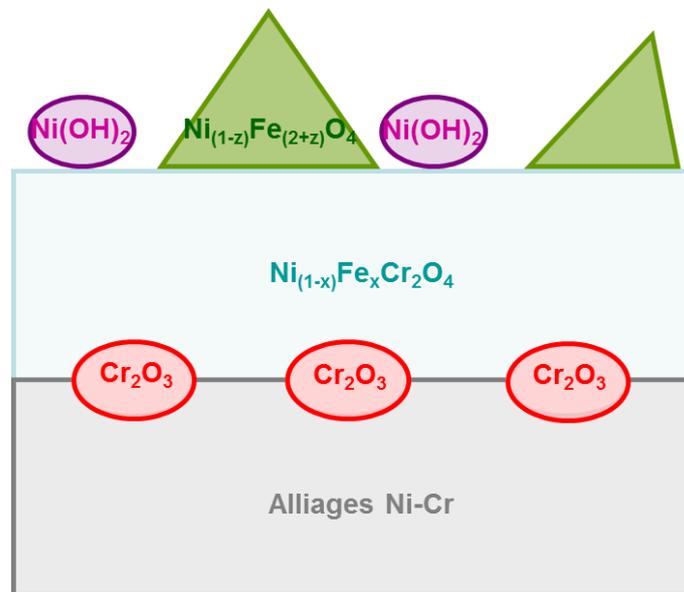


Figure 2.1. Morphologie et nature des oxydes formés en surface d'alliages base nickel oxydés en milieu primaire REP [Marchetti, 2007]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

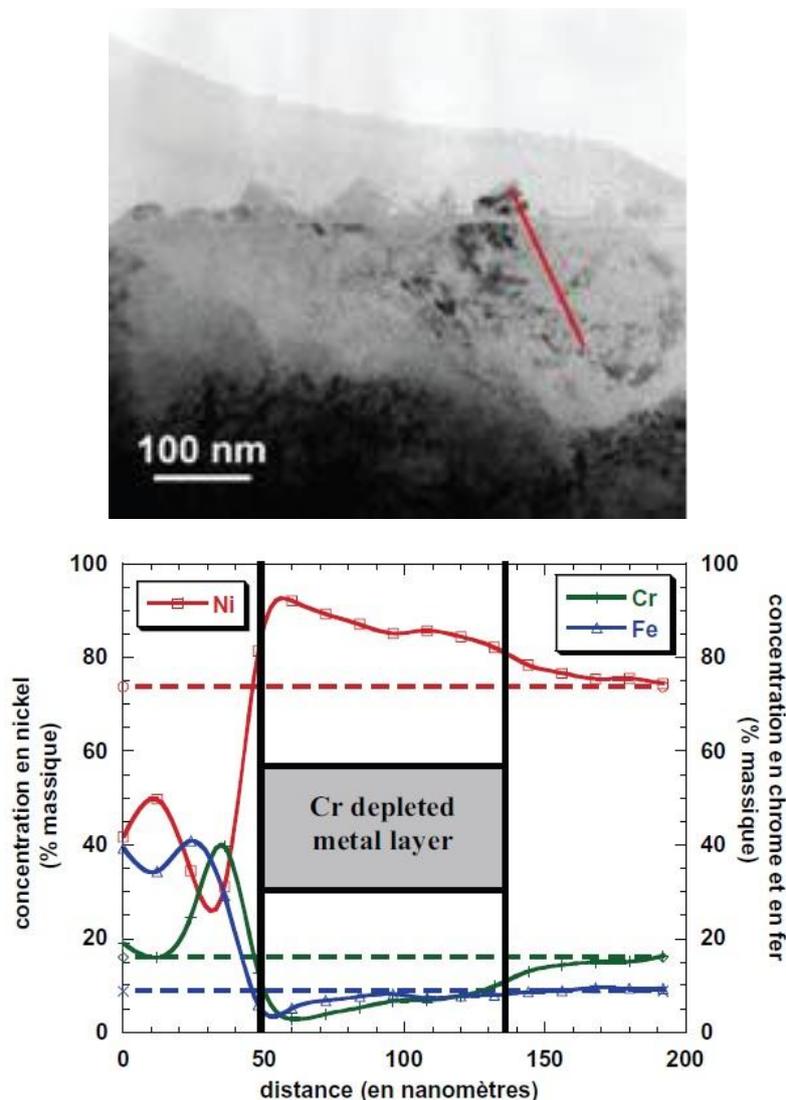


Figure 2.2. Profil EDS (MET) en section transverse à l'interface oxyde/métal sur l'Alliage 600 exposé en milieu primaire nominal pendant 300 h à 360°C [Combrade, 2005]

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

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

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

2.1.2.1. Influence du milieu

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

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

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

Avec :

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

A: constante d'Arrhenius

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

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

T: température en K

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

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

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

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

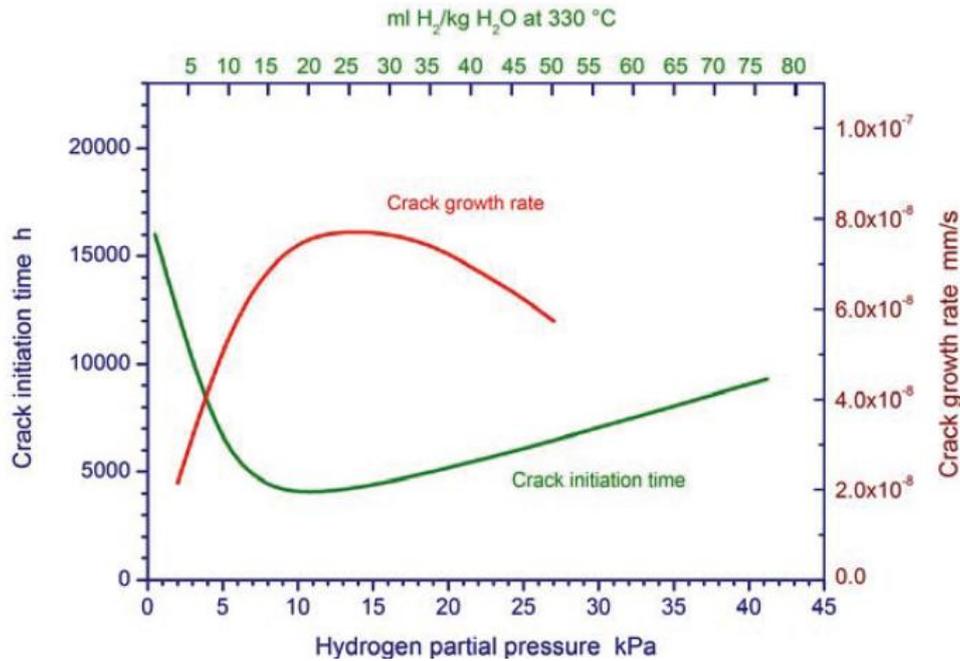


Figure 2.3. Évolutions de la vitesse de propagation de fissure et du temps à l'amorçage en fonction de la teneur en hydrogène [Molander, 2011]

2.1.2.2. Influence du matériau

i. Effet de la teneur en chrome

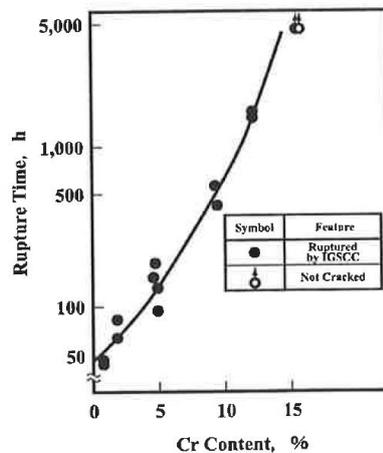


Figure 2.4. Influence de la teneur en chrome (% massique) d'alliages Ni- Cr- Fe sur le temps à rupture en eau hydrogénée à 360°C [Yonezawa, 1987]

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

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

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

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

ii. Influence de la précipitation

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

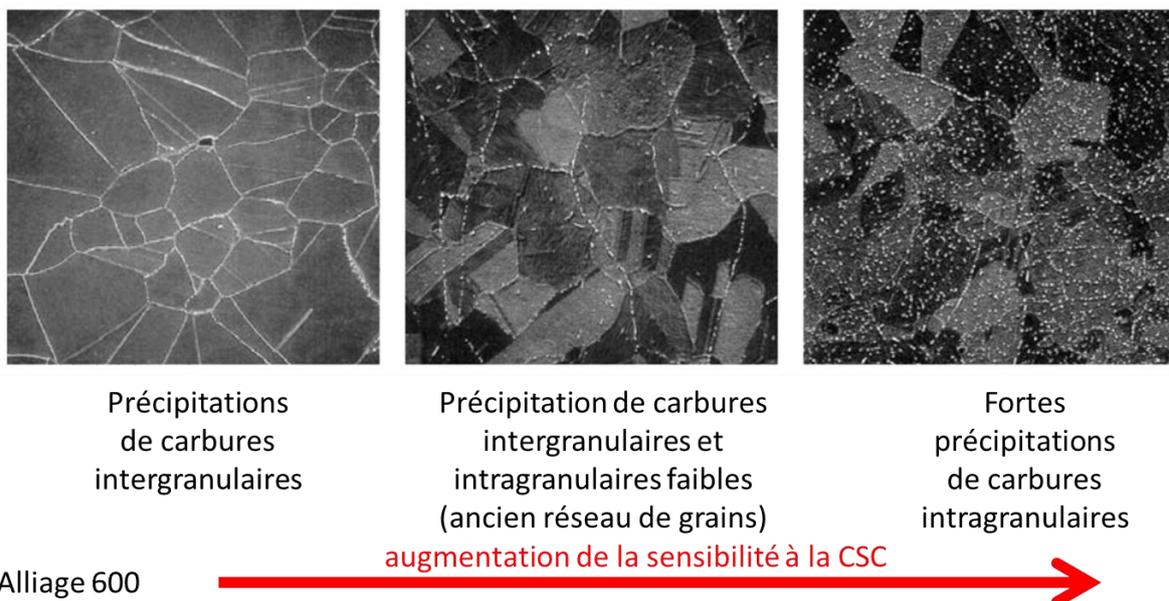


Figure 2.5. Effet de la précipitation des carbures sur le comportement à la CSC de l'Alliage 600 d'après [Leonard, 2010]

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

iii. Influence de l'écroissage

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

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

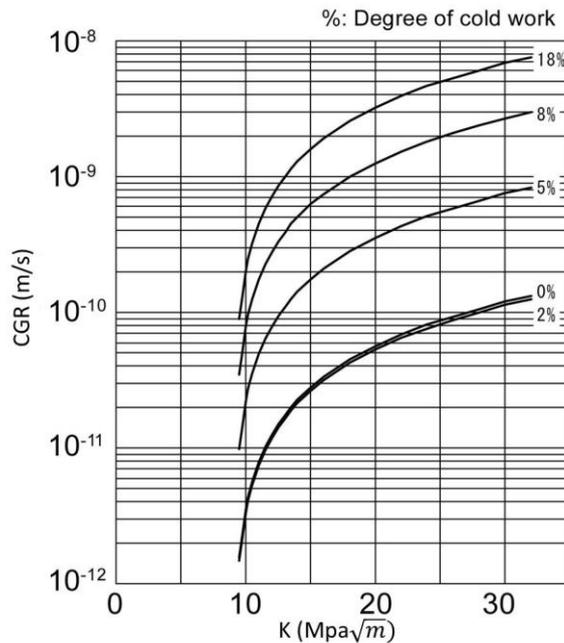


Figure 2.6. Influence du facteur d'intensité des contraintes, K et de l'écroissage sur la vitesse de propagation des fissures dans l'Alliage 600 [Yamamoto, 2005]

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

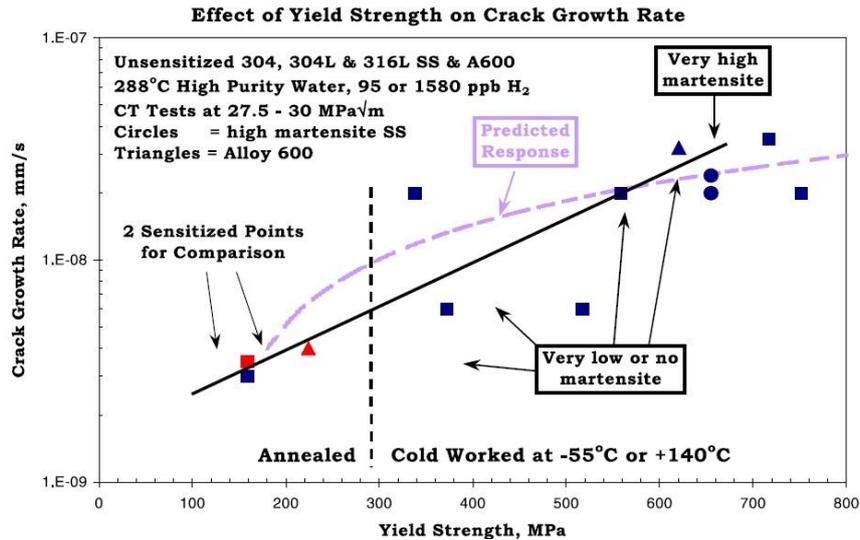


Figure 2.7. Effet du taux d'érouissage sur la vitesse de propagations de fissures de CSC d'alliages à base fer et à base de nickel en milieu primaire des réacteurs à eau bouillante [Andresen, 2008]

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

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

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

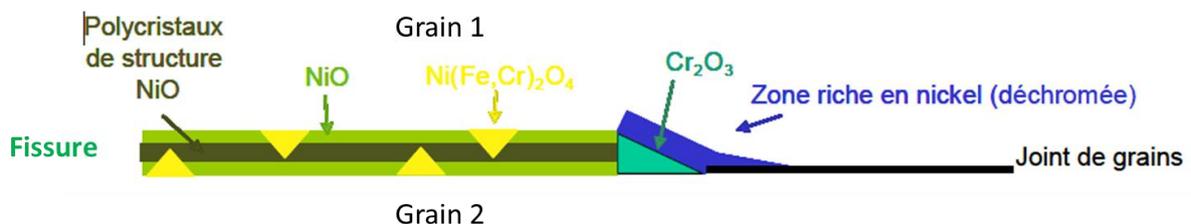


Figure 2. 8. Représentation schématique des oxydes formés dans une fissure principale de CSC. [Laghoutaris, 2009]

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

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

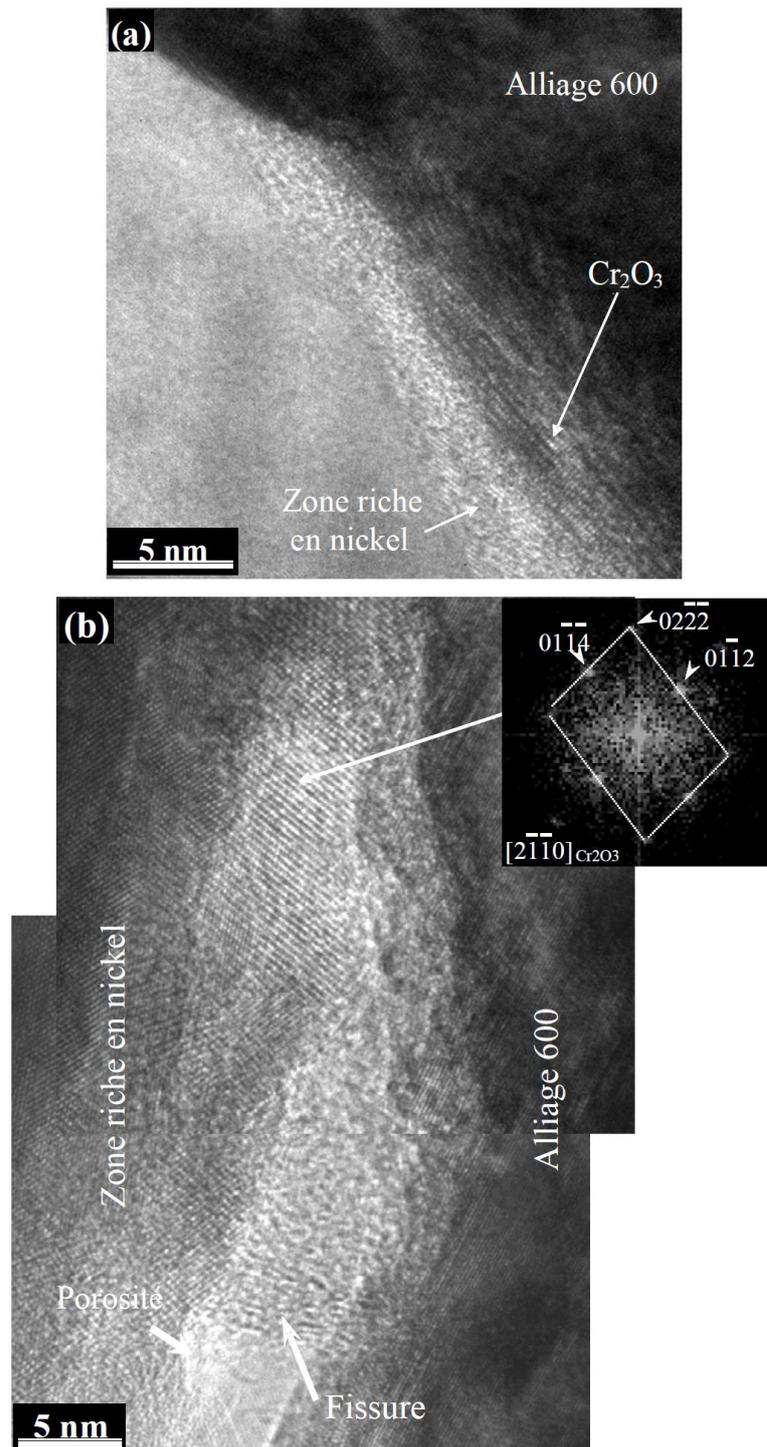


Figure 2.9. Image en MET haute résolution montrant la formation de Cr_2O_3 sur deux pointes de fissure, images (a) et (b) respectivement, associée à une zone déchromée sur une éprouvette U-bend en Alliage 600 [Laghoutaris, 2009]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Mécanismes de la corrosion sous contrainte

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

2.2.1. Mécanisme d'oxydation interne

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

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

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

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

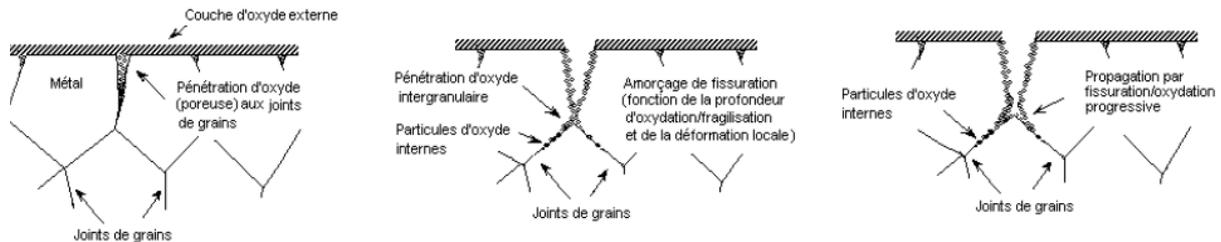


Figure 2.10. Représentation schématique du modèle d'oxydation interne proposé pour la fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire, [Scott, 1993]

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

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

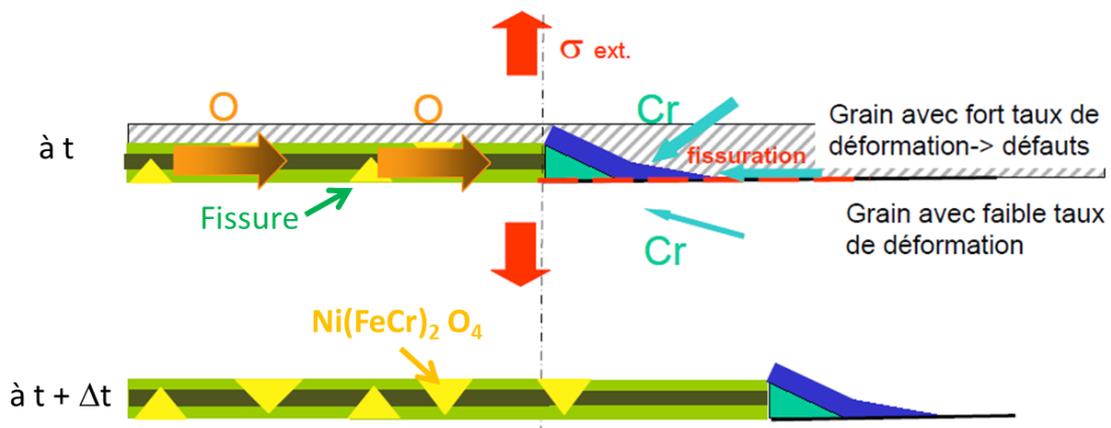


Figure 2.11. Mécanisme d'oxydation sélective contrôlé par le taux local de défauts. [Laghoutaris, 2009]

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

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

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

2.2.3. Mécanismes impliquant les interactions H₂/matériau/ plasticité

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

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

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

Il faut préciser que Jambon fait l'hypothèse que :

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

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

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

2.2.4. Synthèse des mécanismes de CSC

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

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

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

2.3. Diffusion du chrome dans les alliages base nickel

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

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

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

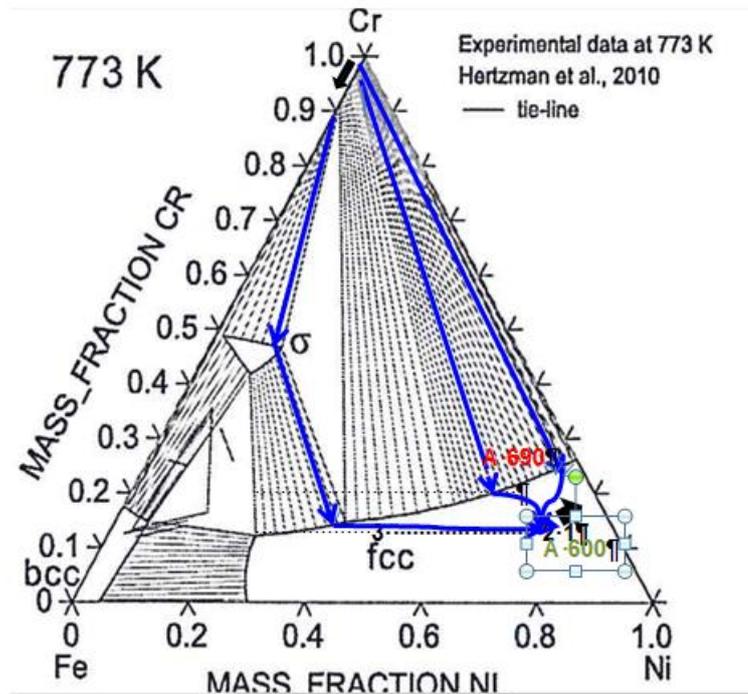


Figure 2.12: Section isotherme à 500°C du diagramme d'équilibre ternaire FeNiCr [Xiong, 2012]. Positionnement de l'Alliage 600 et représentation de 3 éventuels chemins de diffusion (flèches bleues) du Cr dans l'Alliage 600 et de l'échange de n atomes de Cr contre n atomes de fer entre γ -Ni et α -Cr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

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

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

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

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

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

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

2.3.2. Généralités sur la diffusion

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.3. Diffusion dans les matériaux polycristallins

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

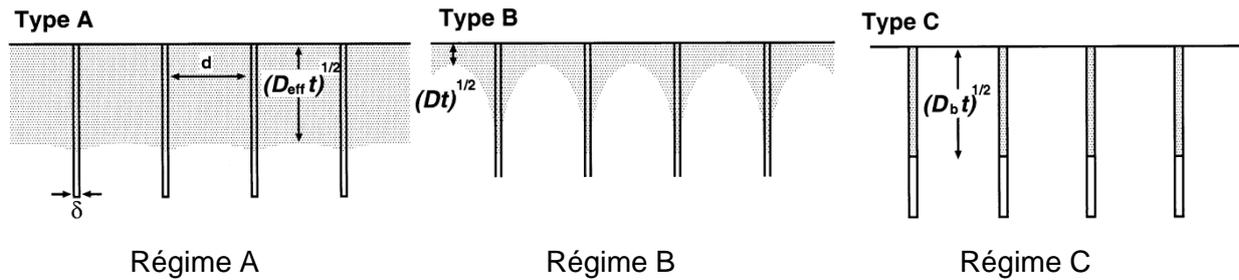


Figure 2.13. Régimes cinétiques de diffusion dans le cas d'un matériau polycristallin [Harrison, 1961]

i. Régime A

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

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

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

Le coefficient de diffusion D vaut alors :

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

Les conditions initiales sont telles que :

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

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

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

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

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

Cette solution est également appelée solution gaussienne.

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

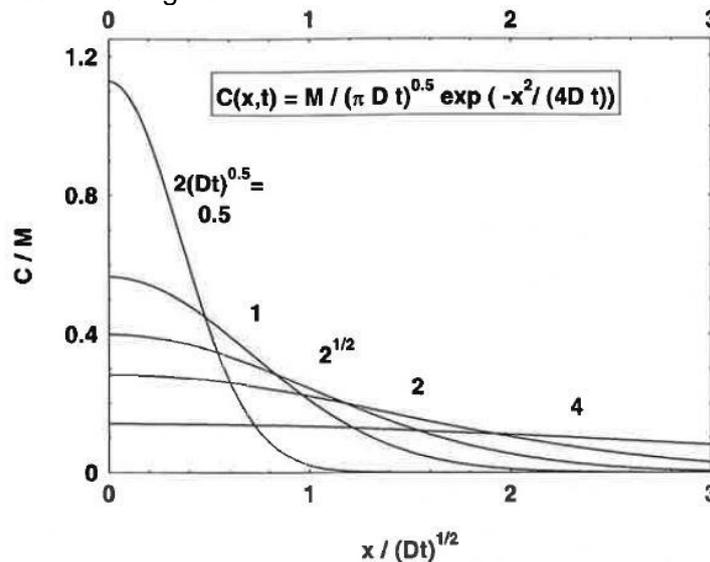


Figure 2.14. Solution couche mince. Courbes concentration-pénétration pour différentes valeurs de longueur caractéristique de diffusion $2(Dt)^{1/2}$ [Mehrer, 2007]

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

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

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

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

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

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

La solution analytique est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

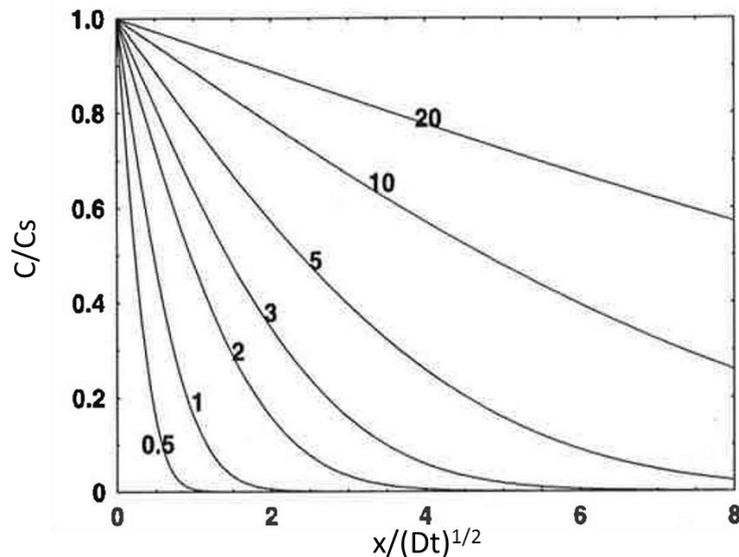


Figure 2.15. Solution concentration constante en surface. Courbes concentration-pénétration pour différentes valeurs de longueur caractéristique de diffusion $2(Dt)^{1/2}$ d'après [Mehrer, 2007]

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

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

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

avec :

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

ii. Régime B

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

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

Avec δ , l'épaisseur du joint de grain.

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

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

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

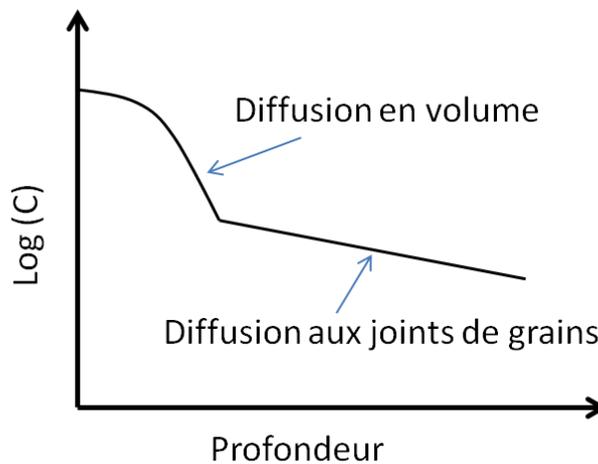


Figure 2.16. Profil de diffusion obtenu dans le cas du régime B d'après [Mehrer, 2007]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

iii. Régime C

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

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

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

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

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

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

- pour le cas de la solution couche mince :

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

- pour la solution de la concentration constante en surface :

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

2.3.4. Méthodes expérimentales permettant de mesurer un coefficient de diffusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

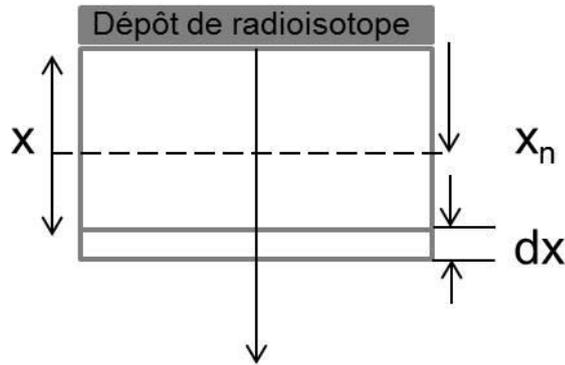


Figure 2.17 Schéma de principe de la méthode de Gruzin, [Gruzin, 1952]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

iv. Pulvérisation cathodique

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

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

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

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

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

2.3.5. Diffusion du chrome dans les alliages base nickel

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

2.3.5.1. Bilan des résultats de la littérature

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

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

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

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

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

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

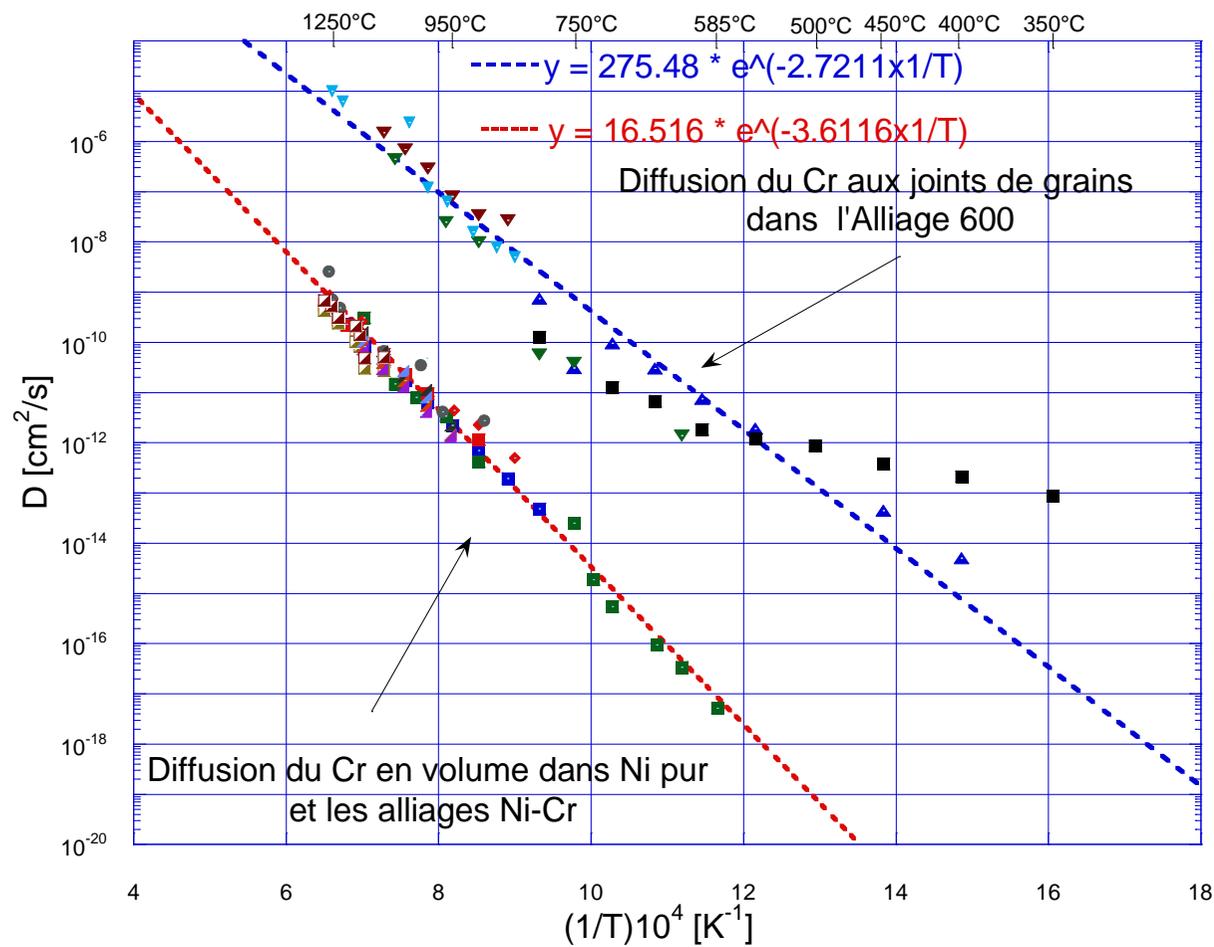
$$D_{0v}=(1,3\pm 1,3) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

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

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

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

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



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

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

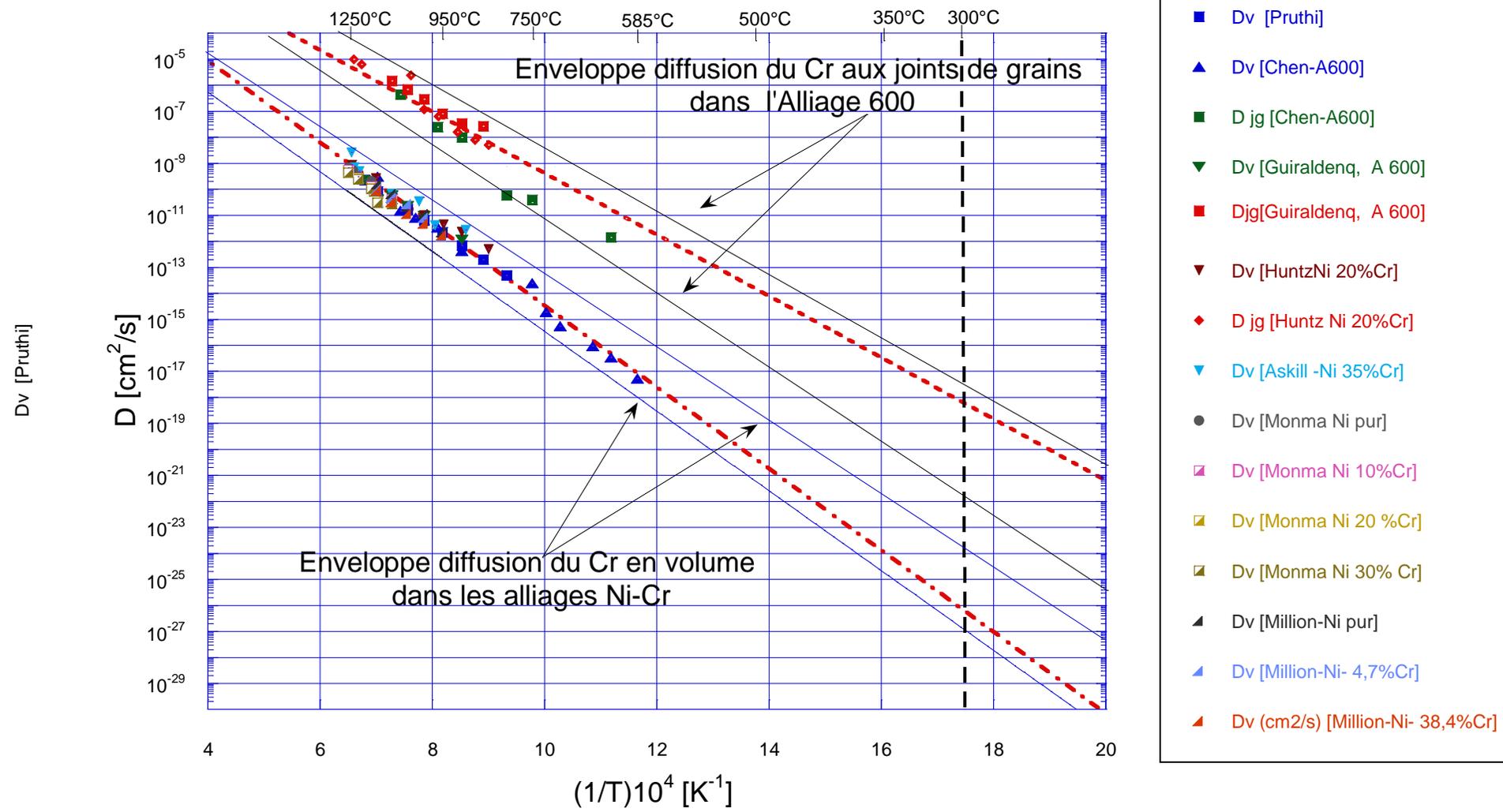


Figure 2.19. Synthèse des mesures de coefficients de diffusion du chrome dans les alliages base nickel en fonction de la température. L'enveloppe pour la diffusion du chrome en volume est représentée par les lignes bleues. L'enveloppe pour la diffusion aux joints de grains est représentée par les lignes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

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

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

2.3.5.2. Influence de la teneur en chrome

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

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

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

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

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

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

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

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

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

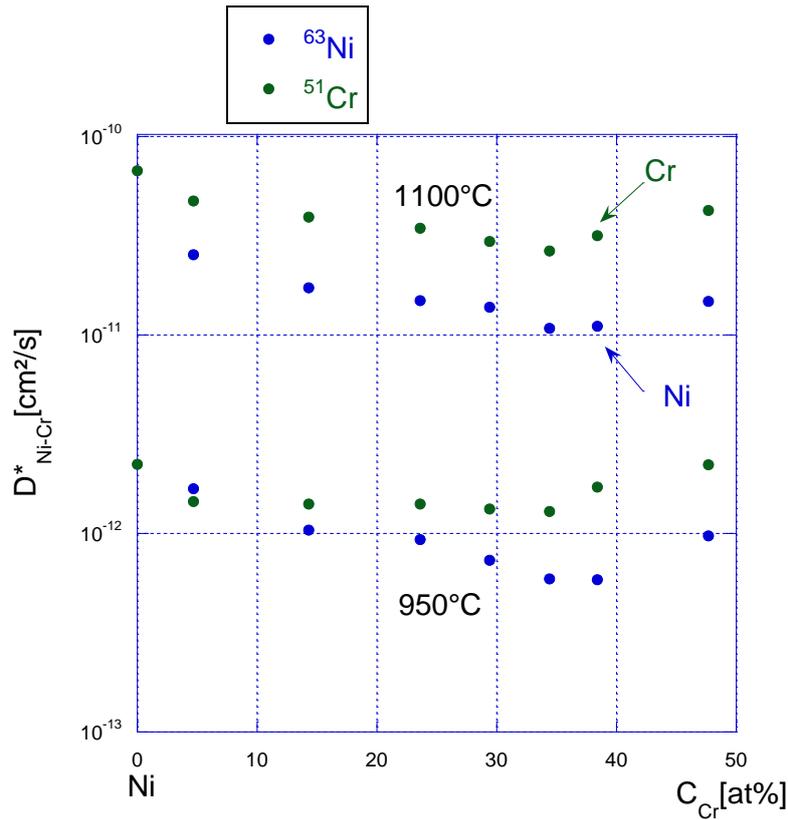


Figure 2.20. Influence de la concentration en chrome des alliages binaires Ni-Cr sur les coefficients de diffusion en volume du ^{51}Cr et ^{63}Ni [Million, 1981]

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

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

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

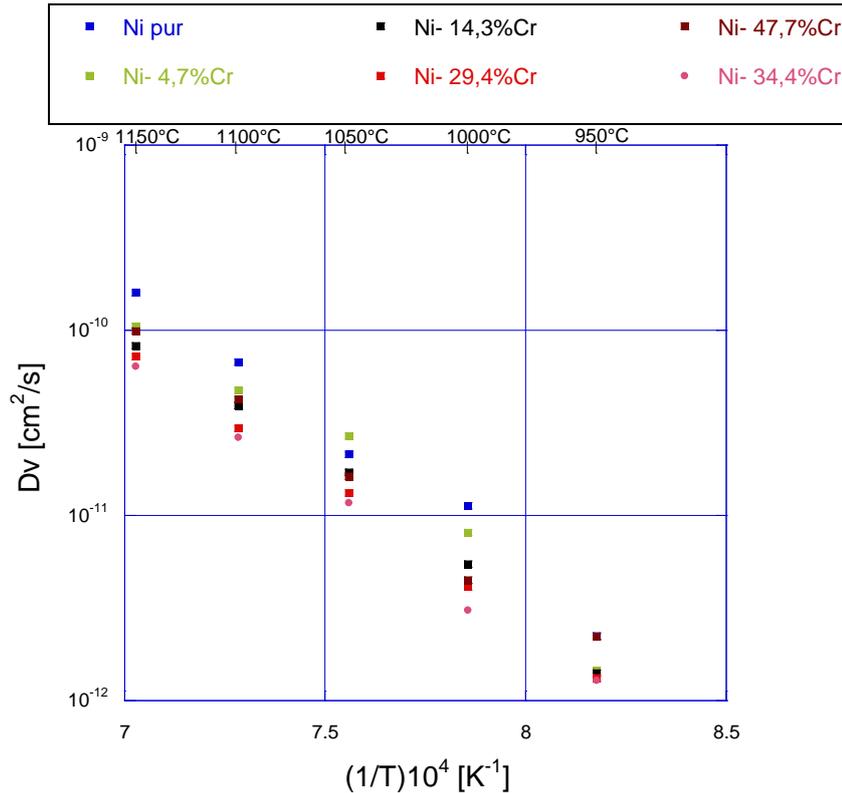


Figure 2.21. Coefficient de diffusion du Cr en volume dans les alliages Ni-Cr entre 950°C et 1150°C [Million, 1981]

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

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

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

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

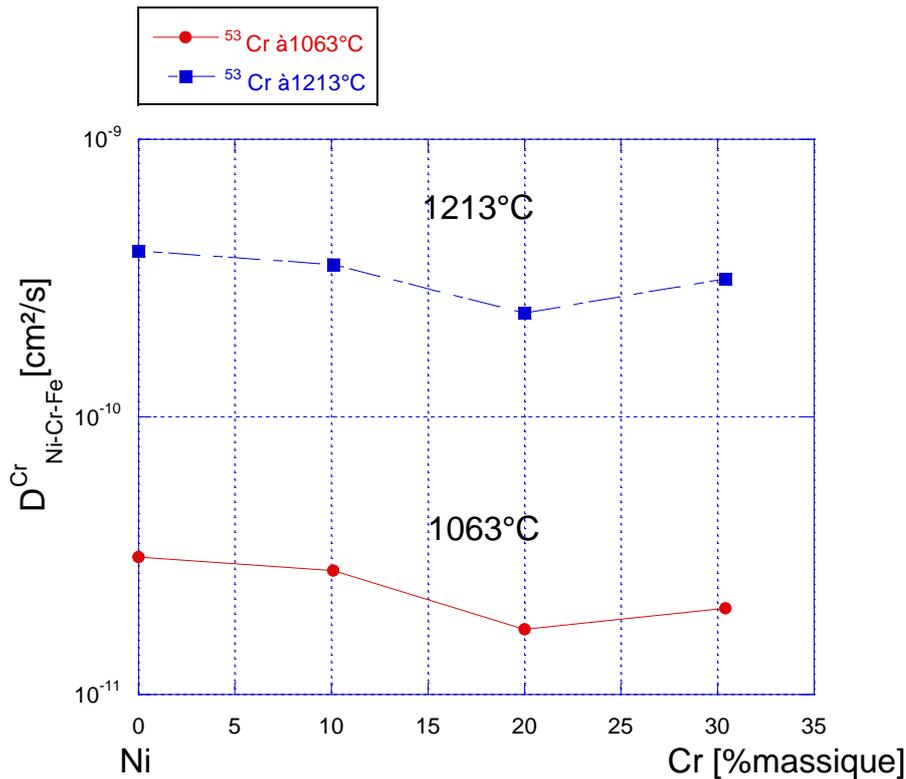


Figure 2.22. Evolution des coefficients de diffusion du ^{53}Cr en fonction de la teneur en chrome dans un alliage ternaire Fe-Cr-Ni [Million, 1985]

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

2.3.5.3. Influence de la teneur en carbone

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

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

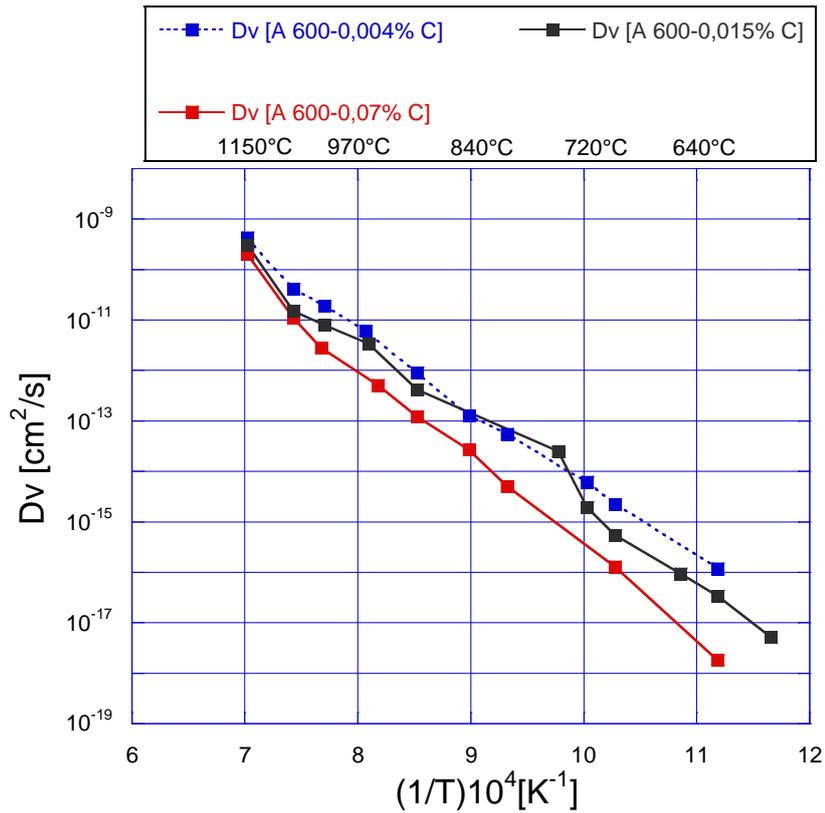


Figure 2.23. Evolution du coefficient de diffusion en volume du chrome en fonction de la teneur en carbone [Chen, 2003]

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

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

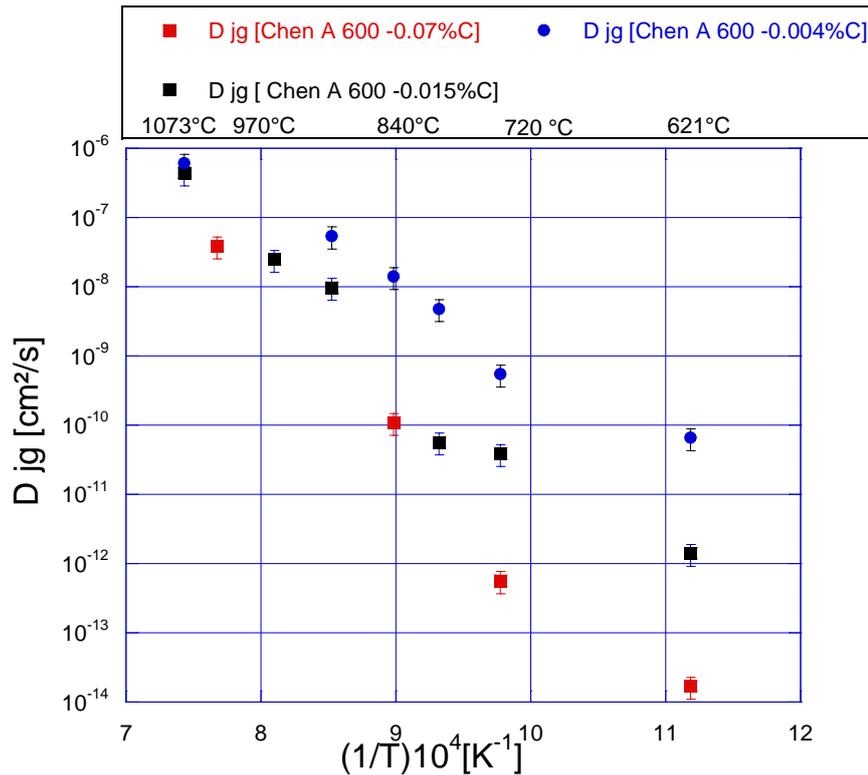


Figure 2.24. Evolution du coefficient de diffusion obtenue pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 en fonction de la teneur en carbone [Chen, 2003]

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

2.3.6. Influence de la plasticité sur la diffusion

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

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

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

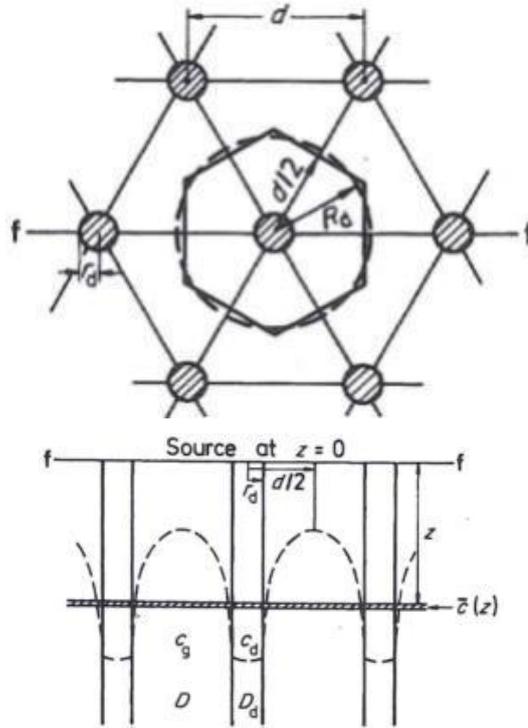


Figure 2.25. Représentation schématique de la diffusion dans un réseau de dislocations

[Le Claire, 1984]

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

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

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

r_d : le rayon d'une dislocation en cm,

ϵ_d : fraction volumique de dislocations

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

i. cas de la concentration constante en surface:

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

Où η est la pénétration réduite:

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

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

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

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

y_n sont des racines de l'équation :

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

Avec :

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

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

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

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

ii. cas de la solution couche mince:

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

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

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

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

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

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

Avec les conditions :

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

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

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

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

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

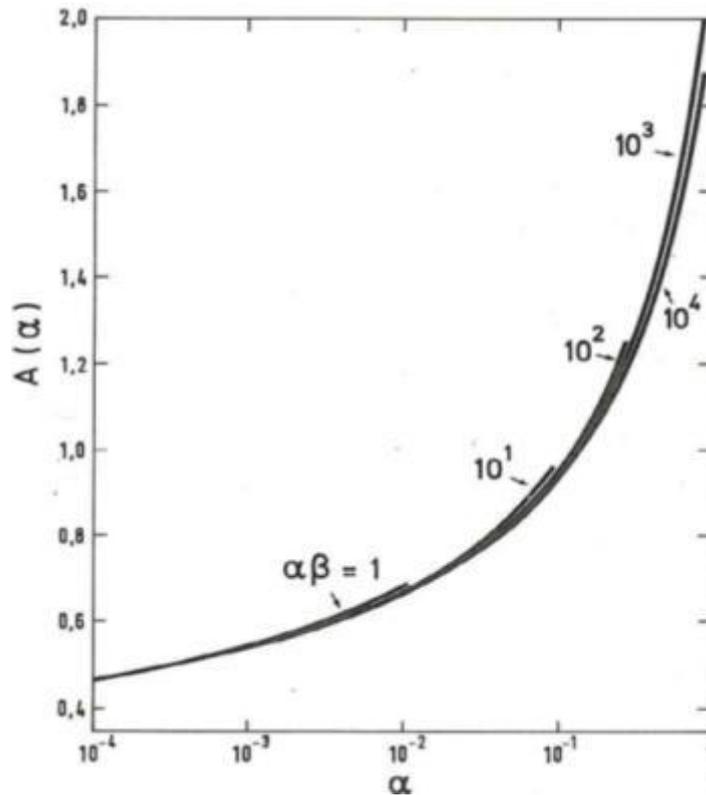


Figure 2.26. Variation de la fonction $A(\alpha)$ pour la solution couche mince ou concentration constante [Le Claire, 1984]

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

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

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

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

2.3.6.2. Influence des dislocations sur la diffusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

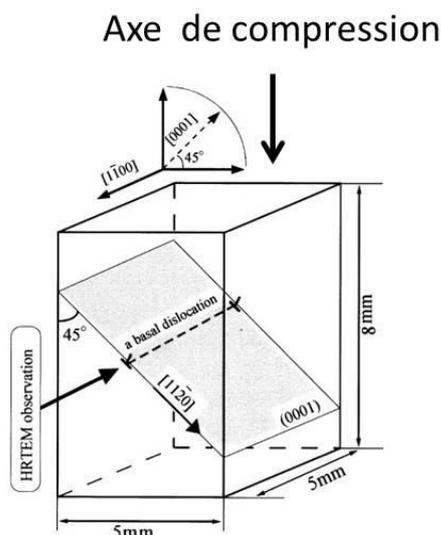


Figure 2.27. Représentation schématique de l'éprouvette en alumine alpha utilisée par [Nakamura, 2002]

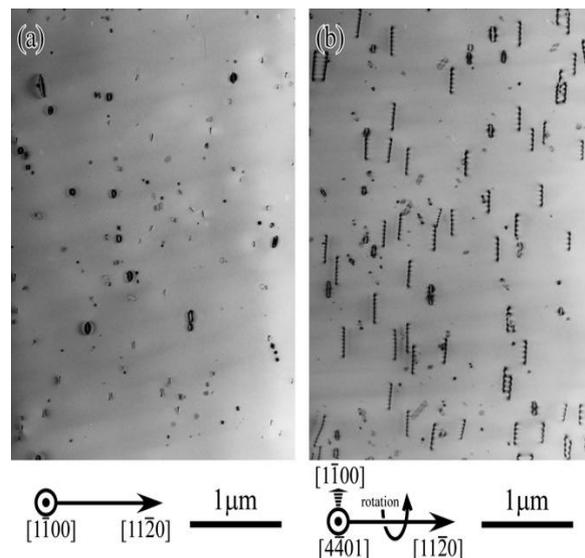


Figure 2.28. Images MET de l'échantillon déformé. Les dislocations sont parallèles à la direction $[1\bar{1}00]$ [Nakagawa, 2011]

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

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

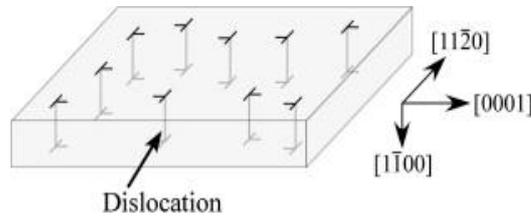


Figure 2.29. Représentation schématique des dislocations dans l'échantillon déformé utilisé pour l'étude [Nakagawa, 2011]

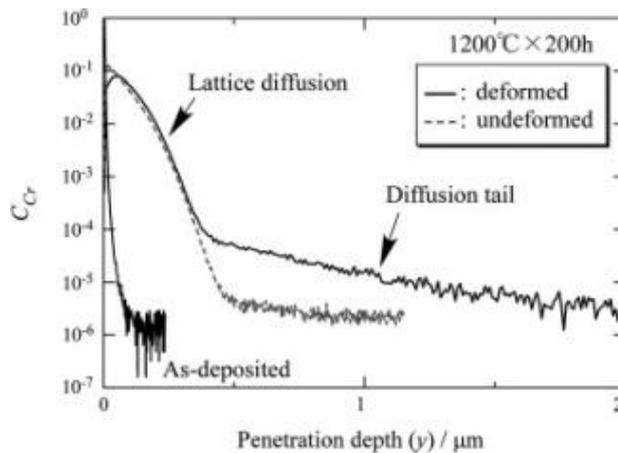


Figure 2.30. Diffusion du chrome dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristallin: mesures des profils de diffusion du chrome par SIMS [Nakagawa, 2011]

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

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

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

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

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

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

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

Ces résultats pourraient s'expliquer par les arguments suivants:

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

2.3.7. Bilan

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

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

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

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

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

2.4. Conclusions

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

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

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

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

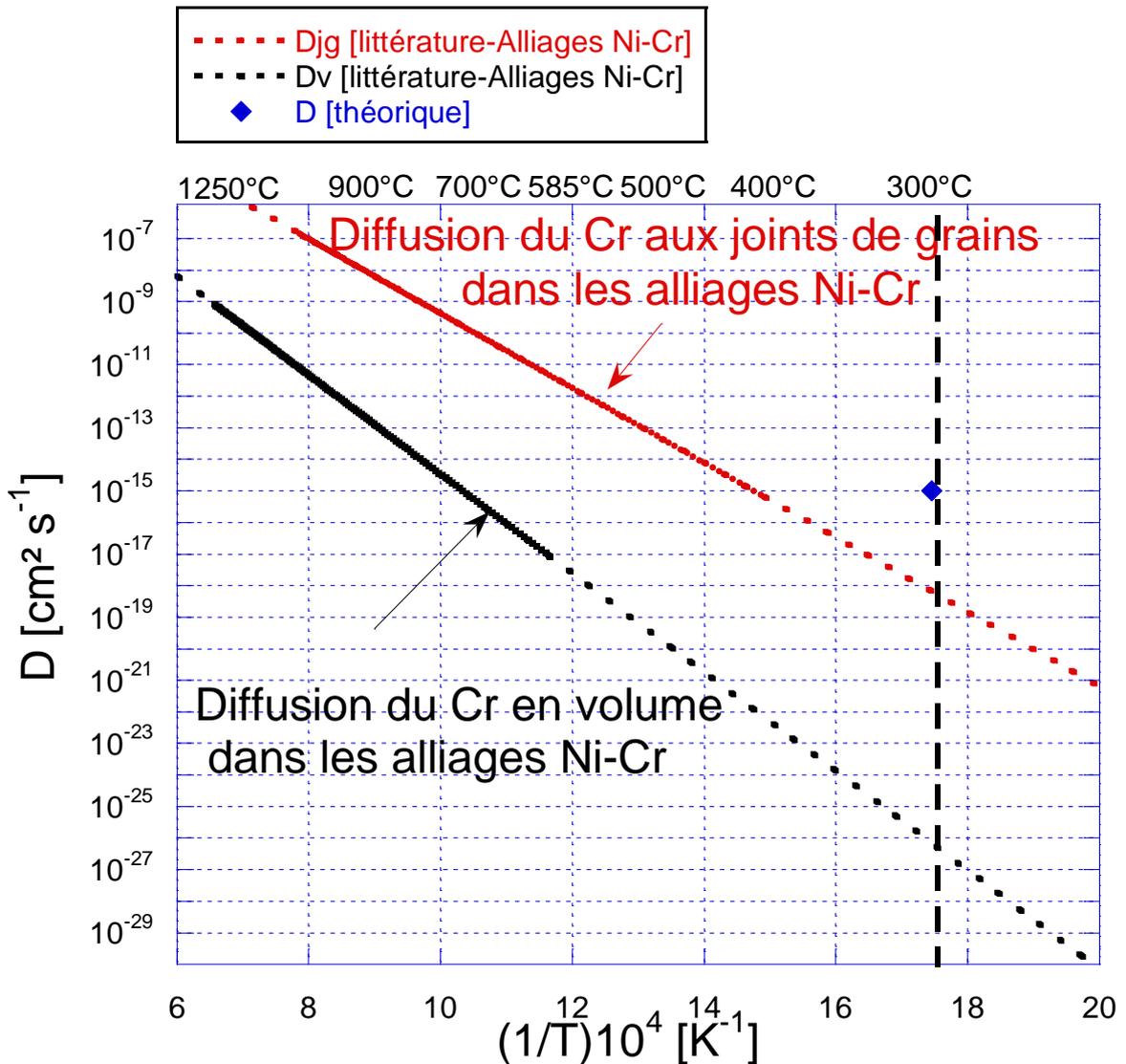


Figure 2.31. Extrapolations des coefficients de diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans l'Alliage 600 en fonction de la température. La ligne noire représente la régression linéaire moyenne à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux de la littérature sur la diffusion du Cr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

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

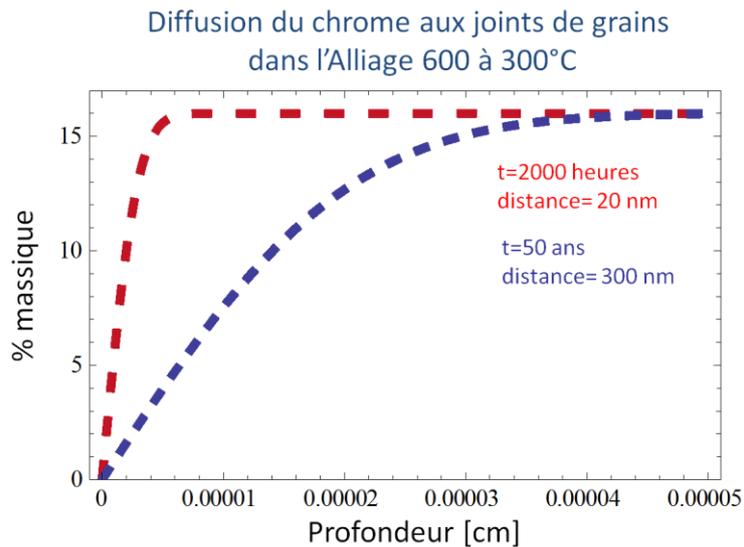


Figure 2.32. Simulation des profils de déchromisation aux joints de grains dans l'Alliage 600

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

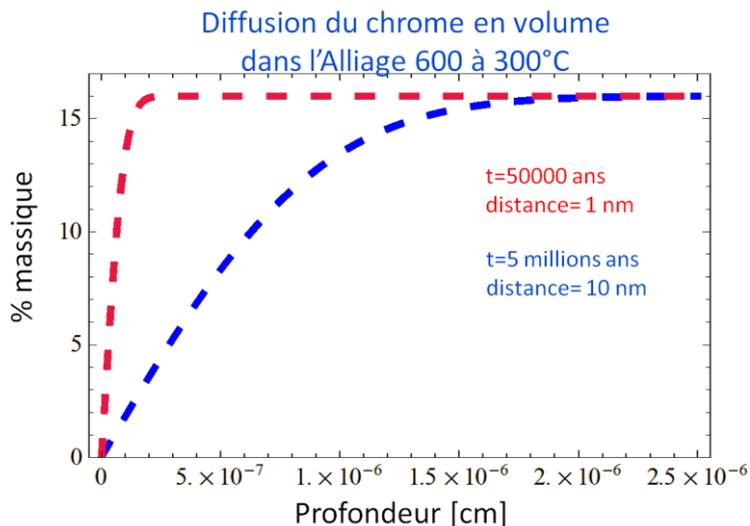


Figure 2.33. Simulation des profils de déchromisation en volume dans l'Alliage 600

Suite à ces calculs on peut conclure que :

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

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

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

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

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