

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

L'objectif de ce chapitre est double :

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

### 4.1. Diffusion du chrome dans le nickel pur

#### 4.1.1. Diffusion du chrome en volume

##### 4.1.1.1. Diffusion dans un monocristal de nickel orienté <101>

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

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

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

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

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

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

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

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

i. Traitement thermique à 787°C, 5 heures

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

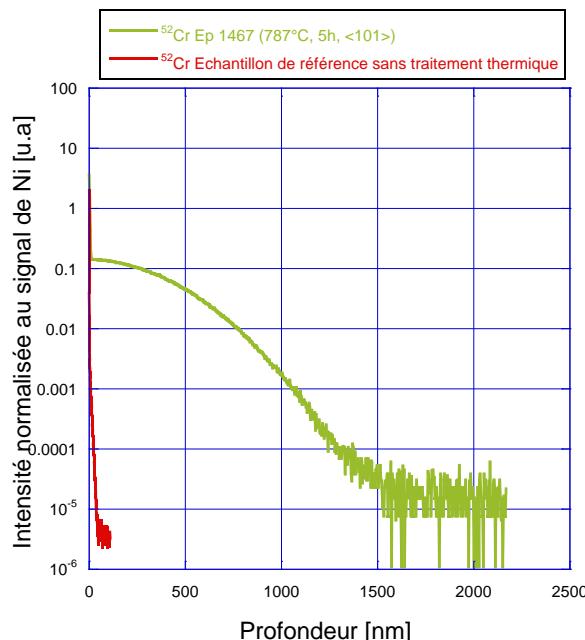


Figure 4.1. Profil de diffusion du chrome dans Ni pur à 787°C

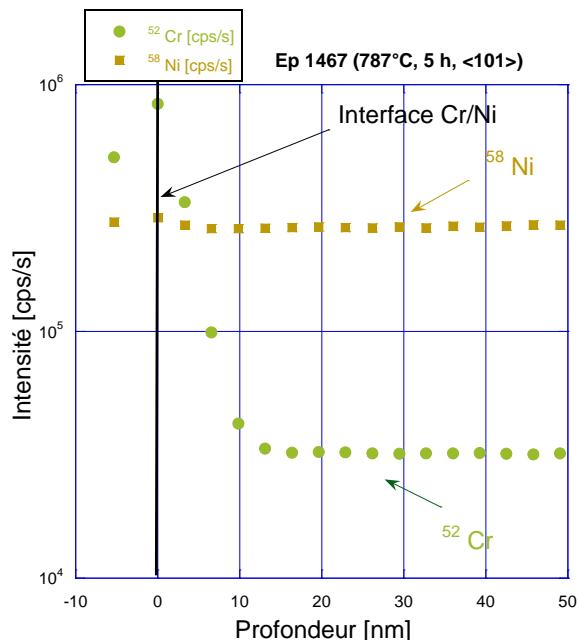


Figure 4.2. Zoom à l'interface dépôt Cr/Ni

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

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

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

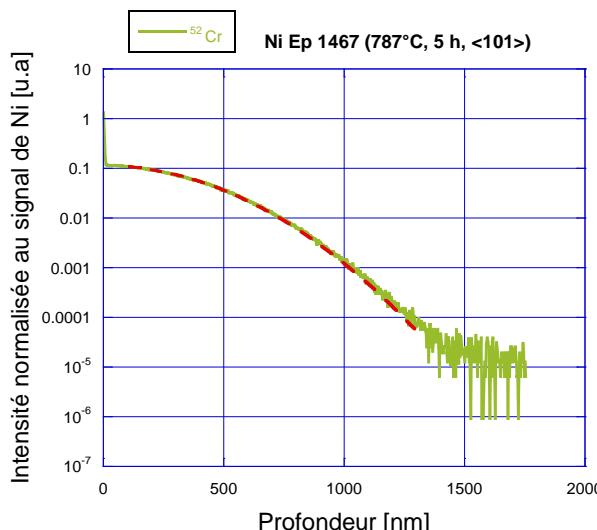


Figure 4.3. Profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à  $787^\circ\text{C}$ . Ajustement avec la solution couche mince

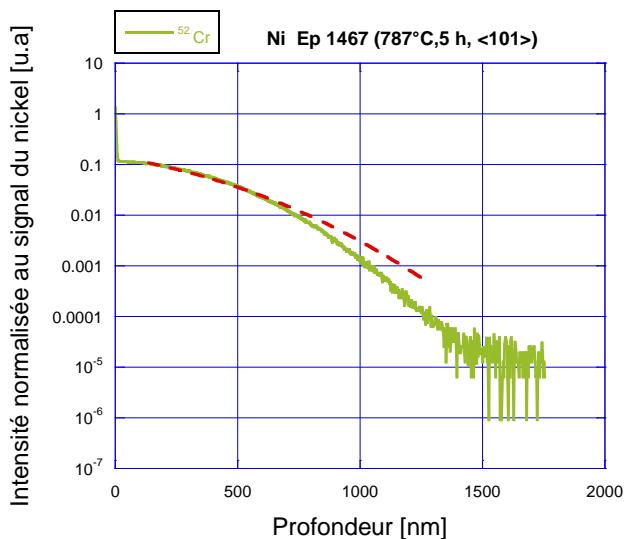


Figure 4.4. Profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à  $787^\circ\text{C}$ . Ajustement avec la solution concentration constante

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

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

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

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

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

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

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

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

## ii. Traitement thermique à $600^\circ\text{C}$ , 10 heures

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

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

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

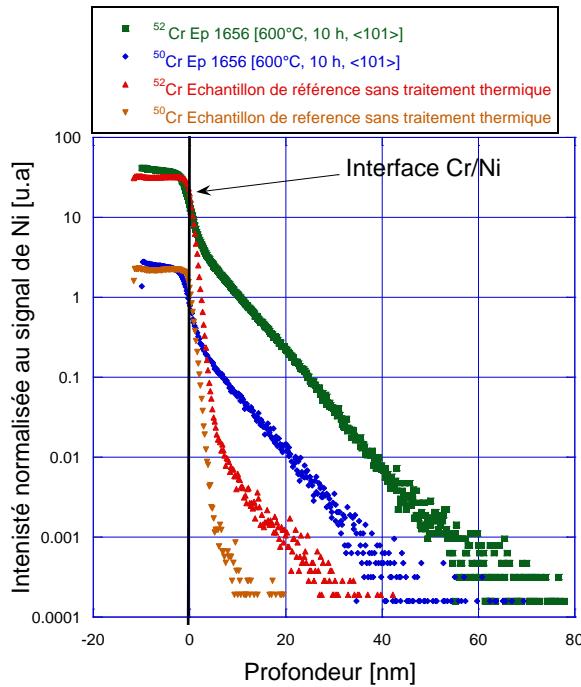


Figure 4.5. Profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  (profil vert) pour l'échantillon traité à  $600^\circ\text{C}$  superposé au profil de  $^{52}\text{Cr}$  (profil rouge) sans traitement thermique

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

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

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

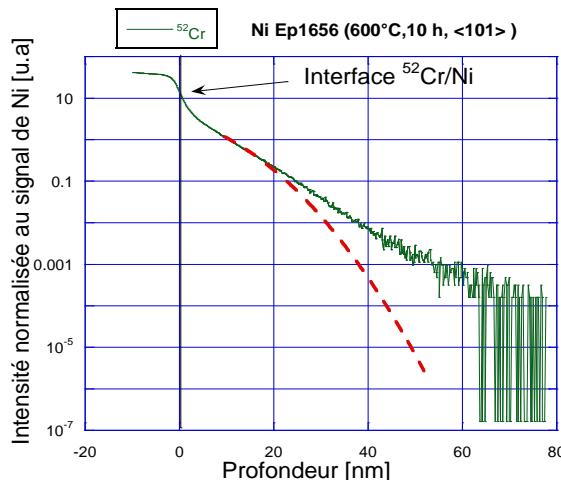


Figure 4.6. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée avec la solution concentration constante en surface

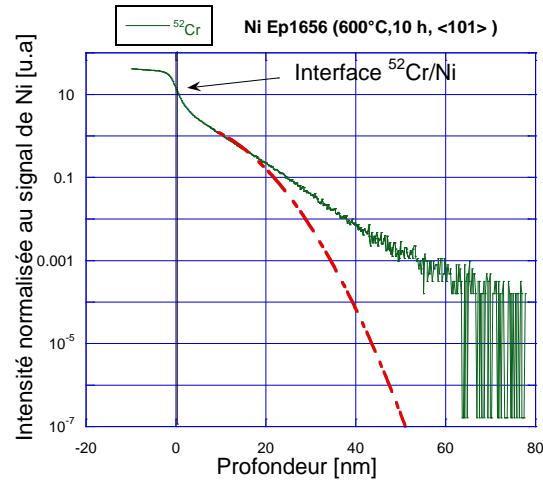


Figure 4.7. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée avec la solution couche mince

### iii. Traitement thermique à 500°C, 30 heures

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

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

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

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

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

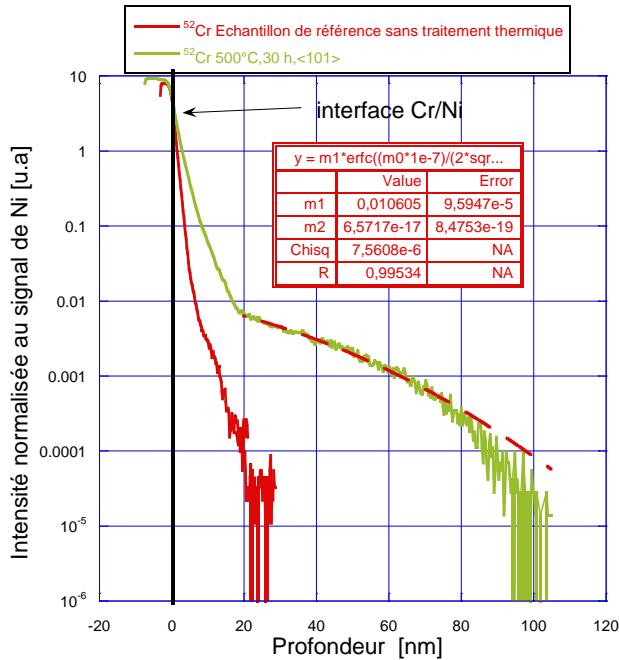


Figure 4.8. Profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à 500°C (profil vert) superposé au profil de  $^{52}\text{Cr}$  sans traitement thermique (profil rouge).  
Solution concentration constante

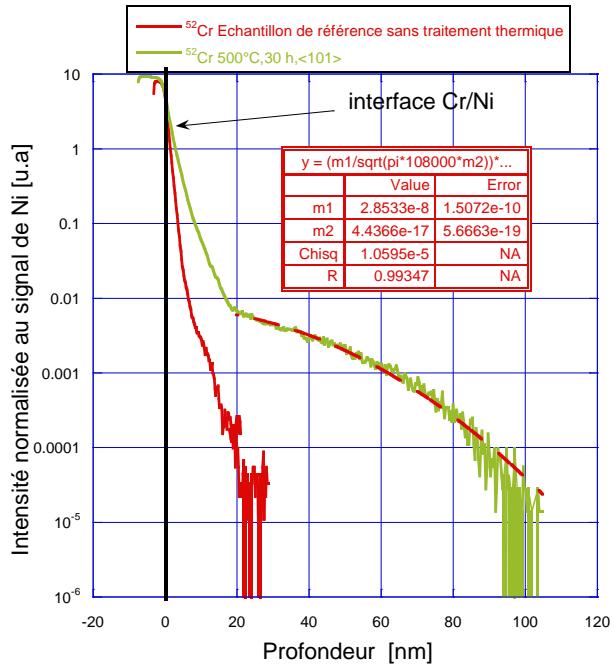


Figure 4.9. Profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à 500°C (profil vert) superposé au profil de  $^{52}\text{Cr}$  sans traitement thermique (profil rouge).  
Solution couche mince

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

#### iv. Traitement thermique à 405°C, 1616 heures

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

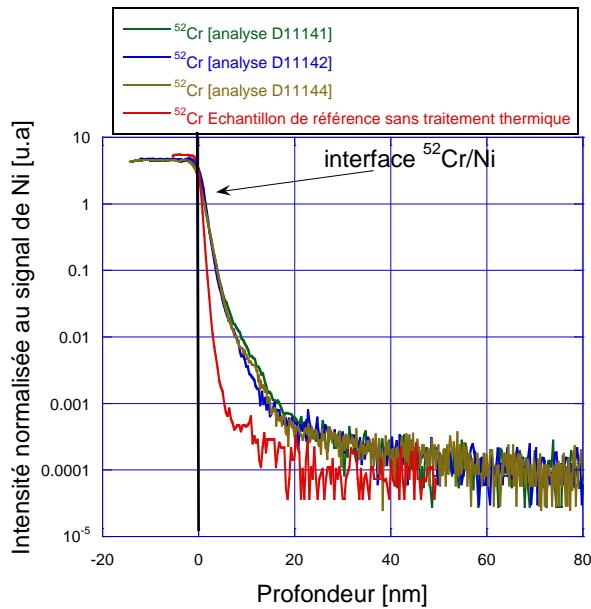


Figure 4.10. Profils de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à 405°C

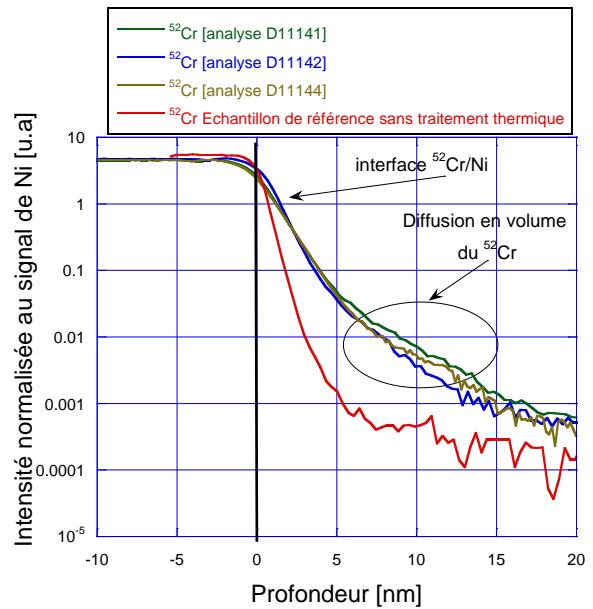


Figure 4.11. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

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

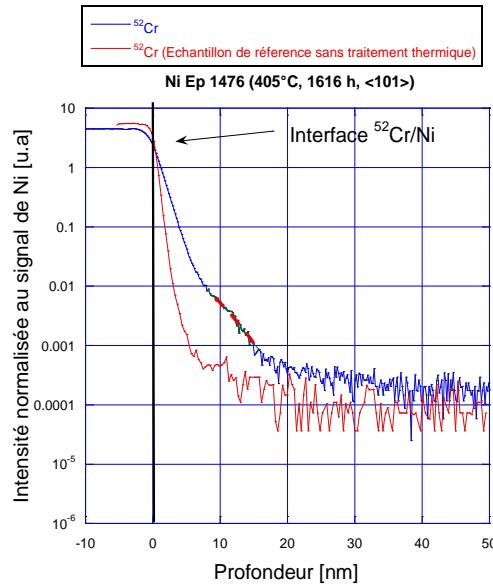


Figure 4.12. Superposition du profil de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  dans Ni pur à 405°C avec la courbe ajustée

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

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

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

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

Dans notre cas l'épaisseur du dépôt,  $h$ , vaut  $7 \cdot 10^{-7}$  cm et est donc du même ordre de grandeur que  $(D_v \cdot t)^{1/2}$  qui vaut  $4,17 \cdot 10^{-7}$  cm.

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

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

Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

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

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

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

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

Référence échantillon	Température [°C]	Durée [heures]	Coefficient de diffusion mesuré		$\sqrt{D_v \cdot t}$ [cm]	Coefficient de diffusion retenu
			D <sub>v</sub> [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Solution analytique 1 Couche mince		
Ep 1467	787	5	(3±1).10 <sup>-14</sup>	(5±1).10 <sup>-14</sup>	2,3.10 <sup>-5</sup>	(3±1).10 <sup>-14</sup>
Ep 1409	500	30	(5±1).10 <sup>-17</sup>	(7±2).10 <sup>-17</sup>	2,7.10 <sup>-6</sup>	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1476	405	1616	(3±1).10 <sup>-20</sup>	(3±2).10 <sup>-20</sup>	4,1.10 <sup>-7</sup>	Moyenne arithmétique de deux solutions

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

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

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

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

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

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

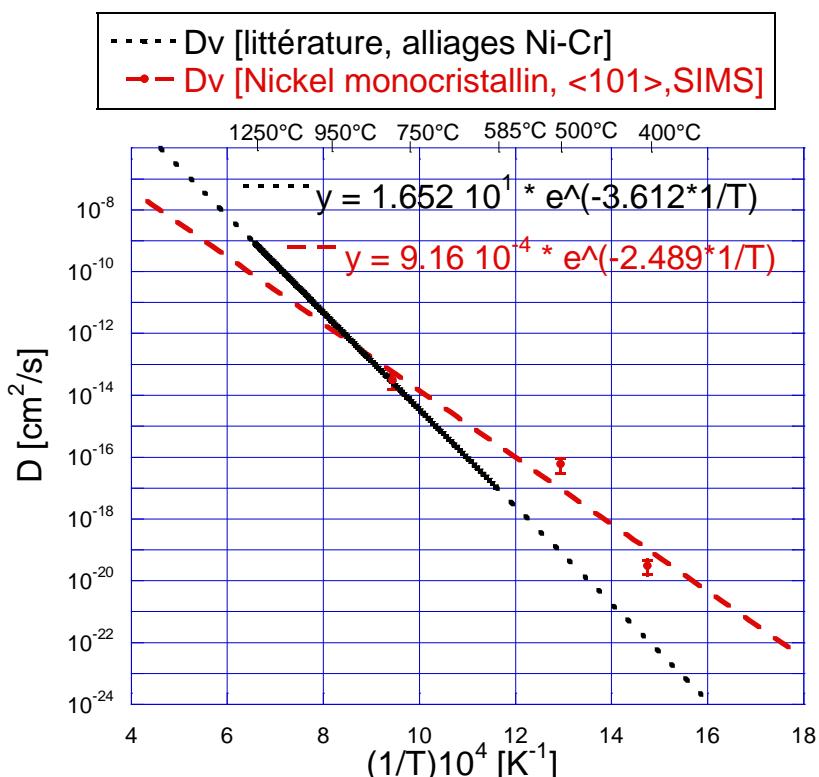


Figure 4.13. Variation en échelle semi-logarithmique des coefficients de diffusion en volume  $D_v$ , du chrome dans le nickel, en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). La ligne pointillée rouge représente la régression linéaire à partir des résultats expérimentaux obtenus sur du Ni monocristallin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

#### 4.1.1.2. Influence de l'orientation cristallographique

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

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

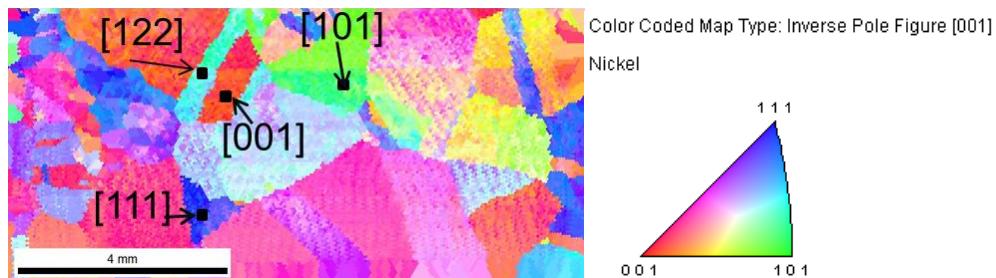


Figure 4.14. Cartographie d'orientation cristallographique mesurée par EBSD

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

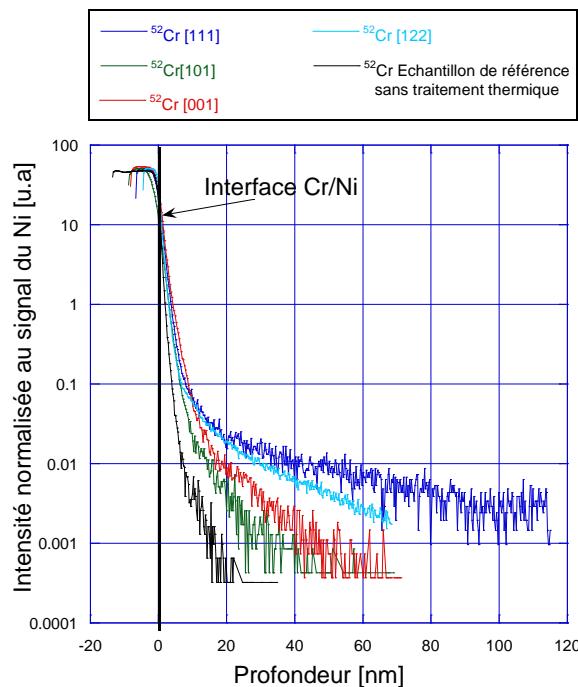


Figure 4.15. Superposition des profils SIMS du  $^{52}\text{Cr}$  pour les orientations cristallographiques étudiées sur l'échantillon polycristallin

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

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

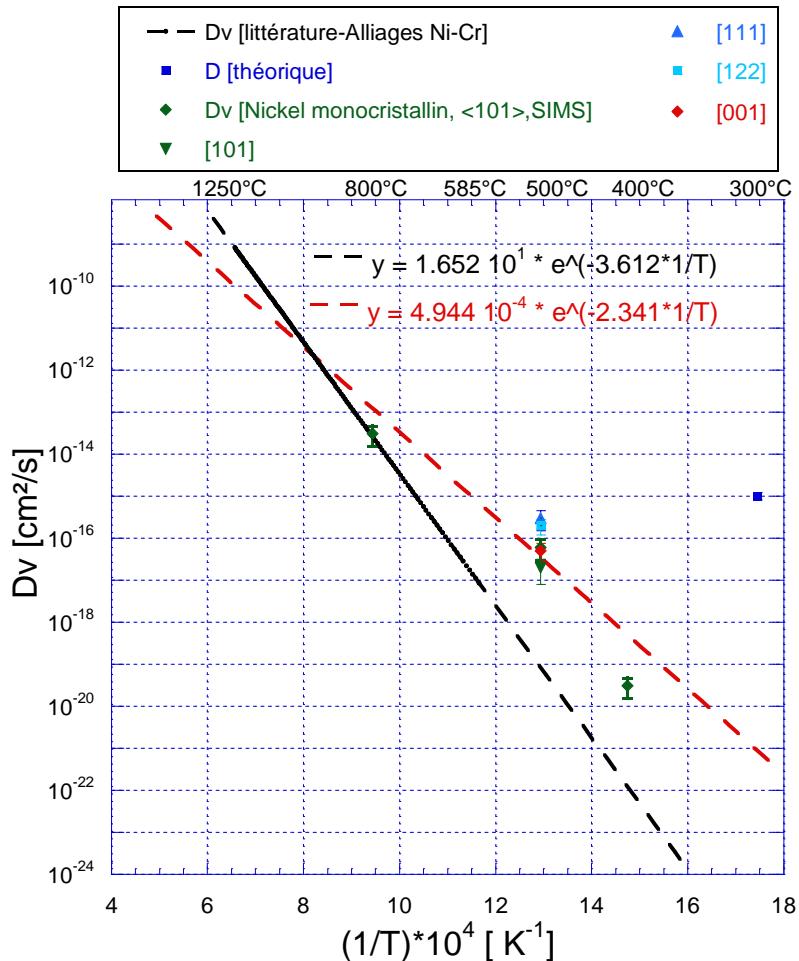


Figure 4.16. Variation du coefficient de diffusion du chrome en volume dans le nickel pur en fonction de l'inverse de la température. Le point « D théorique » correspond au coefficient de diffusion nécessaire pour expliquer les dimensions de la zone déchromée observée en volume par [Laghoutaris, 2009].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

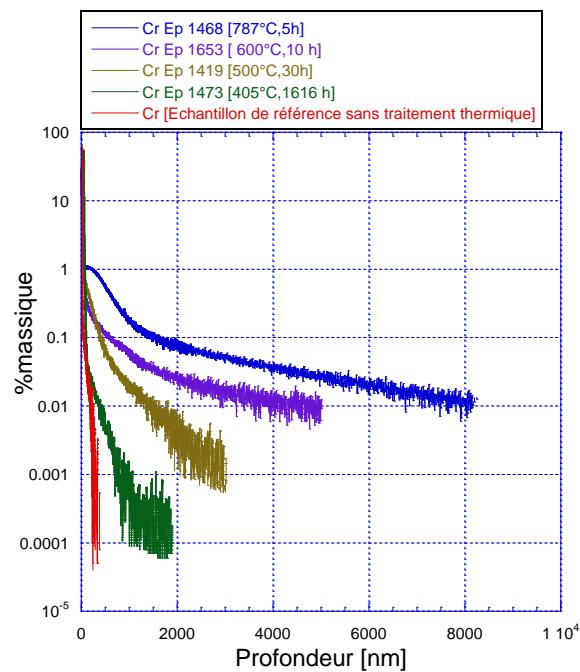


Figure 4.17. Profils de diffusion du  $^{52}\text{Cr}$  à différentes températures obtenus par GD-OES

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

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

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

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

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

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

Où :

- $s$  est le facteur de ségrégation
- $\delta$  est la largeur du joint de grains (usuellement  $1.10^{-7}$  cm)
- $R$  =constante de gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $T$  est la température en K

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

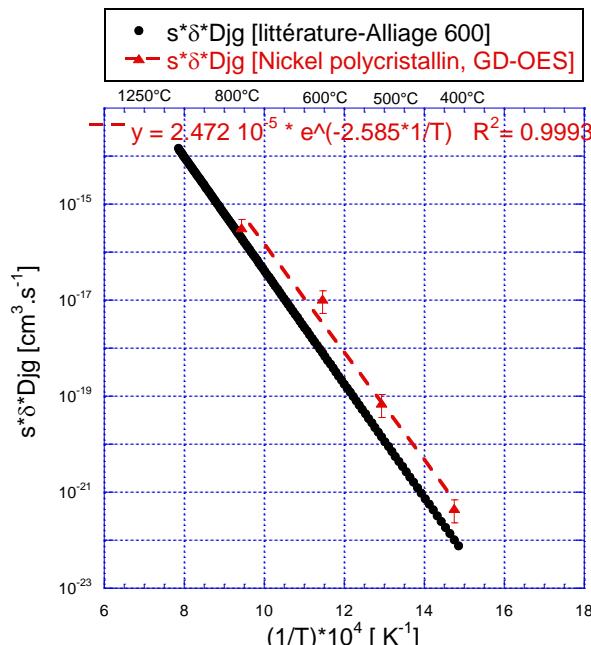


Figure 4.18. Variation en échelle semi logarithmique de  $s \cdot \delta \cdot D_{\text{Jg}}$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur

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

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

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

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

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

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

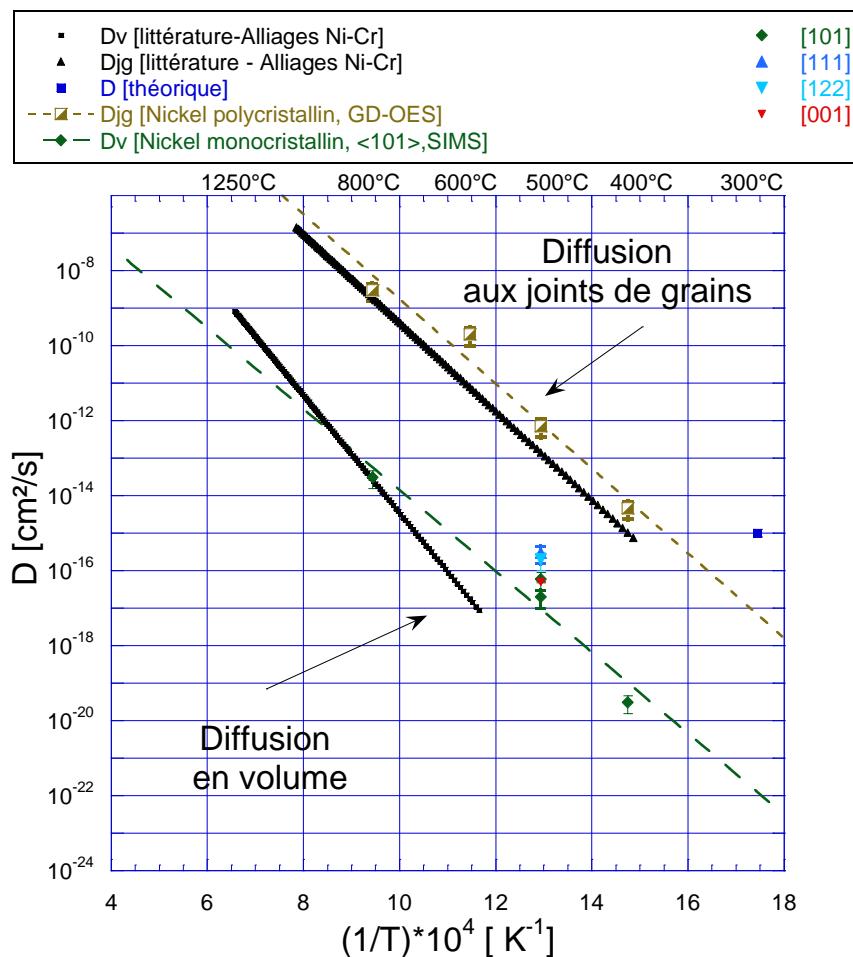


Figure 4.19. Variation en échelle semi-logarithmique de D en fonction de l'inverse de la température pour la diffusion du Cr dans Ni

## 4.2. Diffusion du chrome dans l'Alliage 600

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

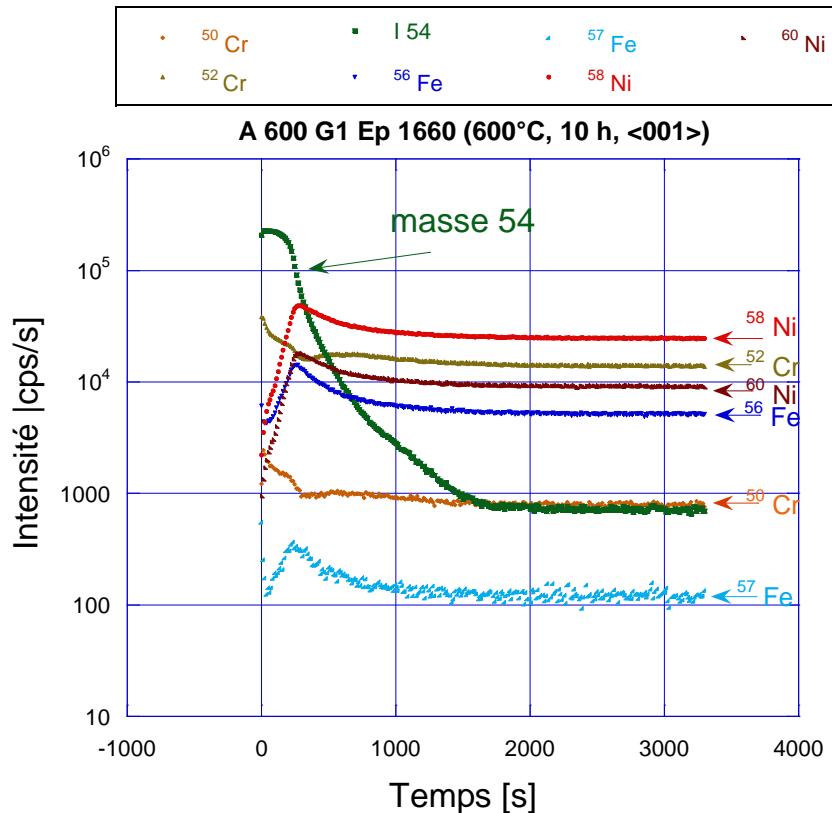


Figure 4.20. Profils des isotopes suivis par SIMS pour un échantillon d'Alliage 600 traité thermiquement à 600°C pendant 10 heures

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

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

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

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

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

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

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

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

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

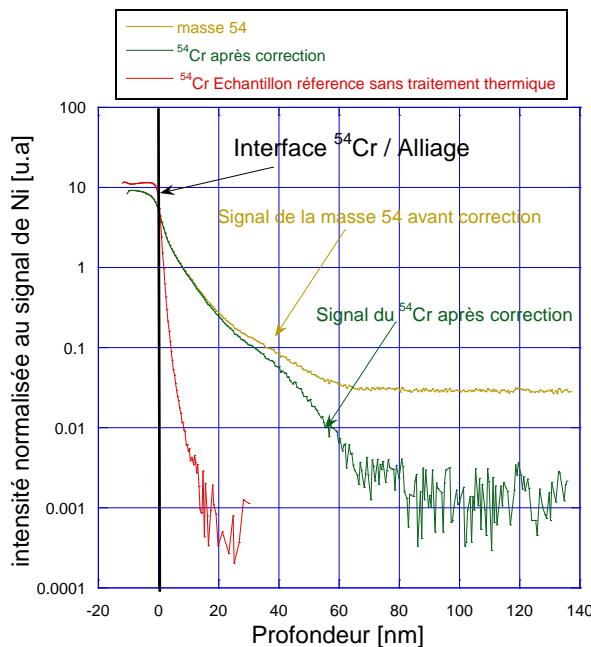


Figure 4.21. Superposition des profils de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  pour un échantillon non traité et un échantillon traité thermiquement à 600°C avant et après correction

#### 4.2.2 Diffusion en volume dans un monocristal d'Alliage 600 orienté <001>

##### 4.2.2.1 Résultats expérimentaux

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

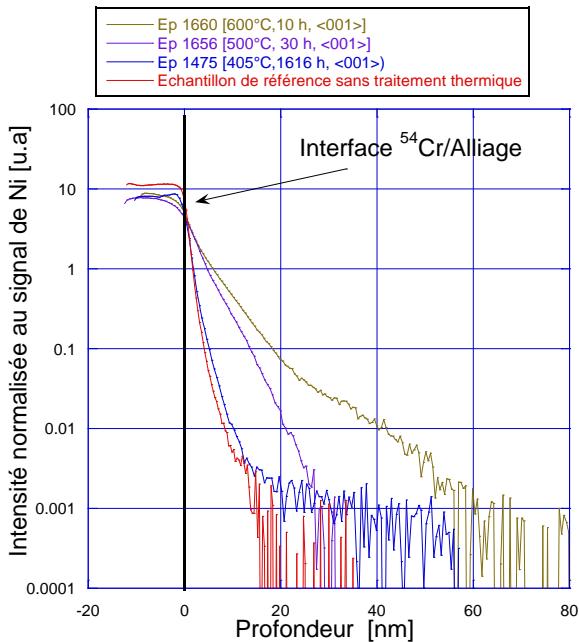


Figure 4.22. Superposition des profils de diffusion corrigés du  $^{54}\text{Cr}$  pour un échantillon non traité et pour les échantillons traités thermiquement à  $405^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$

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

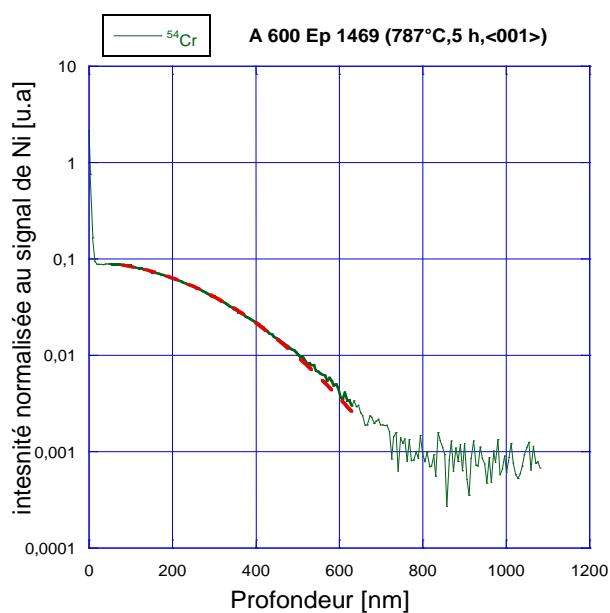


Figure 4.23. Profil de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  pour un échantillon traité thermiquement à  $787^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Solution couche mince

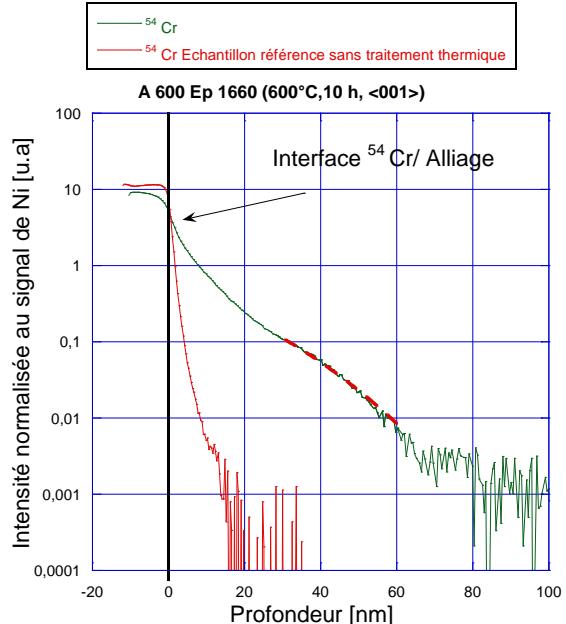


Figure 4.24. Profil de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  pour un échantillon traité thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. Solution concentration constante

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

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

Le coefficient de diffusion en volume obtenu est de :

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

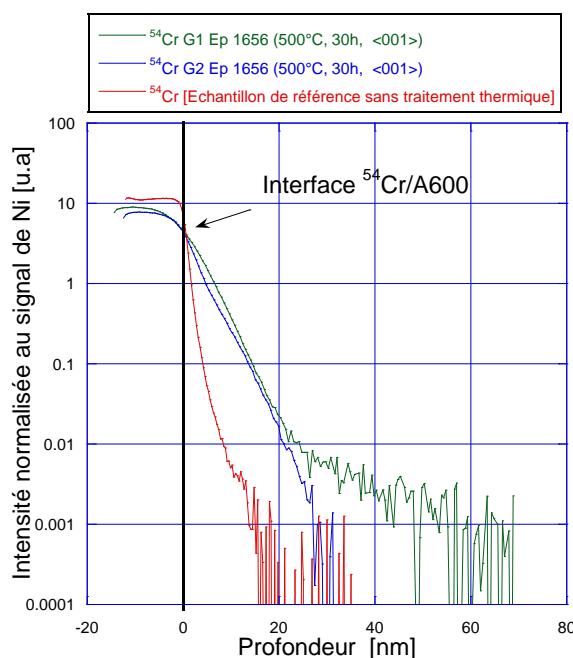


Figure 4.25. Superposition des profils de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  dans l'Alliage 600 pour l'échantillon traité thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 30 heures

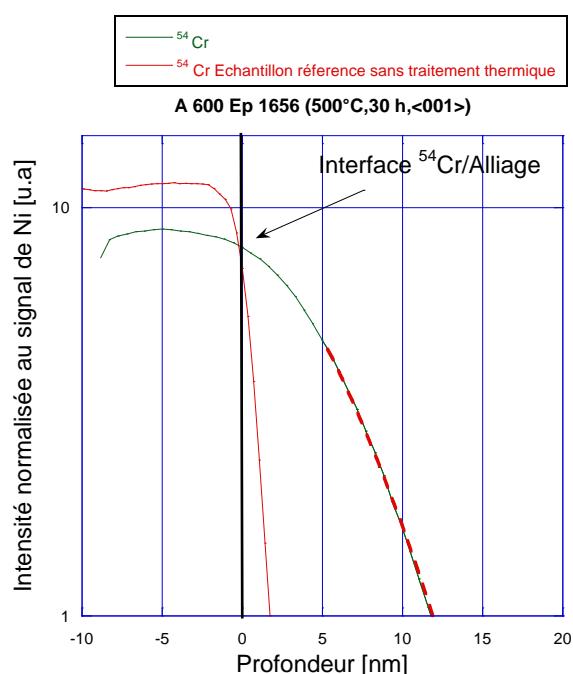


Figure 4.26. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

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

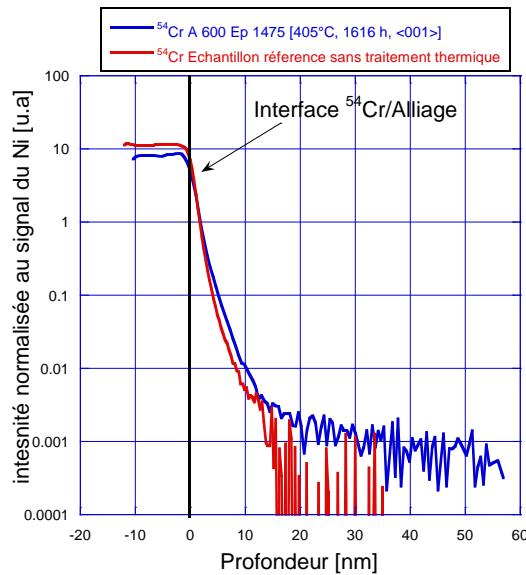


Figure 4.27. Superposition du profil de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  après traitement thermique à  $405^\circ\text{C}$  pendant 1616 heures avec celui obtenu sans traitement thermique

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

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

Référence échantillon	Température [°C]	Durée [heures]	Coefficient de diffusion $D_v$ [ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]		$\sqrt{D_v \cdot t}$ [cm]	Coefficient de diffusion retenu [ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
			Solution analytique 1 Couche mince	Solution analytique 2 Concentration constante		
Ep 1469	787	5	$(2\pm1)\cdot10^{-14}$	$(3\pm1)\cdot10^{-14}$	$1,8\cdot10^{-5}$	$(2\pm1)\cdot10^{-14}$
Ep 1656	600	10	$(8\pm2)\cdot10^{-17}$	$(9\pm1)\cdot10^{-17}$	$1,8\cdot10^{-6}$	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1660	500	30	$(2,6\pm0,7)\cdot10^{-18}$	$(3\pm1)\cdot10^{-18}$	$5,6\cdot10^{-7}$	Moyenne arithmétique de deux solutions
Ep 1475	405	1616	Non mesurable			

Tableau 4.9. Synthèse des résultats sur la diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 monocristallin <001>

Il faut remarquer que les résultats obtenus concernant la diffusion du chrome dans l'Alliage 600 monocristallin orienté <001> pour une température donnée sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la solution analytique utilisée (couche mince ou concentration constante). La moyenne arithmétique de ces résultats a donc été considérée afin d'obtenir l'incertitude la plus faible. Sur la Figure 4.28 sont présentées les valeurs des coefficients de diffusion expérimentaux (points rouges) avec leurs incertitudes obtenues pour les traitements

thermiques de diffusion réalisés à 787°C, 600°C et 500°C en fonction de l'inverse de la température. Ces valeurs sont comparées à celles issues de la littérature, représentées par la ligne noire qui correspond à la régression linéaire moyenne de l'ensemble de points expérimentaux obtenus entre 585°C et 1250°C pour la diffusion en volume dans les alliages Ni-Cr. La ligne pointillée rouge représente la régression linéaire de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude concernant la diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  dans l'Alliage 600 monocristallin orienté <001>. Nous obtenons les paramètres de la loi d'Arrhenius suivante.

$$D_v = (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{208 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.4)$$

La régression linéaire a également été tracée à partir de l'ensemble des points expérimentaux issus de la littérature et ceux obtenus au cours de cette étude (Alliage 600) et est présentée sur la Figure 4.28 par la ligne pointillée bleu. La loi d'Arrhenius identifiée est donnée par la relation suivante:

$$D_v = (1,6) \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{274 \pm 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.5)$$

On peut remarquer que l'énergie d'activation en volume déterminée sur le monocristal d'Alliage 600 orienté <001> est plus faible que celle de la littérature.

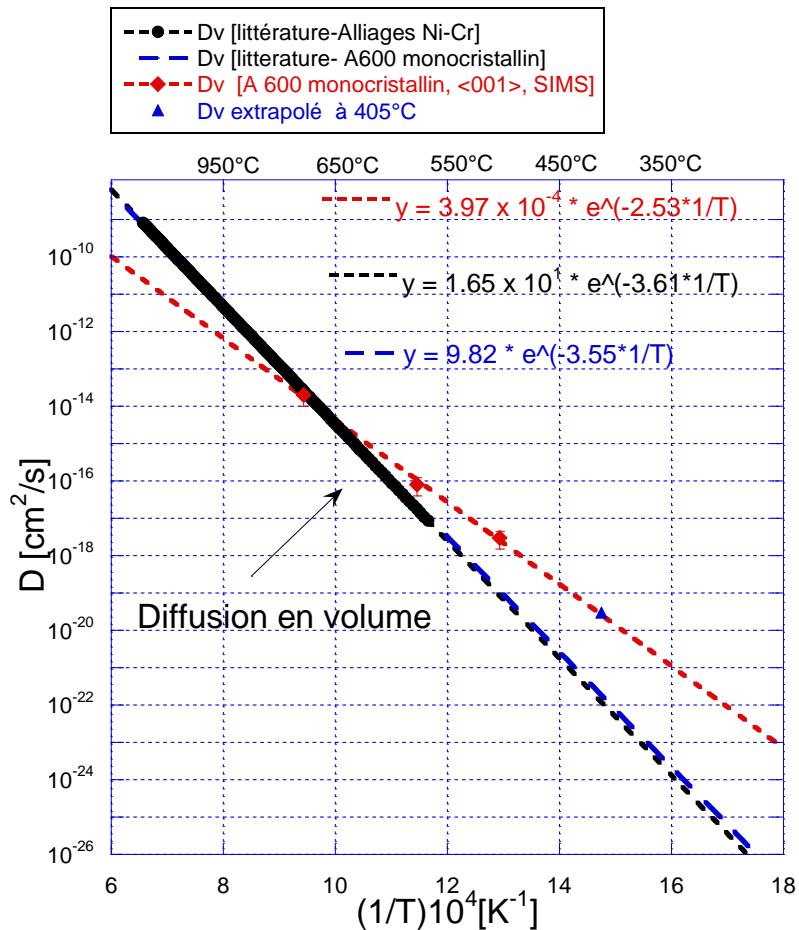


Figure 4.28. Variation de  $\log D_v$  en fonction de l'inverse de la température pour la diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  dans l'Alliage 600.

Afin d'estimer la valeur du coefficient de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  dans l'Alliage 600 à 400°C, une simulation a été réalisée. Sur la Figure 4.28, la valeur du coefficient de diffusion en volume du  $^{54}\text{Cr}$  à 405°C extrapolée à partir de la loi d'Arrhenius identifiée (l'équation 4.4) est ajoutée aux points expérimentaux obtenus entre 500°C et 787°C et vaut  $3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ayant estimé

les paramètres de la loi d'Arrhenius, nous pouvons simuler l'effet du temps sur l'évolution de la diffusion du chrome en volume dans l'Alliage 600 à 405°C (Figure 4.29).

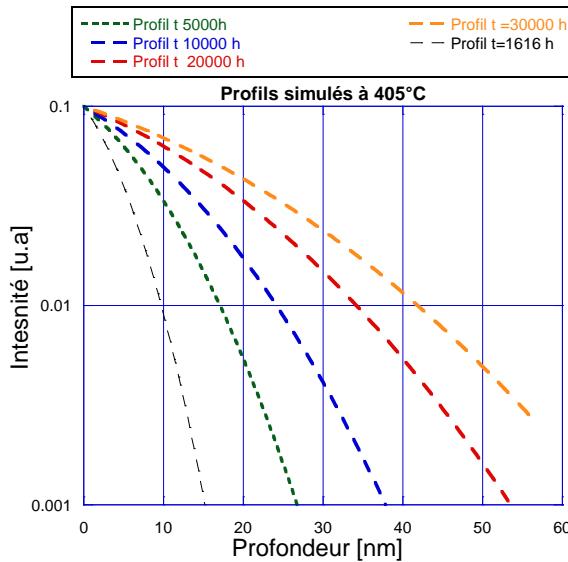


Figure 4.29. Simulations de profil de diffusion en volume pour différents temps d'exposition à 405°C

Le graphique met en évidence, d'une part, que pour la durée de traitement thermique de diffusion (1616 heures) utilisée au cours de cette étude la simulation est en accord avec le profil obtenu expérimentalement par SIMS et d'autre part, qu'il faut au moins 20000 heures de traitement thermique de diffusion afin d'avoir une pénétration volumique de l'ordre de 50 nm. Cela rend en pratique difficile la réalisation de l'essai.

De plus, ces simulations montrent que la durée de traitement est trop longue vis-à-vis du retour d'expériences des températures de REP (325°C) (cf. chapitre § 2.4.). C'est pourquoi, nous nous intéresserons par la suite à la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600.

#### 4.2.3. Diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600

Ce paragraphe détaille les résultats concernant la diffusion du chrome  $^{54}\text{Cr}$  aux joints de grains de l'Alliage 600 soumis à différents traitements thermiques. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans la gamme de températures 400°C-800°C. Le tableau suivant présente les conditions expérimentales:

Référence échantillon	Matériau	Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	Température (°C)	Durée (heures)
REF A 600	A 600	25	Pas de traitement thermique	
Ep 1470	A 600	25	787	5
Ep 1652	A 600	25	600	10
Ep 1651	A 600	25	500	30
Ep 1474	A 600	25	405	1616

Tableau 4.10. Liste des traitements de diffusion réalisés

Comme pour les analyses en volume, il faut tenir compte de l'interférence isobarique ( $^{54}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Fe}$ ) et une correction a donc été appliquée au signal de la masse 54. Cette méthode a été

décrise dans le paragraphe § 4.2.1. Les profils  $^{54}\text{Cr}$  obtenus après correction sont présentés sur la Figure 4.30 pour les différents traitements thermiques.

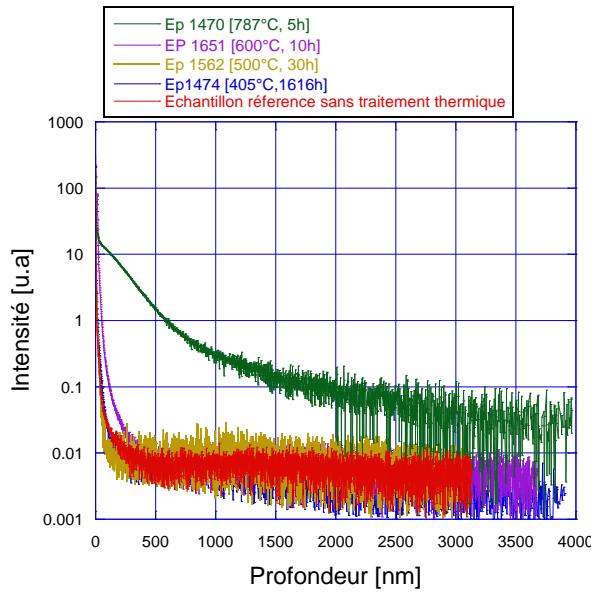


Figure 4.30. Profils de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  mesurés par GDMS après traitement thermique à différentes températures.

Les signaux des traceurs isotopiques issus des analyses des échantillons traités thermiquement à  $405^\circ\text{C}$  (profil bleu),  $500^\circ\text{C}$  (profil jaune) et  $600^\circ\text{C}$  (profil violet) ont des intensités similaires au signal issu de l'analyse de l'échantillon de référence non traité (profil rouge). Ce résultat semble indiquer que le chrome n'a pas suffisamment diffusé dans le matériau.

En revanche à  $787^\circ\text{C}$  (profil vert), l'intensité est de l'ordre de 100 à 1000 fois supérieure à l'intensité issue de l'analyse de l'échantillon de référence non traité (profil rouge) et un coefficient de diffusion peut donc être calculé.

Le Tableau 4.11 résume les résultats obtenus sur ces essais de diffusion.

Référence échantillon	Température (°C)	Durée (heures)	Dv (cm <sup>2</sup> /s) Loi d'Arrhenius (Équation 4.4)	Coefficients de Whipple-Le Claire identifiés		D <sub>gj</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	
				β	α	Couche mince	Concentration constante
Ep 1470	787	5	2.10 <sup>-14</sup>	41	2,6.10 <sup>-3</sup>	(9±6).10 <sup>-10</sup>	(6±4).10 <sup>-10</sup>
Ep 1652	600	10				Non exploitable	Non exploitable
Ep 1651	500	30				Non exploitable	Non exploitable
Ep 1474	405	1616				Non exploitable	Non exploitable

Tableau 4.11. Synthèse des résultats concernant la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 polycristallin

### i. Traitement thermique à 787°C, 5 heures

Le profil de diffusion du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$  dans la matrice pour l'échantillon Ep 1470 traité à 787°C pendant 5 heures présenté en Figure 4.31 correspond à un profil de diffusion en régime B. La condition du régime B peut être vérifiée par la relation suivante :

$$s \cdot \delta \ll \sqrt{Dv \cdot t} < \frac{d}{2}$$

-  $\delta = 1.10^{-7}$  cm (épaisseur du joint de grain) et  $d = 2.5 \cdot 10^{-3}$  cm (taille de grains),

-  $s=1$

-  $t = 5$  heures (durée du traitement de diffusion),

-  $D_v = (2 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valeur déterminée sur le monocristal en Alliage 600 à 787°C.

Dans notre cas,  $(Dv \cdot t)^{1/2}$  vaut  $2.10^{-5}$  cm et est bien compris entre  $1.10^{-7}$  cm et  $1.25 \cdot 10^{-3}$  cm. La condition de validité pour le régime B est donc vérifiée.

L'épaisseur du dépôt du Cr est de 6-7 nm, elle est négligeable par rapport à la profondeur de pénétration en volume du traceur qui est de l'ordre de 600 nm. Ce cas de figure est celui de la solution couche mince et peut être également vérifié par la relation suivante :

$$- h \ll \sqrt{Dv \cdot t}$$

Dans notre cas,  $(Dv \cdot t)^{1/2}$  vaut  $2.10^{-5}$  cm et est bien supérieur à l'épaisseur de dépôt,  $h$ , de  $7.10^{-7}$  cm.

Le profil de diffusion présente deux parties :

- une première partie jusqu'à une profondeur de 600 nm correspondant à la diffusion en volume du traceur isotopique
- une deuxième partie, au-delà de 600 nm, correspondant à la diffusion aux joints de grains.

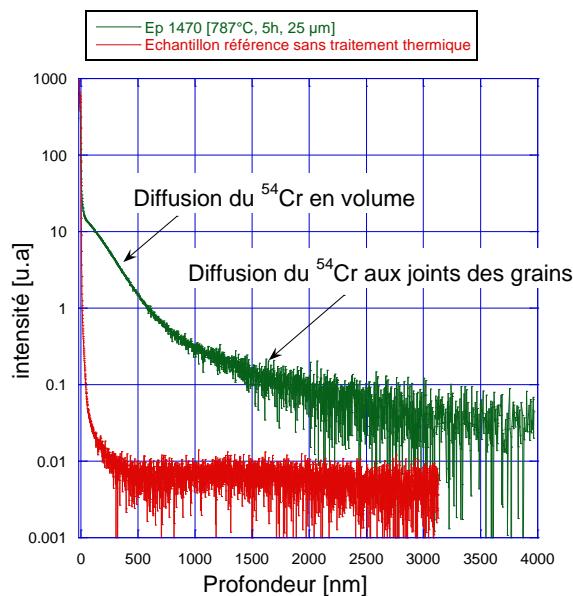


Figure 4.31. Profil de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  aux joints de grains dans l'alliage 600 à 787°C

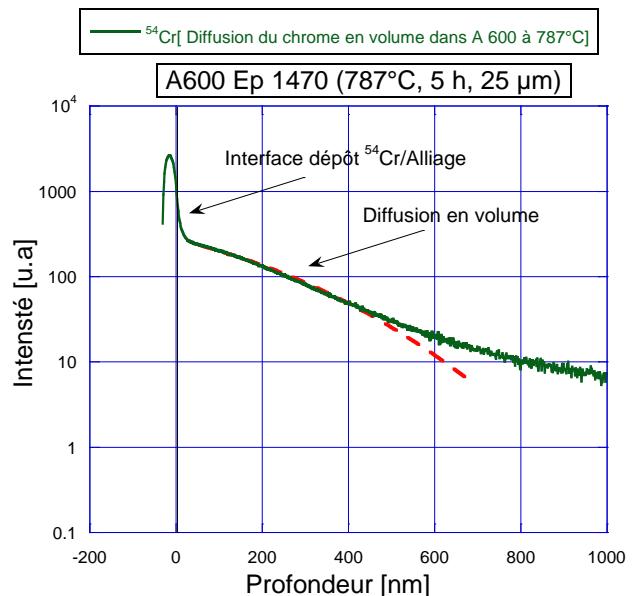


Figure 4.32. Zoom sur la première partie du profil de diffusion du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$

La détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains se fait en utilisant la méthode de Whipple-Le Claire [Le Claire, 1963].. Cette méthode nécessite de connaître le coefficient de diffusion en volume estimé à l'aide de la loi d'Arrhenius. D'après le paragraphe 4.2.1, le coefficient de diffusion en volume à 787°C est égal à  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il est possible de vérifier si cette valeur est comparable à celle obtenue après exploitation du profil de diffusion du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$  issu de l'analyse par GDMS.

Le coefficient de diffusion en volume mesuré à partir du profil de la Figure 4.32 est de  $2.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Il est identique à celui déterminé sur le monocristal d'Alliage 600.

La Figure 4.33 représente le profil du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$  pour l'Alliage 600 traité à  $787^\circ\text{C}$  pendant 5 heures ainsi que l'ajustement permettant la détermination du coefficient de diffusion aux joints de grains. En considérant une épaisseur de joint de grains  $\delta$  de  $1.10^{-7} \text{ cm}$  et un facteur de ségrégation  $s$  de 1, la valeur du coefficient de diffusion aux joints de grains est de  $(9\pm6).10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . De plus, on trouve  $\beta= 41$  et  $\alpha= 3.10^{-3}$ . Les conditions de validité d'application de la méthode Whipple-Le Claire sont donc vérifiées:

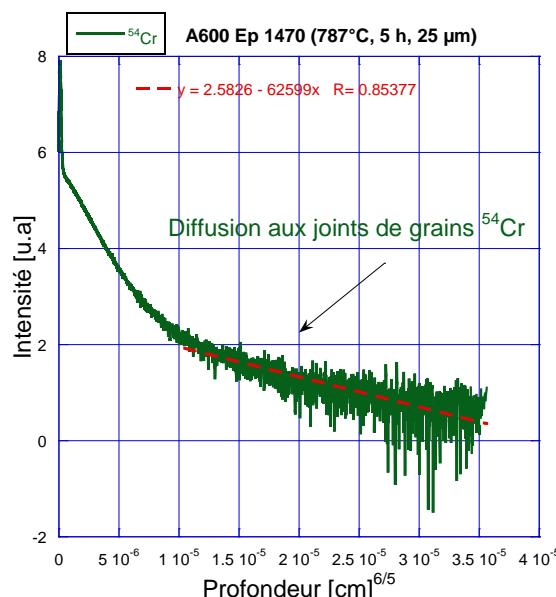


Figure 4.33. Profil de diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  aux joints de grains dans l'Alliage 600 à  $787^\circ\text{C}$  pendant 5h

L'exploitation des profils n'a pas permis de déterminer des coefficients de diffusion pour les conditions suivantes:

- $600^\circ\text{C}$  pendant 10 heures
- $500^\circ\text{C}$  pendant 30 heures
- $405^\circ\text{C}$  pendant 1616 heures

La difficulté d'exploitation des profils de diffusion aux températures citées ci-dessus, peut être attribuée à la microstructure de l'Alliage 600 utilisée au cours de cette étude. En effet, ce matériau, issu de la coulée industrielle WL 344 présente de nombreux carbures aussi bien aux joints de grains qu'en volume. La présence de ces carbures pourrait influencer la cinétique de diffusion du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$  dans les joints de grains.

Or, des études faites dans la littérature [Huntz, 1979], [Guireldenq, 1980] et [Chen 2003] sur l'influence de la teneur en carbone dans l'alliage sur la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains ont montré que celle-ci a une influence significative sur l'énergie d'activation. À titre d'exemple, la Figure 4.34 présente les points expérimentaux obtenus par [Huntz, 1979] entre  $800^\circ\text{C}$ - $1250^\circ\text{C}$  sur la diffusion du chrome aux joints de grains dans un alliage Ni-20%Cr avec des teneurs massiques en carbone dans l'alliage de 0,06%, 0,01% et 0,0015%. La taille de grains est de l'ordre de 1 mm. Il est à noter que l'alliage avec une teneur en carbone de 0,06% présente des carbures de chrome intergranulaires  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Le point expérimental obtenu au cours de cette étude (losange rouge) est également ajouté sur la

Figure 4.34. Pour rappel, la teneur massique en carbone dans notre Alliage 600 est de 0,06% et de nombreux précipités sont également présents aux joints de grains (voir Figure 3.10).

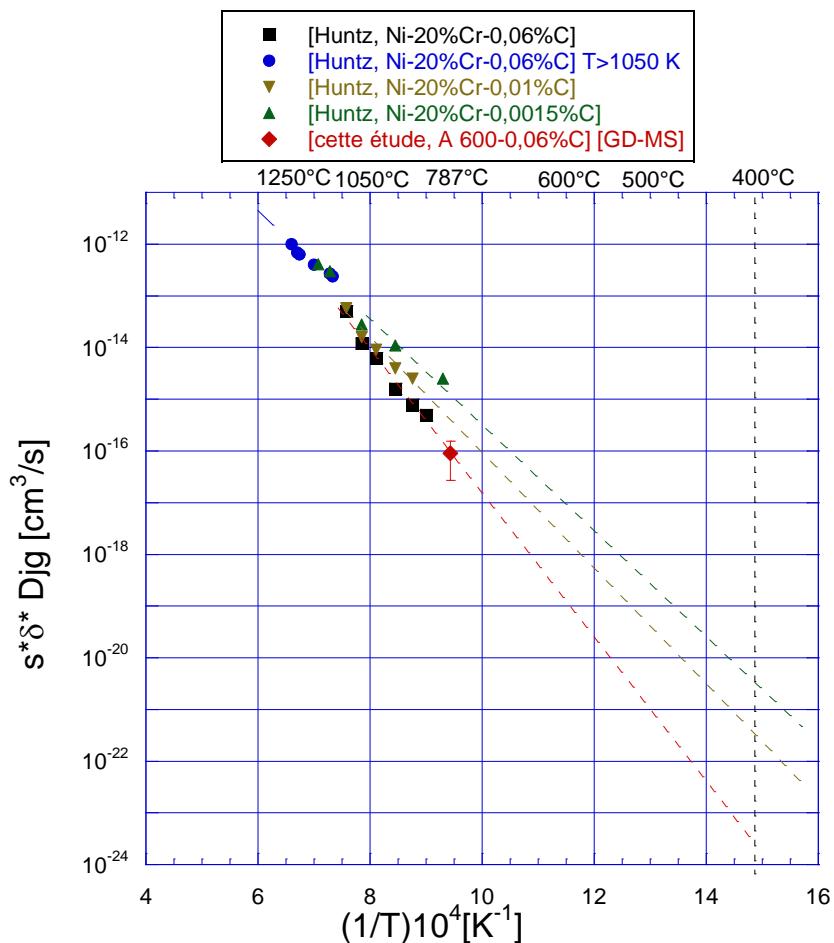


Figure 4.34. Variation en échelle semi-logarithmique de  $s^*\delta^* D_{\text{Jg}}$  en fonction de l'inverse de température pour la diffusion du Cr dans les alliages Ni-Cr pour différentes teneur en C [Huntz, 1979]

Les travaux de Huntz ont montré que :

- d'une part, lorsque la température est supérieure à 1050°C, l'énergie d'activation aux joints de grains vaut  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$  quelle que soit la teneur en carbone dans l'alliage. Dans cette gamme de température, quelle que soit la teneur en carbone, les carbures sont remis en solution et les joints de grains ne contiennent pas ou peu de carbures.
- d'autre part, lorsque la température est inférieure à 1050°C l'énergie d'activation aux joints de grains pour un l'alliage contenant une teneur massique en carbone de 0,06% vaut  $266 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , alors que pour un alliage avec une teneur massique en carbone de 0,0015% cette énergie vaut  $195 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ce résultat pourrait être explique soit par la teneur en carbone de l'alliage ou par sa microstructure.

Les lignes pointillées sur la Figure 4.34 représentent les régressions linéaires obtenues à partir de points expérimentaux de Huntz extrapolées à plus basse température (400°C). Il faut remarquer que le point expérimental (losange rouge) obtenu au cours de cette étude (787°C) sur la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 est cohérent avec l'extrapolation de Huntz pour un alliage présentant une teneur massique en carbone équivalente (ligne pointillé rouge). En utilisant la loi d'Arrhenius, pour ce matériau, on peut

déterminer le coefficient de diffusion par extrapolation à 500°C et ensuite calculer une distance de pénétration. Le coefficient de diffusion aux joints de grains obtenu par extrapolation à 500°C vaut  $1.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et la distance de pénétration est de l'ordre de 350 nm. Or, les analyses des profils GDMS montrent qu'il n'y a pas de différence entre le profil traité thermiquement à 500°C et celui de référence sans traitement thermique. Cet effet peut être dû au fait que la densité des précipités ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) aux joints de grains est importante. Ces carbures pourraient freiner la diffusion du chrome aux joints de grains en raison de l'affinité du chrome avec le carbure notamment. D'autre part il serait intéressant de vérifier si le traitement thermique de diffusion modifie la densité et la taille des carbures de chrome, ce qui pourrait aussi modifier les propriétés du joint de grains au cours du traitement thermique. Enfin, le traitement thermique pourrait modifier la répartition du chrome dans l'alliage 600 ( $^{52}\text{Cr}$ ) et ainsi modifier la comportement en diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  issu du dépôt.

Suite à ces essais, nous pouvons conclure que :

- les résultats à 787 °C sont exploitables. Le coefficient de diffusion aux joints de grains pour cette température vaut  $(9 \pm 6) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,
- le coefficient de diffusion en volume dans l'alliage 600 mesuré par GD-MS sur l'échantillon traité à 787°C est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur le monocristal à 787°C par SIMS,
- les expériences réalisées à 405 °C, 500°C et 600°C sont difficilement exploitables. Le signal du traceur isotopique  $^{54}\text{Cr}$  sur ces échantillons est au même niveau que celui mesuré sur l'échantillon de référence sans traitement thermique indiquant que la diffusion du chrome n'est pas mesurable par les techniques d'analyses utilisées. Il est proposé que la cinétique de diffusion soit ralentie par la présence de carbone et / ou de carbures aux joints de grain.

#### 4.2.4. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome dans l'alliage 600

La Figure 4.35 présente la variation, en échelle semi-logarithmique, des coefficients de diffusion du chrome dans l'alliage 600 en fonction de l'inverse de la température (1/T). Sur cette figure sont ajoutés les points expérimentaux de la littérature (losanges noirs pour la diffusion en volume et triangles noirs pour la diffusion aux joints de grains) qui ont été obtenus à partir de la diffusion du  $^{51}\text{Cr}$  dans l'alliage 600. Les extrapolations jusqu'à 300°C sont représentées par les lignes pointillées.

La Figure 4.35 montre que les résultats expérimentaux en volume, obtenus au cours de cette étude, sont cohérents avec les données de la littérature. Les paramètres de la loi d'Arrhenius identifiés à partir des points de la littérature additionnés de nos points expérimentaux conduisent aux relations suivantes :

- Pour la diffusion du chrome en volume :

$$Dv = (1,6) \cdot 10^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{254 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

- Pour la diffusion aux joints de grains :

$$s * \delta * D_{jg} = (1,9) \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{175 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{s}$$

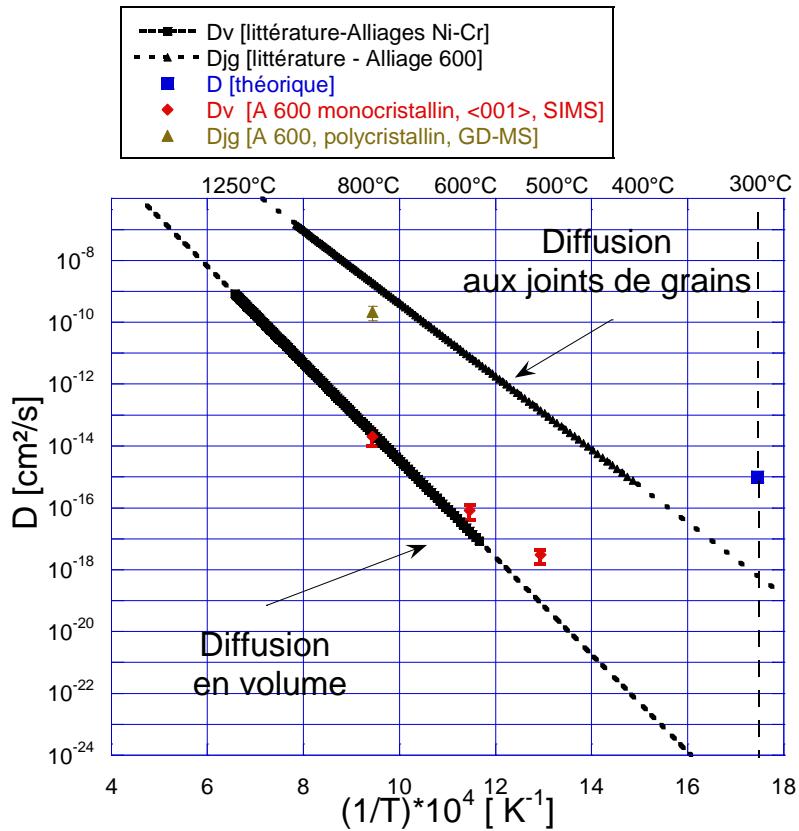


Figure 4.35. Variation de  $\log D$  en fonction de l'inverse de la température. Représentation d'ensemble des points expérimentaux obtenus concernant la diffusion du  $^{54}\text{Cr}$  dans l'Alliage 600 en volume et aux joints de grains.

### 4.3. Synthèse des mesures des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur / Alliage 600

Ce paragraphe a pour objectif de synthétiser l'ensemble des résultats expérimentaux qui ont été obtenus au cours de cette étude et de les comparer à ceux issus de la littérature (Figure 4.36).

Nos résultats expérimentaux ont été obtenus par :

- SIMS pour la diffusion en volume du chrome dans le nickel pur monocristallin et l'Alliage 600 monocristallin dans la gamme de températures 405-787°C,
- GD-OES pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur dans la gamme de températures 405°-787°C,
- GD-MS pour la diffusion du chrome aux joints de grains dans l'Alliage 600 à 787°C. Les analyses faites pour les échantillons traités à 405°C, 500°C et 600°C n'ont pas permis de mesurer de coefficients de diffusion aux joints de grains pour ces températures.

Les résultats expérimentaux pour la diffusion du chrome en volume dans le nickel pur sont représentés par les losanges verts sur la Figure 4.36 et ont été obtenus entre 405°C et 787°C. L'ensemble des points de mesure (issus de la littérature) et ceux obtenus au cours de cette étude (Alliage 600 et Ni) permet d'identifier deux lois d'Arrhenius. Les régressions linéaires sont présentées sur la figure 4.36 par les lignes pointillées (rouge pour le volume et bleu pour les joints de grains).

La première concerne la diffusion en volume et s'exprime par :

$$Dv = (3 \pm 1) \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{(232 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4.6)$$

La seconde concerne la diffusion aux joints de grains et s'exprime par :

$$s * \delta * D_{\text{Jg}} = (1,5 + 0,8) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{218 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{s} \quad (4.7)$$

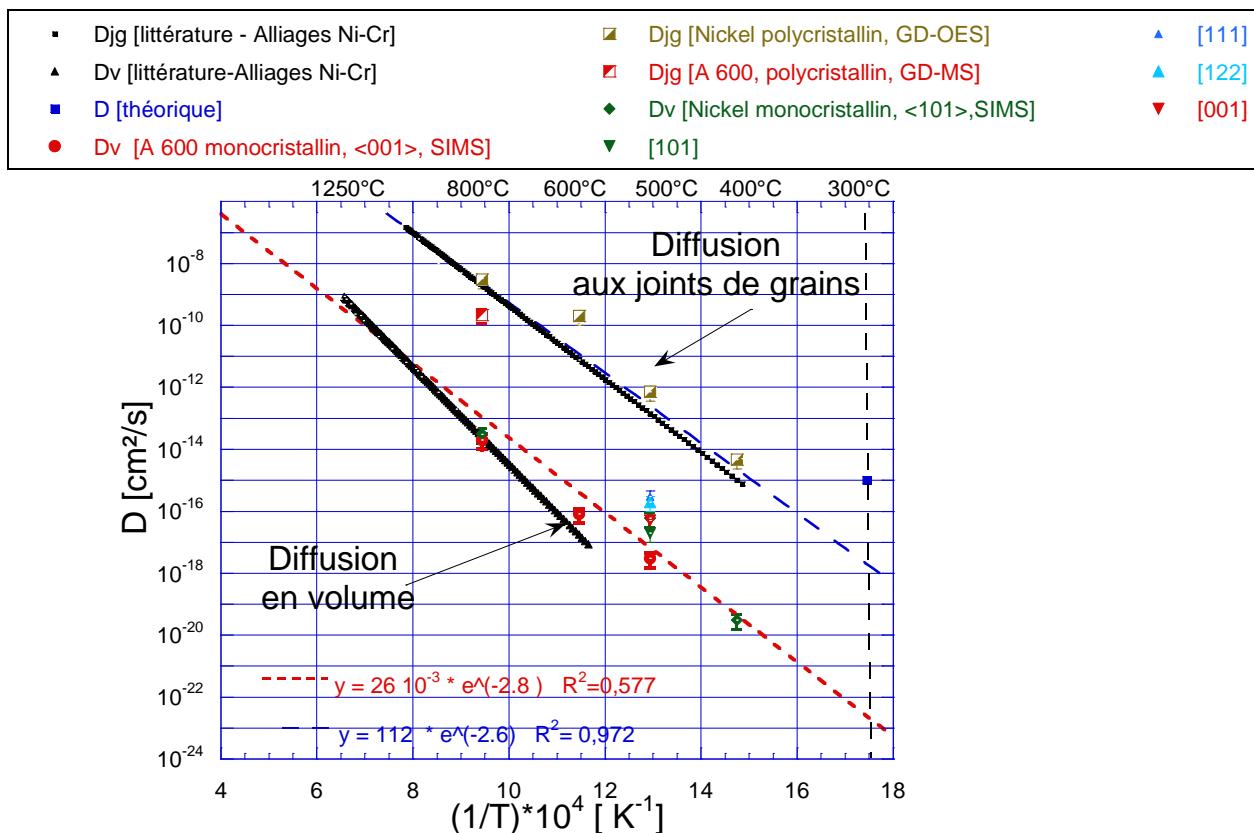


Figure 4.36. Variation de  $\log D$  en fonction de l'inverse de la température. Représentation de l'ensemble des points expérimentaux obtenus concernant la diffusion du chrome dans le nickel et dans l'Alliage 600 en volume et aux joints de grains.

#### 4.4. Comparaison avec les cinétiques de diffusion estimées en CSC

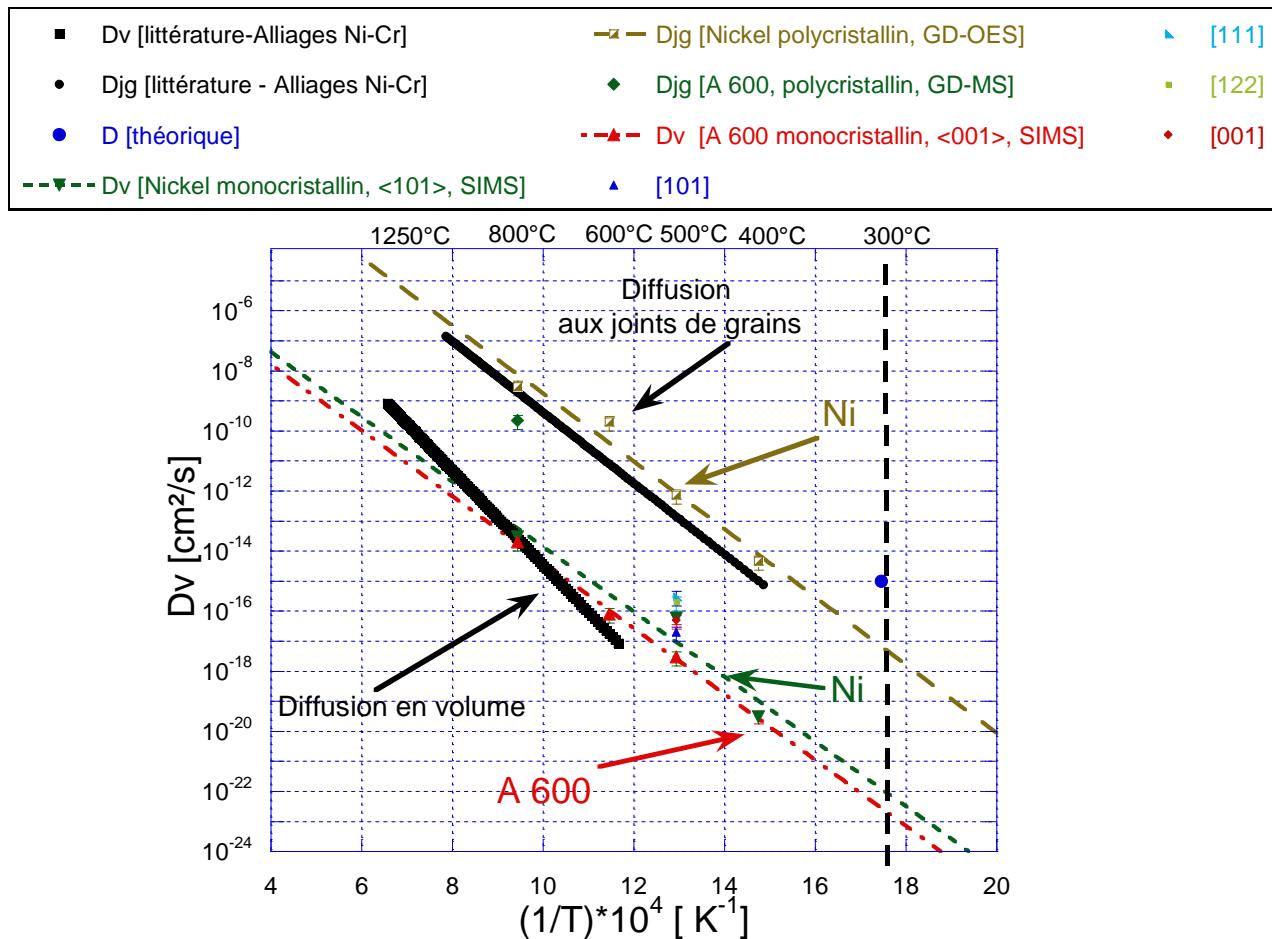


Figure 4. 37. Variation de log D en fonction de l'inverse de la température. Extrapolation des résultats jusqu'aux températures représentatives du milieu primaire.

[Laghoutaris, 2009] a mis en évidence sur les fissures de CSC :

- une distance d'appauvrissement en volume en pointe de fissure de l'ordre de 20 nm qui se forme pendant une durée d'environ 600 secondes (cf. paragraphe §2.4), cette zone déchromée étant située d'un seul côté du joint de grain. La longueur de la zone appauvrie en chrome dans le joint de grain en avant de la pointe de fissure est d'environ 200 nm.
- une répartition dissymétrique de l'oxyde de chrome observée en pointe de fissure.

C'est pourquoi l'objectif du prochain paragraphe consiste à simuler les profils de déchromisation à partir des coefficients extrapolés à 300°C, température de fonctionnement des REP. Le calcul a été fait en utilisant la deuxième loi de Fick et en faisant l'hypothèse que la teneur en chrome initiale dans le matériau est de 16 %.

Les profil de déchromisation ont été tracés pour différentes durées. Il a été choisi de tracer ceux correspondant aux durées pour lesquelles la longueur de la zone appauvrie en chrome (teneur de l'ordre de 10 % dans la zone appauvrie) correspondant approximativement à celles des observations de [Laghoutaris, 2009].

La Figure 4.38 présente la simulation des profils de déchromisation en volume à 300°C:

- le coefficient de diffusion en volume du chrome extrapolé à partir de données (profil rouge) obtenues sur l'Alliage 600 monocristallin de direction cristallographique <001> parallèle avec la normale à la surface,
- le coefficient de diffusion en volume du chrome extrapolé à partir de données (profil bleu) obtenues sur le nickel pur monocristallin de direction cristallographique <101> parallèle avec la normale à la surface.

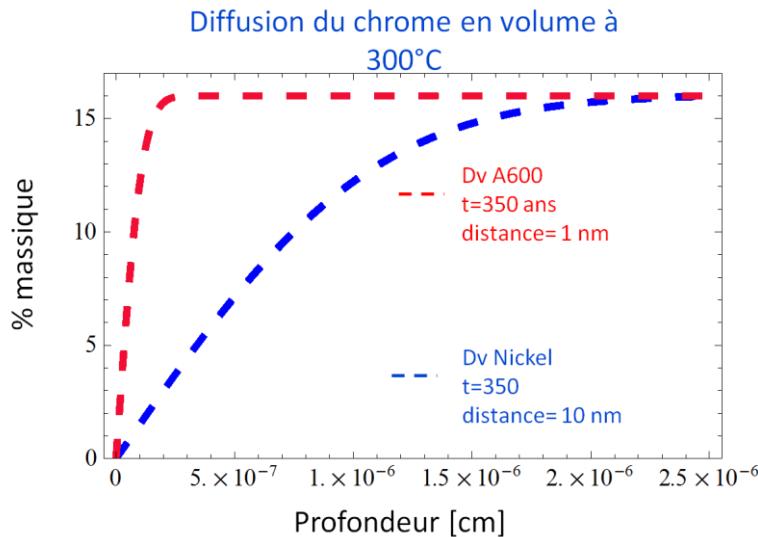


Figure 4.38. Simulation des profils de diffusion en volume en considérant des coefficients de diffusion extrapolés à 300°C pour une durée de 350 ans.

Le calcul montre que, pour une durée de 350 ans:

- la diffusion en volume est de l'ordre de 1 nm (profil rouge) avec la loi déterminée pour l'Alliage 600
- la diffusion en volume est de l'ordre de 10 nm (profil bleu) avec la loi de nickel pur

Ces calculs ne peuvent donc pas expliquer l'appauprissement en chrome observé en pointe de fissure en considérant les coefficients de diffusion du chrome en volume.

En ce qui concerne la diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel, le même exercice a été fait en utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C. Sur la Figure 4.39 le profil montre qu'il faut environ 7000 h pour former une zone appauvrie d'environ 100 nm.

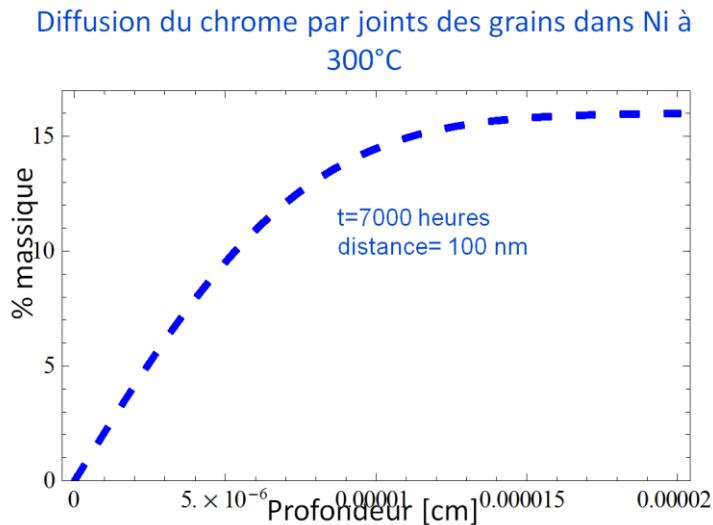


Figure 4.39. Simulation des profils de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel en considérant le coefficient de diffusion extrapolé à 300°C.

Ce résultat montre que la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains est bien plus rapide que celle en volume. Toutefois, elle ne pourrait pas expliquer la cinétique d'appauprissement en chrome en pointe de fissure de CSC observée par [Laghoutaris, 2009].

De plus, l'aspect dissymétrique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  situé d'un seul côté de joints de grains et l'appauprissement en chrome (présent aussi en volume) ne peuvent pas être expliqués par un mécanisme de diffusion uniquement aux joints de grains. En effet, dans le modèle d'oxydation sélective contrôlée par le taux de défauts local proposé par [Laghoutaris, 2009], l'auteur fait

l'hypothèse que la formation dissymétrique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est due à la présence d'une grande quantité de défauts (courts-circuits) dans le grain le plus déformé ce qui pourrait favoriser la cinétique de diffusion. C'est pourquoi l'objet du prochain paragraphe est d'étudier l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de diffusion du chrome en volume dans le nickel.

#### 4.5. Effet de la déformation sur le coefficient de diffusion en volume

Puisque les valeurs de diffusion en volume et aux joints de grains ne peuvent expliquer à elles seules les cinétiques expérimentalement observées en CSC, nous allons investiguer les effets associés à la déformation plastique (statique et dynamique).

##### 4.5.1. Effet d'un pré-écrouissage sur la diffusion du chrome

Afin d'évaluer l'influence d'un pré-écrouissage sur la diffusion du chrome, des éprouvettes ont été pré-déformées par traction avant d'être traitées thermiquement. Le détail concernant cette préparation est abordé dans le paragraphe suivant.

###### 4.5.1.1. Description des essais réalisés

L'objectif est de déterminer l'influence de la densité de dislocations sur la cinétique de diffusion du chrome dans le nickel. Pour cela, des éprouvettes de nickel pur monocristallin présentant l'axe de traction parallèle à une orientation  $<001>$  sont déformées par traction jusqu'à des taux de déformation macroscopique de 4% et de 20%.

Afin de mesurer la déformation dans la longueur utile de l'éprouvette et de vérifier si cette déformation est homogène sur l'ensemble de la zone utile, les champs de déformation locaux ont été obtenus par corrélation d'images.

Comme mentionné dans le chapitre (§3.2.2.), avant les essais de traction, chaque éprouvette a été polie jusqu'à une finition à la pâte colloïdale d'alumine (OPA 0,1 $\mu\text{m}$ ) suivie d'un polissage de deux heures avec une charge de 3,2 N sur table vibrante et une finition à l'OPA (0,04  $\mu\text{m}$ ) afin d'éliminer l'écrouissage de surface créé pendant le polissage mécanique.

Un mouchetis noir sur fond blanc (comme présenté sur la Figure 4.40) a été ensuite déposé sur la surface des éprouvettes à l'aide d'un aérographe afin de mesurer *in-situ* les champs de déformation *via* une caméra numérique.

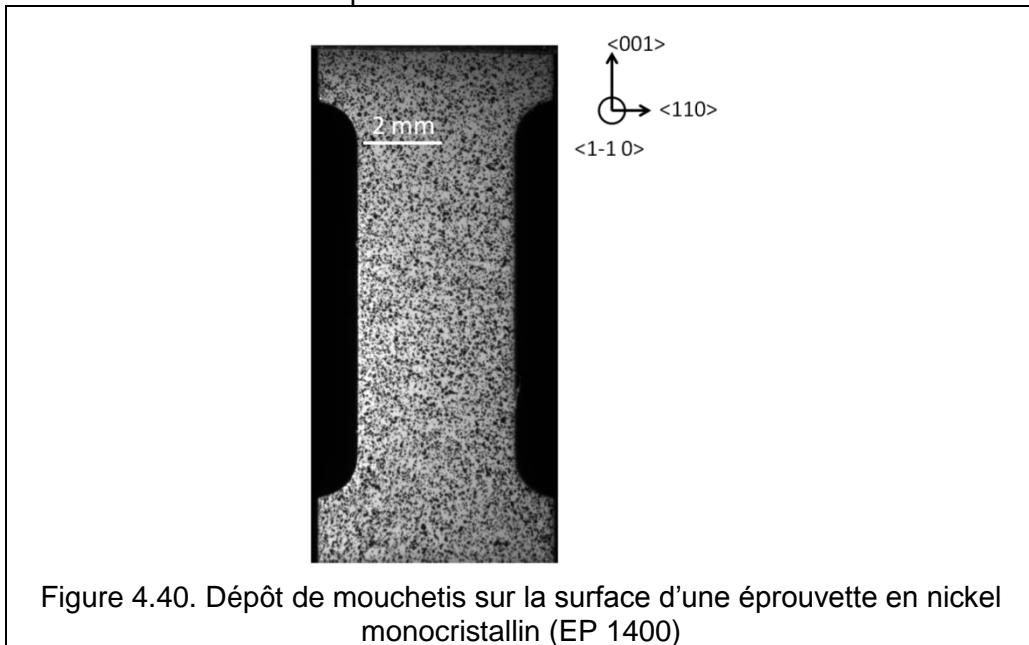


Figure 4.40. Dépôt de mouchetis sur la surface d'une éprouvette en nickel monocristallin (EP 1400)

Cette méthode permet de créer un motif aléatoire sur la surface de l'échantillon. La caméra numérique permet de prendre des images à chaque instant pendant l'essai de traction. Puis, par corrélation d'images prises à deux temps d'acquisition différents, les champs de déplacement sont mesurés [Grédac & Hild, 2011]. Enfin, les champs de déformation sont obtenus par dérivation

numérique des champs de déplacement à partir des premiers voisins. Les champs de déformation sur la partie utile des éprouvettes, ont été traités avec le logiciel CORELLI sous MATLAB [Hild, 2002].

La mise en place et le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude sont présentés sur la Figure 4.41 et la Figure 4.42. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Instron du Centre des Matériaux avec une vitesse de déplacement de la traverse fixée à 10  $\mu\text{m/s}$ . La face sur laquelle a été déposé le mouchetis est filmée en permanence par une caméra numérique (résolution 1392x1040 pixels) et une image est prise toutes les secondes.

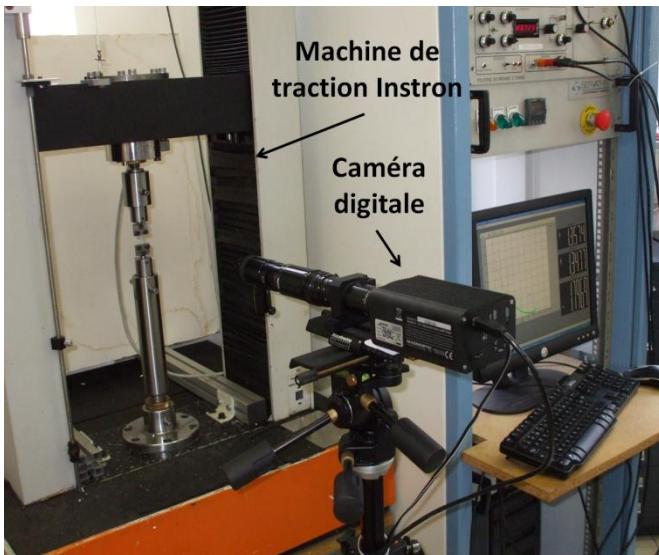


Figure 4.41. Vue de la machine de traction et de la caméra numérique utilisée pour l'acquisition des images

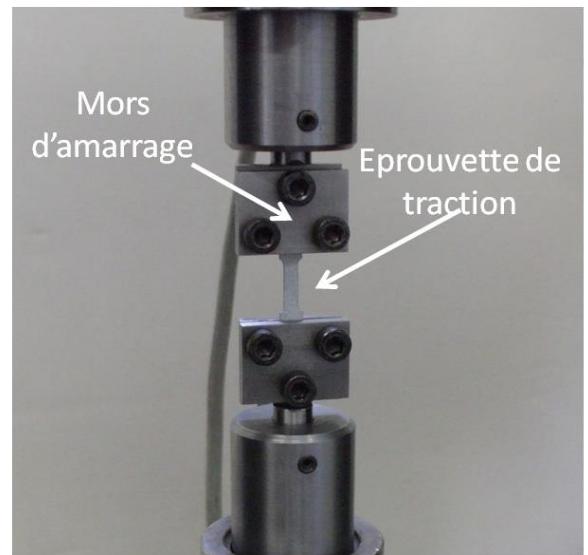


Figure 4.42. Zoom sur la mise en place de l'éprouvette (Ep 1400)

#### 4.5.1.2. Nickel pur

La Figure 4.43 présente les superpositions des réponses expérimentales contrainte [MPa] en fonction de la déformation pour ces essais. Il faut remarquer que les courbes de traction sont reproductibles.

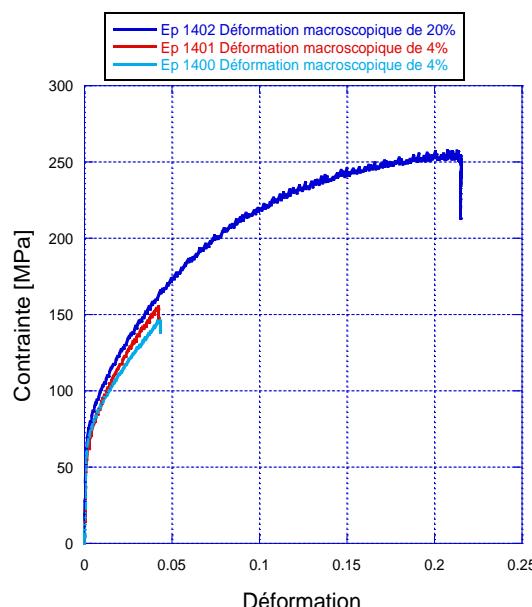


Figure 4.43. Superposition des courbes de traction obtenues à température ambiante sur les éprouvettes en nickel monocristallin (éprouvettes EP1400, EP1401 et EP1402)

Sur les figures 4.44, 4.45 et 4.46 sont présentés les champs de déformation (déformation équivalente de Von Mises) mesurés sur les éprouvettes EP1400 et EP1401 après une déformation macroscopique de 4% et sur l'éprouvette EP1402 après une déformation macroscopique de 20%. On peut constater que la déformation est homogène dans la zone centrale de la partie utile pour chaque éprouvette. La moyenne du champ de déformation mesuré par corrélation d'images est cohérente avec les valeurs de déformation macroscopique visées. Les figures 4.47, 4.48, 4.49 présentent les champs de déformations réalisés sur ces éprouvettes mais avec une amplitude de l'échelle de couleurs plus faible. Ces figures mettent en évidence que la déformation est homogène pour l'éprouvette EP 1401 sur la partie centrale de l'éprouvette. En revanche, les éprouvettes EP 1400 et EP 1402 présentent une hétérogénéité de déformation. Notamment, à proximité des congés, une déformation de 7% et de 30% est mesurée, respectivement, sur l'éprouvette EP 1400 et sur l'éprouvette EP 1402. Cette forte localisation de la déformation à proximité des congés peut être attribuée à la géométrie de l'éprouvette. Par conséquent, les analyses SIMS seront réalisées dans les zones des éprouvettes qui présentent une déformation homogène (la taille d'un cratère SIMS est de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$  pour une zone analysée de 30  $\mu\text{m}$ ). Les résultats sont présentés successivement pour chaque éprouvette.

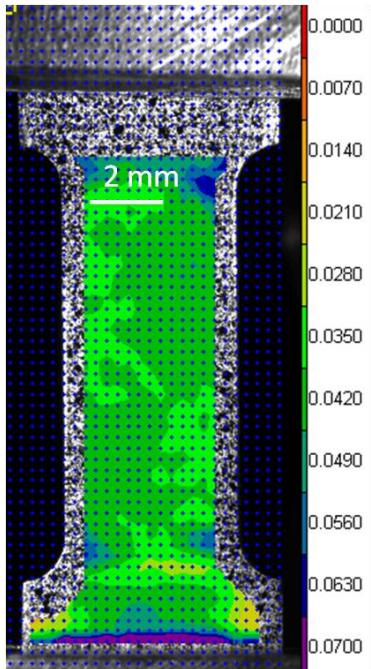


Figure 4.44. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1401 déformation moyenne de 4%

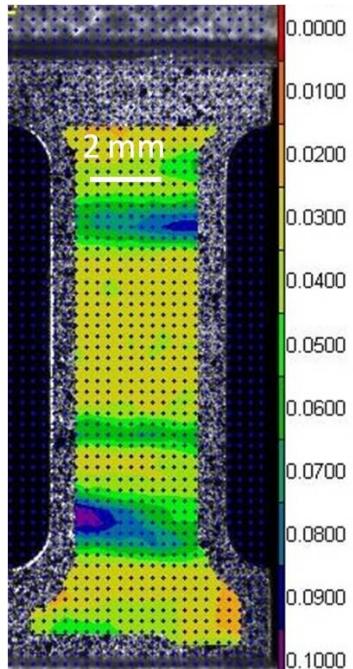


Figure 4.45. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1400 déformation moyenne de 4%

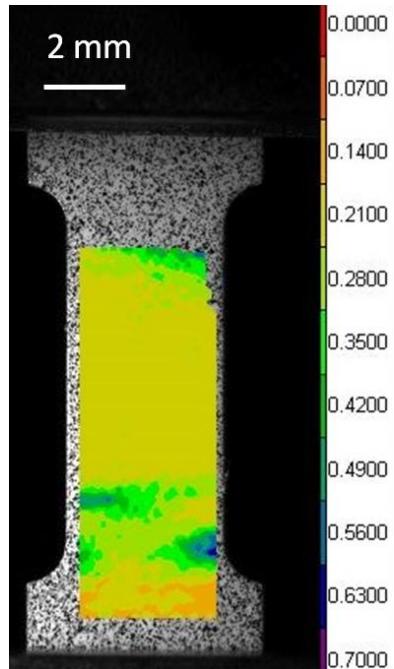


Figure 4.46. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1402 déformation moyenne de 20%

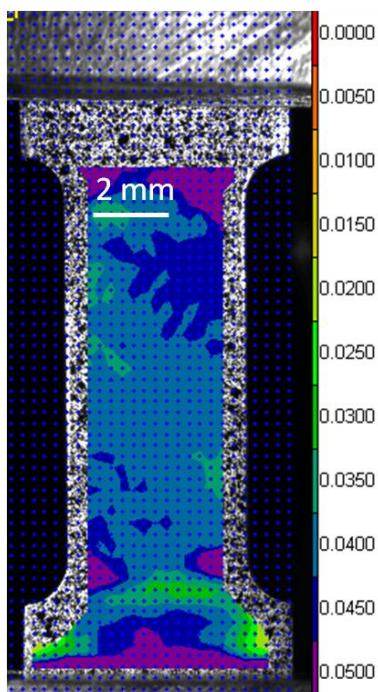


Figure 4.47. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1401 déformation moyenne de 4%

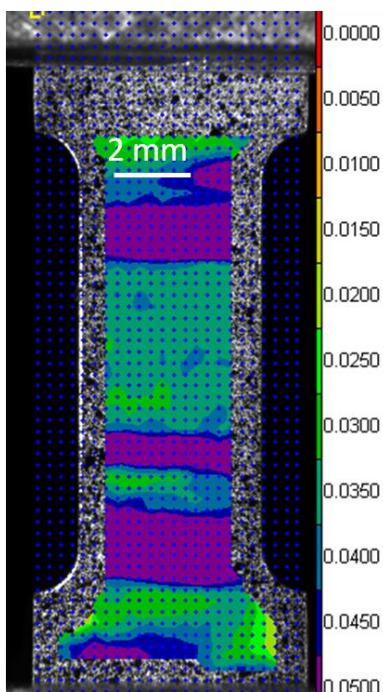


Figure 4.48. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1400 déformation moyenne de 4%

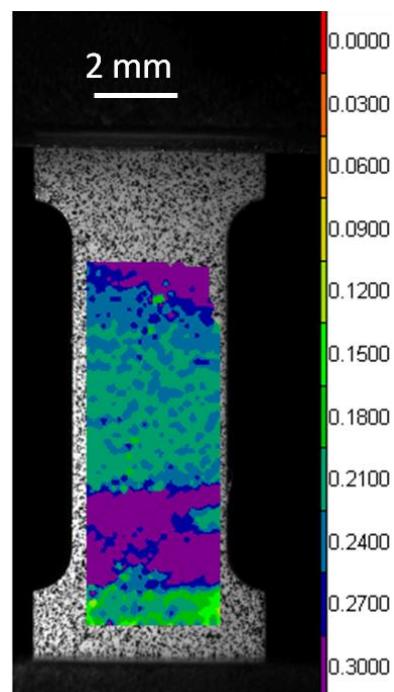


Figure 4.49. Champs de déformation équivalente de Von Mises EP1402 déformation moyenne de 20%

Le Tableau 4.12 présente une synthèse des conditions expérimentales ainsi que les analyses SIMS réalisées sur les éprouvettes pré-écrouis en nickel monocristallin.

Référence éprouvette	Matériau	État surface	Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	Pré-écrouissage macro	Température [°C]	Durée de traitement thermique [heures]	Références Analyses SIMS
Ep 1401	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant l'essai de traction	<101>	4%	500	30	G1 Ep1401 G2 Ep 1401 D 11071
Ep 1400	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant et après l'essai de traction	<101>	4%	487	30	D 11032 D 11034
Ep 1402	Nickel	Finition colloïdale à l'OPA + polissage à table vibrante avant et après l'essai de traction	<101>	20%	487	30	D 11050 D 11051

Tableau 4.12. Synthèse de conditions expérimentales réalisées sur les éprouvettes en nickel monocristallin pré-écrouies

#### 4.5.1.2.1. Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 4% sur éprouvettes de nickel pur monocristallines d'orientation <101>

Un dépôt de chrome de 7 nm en surface a été effectué après les essais de traction. Puis, un traitement thermique de diffusion a été réalisé à 500°C sous vide pendant 30 heures.

Les analyses SIMS réalisées sur l'éprouvette EP 1401 sont les suivantes : G1 EP1401, G2 EP1402 et D11071. Les profils de diffusion sont superposés sur la Figure 4.50. Les analyses ont été réalisées sur la zone centrale de la partie utile de l'éprouvette où la déformation locale est de 4,23%. Ces analyses sont reproductibles.

On doit mentionner que pour le calcul du coefficient de diffusion due à l'écrouissage, nous devrons appliquer la méthode de Le Claire-Rabinovitch, décrite au paragraphe §2.3.4.1. Or, les analyses SIMS réalisées sur l'éprouvette pré-écrouie montrent que les profils de diffusion du chrome sont similaires à ceux obtenus sur l'éprouvette non-déformé Ep 1409 (Figure 4.51). De plus, la pénétration en profondeur du chrome est de l'ordre de 60 nm, inférieure à celle obtenu sur l'éprouvette non-déformé (100 nm). Il faut remarquer que le profil de diffusion obtenu sur l'éprouvette déformée ne correspond pas à un profil de diffusion pour le régime B de diffusion c'est-à-dire une diffusion en volume gaussienne suivie d'un profil linéaire le long des dislocations. Les conditions pour le régime de diffusion B ne sont donc pas réunies pour effectuer un dépouillement avec cette méthode.

Dans ces conditions, afin de calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, nous avons suivi la même procédure de calcul que celle présentée dans le § 3.4.1. Le Tableau 4.13 donne les valeurs des coefficients de diffusion du chrome qui ont été obtenues à partir des analyses SIMS (G1 EP1401, G2 EP1401, D11071).

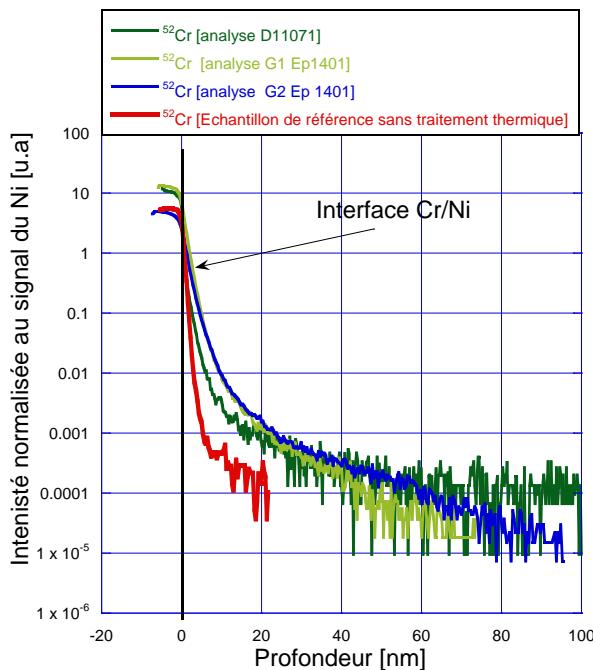


Figure 4.50. Superposition des profils SIMS de diffusion du chrome obtenus sur l'éprouvette EP1401 (4% de déformation macroscopique)

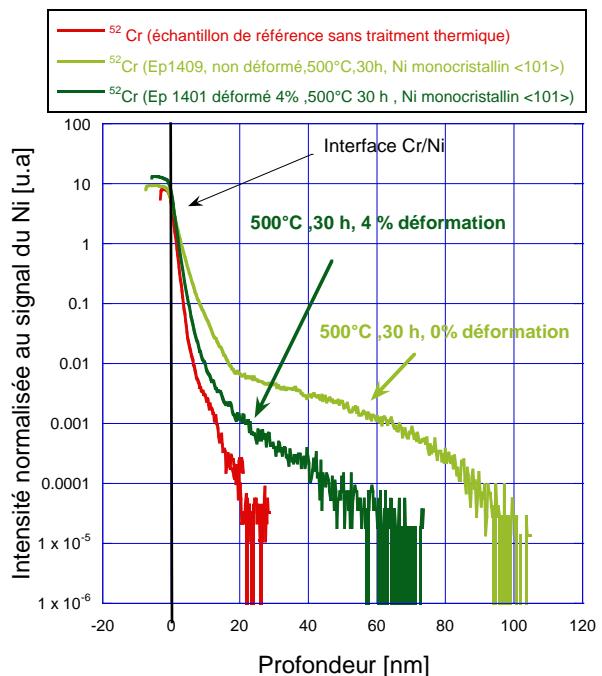


Figure 4.51. Superpositions de profils de diffusion obtenus sur l'échantillon non déformé (EP1409) et l'éprouvette déformée de 4% (EP1401) à 500°C pendant 30 heures.

Référence SIMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)					Écart
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv max moy	Dv moy	Dapp	Dv min	
G1 EP1401	Profil 1	120	85	63	$4,5.10^{-17}$	$3,7.10^{-17}$	$3,2.10^{-17}$	$2,9.10^{-17}$	$7,7.10^{-18}$	$2,06.10^{-17}$
	Profil 2	109	78	72	$2,9.10^{-17}$		$1,8.10^{-17}$		$1,4.10^{-17}$	
	Profil 3	91	76	68	$2,3.10^{-17}$		$1,8.10^{-17}$		$1,2.10^{-17}$	
G2 EP1401	Profil 1	125	99	89	$4,2.10^{-17}$	$3,7.10^{-17}$	$3,6.10^{-17}$	$2,9.10^{-17}$	$3,1.10^{-17}$	$2,06.10^{-17}$
	Profil 2	132	101	97	$5,9.10^{-17}$		$4,6.10^{-17}$		$3,4.10^{-17}$	
	Profil 3	118	110	91	$5,1.10^{-17}$		$4,1.10^{-17}$		$3,1.10^{-17}$	
D11071	Profil 1	264	245	224	$2,4.10^{-17}$	$3,7.10^{-17}$	$2,1.10^{-17}$	$2,09.10^{-17}$	$1,76.10^{-17}$	$2,06.10^{-17}$
	Profil 2	260	244	225	$2,3.10^{-17}$		$2,09.10^{-17}$		$1,77.10^{-17}$	

Tableau 4.13. Synthèse des coefficients de diffusion obtenus sur EP1401 après une déformation macroscopique de 4%.

La valeur finale de  $D_v$  estimée pour cette éprouvette est de  $D_v = (4 \pm 3) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Le Tableau 4.13 met en évidence une forte dispersion dans les profondeurs de cratère mesurées. La rugosité observée en fond de cratère résulte très probablement de la rugosité de surface issue de l'émergence des lignes de glissement générées pendant l'essai de traction. Par conséquent, après l'essai de traction et avant le dépôt de chrome, un polissage à l'OPA et par table vibrante a été réalisé sur l'éprouvette EP1400.

Le traitement de diffusion a été réalisé à  $487^\circ\text{C}$  sous vide pendant 30 heures avec un dépôt de chrome ( $^{52}\text{Cr}$ ) en surface de 7 nm d'épaisseur.

Les profils de diffusion du chrome ont été obtenus par SIMS dans la zone centrale de l'éprouvette EP1400 (Figure 4.45) afin de se trouver dans la zone présentant une déformation homogène de 4%. Les analyses SIMS réalisées sur cette éprouvette sont référencées D11032 et D11034. La superposition des profils de diffusion du chrome obtenus pour chaque analyse SIMS est présentée sur la Figure 4.52. Ces profils sont superposés avec un profil de chrome étalon obtenu sur un échantillon sans traitement thermique.

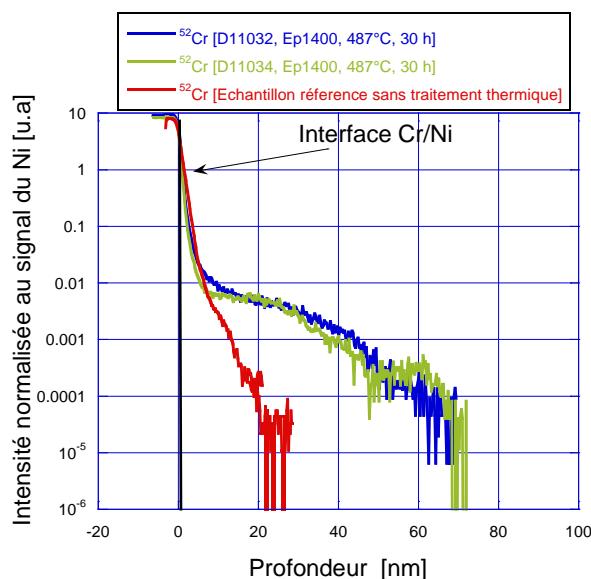


Figure 4.52. Superposition des profils SIMS obtenus sur l'éprouvette EP1400

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.14.

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Dv max	Dv moy max	Dv Moy	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)			Incertitude relative
		P max	P moy	P min				Dv moy	Dv min	Dv min moy	
D11032	Profil 1	89	86	84	$4,5.10^{-17}$	$3,5.10^{-17}$	$4,4.10^{-17}$	$3,4.10^{-17}$	$4,1.10^{-17}$	$3,1.10^{-17}$	8%
	Profil 2	77	73	72	$3,4.10^{-17}$		$3,1.10^{-17}$		$2,8.10^{-17}$		17%
	Profil 3	85	83	79	$4,1.10^{-17}$		$4,1.10^{-17}$		$3,8.10^{-17}$		7%
D11034	Profil 1	84	81	77	$3,6.10^{-17}$	$3,4.10^{-17}$	$3,5.10^{-17}$	$3,1.10^{-17}$	$2,9.10^{-17}$	$2,6.10^{-17}$	19%
	Profil 2	80	74	73	$3,1.10^{-17}$		$3,1.10^{-17}$		$2,6.10^{-17}$		16%
	Profil 3	74	73	70	$2,7.10^{-17}$		$2,6.10^{-17}$		$2,5.10^{-17}$		7%

Tableau 4.14. Synthèse des valeurs des coefficients de diffusion obtenues sur EP1400 après une déformation macroscopique de 4%

La valeur obtenue pour le coefficient de diffusion en volume pour l'éprouvette EP1400 est de  $D_v = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

On peut mettre en évidence que l'incertitude de mesure obtenue sur cette éprouvette est beaucoup plus faible que sur l'éprouvette EP1401. En effet, nous avons une incertitude relative de 10% sur l'estimation de la profondeur sur l'éprouvette EP1400. On peut donc conclure que le fait de polir l'éprouvette après l'essai mécanique améliore l'estimation du coefficient de diffusion du chrome sans en modifier l'ordre de grandeur. La valeur retenue pour le coefficient de diffusion en volume pour une déformation de 4% sera  $D_v = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

#### 4.5.1.2.2. Mesure du coefficient de diffusion du chrome après déformation de 18 % sur une éprouvette de nickel pur monocristallin d'orientation <101>

Comme pour l'éprouvette précédente, cette dernière a été polie à l'OPA sur table vibrante avant le dépôt de chrome afin d'éliminer la rugosité de surface générée lors de l'essai de traction. Le traitement de diffusion a été réalisé à une température de 487°C pendant 30 heures. Des analyses SIMS ont été réalisées sur la partie centrale de l'éprouvette dans la zone déformée de façon homogène, soit de 18%. La Figure 4.53 présente la superposition des profils référencés (D11050, D11051). On peut observer qu'il n'y a pas une grande différence d'étalement du profil du chrome par rapport au profil du chrome de l'échantillon de référence.

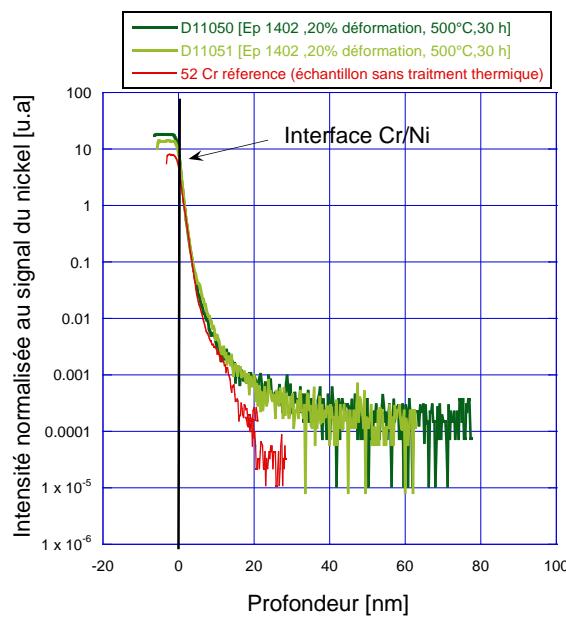


Figure 4.53. Superposition des profils SIMS de diffusion du chrome obtenus sur EP1402 après une déformation macroscopique de 20%

Pour calculer les coefficients de diffusion, la partie de la courbe ajustée est comprise entre 20 nm et 50 nm de profondeur. Sur le Tableau 4.15 sont présentés les résultats des coefficients de diffusion du chrome obtenus à partir des analyses SIMS D11050 et D11051.

Malgré le fait que l'éprouvette ait été polie après l'essai de traction, on peut constater que la rugosité de fond de cratère est importante. Le calcul des coefficients de diffusion  $D_v$  pour une déformation de 18% en prenant en compte l'incertitude due à la rugosité du cratère donne une valeur de  $D_v = (3,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

L'incertitude est plus importante que celle mesurée sur l'éprouvette déformée à 4% (EP1400). Toutefois, la valeur moyenne reste du même ordre de grandeur que celle des deux autres éprouvettes déformées à 4%.

Référence SMS	Profil	Profondeur de cratère (nm)			Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)						
		P max	P moy	P min	Dv max	Dv moy max	Dv moy	Dv moy	Dv min	Dv min moy	Incertitude relative
D11050	Profil 1	79	76	64	$5,1.10^{-17}$	$4,6.10^{-17}$	$3,6.10^{-17}$	$3,1.10^{-17}$	$1,1.10^{-17}$	$1,3.10^{-17}$	78%
	Profil 2	108	93	88	$6,1.10^{-17}$		$3,2.10^{-17}$		$1,9.10^{-17}$		68%
	Profil 3	68	56	52	$2,9.10^{-17}$		$2,3.10^{-17}$		$1,7.10^{-17}$		40%
D11051	Profil 1	89	76	44	$3,9.10^{-17}$		$3,2.10^{-17}$		$9,6.10^{-18}$		75%
	Profil 2	103	89	49	$4,5.10^{-17}$		$2,8.10^{-17}$		$1,2.10^{-17}$		73%
	Profil 3	79	76	64	$5,1.10^{-17}$		$3,6.10^{-17}$		$1,1.10^{-17}$		78%

Tableau 4.15. Synthèse des coefficients de diffusion obtenus sur EP1402 après déformation macroscopique de 20%

#### 4.5.1.2.3. Bilan des résultats sur les éprouvettes pré-écrouies

Les résultats sur les échantillons déformés sont comparés au coefficient de diffusion obtenu sur un échantillon de nickel monocristallin à l'état non déformé (EP1409) à la même température (500°C) (Tableau 4. 16, Figure 4.54). A préciser que les résultats présentés dans le tableau 4.15 des éprouvettes EP1400 et EP1402 sont obtenus par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation déterminé sur le nickel monocristallin (équation 4.1) puisque les essais ont été réalisés à 487°C et non pas 500°C. Il faut remarquer que le coefficient de diffusion en volume du chrome obtenu dans le nickel à l'état non déformé est du même ordre de grandeur que celui obtenu à l'état déformé (4% et env. 20%).

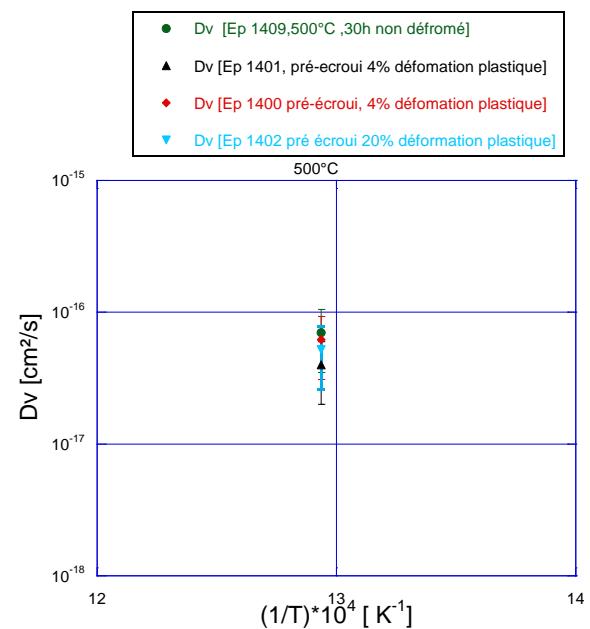
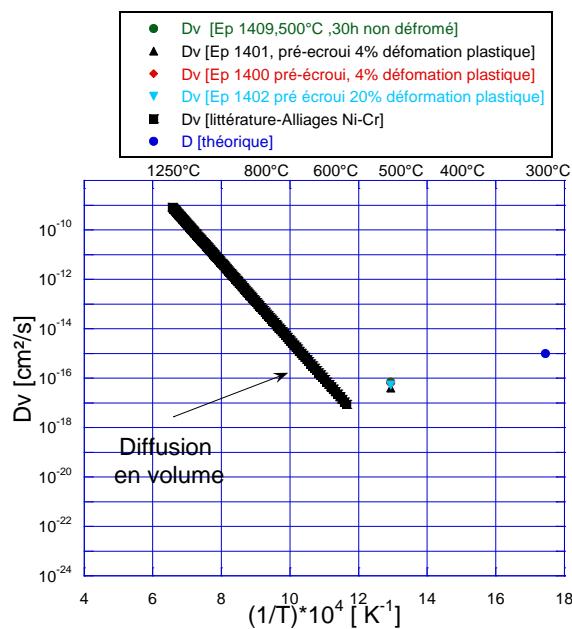
D'après nos résultats, il ne semble pas que la diffusion du chrome soit accélérée par une pré-déformation, c'est-à-dire par un préécrouissage dans le domaine plastique et par conséquent par l'augmentation de la densité des dislocations. Ceci pourrait s'expliquer par:

- un effet de piégeage du chrome autour des dislocations,
- un effet de l'orientation cristallographique du matériau monocristallin par rapport aux plans denses. Si les plans denses sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon, la direction de diffusion n'est pas parallèle à la direction de glissement des dislocations. Pour cette configuration, la diffusion pourrait donc être freinée, c'est le phénomène de diffusion générée stationnaire décrit par [Soustelle, 1998]. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'étudier la diffusion du chrome après pré-écrouissage pour différentes orientations cristallographiques,
- l'effet accélérateur ne pourrait être associé qu'au cas où la déformation et la diffusion sont concomitantes. Dans notre cas, la diffusion est réalisée sur un échantillon pré-déformé et pour lequel la vitesse de déformation plastique est nulle au moment de la diffusion.

Pour discuter la dernière hypothèse, il est proposé d'étudier la diffusion du chrome lors d'un essai de fluage effectué à 500°C.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Échantillon	EP1400	EP1401	EP1402	EP1409
Température (°C), durée (h)	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30
Déformation macroscopique	4%	4%	20%	Non déformé
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<101>
Référence analyse SIMS	D11032 D11034	G1 Ep 1401 G2 Ep 1401	D11050 D11051	G2 EP1409 G3 EP1409
D <sub>v</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(6,2±0,5).10 <sup>-17</sup>	(4±3).10 <sup>-17</sup>	(5,2±1,5).10 <sup>-17</sup>	(7±2).10 <sup>-17</sup>

Tableau 4. 16. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin à l'état pré-écroui et à l'état non déformé à 500°C. Les valeurs présentés pour EP 1400 et EP1402 sont obtenus par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation de 212 kJ. mol<sup>-1</sup> déterminée sur le nickel monocristallin.



#### 4.5.2. Effet de la plasticité sur le coefficient de diffusion

L'objet de ce paragraphe est double. Il s'agit d'une part, de mettre en évidence l'influence de la contrainte et de la vitesse de déformation viscoplastique sur la diffusion du chrome dans le nickel et d'autre part de comparer les résultats obtenus à ceux acquis sur les éprouvettes pré-écrouies.

Des essais de diffusion sous charge constante ont été réalisés à 500°C sous vide sur des éprouvettes de Ni monocristallin ayant la même géométrie que celle des échantillons pré-écrouis. Au total deux essais ont été réalisés.

Le principe du premier essai est le suivant (Ep 1689):

- Montée en température jusqu'à 500°C
- Chargement jusqu'à la limite d'élasticité
- Maintien de la force constante pendant 30 heures.

Le principe du deuxième essai est le suivant (Ep 1403) :

- Montée en température jusqu'à 500°C
- Chargement jusqu'à une déformation plastique de 2,5%,
- Maintien de la charge pendant 30 heures.

Ces essais diffèrent par leur niveau de chargement. Dans le premier cas, nous faisons l'hypothèse qu'il y a très peu de déformation plastique associée. Ceci sera vérifié lors du dépouillement de l'essai. Dans le second, la charge est choisie volontairement au-delà de la limite d'élasticité initiale du matériau. Par conséquent, ces deux essais permettent de vérifier l'effet de la contrainte et celui de la déformation plastique. Nous tenterons de discriminer l'effet de la contrainte de celui associé à la plasticité.

##### 4.5.2.1. Description des essais

Un essai de traction préliminaire à 500°C est réalisé (Figure 4.54) sur une éprouvette de nickel monocristallin <101>. La courbe contrainte – déformation ainsi obtenue a permis d'estimer les valeurs des niveaux de contrainte A et B étudiées par la suite.

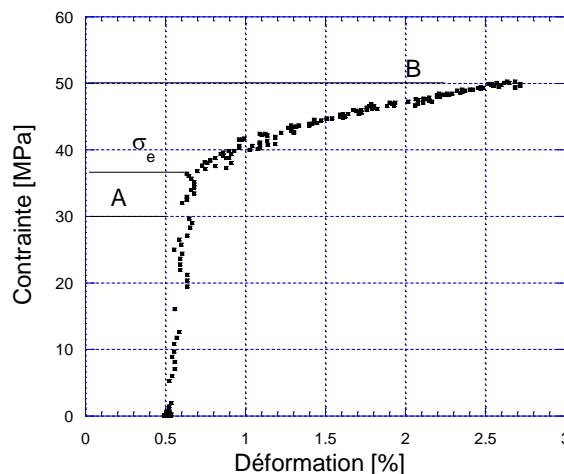


Figure 4.56. Courbe contrainte-déformation à 500°C sur le nickel monocristallin <101>.

Il est proposé, sous l'hypothèse d'absence d'effet visqueux, que le niveau de la contrainte A à imposer, pour que le chargement soit inférieur à la limite d'élasticité  $\sigma_e$  (37 MPa), soit de 30 MPa et le niveau de la contrainte B, pour que le chargement soit supérieur à la limite d'élasticité, soit de 50 MPa.

Puis, une série de tests préliminaires a été réalisée afin de mettre au point les essais de fluage et de diffusion du chrome.

Usuellement, la régulation du four est effectuée en soudant un thermocouple sur le fût de l'éprouvette. Afin d'éviter que l'opération de soudage n'indue un échauffement excessif de la couche de chrome déposée et donc un début de diffusion du chrome, la régulation est faite à l'aide d'un thermocouple soudé sur un des mors de la ligne d'amarrage.

Des essais préliminaires de calibration ont été réalisés afin de vérifier que la température imposée au niveau du mors corresponde bien à une température de 500°C au niveau de l'éprouvette. L'éprouvette utilisée pour les tests est en alliages base nickel de même géométrie que l'éprouvette monocristalline de Ni. Elle est entourée d'une feuille de tantalum pour éviter son oxydation (procédure utilisée également pour l'essai sur nickel monocristallin). Pour l'essai « réel », des copeaux de Zr sont également ajoutés afin d'améliorer encore un peu plus le piégeage de l'oxygène résiduel.

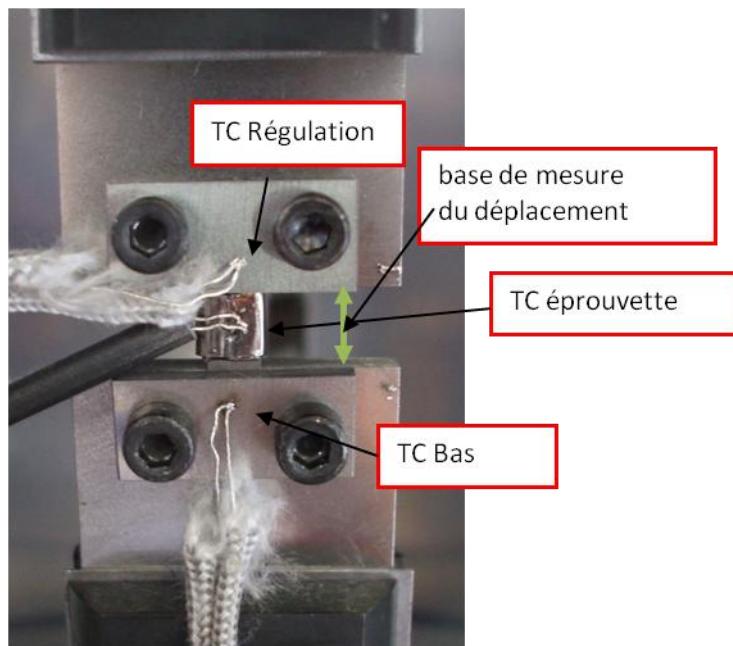


Figure 4.57. Mise en place de l'essai sous charge

Trois thermocouples ont été fixés : un TC de régulation sur le mors haut, deux TC de contrôle (1 sur le mors bas, 1 sur l'éprouvette). La Figure 4.58 présente la rampe de montée en température.

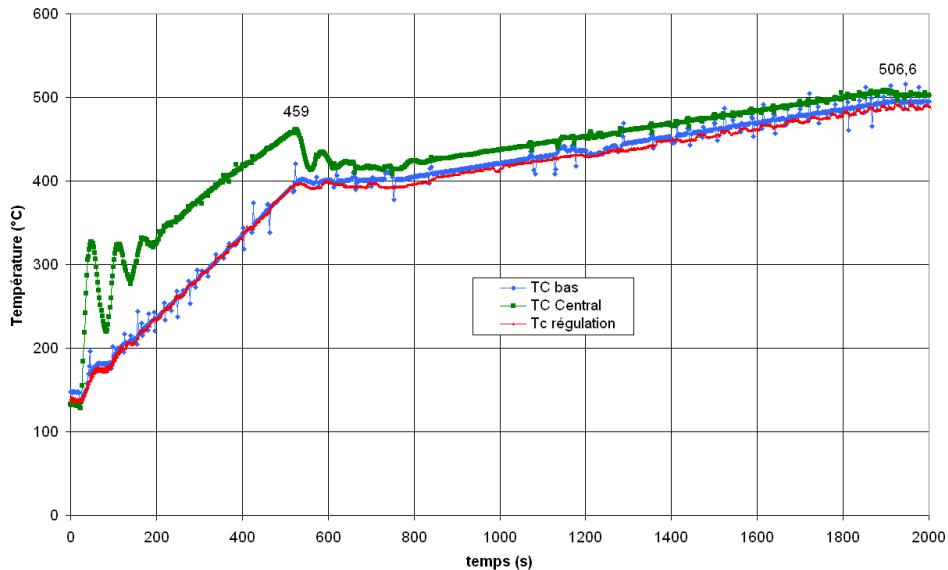


Figure 4.58. Rampe de montée en température

Nous estimons qu'une fois la consigne atteinte, il faut laisser quelques minutes pour l'homogénéisation de la température avant le début du chargement.

Une fois ces tests effectués, des éprouvettes de nickel pur monocristallin recouvertes d'un dépôt de chrome  $^{52}\text{Cr}$  de 5 nm d'épaisseur ont été placées dans le même four que celui des tests préliminaires. Après la montée en température, l'essai est réalisé 495°C. À titre d'exemple la Figure 4.59 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour l'éprouvette EP 1403.

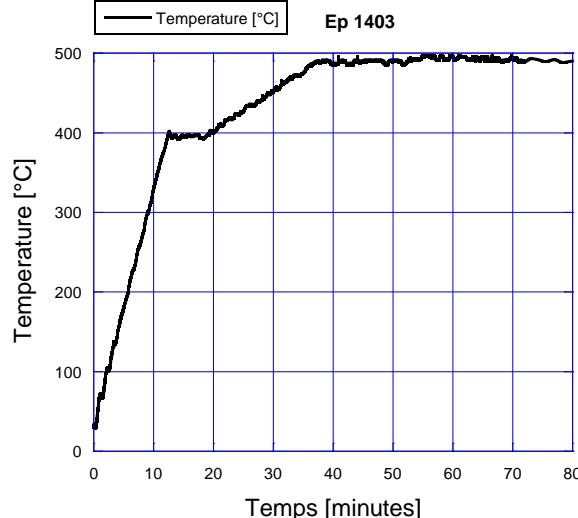


Figure 4.59. Rampe de température imposée pour l'essai de fluage réalisé sur l'éprouvette Ep 1403

Une fois cette température de 495°C atteinte, l'éprouvette est mise sous charge.

i. Déroulement de l'essai pour l'éprouvette Ep 1689 à 500°C

La Figure 4.60 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation corrigée de la dilatation thermique. Il faut remarquer que le taux de déformation atteint après la mise en charge de l'éprouvette Ep 1689 est d'environ 0,4 %. À partir de cette valeur, l'éprouvette a été maintenue sous charge constante de 118 N, soit 30MPa pendant environ 30 heures.

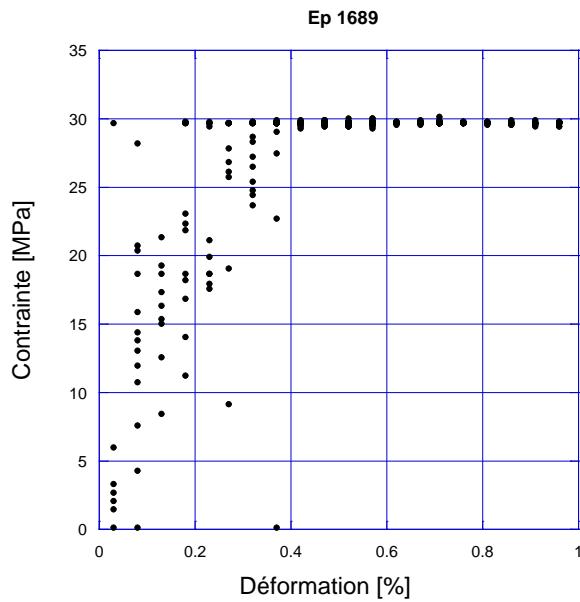


Figure 4.60. Suivi de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation de l'éprouvette en nickel pur monocristallin Ep 1689

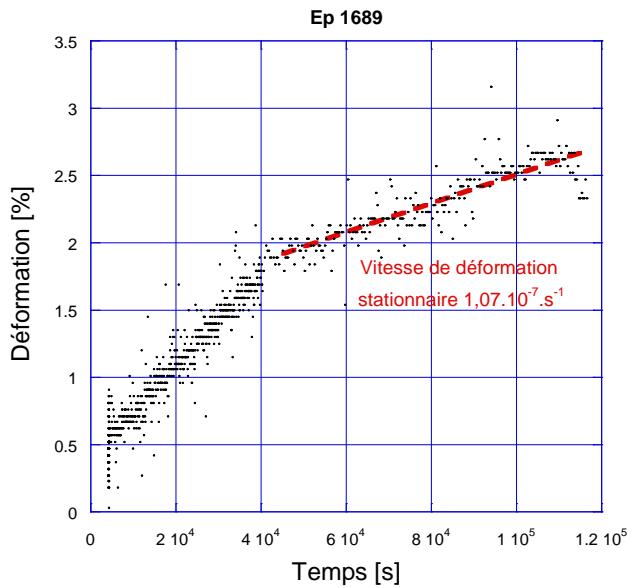


Figure 4.61. Courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette EP 1689 en nickel monocristallin à 500°C avec une vitesse de déformation de  $1.10^{-7} \text{ s}^{-1}$

La Figure 4.61 présente la courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette Ep 1689. La courbe de fluage présente deux stades. Le première stade, jusqu'à une déformation de 2% environ, correspond au fluage primaire. Au-delà le second stade correspond au fluage secondaire. La vitesse de déformation a été déterminée sur la deuxième partie de la courbe de fluage, soit la partie stationnaire comprise entre 11 heures et 30 heures, période pendant laquelle la vitesse de déformation est constante avec le temps. La vitesse de déformation pendant le fluage secondaire pour cet essai vaut  $1.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Contrairement à ce qui était prévu par la figure 4.56 il semblerait que la vitesse de déformation visco-plastique ne soit pas nulle pour une contrainte de 30 MPa. Ce chargement n'a donc pas permis de situer dans le domaine élastique pour cette température.

#### *ii. Déroulement de l'essai sur l'éprouvette Ep 1403 à 500°C*

La Figure 4.62 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la mise en charge de l'éprouvette Ep 1403. Il a été précisé au début de ce paragraphe que cet essai se déroule avec une contrainte supérieure à la limite d'élasticité macroscopique déterminée à partir de la figure 4.56.

Tout d'abord le chargement de l'éprouvette a été imposé jusqu'à un taux de déformation plastique de 2,5 % puis l'éprouvette a été maintenue sous charge constante de 200 N ce qui correspond à une contrainte de 50 MPa pendant environ 30 heures. À préciser qu'après avoir atteint le taux de déformation plastique de 2,5%, un déchargement partiel de l'éprouvette a été appliqué en raison d'une erreur expérimentale. Toutefois, cette décharge n'a pas empêché la poursuite de l'essai de fluage.

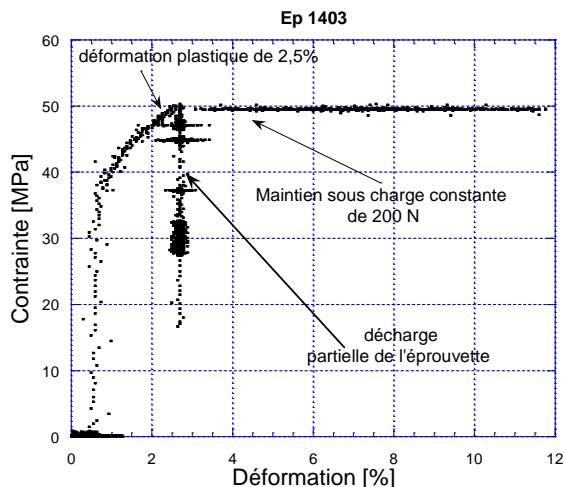


Figure 4.62. Courbe contrainte déformation pour l'éprouvette en nickel pur monocristallin Ep 1403

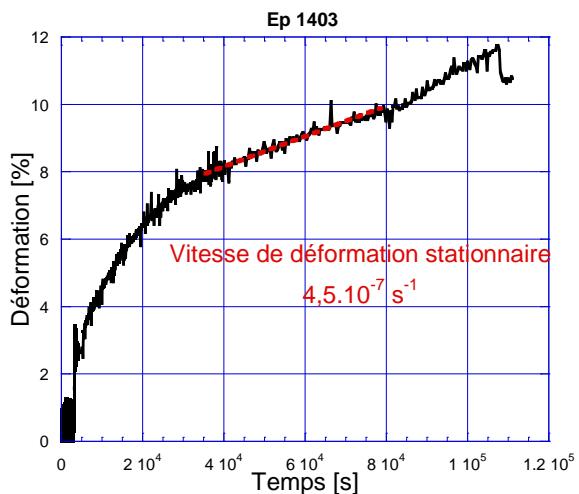


Figure 4.63. Courbe de fluage obtenue sur l'éprouvette EP 1403 à 500°C sous une charge de 200 N

La Figure 4.63 présente l'évolution de la déformation en fonction du temps. Les oscillations des courbes sont a priori expliquées par l'acquisitions des données et ne sont pas a priori significatives d'un phénomène physique dans le matériau. Pour cet essai, la vitesse de déformation a été calculée sur la deuxième partie de la courbe de fluage (fluage secondaire), soit la partie stationnaire comprise entre 10 heures et 23 heures. La vitesse de déformation vaut  $4,5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

Les coefficients de diffusion qui ont été mesurés sur ces éprouvettes seront détaillés dans les paragraphes suivants.

#### 4.5.2.2. Résultats

L'éprouvette Ep 1689, pour laquelle la contrainte appliquée est proche de la limite d'élasticité macroscopique, s'est déformée plastiquement avec une vitesse de déformation stationnaire de  $1.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

Des analyses SIMS ont été réalisées sur la partie utile de l'éprouvette afin de tracer le profil de diffusion et de déterminer le coefficient de diffusion du chrome. Les profils de diffusion sont reproductibles.

La Figure 4.64 présente la superposition du profil de  $^{52}\text{Cr}$  obtenue sur la partie utile de l'éprouvette Ep1689 et le profil de  $^{52}\text{Cr}$  obtenu sur l'échantillon de référence sans traitement thermique, analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique.

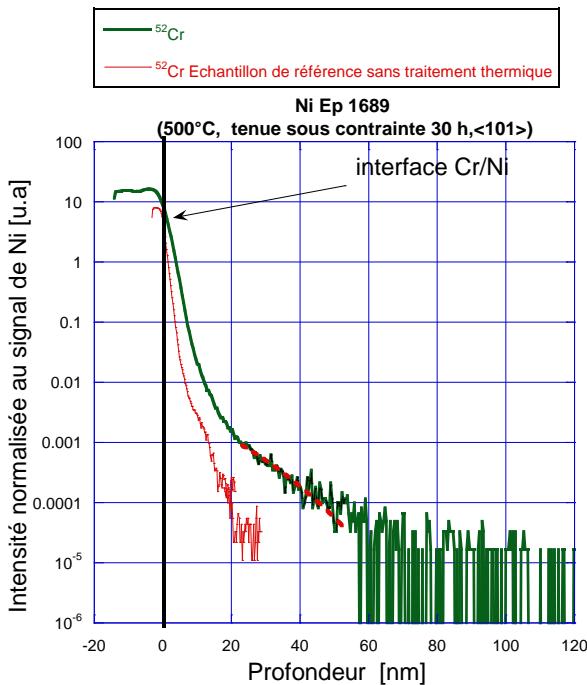


Figure 4.64. Superpositions des profils de diffusion du chrome dans l'éprouvette Ep 1689 et pour l'échantillon de référence sans traitement thermique

Nous remarquons que le Cr a diffusé sur une profondeur de l'ordre de 60 nm dans le Ni. Le profil de diffusion obtenu est très semblable à ce qui a pu être vu sur les éprouvettes pré-écrouis à 4% ou à 20%. Pour calculer le coefficient de diffusion du chrome en volume, la solution de la concentration constante est utilisée. L'exploitation du profil de diffusion du chrome sur cette analyse SIMS est faite entre 20 et 60 nm. Le coefficient de diffusion déterminé est de :

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

En ce qui concerne l'éprouvette Ep 1403 pour laquelle le chargement fut plus sévère soit une déformation plastique initiale de 2,5%. La vitesse de déformation stationnaire au cours du maintien de charge est de  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Des profils SIMS ont été réalisés sur la partie centrale de l'éprouvette afin de déterminer le coefficient de diffusion sous contrainte. À titre d'exemple, la Figure 4.65 présente la superposition du profil de  $^{52}\text{Cr}$  obtenu sur la partie utile de l'éprouvette Ep1403 et le profil de  $^{52}\text{Cr}$  obtenu sur l'échantillon de référence sans traitement thermique, analysé dans les mêmes conditions d'abrasion ionique. Il faut remarquer que le profil de diffusion obtenu sur l'éprouvette Ep 1403 s'étale sur une profondeur de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  et présente une partie linéaire en fin de profil. De plus, le profil de diffusion n'atteint pas le bruit de fond (Figure 4.66) pour les profondeurs analysées.

Cette distance de pénétration de 2  $\mu\text{m}$  est très grande par rapport à ce qui a pu être observé sur les éprouvettes pré-écrouies Ep 1400 et Ep 1402, traitées à la même température, et pour lesquelles la distance de pénétration est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Ce profil de diffusion est très similaire à celui observé dans le cas d'une diffusion par courts-circuits par exemple via des joints de grains. Dans notre cas, cela pourrait indiquer que la diffusion s'effectue via le réseau des dislocations mobiles.

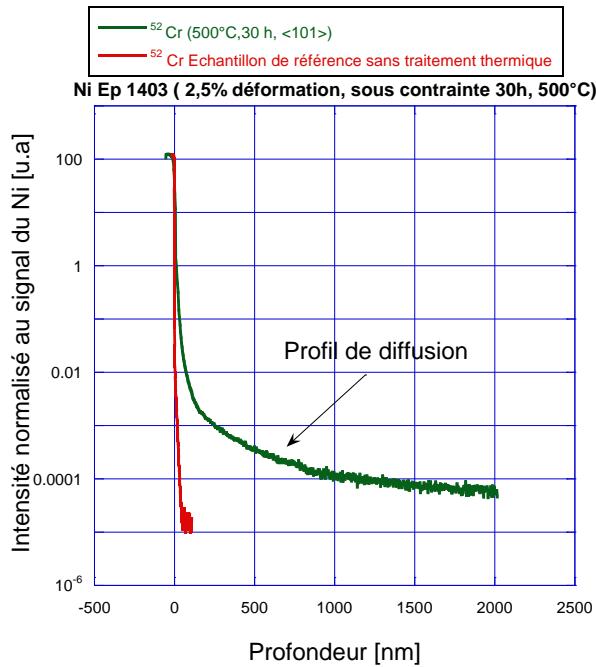


Figure 4.65. Profil de diffusion de chrome dans l'éprouvette Ep 1403 tenue sur charge 30 heures à 500°C

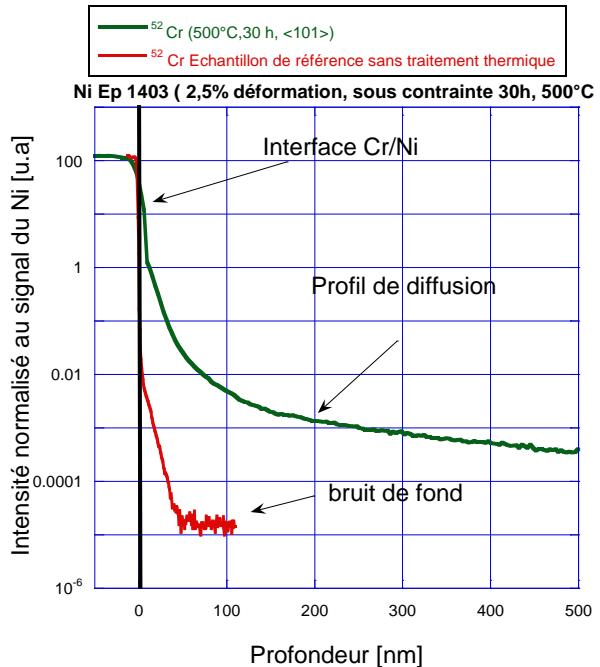


Figure 4.66. Zoom sur la première partie du profil de diffusion

[Le Claire-Rabinovitch, 1984] ont proposé une méthode analytique exacte afin de déterminer le coefficient de diffusion via un réseau de dislocations (cf. chapitre §2.3.4.1). A préciser que cette méthode a été développée afin de déterminer le coefficient de diffusion via un réseau de dislocations immobiles. Or, les profils de diffusion obtenus par SIMS sur cet échantillon montrent que l'évolution du  $\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}$  est linéaire avec la profondeur et ressemble à un profil de régime B de diffusion, hypothèse proposée par Le Claire-Rabinovitch. D'ailleurs, ce type de profil a été observé dans les travaux de [Nakagawa, 2011]. C'est pourquoi cette méthode va être appliquée à notre cas.

Pour rappel le coefficient de diffusion le long de dislocations peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$D_d \approx \frac{A(\alpha)^2 \cdot D_v}{\left(\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}\right)^2 r_d^2} \quad (4.1)$$

Où  $D_v$  représente le coefficient de diffusion en volume. La valeur du coefficient de diffusion en volume  $D_v$  a été mesuré sur l'échantillon sans déformation Ep 1409 (§ 4.1.1.1) traité à la même température (500°C, 30h) et vaut  $(7 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Le terme  $\alpha$  est adimensionnel et est déterminé à partir de la relation suivante, en considérant un rayon de dislocation,  $r_d$ , de l'ordre de 1 nm [Philibert, 1985], [Mehrer, 2007] :

$$\alpha = \frac{r_d}{\sqrt{D_v \cdot t}} = \frac{1.10^{-7}}{\sqrt{7.10^{-17} \times 3600 \times 30}} = 3.6 \cdot 10^{-2}$$

Pour une valeur de  $\alpha$  de  $3.6 \cdot 10^{-2}$ , la valeur de  $A(\alpha)$  (sans dimension) est de l'ordre de 0,7. Nous avons toutefois considéré d'après la Figure 4.67 plusieurs valeurs de  $A(\alpha)$  entre 0,6 et 0,8 afin de déterminer l'incertitude de  $A(\alpha)$  sur la valeur de coefficient de diffusion  $D_d$ .

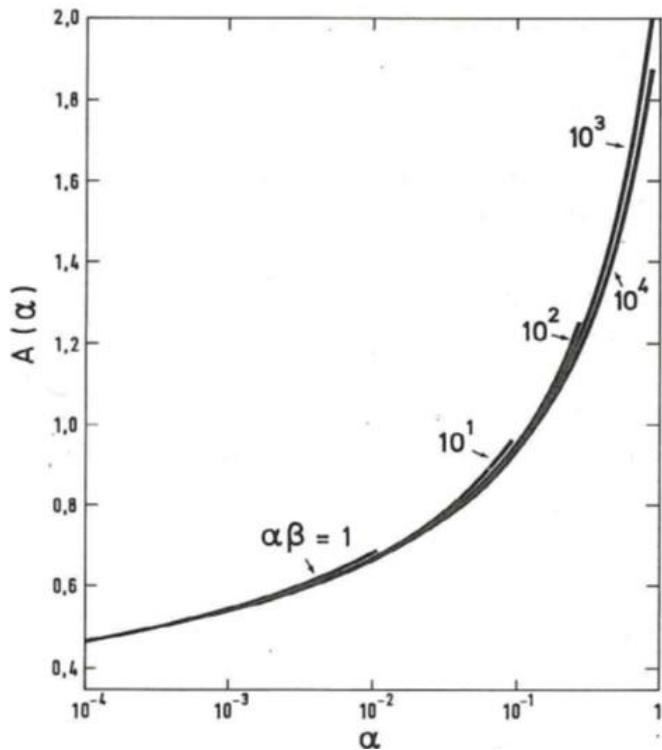


Figure 4.67. Variation de la fonction  $A(\alpha)$  calculée par [Le Claire-Rabinovitch 1984]

La mesure de la pente,  $\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}$ , à partir du profil de diffusion expérimental permet de déterminer le coefficient de diffusion le long des dislocations. Pour ce cas, la pente a été calculée pour la profondeur comprise entre 800 nm et 2000 nm (Figure 4.68).

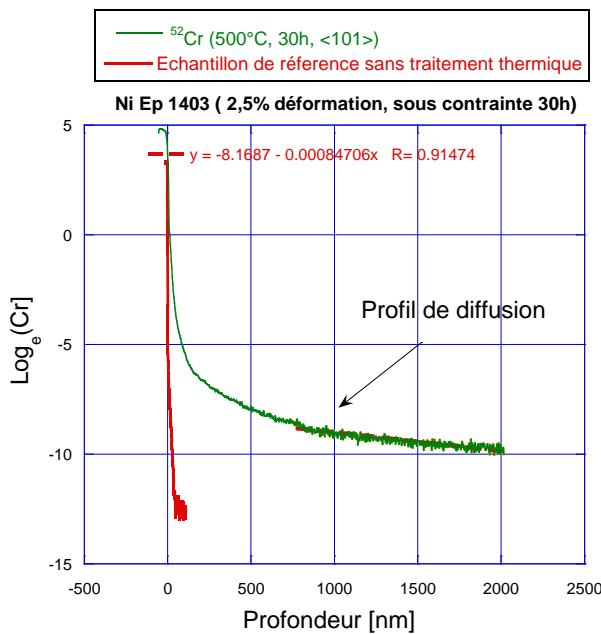


Figure 4.68. Superposition du profil de diffusion du Cr expérimental et de la courbe ajustée permettant de déterminer le coefficient de diffusion associé aux dislocations

Le coefficient de diffusion par les dislocations  $D_d$  obtenu vaut :

$$D_d = \frac{A(\alpha)^2 \cdot D_v}{\left(\frac{\partial \ln(C(z))}{\partial z}\right)^2 r_d^2} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Il faut remarquer que  $\left(\frac{D_d}{D}\right) \gg 1$ , de ce fait nous remplissons les conditions Le Claire-Rabinovitch.

En utilisant le traitement proposé par Le Claire Rabinovitch, les mesures SIMS montrent que le profil de diffusion présente des spécificités qui sont : une profondeur de pénétration plus grande, l'analyse ne permet pas d'atteindre le bruit de fond (profondeur analysée supérieure à 2  $\mu\text{m}$ ). A noter que les travaux de [Nakagawa, 2011] montrent des profils similaires.

Nous pouvons en conclure que le coefficient de diffusion du Cr à 500°C sous déformation visco-plastique à la vitesse de  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  est  $10^6$  plus grande que le coefficient de diffusion obtenu sur l'échantillon non déformé, ou pré-écroui, ou soumis à une vitesse de déformation plastique 5 fois plus faible.

Il est à noter qu'il serait intéressant de modéliser lors du traitement du profil de diffusion un effet de drainage des dislocations, ce qui n'est pas le cas de ce modèle. D'autre part nous pouvons nous interroger sur l'effet de la présence de chrome sur le comportement en fluage du nickel.

Matériaux	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Échantillon	EP1400	EP1402	EP1403	EP1689	EP1409
Température (°C), durée (h)	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30	500, 30
Déformation macroscopique	4% Pré écrouie	20% Pré écrouie	2,5% Charge in-situ 200 N	0,4% Charge in-situ 118N	Non déformé
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<101>	<101>
Référence analyse SIMS	D11032 D11034	D11050 D11051	K1EP1403 K2EP1403	P2EP1689 P3EP1689	G2EP1409 G3EP1409
D <sub>v</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(6,2±0,5).10 <sup>-17</sup>	(5,2±1,5).10 <sup>-17</sup>	(6±2).10 <sup>-11</sup>	(2±1).10 <sup>-17</sup>	(7±2).10 <sup>-17</sup>

Tableau 4.17. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin à l'état déformé et à l'état non déformé à 500°C.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	A 600	A 600	A 600
Échantillon	EP1467	EP1409	EP1476	EP1469	EP1660	EP1656
Température (°C), durée (h)	787, 5	500, 30	405, 1616	787, 30	600, 10	500, 30
Déformation macroscopique						
Orientation cristallographique perpendiculaire à la surface analysée	<101>	<101>	<101>	<001>	<001>	<001>
Référence analyse SIMS	D11153 D11154	G2EP1409 G3EP1409	D11141 D11142 D11144	A2EP1469 A3EP1469	G1EP1660 G2EP1660	G1EP1656 G2EP1656
D <sub>v</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(3±1).10 <sup>-14</sup>	(7±2).10 <sup>-17</sup>	(3±2).10 <sup>-20</sup>	(2±1).10 <sup>-14</sup>	(8,5±1,5).10 <sup>-17</sup>	(2,8±0,9).10 <sup>-18</sup>

Tableau 4.18. Synthèse des coefficients de diffusion en volume du chrome dans le nickel monocristallin et l'Alliage 600.

Matériau	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	A 600
Échantillon	EP1468	EP1653	EP1419	EP1473	EP1470
Température (°C), durée (h)	787, 5	600, 10	500, 30	405, 1616	787, 30
Déformation macroscopique					
Taille de grains (µm)	35	35	35	35	25
Référence analyse GD-OES/GD-MS	EP1648-1 EP1468-2	EP1653-1 EP1653-2	EP1419-1 Ep1419-2	EP1473-1 EP1473-2	EP1470
D <sub>gj</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(3±1).10 <sup>-9</sup>	(1±1).10 <sup>-10</sup>	(7±2).10 <sup>-13</sup>	(4,6±3,8).10 <sup>-15</sup>	(9±6).10 <sup>-10</sup>

Tableau 4.19. Synthèse des coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel polycristallin et l'Alliage 600.

#### 4.5.3. Bilan des résultats sur la diffusion du chrome en volume

Ce paragraphe traite des résultats expérimentaux concernant la détermination des coefficients de diffusion du chrome dans le nickel et l'Alliage 600 pour différentes configurations (diffusion en volume, aux joints de grains, sous une contrainte proche de la limite d'élasticité et dans le régime plastique). Ces résultats sont synthétisés dans le Tableau 4.17, 4.18 et 4.19. Il apparaît que les valeurs des coefficients de diffusion en volume sont cohérents et indépendants de l'état métallurgique (densité des dislocations), dès lors que les dislocations sont immobiles. Par contre, au cours de l'essai de fluage en condition stationnaire et pour une vitesse de  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , nous constatons un facteur multiplicateur de l'ordre de  $1 \cdot 10^6$  sur le coefficient de diffusion. Cet effet est à associer aux mécanismes de plasticité activés, à savoir la multiplication des dislocations et la mobilité de ces dernières. Il s'agit plus de transport d'espèce chimique associée aux dislocations (ou aux lacunes) que des mécanismes de diffusion intrinsèque.

La Figure 4.69 présente en échelle semi-logarithmique la variation des coefficients de diffusion  $D [\text{cm}^2/\text{s}]$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T [\text{K}^{-1}]$ ). Sur cette figure sont présentés :

- l'ensemble des résultats qui ont été obtenus au cours de cette étude sur la diffusion du chrome dans le nickel pur monocristallin de direction cristallographique  $<101>$  à l'état déformé et à l'état non déformé.
- les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains dans le nickel pur polycristallin (points rouge).
- l'ensemble des résultats de la littérature qui ont été référencés concernant la diffusion du chrome dans les alliages Ni-Cr en volume et aux joints de grains (points noirs).

Également sur cette figure sont présentées :

- l'extrapolation à  $300^\circ\text{C}$  des coefficients de diffusion en volume dans le nickel pur en utilisant l'équation 4.1. Le coefficient de diffusion déterminé est de  $1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,
- l'extrapolation à  $300^\circ\text{C}$  des coefficients de diffusion aux joints de grains dans le nickel pur en utilisant l'équation 4.3. Le coefficient de diffusion déterminé est de  $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,
- l'extrapolation à  $300^\circ\text{C}$  des coefficients de diffusion par les dislocations dans le nickel pur en faisant l'hypothèse que l'énergie d'activation apparente pour la diffusion par les dislocations est équivalente à celle de la diffusion via les joints de grains. La valeur déterminée est de  $4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

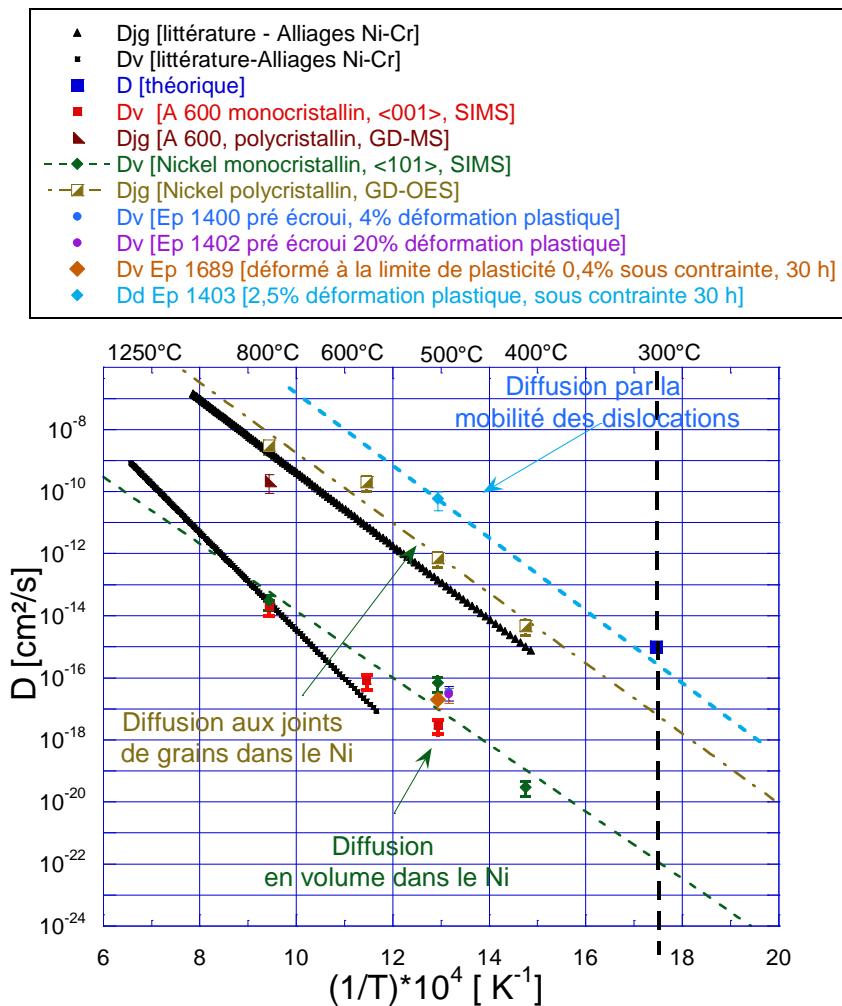


Figure 4.69. Variation en échelle semi-logarithmique de coefficients de diffusion  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] en fonction de l'inverse de la température. Synthèse des résultats qui ont été obtenus pour la diffusion du chrome dans le nickel à l'état non déformé et à l'état déformé.

En utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C, des profils de déchromisation ont pu être tracés afin d'estimer une longueur de zone déchromée. Le calcul a été fait en utilisant la deuxième loi de Fick.

La Figure 4.70 montre la simulation du profil de déchromisation pour les coefficients de diffusion en volume sur un échantillon non déformé ou pré-écroui ou déformée avec une vitesse de déformation qui ne permet pas d'accélérer le transport du chrome. Il faut remarquer que, dans ce cas, après 350 ans, la longueur de la zone déchromée est de l'ordre de 10 nm. La durée est trop longue pour justifier les distances en appauvrissement du chrome en pointes de fissure qui sont observées dans la littérature [Laghoutaris, 2009] (environ 600 secondes cf. § 2.4). Également sur la Figure 4.70 est présentée la simulation du profil de déchromisation en utilisant les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains. Dans ce cas, après 7000 heures, la longueur de la zone déchromée est d'environ 100 nm.

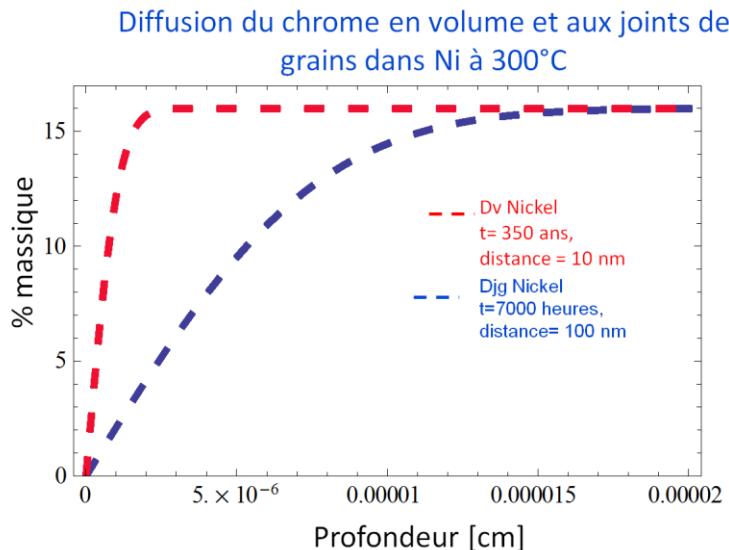


Figure 4.70. Simulation de profils de déchromisation en volume en utilisant les coefficients de diffusion extrapolés à 300°C

La Figure 4.71 présente la simulation du profil de déchromisation dans le cas où le transport du chrome est accéléré par la déformation plastique. Ce graphe montre qu'il faut environ 3 heures afin que la zone déchromée mesure environ 20 nm.

De plus, l'extrapolation à 300°C du coefficient de diffusion accéléré par la mobilité des dislocations est proche du point théorique D (carré bleu sur la figure 4.69) proposé au chapitre § 2.4, ce qui pourrait expliquer la cinétique de diffusion rapide observée en pointe de fissure par Laghoutaris.

Ce dernier résultat montre que la déformation plastique pourrait accélérer suffisamment la cinétique de diffusion pour expliquer les distances parcourues par le chrome en pointe de fissure.

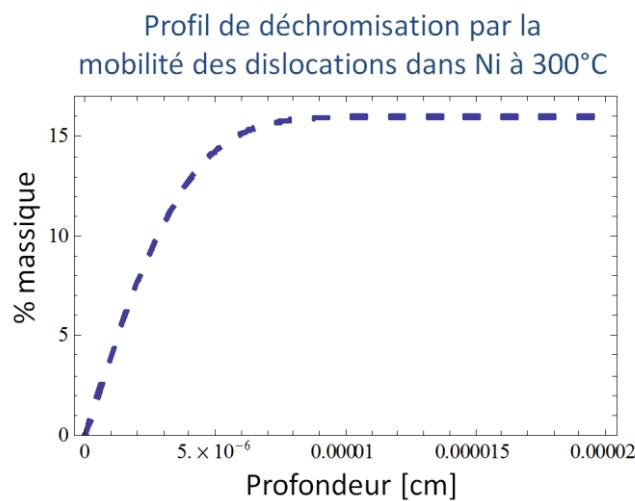


Figure 4.71. Simulation de profil de déchromisation par les dislocations en utilisant le coefficient de diffusion extrapolé à 300°C