



HAL
open science

**Caractérisation expérimentale des propriétés
micromécaniques et micromorphologiques des alliages
base nickel contraints par la croissance d'une couche
d'oxydes formée dans le milieu primaire d'une centrale
nucléaire**

Aurélie Clair

► **To cite this version:**

Aurélie Clair. Caractérisation expérimentale des propriétés micromécaniques et micromorphologiques des alliages base nickel contraints par la croissance d'une couche d'oxydes formée dans le milieu primaire d'une centrale nucléaire. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2011. Français. NNT : 2011DIJOS047 . tel-00696093

HAL Id: tel-00696093

<https://theses.hal.science/tel-00696093>

Submitted on 10 May 2012

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

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

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne,
Département Nanosciences

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Physique

par

Aurélie CLAIR

Soutenue le 30 Novembre 2011

Caractérisation expérimentale des propriétés micromécaniques
et micromorphologiques des alliages base nickel contraints par
la croissance d'une couche d'oxydes formée dans le milieu
primaire d'une centrale nucléaire

Directeur de thèse

Eric FINOT

Jury :

CHEVALIER S.	Pr.	Université de Bourgogne	Président
ANDRIEU E.	Pr.	ENSIACET Toulouse	Rapporteur
WOLSKI K.	DR	ENSM Saint-Etienne	Rapporteur
MARCUS Ph.	Pr.	ENSCP Paris	Examineur
BIJEON J.-L.	Pr.	UTT Troyes	Examineur
FOUCAULT M.	Dr.	AREVA-NP	Examineur
FINOT E.	Pr.	Université de Bourgogne	Directeur de thèse

A mon fils Brewen

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département Nanosciences du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'Université de Bourgogne et au sein du département Chimie-corrosion du Centre Technique d'AREVA-NP au Creusot.

Je souhaite rendre hommage aux deux personnes qui m'ont encadré durant cette thèse. Merci à Monsieur le professeur Eric Finot et à Monsieur Marc Foucault qui ont su me faire profiter de leurs connaissances et m'apporter de précieux conseils.

Des techniques expérimentales de ma thèse ont nécessité l'aide de spécialistes du centre technique d'AREVA que je souhaite remercier :

Madame Bénédicte BRUGIER pour l'EBSD,

Monsieur Patrick POISSON et Madame Raphaëlle ROUSSET pour les essais de traction,

Ainsi que tous les techniciens ayant participé aux essais d'oxydation.

Merci également à Monsieur Olivier Calonne pour son aide.

J'adresse mes remerciements à tous les chercheurs de l'équipe Nanooptique du Département Nanosciences du laboratoire ICB pour leurs aides. Merci aux doctorants et aux post-docs que j'ai côtoyés durant ma thèse, et plus particulièrement à Khalida pour sa gentillesse et ses précieux conseils avant ma soutenance.

Merci à Monsieur Yvon Lacroute pour son aide avec le MEB et ses précieux conseils pour la lithographie.

Je souhaite également remercier Madame Elly Lacroute qui est pour moi bien plus qu'une secrétaire. Merci de m'avoir remonté le moral à chaque fois que j'en ai eu besoin. Nos discussions hautement « philosophiques » vont me manquer !!!

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le professeur Sébastien Chevalier pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur le professeur Éric Andrieu et Monsieur le directeur de recherche Krzysztof Wolski pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour les discussions enrichissantes qui ont eu lieu lors de la soutenance.

J'adresse toute ma gratitude à Messieurs les professeurs Philippe Marcus et Jean-Louis Bijeon de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Pour terminer je remercie ma famille pour son indéfectible soutien. Merci à ma mère et à Odile de s'être occupées de mon fils les week-ends pour me permettre de travailler. Merci à Loïc pour sa patience. Et surtout merci à mon fils Brewen qui est la plus grande réussite de ma thèse.

Une pensée particulière à Mémé Creux qui malheureusement n'aura pas vu l'aboutissement de ces années de labeur.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIERES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTES DES FIGURES.....	XIII
LISTES DES ANNEXES	XVII
INTRODUCTION GENERALE	3
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
I.1. CONTEXTE INDUSTRIEL	9
I.2. CONDITIONS D'OXYDATION	11
I.2.1. CONCEPTS	11
I.2.2. PARAMETRES INFLUENÇANT L'OXYDATION	11
I.2.2.1. Paramètres liés au milieu oxydant	12
I.2.2.1.1. Le débit de recirculation.....	12
I.2.2.1.2. La concentration en cations métalliques.....	12
I.2.2.1.3. La température.....	12
I.2.2.1.4. La concentration en hydrogène dissous	12
I.2.2.2. Paramètres liés au matériau.....	13
I.2.2.2.1. L'orientation cristallographique	13
I.2.2.2.2. L'état de surface	14
I.2.2.3. La durée d'oxydation	14
I.3. CINETIQUE DE CROISSANCE.....	14
I.3.1. CLASSIFICATION DES CINETIQUES D'OXYDATION	15
I.3.2. METHODE DE MESURES.....	15
I.3.3. TENDANCE ET ALLURES DES CINETIQUES.....	16
I.4. CARACTERISATION DE LA COUCHE D'OXYDES.....	17
I.4.1. MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDES	17
I.4.2. CARACTERISATION CHIMIQUE	18
I.4.2.1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	18
I.4.2.2. Couplage des techniques de caractérisation	19
I.5. MECANIQUE.....	22
I.5.1. THEORIES : CONTRAINTES INDUITES PAR L'OXYDATION	22
I.5.1.1. Contraintes de croissance	23
I.5.1.1.1. Relations d'épitaxie	23
I.5.1.1.2. Mode de croissance de la couche (cationique ou anionique).....	23
I.5.1.1.3. Le rapport de Pilling-Bedworth	24
I.5.1.2. Contraintes thermiques.....	25
I.5.2. METHODE DE MESURE DES CONTRAINTES/DEFORMATIONS	25
I.6. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE	27

II. NATURE ET STRUCTURE DE LA COUCHE D'OXYDES.....	33
II.1. MATERIEL ET METHODE	33
II.1.1. FABRICATION DES ECHANTILLONS	33
II.2. CORROSION EN MILIEU PRIMAIRE	35
II.3. METHODES DE CARACTERISATION.....	36
II.3.1. MICROSCOPE A BALAYAGE ELECTRONIQUE	36
II.3.1. MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE.....	38
II.3.2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	39
II.3.3. ANALYSE EDX	40
II.3.4. ELLIPSOMETRE SPECTROSCOPIQUE.....	40
II.3.4.1. Théorie :	41
II.3.4.2. Description de l'ellipsomètre à modulation de phase	45
II.3.4.3. Extraction de ψ et Δ	46
II.4. CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDES	47
II.4.1. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE LA COUCHE EXTERNE	47
II.4.2. STRATIFICATION ET CARACTERISATION CHIMIQUE DES COUCHES D'OXYDES.....	50
II.5. CARACTERISATION OPTIQUE PAR ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE	52
II.5.1. MESURES DES ANGLES ELLIPSOMETRIQUES.....	53
II.5.2. LES CONSTANTES DIELECTRIQUES DES ALLIAGES 600 ET 690	55
II.5.2.1. Mesure	55
II.5.2.2. Modélisation des constantes diélectriques	56
II.5.3. INDICES OPTIQUES DES COUCHES D'OXYDES.....	57
II.6. SYNTHESE DES RESULTATS.....	63
III. MESURE DES DEFORMATIONS SURFACIQUES	67
III.1. MACHINE DE TRACTION	68
III.2. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	69
III.2.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'EBSD	69
III.2.2. DEFINITION D'UN JOINT DE GRAIN	70
III.2.1. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	71
III.3. TENSEUR DES DEFORMATIONS.....	75
III.3.1. THEORIE.....	75
III.3.2. PARAMETRES DES NANOJAUGES.....	76
III.3.3. FABRICATION DES NANOJAUGES MECANIQUES	77
III.3.4. MESURE DES DEFORMATIONS.....	82
III.3.5. PRECISION DE LA MESURE	83
III.4. EVOLUTION DES DEFORMATIONS LORS D'UNE TRACTION	84
III.4.1. SUPERPOSITION DES IMAGES MEB ET EBSD	84
III.4.1.1. Localisation des défauts de surface	86
III.4.2. ANALYSE DES DEFORMATIONS SURFACIQUES	87
III.4.2.1. Déformation maximales principales.....	88
III.4.2.1.1. Analyse statistique	88
III.4.2.1.2. Cartographies des déformations de surface.....	91
III.4.2.1. Cisaillement maximal	91
III.4.2.1.1. Analyse statistique	91
III.4.2.1.2. Cartographies	94
III.4.2.2. Evolution de la déformation de long d'une section	94
III.5. SYNTHESE	96

<u>IV. ANALYSE MECANIQUE DE L'ECHANTILLON OXYDE</u>	101
IV.1. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	102
IV.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	104
IV.2.1. OXYDATION	104
IV.3. DEFORMATIONS INDUITES PAR LA CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDES	106
IV.3.1. CARTOGRAPHIES DES DEFORMATIONS	107
IV.3.2. LOI STATISTIQUE	109
IV.4. DEFORMATIONS INDUITES PAR TRACTION DU MATERIAU OXYDE	114
IV.4.1. CARTOGRAPHIES DU CISAILLEMENT MAXIMAL $E_{XY\text{MAX}}$	114
IV.4.2. LOI STATISTIQUE	117
IV.4.3. CRAQUELLEMENT DU FILM D'OXYDES.....	122
IV.4.4. CRITERE D'OUVERTURE DES GB	123
IV.5. CONCLUSION	128
<u>V. CONCLUSION GENERALE</u>	133
V.1. DESCRIPTION DE LA COUCHE D'OXYDES	133
V.2. RAPPEL DE LA METHODE D'ANALYSE ET MISE EN APPLICATION	134
V.3. FISSURATION DE L'ECHANTILLON OXYDE	135
V.3.1. INFLUENCE DE L'OXYDATION	135
V.3.2. FISSURATION DES GB LORS D'UNE TRACTION	136
V.4. LES IMPLICATIONS POUR AREVA :	137
V.5. PERSPECTIVES	138
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	141
<u>ANNEXE 1 : NATURE DE LA COUCHE D'OXYDES FORMEE SUR LES ALLIAGES BASE NICKEL</u>	151
<u>ANNEXE 2 : INDICES OPTIQUES</u>	153
A2.1 INDICES OPTIQUES DE L'ALLIAGE 600	153
A2.2 INDICES OPTIQUES DES COUCHES D'OXYDES	154
<u>ANNEXE 3 : EBSD</u>	159
A3.1 MESURE DES ORIENTATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES	159
A3.2 CALCUL DU FACTEUR DE SCHMID	160
<u>ANNEXE 4 : DROITE DE HENRY</u>	163
<u>ANNEXE 5 : LOIS STATISTIQUES</u>	166
<u>ANNEXE 6 : CARTOGRAPHIE E_1 ET E_2 DE L'ECHANTILLON OXYDE DEFORME PAR TRACTION UNIAXIALE</u>	168

ANNEXE 7 : HISTOGRAMMES DE $E_{XY\text{ MAX}}$ DE L'ECHANTILLON OXYDE DEFORME PAR TRACTION UNIAXIALE170

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Composition chimique des différents alliages étudiés (% massique).....	33
Tableau II.2: Analyse EDX (% massique) semi-quantitative normalisée à 100% Ni+Fe+Cr correspondant aux points de la Figure II.16	52
Tableau II.3: Rugosité de surface mesurée par AFM.....	55
Tableau II.4: Coefficient du modèle de Drude-Lorentz des différents substrats	56
Tableau II. 5: Epaisseurs et indices optiques des couches d'oxydes interne et externe du modèle double couche	59
Tableau III.1: Informations cristallographiques obtenue à partir de l'analyse EBSD	72
Tableau III.2: Paramètres de lithographie électronique	80
Tableau III.3: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes (ϵ_{1min} , ϵ_{1max}) des déformations maximales principales ϵ_1 pour les 7 niveaux de traction.....	90
Tableau III.4: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes (ϵ_{2min} , ϵ_{2max}) des déformations minimales principales ϵ_2 pour les 7 niveaux de traction	90
Tableau III.5: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes de $\epsilon_{xy\ max}$ pour les 7 niveaux de traction.....	94
Tableau IV.1: Données cristallographiques obtenue par EBSD pour les 7 grains de la Figure IV.2. Les grains sont classés suivant un facteur de Schmid croissant (m_{ini}).....	103
Tableau IV.2: Paramètres des lois statistiques classées par A^2 croissant. La valeur de $\epsilon_{xy\ max}$ est en % lors des calculs.	110
Tableau IV.3: Paramètres des densités de probabilité de Burr (k , m : paramètres de forme, β : paramètre d'échelle), moyenne $\epsilon_{xy\ max}$ et déviation standard σ des densités de probabilité de Burr.....	119
Tableau A1.1: Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression.....	151
Tableau A1.2: Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (suite).....	152
Tableau A2.1: Indices optiques de l'alliage 600 tenant compte de la rugosité	154
Tableau A2.2: Indices optiques de la couche d'oxydes du modèle monocouche	155
Tableau A2.3: Indices optiques de la couche mince de Nickel.....	156
Tableau A2.4: Indices optiques de la couche d'oxydes externe du modèle à 3 couches	157
Tableau A2.5: Indices optiques de la couche équivalente aux couches déchromée et interne	158
Tableau A3.1: Indice de Miller des 12 systèmes de glissement de l'alliage 600 dans le repère échantillon	162
Tableau A3.2: Facteurs de Schmid.....	162
Tableau A5.1: Lois statistiques	167

LISTES DES FIGURES

Figure I.1: Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée	9
Figure I.2: Fissure intergranulaire de l'alliage 600 dans l'eau à 350°C [2].....	10
Figure I.3: Fissure longitudinale traversante observée sur un adaptateur de Bugey 3 [3]	10
Figure I.4: Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H ₂ O dans le cas où $x_{Ni} \gg x_{Fe} \gg x_{Cr}$ [14]. La zone bleue correspond aux conditions d'utilisation en REP.	13
Figure I.5: Cinétiques d'oxydation mesurées par SIMS et desquamation des tubes en alliage 600 et 800 corrodés en milieu primaire à recirculation (325°C, 155 bars, $p(H_2)=30 \text{ cm}^3.kg^{-1}$, $[H_3BO_3]=1000 \text{ ppm}$, $[LiOH]=2 \text{ ppm}$) [5]	16
Figure I.6: Cinétique d'oxydation mesurée par NRA de l'alliage 600 oxydé en milieu primaire simulé (325°C, 155 bars, $p(H_2)=0.3 \text{ bar}$, $[H_3BO_3]=1200 \text{ mg.L}^{-1}$, $[LiOH]=2 \text{ mg.L}^{-1}$) [19].....	17
Figure I.7: Schématisation de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 oxydé en milieu primaire simulé (325°C, 155 bars, $p(H_2)=0.3 \text{ bar}$, $[H_3BO_3]=1200 \text{ mg.L}^{-1}$, $[LiOH]=2 \text{ mg.L}^{-1}$) [19]	19
Figure I.8: Film d'oxyde après une exposition de 300h à 360°C en milieu primaire simulé, (a) image obtenue par MEB-FEG et (b) coupe observée au MET du film d'oxyde. La flèche blanche localise la couche d'oxydes interne [24].....	20
Figure I.9: Schéma récapitulatif de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé.....	22
Figure I.10: Schéma des relations contraintes/sens de croissance de la couche [31].....	23
Figure I.11: Exemple de croissance mixte - NiO sur Ni oxydé à 800°C [31].....	24
Figure I.12: Schématisation des contraintes de croissance dues à la variation de volume	24
Figure II.1: Dispositif d'électropolissage [19].....	34
Figure II.2: Introduction d'échantillons dans un autoclave statique	35
Figure II.3: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	36
Figure II.4: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (a) et d'une poire de diffusion (b)	37
Figure II.5: Mesure de la déflexion du levier	38
Figure II.6: Schéma d'un MET	39
Figure II.7: Schéma de fonctionnement en mode diffraction et en mode image	39
Figure II.8: Représentation schématique des éléments rencontrés par l'onde incidente et l'onde réfléchie (A : analyseur, M modulateur, P : polariseur).....	41
Figure II.9: Schéma représentant l'interaction d'une onde électromagnétique incidente polarisée (p) sur un système stratifié. A chaque interface, une partie du faisceau incident est transmis dans la couche inférieure (+), une autre réfléchi (-).....	42
Figure II.10: Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase	45
Figure II.11: Image MEB en électron secondaire du fût de l'éprouvette oxydée A-MP-250h	48
Figure II.12: Image AFM de A-MP-250h en topographie (a) et section (b). La hauteur de marche est de 22 nm entre les zones rouge et verte.	48
Figure II.13: Image MEB de l'échantillon A-MP-500h oxydé en autoclave Titane. La première zone montre des cristallites et filaments épars (a) tandis que la deuxième révèle la présence de filaments recouverts de cristallites (b).....	49
Figure II.14: Coupe FIB de A-MP-500h observée au MET	51

Figure II.15: a) Image MET de A-MP-500h - b) Profil de composition EDX associé. Les 4 plages correspondent aux 4 couches de l'oxyde : (1) couche externe, (2) couche de spinelles interne, (3) couche d'oxyde de chrome, (4) couche déchromée	51
Figure II.16: Coupe FIB observée au MET. Localisation de différents points d'analyse EDX	51
Figure II.17: a) Image MET d'une coupe transverse de A-MP-500h - b) Schéma récapitulatif de la couche d'oxydes	52
Figure II.18: Variation spectroscopique des angles ellipsométriques Ψ et Δ . Les barres d'erreurs correspondent à la déviation standard des angles mesurés en 5 points de l'échantillon. a) Ψ avant oxydation, b) Δ avant oxydation, c) Ψ après oxydation de 500h et de 250h uniquement pour A-MP, d) Δ après oxydation de 500h et de 250h uniquement pour A-MP.	54
Figure II.19: Constantes optiques (ϵ_a' , ϵ_a'') de l'alliage 600 A-MP soit plan (A-MP _p), soit rugueux (A-MP _r). (c) et (d) représentent les différences en pourcentage entre A-MP _p et A-MP _r	55
Figure II.20: Constantes diélectriques (ϵ_a' , ϵ_a'') des alliages 600 A-MP et C-MP et les ajustements réalisés selon le modèle de Drude-Lorentz.	57
Figure II.21: Stratifications optiques de l'oxydation de l'alliage : modèle monocouche à trois paramètres inconnus (a), modèle bicouche à 6 paramètres inconnus (b), modèle trois couches à 6 paramètres inconnus (c).....	58
Figure II.22: Variation spectroscopique des indices optiques n_o , k_o de la couche d'oxydes développée sur l'échantillon oxydé 500h en milieu primaire simulé.....	58
Figure II.23: Indices optiques du Nickel (n_{Ni} , k_{Ni}) évaporé thermiquement en couche mince et du Nickel massif [87]	60
Figure II.24: Equivalence entre l'épaisseur d'une couche à gradient de concentration t_{grad} et l'épaisseur d'une couche de nickel pur t_{Ni}	61
Figure II.25: Indices optiques effectif de la couche d'oxydes externe.....	61
Figure II.26: Modèle double couche équivalent au modèle tricouche	62
Figure II.27: Indices optiques de la couche équivalente aux couches déchromée et interne ...	62
Figure III.1: a) Machine de traction in-situ intégré au MEB LEO 440 – b) Schéma de la machine de traction et dimension de l'éprouvette de traction (en mm) [94]	68
Figure III.2: Principe de la formation des diagrammes EBSD [95].....	70
Figure III.3: Cartographie de figure de pole inverse, avant (a) et après (b) une traction de 4.5% suivant TD, définissant les 3 joints de grain GB _i autour d'un point triple. Les facteurs de Schmid m_i sont notés pour les 3 grains « i ». L'orientation cristallographique des pixels est donnée par la couleur du triangle.	71
Figure III.4: KAM : L'échelle de couleur indique les densités de défauts avant (a) et après (b) une traction de 4.5%. (c) L'évolution cumulée du signal KAM (point par rapport à l'origine) est tracée pour une section traversant GB2 en X=0 μ m après la traction	73
Figure III.5: Passage du tenseur des déformations surfaciques (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , γ_{xy}) au tenseur des déformations maximales principales (ϵ_1 , ϵ_2) et au cisaillement maximal $\epsilon_{xy,max}$	76
Figure III.6: Epreuve de traction en alliage 600 avec un fût utile de 8 mm. La taille des grains est comprise entre 30 et 150 μ m. La direction de laminage, RD ou 'Y', est l'axe de l'échantillon [100] _s , la direction transverse, TD ou 'X', correspondant à l'axe de traction est l'axe [010] _s , et la direction normale au plan de laminage, ND ou 'Z', est [001] _s . Les jauges constituant la matrice de plots sont lithographiées au centre de l'éprouvette. Les flèches grises représentent un référentiel cristallin.	76
Figure III.7: Procédé de nanofabrication des jauges en 6 étapes	78
Figure III.8: Centrifugation	79

Figure III. 9: Image MEB de nanoplots lithographiés.....	81
Figure III.10: Le plot est isolé de manière automatique sur l'image MEB.....	83
Figure III.11: Le centre du plot est marqué d'une croix correspondant au barycentre des pixels pondérés par le contraste d'intensité.	83
Figure III.12: Représentation logarithmique de l'erreur de mesure $\delta\varepsilon$ en fonction de la taille de l'image I (μm) pour 4 longueurs de jauge L (1, 10, 40 et 100 μm).....	84
Figure III.13: Cartographie de qualité de cliché obtenue par EBSD (logiciel Inca crystal) (a) et image MEB (b) de la zone d'étude.....	85
Figure III.14: Image reconstruite des trois grains étudiés à partir de 6 images MEB. Les centres des nanoplots sont localisés par des croix de couleur selon leur appartenance aux grains obtenus par EBSD (Figure III.3).	86
Figure III.15: Images MEB de nanojagues ($L=1\mu\text{m}$) avant (a) et après (b) une traction de 4.5%. Des désalignements de plots peuvent observés au niveau des dislocations.....	87
Figure III.16: Histogrammes de la déformation maximale principale ε_1 et de la déformation minimale principale ε_2 (b) pour 3 niveaux de traction (1.5%, 3.1% et 4.5%) pour chaque grain.....	89
Figure III.17: Cartographie des déformations principales maximale ε_1 et minimale ε_2 pour trois niveaux de traction 1.5% (a, d), 3.1% (b, e), 4.5% (c, f). Les joints de grain en blanc sont dessinés d'après les cartographies EBSD (Figure III.3).	92
Figure III.18: Distributions du cisaillement maximal des 3 grains (a-c) des déformations macroscopiques de 1.5%, 3.1%, 4.5% et cartographies de $\varepsilon_{xy\text{max}}$ pour des déformations macroscopiques de 1.5% (d), 3.1% (e), 4.5% (f)	93
Figure III.19: Sections de ε_1 , ε_2 , $\varepsilon_{xy\text{max}}$ traversant les joints de grains GB1 (a), GB2 (b,d,e) et GB3 (c) après une traction de 4.5%. Les droites en pointillés correspondent aux valeurs les plus probables de chaque grain.	95
Figure IV.1: Photographies des poutres oxydées en milieu primaire simulé : vue de face (a) et du dessus (b). La flèche verte localise la même vis sur les 2 photographies.	101
Figure IV.2: Cartographie de figure de pole inverse suivant TD (a) définissant les grains. – Cartographie KAM de l'état initial (b).....	103
Figure IV.3: Image MEB de la surface des échantillons oxydés sous vide (10^{-5} bar) et en milieu primaire simulé pendant 250h (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{LiOH}]=2 \text{ mg.L}^{-1}$) (b).....	105
Figure IV.4: 9 images QBSD accolées de la zone d'étude après l'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C durant 250h. Le dégradé de gris dépend du poids chimique de l'élément visualisé.....	106
Figure IV.5: Phénomène de friction entre l'oxyde en compression et le substrat en tension	107
Figure IV.6: Cartographies des déformations maximales principales ε_1 (a), ε_2 (b) et du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy\text{max}}$ (c) d'un échantillon oxydé 250h en milieu primaire simulé (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar). Les valeurs des déformations non analysables, en raison de l'absence de nanoplots, sont représentées en blanc.....	108
Figure IV.7: Densité de probabilité (f) du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy\text{max}}$ induit par la couche d'oxydes. La statistique de Burr est représentée en bleu tandis que celle de Weibull est en rouge. L'insert est une représentation en échelle semi-logarithmique de la figure principale.	111
Figure IV.8: Fonction de répartition de Burr de $\varepsilon_{xy\text{max}}$ de l'échantillon oxydé pendant 250h à 325°C en milieu primaire simulé. Les traits pointillés montrent la probabilité de trouver $\varepsilon_{xy\text{max}} \leq 4.55\%$	112
Figure IV.9: Localisation de points chauds : $\varepsilon_{xy\text{max}} > 4.55\%$. Nous mesurons de l'ordre de 100 PC repartis de manière aléatoire en surface.	113

Figure IV.10: Image MEB en QBSD de la surface après la traction de 7.1%. Les flèches indiquent les joints de grain ouverts.....	114
Figure IV.11: Cartographies du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour tous les niveaux de traction : 1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c), 4.8%(d), 7.1% (e). Les joints de grain en noir correspondent aux joints de grain ouverts.	117
Figure IV.12: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour une traction de 1.8%. L'insert est une représentation en échelle semi-logarithmique de la figure principale.....	118
Figure IV.13: Distribution du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour les différents niveaux de traction. Les barres noires correspondent aux valeurs moyennes $\bar{\epsilon}_{xy \max}$. L'échelle de couleur correspond à la fréquence des histogrammes de $\epsilon_{xy \max}$ présentés en annexe 6.....	119
Figure IV.14: Fonction de répartition du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour l'oxydation et tous les niveaux de traction. Les points rouges correspondent aux valeurs seuils. L'insert est une représentation semi-logarithmique la figure principale.	120
Figure IV.15: Cartographies des PC de $\epsilon_{xy \max}$ pour les 2 derniers niveaux de traction : 1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c), 4.8%(d), 7.1% (e). Les joints de grain en noir correspondent aux joints de grain ouverts	122
Figure IV.16: Fissure de la couche externe (a) laissant apparaître des cristallites internes (b) ($\epsilon_{\text{macro}}=7.1\%$). Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont reportées en blanc. Une déformation proche de 20% correspond aux PC (en italique) déterminés par l'étude statistique.	123
Figure IV.17: Images MEB de la fissure O ₇ (ouverture de GB7) après une traction de 7.1%. Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont reportées en blanc. La valeur en italique est un PC. La flèche indique l'ouverture.	124
Figure IV.18: Images MEB en QBSD de l'ouverture O ₃ du joint de grain GB5 : après l'oxydation (a) puis pour une traction de 1.8% (b), 2.9% (c), 7.1% (f). Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont notées en blanc. Les PC sont en italique. Les flèches indiquent des sites d'initiation de la fissuration intergranulaire.	125
Figure IV.19: Suivi de la fissuration de GB8 au cours de la traction (oxydation (a), 1.8% (b), 2.9% (c), 3.8% (d), 4.8% (e), 7.1% (f)). Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont notées en blanc. Les PC sont en italique. La flèche indique un site d'initiation de la fissuration intergranulaire. .	126
Figure V.1: Représentation de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé couplant les résultats expérimentaux de cette thèse avec les données bibliographiques.	134
Figure A3.1: Angles d'Euler selon la notation de Bunge ($\phi_1\Phi\phi_2$).....	159
Figure A3.2: Facteur de Schmid	160
Figure A4.1: Droite de Henry de ϵ_1 pour les ϵ_{macro} de 1.5% (a), 3.1% (b) et 4.5% (c).	164
Figure A4.2: Droite de Henry de ϵ_2 pour les ϵ_{macro} de 1.5% (a), 3.1% (b) et 4.5% (c).	165
Figure A6.1: Cartographies de la déformation maximale principale ϵ_1 (a,b,c) et de la déformation minimale principale ϵ_2 (d,e,f) pour une traction de 1.8% (a,d), 2.9% (b,e), 3.8% (c,f). Les flèches noires localisent le joint de grain de la Figure IV.18.	168
Figure A6.2: Cartographies de la déformation maximale principale ϵ_1 (a,b) et de la déformation minimale principale ϵ_2 (c,d) pour une traction de 4.8% (a,c) et 7.1% (b,d)	169
Figure A7.1: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour les 3 premiers niveaux de traction (1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c)).....	170
Figure A7.2: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour les 2 derniers niveaux de traction (4.8% (a), 7.1% (b)).....	171

LISTES DES ANNEXES

<u>ANNEXE 1 : NATURE DE LA COUCHE D'OXYDES FORMEE SUR LES ALLIAGES BASE NICKEL.....</u>	<u>151</u>
<u>ANNEXE 2 : INDICES OPTIQUES</u>	<u>153</u>
<u>ANNEXE 3 : EBSD</u>	<u>159</u>
<u>ANNEXE 4 : DROITE DE HENRY</u>	<u>163</u>
<u>ANNEXE 5 : LOIS STATISTIQUES</u>	<u>166</u>
<u>ANNEXE 6 : CARTOGRAPHIE E_1 ET E_2 DE L'ECHANTILLON OXYDE DEFORME PAR TRACTION UNIAXIALE</u>	<u>168</u>
<u>ANNEXE 7 : HISTOGRAMMES DE $E_{XY MAX}$ DE L'ECHANTILLON OXYDE DEFORME PAR TRACTION UNIAXIALE</u>	<u>170</u>

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire résultent de la rencontre de deux groupes de recherche, le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne et le Centre Technique d'AREVA au Creusot, apportant chacun leurs propres savoir-faire. L'objectif était de développer des techniques expérimentales permettant de répondre à une problématique industrielle sur la croissance de la couche d'oxydes en milieu primaire.

L'équipe Optique Submicronique et Nanocapteurs (OSNC) du Laboratoire ICB possède les connaissances et l'instrumentation nécessaire à la caractérisation optique de la couche d'oxydes ainsi qu'au développement d'une technique de mesure des déformations mécaniques à l'échelle nanométrique.

D'autre part, le département Corrosion-Chimie du Centre Technique du Creusot apporte ses connaissances sur le matériau étudié, la chimie liée au milieu d'exposition, la mécanique ainsi que sur tous les phénomènes liés à l'oxydation.

Contexte et problématique de l'étude

A l'heure où la consommation d'énergie ne cesse d'augmenter, l'énergie électrique française est à 75% d'origine nucléaire. L'amélioration ainsi que l'optimisation des performances et de la durée de vie des installations électronucléaires sont capitales. Un des problèmes majeurs rencontrés lors du vieillissement des réacteurs à eau pressurisée est la fissuration de composants en alliage 600 (tubes de générateur de vapeur, traversées de fond de cuve, adaptateur, piquage) ainsi que des soudures attenantes, liée à la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'alliage.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique de vieillissement des centrales nucléaires. La compréhension du rôle de la couche d'oxydes dans l'apparition du défaut est une connaissance indispensable pour évaluer les critères de sûreté et de durée de vie d'une centrale nucléaire. De nombreuses études ont déjà été réalisées sur l'amorçage de la fissuration mais aucune ne mesure expérimentalement l'impact mécanique de la couche d'oxydes.

La croissance de la couche d'oxydes génère des contraintes à l'interface alliage/oxyde ; mais quel est son effet sur l'état de déformation de l'interface ? Est-il possible de quantifier le tenseur de déformation locale à l'interface et d'identifier ainsi les zones fragilisées par l'oxydation ? La couche d'oxydes endommage-t-elle suffisamment les joints de grain pour faciliter leur ouverture ?

La nature chimique de la couche d'oxydes joue-t-elle un rôle dans la déformation de l'alliage? Comment mesurer l'épaisseur de cette couche de façon non-destructive pour conserver l'intégrité de nos échantillons ?

Toutes ces questions sont à l'origine de ce travail.

Démarche suivie

L'étude de l'influence de la couche d'oxydes sur la déformation de l'interface alliage/oxyde nécessite une parfaite connaissance de l'échantillon analysé (nature chimique de l'oxyde, morphologie, épaisseur). Compte tenu des nombreuses connaissances sur la nature chimique et morphologie de la couche d'oxydes, nous avons focalisé notre attention sur la mesure de son épaisseur. L'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique (méthode optique) s'est imposée pour mesurer de façon non-destructive l'épaisseur des différentes strates constituant la couche d'oxydes. De plus, grâce aux indices optiques mesurés, cette technique permet de développer un modèle optique pour des mesures in-situ de cinétique de croissance.

Pour mener à bien l'étude mécanique, une technique innovante de mesure du tenseur local des déformations a été développée. Elle est basée sur l'utilisation de matrices de nanoplots d'or lithographiées à la surface de l'échantillon, permettant ainsi de mesurer des déformations à l'échelle subgranulaire. Des études préalables ont validé cette technique d'un point de vue mécanique et ont vérifié la bonne tenue des plots lors d'oxydations en milieu primaire simulé et sous vide. L'application de cette technique sur un échantillon déformé plastiquement par traction uniaxiale permet de suivre l'évolution des déformations et son accumulation aux joints de grain.

La même étude mécanique a ensuite été effectuée sur un échantillon oxydé pour comprendre la part de l'oxydation dans l'ouverture des joints de grain. La croissance de la couche d'oxydes induit une déformation uniforme à la surface de l'alliage. Notre démarche a été d'étudier les données locales d'un point de vue statistique pour tenter de faire ressortir un ou des critères de fissuration.

Techniques utilisées

Les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude varient selon les informations souhaitées. Les échantillons ont été caractérisés par MEB et AFM pour obtenir les états de surface et par EBSD pour déterminer les informations cristallographiques. La couche d'oxydes a été analysée optiquement par ellipsométrie spectroscopique pour mesurer les épaisseurs et les constantes diélectriques des différentes strates. Les analyses EDX de coupes FIB de l'oxyde ont donné la nature chimique des différentes couches.

Pour atteindre l'échelle nanométrique lors des mesures de déformation, les matrices de plots ont été fabriquées par lithographie électronique. Les plots obtenus ont un diamètre de 140 nm et sont espacés d'1 μm . La plus grande difficulté de cette technique réside dans le fait qu'elle a été développée pour des échantillons parfaitement plans. Il a donc fallu tenir compte de la rugosité de surface des échantillons (dû au polissage pour l'analyse EBSD) lors de la lithographie.

Plan du mémoire

Le chapitre I fera un état de l'art de l'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire simulé en commençant par une rapide description du contexte industriel de l'étude. L'influence des conditions d'oxydation et les cinétiques de croissance seront discutés afin d'établir les paramètres d'oxydation de notre étude. La description de la couche d'oxydes sera entreprise en fonction des différentes techniques de caractérisation utilisée. Une revue des techniques disponibles pour les études mécaniques sera également présentée.

Le chapitre II présentera les techniques de caractérisation ainsi que leurs résultats expérimentaux. La couche d'oxydes se formant à la surface de l'alliage 600 en milieu type primaire sera décrite tant du point de vue morphologique que chimique. La stratification de l'oxyde sera aussi décrite d'un point de vue optique. En effet, les constantes diélectriques des différentes couches d'oxydes seront caractérisées par ellipsométrie spectrométrique.

Le chapitre III expliquera la méthode d'analyse des déformations développée pour cette étude et la validera expérimentalement. Elle sera appliquée à l'alliage 600 non oxydé soumis à un essai de traction afin de connaître le comportement des joints de grain face à une sollicitation mécanique extérieure.

Le chapitre IV décrira l'étude des déformations induites par la croissance de la couche d'oxydes à la surface de l'alliage. Des essais de traction du matériau oxydé permettront de mesurer l'effet d'une contrainte extérieure sur l'ouverture des joints de grain oxydés.

Le dernier chapitre fera la synthèse de ce travail et présentera les perspectives envisagées.

Etude bibliographique

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le premier paragraphe de ce chapitre a pour fonction de présenter brièvement le contexte industriel de l'étude. Le second rappelle les principaux paramètres d'oxydation influençant la nature de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 en milieu aqueux à haute température. Les cinétiques de croissance seront également présentées. Le dernier paragraphe décrit les techniques expérimentales existantes pour des études mécaniques.

I.1. Contexte industriel

Les centrales thermonucléaires disposent d'une source de chaleur qu'elles transforment en énergie mécanique puis en énergie électrique (Figure I.1). La chaleur, dégagée par la fission d'atomes d'uranium ou de plutonium, est extraite du cœur par le milieu primaire et transportée jusqu'au générateur de vapeur afin de vaporiser l'eau du circuit secondaire. La vapeur est ensuite détendue dans une turbine qui entraîne un alternateur générant l'énergie électrique. La vapeur, après détente, passe dans un condenseur où elle est refroidie au contact de tubes dans lesquels circule de l'eau froide provenant de la mer, d'une rivière ou d'un circuit de réfrigération atmosphérique.

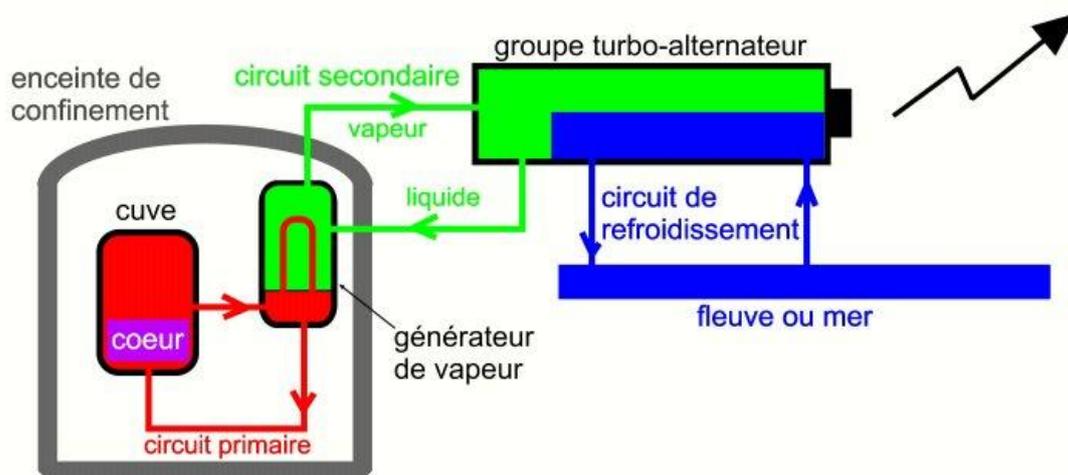


Figure I.1: Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée

En fonctionnement, les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire s'endommagent en raison de l'environnement physico-chimique, des interactions corrosion¹-déformation. Ces

¹ Définition de la corrosion des métaux et des alliages selon la norme ISO 8044 : *interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font parties. Il est précisé en note que cette interaction est souvent de nature électrochimique*

dégradations se manifestent physiquement par l'apparition de fissures de corrosion sous contrainte (CSC)².

Du fait de sa bonne résistance mécanique, de sa conductivité thermique et de sa résistance à la corrosion, l'alliage 600 a servi à la fabrication de composants des réacteurs à eau sous pression des centrales nucléaires, alors que dès 1959 CORIOU [1] avait démontré expérimentalement la sensibilité de l'alliage 600 à la CSC dans l'eau à haute température. Les premiers cas de fissuration en service sont apparus en 1970 aux Etats-Unis et en Allemagne, principalement sur les tubes de générateur de vapeur. En 1980 à Fessenheim, sont apparus les premiers cas de fissuration en surface interne des tubes de GV en alliage 600 (coté primaire) sur le parc nucléaire français. En 1991, lors de la première visite décennale du réacteur de Bugey 3, une fuite dans un couvercle de cuve dû à un adaptateur en alliage 600 prouva que le matériau massif était lui aussi sensible à la CSC.

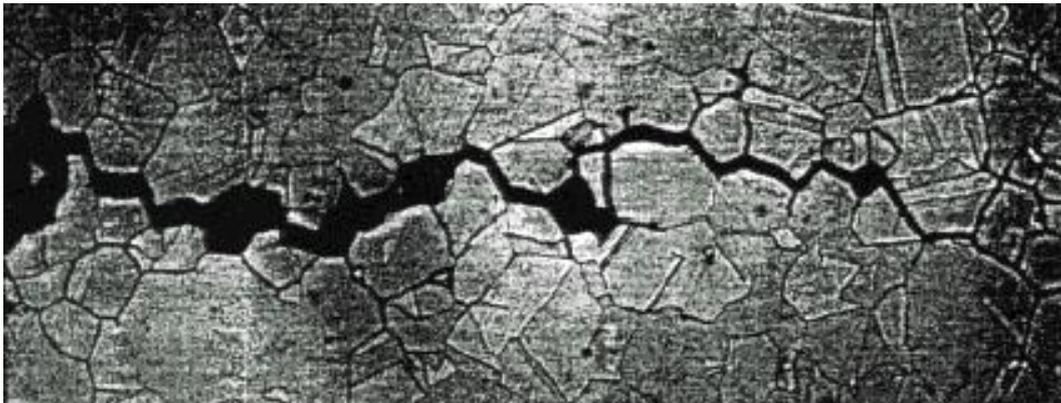


Figure I.2: Fissure intergranulaire de l'alliage 600 dans l'eau à 350°C [2]

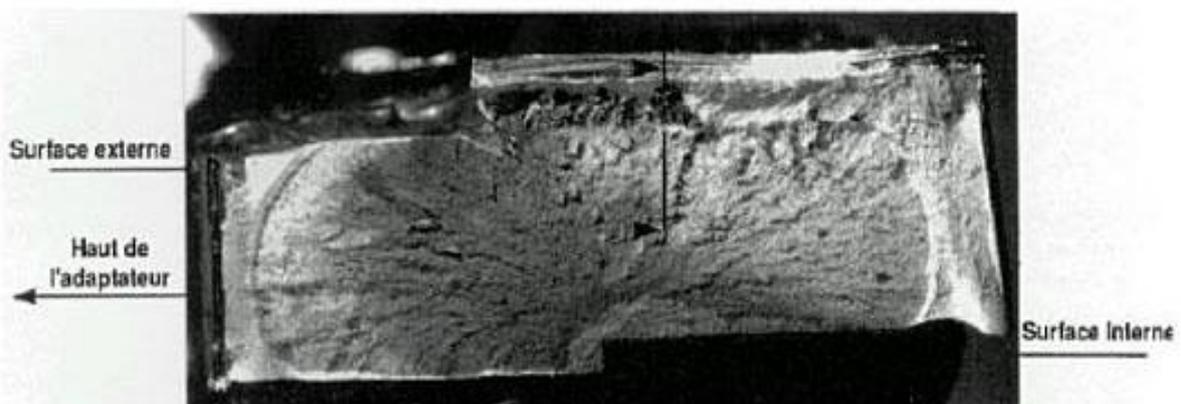


Figure I.3: Fissure longitudinale traversante observée sur un adaptateur de Bugey 3 [3]

Pour palier ces problèmes, l'alliage 600 (NiCr15Fe)³ a donc été utilisé à partir de 1970 à l'état « Mill Annealed » (traitement thermique de 15 minutes à 980°C), puis « Thermally Treated » (traitement thermique supplémentaire de seize heures à 700°C [4]). Il a été remplacé à partir de 1990, dans les réacteurs neufs et les composants de remplacement, en

² Définition ISO 8044 de la CSC: *fissuration due à une corrosion assistée par la contrainte*

³ Nuance AFNOR

France par l’alliage 690 (NiCr30Fe) réputé insensible à la CSC en milieu primaire et en Allemagne par l’alliage 800 base Fe.

Le vieillissement des centrales nucléaires est lié à la dégradation des matériaux qui provient principalement des fissurations des composants en alliage 600. Nous focaliserons donc notre étude sur cet alliage qui rencontre des problèmes de tenue mécanique du côté primaire.

I.2. Conditions d’oxydation

I.2.1. Concepts

Lorsqu’un métal est plongé dans un milieu oxydant, il évolue vers sa forme oxydée plus stable thermodynamiquement. Cette oxydation s’accompagne toujours d’une réaction de réduction.

En milieux aqueux, l’oxydation correspond à la réaction anionique suivante:



Et à la réduction associée est en milieu basique:



La réaction du métal avec l’oxygène conduit à la formation d’une couche d’oxydes passive. Elle constitue une barrière entre le matériau et le milieu oxydant. L’oxydation ne pourra se poursuivre que s’il y a diffusion de l’oxygène à travers cette couche vers le matériau ou diffusion du métal vers le milieu oxydant.

Si l’oxygène diffuse, la couche d’oxydes sera formée par croissance anionique ; à l’inverse si le composé métallique diffuse la croissance sera cationique. Lorsque les deux composants diffusent, l’oxyde a une croissance mixte.

I.2.2. Paramètres influençant l’oxydation

L’oxyde qui se développe à la surface d’un alliage base nickel possède un caractère duplex. La morphologie de la couche d’oxydes externe dépend des conditions d’exposition en milieu primaire (facteurs physico-chimiques) ainsi que de la nature de l’alliage.

1.2.2.1. Paramètres liés au milieu oxydant

1.2.2.1.1. Le débit de recirculation

Des expériences menées en milieu dynamique sur des tubes d'alliages 690 à l'état de réception ont révélé que l'augmentation du débit de recirculation induit une quasi disparition de la couche externe en milieu non saturé [5]. Ceci peut être dû à un phénomène d'érosion et/ou de dissolution.

1.2.2.1.2. La concentration en cations métalliques

Lors d'essais réalisés en milieu saturé en cations métalliques, de nombreuses cristallites de ferrite de nickel ont été observées en surface des échantillons [5-10]. A l'inverse, lorsque le milieu est non saturé, il a été noté une quasi-absence des cristallites de ferrite de nickel [5, 6, 11, 12]

1.2.2.1.3. La température

La température semble aussi influencer sur la morphologie des oxydes de surface, même si ce paramètre n'est pas prépondérant. En effet, une élévation de la température modifie la nature des oxydes externes. La hausse de la température de 325°C à 350°C favoriserait l'apparition de plaquettes à la place des cristallites [7]. D'autres auteurs ont observé soit des plaquettes [5], soit des cristallites [9, 10] à 325°C et un mélange de cristallites avec de longs filaments à 360°C [13].

Une élévation de la température peut aussi influencer sur la présence de certains oxydes. Des études thermodynamiques ont démontré par exemple que NiO peut être stable dans les conditions typiques du milieu primaire à 360°C et instable à 300°C [14]

1.2.2.1.4. La concentration en hydrogène dissous

La nature de la couche d'oxydes est également influencée par la teneur en hydrogène dissous du milieu. En effet, la stabilité thermodynamique des composants varie à la fois en fonction de la température et de la teneur en hydrogène du milieu [14].

Les observations menées sur des échantillons oxydés 300h à 360°C à une pression d'hydrogène supérieure à 20 bars ont prouvé la présence de Cr₂O₃ et l'absence de NiFe₂O₄. L'oxyde NiO est présent pour de faibles concentrations d'hydrogène dissout ($P(H_2) < 0.01$ bar). L'absence de cristallites de ferrite de nickel, pour de faible teneur en hydrogène, peut provenir du fait qu'une diminution de la concentration de H₂ dissous conduit à une augmentation du pH du milieu augmentant ainsi la solubilité de la ferrite de nickel. Lorsque la pression d'hydrogène dissous atteint 0.3 bar en équilibre avec le milieu aqueux, l'épaisseur de la couche d'oxydes est maximale [10, 15].

Pour une température d'oxydation de 325°C, lorsque la pression en hydrogène dissous du milieu est comprise entre 0.1 et 20 mL TPN.kg⁻¹ H₂O, les oxydes NiO, FeCr₂O₄ et NiCr₂O₄ sont stables (Figure I.4). Pour une pression comprise entre 20 et 200 mL TPN.kg⁻¹ H₂O, le domaine de stabilité atteint correspond aux oxydes FeCr₂O₄, NiCr₂O₄ et Ni. Les oxydes FeCr₂O₄, Cr₂O₃ et Ni sont stables pour une pression supérieure à 200 mL TPN.kg⁻¹ H₂O [14].

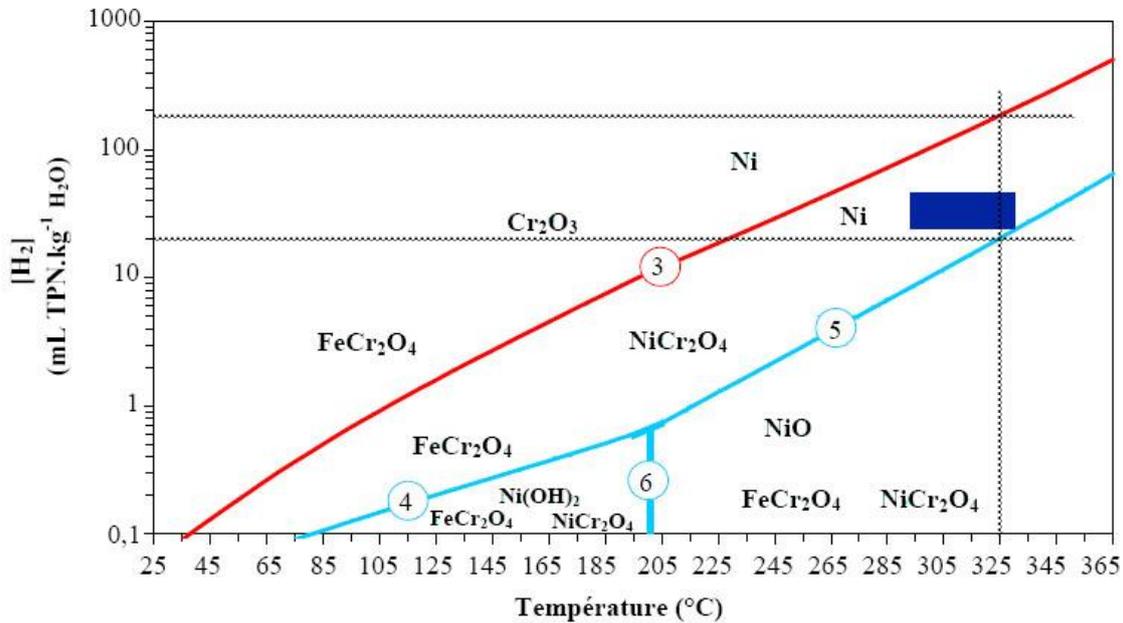


Figure I.4: Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O dans le cas où $x_{Ni} \gg x_{Fe} \gg x_{Cr}$ [14]. La zone bleue correspond aux conditions d'utilisation en REP.

Les calculs réalisés par LAGHOUTARIS [16] ont confirmé que tous les oxydes sont stables en milieu primaire sauf NiO dont la présence dépend à la fois de la température et de la teneur en hydrogène dissous.

1.2.2.2. Paramètres liés au matériau

1.2.2.2.1. L'orientation cristallographique

L'orientation cristallographique de certains grains de l'alliage semble favoriser la germination de cristallites de ferrite de nickel [7, 12, 16]. Deux explications de ce phénomène sont possibles :

- soit des relations d'épitaxie favorisent la germination et/ou la croissance des cristallites, en facilitant l'accord entre les réseaux cristallins de l'alliage et de l'oxyde,
- soit des relations d'épitaxie favorisent la diffusion des espèces dans l'oxyde, les coefficients de diffusion dépendant de la direction de propagation dans le réseau.

1.2.2.2. L'état de surface

L'état de surface du matériau influence la morphologie de la couche externe [16]. Une augmentation de la rugosité entraîne une augmentation de la densité de surface de cristallites de ferrite de nickel. Ce phénomène peut être relié à la présence d'une plus grande quantité de défauts de surface jouant le rôle de sites de germination préférentiels [7, 13]. En revanche, une augmentation de la rugosité favorise la formation de longs filaments [13].

Des tests effectués sur des échantillons d'alliage 690 électropolis et exposés 2160 heures en milieu primaire non saturé ont révélé l'influence du taux d'écroissage sur la couche d'oxydes interne. Une couche de microstructure perturbée, caractérisée par une faible taille de grains et une forte densité de dislocations coïncide avec la couche déchromée [5, 13]. La présence d'une couche écrouie implique l'existence de court-circuit de diffusion. Une forte quantité de défauts favorise la germination et la croissance de Cr_2O_3 . Ces deux phénomènes seraient donc à l'origine de la présence de la couche déchromée dans le substrat sous-jacent.

1.2.2.3. La durée d'oxydation

La morphologie des couches d'oxydes formées sur l'alliage 600 évolue au cours du temps [5]. Un film uniforme parsemé de cristallites de forme géométrique recouvre la surface de tubes en alliage 600 à l'état de réception. De rares filaments d'une longueur de 20 nm apparaissent après 24h. Leur nombre et leur longueur ne cessent de croître durant l'oxydation jusqu'à recouvrir totalement la surface et mesurer plusieurs dizaines de micron après 2160h. Parallèlement, la densité de cristallites a diminué. Celles dont la taille était inférieure à 200 nm ont disparu.

Ce rappel des paramètres influençant l'oxydation en milieu primaire simulé nous permet de fixer les conditions d'oxydation de notre étude. Nous utiliserons une pression partielle d'hydrogène dissout de 0.3 bar et une température de 325°C pour être hors du domaine de stabilité de NiO.

I.3. Cinétique de croissance

Les cinétiques de corrosion des alliages base nickel en milieu aqueux résultent de la combinaison de deux phénomènes [5, 7]:

- l'oxydation qui décrit l'évolution temporelle de la quantité de métal consommé lors de la croissance de la couche d'oxydes,
- le relâchement qui représente la quantité de métal dissous dans le milieu en fonction de la durée d'exposition.

I.3.1. Classification des cinétiques d'oxydation

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons uniquement aux cinétiques d'oxydation. Elles peuvent être classées en trois catégories [17, 18] : logarithmique, parabolique ou linéaire.

L'oxydation de nombreux métaux à basse température ($T < 400^\circ\text{C}$) suit une loi logarithmique directe ($x = k_{\log} \log(t + t_0) + A$) ou inverse ($1/x = B - k_{il} \log t$) avec x l'épaisseur de la couche d'oxydes, t la durée d'oxydation, k_{\log} et k_{il} les constantes de vitesse de la cinétique et A et B les constantes d'intégration. L'oxyde formé est mince (de l'ordre du nm). La vitesse de réaction, initialement rapide, décroît ensuite avec le temps jusqu'à devenir négligeable. Ces cinétiques considèrent différents mécanismes de réaction tels que la formation de cavités dans le film d'oxyde et le transport des électrons (direct) ou des ions (inverse) dû à un champ électronique dans ou à travers le film d'oxyde.

A haute température, de nombreux métaux s'oxydent en suivant une loi temporelle parabolique ($x^2 = k_p t + C$). La couche formée est compacte et d'épaisseur micrométrique. Le processus de diffusion thermique des espèces réactives est l'étape limitante de cette oxydation. Ce type de loi correspond au modèle de Wagner.

L'oxydation linéaire est décrite par $x = k_l t + D$ avec k_l la constante de vitesse linéaire et D la constante d'intégration de la cinétique. Contrairement aux deux cinétiques précédentes où la vitesse de réaction diminuait au cours du temps, la vitesse de réaction de la cinétique linéaire demeure constante au cours du temps. L'étape limitante de cette oxydation est un processus interfacial.

A ces trois types de cinétique d'oxydation s'ajoute une loi de type exponentielle-asymptotique de type $m = a(1 - e^{-t/b})$ correspondant au modèle d'Evans [5]. La cinétique d'oxydation est alors commandée par un mécanisme de transport des pores qui se colmatent progressivement.

I.3.2. Méthode de mesures

Ce paragraphe fait le point sur les méthodes utilisées pour la mesure des cinétiques d'oxydation [5, 7, 12, 15, 19]. Les techniques les plus couramment utilisées sont ex-situ. En raison des difficultés de reproductibilité des expériences, les résultats obtenus sont alors considérés comme discrets.

La technique de desquamation [5, 7, 15] permet de déterminer les cinétiques de corrosion, de relâchement et d'oxydation par dissolution spécifique des oxydes adhérents par immersions alternées dans des bains de décapage. Elle repose sur le principe des différences de masse entre l'éprouvette avant et après corrosion ainsi qu'après décapage. L'incertitude de cette méthode est liée à la dissolution des oxydes, à la pesée ainsi que sur le pourcentage en masse du métal dans les oxydes. Il est donc probable d'obtenir des incertitudes élevées par cette méthode. CARRETTE [5] a souligné l'importance de ces incertitudes en comparant plusieurs méthodes de mesure des épaisseurs (Figure I.5). Elle en a conclu que les épaisseurs obtenues par cette méthode devaient être considérées comme qualitatives.

L'utilisation de l'XPS ou du SIMS en mode profil permet d'évaluer les épaisseurs des couches d'oxydes par abrasion pour différentes durées d'oxydation. Les épaisseurs ainsi mesurées sont des épaisseurs équivalentes qui dépendent de la bonne détermination de l'interface oxyde/alliage. L'utilisation de l'XPS couplé à l'abrasion ionique a permis à MACHET de mesurer uniquement l'épaisseur équivalente de l'oxyde [19].

MACHET [19, 20] a aussi utilisé l'analyse par réaction nucléaire (NRA) pour mesurer les épaisseurs équivalentes des couches d'oxydes (Figure I.6). Cette technique permet de doser l'oxygène en très faible quantité et ainsi d'obtenir des mesures de faible épaisseur. De plus, cette technique s'affranchit du problème lié à l'abrasion des couches d'oxydes des deux techniques précédentes.

Le paragraphe suivant présente les cinétiques d'oxydation de l'alliage 600 obtenues par CARRETTE [5] et MACHET [19] avec les techniques présentées ci-dessus.

I.3.3. Tendances et allures des cinétiques

La cinétique d'oxydation de l'alliage 600 a été obtenue par CARRETTE [5] grâce aux profils de concentration associés aux analyses SIMS. La courbe obtenue tend vers un palier lorsque la durée d'oxydation dépasse 144h. Son allure générale est du type asymptotique-exponentielle (Figure I.5).

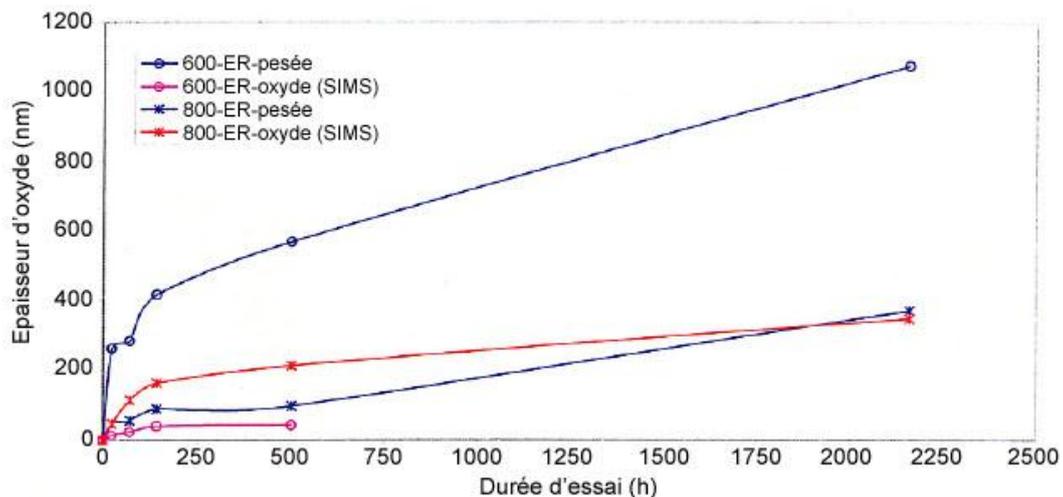


Figure I.5: Cinétiques d'oxydation mesurées par SIMS et desquamation des tubes en alliage 600 et 800 corrodés en milieu primaire à recirculation (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=30 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1000 \text{ ppm}$, $[\text{LiOH}]=2 \text{ ppm}$) [5]

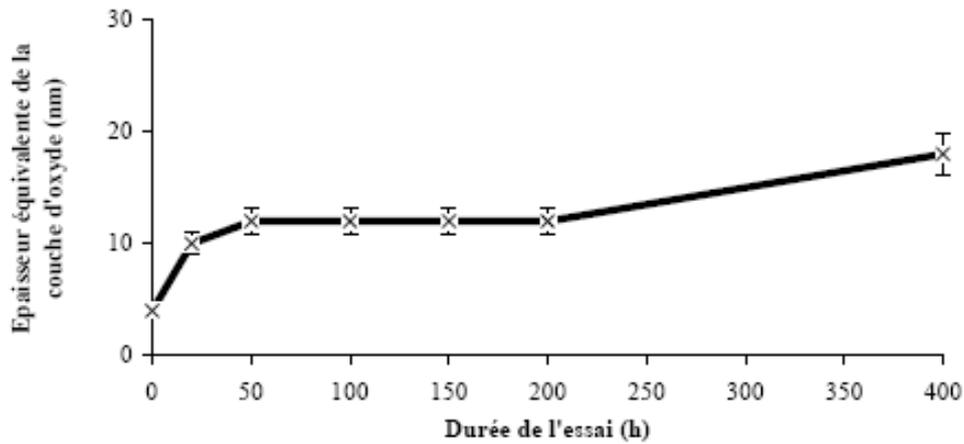


Figure I.6: Cinétique d'oxydation mesurée par NRA de l'alliage 600 oxydé en milieu primaire simulé (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1200$ mg.L⁻¹, $[\text{LiOH}]=2$ mg.L⁻¹) [19]

La Figure I.6 présente la cinétique d'oxydation obtenue par NRA pour l'alliage 600 exposé en milieu primaire simulé à 325°C [19]. La vitesse de croissance de l'oxyde est rapide jusqu'à 50h puis elle décroît au cours du temps. Une nouvelle croissance est observée entre 200 et 400h. MACHET a conclu que le meilleur ajustement de cette courbe est de type logarithmique.

L'allure des cinétiques d'oxydation est donc caractérisée par une diminution de la vitesse au cours du temps résultant de la formation d'une couche protectrice. La complexité des mécanismes mis en jeu rend difficile la modélisation de celle-ci.

Le rappel des méthodes de mesure des cinétiques a souligné le fait qu'il n'existe pas de technique de mesure non destructive et in-situ. Actuellement, il est donc impossible de s'affranchir des phénomènes liés au refroidissement de l'échantillon et surtout de suivre en continu la croissance de l'oxyde. Seule une technique optique peut permettre une telle mesure. Mais pour ce faire, il convient au préalable de caractériser optiquement la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 oxydé en milieu primaire simulé.

Le choix des durées d'oxydation de notre étude a été effectué en fonction de la cinétique de la Figure I.6. Les oxydations dureront 250h et 500h afin d'obtenir deux épaisseurs d'oxyde différentes.

I.4. Caractérisation de la couche d'oxydes

I.4.1. Morphologie de la couche d'oxydes

Les techniques d'imagerie telles que le MEB, l'AFM, le TEM permettent de caractériser la morphologie de la couche d'oxydes se formant à la surface de l'alliage 600 dans les conditions d'utilisation des REP.

La couche d'oxydes se formant en milieu aqueux à des températures comprises entre 250°C et 360°C, a souvent été décrite par une structure en double couche composée d'une couche interne compacte et protectrice et d'une couche externe poreuse, formée de cristallites plus ou moins larges et dispersées [5, 7-10, 21-25].

La morphologie de la couche externe évolue en fonction des conditions d'exposition du milieu ainsi que de l'état de surface du matériau (cf. I.2.2). Trois types de morphologie pouvant cohabiter à la surface d'un échantillon oxydé ont été recensés :

- des cristallites octaédriques ou tétraédriques pouvant être classées en 2 populations suivant leurs tailles. Les petites cristallites ont une taille moyenne de 50 nm et recouvrent la majeure partie de la surface tandis que celles de la deuxième famille ont une taille supérieure à 200 nm et sont réparties de façons discrètes [7, 9, 12, 16, 19].
- des plaquettes [5, 7]
- et des filaments [5, 13, 26] mesurant entre quelques centaines de nanomètre et plusieurs microns.

I.4.2. Caractérisation chimique

Au cours des années, la caractérisation chimique de la couche d'oxydes duplex s'est affinée. La nature des deux couches dépend des conditions d'exposition (facteurs physico-chimiques) en milieu primaire ainsi que de la nature de l'alliage. Le Tableau A1.1 (Annexe 1) présente des résultats sur la nature des couches d'oxydes se formant sur les alliages base nickel à haute température.

I.4.2.1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

En 1979, Mc INTYRE [23] a caractérisé par XPS la couche d'oxydes de l'alliage 600 formée à 285°C. Il a constaté une structure duplex constituée d'une couche interne enrichie en chrome avec une composition proche de Cr_2O_3 et d'une couche externe composée d'hydroxyde de nickel, d'oxyhydroxyde de fer, de ferrite de nickel et de magnétite Fe_3O_4 . Il a conclu que la couche externe était formée par un phénomène de précipitation due à une saturation de fer et de nickel dans le milieu oxydant. Il a également noté la présence de NiO.

En 1990, Szklarska-Smialowska [25] a confirmé l'existence de la couche riche en chrome et de la couche externe d'hydroxyde par spectroscopie d'électrons Auger (AES).

Au fil des années, l'analyse chimique de la couche d'oxydes s'est affinée. En 2001, l'analyse XPS réalisée par MACHET [20] sur l'alliage 600 oxydé à 360°C concorde avec les précédentes mais avec cependant une différence. Selon lui, l'origine de la présence de la couche externe composée d'hydroxyde de chrome, de fer et de nickel serait due à une contamination en raison de la présence d'oxyde de zinc et de carbone également présents dans cette couche. Une couche de transition composée de chrome, nickel et fer oxydés sépare la couche externe de la couche interne d'oxyde de chrome.

Par la suite, MACHET [8, 19, 27] a caractérisé la couche se formant sur l'alliage 600 oxydé entre 20h et 400h à 325°C en complétant les analyses XPS par de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) (Figure I.7). La couche d'oxydes obtenue est de nouveau duplex. La couche interne est riche en chrome et peut être assimilée à du Cr_2O_3 . Pour des temps courts d'oxydation, la couche externe est constituée d'hydroxydes de chrome et de nickel. L'hydroxyde de chrome disparaît progressivement au profit de l'oxyde de chrome et la proportion d'hydroxyde de nickel augmente. Pour des temps longs d'oxydation, la couche externe est principalement composée de petites cristallites d'hydroxyde de nickel NiOH_2 et de grosses cristallites d'oxyde riche en fer. La couche externe résulterait de deux phénomènes : la précipitation en surface et la dissolution du matériau. Il note aussi la présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent certainement due à une oxydation préférentielle du chrome.

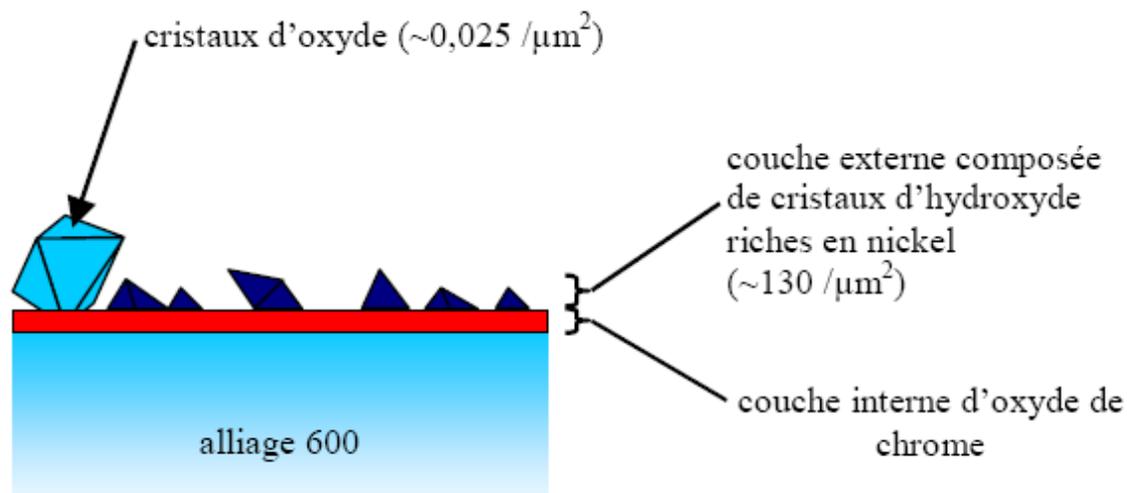


Figure I.7: Schématisation de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 oxydé en milieu primaire simulé (325°C, 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1200$ mg.L⁻¹, $[\text{LiOH}]=2$ mg.L⁻¹) [19]

L'utilisation de l'XPS permet de déterminer et de quantifier les éléments constituant l'oxyde mais il s'avère nécessaire de coupler plusieurs techniques pour obtenir les informations globales sur la nature (composition chimique, structure et morphologie) de la couche d'oxydes.

1.4.2.2. Couplage des techniques de caractérisation

En 1998, GARDEY [7] a étudié la couche d'oxydes se formant sur les alliages 600 et 690 exposés en milieu primaire jusqu'à 48h. Elle a une structure double. Elle est constituée d'une couche interne qui apparaît comme un film continu au MEB. L'analyse XPS a révélé que les teneurs en fer, chrome et nickel sont proches de celles de l'alliage. La couche externe est constituée de cristallites épars. GARDEY en a identifié 2 types : à 325°C, la couche est uniquement composée de cristallites octaédriques ou tétraédriques alors qu'à 350°C il apparaît des paillettes. La spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) réalisée sur un échantillon oxydé plus de 1000h a montré pour une oxydation à 325°C une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer. La composition des paillettes s'avère

beaucoup plus riche en nickel que les cristallites. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) montre que les cristallites sont des oxydes dont la composition est proche de la ferrite de Nickel NiFe_2O_4 . La présence de ces cristallites est de nouveau reliée à un phénomène de précipitation.

SOUSTELLE [10, 15] a complété les descriptions des travaux précédents en utilisant la diffraction des rayons X par incidence rasante (GIXRD) sur un échantillon d'alliage 600 oxydé à 360°C . Ses analyses montrent que la couche interne est composée d'une chromite mixte de fer et de nickel. Il souligne la possible présence de Cr_2O_3 en raison du taux de chrome dans la couche interne. De plus, il suggère la présence d'une couche déchromée dans le métal sous-jacent car lors du bilan des quantités de composants consommés, le chrome est apparu en excès par rapport à la teneur de l'alliage.

Les travaux de PANTER [9, 24] portent sur la couche d'oxydes se développant sur les alliages 600 et 690, après une exposition de 300h à 360°C . Il décrit la couche d'oxydes comme triple (Figure I.8). La couche interne est formée d'une couche continue, d'environ 5 nm d'épaisseur et qualifiée de barrière interfaciale. L'analyse EDS révèle une composition quasi-pure d'oxyde de chrome. Les couches externes (riche en fer) sont constituées d'oxydes de types spinelles. Les petites cristallites ont une taille moyenne de 50 nm et recouvrent la majeure partie de la surface. Celles de la deuxième famille sont réparties de façon discrète et ont une taille supérieure à 200 nm. Elles sont définies comme étant des ferrites de nickel NiFe_2O_4 . L'auteur observe aussi par EDS la présence d'une couche appauvrie en chrome dans le métal sous-jacent d'environ deux fois l'épaisseur moyenne de la couche d'oxydes. Les résultats obtenus par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) confirment ceux obtenus par EDS. Ces résultats expérimentaux confirment l'hypothèse de SOUSTELLE [15].

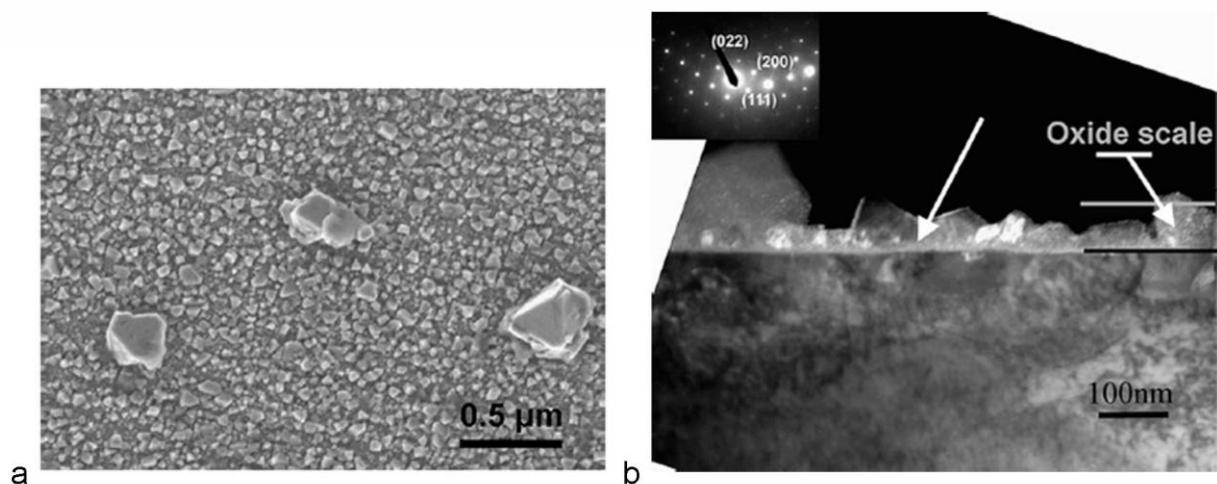


Figure I.8: Film d'oxyde après une exposition de 300h à 360°C en milieu primaire simulé, (a) image obtenue par MEB-FEG et (b) coupe observée au MET du film d'oxyde. La flèche blanche localise la couche d'oxydes interne [24].

Les travaux de CARETTE [5, 6, 11, 21] ont été réalisés à 325°C dans des milieux saturés et non saturés en cations métalliques. Dans les deux cas, la couche obtenue a un caractère duplex et est constituée d'un film interne continu et d'une couche externe

discontinue. Elle note aussi la présence de gradients de concentration au sein de la couche d'oxydes concernant le chrome et le nickel. Ils se localisent majoritairement en zone interne pour le chrome et en zone externe pour le nickel. En milieu saturé, l'analyse GIXRD révèle la présence de NiFe_2O_4 et Cr_2O_3 tandis que l'XPS montre la présence d'hydroxydes de fer et de nickel dans la couche d'oxydes. La couche externe est constituée de cristallites éparses riches en nickel et en fer alors que la couche interne est riche en chrome. En milieu non saturé, la couche externe est riche en nickel et en chrome. Il est à noter la quasi-absence de fer dans cette couche. Les cristallites éparses vues précédemment sont quasi-absentes mais des plaquettes s'avèrent présentes. La couche interne est de nouveau riche en chrome. Les résultats obtenus par GIXRD mettent en lumière la présence de NiCr_2O_4 et de Cr_2O_3 dans l'oxyde tandis que l'XPS indique la présence d'hydroxyde de nickel.

En 2006, MARCHETTI [12] a caractérisé la couche d'oxydes se formant sur les alliages 600 et 690 exposés en milieu primaire simulé à 325°C et sous 155 bar de pression. Il a couplé des techniques de microscopie électronique (MEB et MET) avec deux techniques de spectroscopie (XPS et PEC/MPEC⁴) Il a démontré que la nature de la couche d'oxydes se formant sur les deux types d'alliages est identique. Il décrit l'oxyde comme composé d'une couche externe discontinue et d'une couche interne compacte et protectrice. La couche externe est constituée de cristallites de ferrites de nickel $\text{Ni}_{(1-z)}\text{Fe}_{(2+z)}\text{O}_4$ dont la composition dépend de la concentration en cation de nickel et de fer dans le milieu aqueux. La formation de ces cristallites provient en partie d'un phénomène de précipitation. La présence d'hydroxyde de nickel NiOH_2 a été confirmée au sein de cette couche grâce aux analyses PEC et XPS. Il existe sous forme anhydre ou partiellement hydraté et forme une couche discontinue constituée d'agrégats de quelques nanomètres répartis de façon inhomogène sur la surface. La partie protectrice de l'oxyde multicouche est majoritairement formée d'une couche d'oxydes compacte de chromite mixte de nickel et de fer de type spinelle $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$. Le fer se substitue préférentiellement au nickel au voisinage de l'interface chromite/milieu. Le couplage du MET avec les analyses MPEC a confirmé la présence de Cr_2O_3 mais sous forme de nodules dispersés quasi uniformément à l'interface chromite/alliage. Certaines orientations cristallines du substrat de l'alliage 600 semblent favoriser la germination et/ou la croissance de ces nodules. Lors de cette étude, aucune zone déchromée n'a pu être mise en évidence dans l'alliage sous-jacent.

En 2009, LAGHOUTARIS [16] a observé le profil EDX d'une couche d'oxydes formée à la surface d'un alliage base nickel oxydé en milieu primaire REP durant 1407h à 325°C. L'oxyde est constitué de deux couches. La couche externe est constituée de cristallites riches en fer et en nickel avec la composition proche d'un spinelle riche en fer et mesure 400 nm d'épais. Cette couche serait due à un phénomène de précipitation de cations de fer et de nickel relâchés dans le milieu d'oxydation. La couche interne mesure entre 250 nm et 300 nm et est riche en fer, nickel et chrome. Sa composition varie le long de son épaisseur. De plus, il

⁴ PEC : macrophotoélectrochimie
MPEC : microphotoélectrochimie

existe des porosités à l'interface oxyde/métal. La couche interne est surmontée par endroits de feuillets d'hydroxyde de nickel de 50 nm d'épaisseur.

La Figure I.9 présente une synthèse des descriptions des couches d'oxydes observées à la surface de l'alliage 600 oxydé en milieu aqueux à haute température. La structure de la couche d'oxydes est généralement décrite comme duplex : une couche discontinue surmontant une couche continue. La morphologie de la couche discontinue dépend des conditions d'exposition et de l'état de surface de l'alliage. Elle peut être constituée d'hydroxyde de nickel sous forme de cristallites ou de plaquettes et de ferrite de nickel sous forme de cristallites ou de filaments. La couche continue est considérée comme une barrière interfaciale. Elle est décrite comme continue et riche en chrome. Une couche intermédiaire de chromites mixtes de nickel et de fer peut être présente suivant les descriptions. Il existe une couche déchromée dans le métal sous-jacent.

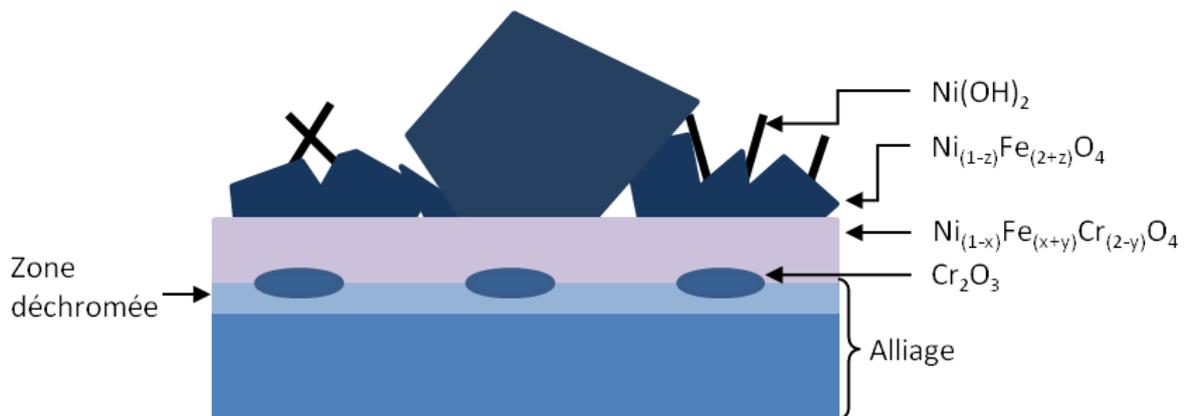


Figure I.9: Schéma récapitulatif de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé.

La nature des couches étant influencée par le milieu d'exposition, la littérature souligne la difficulté à obtenir une description uniforme de la couche d'oxydes se formant à la surface de l'alliage 600 en milieu aqueux à haute température. Néanmoins, les nombreuses études réalisées ont permis d'obtenir une description très détaillée de la couche d'oxydes selon les conditions d'exposition.

I.5. Mécanique

I.5.1. Théories : contraintes induites par l'oxydation

L'existence de contraintes lors de la croissance de couches d'oxydes est connue depuis plusieurs années [28, 29]. L'origine de ces contraintes est reliée à la croissance de l'oxyde sur le substrat.

Les couches d'oxydes sont soumises à des contraintes et probablement à des gradients de contrainte. Elles proviennent de deux origines [30-32]:

- les contraintes dites de croissance : elles sont créées pendant la croissance des couches d'oxydes en raison des relations d'épitaxie, de précipitation d'une seconde phase oxydée ou de l'oxydation interne du substrat, de la différence de volume molaire de l'oxyde et du métal qui lui a donné naissance,...
- les contraintes dites thermiques : elles sont générées lors de la phase de refroidissement ou de chauffage en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique du substrat et de l'oxyde. Les contraintes résiduelles vont dépendre des possibilités de relaxation du substrat et de la couche.

Ces contraintes peuvent être à l'origine d'ondulations, de fissurations, d'écaillages.

L'état de contrainte du système métal/oxyde peut être mesuré après oxydation à température ambiante. Mais ces contraintes résiduelles sont la somme des contraintes de croissance produites pendant l'oxydation avec les contraintes thermiques produites durant le refroidissement et les contraintes de relaxation.

1.5.1.1. Contraintes de croissance

1.5.1.1.1. Relations d'épitaxie

Les contraintes d'épitaxie résultent de l'absence de compatibilité entre les réseaux cristallins à l'interface métal/oxyde [17, 29, 33]. L'apparition de contraintes résiduelles provient de l'accommodation des deux réseaux cristallins au niveau atomique. La contrainte associée diminue lorsque l'épaisseur de la couche d'oxydes augmente. Pour des couches épaisses (1-10 μ m) et à haute température, cette contribution devient négligeable [17, 33]. Mais cela s'avère inexact lors de l'oxydation du nickel [30, 34]. Les contraintes d'épitaxie sont importantes pour le système Ni/NiO même pour les grandes épaisseurs.

1.5.1.1.2. Mode de croissance de la couche (cationique ou anionique)

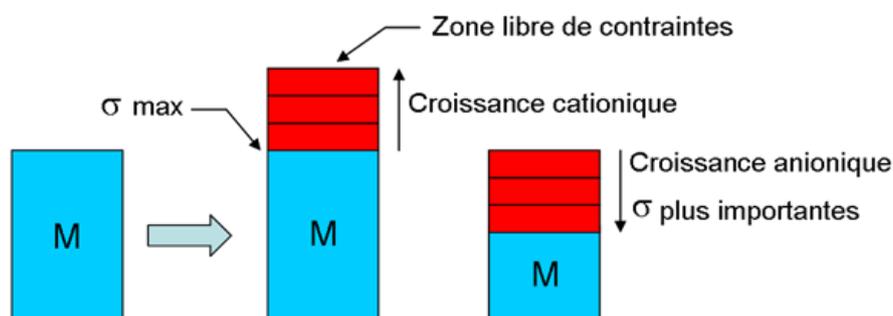


Figure I.10: Schéma des relations contraintes/sens de croissance de la couche [31]

En général, il est considéré que, lors d'une croissance cationique, l'oxyde en surface externe est libre de contraintes tandis que, lors d'une croissance par diffusion anionique, les

contraintes sont maximales (Figure I.10). Le comportement pour une croissance mixte reste encore inconnu (Figure I.11).

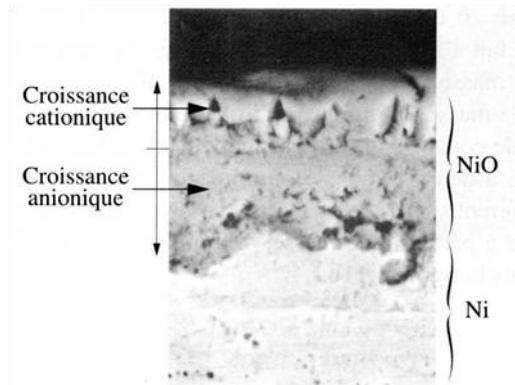


Figure I.11: Exemple de croissance mixte - NiO sur Ni oxydé à 800°C [31]

1.5.1.1.3. Le rapport de Pilling-Bedworth

En général, les couches d'oxydes ont un volume molaire supérieur à celui du métal d'origine. Le rapport (R_{PB}) du volume molaire de l'oxyde sur celui du métal est donc supérieur à 1 [35].

$$R_{PB} = \frac{V_{ox}}{M} \quad (\text{Eq.I-3})$$

C'est pourquoi lors de leur croissance, les couches d'oxydes adhérentes au substrat vont être soumises à des contraintes de compression alors que des contraintes de traction apparaissent dans le substrat.

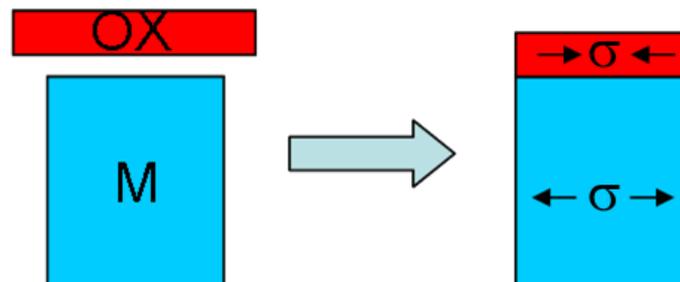


Figure I.12: Schématisation des contraintes de croissance dues à la variation de volume

Pour un système $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiCr}$, le rapport RPB équivaut à 2.42 [31].

Il est possible de déduire la valeur de la déformation de la croissance isotrope à partir de R_{PB} [36].

$$\varepsilon_{\text{croissance}} = \sqrt[3]{R_{PB}} - 1 = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} \quad (\text{Eq.I-4}).$$

Cette technique donne de bons résultats qualitatifs, mais l'ordre de grandeur des valeurs est surestimé.

1.5.1.2. Contraintes thermiques

Lorsque le système métal/oxyde subit un refroidissement, les matériaux se contractent ou se détendent selon leur coefficient de dilatation thermique. En général, le coefficient de dilatation des oxydes est inférieur à celui du métal d'origine. La contrainte est calculée de la manière suivante [37]:

$$\sigma_{ox} = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{\frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\alpha_{ox} - \alpha_m)}{1 + \frac{x_{ox}}{x_m} \frac{E_{ox}}{E_m} \frac{1 - \nu_m}{1 - \nu_{ox}}} dT \quad (\text{Eq.I-5})$$

$$\sigma_m = - \int_{T_i}^{T_f} \frac{\frac{E_m}{1 - \nu_m} (\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + \frac{x_m}{x_{ox}} \frac{E_m}{E_{ox}} \frac{1 - \nu_{ox}}{1 - \nu_m}} dT \quad (\text{Eq.I-6})$$

Avec x_{ox} : l'épaisseur de l'oxyde, x_m : l'épaisseur du métal, ν_{ox} : le volume de l'oxyde, ν_m : le volume du métal, $\alpha_{m,ox}$: les coefficients de dilatation et $E_{m,ox}$: les modules d'Young, T_i : la température initial, T_f : la température finale.

Ces contraintes élastiques sont, en valeur absolue, surévaluées par rapport aux mesures expérimentales. Elles ne tiennent donc pas compte des processus de relaxation plastique se déroulant dans le métal et dans l'oxyde. De plus les gradients de contrainte affectent la microstructure ainsi que les phénomènes de diffusion de l'alliage qui sont eux-mêmes à l'origine des contraintes.

1.5.2. Méthode de mesure des contraintes/déformations

Les contraintes (et/ou déformations) peuvent être classées en trois ordres selon l'échelle à laquelle on considère le matériau [38]. Les contraintes du 1^{er} ordre (macrocontraintes) correspondent à une contrainte moyenne pour un grand nombre de grains. Elles sont équivalentes aux contraintes évaluées grâce aux déformations mesurées par des jauges d'extensométrie. Les contraintes du 2^{ème} ordre (mésocontraintes) sont homogènes à l'échelle du grain. La déformation plastique est donc considérée uniforme dans le grain. La moyenne des mésocontraintes sur plusieurs grains permet de remonter à l'échelle précédente. Les contraintes du 3^{ème} ordre (microcontraintes) caractérisent les hétérogénéités dans un grain. A cette échelle, la déformation plastique n'est plus uniforme à l'intérieur du grain.

Divers outils d'analyse permettent de mesurer les contraintes ou les déformations selon les échelles d'observation.

Les méthodes de diffraction [39-42] mesurent les changements de dimensions du réseau reliés aux contraintes appliquées ou résiduelles, sur une épaisseur de 10 μm pour les rayons X ou autour de plusieurs millimètres pour des neutrons. Les microcontraintes correspondent à un élargissement des pics de diffraction tandis que les macrocontraintes engendrent un déplacement des raies de diffraction. Ces approches ne peuvent pas être mises en œuvre pour des matériaux fortement anisotropes montrant une réponse non-linéaire à la déformation [43]. Elles ont cependant été utilisées avec succès pour mesurer des déformations in-situ à haute température [44-47].

La spectroscopie Raman permet de caractériser la constante de force interatomique de la contrainte induite par l'oxydation de surface [48, 49].

La microscopie confocale permet de déterminer le champ de déformation des matériaux fortement réfringents. Même si la résolution verticale est de l'ordre du nanomètre, la résolution latérale reste limitée au micromètre [50, 51].

La Microscopie à Force Atomique (AFM) présente l'avantage d'avoir une résolution surfacique subnanométrique dans les 3 dimensions de l'espace. Elle permet d'analyser en surface les changements des composantes latérales et verticales : informations qui se sont révélées très utiles, pour étudier quantitativement, par exemple, l'émergence des bandes de glissement à la surface des grains, la cinétique de la croissance des extrusions [52, 53], la présence de gradients de déformation à la limite des grains lors d'une traction uniaxiale [54].

Des résultats quantitatifs sur la déformation latérale ont été obtenus dès le début des années 80 en structurant la surface des matériaux à l'aide de microgrilles en tant que marqueurs locaux de contrainte [55]. Or d'après une étude menée à l'Université de Bourgogne, cette grille bloque localement la réactivité de la surface vis-à-vis de la déformation. L'approche a donc été modifiée : des matrices de plots sont déposées par lithographie électronique au lieu des microgrilles. Le tenseur local de déformation est alors déduit des variations des longueurs entre les centres de deux plots mesurées soit par AFM en 3D [56], soit par le microscope électronique à balayage (MEB) en 2D [57-59]. Cette technique permet de mesurer une déformation moyenne sur 1 μm mais avec une précision nanométrique. L'espace séparant les centres de deux plots est ainsi qualifiée de nanojauge.

Pour mesurer les déformations d'une surface, il est aussi possible d'utiliser des jauges à résistance électrique. Il suffit de coller la jauge sur la surface à étudier par l'entremise d'un support d'isolation. La déformation de la surface entraîne une variation de la longueur de la jauge qui produit une modification proportionnelle de la résistance électrique. La variation verticale détectable est de 1 μm sur une base de 1 m (1 $\mu\text{m}/\text{m}$). Les rosettes d'extensométrie [60, 61] sont constituées de plusieurs jauges à résistance électrique. Une rosette à trois jauges de déformation mesure les allongements dans trois directions du plan soit à 45°, soit à 60°.

Récemment, des techniques de mesure des déformations basées sur l'utilisation de l'EBS (Electron Back-Scattered Diffraction) ont été développées [62-71]. En particulier,

DINGLEY [62] a quantifié et cartographié la déformation élastique résiduelle à partir des distorsions des bandes de Kikuchi des diagrammes EBSD en comparant le diagramme de référence d'une région non contrainte aux diagrammes de régions contraintes. Cependant, ces mesures deviennent délicates pour de fortes déformations car les régions non déformées sont difficilement localisables. De plus, la déformation de l'échantillon augmente la densité de défauts et la qualité des diagrammes EBSD diminue, ce qui rend les mesures difficiles.

La plupart des techniques présentées dans ce paragraphe ne peuvent pas être mises en œuvre pour la mesure des contraintes du 3^{ème} ordre ou des déformations dans le contexte de notre étude, soit pour des problèmes techniques, soit pour des raisons de précision de la mesure. Par exemple, l'utilisation des rosettes s'avère impossible dans le milieu primaire et les mesures obtenues sont uniquement du 1^{er} ordre. L'EBSD ne peut pas être utilisé sur un échantillon oxydé à moins de supprimer la couche d'oxydes et de polir la surface.

Pour étudier les hétérogénéités des déformations, des techniques de plus en plus pointues ont été utilisées. Il ressort que la technique des matrices de plots est susceptible d'obtenir les déformations induites par la croissance de la couche d'oxydes à l'interface métal/oxyde en milieu primaire simulé de façon non destructive, puis de suivre « en direct » l'évolution de la déformation induite par une contrainte extérieure (traction).

Nous avons donc adapté cette technique pour palier à nos contraintes d'utilisation (milieu extrême) et développé une méthode de mesure et d'analyse des déformations s'y reportant.

I.6. Conclusions et objectifs de notre étude

Les mesures de cinétiques d'oxydation ne permettent pas de déterminer totalement la loi de croissance mise en jeu. Les cinétiques sont en effet obtenues ex-situ et de manière destructive. Il serait donc intéressant de développer une méthode optique in-situ permettant de suivre en continu la croissance de l'oxyde mais ceci impose de connaître des indices optiques de la couche d'oxydes.

Concernant la nature, la structure ainsi que la morphologie des couches d'oxydes se formant sur les alliages base nickel en milieux aqueux à haute température, il ressort que la structure de la couche d'oxydes est généralement décrite comme duplex : une couche externe discontinue surmontant une couche interne protectrice riche en chrome. Ces deux couches peuvent être décrites par des sous-couches dans la morphologie et la composition dépendent des conditions d'oxydation. La couche externe semble être composée d'hydroxyde de nickel et de ferrite de nickel. La description de la couche interne s'avère plus difficile. Elle semble être constituée d'un mélange de Cr_2O_3 , de chromite de nickel ou chromite mixte de nickel et de fer. La composition et la morphologie de cette couche diffèrent selon les auteurs.

L'existence d'une couche déchromée dans le métal sous-jacent a été plusieurs fois mise en évidence.

La complexité des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation rend difficile la modélisation de celle-ci. Mais la croissance de la couche d'oxydes génère des contraintes qui interviendront à terme sur l'initiation de la fissuration de l'échantillon oxydé ainsi que sur l'accumulation et le blocage des dislocations sous la couche d'oxydes. Il serait donc intéressant de suivre l'évolution des contraintes localement via des mesures de déformation. L'étude des déformations du 3^{ème} ordre permettrait de vérifier la présence ou non d'une hétérogénéité des déformations dans le grain, ainsi que de relier les données obtenues à la fissuration intergranulaire lors d'une oxydation en focalisant l'analyse au niveau des joints de grain.

Notre objectif sera d'étudier les effets d'une contrainte (croissance de la couche d'oxydes, traction) sur la réponse mécanique de l'alliage oxydé afin de mieux appréhender le comportement des joints de grain contraints.

De plus, les rappels des techniques de mesure des cinétiques d'oxydation et des déformations ont souligné un manque de données tant du point de vue optique que du point de vue mécanique. Ce travail initiera donc la collecte de ces informations.

Dans un premier temps, les échantillons oxydés seront caractérisés afin de connaître la couche d'oxydes tant du point de vue morphologique que chimique. De plus, une caractérisation optique ex-situ de l'oxyde permettra de mesurer à la fois les indices optiques et les épaisseurs des différentes strates d'oxydes développées à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé.

Afin d'étudier la réponse mécanique de surface de l'alliage 600 à une contrainte, nous devons utiliser l'analyse locale à l'échelle nanométrique. La seconde étape sera donc de développer et de valider une méthode d'analyse basée sur l'utilisation de marqueurs locaux de position (nanojauge) afin de mesurer les déformations de surface [55, 56, 72-75]. En couplant cette technique avec l'analyse EBSD, les déformations de surface pourront être reliées à la structure cristallographique des échantillons.

Puis, nous nous focaliserons sur les déformations induites par la croissance de la couche d'oxydes à la surface de l'alliage 600 ainsi que sur l'effet d'une contrainte externe sur l'ouverture des joints de grain. Pour cela, nous réaliserons des tractions du matériau oxydé.

Le dernier chapitre permettra de synthétiser les résultats de notre étude.

Cet état de l'art a permis de poser le cadre de notre étude. L'alliage 600 sera oxydé en milieu primaire simulé à 325°C sous une pression partielle de H₂ de 0.3 bar durant 250h et 500h.

Dans ce contexte, nous souhaitons donc comprendre la part de l'oxydation dans l'ouverture des joints de grain oxydés. Quels joints de grain sont fragilisés par l'oxydation ? Est-il possible de définir des critères déterminant les joints de grain fragilisés ?

Nature et structure de la couche d'oxydes

II. NATURE ET STRUCTURE DE LA COUCHE D'OXYDES

L'objectif de ce chapitre est de décrire optiquement la structure et la chimie de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température et à haute pression en présence de bore et de lithium.

Dans la première section, ce chapitre précise la nature des matériaux étudiés et les conditions d'oxydation. Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser la couche d'oxydes sont décrites dans la deuxième section. Les résultats des caractérisations microscopique, chimique et optique sont présentés en section 3, puis synthétisés en section 4. La nouveauté de ce chapitre réside dans l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique pour caractériser les strates de l'échantillon oxydé. Cette méthode non destructive permet de mesurer les épaisseurs des couches grâce à leurs indices optiques.

II.1. Matériel et méthode

Les matériaux étudiés sont des alliages base Nickel utilisés en centrale nucléaire dans les générateurs de vapeur.

II.1.1. Fabrication des échantillons

Deux échantillons d'alliage 600 (coulées WF422 et WF675) et un d'alliage 690 (coulée WF294) ont été prélevés, par électroérosion, parallèlement à l'axe d'un adaptateur qui est un matériau massif forgé. Les coupons obtenus mesurent 30 mm de longueur, 20 mm de largeur et 1.27 mm d'épaisseur.

Leurs compositions chimiques et la notation utilisée lors de cette étude sont données dans le Tableau II.1.

Nom	Eléments	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Co	Al	Ti
A	600 WF675	73.8	16.05	8.8	0.058	0.81	0.45	<0.001	0.007	0.02	0.04	0.24	0.29
B	600 WF422	73.8	16.05	8.41	0.034	0.83	0.26	0.001	0.01	0.02	0.017	0.23	0.31
C	690 WF294	59.54	29.14	10.32	0.023	0.28	0.5	0.001	0.011	0.014	0.012	0.11	0.28

Tableau II.1: Composition chimique des différents alliages étudiés (% massique)

Lors de la préparation des échantillons, l'étape de polissage est très importante. Elle vise à la fois à s'affranchir de l'écaillage de surface et à obtenir un état de surface compatible avec des analyses EBSD. Deux types de polissage ont été utilisés.

Polissage mécanique :

Les deux faces des éprouvettes sont d'abord polies manuellement à l'aide de papier abrasif de grade 500 jusqu'à la suppression de la couche externe due à l'électroérosion. Puis, l'une des deux faces est polie mécaniquement aux grades successifs 800, 1200, puis sur feutres diamantés de 6 μm , 3 μm , 1 μm . La préparation finale se réalise sur un drap en ajoutant une suspension de silice colloïdale à la polisseuse vibrante. Entre deux grades de polissage, l'échantillon est nettoyé sous ultrasons dans de l'eau déminéralisée puis séché à l'air comprimé. Le nettoyage final consiste en des bains à ultrasons successifs d'acétone et d'éthanol. Enfin, ils sont séchés à l'air comprimé.

Polissage électrolytique :

Après un polissage mécanique jusqu'au grade 1200, le coupon est électropoli par le procédé BEPER. L'électrolyte est une solution commerciale contenant 10% d'acide perchlorique et 90% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol maintenue entre 0 et 3°C. L'électrode mise au potentiel de 12V ainsi que le porte-échantillon sont en acier inoxydable de type 316L. Le moteur permet la mise en rotation de l'échantillon afin d'obtenir un polissage homogène de l'échantillon.

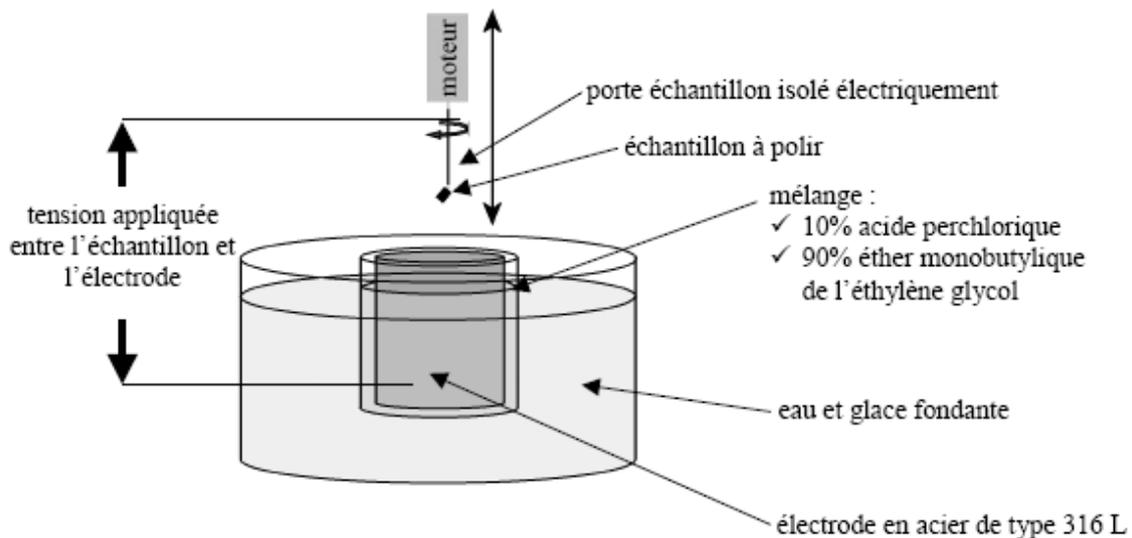


Figure II.1: Dispositif d'électropolissage [19]

Durant toute cette étude, les échantillons seront nommés selon le code suivant : La lettre correspondant à un échantillon sera suivie de MP si l'échantillon a subi un polissage mécanique ou EP s'il s'agit d'un polissage électrolytique ; par exemple A-MP désigne l'alliage 600 coulée WF675 poli mécaniquement.

II.2. Corrosion en milieu primaire

Le phénomène de corrosion se produisant dans les centrales nucléaires est recréé en laboratoire grâce à l'utilisation d'un autoclave. Il permet de maintenir le milieu primaire simulé dans les mêmes conditions extrêmes d'utilisation qu'en service (325°C et 155 bars). Les oxydations ont donc été effectuées dans un milieu aqueux avec une composition nominale de 1000 ppm de bore sous la forme d'acide borique H_3BO_3 et de 2 ppm de lithium sous forme de lithine $LiOH$. La pression partielle d'hydrogène est $P(H_2)=0.3$ bar.



Figure II.2: Introduction d'échantillons dans un autoclave statique

Les échantillons sont installés sur un support dans un autoclave fabriqué soit en titane, soit en inox. Lors de cette étape, il faut bien veiller à ne pas introduire de particule polluante. Les conditions de fonctionnement du milieu primaire sont recrées selon un process développé à AREVA. Après la fermeture de l'autoclave, la solution aqueuse recréant le milieu primaire est introduite et désaérée par bullage. La solution est chauffée jusqu'à un premier palier de température. La concentration en oxygène de la solution est alors vérifiée. Si celle-ci est supérieure à $30 \mu\text{g/l}$, la solution est de nouveau dégazée. Sinon, l'autoclave est porté à la température souhaitée. Une fois la température atteinte, la pression partielle en hydrogène est ajustée. Cette manipulation est considérée comme le départ effectif de l'essai d'exposition.

Les essais d'oxydation ont été menés avec l'objectif de créer des films d'oxydes et ainsi d'étudier leur impact sur les propriétés mécaniques du matériau sous-jacent.

II.3. Méthodes de caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de 4 techniques couramment utilisées :

- le MEB et l'AFM pour la morphologie de surface,
- le MET pour la structure
- et l'EDX pour la chimie.

L'ensemble de ces techniques ont permis de mettre en œuvre l'ellipsométrie spectroscopique sur des échantillons parfaitement déterminés.

II.3.1. Microscope à balayage électronique

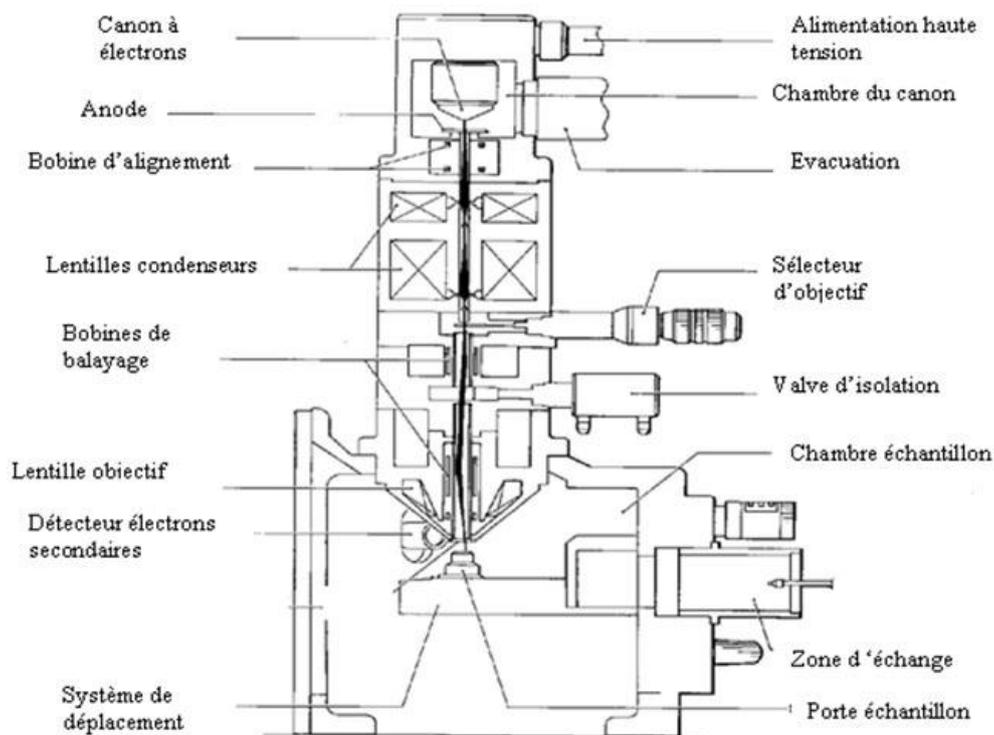


Figure II.3: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Le principe du microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Le fonctionnement d'un MEB (Figure II.3) repose sur l'interaction électron/matière. L'observation de la surface s'effectue par bombardement de la surface avec un faisceau d'électrons formé dans un canon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure II.4a) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le déplacement est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (Figure II.4b) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

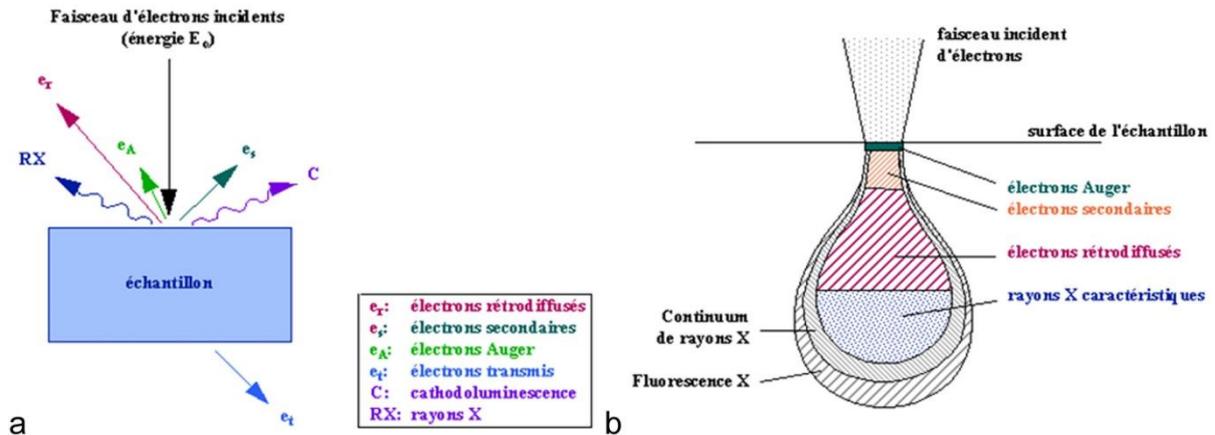


Figure II.4: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (a) et d'une poire de diffusion (b)

Emission d'électrons secondaires :

Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

Deux MEB ont été utilisés lors de cette étude :

- MEB LEO 440 équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- MEB-FEG JEOL 6500 équipé pour la lithographie électronique par faisceau d'électrons (LFE).

Ils ont permis d'étudier la microstructure de l'alliage ainsi que d'observer la surface des échantillons.

II.3.1. Microscope à force atomique

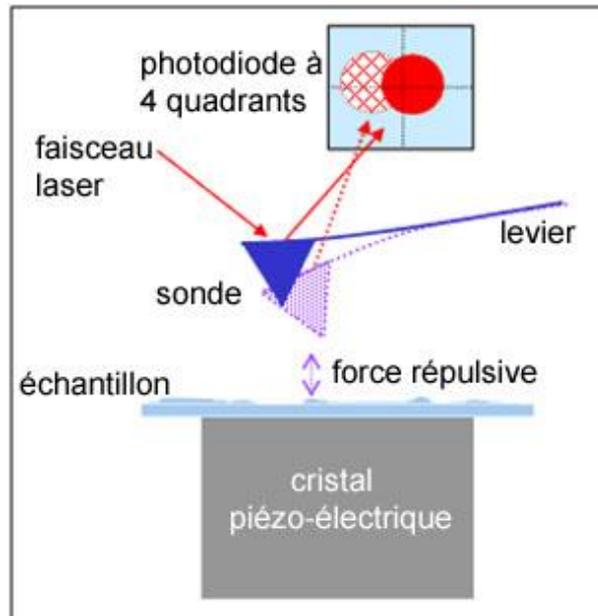


Figure II.5: Mesure de la déflexion du levier

La microscopie à force atomique est une technique d'imagerie haute résolution permettant d'obtenir des images topographiques d'un échantillon. L'appareil utilisé est un AFM D3100 (Digital Instrument).

Cette technique consiste à déplacer une pointe-sonde extrêmement fine au voisinage du matériau étudié, en maintenant constante une interaction physique donnée entre la pointe et la surface grâce à l'ajustement permanent de leur distance relative. En détectant la déflexion d'un levier à l'extrémité duquel est fixée la sonde, on obtient ainsi une cartographie de l'échantillon qui traduit plus ou moins fidèlement la topographie réelle, selon la nature des phénomènes physiques mis en jeu. La résolution est d'autant meilleure que la pointe-sonde est fine et que la dépendance de l'interaction pointe-surface est importante.

Plusieurs forces sont impliquées dans l'interaction pointe/surface. Elles dépendent de la distance entre la sonde et la surface, de la géométrie et de la nature de la sonde, du type d'échantillon et de la présence d'une couche de contamination. La plus connue est la force de Van der Waals. Sa dépendance vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique : le mode "contact", pour lequel la répulsion de cœur dur est fortement répulsive, le mode "non-contact", où l'interaction de Van der Waals est faiblement attractive, et enfin un mode plus complexe de "contact intermittent", intermédiaire des deux précédents. Je ne parlerai dans ce qui suit que du premier mode dit "contact".

La déflexion du microlevier est mesurée par la méthode du levier optique (Figure II.5). Un faisceau laser est envoyé sur le ressort et la position du faisceau réfléchi est détectée grâce à un photodétecteur à quatre quadrants. Lorsque le faisceau réfléchi est dévié, l'intensité reçue par chacun des cadrans du détecteur change. La hauteur du point est déterminée à partir de la position du faisceau sur les photodétecteurs.

La pointe est donc placée au contact de l'échantillon avec une force choisie, évaluée par la mesure optique de la déflexion de la poutre élastique. Une zone de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de consigne au moyen d'une boucle de régulation qui ajuste en permanence la position verticale du levier. Nous obtenons au final une cartographie de la zone explorée, dont la résolution dépend à la fois du rayon de courbure de la pointe utilisée (valeurs typiques 10-50 nm) et de la taille de la zone balayée (les images comportent au maximum 512x512 pixels).

II.3.2. Microscope électronique en transmission

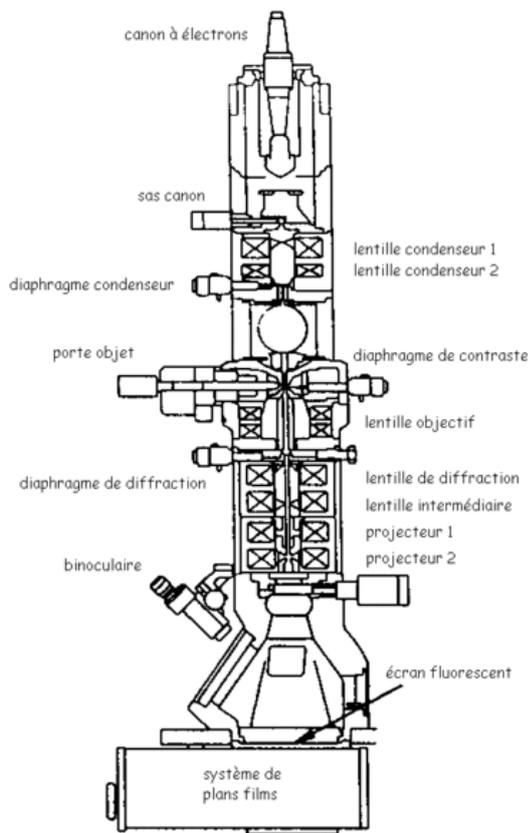


Figure II.6: Schéma d'un MET

Le principe du microscope électronique en transmission (MET) consiste à placer une lame mince sous un faisceau d'électrons et à observer son image projetée sur un écran fluorescent via un système de lentilles magnétiques. Il est aussi possible d'observer l'échantillon en mode diffraction.

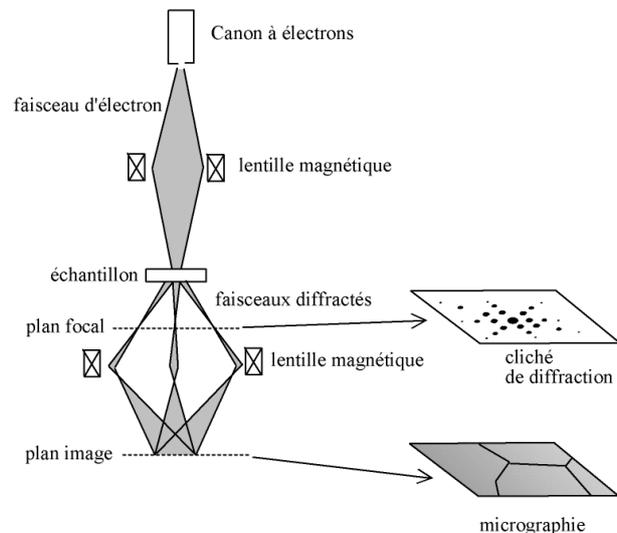


Figure II.7: Schéma de fonctionnement en mode diffraction et en mode image

Le MET se différencie du MEB par une tension d'accélération beaucoup plus élevée permettant aux électrons de traverser un échantillon très mince (lame mince). Les interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à un faisceau transmis et à des faisceaux diffractés. Des images de la microstructure sont obtenues en « champ clair » en sélectionnant le signal transmis ou en « champ sombre » en choisissant un faisceau diffracté particulier. Il est aussi possible d'utiliser le MET en mode diffraction.

II.3.3. Analyse EDX

L'analyse EDX ou EDS (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon à partir de la mesure par une diode Si(Li) des énergies des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

L'analyse EDX est une technique utilisée pour identifier la composition élémentaire d'un échantillon. L'échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un MEB. Ces électrons entrent en collision avec les électrons de l'échantillon provoquant l'éjection de certains d'entre eux de leurs orbites. Les orbites vides sont remplies par des électrons de plus haute énergie (d'une couche électronique supérieure) qui émettent des photons dans la gamme des Rayons-X (RX) durant ce processus de désexcitation. L'énergie des RX émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique. De plus, le nombre de photons X émis par une espèce chimique dans le volume de matière analysé est proportionnel à la concentration massique de cette espèce. Donc en analysant chaque photon émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

La détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface ou d'un cristal de Germanium.

II.3.4. Ellipsomètre spectroscopique

Nous allons développer plus largement cette technique car elle n'a jamais été utilisée dans ce contexte.

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique reconnue pour sa grande précision pour déterminer l'épaisseur et les indices optiques de couches ultraminces de matériaux diélectriques. Les données du matériau sont obtenues par ajustement des variations spectrales des mesures des réflectivités complexes obtenues en polarisation (p) et (s) (Figure II.8). On définit alors les angles ellipsométriques Ψ et Δ comme suit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp(i\Delta) = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (\text{Eq.II-1})$$

Avec ρ : la réflectivité définie à partir des coefficients de réflexion en polarisation p et s : r_p et r_s . $\tan\Psi$ et Δ correspondent respectivement au module et à la phase de ρ .

Le déphasage Δ entre les deux polarisations est extrêmement sensible à l'indice et à l'épaisseur de couches nanométriques. Comparé à une mesure mono-longueur d'onde, l'étude spectrale des variations de phase et de réflectivité permet d'augmenter le nombre de mesure, améliorant ainsi l'ajustement du spectre expérimental par un modèle théorique.

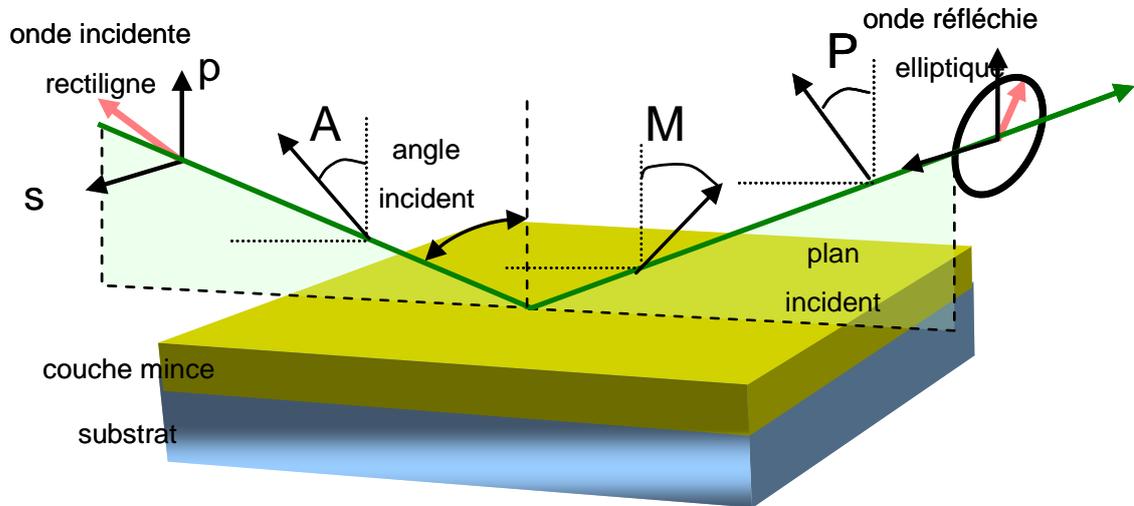


Figure II.8: Représentation schématique des éléments rencontrés par l'onde incidente et l'onde réfléchie (A : analyseur, M modulateur, P : polariseur)

L'appareil utilisé ici est un ellipsomètre à modulation de phase (Uvisel, Horiba Jobin Yvon) [76, 77]. En plus des éléments classiques d'un ellipsomètre, à savoir le polariseur, l'analyseur et le monochromateur, la présence du modulateur photoélastique après le polariseur permet de réduire le temps de mesure.

II.3.4.1. Théorie :

Réflexion sur un système multicouche

Il est possible d'étudier l'interaction d'une onde électromagnétique avec un ensemble de plusieurs couches superposées grâce à la représentation matricielle d'Abélès [78] qui explicite le champ électromagnétique après réflexion sur un nombre fini d'interfaces successives supposées infinies dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence et planes. Cette représentation permet de décrire un système composé de N couches dont les deux extrêmes sont d'épaisseurs semi-infinies.

Chaque couche j d'épaisseur t_j est caractérisée par trois paramètres : sa constante diélectrique ϵ_j , sa conductivité σ_j et sa perméabilité magnétique μ_j . Ces paramètres dépendent de la longueur d'onde dans le vide λ du faisceau incident. Une fonction diélectrique complexe $\hat{\epsilon}_j$ est définie pour chaque couche :

$$\hat{\epsilon}_j(\omega) = \epsilon_j + i \frac{4\pi\sigma_j}{\omega} \quad (\text{Eq.II-2})$$

où ω est la fréquence angulaire $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, avec c la célérité de la lumière.

L'indice optique complexe \hat{n}_j est relié à ces quantités par [79] :

$$\hat{n}_j^2 = \hat{\epsilon}_j = (n_j + ik_j)^2 \quad (\text{Eq.II-3})$$

La partie réelle de \hat{n}_j est l'indice de réfraction n_j , tandis que sa partie imaginaire est le coefficient d'extinction k_j . Un système stratifié est par conséquent défini par un ensemble (n_j, k_j, t_j) correspondant aux couches qui le composent.

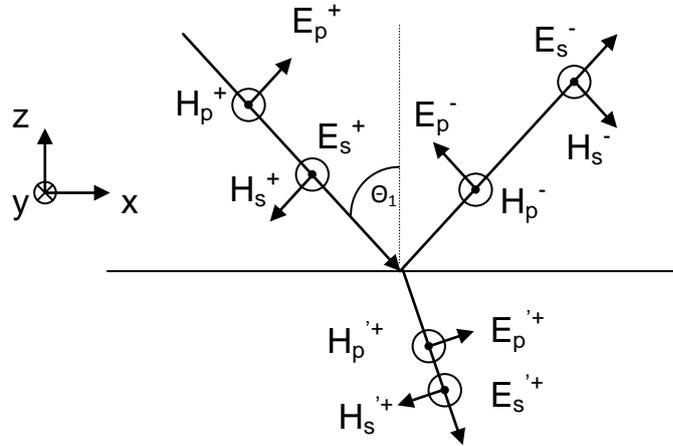


Figure II.9: Schéma représentant l'interaction d'une onde électromagnétique incidente polarisée (p) sur un système stratifié. A chaque interface, une partie du faisceau incident est transmis dans la couche inférieure (+), une autre réfléchi (-).

Considérons un système composé d'une interface séparant deux milieux sur laquelle se réfléchit une onde électromagnétique plane faisant un angle d'incidence θ_1 par rapport à la normale à la surface (Figure II.9). A cette interface, une partie de l'onde est réfléchi, l'autre est transmise. Le champ électrique \vec{E} à la position \vec{r} de l'espace et au temps t s'écrit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \vec{E}^{\alpha} e^{i(\vec{k}_{\alpha} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{Eq.II-4})$$

où α désigne le sens de propagation de l'onde (+ sens incident, - sens réfléchi), \vec{k}_{α} le vecteur d'onde et ω la pulsation de l'onde. Le vecteur \vec{E}^{α} décrit la polarisation de l'onde.

Pour la polarisation parallèle au plan d'incidence (TM ou p) :

$$\vec{E}_p^{\alpha} = E_{p,x}^{\alpha} \vec{x} + E_{p,z}^{\alpha} \vec{z} \quad (\text{Eq.II-5})$$

où $E_{p,x}^{\alpha}$ et $E_{p,z}^{\alpha}$ sont les amplitudes des composantes selon \vec{x} et \vec{z} du champ électromagnétique.

Le champ magnétique est alors dirigé selon \vec{y} .

Pour la polarisation transverse au plan d'incidence (TE ou s)

$$\vec{E}_s^\alpha = E_{s,y}^\alpha \vec{y} \quad (\text{Eq.II-6})$$

où $E_{s,y}^\alpha$ est l'amplitude du champ électromagnétique selon \vec{y} . Le champ magnétique est alors contenu dans le plan (x, z).

Les coefficients de réflexion du système sont définis par le rapport des amplitudes de composantes tangentielles du champ électromagnétique incident (+) et réfléchi sur le système (-) :

$$r_p = \frac{E_{p,x}^-}{E_{p,x}^+} \quad (\text{Eq.II-7})$$

$$r_s = \frac{E_{s,y}^-}{E_{s,y}^+} \quad (\text{Eq.II-8}).$$

Expérimentalement, seule l'intensité réfléchie est détectée, elle est fonction du carré de ce coefficient. Il est nécessaire d'exprimer le champ réfléchi par le système entier en fonction des paramètres des N couches pour pouvoir calculer r_p et r_s .

Toutes les couches, sauf les deux extrêmes, sont représentées par des matrices de passage M_j , $1 < j < N$, qui relie les amplitudes des composantes tangentielles du champ électromagnétique à l'interface entre les phases j et $j+1$. Les amplitudes U_1 et V_1 des composantes tangentielles du champ résultant à la première interface sont reliées à celles de U_{N-1} et V_{N-1} du champ résultant à la dernière interface par la relation :

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.II-9}).$$

Les éléments de la matrice résultante M , définie par le produit des matrices M_j , sont notés (m_{11} , m_{12} , m_{21} , m_{22}) :

$$M = \prod_{j=2}^{N-1} M_j = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.II-10})$$

Dans le cas d'une onde polarisée p :

Les composantes tangentielles sont E_x et H_y , soit $U_i = H_{yi}$ et $V_i = E_{xi}$. La continuité de ces composantes du champ conduit à la définition des matrices de passage M_j :

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & -\frac{i}{q_j} \sin \beta_j \\ -iq_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.II-11})$$

avec $q_j = \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_j}}$ l'admittance optique et $\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_j h_j \cos \theta_j$ le déphasage induit par chaque interface.

Dans le cas d'une onde polarisée s :

Les composantes tangentielles continues sont E_y et H_x . La matrice de passage M_j s'écrit alors :

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & -\frac{i}{p_j} \sin \beta_j \\ -ip_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.II-12})$$

avec $p_j = \sqrt{\hat{\varepsilon}_j} \cos \theta_j$.

L'expression générale du coefficient de réflexion complexe en fonction des termes de la matrice résultante M est alors obtenue par :

$$r_p = \frac{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 - (m_{21} + m_{22}q_N)}{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 + (m_{21} + m_{22}q_N)} \quad (\text{Eq.II-13})$$

$$r_s = \frac{(m_{11} + m_{12}p_N)p_1 - (m_{21} + m_{22}p_N)}{(m_{11} + m_{12}p_N)p_1 + (m_{21} + m_{22}p_N)} \quad (\text{Eq.II-14}).$$

Il devient aisé de déterminer ψ et Δ en introduisant les expressions Eq.II-13 et Eq.II-14 dans l'équation Eq.II-1.

Simulation de la rugosité

Un matériau se décrit en physique du solide et surtout pour les métaux par ses constantes diélectriques (ε' , ε'') ou en optique par ses indices optiques (n , k). Ces constantes sont reliées de la façon suivante :

$$\varepsilon'(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2 \quad (\text{Eq.II-15})$$

$$\varepsilon''(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad (\text{Eq.II-16})$$

Et inversement:

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 - \varepsilon''^2}}{2}} \quad (\text{Eq.II-17})$$

$$k(\lambda) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 - \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}} \quad (\text{Eq.II-18}).$$

La rugosité de surface d'un matériau peut correspondre dans le formalisme d'Abélès à une couche supplémentaire constituée de deux milieux de fraction volumique f [80] : l'épaisseur de la couche correspondant à la rugosité mesurée. L'indice de réfraction complexe

effectif ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$) est exprimé en fonction des fractions volumiques des deux milieux ainsi que de leurs indices optiques. Le modèle utilisé lors de cette étude est le celui de Bruggeman [81]. Les matériaux constituant la couche de rugosité sont traités de façon équivalente. La constante diélectrique du mélange ε s'exprime de la façon suivante :

$$\sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon}{\varepsilon_j + 2\varepsilon} = 0 \quad (\text{Eq.II-19})$$

avec ε_j la constante diélectrique du matériau « j » et f_j sa fraction volumique.

Pour un mélange de 2 composants, cette équation devient :

$$-2\varepsilon^2 + [3f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + 2\varepsilon_2 - \varepsilon_1]\varepsilon + \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0 \quad (\text{Eq.II-20}).$$

II.3.4.2. Description de l'ellipsomètre à modulation de phase

Le schéma de principe d'un ellipsomètre à modulation de phase est présenté dans la Figure II.10.

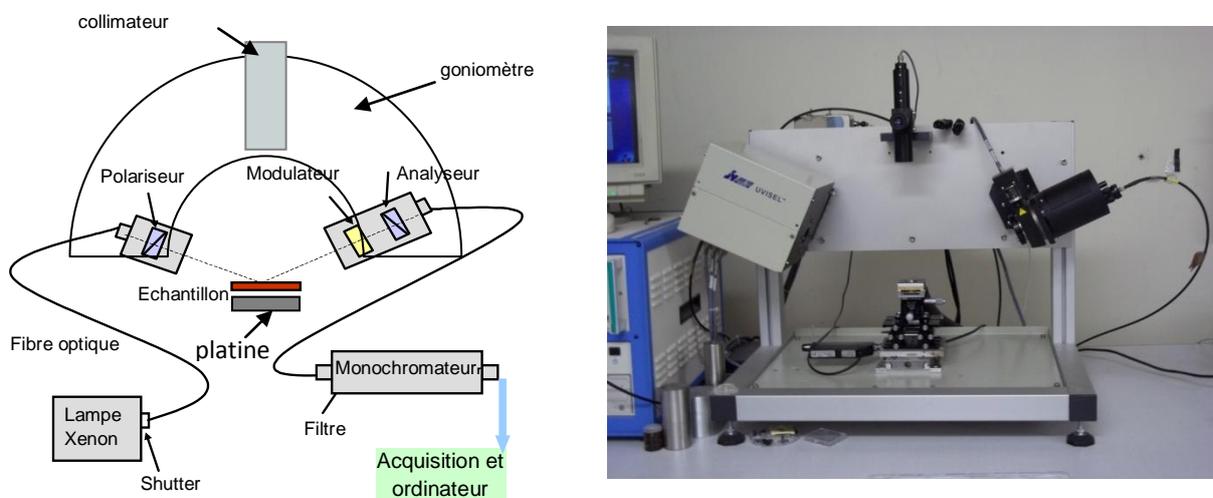


Figure II.10: Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase

La lumière blanche, issue d'une lampe à arc Xénon (75 W) émettant dans un spectre compris entre 300 et 800 nm, est transmise via une fibre optique vers un polariseur linéaire. Après réflexion sur l'échantillon, la polarisation de l'onde change : les deux composantes (p) et (s) du faisceau ne sont pas réfléchies de la même manière sur l'échantillon. Le faisceau traverse ensuite le modulateur photoélastique constitué d'un barreau de silice contraint par un transducteur piézoélectrique à une fréquence de 50 kHz. Cette contrainte crée une anisotropie optique dans le barreau. La lumière polarisée traversant le modulateur est alors affectée par la biréfringence modulée, d'où un retard de phase entre les deux composantes du champ. Le faisceau passe au travers d'un analyseur, puis est collecté par un monochromateur permettant de sélectionner ainsi la longueur d'onde de travail, l'intensité est alors détectée par un photomultiplicateur.

Le dispositif optique est positionné sur un goniomètre permettant de varier l'angle d'incidence de 55° à 80° par pas de 5° . L'échantillon est déposé sur platine réglable en hauteur et en angle ; la planéité est contrôlable par un système d'auto collimation fixé perpendiculairement à la platine. L'ellipsomètre est piloté par le logiciel DeltaPsi2 (Horiba Jobin Yvon), qui permet, outre les réglages et l'acquisition des signaux, le traitement numérique des données.

II.3.4.3. Extraction de ψ et Δ

Le signal mesuré est digitalisé par un convertisseur analogique digital. La transformée de Fourier discrète du signal permet d'obtenir la composante continue et les harmoniques de la fréquence de modulation. L'intensité mesurée $I(t)$ s'écrit alors :

$$I(t) = I_0 + I_s \sin(\delta(t)) + I_c \cos(\delta(t)) \quad (\text{Eq.II-21})$$

Où $\delta(t)$ est le déphasage introduit par le modulateur, et I_s et I_c sont des fonctions des angles ψ et Δ .

L'introduction d'un développement à partir des fonctions de Bessel permet, dans certaines conditions présentées plus en détails dans la littérature [80], d'extraire I_s et I_c . Par ailleurs le formalisme de Jones, appliqué au dispositif décrit Figure II.8, permet d'écrire :

$$I_0 = 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(P - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) + 2 \cos 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{Eq.II-22})$$

$$I_s = \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{Eq.II-23})$$

$$I_c = \sin 2(P - M) [\sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta] \quad (\text{Eq.II-24}).$$

Le choix des angles du modulateur M, du polariseur P et de l'analyseur A va permettre de simplifier ces relations et de déterminer ψ et Δ . Classiquement, deux configurations sont utilisées :

$$\underline{P-M = 45^\circ, A = 45^\circ, M = 0 \pm 90^\circ}$$

On a alors :

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{Eq.II-25})$$

$$I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (\text{Eq.II-26})$$

Cette configuration permet une détermination précise de Δ (indétermination entre ψ et $90-\psi$ avec un point critique à 45°).

$$\underline{P-M = 45^\circ, A = 45^\circ, M = 45^\circ}$$

Nous obtenons alors :

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{Eq.II-27})$$

$$I_c = \cos 2\Psi \quad (\text{Eq.II-28}).$$

Cette configuration permet une détermination précise de ψ (indétermination de Δ entre [90 ; 270]).

Les indéterminations sont donc levées en réalisant une mesure dans chaque configuration. L'incertitude sur la détermination des angles ellipsométriques est annoncée à 2% sur ψ et 1% sur Δ [82].

Une fois le modèle multicouche élaboré, les données expérimentales doivent être ajustées pour pouvoir extraire les données recherchées. La stratégie développée est basée sur la minimisation d'une fonction d'erreur non linéaire χ :

$$\chi^2 = \min \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{cal}})^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{cal}})^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right] \quad (\text{Eq.II-29})$$

avec n le nombre de points de mesure, Ψ_{exp} et Δ_{exp} les valeurs expérimentales, $\Gamma_{\Psi,i}$ et $\Gamma_{\Delta,i}$ les incertitudes sur la mesure, Ψ_{cal} et Δ_{cal} les valeurs calculées par le modèle.

Un algorithme d'ajustement est ensuite employé pour minimiser χ^2 . La méthode de Levenberg-Marquardt est couramment utilisée [83]. La solution obtenue doit avoir un sens physique : un résultat mathématiquement correct peut ne pas être réaliste. Il paraît donc nécessaire de limiter le nombre de paramètres d'ajustement en étudiant les systèmes multicouches par étapes successives et en bloquant les paramètres déterminés lors de l'étape précédente, la convergence étant d'autant plus aisée que les paramètres initiaux sont proches de la solution finale.

Il est assez difficile de définir un critère sur la valeur de χ^2 correspondant à un ajustement correct, celui-ci dépendant en outre de la complexité du spectre, c'est-à-dire du nombre d'inflexions et de l'amplitude des variations. Néanmoins, il s'avère qu'une valeur de χ^2 inférieure à 1 est, dans la majorité des cas, synonyme d'un ajustement idéal.

II.4. Caractérisation des couches d'oxydes

Les couches d'oxydes ont été caractérisées par:

- MEB et AFM afin d'observer la morphologie de la couche externe,
- MET et EDX pour observer et analyser chimiquement les différentes strates d'oxyde ainsi que le métal sous-jacent
- SE pour mesurer les épaisseurs et les indices optiques des couches.

II.4.1. Caractérisation morphologique de la couche externe

Les couches d'oxydes formées à la surface des échantillons A-MP (alliage 600WF675 poli mécaniquement) oxydés en autoclaves statiques inox pendant 250h (A-MP-250h) et Titane pendant 500h (A-MP-500h) ont été caractérisées par MEB et par AFM.

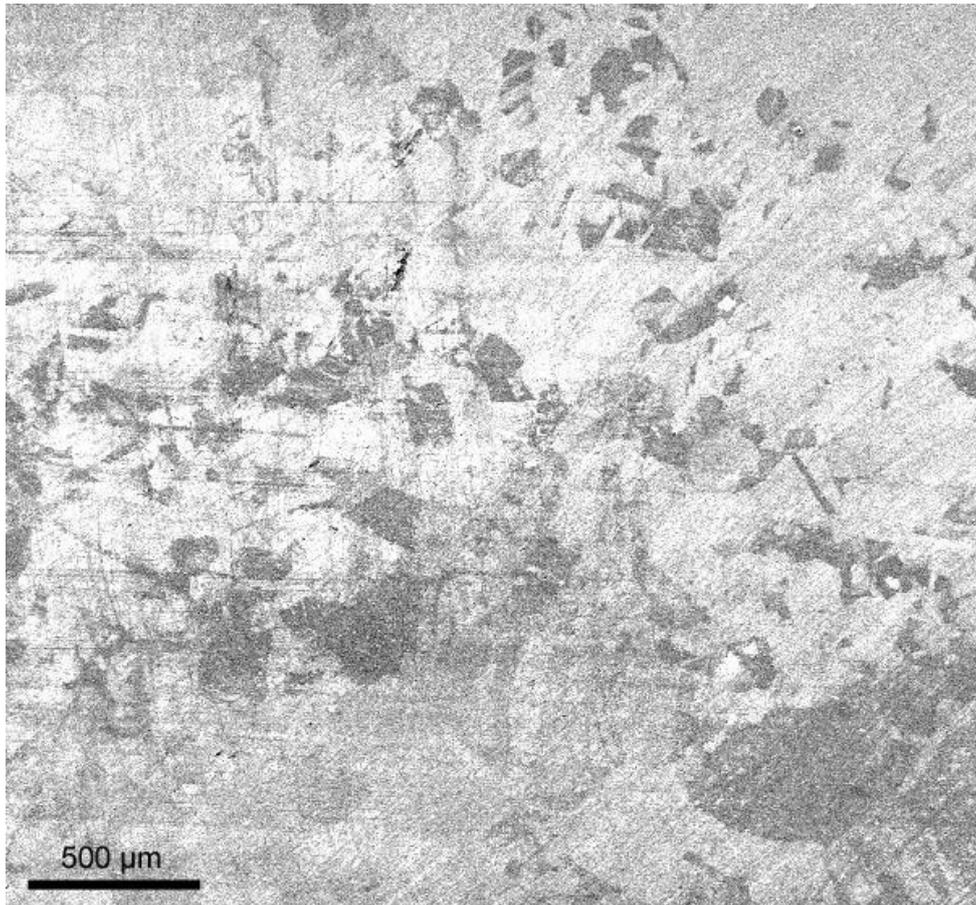


Figure II.11: Image MEB en électron secondaire du fût de l'éprouvette oxydée A-MP-250h

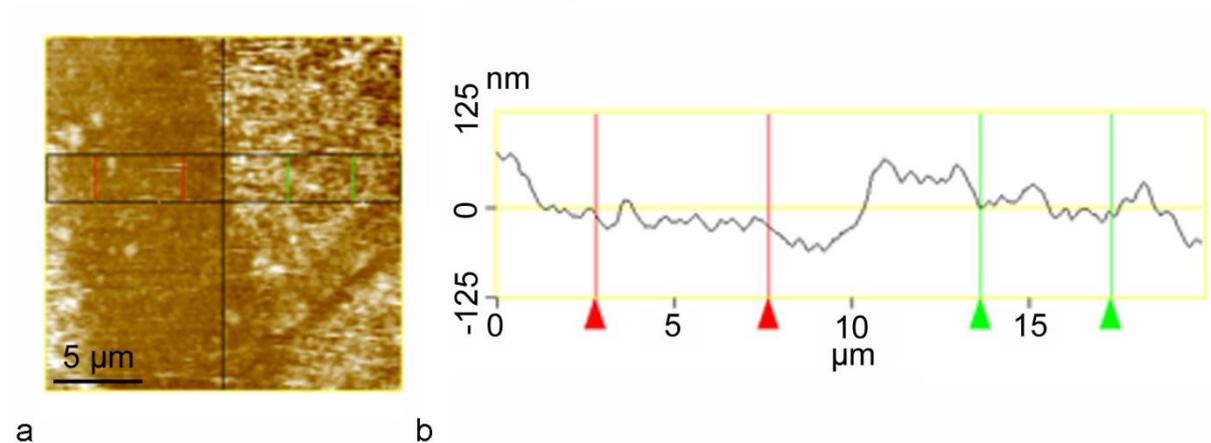


Figure II.12: Image AFM de A-MP-250h en topographie (a) et section (b). La hauteur de marche est de 22 nm entre les zones rouge et verte.

Dès les premières observations (Figure II.11), deux phénomènes déjà connus [7] sont mis en relation : la croissance de la couche d'oxydes et l'orientation cristallographique des grains. La Figure II.11 est une image MEB de la surface de l'échantillon oxydé 250h en milieu primaire simulé. Les grains se révèlent par les différences d'oxydation visibles par un dégradé de gris dans l'image MEB. Ce phénomène peut être expliqué par des relations d'épitaxie entre le substrat et l'oxyde. Selon les grains, la couche d'oxydes peut différer par sa

constitution et donc par son épaisseur. La Figure II.12 montre, par exemple, une variation d'épaisseur de 22 nm entre 2 zones oxydées adjacentes.

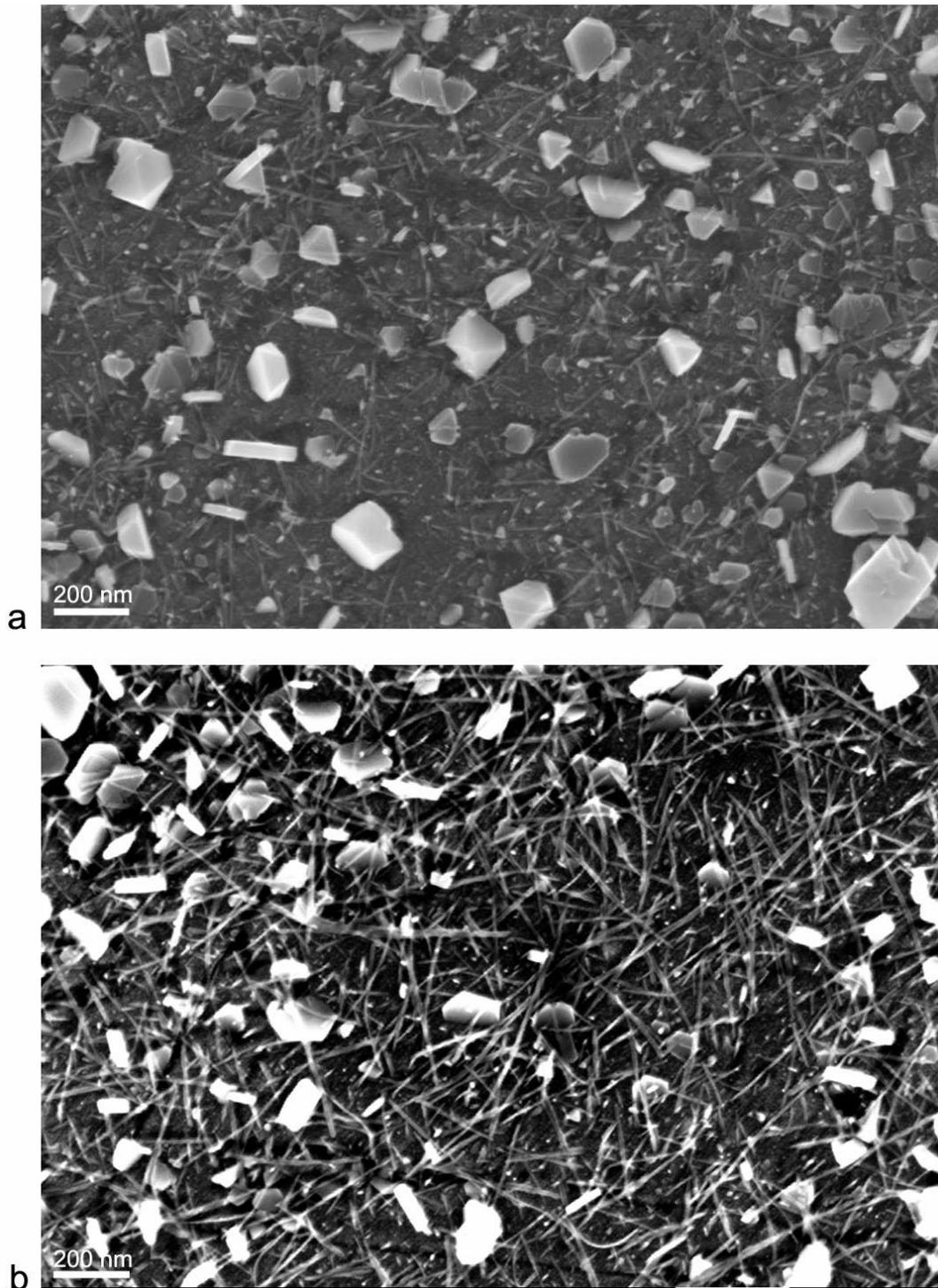


Figure II.13: Image MEB de l'échantillon A-MP-500h oxydé en autoclave Titane. La première zone montre des cristallites et filaments épars (a) tandis que la deuxième révèle la présence de filaments recouverts de cristallites (b).

Les analyses topographiques par AFM et MEB montrent différentes zones d'oxydation. Ces zones se différencient par la présence de cristallites et de filaments répartis, soit de façon épars (Figure II.13a), soit de façon homogène (Figure II.13b).

La modification de l'oxyde ne dépend pas uniquement de l'orientation cristallographique des grains, mais aussi du type d'autoclave utilisé qui influencera la couche de redéposition.

D'après les études réalisées par CARETTE en milieu statique, la couche externe doit être enrichie en Fer [5, 11]. Elle est notamment constituée de cristallites de ferrite de nickel de composition proche du spinelle NiFe_2O_4 , de filaments riches en Nickel et en Fer, d'autres riches en chrome et de cristaux d'hydroxyde de nickel [7, 9, 12, 16].

II.4.2. Stratification et caractérisation chimique des couches d'oxydes

Alors que l'utilisation du MEB a permis l'étude de la morphologie de la couche externe, les observations MET nous renseignent sur la stratification des couches de l'oxyde. En effet, l'utilisation du MET et de l'EDX a permis une étude précise de la nature chimique et de la morphologie des couches d'oxydes de l'échantillon A-MP-500h. La composition du substrat sous-jacent a aussi été analysée.

Les observations réalisées par MET sur une coupe FIB d'un échantillon d'alliage 600 exposé 500h en milieu primaire simulé sont présentées sur la Figure II.14. La couche d'oxydes se divise en deux couches de cristallites. La couche interne continue est composée de cristallites nanométriques, tandis que la couche externe discontinue est constituée de cristallites dont la taille varie entre 50 et 100 nm.

Le dépouillement des différents profils de composition obtenus par EDX a révélé des gradients de concentration des constituants Ni, Fe, Cr au sein des couches d'oxydes mettant en lumière la présence de deux strates supplémentaires. Le profil de composition de la Figure II.15 montre effectivement l'existence de quatre couches. La couche d'oxydes externe (1) mesure 30 nm et semble enrichie en fer par rapport à la couche interne (2) qui mesure environ 15 nm et est constituée d'oxydes de chrome et de nickel. La troisième couche de 10 nm (3) a un point particulier (a) où ni le Nickel, ni le Fer ne sont détectés. Cela semble indiquer une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Cette couche d'oxyde de chrome n'est pas toujours présente sur les spectres d'analyse EDX. Son absence est probablement due à la difficulté de détecter une très fine couche dans une lame mince. La quatrième couche de 20 nm (4) est déchromée (b). Sa composition se rapproche du nickel pur. Elle fait partie du substrat sous-jacent. Ces résultats sont conformes à ceux précédemment trouvés dans la littérature (cf. I.4.2). La couche (1) correspond à la couche externe et les couches (2) et (3) à la couche d'oxydes interne du schéma récapitulatif de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé (Figure I.9).

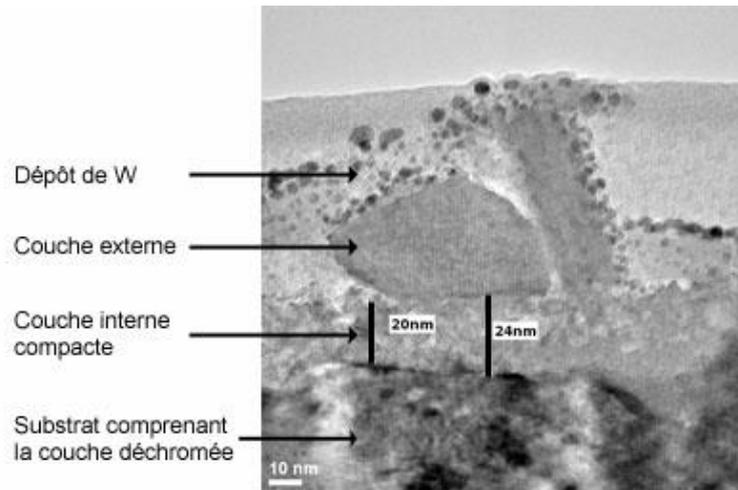


Figure II.14: Coupe FIB de A-MP-500h observée au MET

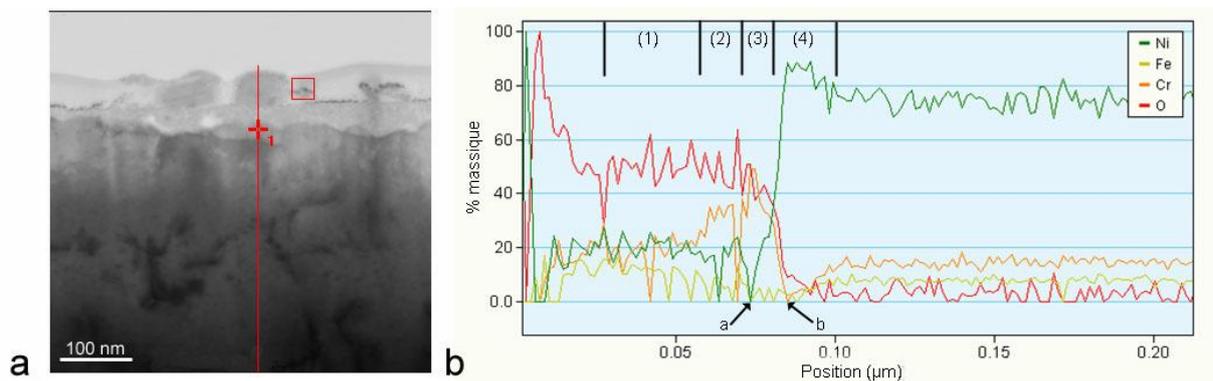


Figure II.15: a) Image MET de A-MP-500h - b) Profil de composition EDX associé. Les 4 plages correspondent aux 4 couches de l'oxyde : (1) couche externe, (2) couche de spinelles interne, (3) couche d'oxyde de chrome, (4) couche déchromée

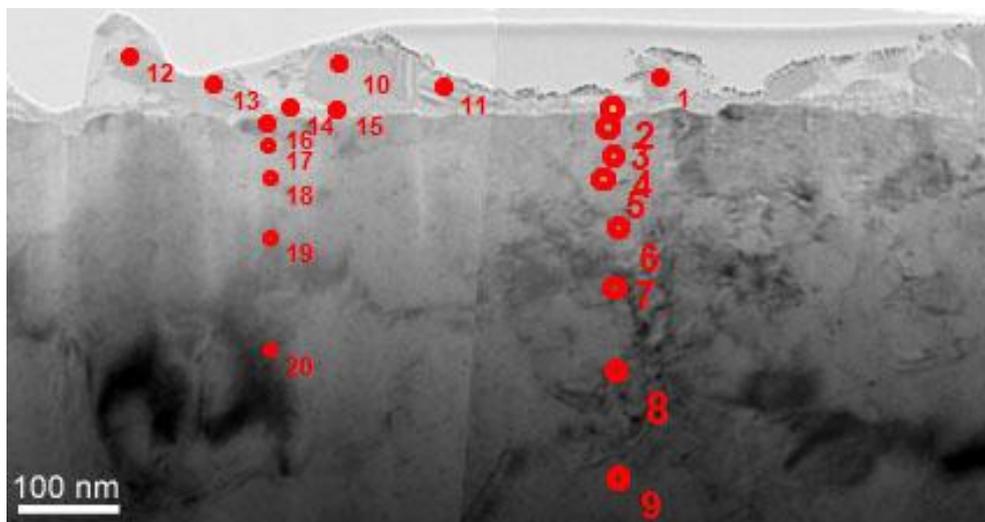


Figure II.16: Coupe FIB observée au MET. Localisation de différents points d'analyse EDX

Un exemple de résultat d'analyse ponctuelle est donné dans le Tableau II.2. La Figure II.16 localise les différents points de mesure. Le dépouillement de différentes analyses donne la teneur moyenne en pourcentage massique des composants Fe, Ni et Cr des couches interne (10.7%, 36.3%, 53%) et externe (23.86%, 41.86%, 34.29%). Les résultats de la couche interne

correspondent à un composé de $\text{NiFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{O}_4$ qui peut être décomposé en un mélange de NiCr_2O_4 et de NiFe_2O_4 .



L'oxyde de la couche externe est de type $\text{NiFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Fe	22	11	2	5	9	6	9	9	8	25	25	22	23	15	10	8	8	10	8	10
Ni	46	36	97	88	76	80	75	76	77	43	37	42	44	37	41	77	82	74	76	74
Cr	32	53	1	7	15	14	16	15	15	32	38	36	33	48	49	15	10	16	16	16

Tableau II.2: Analyse EDX (% massique) semi-quantitative normalisée à 100% Ni+Fe+Cr correspondant aux points de la Figure II.16

La synthèse de toutes les analyses MET et EDX permet de déterminer les plages d'épaisseur des différentes strates. L'épaisseur de la couche externe de cristallites mesure entre 50 et 100 nm. Celle de la couche interne de spinelles, très irrégulière, varie entre 5 et 50 nm. Les épaisseurs de la couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de celle déchromée varient respectivement entre 5-10 nm et 15-50 nm.

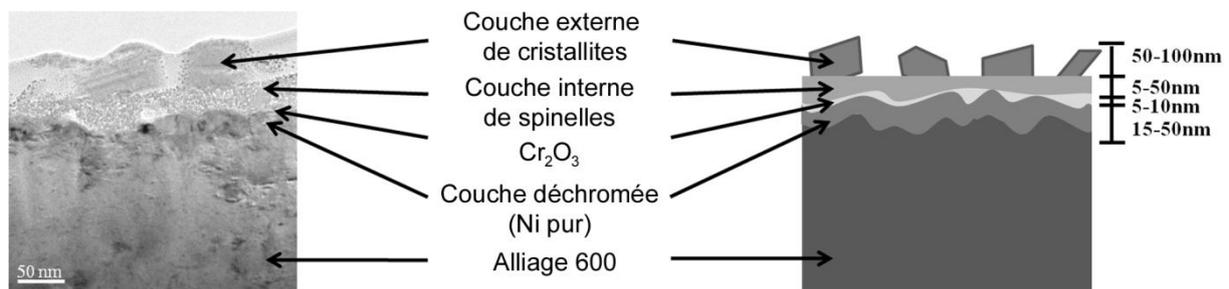


Figure II.17: a) Image MET d'une coupe transverse de A-MP-500h - b) Schéma récapitulatif de la couche d'oxydes

Un échantillon d'alliage 600 oxydé 500h à 325°C en milieu primaire simulé est donc constitué d'une couche externe de cristallites enrichies en fer et de composition proche de la ferrite, conformément aux résultats obtenus par CARETTE en milieu statique [5, 11]. L'épaisseur de cette couche varie entre 50 et 100 nm. La couche inférieure de petites cristallites est compacte et mesure entre 5 et 50 nm. Elle est enrichie en chrome et serait constituée d'un mélange de NiCr_2O_4 et de NiFe_2O_4 . Elle sera appelée par la suite « couche de spinelles interne ». La deuxième partie de la couche interne est constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et surmonte une zone déchromée du substrat. Leurs épaisseurs varient respectivement entre 5-10 nm et 15-50 nm.

II.5. Caractérisation optique par ellipsométrie spectroscopique

L'évolution des couches d'oxydes se formant à la surface de l'alliage 600 a été étudiée du point de vue chimique et morphologique. La démarche consiste tout d'abord à déterminer par ellipsométrie spectroscopique les constantes optiques des différents constituants des

couches d'oxydes. La connaissance de ces paramètres permet ensuite de déterminer les épaisseurs de la stratification. Cette approche est nécessaire pour suivre in-situ par DRS (Diffuse Reflexion Spectroscopy) [84, 85] les cinétiques de croissance de couche.

Les constantes optiques ont été peu étudiées dans le domaine de la corrosion. Les données disponibles concernent principalement les métaux massifs tels que le chrome et le nickel [86, 87]. Les constantes diélectriques de l'alliage base nickel 600 ont été mesurées mais uniquement sur des films minces déposés par évaporation par faisceau d'électrons [88]. Les constantes optiques des couches minces (< 100 nm) diffèrent des échantillons massifs du fait des variations de densité, des conditions de dépôt [89]. Les indices optiques de l'alliage ont donc été déterminés en section 5.2.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons donc les constantes diélectriques de l'alliage 600,

II.5.1. Mesures des angles ellipsométriques

Les mesures ellipsométriques utilisées pour déterminer l'épaisseur et les indices optiques des couches d'oxydes ont été réalisées dans le domaine du visible entre 300 nm et 700 nm à un angle de réflexion de la lumière de 65° .

Les données brutes obtenues par ellipsométrie sont les angles Ψ et Δ (Figure II.18). Les valeurs représentées correspondent aux moyennes des mesures effectuées en 5 endroits aléatoires. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard des données et sont donc liées à l'inhomogénéité de l'échantillon.

Le spectre de l'échantillon C-MP en alliage 690 diffère des autres échantillons en alliage 600 en Ψ lorsque $\lambda < 450$ nm (Figure II.18a). Donc le changement de composition chimique (ratio Cr/ Ni) entre ces deux alliages base nickel se ressent dans les variations spectroscopiques de Ψ . La distinction des coulées (A-MP et B-MP) s'effectue en analysant le spectre de Δ . Même si les spectres sont similaires, nous remarquons un décalage des valeurs de l'angle Δ . De même, les deux types de polissage, électrolytique (A-EP) et mécanique (A-MP), sont différenciables suivant Δ . Cela peut provenir de l'enrichissement en chrome de la surface dû à l'électropolissage. Nous avons également remarqué que la déviation standard augmente avec la longueur d'onde λ .

Après oxydation, les différences ellipsométriques s'accroissent entre les alliages et les coulées tandis que le type de polissage n'a qu'un très faible impact (Figure II.18c et d). La forme des spectres ellipsométriques est modifiée par l'oxydation : l'angle Ψ augmente continuellement entre 300 nm et 700 nm pour l'échantillon natif alors qu'après une oxydation de 500h, Ψ n'augmente plus de façon monotone. Les valeurs de l'angle Δ sont plus faibles que pour l'échantillon non oxydé. De plus, la déviation standard plus importante que précédemment évolue inversement à celle de l'échantillon non oxydé. L'augmentation de la variation d'indice est principalement due à l'inhomogénéité de l'oxyde formé (morphologie, épaisseur).

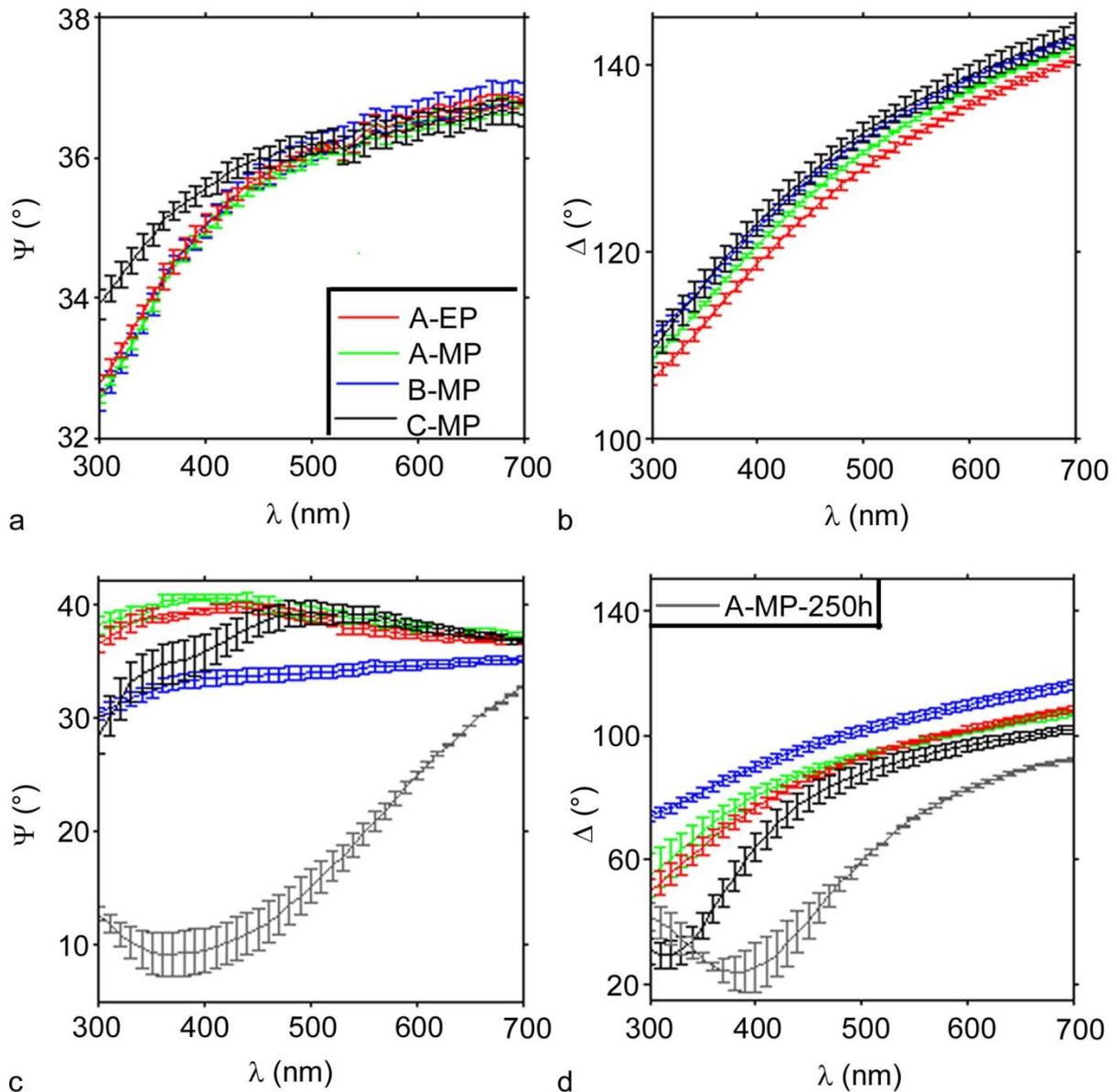


Figure II.18: Variation spectroscopique des angles ellipsométriques Ψ et Δ . Les barres d'erreurs correspondent à la déviation standard des angles mesurés en 5 points de l'échantillon. a) Ψ avant oxydation, b) Δ avant oxydation, c) Ψ après oxydation de 500h et de 250h uniquement pour A-MP, d) Δ après oxydation de 500h et de 250h uniquement pour A-MP.

L'échantillon A-MP a été oxydé 250h dans un autoclave inox (A-MP-250h) et 500h dans un autoclave Titane (A-MP-500h) (cf. II.2). Les valeurs des angles ellipsométriques sont plus faibles pour A-MP-250h et l'angle Ψ évolue inversement à celui de l'échantillon oxydé 500h. Un phénomène d'absorption est visible à $\lambda=380$ nm. Les couches d'oxydes des deux échantillons sont donc optiquement différentes. Ce phénomène peut provenir des différences d'épaisseur, de morphologie et de composition chimique des couches d'oxydes.

II.5.2. Les constantes diélectriques des alliages 600 et 690

Nous présentons d'abord comment les constantes diélectriques du substrat non oxydé (ϵ_a' , ϵ_a'') ont été mesurées, en prenant soin d'examiner l'impact de la rugosité de surface sur les mesures. Nous avons ensuite cherché à ajuster les mesures de (ϵ_a' , ϵ_a'') par un modèle physique de Drude-Lorentz.

II.5.2.1. Mesure

La rugosité de surface entraîne une distribution d'épaisseur. La rugosité des échantillons mesurée par AFM varie de 1.3 nm à 2.6 nm (Tableau II.3). La rugosité la plus élevée est attribuée au polissage électrolytique.

Echantillon	A-MP	A-EP	B-MP	C-MP
Rugosité (nm)	2	2.6	1.3	1.3

Tableau II.3: Rugosité de surface mesurée par AFM

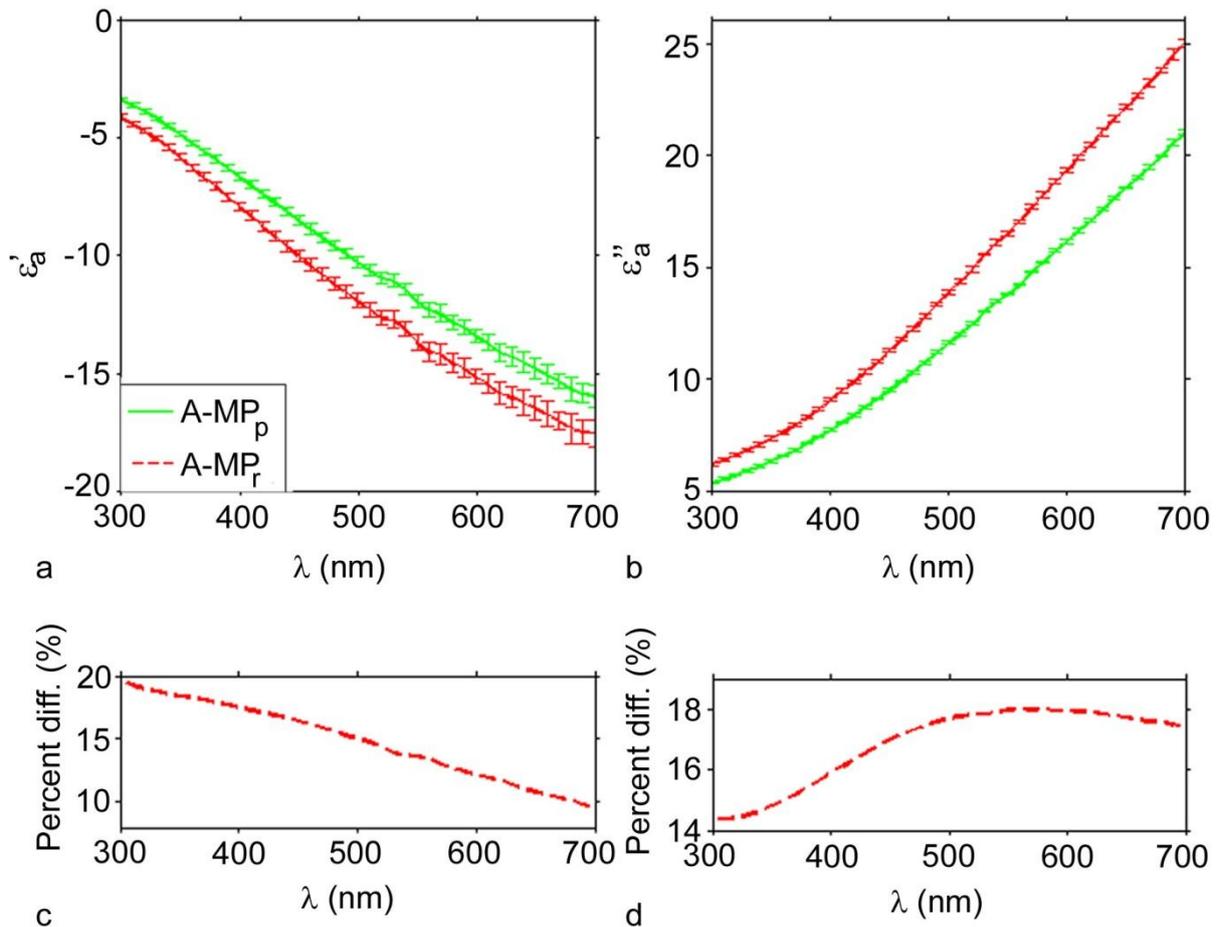


Figure II.19: Constantes optiques (ϵ_a' , ϵ_a'') de l'alliage 600 A-MP soit plan (A-MP_p), soit rugueux (A-MP_r). (c) et (d) représentent les différences en pourcentage entre A-MP_p et A-MP_r.

La Figure II.19 représente les constantes diélectriques de l'alliage 600 A-MP considéré soit plan (en vert), soit rugueux (en rouge). Les constantes diélectriques ont une

forme identique, mais l'ajout de la rugosité entraîne une diminution de ϵ_a' et au contraire une augmentation de ϵ_a'' . La différence sur ϵ_a' peut atteindre jusqu'à 20% pour les faibles longueurs d'onde ($\lambda=300$ nm) et celle sur ϵ_a'' 18% pour $\lambda=660$ nm (Figure II.19c et d).

Les valeurs des indices optiques (n, k) sont données en annexe 2.

Il est donc important de tenir compte de la rugosité de surface pour obtenir les indices optiques des alliages bruts.

II.5.2.2. Modélisation des constantes diélectriques

Les substrats sont modélisés en tenant compte de la rugosité suivant le modèle physique de Drude-Lorentz couramment utilisé pour les métaux ($\epsilon' < 0$ et $\epsilon'' > 0$). Il considère les électrons de conduction ainsi que les électrons de valence [90, 91]:

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_D\omega} - \frac{\Delta\epsilon\Omega_L^2}{\omega^2 - \Omega_L^2 + i\Gamma_L\omega} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\text{Eq.II-31})$$

avec ω : fréquence, ϵ_{∞} : permittivité relative du métal à des fréquences infinies, Γ_D : coefficient d'amortissement, Ω_L : constante de rappel de l'oscillateur, Γ_L : coefficient de frottement de l'oscillateur, $\Delta\epsilon$: force de l'oscillateur, ω_p : fréquence plasma des électrons.

Le second terme de l'équation ci-dessus correspond à la fonction diélectrique de Drude tandis que le troisième terme correspond au model de Lorentz qui considère les électrons de valence comme des oscillateurs harmoniques amortis et forcés.

La Figure II.20 représente les constantes diélectriques des échantillons A-MP (vert) et C-MP (noir) en tenant compte de la rugosité ainsi que leurs ajustements suivant le modèle de Drude-Lorentz (en tiret). La valeur des coefficients est donnée dans le Tableau II.4. Les résidus en pourcentage entre les constantes diélectriques et leurs ajustements sont plus importants pour les faibles longueurs d'onde. La décroissance de ϵ_a' est modélisée par le terme de Drude de l'équation. Le terme Lorentzien permet une correction de la fonction diélectrique afin de s'approcher le plus possible des mesures.

	A-MP	A-EP	B-MP	C-MP
χ^2	0.01	0.02	0.03	0.01
ϵ_{∞}	3.5711	3.7657	4.1567	2.6006
ω_p (e+15. rad s ⁻¹)	-18.2367	17.7373	-17.9615	-19.1747
Γ_D (e+15. rad s ⁻¹)	3.2445	3.0995	3.1354	3.5406
Ω_L (e+15. rad s ⁻¹)	10.2043	259.8799	277.1849	7.1111
Γ_L (e+15. rad s ⁻¹)	-29.2712	-1792.0317	-21936.7411	-13.6466
$\Delta\epsilon$	-4.1810	-4.7407	-5.9160	-2.2263

Tableau II.4: Coefficient du modèle de Drude-Lorentz des différents substrats

Après modélisation des substrats, il s'avère que les constantes diélectriques des alliages 600 et 690 sont très proches. Ils deviennent difficilement différenciables.

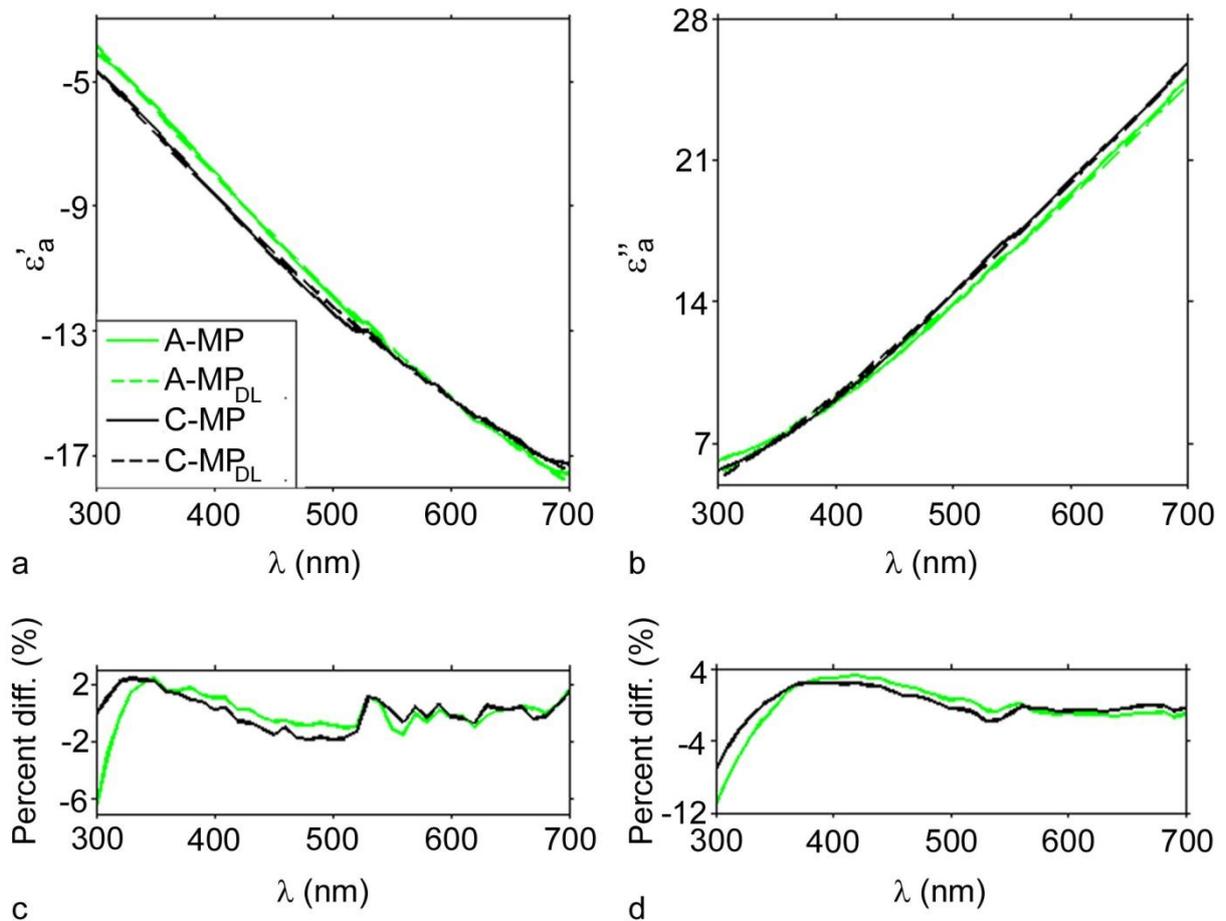


Figure II.20: Constantes diélectriques (ϵ_a' , ϵ_a'') des alliages 600 A-MP et C-MP et les ajustements réalisés selon le modèle de Drude-Lorentz.

Les substrats ont été optiquement caractérisés. Les constantes diélectriques obtenues seront utilisées lors des modélisations optiques des couches d'oxydes.

II.5.3. Indices optiques des couches d'oxydes

L'objectif est de déterminer les indices optiques des différents constituants de la couche d'oxydes. Les mesures FIB et NRA concordent pour estimer que la couche d'oxydes atteint environ une vingtaine de nm en 250h avant de se stabiliser lors de l'exposition en milieu primaire. La couche d'oxydes externe, caractérisée dans la section 4.2, apparaît lors de la descente en température, en raison des domaines de stabilité thermodynamique. Cette couche est donc visible dans toutes les mesures réalisées en dehors de l'autoclave (ex situ).

A partir des mesures brutes Ψ et Δ des Figure II.18 c-d, nous avons cherché à déduire les indices optiques de l'oxyde de façon ex-situ. Il convient alors de faire plusieurs hypothèses sur la stratification de la couche d'oxydes. Nous avons d'abord évalué un premier modèle de référence considérant l'oxydation comme une monocouche. Puis, différents modèles de

complexité croissante ont été analysés. Les critères de validation des modèles sont le paramètre d'ajustement χ^2 et la justesse du sens physique des données extraites. Nous proposerons ici uniquement trois modèles : un modèle à monocouche, une stratification à deux couches qui distingue la couche externe de la couche interne, puis une stratification à trois couches qui sépare la couche externe de la couche interne et du substrat déchromé (Figure II.21).

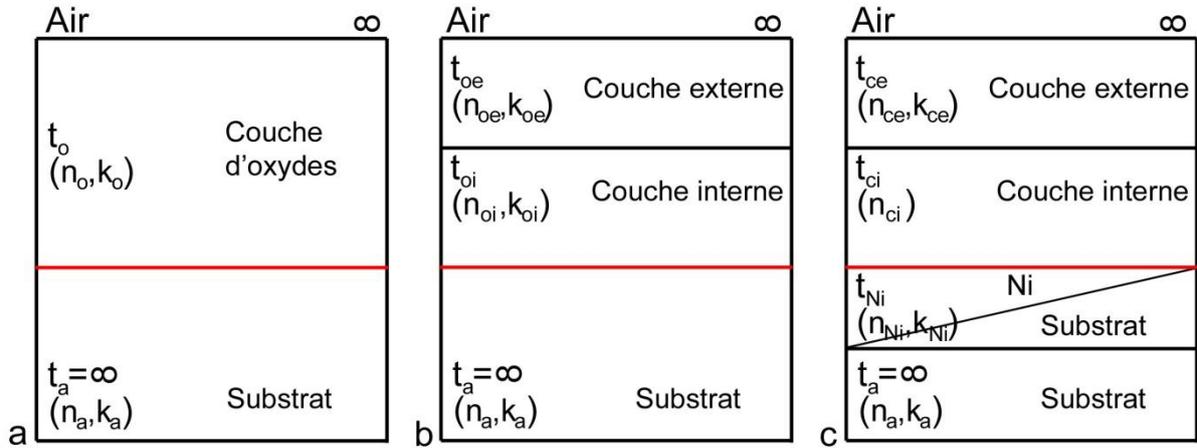


Figure II.21: Stratifications optiques de l'oxydation de l'alliage : modèle monocouche à trois paramètres inconnus (a), modèle bicouche à 6 paramètres inconnus (b), modèle trois couches à 6 paramètres inconnus (c)

Les indices optiques déterminés dans cette partie sont regroupés en annexe 2.

Modèle a : modèle monocouche

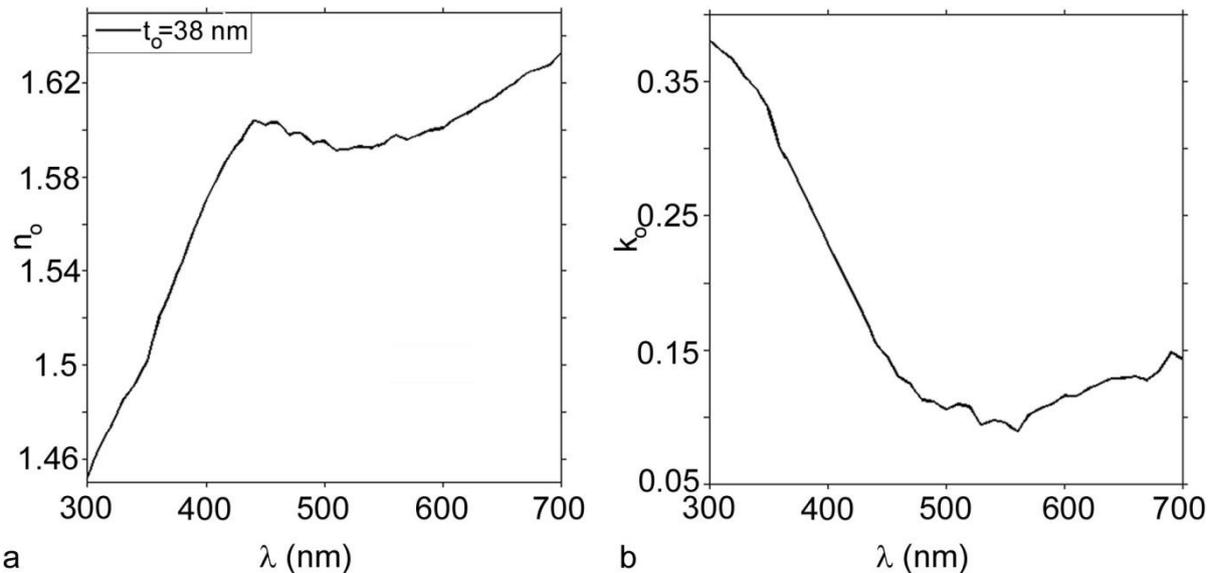


Figure II.22: Variation spectroscopique des indices optiques n_o , k_o de la couche d'oxydes développée sur l'échantillon oxydé 500h en milieu primaire simulé

En premier lieu, une épaisseur effective d'une monocouche d'oxydes t_o ainsi que les indices optiques associés (n_o et k_o) ont été extraits d'un modèle monocouche (Figure II.21a).

Les indices optiques du substrat (n_a et k_a) trouvés précédemment sont supposés inchangés après l'oxydation.

Les indices optiques de la couche d'oxydes sont déduits à chaque longueur d'onde à l'aide du formalisme matriciel d'Abeles décrit en section 3.4 (Figure II.22).

Le spectre optique fait apparaître une plage peu absorbante ($k_o \leq 0.12$) entre 475 et 600 nm avec $1.59 \leq n_o \leq 1.60$.

L'épaisseur déduite t_o de 38 nm reste relativement faible au regard de la plage de mesure de 75 à 210 nm donnée par MET.

Modèle b : modèle double couche

Nous avons cherché un modèle double couche pour décorrélérer les indices de la couche interne (n_{oi}, k_{oi}) avec ceux de la couche externe (n_{oe}, k_{oe}). Il existe des oxydes peu ou pas absorbants, avec des variations spectrales de n faibles (ex : Al_2O_3 $n=1.7-1.9$, $k=0$ [87]). Afin de simplifier la modélisation, nous avons considéré la couche d'oxydes interne comme non absorbante ($k_{oi}=0$) avec un indice n_{oi} fixe

La couche externe est composée de gros cristaux ainsi que de filaments. En la modélisant par une couche pleine, nous obtiendrons une épaisseur (t_{oe}) inférieure à celle de la couche interne (t_{oi}) comme lors des analyses NRA de MACHET (à 400h, $t_{oi}=16$ nm et $t_{oe}=2$ nm) [19].

Nous avons trouvé plusieurs couples d'épaisseur (t_{oi} , t_{oe}) par cette méthode ; mais il s'est avéré que soit les t_{oi} étaient trop faibles par rapport aux données MET, soit les épaisseurs t_{oe} étaient trop fortes par rapport à la couche interne (Tableau II. 5). De plus, soient les indices de réfraction de la couche d'oxydes externe étaient trop faibles ($n < 0.5$), soient ils variaient trop.

t_{oi}	n_{oi}	k_{oi}	t_{oe}	n_{oe}	k_{oe}
10	1.7	0	5	0.02-0.06	0.61-0.62
20	1.7	0	15	0.1-0.35	1.52-1.77
10	1.9	0	15	1.71-2.47	0.52-0.12
20	1.9	0	5	1.62-3.40	1.42-0.23
10	2.1	0	15	1.60-2.35	0.50-0.12

Tableau II. 5: Epaisseurs et indices optiques des couches d'oxydes interne et externe du modèle double couche

Le modèle à 2 couches est donc insuffisant pour décrire optiquement l'échantillon oxydé.

Modèle c : modèle à trois couches

Dans la stratification à 3 couches, nous avons introduit la couche déchromée comme une couche uniforme de nickel pur (Figure II.21c). Les indices optiques du Nickel massif (n_{Ni} ,

k_{Ni}) sont connus dans la littérature [86, 87]. Pour vérifier les indices du Nickel mis sous forme de film mince, nous avons évaporé thermiquement une couche mince de nickel de 11 nm sur un substrat de silicium (Figure II.23).

Les indices optiques n de la couche mince sont d'environ 5% plus faibles que ceux du matériau massif et la différence peut atteindre 15% pour $\lambda < 350$ nm (Figure II.23a-c). À l'inverse, la couche mince de Ni est légèrement plus absorbante que le matériau massif avec un écart plus marqué aux faibles longueurs d'onde (Figure II.23b-d).

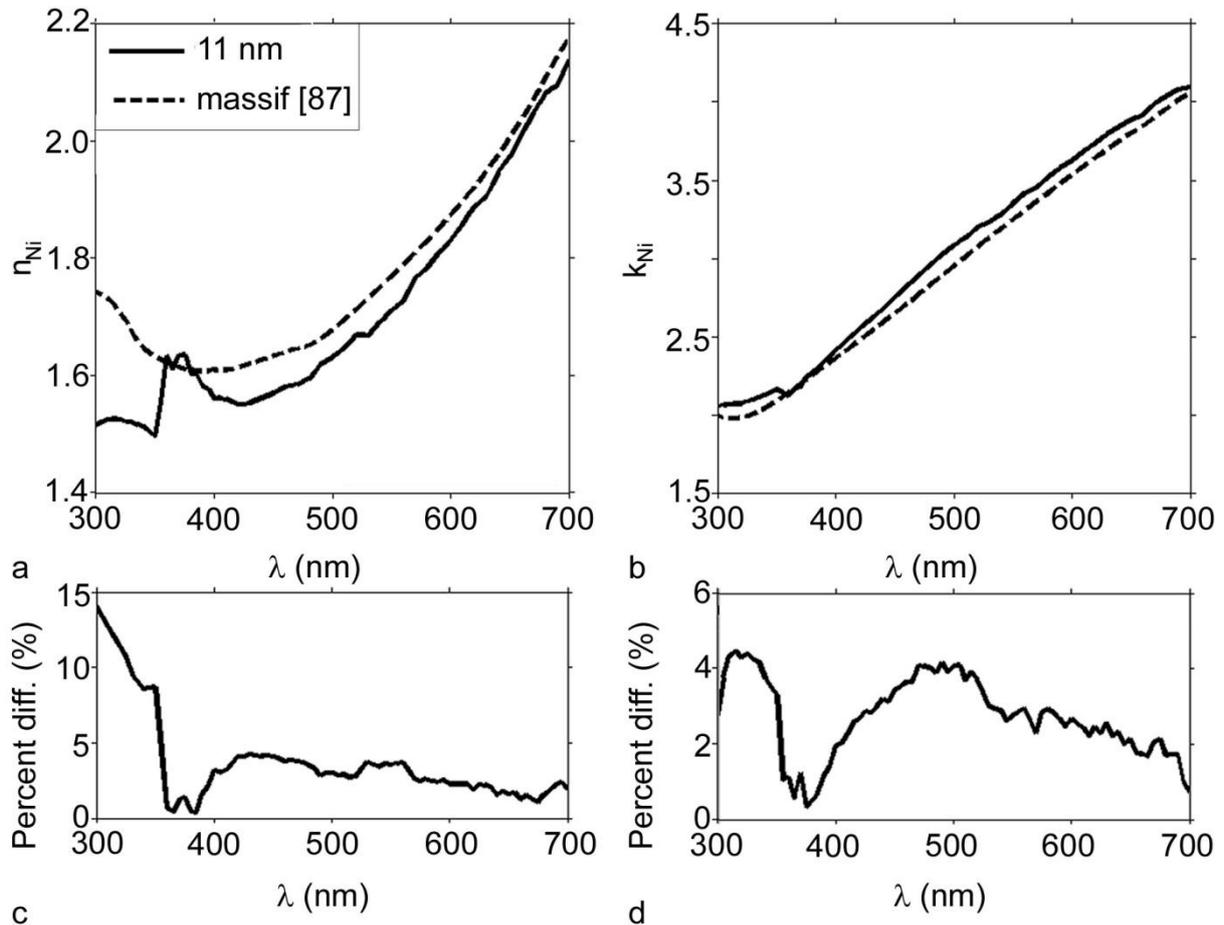


Figure II.23: Indices optiques du Nickel (n_{Ni} , k_{Ni}) évaporé thermiquement en couche mince et du Nickel massif [87]

Les indices optiques du Nickel mince (n_{Ni} , k_{Ni}) seront utilisés lors de la modélisation de l'oxyde multicouche.

La couche déchromée est en réalité composée d'un gradient de concentration évoluant entre l'alliage 600 et le nickel pur. En considérant ce gradient comme linéaire, nous avons mesuré, avec l'ellipsomètre, l'équivalence d'épaisseur entre une couche à gradient de concentration ($t_{grad}=25$ nm) et une couche constituée de nickel pur ($t_{Ni}=10$ nm) (Figure II.24).

Nous avons de nouveau considéré la couche d'oxydes interne comme non absorbante ($k_{ci}=0$) avec un indice n_{ci} fixe. Au final, nous avons 6 paramètres (t_{Ni} , t_{ci} , n_{ci} , t_{ce} , n_{ce} , k_{ce}) à déterminer.

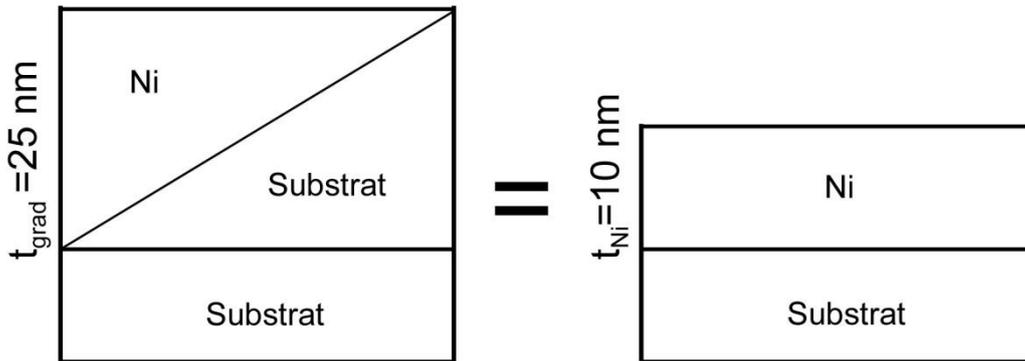


Figure II.24: Equivalence entre l'épaisseur d'une couche à gradient de concentration t_{grad} et l'épaisseur d'une couche de nickel pur t_{Ni} .

La modélisation donnant le résultat le plus probable physiquement correspond à des épaisseurs $t_{Ni}=10\text{nm}$, $t_{ci}=19.5\text{ nm}$ et $t_{ce}=8\text{ nm}$. Les indices optiques de la couche externe sont représentés sur la Figure II.25. L'indice de réfraction trouvé pour la couche interne correspondant aux spinelles et à l'oxyde de chrome est de 1.7.

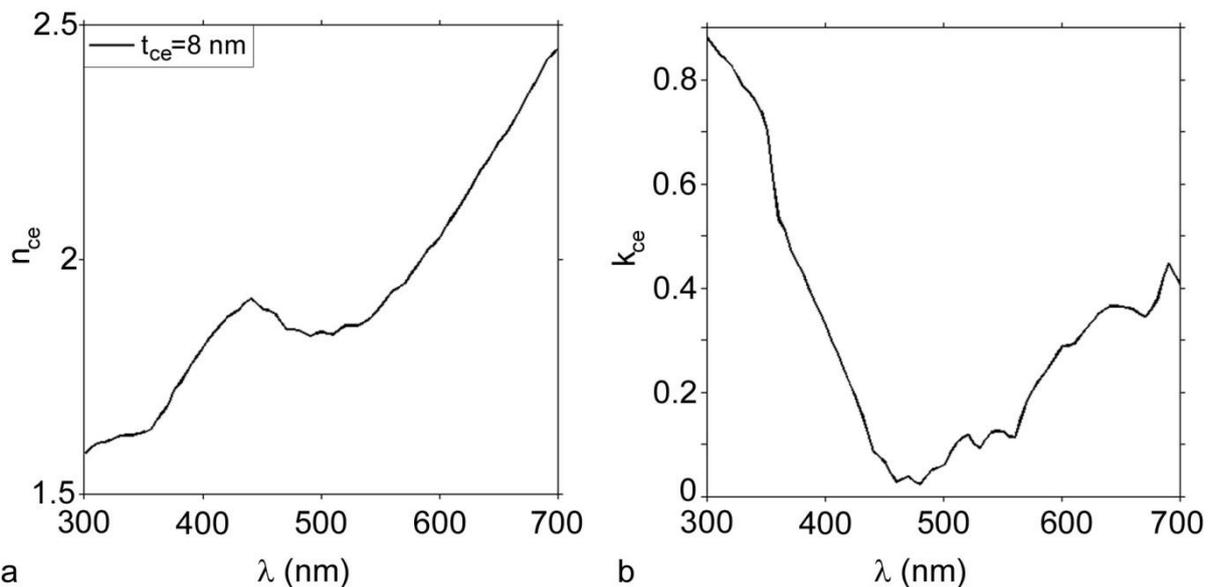


Figure II.25: Indices optiques effectif de la couche d'oxydes externe

Nous notons une forte variation spectrale du coefficient d'extinction k_{ce} . Ces pertes optiques proviennent certainement de la diffusion des cristallites, notamment pour les longueurs d'onde λ comprises entre 300 et 400 nm. Lorsque nous comparons ces longueurs d'onde avec la taille des cristallites en surface (50-200 nm), nous obtenons des rapports taille des particules/ λ entre 2 et 10. Ce phénomène est caractéristique d'une diffusion de Mie.

La couche d'oxydes externe a été simulée par une couche pleine contrairement à la réalité. L'épaisseur optique effective de 8 nm sous-estime l'épaisseur réelle de la couche externe discontinue.

Nous avons ensuite remplacé, dans le modèle tricouche, les couches déchromée et interne par une seule couche de même épaisseur globale (Figure II.26).

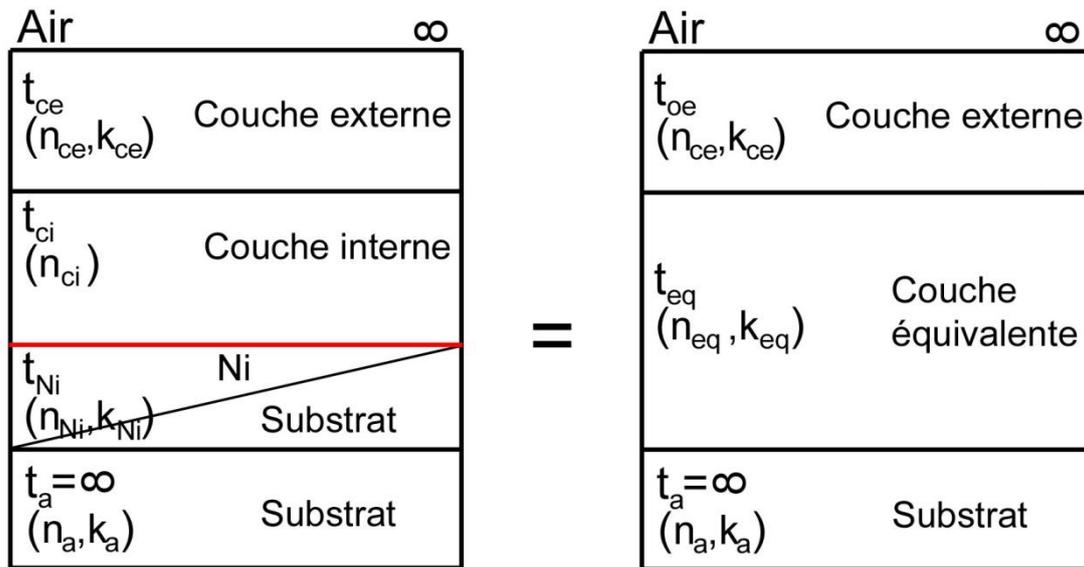


Figure II.26: Modèle double couche équivalent au modèle tricouche

Les indices optiques ainsi déterminés pourront être utilisés afin de simplifier le modèle optique (Figure II.27).

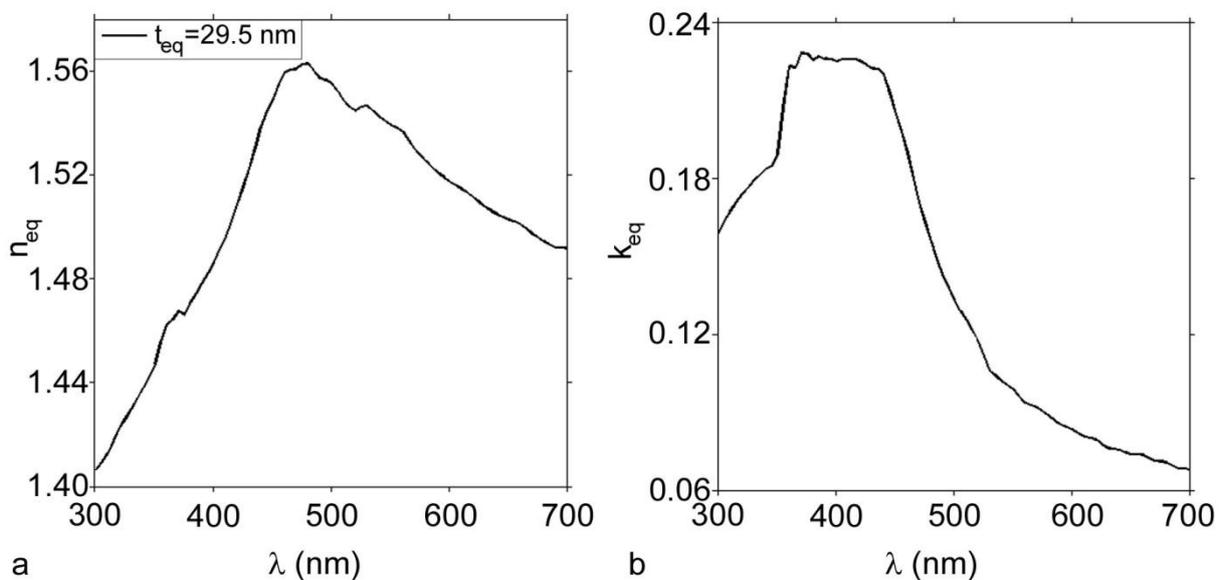


Figure II.27: Indices optiques de la couche équivalente aux couches déchromée et interne

PROUST [92] a utilisé les indices optiques équivalents trouvés pour l'oxyde développé sur l'alliage 690 en milieu primaire simulé (non présenté ici), afin de suivre des cinétiques d'oxydation in-situ par DRS.

Avant oxydation, les échantillons peuvent être différenciés optiquement selon leur nature (alliage 600=A, B ou 690=C). De plus, un alliage oxydé est clairement différenciable d'un alliage non oxydé.

Mais après la modélisation des substrats tenant compte de la rugosité des échantillons, il s'avère que les constantes diélectriques des alliages 600 et 690 sont difficilement différenciables.

Les indices optiques des différentes couches d'oxydes ont été déterminés sur un échantillon oxydé 500h en milieu primaire simulé.

II.6. Synthèse des résultats

Les techniques d'analyse utilisées (MEB, AFM, MET, EDX et ellipsométrie) apportent des informations complémentaires.

L'utilisation de l'ellipsomètre spectroscopique a permis de caractériser optiquement les différents alliages avant oxydation. Les constantes diélectriques de l'alliage 600 avant oxydation ont pu être mesurées. Les paramètres du modèle de Lorentz jusqu'ici inconnus ont été déterminés. Des variations de l'ordre de 20% ont été soulignées suivant la préparation de l'échantillon (rugosité et pollution chimique lors de la phase de polissage). Une variation de 5% sur les indices optiques a été observée entre la forme massive et les films minces pour les métaux.

Les indices optiques de chacune des strates d'oxydes ont pu être déterminés par ellipsométrie en se basant sur plusieurs hypothèses simplificatrices.

Un modèle simple monocouche n'a pas pu être validé, un modèle tri-couches à 6 paramètres a été nécessaire pour obtenir des épaisseurs compatibles avec les autres techniques. Les observations MET des coupes FIB ont permis d'accéder à la stratification de l'oxyde et les analyses EDX révèlent la composition des couches d'oxydes.

Les analyses EDX ont confirmé la présence d'une couche déchromée dans le substrat sous-jacent. Le modèle optique développé tient compte de cette déchromisation en la modélisant par une couche de Ni pur. Les constantes diélectriques du Ni en couche très mince ont été mesurées.

La couche interne d'oxydes a été simulée par une couche non absorbante d'indice fixe. Elle est compacte et constituée de spinelles de type $\text{NiFe}_{0.3}\text{Cr}_{1.7}\text{O}_4$ correspondant à un mélange de 15% de NiFe_2O_4 et de 85% de NiCr_2O_4 .

La morphologie de la couche d'oxydes externe a pu être analysée par MEB et AFM. La couche externe n'est pas homogène avec l'existence de cristallites ou de filaments. Cette couche dépend fortement des conditions d'oxydation (autoclave titane ou inox). La composition de cette couche correspond à un oxyde de type $\text{NiFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$.

Les constantes optiques ont pu être déterminées, celles-ci dépendent des conditions d'oxydation. Une forte absorption a été mesurée caractéristique des cristallites d'environ 200 nm.

Un modèle simplifié d'indice optique équivalent a été proposé pour analyser les mesures in situ en DRS, celui-ci permettra à terme de nous renseigner sur l'évolution de la structuration de l'oxyde et des épaisseurs.

Les mesures des constantes optiques pourront servir à mesurer in-situ les croissances de couches.

Mesure des déformations surfaciques

III. MESURE DES DEFORMATIONS SURFACIQUES

Analyser la réponse d'un matériau à une sollicitation extérieure implique d'étudier les déformations induites en les reliant à la microstructure. L'analyse doit donc se situer au niveau local (3^{ème} ordre) afin d'obtenir des données à l'échelle sub-granulaire.

La connaissance du matériau ne doit pas se limiter uniquement aux joints de grain, mais considérer aussi la texture. L'EBSD permet d'obtenir l'ensemble des informations cristallographiques. Les représentations KAM (Kernel Average Misorientation) calculées pour chaque pixel d'une cartographie permettent ainsi d'observer les désorientations intergranulaires et cristallographiques. Ces défauts cristallins pourraient être à l'origine de la fragilité d'un grain.

L'EBSD renseigne aussi sur l'état mécanique du matériau à l'échelle sub-granulaire. Les orientations cristallographiques sont notamment à la base du calcul du facteur de Schmid. En première approximation, le facteur de Schmid peut être indicatif du grain le plus susceptible de se déformer en activant un plan de glissement préférentiel. Ce modèle, ne tenant pas compte des déformations des grains adjacents, reste valide uniquement pour le comportement élastique.

Si toutes ces informations sont cruciales à l'échelle nanométrique, elles demeurent néanmoins qualitatives. Pour suivre l'influence d'une déformation macroscopique sur le matériau à l'échelle granulaire ou sub-granulaire, les phénomènes de cisaillement et d'élongation locale doivent être quantifiés. Certains auteurs [62-70] sont effectivement parvenus à relier empiriquement les données EBSD à des valeurs de déformation (cf. I.5.2) sous certaines conditions. Il est donc nécessaire de développer une technique d'analyse locale des déformations, simple et direct, et pouvant être combinée à l'EBSD pour conserver le lien entre les informations cristallographiques et les déformations. Elle est basée sur l'analyse de déformations de nanojauge de surface [93].

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de valider cette technique applicable aux champs de déformation du 3^{ème} ordre. Les déformations induites par une traction uniaxiale sont mesurées à l'aide de nano-marqueurs de position. Cette étude est focalisée sur une zone contenant une jonction triple, préalablement déterminée par EBSD. L'étude de cette zone nous permettra de comprendre le comportement d'un joint triple non oxydé face à une déformation.

Après la présentation de la machine de traction utilisée pour déformer plastiquement l'échantillon, nous présenterons tout d'abord les résultats de l'analyse EBSD de la zone d'étude qui serviront de base de référence. Nous reviendrons sur les notions physiques du tenseur de déformation que nous allons calculer, avant de définir les paramètres de fabrication des nano-marqueurs de position compte tenu des échelles, des possibilités et des limites de la technique. Notre méthode de mesure sera enfin validée en analysant concrètement la déformation au joint triple.

III.1. Machine de traction

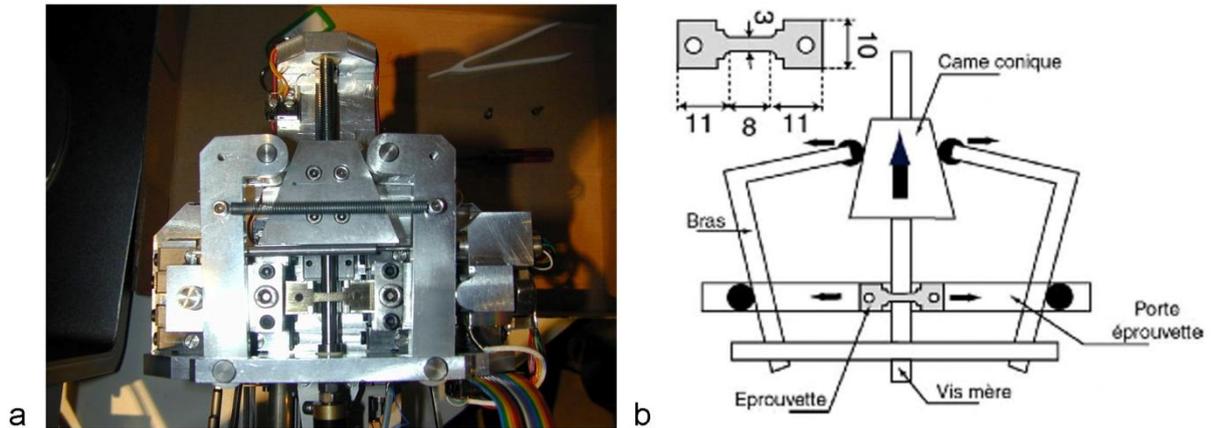


Figure III.1: a) Machine de traction in-situ intégrée au MEB LEO 440 – b) Schéma de la machine de traction et dimension de l'éprouvette de traction (en mm) [94]

La platine de traction a été conçue, lors de la thèse de PERUSIN [94] au CIRIMAT de Toulouse, pour être intégrée dans la chambre sous vide d'un MEB. Elle permet de déformer des éprouvettes plates de traction de 30 mm de long (Figure III.1). L'axe de traction correspond à la direction transverse (TD) de l'éprouvette.

La traction est activée à l'aide d'une vis mère entraînée par un moteur de couple 0,2 N.m et de vitesse de rotation 0,36 tr/min. Ceci permet la translation d'une came conique qui entraîne les deux bras munis de galets. La séparation des deux bras induit une contrainte extensive sur la section de l'éprouvette (Figure III.1b). La machine de traction est équipée d'une cellule de charge de 5kN permettant de déterminer la force appliquée.

L'allongement de l'éprouvette est mesuré par un capteur électrique passif de déplacements linéaires LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Le principe du LVDT est de mesurer la position du noyau ferromagnétique à l'intérieur du corps du capteur. La tension délivrée est proportionnelle au déplacement du noyau. La déviation linéaire de ce capteur est de 4.5 μm pour un déplacement de 10 mm. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ ainsi obtenue est $1.75 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ pour une longueur utile d'éprouvette de 8 mm, soit $\dot{\epsilon} = (1.75 \cdot 10^{-4}) * (8 \cdot 10^{-3}) = 1.4 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La platine est pilotée par LabView.

La machine de traction est placée sur le porte-échantillon d'un MEB LEO 440. Lors d'une traction, une diminution de la mobilité de la platine du MEB est constatée rendant plus difficile le positionnement de l'échantillon pour l'imagerie MEB.

III.2. Données cristallographiques

Les informations cristallographiques (microstructure, texture, facteur de Schmid, désorientations) sont obtenues grâce à l'analyse EBSD.

III.2.1. Principe de fonctionnement de l'EBSD

La technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction), couplée à un microscope électronique à balayage, permet d'obtenir des informations locales de nature cristallographique sur des matériaux monocristallins ou polycristallins [95].

L'analyse cristallographique locale repose sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés et l'utilisation de la loi de Bragg.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface dont nous désirons déterminer l'orientation. Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'éprouvette, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une partie des électrons se trouve en incidence de Bragg par rapport aux plans cristallins de l'échantillon et sont diffractés suivant deux cônes, appelés « cônes de Kossel » (Figure III.2).

L'intersection de ces deux cônes avec le dispositif de détection (écran de phosphore) placé face à l'échantillon forme deux lignes délimitant une bande (Figure III.2). Les bandes observées, appelées « bandes de Kikuchi », sont donc simplement les traces sur l'écran des plans diffractants (hkl).

Le cliché des bandes de Kikuchi est numérisé puis les zones sont indexées cristallographiquement à l'aide du logiciel Inca Crystal v.14 (société Oxford Instrument).

Le logiciel détermine les angles d'Euler ($\varphi_1, \psi, \varphi_2$) et la matrice de passage entre le repère cristallin et le repère lié à l'échantillon. Les cartographies EBSD (figure de pôle inverse, Kernel Average Misorientation, Schmid..) sont calculées à partir de ces données. Les aspects suivants peuvent être étudiés à partir des cartographies traduisant l'orientation cristalline en chaque point :

- relations d'orientation entre deux grains adjacents
- nature des joints de grain (exemple : identification des sites de coïncidence aux joints de grains des réseaux cubiques)
- identification de macles
- texture.

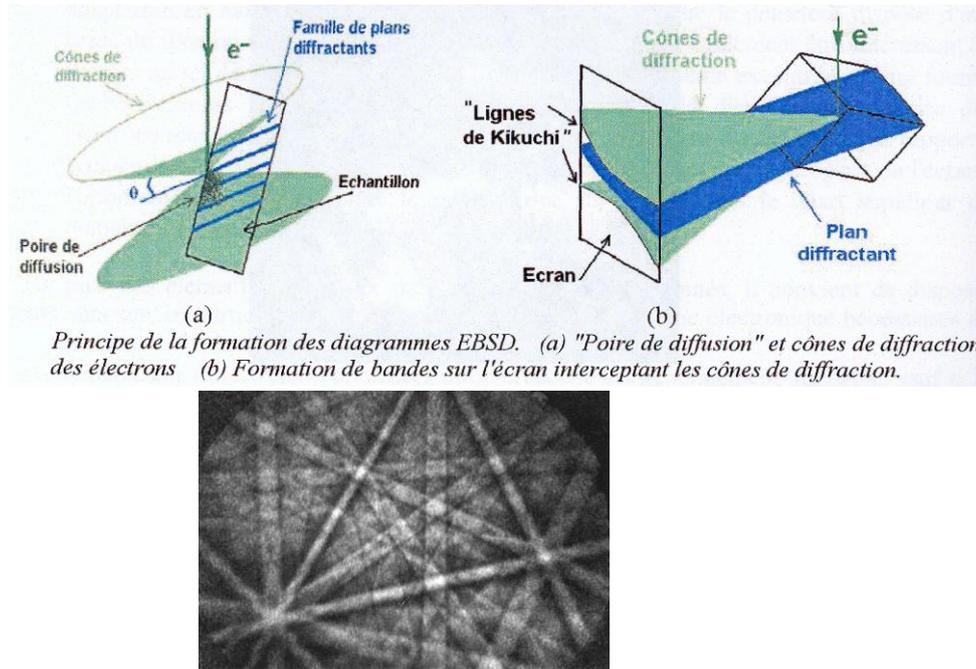


Figure III.2: Principe de la formation des diagrammes EBSD [95]

Les mesures EBSD ont été réalisées, au département Chimie-Corrosion du Centre technique d'AREVA au CREUSOT, dans un MEB LEO-FEG 1530 sous une tension d'accélération de 20kV. L'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le faisceau d'électron incident est de 70° afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. La distance de travail varie entre 9.8 mm et 10.2 mm.

Les cartographies d'orientation sont réalisées avec un MEB (LEO-FEG 1530) équipé d'un détecteur d'électron rétrodiffusé (Figure III.3). Elles sont acquises à une tension d'accélération de 20kV, avec une distance de travail variant entre 9.8 mm et 10.2 mm. La résolution des acquisitions EBSD est de 294 nm par pixel pour une cartographie de 512 x 416 pixels et une magnification de x820. Le logiciel de traitement est TSL OIM 4.2.

III.2.2. Définition d'un joint de grain

Un joint de grain (GB) est une interface entre deux cristaux de même nature et d'orientations cristallographiques différentes. Deux paramètres les caractérisent :

- Σ correspond au rapport entre le nombre de site de coïncidence et le nombre de sites réels dans le plan du joint de grain.
- $\Delta\theta$ décrit l'écart angulaire à la coïncidence exacte.

Schématiquement, il faut se représenter deux réseaux cristallins identiques en coïncidence parfaite. Si l'un des réseaux tourne de $\Delta\theta$ par rapport à un axe dans le plan du joint de grain, il est possible d'observer des sites communs à ces deux réseaux dans le plan. Les sites communs sont appelés sites de coïncidences (CSL : Coincidence Site Lattice).

L'indice de coïncidence Σ est l'inverse de la fraction de sites qui appartiennent au réseau de coïncidences [96]. Les joints de grain sont ainsi classés suivant trois familles :

- les joints à petits angles (Low Angle Boundaries : LAB),
- les joints de coïncidences (Coincidence Site Lattice boundaries : CSL) : $\Sigma 3$ à $\Sigma 49$,
- les joints quelconques (High Angle Boundaries : HAB) : $\Sigma 1$.

Les joints de grain GB_i sont définis par EBSD comme étant la limite entre deux mesures de points adjacents ayant une différence d'orientation supérieure à 15° .

III.2.1. Données cristallographiques

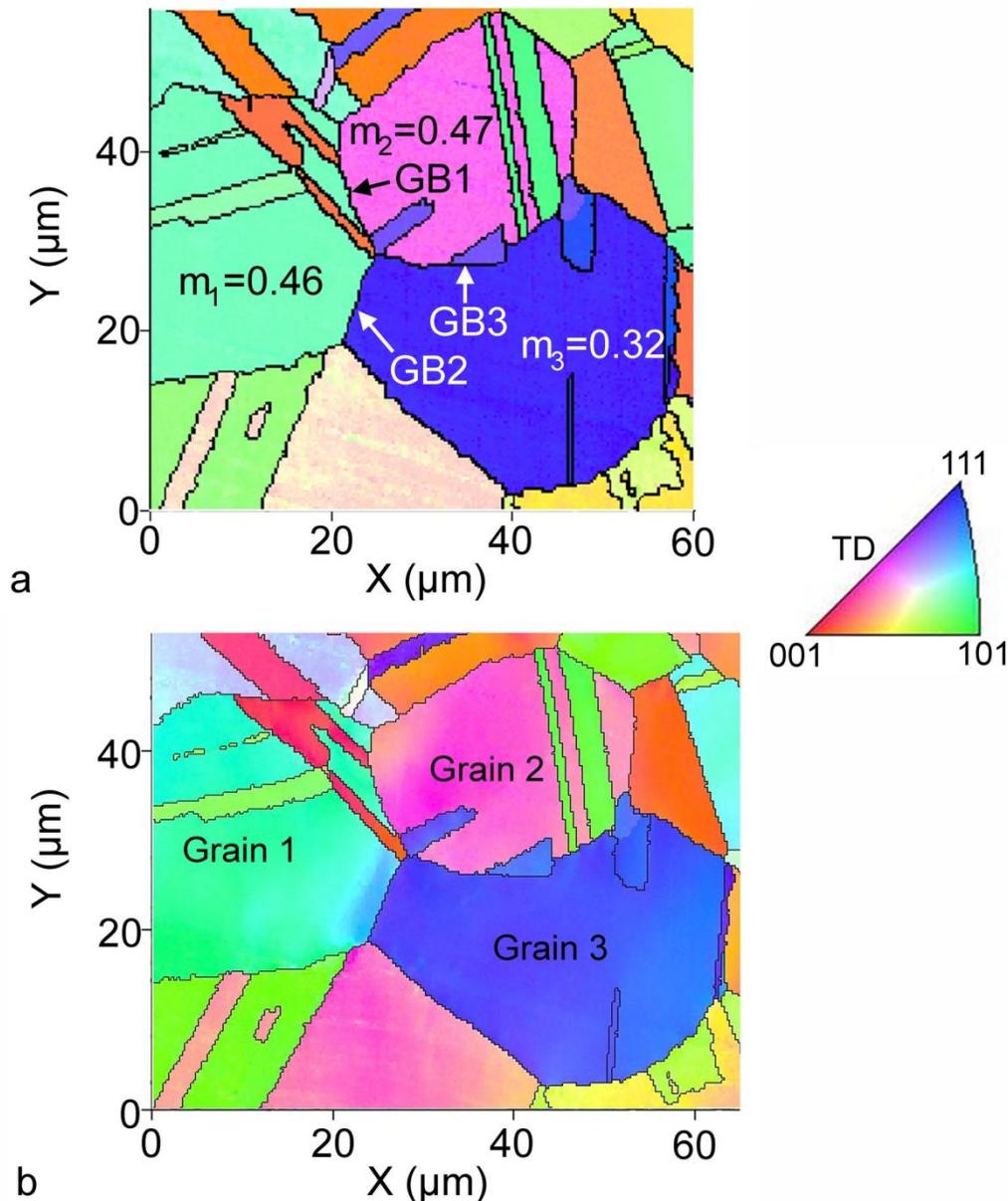


Figure III.3: Cartographie de figure de pole inverse, avant (a) et après (b) une traction de 4.5% suivant TD, définissant les 3 joints de grain GB_i autour d'un point triple. Les facteurs de Schmid m_i sont notés pour les 3 grains « i ». L'orientation cristallographique des pixels est donnée par la couleur du triangle.

L'étude présentée ici, s'intéresse à une zone particulière d'un échantillon d'alliage 600 (coulée WF675) préalablement traité thermiquement (24h à 1000°C). Trois joints de grain (GB1, GB2 et GB3) ont été sélectionnés à partir d'une cartographie EBSD de figure de pôle inverse en fonction de TD de la surface de l'échantillon (Figure III.3). Les joints de grain ont été classés suivant le critère de Brandon [97]. Avant la traction, GB1 et GB3 sont des joints de grain $\Sigma 29b$ et $\Sigma 27a$, respectivement. Le joint de grain GB3 est partiellement orienté suivant TD. La désorientation angulaire η des joints de grain GB1, GB2 et GB3 est de 45.8°, 50.5° et 31.1°, respectivement. Après la traction, les joints de grain deviennent $\Sigma 3$ et $\Sigma 27a$ pour GB2 et GB3 respectivement. η est aussi modifiée et devient 44.9°, 57.7° et 30.4° pour GB1, GB2 et GB3.

Après la traction, les orientations cristallines des grains ne sont plus homogènes. Des modifications sont visibles sur les 4 premiers μm du coté gauche de GB2 (grain 1) et dans la partie droite du grain 3. Les orientations cristallographiques moyennes de chacun des grains considérés sont déduites des angles d'Euler déterminés par EBSD et collectées dans le Tableau III.1.

Le facteur de Schmid qui est un paramètre macroscopique du grain, est calculé pour les 3 grains définissant une jonction triple (Annexe 3). Le facteur de Schmid le plus élevé estimera le grain le plus sensible à la déformation au début de la traction. Les facteurs de Schmid m_i ($0 < m_i \leq 0.5$) sont définis comme suit :

$$m_i = \frac{\sigma_{ri}}{\sigma} = \cos \gamma_i \cos \theta_i \quad (\text{Eq.III-1})$$

avec σ_{ri} : la contrainte de cisaillement du système de glissement 'i', σ : la contrainte appliquée suivant $[010]_s$, θ_i l'angle entre TD $[010]_s$ et la direction de glissement $[u_i v_i w_i]_s$, et γ_i l'angle entre TD $[010]_s$ et le plan de glissement $(h_i k_i l_i)_s$ [98].

L'alliage 600 a une structure cubique à face centrée (CFC). Dans les réseaux cristallins CFC, 12 systèmes de glissement peuvent être activés. Ils résultent d'une combinaison entre 4 plans $(h'k'l')_c$: (111), (1 -1 1), (-1 1 1), (-1 -1 1) et 3 directions de glissement $[u'v'w']_c$: [1 -1 0], [-1 0 1], [0 1 -1].

	Avant déformation				Après une déformation de 4.5%				
	Orientation moyenne: Angle d'Euler (°)	plan (hkl) $\perp z$	direction [uvw]/y	m_{ini}	Système de glissement activé	Orientation moyenne: Angle d'Euler (°)	plan (hkl) $\perp z$	direction [uvw]/y	m_{fin}
Grain 1	(19.4,41.3,348.4)	(-5 20 24)	[20 -1 5]	0.46	(1-11)[110]	(291.6,29.5,24.5)	(5 12 23)	[17 14 -11]	0.44
Grain 2	(247.4,69.0,115.5)	(21 -10 9)	[7 3 -13]	0.47	(-111)[110]	(70.3,45.0,264.9)	(-13 -1 13)	[20 13 21]	0.46
Grain 3	(328.2,38.9,349.6)	(-4 17 21)	[12 9 5]	0.32	(-111)[101]	(42.6,40.7,350.5)	(-1 6 7)	[14 -7 8]	0.35

Tableau III.1: Informations cristallographiques obtenue à partir de l'analyse EBSD

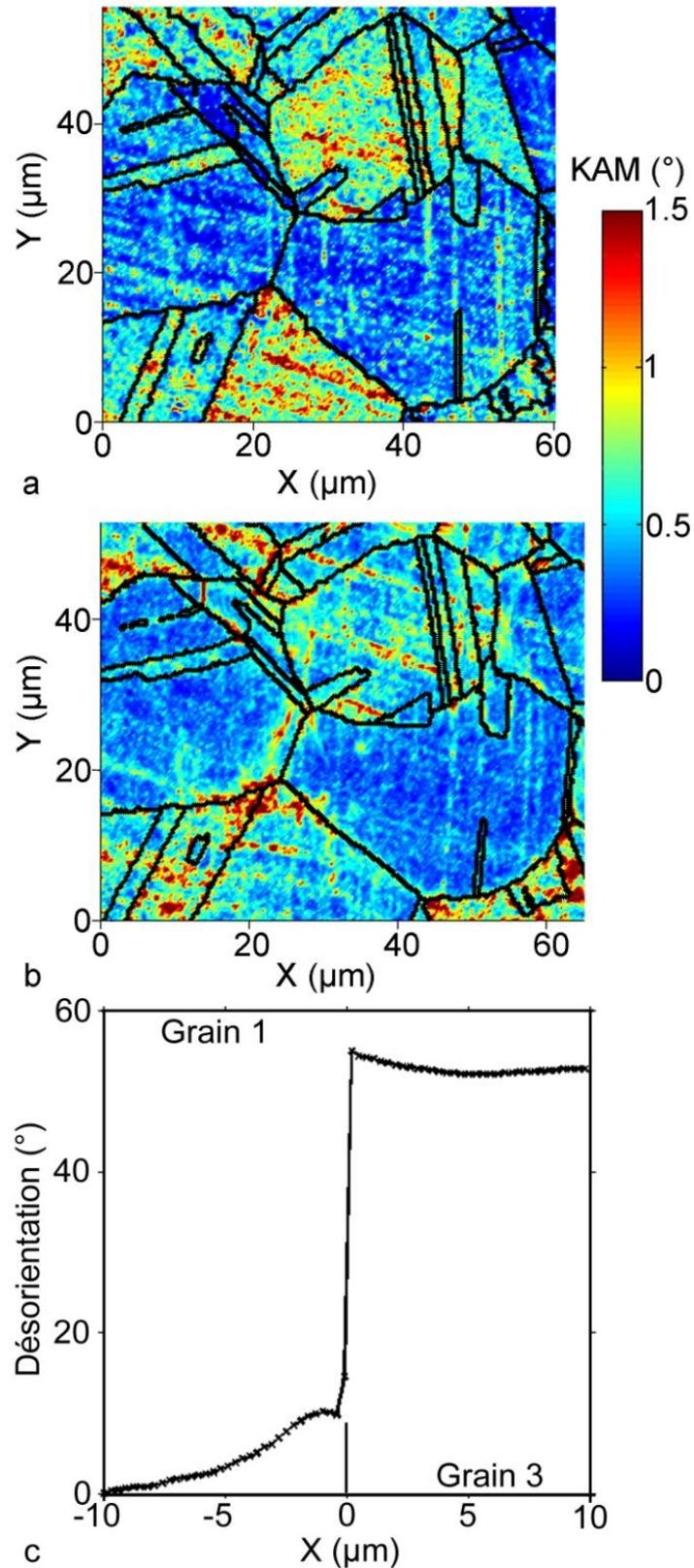


Figure III.4: KAM : L'échelle de couleur indique les densités de défauts avant (a) et après (b) une traction de 4.5%. (c) L'évolution cumulée du signal KAM (point par rapport à l'origine) est tracée pour une section traversant GB2 en $X=0 \mu\text{m}$ après la traction

Les grains 1 et 2 possèdent des facteurs de Schmid similaires ($m_1=0.46$, $m_2=0.47$) alors que le grain 3 est moins sensible au cisaillement ($m_3=0.32$). Les systèmes de glissement

estimés les plus actifs lors de la déformation sont reportés dans le Tableau III.1. Au cours de la traction, les facteurs de Schmid ont évolué, suivant ainsi le changement d'orientation cristallographique des grains. A l'issue de l'expérience, le grain 2 possède toujours le facteur le plus élevé, tandis que le grain 3 a de nouveau le plus faible.

La déformation est visible qualitativement par EBSD à partir de la représentation des désorientations⁵ de Kernel : KAM. Les cartographies KAM représentent l'angle moyen entre l'orientation cristallographique de chaque pixel et celles de ses 8 plus proches voisins (les désorientations supérieures à 10° sont exclues des calculs de KAM afin d'éviter la contribution des joints de grain). Cette représentation apporte une première information sur l'hétérogénéité du grain. Elle permet de suivre, de façon qualitative, l'évolution et l'organisation des densités de défauts (pouvant correspondre par exemple à des dislocations) durant un essai de traction (Figure III.4) [99].

La densité de défauts est influencée par l'histoire du matériau (mise en forme, traitement thermique, polissage). Nous pouvons remarquer, sur la Figure III.4, la présence de désorientations induites par des rayures de polissage.

La Figure III.4a montre l'analyse KAM de l'échantillon avant la traction. Les plus fortes désorientations de cette cartographie correspondent aux rayures de polissage. Elle met également en évidence une large distribution des désorientations dans le grain 2 induite principalement par les dommages résiduels de polissage.

La Figure III.4b correspond à l'analyse KAM de l'échantillon après une traction de 4.5%. Durant la déformation plastique, les grains tournent, surtout le grain 2, afin de s'accommoder à la déformation imposée [100]. L'analyse KAM révèle une diminution des désorientations cristallines du grain 2 à travers l'homogénéisation du cœur du grain. De fortes valeurs de KAM apparaissent au voisinage du joint de grain GB2, révélant ainsi la présence de défauts cristallins sur les 4 premiers microns du côté du grain 1. D'autres désorientations importantes sont localisées à des joints de grain.

La Figure III.4c montre l'évolution de la désorientation le long d'une section traversant le joint de grain GB2 à X=0 µm. La distribution des désorientations apparaît dissymétrique des deux côtés du joint de grain et le grain 3 semble plus homogène que le grain 1. GB2 influence faiblement la désorientation cristallographique du grain 3 sur 5 µm alors que la désorientation du grain 1 décroît graduellement avec l'éloignement du joint de grain sur 10 µm. Les défauts créés aux abords du joint de grain permettent l'accommodation des déformations entre les grains adjacents évitant ainsi une rupture précoce du joint de grain.

⁵ En anglais, le terme de « désorientation » est traduit de deux façons : « misorientation » et « disorientation ». Misorientation : différence d'orientation cristallographique entre deux cristallites d'un matériau polycristallin. Disorientation : plus petit angle de rotation possible reliant deux orientations parmi toutes les désorientations symétriquement équivalentes hors de toutes désorientations symétriquement équivalentes.

III.3. Tenseur des déformations

III.3.1. Théorie

Connaître l'état de déformation du matériau est important pour comprendre par la suite le phénomène de fissuration. Nous souhaitons donc déterminer l'élongation locale ainsi que le cisaillement subi par l'échantillon lors d'une sollicitation extérieure et ainsi remonter aux tenseurs de déformation surfacique locaux.

Le tenseur de déformation surfacique (ε_{xx} , ε_{yy} , γ_{xy}) est calculé à partir des 4 longueurs de jauges (L_{xi} , L_{yi} , L_{xf} et L_{yf}) et des angles (θ_i , θ_f) mesurés avant (indice i) et après (indice f) déformation en utilisant les équations suivantes :

$$\varepsilon_{xx} = \ln \frac{L_{xf}}{L_{xi}} \quad (\text{Eq.III-2})$$

$$\varepsilon_{yy} = \ln \frac{L_{yf}}{L_{yi}} \quad (\text{Eq.III-3})$$

$$\gamma_{xy} = \tan(\theta_i - \theta_f) \quad (\text{Eq.III-4}).$$

Pour simplifier l'étude de l'impact des déformations, nous transformons le tenseur de déformation afin de dissocier les phénomènes de cisaillement de celui de la traction.

Il existe un angle particulier α_p pour lequel le cisaillement ε_{xy} disparaît :

$$\tan 2\alpha_p = \frac{2\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}} \quad (\text{Eq.III-5}).$$

Cet angle définit les directions principales auxquelles sont associées ε_1 et ε_2 . Les déformations principales sont calculées de la façon suivante:

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{xy}}{2}\right)^2} \quad (\text{Eq.III-6})$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{xy}}{2}\right)^2} \quad (\text{Eq.III-7}).$$

De la même façon, il existe un angle α_s pour lequel le cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ se produit :

$$\tan 2\alpha_s = \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2\varepsilon_{xy}} \quad (\text{Eq.III-8})$$

$$\alpha_s = \alpha_p \pm 45^\circ \quad (\text{Eq.III-9}).$$

$\epsilon_{xy \max}$ correspond à la moitié de la différence des déformations principales maximales et peut être déduit du tenseur des déformations comme suit :

$$\epsilon_{xy \max} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{xy}}{2}\right)^2} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \quad (\text{Eq.III-10}).$$

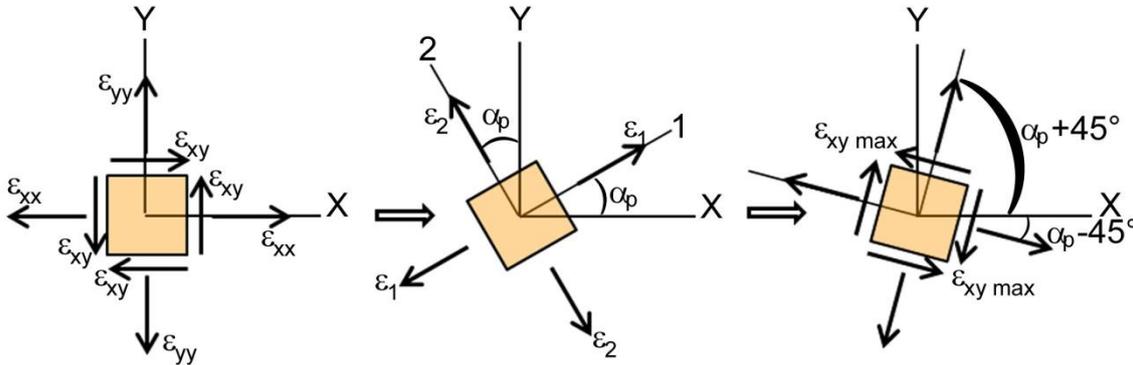


Figure III.5: Passage du tenseur des déformations surfaciques (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , γ_{xy}) au tenseur des déformations maximales principales (ϵ_1 , ϵ_2) et au cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$.

III.3.2. Paramètres des nanojauges

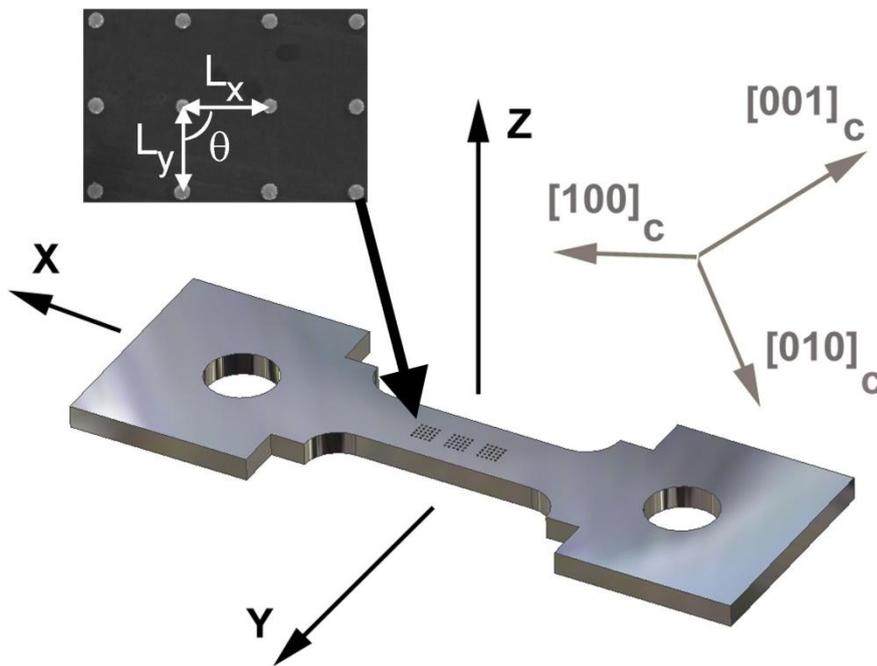


Figure III.6: Epruvette de traction en alliage 600 avec un fût utile de 8 mm. La taille des grains est comprise entre 30 et 150 μm . La direction de laminage, RD ou ‘Y’, est l’axe de l’échantillon $[100]_s$, la direction transverse, TD ou ‘X’, correspondant à l’axe de traction est l’axe $[010]_s$ et la direction normale au plan de laminage, ND ou ‘Z’, est $[001]_s$. Les jauges constituant la matrice de plots sont lithographiées au centre de l’épruvette. Les flèches grises représentent un référentiel cristallin.

Une nanojauge biaxiale (cf. I.5.2) est constituée de plots de dimensions nanométriques lithographiés à la surface des échantillons (Figure III.6). La longueur de jauge L est définie

comme étant la distance entre le centre des deux plots suivant la direction X ou Y. La structure carrée constituée par 4 plots est appelée cellule de déformation.

Le motif des matrices des nanoplots dépend des contraintes liées au matériau (microstructure) ainsi que des contraintes expérimentales (réactivité du milieu oxydant, échelle d'analyse envisagée, grandissement du MEB).

La nature chimique des structures a été déterminée pour satisfaire aux conditions électrochimiques et mécaniques. Le cuivre et le nickel se dissolvant dans l'eau du milieu primaire, l'or a été choisi comme matériau inerte. Cependant, l'or n'adhérant pas à l'alliage, il est précédé d'un film mince de chrome servant de couche d'accroche (8 nm).

Les dimensions des jauges sont dictées par les contraintes expérimentales définies précédemment. En effet, la taille des grains des échantillons varie entre 30 et 150 μm . Un nombre suffisant de mesures par grain (> 30) impose une longueur de jauge, L , entre les plots de l'ordre de 7 μm maximum. Une attention toute particulière a été prise afin de ne pas affecter de façon significative la réponse de la surface à la déformation. La largeur du plot doit être inférieure à $L/5$ [101]. Les résultats ainsi collectés sont représentatifs de la microstructure.

Différentes matrices ont été fabriquées en fonction des études que nous voulions réaliser :

- Pour une étude des déformations du 2^{ème} ordre dues uniquement à une traction, nous avons utilisé des plots carrés de 650 nm de large et de 100 nm de haut espacés de 6.5 μm . Les matrices fabriquées contiennent 20x20 plots afin de recouvrir plusieurs grains. De plus, la zone de travail étant de 3 mm sur 1 mm, celle-ci peut contenir jusqu'à 10x2 matrices. La forme carrée facilite le repérage du centre des plots. L'analyse de ces plots a permis de valider la méthodologie.
- Pour mesurer des déformations du 3^{ème} ordre, par exemple aux joints de grain, la longueur de jauge L ne doit pas excéder le μm . Afin d'obtenir des plots les plus petits possibles par lithographie électronique, nous avons dû modifier leur forme en les rendant circulaires. Le diamètre des plots a été réduit à 140 nm pour une longueur de jauge $L=1 \mu\text{m}$. La hauteur a été augmentée à 150 nm afin que les plots ne soient pas totalement recouverts lors de l'oxydation. Les matrices sont alors constituées de 100x100 plots.

III.3.3. Fabrication des nanojagues mécaniques

Les matrices de nanoplots lithographiés sont disposées sur une aire de travail de 3 mm^2 au centre d'une éprouvette de traction (Figure III.6). La fabrication des nanojagues comporte 6 étapes (Figure III.7) :

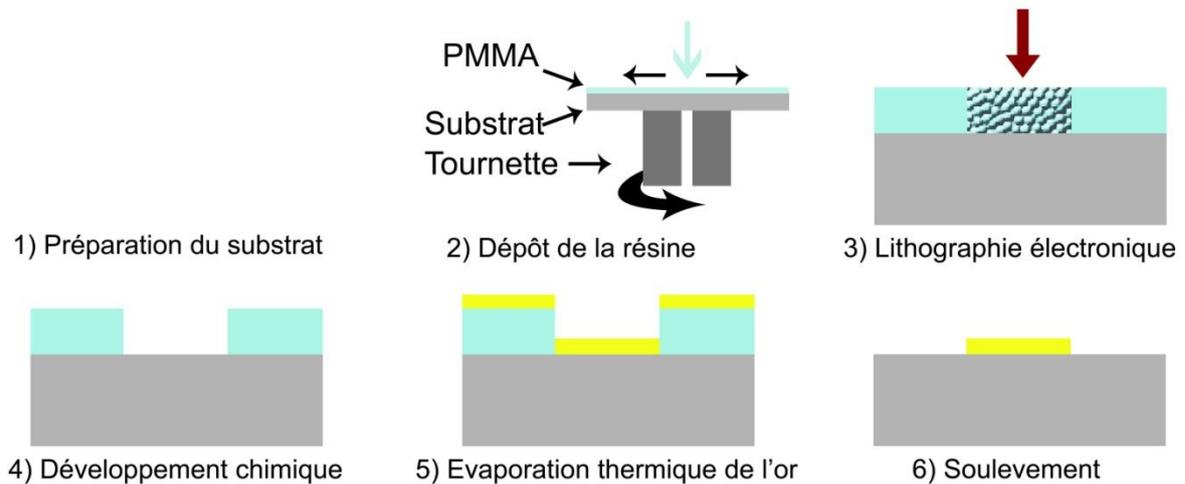


Figure III.7: Procédé de nanofabrication des jauges en 6 étapes

1) Préparation du substrat,

Le polissage de l'alliage 600 a été décrit au paragraphe II.1.1. Dans un premier temps, le polissage supprime la couche perturbée physiquement et chimiquement par la mise en forme de l'éprouvette et le traitement thermique. Les contraintes résiduelles sont aussi relâchées par le polissage. Le stade final du polissage permet d'obtenir un état de surface compatible avec des analyses EBSD. Cependant, il engendre une rugosité parasite pour la lithographie. En effectuant des mesures de rugosité sur des aires de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, nous avons pu constater que la rugosité RMS variait entre 15 et 45 nm.

Le substrat est nettoyé dans un bain de trichloroéthylène à $(125 \pm 25)^\circ\text{C}$, pendant 2 minutes. Puis, il est frotté avec du papier Kodak légèrement imbibé de trichloroéthylène. Ce papier est notamment utilisé en optique car il ne raye pas les matériaux et ne laisse pas de fibre. L'action conjuguée des nettoyages chimique et mécanique va permettre d'éliminer les particules organiques présentes à la surface de l'éprouvette. L'échantillon est séché sous un flux d'azote.

2) Dépôt de la résine électrosensible,

La résine électrosensible PMMA (Poly [Méthyl Méthacrylate]) est déposée par centrifugation au moyen d'une tournette de mise en rotation à grande vitesse de la plaque à résiner. La quantité de résine déposée sur l'échantillon, la dissolution du polymère dans le solvant, la viscosité intrinsèque des macromolécules du polymère et la vitesse de rotation ω du substrat permettent de contrôler l'épaisseur de la couche de résine avec une très grande précision (quelques nanomètres).

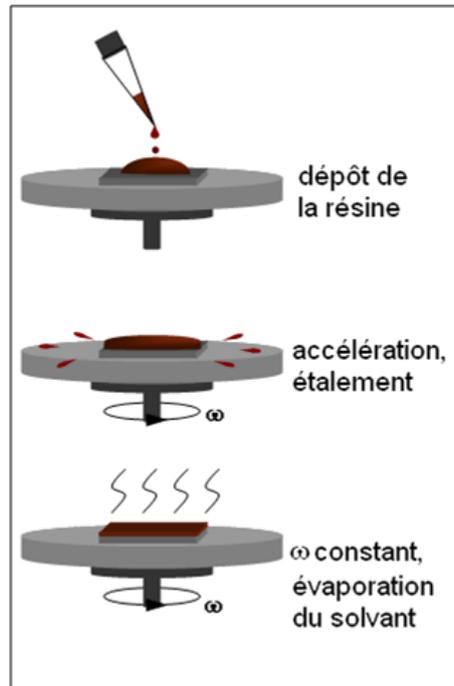


Figure III.8: Centrifugation

L'étalement de la résine s'effectue en 3 phases (Figure III.8):

- Dépôt de 15 μL de PMMA sur la surface à l'aide d'une micropipette,
- Etalement de la résine électrosensible par accélération très rapide de la rotation (2000 tours/min pendant 1s puis de 4000 tours/min pendant 1s) jusqu'à atteindre une vitesse de rotation constante (8000 tours/min) pendant 58s,
- Décélération rapide (2s). L'épaisseur de résine ainsi obtenue est d'environ (300 ± 20) nm.

Avant l'insolation, l'échantillon subit un recuit de 3 heures à 175°C dans une étuve afin d'évaporer les molécules du solvant incorporées dans la couche de résine.

3) Lithographie électronique,

Après un recuit de 3h à 175°C , la couche mince de PMMA déposée à la surface de l'échantillon est insolée par lithographie électronique à l'aide d'un MEB-FEG JEOL 6500 modifié et piloté par un ordinateur qui contrôle la position et l'intensité du faisceau d'électrons (logiciel ELPHY Quantum de Raith GmbH). Le faisceau d'électrons brise localement les chaînes du polymère au niveau de la résine insolée. A l'issue du procédé de lithographie, on forme une image latente du motif.

Les premières lithographies nous ont permis de constater un phénomène de charge sur notre échantillon recouvert de polymère. Afin d'améliorer la conduction de notre échantillon, une couche mince d'or est évaporée durant 2 minutes par plasma sur le PMMA.

De plus, l'obtention d'une hauteur de plot de 150 nm a nécessité de modifier les paramètres classiques de lithographie utilisés habituellement au laboratoire de l'ICB. Trois

démarches étaient possibles. La première consistait à doubler la hauteur du PMMA en redéposant du PMMA après le recuit. La seconde assez semblable reposait sur l'utilisation de 2 résines électrosensibles : une couche de PMMA superposée à une couche de PMMA/MMA. La couche de MAA/PMMA est affectée par l'exposition au faisceau d'électrons sur une région plus large que la couche supérieure de PMMA. Le copolymère est plus sensible au faisceau que le PMMA. Ce contraste de sensibilité crée une cavité sous le masque suspendu. Ces deux premières possibilités n'ont pas permis d'obtenir la largeur de plot désirée. La troisième solution consiste à garder la même épaisseur de PMMA mais à remplir les cavités formées à la moitié de leur hauteur, alors que l'épaisseur du métal déposé dans les cavités ne doit pas excéder 1/3 de la hauteur du PMMA (100 nm) afin de pouvoir dissoudre, par la suite, la résine de PMMA. Cette dernière solution, même s'il existe un risque que des matrices puissent ne pas être libérées de la couche d'or, s'est révélée la plus concluante.

Les paramètres d'insolation les mieux adaptés à notre alliage (taux de magnification, aire de la fenêtre, pas du faisceau, durée d'insolation, dose) sont présentés dans le Tableau III.2.

Une fois les paramètres de lithographie déterminés, il est possible grâce au logiciel ELPHY Quantum de réaliser des lithographies en série. Cependant, la rugosité de l'échantillon nécessite de refocaliser entre chaque lithographie de matrice de plots.

MEB JEOL 6500	300 nm de PMMA
magnification	600
fenêtre de travail	131.072 μm x 131.072 μm
pas du faisceau	0.0120 μm
durée d'insolation	0.45 ms
dose	3.4 $\mu\text{C.cm}^{-2}$

Tableau III.2: Paramètres de lithographie électronique

4) Dissolution de la résine insolée,

Une fois l'exposition effectuée, un solvant ou une combinaison de solvants est utilisé comme développeur. Ces solvants sont sélectifs en terme de masse moléculaire et ne dissolvent que les chaînes de PMMA brisées par le faisceau d'électrons et dont la masse moléculaire est inférieure au seuil de dissolution.

Dans une cuve à ultrasons, à température ambiante, l'échantillon est plongé pendant 45s dans un bain de MIBK:IPA (développeur) puis pendant 30s dans de l'isopropanol (stoppeur) pour dissoudre les zones de PMMA insolées. La couche de conduction en or est dissoute lors de cette étape.

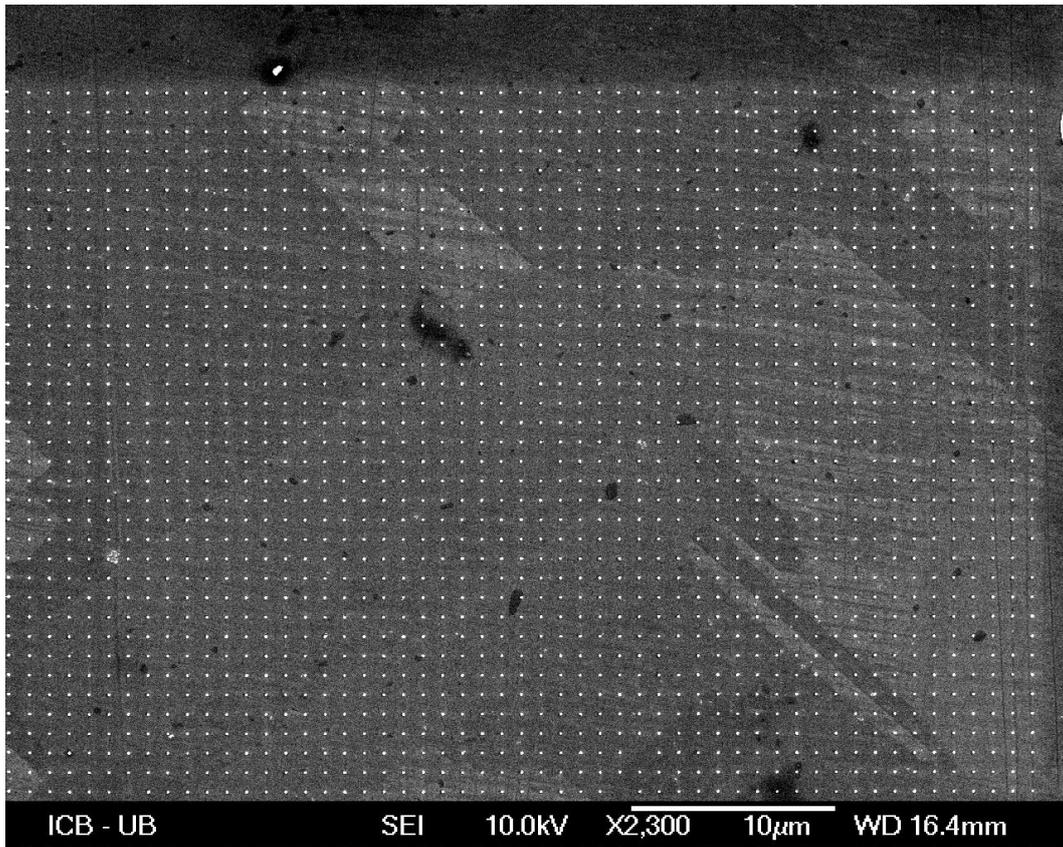


Figure III. 9: Image MEB de nanoplots lithographiés

5) Métallisation,

Une fois le masque de polymère réalisé, l'étape de transfert dite additive du motif débute. Un métal est évaporé sur la surface de l'échantillon (métallisation). Il s'agit d'une couche d'accroche de 8 nm de chrome recouvert de 142 nm d'or.

L'or et le chrome ont été évaporés par deux procédés différents dans un seul évaporateur le MEB 400 de PLASSYS.

Le chrome placé dans un creuset porté à haute température par un bombardement d'un faisceau d'électrons focalisé est évaporé à une vitesse de 0.05 nm.s^{-1} . Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leurs trajectoires focalisées grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible.

L'or est évaporé thermiquement à une vitesse de 0.1 nm.s^{-1} . Il s'agit de chauffer par effet Joule le métal contenu dans un creuset. Une fois vaporisé, il va se déposer sur l'échantillon. Une balance à quartz est utilisée afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées.

6) Développement,

La dernière étape de fabrication consiste à décoller de la surface de l'échantillon le métal déposé sur la résine. Ainsi, seules les régions où la résine avait été insolée demeurent

métallisées. Par dissolution de la couche de résine dans un solvant, il est possible d'enlever les couches déposées au-dessus de la résine et de ne laisser que la partie du dépôt en contact direct avec la surface de l'échantillon dans les cuvettes en résine.

Ce processus, appelé « lift-off » (soulèvement), est réalisé en laissant tremper l'échantillon dans une solution de trichloroéthylène chauffée à 150°C, qui dissout toute la résine, peu importe la masse moléculaire. L'échantillon est immergé jusqu'à complète dissolution de la résine. Les plots d'or sont alors libérés à la surface de l'échantillon (Figure III. 9).

Aucun problème notable à cette étape n'est à noter.

III.3.4. Mesure des déformations

Une fois la fabrication des échantillons terminée, les distances entre plots doivent être mesurées de façon précise.

La première approche consiste à mesurer la déformation à partir de sections d'images AFM de la topographie en mesurant les distances entre les plots. Cette piste s'est vite révélée longue et fastidieuse mais surtout imprécise dans la détermination des centres des plots ; particulièrement pour les déformations de forts cisaillements.

C'est pourquoi, un programme informatique de métrologie qui puisse calculer les distances entre les plots, sur des images AFM ou MEB, même en présence de distorsion a été développé. Cette technique permet ainsi d'effectuer une analyse statistique. En effet, une fois les centres des plots correctement déterminés, que ce soit avant ou après déformation, le programme calcule les distances L_x et L_y , les angles θ ainsi que les aires des cellules formées par 4 plots (Figure III.6).

Pour mesurer l'élongation des jauges, un traitement semi-automatique a été développé en 4 étapes :

- 1) Le contraste des images est d'abord amplifié en soustrayant le fond de l'image et en normalisant ensuite la hauteur des plots.
- 2) Chaque plot est ensuite isolé séparément (Figure III.10).
- 3) Chaque pixel du plot est pondéré par son contraste. Le centre du plot correspondra ainsi au barycentre de la zone (Figure III.11). Une croix localise le centre des plots trouvés par le programme. L'échelle de couleur représente le « poids » d'un pixel. Plus celui-ci sera important, plus sa couleur ira vers le rouge. Les coordonnées cartésiennes du centre d'un plot sont ainsi déterminées avec une précision δ_p évaluée à $1/10^{\text{ème}}$ de pixel.
- 4) Après une vérification visuelle de la localisation des centres, les erreurs possibles de positionnement, résultant de contamination par des poussières ou des imperfections de l'échantillon, peuvent être corrigées manuellement. Les longueurs de jauges (L_x et L_y)

et les angles θ sont calculés, pour chaque cellule, à partir des coordonnées des centres des plots.

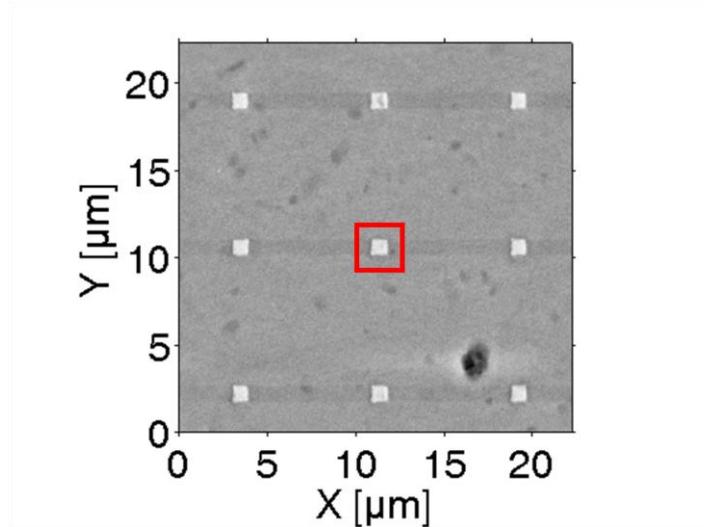


Figure III.10: Le plot est isolé de manière automatique sur l'image MEB

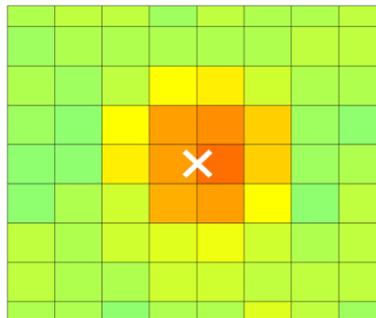


Figure III.11: Le centre du plot est marqué d'une croix correspondant au barycentre des pixels pondérés par le contraste d'intensité.

Une fois les déformations calculées à partir des mesures de L_x , L_y et θ effectuées avant et après déformation (Eq.III.2-10), les données obtenues sont analysées statistiquement et combinées avec les analyses EBSD. La distribution des déformations surfaciques et les informations microstructurales sont les données expérimentales clés pour analyser et comprendre l'initiation de la fissuration de surface des alliages polycristallins.

III.3.5. Précision de la mesure

L'erreur $\delta\varepsilon$ sur les mesures de déformation (ε_{xx} , ε_{yy}) est liée à celle des longueurs de jauge L_x et L_y [102, 103]:

$$\delta\varepsilon \approx \frac{\delta L}{L} = 2 \frac{\delta_p I_{\mu m}}{n_p L_{\mu m}} \quad (\text{Eq.III-11})$$

avec: $I_{\mu m}$: taille de l'image en μm , n_p : nombre de pixels de l'image (1280), δ_p : précision de la détermination du centre des plots, $L_{\mu m}$: longueur de la jauge.

La Figure III.12 représente l'erreur de mesure, $\delta\varepsilon$, en fonction de la taille I de l'image MEB analysée pour différentes longueurs de jauge L . Par exemple pour une taille d'image MEB de $30\ \mu\text{m}$, la précision sur ε_{xx} est de 0.45% pour une longueur de jauge de $1\ \mu\text{m}$.

La précision de nos mesures (Figure III.12) dépend donc à la fois de la taille de l'image analysée et de la longueur de jauge utilisée. Mais elle résulte aussi d'un compromis entre la magnification utilisée et le nombre d'images MEB à accoler pour couvrir la zone d'étude.

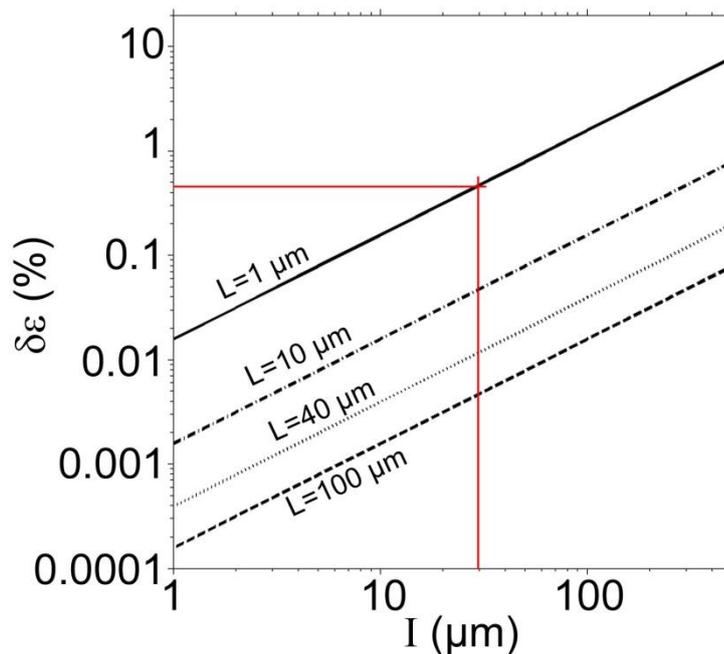


Figure III.12: Représentation logarithmique de l'erreur de mesure $\delta\varepsilon$ en fonction de la taille de l'image I (μm) pour 4 longueurs de jauge L (1, 10, 40 et 100 μm)

III.4. Evolution des déformations lors d'une traction

L'échantillon étudié est une éprouvette de traction préalablement traitée thermiquement (24h à 1000°C) et plastiquement déformée jusqu'à 4.5%.

III.4.1. Superposition des images MEB et EBSD

Les matrices de plots d'or déposés à la surface de l'échantillon servent de marqueurs de position afin de superposer la texture de l'échantillon (Figure III.3) et le champ de déformation calculé.

La zone d'étude sélectionnée est encadrée par quatre plots d'or de $3.5 \times 3.5\ \mu\text{m}^2$ déposés sur la surface par lithographie électronique (Figure III.13). Ces plots permettent de

superposer les données EBSD (joints de grain) aux images MEB. Les difficultés de superposition proviennent du fait que les images MEB et les cartographies EBSD ne sont pas réalisées au même grossissement, ni à la même distance de travail mais aussi de la distorsion des images EBSD due à l'inclinaison à 70° de l'échantillon par rapport aux images MEB obtenues à plat.

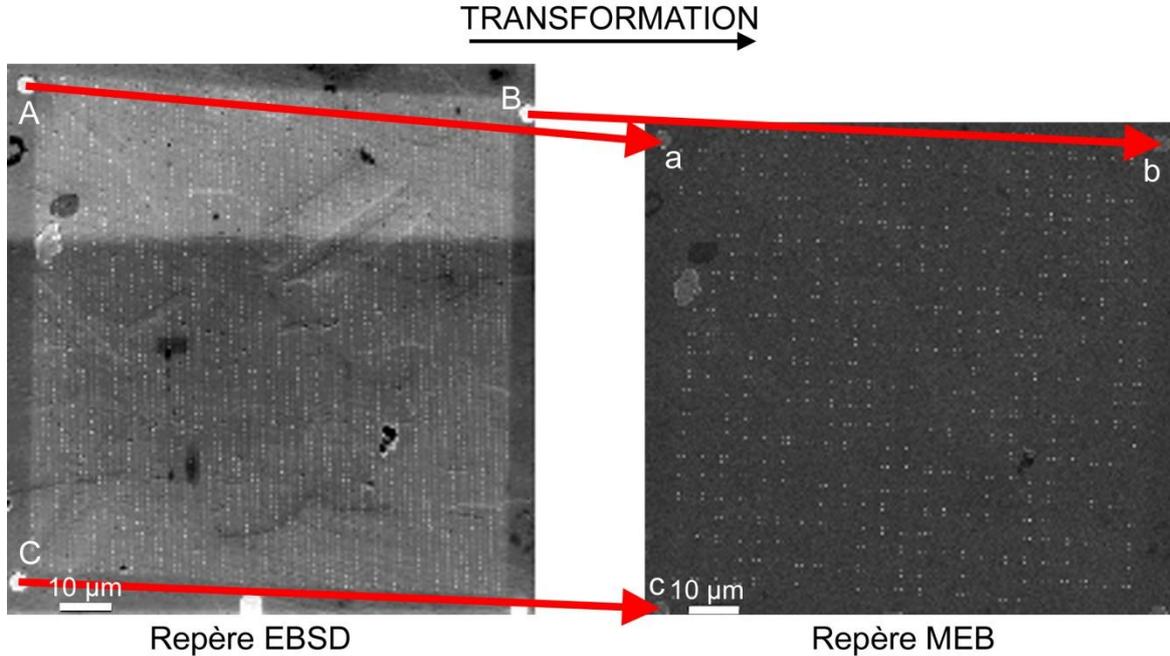


Figure III.13: Cartographie de qualité de cliché obtenue par EBSD (logiciel Inca crystal) (a) et image MEB (b) de la zone d'étude.

Pour effectuer la superposition, il est donc nécessaire de déterminer la matrice de transformation permettant de positionner correctement chaque pixel de la cartographie EBSD sur l'image MEB. Cette transformation supposée linéaire se décompose en un cisaillement vertical (C_y), une translation (T) accompagnée de rotations et distorsions (R) :

$$x_{MEB} = R.X_{EBSD} + T + C_y \quad (\text{Eq.III-12}).$$

La détermination de la matrice de passage s'effectue à partir de 3 points. Généralement, il s'agit du centre de 3 des 4 plots repères mais nous pouvons aussi nous servir de points particuliers repérés à la fois par EBSD et par MEB.

Le cisaillement vertical permet de redonner une forme carrée à la matrice de plot de l'image EBSD :

$$C_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \alpha & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.III-13})$$

La translation T correspondant au vecteur Aa (Figure III.13) transpose les coordonnées EBSD dans le repère MEB :

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & T_x \\ 0 & 1 & T_y \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.III-14})$$

La matrice R reflète les transformations provoquées par une rotation, une homothétie, etc et s'obtient à partir de la résolution du système d'équations suivant :

$$ab = R.AB \quad (\text{Eq.III-15})$$

$$ac = R.AC \quad (\text{Eq.III-16}).$$

III.4.1.1. Localisation des défauts de surface

La superposition des données EBSD et des images MEB permet d'indexer cristallographiquement chaque plot selon son grain d'appartenance. La Figure III.14 est une image MEB sur laquelle chaque centre de plot est représenté par une croix colorée en fonction du grain auquel il appartient.

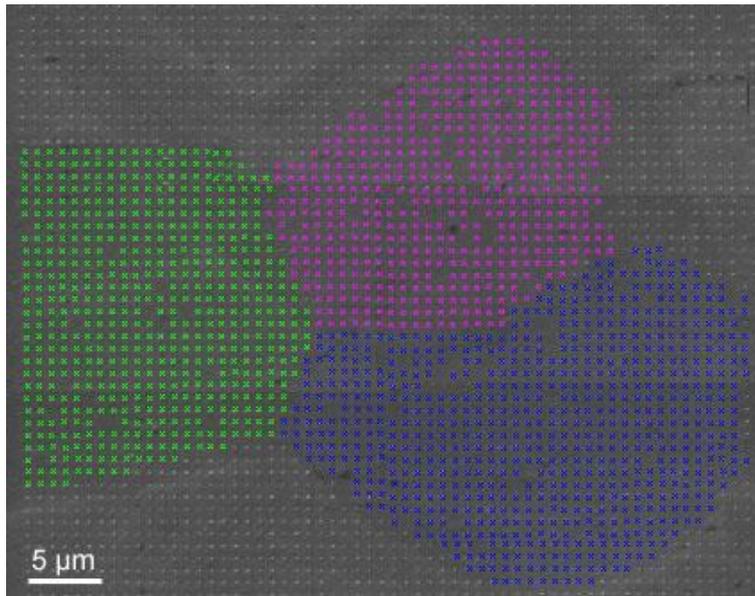


Figure III.14: Image reconstruite des trois grains étudiés à partir de 6 images MEB. Les centres des nanoplots sont localisés par des croix de couleur selon leur appartenance aux grains obtenus par EBSD (Figure III.3).

Les bandes de glissement visibles à la surface ont été imagées par MEB lors de la traction (Figure III.15). Elles sont déjà présentes lorsque la déformation macroscopique est de 1.5%. Les bandes de glissement visibles sur le grain 1 sont orientées de -40° par rapport à l'axe TD et traversent le joint de grain GB1. Elles correspondent au système de glissement $(1 -1 -1) [-1 0 -1]$. Le grain 2 possède le plus grand nombre de systèmes de glissement apparents. Les bandes visibles formant l'angle de -40° par rapport à TD correspondent au système de glissement principal $(1 -1 -1) [0 -1 1]$ dans le grain 2. Les dislocations émergentes à la surface du grain 3 sont orientées parallèlement aux plans $[-1 1 0]$ formant un angle de -20° avec l'axe TD.

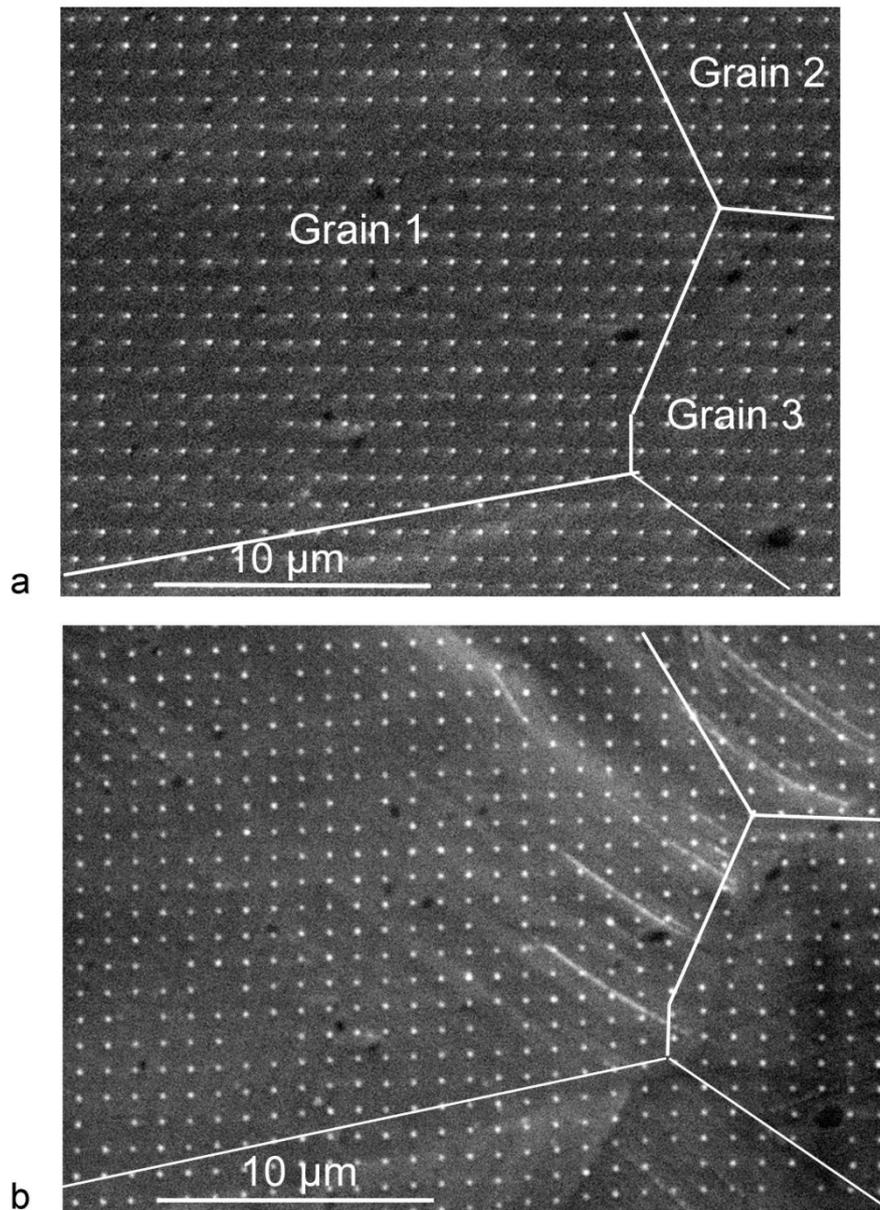


Figure III.15: Images MEB de nanojauges ($L=1\mu\text{m}$) avant (a) et après (b) une traction de 4.5%. Des désalignements de plots peuvent être observés au niveau des dislocations.

III.4.2. Analyse des déformations surfaciques

La seconde utilité des matrices de plot est de quantifier localement la déformation. L'analyse des nanojauges donne non seulement accès aux cartographies de déformation mais aussi à leurs distributions.

L'éprouvette de traction a été déformée plastiquement sans relâchement de 0 à 4.5% suivant la direction TD $[010]_s$. La machine de traction est intégrée dans la chambre sous vide d'un MEB LEO 440 (Figure III.1) permettant ainsi d'imager la surface durant le chargement.

Le tenseur de déformation surfacique ainsi que les déformations principales sont mesurés au voisinage d'un point triple grâce à la méthode des marqueurs. Une matrice de

100x100 plots recouvre les 3 grains (Figure III.14). Les longueurs de jauges $L_x=L_y=1 \mu\text{m}$ ont été choisies pour avoir un minimum de 100 plots par grain. Le diamètre des plots est de 140 nm. L'analyse des 3 grains requiert de superposer 6 images MEB (de $40 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$) avec une taille de pixel de 40 nm. Dans ces conditions, la précision de mesure est de 0.6%.

L'ensemble des valeurs de déformation obtenues peut être analysé de façon statistique. Cette étude est menée sur $n=1722$ mesures ($n_{G1}=549$, $n_{G2}=475$ et $n_{G3}=698$). Différentes données peuvent être extraites : les valeurs extrêmes de déformations ε_{max} et ε_{min} à partir desquelles l'étendue de mesure est calculée ($\varepsilon_{max}-\varepsilon_{min}$).

A partir de ces valeurs, le pas de l'histogramme, p , des déformations est fixé de manière classique par :

$$p = \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Eq.III-17})$$

Si les valeurs de déformation représentées par un histogramme peuvent être ajustées par une fonction gaussienne, la moyenne des déformations ainsi que la déviation standard peuvent être trouvées.

L'ajustement gaussien de l'histogramme a pour formule :

$$f = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq.III-18})$$

Avec $\bar{\varepsilon}$ la valeur moyenne des déformations :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (\text{Eq.III-19})$$

et σ la déviation standard de la distribution des déformations déduite par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2} \quad (\text{Eq.III-20}).$$

Les données obtenues grâce à la méthode de métrologie présentée précédemment ont été analysées localement et statistiquement afin d'en déduire les informations mécaniques les plus importantes.

III.4.2.1. Déformation maximales principales

III.4.2.1.1. Analyse statistique

L'analyse statistique des déformations maximales principales ε_1 et ε_2 pour différents niveaux de traction montre que les distributions des déformations sont différentes suivant les 3 grains étudiés (Figure III.16). Les droites de Henry relatives à chacune des distributions ont été tracées (Annexe 4). Celles-ci prouvent que les distributions obtenues ne sont pas toutes gaussiennes. Nous ne discuterons donc pas en terme de valeur moyenne mais en terme de valeur la plus probable. Elle correspond à la valeur de déformation possédant la fréquence la

plus élevée dans les histogrammes. Ces données sont regroupées dans le Tableau III.3 pour ε_1 et dans le Tableau III.4 pour ε_2 .

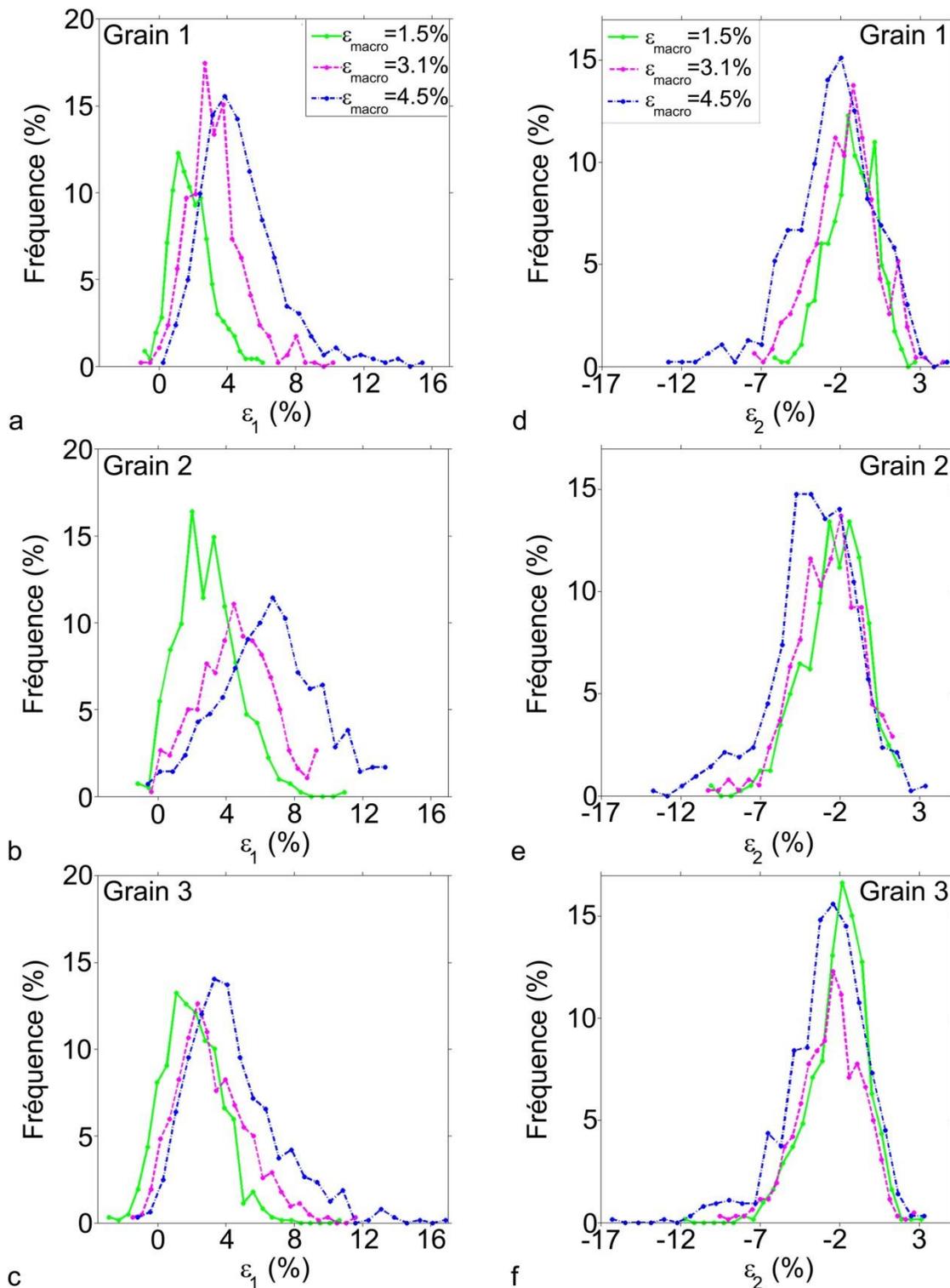


Figure III.16: Histogrammes de la déformation maximale principale ε_1 et de la déformation minimale principale ε_2 (b) pour 3 niveaux de traction (1.5%, 3.1% et 4.5%) pour chaque grain.

Les grains 1 et 3 ont des comportements similaires durant la traction. Les valeurs de ε_1 augmentent ainsi que la queue des histogrammes. Les événements rares atteignent des valeurs

de ε_1 très élevées (de 12% à 18% pour une déformation macroscopique de 4.5%). Le même phénomène est visible pour ε_2 (de -10% à -17% pour une déformation macroscopique de 4.5%). A la fin de l'expérience, les valeurs les plus probables pour les grains 1 et 3 atteignent respectivement 3.86% et 3.32% pour ε_1 et -1.98% et -2.42% pour ε_2 .

Le grain 2 a un comportement atypique par rapport aux deux autres. Il subit tout au long de la traction la plus forte déformation ε_1 . Ses valeurs les plus probables de ε_1 et ε_2 atteignent 6.73% et -3.84% à la fin de la traction. Plus le niveau de traction augmente, plus la largeur de la distribution de ε_1 augmente tandis que celle de ε_2 reste homogène. De plus, seule la distribution de ε_2 possède une queue.

ε_1		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
		1.5%	2.1%	2.6%	3.1%	3.7%	3.9%	4.5%
Grain 1	plus probable	1.13	1.88	2.40	2.68	3.13	3.26	3.86
	min	-0.85	-0.59	-1.29	-1.07	-0.35	-1.93	0.24
	max	6.24	8.29	8.65	10.47	12.11	14.03	15.81
Grain 2	plus probable	2.01	3.84	3.17	4.45	5.55	5.17	6.73
	min	-1.17	-0.95	-1.26	-0.38	-0.93	-0.45	-0.59
	max	11.59	11.31	8.26	10.07	13.23	15.54	14.41
Grain 3	plus probable	1.09	1.53	1.90	2.33	3.13	3.13	3.32
	min	-2.85	-2.52	-3.64	-1.48	-1.72	-1.98	-1.19
	max	11.13	10.30	10.17	12.06	13.60	13.88	17.86
3 Grains	plus probable	1.65	1.73	2.51	2.77	3.45	3.03	4.17
	min	-2.85	-2.52	-3.64	-1.48	-1.72	-1.98	-1.19
	max	11.59	11.31	10.17	12.06	13.60	15.54	17.86

Tableau III.3: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes ($\varepsilon_{1\min}$, $\varepsilon_{1\max}$) des déformations maximales principales ε_1 pour les 7 niveaux de traction

ε_2		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
		1.5%	2.1%	2.6%	3.1%	3.7%	3.9%	4.5%
Grain 1	plus probable	-1.54	-0.24	-2.43	-1.22	-2.48	-2.18	-1.98
	min	-6.15	-7.47	-8.27	-7.44	-12.27	-16.48	-12.83
	max	2.88	2.26	2.20	4.74	5.23	5.52	5.13
Grain 2	plus probable	-1.42	-1.65	-2.95	-1.93	-2.96	-2.84	-3.84
	min	-10.11	-10.40	-8.43	-10.31	-11.54	-17.05	-13.76
	max	2.33	2.39	2.16	2.23	3.80	3.18	4.71
Grain 3	plus probable	-1.85	-2.30	-3.60	-2.43	-3.16	-2.05	-2.42
	min	-11.77	-11.64	-10.28	-9.54	-12.42	-16.00	-16.31
	max	3.66	3.15	2.51	3.09	2.19	3.26	4.38
3 Grains	plus probable	-1.76	-1.79	-2.57	-2.43	-1.89	-2.38	-2.58
	min	-11.77	-11.64	-10.28	-10.31	-12.42	-17.05	-16.31
	max	3.66	3.15	2.51	4.74	5.23	5.52	5.13

Tableau III.4: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes ($\varepsilon_{2\min}$, $\varepsilon_{2\max}$) des déformations minimales principales ε_2 pour les 7 niveaux de traction

Le phénomène le plus important de cette analyse est la présence des évènements rares ($\varepsilon_1 > 12\%$ et $\varepsilon_2 < -10\%$). Ces déformations, plus élevées que la déformation macroscopique, pourraient entraîner l'apparition de fissures sur un échantillon oxydé. Il est donc nécessaire de les localiser afin de comprendre leurs origines.

Le paragraphe suivant présente les cartographies des déformations principales maximales afin de les localiser et de corrélérer leurs emplacements avec la microstructure de l'échantillon.

III.4.2.1.2. Cartographies des déformations de surface

La Figure III.17 cartographie l'évolution des déformations maximales principales ε_1 et ε_2 des 3 grains lors de la traction. Les joints de grain obtenu par EBSD sont superposés à la figure. Cette représentation met en évidence l'augmentation progressive des déformations jusqu'à dépasser localement 10% pour ε_1 et -5% pour ε_2 .

Durant la traction, les déformations extrêmes sont préférentiellement concentrées au niveau des joints de grain GB1 et GB2 ainsi que sur une partie des grains 2 et 3. Les fortes déformations localisées aux joints de grain correspondent aux évènements rares de l'étude statistique.

Globalement, le grain 1 semble le moins déformé et le grain 2 le plus déformé. Le grain 3 semble séparé en deux parties : une fortement déformée du coté gauche et l'autre uniformément déformée à droite (Figure III.17c). Cette séparation correspond au changement d'orientation cristallographique du grain observé en EBSD (Figure III.3).

Les zones de déformations sévères au voisinage des joints de grain sont invisibles sur l'analyse KAM. Ces fortes déformations n'ont donc pas entraîné de modifications cristallographiques permettant de relaxer la contrainte.

III.4.2.1. Cisaillement maximal

III.4.2.1.1. Analyse statistique

La Figure III.18a représente la distribution de $\varepsilon_{xy \max}$ de chacun des grains pour les trois niveaux de traction. Ces distributions se comportent comme celles de ε_1 . Les valeurs des extrêmes et des données les plus probables sont classées dans le Tableau III.5.

Les grains 1 et 3 ont, de nouveau, des comportements similaires. La queue des histogrammes de $\varepsilon_{xy \max}$ est de plus en plus longue durant la traction. Les évènements rares dépassent des valeurs de 10% pour une déformation macroscopique de 4.5%. A l'issue de la traction, les valeurs les plus probables pour les grains 1 et 3 sont respectivement 3.86% et 3.25%.

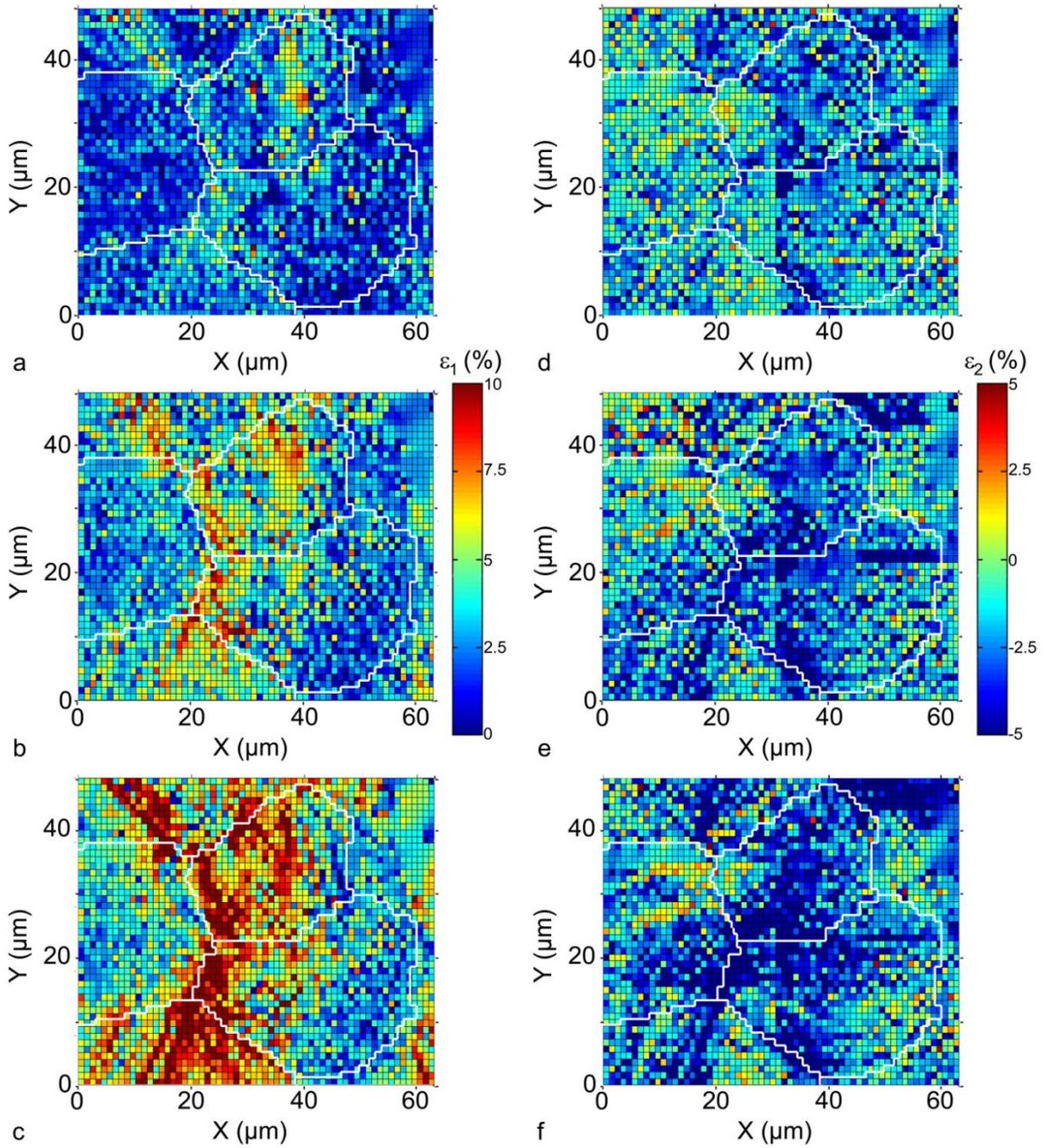


Figure III.17: Cartographie des déformations principales maximale ϵ_1 et minimale ϵ_2 pour trois niveaux de traction 1.5% (a, d), 3.1% (b, e), 4.5% (c, f). Les joints de grain en blanc sont dessinés d'après les cartographies EBSD (Figure III.3).

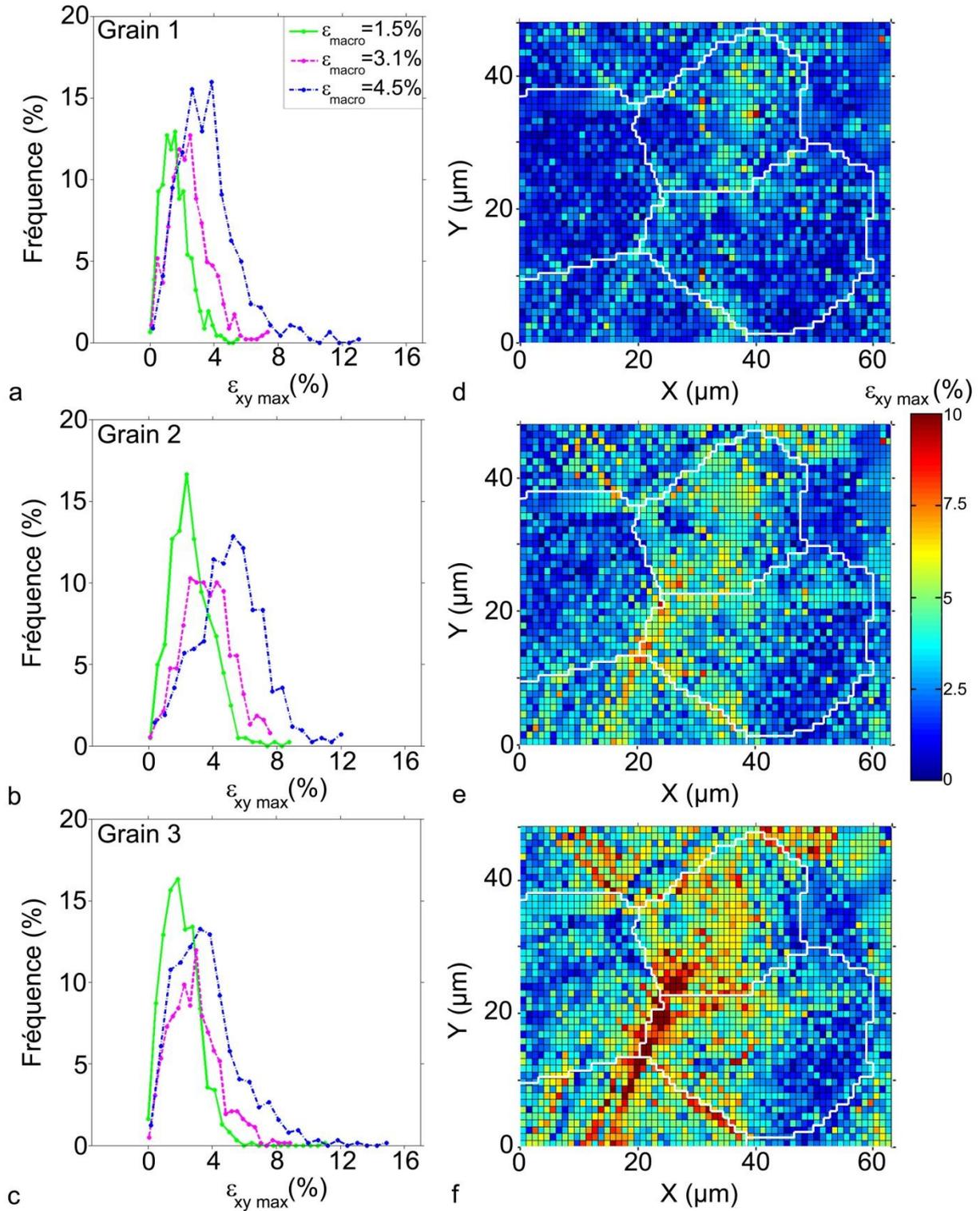


Figure III.18: Distributions du cisaillement maximal des 3 grains (a-c) des déformations macroscopiques de 1.5%, 3.1%, 4.5% et cartographies de $\epsilon_{xy \max}$ pour des déformations macroscopiques de 1.5% (d), 3.1% (e), 4.5% (f)

Le grain 2 est le plus cisailé conformément au facteur de Schmid. Sa valeur la plus probable atteint 5.28% à la fin de la traction.

$\varepsilon_{xy \max}$		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
		1.5%	2.1%	2.6%	3.1%	3.7%	3.9%	4.5%
Grain 1	plus probable	1.57	2.12	1.79	2.52	2.32	2.77	3.86
	min	0.02	0.03	0.19	0.11	0.13	0.04	0.18
	max	5.60	6.47	7.07	7.54	11.87	11.78	13.36
Grain 2	plus probable	2.38	2.60	3.57	2.59	5.01	4.90	5.28
	min	0.10	0.16	0.63	0.09	0.14	0.32	0.38
	max	9.24	7.29	6.94	8.19	9.72	15.53	12.93
Grain 3	plus probable	1.86	1.76	2.04	3.00	2.89	2.24	3.25
	min	0.03	0.03	0.16	0.07	0.16	0.02	0.19
	max	11.45	10.97	9.54	9.18	11.68	13.82	15.70
3 Grains	plus probable	1.50	1.71	1.88	2.45	3.78	2.44	3.76
	min	0.02	0.03	0.16	0.07	0.13	0.02	0.18
	max	11.45	10.97	9.54	9.18	11.87	15.53	15.70

Tableau III.5: Tableau récapitulatif des valeurs les plus probables et extrêmes de $\varepsilon_{xy \max}$ pour les 7 niveaux de traction

III.4.2.1.2. Cartographies

De nouveau, les valeurs extrêmes se situent au joint de grain GB2 au niveau du point triple. GB1 et GB3 sont plus faiblement cisailés (Figure III.18).

Cette représentation fait apparaître, dans le grain 1, une zone de cisailée (entre 5% et 7.5%) sur $3\mu\text{m}$ précédents GB2. Les images MEB (Figure III.15) montrent la présence de bandes de glissement à cet endroit. Ces dislocations traversent GB1 à proximité du point triple alors qu'elles sont stoppées par GB2.

Les forts cisaillements du grain 3, proches de GB2, correspondent à une zone où deux autres systèmes de glissement sont activés.

Les joints de macles de deux autres grains ressortent sur les cartographies.

De hautes valeurs de $\varepsilon_{xy \max}$ semblent concorder avec des modifications structurales de l'échantillon (plans de glissement activés). Cette représentation fait aussi ressortir les joints de macle.

III.4.2.2. Evolution de la déformation de long d'une section

Les cartographies précédentes prouvent que les joints de grain ont une influence sur l'accumulation des déformations et donc des contraintes.

L'évolution des déformations est tracée en fonction de la distance du plot, d , par rapport au joint de grain correspondant à $d=0 \mu\text{m}$ (Figure III.19). Cette représentation permet de mesurer la portée de l'influence du joint de grain. Des sections de ε_1 ont été tracées à travers GB1, GB2 et GB3. Les sections de ε_2 et $\varepsilon_{xy \max}$ ont été réalisées uniquement pour GB2.

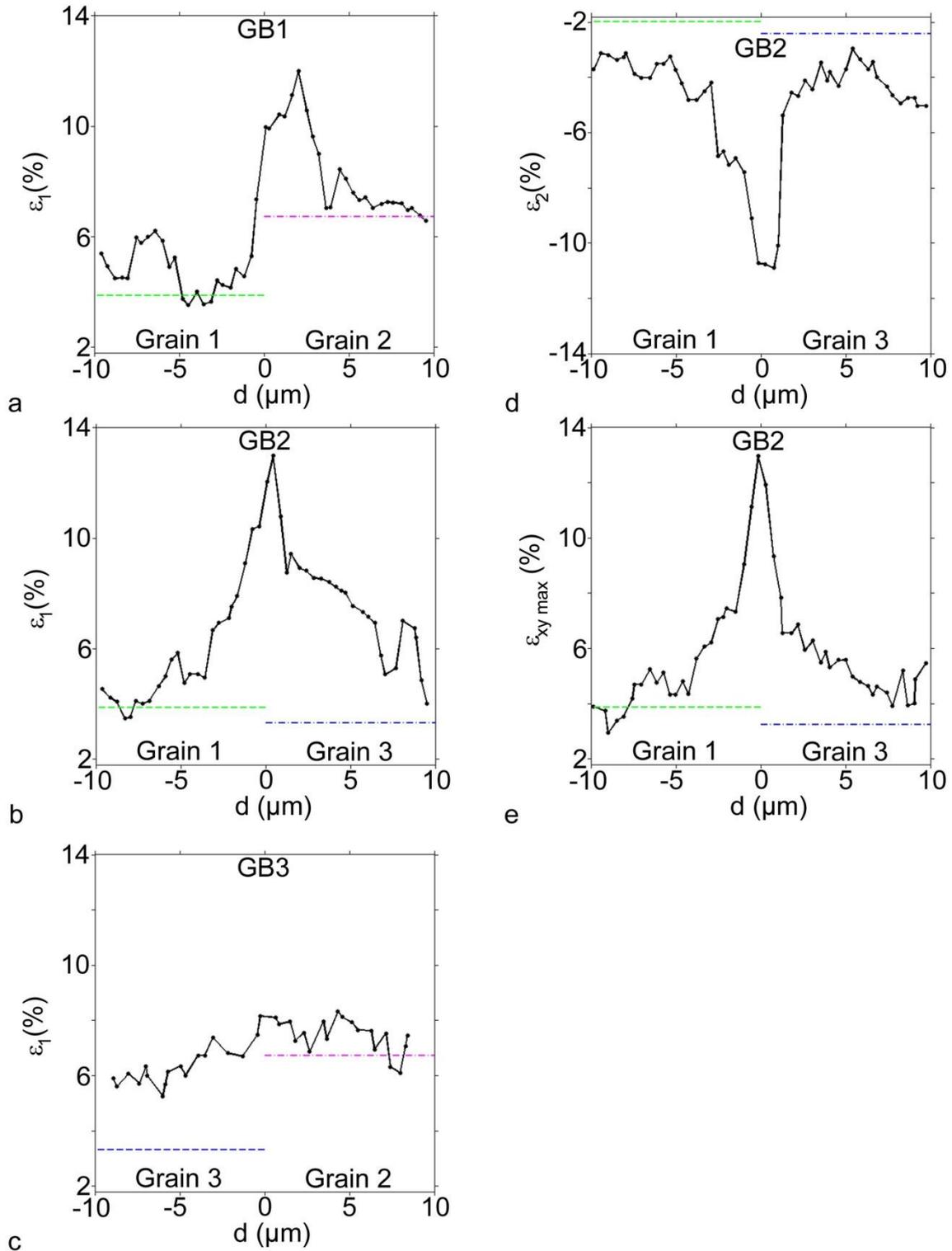


Figure III.19: Sections de ε_1 , ε_2 , $\varepsilon_{xy \max}$ traversant les joints de grains GB1 (a), GB2 (b,d,e) et GB3 (c) après une traction de 4.5%. Les droites en pointillés correspondent aux valeurs les plus probables de chaque grain.

L'évolution de ε_1 varie selon le joint de grain étudié. La Figure III.19a correspond au joint de grain GB1. Les valeurs de ε_1 du grain 1, nettement inférieures à celle du grain 2, se rapprochent de la valeur préférentielle. Nous remarquons un saut des valeurs au niveau de GB1, s'étendant sur $2 \mu\text{m}$ du côté du grain 2, puis une diminution de ε_1 jusqu'à $d=6\mu\text{m}$ afin revenir à la valeur normale des déformations dans le grain 2.

GB2 influence fortement ε_1 avec un point chaud culminant à 13% (Figure III.19b). Le gradient des déformations s'étend sur 10 μm . Il est plus abrupt du côté du grain 1.

Aucune interaction de ε_1 avec GB3 n'est à noter (Figure III.19c). La déformation reste homogène. Mais nous pouvons remarquer que les valeurs de ε_1 du grain 3 sont supérieures à la valeur préférentielle ; elles sont dans la continuité de celles du grain 2.

La section à travers GB2 montre que ε_2 est homogène de chaque côté du joint de grain jusqu'à $|d|=3 \mu\text{m}$. En se rapprochant de GB2, ε_2 diminue fortement : elle atteint un premier palier à $\varepsilon_2=-7\%$ de 2 μm du côté du grain 1 avant re-diminuer jusqu'à -10%. Les plus fortes valeurs se situent du côté du grain 3.

Le comportement de $\varepsilon_{xy \max}$ à travers GB2 est très semblable à celui de ε_1 . Les gradients de $\varepsilon_{xy \max}$ sont presque symétriques. Le point chaud ($d=0 \mu\text{m}$) est de $\varepsilon_{xy \max}=13\%$.

L'évolution des désorientations le long d'une section traversant GB2 a été observée précédemment (Figure III.4c). Les gradients des désorientations étaient asymétriques avec des portées différentes. De plus, le grain 3 semblait homogène. Du point de vue des déformations, l'asymétrie des gradients est moindre et les portées identiques. De même, le grain 3 apparaît inhomogène sur les 10 premiers μm .

Les angles formés entre les joints de grain GB1, GB2 et TD mesurent respectivement 109° et 113°. La partie de GB3 étudiée est parallèle à TD. L'orientation du joint de grain par rapport à l'axe de traction TD est donc importante dans sa réponse à la déformation. Le joint de grain orienté dans l'axe de traction subit un gradient de déformation beaucoup plus faible et homogène que les deux autres.

Cette étude a confirmé l'influence d'un joint de grain sur la réponse du matériau à une sollicitation extérieure.

De plus, la forte accumulation des déformations au joint de grain a souligné le caractère ductile du matériau.

III.5. Synthèse

Outre la platine de traction et les techniques expérimentales, ce chapitre a permis de présenter le processus de réflexion entourant le choix de notre méthodologie d'analyse.

Les résultats obtenus grâce à cette analyse nous permettent de valider notre méthode d'analyse et de cartographies des déformations. De plus, ils mettent en évidence l'utilité de coupler notre analyse mécanique avec l'analyse EBSD. Nous avons remarqué dans les paragraphes précédents que la réponse du matériau à une sollicitation mécanique extérieure différait selon les grains et leurs joints de grains associés.

La première réaction visible est l'apparition de bandes de glissement. Certaines dislocations parviennent à traverser un joint de grain de type CSL fortement désorienté alors qu'elles sont stoppées par un autre. Dans le premier cas, les déformations aux abords du joint de grain sont nettement différentes selon le grain. Dans le deuxième cas, l'évolution des déformations est similaire de chaque côté du joint de grain mais un grain possède un plus grand nombre de systèmes de glissement activés. D'après CHAO [104], ces fortes densités de dislocation au niveau de joint de grain fortement désorienté pourraient initier la CSC intergranulaire de l'alliage 600.

L'étude statistique des déformations a mis en évidence la présence d'évènements rares que les cartographies ont permis de localiser au niveau des joints de grain.

L'augmentation des contraintes externes (via la traction) entraîne une accumulation progressive des déformations et des cisaillements au niveau des joints de grain que nous ne pouvons pas relier aux modifications cristallographiques déterminées par EBSD. Le profil des déformations varie selon le type de joint de grain étudié.

De plus, les cartographies des déformations ont montré qu'un même grain peut se comporter simultanément de deux façons, face à la traction, en fonction de son orientation cristallographique. Elles ont aussi révélé la présence de bandes de glissement et de macles.

La localisation de la déformation met donc en évidence des zones de fort gradient de déformation qui peuvent être importantes dans l'initiation de la fissuration intergranulaire. Les profils asymétriques des déformations de chaque côté des joints de grain désorientés par rapport à l'axe de traction sont d'un intérêt fondamental pour l'établissement d'un critère de vulnérabilité.

Dans la suite de notre étude, nous analyserons la déformation induite par une oxydation puis le comportement de joints de grain oxydés face à une traction afin de simuler des déformations de service.

Analyse mécanique de l'échantillon oxydé

IV. ANALYSE MECANIQUE DE L'ECHANTILLON OXYDE

L'étude du matériau non oxydé soumis à une traction a révélé une accumulation des déformations au niveau des joints de grain. L'analyse menée dans ce chapitre portera sur un phénomène différent: la fragilisation due à l'oxydation.

Lors de l'état de l'art, nous avons soulevé plusieurs questions. Quel est le rôle de l'oxydation du point de vue mécanique dans l'ouverture des joints de grain oxydés ? Est-il possible de définir un critère mécanique de fissuration de l'alliage 600 ?

Une expérience préliminaire a consisté à mesurer la contrainte macroscopique générée par la croissance d'une couche d'oxydes lors d'une exposition de 250h en milieu primaire simulé. Cette contrainte peut être mesurée en découpant des feuillards pour former des poutres de longueurs variables (3, 5 et 7 cm), l'épaisseur étant de 7.5 μm et la largeur fixée à 0.5 mm. La contrainte induite par le film mince se déduit en première approximation de la mesure de la courbure R de l'échantillon d'après l'équation de Stoney [105-107]:

$$\sigma_f = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s)h_f} \left(\frac{1}{R_{ox}} - \frac{1}{R_{ini}} \right) \quad (\text{Eq.IV-1})$$

avec E_s le module d'Young du substrat (207 GPa), ν_s son coefficient de Poisson (0.324), h_s son épaisseur, h_f l'épaisseur du film (30 nm).

Des poutres ont été passivées par un dépôt d'or sur les deux faces. Ces poutres ne se sont pas courbées lors de l'oxydation. En revanche, des poutres dont une seule face était passivée se sont courbées. La Figure IV.1 montre par ailleurs que les rayons de courbures sont extrêmement variables : $1.4 < R_{ox} < 1.9$ m. La croissance de l'oxyde induit une contrainte macroscopique dispersée le long du feuillard en raison de l'inhomogénéité du film d'oxyde, de l'ordre de 120 MPa.

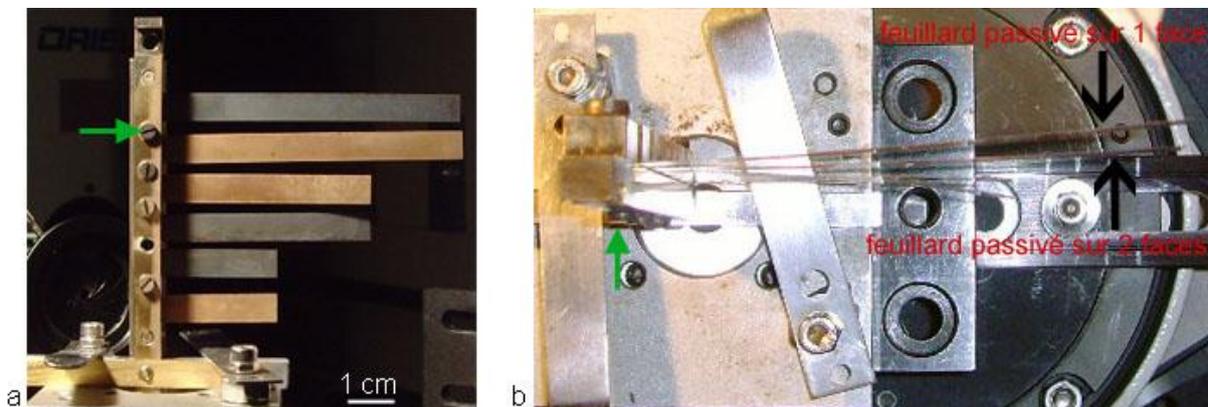


Figure IV.1: Photographies des poutres oxydées en milieu primaire simulé : vue de face (a) et du dessus (b). La flèche verte localise la même vis sur les 2 photographies.

A l'issue de cette expérience, notre étude s'est portée sur une approche mésoscopique pour mieux quantifier la dispersion des résultats et comprendre leur origine. Il est donc

nécessaire de quantifier et localiser précisément la déformation plastique du 3^{ème} ordre induite par l'oxydation.

De ce fait, nous utiliserons la méthode validée au chapitre précédent en la complétant par une analyse statistique des données. Ainsi, nous serons capables de localiser des points chauds ou des zones de fortes déformations dépassant une valeur seuil définie par les statistiques. L'objectif est de comprendre l'origine physique des points chauds à l'aide de leur répartition spatiale et de leur hétérogénéité. Ces données seront comparées aux joints de grains fragilisés par l'oxydation et susceptibles d'être soumis à la CSC intergranulaire dans les conditions d'utilisation des centrales nucléaires.

En statistique, une loi de probabilité décrit les probabilités de chaque valeur d'une variable aléatoire x (qui correspond dans notre cas à la déformation). La loi de probabilité est définie par sa fonction de répartition. Il existe de nombreuses lois de probabilité comme par exemple les lois : normale, exponentielle, Rayleigh, Weibull, log-logistique, log-normale, Burr (Annexe 5).

Après la caractérisation cristallographique de l'échantillon non oxydé, nous ferons un rappel des conditions expérimentales de notre étude. Puis, nous analyserons localement et statistiquement les déformations plastiques induites par l'oxydation en milieu primaire. Enfin, l'échantillon oxydé sera déformé par une traction uniaxiale afin de suivre l'évolution des déformations ainsi que l'ouverture des joints de grain. L'objectif final sera de trouver un critère de fissuration de l'échantillon oxydé.

IV.1. Données cristallographiques

L'échantillon étudié dans ce chapitre est un alliage 600, de la coulée 675, poli mécaniquement (cf. §II.1). La zone d'étude a été choisie de manière à disposer de grains de taille variable et de pouvoir examiner le comportement aux joints de grain. La Figure IV.2a est une cartographie de figure de pôles inverses des 7 grains. Les données cristallographiques sont collectées dans le Tableau IV.1.

Les facteurs de Schmid ont été calculés pour chaque grain sélectionné. Le grain 4 ainsi que la macule présente dans le grain 6 ont les facteurs de Schmid les plus élevés ($m=0.48$). Ces grains possèdent donc les systèmes de glissement susceptibles d'être les premiers activés sous l'effet d'une contrainte.

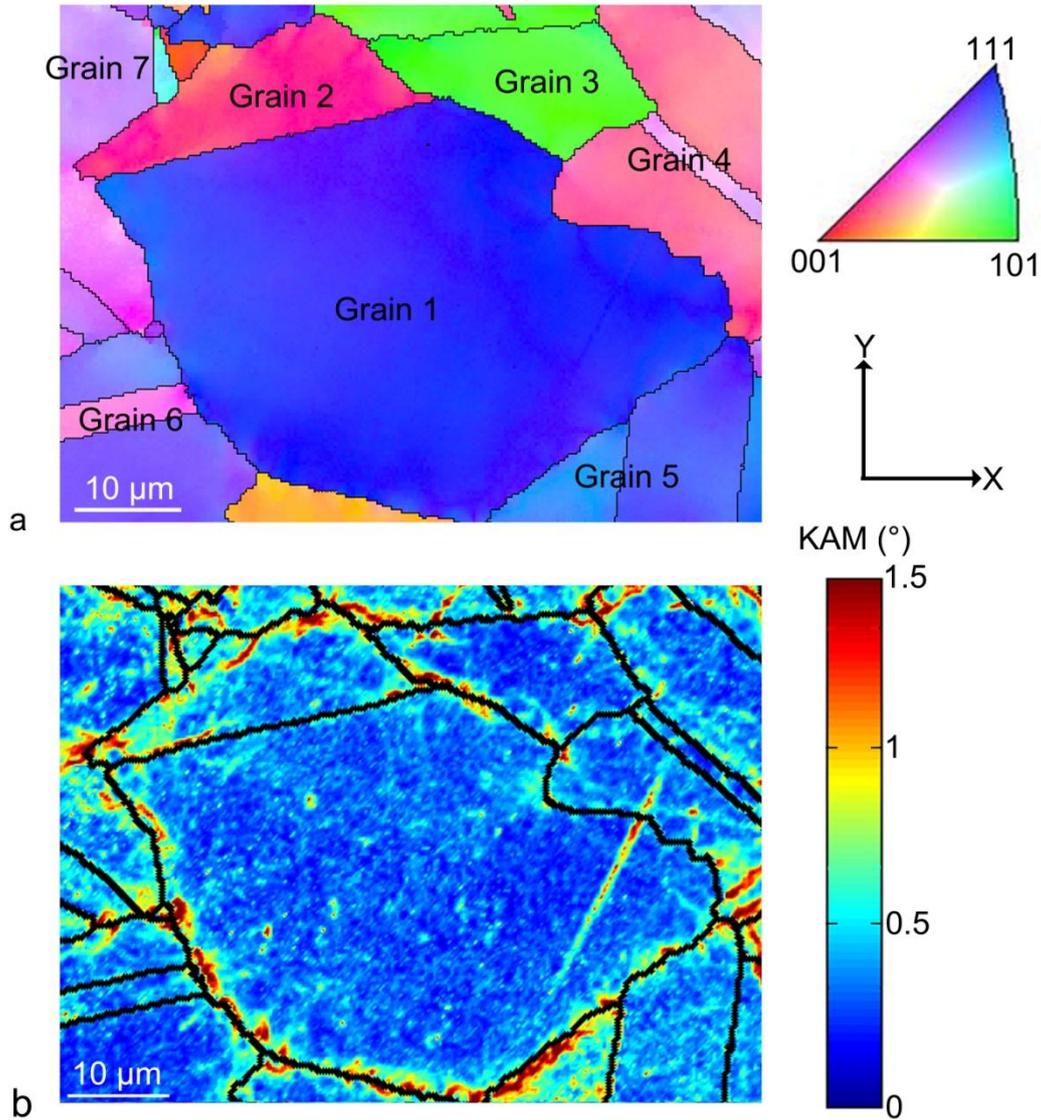


Figure IV.2: Cartographie de figure de pole inverse suivant TD (a) définissant les grains. – Cartographie KAM de l'état initial (b).

	Orientation moyenne: Angle d'Euler (°)	plan (hkl) $\perp z$	direction [uvw]/y	m_{ini}
Grain 1	(199, 36.8, 198.2)	(-5 -15 21)	[21 -14 -5]	0.33
Macle Grain 5	(5.9, 34.7, 28.3)	(10 21 33)	[30 -19 3]	0.37
Grain 5	(162.7, 42.9, 237.1)	(-16 -10 19)	[19 -19 6]	0.39
Grain 6	(336.3, 29, 331.6)	(-6 11 23)	[7 8 -2]	0.39
Grain 3	(324.7, 52.8, 51.4)	(9 7 9)	[17 -9 -10]	0.45
Grain 2	(3.8, 9.3, 345.3)	(-1 5 26)	[5 1 0]	0.46
Grain 7	(244.9, 42.6, 137.5)	(10 -11 17)	[4 -1 -3]	0.47
Macle Grain 6	(223.1, 42.6, 137.5)	(9 -5 20)	[20 8 -7]	0.48
Grain 4	(11.6, 9.8, 332.7)	(-1 2 11)	[27 8 1]	0.48

Tableau IV.1: Données cristallographiques obtenue par EBSD pour les 7 grains de la Figure IV.2. Les grains sont classés suivant un facteur de Schmid croissant (m_{ini}).

L'analyse KAM, visible sur la Figure IV.2b, révèle que les défauts cristallins sont concentrés au niveau des joints de grain. Elles indiquent la présence de dislocations dans la structure cristalline du matériau. Nous pouvons supposer ces zones déjà fragilisées et plus sensibles à l'application d'une contrainte extérieure. Cet échantillon n'a pas été traité thermiquement contrairement au précédent afin de correspondre à l'alliage industriel. Cette différence de traitement peut expliquer la modification de localisation des plus fortes désorientations.

L'analyse KAM a mis en évidence que les zones présentant le plus de dislocations sont situées aux joints de grain. Leurs comportements face l'oxydation et à une traction pourront révéler si ces zones doivent être considérées comme favorables à l'ouverture des joints de grain.

Les possibles modifications structurales liées à l'oxydation ne pourront pas être imagées car les analyses EBSD ne peuvent plus être réalisées après l'oxydation.

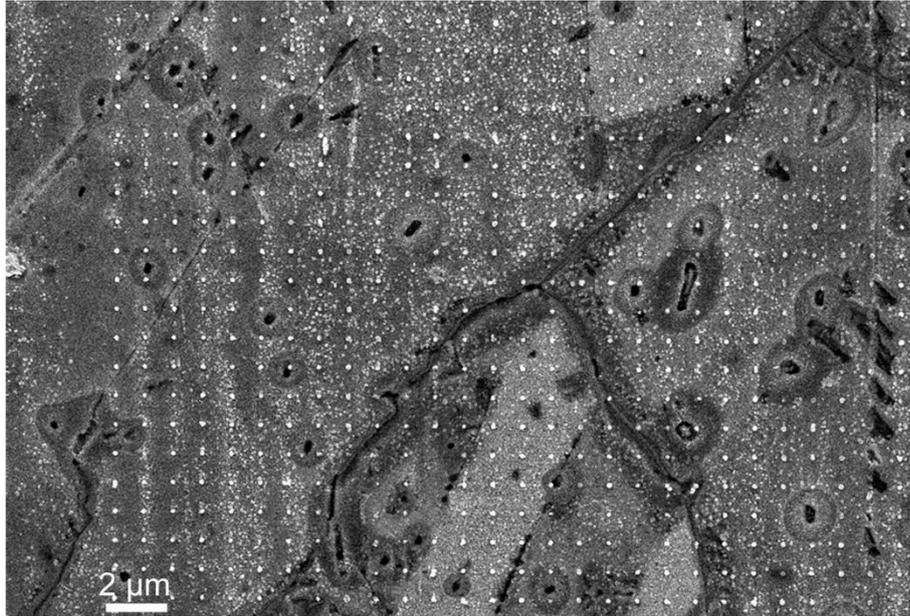
IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1. Oxydation

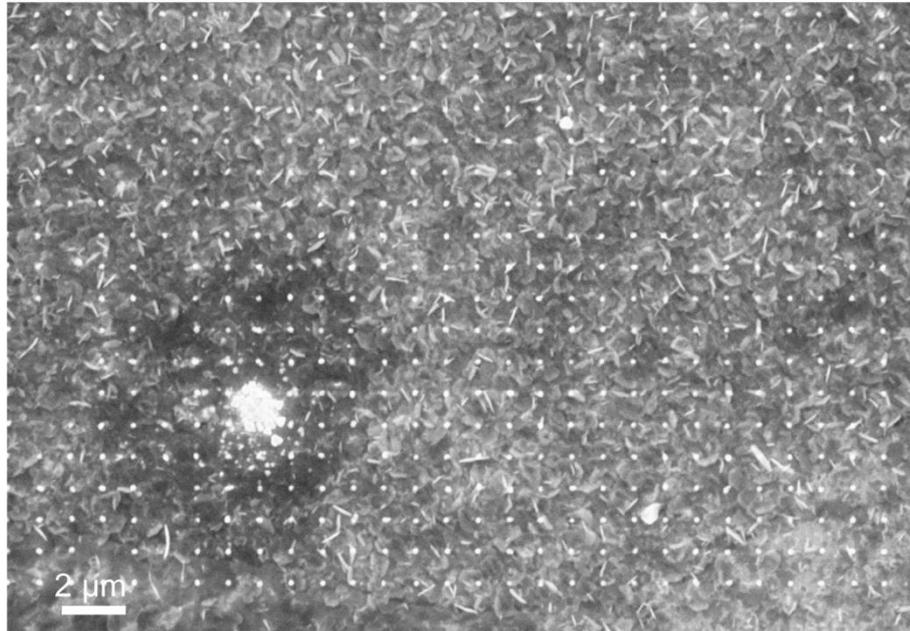
Dans un premier temps, nous avons vérifié le caractère cationique, anionique ou mixte de la croissance de l'oxyde. Ce point est très important pour le choix de la hauteur des nanoplots des matrices de déformation :

- La croissance anionique est liée à un phénomène de diffusion de l'oxygène dans la matrice métallique de l'échantillon. L'oxyde croît donc en profondeur. S'il s'agit d'une croissance anionique, la hauteur des plots pourra être faible.
- Les phénomènes sous-jacents d'une croissance cationique sont la dissolution de composés et la déposition de particules à la surface de l'échantillon. La hauteur des plots doit être suffisamment importante pour qu'ils ne soient pas totalement recouverts.

Pour ce faire, des matrices de nanoplots ont été lithographiées à la surface de deux échantillons en alliage 600 (cf. III.4) avant de subir une oxydation. Le premier échantillon a été oxydé à une pression de 10^{-5} bar, à 500°C pendant 24h. L'oxydation sous vide a permis de rendre le phénomène de déposition quasi-inexistant (Figure IV.3a). Nous pouvons remarquer sur la figure que les joints de grain ainsi que les inclusions ont été attaqués. De plus, la hauteur des plots a été mesurée sur des images topographiques de la matrice de plots obtenues par AFM avant et après oxydation. Ces mesures n'ont pas révélé de différence significative. Il s'agit donc d'un cas de croissance anionique. De plus, cette oxydation a servi à vérifier la tenue des plots. Ils n'ont pas été « décollés » de la surface de l'échantillon par l'oxydation.



a



b

Figure IV.3: Image MEB de la surface des échantillons oxydés sous vide (10^{-5} bar) et en milieu primaire simulé pendant 250h (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{LiOH}]=2 \text{ mg.L}^{-1}$) (b)

Le deuxième échantillon a été exposé en milieu primaire pendant 250h (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1000 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{LiOH}]=2 \text{ mg.L}^{-1}$). La figure Figure IV.3b révèle la présence d'une couche à la surface de l'échantillon. De plus après l'oxydation, la hauteur des plots est difficilement mesurable par AFM, indiquant ainsi une croissance cationique de cet oxyde.

L'oxydation de l'alliage 600 est donc bien un phénomène mixte de croissance anionique et cationique.

La taille des plots doit donc être ajustée avec l'épaisseur de la couche de croissance cationique, mais leur forme doit aussi être choisie de façon à d'obtenir des plots robustes. En fonction des données bibliographiques, nous avons opté pour des plots cylindriques de 150 nm de hauteur et de 140 nm de diamètre.

L'échantillon oxydé en milieu primaire a été imagé par QBSD (électrons rétrodiffusés) (Figure IV.4). Cette caractérisation repose sur le poids chimique de l'élément visualisé. Elle permet de faire ressortir les plots (points blancs) ainsi que la microstructure de l'échantillon.

Des joints de grain ont été définis en fonction des résultats présentés au paragraphe IV.4 :

- GB1 et GB4 sont des joints de grain $\Sigma 3$ avec une désorientation angulaire η de 59.6° et 55.6° , respectivement.
- GB5 est de type $\Sigma 45b$ avec $\eta = 36.8^\circ$.
- GB2, GB3, GB6, GB7, GB8 sont des joints de grain de types indéterminés avec des désorientations η de 37.6° , 51.2° , 54.7° , 28.8° , 37.6° .

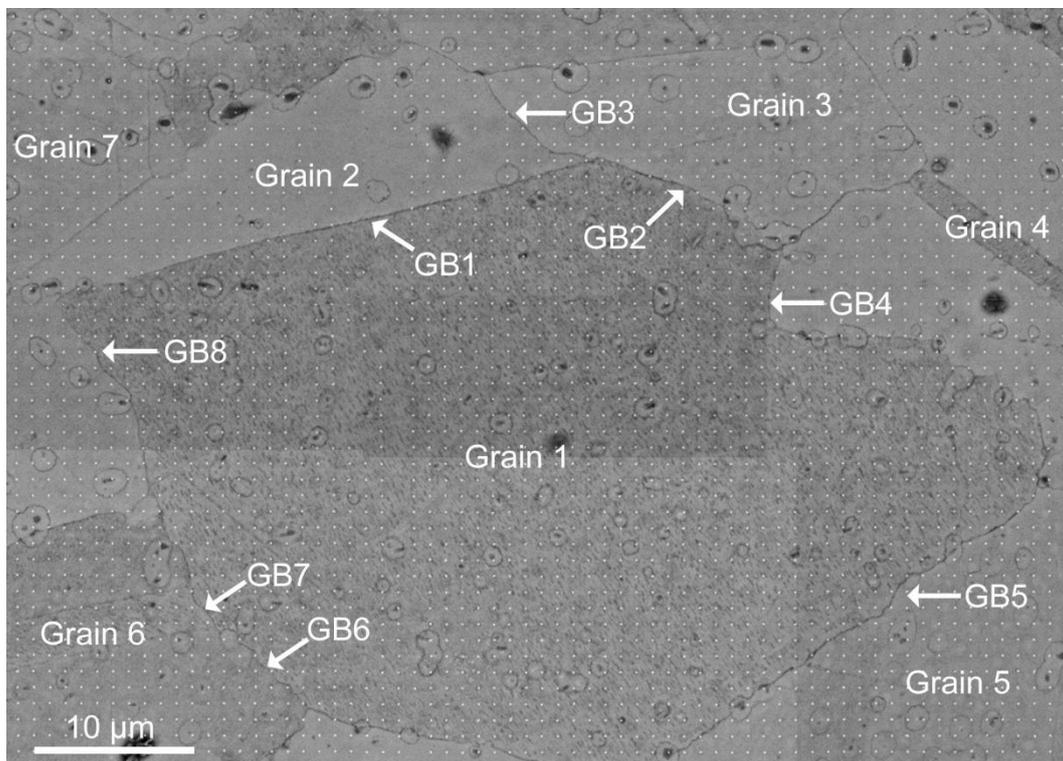


Figure IV.4: 9 images QBSD accolées de la zone d'étude après l'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C durant 250h. Le dégradé de gris dépend du poids chimique de l'élément visualisé.

IV.3. Déformations induites par la croissance de la couche d'oxydes

L'échantillon étudié dans ce chapitre a été oxydé en milieu primaire simulé (325°C , 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=1000$ ppm, $[\text{LiOH}]=2$ ppm) afin de déterminer l'influence mécanique de l'oxydation sur la fragilisation du matériau. Les déformations induites par

l'oxydation ont été cartographiées afin de localiser des zones de fortes déformations et de trouver un lien éventuel avec la microstructure déterminée par les cartographies EBSD.

IV.3.1. Cartographies des déformations

Les nanojauge mesurent la déformation effective du substrat engendrée par l'oxydation. Ces déformations peuvent avoir deux origines principales : les déformations de croissance et les déformations thermiques liées au refroidissement de l'échantillon [47, 48, 123-126]. Les contraintes thermiques dues au refroidissement de l'échantillon (passage de 325°C à la température ambiante) dépendent des variations des modules élastiques du substrat et de la couche avec la température ainsi que de leurs coefficients de dilatation thermique. Les contraintes de croissance résultent de l'incompatibilité des réseaux cristallins de l'oxyde avec l'alliage. Elles dépendent de l'épaisseur de la couche ($t_{ci}=17$ nm), et des différences entre les modules d'élasticité entre le substrat et l'oxyde. Dans notre cas de croissance mixte (anionique et cationique), la couche se retrouve en compression lors de sa croissance en raison des contraintes d'épitaxie [31]. Ce phénomène va induire une tension sur l'alliage (Figure IV.5).

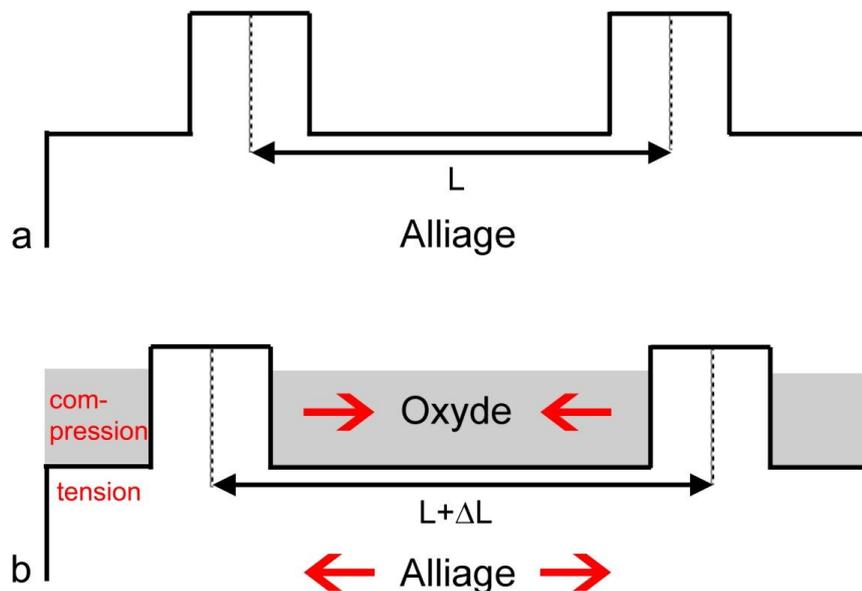


Figure IV.5: Phénomène de friction entre l'oxyde en compression et le substrat en tension

Les cartographies des déformations maximales principales ε_1 , ε_2 et du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ ont été mesurées comme décrit au chapitre III (Figure IV.6). Dans le cas de l'alliage oxydé, la déformation maximale principale ε_1 est en moyenne de 3% sur l'ensemble des grains. La déformation est en moyenne de -1% et 2%, pour ε_2 et $\varepsilon_{xy \max}$ respectivement.

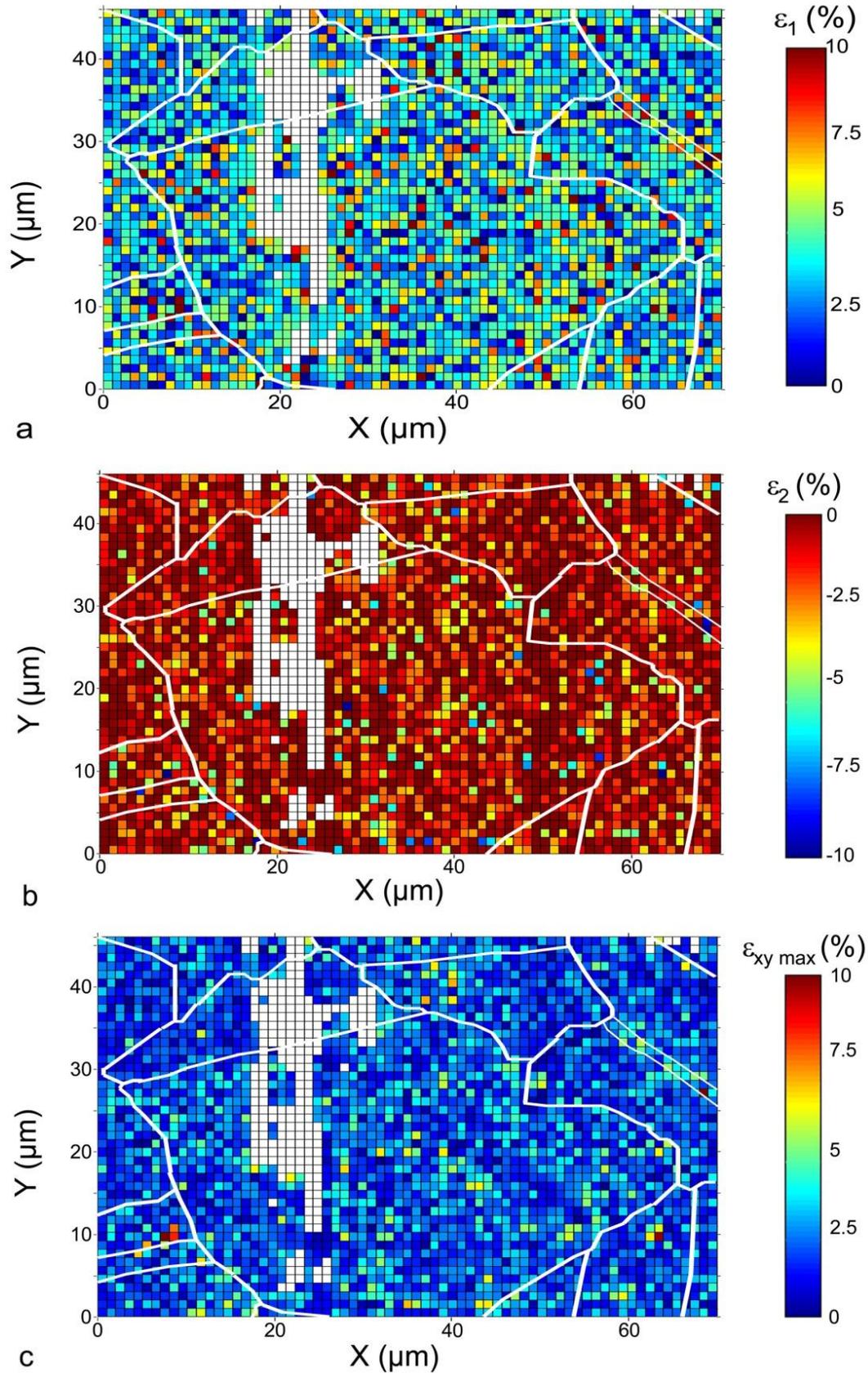


Figure IV.6: Cartographies des déformations maximales principales ε_1 (a), ε_2 (b) et du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ (c) d'un échantillon oxydé 250h en milieu primaire simulé (325°C, 155 bars, $p(\text{H}_2)=0.3$ bar). Les valeurs des déformations non analysables, en raison de l'absence de nanoplots, sont représentées en blanc.

Les cartographies ne révèlent pas localement de corrélation entre les hautes déformations et la microstructure (Figure IV.6). Cependant les déformations ε_{xx} et ε_{yy} montrent une anisotropie suivant l'axe Y (en moyenne : $\varepsilon_{yy}=2.5\%$ et $\varepsilon_{xx}=0.45\%$). Nous attribuons cette orientation préférentielle de la déformation soit à la forme de l'éprouvette, soit à la texture du matériau.

Les variations spatiales de ε_1 et ε_2 reflètent aussi des fluctuations importantes (variance locale de 0.04%) de pixel à pixel tous les microns. L'origine de ces variations est certainement liée à l'inhomogénéité du matériau :

- l'hétérogénéité chimique du film,
- variation de l'épaisseur du film sur des aires du μm^2 (Figure II.16).

Si ε_1 et ε_2 varient beaucoup, le cisaillement $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ fluctue peu. Le cisaillement $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ représente la moitié de la différence entre ε_1 et ε_2 . Localement des ε_2 faibles sont reliées à des ε_1 élevées et inversement. Les différences entre ε_1 et ε_2 sont donc régulières sur l'ensemble de la surface.

Cependant la représentation de $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ fait apparaître des points de valeurs élevées non visibles en ε_1 et ε_2 . La cartographie $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ semble la meilleure visualisation des points de hautes déformations, ici jusqu'à 12.0%, ce qui correspond à deux valeurs extrêmes de $\varepsilon_1=10.4\%$ et $\varepsilon_2=-13.5\%$. Elles sont notamment visualisées au niveau d'un joint de macle.

De plus, les images en QBSD de la surface (Figure IV.4) de l'échantillon oxydé montrent qu'aucun système de glissement n'a été activé par l'oxydation malgré la déformation engendrée. L'échantillon étudié au chapitre précédent avait déjà des bandes de glissement apparentes pour un tel degré de déformation mais il convient de rappeler que la déformation était orientée par la traction.

L'oxydation induit une déformation relativement homogène spatialement, le facteur de Schmid ne joue donc pas de rôle dans ce phénomène du fait que la déformation est imposée localement dans toutes les directions.

Nous avons orienté la suite de notre analyse sur l'étude des points de hautes déformations.

IV.3.2. Loi statistique

Les cartographies ont fait apparaître des cellules de fortes déformations. Nous allons donc faire une étude statistique de $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ de la Figure IV.6c afin de quantifier les probabilités d'occurrence des points chauds. Notre objectif est aussi de déterminer si la loi statistique diffère d'une distribution normale.

L'histogramme de $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ a été construit à partir de 2876 valeurs. L'amplitude h des classes de l'histogramme est calculée suivant la règle de Freedman-Draconis :

$$h = 2 * DIQ * n^{-1/3} = 0.2\% \quad (\text{Eq.IV-2})$$

avec *DIQ* la distance interquartile et *n* le nombre de données.

La distance interquartile *DIQ* correspond à la différence entre le 3^{ème} et le 1^{er} quartile de la distribution. Les quartiles divisent les données triées par ordre croissant en 4 parts égales. Le 1^{er} quartile correspond à la valeur centrale de la première moitié des données et le 3^{ème} quartile à la valeur centrale de la deuxième moitié des données. En terme simple, 25% des données sont inférieures au quartile *Q1* tandis que 25% des données sont supérieures au quartile *Q3*. *Q1* se situe à la 719^{ème} valeur de $\varepsilon_{xy,max}$ et *Q3* à la 2157^{ème} valeur :

$$DIQ = Q_3 - Q_1 = \varepsilon_{xy,max}(2157) - \varepsilon_{xy,max}(719) = 2.8\% - 1.3\% = 1.5\% \quad (\text{Eq.IV-3}).$$

La fréquence des classes est calculée en divisant le nombre d'événements de chaque classe par le nombre total de données. Nous en déduisons la densité de probabilité en divisant la fréquence par *h*.

La distribution obtenue est ensuite ajustée par les lois statistiques présentées dans l'introduction. L'ajustement des fonctions de densité de probabilité (PDF) est vérifié par le test d'Anderson-Darling [127-129] qui donne plus de poids à l'asymétrie. Ce critère est important car les points chauds sont des évènements rares localisés dans la queue de la distribution.

Le test D'anderson-Darling (A^2) est défini comme suit [130-132] :

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln F(X_i) + \ln(1 - F(X_{n-i+1}))] \quad (\text{Eq.IV-4})$$

Avec *F* la fonction de répartition de la distribution.

Loi statistique	A^2	Paramètres
Burr	0.3	$k=4.9304$ $m=2.1439$ $\beta= 4.741$
Weibull	1.9	$\beta= 2.4096$ $m=1.9915$
Rayleigh	2.5	$\Sigma= 0.01715$
Log-logistique	22.6	$\beta= 0.01804$ $\alpha=2.7632$
Log-normale	25.3	$\sigma= 0.64104$ $\mu=0.59084$
Normale	31.4	$\sigma=0.02149$ $\mu=0.01204$
Exponentielle	264.6	$\lambda=46.527$

Tableau IV.2: Paramètres des lois statistiques classées par A^2 croissant. La valeur de $\varepsilon_{xy,max}$ est en % lors des calculs.

Les deux lois statistiques possédant les meilleurs A^2 (lois de Burr et de Weibull) sont représentées sur la Figure IV.7.

La loi de Burr à 3 paramètres modélise le mieux la queue de la distribution :

$$f(x) = mk \left(\frac{x}{\beta} \right)^{m-1} \beta^{-1} \left(1 + \left(\frac{x}{\beta} \right)^m \right)^{-k-1} \quad (\text{Eq.IV-5})$$

avec m et k les paramètres de forme >0 , β le paramètre d'échelle. Elle est une forme généralisée de la distribution log-logistique et s'avère être une alternative plus flexible à la loi de Weibull à 2 paramètres

La moyenne $\bar{\varepsilon}_{xy \max}$ de la distribution est calculée de la façon suivante :

$$\bar{\varepsilon}_{xy \max} = \beta \times \frac{\Gamma\left(k - \frac{1}{m}\right) \times \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)}{\Gamma(k)} = 2.15\% \quad (\text{Eq.IV-6})$$

avec la fonction Gamma $\Gamma(n+1) = n!$ qui se simplifie par la formule de Stirling :

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad (\text{Eq.IV-7})$$

avec e =exponentiel.

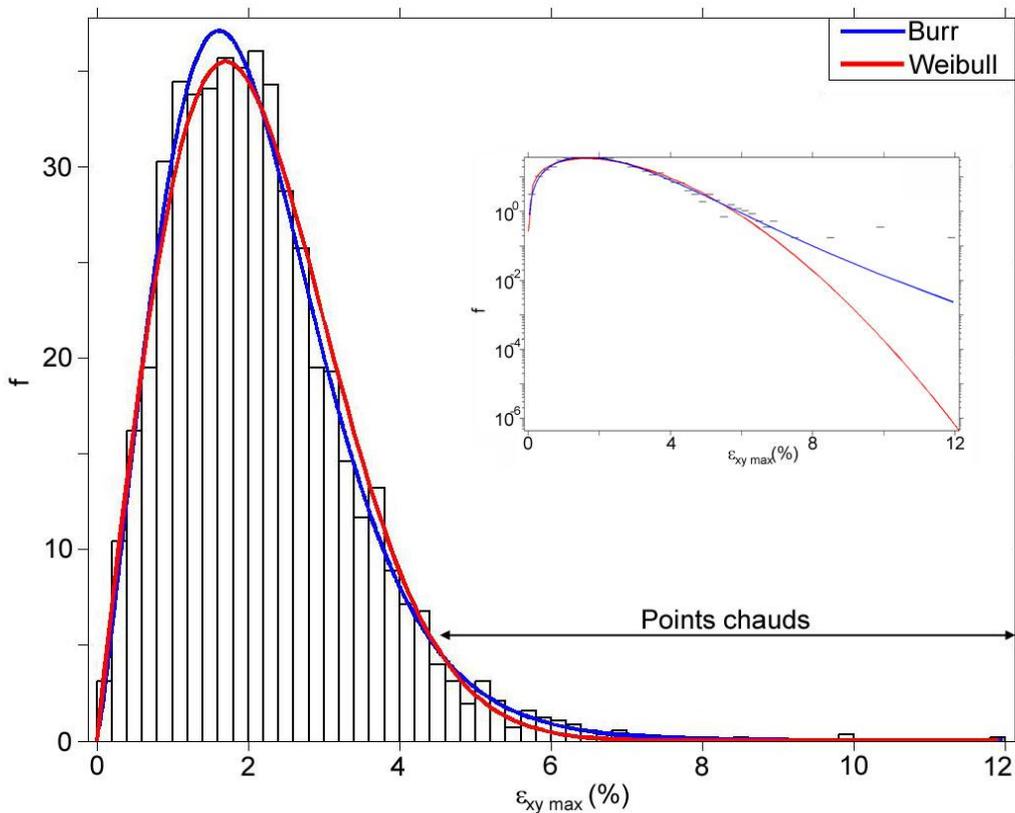


Figure IV.7: Densité de probabilité (f) du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ induit par la couche d'oxydes. La statistique de Burr est représentée en bleu tandis que celle de Weibull est en rouge. L'insert est une représentation en échelle semi-logarithmique de la figure principale.

L'écart type σ , qui est la racine carrée de la variance, est donnée par:

$$\sigma = \sqrt{\beta^2 \times \frac{\Gamma\left(k - \frac{2}{m}\right) \times \Gamma\left(1 + \frac{2}{m}\right)}{\Gamma(k)} - \bar{\varepsilon}_{xy \max}^2} = 1.2\% \quad (\text{Eq.IV-8}).$$

Cette distribution est asymétrique (Figure IV.7) avec une queue pouvant atteindre 12% en $\varepsilon_{xy \max}$ et qui correspondent à des événements rares. Nous allons donc rechercher des points chauds (PC), ayant des déformations en dehors de la loi normale :

$$\varepsilon_{xy \max} > \varepsilon_{seuil} = \bar{\varepsilon}_{xy \max} + 2\sigma = 4.55\% \quad (\text{Eq.IV-9}).$$

Le calcul de la fonction de répartition F de Burr (Annexe 5) nous renseigne sur la probabilité cumulée de trouver les PC. Elle est de $p(\text{PC})=1-F(\varepsilon_{xy \max}=4.55\%)=4.06\%$ (Figure IV.8).

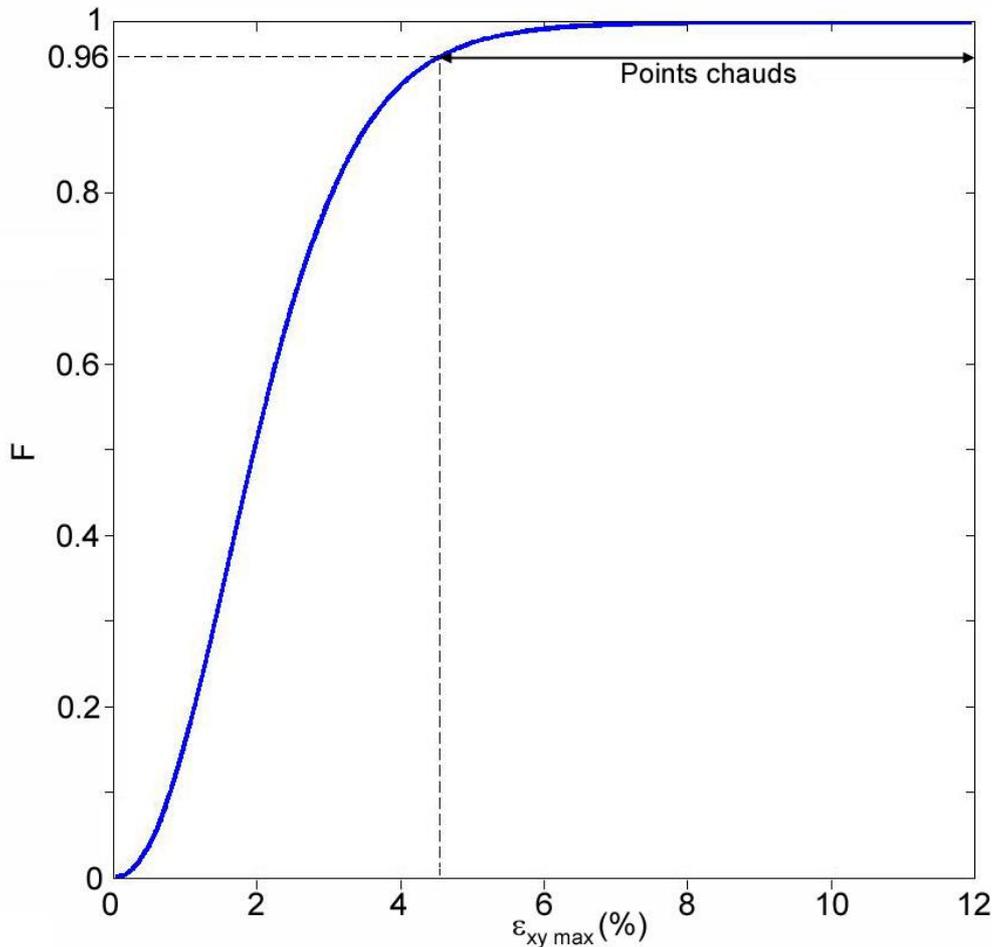


Figure IV.8: Fonction de répartition de Burr de $\varepsilon_{xy \max}$ de l'échantillon oxydé pendant 250h à 325°C en milieu primaire simulé. Les traits pointillés montrent la probabilité de trouver $\varepsilon_{xy \max} \leq 4.55\%$.

Une procédure a été développée afin de localiser les PC constitués par un à quelques pixels voisins (Figure IV.9) afin de déterminer leur densité. Les zones du matériau possédant un cisaillement $\varepsilon_{xy \max} \leq 4.55\%$ sont représentées en bleu. 81 PC indépendants les uns des

autres ont été mesurés sur une aire de $2876 \mu\text{m}^2$, soit $0.028 \text{ PC}/\mu\text{m}^2$. La distance moyenne entre les PC distincts est de $6 \mu\text{m}$ ($\sqrt{2876/81}$).

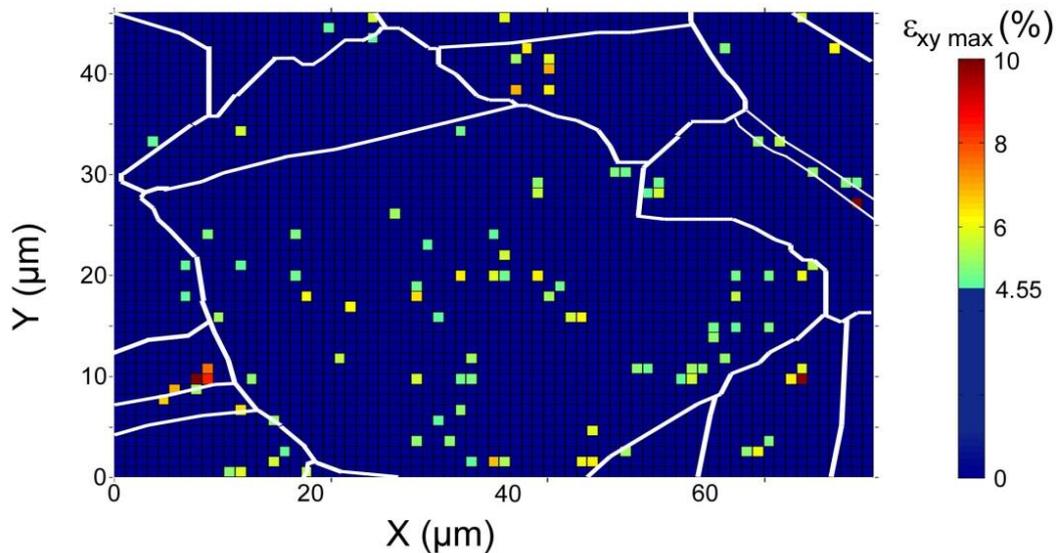


Figure IV.9: Localisation de points chauds : $\varepsilon_{xy \max} > 4.55\%$. Nous mesurons de l'ordre de 100 PC repartis de manière aléatoire en surface.

La disposition des PC semble aléatoire pour 90% des cas. En effet, 10% des PC sont localisés à des joints de grain ou de macle (Figure IV.9).

Les cartographies ont montré que les déformations induites par l'oxydation ne sont pas liées aux grains.

Nous avons focalisé notre étude sur le cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ qui est révélateur du comportement mécanique du substrat à l'interface « alliage/oxyde ». La cartographie de $\varepsilon_{xy \max}$ caractérise une déformation moyenne de 2.15% tout en révélant la présence de points chauds pouvant atteindre 12% et répartis de façon aléatoire. Ces événements sont majoritairement indépendants les uns des autres. Une petite population de ces PC se retrouve localisée à des joints de grain ou de macle.

Le cisaillement induit par la croissance de l'oxyde a été ajusté par une loi de Burr caractérisant une distribution asymétrique des données. Cette analyse statistique a permis de donner plus d'importance aux événements peu probables. La probabilité d'obtenir des PC ($\varepsilon_{xy \max} > 4.55\%$) lors de l'oxydation en milieu primaire simulé est de 4%.

Ces points chauds doivent-ils être considérés comme des défauts susceptibles d'entraîner la ruine du matériau ?

Dans le paragraphe suivant, nous déformerons par traction uniaxiale l'échantillon oxydé afin de suivre l'ouverture de joints de grain. Nous corrélons les observations MEB avec les statistiques afin de déterminer un critère d'alerte de fissuration.

IV.4. Déformations induites par traction du matériau oxydé

Nous allons maintenant étudier les premières étapes de fissuration de l'échantillon reliées à la fragilisation de l'alliage sous-jacent, induite par l'oxydation en milieu primaire simulé. Le film a été déformé progressivement plastiquement par une traction uniaxiale ($\epsilon_{\text{macro}}=1.8\%$, 2.9% , 3.8% , 4.8% , 7.1%) suivant la direction X. Cette traction permet de relâcher les contraintes résiduelles induites par l'oxydation.

La Figure IV.10 représente la zone d'étude de l'échantillon oxydé à l'issue de la traction de 7.1% . Les flèches indiquent les 6 ouvertures de joints de grain. Les longueurs des fissures varient entre $1.8\ \mu\text{m}$ et $5.8\ \mu\text{m}$.

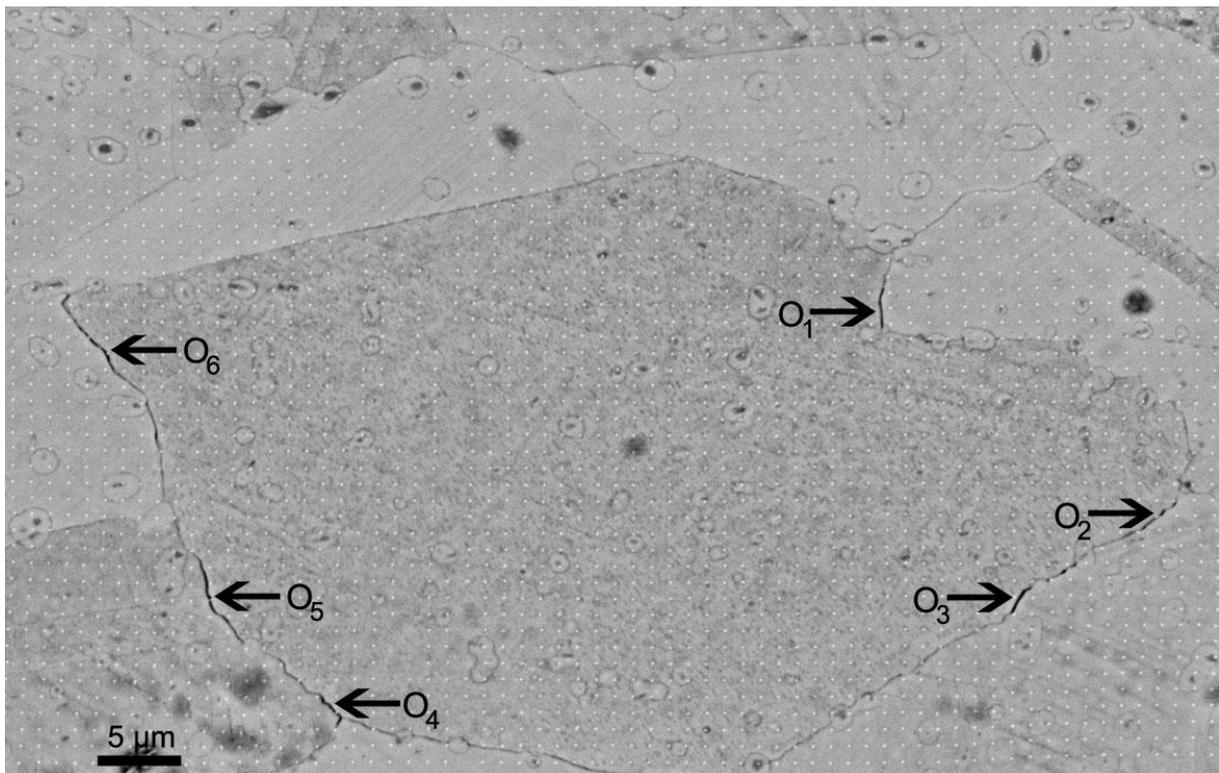


Figure IV.10: Image MEB en QBSD de la surface après la traction de 7.1% . Les flèches indiquent les joints de grain ouverts.

Au cours de la traction, le nombre d'ouvertures de joint de grain augmente ainsi que la longueur des fissures. Pouvons-nous associer localement une ouverture avec un taux de déformation ?

IV.4.1. Cartographies du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \text{ max}}$

L'état initial défini pour les calculs des déformations est la position des jauges après l'oxydation qui a déjà induit une déformation plastique $\epsilon_{xy \text{ max}}=2\%$.

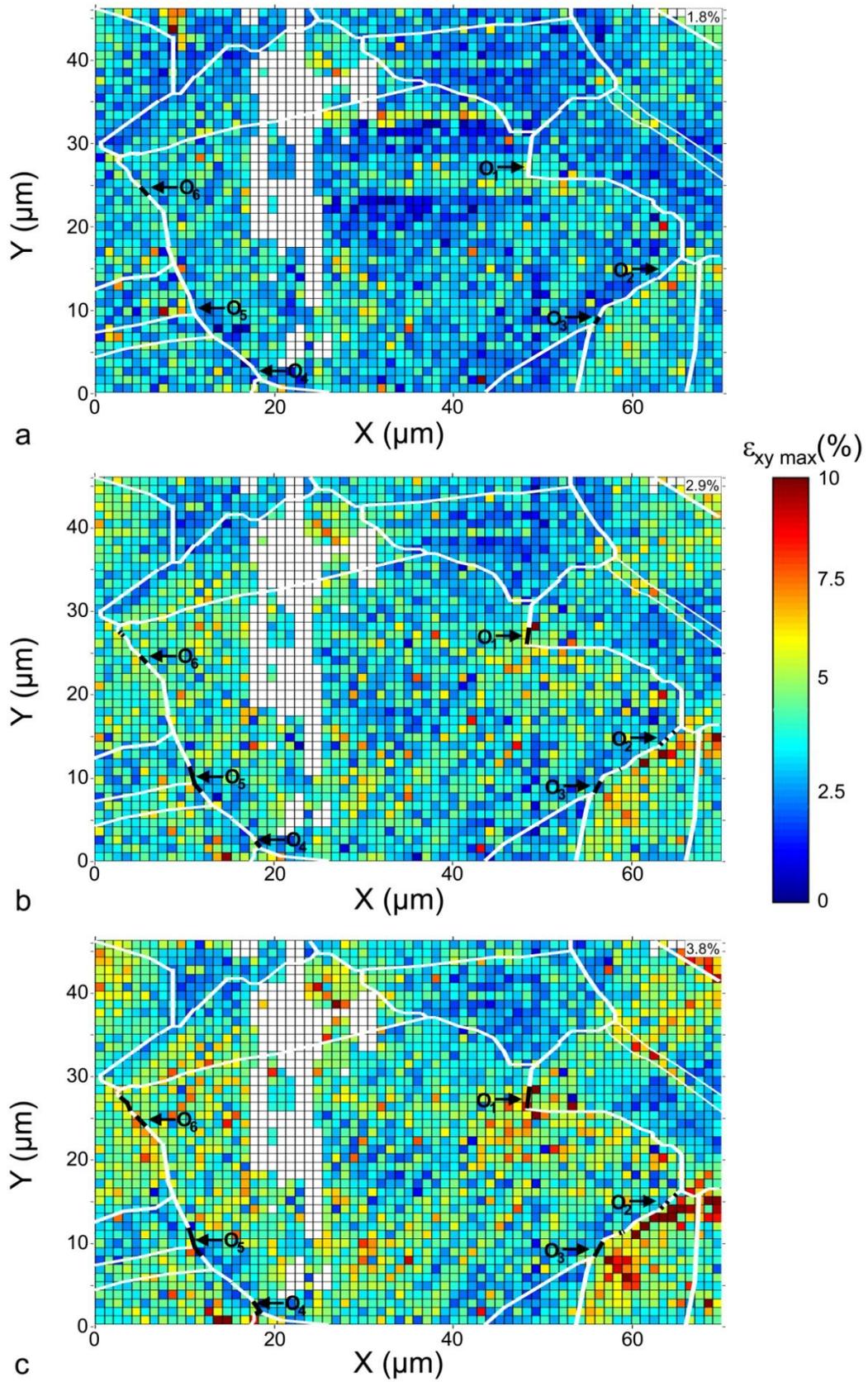
La Figure IV.11 représente les cartographies du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \text{ max}}$ pour les 5 niveaux de traction (1.8% , 2.9% , 3.8% , 4.8% , 7.1%). Cette représentation accentue la

visibilité des bandes de fort cisaillement. Les joints de grain en noir correspondent aux joints de grain ouverts lors de la traction. Les cartographies de ε_1 et ε_2 sont présentées en annexe 6.

L'accumulation des déformations est visible au cours de la traction. Les fortes valeurs ne se concentrent pas uniquement au niveau des joints de grain contrairement au matériau non oxydé. En effet, des bandes parallèles de forts cisaillements apparaissent au fur et à mesure de la traction. Nous remarquons qu'elles sont intra et transgranulaires. En comparant les cartographies avec les images QBSD de l'échantillon, il apparaît que certaines bandes de forte déformation correspondent à des bandes de glissement émergentes.

En revanche, même si des déchirures intragranulaires de la couche externe se produisent dans des zones de fort cisaillement (Figure IV.16), elles ne correspondent pas aux bandes de glissement. Elles sont quasiment perpendiculaires à l'axe de traction. L'oxyde craque donc sous l'effet de la traction, il n'y a pas d'écaillage. Ce phénomène confirme que l'oxyde suit le métal et que les déchirures permettent à l'oxyde de s'accommoder à la contrainte appliquée.

Les premières ouvertures de joints de grain ont déjà été initiées pour une déformation macroscopique de 1.8%. Les points d'ouverture O_1 , O_6 et O_3 apparaissent, respectivement, au niveau de GB4, GB8 et GB5 (macle du grain 5). Cette dernière zone subit un fort gradient de déformation. En effet du côté du grain 5, les valeurs de déformation sont plus élevées que du côté du grain 1 (Grain 1 : $\varepsilon_1 \approx 5\%$, $\varepsilon_2 \approx -4\%$, $\varepsilon_{xy \max} \approx 4.5\%$. Macle Grain 5 : $\varepsilon_1 \approx 12\%$, $\varepsilon_2 \approx -9\%$ et $\varepsilon_{xy \max} \approx 11\%$ pour une déformation de 7.1%). Tous les autres joints de grain ouverts possèdent, au final, une valeur de ε_1 très élevée tandis que le comportement de ε_2 varie selon les joints de grain.



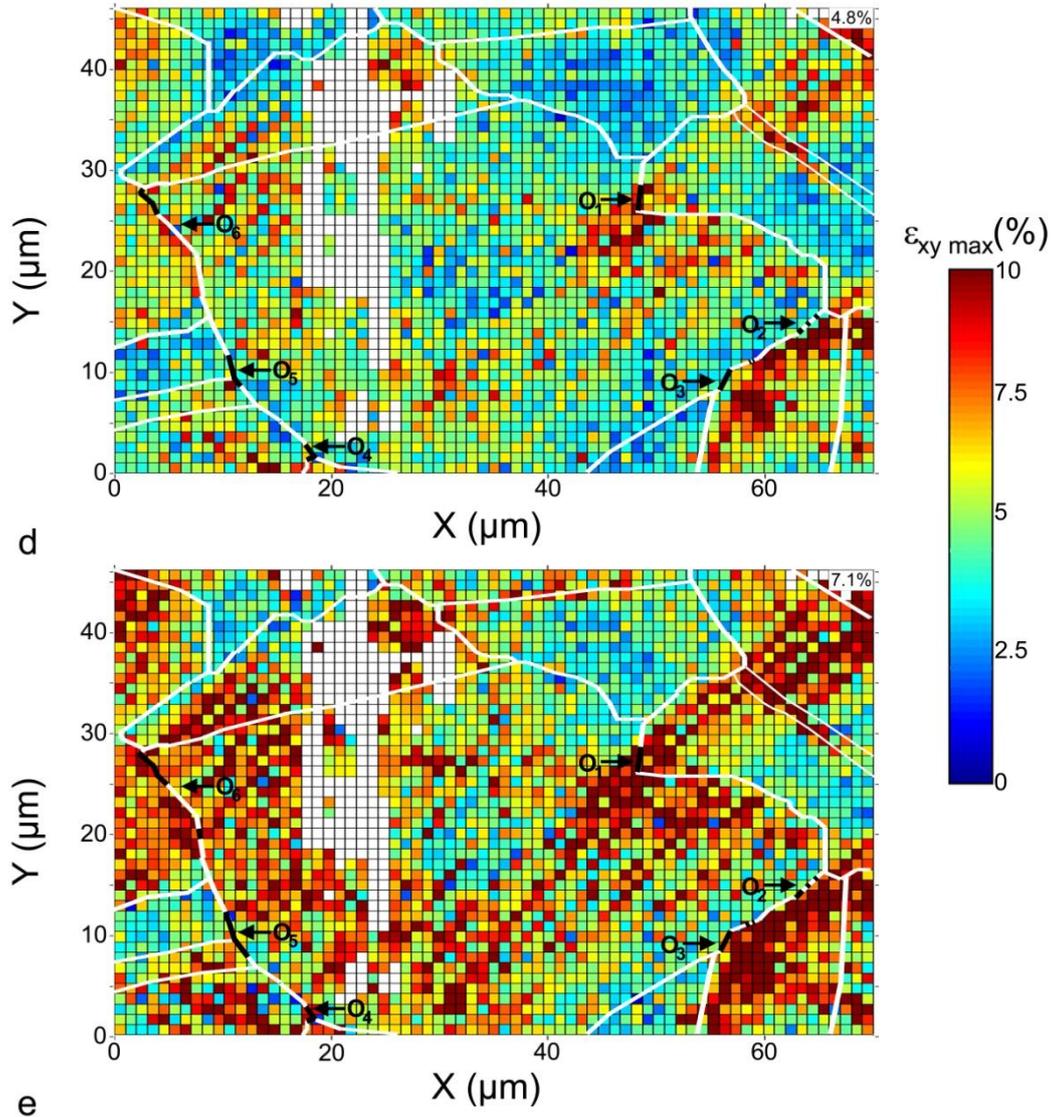


Figure IV.11: Cartographies du cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ pour tous les niveaux de traction : 1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c), 4.8%(d), 7.1% (e). Les joints de grain en noir correspondent aux joints de grain ouverts.

IV.4.2. Loi statistique

L'étude statistique va définir les PC. Nous pourrons ainsi suivre leur évolution durant la traction et les comparer avec les PC de l'oxydation.

La distribution du cisaillement $\epsilon_{xy \max}$ pour une traction de déformation macroscopique de 1.8% est représentée sous forme d'histogramme sur la Figure IV.12. La représentation en échelle logarithmique montre que la densité de probabilité suit une loi de Burr avec une partie linéaire caractéristique entre 4.5% et 8%. Les 5 distributions sont consultables en annexe 7.

La pente de la partie linéaire de la densité de probabilité s'amointrit (-400 à -154) au fur et à mesure de la traction induisant un allongement de la queue de la distribution.

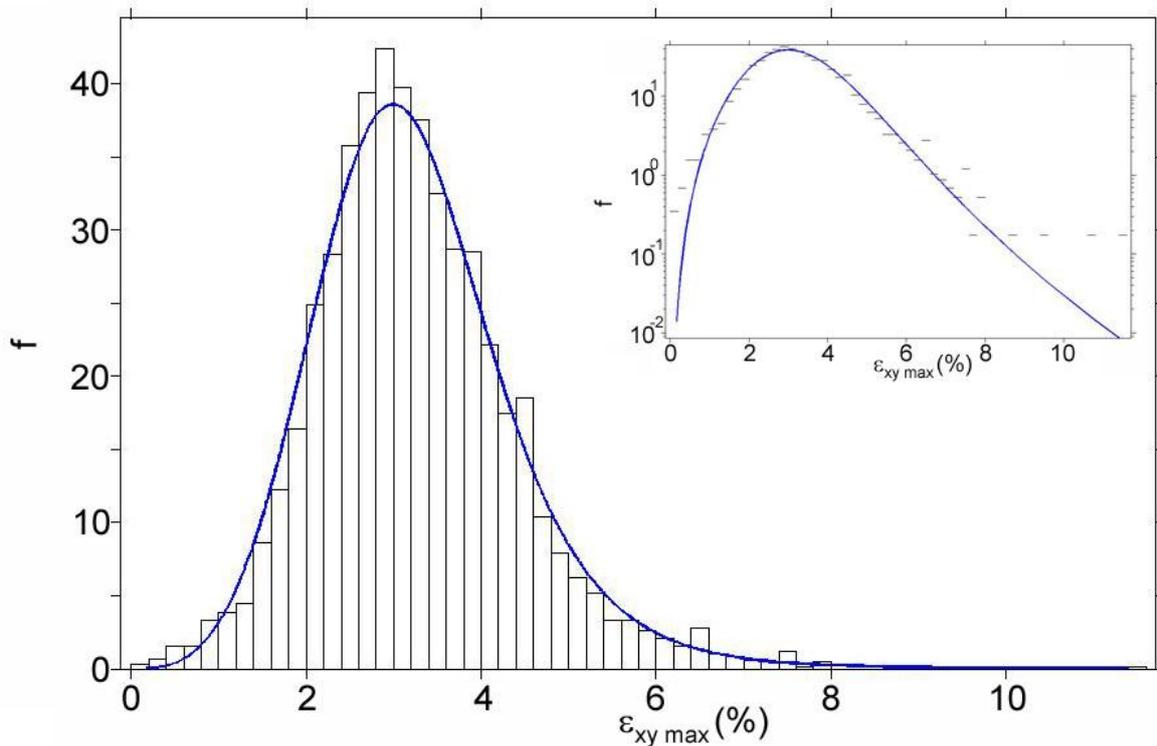


Figure IV.12: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ pour une traction de 1.8%. L'insert est une représentation en échelle semi-logarithmique de la figure principale.

La Figure IV.13 rassemble les 5 histogrammes de $\varepsilon_{xy \max}$ en fonction des niveaux de traction. L'augmentation des valeurs moyennes de $\varepsilon_{xy \max}$ est quasi-linéaire. En revanche, la déviation standard augmente au cours de la traction (Tableau IV.3) du fait de l'augmentation de la queue de la distribution.

Les ajustements des distributions suivent une loi statistique de Burr dont les paramètres sont donnés dans le Tableau IV.3. Les ajustements de sa distribution s'avèrent moins bons pour les tractions à 1.8% et 7.1%. La valeur plus élevée de A^2 du premier palier de traction s'explique par un changement de mécanisme de déformation, avec l'action conjuguée du relâchement des contraintes résiduelles de l'oxydation et les contraintes de traction.

Les paramètres des densités de probabilité de Burr varient légèrement avec la traction. K décroît, β augmente tandis que m reste stable. Les valeurs des paramètres diffèrent totalement entre l'oxydation et la traction. Nous pouvons alors considérer que le paramètre m reflète 2 mécanismes de déformation différents.

Les fonctions de répartition $F(\varepsilon)$ sont représentées sur la Figure IV.14. La représentation logarithmique en insert souligne également la différence de comportement entre les déformations engendrées par l'oxydation et celles créées par une traction uniaxiale : deux régimes linéaires se distinguent.

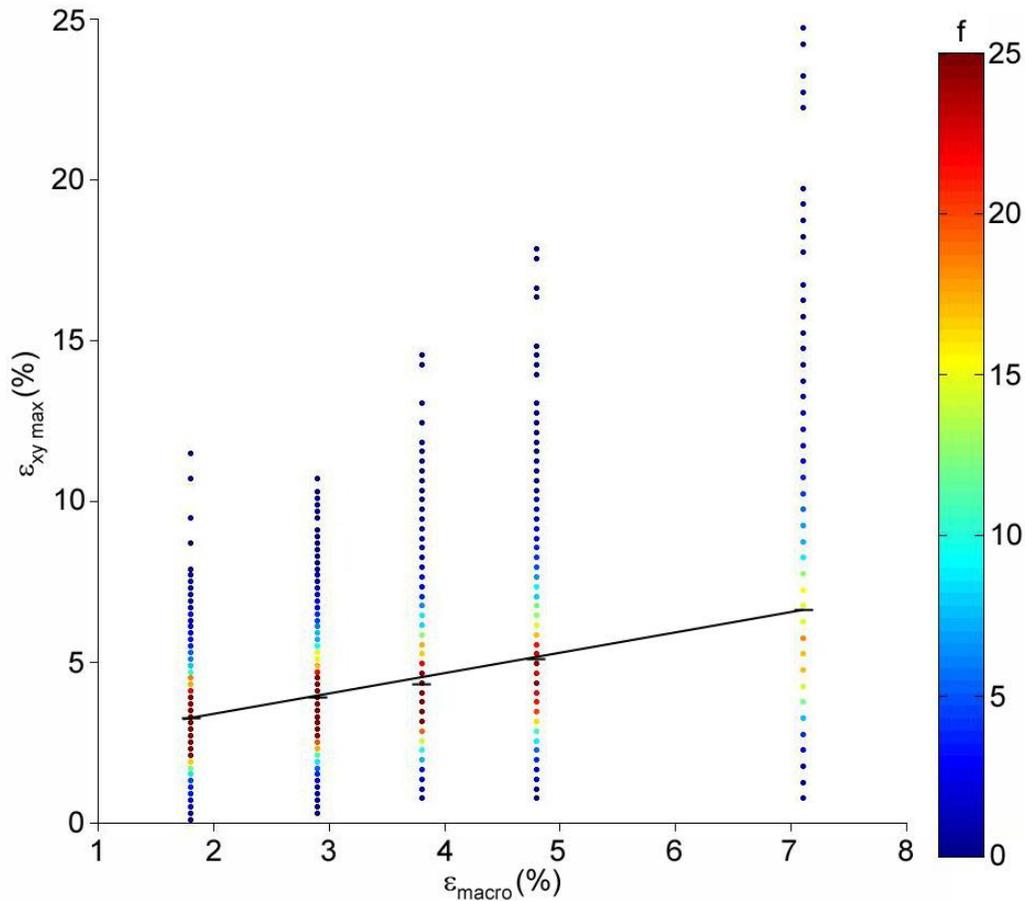


Figure IV.13: Distribution du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ pour les différents niveaux de traction. Les barres noires correspondent aux valeurs moyennes $\varepsilon_{xy \max}$. L'échelle de couleur correspond à la fréquence des histogrammes de $\varepsilon_{xy \max}$ présentés en annexe 6.

	Oxydation	T=1.8%	T=2.9%	T=3.8%	T=4.8%	T=7.1%
A^2	0.31	1.60	0.46	0.46	0.51	1.30
k	4.93	2.10	1.87	1.56	1.48	1.38
m	2.14	4.06	4.45	4.44	4.39	4.06
β	4.74	3.96	4.48	4.73	5.49	6.91
$\bar{\varepsilon}_{xy \max}$ (%)	2.15	3.25	3.86	4.33	5.12	6.62
σ (%)	1.20	1.15	1.28	1.54	1.89	2.74
$\varepsilon_{\text{seuil}} = \bar{\varepsilon} + 2\sigma$ (%)	4.55	5.53	6.42	7.41	8.9	12.1
$p(\varepsilon > \varepsilon_{\text{seuil}})$ (%)	4.06	3.49	3.55	3.65	3.70	3.78

Tableau IV.3: Paramètres des densités de probabilité de Burr (k, m : paramètres de forme, β : paramètre d'échelle), moyenne $\varepsilon_{xy \max}$ et déviation standard σ des densités de probabilité de Burr

Les valeurs seuils, calculées pour chaque niveau de traction (Tableau IV.3), sont représentées sur la Figure IV.14 par des points rouges. La probabilité d'obtenir des PC au cours de la traction est inférieure à celle de l'oxydation sans grand changement. Les cartographies des PC des 5 niveaux de traction sont visibles sur la Figure IV.15.

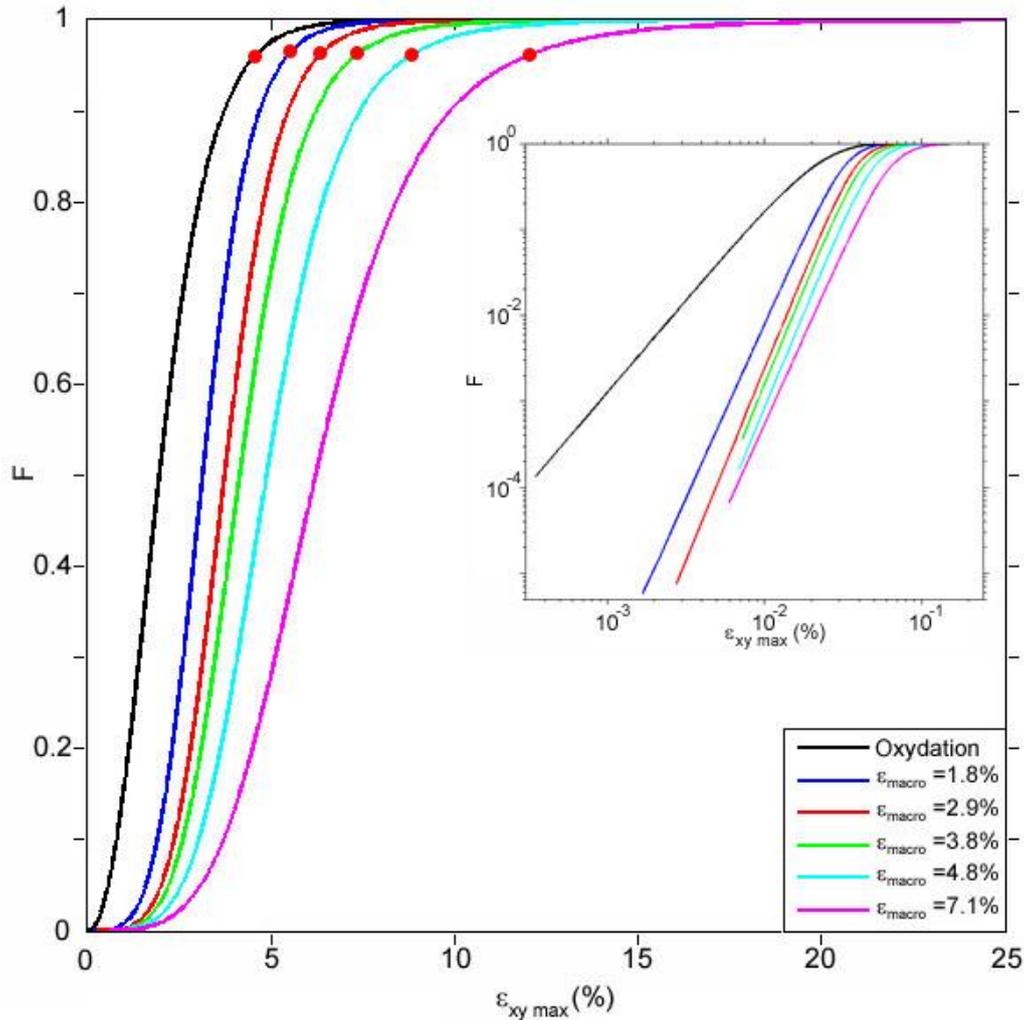
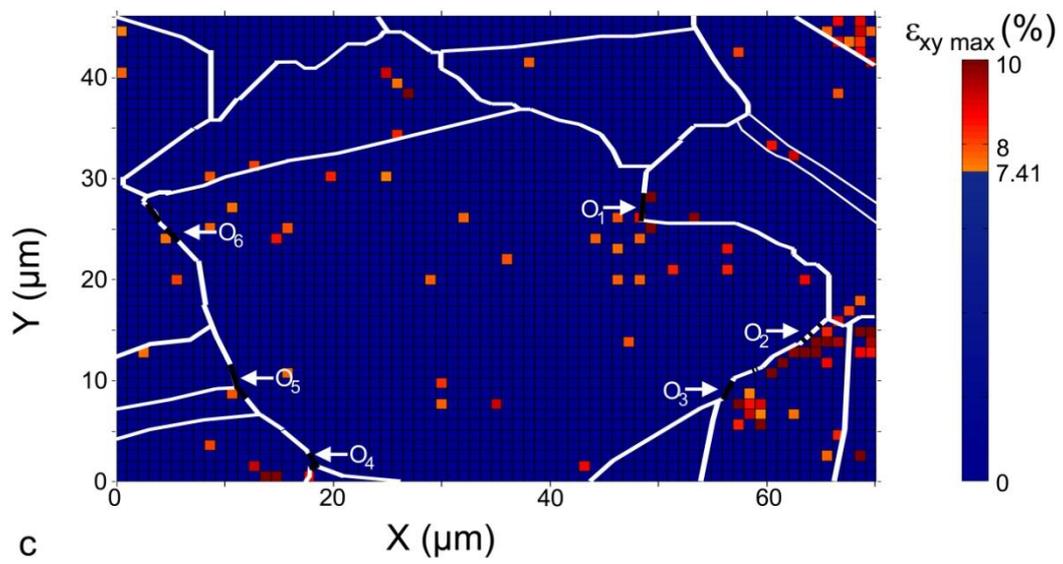
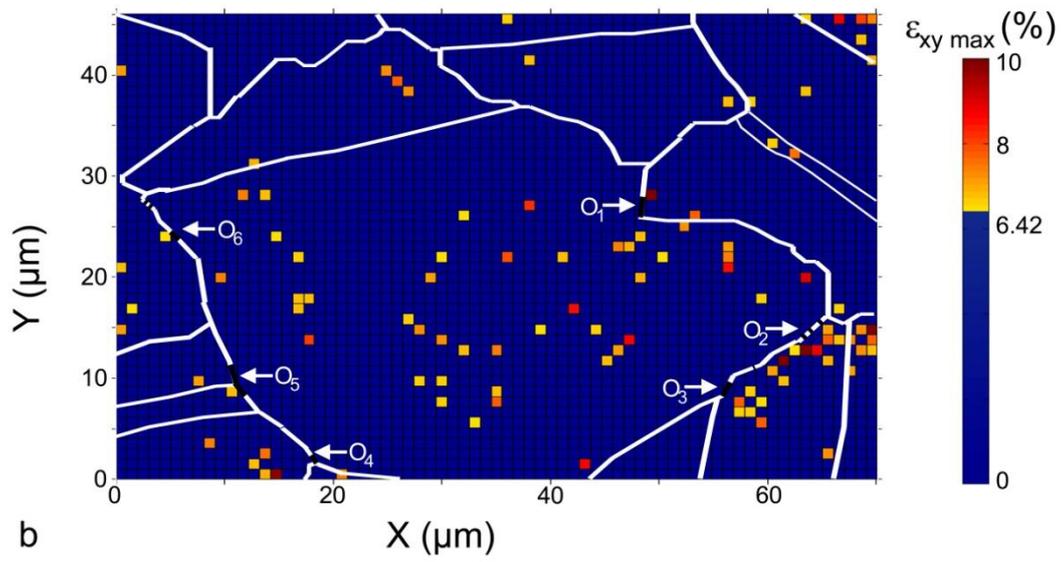
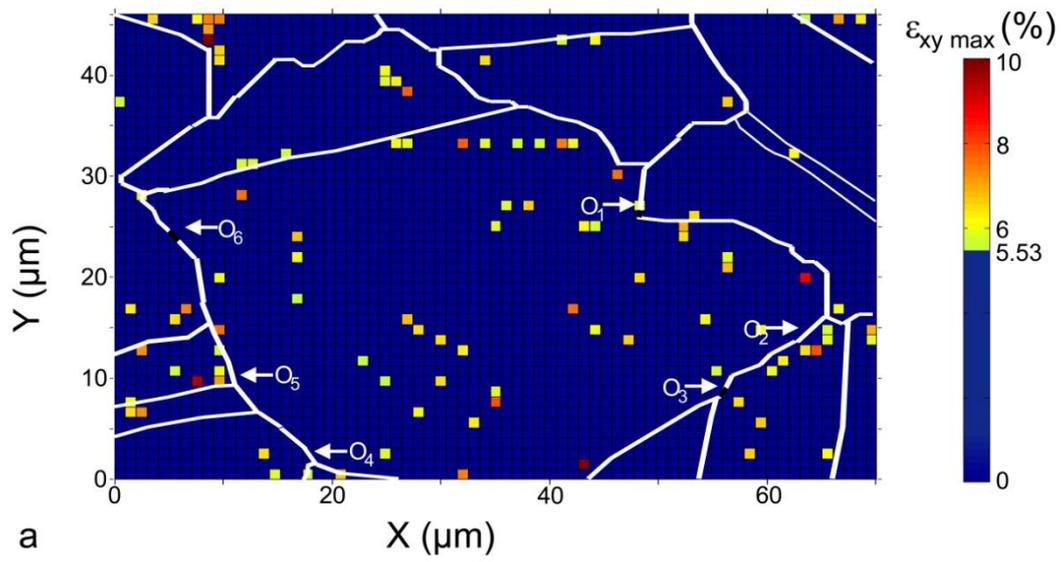


Figure IV.14: Fonction de répartition du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ pour l'oxydation et tous les niveaux de traction. Les points rouges correspondent aux valeurs seuils. L'insert est une représentation semi-logarithmique la figure principale.

Les cartographies des PC (Figure IV.15) montrent un phénomène de percolation : les PC ne sont effectivement pas tous localisés aux mêmes endroits suivant les différents niveaux de traction. L'oxydation fait apparaître des PC discrets tandis que la traction crée des chemins de diffusion de ces PC. A l'issue de l'expérience, des agglomérats de PC avec notamment 2 aires chaudes développées sur environ $20 \mu\text{m}^2$ sont notables.

De plus, la diffusion des PC n'est pas liée aux bandes de glissement du substrat ; les PC ne sont pas systématiquement localisés au voisinage des joints de grain ouverts. Une fois le joint de grain ouvert, les contraintes dans la zone sont relâchées et le matériau ne se déforme quasiment plus, expliquant ainsi l'absence d'accumulation des déformations en zone d'ouverture.

Si les joints de grain étaient uniquement soumis au cisaillement, ils ne fissureraient pas. Nous allons donc nous focaliser sur des joints de grain ouverts en remontant si nécessaire jusqu'à ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{xy} pour définir un critère d'apparition de la première fissure.



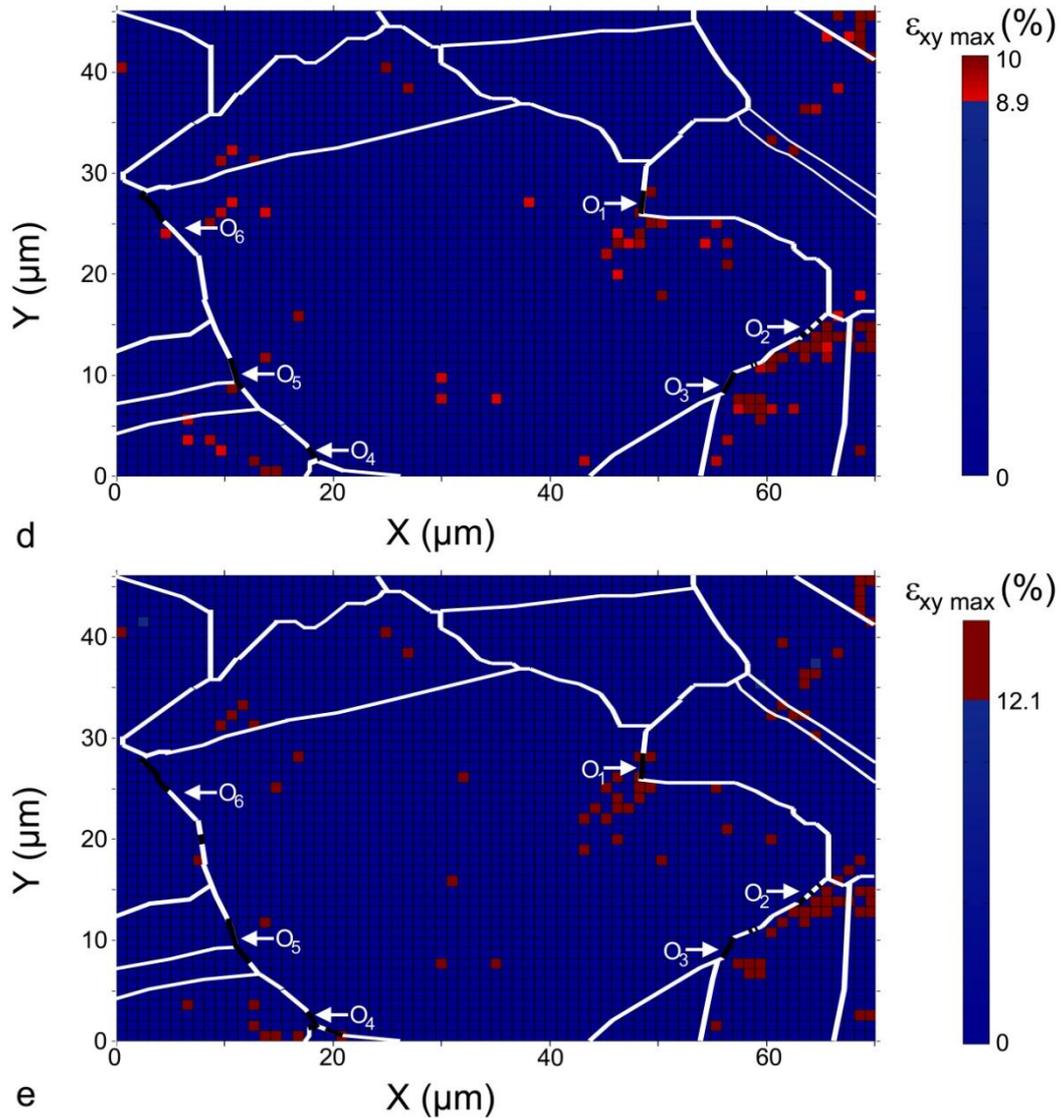


Figure IV.15: Cartographies des PC de $\varepsilon_{xy \max}$ pour les 2 derniers niveaux de traction : 1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c), 4.8%(d), 7.1% (e). Les joints de grain en noir correspondent aux joints de grain ouverts

IV.4.3. Craquellement du film d'oxydes

A plusieurs endroits, des « déchirures » dans la couche externe de l'oxyde révèlent la présence de cristallites sous-jacentes (Figure IV.16). Elles sont orientées perpendiculairement à l'axe de traction. Le film externe a donc cédé en raison de la contrainte imposée et non à cause de l'orientation cristalline du grain (cf IV.4.1).

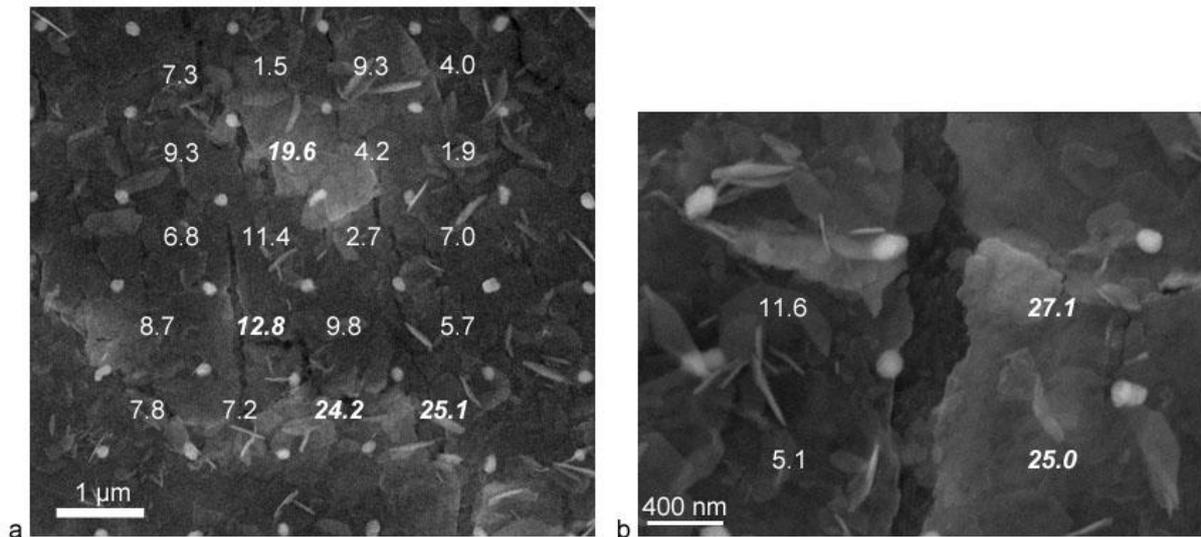


Figure IV.16: Fissure de la couche externe (a) laissant apparaître des cristallites internes (b) ($\varepsilon_{\text{macro}}=7.1\%$). Les valeurs de $\varepsilon_{xy \text{ max}}$ (en %) sont reportées en blanc. Une déformation proche de 20% correspond aux PC (en italique) déterminés par l'étude statistique.

IV.4.4. Critère d'ouverture des GB

Les joints de grain GB4, GB5, GB6, GB7 et GB8 se sont ouverts par traction. Ces joints de grain ont été fragilisés par l'oxydation (ils sont déjà déformés de 3% par l'oxyde) et le simple ajout d'une petite déformation entraîne l'ouverture de certains joints de grain. Ceci peut expliquer les problèmes de CSC intergranulaire [134-142] rencontrés en milieu primaire à cause des contraintes de fonctionnement.

L'ouverture d'un joint de grain se caractérise physiquement par une fissuration de la couche d'oxydes (Figure IV.17). Sur la Figure IV.17, la déformation sur une zone de $40 \mu\text{m}^2$ est globalement plus faible que $\bar{\varepsilon}_{xy \text{ max}}$ car l'ouverture O_7 du joint de grain GB7 entraîne un relâchement des contraintes. La zone aux abords du joint de grain continue très faiblement à se déformer plastiquement.

La comparaison entre la cartographie KAM (Figure IV.2b) et les joints de grain ouverts (Figure IV.10) n'a pas révélé de corrélation entre les fortes désorientations cristallographiques localisées aux joints de grain et leurs ouvertures. En effet, des joints de grain présentant aussi une forte densité de dislocation sont restés fermés sous l'effet de la traction.

Nous allons maintenant étudier 3 critères dont au moins l'un d'eux est nécessaire à l'ouverture d'un joint de grain durant la traction à température ambiante:

- (a) Présence d'une inclusion sur un joint de grain,
- (b) Désorientation η d'un joint de grain par rapport à sa position idéale,
- (c) Orientation ζ d'un joint de grain par rapport à l'axe de traction.

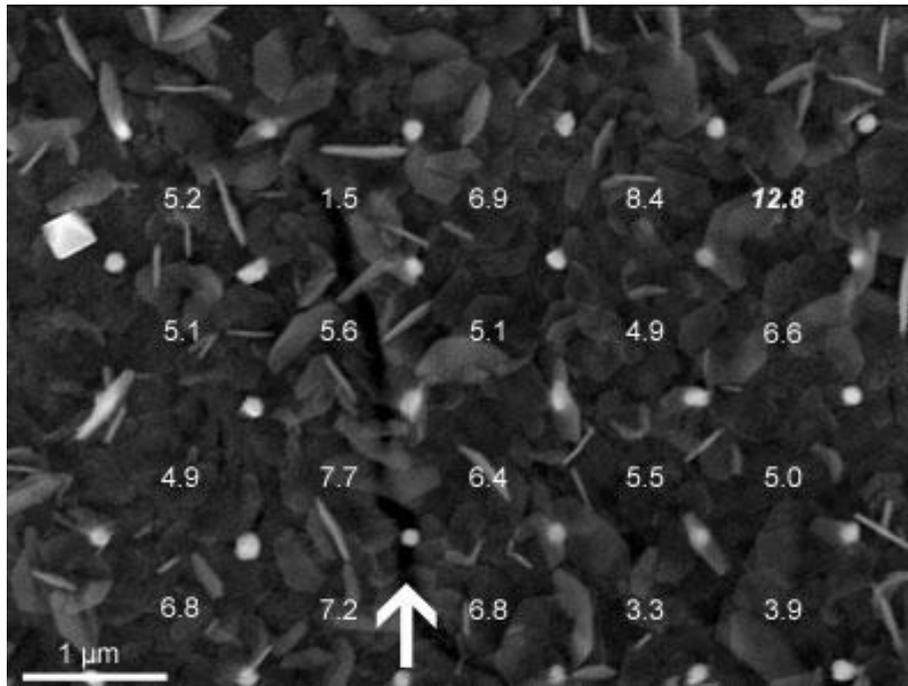


Figure IV.17: Images MEB de la fissure O₇ (ouverture de GB7) après une traction de 7.1%. Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont reportées en blanc. La valeur en italique est un PC. La flèche indique l'ouverture.

Critère 1 : Présence d'inclusions aux joints de grain

La Figure IV.18 montre que l'ouverture des joints de grain est déjà visible à un niveau de traction de 1.8% (épaississement du trait sur la Figure IV.18b). Celle-ci s'accroît et se propage au cours de la traction.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ sont plus faibles au niveau de la fissure O₃ que dans le reste de la zone. De plus, nous retrouvons l'effet d'orientation du grain avec un cisaillement maximal $\epsilon_{xy \max}$ plus faible dans le grain 1 que dans le grain 5.

La fissuration intergranulaire est ici initiée au niveau des inclusions de carbures (flèches sur la Figure IV.18c). Les zones contenant les inclusions subissent alors de fortes déformations.

Une inclusion dans le métal bloque la propagation de la fissuration : même après une déformation macroscopique de 7.1%, la fissuration n'arrive pas à franchir cet obstacle (Figure IV.18d). Les propriétés mécaniques sont par conséquent modifiées localement.

Le premier site d'initiation est indiqué sur la Figure IV.18c par la flèche bleu clair. La cellule de déformation, contenant le site d'initiation de la fissure, est fortement déformée par rapport à la déformation macroscopique.

Le deuxième site d'initiation (flèche bleu foncé) est situé à la limite de deux cellules de déformation très déséquilibrées. En effet, la cellule contenant l'inclusion n°1 est très fortement déformée suivant ϵ_{xx} et ϵ_1 tandis que la cellule du dessus semble subir une légère

compression entre les deux niveaux de traction ci-dessus. La probabilité d'obtenir $\varepsilon_{xy \max} > 5\%$ est de 6.8%.

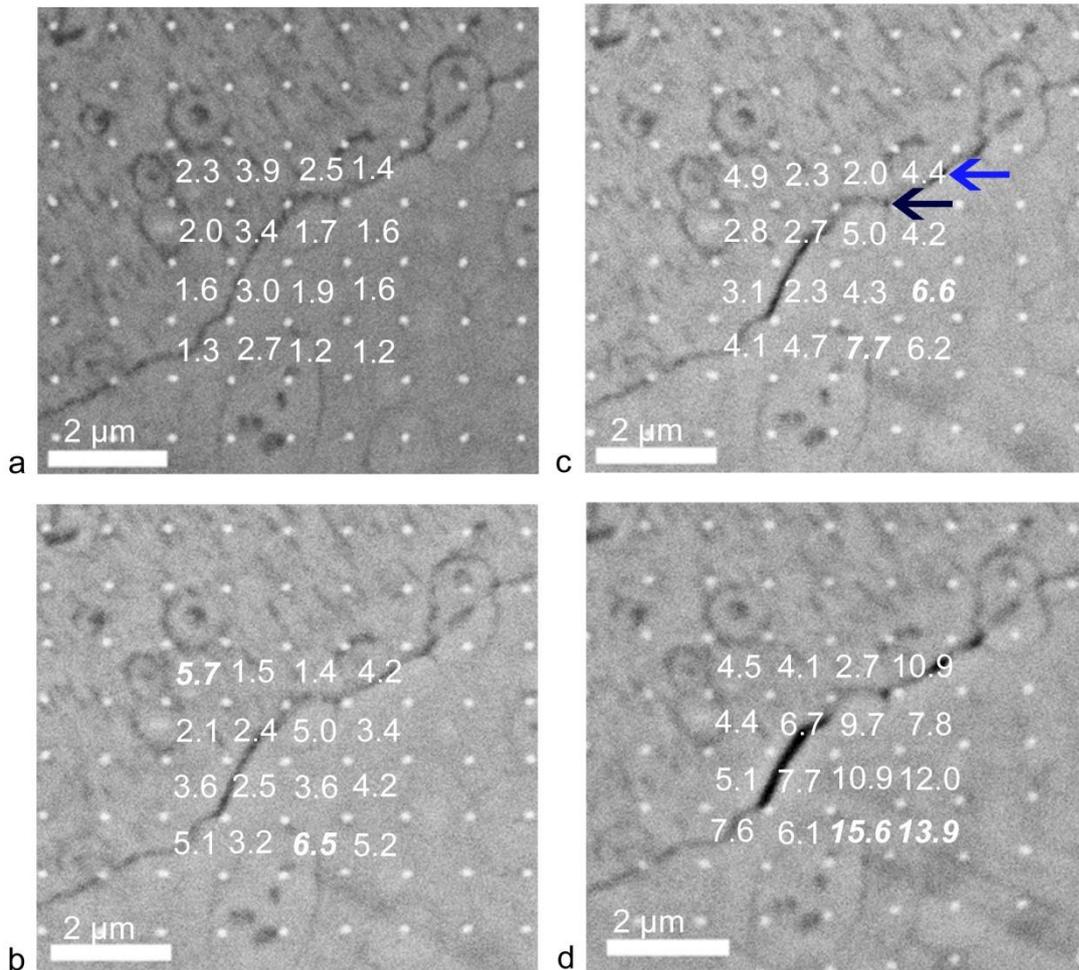


Figure IV.18: Images MEB en QBSD de l'ouverture O3 du joint de grain GB5 : après l'oxydation (a) puis pour une traction de 1.8% (b), 2.9% (c), 7.1% (f). Les valeurs de $\varepsilon_{xy \max}$ (en %) sont notées en blanc. Les PC sont en italique. Les flèches indiquent des sites d'initiation de la fissuration intergranulaire.

Critère 2 : désorientation du joint de grain par rapport à sa position idéale

Les joints de grain ouverts sont de plusieurs types : $\Sigma 3$ (GB4), $\Sigma 45b$ (GB5) ou indéterminés (GB6, GB7, GB8) (cf. IV.2). GB4, GB5 et GB8 ont amorcé leurs ouvertures entre 0.7% et 1.8% et les joints de grain GB6 et GB7 entre 1.8% et 2.9%.

Le joint de grain GB1, de type $\Sigma 3$, n'a pas fissuré contrairement à GB4. En faisant un parallèle avec les études sur la corrosion sous contrainte intergranulaire de l'alliage 600 [143], nous pouvons en déduire que GB1 est résistant à la fissuration du fait du très faible écart entre sa désorientation ($\eta_{GB1}=59.6^\circ$) et sa valeur idéale ($\eta=60^\circ$) alors que GB4 est sensible en raison de sa plus forte désorientation $\eta_{GB4}=55.6^\circ$

Critère 3 : Orientation d'un joint de grain par rapport à l'axe de traction

Nous allons maintenant étudier le dernier cas de fissuration de joint de grain : GB8 a fissuré alors qu'il n'y avait aucune inclusion sur le joint de grain (Figure IV.19).

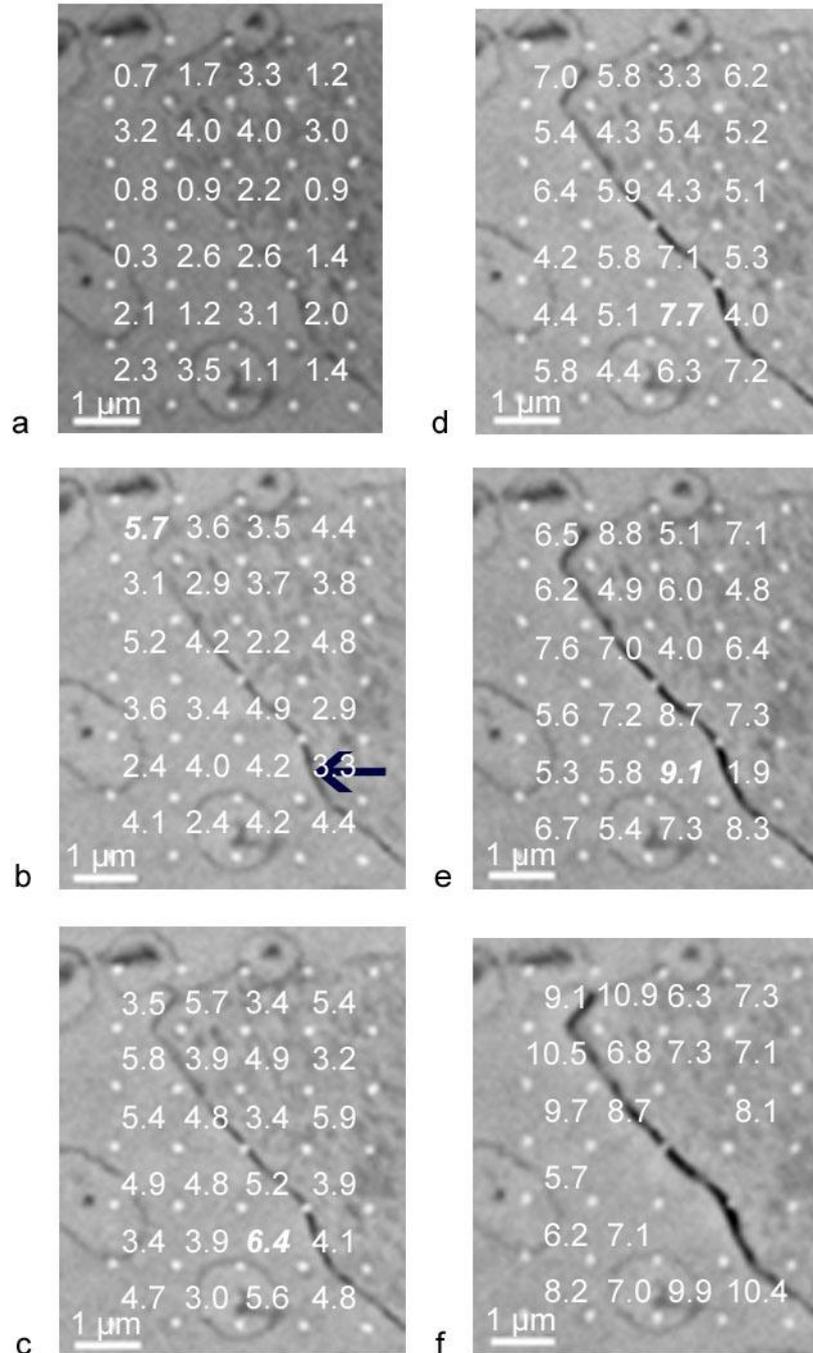


Figure IV.19: Suivi de la fissuration de GB8 au cours de la traction (oxydation (a), 1.8% (b), 2.9% (c), 3.8% (d), 4.8% (e), 7.1% (f)). Les valeurs de $\epsilon_{xy \max}$ (en %) sont notées en blanc. Les PC sont en italique. La flèche indique un site d'initiation de la fissuration intergranulaire.

Pour les deux premiers niveaux de traction, les valeurs de déformation (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_1 , ϵ_2) au voisinage du joint de grain sont supérieures à la moyenne sans être des PC. Les plus fortes

valeurs de ε_{xx} sont concentrées au niveau de la zone d'initiation de l'ouverture O_6 de GB8 (flèche bleue de la Figure IV.19b) : $\varepsilon_{xx}=5.90\%$, 5.04% , 4.95% .

GB8 est de type indéterminé et possède une désorientation $\eta_{GB8}=37.6^\circ$. Le joint GB2 qui a les mêmes propriétés n'a pas fissuré. La différence de comportement provient de l'inclinaison des joints de grain avec l'axe de traction. GB2 forme un angle $\zeta \approx 20^\circ$ avec l'axe de traction X tandis que GB8 est incliné de $\zeta=50^\circ$ par rapport à l'axe X.

Les fortes valeurs de déformation ainsi que la désorientation du joint de grain par rapport à l'axe de traction sont donc des paramètres significatifs pour établir un critère d'alerte sur la bonne tenue du joint de grain.

Ce paragraphe a révélé que l'oxydation a engendré une diminution de la ductilité de l'alliage, caractérisée par l'ouverture de joints de grain, visible pour $\varepsilon_{macro} \geq 1.8\%$. La résistance des joints de grain est donc diminuée par l'oxydation et permet ainsi une rupture fragile des joints oxydés, comme démontré par FUJII [144].

Les zones de fortes déformations engendrées par la traction ne sont pas uniquement concentrées aux joints de grain, mais aussi aux bandes de cisaillement intra et transgranulaires.

L'étude statistique a montré que la déviation standard du cisaillement maximal augmente avec la traction impliquant une diminution de la probabilité des événements les plus courants et une augmentation du poids de la queue de la distribution.

L'évolution des points chauds, déduits des histogrammes de $\varepsilon_{xy \max}$, met en avant un phénomène de diffusion des PC, créant ainsi des chemins de cisaillement et des aires chaudes. Ces dernières sont localisées au niveau de joints de grain ouverts.

Les observations MEB ont montré que le premier site d'initiation de fissure est déjà apparent pour une traction de 1.8% avec un cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ de 5%. La probabilité d'obtenir cette déformation est évaluée à 6% pour une traction de 1.8%.

Les points chauds ne sont pas localisés sur les joints de grain mais à leur proximité. Des PC avec $\varepsilon_{xy \max}=28\%$ sont notamment mesurés à des distances de 4 μm des fissures pour la traction de 7.1%.

De plus, la traction de 7.1% a généré des zones de cisaillement $\varepsilon_{xy \max}$ qui atteignent 27% en dehors des joint de grain présentant des craquellements de la couche externe du film d'oxydes sans fissuration visible dans la couche sous jacente. L'oxyde s'accommode ainsi à la contrainte locale.

Cette étude montre que le type de joint de grain n'est pas le seul paramètre de vulnérabilité dans la fissuration intergranulaire. En effet, la présence d'une inclusion sur un joint de grain facilite l'initiation de la fissuration. La probabilité d'obtenir une inclusion sur un joint de grain reste forte $\approx 20\%$.

La désorientation η du joint de grain ainsi que son inclinaison ζ par rapport à l'axe de sollicitation de la contrainte et la présence de fortes déformations locales sont aussi à considérer lors de l'initiation d'une ouverture de joint de grain.

IV.5. Conclusion

Les premières expériences ont permis de confirmer la présence d'une contrainte lors de la croissance de la couche d'oxydes ainsi que le caractère mixte de l'oxydation en la réalisant sous vide afin de supprimer l'influence du milieu d'exposition.

Le cisaillement maximal induit par la croissance d'une couche d'oxydes, obtenue après une exposition de 250h en milieu primaire ($t_{ci}=17$ nm), est d'environ 2% avec des points chauds pouvant atteindre 12%. Les cartographies révèlent des fluctuations de la déformation. L'inhomogénéité des déformations du 3^{ème} ordre indique que le métal à l'interface métal/oxyde possède des différences de propriété mécanique à l'échelle subgranulaire dues soient à une modification du métal, soient à l'inhomogénéité de la couche d'oxydes (chimie, morphologie, stratification).

L'étude statistique de $\varepsilon_{xy \max}$ a mis en lumière la distribution asymétrique des données suivant la loi de Burr. Elle révèle la présence d'événements rares avec environ 5% des événements qui ont une déformation au-delà de la loi normale.

A ce stade, les grains n'ont aucune influence du point de vue mécanique. Mais l'oxydation a suffisamment fragilisé certains joints de grain pour que l'ajout d'une faible sollicitation mécanique extérieure ($\varepsilon_{\text{macro}}=1.8\%$) parvienne à initier une fissuration intergranulaire traversant aussi la couche d'oxydes. Ceci peut expliquer en partie l'initiation de la corrosion sous contrainte intergranulaire (IGSCC) dont l'alliage 600 est victime en fonctionnement.

Lors de la traction, les zones de forte déformation ne sont pas cette fois-ci concentrées aux environs des joints de grain. En effet, l'oxydation a permis de faire ressortir des bandes inter et transgranulaires de fort cisaillement pouvant correspondre à des bandes de glissement.

L'évolution des PC déterminés à l'issue de l'analyse statistique révèle un phénomène de percolation : certains PC discrets forment des chemins de diffusion avant de s'agglomérer en aire chaude.

En se focalisant sur le comportement des joints de grain lors de la traction, nous avons remarqué que plusieurs types de joints de grain ont perdu leur ductilité sont l'effet de l'oxydation indépendamment de la densité de dislocation initiale. Des études précédentes ont démontré que même si les joints de grain $\Sigma 3$ sont résistants à la fissuration par CSC [145], ils peuvent s'ouvrir s'ils sont fortement déviés de leur désorientation idéale (60°) [143]. Nous avons obtenu des résultats équivalents. Mais, d'autres joints de grain de natures indéterminées et avec la même désorientation ont réagi de façon opposée. Ces comportements pourraient s'expliquer par la différence d'orientation des grains, et/ou par l'orientation du joint de grain par rapport à l'axe de traction (le joint non ouvert étant le plus proche de l'axe de traction).

CHAO [104] a mené une étude sur l'alliage 600 non oxydé mais déformé plastiquement de 1% par une traction uniaxiale où il a comparé les déformations résiduelles avec les densités de dislocation au niveau de différents types de joint de grain. Il en a conclu que de fortes densités de dislocation au niveau d'un joint de grain fortement désorienté ($\eta \approx 60^\circ$) devaient être les premiers précurseurs de l'amorçage de la CSC intergranulaire. Nos observations précédentes ont démontré que même des joints de grain plus faiblement désorientés sont susceptibles de s'ouvrir sous l'effet d'une sollicitation extérieure. L'hypothèse de CHAO est donc trop restrictive pour définir les potentiels précurseurs de la CSC intergranulaire. La nature du joint de grain (type et désorientation) n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte lors de la fragilisation d'un joint de grain par l'oxydation.

Nous avons remarqué, conformément à d'autres études [137, 146, 147], qu'une inclusion au niveau d'un joint de grain peut être un site d'initiation de la fissuration intergranulaire et qu'elle bloque la propagation de la fissure même si elle est soumise à une forte déformation locale ($\epsilon_1=13\%$, $\epsilon_2=-9\%$, $\epsilon_{xy \max}=11\%$). La présence du carbure engendrerait donc une augmentation de la plasticité localement empêchant ainsi la propagation de la fissure.

L'ouverture d'un joint de grain semble contrôlée par 1 paramètre prépondérant :

- une déformation locale au minimum de 5%,

associé à au moins l'un des 3 critères significatifs :

- la présence d'inclusion le long du joint de grain
- un joint de grain éloigné de sa désorientation idéale η ,
- un joint de grain fortement désorienté par rapport à l'axe de traction.

Nous pouvons estimer la probabilité d'obtenir une fissuration d'un joint de grain de la façon suivante :

$$p_{fiss}(\epsilon_{macro}) = p_{GB}(\epsilon_{xy \max} > 5\%) \left[p_{inclusion} + p_{\eta} + p_{\xi} \right]$$

avec $p_{GB}(\epsilon_{xy \max} > 5\%)$ la probabilité d'obtenir $\epsilon_{xy \max} > 5\%$ sur un joint grain, telle que :

$$p_{GB}(\epsilon_{xy \max} > 5\%) = \begin{cases} 0 & \text{si } \epsilon_{loc} < 5\% \\ 1 & \text{si } \epsilon_{loc} \geq 5\% \end{cases}$$

$p_{inclusion}$ la probabilité d'avoir une inclusion sur un joint de grain, telle que :

$$p_{inclusion} = \begin{cases} 0 & \text{si absence d'inculsion sur le joint de grain} \\ 1 & \text{si présence d'inculsion sur le joint de grain} \end{cases}$$

p_{η} la probabilité d'obtenir un grain éloigné de sa désorientation idéale, telle que :

$$p_{\eta} = \begin{cases} 0 & \text{si } \eta = \eta_{ideal} \\ 1 & \text{si } \eta \neq \eta_{ideal} \end{cases}$$

p_{ξ} la probabilité d'avoir un joint de grain fortement désorienté par rapport à l'axe de traction telle que

$$p_{\xi} = \begin{cases} 0 & \text{si } \xi = 0^\circ \\ 1 & \text{si } \xi = 90^\circ \end{cases}$$

Ce chapitre a permis de quantifier localement une déformation induite par la croissance de la couche d'oxydes $\varepsilon_{xy\max} \approx 2\%$ (pour une oxydation de 250h). La quantification de cette déformation à différentes durées d'exposition permettrait de suivre son évolution et de la relier à la cinétique de croissance de la couche d'oxydes.

Cette étude a souligné la modification de comportement de l'alliage 600 (perte de ductilité) après son oxydation face à une sollicitation mécanique extérieure.

L'ajout des contraintes mécaniques de fonctionnement aux contraintes de croissance ; le type de joint de grain fragilisé et sa désorientation par rapport à la contrainte ; la présence d'inclusion sont les 4 critères retenus comme significatifs pour expliquer l'initiation de la fissuration intergranulaire. Le processus autre que mécanique, comme la dissolution locale de l'oxyde, est lui aussi à considérer mais avec une échelle moindre.

L'origine de certaines observations (fluctuation des valeurs, craquellement localisée de la couche externe) n'est pas clairement identifiée. La diminution de la taille des jauges pourrait permettre de mettre en évidence des phénomènes sous-jacents ; mais pour cela il faudrait améliorer l'état de surface du métal avant la lithographie au risque d'obtenir des clichés EBSD de moindre qualité.

Synthèse et discussion

V. CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était de contribuer à la compréhension de l'effet de la croissance de la couche d'oxydes obtenue après une exposition en milieu primaire simulé, sur la tenue mécanique de l'alliage 600, notamment au niveau des joints de grain et de déterminer des critères nécessaires de fissuration.

Ce dernier chapitre effectue un bilan des principaux résultats, tout particulièrement sur la description de la couche d'oxydes et des propriétés mécaniques locales de l'alliage contraint soit par traction ou par la croissance de l'oxyde. Notre analyse porte sur la détermination des facteurs favorables à l'initiation de l'ouverture d'un joint de grain. A l'issue de ce bilan, nous proposerons des perspectives d'étude.

V.1. Description de la couche d'oxydes

Le déroulement de certains travaux de ce mémoire nous imposait de connaître, en premier lieu, l'épaisseur et donc la stratification de la couche d'oxydes sans utiliser de technique destructive.

Au chapitre II, nous avons donc caractérisé des échantillons oxydés en milieu primaire simulé par les techniques habituelles ex-situ (AFM, MEB, MET, EDX) afin d'obtenir la morphologie, la composition chimique ainsi que les épaisseurs des différentes couches d'oxydes.

Les observations MEB et AFM ex-situ de la surface des échantillons oxydés en milieu primaire montrent que la couche d'oxydes externe diffère selon les grains et les conditions d'exposition (cf. II.4). Cette couche est constituée soit de filaments surmontés de cristallites éparses, soit en majorité de cristallites. Un échantillon d'alliage 600 oxydé 500h à 325°C en autoclave Titane est constitué d'une couche externe de cristallites de composition proche de la ferrite. La couche interne est riche en chrome. La couche supérieure (couche de spinelles interne) est constituée de petites cristallites de NiCr_2O_4 et de NiFe_2O_4 tandis que la couche inférieure est constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Le substrat sous-jacent présente une zone déchromée dont la composition s'avère très proche du nickel pur.

Nos résultats expérimentaux confrontés avec les données bibliographiques nous conduisent à la représentation schématique suivante de la couche d'oxydes (Figure V.1).

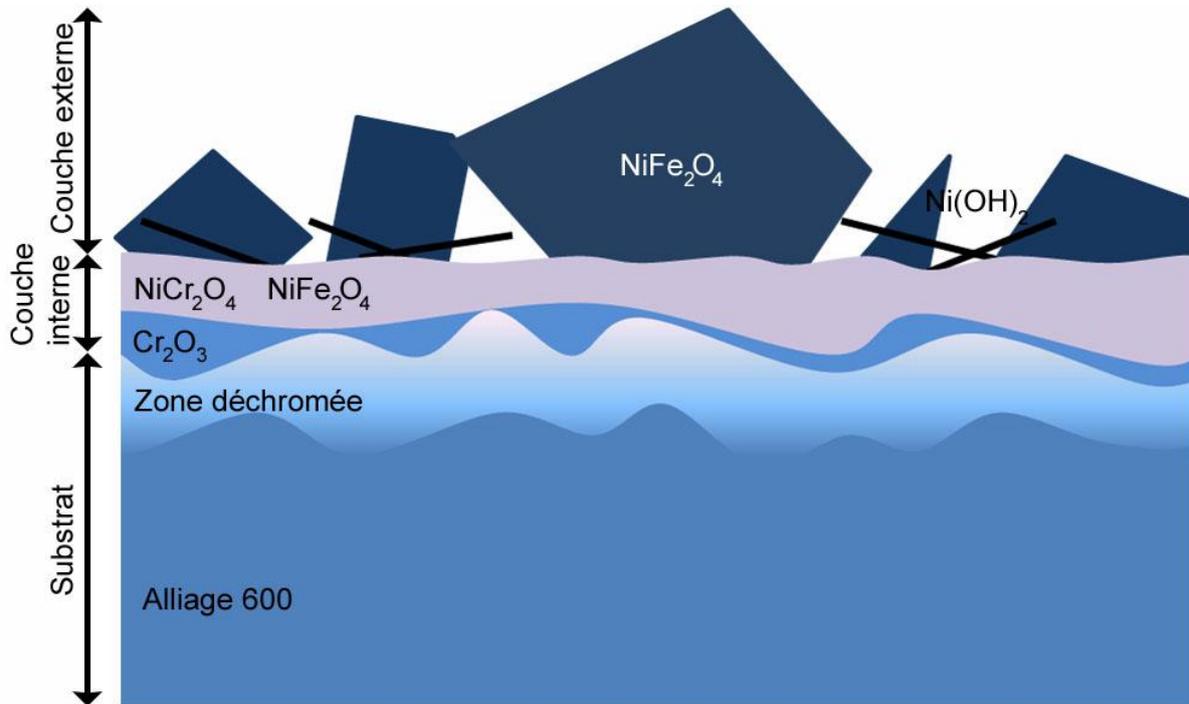


Figure V.1: Représentation de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu primaire simulé couplant les résultats expérimentaux de cette thèse avec les données bibliographiques.

Nous avons pu caractériser optiquement par ellipsométrie spectroscopique cette stratification. La couche d'oxydes a pu être modélisée optiquement par un modèle à 3 couches permettant de mesurer les épaisseurs du substrat déchromé, des couches interne et externe. La couche interne, considérée comme non absorbante, a un indice de réfraction optique fixe n de 1.7, tandis que la couche externe a des indices optiques variables suivant λ . Par la suite, nous avons simplifié ce modèle en regroupant les couches déchromée et interne en une couche équivalente, d'indices optiques dépendant de λ .

L'obtention des indices optiques, outre le fait de mesurer de manière non invasive l'épaisseur de l'oxyde, a permis de déterminer des cinétiques de croissance in-situ avec succès dans la thèse du Dr Proust [92].

V.2. Rappel de la méthode d'analyse et mise en application

L'étude des déformations (induites par l'oxydation et/ou par une traction) a orienté le choix de la méthode d'analyse vers une technique locale. Nous avons développé et adapté la technique basée sur des marqueurs locaux (nanoplots) à nos conditions d'utilisation.

Cette technique, basée sur l'utilisation des nanoplots comme marqueurs locaux de position, permet de mesurer le tenseur de déformations surfaciques à l'échelle sub-granulaire (de 3^{ème} ordre).

Les résultats ont été représentés de deux manières :

- sous forme de cartographie de déformation avec une résolution de 1 μm permettant de localiser les points de haute déformation. Le combiné de cette analyse mécanique avec l'analyse EBSD permet de localiser les déformations en fonction de la microstructure de l'échantillon.
- sous forme d'une analyse statistique.

Au chapitre III, l'analyse statistique des déformations engendrées par une traction a montré la présence des événements rares que les cartographies ont localisé au niveau des joints de grain. Ces observations ne sont pas reliées aux modifications cristallographiques du matériau. Mais elles ont confirmé le caractère ductile de l'alliage 600 non oxydé.

Ces zones de fort gradient de déformation peuvent être importantes dans l'initiation de la fissuration intergranulaire. En effet, des déformations au niveau des joints de grain fortement désorientés par rapport à l'axe de traction ont un profil asymétrique, ceci peut influencer la vulnérabilité du joint de grain.

Les cartographies de déformation ont également démontré que le comportement mécanique du matériau est relié à l'orientation cristallographique.

V.3. Fissuration de l'échantillon oxydé

V.3.1. Influence de l'oxydation

Nos expériences au Chapitre IV simulant le milieu primaire ont tout d'abord confirmé le caractère mixte (anionique et cationique) de la croissance de la couche d'oxydes sur l'alliage 600.

Les déformations engendrées lors de l'oxydation ont été mesurées par la méthode des nanojagues. Nous avons alors focalisé notre réflexion sur le cisaillement maximal qui s'est avéré être le paramètre mécanique le plus représentatif de la réponse globale du matériau.

L'oxydation induit une déformation quantifiable qui s'élève à $\varepsilon_{xy \text{ max}}=2\%$ pour une exposition de 250h, soit une épaisseur de couche interne de 17 nm. La déformation n'est pas reliée à la cristallographie du matériau. L'analyse suivant ε_{xx} et ε_{yy} , montre une anisotropie ($\varepsilon_{yy} > \varepsilon_{xx}$) avec une déformation préférentiellement « orientée » perpendiculairement au fût de l'éprouvette et influencée soit par la forme de l'échantillon, soit par la texture du matériau.

Notre étude s'est alors orientée sur l'analyse de l'occurrence des fluctuations des déformations à l'échelle sub-granulaire localisées sur des distances inférieures au micron. L'origine de ces fluctuations a été attribuée soit à une modification du métal, soit à une inhomogénéité de la couche d'oxydes (chimie, morphologie, stratification).

Nous avons alors quantifié le degré d'organisation du cisaillement en surface. L'histogramme de $\varepsilon_{xy \max}$ a montré une forte asymétrie de la distribution avec la présence d'une queue caractéristique d'une loi statistique de type Burr :

$$f(\varepsilon) = mk \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right)^{m-1} \beta^{-1} \left(1 + \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right)^m \right)^{-k-1} \quad (\text{Eq.V 1})$$

Avec 2 paramètres de forme positifs k et m et un paramètre d'échelle β .

Cette statistique a servi à définir une valeur seuil ($\varepsilon_{\text{seuil}} = \bar{\varepsilon} + 2\sigma = 4.55\%$), au delà de laquelle les points chauds (PC) sont présents dans la queue de haute déformation. Ces points chauds sont discrets et leur probabilité de présence lors de l'oxydation en milieu primaire simulé a été évaluée à 4%

V.3.2. Fissuration des GB lors d'une traction

Pour évaluer si les PC doivent être considérés comme des défauts jouant un rôle dans l'initiation de la fissuration, l'échantillon oxydé a été plastiquement déformé jusqu'à 7.1% afin de suivre l'évolution et l'éventuelle accumulation de $\varepsilon_{xy \max}$.

D'un point de vue qualitatif, les joints de grain de l'alliage 600 ont été fragilisés par l'oxydation. Une faible sollicitation mécanique suffit alors à amorcer des fissures intergranulaires :

- un cisaillement maximal moyen de 3.25% vient s'ajouter aux 2% déjà présents après oxydation.

L'ouverture d'un joint de grain est corrélée avec la fissuration de l'oxyde. En revanche, la présence initiale de fortes densités de dislocation du substrat au voisinage des joints de grain ne joue pas de rôle prépondérant dans leur ouverture. Le fait que, localement, des déchirures de la couche d'oxydes externe aient été visibles sans fissuration de la couche de cristallites sous jacente indique que l'oxyde s'accommode ainsi à la contrainte locale.

Les cartographies des déformations suivant $\varepsilon_{xy \max}$ durant la traction ont révélé que les zones de forts cisaillements ne sont plus uniquement concentrées aux joints de grain, contrairement à la traction du matériau nu. Les bandes de cisaillement intra et transgranulaires observées ne sont pas reliées aux bandes de glissement du matériau.

L'étude statistique à l'échelle subgranulaire a permis de quantifier la dispersion des déformations. Les paramètres d'une loi statistique de Burr ont pu être identifiés. Plus la sollicitation en tension augmente, plus la probabilité des événements les plus courants diminue au profit d'une augmentation du poids de la queue de la distribution. La cartographie de déformation a pu montrer la percolation des PC. Les PC créés lors de la traction ne sont pas distribués spatialement comme ceux de l'oxydation. La présence de PC aux alentours d'un joint de grain n'implique pas obligatoirement son ouverture. De même, des joints de grain fissurés ont été observés sans présence de PC à proximité. Les PC ne peuvent donc pas être considérés comme des défauts susceptibles d'entraîner directement la perte du matériau.

C'est au fur et à mesure de la traction que le caractère discret de la distribution des PC disparaît pour laisser place à la création de chemin de cisaillement. Au final, nous obtenons des aires chaudes centrées au niveau de 2 joints de grain fissurés.

De notre réflexion sur les joints de grain fissurés, nous avons sélectionné 4 paramètres influençant dans la fissuration intergranulaire :

- (i) Un cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ supérieur à 5%,
- (ii) La désorientation η du joint de grain peut jouer un rôle si elle est éloignée de sa désorientation idéale, notamment pour les joints de grain de type $\Sigma 3$ ($\eta_{\text{idéal}}=60^\circ$) qui deviennent alors plus sensibles aux sollicitations extérieures.
- (iii) L'orientation ζ du GB par rapport à l'axe de la contrainte est aussi un facteur : un joint de grain fortement désorienté par rapport à l'axe de déformation sera plus susceptible de fissurer que celui proche de l'axe.
- (iv) Nous avons remarqué, conformément à d'autres études, qu'une inclusion au joint de grain facilite l'initiation de la fissuration tout en bloquant la propagation de son côté. La plasticité de l'inclusion est alors supérieure au métal, empêchant ainsi la propagation de la fissure. La présence affaiblit aussi la ductilité à la jonction de l'inclusion avec le joint de grain, créant ainsi dans la matrice un point faible qui facilite l'initiation de la fissuration intergranulaire.

Tout en n'étant pas un facteur obligatoire, notre étude a aussi montré que des joints de grain fissurés pouvaient induire à leur voisinage des zones de fortes déformations.

Cette conclusion n'apporte pas à un critère d'alerte précis mais une somme de facteurs à prendre en compte.

V.4. Les implications pour AREVA :

L'oxydation a un rôle important dans l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 lors de son utilisation en REP. En effet, l'alliage 600 est victime des déformations induites en surface par son oxydation ainsi que de la fragilisation des joints de grain oxydés.

Notre étude a démontré que, localement, un cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ de 5% suffisait à entraîner l'ouverture d'un joint de grain. L'action conjuguée de l'oxydation avec les contraintes de fonctionnement permet donc la rupture fragile des joints de grain en service.

Ceci s'ajoute donc aux facteurs d'initiation de la corrosion sous contrainte intergranulaire (IGSCC) dont l'alliage 600 est victime en service.

V.5. Perspectives

Ce travail a servi, dans un premier temps, à démontrer la faisabilité de notre technique d'analyse locale, puis, à débiter la quantification locale de la déformation induite par l'oxydation en milieu primaire.

Des études plus poussées pourront permettre d'affiner nos résultats et surtout d'effectuer une véritable étude statistique sur les fissurations. Quatre perspectives principales se dégagent :

La première consiste à quantifier les déformations induites par l'oxyde pour différentes durées d'exposition. Celle-ci permettra de suivre l'évolution des déformations en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxydes et de comparer les lois d'évolutions à la cinétique de croissance de l'oxyde mesurée optiquement.

La deuxième approche est de déterminer un critère statistique d'alerte de fissuration en effectuant un plus grand nombre de mesure en variant les conditions d'oxydation et de traction. Cette étude sera semblable aux études de probabilité de rupture d'un matériau fragile [108-113]. Elle pourra être menée suivant 2 orientations :

- La statistique peut être réalisée comme ici à partir d'une traction. Dans ce cas, il suffit d'oxyder ensemble tous les échantillons. La déformation critique correspondrait à la déformation mesurée au niveau de la première zone d'initiation de la fissuration.
- Afin d'être proche de la réalité, la déformation critique peut être déterminée à partir de la corrosion sous contrainte intergranulaire (IGSCC) en milieu primaire. Cela nécessiterait de reproduire le même milieu (chimie) et les mêmes conditions d'exposition (température, pression) pour toutes les durées d'expérience afin de ne pas faire varier les autres paramètres. Il faudrait également stopper l'oxydation au moment de l'initiation d'une fissure, chose parfaitement aléatoire à l'heure actuelle.

La troisième voie sera de relier la quantification de la déformation à la chimie locale, notamment la concentration de chrome qui aurait une influence sur l'IGSCC [148].

Enfin, toutes ces mesures expérimentales sur la quantification locale des déformations intéressent les théoriciens. En diminuant la taille des jauges, nous pourrions mettre en évidence des phénomènes sous-jacents. Ces résultats expérimentaux seront comparés à des calculs de modélisation effectués par éléments finis permettant ainsi de confirmer les modèles utilisés. La connaissance des champs de déformation permettra d'obtenir des lois locales de comportement et de les comparer avec celles des matériaux massifs. Ce travail a déjà été initié mais non présenté ici.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Coriou H, Grall L, Le Gall Y, al. Stress corrosion cracking of Inconel 600 in high temperature water. troisième colloque de métallurgie sur la corrosion. Saclay: North Holland Publishing Co, 1959. p.161.
- [2] Coriou H. Les problèmes de la corrosion sous contrainte dans les installations nucléaires. Bulletin d'informations scientifiques et techniques du Commissariat à l'Energie Atomique 1969;139:3.
- [3] Bernard N, Pébère N, Richard C, Wéry M. Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [4] Berge P, Donati JR. Materials requirements for pressurized water reactor steam generator tubing. Journal Name: Nucl. Technol.; (United States); Journal Volume: 55:1 1981:Medium: X; Size: Pages: 88.
- [5] Carrette F. Relachement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée. vol. Thèse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [6] Carrette F, Lafont MC, Legras L, Guinard L, Pieraggi B. Analysis and TEM examinations of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to PWR environment. Materials at High Temperatures 2003;20:581.
- [7] Gardey S. Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire - contribution à la compréhension des mécanismes. vol. Thèse: Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [8] Machet A, Galtayries A, Zanna S, Klein L, Maurice V, Jolivet P, Foucault M, Combrade P, Scott P, Marcus P. XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy. Electrochimica Acta 2004;49:3957.
- [9] Panter J. Etude de la CSC des alliages 690 et 600 en milieu primaire de REP influence des procédés de fabrication des tubes de générateurs de vapeur sur la phase d'amorçage. vol. Thèse: ENSCT, 2002.
- [10] Soustelle C, Foucault M, Combrade P. PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects. Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 1999.
- [11] Carrette F, Guinard L, Riquelme E, Pierragi B. Corrosion et relâchement des produits de corrosion de l'alliage 690 en conditions représentatives des circuits primaires. Matériaux 2002. Tours, 2002.
- [12] Marchetti-Sillans L. Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température: apport à la compréhension des mécanismes. ENSM Saint-Etienne, 2006.
- [13] Delabrouille F. Caractérisation MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base nickel: influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu. vol. Thèse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [14] Caron D. influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000. p.163.
- [15] Soustelle C. Etude sur le rôle du film dans les mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire. Ecole des Mines de Saint Etienne, 2000.
- [16] Laghoutaris P. Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris - ENSMP, 2009.
- [17] Kofstad P. High temperature Corrosion. Elsevier Applied Science 1988.

- [18] Knoll A, Smigiel E, Broll N, Cornet A. Study of high temperature oxidation kinetics of steel using grazing X-ray reflectometry. *Advances in X-ray Analysis (AXA) - Denver X-ray Conferences*, vol. 41: JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999. p.170.
- [19] Machet A. Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température. vol. Thèse: Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [20] Machet A, Galtayries A, Marcus P, Gelpi A, Brun C, Combrade P. Étude par spectroscopie XPS des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température sur des alliages de nickel *Journal de Physique IV* 2001;Pr1:79.
- [21] Carrette F, Lafont MC, Chatainier G, Guinard L, Pieraggi B. Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 degrees C. *Surface and Interface Analysis* 2002;34:135.
- [22] Hakiki N, Colin D, De Bouvier O, Picquenard E, Sagon G, Corset J, Cunha Belo MD. Etude des films d'oxyde formés sur les alliages à base nickel 600 et 690 et l'acier inoxydable 316L en milieu primaire. Contribution des expertises sur matériaux à la résolution des problèmes rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée Fontevraud: SFEN, 1994.
- [23] McIntyre NS, Zetaruk DG, Owen D. X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy. *Journal of the Electrochemical Society* 1979;126:750.
- [24] Panter J, Viguier B, Cloue JM, Foucault M, Combrade P, Andrieu E. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600. *Journal of Nuclear Materials* 2006;348:213.
- [25] Szklarska-Smialowska Z, Lai WK, Xia Z. Oxide films formed on alloy 600 in lithiated water at 25 to 350°C. *Corrosion* 1990;46:853.
- [26] Delabrouille F, Legras L, Vaillant F, Scott P, Viguier B, Andrieu E. Effect of the chromium content and strain on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized water reactors. In: T.R. Allen PJK, and L. Nelson editor. *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 2005.
- [27] Machet A, Galtayries A, Marcus P, Combrade P, Jolivet P, SCOTT P. XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water. *Surface and Interface Analysis* 2002;34:197.
- [28] Schütze M. Mechanical aspects of high-temperature oxidation. *Corrosion Science* 1993;35:955.
- [29] Schütze M. *Protective oxide scales and their breakdown*, 1991.
- [30] Huntz AM. Diffusion dans les couches d'oxydes en cours de croissance. *J. Phys. III France* 1995;5:1729.
- [31] Huntz-Aubriot A-M, Pieraggi B. *Oxydations des matériaux métalliques: Hermes science*, 2003.
- [32] Panicaud B, Grosseau-Poussard JL, Dinhut JF. On the growth strain origin and stress evolution prediction during oxidation of metals. *Applied Surface Science* 2006;252:5700.
- [33] Ernst F. Metal-oxide interfaces. *Reports: A Review Journal* 1995;R14:97.
- [34] Huntz AM. Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales. *Materials Science and Engineering A* 1995;201:211.
- [35] Pilling NB, Bedworth RE. The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals* 1923:529.
- [36] Panicaud B, Grosseau-Poussard JL, Dinhut JF. General approach on the growth strain versus viscoplastic relaxation during oxidation of metals. *Computational Materials Science* 2008;42:286.
- [37] Huntz AM, Liu C, Kornmeier M, Lebrun JL. The determination of stresses during oxidation of Ni: in situ measurements by XRD at high temperature. *Corrosion Science* 1993;35:989.

- [38] Macherauch E, Kloss KH. Origin, measurement and evaluation of residual stresses. The International Conference On Residual Stresses. Garmish-Partenkirchen, 1986. p.3.
- [39] Clausen B, Lorentzen T, Leffers T. Self-consistent modelling of the plastic deformation of f.c.c. polycrystals and its implications for diffraction measurements of internal stresses. *Acta Materialia* 1998;46:3087.
- [40] Kendig KL, Soboyejo WO, Miracle DB. Measurement of residual stresses in Ti-15-3 SCS-9 continuously reinforced composites using X-ray diffraction and a matrix etching technique. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995;32:669.
- [41] Pang JW, Holden TM, Mason TE. In situ generation of intergranular strains in an Al7050 alloy. *Acta Materialia* 1998;46:1503.
- [42] Wang XL, Wang YD, Stoica AD, Horton DJ, Tian H, Liaw PK, Choo H, Richardson JW, Maxey E. Inter- and intragranular stresses in cyclically-deformed 316 stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* 2005;399:114.
- [43] Wang YD, Peng RL, McGreevy R. High anisotropy of orientation dependent residual stress in austenite of cold rolled stainless steel. *Scripta Materialia* 1999;41:995.
- [44] Tolpygo VK, Dryden JR, Clarke DR. Determination of the growth stress and strain in alpha-Al₂O₃ scales during the oxidation of Fe-22Cr-4.8Al-0.3Y alloy. *Acta Materialia* 1998;46:927.
- [45] Sarioglu C, Schumann E, Blachere JR, Pettit FS, Meier GH. X-ray determination of stresses in alumina scales on high temperature alloys. *Materials at High Temperatures* 2000;17:109.
- [46] Schumann E, Sarioglu C, Blachere JR, Pettit FS, Meier GH. High-temperature stress measurements during the oxidation of NiAl. *Oxidation of Metals* 2000;53:259.
- [47] Goedjen JG, Shores DA, Stout JH. In-situ strain measurements in the Ni/NiO system during high temperature oxidation. *Materials Science and Engineering A* 1997;222:58.
- [48] Mougin J, Galerie A, Dupeux M, Rosman N, Lucazeau G, Huntz AM, Antoni L. In-situ determination of growth and thermal stresses in chromia scales formed on a ferritic stainless steel. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 2002;53:486.
- [49] Mougin J, Rosman N, Lucazeau G, Galerie A. In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination. *Journal of Raman Spectroscopy* 2001;32:739.
- [50] Doumalin P, Bornert M, Crepin J. Characterisation de la repartition de la deformation dans les materiaux heterogenes: Characterisation of the strain distribution in heterogeneous materials. *Mecanique & Industries* 2003;4:607.
- [51] Lagattu F, Bridier F, Villechaise P, Brillaud J. In-plane strain measurements on a microscopic scale by coupling digital image correlation and an in situ SEM technique. *Materials Characterization* 2006;56:10.
- [52] Man J, Obrtlík K, Polak J. Study of surface relief evolution in fatigued 316L austenitic stainless steel by AFM. *Materials Science and Engineering A* 2003;351:123.
- [53] Polak J, Man J, Obrtlík K. AFM evidence of surface relief formation and models of fatigue crack nucleation. *International Journal of Fatigue* 2003;25:1027.
- [54] Chandrasekaran D, Nygard M. Comparison of surface displacement measurements in a ferritic steel using AFM and non-local plasticity. *Materials Science and Engineering A* 2004;365:191.
- [55] Brethau T, Caldemaison D. Mise en évidence et mesure d'hétérogénéités de déformation plastique par une méthode de grilles. Colloque annuel de la SFME, 1982.
- [56] Vignal V, Finot E, Oltra R, Lacroute Y, Bourillot E, Dereux A. Mapping the 3D-surface strain field of patterned tensile stainless steels using atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* 2005;103:183.

- [57] Kempf D, Vignal V, Cailletaud G, Oltra R, Weeber J-C, Finot E. High spatial resolution strain measurements at the surface of duplex stainless steels. *Philosophical magazine* 2007;87:1379.
- [58] Liu YL, Fischer G. In situ measurement of local strain in a metal matrix composite by the object grating technique. *Scripta Materialia* 1997;36:1187.
- [59] Rae PJ, Goldrein HT, Bourne NK, Proud WG, Forde LC, Liljekvist M. Measurement of dynamic large-strain deformation maps using an automated fine grid technique. *Optics and Lasers in Engineering* 1999;31:113.
- [60] Miyamoto T, Nagashima K, Sakai N, Murakami M. Direct measurements of mechanical properties for large-grain bulk superconductors. *Physica C: Superconductivity* 2000;340:41.
- [61] Tanner DA, Robinson JS. Reducing residual stress in 2014 aluminium alloy die forgings. *Materials & Design* 2008;29:1489.
- [62] Dingley DJ, Wilkinson AJ, Meaden G, Karamched PS. Elastic strain tensor measurement using electron backscatter diffraction in the SEM. *Journal of Electron Microscopy* 2010;59:S155.
- [63] Jorge-Badiola D, Iza-Mendia A, Gutiérrez I. Evaluation of intragranular misorientation parameters measured by EBSD in a hot worked austenitic stainless steel. *Journal of Microscopy* 2007;228:373.
- [64] Kamaya M, Wilkinson AJ, Titchmarsh JM. Quantification of plastic strain of stainless steel and nickel alloy by electron backscatter diffraction. *Acta Materialia* 2006;54:539.
- [65] Wilkinson AJ, Clarke EE, Britton TB, Littlewood P, Karamched PS. High-resolution electron backscatter diffraction: an emerging tool for studying local deformation. *J. Strain Anal. Eng. Des.* 2010;45:365.
- [66] Wilkinson AJ, Dingley DJ, Meaden G. Strain Mapping Using Electron Backscatter Diffraction. In: Schwartz AJ, Kumar M, Adams BL, Field DP, editors. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer US, 2009. p.231.
- [67] Wilkinson AJ, Meaden G, Dingley DJ. High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: New levels of sensitivity. *Ultramicroscopy* 2006;106:307.
- [68] Wilkinson AJ, Meaden G, Dingley DJ. Mapping strains at the nanoscale using electron back scatter diffraction. *Superlattices and Microstructures* 2009;45:285.
- [69] Yoda R, Yokomaku T, Tsuji N. Plastic deformation and creep damage evaluations of type 316 austenitic stainless steels by EBSD. *Materials Characterization* 2010;61:913.
- [70] Miyamoto G, Shibata A, Maki T, Furuhashi T. Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis. *Acta Materialia* 2009;57:1120.
- [71] Sáez-Maderuelo A, Castro L, de Diego G. Plastic strain characterization in austenitic stainless steels and nickel alloys by electron backscatter diffraction *Journal of Nuclear Materials* 2010;doi:10.1016/j.jnucmat.2010.11.092.
- [72] Karimi A. Plastic flow study using the microgrid technique. *Materials Science and Engineering* 1984;63:267.
- [73] Mari D, Marti U, Silva PC. A new photolithographic technique to detect the local deformation of materials: application to WC---Co composites. *Materials Science and Engineering A* 1992;158:203.
- [74] Meurs PFM, Schreurs PJG, Peijs T, Meijer HEH. Characterization of interphase conditions in composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1996;27:781.

- [75] Moulart R, Rotinat R, Pierron F, Lerondel G. On the realization of microscopic grids for local strain measurement by direct interferometric photolithography. *Optics and Lasers in Engineering* 2007;45:1131.
- [76] Drevillon B, Perrin J, Marbot R, Violet A, Dalby JL. Fast polarization modulated ellipsometer using a microprocessor system for digital Fourier analysis. *Review of Scientific Instruments* 1982;53:969.
- [77] Jaspersen SN, Schnatterly SE. An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique. *Review of Scientific Instruments* 1969;40:761.
- [78] Abeles F. *Ann. Phys* 1950;5:596.
- [79] Born M. *Principles of optics*, 1999.
- [80] Azzam RMA, Bashara NM. *Ellipsometry and Polarized Light*. , 1977.
- [81] Bruggeman DAG. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Annal. Phys.* 1935;24:636.
- [82] Stchakovsky M. Conception et réalisation d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces. Université Paris-Sud Orsay, 1991.
- [83] Bevington. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, 1969.
- [84] Degueldre C, Fuks L, Schenker E. Pre-oxidation of stainless steel: a study by diffuse reflection spectroscopy. *Applied Surface Science* 1998;134:254.
- [85] Degueldre C, O'Prey S, Francioni W. An in-line diffuse reflection spectroscopy study of the oxidation of stainless steel under boiling water reactor conditions. *Corrosion Science* 1996;38:1763.
- [86] Johnson PB, Christy RW. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Physical Review B* 1974;9:5056.
- [87] Palik ED. *Handbook of Optical Constants of Solids*: Edward D. Palik.
- [88] Goodell WV, Coulter JK, Johnson PB. Optical constants of Inconel alloy films. *Journal of the Optical Society of America* 1973;63:185.
- [89] Dumont E, Dugnoille B, Petitjean JP, Barigand M. Optical properties of nickel thin films deposited by electroless plating. *Thin Solid Films* 1997;301:149.
- [90] DeltaPsi Software. In: Horiba, editor.
- [91] Vial A, Grimault AS, Macias D, Barchiesi D, de la Chapelle ML. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Physical Review B* 2005;71.
- [92] Proust A. Cinétique et mécanismes de relâchement du nickel dans le circuit primaire des réacteurs nucléaires REP. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [93] Clair A, Foucault M, Calonne O, Lacroute Y, Markey L, Salazar M, Vignal V, Finot E. Strain mapping near a triple junction in strained Ni-based alloy using EBSD and biaxial nanogauges. *Acta Materialia* 2011;59:3116.
- [94] Perusin S. Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et sur le comportement mécanique de matériaux métalliques. vol. Thèse: ENSIACET, 2004.
- [95] Pouchou J-L, Groupe G-M. *L'Analyse EBSD Principes et applications*, 2004.
- [96] Philibert J, Vignes A, Bréchet Y, Combrade P. *Métallurgie du minerai au matériau*, 1997.
- [97] Kobayashi S, Tsurekawa S, Watanabe T. Grain boundary hardening and triple junction hardening in polycrystalline molybdenum. *Acta Materialia* 2005;53:1051.
- [98] Schmid E, Boas W. *Plasticity of crystals with special reference to metals*. London: F. A. HUGHES & CO. LIMITED, 1950.

- [99] Britton TB, Biroasca S, Preuss M, Wilkinson AJ. Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti-6Al-4V alloy. *Scripta Materialia* 2010;62:639.
- [100] Field DP, Trivedi PB, Wright SI, Kumar M. Analysis of local orientation gradients in deformed single crystals. *Ultramicroscopy* 2005;103:33.
- [101] Kempf D. Caractérisation mécanique des surfaces et interfaces aux échelles micrométrique et nanométrique - Etude des processus d'oxydation et de piqûration. Dijon: Université de Bourgogne, 2007.
- [102] Clair A, Foucault M, Markey L, Brugier B, Vignal V, Finot E. Analyse statistique des déformations de l'alliage 600: quantification et localisation à l'échelle micro et macroscopique. *Matériaux* 2006. Dijon, 2006.
- [103] Clair A, Foucault M, Salazar JM, Vignal V, Finot E, Markey L. A methodology to deduce the microstructural spatial deformation of polycrystalline structures: application to the Alloy 600. In: Agüero A, Albella JM, Hierro MP, Phillibert J, Trujillo FJP, editors. *Diffusion in Materials - Dimat2008*, vol. 289-292. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2009. p.137.
- [104] Chao J, Mark A, Fuller MLS, McIntyre NS, Holt RA, Klassen RJ, Liu W. Study of residual elastic- and plastic-deformation in uniaxial tensile strained nickel-based Alloy 600 samples by polychromatic X-ray microdiffraction (PXM) and neutron diffraction methods. *Materials Science and Engineering: A* 2009;524:20.
- [105] Stoney GG. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 1909;82:172.
- [106] Knauss WG, Chasiotis I, Huang Y. Mechanical measurements at the micron and nanometer scales. *Mechanics of Materials* 2003;35:217.
- [107] Laconte J, Iker F, Jorez S, André N, Proost J, Pardoën T, Flandre D, Raskin JP. Thin films stress extraction using micromachined structures and wafer curvature measurements. *Microelectronic Engineering* 2004;76:219.
- [108] Lee TW, Lee CH. Statistical analysis for strength and spatial distribution of reinforcement in SiC particulate reinforced aluminum alloy composites fabricated by die-casting. *J. Mater. Sci.* 2000;35:4261.
- [109] Park I-G. Primary water stress corrosion cracking behaviors in the shot-peened Alloy 600 TT steam generator tubings. *Nuclear Engineering and Design* 2002;212:395.
- [110] Suresh Babu A, Jayabalan V. Weibull Probability Model for Fracture Strength of Aluminium (1101)-Alumina Particle Reinforced Metal Matrix Composite. *Materials Sciences & Technology* 2009;25:341.
- [111] Teng X, Mae H, Bai Y, Wierzbicki T. Statistical analysis of ductile fracture properties of an aluminum casting. *Engineering Fracture Mechanics* 2008;75:4610.
- [112] Tiryakioğlu M, Campbell J. Weibull Analysis of Mechanical Data for Castings: A Guide to the Interpretation of Probability Plots. *Metallurgical and Materials Transactions A*;41:3121.
- [113] Zahedi H, Emamy M, Razaghian A, Mahta M, Campbell J, Tiryakioğlu M. The Effect of Fe-Rich Intermetallics on the Weibull Distribution of Tensile Properties in a Cast Al-5 Pct Si-3 Pct Cu-1 Pct Fe-0.3 Pct Mg Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2007;38:659.
- [114] Graham-Brady L. Statistical characterization of meso-scale uniaxial compressive strength in brittle materials with randomly occurring flaws. *International Journal of Solids and Structures* 2010;47:2398.

- [115] Guo T, Chen Y-W. Field stress/displacement monitoring and fatigue reliability assessment of retrofitted steel bridge details. *Engineering Failure Analysis* 2011;18:354.
- [116] Huang J, Griffiths DV. Observations on FORM in a simple geomechanics example. *Structural Safety* 2011;33:115.
- [117] Rinaldi A, Peralta P, Krajcinovic D, Lai YC. Prediction of scatter in fatigue properties using discrete damage mechanics. *International Journal of Fatigue* 2006;28:1069.
- [118] Wingo D. Maximum likelihood methods for fitting the burr type XII distribution to multiply (progressively) censored life test data. *Metrika* 1993;40:203.
- [119] Nadarajah S. The model for fracture toughness. *Journal of Mechanical Science and Technology* 2008;22:1255.
- [120] Nadarajah S, Kotz S. On the alternative to the Weibull function. *Engineering Fracture Mechanics* 2007;74:451.
- [121] Nadarajah S, Kotz S. q exponential is a Burr distribution. *Physics Letters A* 2006;359:577.
- [122] Shao Q. Notes on maximum likelihood estimation for the three-parameter Burr XII distribution. *Computational Statistics & Data Analysis* 2004;45:675.
- [123] Kemdehoundja M, Dinhut JF, Grosseau-Poussard JL, Jeannin M. High temperature oxidation of Ni70Cr30 alloy: Determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering: A* 2006;435-436:666.
- [124] Kemdehoundja M, Grosseau-Poussard JL, Dinhut JF, Panicaud B. Growth stresses in alpha-Cr₂O₃ thermal oxide films determined by in situ high temperature Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 2007;102:093513.
- [125] Panicaud B, Grosseau-Poussard J-L, Kemdehoundja M, Dinhut J-F. Mechanical features optimization for [alpha]-Cr₂O₃ oxide films growing on alloy NiCr30. *Computational Materials Science* 2009;46:42.
- [126] Siab R, Huvier C, Kemdehoundja M, Grosseau-Poussard JL, Dinhut JF. On the relation between damage rate and stress level evolution in [alpha]-Cr₂O₃ thin films growing on Ni-33at%Cr. *Corrosion Science* 2009;51:2246.
- [127] Lewis PA. Distribution of Anderson-Darling Statistic. *Annals of Mathematical Statistics* 1961;32:1118.
- [128] Anderson TW, Darling DA. Asymptotic Theory of Certain "Goodness of Fit" Criteria Based on Stochastic Processes. *Ann. Math. Statist.* 1952;23:193.
- [129] Stephens MA. EDF Statistics for Goodness of Fit and Some Comparisons. *Journal of the American Statistical Association* 1974;69:730.
- [130] D'Agostino R, Stephens M. Goodness-of-Fit Techniques. In: Dekker M, editor. New York, USA., 1986. p.235–277.
- [131] Scholz FW, Stephens MA. K-Sample Anderson-Darling Tests. *Journal of the American Statistical Association* 1987;82:918.
- [132] Laio F. Cramer-von Mises and Anderson-Darling goodness of fit tests for extreme value distributions with unknown parameters. *Water Resources Research* 2004;40.
- [133] Shao Q, Wong H, XIA J, IP W-C. Models for extremes using the extended three parameter Burr XII system with application to flood frequency analysis. *Hydrological Sciences–Journal–des Sciences Hydrologiques* 2004;49:685.
- [134] Palumbo G, Lehigh E, Lin P. Applications for grain boundary engineered materials. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 1998;50:40.
- [135] Angelu TM, Paraventi DJ, Was GS. Creep and intergranular cracking behavior of nickel-chromium-iron-carbon alloys in 360°C water. *Corrosion* 1995;51:837.
- [136] Berge P. Corrosion intergranulaire d'un alliage du type Inconel 600 dans la vapeur d'eau. *Corrosion Science* 1970;10:185.

- [137] Bruemmer SM, Charlot LA, Henager CH. Microstructure and Microdeformation Effects on Igscc of Alloy-600 Steam-Generator Tubing. *Corrosion* 1988;44:782.
- [138] Bruemmer SM, Was GS. Microstructural and Microchemical Mechanisms Controlling Intergranular Stress-Corrosion Cracking in Light-Water-Reactor Systems. *Journal of Nuclear Materials* 1994;216:348.
- [139] Holden TM, Holt RA, Clarke AP. Intergranular strains in Inconel-600 and the impact on interpreting stress fields in bent steam-generator tubing. *Materials Science and Engineering A* 1998;246:180.
- [140] Holden TM, Holt RA, Tomé CN. Intergranular strains in Inconel-600. *Materials Science and Engineering A* 2000;282:131.
- [141] Rocher A, Cassagne T, Durbec V, Gomez Briceno D, Castano Marin ML, Gelpi A. The influence of chemical factors on the initiation of primary side IG-SCC in alloy 600 steam generator tubing. Colloque international No3. Fontevraud: SFEN, Paris, FRANCE (1994) (Monographie), 1994.
- [142] Scott PM. An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWRs. In: Bruemmer S, Ford P, Was G, editors. *Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*. 1999. p.3.
- [143] Gertsman VY, Bruemmer SM. Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys. *Acta Materialia* 2001;49:1589.
- [144] Fujii. K, Miura. T, Fukuya. K. Measurement of GB Strength-Oxidized GBs in Ni-base alloys. *Conférence privée* 2011.
- [145] Pan Y, Adams BL, Olson T, Panayotou N. Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy X-750. *Acta Materialia* 1996;44:4685.
- [146] Hertzberg J, Was G. Isolation of carbon and grain boundary carbide effects on the creep and intergranular stress corrosion cracking behavior of Ni-16Cr-9Fe-xC alloys in 360 °C primary water. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1998;29:1035.
- [147] Was GS, Lian K. Role of Carbides in Stress Corrosion Cracking Resistance of Alloy 600 and Controlled-Purity Ni-16% Cr-9% Fe in Primary Water at 360°C. *Corrosion* 1998;54:675.
- [148] Was G, Rajan V. The mechanism of intergranular cracking of Ni-Cr-Fe alloys in sodium tetrathionate. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1987;18:1313.

Annexes

ANNEXE 1 : NATURE DE LA COUCHE D'OXYDES FORMEE SUR LES ALLIAGES BASE NICKEL

Matériaux	Conditions d'oxydation	Techniques d'analyse	Composition des couches d'oxydes	Réf.
Alliage 600	Eau+LiOH+B 25 à 250°C	AES	Film d'oxyde composé de NiO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ T=100 à 150°C : Couche externe : MeO T≥ 200°C: Couche interne: MeO Couche externe: MeOOH ou Me(OH) ₂	[25]
Alliage 600	Milieu primaire 360°C	SDL, EDX, XPS	Couche externe : riche en fer et nickel Couche interne : riche en chrome, petites cristallites	[10]
Alliage 600	Eau+LiOH 280°C pH=10 168 heures	XPS	Couche externe : Ni(OH) ₂ Couche interne : oxyde de chrome Epaisseur totale ~ 20 nm	[19]
Alliage 600	Eau+LiOH+B 290°C	SDL XPS	t<1000 heures : Couche externe : oxyde de fer Couche interne : M ₃ O ₄ riche en chrome Epaisseur totale<100 nm t>1000 heures : M ₃ O ₄ , MO, M ₂ O ₃	[19]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire 350°C 2000 heures	SDL Raman	Couche externe : oxyde de fer et de nickel Couche interne : oxyde de chrome Epaisseur totale : 70 nm	[22]
Alliage 690	Milieu primaire dynamique 1000 et 2000 heures	SDL	Couche externe : cristaux enrichis en fer (32%) et chrome (58%) Couche interne : poreuse, riche en chrome (37%) Epaisseur totale 200 à 300 nm	[19]

Tableau A1.1: Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression

Matériaux	Conditions d'oxydation	Techniques d'analyse	Composition des couches d'oxydes	Réf.
Alliage 600 et 690	Milieu primaire dynamique 325 et 350°C	MEB/EDS SDL XPS	Couche externe : NiFe ₂ O ₄ (325°C) ou Ni(OH) (350°C) Couche interne : riche en chrome	[7]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire statique et dynamique 325°C	XPS SIMS MET	Couche externe : riche en chrome et en nickel pour le milieu dynamique et chrome fer milieu statique Couche interne : riche en chrome	[5] [11]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire statique 360°C 300 heures	MET MEB SIMS	Oxyde triple : Couche externe : spinelle NiFe ₂ O ₄ Couche interne : spinelle mixte Ni(Fe,Cr) ₂ O ₄ Couche à l'interface métal/oxyde interne : oxyde de chrome (5 nm)	[9] [24]

Tableau A1.2: Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (suite)

ANNEXE 2 : Indices optiques

A2.1 Indices optiques de l'alliage 600

eV	nm	n	k	ϵ'	ϵ''
4.13	300.01	1.29	2.40	-4.09	6.20
4.00	309.98	1.30	2.46	-4.37	6.38
3.88	319.98	1.30	2.53	-4.68	6.58
3.76	330.03	1.31	2.60	-5.01	6.82
3.65	339.99	1.32	2.67	-5.39	7.06
3.54	349.96	1.33	2.75	-5.78	7.34
3.44	360.02	1.34	2.84	-6.24	7.61
3.35	370.02	1.36	2.92	-6.65	7.93
3.26	380.00	1.39	2.99	-7.04	8.29
3.18	390.04	1.41	3.08	-7.49	8.66
3.10	399.98	1.44	3.16	-7.90	9.06
3.02	410.03	1.46	3.23	-8.30	9.47
2.95	420.03	1.49	3.31	-8.77	9.87
2.88	429.93	1.52	3.39	-9.15	10.33
2.82	440.00	1.55	3.47	-9.60	10.78
2.76	450.06	1.59	3.54	-10.02	11.28
2.70	460.08	1.63	3.61	-10.40	11.78
2.64	470.02	1.66	3.68	-10.80	12.26
2.58	480.03	1.71	3.75	-11.18	12.80
2.53	490.09	1.75	3.82	-11.53	13.34
2.48	499.97	1.79	3.89	-11.91	13.87
2.43	510.05	1.82	3.95	-12.29	14.35
2.38	520.10	1.86	4.01	-12.64	14.92
2.34	530.11	1.92	4.05	-12.72	15.56
2.30	540.04	1.96	4.12	-13.11	16.10
2.25	550.10	1.97	4.19	-13.68	16.52
2.21	560.04	2.00	4.25	-14.07	17.00
2.18	570.08	2.06	4.29	-14.19	17.69
2.14	579.95	2.09	4.35	-14.58	18.23
2.10	589.88	2.14	4.40	-14.77	18.82
2.07	599.87	2.17	4.46	-15.15	19.33
2.03	609.90	2.21	4.51	-15.44	19.91
2.00	619.96	2.24	4.57	-15.86	20.46
1.97	630.04	2.28	4.61	-16.02	21.04
1.94	640.13	2.33	4.65	-16.24	21.64
1.91	649.86	2.36	4.70	-16.50	22.15

1.88	659.89	2.39	4.74	-16.73	22.68
1.85	669.87	2.43	4.79	-17.02	23.25
1.82	680.16	2.46	4.84	-17.35	23.82
1.80	690.00	2.51	4.88	-17.50	24.51
1.77	700.13	2.55	4.91	-17.56	25.03

Tableau A2.1: Indices optiques de l'alliage 600 tenant compte de la rugosité

A2.2 Indices optiques des couches d'oxydes

A2.2.1 Couche oxyde seule

eV	nm	n	k
4.13	300.01	1.45	0.38
4.00	310.02	1.47	0.37
3.87	320.03	1.47	0.37
3.76	330.04	1.49	0.35
3.65	340.05	1.49	0.34
3.54	350.07	1.50	0.33
3.44	360.08	1.52	0.30
3.35	370.09	1.53	0.29
3.26	380.10	1.54	0.27
3.18	390.11	1.56	0.25
3.10	400.12	1.57	0.23
3.02	410.14	1.58	0.21
2.95	420.15	1.59	0.19
2.88	430.16	1.60	0.18
2.82	440.17	1.60	0.16
2.75	450.18	1.60	0.15
2.69	460.20	1.60	0.13
2.64	470.21	1.60	0.13
2.58	480.22	1.60	0.11
2.53	490.23	1.59	0.11
2.48	500.24	1.60	0.11
2.43	510.25	1.59	0.11
2.38	520.27	1.59	0.11
2.34	530.28	1.59	0.09
2.30	540.29	1.59	0.10
2.25	550.30	1.59	0.10
2.21	560.31	1.60	0.09
2.19	565.32	1.60	0.10
2.17	570.32	1.60	0.10
2.14	580.34	1.60	0.11

2.10	590.35	1.60	0.11
2.07	600.36	1.60	0.12
2.03	610.37	1.60	0.12
2.00	620.38	1.61	0.12
1.97	630.40	1.61	0.12
1.94	640.41	1.61	0.13
1.91	650.42	1.62	0.13
1.88	660.43	1.62	0.13
1.85	670.44	1.62	0.13
1.82	680.45	1.63	0.13
1.80	690.47	1.63	0.15
1.77	700.48	1.63	0.14

Tableau A2.2: Indices optiques de la couche d'oxydes du modèle monocouche

A2.2.2 Nickel

eV	nm	n	k
4.13	300	1.51	2.05
4.00	310	1.53	2.07
3.88	320	1.52	2.07
3.76	330	1.52	2.09
3.65	340	1.51	2.12
3.54	350	1.50	2.16
3.44	360	1.63	2.12
3.35	370	1.63	2.17
3.26	380	1.60	2.27
3.18	390	1.58	2.34
3.10	400	1.56	2.41
3.02	410	1.56	2.48
2.95	420	1.55	2.55
2.88	430	1.55	2.61
2.82	440	1.56	2.67
2.76	450	1.57	2.75
2.70	460	1.58	2.82
2.64	470	1.59	2.89
2.58	480	1.59	2.95
2.53	490	1.62	3.02
2.48	500	1.63	3.08
2.43	510	1.65	3.13
2.38	520	1.67	3.20
2.34	530	1.67	3.23
2.30	540	1.69	3.28
2.25	550	1.71	3.35

2.21	560	1.73	3.42
2.18	570	1.77	3.45
2.14	580	1.78	3.52
2.10	590	1.81	3.58
2.07	600	1.83	3.63
2.03	610	1.86	3.68
2.00	620	1.89	3.74
1.97	630	1.91	3.79
1.94	640	1.95	3.84
1.91	650	1.97	3.88
1.88	660	2.01	3.92
1.85	670	2.05	3.99
1.82	680	2.08	4.04
1.80	690	2.09	4.08
1.77	700	2.14	4.10

Tableau A2.3: Indices optiques de la couche mince de Nickel

A2.2.3 Couche externe

eV	nm	n	k
4.12	301	1.59	0.88
3.99	311	1.61	0.85
3.86	321	1.61	0.83
3.75	331	1.62	0.79
3.64	341	1.63	0.76
3.53	351	1.63	0.7
3.44	361	1.66	0.53
3.34	371	1.69	0.48
3.25	381	1.74	0.43
3.17	391	1.78	0.38
3.09	401	1.82	0.33
3.02	411	1.85	0.27
2.95	421	1.88	0.22
2.88	431	1.89	0.16
2.81	441	1.92	0.09
2.75	451	1.89	0.06
2.69	461	1.88	0.03
2.63	471	1.85	0.04
2.58	481	1.85	0.02
2.53	491	1.84	0.05
2.48	501	1.85	0.06

2.43	511	1.84	0.10
2.38	521	1.86	0.12
2.34	531	1.86	0.09
2.29	541	1.87	0.12
2.25	551	1.9	0.12
2.21	561	1.93	0.11
2.17	571	1.95	0.18
2.13	581	1.99	0.22
2.1	591	2.02	0.25
2.06	601	2.05	0.29
2.03	611	2.09	0.29
2	621	2.13	0.32
1.97	631	2.17	0.35
1.93	641	2.21	0.36
1.91	651	2.25	0.36
1.88	661	2.29	0.36
1.85	671	2.33	0.35
1.82	681	2.38	0.38
1.79	691	2.42	0.45
1.77	701	2.45	0.41

Tableau A2.4: Indices optiques de la couche d'oxydes externe du modèle à 3 couches

A2.2.4 Couche équivalente

eV	nm	n	k
4.12	301	1.41	0.16
3.99	311	1.41	0.17
3.86	321	1.42	0.17
3.75	331	1.43	0.18
3.64	341	1.44	0.18
3.53	351	1.45	0.19
3.44	361	1.46	0.22
3.34	371	1.47	0.23
3.25	381	1.47	0.23
3.17	391	1.48	0.23
3.09	401	1.49	0.23
3.02	411	1.5	0.23
2.95	421	1.51	0.23
2.88	431	1.52	0.22
2.81	441	1.54	0.22

2.75	451	1.55	0.2
2.69	461	1.56	0.19
2.63	471	1.56	0.17
2.58	481	1.56	0.16
2.53	491	1.56	0.14
2.48	501	1.56	0.13
2.43	511	1.55	0.13
2.38	521	1.54	0.12
2.34	531	1.55	0.11
2.29	541	1.54	0.1
2.25	551	1.54	0.1
2.21	561	1.54	0.09
2.17	571	1.53	0.09
2.13	581	1.53	0.09
2.1	591	1.52	0.09
2.06	601	1.52	0.08
2.03	611	1.51	0.08
2	621	1.51	0.08
1.97	631	1.51	0.08
1.93	641	1.5	0.08
1.91	651	1.5	0.07
1.88	661	1.5	0.07
1.85	671	1.5	0.07
1.82	681	1.49	0.07
1.79	691	1.49	0.07
1.77	701	1.49	0.07

Tableau A2.5: Indices optiques de la couche équivalente aux couches déchromée et interne

ANNEXE 3 : EBSD

A3.1 Mesure des orientations cristallographiques

L'orientation cristallographique d'un cristal par rapport à un repère fixe lié à l'échantillon est obtenue à l'aide des angles d'Euler (Figure A3.1). La notation la plus usuelle est celle de Bunge, dans laquelle $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ sont les trois rotations successives des axes principaux de l'échantillon amenant les axes du repère de l'échantillon $R_s (X_s, Y_s, Z_s)$ en coïncidence avec ceux du repère cristallin $R_c (X_c, Y_c, Z_c)$:

- φ_1 est une rotation du repère échantillon R_s autour de l'axe Z_s , qui définit un nouveau repère R_s'
- Φ est une rotation de ce nouveau repère R_s' autour de son axe X_s' , ce qui conduit à un nouveau repère R_s''
- φ_2 est une rotation du repère R_s'' autour de son axe Z_s'' , ce qui conduit au repère final $R_s''' = R_c$.

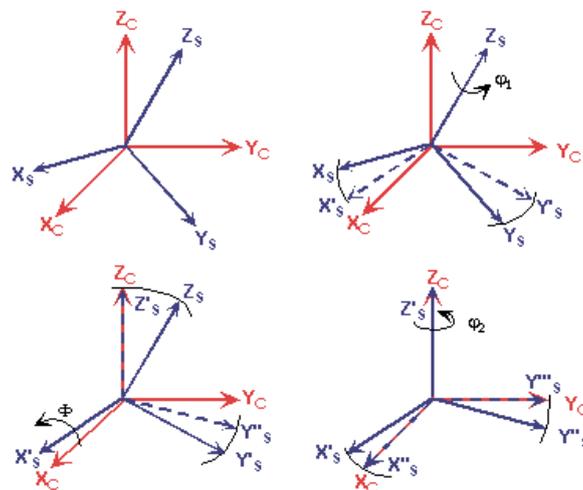


Figure A3.1: Angles d'Euler selon la notation de Bunge $(\varphi_1\Phi\varphi_2)$

La matrice de rotation ainsi obtenue est notée:

$$g = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 * \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 * \sin \varphi_2 * \cos \phi & \sin \varphi_1 * \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 * \sin \varphi_2 * \cos \phi & \sin \varphi_2 * \sin \phi \\ -\cos \varphi_1 * \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 * \cos \varphi_2 * \cos \phi & -\sin \varphi_1 * \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 * \cos \varphi_2 * \cos \phi & \cos \varphi_2 * \sin \phi \\ \sin \varphi_1 * \sin \phi & -\cos \varphi_1 * \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.A3-1})$$

La première colonne définit la direction cristalline $[uvw]$ tandis que la dernière indique le plan cristallin (hkl) :

$$\begin{aligned} u &= n'(\cos \varphi_1 * \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 * \sin \varphi_2 * \cos \phi) & h &= n * \sin \varphi_2 * \sin \phi \\ v &= n'(-\cos \varphi_1 * \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 * \cos \varphi_2 * \cos \phi) & k &= n * \cos \varphi_2 * \sin \phi \\ w &= n'(\sin \varphi_1 * \sin \phi) & l &= n * \cos \phi \end{aligned} \quad (\text{Eq.A3-2})$$

Avec
$$n' = \frac{(u, v, w)}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \text{ et } n = \frac{(h, k, l)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Eq.A3-3}).$$

A3.2 Calcul du facteur de Schmid

A3.2.1 Théorie

Le facteur de Schmid permet de relier la contrainte appliquée à la contrainte résultante pour un système de glissement donné (Figure A3.2). Le premier système de glissement activé est celui possédant le facteur de Schmid le plus élevé. Il définit ainsi la capacité d'un grain à se déformer plastiquement.

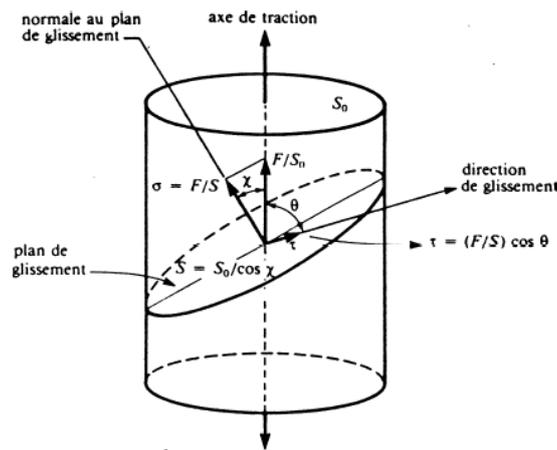


Figure A3.2: Facteur de Schmid

Le facteur de Schmid est calculé de la façon suivante [98] :

L'aire du plan de glissement est :

$$S' = S_0 / \cos \chi \quad (\text{Eq.A3-4})$$

Avec χ l'angle entre la normale du plan de glissement ($h'k'l'$) et la direction de traction.

La force résultante est:

$$F' = F \cos \theta \quad (\text{Eq.A3-5})$$

Avec θ l'angle entre la direction de glissement [$u'v'w'$] et la direction de traction.

La contrainte résultante d'un plan de glissement est donc:

$$\sigma_r = \frac{F'}{S'} = \frac{F \cos \theta}{(S_0 / \cos \chi)} = (\cos \theta \cos \chi) \sigma = m \sigma \quad (\text{Eq.A3-6})$$

Avec σ_r la contrainte résultante, σ la contrainte appliquée et m le facteur de Schmid (le plus élevé parmi les 12 systèmes de glissement d'un cristal CFC).

Donc pour calculer le facteur de Schmid, il est nécessaire de déterminer l'orientation du système de glissement dans repère échantillon.

A3.2.2 Mise en application

Les 12 systèmes de glissement de l'alliage 600 résultent d'une combinaison entre 4 plans $(h'k'l')_c$: (111), (1 -1 1), (-1 1 1), (-1 -1 1) et 3 directions de glissement $[u'v'w']_c$: [1 -1 0], [-1 0 1], [0 1 -1].

Les 12 facteurs de Schmid m_i sont définis comme suit :

$$m_i = \frac{\sigma_{ri}}{\sigma} = \cos \theta_i \cos \chi_i \quad (\text{Eq.A3-7})$$

avec σ_{ri} : la contrainte de cisaillement du système de glissement 'i', σ : la contrainte appliquée suivant $[010]_s$, θ_i l'angle entre TD $[010]_s$ et la direction de glissement $[u_i v_i w_i]_s$, et χ_i l'angle entre TD $[010]_s$ et le plan de glissement $(h_i k_i l_i)_s$ [98].

Les indices de Miller de chaque système de glissement sont multipliés par la matrice de rotation, g , afin d'obtenir les nouveaux indices $(h'k'l')$ $[u'v'w']$.

L'angle χ est donné par:

$$\cos \chi = \frac{0 * h' + 1 * k' + 0 * l'}{\sqrt{0^2 + 1^2 + 0^2} \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}} \quad (\text{Eq.A3-8})$$

L'angle θ est donné par:

$$\cos \chi = \frac{0 * u' + 1 * v' + 0 * w'}{\sqrt{0^2 + 1^2 + 0^2} \sqrt{u'^2 + v'^2 + w'^2}} \quad (\text{Eq.A2-9}).$$

Les angles d'Euler du grain 1 étudié au paragraphe III.2 sont (19.4, 41.3, 348.4).

La matrice de rotation obtenue est :

$$g = \begin{pmatrix} 0.974135 & 0.182891 & -0.13271 \\ -0.05478 & 0.760926 & 0.646521 \\ 0.219227 & -0.62253 & 0.751264 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.A2-10}).$$

Les indices de Miller des 12 systèmes de glissement dans le repère échantillon $(h'k'l')$ $[u'v'w']$ sont :

n°	h	k	l	h'	k'	l'	u	v	w	u'	v'	w'
1	1	1	1	1.14	0.32	1.27	1	-1	0	1.03	-0.58	-0.78
2	1	1	1	1.14	0.32	1.27	1	0	-1	0.75	0.81	-0.88
3	1	1	1	1.14	0.32	1.27	0	1	-1	-0.27	1.38	-0.10
4	1	-1	1	1.25	-1.20	-0.03	1	1	0	0.92	0.94	0.51
5	1	-1	1	1.25	-1.20	-0.03	1	0	-1	0.75	0.81	-0.88
6	1	-1	1	1.25	-1.20	-0.03	0	1	1	0.16	0.14	1.40

7	-1	1	1	-0.81	-0.04	1.53	1	1	0	0.92	0.94	0.51
8	-1	1	1	-0.81	-0.04	1.53	1	0	1	1.19	-0.44	0.62
9	-1	1	1	-0.81	-0.04	1.53	0	1	-1	-0.27	1.38	-0.10
10	1	1	-1	0.70	1.57	-0.24	1	-1	0	1.03	-0.58	-0.78
11	1	1	-1	0.70	1.57	-0.24	1	0	1	1.19	-0.44	0.62
12	1	1	-1	0.70	1.57	-0.24	0	1	1	0.16	0.14	1.40

Tableau A3.1: Indice de Miller des 12 systèmes de glissement de l'alliage 600 dans le repère échantillon

Les 12 facteurs de Schmid correspondant sont :

n°	$\cos\chi$	$\cos\theta$	Schmid=a*b
1	0.19	-0.41	0.08
2	0.19	0.57	0.11
3	0.19	0.98	0.18
4	-0.69	0.67	0.46
5	-0.69	0.57	0.39
6	-0.69	0.10	0.07
7	-0.03	0.67	0.02
8	-0.03	-0.31	0.01
9	-0.03	0.98	0.03
10	0.90	-0.41	0.37
11	0.90	-0.31	0.28
12	0.90	0.10	0.09

Tableau A3.2: Facteurs de Schmid

Le facteur de Schmid du grain 1 correspond au maximum des 12 paires ($\theta;\chi$) : $m=0.46$ et le premier système de glissement pouvant s'activer est (1-11)[110].

ANNEXE 4 : DROITE DE HENRY

A4.1 Droite de Henry

La droite de Henry est une méthode qui permet de vérifier graphiquement l'adéquation d'une distribution avec la loi de Gauss. En cas d'ajustement, elle permet de trouver rapidement la moyenne et l'écart-type de la distribution.

Le tracé du diagramme de Henry comporte 4 étapes :

- Il faut, tout d'abord, calculer l'effectif cumulé pour chaque ε classé dans l'ordre croissant, c'est à dire le nombre de valeurs inférieures ou égales à ε ,
- Puis, nous calculons la fréquence cumulée : l'effectif cumulé divisé par l'effectif total. L'effectif total est généralement augmenté de 1 afin de pouvoir effectuer le prochain calcul sur la valeur maximale de ε ,
- Pour finir, le calcul du normit est réalisé en appliquant la réciproque de la fonction de répartition de la loi de Gauss standard aux fréquences cumulées. (Il s'agit sous excel de la fonction : LOI.NORMALE.STANDARD.INVERSE).
- Il ne reste plus qu'à tracer le diagramme de Henry : avec le normit pour l'axe des Y et ε pour l'axe des X.

La moyenne de la distribution est obtenue par l'intersection de la droite à l'origine et l'écart-type par l'inverse de la pente.

A4.2 Représentation des droites de Henry

Les droites de Henry des déformations maximales principales du paragraphe III.4.2.1 sont représentées ci-dessous pour des déformations macroscopiques de 1.5%, 3.1% et 4.5%.

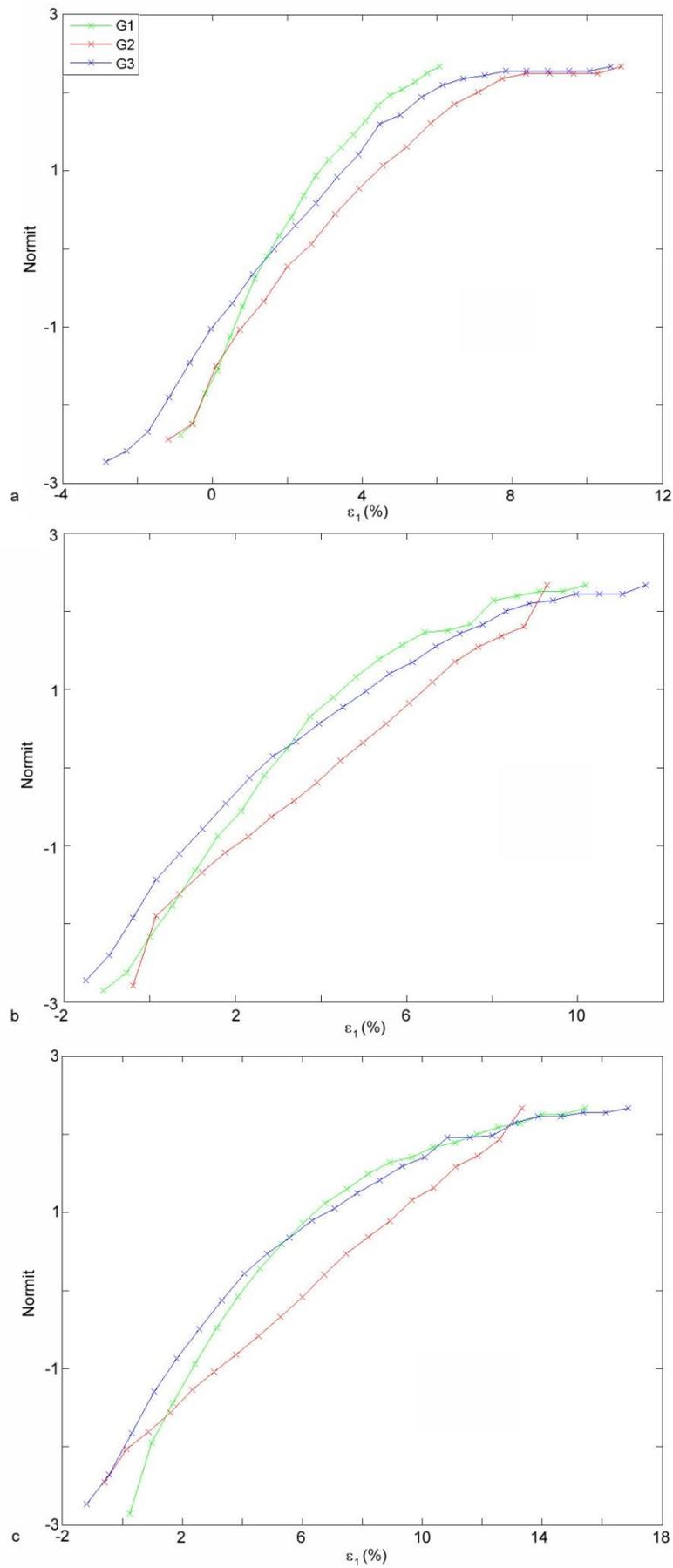


Figure A4.1: Droite de Henry de ε_1 pour les $\varepsilon_{\text{macro}}$ de 1.5% (a), 3.1% (b) et 4.5% (c).

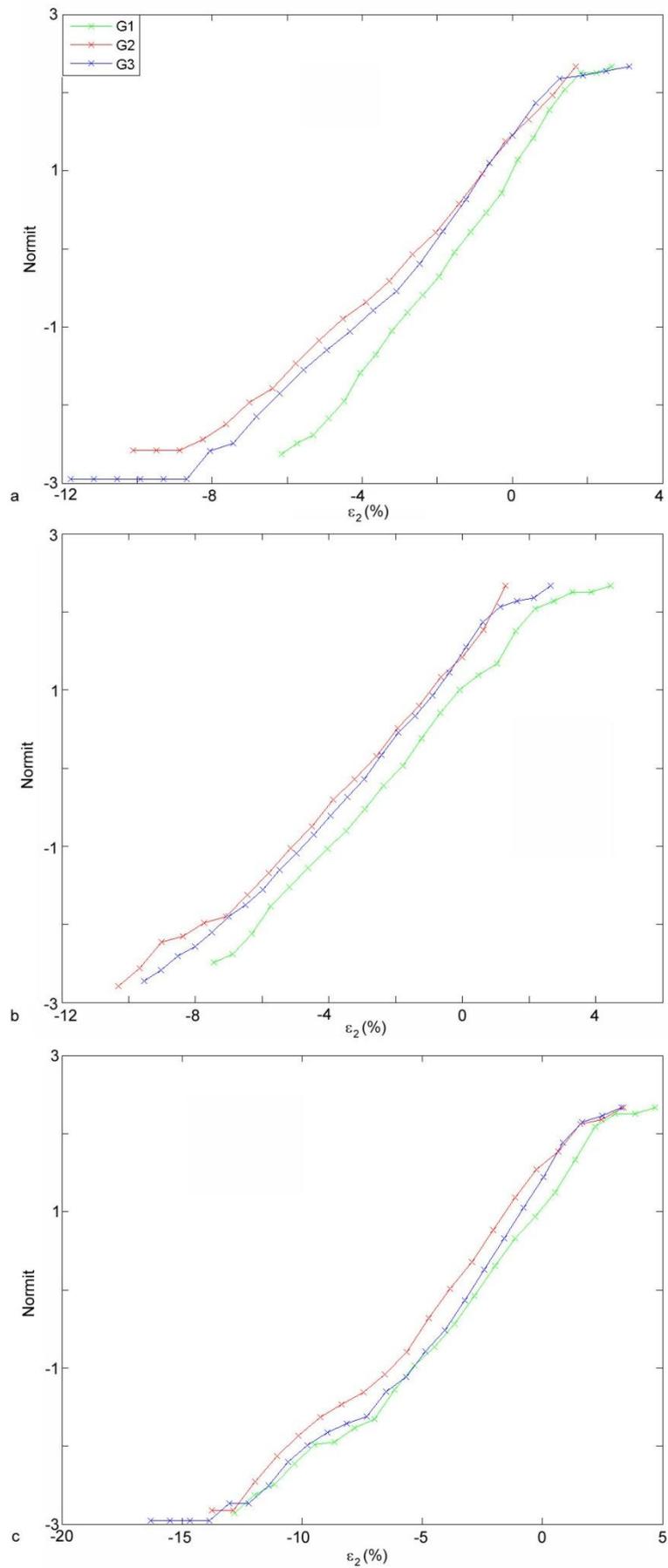
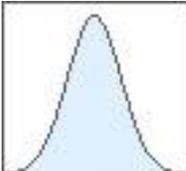
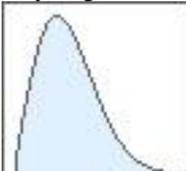
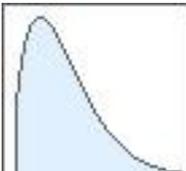


Figure A4.2: Droite de Henry de ε_2 pour les $\varepsilon_{\text{macro}}$ de 1.5% (a), 3.1% (b) et 4.5% (c).

ANNEXE 5 : Lois statistiques

Loi statistique	Densité de probabilité $f(x)$	Fonction de répartition $F(x)$	Paramètres	Application
Normale 	$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right]$	$F(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right]$	μ : espérance σ : écart-type	Distribution symétrique
Exponentielle 	$f(x) = \lambda \exp(-\lambda x)$	$F(x) = 1 - \exp(-\lambda x)$	$\lambda > 0$: paramètre d'échelle inverse	Etude de la durée de vie d'un atome radioactif ou d'un composant électronique
Rayleigh 	$f(x) = \frac{x}{\sigma^2} \exp \left(- \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^2 \right)$	$F(x) = 1 - \exp \left(- \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^2 \right)$	$\sigma > 0$: paramètre d'échelle	Souvent observée pour des fluctuations aléatoires (brownien) à deux dimensions : étude de la distance à laquelle une particule se trouve de son point de départ, après avoir effectué n pas d'un déplacement aléatoire symétrique dans le plan
Weibull 	$f(x) = \left(\frac{m}{\beta} \right) \left(\frac{x}{\beta} \right)^{m-1} \exp \left(- \left(\frac{x}{\beta} \right)^m \right)$	$F(x) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{x}{\beta} \right)^m \right)$	$\beta > 0$: paramètre d'échelle. $m > 0$: module de Weibull, paramètre de forme	Etude de la probabilité de rupture d'un matériau fragile en se basant sur des observations expérimentales. Elle s'appuie sur le concept du « lien le plus faible » qui est liée au caractère fragile de la rupture : une rupture locale du matériau entraîne immédiatement sa rupture

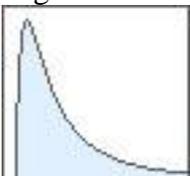
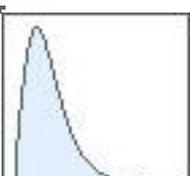
				totale[108-113].
Log-logistique 	$f(x) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1} \left(1 + \left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right)^{-2}$	$F(x) = \left(1 + \left(\frac{\beta}{x}\right)^\alpha\right)^{-1}$	$\beta > 0$: paramètre d'échelle. $\alpha > 0$: paramètre de forme	Etude de la mortalité due au cancer après diagnostic ou traitement. Modélisation du débit d'un cours d'eau ou du niveau des précipitations
Log-normale 	$f(x) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right)^2\right)}{x\sigma\sqrt{2\pi}}$	$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right)$	$\sigma > 0$ $-\infty < \mu < \infty$	Représentation des cours des instruments financiers (notamment actions, cours de change, taux d'intérêt, métaux précieux). modéliser le poids des organismes vivants Etude de fatigue des matériaux [114-117]
Burr 	$f(x) = mk \left(\frac{x}{\beta}\right)^{m-1} \beta^{-1} \left(1 + \left(\frac{x}{\beta}\right)^m\right)^{-k-1}$	$F(x) = 1 - \left(1 + \left(\frac{x}{\beta}\right)^m\right)^{-k}$	k et m : paramètres de forme > 0 β : paramètre d'échelle	Etudes statistiques de la ténacité à la rupture de matériaux et des contraintes à rupture [118-122]

Tableau A5.1: Loïs statistiques

ANNEXE 6 : Cartographie ε_1 et ε_2 de l'échantillon oxydé déformé par traction uniaxiale

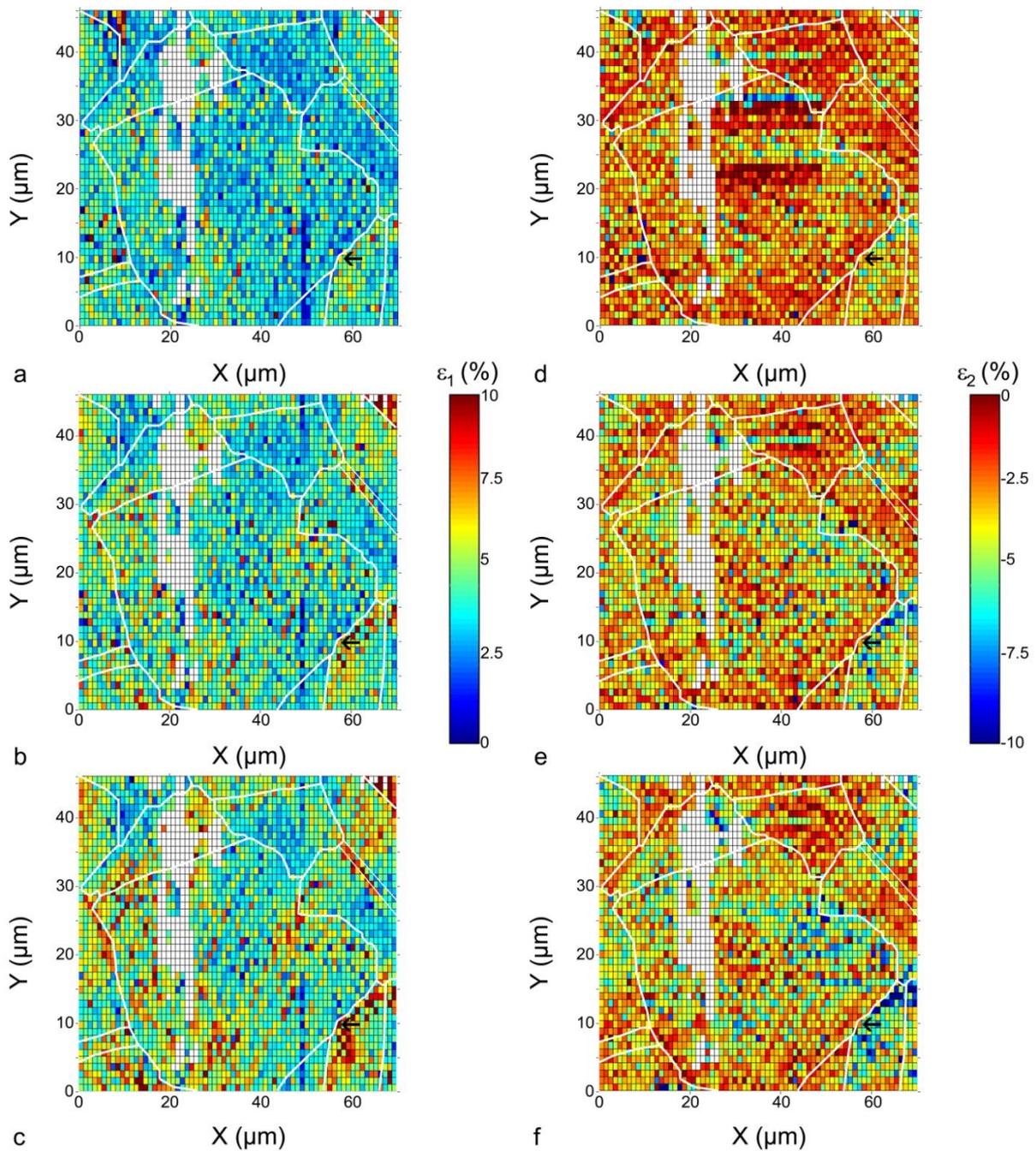


Figure A6.1: Cartographies de la déformation maximale principale ε_1 (a,b,c) et de la déformation minimale principale ε_2 (d,e,f) pour une traction de 1.8% (a,d), 2.9% (b,e), 3.8% (c,f). Les flèches noires localisent le joint de grain de la Figure IV.18.

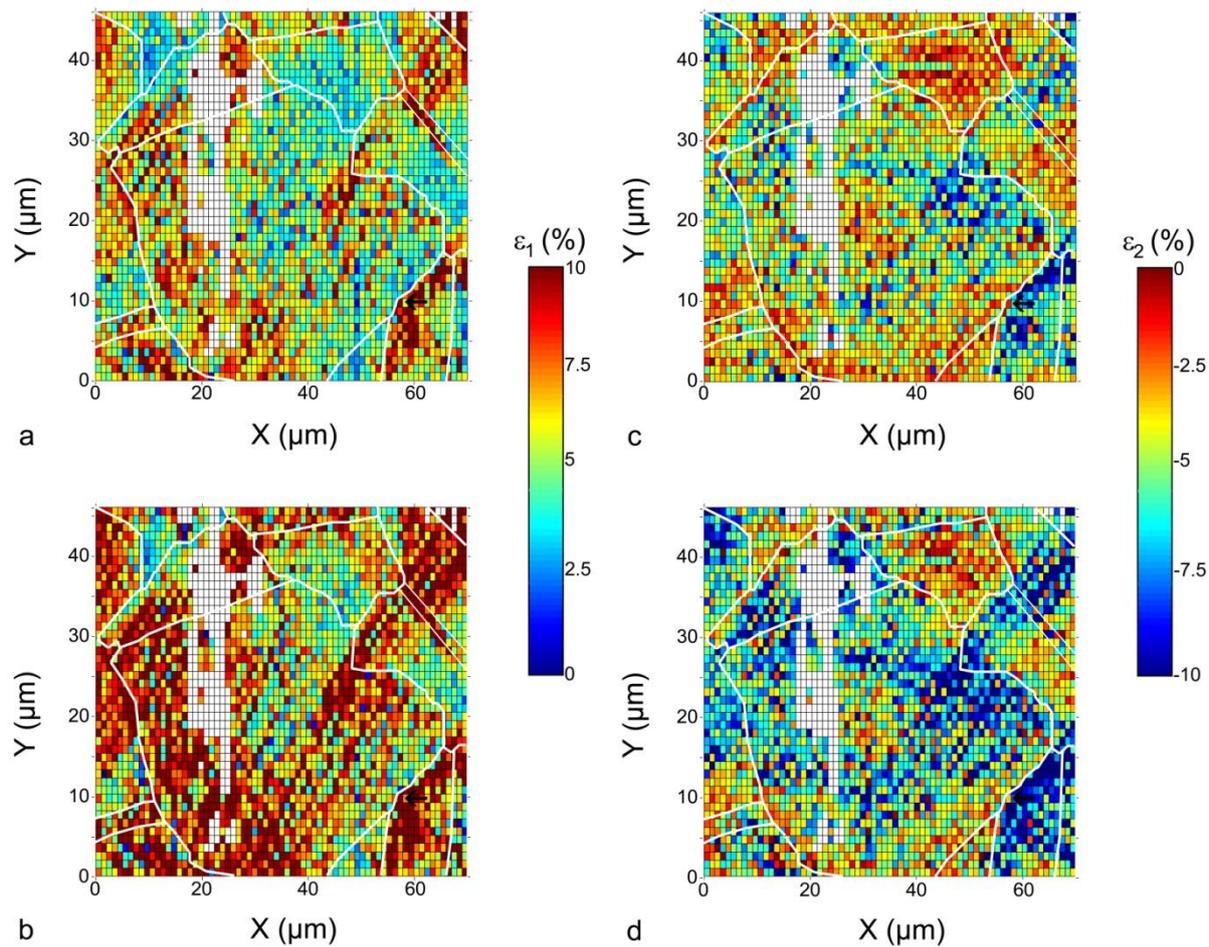


Figure A6.2: Cartographies de la déformation maximale principale ϵ_1 (a,b) et de la déformation minimale principale ϵ_2 (c,d) pour une traction de 4.8% (a,c) et 7.1% (b,d)

ANNEXE 7 : Histogrammes de $\varepsilon_{xy \max}$ de l'échantillon oxydé déformé par traction uniaxiale

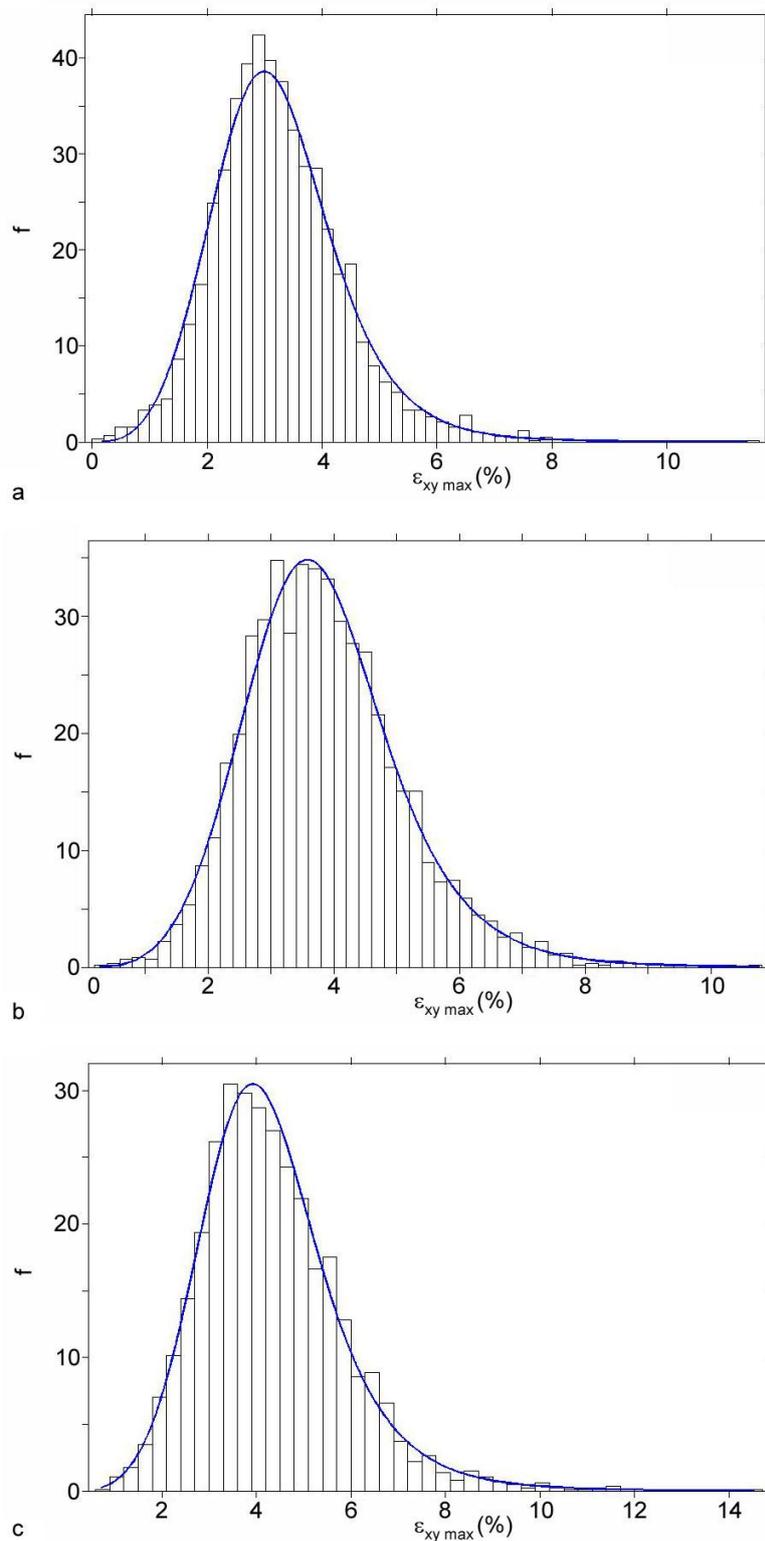


Figure A7.1: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ pour les 3 premiers niveaux de traction (1.8% (a), 2.9% (b), 3.8% (c))

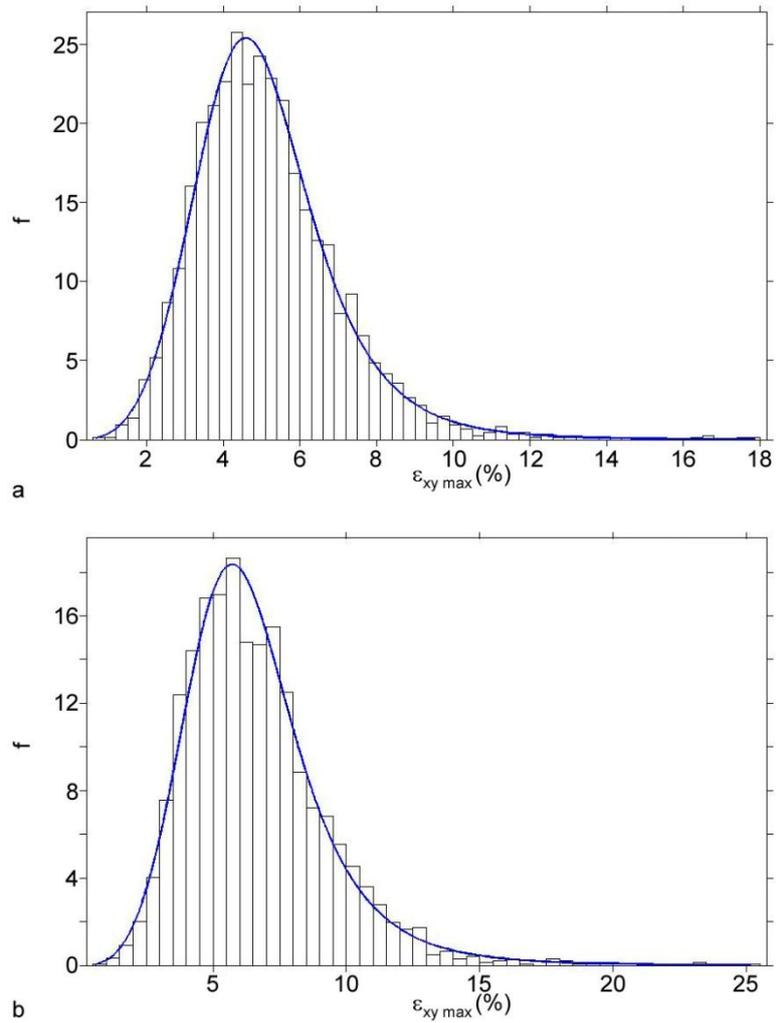


Figure A7.2: Distribution et PDF du cisaillement maximal $\varepsilon_{xy \max}$ pour les 2 derniers niveaux de traction (4.8% (a), 7.1% (b))

RESUME

De nombreuses études ont prouvé l'affaiblissement de la résistance de l'alliage 600 lors de l'oxydation en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Celle-ci induit la rupture localisée du matériau notamment par fissure intergranulaire. La nature ainsi que la structure de l'oxyde se développant à la surface de l'alliage sont parfaitement connues. Cependant, l'influence mécanique de l'oxyde sur l'alliage n'a pas été explorée.

L'objectif de cette étude est d'apporter des connaissances nouvelles sur l'impact de l'oxydation sur la réponse mécanique de l'alliage.

Un système d'analyse, basé sur l'utilisation de nanoplots comme marqueurs de position, a été développé et mis en œuvre afin de mesurer des déformations engendrées par l'oxydation puis par une traction. Le traitement statistique de ces données a permis de déterminer des événements rares de haute déformation. Les échantillons utilisés ont été caractérisés par MEB, TEM, XPS et ellipsométrie spectroscopique afin d'en déduire l'épaisseur de la couche d'oxydes interne contraignant l'alliage. De plus, le couplage de l'EBSA avec les nanoplots a permis de déterminer un ensemble de paramètres pouvant servir de critère d'alerte à l'initiation de la fissuration intergranulaire.

Mots-clés : alliage base nickel, alliage 600, oxydation, déformation, nanojauge, EBSD, AFM, MEB, Ellipsométrie Spectroscopique, joint de grain, fissuration

ABSTRACT

The loss of the corrosion resistance of the alloy 600, a nickel base alloy, during the oxidation in pressurized water reactor (PWR) has been demonstrated by many studies. It induces the intergranular stress corrosion cracking (IGSCC). If the chemical composition and the structure of the growing oxide are well-known, the mechanical influence of the oxide on the alloy has not been fully studied, yet.

This study aims at bringing new knowledge of the oxidation impact on the mechanical response of the alloy.

A new methodology is introduced for determining the local nanodeformation of the alloy 600 induced either by an oxidation or by a tensile loading. This method is based on nanodots disposed at the alloy surface as local markers of position. The statistical analysis of these data allowed to determine rare events of high deformation. The samples were characterized locally by SEM, TEM, XPS and spectroscopic ellipsometry to characterize the internal oxide which constrains the alloy. The coupling of the EBSD with the nanodots had enabled to determine a set of parameters, which was used as an alarm criterion for the IGSCC initiation.

Keywords: Nickel base alloy, alloy 600, oxidation, strain, nanogauge, EBSD, AFM, SEM, spectroscopic ellipsometry, grain boundary, crack