



HAL
open science

Oxydation d'un alliage base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, approche expérimentale et modélisation

Svetlana Voyshnis

► **To cite this version:**

Svetlana Voyshnis. Oxydation d'un alliage base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, approche expérimentale et modélisation. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066485 . tel-01510905

HAL Id: tel-01510905

<https://theses.hal.science/tel-01510905>

Submitted on 20 Apr 2017

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

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



UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS VI

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

Spécialité : **Science des matériaux**

préparée au laboratoire **IRCP PCS,**

ENSCP Chimie ParisTech

École Doctorale ED 388, **Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre**

présentée et soutenue publiquement

par

Svetlana VOYSHNIS

Soutenue le 1 décembre 2016

Titre:

Oxydation d'un alliage base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, approche expérimentale et modélisation

Directeur de thèse : **Philippe MARCUS**

Jury

Mme. Eliane SUTTER,	Présidente du jury
M. Bernard NORMAND,	Rapporteur
M. Krzysztof WOLSKI,	Rapporteur
Mme. Clara DESGRANGES,	Examineur
Mme. Cécilie DUHAMEL,	Examineur
Mme. Bruna MARTIN-CABANAS,	Examineur
M. Philippe MARCUS,	Directeur de thèse
M. Antoine SEYEUX,	Examineur
M. Thierry COUVANT,	Invité

Remerciment

Je remercie tout d'abord madame Bruna Martin Cabanas, monsieur Thierry Couvant et madame Ellen Mary Pavageau pour m'avoir accueilli dans le groupe T29 au sein du département MMC d'EDF R&D.

Merci à monsieur Michel Mortier pour son accueil au l'IRCP, CNRS-Chimie ParisTech.

Je tiens à remercier monsieur Philippe Marcus, directeur de recherche CNRS et directeur de l'équipe Physico-Chimie de Surface à Chimie ParisTech, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et avoir assuré la direction de ma thèse. Merci pour ses nombreux conseils, services rendus ainsi que pour les différentes opportunités qu'il m'a offertes au cours de ces trois ans.

J'adresse mes sincères remerciements à Antoine Seyeux et à Sandrine Zanna qui, par sa disponibilité, ses remarques avisées et ses nombreuses relectures m'a permis d'avancer et d'apprendre. Je tiens également à la remercier pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Si je suis là où je suis aujourd'hui c'est grâce à eux.

J'adresse mes sincères remerciements à Charles Toulemonde qui, par sa grande disponibilité, ses remarques avisées dans l'écriture du code et ses nombreuses relectures m'a aussi permis d'avancer et d'apprendre.

Je tiens à remercier les rapporteurs pour avoir accepté de juger du manuscrit, ainsi que les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes (d'EDF, de l'IRCP ou d'ailleurs) avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer, discuter et échanger sur mon sujet de thèse.

Enfin, je remercie l'ensemble de ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I. Etude bibliographique	20
I.1. Alliage base nickel et nature de la couche d'oxyde.....	20
I.1.1. Alliage base nickel (alliage 600) : structure cristallographique, composition chimique et microstructure.....	20
I.1.2. Couche d'oxyde formée sur les alliages base nickel	22
I.1.2.1. Nature de la couche d'oxyde formée en milieu gazeux (oxydation thermique).....	22
I.1.2.2. Nature de la couche d'oxyde formée en milieu primaire	23
I.2. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire	28
I.3. Modèles macroscopiques de cinétique de croissance des couches d'oxyde.....	29
I.3.1. Modèle de Cabrera-Mott et ses limites.....	30
I.3.2. Modèle des Défauts Ponctuels et ses limites	32
I.3.3. Modèle Marcus-Seyoux-Leistner et ses limites.....	33
I.3.3.1. Construction du modèle.....	33
I.3.3.1.1. Variation des potentiels aux interfaces et dans le film durant la croissance du film d'oxyde	33
I.3.3.1.2. Loi de croissance	34
I.3.3.1.3. Prise en compte de la dissolution	35
I.3.3.1.4. Application au cas de la croissance d'un film d'oxyde sur les aciers inoxydables dans l'eau à haute température	36
I.4. Mécanismes de diffusion et détermination des coefficients de diffusion : Modèle de Crank ...	37
CHAPITRE II. Matériaux, techniques de caractérisation et méthode.....	39
II.1. Caractérisation des alliages 600 utilisés	39
II.1.1. Composition et structure des alliages	39
II.1.1.1. Alliage polycristallin	39
II.1.1.2. Alliage monocristallin	40
II.1.2. Structure cristallographique des alliages	41
II.2. Techniques de caractérisation	43
II.2.1. Technique d'analyse par faisceaux d'ions : Spectrométrie de masse d'ions secondaires résolue en temps de vol (ToF-SIMS)	43
II.2.1.1. Généralités.....	43
II.2.1.2. Principe d'une analyse ToF-SIMS	44
II.2.1.3. Choix des ions	46
II.2.1.4. Calibration de la vitesse d'abrasion ionique.....	47
II.2.2. Technique d'analyse par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	48

II.2.2.1.	Généralités.....	48
II.2.2.2.	Traitement des données, décomposition des spectres	52
II.2.2.3.	Données de référence	52
II.2.2.3.1.	Chrome pur.....	52
II.2.2.3.2.	Nickel pur.....	53
II.2.2.4.	Traitement quantitatif des données.....	55
II.3.	Protocole d'oxydation	58
II.3.1.	Oxydation thermique à haute température	58
II.3.1.1.	Méthodologie.....	58
II.3.1.2.	Oxydation thermique dans le bâti XPS	58
II.3.1.3.	Oxydation thermique <i>in situ</i> dans le bâti ToF-SIMS.....	58
II.3.1.3.1.	Oxydation <i>in situ</i> : méthodologie	59
II.3.1.3.2.	Oxydation <i>in situ</i> en deux étapes : utilisation de traceurs isotopiques (¹⁸ O ₂).....	60
II.3.2.	Oxydation dans l'eau à haute température	60
II.3.2.1.	Boucle TITANE	60
II.3.2.2.	Réoxydation <i>in situ</i> sous ¹⁸ O ₂ dans le bâti ToF-SIMS.....	62
CHAPITRE III. Couches d'oxyde modèles formées thermiquement sur l'alliage 600 sous faible pression d'oxygène 64		
III.1.	Oxydation de l'alliage 600 polycristallin à 10 ⁻⁶ mbar	64
III.1.1.	Cinétique d'oxydation	64
III.1.2.	Nature, composition chimique et stratification de la couche d'oxyde.....	67
III.1.2.1.	Caractérisation par ToF-SIMS	68
III.1.2.2.	Caractérisation par XPS	72
III.1.2.2.1.	Identification et environnement chimique des espèces présentes dans la couche d'oxyde 72	
III.1.2.2.2.	Evolution de la composition chimique de la couche d'oxyde avec le temps d'oxydation 77	
III.2.	Paramètres influençant les cinétiques de croissance et la composition chimique de la couche d'oxyde 80	
III.2.1.	Oxydation d'un alliage 600 monocristallin.....	81
III.2.2.	Composition chimique du substrat.....	82
III.2.3.	Pression d'oxygène.....	84
III.3.	Conclusions	86
CHAPITRE IV. Couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température sur l'alliage 600..... 88		
IV.1.	Cinétique d'oxydation de la couche d'oxyde	88
IV.1.1.	Alliage 600 polycristallin	88
IV.1.2.	Alliage 600 monocristallin	91
IV.2.	Composition chimique et stratification de la couche d'oxyde	93

IV.2.1.	Caractérisation par ToF-SIMS	93
IV.2.2.	Caractérisation par XPS	100
IV.2.2.1.	Identification et environnement chimique des espèces présentes dans la couche d'oxyde 100	
IV.2.2.2.	Evolution de la composition de la couche d'oxyde avec le temps d'oxydation	108
IV.2.3.	Conclusions	110
IV.3.	Modèle de croissance des couches d'oxyde	111
IV.3.1.	Comparaison des couches d'oxyde formées en milieu primaire avec les couches d'oxyde modèles formées en milieu gazeux	111
IV.3.2.	Modèle de croissance de la couche d'oxyde : Représentation schématique	114
CHAPITRE V.	Mécanismes de croissance et détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène	115
V.1.	Oxydation thermique <i>in situ</i> d'un échantillon préoxydé en milieu gazeux à 300°C à l'aide d'un traceur isotopique dans le spectromètre ToF-SIMS	115
V.1.1.	Cinétique globale d'oxydation	115
V.1.1.1.	Avec purge	116
V.1.1.2.	Sans purge	118
V.1.2.	Mécanisme de croissance et nature des défauts contrôlant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde	121
V.1.3.	Modélisation à l'aide d'un modèle de diffusion simple (modèle de Crank) et détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde	124
V.1.4.	Raffinement du modèle pour prendre en considération le coefficient d'échange isotopique 126	
V.2.	Oxydation thermique <i>in situ</i> après oxydation préalable dans l'eau à haute température	129
V.2.1.	Cinétique globale d'oxydation	129
V.2.2.	Mécanisme de croissance et nature des défauts contrôlant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde	132
V.2.3.	Modélisation à l'aide du modèle permettant la détermination des coefficients de diffusion et d'échange isotopique	133
V.3.	Comparaison des coefficients de diffusion avec ceux publiés dans la littérature.....	135
CHAPITRE VI.	Pénétration de l'hydrogène au cours de l'oxydation	138
VI.1.	Etat de l'art	138
VI.2.	Evolution du modèle MSL pour tenir compte de l'hydrogène	138
VI.2.1.	Application du modèle MSL avec la pénétration de l'hydrogène aux résultats d'oxydation publiés	140
VI.3.	Expériences dans D ₂ O et observation par ToF-SIMS	141
VI.4.	Application du modèle MSL avec pénétration de l'hydrogène aux résultats d'oxydation obtenus dans ce travail	143
CONCLUSIONS	145

BIBLIOGRAPHIE	147
Annexe 1	154
Annexe 2	157
Annexe 3	159
Annexe 4	162

Figure 0-1 . Schéma de principe d'une centrale nucléaire REP.....	17
Figure I.1.1-4. Image MEB et analyse EBSD de la surface d'un échantillon d'Inconel 690 [21]......	22
Figure I.1.1-5. Image de l'analyse par microscope optique de la surface d'un échantillon d'Inconel 600 (WF675) [17]	22
Figure I.1.2.2-2. Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H ₂ O en supposant que $x_{Ni} \gg x_{Cr} \gg x_{Fe}$ [13]......	26
Figure I.1.2.2-4. La phase α -Cr ₂ O ₃ . La matrice contient de l'oxygène (O) en rouge, du chrome (Cr) en bleu. La matrice est obtenue par les données de DRX [70] qui ont été transférée par le logiciel Vesta [71]......	27
Figure I.1.2.2-6. Phase spinelle formant 14 sites tétraédriques complets. L'oxygène forme quatre liaisons dont trois avec le chrome et une liaison avec le nickel. La matrice est obtenue à partir des données de DRX [77] qui ont été transférées par le logiciel Vesta [71]......	28
Figure I.2-1. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire (325°C, pH 7) pour les temps courts.	29
Figure I.2-2. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire (325°C, pH 7) pour les temps longs.....	29
Figure I.3-1. Schéma de la chute de potentiel dans l'oxyde du système métal / solution [80]......	30
Figure I.4-1. Présentation schématique du modèle d'oxydation dans le plan superficiel $x = 0$, où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène et k est le coefficient d'évaporation sous forme de gaz (cf. Équation I.4-2).....	37
Figure II.1.2-2. Image obtenue par le logiciel Vesta [71] en utilisant les données du spectre de DRX (*.cif). La matrice de base (Ni) est en gris et le fer (Fe) et chrome (Cr) sont en jaune.	42
Figure II.2.1.1-1. ToF-SIMS de la marque ION TOF à LPCS Chimie-Paristech.	44
Figure II.2.1.1-2. Schéma de principe du ToF-SIMS.	44
Figure II.2.1.2-1. Schéma de principe d'analyseur du ToF-SIMS.....	44
Figure II.2.2.1-1. Spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron.	49
Figure II.2.2.1-2. Origine du signal XPS en fonction de la profondeur [105].	49
Figure II.2.2.1-4. Schéma de principe de la photoémission et de la transition Auger.	50
Figure II.2.2.3.1-1. Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} enregistré sur le chrome pur à l'état métallique.	53
Figure II.2.2.3.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p _{3/2} enregistré sur le chrome pur oxydé pendant 60 minutes (400°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	53
Figure II.2.2.3.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur le chrome pur oxydé pendant 60 minutes (400°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	53
Figure II.2.2.3.2-1. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p _{3/2} enregistré sur le nickel (pur) à l'état métallique.....	54
Figure II.2.2.3.2-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p _{3/2} enregistré sur le nickel pur oxydé pendant 60 minutes (400°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	54
Figure II.2.2.3.2-3. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p obtenu sur le nickel pur oxydé d'après Biesinger et al. [107]......	54
Figure II.2.2.3.2-4. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur le nickel pur oxydé pendant 60 minutes (400°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	55
Figure II.2.2.4-2. Schéma-modèle pour la configuration B.	56
Figure II.3.1.3-1. Schéma de l'installation ToF-SIMS sous UHV.	59
Figure II.3.1.3.1-1. Schéma-modèle de la préparation de la surface métallique. Oxyde natif en bleu et substrat métallique en vert.	59
Figure II.3.1.3.1-2. Schéma-modèle de l'oxyde natif en bleu sur le substrat métallique en vert.....	59
Figure II.3.1.3.1-3. Schéma-modèle d'une expérience d'oxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxygène introduit est en orange, l'oxyde natif en bleu clair et la matrice en vert.....	60
Figure II.3.1.3.1-4. Schéma-modèle d'une expérience d'oxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxygène introduit est en orange, l'oxyde natif en bleu clair et la matrice en vert.....	60
Figure II.3.2.1-1. Cellule d'oxydation de la boucle TITANE.	62

Figure II.3.2.1-2. Schéma de la boucle Titane et principe de la dérivation.....	62
Figure II.3.2.2-1. Schéma-modèle de l'oxyde formé dans l'eau à haute température (en bleu) sur le substrat métallique (en vert).....	63
Figure II.3.2.2-2. Schéma-modèle d'une expérience de réoxydation dans la chambre du spectromètre ToF-SIMS. L'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température est en bleu clair et l'oxyde formé lors de la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ en bleu foncé. La première zone analysée <i>in situ</i> est indiquée en rouge.	63
Figure II.3.2.2-3. Schéma-modèle d'une expérience de réoxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température est en bleu clair et l'oxyde formé lors de la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ en bleu foncé. Succession d'analyse ToF-SIMS lors de l'oxydation <i>in situ</i> dans la chambre du spectromètre. Une nouvelle zone de l'échantillon est utilisée pour chaque pas d'oxydation.	63
Figure III.1.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100\times 100\ \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30\times 30\ \mu\text{m}^2$] obtenus sur un alliage 600 après 1 minute d'oxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar.....	65
Figure III.1.1-3. Epaisseur de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (oxyde Fe, Ni) et de la couche interne (NiCr_2O_4 et/ou Cr_2O_3) mesurée par XPS sur l'alliage 600 polycristallin après oxydation à 300°C sous $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 30 minutes à 510 minutes.	67
Figure III.1.2.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ , 0,5 keV, 7 nA, $100\times 100\ \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30\times 30\ \mu\text{m}^2$] de l'échantillon nettoyé d'alliage 600 avant d'oxydation.	68
Figure III.1.2.1-2. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100\times 100\ \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30\times 30\ \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 après 30 minutes d'oxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar.....	69
Figure III.1.2.2.1-1. Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes en milieu gazeux (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).	72
Figure III.1.2.2.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni2p enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	73
Figure III.1.2.2.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur Cr2p enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	73
Figure III.1.2.2.1-5. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	73
Figure III.1.2.2.1-6. Spectre XPS du niveau de cœur C1s enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	74
Figure III.1.2.2.1-7. Niveau de cœur Ni2p _{3/2} décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de nickel (NiO) et du nickel métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar). Largeur à mi-hauteur de la composante NiCr_2O_4 : 1,7 eV.	74
Figure III.1.2.2.1-8. Niveau de cœur Ni2p _{3/2} décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de nickel (NiO) et du nickel métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar). Largeur à mi-hauteur de la composante NiCr_2O_4 : 1,2 eV.	75
Figure III.1.2.2.1-9. Spectres XPS du niveau de cœur Cr2p _{3/2} enregistrés (en noir) et décomposés (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé en milieu simulant le milieu primaire (b) et référence pour Cr_2O_3 (a) [129].	75
Figure III.1.2.2.1-10. Niveau de cœur Cr2p _{3/2} décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et du chrome métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	76
Figure III.1.2.2.1-11. Niveau de cœur Fe2p _{3/2} décomposé obtenu sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar).....	76
Figure III.1.2.2.2-1. Superposition des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p _{3/2} enregistrés sur l'alliage 600 oxydé (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar) pour différents temps d'oxydation.	77
Figure III.1.2.2.2-2. Superposition des spectres XPS des niveaux de cœur Cr2p _{3/2} enregistrés sur l'alliage 600 oxydé (300°C , $\text{PO}_2=1,6\times 10^{-6}$ mbar) pour différents temps d'oxydation.	77
Figure III.1.2.2.2-3. Evolution de l'intensité des signaux associés à NiO, NiCr_2O_4 , Cr^{3+} et Fe^{3+} en fonction du temps d'oxydation.....	78
Figure III.1.2.2.2-4. Modèle simplifié de la couche d'oxyde.	78

Figure III.1.2.2.2-5. Évolution de la composition chimique du substrat.	79
Figure III.1.2.2.2-6. Évolution de la composition chimique de l'oxyde.	79
Figure III.1.2.2.2-7. Évolution du rapport Oxygène/ Cations.	79
Figure III.1.2.2.2-8. Modèle de la couche d'oxyde duplexe utilisé pour traiter les données XPS.....	79
Figure III.1.2.2.2-9 . Évolution de la composition chimique des couches d'oxyde interne et externe.....	80
Figure III.1.2.2.2-10. Évolution du rapport Cr/Ni dans la couche d'oxyde interne.	80
Figure III.2.1-1. Évolution comparative de l'épaisseur des couches d'oxyde totale, externe et interne, déterminée à partir des spectres XPS sur l'alliage 600 mono et polycristallin (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	81
Figure III.2.1-2. Évolution comparative sur l'alliage 600 (mono et polycristallin) de la composition chimique de la couche d'oxyde interne.....	82
Figure III.2.1-3. Évolution comparative sur l'alliage 600 (mono et polycristallin) de la composition chimique de la couche d'oxyde externe.	82
Figure III.2.1-4. Évolution sur l'alliage 600 polycristallin et monocristallin de la composition chimique du substrat.....	82
Figure III.2.2-1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, externe et interne sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar) pour des alliages présentant un rapport atomique initial Ni/Cr de 8 et 5,4.	83
Figure III.2.2-2. Évolution de la composition du substrat lors de l'oxydation de l'alliage 600 polycristallin (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar) lorsque la composition initiale du substrat est différente : Ni/Cr=8 ou 5,4.....	83
Figure III.2.2-3. Évolution de la composition chimique avec le temps d'oxydation de la couche externe pour un alliage 600 de composition chimique initiale de la surface variable (Ni/Cr=8 ou 5,4).	84
Figure III.2.2-4. Évolution de la composition chimique avec le temps d'oxydation de la couche interne pour un alliage 600 de composition chimique initiale de la surface variable (Ni/Cr=8 ou 5,4).	84
Figure III.2.3-1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, externe et interne sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁷ mbar et 1,3×10 ⁻⁸ mbar).....	85
Figure III.2.3-2. Évolution de la composition chimique du substrat sur l'alliage 600 polycristallin en fonction du temps d'oxydation à des pressions d'oxygène de 1,6×10 ⁻⁵ mbar , 1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁷ mbar et 1,3×10 ⁻⁸ mbar à 300°C.....	85
Figure III.2.3-3. Évolution de la composition de la couche d'oxyde interne obtenue à différentes pressions sur l'alliage 600 polycristallins (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁷ mbar et 1,3×10 ⁻⁸ mbar).....	86
Figure III.2.3-4. Évolution de la composition chimique de la couche d'oxyde externe obtenue à différentes pressions sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁶ mbar, 1,6×10 ⁻⁷ mbar et 1,3×10 ⁻⁸ mbar)	86
Figure IV.1.1-1. Observations par MEB de la surface de l'échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé 5 heures en milieu primaire simulé.	88
Figure IV.1.1-2. Analyse EDS de la surface de l'échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé 5 heures en milieu primaire simulé.	89
Figure IV.1.1-3. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA, 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5ppb).	89
Figure IV.1.1-5. Epaisseurs de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (hydroxyde/oxyde) et de la couche interne (NiCr ₂ O ₄ et/ou Cr ₂ O ₃) mesurées par XPS et par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition au milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) d'une minute, 60 et 300 minutes. Comparaison avec les données antérieures [14].	91
Figure IV.1.2-1. Epaisseur de la couche d'oxyde totale mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin et les monocristaux après expositions en milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.....	92
Figure IV.1.2-2. Epaisseur de la couche externe mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur les alliages 600 poly et monocristallin après exposition au milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.	92

Figure IV.1.2-3. Epaisseur de la couche interne mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur les alliages 600 poly et monocristallin après exposition au milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.	92
Figure IV.2.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ , 0,5 keV, 29 nA, 300×300 μm ² , Bi ⁺ 1,2 pA, 100×100 μm ²] de l'échantillon nettoyé d'alliage 600 polycristallin après exposition sous une atmosphère d'argon hydrogéné et transfert sous air.....	93
Figure IV.2.1-2. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2pA nA , 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	94
Figure IV.2.1-3. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	96
Figure IV.2.1-4. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	96
Figure IV.2.1-5. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	97
Figure IV.2.1-6. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2pA nA , 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	98
Figure IV.2.1-7. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2pA nA , 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	98
Figure IV.2.1-8. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	99
Figure IV.2.1-9. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	99
Figure IV.2.1-10. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 29 nA , 300×300 μm ² , Bi ⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, 100×100 μm ²] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	100
Figure IV.2.2.1-1. Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes dans la BT (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	101
Figure IV.2.2.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	101
Figure IV.2.2.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur Cr2p enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	101
Figure IV.2.2.1-5. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	102
Figure IV.2.2.1-6. Spectre XPS du niveau de cœur C1s enregistrés sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	102
Figure IV.2.2.1-7. Evolution de la composition du substrat définie à partir des spectres XPS (cf. Modèle <i>Figure II.2.2.4-1</i>) des niveaux de cœur Ni2p _{3/2} , Cr2p _{3/2} et Fe2p _{3/2}	103
Figure IV.2.2.1-8. Evolution de la composition de l'oxyde à partir des spectres XPS (cf. Modèle <i>Figure II.2.2.4-1</i>) des niveaux de cœur Ni2p _{3/2} , Cr2p _{3/2} et Fe2p _{3/2}	103
Figure IV.2.2.1-9. Oxyde de nickel (NiO cristallise dans le groupe d'espace Fm3m N° 225) forme des sites octaédriques. La matrice de base de l'oxygène (O) en rouge, le nickel (Ni) en vert. La structure cristallographique est obtenue par la diffraction des DRX [103].....	105
Figure IV.2.2.1-10. Phase d'hydroxyde (Ni(OH) ₂ cristallise dans le groupe d'espace P3m1 N° 164), et forme des liaisons linéaires avec la matrice de base du nickel (Ni) en vert. L'oxygène (O) en rouge et	

P'hydrogène en rose. La matrice est obtenue par les données de DRX [134] qui ont été transférées par le logiciel Vesta.	105
Figure IV.2.2.1-11. Phase chromite de nickel (NiCr_2O_4 cristallise dans le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m N}^\circ 227$). Les cations de nickel forment la liaison tétraédrique avec les anions de l'oxygène et les cations du nickel. La matrice de base nickel (Ni) est en vert, l'oxygène (O) est en rouge et le chrome (Cr) est en bleu. La matrice est obtenue par les données de DRX [77] qui ont été transférées par le logiciel Vesta.	105
Figure IV.2.2.1-14 Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p _{3/2} enregistré (en noir) et décomposé (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb).	107
Figure IV.2.2.1-15. Spectre XPS du niveau de cœur Cr2p _{3/2} enregistré (en noir) et décomposé (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb). Les pics en bleus sont associés à Cr ³⁺ dans la phase chromite de nickel ou Cr ₂ O ₃ et le pic en vert au chrome métallique.	107
Figure IV.2.2.2-1. Evolution de la composition chimique du substrat sous la couche d'oxyde déterminée à partir des spectres XPS des niveaux de cœur Fe2p _{3/2} , Cr2p _{3/2} , Ni2p _{3/2} après oxydation (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.	109
Figure IV.2.2.2-2. Evolution de la composition de l'oxyde interne déterminée à partir des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p _{3/2} Cr 2p _{3/2} et Fe 2p _{3/2} (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) après exposition en boucle Titane (1, 60 et 300 minutes).	109
Figure IV.2.2.2-3. Evolution de la composition de l'oxyde externe déterminée à partir des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p _{3/2} Cr 2p _{3/2} et Fe 2p _{3/2} (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) après exposition en boucle Titane (1, 60 et 300 minutes).	109
Figure IV.2.3-1. Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon polycristallin en fonction du temps d'oxydation.	110
Figure IV.2.3-2. Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon monocristallin en fonction du temps d'oxydation.	110
Figure IV.3.1-1. Epaisseurs des couches d'oxyde internes et externes et épaisseurs totales mesurées par XPS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition au milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et après oxydation en milieu gazeux dans le bâti XPS (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	111
Figure IV.3.1-2. Epaisseurs des couches d'oxyde internes, externes et épaisseurs totales mesurées par XPS sur l'alliage 600 monocristallin (111) après exposition au milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et après oxydation en milieu gazeux dans le bâti XPS (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	111
Figure IV.3.1-3. Evolution de la composition de l'oxyde interne formé en milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	112
Figure IV.3.1-4. Evolution de la composition de l'oxyde interne formé en milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	112
Figure IV.3.1-5. Evolution de la composition de l'oxyde interne formé en milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	112
Figure IV.3.1-6. Evolution de la composition de l'oxyde externe formé en milieu primaire (325°C – 156 bar, p(H ₂) 30 mL.kg ⁻¹ bar, pH _{325°C} 7,34 et O ₂ 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, PO ₂ =1,6×10 ⁻⁶ mbar).	112
Figure V.1.1.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 7 nA, 100×100 μm ² , Bi ⁺ 0,1 pA, 30×30 μm ²] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 1 minute de réoxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de 1,6×10 ⁻⁶ mbar.	116
Figure V.1.1.2-1. Profils ToF-SIMS [Cs ⁺ 0,5 keV, 10 nA, 100×100 μm ² , Bi ⁺ 0,15 pA, 30×30 μm ²] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 1 seconde de réoxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène 18 de 1,6×10 ⁻⁶ mbar.	119

Figure V.1.1.2-3. Epaisseur de la couche d'oxyde interne (oxyde 18), mesurée par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène isotopique (^{18}O) de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 seconde à 120 minutes.	121
Figure V.1.2-1. Profils ToF-SIMS d'ions $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage inoxydable 600 lors de réoxydation (avec purge) <i>in situ</i> d'oxyde dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.	121
Figure V.1.2-2. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 polycristallin après 1 seconde de réoxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C, pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.	122
Figure V.1.2-3. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 polycristallin après 1 minute de réoxydation <i>in situ</i> dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C, pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.	123
Figure V.1.2-5. Représentation schématique des phénomènes simultanés lors de l'oxydation de l'alliage 600 aux temps court et intermédiaire. La flèche rouge est la pression d'oxygène isotopique imposée. La flèche rouge courbée est la diffusion d'oxygène isotopique (^{18}O) conduisant à l'oxydation. La flèche rouge courbée en pointillés est la diffusion de l'oxygène 18 masquée par l'échange isotopique. La flèche verte courbée correspond à l'échange isotopique interne.	124
Figure V.1.2-6. Profils ToF-SIMS de l'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,15 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin lors de la réoxydation immédiate (sans purge) <i>in situ</i> de l'oxyde dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.	124
Figure V.1.3-1. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour 1 seconde de réoxydation. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.	125
Figure V.1.3-2. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour 120 minutes de réoxydation. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.	125
Figure V.1.3-3. Profils ToF-SIMS normalisés du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir et en bleu de l'alliage 600 polycristallin après expositions à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar à des temps de 5 et 30 minutes. Ajustement des profils ToF-SIMS normalisé en rouge et en orange.	125
Figure V.1.3-4. Profils ToF-SIMS normalisés du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir et en bleu de l'alliage 600 polycristallin après expositions à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar à des temps de 60 et 90 minutes. Ajustement des profils ToF-SIMS normalisé en rouge et en orange.	125
Figure V.1.3-5. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour 60 minutes. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.	126
Figure V.1.4-1. Profils ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,15 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] après réoxydation 1 et 60 minutes (300°C, $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar) de la surface préoxydée thermiquement <i>in situ</i> avec purge (300°C, $P^{16}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar).	126
Figure V.1.4-3. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en noir) pour l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pendant 60 minute. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé (en rouge).	128
Figure V.1.4-4. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminé à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope d'oxygène 18 entre 1 et 120 minutes de réoxydation, 300°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar après préoxydation de l'alliage 600 polycristallin <i>in situ</i> dans le bâti ToF-SIMS.	129
Figure V.1.4-5. Evolution du coefficient de l'échange isotopique en fonction du temps d'oxydation, déterminé à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope d'oxygène 18 entre 1 et 120 minutes de réoxydation, 300°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar après préoxydation de l'alliage 600 polycristallin <i>in situ</i> dans le bâti ToF-SIMS.	129
Figure V.2.1-2. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 0.1pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus après la première minute de réoxydation (300°C, $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar) de la surface préoxydée dans l'eau (325°C – 155 bar, pH 7,34 et $p(\text{H}_2) = 3 \text{ mL.kg}^{-1}$).	131

Figure V.2.1-3. Cinétique de croissance de l'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin préoxydé dans l'eau à haute température (325°C, pH 7,34) sous faible pression d'oxygène dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS.	132
Figure V.2.1-4. Epaisseur des couches d'oxyde externe, interne (oxyde 16 et 18), mesurées par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène isotopique (18) de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 minute à 240 minutes.	132
Figure V.2.2-1. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 après 1 minute de réoxydation <i>in situ</i> d'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température à 325°C pH 7,34.	133
Figure V.2.2-2. Profils ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 après 30, 60 et 240 minutes de réoxydation <i>in situ</i> d'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température à 325°C pH 7,34.	133
Figure V.2.3-1. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en noir) l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour un temps de réoxydation de 1 minute. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en rouge).	134
Figure V.2.3-2. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en noir) l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour un temps de réoxydation de 120 minutes. Ajustement du profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en rouge).	134
Figure V.2.3-3. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope oxygène 18 entre 1 et 240 minutes de réoxydation (325°C et à la pression $\text{P}^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar).	134
Figure V.2.3-4. Evolution du coefficient d'échange isotopique en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope oxygène 18 entre 1 et 240 minutes de réoxydation (325°C et à la pression $\text{P}^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar).	134
Figure V.3-1. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'ion $^{18}\text{O}^-$ entre 1 et 240 minutes de réoxydation, pour différentes épaisseurs du film d'oxyde préalablement formé par préoxydation de l'alliage 600 polycristallin dans l'eau à haute température et la réoxydation à la température de 325°C <i>in situ</i> à la pression $\text{P}^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar à 300°C.	135
Figure VI.2.1-1. Cinétique de croissance du film d'oxyde de l'alliage 690 en boucle Titane [47] ajustement par le model MSL [87].	141
Figure VI.2.1-2. Calcul théorique de la production d'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 690 dans la boucle Titane [47], avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 1$ [87].	141
Figure VI.2.1-3. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 690 dans la boucle Titane [47], avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 0,1$ [87].	141
Figure VI.3-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 100 heures d'oxydation dans l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 9% at.) à haute température (325°C, 155 bar, H_2 30 mL.kg ⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, pH _{325°C} = 7,34).	142
Figure VI.3-2. Profils ToF-SIMS de l'ion D- [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 100 heures d'oxydation dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H_2 30 mL.kg ⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, pH _{325°C} = 7,34) sans D_2O (gris) et avec D_2O 9 at.% (rouge).	143
Figure VI.4-1. Cinétique de croissance du film d'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin oxydé dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H_2 30 mL.kg ⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, pH _{325°C} = 7,34).	143
Figure VI.4-2. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H_2 30 mL.kg ⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, pH _{325°C} = 7,34), avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 1$	144
Figure VI.4-3. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H_2 30 mL.kg ⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, pH _{325°C} = 7,34), avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 0,1$	144

Tableau 0-1. Composition chimique d'alliages à base nickel.	18
Tableau I.1.1-1. Composition chimique de l'alliage 600TT, coulées WF242 et WF675, en wt%.	21
Tableau I.1.1-2. Paramètres cristallins de la phase Cr ₂₃ C ₆	21
Tableau I.1.2.2-1. Composition et épaisseur des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression (milieu primaire).	24
Tableau I.1.2.2-2. Paramètres cristallins de la phase α -Cr ₂ O ₃ [14] [70].	27
Tableau I.1.2.2-3. Paramètres cristallins de la phase spinelle [72][73][74][75][76] et [77].	28
Tableau I.3-1. Comparaison des 3 modèles présentés.	30
Tableau II.1.1.1-1. Composition en % massique et % atomique de l'alliage 600(WF675) à l'état de réception.	40
Tableau II.1.1.2-1. Composition en % massique et % atomique du monocristal d'orientation (110).	41
Tableau II.2.1.3-1. Tableau récapitulatif du choix des ions pour l'analyse par ToF-SIMS d'oxyde formés en milieu primaire.	47
Tableau III.1.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu gazeux d'un échantillon d'alliage 600 à 300°C sous une pression d'oxygène de 1,5×10 ⁻⁶ mbar.	66
Tableau IV.1.1-1. Evolution de l'épaisseur totale et des épaisseurs des couches externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire simulé d'un échantillon d'alliage 600 polycristallin.	90
Tableau IV.1.2-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire d'un échantillon d'alliage 600 monocristallin en d'orientation (111).	91
Tableau IV.1.2-2. Evolution des épaisseurs totale, externe et interne déterminé à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire d'un échantillon d'alliage 600 monocristallin d'orientation (110).	91
Tableau IV.2.2.1-1. Synthèse des données publiées et obtenues sur la décomposition XPS du niveau de cœur Ni2p _{3/2} après oxydation des alliages base nickel.	105
Tableau IV.2.2.1-2. Règle utilisées pour décomposer des spectres XPS expérimentaux des niveaux de cœur Ni2p _{3/2} pour les phases hydroxyde de nickel et chromite de nickel.	106
Tableau IV.2.2.1-3. Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Fe2p _{3/2} . BE: énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.	108
Tableau V.1.1.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de la réoxydation thermique d'un échantillon d'alliage 600 préoxydé en milieu gazeux (¹⁶ O ₂) à 300°C sous une pression d'oxygène 18 de 1,6×10 ⁻⁶ mbar	117
Tableau V.1.1.2-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de la réoxydation thermique à 300°C d'un échantillon d'alliage 600 sous une pression d'oxygène 18 de 1,5×10 ⁻⁶ mbar.	119
Tableau V.2.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation thermique d'un échantillon d'alliage 600 à 325°C sous une pression d'oxygène de 1,2×10 ⁻⁶ mbar, après oxydation préalable dans l'eau à haute température (325°C – 155 bar, pH 7,34 et p(H ₂) 3 mL.kg ⁻¹).	131
Tableau V.3-1. Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion calculés dans ce travail avec ceux de la littérature.	136
Tableau VI.2-1. Réaction cathodique en fonction du milieu.	139
Tableau 0-1. Paramètres cristallins de l'oxyde de la phase d'oxyde de nickel (NiO) suivant l'affinement dans la référence [68].	154
Tableau 0-2. Paramètres cristallins de l'oxyde de la phase chromite de nickel (NiCr ₂ O ₄) suivant l'affinement dans les références [77] et [73]	155

INTRODUCTION

Depuis que le phénomène de passivation des métaux a été découvert, il a attiré l'attention des chercheurs et des ingénieurs. D'un point de vue fondamental, des efforts considérables ont été entrepris afin de mieux comprendre les interactions entre la surface du métal et son environnement, en particulier, les phénomènes d'oxydation. Un travail intense a été et est toujours mené afin d'étudier les modifications de la composition et de la structure des couches passives et les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Un effort est porté sur la protection à long terme des matériaux contre la corrosion car cela est un enjeu majeur pour la sécurité ainsi qu'en terme de coût.

La passivation est un phénomène connu qui correspond à la formation d'une nano-couche protectrice d'oxyde à la surface du matériau. Pour les applications pratiques, en vue de limiter la dégradation des composants du substrat, il est nécessaire que cette couche passive soit continue, homogène et adhérente au substrat.

Le parc nucléaire français compte aujourd'hui 58 réacteurs à Eau sous Pression (REP). Le principe de fonctionnement d'une centrale REP est indiqué dans la Figure 0-1.

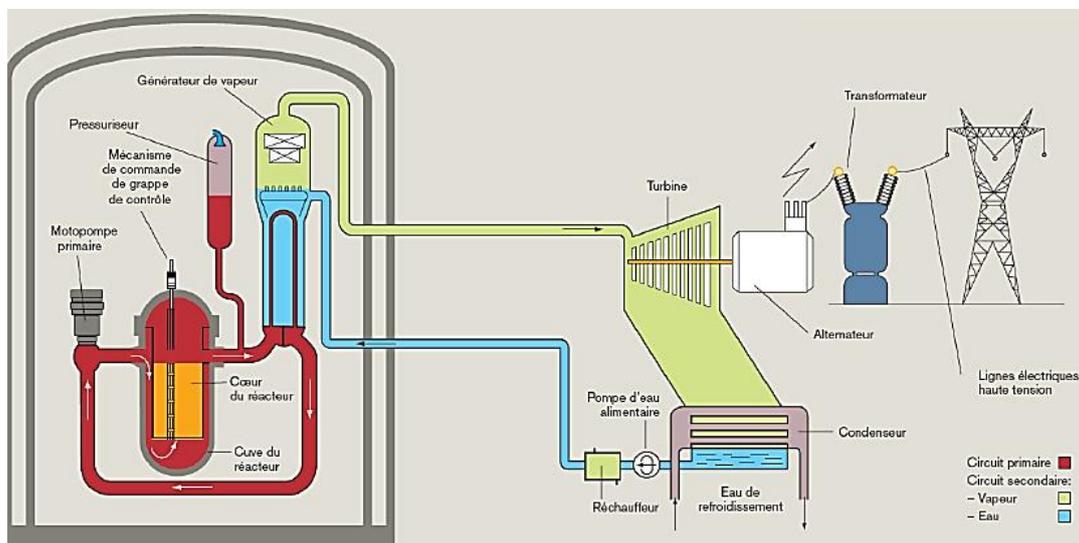


Figure 0-1 . Schéma de principe d'une centrale nucléaire REP

Les principaux constituants d'un REP ont : (i) le réacteur dans lequel a lieu la réaction de fission nucléaire permettant de chauffer le milieu (B, Li, H₂) circulant dans (ii) le circuit primaire. La chaleur est ensuite transférée au milieu secondaire *via* les tubes de générateur de vapeur (GV) où l'eau du circuit secondaire est ensuite transformée en vapeur et entraîne une (iv) turbine produisant de l'électricité. Le GV est une pièce extrêmement importante dans cette chaîne de production d'électricité puisqu'elle permet l'échange de chaleur entre le milieu primaire et le milieu secondaire. Ce composant est constitué d'un faisceau tubulaire d'environ 5000 éléments cintrés en U, d'une longueur totale de 115 km et correspondant à une surface d'échange de 7000 m² environ.

Les tubes GV sont fabriqués à partir d'alliage à base nickel, plus précisément à partir d'alliage Inconel 600TT (traité thermiquement) ou 690. Les compositions typiques de ces alliages sont données dans le Tableau 0-1. Le choix de ce type de matériaux résulte de leur bonne résistance à la corrosion généralisée, du fait d'une teneur élevée en chrome. Néanmoins ces matériaux restent sensibles aux phénomènes de corrosion sous contrainte et également au relargage de produits de corrosion dans le milieu, augmentant ainsi l'activité du cœur par activation neutronique de ⁵⁷Ni et ⁵⁸Co en ⁵⁸Ca et ⁶⁰Co.

Tableau 0-1. Composition chimique d'alliages à base nickel.

Alliages	Ni, (wt%)	Cr, (wt%)	Fe, (wt%)
Inconel 600	74	16	10
Inconel 690	60	30	10

De nombreux travaux sont menés pour mieux comprendre les mécanismes d'amorçage et de propagation de la corrosion sous contrainte (CSC) des alliages base nickel. Il est désormais admis que la propagation de la CSC des alliages riches en nickel est majoritairement intergranulaire [1][2][3][4][5]. Il existe aussi une corrélation entre la croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 600 et la pénétration d'hydrogène dans le matériau. L'hydrogène peut être une cause de la fragilisation et de la fissuration du matériau dans la zone intergranulaire (Rios [6], Scott et al. [7] [8], Was [9], Andresen et al. [10], Norby et al. [11], Couvant [12] et Caron [13]).

Le projet "Coriolis" vise à modéliser la corrosion sous contrainte affectant les matériaux du circuit primaire des centrales REP (dans notre cas l'alliage Inconel 600). C'est une des étapes importantes dans l'effort de modélisation de la corrosion sous contrainte des matériaux du circuit primaire des REP. L'une des parties du travail réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) d'EDF et l'équipe de Physico-Chimie des Surfaces (PCS) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) à Chimie ParisTech doit permettre d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu à la surface des matériaux lors de leur l'oxydation dans l'eau à haute température. Cela consiste dans un premier temps à caractériser la cinétique de croissance, la structure de la couche d'oxyde protectrice se formant dans ce milieu.

De nombreux travaux ont eu pour objectif d'étudier les propriétés des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, très peu ont cherché à décrire et comprendre les mécanismes mis en jeu dans les stades initiaux de la passivation ainsi que leur cinétique de croissance. La compréhension de ces étapes a pourtant été identifiée comme indispensable pour décrire le comportement des alliages Inconel 600 et 690 pour des temps prolongés d'oxydation et donc pour prévoir leurs capacités de résistance à la corrosion à long terme. Dans ce contexte, il est primordial d'acquérir une connaissance approfondie des mécanismes en jeu dans le processus d'oxydation et de leur évolution dans le temps.

Des expériences dans la boucle Titane simulant les conditions réelles d'exploitation du matériau et des analyses par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS), Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et par Spectrométrie de masse d'ions secondaires résolue en temps de vol (ToF-SIMS) ont été réalisées pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la formation de la couche d'oxyde à la surface du matériau [14][15]. Cependant tous les paramètres ne sont pas contrôlés en particulier la pression partielle d'oxygène dans la boucle Titane. Néanmoins, ces travaux ont tous montré qu'en milieu primaire, la formation de l'oxyde est influencée par plusieurs paramètres : la pression d'oxygène, la pression d'hydrogène, la température, la nature et la concentration des éléments d'addition de l'alliage, le pH.

La multitude et la très grande sensibilité de ces paramètres rend extrêmement difficile la détermination de la cinétique de croissance. Afin de simplifier le problème, une méthodologie d'oxydation *in situ* dans les bâtis XPS et ToF-SIMS a été développée pour étudier la cinétique et déterminer les mécanismes de croissance lors de l'oxydation thermique des alliages base nickel sous faible pression d'oxygène.

Pour cela, des cinétiques d'oxydation dans $^{16}\text{O}_2$, et des cinétiques d'oxydation en deux étapes (première oxydation dans $^{16}\text{O}_2$ et réoxydation dans l'oxygène isotopique $^{18}\text{O}_2$) ont été réalisées et ont permis d'accéder aux cinétiques et aux mécanismes de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage base nickel lors de l'oxydation thermique sous faible pression d'oxygène.

Ensuite, cette méthodologie (oxydation en deux étapes) a été appliquée à des échantillons préoxydés dans l'eau à haute température afin d'identifier les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de la couche d'oxyde dans l'eau à haute température.

Les résultats obtenus lors de l'oxydation sous faible pression d'oxygène et dans l'eau à haute température ont ensuite été comparés afin de déterminer si l'oxydation thermique à basse pression d'oxygène permet de modéliser les mécanismes et la cinétique de corrosion des superalliages base nickel dans l'eau à haute température.

Au cours de ce travail, les couches d'oxyde ont été préparées de différentes façons, à savoir : (i) dans un micro autoclave connecté sur une boucle à recirculation en milieu primaire simulé, (ii) dans la chambre d'analyse du spectromètre du ToF-SIMS à température constante sous basse pression d'oxygène et (iii) dans la chambre de préparation du spectromètre XPS à température constante sous basse pression d'oxygène.

Ce manuscrit présente l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse.

Le premier chapitre, présente tout d'abord une étude bibliographique sur les alliages base nickel, leurs structure cristallographique, composition chimique et microstructure. Une bibliographie sur les films d'oxyde formés lors de l'oxydation en milieu primaire ou en milieu gazeux à haute température a aussi été menée. Une description des modèles théoriques de croissance des couches d'oxydes sera également présentée. Le second chapitre décrira, en détail, les matériaux et les techniques de caractérisation utilisés. Le troisième chapitre présentera l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les cinétiques et la composition chimique d'oxydes formés en milieu gazeux. Le quatrième chapitre exposera l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les cinétiques et la composition chimique d'oxydes formés en milieu simulant le circuit primaire d'une centrale REP. Le cinquième présentera l'ensemble des études expérimentales sur les cinétiques de réoxydation sous oxygène isotopique des oxydes formés en milieu gazeux (oxyde thermique), et des oxydes formés en milieu simulant le milieu primaire. Les différents résultats obtenus seront comparés. Le sixième et dernier chapitre exposera les résultats expérimentaux concernant les cinétiques et compositions chimiques d'oxydes formés en milieu simulant le circuit primaire avec marquage isotopique D_2O . Dans ce chapitre le modèle physique existant sur la croissance des oxydes (modèle de type défauts ponctuels) sera modifié afin d'intégrer la production d'hydrogène due à la demi-réaction cathodique associée à la croissance de l'oxyde.

CHAPITRE I. Etude bibliographique

Ce chapitre constitue une revue critique des données bibliographiques pertinentes sur les oxydations d'alliages base nickel, et sur lesquelles se baseront les développements futurs de ce manuscrit. Après une synthèse des principaux éléments concernant les phénomènes de corrosion généralisée des alliages à base nickel, les phénomènes d'oxydation seront détaillés, en tentant de faire ressortir les paramètres influençant l'oxydation (en milieu primaire simulé et en milieu gazeux). Des bilans intermédiaires seront proposés, après discussion des principaux thèmes abordés.

I.1. Alliage base nickel et nature de la couche d'oxyde

De nombreuses études visant à caractériser la couche d'oxyde formée sur les alliages de type Inconel 600 en milieu primaire ont été réalisées. Une synthèse des principaux résultats concernant la nature et la structure de la couche ainsi que l'influence de différents paramètres (matériau, environnementaux) est présentée dans ce chapitre.

I.1.1. Alliage base nickel (alliage 600) : structure cristallographique, composition chimique et microstructure

Suivant le diagramme d'équilibre ternaire simplifié à 400°C (cf. Figure I.1.1-1, [16]) l'alliage 600 est purement austénitique. Il cristallise selon une structure cubique face centrée (cfc). L'austénite est stable dans cet alliage, ce qui signifie qu'il n'y a pas de transformation de phase au cours des différents traitements thermiques. Seule une précipitation de carbures de chrome, généralement localisée au joints des grains du substrat, peut se produire au cours de ces traitements thermiques [17].

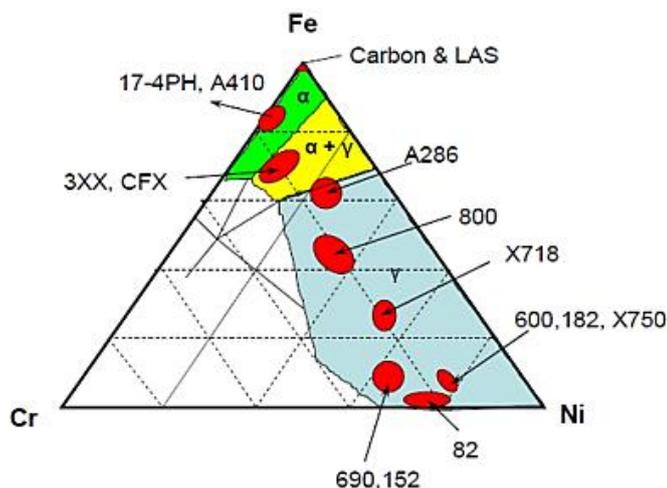


Figure I.1.1-1. Diagramme d'équilibre d'alliage ternaire simplifié du nickel, chrome et fer à 400 °C [16].

Bien que les alliages base nickel soient majoritairement constitués de nickel, chrome et fer on trouve également de nombreux éléments d'addition permettant une meilleure résistance mécanique, une meilleure formabilité. Des variations de composition chimique de l'alliage 600 peuvent être observées dans le Tableau I.1.1-1 pour différentes coulées de différents fournisseurs.

Tableau I.1.1-1. Composition chimique de l'alliage 600TT, coulées WF242 et WF675, en wt%.

coulée	TT	Réf.	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ti	Al	Co
WF675	*	[17]	≥ 72	14-17	6-10	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,5	≤ 0,015		≤ 0,5			
WF422	**	[14]	73,8	16,07	8,39	0,034	0,83	0,26	0,001	0,011	0,025	0,25	0,23	0,018

* Un TT autour de 1100-1200°C suivi d'un recuit à 820°C pendant deux heures puis d'un refroidissement (élaboration : Imphy).

**Un recuit à 985°C pendant 4 minutes puis un refroidissement en capsule sous atmosphère protectrice d'hydrogène (élaboration par PECM, au MHP de l'École des Mines de Saint-Étienne).

A partir des données expérimentales, les auteurs montrent que la teneur en carbone dans les joints de grain est de $4 \pm 2\%$, alors qu'elle n'est que de $0,71 \pm 0,13\%$ dans les grains [17] (cf. Figure I.1.1-2 présence de carbures dans les joints de grain et les grains est observée en noir, confirmant la formation de carbures dans les joints des grains du substrat).

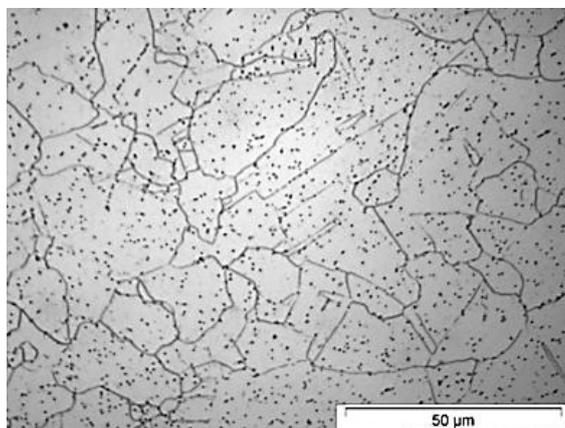


Figure I.1.1-2. Image de l'analyse par microscope optique de la surface d'un échantillon d'Inconel 600 (WF675) [17].

D'après Murr et al. [18] le réseau cristallin de l'alliage Inconel 600 est cubique faces centrées, et la structure est décrite dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $3,56\text{\AA}$.

Une analyse plus détaillée par microscopie électronique en transmission (MET : Microscope Electronique en Transmission) montre que les carbures qui se forment sont des carbures de chrome qui cristallisent dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a=10,57\text{\AA}$ [19] (cf. Figure I.1.1-3) suivant le Tableau I.1.1-2 en formant une épitaxie avec la structure cristallographique de l'alliage : $[001] A600 // [013] Cr_{23}C_6$ et $(200) A600 // (222) Cr_{23}C_6$ [20].

Tableau I.1.1-2. Paramètres cristallins de la phase $Cr_{23}C_6$.

$Cr_{23}C_6$	Wyckoff	x	y	z
Cr_1	4a	0	0	0
Cr_2	8c	0,25	0,25	0,25
Cr_3	32f	0,385	0,385	0,385
Cr_4	48h	0	0,165	0,165
Cr_5	24e	0	0,1712	0,1715

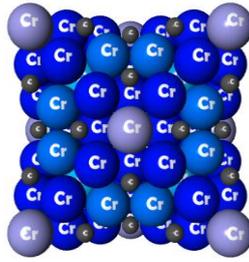


Figure I.1.1-3. Phase de ségrégation.

Selon la cartographie de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD : electron backscattered diffraction) (cf. Figure I.1.1-4) la taille des petits grains est de 20-25 μm et la taille des grains larges est de 100 μm) et les mesures optiques [17] réalisées sur l'Inconel 600 (coulée WF675) ayant subi un traitement thermique (TT) à 820°C pendant deux heures suivi d'un refroidissement [16] la taille moyenne des grains est d'environ 30 μm avec différentes orientations cristallographiques (cf. Figure I.1.1-5).

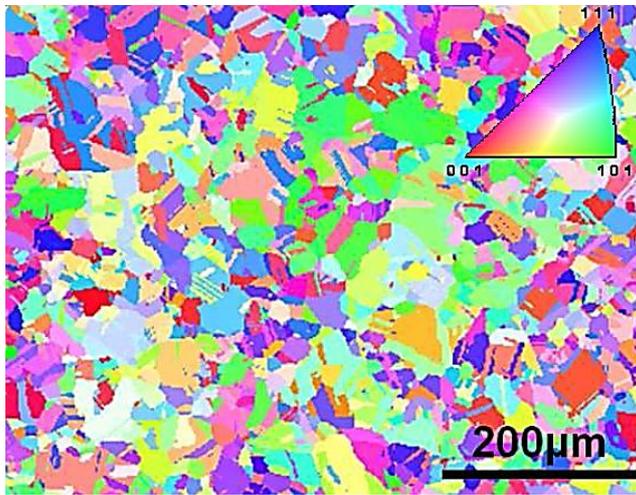


Figure I.1.1-4. Image MEB et analyse EBSD de la surface d'un échantillon d'Inconel 690 [21].

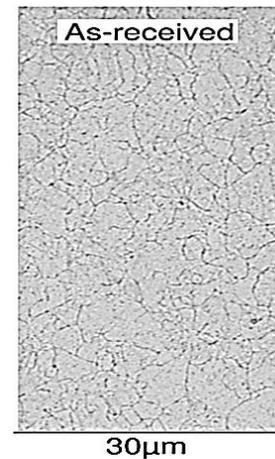


Figure I.1.1-5. Image de l'analyse par microscope optique de la surface d'un échantillon d'Inconel 600 (WF675) [17]

I.1.2. Couche d'oxyde formée sur les alliages base nickel

I.1.2.1. Nature de la couche d'oxyde formée en milieu gazeux (oxydation thermique).

Dans ce paragraphe la nature (épaisseur et stratification) et la composition chimique de la couche d'oxyde formée en milieu gazeux sera présentée.

La paragraphe suivant présente les données bibliographiques concernant les propriétés (composition chimique et épaisseur) des couches d'oxyde formées sur les alliages base nickel, en milieu gazeux à haute température [21][22][23] et [24]. Le Tableau I.1.2.1-1 présente les données bibliographiques concernant les propriétés (composition chimique et épaisseur) des couches d'oxyde formées sur les alliages base nickel, en milieu gazeux à haute température.

L'oxydation par traitement thermique à haute température montre la formation de couches d'oxyde duplex, avec une couche interne constituée d'oxyde de chrome, de forme Cr_2O_3 et d'une couche externe constituée d'oxyde riche en fer et en nickel pouvant être NiO , Fe_3O_4 et NiCr_2O_4 . Il apparaît que la composition de la couche externe et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont fonction de la pression partielle d'oxygène, de la température et du temps d'oxydation.

Tableau I.1.2.1-1. Composition et épaisseur des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, en milieu gazeux.

Alliage	Conditions d'oxydation			Technique de caractérisation	Structure de la couche			Référence
	Température, °C	Pression partielle d'oxygène	Temps d'oxydation (heure)		Couche interne	Couche externe	Épaisseur, (nm)	
690	500	0,6 at% O_2 dans Ar (atm.)	5	ToF-SIMS, DRX	Cr_2O_3	Cr_2O_3 , NiFe_2O_4	25	[16] [22]
600	100	0,5 et 5 at% O_2 dans He (atm.)	168	XPS	Cr_2O_3	NiO	1,5	[24]
600	280	0,5 et 5 at% O_2 dans He (atm.)	168	XPS	Cr_2O_3	NiFe_2O_4	9	[24]
600	530	PO_2 10^{-1} Pa	0,5	XPS	Cr_2O_3	Fe_3O_4	x	[13]
600	700	0,5 et 5 at% O_2 dans He (atm.)	168	XPS	Cr_2O_3	NiFe_2O_4	60	[24]

I.1.2.2. Nature de la couche d'oxyde formée en milieu primaire

La corrosion des alliages base nickel en milieu primaire représente un enjeu important dans le monde des centrales nucléaires REP. De nombreuses études visant à caractériser la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 en milieu primaire ont été réalisées. Une synthèse des principaux résultats concernant la nature et la structure de la couche, ainsi que l'influence des paramètres (matériau, environnement) est présentée afin d'améliorer la compréhension des phénomènes d'oxydation en milieu primaire simulé (325°C , $30 \text{ ml.kg}^{-1} \text{ H}_2$, 1000 ppm de bore et 2 ppm de lithium soit $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7$). Ces études ont porté sur deux types d'alliage utilisés dans la confection des tubes de générateurs de vapeur : l'alliage 600 et l'alliage 690. Les informations pertinentes ont été listées dans le Tableau I.1.2.2-1 où sont indiquées les propriétés (composition et épaisseur) des couches d'oxyde formées sur les alliages base nickel, 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression. Ces études peuvent être divisées en deux groupes en fonction du moyen d'essai : autoclaves statiques, ou boucles à recirculation, dans lesquelles le milieu est purifié.

Tableau I.1.2.2-1. Composition et épaisseur des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression (milieu primaire).

Alliage	Conditions d'oxydation				Technique de caractérisation	Structure de la couche			Référence
	Autoclave (A)/ Milieu primaire (MP)/ Boucle Titane (BT)	Température, °C	Pression partielle d'hydrogène	Temps acquisition (heure)		Couche interne	Couche externe	Épaisseur, (nm)	
600	MP	325-350	25-30 cm ³ kg ⁻¹	48	MEB, EDS, XPS,SDL	Enrichie en Cr	NiFe ₂ O ₄ (325°C) et Ni(OH) ₂ (350°C)	x	[25]
600	MP	360	0, 30 et 2000 kPa	300	MEB-FEG, STEM-EDS, SDL, GIXRD	Enrichie en Cr, FeCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ et NiO pour P _{H₂} 1-30kPa	NiFe ₂ O ₄ (pour 30kPa)	25	[26]
600	MP	325	33 cm ³ kg ⁻¹	400	XPS, NRA, MEB	Cr ₂ O ₃ et/ou NiCr ₂ O ₄	Cristallites octaédriques riches en Fe	35,2	[27]
600	MP	320	0, 1, 2,75 et 4 ppm	1000	GIXRD, MEB, MET	2,75-4 ppm P _{H₂} couche riche en Cr	NiFe ₂ O ₄	x	[28]
						0 ppm P _{H₂} couche riche en chrome	NiO	x	
600	MP	325	35 cm ³ kg ⁻¹	0,4-8,2 minutes	XPS, STM	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃ , Ni(OH) ₂	6	[27]
600	MP	360	30 cm ³ kg ⁻¹	300	MEB-FEG, MET, EDS, SIMS	Cr ₂ O ₃	Ni(Cr,Fe) ₂ O ₄ et NiFe ₂ O ₄	32	[29], [30] et [31]
690	MP	325	29 cm ³ kg ⁻¹	300-400	MEB, EDS, MET,XPS	Cr ₂ O ₃	Ni _(1-x) Fe _(x+y) Cr _(2-y) O ₄ et NiFe ₂ O ₄ et Ni(OH) ₂	10-13	[32]
690	MP	325	29 cm ³ kg ⁻¹	66-858	MET	Nodules de Cr ₂ O ₃ et (Ni,Fe)Cr ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	x	[33]
690	MP	325	29 cm ³ kg ⁻¹	164-858	MEB, SEM	Nodules de Cr ₂ O ₃ et Ni _(1-x) Fe _(x+y) Cr _(2-y) O ₄	Ni _(1-x) Fe _(x+y) Cr _(2-y) O ₄	x	[34]
690	A	325	30 cm ³ kg ⁻¹	96	ToF-SIMS, XPS	Couche interne riche en chrome: Cr ₂ O ₃ Mélange d'oxyde Ni-Cr	Présence d'oxyde dans la matrice métallique: Ni _x Fe _y Cr ₂ O ₄	x	[21]
690	MP	325	30 cm ³ kg ⁻¹	1248	ToF-SIMS, XPS	Couche interne riche en chrome: Cr ₂ O ₃ Oxyde intergranulaire : Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄	Couche riche en oxyde de nickel NiO, hydroxyde de nickel Ni(OH) ₂ .	86	[35]
690	MP	325	30 cm ³ kg ⁻¹	144	MEB, EDS, XPS, SDL	Enrichie en Cr	NiFe ₂ O ₄ (325°C) et Ni(OH) ₂ (350°C)	29	[36]
600	BT	325	3 cm ³ kg ⁻¹	100	SEM, TEM, EBSD	Une couche interne continue contenant Ni et Cr.	Couche externe non continue avec de plus grandes cristallites	27	[20], [37] et [38]
			30 cm ³ kg ⁻¹	100		Une couche interne continue de la surface ¹ contenant Ni et Cr	Cristallites NiCr ₂ O ₄ (inférieures à 50 nm) non réparties de manière homogène sur la surface. Des pénétrations d'oxydes intergranulaires sont observées ² .	10 ¹ 65 ²	
			60 cm ³ kg ⁻¹	100		Une couche interne continue sur la surface ¹ contenant Ni et Cr	Cristallites NiCr ₂ O ₄ (inférieures à 50 nm) non réparties de manière homogène sur la surface ² . Les pénétrations d'oxydes intergranulaires sont observées ² .	4 ¹ 60 ²	

Les résultats expérimentaux dans le Tableau I.1.2.2-1, pour un temps donné, sont différents selon les auteurs. Pour la couche externe, riche en nickel, différentes formes oxydées ou hydroxydées du fer et du nickel ont été observées. Un grand nombre d'auteurs a noté la présence d'hydroxyde de nickel dans cette couche externe : par XPS [14][27][21][22][25][36][39][40][41] [42][43][44][45][46] par MET [34][41][47][48][49], par DRX (Diffraction des Rayons X) [26][36][45][47][50][51] et/ou par DRX à incidence rasante *in situ* [52]. Ce composé est présent en surface sous forme de paillettes pour Gardey et al. et pour Delabrouille et al. (observations par la microscopie électronique à balayage MEB : Microscope Electronique à Balayage) [25] et observations MET [53]). Si peu d'auteurs ont observé, par MEB ou par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-Ray photoelectron spectrometry), la présence des formes simples d'oxyde de nickel (NiO) [44] et de fer (Fe₃O₄) [44], la majorité d'entre eux a conclu à la présence de formes plus complexes de type oxyde mixte riche en nickel et fer [14] [26][25][27][29][31][39][40], voire pouvant contenir du chrome oxydé [53][54]. Ces différents composés, répartis en extrême surface sous la forme de cristallites éparses, peuvent varier en composition et en taille selon les études. Pour Zhang et al. [55], Kuang et al. [45], Gardey et al. [25] ou encore Soustelle [26], cette couche externe est formée par de grosses cristallites polyédriques riches en nickel et en fer. Les observations MEB/EDS (EDS : energy dispersive X-ray spectrometry) de ce dernier ont permis de déterminer que ces cristallites étaient plutôt riches en fer, environ 28%, et composées de 14 et 26% de nickel. Pour Delabrouille et al. [53], les analyses par MET/EDS des cristallites de la couche externe indiquent la présence de chrome en plus du fer et du nickel. Réparties aléatoirement, leur composition est de 40% en fer, 50% en chrome et 10% en nickel. Panter [29] décrit, donc, sur la base d'observations couplées MET/EDS et spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry), la couche externe comme duplex. Elle serait composée d'une couche externe formée de petites cristallites de type spinelle et de formule générale (Ni,Fe)(Cr,Fe)₂O₄, avec par-dessus, une couche de grosses cristallites réparties de façon éparses de structure spinelle et de formule générale NiFe₂O₄ [33][56]. Ziemniak et al. indiquent que la croissance de la couche d'oxyde externe est liée à des phénomènes de « relâchement ». Le relâchement peut représenter jusqu'à 36% du nickel mis en jeu dans le processus d'oxydation [57]. Les hydroxydes sont vraisemblablement formés de manière métastable par précipitation des hydroxydes stables en solution aqueuse [58]. La formation de la couche externe correspond à la précipitation et la redéposition sur la surface des produits de corrosion relâchés dans l'eau.

Le film interne, à l'inverse du film externe, est décrit comme continu et protecteur car riche en chrome (teneur supérieure à celle de l'alliage). Cependant les données publiées la dépeignent comme une structure complexe. Certains auteurs ont conclu à la présence unique d'un oxyde de chrome Cr₂O₃ ou à une forme chimique très proche [14][20][21][29][30][31][33][27][37][39][40][41][43][38] [44][54][59][60]. Pour d'autres, il s'agit au contraire d'une forme mixte riche en chrome [26][45][53]. Enfin, la troisième description que l'on peut relever dans les études précédentes, est celle d'une structure mettant en jeu des nodules d'oxyde de chrome contenus dans une matrice soit d'oxyde de nickel pour Zhang et al. [55], soit de Ni_(1-x)Fe_xCr₂O₄ à l'interface métal/oxyde pour Marchetti et al. [20][35][37][38][41][56]. L'observation par MET obtenue par Caballero Hinojosa [20][37][38] montre une couche répartie de façon compacte de structure d'oxyde de chrome avec des nodules de chromite de nickel à proximité des joints de grains.

L'origine de ces disparités peut être multiple : les conditions d'essai (chimie du milieu), la boucle d'essai (autoclave statique ou dynamique et conditions thermo-hydrauliques) ou les paramètres matériau (composition, état de surface, etc.). Quel que soit l'alliage utilisé ou le type de moyen d'essai mis en œuvre la couche interne est continue et riche en chrome, alors que la couche externe formée est riche en fer et nickel.

L'examen au MEB avec le canon d'émission par effet de champ (FEG : Field Emission Gun) du film formé sur l'alliage 600 (coulée HB400) en milieu REP pendant 500 heures sous différentes pressions partielles d'hydrogène montre des morphologies de film différentes [61] (cf. Figure I.1.2.2-1) et [62]. Des gros grains ont été observés sur la surface externe (phase spinelle) sous faible pression partielle d'hydrogène. Les auteurs [20][28][37][61][62] ont conclu que la pression partielle d'hydrogène dans l'eau joue un rôle important dans le phénomène de dissolution de l'oxyde de surface, ainsi que sur la morphologie de l'oxyde formé.

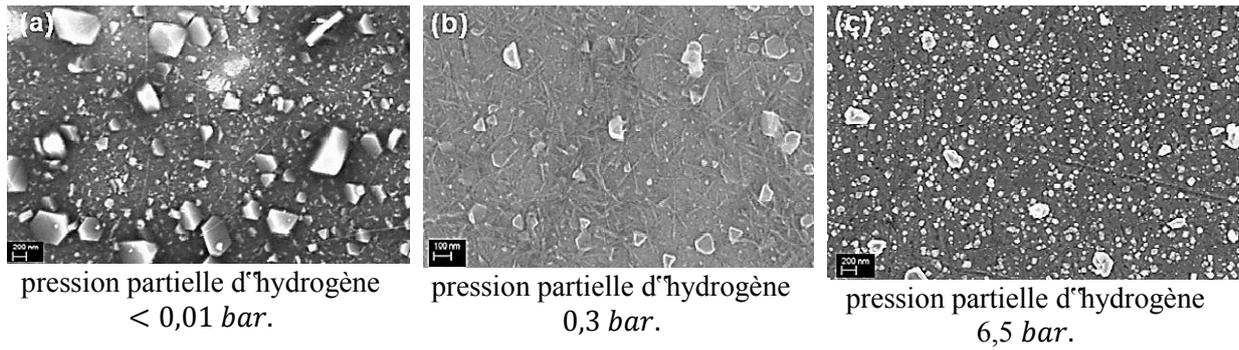


Figure I.1.2.2-1. Observation au MEB-FEG du film formé sur l'alliage 600 (HB400) en milieu REP pendant 500 heures sous différentes pressions partielles d'hydrogène [61].

Les calculs thermodynamiques effectués par Caron [13] montrent que la nature des oxydes pouvant se développer à la surface de l'alliage 600 dépendent de la quantité d'hydrogène dissous, de la composition de l'alliage et de la température. Seuls les résultats thermodynamiques pour les concentrations en hydrogène comprises entre 0,1 et 1000 mL.kg⁻¹ H₂O seront présentés. Pour une température de service de 325°C des REP, les phases stables sont les suivantes :

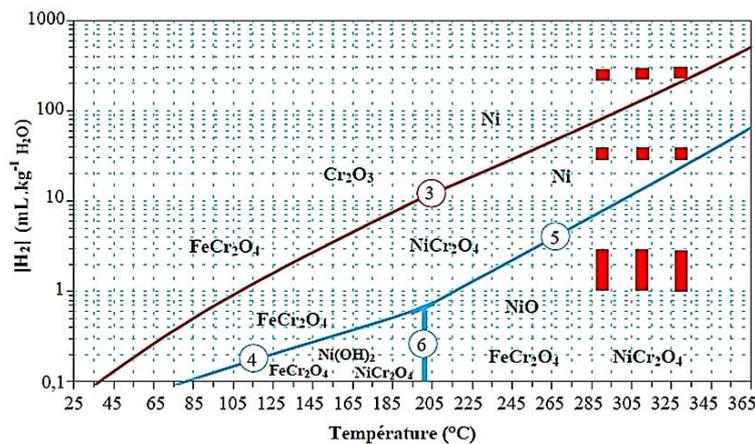


Figure I.1.2.2-2. Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O en supposant que $x_{Ni} \gg x_{Cr} \gg x_{Fe}$ [13].

Suivant le diagramme présenté dans le Figure I.1.2.2-2 à 325°C, pour de faibles teneurs en hydrogène dissous (<25 mL.kg⁻¹ d'eau), NiO est stable. Dans une gamme de teneur moyenne (de 25 à 200 mL.kg⁻¹) qui comprend la gamme de fonctionnement nominale des REP², les oxydes NiFe₂O₄, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄ sont stables; enfin, pour les teneurs élevées en hydrogène (au-delà de 200 mL.kg⁻¹), Cr₂O₃ est stable. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Soustelle [63]. Pour Ziemniak il y a une probable réduction des cations Ni²⁺ en solution en présence de fortes teneurs en hydrogène [57].

Il a été vu précédemment que la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne, compacte, adhérente et continue, riche en chrome, qui croît suivant un mécanisme à l'état solide, et une couche externe formée de cristaux du fait de la précipitation et la redéposition de produits de corrosion sur la surface. Dans la suite de ce paragraphe la structure cristallographique de la couche d'oxyde interne riche en chrome sera discutée.

² La thermodynamique prévoit qu'aux conditions de fonctionnement d'un REP : [H₂] = 25 - 50 mL.kg⁻¹ H₂O à 330°C [13]

La majorité des travaux publiés [64][65][66][67] et [68] s'accordent pour dire que l'oxyde interne est composé de deux phases principales :

- Une phase qui croît dans un système rhomboédrique : α -Cr₂O₃
- Une phase qui croît dans un système cubique à face centrée (spinelle) : γ -NiCr₂O₄ [14].

La forme α est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et dans les couches passives [64][65][66][67][68] alors que la forme γ (chromite de nickel) est considérée comme instable [69].

Le réseau cristallin de la phase α -Cr₂O₃ est hexagonal compact (cf. figures I.1.2.2-3 et I.1.2.2-4) et la structure est décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ avec comme paramètres de maille $a=4,92$ Å et $c \approx 13,5$ Å. La maille rhomboédrique peut donc être traitée comme une maille triple (hexagonale) avec deux nœuds de réseaux en $(2/3,1/3,1/3)$ et $(1/3,2/3,2/3)$. La maille élémentaire contient 6 groupements formulaires. Les positions des atomes de chrome et d'oxygène sont décrites dans le Tableau I.1.2.2-2.

Tableau I.1.2.2-2. Paramètres cristallins de la phase α -Cr₂O₃ [14][70].

Groupe d'espace $R\bar{3}c$ N°167 $a \approx 4,92330$ Å et $c \approx 13,4953$ Å					
	Wyckoff	X	y	z	Symétrie
O	18e	0,3022	0	0,25	2
Cr	12c	0	0	0,3477	$\bar{3}$

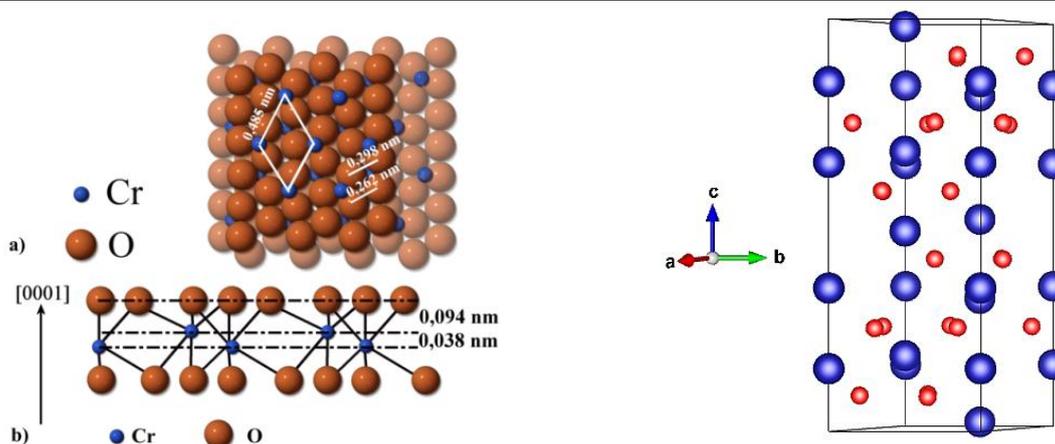


Figure I.1.2.2-3. a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome α -Cr₂O₃ (vue du dessus) [14]
 b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].

Figure I.1.2.2-4. La phase α -Cr₂O₃. La matrice contient de l'oxygène (O) en rouge, du chrome (Cr) en bleu. La matrice est obtenue par les données de DRX [70] qui ont été transférée par le logiciel Vesta [71].

La structure spinelle observée dans l'oxyde formé sur l'Inconel 690 [21][22] est initialement considérée dans la bibliographie comme une phase instable [69]. La structure cristallographique de la phase spinelle a été déterminée dans [72][73][74][75][76] et [77].

Le réseau cristallin est cubique faces centrées et la structure est décrite dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de 8,319 Å. La maille élémentaire contient 8 groupements formulaires, et les positions des atomes de fer, de nickel et de chrome sont décrites dans le Tableau I.1.2.2-3. Les figures I.1.2.2-5 et I.1.2.2-6 montrent les images obtenues avec le logiciel Vesta [71] en utilisant les données de cristallographie disponibles dans la littérature [77].

Tableau I.1.2.2-3. Paramètres cristallins de la phase spinelle [72][73][74][75][76] et [77].

Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ N°227 $a = 8,319\text{\AA}$						
	Wyckoff	x	y	z	Symétrie	
Ni	8a	0	0	0	43m	
Cr	16d	0,625	0,625	0,625	$\bar{3}m$	
O	32e	0,375	0,375	0,375	3m	

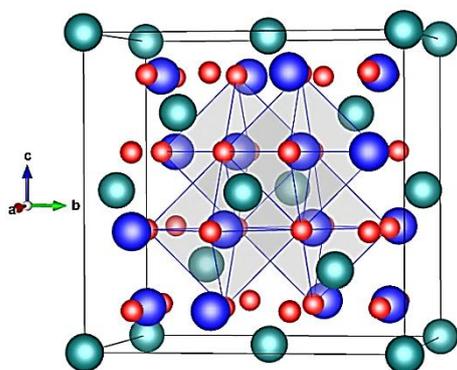


Figure I.1.2.2-5. Phase spinelle formant 6 sites octaédriques complets. La matrice de base nickel (Ni) est en vert, l'oxygène (O) est en rouge et le nickel (Cr) est en bleu. La matrice est obtenue à partir des données de DRX [77] qui ont été transférées par le logiciel Vesta [71].

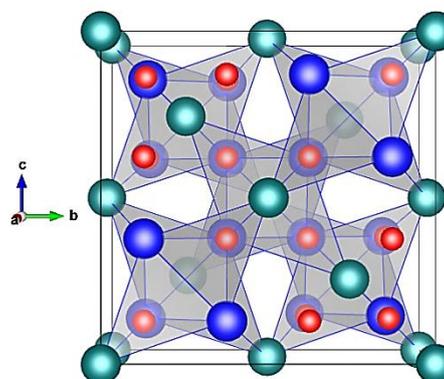


Figure I.1.2.2-6. Phase spinelle formant 14 sites tétraédriques complets. L'oxygène forme quatre liaisons dont trois avec le chrome et une liaison avec le nickel. La matrice est obtenue à partir des données de DRX [77] qui ont été transférées par le logiciel Vesta [71].

A partir des données observées dans ce paragraphe il est possible de faire un bilan sur la corrosion généralisée des alliages austénitiques à base nickel :

- La corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu primaire aboutit à la formation d'une couche duplex composée d'une couche interne, compacte, continue et protectrice vis-à-vis de l'environnement, appelée couche passive ; et d'une couche externe, d'épaisseur très faible, non compacte et non protectrice. La couche interne croît à l'état solide par diffusion d'espèces anioniques [78]. Au contraire, il est admis que la couche externe croît par précipitation et redéposition des produits de corrosion relâchés dans le milieu.
- La composition chimique des oxydes est très dépendante de la composition de l'alliage et des conditions thermodynamiques imposées par la température, la pression d'hydrogène et le pH (ce dernier paramètre étant également étroitement lié avec la température).

I.2. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire

Ce paragraphe décrit la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée dans l'eau à haute température. Il est important de noter que seuls les travaux ayant été réalisés dans un autoclave à recirculation seront exposés, afin de négliger toute contribution de la couche redéposée qui se forme en autoclave statique. Cette redéposition est due à la saturation du milieu par les produits de corrosion. Dans le cadre de ce travail, la contribution de Machet est importante [14][27] et [40] puisqu'il a déterminé la cinétique de croissance et la composition de la couche d'oxyde à la fois pour des temps courts d'oxydation (cf. Figure I.2-1), mais également pour des temps longs (cf. Figure I.2-2). Il différencie les cinétiques de croissance de la couche externe (riche en nickel) et interne (riche en chrome). Marchetti-Sillans [41] a également déterminé des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde en milieu primaire simulé. Dans son travail, bien que les oxydations soient réalisées en autoclave statique, il suppose que l'épaisseur de la couche externe est négligeable et que seule la

couche interne contribue à la croissance de la couche d'oxyde. A la différence de Machet, Marchetti-Sillans ne s'est pas intéressé aux temps courts d'oxydation qui sont d'après Seyeux et al. [79], indispensables afin de distinguer le type de croissance (parabolique ou logarithmique) et donc le mécanisme de croissance de la couche interne.

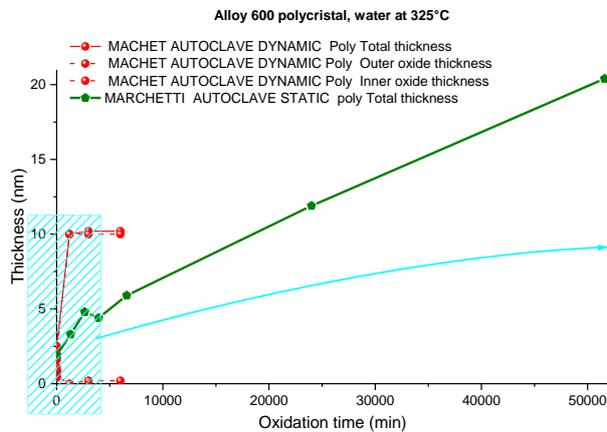


Figure I.2-1. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire (325°C, pH 7) pour les temps longs.

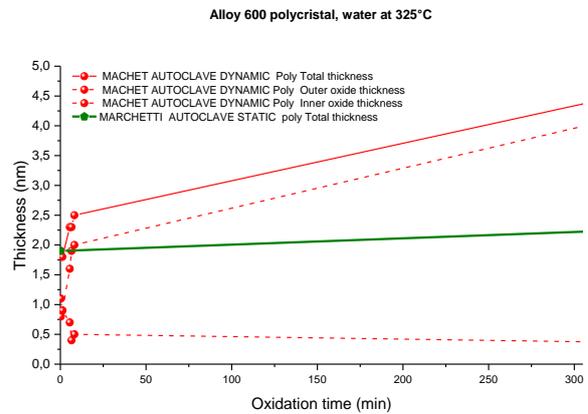


Figure I.2-2. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages base nickel en milieu primaire (325°C, pH 7) pour les temps courts.

Les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde présentées sur la Figure I.2-2 indiquent une augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde majoritairement due à la croissance de la couche interne, qui est d'après [20][37][38] désignée comme protectrice. La couche externe a une épaisseur extrêmement faible même pour des temps longs d'oxydation.

I.3. Modèles macroscopiques de cinétique de croissance des couches d'oxyde

Ce paragraphe permet de définir quelques notions fondamentales pour la compréhension des phénomènes concernant l'oxydation en milieu gazeux et aqueux à haute température. Par la suite une brève description de l'interface semi-conducteur / électrolyte et métal / semi-conducteur sera effectuée ainsi que la mise en équations du processus d'oxydation.

Il est généralement admis que la force motrice de la formation d'une couche d'oxyde dans un système métal/oxyde est la chute de potentiel V , qui est divisée en trois parties (cf. Figure I.3-1) : (i) la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde $\varphi_{m/f}$ qui contrôle les réactions sur l'interface interne, (ii) la chute de potentiel à l'interface oxyde/milieu $\varphi_{f/s}$ qui contrôle les réactions sur l'interface externe, et (iii) la chute de potentiel dans l'oxyde φ_f qui contrôle les mécanismes de transport à travers le film. La croissance du film d'oxyde est donc le résultat de mécanismes complexes combinant transport à travers l'oxyde et réactions aux interfaces.

La Figure I.3.1-1 montre une liste des mécanismes devant être pris en considération dans le système métal/oxyde/milieu durant la croissance du film d'oxyde. Tous les modèles de croissance développés jusqu'à alors (Cabrera-Mott : CM, Point Defect Model : PDM, Modèle Marcus-Seyeux-Leistner : MSL) incluent certaines de ces réactions. Les principaux modèles de croissance ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau I.3-1. La suite de ce paragraphe consiste à présenter plus en détail les modèles CM, PDM et MSL, en présentant leurs principales caractéristiques et leurs limites.

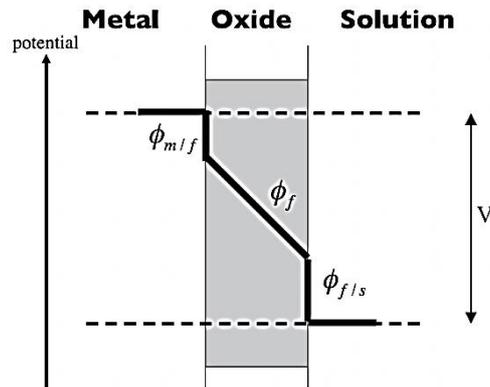


Figure I.3-1. Schéma de la chute de potentiel dans l'oxyde du système métal / solution [80].

Tableau I.3-1. Comparaison des 3 modèles présentés.

	MODELE			
	MOTT-CABRERA[81]	PDM (MACDONALD) [82] [83] [84] [85] [86]		MARCUS-SEYEUX-LEISTNER [87], [88]
Mécanisme de croissance	Migration interstitielle: Cations		Migration de lacunes d'oxygène	
Loi de croissance	Champ électrique fort	Champ électrique faible	Contrôle par le transport	Contrôle par l'injection des espèces à l'interface
	$x = \sqrt{At}$	$\frac{1}{x} = C - D \ln t$	$x = \frac{1}{2K} [\ln 2KA(B-1)] + \ln t$	$x = x_{t=0} + \frac{1}{b} \ln[1 + Abe^{-bx_0t}]$
Champ électrique	Fonction de l'épaisseur du film		Indépendant de l'épaisseur du film	
Dissolution	-		Dissolution de l'oxyde et du métal	
Défauts (GB)	-		-	
Défauts (dislocation)	-		-	
Potentiel à l'interface	-		Fonction pH, V_{ext}	
Effet d'alliage	-		-	
Introduction d'hydrogène dans l'oxyde	-		-	
Valeurs et constantes utilisées dans la simulation des données expérimentales	$a, V, n, \Omega, v_{M_i^{n+}}, T, W$		$\varepsilon, F, D_{V_O}^*, \alpha, V_{ext}, \beta, \Phi_{f/s}^0, \Phi_{m/f}^0, \Phi_R, \sum_1^{nbr.réaction} \Delta G_i^0, T$	
			$D_{V_{cr}}, D_{V_O}, D_{I_{Cr}}$	
			$\varphi_{m/f}, \varphi_{f/s}, E_a, \sum_1^{nbr.réaction} \Delta G_i^0, T$	

I.3.1. Modèle de Cabrera-Mott et ses limites

Le modèle de Cabrera-Mott [81] est fondé sur la théorie de Wagner [89] mais, ici, la croissance se limite uniquement au transport des espèces cationiques *via* les positions interstitielles. Ce modèle permet de discuter la réaction limitant la vitesse d'oxydation : transport des cations *via* les positions interstitielles dans le film d'oxyde ou injection des cations à l'interface métal/oxyde. Le modèle de

Cabrera-Mott est une généralisation du modèle de Mott [90] quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde. Comme précédemment discuté par Seyeux et al. [80] ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

1. La croissance de l'oxyde est le résultat du transport des cations métalliques, *via* les positions interstitielles du réseau, au travers du film d'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *g*)
2. L'énergie d'activation de l'étape limitant la croissance est réduite par le champ électrique qui s'établit dans l'oxyde ($F = \frac{\varphi_f}{l}$)
3. Pour des champs électriques faibles (oxyde épais) l'étape limitante est le transport des cations à travers le film d'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 I_m), qui mène à une loi de croissance parabolique de type $x = \sqrt{2At}$, où A est une constante.
4. Pour des champs électriques forts (oxyde mince) l'étape limitante est l'injection des cations à l'interface métal/oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *c*) qui mène à une loi de croissance log inverse de type $\frac{1}{x} = B - C \ln t$, où B et C sont constants.

F	champ électrique interne dans le film	[V/m]
φ	potentiel électrique	[V]
x	épaisseur du film	[m]
t	temps d'oxydation	[s]

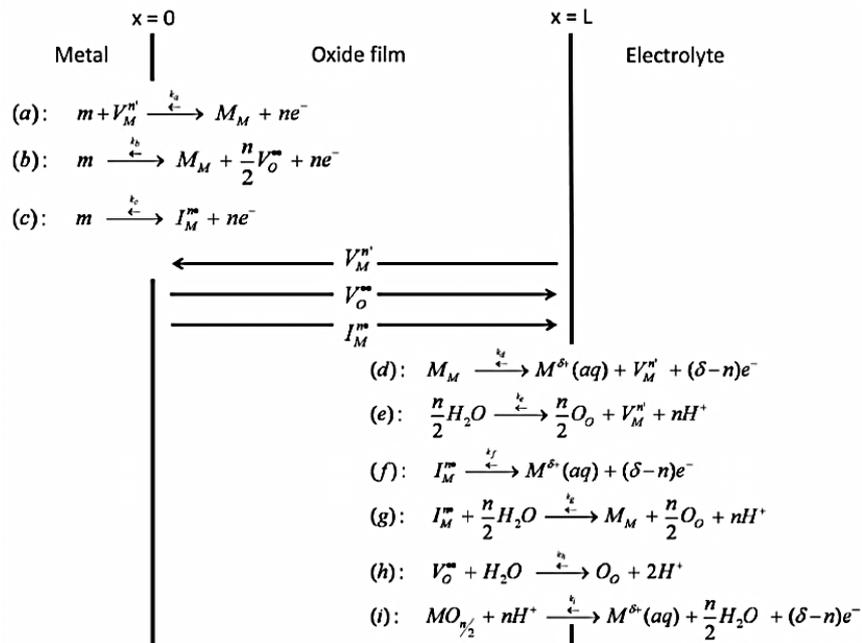


Figure I.3.1-1. Schéma décrivant les procédés de réaction et de transport intervenant dans le système métal / oxyde / électrolyte pendant la croissance de la couche d'oxyde. La notation Kröger-Vink [91] est utilisée pour décrire les défauts. (a) injection de cations en position de lacune de l'oxyde à l'interface métal / oxyde, (b) formation de lacunes d'oxygène dans l'oxyde à l'interface métal / oxyde, (c) injection de cations en position interstitielle à l'interface métal / d'oxyde, (d) dissolution de cations par création de lacunes cationiques à l'interface oxyde / électrolyte, (e) formation de lacunes de cations dans l'oxyde à l'interface oxyde / électrolyte, (f) dissolution de cations *via* la position interstitielle à l'interface oxyde / électrolyte, (g) croissance de l'oxyde par l'intermédiaire des positions interstitielles à l'interface oxyde / électrolyte, (h) injection d'oxygène en position de lacune anionique à l'interface oxyde / électrolyte, et (i) dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde / électrolyte [82][83][84][85][86][92].

Ce modèle, permettant une description macroscopique de la croissance des films d'oxyde apparaît bien approprié car il réalise des équations de transport et décrit donc des états non stationnaires. Néanmoins, ce modèle implique nécessairement quelques simplifications qui limitent son utilisation. Parmi ses limitations, il est important de noter que ce modèle ne prend pas en considération :

1. La chute de potentiel à l'interface oxyde/milieu ($\varphi_{f/s}$). Or, cette chute de potentiel est responsable de la dissolution du film d'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *i*). Par conséquent, ce modèle ne tiendra pas compte de l'influence du pH du milieu sur la vitesse de croissance de l'oxyde, bien que l'influence du pH sur l'épaisseur des couches d'oxyde soit connue [93].
2. La chute de potentiel à l'interface métal/oxyde ($\varphi_{m/f}$). Dans le cas de films minces, où la croissance est contrôlée par l'injection de cations à l'interface métal/oxyde, les auteurs font l'hypothèse que le potentiel dans le film (φ_f), et non à l'interface métal/oxyde ($\varphi_{m/f}$), réduit l'énergie d'activation de la réaction limitante (injection des cations).
3. La présence de lacunes dans l'oxyde. Le modèle CM fait l'hypothèse que le transport des cations se fait exclusivement *via* les positions interstitielles. Or, la présence de lacunes cationiques peut aussi être impliquée dans les mécanismes de croissance et doit donc être considérée.
4. La possible croissance anionique du film d'oxyde (*via* les positions interstitielles ou lacunaires).
5. La composition du substrat métallique. Ce modèle est particulièrement destiné à la croissance de films d'oxyde sur les métaux purs puisque la composition de l'alliage sous la couche d'oxyde (et son évolution dans le temps) n'est pas prise en compte.

I.3.2. Modèle des Défauts Ponctuels et ses limites

Le modèle des Défauts Ponctuels (MDP) développé par Macdonald [82][83][84][85][86], est également fondé sur la théorie de Wagner [89]. Il décrit la formation électrochimique des couches d'oxyde par un mécanisme impliquant la migration *via* les lacunes du réseau de l'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 transport V_{δ}).

Dans sa version originale [85], [86] les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

1. Le transport des lacunes anioniques à travers le film d'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/milieu est responsable de la croissance de l'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 transport V_{δ}).
2. La diffusion de cations *via* les positions interstitielles où les lacunes sont à l'origine de la dissolution du métal uniquement (cf. Figure I.3.1-1 réaction *f* et *d*).
3. Le transport des lacunes anioniques est l'étape limitante de la croissance du film d'oxyde quelle que soit son épaisseur.
4. Le champ électrique (F) est supposé invariant avec l'épaisseur du film.

Dans ce modèle, seules les réactions de formation de lacunes d'oxygène (V_{δ}) à l'interface métal/oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *b*) et de dissolution du film d'oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *i*) sont non conservatives et conduisent au mouvement des interfaces et donc à l'évolution de l'épaisseur du film d'oxyde. Les autres réactions mises en jeu dans le modèle (cf. Figure I.3.1-1 réactions *a, c, d, f, h*) sont des processus conservatifs n'entraînant pas de modification de l'épaisseur de la couche d'oxyde mais sont responsables de la création et/ou annihilation de lacunes aux interfaces. Il est donc observé dans ce modèle que seule la migration des lacunes anioniques est à l'origine de la croissance du film d'oxyde.

Par rapport au modèle précédent, la principale amélioration apportée par le modèle PDM est la prise en considération des chutes de potentiels aux interfaces (i.e. $\varphi_{m/f}$ et $\varphi_{f/s}$). De plus, celles-ci sont fonctions du pH du milieu et du potentiel appliqué aux bornes du système (V_{app}). En ce qui concerne le transport des espèces chargées à travers le film, ce modèle utilise l'expression de Fick généralisée [94] qui permet d'obtenir une loi de croissance logarithmique du type $x = D + E \ln t$ avec D , fonction du pH, du potentiel appliqué aux bornes du système (V_{app}) et du champ électrique dans le film (supposé constant).

Comme il a été vu précédemment ce modèle considère la dissolution du film passif à l'interface métal/oxyde (cf. Figure I.3.1-1 réaction *i*). La vitesse de dissolution de l'oxyde suit une loi classique

du type $v = k_s[H^+]^m$ où k_s est la constante de la vitesse de la réaction i (cf. Figure I.3.1-1). k_s est fonction de la chute de potentiel à l'interface oxyde/milieu (elle-même fonction du potentiel appliqué) et m l'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+ . Dans ce modèle, le film d'oxyde atteint une épaisseur stationnaire lorsque la vitesse de croissance est égale à la vitesse de dissolution.

Bien que ce modèle soit le premier modèle macroscopique à tenir compte des évolutions des potentiels aux interfaces ($\varphi_{m/f}$ et $\varphi_{f/s}$) pour décrire la croissance des films d'oxyde sur les métaux, des hypothèses simplificatrices majeures y sont utilisées, ce qui limite son utilisation.

1. Dans sa version originale, ce modèle fait l'hypothèse qu'une chute constante du potentiel à l'interface oxyde/milieu ($\varphi_{f/s}$) est maintenue durant la croissance du film d'oxyde. Cette hypothèse implique nécessairement que la réaction $O_{oxyde} + 2H^+ \rightarrow H_2O$, localisée sur l'interface oxyde/milieu soit plus rapide que l'étape cinétiquement limitante de la croissance (i.e. transport des lacunes anioniques à travers le film) et qu'un équilibre soit maintenu sur cette interface durant la croissance de l'oxyde. Cette hypothèse, valide dans des conditions stationnaires (i.e. lorsque la vitesse de croissance est égale à la vitesse de dissolution) lorsque les chutes de potentiels aux deux interfaces ($\varphi_{m/f}$ et $\varphi_{f/s}$) sont imposées respectivement par (i) la structure de l'interface métal/oxyde et l'équilibre de Nernst, apparaît erronée lorsque le film est en évolution. Dans ce dernier cas, les chutes de potentiel aux interfaces doivent nécessairement évoluer durant la croissance du film d'oxyde (i.e. conditions non stationnaires).
2. A l'état stationnaire, la chute de potentiel à l'interface oxyde/milieu est assumée comme étant fonction du potentiel appliqué aux bornes du système (V_{app}). Or, à l'état stationnaire, la chute de potentiel à l'interface oxyde/milieu doit être donnée par l'équilibre de Nernst et ne peut donc pas être fonction du potentiel appliqué (V_{app}).
3. Le champ électrique est constant dans le film. Cette affirmation, vraie à l'état stationnaire, ne peut pas s'appliquer lors de la croissance du film d'oxyde.
4. La croissance du film d'oxyde par migration de cations *via* les positions interstitielles et/ou lacunaires n'est pas considérée.
5. Cela ne prend en compte qu'une seule espèce et que cette approche est limitée pour les alliages.

I.3.3. Modèle Marcus-Seyeux-Leistner et ses limites

Le modèle Marcus-Seyeux-Leistner (MSL) a été publié par Seyeux [80] en 2013. Ce modèle récent est basé sur le modèle PDM, c'est-à-dire que la croissance de l'oxyde est le résultat de la migration d'espèces *via* les défauts ponctuels de la couche d'oxyde. Cependant, l'une des avancées majeures de ce modèle est qu'il prend en considération les conditions non stationnaires lors de la croissance du film (contrairement aux modèles décrits précédemment) et qu'il inclut également l'ensemble des réactions (migration des cations métalliques *via* les positions interstitielles et lacunaires, migration des lacunes d'oxygène et dissolution de l'oxyde) (cf. Figure I.3.1-1) pour décrire la croissance de la couche d'oxyde.

I.3.3.1. Construction du modèle

I.3.3.1.1. Variation des potentiels aux interfaces et dans le film durant la croissance du film d'oxyde

Comme indiqué précédemment, l'intérêt majeur du modèle MSL est qu'il tient compte des potentiels aux interfaces et dans l'oxyde et de leur évolution durant la croissance du film d'oxyde. Il a été vu précédemment (cf. Figure I.3-1) que la chute de potentiel (V) dans le système métal/oxyde/milieu est divisée en trois chutes de potentiel $\varphi_{m/f}$, φ_f et $\varphi_{f/s}$ à l'origine des réactions aux interfaces et de transport à travers l'oxyde. Pendant la croissance du film d'oxyde, les chutes de potentiel $\varphi_{m/f}$, φ_f et $\varphi_{f/s}$ varient jusqu'à ce que le film d'oxyde atteigne une épaisseur stationnaire. Ainsi, en dehors de

l'état stationnaire, celles-ci sont fonctions de l'épaisseur du film d'oxyde (x). Toute modification de la chimie de l'électrolyte, de la température sera donc à l'origine d'une variation du potentiel (V) aux bornes du système et donc de la variation de l'épaisseur du film d'oxyde jusqu'à une nouvelle épaisseur stationnaire (x_g).

Pour déterminer les variations des chutes de potentiels aux interfaces et dans le film, les auteurs font les hypothèses suivantes :

1. $\varphi_{m/f}$ est uniquement fonction de la nature et de la structure de l'interface métal/oxyde (supposée inchangée au cours de la croissance de l'oxyde).
2. A l'état stationnaire $\varphi_{f/s}$ est déterminé par l'équation de Nernst.
3. La chute de potentiel dans le film (φ_f) est supposée linéaire.

Ainsi les chutes des potentiels sont exprimées comme suit :

$$\varphi_{m/f}(x) = \varphi_{m/f}^0(x) = \text{const} \quad \text{Équation I.3.3.1.1-1}$$

$$\varphi_{f/s}(x) = \varphi_{f/s}^0(x) + \Delta\varphi_{f/s}(x) = \varphi_{f/s}^0(x) + \alpha\Delta V f(x) \quad \text{Équation I.3.3.1.1-2}$$

$$\varphi_f(x) = \varphi_f^0(x) + \Delta\varphi_f(x) = \varphi_f^0(x) + \Delta V(1 - \alpha f(x)) \quad \text{Équation I.3.3.1.1-3}$$

avec :

α coefficient de polarisation de l'interface film/solution

La Figure I.3.3.1.1-1 décrit l'évolution des chutes de potentiel aux deux interfaces et dans le film suivant le modèle Marcus-Seyeux-Leistner [87] :

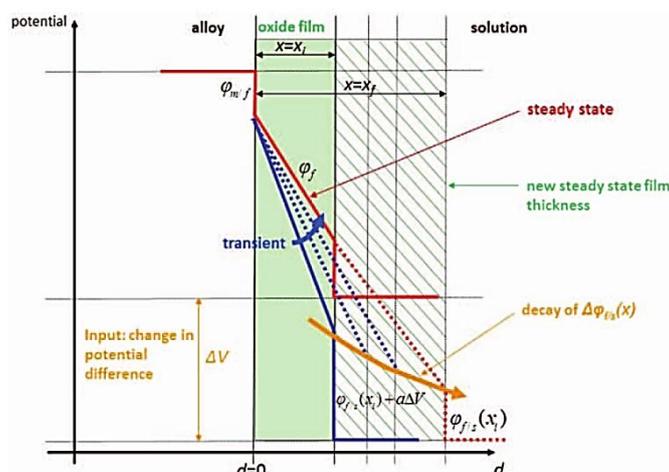


Figure I.3.3.1.1-1. Schéma d'évolution du champ du potentiel contrôlé par les mécanismes de transport ionique, l'épaisseur du film, et les réactions externes [87].

I.3.3.1.2. Loi de croissance

Dans ce modèle, il est considéré que la croissance est contrôlée par le transport d'espèces chargées à travers le film d'oxyde. Par conséquent, la cinétique de croissance est donnée par le flux d'espèces chargées (interstitiels ou lacunes) traversant le film. Or, en présence d'un gradient de potentiel et de concentration, le flux est donné par la loi de Fick :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i \frac{C_i}{RT} q_i F \frac{\partial \varphi_f}{\partial x} \quad \text{Équation I.3.3.1.2-1}$$

C_i concentration de l'espèce i

[mol cm^{-3}]

J_i	densité de flux de l'espèce i	$[mol\ cm^{-2}\ s^{-1}]$
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce i	$[cm^2\ s^{-1}]$
q_i	charge	$[C]$
T	température	$[K]$
x	épaisseur du film	$[cm]$
F	constante de Faraday 96485,33	$[C\ mol^{-1}]$
R	constante universelle des gaz parfaits : 8,31	$[JK^{-1}\ mol^{-1}]$

Par conséquent, en combinant les Équation I.3.3.1.1-1 et Équation I.3.3.1.2-1 et en supposant un champ électrique uniforme dans le film (hypothèse du modèle) il est possible d'exprimer le flux des espèces diffusant à travers l'oxyde :

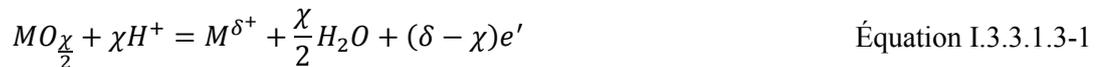
$$J_i(x) = q_i \frac{F\phi_f(x)}{xRT} D_i \frac{C_i|_{m/f}(x) e^{\frac{q_i F\phi_f(x)}{RT}} - C_i|_{f/s}(x)}{e^{\frac{q_i F\phi_f(x)}{RT}} - 1} \quad \text{Équation I.3.3.1.2-2}$$

$C_i|_{m/f}, C_i|_{f/s}$ sont les concentrations de l'espèce i aux interfaces m/f et f/s respectivement $[mol\ cm^{-3}]$

Remarque : cette expression est très proche de celle donnée par Macdonald dans le modèle PDM [85], avec ici $\phi_{m/f}, \phi_f$ et $\phi_{f/s}$ fonction de l'épaisseur du film (x) et variant durant la croissance. De plus, les espèces i peuvent être les lacunes d'oxygène, des sites interstitiels cationiques ou des lacunes de cationiques.

I.3.3.1.3. Prise en compte de la dissolution

La dissolution est prise en compte dans le modèle et elle a lieu à l'interface oxyde/solution, suivant la réaction de dissolution [87] :



La vitesse de dissolution (ϑ_{diss}) peut être exprimée comme dans le modèle PDM [84] par :

$$\vartheta_{diss} = k_s [H^+]^m \quad k_s = k^0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad \text{Équation I.3.3.1.3-2}$$

ϑ_{diss} est la vitesse de dissolution $[mol\ s^{-1}]$

L'abaissement du potentiel à l'interface film/milieu aqueux facilite la dissolution du film en réduisant l'énergie d'activation (E_a) de la réaction de dissolution [87]. La vitesse de dissolution est donc la suivante :

$$\vartheta_{diss} = k_s [H^+]^m = k^0 e^{-\left(\frac{E_A}{k_B T} - \frac{e\phi_{f/s}(x)}{k_B T}\right)} [H^+]^m \quad \text{Équation I.3.3.1.3-3}$$

Comme précédemment pour la vitesse de croissance, la vitesse de dissolution est fonction de l'épaisseur, du potentiel, du pH et de la structure du film. Le film d'oxyde aura atteint son épaisseur stationnaire lorsque la vitesse de croissance sera égale à la vitesse de dissolution (cf. Équation I.3.3.1.2-2).

I.3.3.1.4. Application au cas de la croissance d'un film d'oxyde sur les aciers inoxydables dans l'eau à haute température

Pour appliquer le modèle au cas des alliages inoxydables, un certain nombre d'hypothèses sont émises :

- la croissance étant contrôlée par la migration des espèces à travers l'oxyde, les réactions impliquant des sites interstitiels et des lacunes sont à l'équilibre aux deux interfaces
- un film d'oxyde de chrome pur, de type Cr_2O_3 est formé sur les alliages inoxydables
- il n'y a pas d'interaction entre les flux des ions Cr^{3+} , Fe^{3+} et Ni^{2+} (i.e. la concentration de lacunes dans le film est élevée)
- tous les ions Cr^{3+} participent à la croissance de l'oxyde
- tous les ions Fe^{3+} et Ni^{2+} sont dissous dans la solution (i.e. ils ne participent pas à la croissance de l'oxyde)

Dans ces conditions, le flux de croissance s'exprime comme :

$$J_{croissance} = \sum_i J_{V_{\dot{O}}} + J_{M_{Cr}} + J_{I_{Cr}} \quad \text{Équation I.3.3.1.4-1}$$

En s'intéressant uniquement aux réactions impliquant les lacunes d'oxygène, à savoir à l'interface métal / oxyde : $Cr|_{alloy} = M_{Cr} + \frac{3}{2}V_{\dot{O}} + 3e^-$ (ΔG_1^0) et à l'interface oxyde / électrolyte : $V_{\dot{O}} + H_2O = 2H^+ + O_{\dot{O}}$ (ΔG_2^0) le flux de lacunes d'oxygène peut être déterminé. Il s'exprime comme :

$$J_{V_{\dot{O}}} = 2F \frac{\varphi_f(x)}{RTx} D_{V_{\dot{O}}} \frac{e^{\frac{2\Delta G_1^0}{3} + \frac{2F\varphi_{m/f}(x)}{RT} + \frac{3}{2} \ln x_{Cr}} - e^{\frac{\Delta G_2^0 + 2F\varphi_{f/s}(x)}{RT} - 4.606pH}}{e^{\frac{F\varphi_f(x)}{RT}} - 1} \quad \text{Équation I.3.3.1.4-2}$$

Ce modèle a été utilisé avec succès pour ajuster des données expérimentales obtenues sur un alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température (cf. Figure I.3.3.1.4-1).

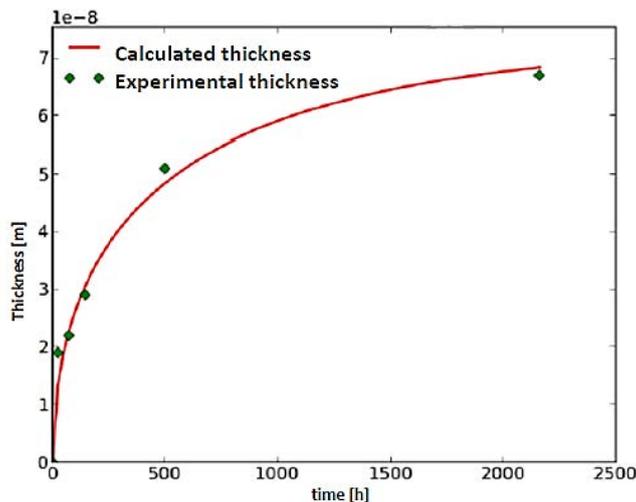


Figure I.3.3.1.4-1. Utilisation du modèle de Marcus-Seyoux pour modéliser [80][87] des données expérimentales sur un alliage 690 pour différents temps d'oxydation [47].

Bien que ce modèle soit un des premiers modèles macroscopiques à tenir compte des évolutions des potentiels aux interfaces ($\varphi_{m/f}$ et $\varphi_{f/s}$) et qu'il tienne compte de l'évolution du potentiel dans la couche d'oxyde (φ_f est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde) pour décrire la croissance des

films d'oxyde sur les métaux, des hypothèses simplificatrices fortes y sont utilisées ce qui limite son utilisation.

1. Un film d'oxyde de chrome pur, de type Cr_2O_3 est formé sur les alliages inoxydables. Or, l'étude bibliographique réalisée dans le Chapitre I a attiré l'attention sur la formation non seulement de la structure chromine (Cr_2O_3) mais aussi de la structure de chromite de nickel (NiCr_2O_4)
2. Tous les ions Fe^{3+} et Ni^{2+} sont dissous dans la solution (i.e. ils ne participent pas à la croissance de l'oxyde).
3. Il n'y a pas d'interaction entre les flux des ions Cr^{3+} , Fe^{3+} et Ni^{2+} (i.e. la concentration de lacunes cationique dans le film est élevée).
4. Comme précédemment dans le modèle de CM, l'évolution de la composition chimique du substrat n'est pas prise en compte.
5. La chute de potentiel dans le film (φ_f) dans le modèle MSL est supposée linéaire, suivant le Bataillon et al. [95] (Diffusion Poisson Coupled Model: DPCM) la chute de potentiel dans le film (φ_f) est non linéaire.

I.4.Mécanismes de diffusion et détermination des coefficients de diffusion : Modèle de Crank

Le modèle de Crank (1956) [96] est un raffinement de la deuxième loi de Fick généralisée [94][97] [98] permettant d'exprimer la diffusion d'une espèce i en tenant compte de l'échange surfacique de cette même espèce i entre le substrat et le milieu (cf. Figure I.4-1).

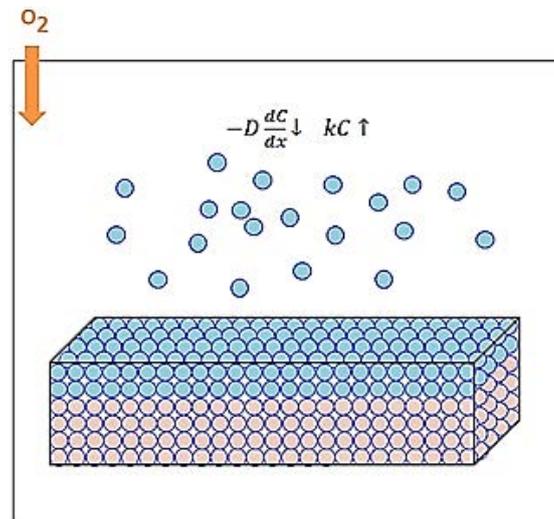


Figure I.4-1. Présentation schématique du modèle d'oxydation dans le plan superficiel $x = 0$, où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène et k est le coefficient d'évaporation sous forme de gaz (cf. Équation I.4-2).

Dans ces conditions, la concentration de l'espèce i dans le substrat peut être déterminée pour toutes les profondeurs à l'aide de l'expression de Fick suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation I.4-1}$$

en y ajoutant les conditions limite et initiale liées à l'échange surfacique entre le milieu extérieur et la surface du substrat, à savoir :

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0, x > 0 \\ -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + k(C_{gaz} - C_s) = q, \quad x = 0, t > 0 \end{cases} \quad \text{Équation I.4-2}$$

Avec,

D	coefficient de diffusion	$[cm^2 s^{-1}]$
k	coefficient d'échange surfacique	$[cm s^{-1}]$
C_s	concentration initiale sur la surface	$[mol cm^{-3}]$
q	flux de l'espèce i dans l'interface substrat/milieu	$[mol cm^{-2} s^{-1}]$

L'expression analytique de Crank permettant d'exprimer la concentration d'une espèce i dans un modèle semi-infini est alors :

$$\frac{C(x, t) - C_s}{(C_{gaz} - C_s)} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left(\frac{k}{D} x + \frac{k^2}{D} t \right) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k \sqrt{\frac{t}{D}} \right\} \quad \text{Équation I.4-3}$$

Le premier membre de cette formule décrit la répartition de la concentration des espèces i se formant dans le substrat semi-infini. Le second reflète, quand à lui, la concentration des espèces i à la surface $x = 0$.

Au temps initial il n'y a pas de particules dans le substrat $C(x, 0) = 0$, la concentration des espèces i dans le substrat est alors exclusivement conditionnée par les particules qui traversent l'interface substrat/milieu ($x = 0$). Pour des temps suffisamment élevés alors $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k\sqrt{\frac{t}{D}} \gg 1$. La deuxième partie de l'équation peut ainsi être négligée du fait de la saturation de la surface. Dans ce cas, l'expression de Crank est simplifiée et devient :

$$C(x, t) = C(0, t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Équation I.4-4}$$

Où,

$$C(0, t) = \frac{q}{k} \quad \text{Équation I.4-5}$$

Il ressort de l'Équation I.4-5, que la concentration superficielle $C(0, t)$ est directement proportionnelle au flux de particules pénétrant le substrat de l'extérieur (q), et inversement proportionnelle au coefficient d'échange surfacique (k).

Ce modèle est très intéressant pour cette étude car il est possible de déterminer (i) le coefficient de diffusion des espèces i dans le substrat (oxygène et hydrogène), (ii) la valeur de l'échange surfacique.

Les principaux modèles de croissance de la couche d'oxyde dans le milieu gazeux (oxydation thermique) et dans l'eau à haute température ont été présentés et critiqués. Le modèle MSL est applicable pour notre système et l'entrée du paramètre de l'hydrogène sera ajoutée.

CHAPITRE II. Matériaux, techniques de caractérisation et méthode

II.1. Caractérisation des alliages 600 utilisés

Deux types d'alliage 600 ont principalement été étudiés dans le cadre de ces travaux. Le premier correspondant à la coulée WF675, est polycristallin, et est fourni par la société Imphy. Il s'agit du matériau brut de livraison, c'est à dire le matériau tel qu'utilisé pour la conception de pièces massives en alliage 600 dans les générateurs de vapeurs des réacteurs de type REP. Cet alliage a subi un traitement thermique de deux heures à 820°C avant livraison. Le deuxième type d'alliage 600 est monocristallin d'orientation cristallographique (111) et (110) fourni par l'Institut Physico-Technique de Sibérie (Laboratoire de Physique de Cristaux de Haute Résistance).

II.1.1. Composition et structure des alliages

II.1.1.1. Alliage polycristallin

Les échantillons sont des plaquettes de surface $1,1 \times 1,1 \text{ cm}^2$ et 1 mm d'épaisseur (pour l'oxydation thermique dans le bâti de la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) et pour l'oxydation dans l'eau à haute température). Des pastilles cylindriques de diamètre 8 mm et d'épaisseur 0,5 mm sont prélevées dans la masse par électroérosion (pour l'oxydation thermique dans le bâti XPS).

Afin de caractériser l'alliage 600 (au moyen d'analyses de surface (XPS, ToF-SIMS), les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à $1/4 \text{ }\mu\text{m}$. Après polissage, les échantillons sont nettoyés successivement à l'acétone, l'éthanol et l'eau pure pendant dix minutes sous ultrasons, puis sont séchés à l'air comprimé.

Une image par microscopie optique de la surface de l'alliage d'Inconel 600 polycristallin après l'attaque chimique 5%HF, 15% HNO₃ et 80% H₂O pendant dix secondes pour révéler la microstructure de l'alliage est présentée sur la Figure II.1.1.1-1.

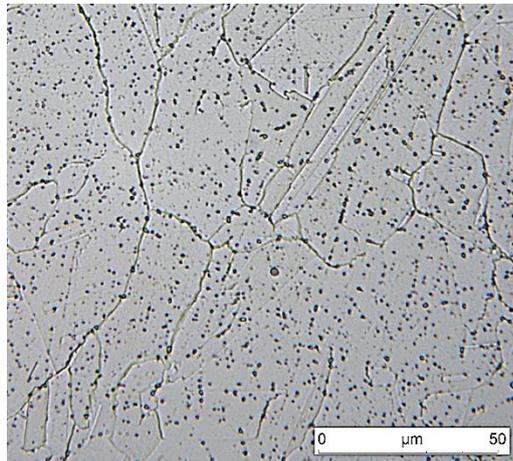


Figure II.1.1.1-1. Image par microscopie optique de la surface d'un échantillon d'Inconel 600 polycristallin après attaque chimique 5%HF, 15% HNO₃ et 80% H₂O pendant dix secondes.

Sur l'alliage brut de livraison la microstructure met en évidence une précipitation intragranulaire homogène de carbures géométriques (cf. Figure II.1.1.1-1), de taille variant de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ à $1 \text{ }\mu\text{m}$ de longueur. Les grains, de $30 \text{ }\mu\text{m}$ en moyenne, sont équiaxes comme dans l'étude de Lorho [17] et Parc [99]. L'attaque chimique révèle aussi la présence de carbone dans les joints de grains et dans les grains (cf. Figure I.1.1.1-1), confirmant la formation de carbures dans les joints des grains du substrat

similaire à Lornho [17]. Le Tableau II.1.1.1-1 présente la composition de la tôle en alliage 600 dont sont issus les échantillons étudiés après analyses quantitatives par microsonde SX100-Cameca.

Tableau II.1.1.1-1. Composition en % massique et % atomique de l'alliage 600(WF675) à l'état de réception.

Alloy	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	P	S	Co	C
600(WF675), wt%	16,4- 16,5	8,8	0,8	0,47	0,22	0,33	<0,02	<0,02	0,04	<0,15
600(WF675), atomique	17,8 - 18	8,9	0,82	0,94	0,45	0,39			0,03	

L'alliage 600 (cf. Tableau II.1.1.1-1) contient environ 16 wt% de chrome et 9 wt% de fer ce qui correspond parfaitement à la composition de l'alliage Inconel 600. Pour que l'alliage présente de bonnes propriétés mécaniques (précipitation des carbures) et une déformabilité due à la structure austénitique dans une large plage de température (titane dans la matrice) il contient des éléments d'addition (cf. Tableau II.1.1.1-1). L'effet du carbone sur la résistance à la fissuration intergranulaire et à la corrosion sous contrainte a été étudié par Was [100].

Les essais de micro-dureté Vickers n'ont pas permis de détecter d'effet de l'écrouissage dans l'échantillon. La valeur de micro dureté (HV) de l'Inconel 600 (WF675) est de $246 \pm 7,4 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Cette valeur est similaire à celle généralement constatée sur des échantillons d'alliage 600, qui est de $251 \pm 14 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$.

II.1.1.2. Alliage monocristallin

Des barreaux monocristallins ont été élaborés par la méthode de Bridgman-Stockbarger [101] par l'Institut Physico-Technique de Sibérie (Laboratoire de Physique de Cristaux de Haute Résistance). Deux types d'orientation ont été synthétisés, (111) ou (110), qui correspondent aux taux maximum et minimum de remplissage de la maille élémentaire, à savoir 1,87 et 1 respectivement. La composition chimique également déterminée par microsonde est proche de celle de l'alliage 600 polycristallin (cf. Tableau II.1.1.2-1).

Les matériaux monocristallins sont découpés sous forme de plaquettes d'environ $1,1 \times 1,1 \text{ cm}^2$ et 1 mm d'épaisseur. Avant oxydation les éprouvettes sont polies mécaniquement à la pâte diamantée jusqu'à $1/4 \mu\text{m}$ en faisant attention de ne pas désorienter la surface. Après polissage, des nettoyages successifs à l'acétone, l'éthanol et à l'eau pure pendant dix minutes sous ultrasons ont été réalisés, puis l'échantillon est séché à l'air comprimé. Une image par microscopie optique de la surface de l'alliage d'Inconel 600 monocristallin d'orientation (111) est présentée sur la Figure II.1.1.2-1. L'attaque chimique (5%HF, 15% HNO₃ et 80% H₂O pendant dix secondes) n'a pas révélé la présence de joints de grain ou de précipités (cf. Figure II.1.1.2-1). Des analyses par la diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur chaque échantillon monocristallin afin de contrôler leur orientation. La DRX a révélée un seul pic intense dans chaque diffractogramme correspondant respectivement aux plans de croissance (111) ou (110).

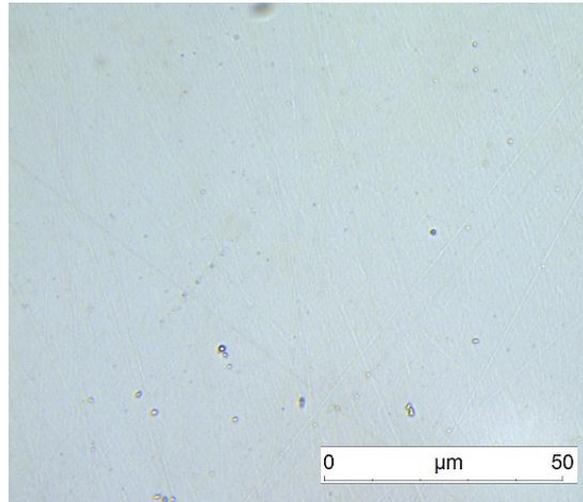


Figure II.1.1.2-1. Image de l'analyse par microscope optique de la surface d'un échantillon d'Inconel 600 monocristallin l'orientation (111) après attaque chimique 5%HF, 15% HNO₃ et 80% H₂O pendant dix secondes.

Le Tableau II.1.1.2-1 présente la composition de la tôle monocristalline après les analyses quantitatives par microsonde SX100-Cameca.

Tableau II.1.1.2-1. Composition en % massique et % atomique du monocristal d'orientation (110).

Alloy	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	P	S	Co
600, wt%	16,4	8,2	0,5	0,35	0,15	0,2	<0,01	<0,01	0,03
600, atomique	18,2	8,4	0,5	0,7	0,33	0,24	-	-	0,03

Les analyses montrent que la composition chimique est proche de celle des échantillons polycristallins.

II.1.2. Structure cristallographique des alliages

L'alliage 600 issu de la coulée WF675 a été analysé par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre « *Rigaku-Geigerflex* » ayant une anticathode en cobalt ($K\alpha_1 = 1,7889$; $K\alpha_2 = 1,7886$). Dans la Figure II.1.1.2-1 la courbe rouge correspond au spectre expérimental, la courbe noire à l'affinement de la structure par la méthode Redfield [102], la courbe bleue correspond quant à elle à la différence entre les données expérimentales et théoriques (affinement) obtenue après affinement de la structure.

Les résultats de l'affinement par le logiciel FullProf [102] ont été transférés dans le logiciel Vesta [71] (cf. Figure II.1.2-2). Ils montrent que le réseau cristallin est cubique faces centrées (cf. Figure II.1.2-2). La structure est décrite dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de 3,56 (19) Å. Les définitions de facteurs de Bragg et de Rf-facteur, 9 et 8 respectivement, sont représentatifs de la qualité de l'affinement du diffractogramme. Ils indiquent une bonne résolution de la structure du substrat polycristallin de l'alliage 600.

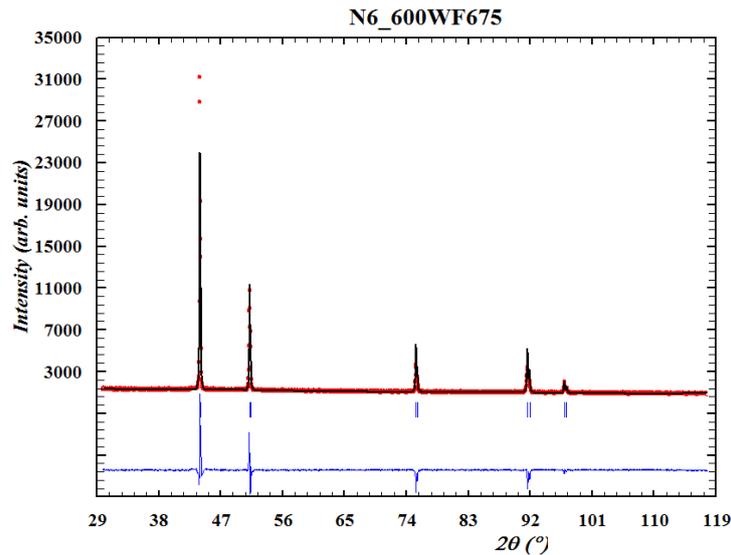


Figure II.1.2-1. Affinement par le logiciel FullProf [102] [103] d'un diffractogramme de l'alliage 600 (WF675) en plaque (« Bruker D8 »).

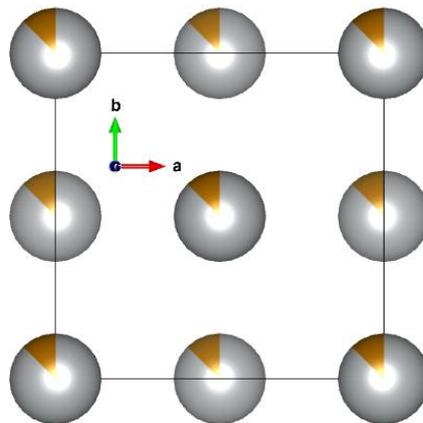


Figure II.1.2-2. Image obtenue par le logiciel Vesta [71] en utilisant les données du spectre de DRX (*.cif). La matrice de base (Ni) est en gris et le fer (Fe) et chrome (Cr) sont en jaune.

La maille élémentaire contient 4 groupements formulaires et les positions des atomes de fer, de nickel et de chrome sont décrites dans le Tableau II.1.2-1.

Tableau II.1.2-1. Paramètres cristallins de l'Inconel 600 (WF675).

Groupe d'espace $Fm\bar{3}mN^{\circ}225$ $a=3,56076(19)$ Å					
	Wyckoff	x	y	z	Symétrie
Ni	$4a$	0	0	0	$m\bar{3}m$
Fe	$4a$	0	0	0	$m\bar{3}m$
Cr	$4a$	0	0	0	$m\bar{3}m$

Les résultats montrent que les propriétés physico-chimiques des éprouvettes monocristallines utilisées dans ce travail (composition chimique, structure cristallographique et microstructure) correspondent bien aux propriétés des alliages 600 répertoriées dans la littérature [16][17].

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Technique d'analyse par faisceaux d'ions : Spectrométrie de masse d'ions secondaires résolue en temps de vol (ToF-SIMS)

II.2.1.1. Généralités

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) (cf. Figure II.2.1.1-1) est une technique de caractérisation chimique permettant l'analyse élémentaire, isotopique et/ou moléculaire de l'extrême surface d'échantillons. Du fait d'une très grande variation des probabilités d'ionisation en fonction du matériau analysé, la spectrométrie ToF-SIMS est généralement considérée comme une technique non quantitative. Néanmoins, une pseudo-quantification reste envisageable à partir de matériaux de référence ayant une composition chimique proche de celle de la matrice de l'échantillon à analyser. Parmi les possibilités liées à la spectrométrie ToF-SIMS, les plus remarquables sont : sa très grande sensibilité, avec une limite de détection de l'ordre du ppm et la possibilité d'imager chimiquement les surfaces avec une bonne résolution latérale (de l'ordre de 150 nm). En fonction de l'information souhaitée, on choisit de travailler dans un mode favorisant la résolution en masse (mode spectroscopique) ou un mode avec une bonne résolution latérale (imagerie chimique). Comme la plupart des techniques de caractérisation de surface, la spectrométrie ToF-SIMS requiert un environnement Ultra Haut Vide (UHV : 10^{-10} mbar) afin : de protéger la surface de la contamination du milieu et de limiter, au maximum, les recombinaisons possibles entre les ions émis de la surface et l'environnement, à l'origine d'une diminution importante de l'intensité et de la modification de la nature des ions secondaires émis.

La Figure II.2.1.1-1 présente le spectromètre ToF-SIMS utilisé au cours de ce travail, ainsi qu'un schéma de principe du fonctionnement du spectromètre ToF-SIMS (cf. Figure II.2.1.1-2). Le spectromètre est composé :

- D'une source d'ions primaires, composée du canon d'ions permettant la production d'ions primaires mono-ou poly-atomiques (Bi_1^+ , Bi_2^+ et Bi_3^{++}) avec une énergie de quelques keV et d'une colonne optique permettant de focaliser finement le faisceau d'ions sur la surface. La source d'ions est pulsée (par opposition au SIMS où la source est utilisée en continue) afin de maintenir un courant primaire de faible intensité permettant de rester dans des conditions statiques d'analyse (cf. paragraphe « principe de l'analyse ToF-SIMS »).
- d'un détecteur d'ions secondaires, caractéristiques de la surface à analyser et produits par l'impact du faisceau primaire sur la surface. Ce détecteur est composé d'un analyseur à temps de vol, permettant de séparer les ions secondaires en fonction de leur masse et d'un réflectron permettant de compenser les petites variations d'énergie lors de l'émission secondaire et ainsi d'améliorer la résolution en masse.
- d'une chambre d'analyse, fonctionnant sous UHV. Cette chambre peut être équipée d'un porte échantillon sur lequel est fixé l'échantillon à analyser. Un porte échantillon chauffant est également disponible permettant l'analyse en température (jusqu'à 600°C) des échantillons. Ces portes échantillons seront utilisés dans la suite de ce travail pour caractériser, *in situ*, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 600. D'un canon d'abrasion ionique utilisé en alternance avec le canon primaire. Ce canon permet d'abraser, de manière contrôlée la surface de l'échantillon afin d'avoir accès à des profils de la composition en profondeur. En effet, l'obligation de rester en mode statique lors d'une analyse ToF-SIMS rend impossible l'obtention de profils de composition en profondeur en l'absence d'un canon d'abrasion ionique.

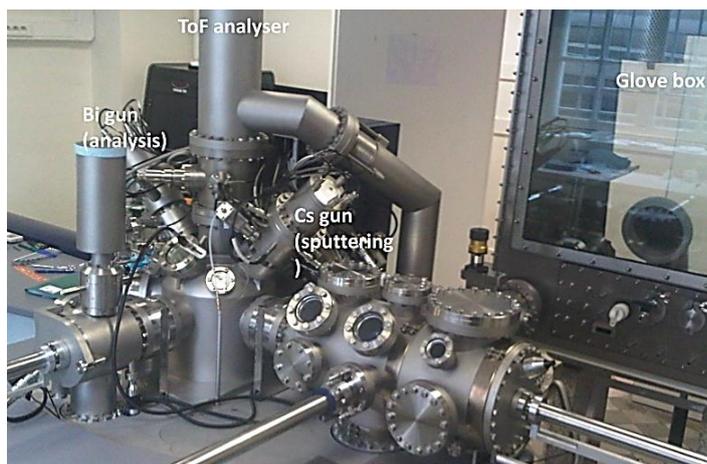


Figure II.2.1.1-1. ToF-SIMS de la marque ION TOF à LPCS Chimie-Paristech.

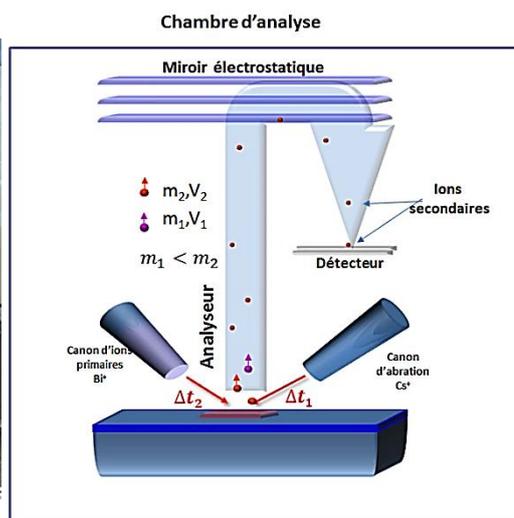


Figure II.2.1.1-2. Schéma de principe du ToF-SIMS.

II.2.1.2. Principe d'une analyse ToF-SIMS

Comme il a été vu précédemment, l'analyse ToF-SIMS impose de maintenir une situation statique. Cela veut dire que la dose d'ions primaires (Bi^+) frappant la surface doit rester suffisamment faible pour que la surface soit modifiée localement uniquement. Dans les conditions statiques, la dose d'ions primaires que reçoit la surface doit rester inférieure à 10^{12} at.cm⁻² afin d'assurer qu'une surface non perturbée est analysée lors des pulses d'ions primaires successifs. Bien que la destruction locale de la surface existe, elle est extrêmement négligeable en mode statique par rapport au SIMS dynamique qui entraîne une destruction rapide de la surface.

Lors d'une analyse ToF-SIMS l'impact des ions primaires avec le substrat est à l'origine de cascades de collisions dans le matériau avec éjection de particules (ions, atomes, électrons), caractéristiques des premières monocouches (1-3 monocouches) de la surface du matériau. Les ions secondaires émis (par la collision des ions primaires sur la surface) sont ensuite accélérés grâce à l'application d'un champ électrique intense V_{acc} entre l'échantillon et la base de l'analyseur. Ces ions secondaires entrent ensuite dans l'analyseur à temps de vol (fonctionnant sous UHV) où ils sont analysés en masse grâce au temps nécessaire pour parcourir la longueur (L) de l'analyseur (cf. Figure II.2.1.2-1).

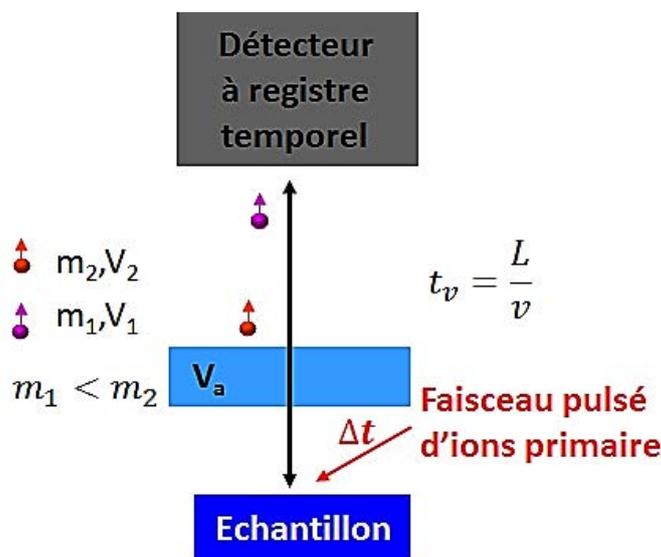


Figure II.2.1.2-1. Schéma de principe d'analyseur du ToF-SIMS

Compte tenu de la méthode utilisée pour accélérer les ions secondaires, l'énergie cinétique de tous les ions (E_C) est identique et égale à :

$$E_C = qV_{acc} \quad \text{Équation II.2.1.2-1}$$

Avec,

q	<i>charge de l'ion</i>	[C]
V_{acc}	<i>tension d'accélération</i>	[V]

Dans l'analyseur à temps de vol, l'énergie cinétique des ions secondaires doit satisfaire la relation :

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Équation II.2.1.2-2}$$

Avec,

m	<i>masse de l'ion</i>	[g]
v	<i>vitesse de l'ion</i>	[ms ⁻¹]

Ainsi, dès leur entrée dans l'analyseur, les ions secondaires « volent » librement sur une longueur (L) avec une vitesse égale à :

$$v = \left[2q \frac{V_{acc}}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II.2.1.2-3}$$

Ainsi, la mesure du temps de vol (t_g) est reliée à la masse des ions secondaires par la relation :

$$t_g = \frac{L}{v} = L \left[\frac{m}{2qV_{acc}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation II.2.1.2-4}$$

Avec,

t_g	<i>temps de vol</i>	[s]
L	<i>longueur de l'analyseur</i>	[m]

On voit donc, qu'à charge donnée, les ions les plus légers voyagent plus vite et les ions les plus lourds voyagent plus lentement. Les ions sont donc séparés suivant le ratio $\frac{m}{z}$ (cf. Figure II.2.1.2-1).

Différents modes de travail existent, fournissant des données différentes selon que l'on va favoriser la résolution en masse (spectroscopie, profil en profondeur) ou la résolution latérale (imagerie chimique) :

- Le mode spectroscopique : il permet de déterminer tous les éléments et leurs isotopes, avec une excellente résolution en masse jusqu'au ppm. Ce mode est utilisé pour l'acquisition des spectres de masse donnant l'intensité (nombre d'ions secondaires détectés) en fonction du rapport masse sur charge ($\frac{m}{z}$).
- Le mode imagerie : en focalisant le faisceau d'ions primaires et en le balayant sur une surface, il est possible de réaliser des images chimiques de celle-ci (image d'ions secondaires). L'acquisition de l'image se fait point par point par synchronisation des signaux d'ions

secondaires détectés avec la position du faisceau primaire sur la surface. La résolution latérale est principalement fonction de la taille du cratère formé sur la surface par le faisceau primaire et donc de son intensité. La résolution latérale ultime est de l'ordre de 110 nm, telle que spécifiée par le constructeur de l'appareil ToF-SIMS V (ION TOF). Lors de l'utilisation du mode de résolution latérale, la résolution en masse est notablement dégradée.

- Le mode profil : la profilométrie par ToF-SIMS alterne des séquences d'analyse avec des séquences d'érosion. Deux canons à ions sont utilisés, fonctionnant alternativement (mode Dual Beam [104]) L'un sert à éroder l'échantillon, l'autre analyse le fond du cratère. L'alternance des séquences d'acquisition et d'abrasion, permet de réaliser l'analyse de composition en profondeur couche par couche. Après chaque abrasion, un spectre de masse est enregistré. L'extrême résolution en masse du mode spectroscopique est ainsi conservée. Le profil est exprimé en temps d'érosion ionique. La conversion du temps d'érosion en épaisseur se fait sur la base de l'établissement d'une vitesse d'érosion, qui est propre à chaque échantillon.

Dans cette étude le mode profil a principalement été utilisé. Un profil ToF-SIMS exprime l'intensité d'une espèce (nombre de coups) en fonction de temps d'érosion (s). Il a été choisi de travailler en polarité négative (les ions secondaires collectés sont négatifs), car celle-ci est plus sensible aux espèces provenant des oxydes.

Le spectromètre ToF-SIMS utilisé est un ToF-SIMS V de la société IONTOF. La source primaire utilisée est une source d'ions Bismuth (Bi^+). Le canon d'érosion ionique pour l'obtention des profils de composition en profondeur est un canon d'ions Cesium (Cs^+).

La première étape dans le traitement des données ToF-SIMS est l'étalonnage des spectres de masse obtenus. Ensuite, les profils peuvent être reconstruits. L'ensemble du traitement des données est effectué à l'aide du logiciel commercial IonSpec©.

II.2.1.3. Choix des ions

La spectrométrie SIMS est une technique permettant d'obtenir une information chimique de la surface d'un échantillon. Les ions secondaires émis peuvent être des ions élémentaires ou des molécules qui seront caractéristiques de la surface de l'échantillon mais ne rendant pas nécessairement compte trivialement de la nature et composition chimique de la surface du substrat. Dans ce travail, l'objectif était d'étudier la cinétique de croissance mais également les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600. L'intérêt a donc été porté sur les oxydes susceptibles de se former sur cet alliage. Les ions caractéristiques des différents types d'oxydes pouvant se former sur l'alliage 600 sont l'oxyde de nickel (NiO) [76][105], l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) [11][14], l'hydroxyde de chrome ($Cr(OH)_3$) [14], des oxydes de fer, l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [27][76] et la chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) [41][43][73][77]. L'identification des ions caractéristiques de ces différentes espèces est donc indispensable. Mazenc [22] a déjà réalisé un travail similaire sur l'alliage 690 (également un alliage base nickel). A partir d'analyses ToF-SIMS et XPS d'échantillons modèles il a pu sélectionner et attribuer des ions caractéristiques aux oxydes susceptibles de se former sur les alliages base nickel lors de leur oxydation dans l'eau à haute température. La liste des ions sélectionnés associés aux différents composés est indiquée dans le Tableau II.2.1.3-1. Il est important de préciser que certains ions peuvent correspondre à plusieurs composés. C'est le cas, par exemple, de l'ion CrO_2^- . Néanmoins, ce signal est plus intense dans une chromite de nickel que dans l'oxyde de chrome. Il n'est donc pas spécifique à un unique composé mais est représentatif des deux espèces. Par conséquent, la chromite de nickel sera associée à la présence à la fois d'un signal intense de CrO_2^- et d'un signal $NiCrO^-$.

Tableau II.2.1.3-1. Tableau récapitulatif du choix des ions pour l'analyse par ToF-SIMS d'oxyde formés en milieu primaire.

Composés	Ion(s) caractéristique(s)
Ni(OH) ₂	NiOH ⁻
Hydroxyde	OH ⁻
Oxyde de fer	FeO ₂ ⁻
NiO	NiO ₂ ⁻
Cr ₂ O ₃	CrO ⁻ , CrO ₂ ⁻
NiCr ₂ O ₄	NiCrO ⁻ (CrO ₂ ⁻)
Oxydes	¹⁸ O ⁻ ou O ⁻
Substrat métallique base nickel	Ni ₂ ⁻

II.2.1.4. Calibration de la vitesse d'abrasion ionique

Le positionnement d'une interface lors de la réalisation d'un profil ToF-SIMS est toujours un choix difficile alors qu'elle influence nécessairement les mesures des épaisseurs des couches et/ou des profondeurs de diffusion déterminées par profilométrie ToF-SIMS. La largeur d'une interface est généralement définie suivant la norme internationale ASTM E 1438-91[106]. Cette procédure de mesure est basée sur le temps nécessaire au signal de l'ion caractéristique de la couche considérée pour diminuer à 84 % l'intensité maximale atteinte dans la couche (cf. Figure II.2.1.4-1). Le temps compris entre 84% et 16% du maximum d'intensité correspond à la zone dite interfaciale entre deux couches. Lorsque le signal est inférieur à 16% du maximum d'intensité il ne s'agit plus de la couche considérée.

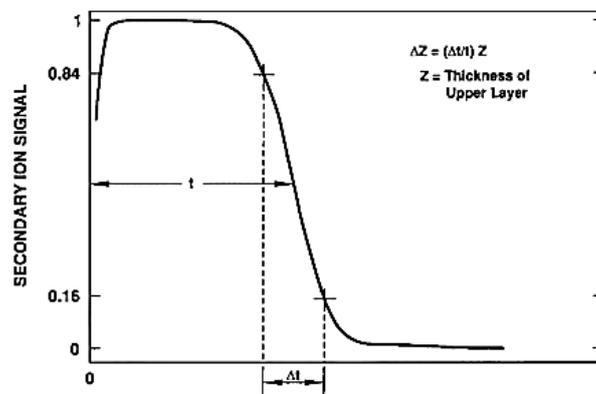


Figure II.2.1.4-1. Mesure de la largeur de l'interface z, à partir d'un profil ToF-SIMS.

Cette méthode permet de délimiter une zone interfaciale, mais n'est pas très adaptée à cette étude, d'autant plus que celle-ci est réalisée sur des échantillons parfaitement polis et dont la couche d'oxyde superficielle n'excède pas quelques nanomètres. Par conséquent et par souci de simplification, la délimitation de l'interface métal/oxyde sera effectuée à partir du plateau du signal métallique de l'ion Ni₂⁻, ion caractéristique du substrat métallique.

Expérimentalement un profil ToF-SIMS est tracé en fonction du temps d'érosion. Pour convertir la profondeur érodée en épaisseur de matériau, il faut établir une correspondance entre le temps d'érosion et la profondeur érodée donc effectué l'étalonnage de la vitesse d'érosion.

La vitesse d'érosion ($v_{\text{érosion}}$) peut-être définie par profilométrie mécanique en mesurant la profondeur du cratère à la fin du profil. Soit :

$$v_{\text{érosion}} = \frac{p}{t} \quad \text{Équation II.2.1.4-1}$$

Avec :

p	profondeur moyenne du cratère	[nm]
t	temps d'érosion	[s]

Tableau II.2.1.4-1. Bilan des mesures par profilométrie des cratères et calcul des vitesses d'érosion (TT=900°C, sous air pendant 4 heures) [21].

Acquisition d'oxydation	Echantillon oxydé (Compose(s))	Cratère d'érosion					Vitesse d'érosion [nm s ⁻¹]	
		Condition de pulvérisation [keV]	Condition de pulvérisation [nA]	Temps d'érosion [s]	Profondeur du cratère [nm]	Rugosité [nm]	Pour la condition d'érosion	Pour 0,55 [keV]/29 [nA]
Cr pur TT	Cr ₂ O ₃	0.5	39	2470	81	12	0,328 ± 0,05	0,033 ± 0,05
Cr pur TT	Cr ₂ O ₃	1	60	3555	469	92	0,132 ± 0,026	0,032 ± 0,06
Cr pur TT	Cr ₂ O ₃	2	80	2470	868	101	0,321 ± 0,037	0,029 ± 0,03
Ni -20 Cr TT	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	2	80	3006	11182	86	0,393 ± 0,029	0,036 ± 0,05
Ni -20 Cr TT	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	2	80	1614	544	47	0,337 ± 0,029	0,031 ± 0,03

Ce travail a déjà été réalisé par Mazenc [21] qui a pu définir des vitesses d'érosion pour différents composés en fonction des conditions de décapage. Les résultats sont indiqués dans le Tableau II.2.1.4-1. Dans ce travail, ces données concernant les vitesses d'érosion pour exprimer les profils de composition en profondeur seront utilisées.

II.2.2. Technique d'analyse par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

II.2.2.1. Généralités

La spectroscopie XPS (cf. Figure II.2.2.1-1) est une technique non destructive d'extrême surface permettant l'analyse quantitative de la composition chimique de surface jusqu'à des profondeurs de 10 nm. L'appareil en acier inoxydable utilisé pour cette étude est un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron (cf. Figure II.2.1.1-1). Il comporte quatre chambres : un sas d'introduction rapide, deux chambres de préparation et une chambre d'analyse. En complément, une boîte à gants est connectée à la quatrième chambre, permettant des entrées ou sorties d'échantillons à l'abri de l'air. Le dispositif expérimental pour la spectrométrie XPS requiert un environnement Ultra Haut Vide (UHV : 10⁻¹⁰ mbar). Toutes les chambres peuvent être isolées les unes par rapport aux autres. Le pompage est assuré par des pompes turbo-moléculaires reliées à des pompes primaires. La chambre de préparation est équipée d'un four permettant des recuits jusqu'à 600°C, d'un canon à ions Ar⁺ pour décaper la surface et de vannes permettant d'introduire des gaz (cf. Figure II.2.1.1-1) de façon contrôlée.

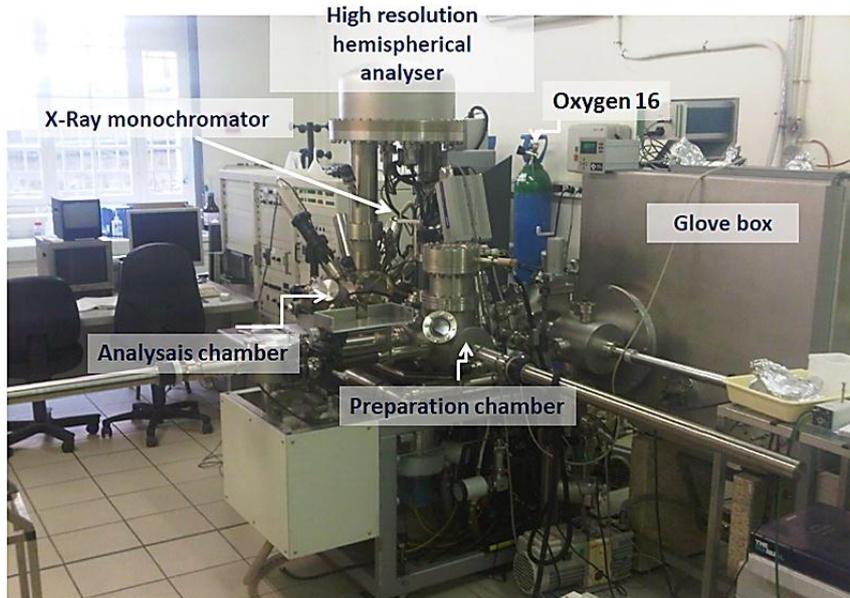


Figure II.2.2.1-1. Spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est basée sur l'effet photoélectrique. Quand un échantillon est irradié par un rayonnement X, les atomes de la surface sont photo-excités suite à l'absorption de l'énergie ($h\nu$) du photon (cf. Figure II.2.2.1-3). Si l'apport en énergie est suffisant, l'attraction qui maintient les électrons sur leur orbitale est rompue. Les électrons quittent ainsi l'atome et sont propulsés dans la matière avec une certaine énergie. La distance parcourue par les électrons est fonction de leur énergie cinétique et du matériau. Pendant leur parcours, les électrons peuvent subir des chocs inélastiques. La distance moyenne parcourue entre deux collisions inélastiques successives est appelée libre parcours moyen inélastique (λ). Etant donné que ces chocs inélastiques réduisent l'énergie cinétique des électrons, la distance parcourue dans le solide est réduite. La grande sensibilité à la surface de cette technique découle des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans la matière. Par conséquent, les photoélectrons éjectés ne proviennent que de la surface. En effet, 95% d'un signal XPS provient d'une profondeur 3λ si l'angle de l'analyse est la normale à la surface de l'échantillon (cf. Figure II.2.2.1-2).

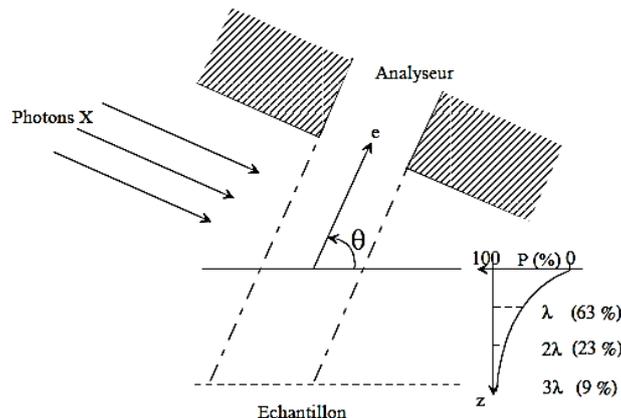


Figure II.2.2.1-2. Origine du signal XPS en fonction de la profondeur [107].

Si les électrons qui atteignent la surface ont une énergie suffisante, ils sont extraits vers l'analyseur avec une énergie cinétique (E_c) (cf. Figure II.2.2.1-3).

L'énergie de liaison Figure II.2.2.1-3 du photoélectron est déduite de l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre à partir de la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_l^F + \Phi_{spectro}$$

Équation II.2.2.1-1

Avec

$h\nu$	énergie des photons incidents. Elle dépend de la source des rayons X utilisée.	[eV]
E_c	énergie cinétique du photoélectron éjecté du matériau dans le vide. Elle est mesurée expérimentalement à l'aide d'un analyseur hémisphérique.	[eV]
E_l^F	énergie de liaison de l'électron éjecté, définie par rapport au niveau de Fermi	[eV]
$\Phi_{spectro}$	travail de sortie des électrons du spectromètre. Il est déterminé en utilisant des solides de référence.	[eV]

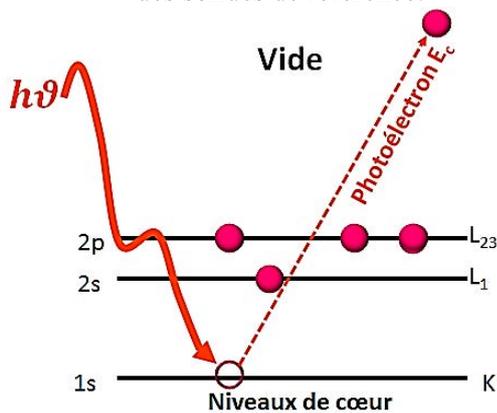


Figure II.2.2.1-3 Schéma de principe de la photoémission.

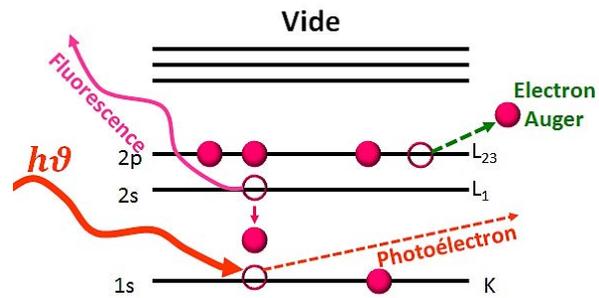


Figure II.2.2.1-4. Schéma de principe de la photoémission et de la transition Auger.

A partir du bilan énergétique précédent et connaissant $h\nu$, E_c et $\Phi_{spectro}$, l'énergie de liaisons E_l^F peut être déterminée.

L'intérêt de l'XPS réside dans la possibilité de mesurer avec précision l'énergie du niveau de cœur électronique et de renseigner à la fois sur la nature des éléments chimiques et sur leur environnement chimique [108]. Les électrons des niveaux de cœur de la surface ionisée pendant le processus d'ionisation sont collectés et leur quantité est mesurée. Un spectre XPS reporte le nombre d'électrons éjectés (nombre de Coups par Seconde : CPS) en fonction de l'énergie (en électron Volt : eV).

Tout faisceau de photons X frappant un solide est susceptible de produire l'un ou l'autre des phénomènes suivants (cf. Figure II.2.2.1-4) :

- émission d'un rayonnement de fluorescence
- émission d'électrons Auger
- réfraction
- diffraction

Dans les spectres XPS, les raies Auger peuvent parfois être distinguées, car elles proviennent de l'émission d'un électron Auger, due au retour à l'état fondamental de l'atome initialement excité par photoémission. L'énergie de cet électron Auger est indépendante de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident et possède une énergie cinétique propre. Il est donc possible d'identifier qualitativement les raies Auger sur un spectre général en changeant l'énergie des photons incidents. Ces raies Auger peuvent poser problème dans notre cas, car elles peuvent se superposer aux signaux des niveaux de cœur d'autres espèces. C'est le cas pour le niveau de cœur $2p_{3/2}$ du fer (710,68 eV : [109][110]) enregistré avec une source d'aluminium, dans lequel viennent se superposer les raies Auger du nickel L3M23L45 (712,68 eV : et [111][112]).

La source de photons utilisée dans notre travail est la raie monochromatisée correspondant à l'émission $K\alpha$ d'une cible d'aluminium (d'énergie 1486,6 eV). La tension d'accélération utilisée est de

15 keV, pour une puissance 150 Watts. Une zone de diamètre 500 μm en surface de l'échantillon est analysée pour un angle d'émergence des photoélectrons de 90°. Les analyses XPS peuvent être effectuées avec plusieurs angles d'émergence des photoélectrons pour mettre en évidence les espèces présentes en extrême surface et/ou pour révéler une éventuelle stratification de la couche d'oxyde formée.

Le programme d'acquisition des données est le programme commercial Advantage® fourni par Thermo Electron.

Les positions en énergie sont calibrées à l'aide de solides de référence: l'or Au 4f_{7/2} à 84 eV [113], l'argent avec Ag 3d_{5/2} à 368,3 eV et, le cuivre Cu 2p_{3/2} à 932,8 eV [114][115].

La spectrométrie XPS est donc une technique non destructive par nature. Les analyses peuvent être couplées à des séquences d'abrasion ionique, par bombardement d'ions Argon de manière à obtenir des informations sur la distribution des éléments en profondeur. Cette dernière méthode est utilisée dans le cas de couches dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur de résolution XPS ($\approx 10 \text{ nm}$).

En spectroscopie XPS, un spectre général est enregistré pour obtenir une information globale. Ce spectre général est obtenu en balayant toute la gamme d'énergie de liaison allant de 0 à 1100 eV. Il permet d'identifier la nature des espèces présentes en surface de l'échantillon. Ce type de spectre est acquis avec une grande énergie de passage (50-100 eV) et un pas de progression de 1eV.

Des spectres à haute résolution des niveaux de cœur centrés sur les domaines d'énergie de liaison correspondant aux éléments détectés sont enregistrés avec une meilleure résolution en énergie (énergie de passage de 20 eV). La spectroscopie XPS fournit en premier lieu des données à caractère atomique dans la mesure où ce sont essentiellement les orbitales de cœur qui sont concernées. Elle fournit aussi des indications utiles sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et les éléments voisins : l'énergie de liaison de l'orbitale atomique peut subir de petites modifications appelées "déplacements chimiques" corrélables à un environnement chimique spécifique. Les spectres XPS sont une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un état chimique. Ils permettent d'obtenir une information sur l'environnement chimique de l'élément et une quantification de la composition chimique de surface. Dans cette étude, les spectres ont systématiquement été enregistrés à haute résolution des niveaux de cœur O1s, C1s, Ni2p, Cr2p, Fe2p. Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux ainsi qu'aux données publiées, et pour tenir compte des effets de charges possibles des échantillons (selon leur traitement), les spectres sont corrigés en énergie de liaison en se référant à la contribution du carbone aliphatique (liaisons C-C) du niveau de cœur C1s à 285 eV.

La détermination de l'intensité d'un pic de photoémission obtenue par la détermination de son aire, nécessite la soustraction du fond continu. Le fond continu Shirley est utilisé. Les spectres sont ensuite décomposés en une série de pics élémentaires de manière à ce que la somme des contributions reproduise le spectre expérimental. Ces pics sont caractérisés par les paramètres suivants:

- énergie de liaison BE (eV)
- largeur à mi-hauteur FWHM (ou Full Width at Half Maximum FWHM)
- taux de mélange entre les contributions gaussienne et lorentzienne (rapport G/L)
- fonction d'asymétrie pour les pics métalliques (Doniac-Sunjic).

La décomposition des pics des différents niveaux de cœur a été réalisée. La procédure de décomposition adoptée, en particulier pour les éléments clés de l'alliage étudié (nickel et chrome) est discutée aux paragraphes II.2.2.3.1 et II.2.2.3.2. Des spectres de références ont été obtenus pour le nickel métallique et l'oxyde de nickel, le chrome métallique et le chrome oxydé en faisant l'acquisition de ces niveaux de cœur sur respectivement du nickel et du chrome avant et après oxydation thermique dans le bâti UHV.

II.2.2.2. Traitement des données, décomposition des spectres

L'observation simple d'un spectre XPS permet d'obtenir des informations uniquement qualitatives. Pour obtenir des informations quantitatives précises, il est nécessaire de procéder à la décomposition d'un spectre XPS en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un état chimique de l'élément considéré. La difficulté de la décomposition des spectres est que plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et peuvent ainsi perturber le spectre en lui ajoutant une structure secondaire. Elle peut être engendrée par les phénomènes suivants :

- les raies provenant des électrons de désexcitation Auger. Elles sont indépendantes du rayonnement incident et possèdent une énergie cinétique propre
- les électrons affectés par des pertes inélastiques d'énergie à la sortie de l'échantillon analysé qui donnent lieu au fond continu et aux satellites de type shake-up et shake-off
- les électrons émis par la radiation de Bremsstrahlung qui contribuent au fond continu : lorsqu'un électron passe au voisinage du noyau, il subit une accélération qui peut causer l'émission d'un photon, c'est le rayonnement de freinage.

A l'aide des logiciels «Avantage» et/ou «CASA » et des spectres de référence, le spectre peut alors être décomposé en une série de pics élémentaires (fonction mathématique composée de gaussiennes et de lorentziennes) de manière à ce que la somme des contributions ainsi proposées reproduise le spectre expérimental. Ces pics sont caractérisés par les paramètres suivants : E_b pour l'énergie de liaison (eV), FWHM pour la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) et G/L le taux de mélange entre un pic complètement Gaussien et complètement Lorentzien. Des paramètres supplémentaires permettent de donner une asymétrie du pic vers les hautes énergies de liaison sur le logiciel « Avantage ». Deux paramètres sont utilisés :

- T/Hgt définit le taux de la fin de constante, c'est-à-dire la hauteur finale de la queue vers les hautes énergies de liaison. Ce paramètre varie de 0 à 100% de la hauteur maximale du pic.
- T/ Exp traduit la forme exponentielle de la fin de constante. Ce paramètre est défini de 0 à 100%.

Un troisième paramètre, T/Mix, définit le taux de mélange entre ces deux paramètres (100 % correspond uniquement à l'influence de T/Hgt et 0% correspond uniquement à l'influence de T/Exp).

II.2.2.3. Données de référence

II.2.2.3.1. Chrome pur

L'objectif est ici d'obtenir un spectre XPS de référence pour le chrome métallique et pour Cr^{3+} .

La préparation de surface d'un échantillon de chrome pur s'effectue selon la procédure décrite dans le paragraphe II.1.1.1.

L'échantillon préalablement poli mécaniquement (cf. paragraphe II.1.1.1) est inséré dans la chambre de préparation du bâti XPS où il subit différentes étapes de préparation : un bombardement sous faisceau d'argon (Ar^+ , 2 keV, 10 μA , pendant 10 minutes) pour supprimer la couche d'oxyde native puis un recuit sous UHV à la température de 400°C pendant 1 heure afin de dégazer l'oxyde piégé dans le substrat et reconstruire la surface après bombardement ionique. Le spectre de référence du chrome à l'état métallique est alors obtenu. Enfin, l'échantillon est oxydé à la température de 400°C pendant 1 heure. Une caractérisation de l'oxyde thermique est ensuite réalisée.

Le spectre XPS du chrome à l'état métallique est présenté dans la Figure II.2.2.3.1-1. Les spectres XPS des niveaux de cœur Cr2p et O1s obtenus sur le chrome oxydé sont présentés dans les figures II.2.2.3.1-2 et II.2.2.3.1-3. Le niveau de cœur du Cr 2p_{3/2} peut être décrit comme un pic principal (PP)

à 575,5 eV et des pics satellites (PS) à 576,8 eV et 578,7eV pour le chrome oxydé (Cr^{3+}) [116][117][118][119][120][121][122][123][124][125] et un pic à 574 eV asymétrique [126][127][128][129][130][131] pour le chrome à l'état métallique. Le niveau de cœur de l'oxygène 1s peut être décrit comme un pic symétrique à 530 eV [132][133][134][135][136].

Il est important de noter que le pourcentage atomique calculé à partir de l'aire des pics du chrome et de l'oxygène conduit à la stœchiométrie Cr_2O_3 .

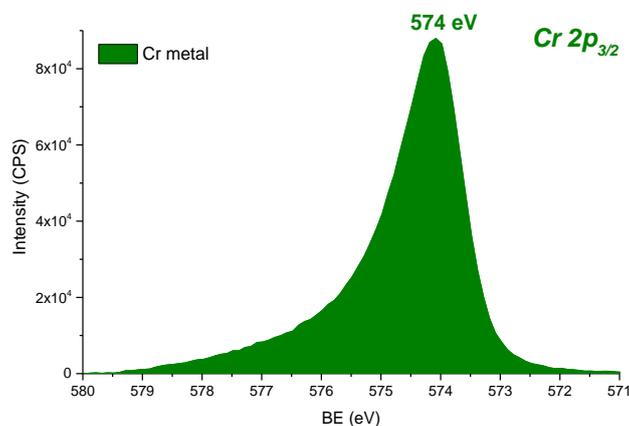


Figure II.2.2.3.1-1. Spectre XPS du niveau de cœur $\text{Cr } 2p_{3/2}$ enregistré sur le chrome pur à l'état métallique.

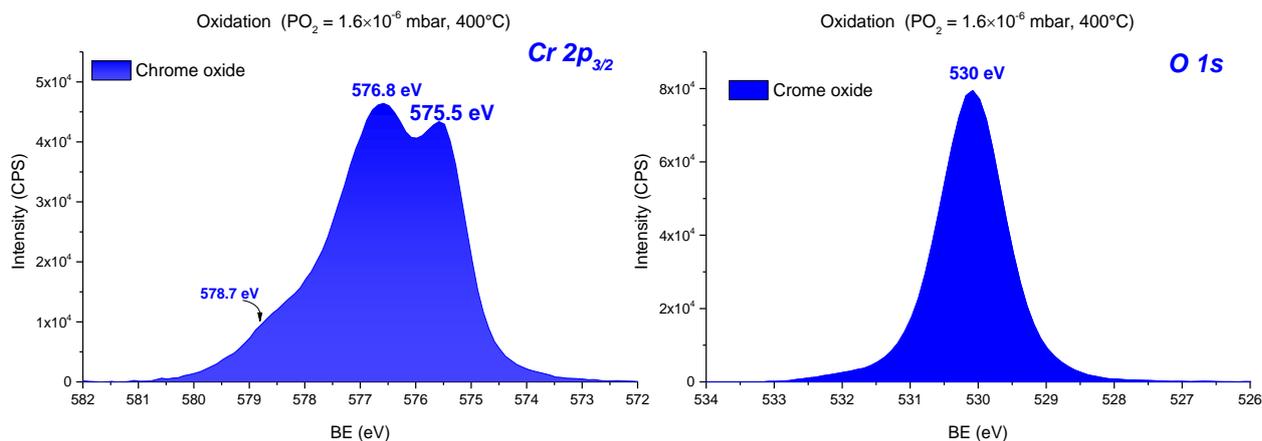


Figure II.2.2.3.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur $\text{Cr } 2p_{3/2}$ enregistré sur le chrome pur oxydé pendant 60 minutes (400°C , $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Figure II.2.2.3.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur le chrome pur oxydé pendant 60 minutes (400°C , $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

II.2.2.3.2. Nickel pur

La préparation de l'échantillon de nickel pur s'effectue comme celle du chrome pur décrite précédemment.

L'élaboration de l'oxyde de nickel pur s'effectue sous faible pression d'oxygène dans la chambre de préparation de l'XPS. L'oxydation a été effectuée à la température de 400°C à une pression d'oxygène ($^{16}\text{O}_2$) de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar avec un temps d'exposition de 60 minutes. Une caractérisation de l'oxyde thermique a ensuite été effectuée.

Le spectre XPS obtenu sur le nickel oxydé est présenté dans la Figure II.2.2.3.2-2. Le spectre XPS obtenu sur le nickel métallique est présenté dans la Figure II.2.2.3.2-1. Le niveau de cœur du nickel $2p_{3/2}$ oxydé présente plusieurs composantes: oxyde (cf. Figure II.2.2.3.2-2 : PP 854,1 eV, PS 855,8 eV,

PS 861,4 eV et 866,4 eV) et celle du nickel métallique en deux composantes (cf. Figure II.2.2.3.2-1 : PP 852,5 eV et PS 858,3 eV). Il faut noter que le pourcentage atomique obtenu à partir de l'aire des pics du nickel oxydé et de l'oxygène correspond à la stœchiométrie $Ni_{0,99}O$.

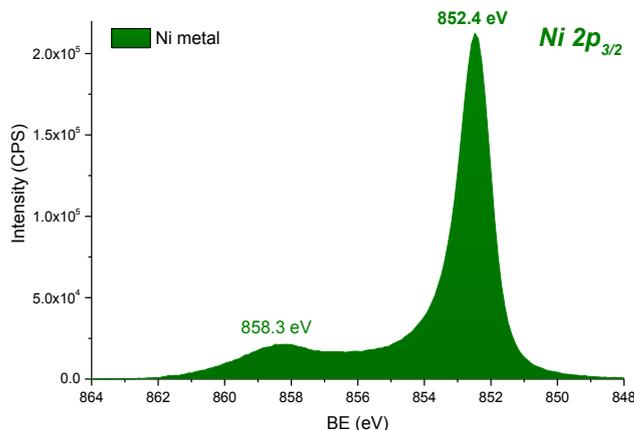


Figure II.2.2.3.2-1. Spectre XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ enregistré sur le nickel (pur) à l'état métallique.

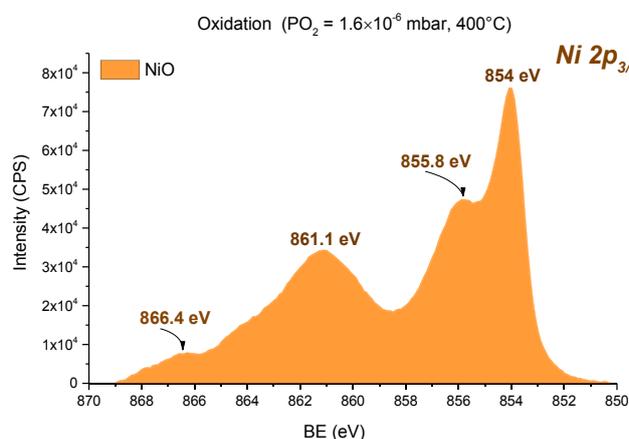


Figure II.2.2.3.2-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ enregistré sur le nickel pur oxydé pendant 60 minutes ($400^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

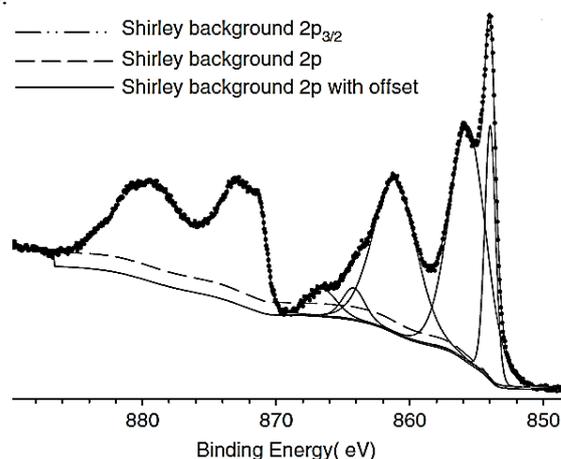


Figure II.2.2.3.2-3. Spectre XPS du niveau de cœur Ni $2p$ obtenu sur le nickel pur oxydé d'après Biesinger *et al.* [109].

Le spectre de l'oxyde de nickel (NiO) (cf. Figure II.2.2.3.2-2) obtenu expérimentalement est comparé à celui obtenu par Biesinger et al [109] (cf. Figure II.2.2.3.2-3). Cette comparaison montre que l'allure et les positions en énergie associées au pic principal et aux pics satellites du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ dans NiO sont identiques. Le niveau de cœur de l'oxygène (O1s) peut être décomposé en plusieurs composantes: oxyde de nickel (cf. Figure II.2.2.3.2-4 : PP 529,8 eV [137][138][139]) et hydroxyde de nickel (cf. Figure II.2.2.3.2-4 : PP 531,7 eV [137][140]) en quantité très faible.

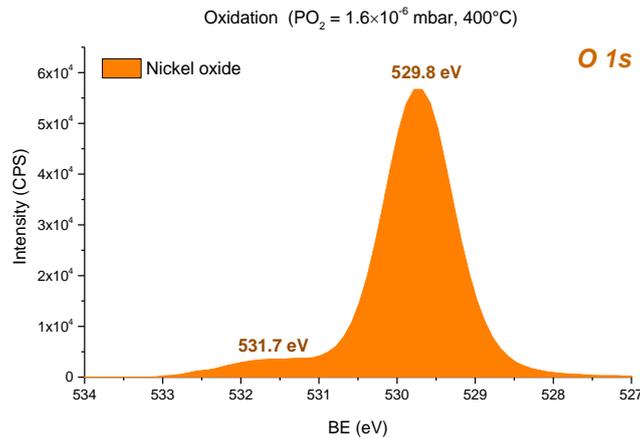


Figure II.2.2.3.2-4. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur le nickel pur oxydé pendant 60 minutes (400°C, PO₂=1,6×10⁻⁶ mbar).

II.2.2.4. Traitement quantitatif des données

La spectroscopie XPS permet de déterminer à partir de l'intensité des spectres (Coups par Seconde) des différents niveaux de cœur la proportion des éléments dans la couche d'oxyde formée en surface.

L'épaisseur équivalente de cette couche peut être obtenue à partir de modèles représentatifs de la surface avec les hypothèses:

- couche d'oxyde continue et homogène;
- empilement de couches (stratification, si mise en évidence, couches continues de composition homogène).

Le spectre XPS une fois décomposé en ses contributions élémentaires (correspondant à des environnements chimiques spécifiques) peut être traité quantitativement. L'aire de chaque pic est reliée à la quantité d'éléments émetteurs en surface. L'intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M est décrite par l'équation suivante :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)\sigma \int D_N^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-1}$$

k –	constante caractéristique du spectromètre ne dépendant pas de l'élément considéré	
β –	angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence)	
$A(\beta)$ –	aire de l'échantillon analysé, $A(\beta)=A''/\sin\beta$, A'' étant l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de β par rapport à la surface de l'échantillon	$[cm^2]$
F –	flux de photons	$[s^{-1}cm^{-2}]$
$T(E_c)$ –	facteur de transmission de l'analyseur (cette valeur dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé)	
σ –	section efficace de photoionisation pour un élément N et un niveau de cœur donné	$[cm^2]$
z –	variable caractéristique de la profondeur analysée du matériau	
λ_N^M –	libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de N dans la matrice M	$[cm]$
$D_N^M(z)$	densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur z	$[at. cm^{-3}]$

A partir de cette équation, il est possible d'envisager plusieurs configurations :

- A. Cas d'un système comportant une couche d'oxyde (Oxyde 1) d'épaisseur d sur une matrice infinie M (cf. Figure II.2.2.4-1).



Figure II.2.2.4-1. Schéma-modèle pour la configuration A.

1. $D_N^M(z)$ est alors constante dans toute l'épaisseur et celle-ci est infinie (par rapport au libre parcours moyen inélastique des électrons), l'équation peut s'intégrer de d à l'infini pour donner l'intensité de N émise par la matrice M :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)\lambda_N^M\sigma D_N^M(z) \int_d^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-2}$$

Résultat d'intégration :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)D_N^M\sigma\lambda_N^M \sin \beta \exp\left(-\frac{d}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) \quad \text{Équation II.2.2.4-3}$$

2. $D_N^{M_{ox1}}(z)$ est constante dans toute l'épaisseur d , la formule précédente peut s'intégrer de 0 à d pour donner l'intensité de N émise par la couche M_{ox1} d'épaisseur d :

$$I_N^{M_{ox1}} = kA(\beta)FT(E_c)\lambda_N^{M_{ox1}}D_N^{M_{ox1}}\sigma \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-4}$$

Résultat d'intégration :

$$I_N^{M_{ox1}} = kA(\beta)FT(E_c)\lambda_N^{M_{ox1}}D_N^{M_{ox1}}\sigma \sin \beta \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^M \sin \beta}\right)\right) \quad \text{Équation II.2.2.4-5}$$

- B. Cas d'un système comportant deux couches d'oxydes (Oxyde 1 et Oxyde 2) sur une matrice infinie M (cf. Figure II.2.2.4-2).



Figure II.2.2.4-2. Schéma-modèle pour la configuration B.

1. Dans l'exemple, les trois composés considérés sont la matrice M constituée de N, l'oxyde 1 constitué de M_{ox1} (forme oxydée de N) et l'oxyde 2 constitué de M_{ox2} (forme oxydée de N). Les épaisseurs respectives des couches d'oxyde sont d_{ox1} et d_{ox2} :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)D_N^M \sigma_N \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{M_{ox1}} \sin \beta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right) \int_{d_{ox1}+d_{ox2}}^{\infty} \exp\left(\frac{-(z - (d_{ox1} + d_{ox2}))}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-6}$$

Résultat d'intégration :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)\lambda_N^M D_N^M \sigma_N \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{M_{ox1}} \sin \beta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right) \sin \beta \quad \text{Équation II.2.2.4-7}$$

L'intensité de N émise par l'oxyde 1 est donnée par :

$$I_N^{M_{ox1}} = kA(\beta)FT(E_c)D_N^{M_{ox1}} \sigma_N \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right) \int_{d_{ox2}}^{d_{ox1}+d_{ox2}} \exp\left(\frac{-(z - (z - d_{ox2}))}{\lambda_N^{M_{ox1}} \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-8}$$

Résultat d'intégration:

$$I_N^{M_{ox1}} = kA(\beta)FT(E_c)D_N^{M_{ox1}} \lambda_N^{M_{ox1}} \sigma_N \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{M_{ox1}} \sin \beta}\right)\right] \sin \beta \quad \text{Équation II.2.2.4-9}$$

L'épaisseur équivalente de l'oxyde 1 est donnée par :

$$d_{ox1} = \lambda_N^{M_{ox1}} \sin \beta \ln\left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{M_{ox1}}} \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{M_{ox1}}} \frac{I_N^{M_{ox1}}}{I_N^M}\right) \quad \text{Équation II.2.2.4-10}$$

L'intensité de N émise par l'oxyde 2 est donnée par :

$$I_N^{M_{ox2}} = kA(\beta)FT(E_c)D_N^{M_{ox2}} \sigma_N \int_0^{d_{ox2}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right) dz \quad \text{Équation II.2.2.4-11}$$

Résultat d'intégration :

$$I_N^{M_{ox2}} = kA(\beta)FT(E_c)D_N^{M_{ox2}} \lambda_N^{M_{ox2}} \sigma_N \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right)\right] \sin \beta \quad \text{Équation II.2.2.4-12}$$

L'épaisseur équivalente de l'oxyde 2 est donnée par :

$$d_{ox2} = \lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta \ln\left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{M_{ox2}}} \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{M_{ox2}}} \frac{I_N^{M_{ox2}}}{I_N^M} \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{M_{ox2}} \sin \beta}\right)\right) \quad \text{Équation II.2.2.4-13}$$

Le libre parcours moyen inélastique d'un photoélectron, émis par un élément N dans une matrice M est calculé à partir de l'épaisseur établie par S. Tanuma [141] à l'aide du logiciel « QUASES-IMFP-TPP2M » [141].

II.3. Protocole d'oxydation

II.3.1. Oxydation thermique à haute température

Des expériences d'oxydation à faible pression d'oxygène ont été conduites dans les bâtis sous ultra vide XPS et ToF-SIMS. L'objectif ici était de caractériser la nature, la composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde formée dans ces conditions, puis de comparer avec les données obtenues pour l'oxydation de l'alliage 600 dans l'eau à haute température. Cela afin de déterminer si le comportement en oxydation thermique à haute température (mécanismes des transports et diffusion des espèces) pourrait être un bon modèle pour comprendre le comportement à l'oxydation de l'alliage 600 dans l'eau à haute température.

II.3.1.1. Méthodologie

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées pour étudier l'oxydation à haute température de l'alliage 600 : une méthode directe *in situ*, pour laquelle, la cinétique de croissance est suivie à l'aide de profils ToF-SIMS, et une méthode indirecte, par XPS, dans laquelle l'oxydation est réalisée par étapes, chacune entrecoupée par une analyse XPS. Cette deuxième méthode n'est donc pas une analyse *in situ* de la croissance de la couche d'oxyde mais est nécessaire pour déterminer la nature des liaisons chimiques dans l'oxyde, et donc la nature des composés et leur évolution au cours du temps. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde sera également déterminée par XPS.

II.3.1.2. Oxydation thermique dans le bâti XPS

Dans le but d'obtenir des données sur les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde et leur évolution, des échantillons d'alliage Inconel 600 poly et mono cristallin de même composition ont été oxydés dans la chambre de préparation du bâti XPS. Pour cela, une ligne d'alimentation en oxygène ($^{16}\text{O}_2$) connecté à la chambre de préparation du spectromètre et un four pour les recuits ont été utilisés.

La cinétique de croissance du film d'oxyde sur l'alliage 600 sous faible pression d'oxygène a été suivie conformément au protocole ci-dessous :

L'échantillon préalablement poli mécaniquement a été inséré dans la chambre de préparation de l'XPS où il a subi différentes étapes de préparation: un bombardement sous faisceau d'ions d'argon (Ar^+ , 2 keV, 10 μA , pendant 10 minutes) pour supprimer la couche d'oxyde native, un recuit sous UHV à la température de 400°C pendant 1 heure puis une analyse par spectroscopie XPS de la composition chimique de la surface pour différents temps d'exposition à l'oxygène.

L'oxydation a été effectuée dans la chambre de préparation à la température de 300°C (contact permanent de l'échantillon avec un thermocouple) à une pression d'oxygène ($^{16}\text{O}_2$) correspondant à 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} mbar avec un temps d'exposition allant de 5 minutes jusqu'à 510 minutes. La cinétique d'oxydation a été suivie en introduisant après chaque pas d'oxydation les échantillons dans la chambre d'analyse de l'XPS.

II.3.1.3. Oxydation thermique *in situ* dans le bâti ToF-SIMS

Comme précédemment pour les expériences XPS, la spectrométrie ToF-SIMS nécessite également des conditions UHV. Le dispositif expérimental consiste en une chambre d'analyse et une chambre de préparation en acier inoxydable, sur laquelle une alimentation en oxygène $^{16}\text{O}_2$ est connectée (cf. Figure II.3.1.3-1). Le tout est relié à un système de pompage constitué d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe primaire ainsi que d'un buffer (ou compartiment tampon) évitant toute remontée d'huile de la pompe primaire en cas d'arrêt des pompes turbo.

L'oxydation de l'échantillon est ainsi réalisée *in situ* dans la chambre d'analyse du spectromètre au moyen d'un platine porte échantillon chauffant permettant de monter la température à la surface de

l'échantillon à 300°C. La température est suivie à l'aide d'un thermocouple fixé à la surface de l'échantillon.

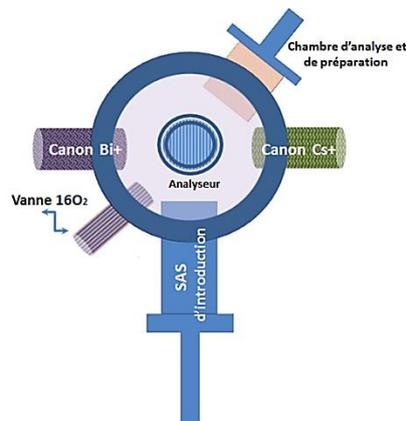


Figure II.3.1.3-1. Schéma de l'installation ToF-SIMS sous UHV.

II.3.1.3.1. Oxydation *in situ* : méthodologie

La technique d'oxydation dans la chambre d'analyse ToF-SIMS permet de suivre *in situ* la cinétique de croissance de la couche d'oxyde et ainsi de caractériser cette couche.

Une expérience d'oxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS se déroule de la manière suivante :

- Étape de préparation de l'échantillon par bombardement de l'oxyde natif. L'échantillon préalablement poli mécaniquement est inséré dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS où il subit différentes étapes de préparation: un bombardement sous faisceau d'Ar⁺ pour supprimer la couche d'oxyde natif (cf. Figure II.3.1.3.1-1), un recuit sous UHV à la température de 400°C pendant 1 heure afin de dégazer l'oxygène piégé dans la profondeur du substrat et un décapage sous faisceau d'Ar⁺ (2keV, 450nA) pour supprimer l'oxyde formé à la surface pendant le dégazage.
- Oxydation, en continu *in situ*, de l'échantillon en introduisant une faible pression d'oxygène (¹⁶O₂) dans la chambre d'analyse du spectromètre (cf. Figure II.3.1.3.1-2). La pression testée est de l'ordre de 10⁻⁶ mbar.

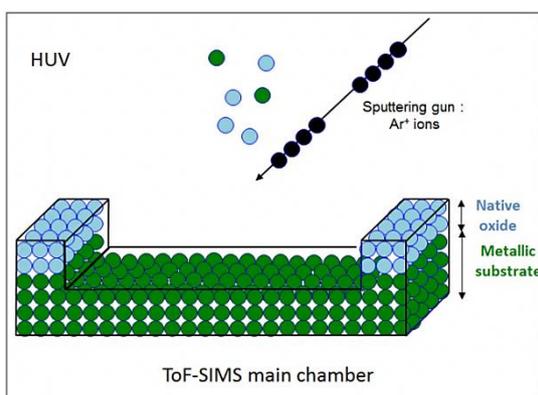


Figure II.3.1.3.1-1. Schéma-modèle de la préparation de la surface métallique. Oxyde natif en bleu et substrat métallique en vert.

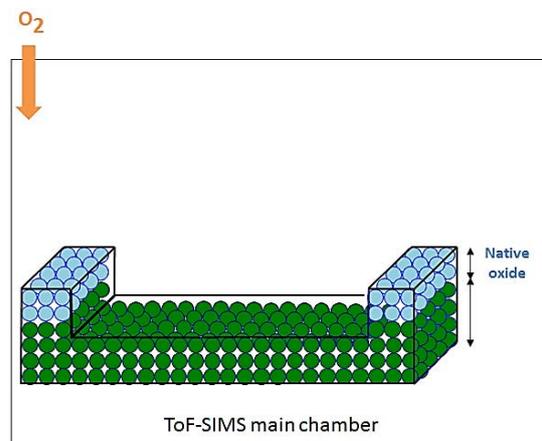


Figure II.3.1.3.1-2. Schéma-modèle de l'oxyde natif en bleu sur le substrat métallique en vert.

- c) Réalisation pour des temps prédéfinis de profils ToF-SIMS en continu durant l'oxydation. Les paramètres de décapage sont choisis afin que l'oxydation soit plus lente que le décapage. Chaque nouveau profil est réalisé sur une zone précédemment non analysée de l'échantillon, afin de ne pas perturber la cinétique de croissance (cf. Figure II.3.1.3.1-3 et Figure II.3.1.3.1-4).
- d) Caractérisation par analyse rétrospective des profils ToF-SIMS obtenus.

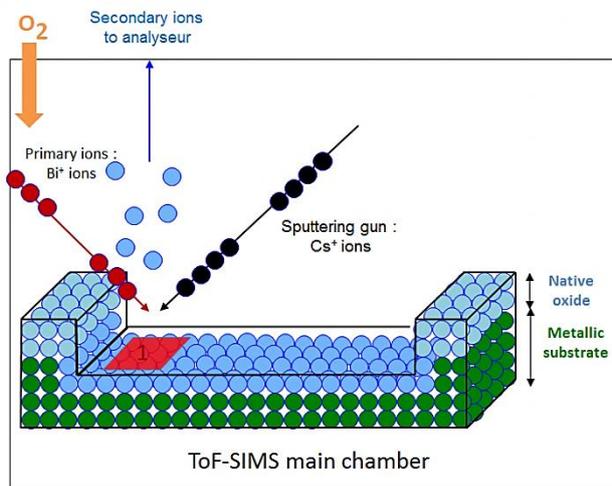


Figure II.3.1.3.1-3. Schéma-modèle d'une expérience d'oxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxygène introduit est en orange, l'oxyde natif en bleu clair et la matrice en vert.

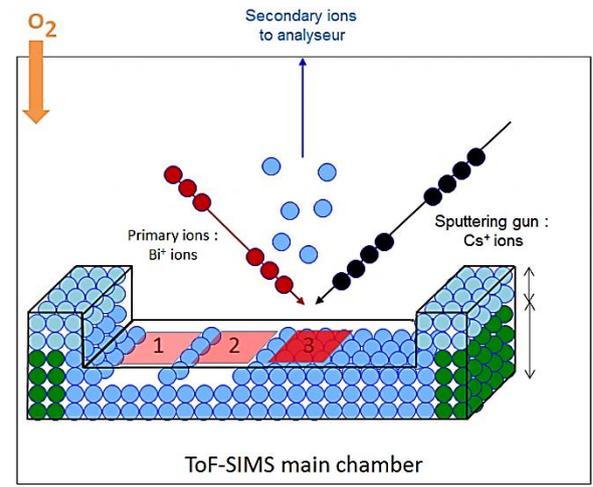


Figure II.3.1.3.1-4. Schéma-modèle d'une expérience d'oxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxygène introduit est en orange, l'oxyde natif en bleu clair et la matrice en vert.

II.3.1.3.2. Oxydation *in situ* en deux étapes : utilisation de traceurs isotopiques ($^{18}\text{O}_2$)

Dans le but d'obtenir des données originales sur les mécanismes de croissance et leur évolution, ainsi que des données concernant les coefficients de diffusion, des mesures de réoxydation d'échantillons d'alliage 600 préalablement oxydés dans $^{16}\text{O}_2$ ont été réalisées *in situ* dans un environnement Ultra Haut Vide (UHV, pression inférieure à 10^{-9} mbar) sous faible pression d'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$).

A cette étape, il est important d'indiquer que pour ces expériences de réoxydation, le protocole a évolué au cours de ce travail. Dans un premier temps, une unique ligne de gaz permettant d'introduire de dioxygène ($^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2$) était disponible. Cette contrainte nécessite la réalisation de la purge de la ligne entre l'oxydation dans $^{16}\text{O}_2$ et la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$. Durant cette purge, l'échantillon était maintenu sous UHV et à la température de 280 °C pendant 30 minutes environ.

Afin de s'affranchir de cette étape de purge, à l'origine de la modification de la composition chimique du substrat et de l'épaisseur de la couche d'oxyde, une deuxième ligne de gaz a été installée sur la chambre d'analyse ToF-SIMS permettant un enchaînement rapide entre les étapes d'oxydation (dans $^{16}\text{O}_2$) et de réoxydation (dans $^{18}\text{O}_2$).

II.3.2. Oxydation dans l'eau à haute température

II.3.2.1. Boucle TITANE

Le Projet Coriolis initié par EDF vise à modéliser la corrosion sous contrainte (CSC). Dans ce cadre, il a pour objectif de caractériser les mécanismes d'oxydation des alliages austénitiques en milieu primaire de REP. Les spécifications du milieu REP sont données dans le Tableau II.3.2.1-1 [142].

Tableau II.3.2.1-1. Spécifications d'environnement dans le milieu REP [142].

Condition	Milieu primaire du REP :	Milieu secondaire du REP :
Température, °C	300	300
Pression hydrostatique, bar	90	140
pH	9,3±0,4	6,7
Silice, ppm		<0,15
Oxygène dissous, ppm	<0,1	<0,001
Chlorure, ppm	<0,1	<0,15

La boucle Titane (cf. Figure II.3.2.1-1) est un autoclave à recirculation permettant de reproduire les conditions chimiques et thermiques (sans irradiation et avec un débit beaucoup plus faible qu'en centrale : 10 L/h contre 150 L/h) du milieu primaire des centrales REP. La boucle est réalisée en Titane pour les sections chaudes (haute pression) et en matières plastiques pour les sections froides (basse pression). Ces matériaux sont théoriquement inertes et insolubles dans les conditions du milieu. Un autoclave permet de réaliser des essais pour des temps longs (> 4j) tandis qu'une cellule d'oxydation permet la mise en œuvre d'essais pour des temps très courts (jusqu'à la minute). Pour cela les échantillons sont placés dans un micro-autoclave (cf. Figure II.3.2.1-1) monté en dérivation de l'autoclave principal (cf. Figure II.3.2.1-2). Au début de l'essai, les échantillons sont portés à la température de 325°C sous un mélange d'argon et d'hydrogène. Ensuite, le liquide du circuit primaire à la température de 325°C est introduit dans le micro-autoclave et y circule durant toute la durée de l'essai. À la fin de l'essai, la cellule est vidée du fluide et à nouveau remplie de gaz (argon pur) pour la descente en température. De cette manière l'échantillon n'est en contact avec le milieu primaire que le temps de l'essai, et non pas lors de la montée et de la descente en température. La maîtrise des temps courts devient donc possible. Si le débit de fluide primaire dans l'autoclave est de 10 L/h, il n'est que de 2 L/h dans le micro-autoclave en dérivation. Durant l'essai, le fluide passe continuellement sur des résines échangeuses d'ions qui purifient le milieu des éléments relâchés. Les essais de corrosion sont ainsi réalisés dans un milieu insaturé en éléments métalliques.

Un schéma de principe de la boucle est présenté sur la Figure II.3.2.1-2.

Avant chaque expérience, l'oxyde formé naturellement sur les échantillons d'alliage inoxydable est réduit en introduisant un flux d'argon hydrogéné (11,5 bar la pression totale d'où 5% d'argon) dans la microcellule.

L'objectif de la microcellule, de faible volume, est de limiter les transitions de température, lors de l'oxydation de l'échantillon dans l'eau à haute température. Après essai, l'échantillon est sorti de la microcellule en vue d'être caractérisé par ToF-SIMS et XPS.



Figure II.3.2.1-1. Cellule d'oxydation de la boucle Titane.

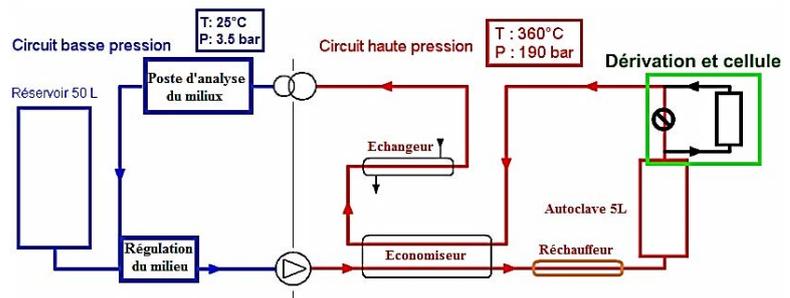


Figure II.3.2.1-2. Schéma de la boucle Titane et principe de la dérivation.

Les différentes étapes d'oxydation des échantillons d'alliage 600 dans la microcellule sont donc les suivantes :

1. Préparation de la boucle Titane aux conditions d'essai (chimie du milieu, température, débit...).
2. Remplissage de la microcellule avec les échantillons.
3. Mise en place de la microcellule sur la dérivation de la Boucle Titane.
4. Test d'étanchéité à 180 bars d'Argon pendant une heure.
5. Une circulation en gaz inerte d'argon est ensuite mise en place pendant 30 min, afin d'évacuer l'oxygène de la cellule.
6. Mise en atmosphère d'argon hydrogéné pour réduire l'oxyde natif présent à la surface du substrat.
7. Vérification des conditionnements du milieu de la boucle Titane (température, pression hydrostatique, pression partielle d'hydrogène et d'oxygène).
8. Ouverture de la microcellule et début d'oxydation dans l'eau à haute température.
9. Lorsque la durée d'essai est atteinte isolation de la cellule de la boucle Titane et remplissage de la microcellule avec gaz inerte (argon).
10. Lorsque les deux systèmes, cellule et boucle, ont été refroidis et arrêtés (24 heures nécessaires), la cellule peut être ouverte et les échantillons recueillis.

II.3.2.2. Réoxydation *in situ* sous $^{18}\text{O}_2$ dans le bâti ToF-SIMS

Dans le but d'obtenir des données sur les mécanismes de croissance et leur évolution, des mesures de réoxydation d'échantillons d'alliage 600 préalablement oxydé en boucle Titane ont été réalisées *in situ* dans un environnement Ultra Haut Vide (UHV) par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Le dispositif expérimental utilisé est présenté dans le paragraphe II.3.1.3.

Dans ce cas, l'échantillon préoxydé dans l'eau à haute température dans la boucle Titane est ensuite transféré dans la chambre ToF-SIMS où il subit une réoxydation sous faible pression d'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$). L'expérience se déroule de la façon suivante :

- a) L'échantillon préoxydé dans l'eau à haute température est introduit dans la chambre d'analyse ToF SIMS (cf. Figure II.3.2.2-1) et il est monté en température.
- b) Une fois la température de consigne atteinte (identique à celle de la boucle Titane), on introduit une faible pression d'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$).

- c) Pour des temps choisis, des profils ToF-SIMS sont obtenus en prenant soin d'analyser systématiquement une nouvelle zone de l'échantillon (cf. Figure II.3.2.2-2 - Figure II.3.2.2-3).
- d) Caractérisation par analyse rétrospective des profils ToF-SIMS obtenus (cf. Chapitre V).

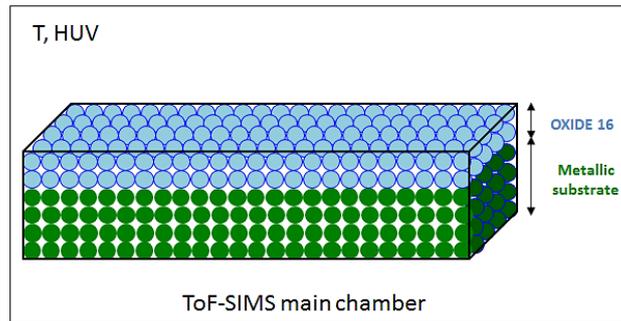


Figure II.3.2.2-1. Schéma-modèle de l'oxyde formé dans l'eau à haute température (en bleu) sur le substrat métallique (en vert).

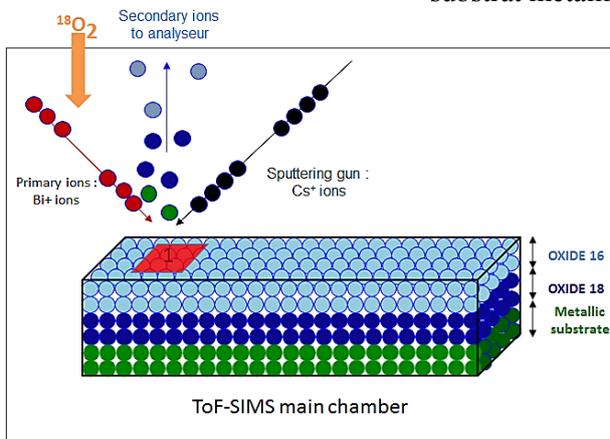


Figure II.3.2.2-2. Schéma-modèle d'une expérience de réoxydation dans la chambre du spectromètre ToF-SIMS. L'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température est en bleu clair et l'oxyde formé lors de la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ en bleu foncé. La première zone analysée *in situ* est indiquée en rouge.

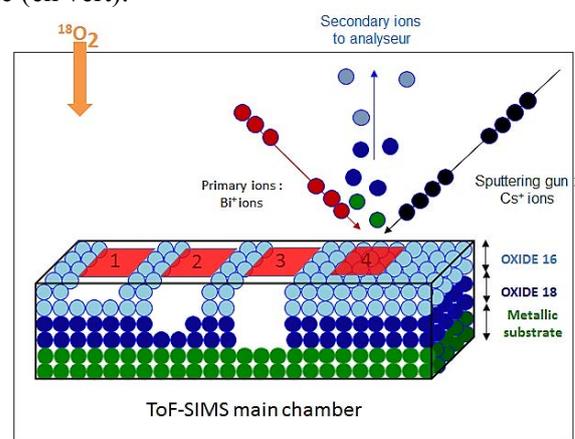


Figure II.3.2.2-3. Schéma-modèle d'une expérience de réoxydation dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS. L'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température est en bleu clair et l'oxyde formé lors de la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ en bleu foncé. Succession d'analyse ToF-SIMS lors de l'oxydation *in situ* dans la chambre du spectromètre. Une nouvelle zone de l'échantillon est utilisée pour chaque pas d'oxydation.

A partir des profils ToF-SIMS obtenus, et en particulier en fonction de la position de la couche d'oxyde formée lors de la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ (à l'interface métal/oxyde ou à la surface), des informations sur les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde formée sur les alliages dans l'eau à haute température pourront être déduites.

CHAPITRE III. Couches d'oxyde modèles formées thermiquement sur l'alliage 600 sous faible pression d'oxygène

La détermination des mécanismes d'oxydation des alliages de nickel et des aciers inoxydables en milieu primaire est cruciale pour modéliser les cinétiques d'oxydation et prévoir la durée de vie des composants des centrales REP, en particulier les générateurs de vapeur. Dans ce contexte, Scott *et al.* [7] et [8] puis Combrade *et al.* [78] ont proposé de travailler dans l'air à pression atmosphérique et à haute température afin de simplifier le système et d'avoir plus facilement accès aux mécanismes de croissance des couches d'oxyde sur les alliages inoxydables. L'objectif étant, ensuite, de transposer ces mécanismes au cas de l'oxydation dans l'eau à haute température afin de modéliser, à long terme, les cinétiques de croissance, la composition et la structure des couches d'oxyde formées en milieu primaire.

Au cours de ce travail, il a été tenté de modéliser les phénomènes d'oxydation ayant lieu dans l'eau à haute température en travaillant sous faibles pressions d'oxygène et à haute température dans les bâtis XPS et ToF-SIMS.

Ce chapitre porte sur l'oxydation de l'alliage 600 exposé au milieu gazeux à une température représentative de celle de l'eau dans les centrales nucléaires. L'objectif est de caractériser la cinétique de croissance, la nature et la composition chimique de la couche d'oxyde, pour dans un deuxième temps, comparer ces résultats avec les données (cinétique, nature, structure) obtenues lors de l'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire simulé dans la boucle Titane.

III.1. Oxydation de l'alliage 600 polycristallin à 10^{-6} mbar

Des mesures *in situ* TOF-SIMS et dans le bâti XPS ont été réalisées pour étudier le comportement en oxydation (300°C) en milieu gazeux d'un échantillon d'alliage 600 sous une pression d'oxygène de 10^{-6} mbar. Ces mesures ont permis d'obtenir des données concernant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, mais également d'identifier la nature et la structure de la couche d'oxyde se formant sur l'alliage 600 lors de l'oxydation en milieu gazeux sous basse pression d'oxygène.

III.1.1. Cinétique d'oxydation

Les protocoles utilisés pour la réalisation des cinétiques d'oxydation ont été présentés précédemment dans le paragraphe II.3.1.3. Pour rappel, les mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation ont été obtenues *in situ*, c'est-à-dire durant l'oxydation dans le bâti ToF-SIMS³ alors que des oxydations par étapes successives ont été nécessaires pour l'obtention des données XPS (la cinétique d'oxydation est entrecoupée par des étapes d'analyse). Quelle que soit la méthode d'analyse utilisée, les échantillons, préalablement polis miroir (cf. Figure II.1.1.1-1), ont été préparés *in situ* par des successions de bombardement et recuit afin de supprimer l'oxyde natif et ainsi obtenir une surface métallique dont la composition chimique est proche de celle de l'alliage 600.

L'oxydation a été réalisée grâce à l'introduction d'une basse pression d'oxygène ($1,6 \times 10^{-6}$ mbar) *via* une vanne de précision montée directement sur la chambre d'analyse du ToF-SIMS ou sur la chambre de préparation du spectromètre XPS.

Un profil ToF-SIMS typique d'un échantillon oxydé 1 minute est présenté sur la Figure III.1.1-1.

³ Étant donné que la technique utilisée ici est destructive, chaque mesure a été effectuée à un emplacement sur la surface différent de celui de la mesure précédente.

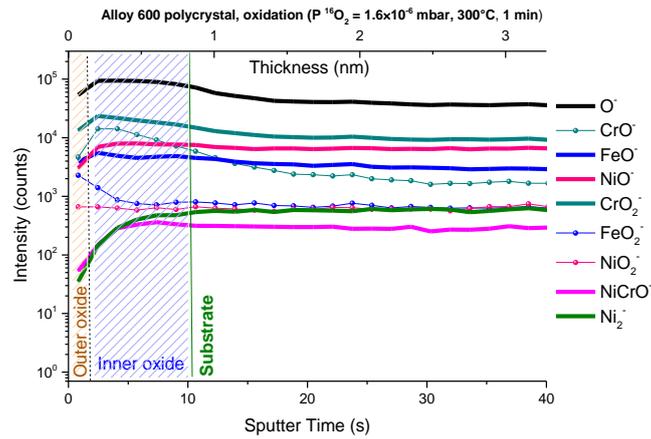


Figure III.1.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur un alliage 600 après 1 minute d'oxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et $\text{PO}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

Afin de pouvoir accéder à la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, il est nécessaire, pour chaque pas d'oxydation, de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour ce faire, l'ion Ni_2^- sera utilisé pour localiser la position de l'interface métal/oxyde. En effet, ce signal caractéristique du nickel métallique sera extrêmement faible dans l'oxyde et atteindra un maximum d'intensité lorsque la matrice métallique sera atteinte. Sur le profil obtenu pour l'échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute sous $1,6 \times 10^{-6}$ mbar à 300 °C (cf. Figure III.1.1-1), le signal Ni_2^- atteint un maximum d'intensité après $\sim 10,5$ s de décapage, ce qui correspond, compte tenu de la calibration de la vitesse d'abrasion ionique réalisée par Mazenc [21], à une épaisseur de la couche d'oxyde de ~ 1 nm. Afin de déterminer la nature et les espèces composant ces couches ainsi que leur stratification, il est nécessaire de se référer aux travaux de Mazenc [21][22]. En effet, à partir des résultats ToF-SIMS obtenus sur un échantillon modèle de Ni-30Cr wt%, oxydé thermiquement, l'auteur a pu conclure que l'ion CrO^- est un marqueur de la présence de chromine (Cr_2O_3) alors que l'ion NiCrO^- associé à des maximum et/ou épaulement sur les signaux CrO^- et CrO_2^- est un marqueur de la chromite de nickel (NiCr_2O_4). Les ions FeO^- et FeO_2^- sont, quant à eux, associés à l'oxyde de fer et NiO_2^- est associé à l'oxyde de nickel. On observe que le signal FeO_2^- atteint un maximum d'intensité après seulement $\sim 1,5$ s de décapage, ce qui correspond à une épaisseur de la couche d'oxyde de $\sim 0,12$ nm. L'intensité élevée de ce signal dans la partie externe de la couche d'oxyde indique que dès 1 minute d'oxydation la couche d'oxyde formée est duplex, avec une couche externe riche en fer. Par conséquent, l'épaisseur de la couche d'oxyde interne et de $\sim 0,74$ nm. Cette couche correspond à des signaux intenses pour CrO^- et CrO_2^- et est donc riche en chrome.

Un travail similaire a été réalisé pour des temps d'oxydation de 5 min, 30 min, 1h30, et 2 h. Il a permis d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.1.1-1. Celui-ci présente les épaisseurs totales, mais également celles des couches internes et externes. En effet, en se focalisant sur le profil obtenu dans la couche d'oxyde en particulier les signaux CrO_2^- , CrO^- , FeO_2^- et NiO^- caractéristiques des oxydes de chrome, fer et nickel respectivement, il peut être conclu que quel que soit le temps d'oxydation la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en nickel. Une explication plus détaillée de la manière de traiter les résultats ToF-SIMS est donnée dans le paragraphe suivant.

La cinétique d'oxydation semble suivre une loi de type parabolique (cf. Figure III.1.1-2). Sur la cinétique d'oxydation suivie durant 120 minutes, trois régions peuvent être observées : une première région avec une croissance rapide de la couche d'oxyde, essentiellement due à la croissance interne de la couche d'oxyde riche en chrome. Une seconde région présentant un ralentissement de la cinétique d'oxydation avec une couche d'oxyde qui semble avoir atteint une épaisseur stationnaire. Une dernière étape indique un redémarrage de l'oxydation, à partir de 90 minutes d'oxydation. Cette troisième

étape, déjà observée par Poulain *et al.* [143] est attribuée au réenrichissement en chrome de l'interface métal/oxyde à l'origine du redémarrage de la croissance de la couche d'oxyde interne.

Tableau III.1.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu gazeux d'un échantillon d'alliage 600 à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar.

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur externe		Epaisseur interne	
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
1	10,5	0,86	1,5	0,12	9	0,74
5	21,5	1,77	3,5	0,29	18	1,48
15	32	2,62	4,5	0,37	27,5	2,25
30	32	2,63	4	0,33	28	2,3
60	33	2,71	4	0,33	29	2,38
90	33	2,67	3,5	0,29	29,5	2,38
120	38	3,11	5	0,41	33	2,7

A partir des épaisseurs obtenues par profilométrie ToF-SIMS, la cinétique d'oxydation a été déterminée. Elle est présentée sur la Figure III.1.1-2.

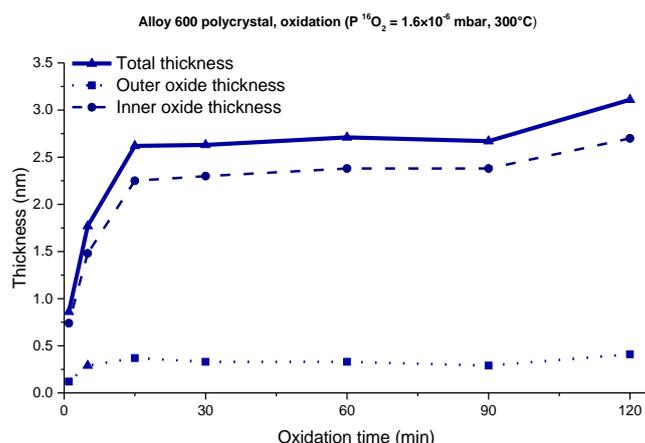


Figure III.1.1-2. Epaisseur de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (oxyde riche en fer et en nickel) et de la couche interne (oxyde riche en chrome) mesurées par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 minute à 120 minutes.

Les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde présentées sur le Tableau III.1.1-1 et la Figure III.1.1-2 montrent que, l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est très majoritairement due à la croissance de la couche interne riche en chrome, qui est désignée comme la couche protectrice [20][37][38]. La couche externe a une épaisseur extrêmement faible (0,5 nm), et cela même pour des temps d'oxydation allant jusqu'à 120 minutes.

La détermination de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 600 a également été réalisée à partir de mesures XPS. La procédure utilisée pour obtenir les données de cinétique par XPS a été présentée précédemment dans le Chapitre II. Néanmoins, on rappelle ici que les mesures par XPS consistent, contrairement aux mesures réalisées par ToF-SIMS en une succession de pas d'oxydation (compris entre 30 min et 8h30) entrecoupés par des analyses XPS sous UHV. Les oxydations ont été

réalisées dans la chambre de préparation du bâti XPS à 300°C et sous faible pression d'oxygène ($1,5 \times 10^{-6}$ mbar).

Les analyses ont été menées sur un échantillon polycristallin d'Inconel 600 préalablement poli (cf. Figure II.1.1.1-1) puis préparé dans la chambre de préparation de l'XPS par des successions de bombardement et recuit afin de supprimer la couche d'oxyde natif, naturellement présente à la surface de l'échantillon métallique. Après ces étapes de préparation, la surface métallique a été caractérisée par XPS. La composition de la surface est proche de la composition nominale d'un alliage 600 (rapport atomique Ni/Cr=5,4). Après caractérisation de la surface métallique nettoyée, l'oxydation en milieu gazeux sous faible pression d'oxygène a été réalisée pour des temps allant de 30 minutes à 510 minutes.

A partir des données XPS la cinétique d'oxydation a été présentée sur la Figure III.1.1-3. Les spectres XPS du nickel ont été décomposés en une composante d'oxyde de nickel (NiO) et une composante de chromite de nickel (NiCr₂O₄). Ce travail de décomposition sera expliqué au paragraphe suivant. Les intensités des signaux associés au chrome et au fer ont été mesurées. Les épaisseurs totale, de la couche interne et de la couche externe ont été obtenues à l'aide d'un modèle bi-couche présenté dans le paragraphe II.2.2.2 avec une couche externe d'oxyde de nickel et d'oxyde de fer et une couche interne d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) et/ou chromite de nickel (NiCr₂O₄). Le choix de ce modèle découlant des analyses ToF-SIMS sera discuté au paragraphe II.2.2.2.

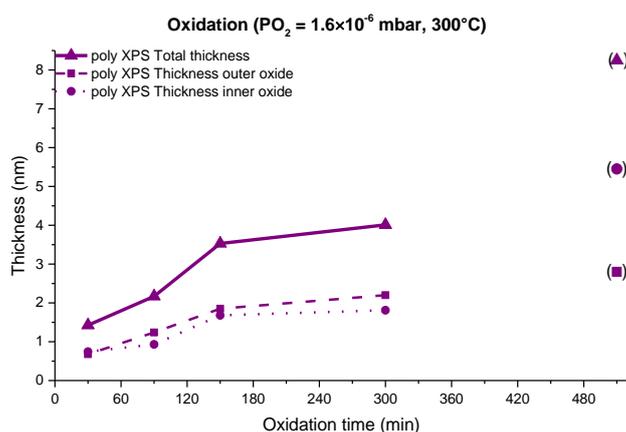


Figure III.1.1-3. Epaisseur de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (oxyde Fe, Ni) et de la couche interne (NiCr₂O₄ et/ou Cr₂O₃) mesurée par XPS sur l'alliage 600 polycristallin après oxydation à 300°C sous $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 30 minutes à 510 minutes.

La Figure III.1.1-3 indique que jusqu'à 90 minutes d'oxydation la croissance de la couche d'oxyde est principalement due à la croissance de la couche interne. Néanmoins, le suivi de la cinétique d'oxydation de 90 minutes à 300 minutes montre une légère augmentation de l'épaisseur totale avec le temps d'oxydation puis une stabilisation à partir de 150 minutes. Le point obtenu à 510 minutes est peu cohérent avec l'ensemble des résultats.

Les évolutions des épaisseurs totales avec le temps d'oxydation obtenues par XPS et ToF-SIMS *in situ* sur l'alliage 600 polycristallin sont similaires (jusqu'à 120 minutes d'oxydation). La croissance de la couche d'oxyde, pour des temps courts d'oxydation, est majoritairement le résultat de la croissance de la couche interne.

III.1.2. Nature, composition chimique et stratification de la couche d'oxyde

Comme précédemment, les données obtenues par ToF-SIMS et XPS nous permettent d'obtenir des informations sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, mais ces données permettent

également d'obtenir des informations sur la nature, la composition chimique et la stratification de cette couche. Dans le paragraphe I.1.2.2 la nature, la composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde formée thermiquement sous faible pression d'oxygène ainsi que leur évolution avec le temps d'oxydation seront présentées.

III.1.2.1. Caractérisation par ToF-SIMS

Comme indiqué précédemment pour l'expérience d'oxydation *in situ* dans le bâti ToF-SIMS, l'échantillon est préparé sous UHV pour supprimer l'oxyde natif et ainsi obtenir une surface métallique (cf. procédure décrite dans le Chapitre I). La Figure III.1.2.1-1 présente le profil ToF-SIMS obtenu sur l'échantillon métallique après préparation (avant oxydation).

Sur le profil ToF-SIMS obtenu après préparation de surface de l'échantillon (cf. Figure III.1.2.1-1), le signal Ni_2^- atteint son maximum d'intensité après 2s de bombardement ionique. Cela indique que malgré la préparation minutieuse de l'échantillon, une couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 0,5 nm est présente à la surface. La présence de cette couche d'oxyde est attribuée au dégazage des composants dans la chambre d'analyse lors du recuit à 400°C effectué durant l'étape de préparation de surface. Cependant, compte tenu des temps extrêmement courts nécessaires pour bombarder la couche d'oxyde lors de l'obtention du profil, soit environ 2s, il n'est pas possible, à partir des données ToF-SIMS, de conclure quant à la nature des espèces composant l'oxyde. En effet, en profilométrie ToF-SIMS, les premières secondes de décapage (< 3s) correspondent au temps nécessaire afin d'obtenir un état stationnaire dans le matériau du fait de l'implantation des ions Cs^+ à l'origine d'une modification du rendement d'ionisation.

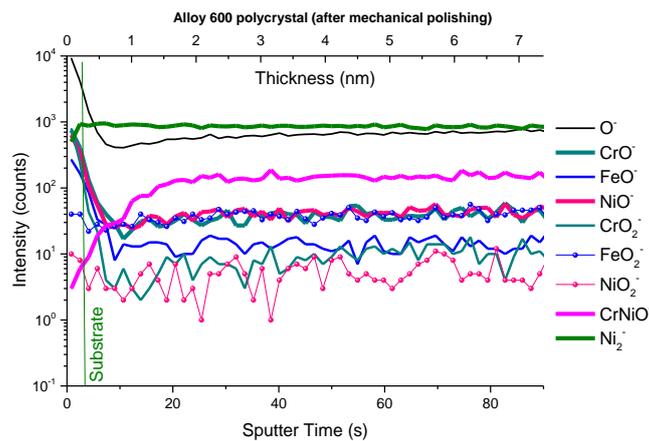


Figure III.1.2.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ , 0,5 keV, 7 nA, 100×100 μm^2 , Bi^+ 0,1 pA, 30×30 μm^2] de l'échantillon nettoyé d'alliage 600 avant d'oxydation.

Après une minute d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu (cf. Figure III.1.1-1) peut être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 3s de décapage ionique qui bien que difficile à interpréter du fait de l'établissement du régime stationnaire, est caractérisée par un signal intense de l'ion FeO_2^- . A partir de 3s de décapage, temps correspondant à $\sim 0,27$ nm, une seconde région est caractérisée par une diminution nette du signal FeO_2^- et une augmentation rapide des signaux CrO_2^- ou CrO^- qui atteignent leur maximum d'intensité après environ 5s soit $\sim 0,41$ nm d'épaisseur. Enfin, pour un décapage plus profond dans le matériau, sont observées une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^- , O) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- qui atteint son maximum d'intensité après $\sim 10,5$ s de décapage, soit $\sim 0,86$ nm, indiquant ici la position de l'interface métal/oxyde.

En s'intéressant plus en détail à l'interface métal/oxyde, il est remarqué que, dès la première minute d'oxydation, l'interface est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes et une augmentation lente du signal Ni_2^- caractéristique du métal. Ces évolutions lentes sont

attribuées à la rugosité de l'interface qui peut être le résultat de la rugosité initiale de la surface de l'échantillon du fait de la préparation de celui-ci dans le bâti ToF-SIMS ou d'une oxydation différentielle avec, par exemple, une vitesse d'oxydation plus rapide au niveau des joints de grains du substrat métallique.

L'observation de ce profil ToF-SIMS après une minute d'oxydation indique que la couche d'oxyde est duplex avec une couche externe riche en fer et une couche interne riche en chrome. Afin de déterminer la nature des espèces composant ces couches, il est nécessaire de se référer aux travaux de Mazenc [21][22]. En effet, à partir des résultats ToF-SIMS obtenus sur un échantillon modèle de Ni-30Cr wt%, oxydé thermiquement, l'auteur a pu conclure que l'ion CrO^- est un marqueur de la présence de chromine (Cr_2O_3) alors que l'ion $NiCrO^-$ associé à des maximum et/ou épaulement sur les signaux CrO^- et CrO_2^- sont des marqueurs de la chromite de nickel ($NiCr_2O_4$). Les ions FeO^- et FeO_2^- sont, quant à eux, associés à l'oxyde de fer et NiO_2^- à l'oxyde de nickel.

Par conséquent, d'après ce travail, et après examen du profil ToF-SIMS obtenu pour 1 minute d'oxydation, la couche d'oxyde qui s'est formé est duplex, avec une couche interne d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). En effet le signal $NiCrO^-$ caractéristique du spinelle reste faible dans la couche interne et la couche externe est essentiellement constituée d'oxyde de fer ce qui est en accord avec les données publiées [21][24].

Pour des temps d'oxydation plus longs, soit après trente minutes d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu (cf. Figure III.1.2.1-2) peut être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 4s de décapage ionique ce qui correspond à $\sim 0,3$ nm d'épaisseur, caractérisée par des signaux intenses des ions FeO_2^- et NiO_2^- (cf. Figure III.1.2.1-2). Cette première région est associée à la formation d'une couche externe d'oxyde de fer et de nickel à la surface. A partir de 4s de décapage, il s'agit de la seconde région qui est caractérisée par une diminution nette du signal FeO_2^- et une augmentation rapide des signaux CrO_2^- et CrO^- atteignant leur maximum d'intensité après environ 9,5 s de décapage (cf. Figure III.1.2.1-2). Cette région correspond à la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome. Enfin, avec un décapage plus profond du matériau, sont observées une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^- , O^-) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- qui atteint son maximum d'intensité après ~ 32 s de décapage, soit $\sim 2,63$ nm. L'interface métal/oxyde est ainsi atteinte. Puis, au-delà de 32 s de décapage, il s'agit du substrat.

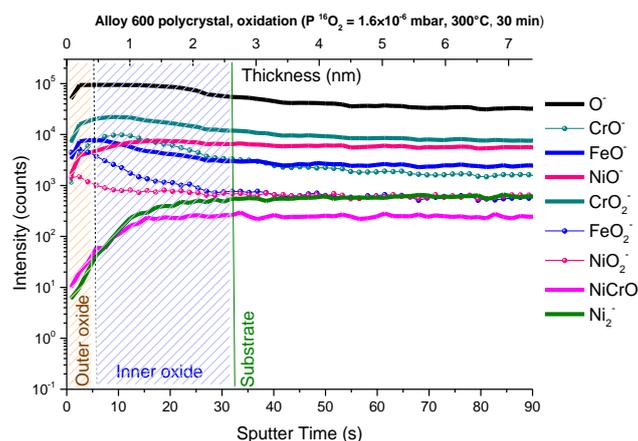


Figure III.1.2.1-2. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu m^2$] obtenus sur alliage 600 après 30 minutes d'oxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à $300^\circ C$ et $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

Dans la deuxième région, associée à un oxyde riche en chrome, il est important de regarder le comportement et l'évolution du signal $NiCrO^-$ (cf. Figure III.1.2.1-2). En effet l'intensité de ces signaux augmente au sein de la deuxième région pour atteindre un maximum d'intensité après environ 8 s de décapage. Celle-ci est caractérisée par des signaux intenses pour CrO_2^- et CrO^- et $NiCrO^-$. Le maximum de l'ion $NiCrO^-$ localisé plus en profondeur que ceux des ions CrO_2^- et CrO^- ,

correspondant à des épaulements sur ces ions, indique la formation d'une couche d'oxyde de chrome de type chromine (Cr_2O_3) avec la présence d'îlots de chromite de nickel (NiCr_2O_4) préférentiellement localisés à l'interface métal/oxyde. La formation d'îlots de chromite de nickel dès les courtes durées d'oxydation a déjà été observé par Mazenc [21] et Marchetti-Sillans [41] sur des échantillons d'alliage base nickel oxydés dans l'eau à haute température, mais également en milieu gazeux par McIntyre *et al.* [24]. Il est important de noter ici que le signal NiCrO^- reste intense dans le substrat métallique. Cela est dû au fait que les profils ToF-SIMS sont obtenus *in situ*, durant l'oxydation (pression de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar d'oxygène imposée dans la chambre d'analyse). Par conséquent, lorsque le substrat métallique est atteint, les ions CrNiO^- très réactifs et ceux caractéristiques de l'alliage métallique (comme Ni_2^-), se recombinaient avec l'oxygène présent dans la chambre d'analyse pour former NiCrO^- . Le fait que le signal NiCrO^- n'ait pas un comportement parfaitement similaire à celui du signal Ni_2^- , avec en particulier un maximum d'intensité dans la région de l'oxyde interne, confirme la formation d'îlots de chromite de nickel dans la couche d'oxyde interne.

Le signal de l'ion NiO^- est également intéressant pour identifier la présence de la phase chromite de nickel (NiCr_2O_4). En effet, NiO^- montre un épaulement après environ 18s de décapage, temps correspondant au maximum d'intensité du signal NiCrO^- . Par conséquent l'association $\text{NiO}^- / \text{NiCrO}^-$ peut être un bon indicateur de la formation d'un oxyde sous forme de chromite de nickel dans la partie interne de la couche d'oxyde.

D'après ce travail, et après examen du profil ToF-SIMS obtenu pour trente minutes d'oxydation, la couche d'oxyde qui se forme est toujours duplex, avec une couche interne d'oxyde mixte (oxyde de chrome et chromite de nickel) et une couche externe mixte constituée d'oxyde de fer et d'oxyde de nickel. Cela est en accord avec les données publiées [21][24].

Des profils ToF-SIMS ont également été obtenus après 120 minutes d'oxydation à 300°C sous $1,6 \times 10^{-6}$ mbar d'oxygène (cf. Figure III.1.2.1-3). Comme précédemment, ce profil peut être séparé en trois régions : (i) une première région comprise entre 0 et 7s, soit $\sim 0,5$ nm qui correspond à la formation de la couche d'oxyde externe riche en fer et en nickel. Cette région est caractérisée par des signaux intenses des ions FeO_2^- et NiO_2^- . A partir de 7s de décapage, (ii) débute une deuxième région qui est caractérisée par une diminution nette des signaux FeO_2^- et NiO_2^- . Au contraire, une augmentation rapide des signaux CrO_2^- ou CrO^- qui atteignent leur maxima d'intensité après environ 13s de décapage est observée. Ensuite lorsque le décapage est plus profond dans le matériau, une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes est observée (MO_2^- , MO^- et O^-) et est concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- qui atteint son maximum d'intensité après ~ 38 s de décapage, soit $\sim 3,1$ nm d'épaisseur, indiquant ici l'interface métal/oxyde. A partir de 38s de décapage, il s'agit donc dans la troisième région qui correspond au substrat métallique. Un profil ToF-SIMS a également été obtenu après 120 minutes d'oxydation à 300°C sous $1,6 \times 10^{-6}$ mbar d'oxygène (cf. Figure III.1.2.1-3). Comme précédemment, ce profil peut être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 7s, soit $\sim 0,5$ nm qui correspond à la formation de la couche d'oxyde externe riche en fer et en nickel. Cette région est caractérisée par des signaux intenses des ions FeO_2^- et NiO_2^- . A partir de 7s de décapage une deuxième région qui est caractérisée par une diminution nette des signaux FeO_2^- et NiO_2^- est présente. Au contraire, une augmentation rapide des signaux CrO_2^- ou CrO^- qui atteignent leur maximum d'intensité après environ 13s de décapage. Un décapage plus profond dans le matériau, indique une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^- et O^-) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- qui atteint son maximum d'intensité après ~ 38 s de décapage, soit $\sim 3,1$ nm d'épaisseur, indiquant ici l'interface métal/oxyde. A partir de 38s de décapage, il s'agit donc dans la troisième région qui correspond au substrat métallique.

Comme précédemment, l'interface métal/oxyde est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes et une augmentation lente du signal caractéristique du métal. Ces évolutions sont attribuées à la formation d'une interface rugueuse qui, comme discuté précédemment, peut être le résultat de la rugosité de la surface de l'échantillon formée lors de préparation de celui-ci dans le bâti ToF-SIMS ou d'une oxydation différentielle avec, par exemple, une vitesse d'oxydation plus rapide au niveau des joints de grains du substrat métallique.

En s'intéressant au comportement du signal $NiCrO^-$ (cf. Figure III.1.2.1-3) il peut être observé que ce signal atteint le maximum d'intensité après 20s de décapage, soit dans la deuxième région, associée à d'une couche riche en chrome. L'ion $NiCrO^-$ présente une vague avec un maximum d'intensité après environ 20s de décapage soit bien avant la position de l'interface métal/oxyde. De plus, l'ion $NiCrO^-$, également caractéristique de la phase chromite de nickel, montre une véritable augmentation de l'intensité dans la couche interne, contrairement à ce qui est observé après 30 minutes d'oxydation, ce qui vient confirmer la présence de la phase chromite de nickel qui est ici l'oxyde majoritaire composant la couche interne. Ainsi compte tenu des travaux de Mazenc, il est déduit que pour 120 minutes d'oxydation en milieu gazeux sous faible pression d'oxygène, la couche interne correspond principalement à la formation d'une phase de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$). La présence d'îlots d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans cette couche ne peut néanmoins pas être exclue. La présence de chromite de nickel est confirmée par l'épaule observé sur les signaux NiO^- et $NiCrO^-$ qui atteignent leur maximum d'intensité.

Ainsi, après 120 minutes d'oxydation la couche d'oxyde formée reste duplex, avec une couche externe constituée d'un mélange d'oxyde de fer et de nickel et une couche interne composée préférentiellement d'une phase chromite de nickel.

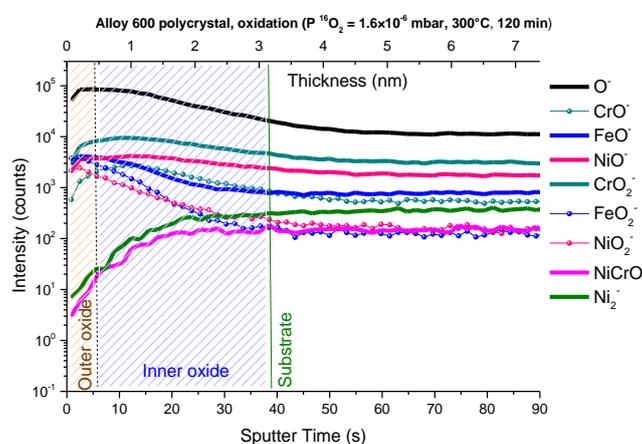


Figure III.1.2.1-3. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu m^2$] obtenus sur l'alliage 600 après 120 minutes d'oxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

L'étude de l'oxydation *in situ* par ToF-SIMS à 300°C de l'alliage 600 sous basse pression d'oxygène a permis d'obtenir des informations sur l'évolution de la configuration de la couche d'oxyde lors de l'oxydation. La principale observation que l'on peut faire à partir de l'analyse des profils ToF-SIMS obtenus *in situ* pour différents temps d'oxydation est que la couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'alliage 600 lors de l'oxydation en milieu gazeux sous basse pression d'oxygène est duplex. La nature des oxydes composant la couche externe reste inchangée quel que soit le temps d'oxydation. Cette couche est composée d'un mélange d'oxydes de fer et de nickel. En revanche, la composition de la couche interne riche en chrome change avec le temps d'oxydation. Elle est majoritairement constituée d'oxyde de chrome aux temps courts d'oxydation (jusqu'à 30 min environ), puis, à partir de 30 minutes d'oxydation des îlots de type chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) apparaissent dans la couche interne. Ces îlots, initialement localisés proche de l'interface métal/oxyde, croissent pour former une couche d'oxyde interne majoritairement constituée de chromite de nickel. Ces données sont en accord avec la littérature pour des oxydations obtenues à des températures comparables mais à plus haute pression [33][38][56] et [144] et pour des temps d'oxydation longs. La persistance de nodules d'oxyde de chrome ne peut pas être exclue. Au niveau de l'interface métal/oxyde, la chute extrêmement lente des signaux caractéristiques des oxydes, d'autant plus marquée que le temps d'oxydation est long, semble indiquer une pénétration des oxydes dans le substrat métallique. Cette pénétration pourrait correspondre à l'oxydation préférentielle des joints de grains du substrat métallique comme l'ont montré Mazenc sur l'alliage 690 [21] et Caballero-Hinostroza *et al.* sur l'alliage 600 [38].

III.1.2.2. Caractérisation par XPS

Les données obtenues par ToF-SIMS ont été complétées par des analyses quantitatives par XPS afin de déterminer et identifier les espèces présentes dans la couche d'oxyde et connaître l'évolution de la composition chimique de l'oxyde avec le temps d'oxydation.

III.1.2.2.1. Identification et environnement chimique des espèces présentes dans la couche d'oxyde

L'alliage 600 polycristallin a été oxydé dans le bâti XPS à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 5 minutes et 510 minutes.

La Figure III.1.2.2.1-1 présente le spectre général obtenu sur l'alliage 600 oxydé durant 150 minutes.

Le spectre général met en évidence les éléments métalliques constitutifs de l'alliage (nickel, chrome et fer). A ces pics s'ajoutent ceux provenant de la désexcitation Auger (Auger du nickel, de l'oxygène). D'autres éléments sont aussi visibles tels que l'oxygène et le carbone. Le carbone est associé à de la contamination de surface.

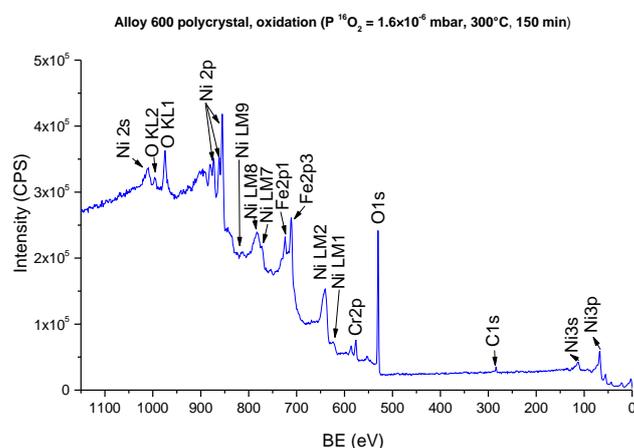


Figure III.1.2.2.1-1. Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes en milieu gazeux (300°C, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Les spectres à haute résolution des niveaux de cœur Ni2p, Cr2p et Fe2p (cf. figures III.1.2.2.1-2 - III.1.2.2.1-4) présentent des pics associés au métal et des pics associés à l'oxyde. Ceci traduit le caractère ultramine de la couche d'oxyde (épaisseur inférieure à trois fois le libre parcours moyen des électrons dans le substrat, 3λ , soit environ 10 nm).

La Figure III.1.2.2.1-2 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du nickel Ni 2p_{1/2} et Ni 2p_{3/2}. Le nickel métallique présente un pic principal (PP) à 852,5 eV pour Ni 2p_{3/2}. L'oxyde de nickel présente un pic principal (PP) à 854,5 eV pour Ni 2p_{3/2} ainsi que plusieurs pics satellites (PS) à 861,3 eV et 866,8 eV pour Ni 2p_{3/2}.

La Figure III.1.2.2.1-3 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du chrome Cr 2p_{1/2} et Cr 2p_{3/2}. Le chrome métallique présente un pic principal (PP) de faible intensité à 573,6 eV (Cr 2p_{3/2}). L'oxyde de chrome présente un pic principal (PP) à 575,9 eV pour Cr 2p_{3/2} et deux pics satellites (PS) à 576,8 eV et 578 eV.

La Figure III.1.2.2.1-4 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du fer Fe 2p_{1/2} et Fe 2p_{3/2}. Le fer métallique présente un pic principal de faible intensité (PP) à 706 eV pour Fe 2p_{3/2}. L'oxyde de fer présente un pic principal (PP) à 711,2 eV pour Fe 2p_{3/2} ainsi qu'un pic Auger de nickel à 712,4 eV.

La Figure III.1.2.2.1-5 montre le spectre XPS du niveau de cœur de l'oxygène O1s. Le pic de l'oxygène de faible intensité présente un pic principal à 530 eV. Le pic est symétrique et associé à l'oxyde (O^{2-}).

La Figure III.1.2.2.1-6 montre le spectre XPS du niveau de cœur du carbone C1s. Le pic du carbone de faible intensité présente un pic principal à 284,3 eV associé à des liaisons C-C et un pic à 285,5 eV associé à des liaisons C-O. Le pic est de faible intensité. La présence de carbone est associée à de la contamination de la surface.

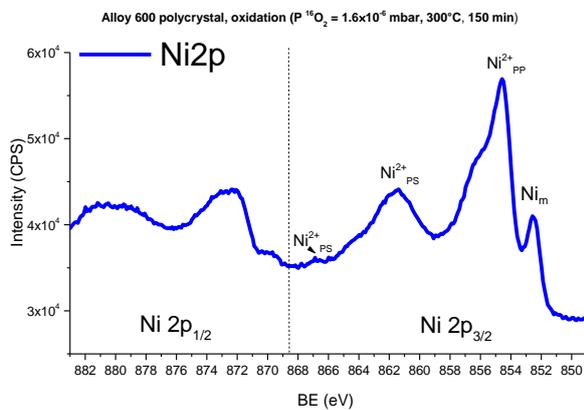


Figure III.1.2.2.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni2p enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

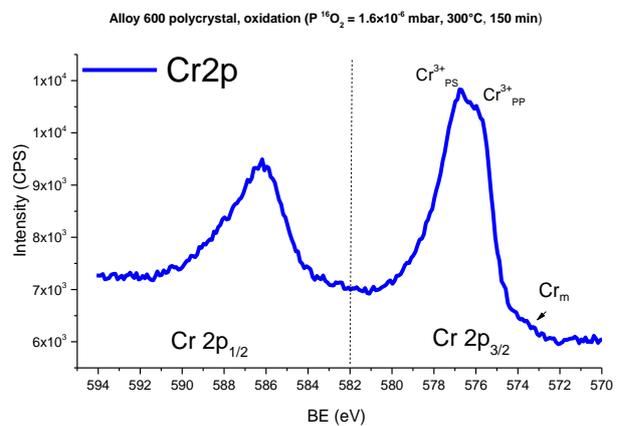


Figure III.1.2.2.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur Cr2p enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

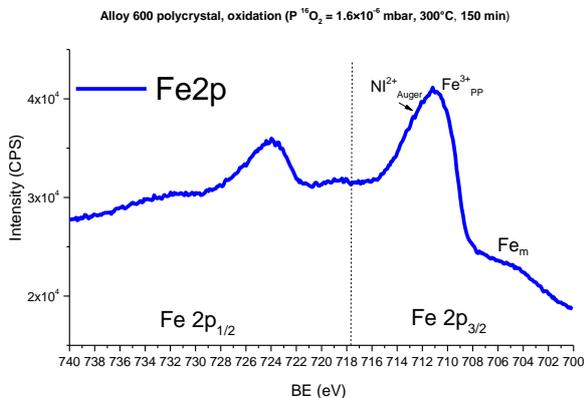


Figure III.1.2.2.1-4. Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

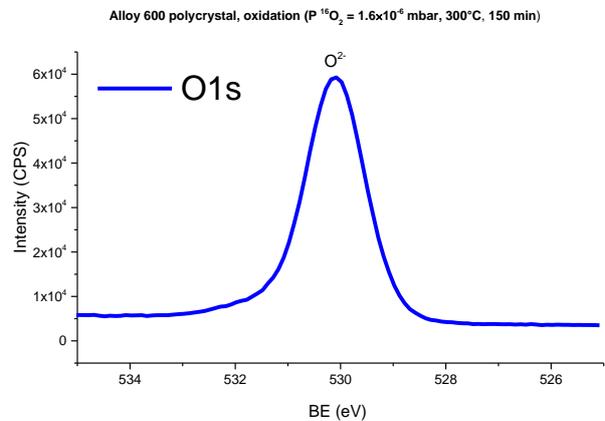


Figure III.1.2.2.1-5. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

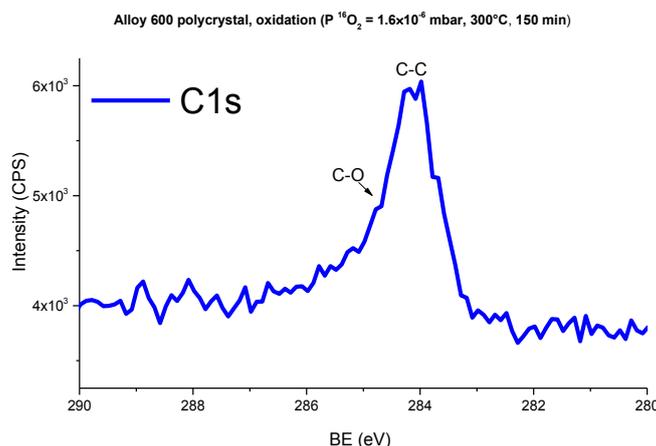


Figure III.1.2.2.1-6. Spectre XPS du niveau de cœur C1s enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 150 minutes (300°C, $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Afin de différencier les environnements chimiques du nickel, du chrome et du fer les niveaux de cœur $Ni2p_{3/2}$, $Cr2p_{3/2}$ et $Fe2p_{3/2}$ ont été décomposés. La décomposition de chacun des spectres enregistrés sur la région du niveau de cœur d'un élément permettra de connaître la composition chimique en surface à partir des modèles et équations présentés au paragraphe II.2.2.4.

Le niveau de cœur $Ni2p_{3/2}$ a été décomposé pour différencier la composante associée à l'oxyde de nickel de celle associée à la chromite de nickel. Les pics ont été reconstruits en recombinaison des spectres de référence obtenus sur le nickel métallique et l'oxyde de nickel. (cf. Figure II.2.2.3.2-2 oxyde de nickel et Figure II.2.2.3.2-1 nickel métallique). Deux doublets supplémentaires (PP 855,8 eV et PS 861,3 eV) ont été nécessaires pour décomposer totalement ces spectres. Ils ont été attribués au chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) compte tenu de leur position en énergie [110][145].

Il a donc été possible de distinguer la contribution de l'oxyde de nickel de celle du chromite de nickel. Un exemple de décomposition du niveau de cœur de $Ni2p_{3/2}$ est présenté dans la Figure III.1.2.2.1-7. Tous les spectres obtenus après différents temps d'oxydation ont été décomposés suivant la même méthodologie.

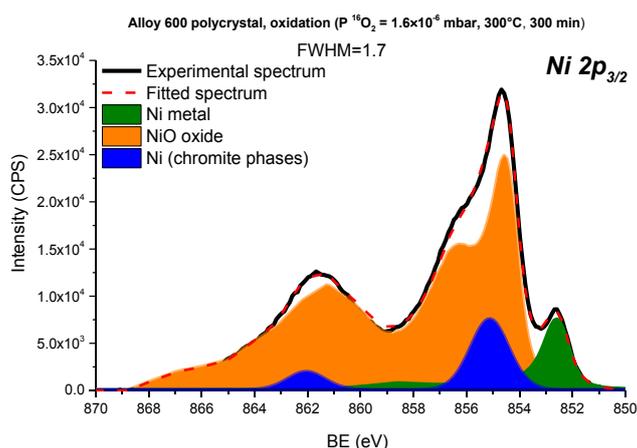


Figure III.1.2.2.1-7. Niveau de cœur $Ni2p_{3/2}$ décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de nickel (NiO) et du nickel métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C, $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar). Largeur à mi-hauteur de la composante $NiCr_2O_4$: 1,7 eV.

La composition chimique de la couche d'oxyde est obtenue à partir de l'aire des composantes associées aux espèces NiO , $NiCr_2O_4$, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 . Cette composition est donc sensible à la décomposition des spectres et en particulier à l'aire des pics. Le niveau de cœur $Ni2p_{3/2}$ a été décomposé avec une composante associée au chromite de nickel présentant une largeur à mi-hauteur

comprise entre 1,2 eV et 1,7 eV afin d'estimer le pourcentage d'erreur sur la composition chimique issue de la décomposition des spectres XPS. Le résultat de la décomposition avec FWHM = 1,7 et FWHM = 1,2 est présenté sur les figures III.1.2.2.1-7 et III.1.2.2.1-8 respectivement. La décomposition montre qu'une largeur à mi-hauteur de 1,2 eV correspond à la limite inférieure possible permettant une décomposition acceptable. La composition chimique de l'oxyde interne avec une largeur à mi-hauteur de 1,7 eV est la suivante : 43% de Cr et 57% de Ni (phase de type chromite de nickel ($\text{Ni}_{1+x}\text{Cr}_{2-y}\text{O}_{4-z}$)) pour 300 minutes d'oxydation. Pour une largeur à mi-hauteur 1,2 eV, elle est 50% de Cr et de 50% de Ni.

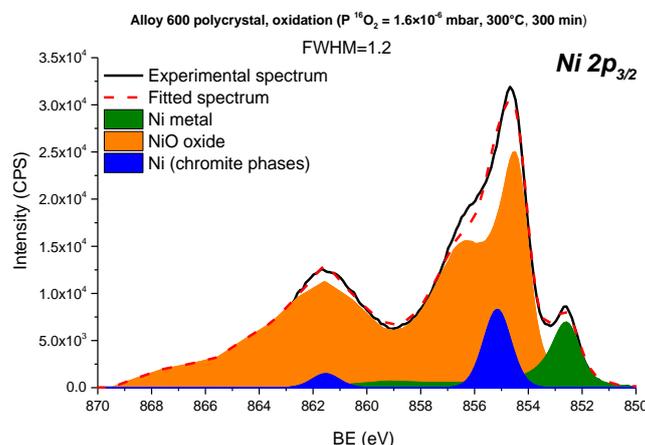


Figure III.1.2.2.1-8. Niveau de cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$ décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de nickel (NiO) et du nickel métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar). Largeur à mi-hauteur de la composante NiCr_2O_4 : 1,2 eV.

Sur le niveau de cœur $\text{Cr}2p_{3/2}$ la composante associée à l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) a été différenciée de celle associée au chrome métallique. Les pics ont été reconstruits à partir des spectres de référence (cf. Figure II.2.2.3.1-1 pour le chrome métallique et Figure II.2.2.3.1-2 pour le chrome oxydé). Une composante oxyde Cr^{3+} supplémentaire à 576,3 eV a été nécessaire pour assurer un ajustement correct. Cette composante supplémentaire est donc associée à une modification de la forme du pic associée au Cr^{3+} lorsqu'il est sous la forme de chromite de nickel. La position en énergie du pic principal et des pics satellites associés au chrome sous forme Cr_2O_3 ou NiCr_2O_4 est la même. Seul le rapport d'intensité entre le pic principal et les pics satellites est modifié. Le résultat a déjà été mis en évidence par Marchetti lors de l'étude des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 dans l'eau à haute température [146] (cf. Figure III.1.2.2.1-9).

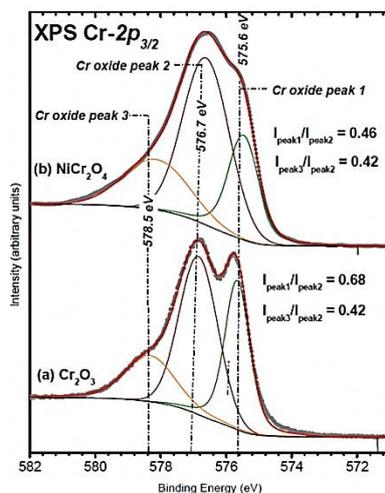


Figure III.1.2.2.1-9. Spectres XPS du niveau de cœur $\text{Cr}2p_{3/2}$ enregistrés (en noir) et décomposés (en rouge) sur l'alliage 690 polycristallin oxydé en milieu simulant le milieu primaire (b) et référence pour Cr_2O_3 (a) [146].

Dans ce travail, la composante Cr^{3+} de Cr_2O_3 n'est pas différenciée de celle de NiCr_2O_4 . Ainsi, l'aire totale associée à la composante Cr^{3+} est considérée, cette espèce étant dans tous les cas dans la couche d'oxyde interne.

La Figure III.1.2.2.1-10 montre un spectre XPS du niveau de cœur $\text{Cr}2p_{3/2}$ décomposé. Tous les spectres du niveau de cœur $\text{Cr}2p_{3/2}$ ont été décomposés selon la même méthodologie (cf. Figure III.1.2.2.1-10).

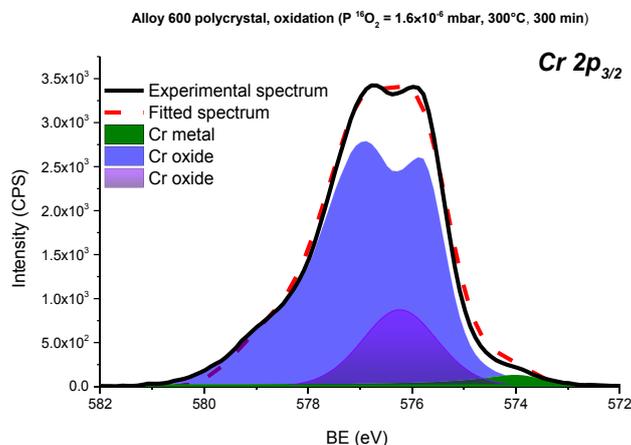


Figure III.1.2.2.1-10. Niveau de cœur $\text{Cr}2p_{3/2}$ décomposé à partir des spectres de référence de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et du chrome métallique sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Les niveaux de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$ présentent trois contributions : une composante à 706,6 eV associée au fer à l'état métallique, une composante à 710,3 eV associée au fer oxydé (Fe^{3+}). La composante à 712,4 eV correspond à un pic Auger du nickel [14][27][111][147][148]. Un exemple de décomposition d'un pic associé au niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$ est présenté dans la Figure III.1.2.2.1-11. Tous les spectres du niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$ ont été décomposés suivant la même méthodologie (cf. Figure III.1.2.2.1-11).

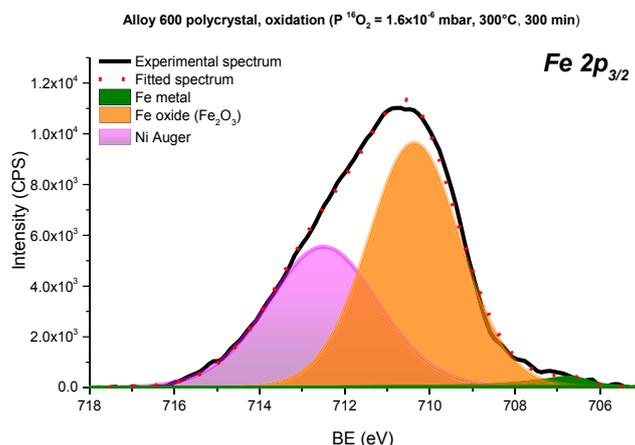


Figure III.1.2.2.1-11. Niveau de cœur $\text{Fe}2p_{3/2}$ décomposé obtenu sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (300°C , $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

La présence des phases d'oxyde de nickel (NiO) et chromite de nickel (NiCr_2O_4) a été établie par DRX sous incident rasant sur un échantillon oxydé dans le bâti XPS pendant 510 minutes. Ces résultats confirment la présence de ces deux phases en surface, ils sont présentés en Annexe 1.

III.1.2.2.2. Evolution de la composition chimique de la couche d'oxyde avec le temps d'oxydation

L'objectif est ici de montrer l'évolution de la composition chimique de la couche d'oxyde avec le temps d'oxydation.

Les résultats ToF-SIMS montrent une stratification de la couche d'oxyde avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer et en nickel. L'évolution avec le temps d'oxydation de l'intensité des signaux associés au chrome et au nickel permettra de valider cette stratification.

Les figures III.1.2.2.2-1 et III.1.2.2.2-2 montrent la superposition des spectres XPS des niveaux de cœur $Ni2p_{3/2}$ et $Cr2p_{3/2}$ enregistrés sur l'alliage 600 oxydé ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar) entre 30 minutes et 510 minutes d'oxydation. L'intensité du signal du nickel métallique (852,3 eV) diminue avec le temps d'oxydation contrairement aux signaux associés à l'oxyde de nickel NiO (PP 854,1 eV, PS 855,8 eV et PS 861,3 eV) qui augmentent avec le temps d'exposition. En parallèle les intensités des signaux du chrome métallique (574,0 eV) et du chrome oxydé (PP 575,7 eV, PS 576,2eV) diminuent avec le temps d'oxydation. Cela indique qu'une couche d'oxyde riche en NiO croît au-dessus d'une couche riche en chrome.

La Figure III.1.2.2.2-3 présente l'évolution avec le temps d'oxydation de l'intensité des composantes du $Ni2p_{3/2}$ associées à l'oxyde de nickel et à la chromite de nickel, et celle associée à Cr^{3+} .

L'intensité du pic associé au chrome oxydé (Cr^{3+}) diminue avec le temps d'oxydation. L'intensité du pic de nickel associé au $NiCr_2O_4$ diminue légèrement avec le temps d'oxydation à partir de 90 minutes d'oxydation. Cela indique qu'une couche externe croît au-dessus de la couche $NiCr_2O_4/Cr_2O_3$ et atténue ces signaux. L'intensité des signaux associés à l'oxyde de nickel (NiO) et à l'oxyde de fer (Fe_2O_3) augmente avec le temps d'oxydation. Ces espèces correspondent donc aux constituants de la couche externe.

En conclusion, la couche externe est composée principalement d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). La couche interne est, quant à elle, composée de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) et/ou chromine (Cr_2O_3).

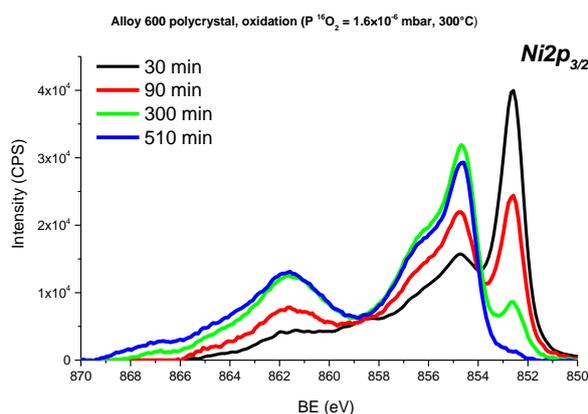


Figure III.1.2.2.2-1. Superposition des spectres XPS des niveaux de cœur $Ni2p_{3/2}$ enregistrés sur l'alliage 600 oxydé ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar) pour différents temps d'oxydation.

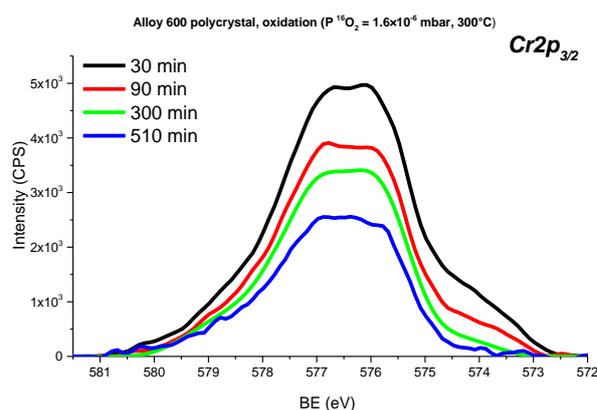


Figure III.1.2.2.2-2. Superposition des spectres XPS des niveaux de cœur $Cr2p_{3/2}$ enregistrés sur l'alliage 600 oxydé ($300^{\circ}C$, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar) pour différents temps d'oxydation.

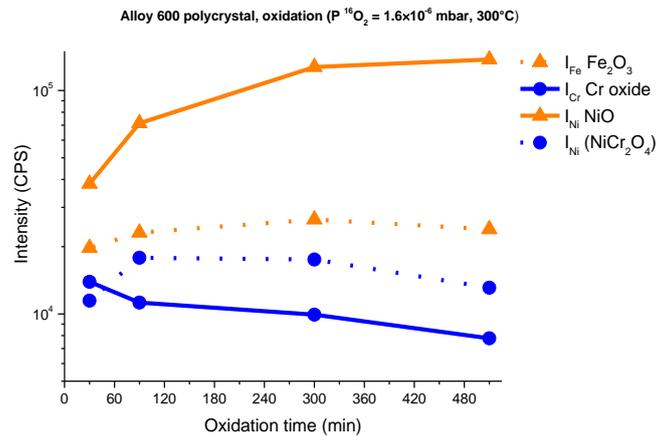


Figure III.1.2.2.2-3. Evolution de l'intensité des signaux associés à NiO, NiCr₂O₄, Cr³⁺ et Fe³⁺ en fonction du temps d'oxydation.

Afin de déterminer l'évolution de la composition chimique du substrat et de l'oxyde avec le temps d'oxydation, dans un premier temps, un modèle simplifié a été utilisé où une couche d'oxyde homogène et continue recouvrait le substrat métallique (cf. Figure III.1.2.2.2-4). Cela a permis de quantifier le signal de l'oxygène. Seuls les résultats obtenus entre 30 et 300 minutes d'oxydation seront commentés. En effet un doute avait été précédemment émis sur les résultats obtenus après 510 minutes d'oxydation (cf. paragraphe III.1.1).

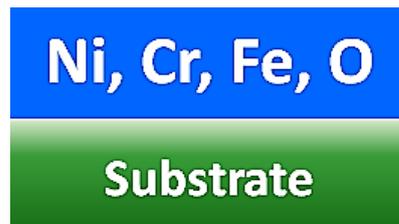


Figure III.1.2.2.2-4. Modèle simplifié de la couche d'oxyde.

L'évolution de la composition chimique du substrat est présentée dans la Figure III.1.2.2.2-5. Aucune évolution de la composition chimique du substrat n'est observée avec le temps d'oxydation (cf. Figure III.1.2.2.2-5).

L'évolution de la composition chimique de l'oxyde est présentée dans la Figure III.1.2.2.2-6. Un enrichissement en nickel dans la couche d'oxyde avec le temps d'exposition (15% en début d'oxydation et 34% en fin d'oxydation) est observé tandis que la teneur en oxygène diminue (66% au début d'oxydation et 55% à la fin). La teneur en chrome est faible et diminue avec le temps d'oxydation (8,3% au début d'oxydation et 3,1% à la fin). La teneur en fer est également faible (8,3% au début d'oxydation et 7,6% à la fin).

Le rapport oxygène/cations (cf. Figure III.1.2.2.2-7) diminue avec le temps d'oxydation ce qui signifie que la couche d'oxyde s'appauvrit en oxygène. La tendance de cette évolution est en accord avec celle de la composition cationique de la surface. En effet la couche d'oxyde s'enrichit en oxyde de nickel (NiO) dont le rapport atomique O/Ni est de 1 en comparaison du rapport atomique O/Cr de 1,5 dans Cr₂O₃ et Fe₂O₃ ou 4/3 dans NiCr₂O₄. Globalement, la couche d'oxyde s'enrichit en nickel et s'appauvrit en oxygène.

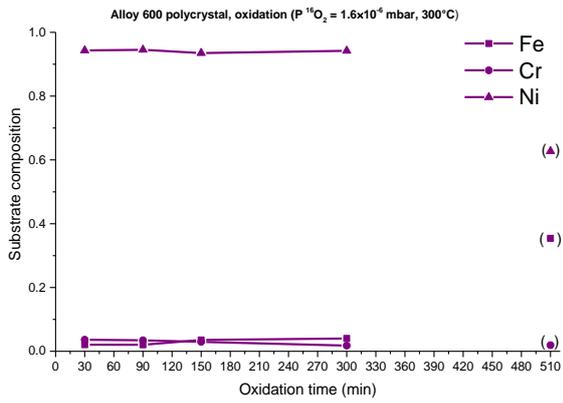


Figure III.1.2.2.2-5. Évolution de la composition chimique du substrat.

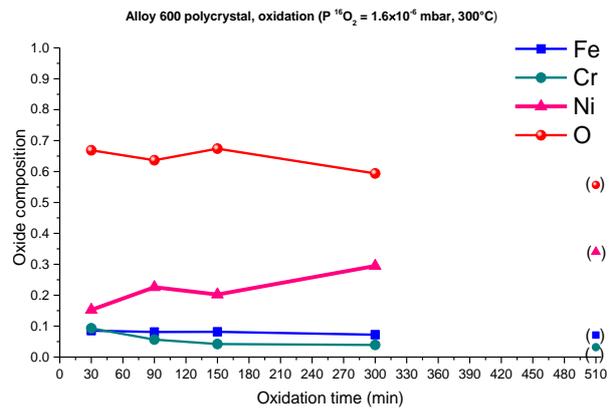


Figure III.1.2.2.2-6. Évolution de la composition chimique de l'oxyde.

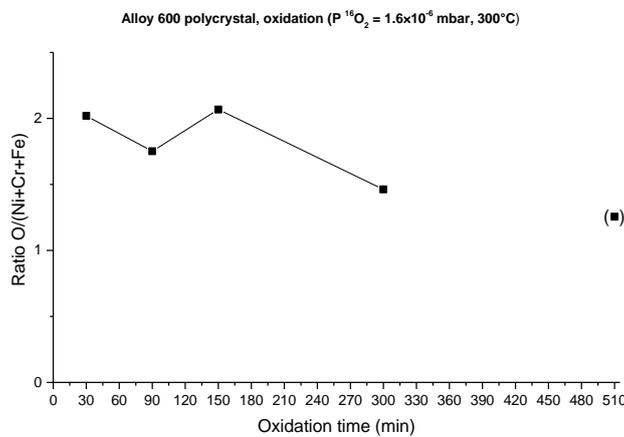


Figure III.1.2.2.2-7. Évolution du rapport Oxygène/ Cations.

Un modèle bi-couche (cf. Figure III.1.2.2.2-8), tenant compte de la stratification de la couche d'oxyde mise en évidence par ToF-SIMS a ensuite été utilisé pour affiner l'évolution de la composition chimique de surface. Les espèces NiO et Fe₂O₃ ont été associées à la couche externe et les espèces Cr₂O₃ et NiCr₂O₄ à la couche interne de l'oxyde.

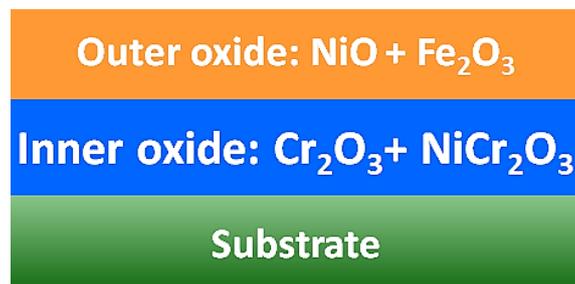


Figure III.1.2.2.2-8. Modèle de la couche d'oxyde duplex utilisé pour traiter les données XPS.

La Figure III.1.2.2.2-9 présente la composition chimique des couches d'oxyde interne et externe en fonction du temps d'oxydation.

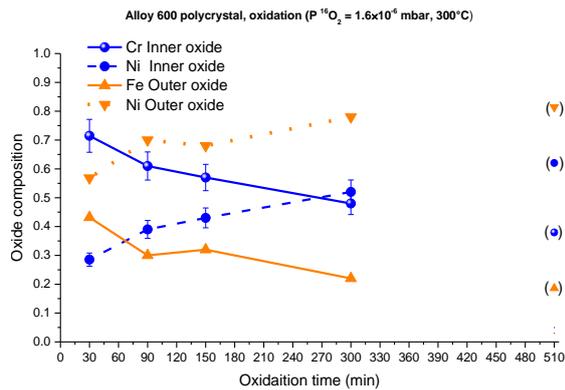


Figure III.1.2.2.2-9 . Évolution de la composition chimique des couches d'oxyde interne et externe.

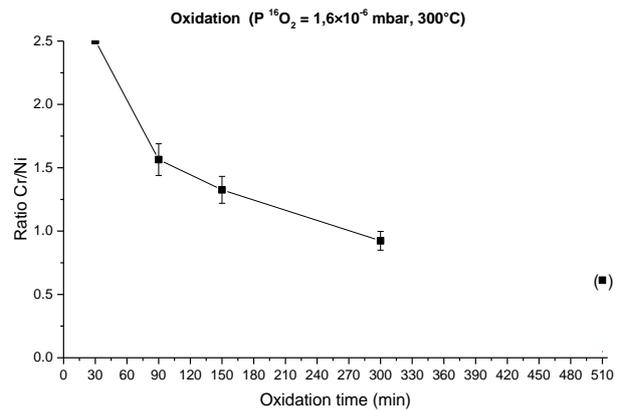


Figure III.1.2.2.2-10. Évolution du rapport Cr/Ni dans la couche d'oxyde interne.

Les résultats présentés dans la Figure III.1.2.2.2-9 montrent que la couche externe s'enrichit en nickel (NiO) et s'appauvrit en fer avec le temps d'oxydation. La couche interne est très riche en chrome aux temps courts d'oxydation. La proportion de chrome dans la couche interne décroît également avec le temps d'oxydation. La Figure III.1.2.2.2-10 présente le rapport atomique Cr/Ni dans la couche interne. Ce rapport est théoriquement de 2 dans le composé chromite de nickel (NiCr_2O_4). Pour des temps courts d'oxydation (<30 minutes) le rapport Cr/Ni est supérieur à 2. Cela laisse penser que la couche interne est constituée d'un mélange des phases Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 avec une forte proportion de Cr_2O_3 . Au-delà de 30 minutes d'oxydation le rapport Cr/Ni décroît fortement. Ce résultat indique qu'à partir de 90 min la couche interne ne contient plus de Cr_2O_3 . Elle serait exclusivement constituée d'une phase type chromite de nickel ($\text{Ni}_{1+x}\text{Cr}_2\text{O}_{4-y}$) résultant d'un fort enrichissement en nickel de l'oxyde avec le temps d'oxydation. Le fort enrichissement en nickel de la couche d'oxyde interne est clairement mis en évidence à partir de mesures XPS. A partir de 90 minutes d'oxydation, l'oxyde s'éloigne significativement de la composition de NiCr_2O_4 . A ce jour, aucune explication à ce phénomène n'est donnée. L'alliage 600 utilisé est polycristallin, il est fort probable que des phénomènes d'oxydation différents se produisent au niveau des joints de grains et sur les grains. Le rôle des joints de grain sera mis en évidence au Chapitre IV.

III.2. Paramètres influençant les cinétiques de croissance et la composition chimique de la couche d'oxyde

Il est primordial d'acquérir une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu dans le processus d'oxydation et de leur évolution dans le temps. Le rôle de différents paramètres ayant une influence sur l'oxydation (pression, nature de la composition chimique du substrat) a été étudié.

L'influence de la nature et de la composition chimique du substrat a été étudiée en comparant les cinétiques d'oxydation et la composition chimique des couches d'oxyde obtenues sur l'alliage 600 polycristallin avec :

- un alliage monocristallin d'orientation cristallographique (111)
- un alliage polycristallin dont la composition chimique de surface a été modifiée par bombardement ionique dans le bâti XPS. Ainsi des substrats métalliques avec des rapports atomiques de surface de Ni/Cr de 8 à 3,5 ont pu être préparés (composition nominale de l'alliage 600 Ni/Cr=4).

Pour étudier l'influence de la pression, l'alliage polycristallin a été oxydé à 300°C à 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} et 10^{-8} mbar d'oxygène.

III.2.1. Oxydation d'un alliage 600 monocristallin

Une cinétique d'oxydation a été réalisée sur un alliage 600 monocristallin orienté (111) à 300°C sous une pression partielle d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar dans le bâti XPS. Les spectres XPS obtenus aux différents temps d'oxydation sur l'alliage monocristallin ont été décomposés avec la même méthodologie que celle utilisée pour décomposer les spectres obtenus sur le polycristal (cf. paragraphe III.1.2.2.1).

Dans la Figure III.2.1-1 l'évolution de l'épaisseur des couches d'oxyde externe et interne pour le monocristal orienté (111) et le polycristal est représentée.

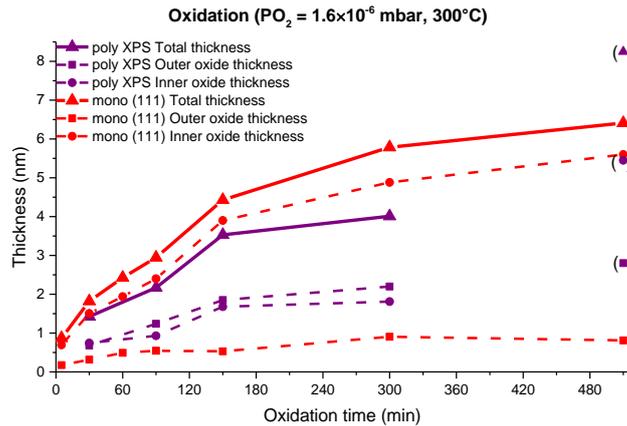


Figure III.2.1-1. Évolution comparative de l'épaisseur des couches d'oxyde totale, externe et interne, déterminée à partir des spectres XPS sur l'alliage 600 mono et polycristallin (300°C, $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

La cinétique présentée dans la Figure III.2.1-1 montre que l'évolution de l'épaisseur des couches d'oxyde est différente pour les alliages 600 mono et polycristallin. L'augmentation de l'épaisseur totale aux temps courts est due à la fois à l'augmentation de l'épaisseur des couches interne et externe pour le polycristal. Dans le cas du monocristal, la couche interne est plus épaisse que pour le polycristal. Au contraire la couche externe est de très faible épaisseur et évolue peu avec le temps d'oxydation.

L'évolution de la composition chimique de la couche interne avec le temps d'oxydation est très différente pour le polycristal et le monocristal (cf. Figure III.2.1-2). Pour le polycristal une augmentation importante de la concentration en nickel avec le temps d'oxydation est observée, contrairement au monocristal qui lui, reste enrichi en chrome avec une teneur en chrome de la couche d'oxyde interne de l'ordre de 80%. Ainsi, il peut être conclu que cette couche est majoritairement constituée de la phase Cr_2O_3 . La composition de la couche externe pour le monocristal évolue peu avec le temps d'oxydation (cf. Figure III.2.1-3). Elle reste riche en nickel.

L'évolution de la composition chimique du substrat métallique juste en dessous de l'oxyde a aussi été étudiée. La Figure III.2.1-4 montre que la composition du substrat est peu différente pour les échantillons mono et polycristallin. Elle est de $\sim 90\%$ de nickel, $\sim 8\%$ de chrome et $\sim 2\%$ de fer après 300 minutes d'oxydation. Pour des temps inférieurs à 300 minutes d'oxydation, la teneur en chrome du substrat proche de l'interface métal/oxyde reste très proche de la teneur nominale en chrome de l'alliage 600. Pour le polycristal un enrichissement en chrome est observé après 300 minutes d'oxydation.

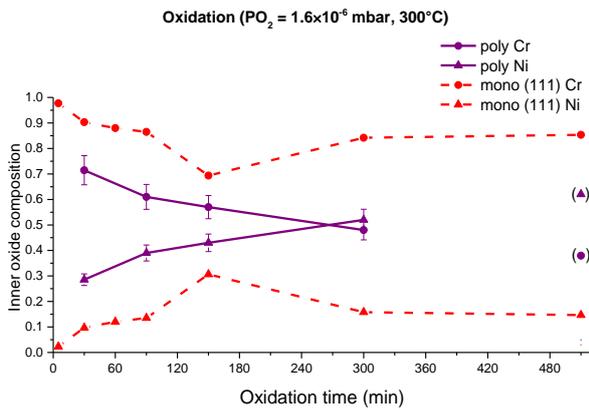


Figure III.2.1-2. Évolution comparative sur l'alliage 600 (mono et polycristallin) de la composition chimique de la couche d'oxyde interne.

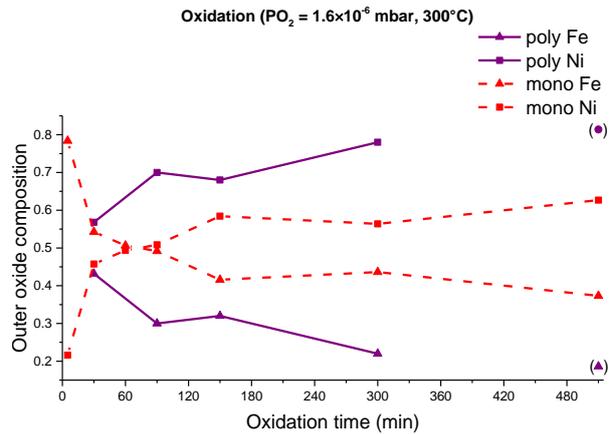


Figure III.2.1-3. Évolution comparative sur l'alliage 600 (mono et polycristallin) de la composition chimique de la couche d'oxyde externe.

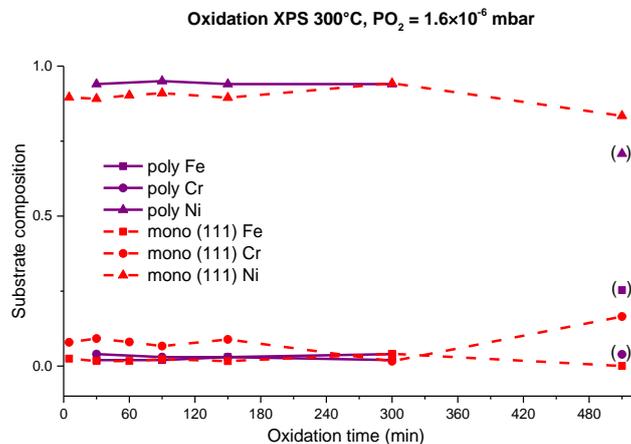


Figure III.2.1-4. Évolution sur l'alliage 600 polycristallin et monocristallin de la composition chimique du substrat.

En conclusion, le monocristal se couvre d'une couche d'oxyde duplex dont la couche interne est majoritairement constituée de chrome. Cette couche interne est plus épaisse que celle observée sur le polycristal qui présente une couche interne de faible épaisseur constituée d'une phase chromite de nickel enrichie en nickel. Les joints de grains ont donc une nette influence sur le mécanisme d'oxydation de l'alliage 600.

III.2.2. Composition chimique du substrat

Des cinétiques d'oxydation ont été conduites à 300°C sous une pression partielle d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar sur des alliages 600 polycristallins dont la composition chimique de surface est différente : Ni/Cr= 5,4 ou 8 (cf. Figure III.2.2-1).

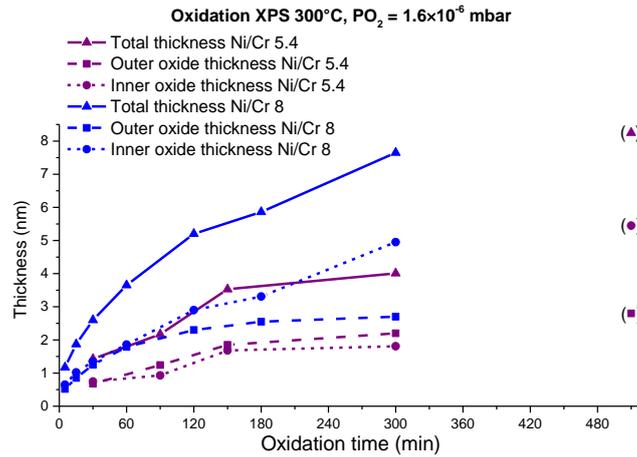


Figure III.2.2-1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, externe et interne sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar) pour des alliages présentant un rapport atomique initial Ni/Cr de 8 et 5,4.

Les cinétiques présentées dans la Figure III.2.2-1 montrent que lorsque le substrat est initialement riche en nickel (Ni/Cr=8), la croissance de la couche d'oxyde est plus rapide. A partir de 120 min d'oxydation, l'augmentation de l'épaisseur est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne.

La Figure III.2.2-2 montre l'évolution de la composition chimique du substrat au voisinage immédiat de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation de l'alliage 600 pour des substrats dont la composition chimique initiale est différente (Ni/Cr=8 ou 5,4).

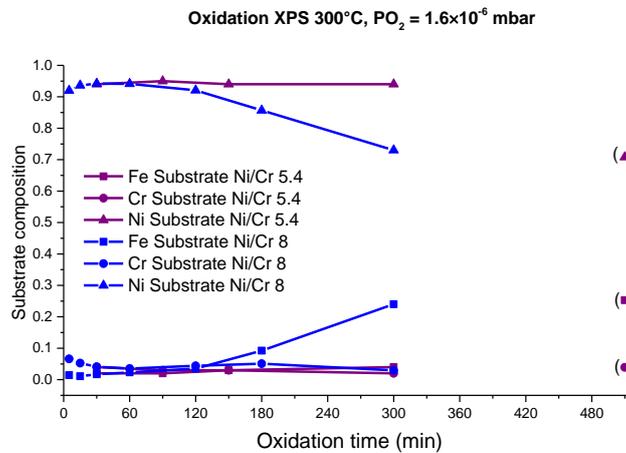


Figure III.2.2-2. Évolution de la composition du substrat lors de l'oxydation de l'alliage 600 polycristallin (300°C, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar) lorsque la composition initiale du substrat est différente : Ni/Cr=8 ou 5,4.

Un enrichissement en fer et un appauvrissement en nickel du substrat avec le temps d'oxydation ont été observés quelle que soit la composition initiale du substrat. Par contre l'enrichissement en fer et l'appauvrissement en nickel se produisent pour des temps d'oxydation plus courts lorsque le substrat est initialement enrichi en nickel. La teneur en chrome est faible quelle que soit la composition initiale du substrat et quel que soit le temps d'oxydation.

Les figures III.2.2-3 et III.2.2-4 montrent l'évolution de la composition chimique des couches d'oxyde interne et externe sur l'alliage 600 en fonction de la composition initiale du substrat (Ni/Cr 5,4 et 8).

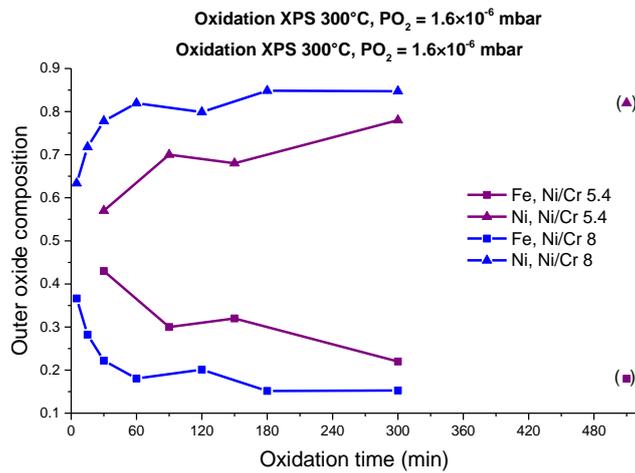


Figure III.2.2-3. Évolution de la composition chimique avec le temps d'oxydation de la couche externe pour un alliage 600 de composition chimique initiale de la surface variable (Ni/Cr=8 ou 5,4).

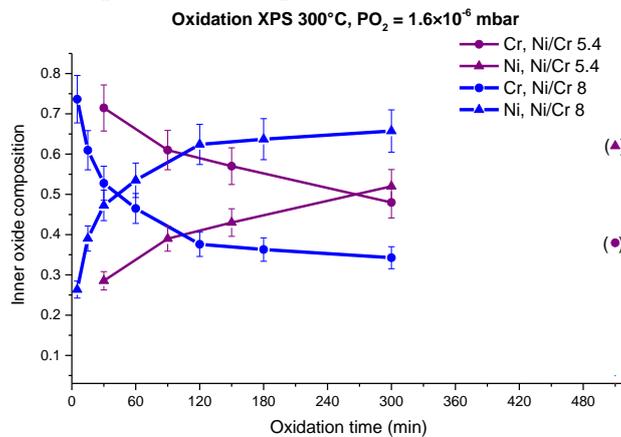


Figure III.2.2-4. Évolution de la composition chimique avec le temps d'oxydation de la couche interne pour un alliage 600 de composition chimique initiale de la surface variable (Ni/Cr=8 ou 5,4).

La composition chimique de la couche externe est similaire quelle que soit la composition initiale du substrat. Comme mentionné précédemment, une augmentation de la teneur en nickel et un appauvrissement en fer avec le temps d'oxydation sont observés. L'enrichissement en nickel est plus rapide pour une teneur initiale en nickel du substrat élevée.

L'évolution de la composition chimique de la couche interne avec le temps d'oxydation est similaire. Un enrichissement en nickel avec le temps d'oxydation et un appauvrissement en chrome sont visibles. Un enrichissement en nickel de la couche interne est observé jusqu'à 120 minutes d'oxydation puis la composition chimique de la couche interne se stabilise pour un substrat initialement enrichi en nickel.

Lorsque le substrat est enrichi en nickel, l'oxyde interne s'enrichit en nickel plus rapidement. Dans tous les cas dans la couche interne la phase chromite de Ni est enrichie en Ni. La composition chimique moyenne est $Ni_{3,7}Cr_2O_{4-y}$ à partir de 120 minutes d'oxydation pour un rapport Ni/Cr du substrat de 8. Elle est voisine de $Ni_{2,1}Cr_2O_{4-y}$ (FWHM 1,7 eV) pour 300 minutes d'oxydation, lorsque la composition initiale du substrat est proche de la composition nominale de l'alliage 600.

III.2.3. Pression d'oxygène

Des cinétiques d'oxydation *in situ* ont été réalisées sur des échantillons d'alliage 600 polycristallins à 300°C sous des pressions partielles d'oxygène de $1,6 \times 10^{-5}$, $1,6 \times 10^{-6}$, $1,6 \times 10^{-7}$ et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar dans le bâti XPS (cf. Figure III.2.3-1).

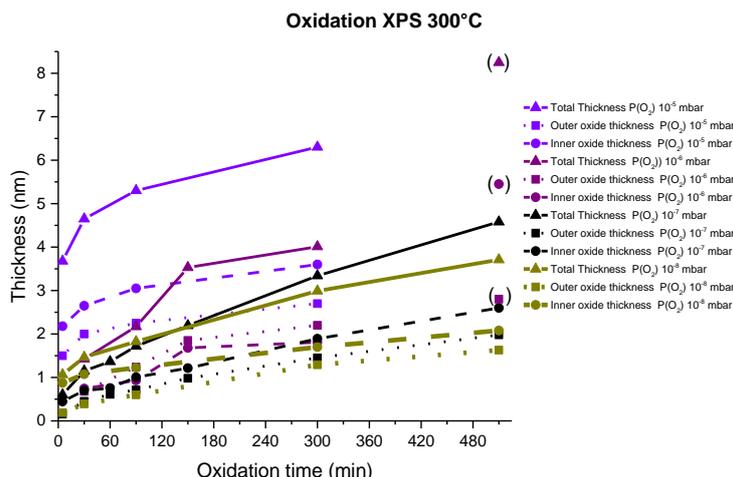


Figure III.2.3-1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, externe et interne sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, (300°C, $PO_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar).

Les cinétiques présentées dans la Figure III.2.3-1 montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale avec le temps d'oxydation quel que soit la pression d'oxygène. Dans tous les cas cette augmentation est liée à une augmentation de l'épaisseur des couches interne et externe.

La Figure III.2.3-2 montre l'évolution de la composition chimique du substrat sous la couche en fonction du temps d'oxydation sur l'alliage 600 polycristallin oxydé à des pressions d'oxygène de $1,6 \times 10^{-5}$ mbar, $1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar à 300°C.

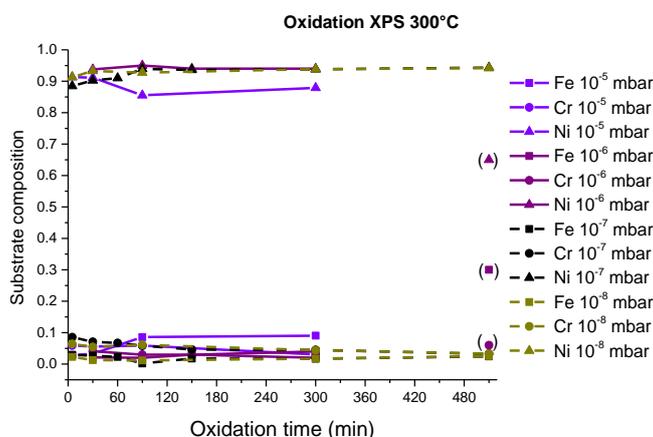


Figure III.2.3-2. Évolution de la composition chimique du substrat sur l'alliage 600 polycristallin en fonction du temps d'oxydation à des pressions d'oxygène de $1,6 \times 10^{-5}$ mbar, $1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar à 300°C.

Les teneurs en chrome et en fer restent faibles et la teneur en nickel est importante quelles que soient les pressions et les temps d'oxydation.

Les figures III.2.3-3 et III.2.3-4 montrent l'évolution sur l'alliage 600 à 300°C, de la composition chimique des couches d'oxyde externe et interne obtenues aux différentes pressions ($1,6 \times 10^{-5}$ mbar, $1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar).

Les compositions chimiques de la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage polycristallin varient avec la pression d'oxygène (cf. Figure III.2.3-3).

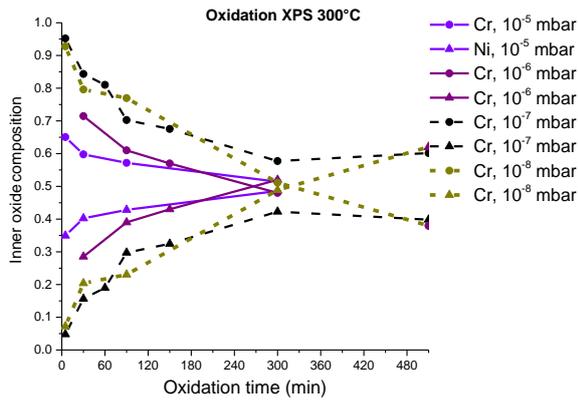


Figure III.2.3-3. Évolution de la composition de la couche d'oxyde interne obtenue à différentes pressions sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar).

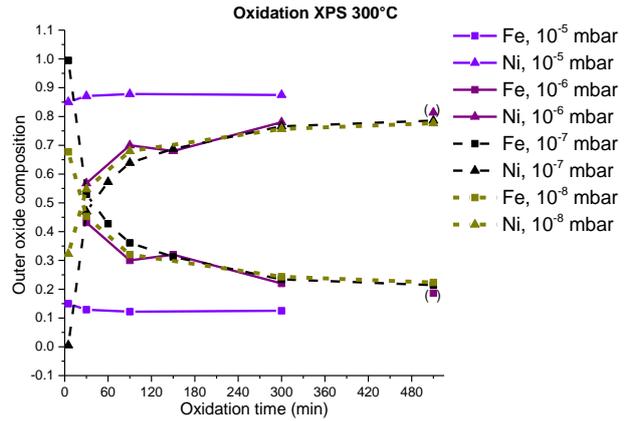


Figure III.2.3-4. Évolution de la composition chimique de la couche d'oxyde externe obtenue à différentes pressions sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, $PO_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-6}$ mbar, $1,6 \times 10^{-7}$ mbar et $1,3 \times 10^{-8}$ mbar)

Aux temps courts (< 5 minutes), la couche interne est riche en Cr. Après 5 minutes d'oxydation, elle est plus riche en Cr pour les pressions d'oxygène faibles (10^{-8} et 10^{-7} mbar). Pour des fortes pressions d'oxygène, la teneur en nickel dans la couche interne est plus importante. Cela est attribué à la formation d'îlots de chromite de Ni ($NiCr_2O_4$).

Pour des temps plus longs d'oxydation, la couche d'oxyde interne s'enrichit en nickel quelle que soit la pression d'oxygène. L'enrichissement en Ni est peu dépendant de la pression d'oxygène. En fin d'oxydation (300 minutes), la valeur du rapport atomique Cr/Ni est respectivement de 1,4, 1,3, 0,7 et 1 pour des pressions de 10^{-8} mbar, 10^{-7} mbar, 10^{-6} mbar, 10^{-5} mbar. La valeur basse du rapport Cr/Ni de 0,7 par rapport aux autres valeurs pour une pression de 10^{-6} mbar s'explique par un rapport Ni/Cr de 5,4 du substrat avant oxydation alors que ce rapport est légèrement inférieur à 4 dans les autres cas.

Aux temps courts d'oxydation (< 5 minutes), la couche externe est riche en fer lorsque la pression d'oxygène est faible (10^{-8} et 10^{-7} mbar) et riche en nickel pour des pressions d'oxygène plus élevées.

Aux temps longs d'oxydation, un enrichissement en nickel est observé quelle que soit la pression d'oxygène (80 à 90% de nickel).

III.3. Conclusions

1. Les cinétiques d'oxydation de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin en milieu gazeux à 300°C sous faible pression d'oxygène ont été obtenues par XPS et *in situ* par ToF-SIMS. Les données cinétiques obtenues sur le polycristal sont cohérentes entre elles et avec les données publiées (Marchetti-Sillans [41], Mazenc *et al.* [21][22] et N.S. McIntyre *et al.* [24]).
2. La composition des couches d'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin a été déterminée par XPS et ToF-SIMS. La couche d'oxyde présente une structure bicouche avec une couche interne composée principalement de Cr_2O_3 et de $NiCr_2O_4$ et une couche externe composée de Fe_2O_3 et de NiO.
3. La composition chimique de la couche d'oxyde interne formée sur l'échantillon polycristallin évolue avec le temps d'oxydation. Elle est riche en chrome aux temps courts d'oxydation (Cr_2O_3) puis elle s'enrichit en nickel avec le temps pour évoluer vers une composition de type chromite de nickel enrichie en nickel ($Ni_{1+x}Cr_{2-y}O_{4-z}$).
4. La comparaison de la composition chimique de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin par XPS montre que la couche d'oxyde interne sur l'alliage monocristallin (111) est riche en chrome (~87%) pour tous les temps d'oxydation contrairement à celle formée sur le

polycristal qui est enrichie en nickel. La composition chimique de la couche d'oxyde interne est attribuée à Cr_2O_3 sur le monocristal et au chromite de nickel (NiCr_2O_4) sur le polycristal.

5. La comparaison par XPS des cinétiques d'oxydation sur les alliages 600 polycristallin et monocristallin montre que la vitesse de croissance de la couche d'oxyde dépend de la nature de la couche interne. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde est plus grande sur le monocristal (couche interne Cr_2O_3) que sur le polycristal (NiCr_2O_4).

CHAPITRE IV. Couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température sur l'alliage 600

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire REP simulé. L'objectif est de caractériser la cinétique de croissance, la nature et la composition chimique de la couche d'oxyde formée sur alliage 600 en milieu primaire et de comparer ces données avec celles obtenues lors de l'oxydation de l'alliage 600 dans le milieu gazeux à la même température. Les oxydations seront réalisées sur des échantillons polycristallins et monocristallins afin d'étudier l'impact des joints de grains sur les mécanismes de transport (et donc sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde), mais également sur la composition et la stratification de la couche.

IV.1. Cinétique d'oxydation de la couche d'oxyde

Les échantillons d'alliage 600 mono et polycristallin ont été oxydés dans la boucle TITANE dans un milieu simulant le fluide primaire des centrale REP. La composition chimique du milieu a été donnée au paragraphe II.3.2.1. Les caractérisations des oxydes ainsi formés ont été réalisées par spectrométrie ToF-SIMS et spectroscopie XPS. L'épaisseur de la couche d'oxyde pour différents temps d'oxydation et les compositions chimiques de ces couches ont pu être déterminées. Elles permettent donc de caractériser la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée dans l'eau à haute température et d'identifier les modifications de la nature et de la structure de la couche d'oxyde durant l'oxydation.

IV.1.1. Alliage 600 polycristallin

Les échantillons, préalablement polis miroir (cf. Figure II.1.1.1-1 et Figure II.1.1.2-1) sont oxydés en milieu primaire dans la boucle Titane. L'oxydation est réalisée suivant le protocole présenté précédemment (cf. paragraphe II.3.2). Les mesures des épaisseurs et de la composition chimique de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation ont été obtenues à partir des analyses effectuées par ToF-SIMS et par XPS.

L'observation par MEB (cf. Figure IV.1.1-1) de la surface de l'échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé 5 heures est similaire aux observations déjà réalisées lors de l'oxydation de l'alliage base nickel dans l'eau à haute température [14] et [41]. On observe des petits grains sur l'extrême surface de l'échantillon oxydé (cf. Figure IV.1.1-1). Néanmoins, l'analyse EDS (cf. Figure IV.1.1-2) met en évidence la présence de polluants sur la surface de l'échantillon. En effet, une quantité non négligeable d'argent et de soufre ont été détectés en surface. Ces observations ont été confirmées par les analyses ToF-SIMS et XPS (cf. paragraphes IV.2.1 et IV.2.2).

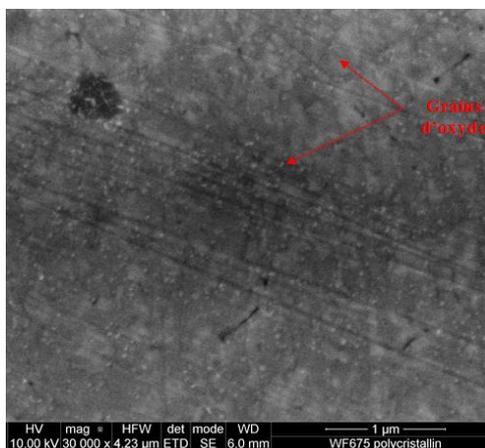


Figure IV.1.1-1. Observations par MEB de la surface de l'échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé 5 heures en milieu primaire simulé.

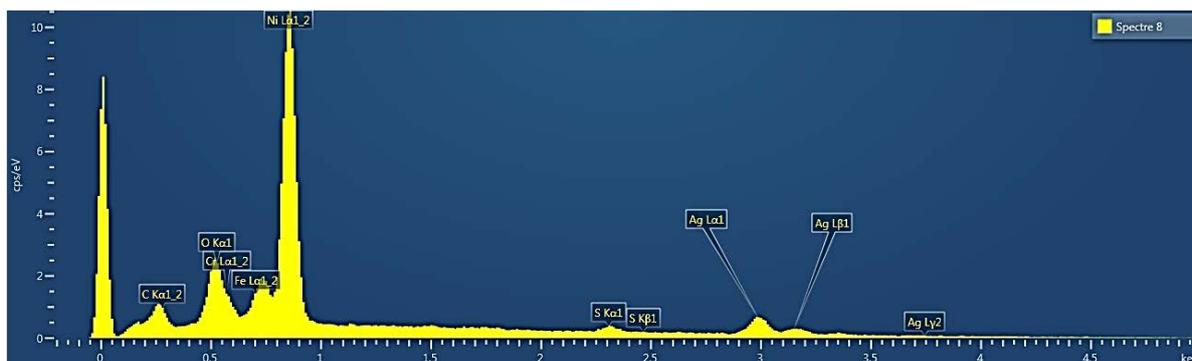


Figure IV.1.1-2. Analyse EDS de la surface de l'échantillon d'alliage 600 polycristallin oxydé 5 heures en milieu primaire simulé.

Afin d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, les échantillons ont été analysés par ToF-SIMS et XPS. La Figure IV.1.1-3 présente un profil ToF-SIMS typique d'un échantillon oxydé 1 minute.

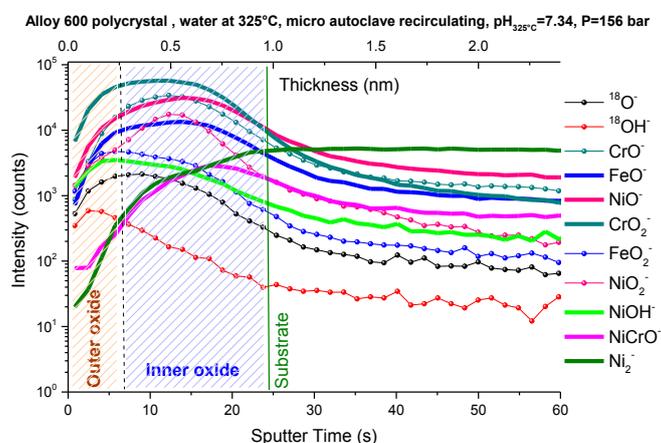


Figure IV.1.1-3. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5ppb).

Afin d'accéder à la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été déterminée pour chaque pas d'oxydation. Pour ce faire, l'ion Ni_2^- sera utilisé comme précédemment pour localiser la position de l'interface métal/oxyde. En effet, ce signal, caractéristique du nickel métallique est extrêmement faible dans l'oxyde et atteint un maximum d'intensité lorsque la matrice métallique est atteinte. Sur le profil obtenu sur l'échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute (cf. Figure IV.1.1-3), on observe que le signal Ni_2^- atteint un maximum d'intensité après ~24s de décapage, ce qui correspond, compte tenu de la calibration de la vitesse d'abrasion ionique réalisée par Mazenc [21] à une épaisseur de la couche d'oxyde de ~1 nm. Comme pour l'oxydation gazeuse à 300°C , le profil obtenu a permis d'identifier la formation d'une couche duplex sur la surface de l'échantillon dès la première minute d'oxydation dans l'eau à haute température. En effet, on observe que la partie externe de la couche d'oxyde est caractérisée par un signal intense de l'ion FeO^- alors qu'en partie interne l'oxyde est caractérisé par des signaux intenses de CrO^- et CrO_2^- . La couche d'oxyde a donc une structure duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer. L'épaisseur de la couche interne est ~0,7 nm, la couche externe ayant, elle une épaisseur de ~0,3 nm.

Un travail similaire a été réalisé pour des temps d'oxydation compris entre 1 minute et 5 heures ce qui a permis d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats des épaisseurs des couches internes, externes et totales déterminées à partir des profils ToF-SIMS sont présentés dans le Tableau IV.1.1-1.

Tableau IV.1.1-1. Evolution de l'épaisseur totale et des épaisseurs des couches externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire simulé d'un échantillon d'alliage 600 polycristallin.

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur couche externe		Epaisseur couche interne	
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
1	24	1	7,2	0,3	16,8	0,7
60	31,2	1,3	9,6	0,4	21,6	0,9
300	57,6	2,4	21,1	0,9	36,5	1,5

La détermination de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin a également été réalisée à partir de mesures XPS. La procédure utilisée pour obtenir les données de cinétique par XPS a été présentée dans le Chapitre II. Les spectres XPS obtenus suite aux différents temps d'oxydation dans la boucle Titane ont été décomposés en composantes associées à Cr^{3+} , et Ni^{2+} dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiCr_2O_4 et Fe^{3+} . Ce travail est présenté au paragraphe II.2.2.2. Un modèle bi-couche (choix découlant des résultats ToF-SIMS) a été utilisé pour modéliser la surface : une couche externe composée d'oxyde/hydroxyde de fer et d'hydroxyde de nickel et une couche interne constituée de Cr_2O_3 et/ou NiCr_2O_4 .

A partir des données XPS on a pu obtenir la cinétique d'oxydation (cf. Figure IV.1.1-4) et les compositions chimiques de la couche d'oxyde. Les cinétiques d'oxydation déterminées par XPS et ToF-SIMS sur des alliages 600 polycristallins sont présentées sur la Figure IV.1.1-4.

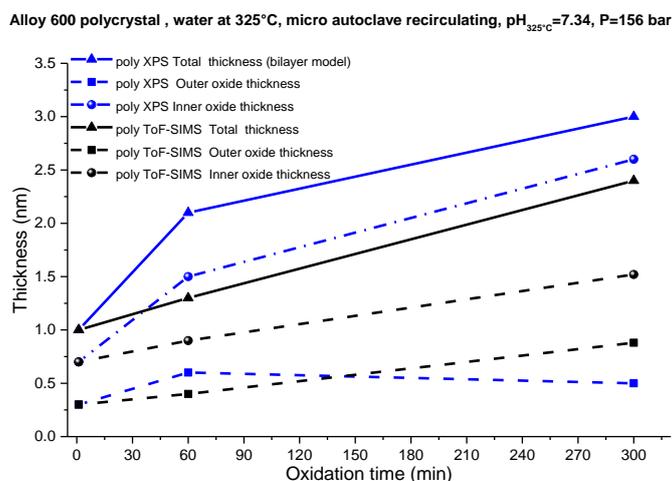


Figure IV.1.1-4. Epaisseur de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (hydroxyde/oxyde Ni et Fe) et de la couche interne (NiCr_2O_4 et/ou Cr_2O_3) obtenues par XPS et par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition dans l'eau milieu primaire (325°C , 156 bar, $\text{p}(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.

Les cinétiques d'oxydation obtenues par XPS et ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin sont similaires. En effet, dans les deux cas, une très faible épaisseur de la couche externe est observée, quel que soit le temps d'oxydation. Ainsi, la croissance de la couche d'oxyde est due essentiellement à la croissance de la couche interne.

Les cinétiques d'oxydation mesurées par XPS et ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin oxydé en milieu primaire simulé, sont en accord avec les données publiées pour les temps courts d'oxydation [14] (cf. Figure IV.1.1-5).

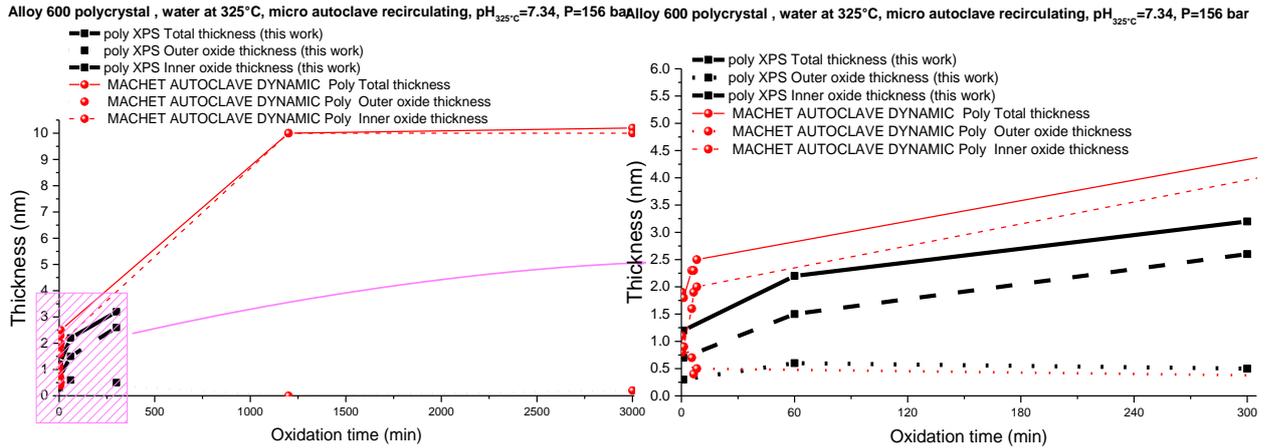


Figure IV.1.1-5. Epaisseurs de la couche d'oxyde totale, de la couche externe (hydroxyde/oxyde) et de la couche interne (NiCr_2O_4 et/ou Cr_2O_3) mesurées par XPS et par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition au milieu primaire (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ $30 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ bar}$, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb) d'une minute, 60 et 300 minutes. Comparaison avec les données antérieures [14].

IV.1.2. Alliage 600 monocristallin

La détermination des épaisseurs des couches d'oxyde (totale, interne et externe) par les profils ToF-SIMS sur l'alliage 600 monocristallin a été effectuée de la même façon que pour les échantillons polycristallins. Dans les tableaux IV.1.2-1 et IV.1.2-2 sont indiquées les épaisseurs totales, mais également celles des couches internes et externes déterminées à partir des profils ToF-SIMS sur des échantillons l'alliage 600 monocristallins orientés (111) et (110).

Tableau IV.1.2-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire d'un échantillon d'alliage 600 monocristallin en d'orientation (111).

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur couche externe		Epaisseur couche interne	
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
1	24	1	7,2	0,3	16,8	0,7
60	43,2	1,8	9,6	0,4	33,6	1,4
300	150	6,5	21,6	0,9	128,4	5,6

Tableau IV.1.2-2. Evolution des épaisseurs totale, externe et interne déterminé à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation en milieu primaire d'un échantillon d'alliage 600 monocristallin d'orientation (110).

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur couche externe		Epaisseur couche interne	
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
1	24	1	7,7	0,3	16,3	0,7
60	38,4	1,6	9,6	0,4	28,8	1,2
300	160	6,6	19,2	0,8	140,8	5,8

La cinétique d'oxydation a également été déterminée à partir des données XPS (cf. Figure IV.1.2-1). A partir des décompositions des spectres $\text{Ni } 2p_{3/2}$, $\text{Cr } 2p_{3/2}$ et $\text{Fe } 2p_{3/2}$ les épaisseurs des couches d'oxyde

(totale, interne et externe) ont été obtenues à l'aide d'un modèle bi-couche présenté dans le paragraphe II.2.2.2 (couche externe d'hydroxyde de nickel et d'oxyde/hydroxyde de fer et couche interne d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et de chromite de nickel (NiCr_2O_4)). Le choix de ce modèle est issu des données ToF-SIMS obtenues précédemment.

Les cinétiques d'oxydation en milieu primaire obtenues sur les monocristaux orientés (111) et (110) sont présentées dans la Figure IV.1.2-1. La cinétique obtenue dans les mêmes conditions sur l'échantillon polycristallin est également indiquée sur la Figure IV.1.2-1 à titre de comparaison.

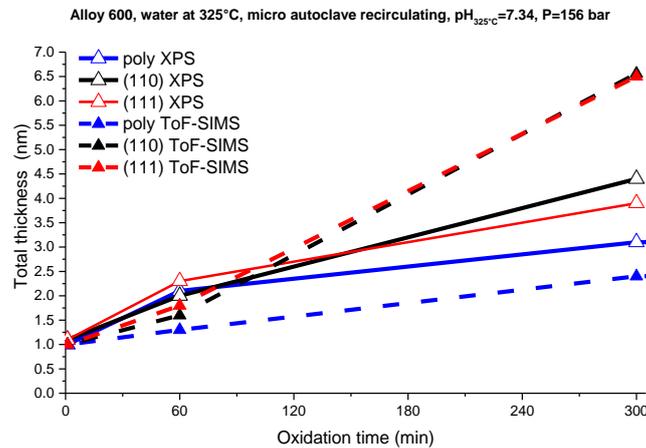


Figure IV.1.2-1. Epaisseur de la couche d'oxyde totale mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin et les monocristaux après expositions en milieu primaire (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.

Les cinétiques d'oxydation obtenues par XPS et ToF-SIMS sont en assez bon accord. Quelle que soit la technique utilisée, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde sur le monocristal est significativement plus rapide que celle sur le polycristal. Il est également démontré que les joints de grain jouent un rôle dans les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde.

Les figures IV.1.2-2 et IV.1.2-3 présentent les cinétiques d'oxydation des couches interne et externe sur des alliages 600 polycristallin et monocristallins (111) et (110) obtenues par XPS et ToF-SIMS:

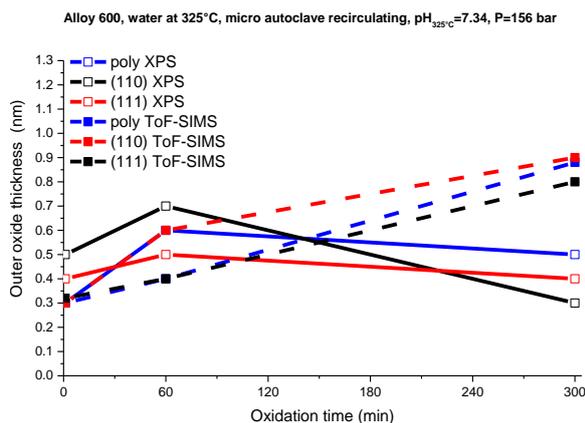


Figure IV.1.2-2. Epaisseur de la couche externe mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur les alliages 600 poly et monocristallin après exposition au milieu primaire (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.

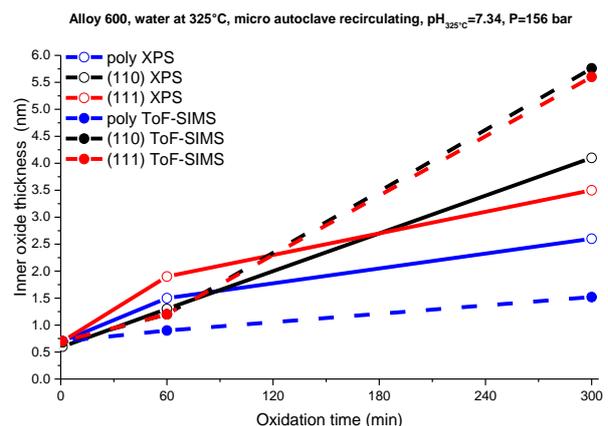


Figure IV.1.2-3. Epaisseur de la couche interne mesurée par XPS et par ToF-SIMS sur les alliages 600 poly et monocristallin après exposition au milieu primaire (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes.

A nouveau, il est observé que les cinétiques d'oxydation déterminées à partir des mesures XPS et ToF-SIMS sur l'alliage 600 monocristallin sont en assez bon accord (à l'exception de l'épaisseur de la couche externe après 300 min d'oxydation). Quel que soit le temps d'oxydation, l'épaisseur de la couche externe reste très faible et évolue peu avec le temps d'oxydation. La faible épaisseur de l'oxyde externe est attribuée à l'utilisation de la boucle à recirculation qui permet d'éviter la redéposition des produits de corrosion à la surface du substrat durant l'oxydation du fait d'une filtration en continu. Comme pour les polycristaux, la croissance de la couche d'oxyde est due essentiellement à la croissance de la couche interne riche en chrome.

IV.2. Composition chimique et stratification de la couche d'oxyde

Comme il a été vu précédemment les données obtenues par ToF-SIMS et XPS ont permis d'obtenir des informations sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Toutefois, des informations sur la nature, la composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde peuvent également être obtenues. C'est l'objet de ce paragraphe où la nature, la composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde formée dans l'eau à haute température et leur évolution ont été caractérisées par ToF-SIMS et XPS.

IV.2.1. Caractérisation par ToF-SIMS

Avant l'oxydation dans l'eau à haute température dans la boucle Titane, les échantillons ont été polis et exposés à une atmosphère d'argon hydrogéné, étapes nécessaires à la mise en condition de la boucle Titane (cf. protocole d'oxydation dans l'eau à haute température décrit au paragraphe II.3.2.1).

Sur le profil ToF-SIMS obtenu après préparation de surface de l'échantillon (cf. Figure IV.2.1-1), le signal Ni_2^- atteint son maximum d'intensité après 14s de bombardement ionique. Cela indique que malgré la préparation minutieuse de l'échantillon, une couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 0,6 nm est présente à la surface. Cette couche d'oxyde est le résultat de l'exposition à l'air de l'échantillon lors de son transfert entre la boucle Titane (où il a subi le protocole de préparation) et le spectromètre ToF-SIMS. Comme il est visible sur la Figure IV.2.1-1, la surface de l'échantillon présente un signal intense pour l'ion OH^- . Cela indique la présence d'une couche hydroxylée en surface. La formation de cette couche hydroxylée est également le résultat du passage à l'air de l'échantillon. En ce qui concerne la couche d'oxyde, elle est caractérisée par un signal de CrO_2^- indiquant la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome. L'intensité du signal FeO^- n'est pas négligeable, indiquant que l'oxyde du fer est aussi présent dans la couche d'oxyde.

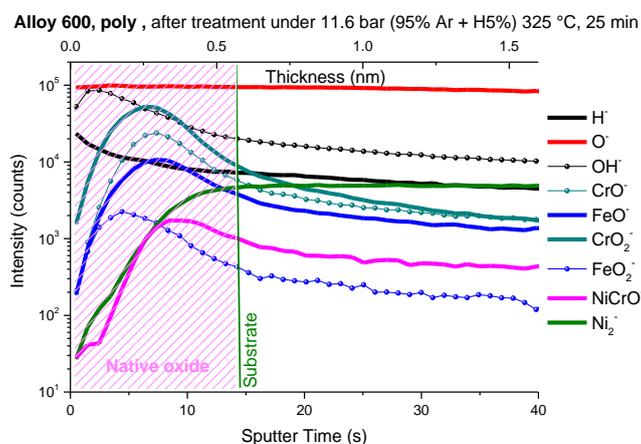


Figure IV.2.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ , 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA, $100 \times 100 \mu m^2$] de l'échantillon nettoyé d'alliage 600 polycristallin après exposition sous une atmosphère d'argon hydrogéné et transfert sous air.

Après une minute d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu (cf. Figure IV.2.1-2) peut être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 7s de décapage ionique qui, bien que difficile à interpréter, du fait de l'établissement du régime stationnaire, est caractérisée par un signal intense des ions FeO^- , FeO_2^- et $NiOH^-$. Cette première région correspond donc à la présence en surface d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde de fer et hydroxyde de nickel (cf. Figure IV.2.1-2).

A partir de 7s de décapage, correspondant à $\approx 0,3$ nm, débute la deuxième région qui est caractérisée par une diminution nette des signaux FeO^- , FeO_2^- et $NiOH^-$ et une augmentation rapide des signaux CrO_2^- ou CrO^- qui atteignent leur maximum d'intensité après environ 13s soit $\sim 0,5$ nm d'épaisseur. La deuxième région correspond donc à la formation d'une couche interne d'oxyde de chrome dans laquelle la présence de nickel ne peut pas être exclue comme le montre l'intensité non négligeable des signaux NiO_2^- et NiO^- . Avec un décapage plus profond dans le matériau, la troisième région débute. Elle est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^- , ^{18}O) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- caractéristique du substrat métallique qui atteint son maximum d'intensité après ~ 24 s de décapage, soit ~ 1 nm, indiquant ici la position de l'interface métal/oxyde.

En s'intéressant plus en détail à l'interface métal/oxyde, il est visible que dès la première minute d'oxydation, l'interface est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes et une augmentation lente du signal Ni_2^- caractéristique du métal. Ces évolutions lentes avec des profils trainants sont attribuées à la formation d'une interface rugueuse qui peut être le résultat de la rugosité initiale de la surface de l'échantillon du fait de la réduction de l'oxyde natif durant la phase de préparation de la surface avant oxydation, ou d'une oxydation différentielle avec, par exemple, une vitesse d'oxydation plus rapide au niveau des joints de grains du substrat métallique.

A partir de ce profil ToF-SIMS il est également visible qu'après une minute d'oxydation, la couche d'oxyde est duplex avec une couche externe riche en fer (signaux FeO^- et FeO_2^- intenses) et très hydratée (cf. Figure IV.2.1-2) et d'une couche interne riche en chrome. Afin de déterminer la nature des espèces composant ces couches, il est nécessaire de se référer à nouveau aux travaux de Mazenc [21], [22]. Après 1 minute d'oxydation, le signal $NiCrO^-$ présente un maximum d'intensité dans l'oxyde, proche de l'interface métal/oxyde. La présence de ce signal, bien que de faible intensité, semble indiquer que la couche interne d'oxyde riche en chrome contiendrait déjà des îlots de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) après seulement 1 minute d'oxydation.

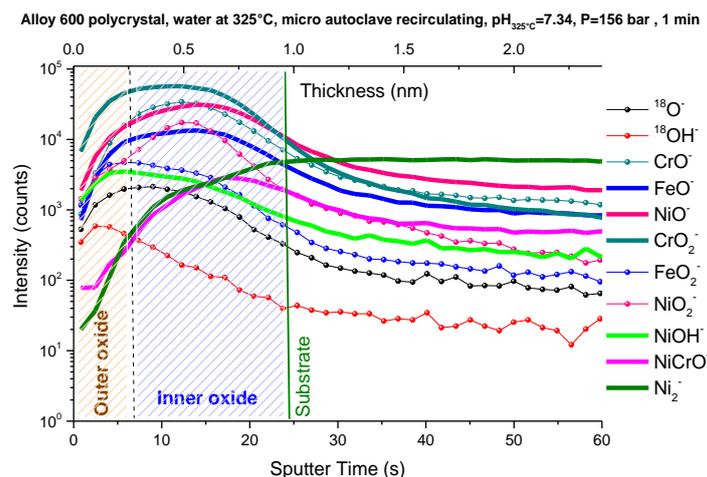


Figure IV.2.1-2. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu m^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2pA nA, $100 \times 100 \mu m^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane ($325^\circ C$, 156 bar, $p(H_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $pH_{325^\circ C} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Par conséquent, d'après ce travail, et après examen du profil ToF-SIMS obtenu après 1 minute d'oxydation, il est possible de conclure que la couche d'oxyde qui se forme est duplex, avec une couche interne d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) contenant quelques îlots de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$)

et une couche externe essentiellement constituée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel. Ces observations sont en accord avec les données [14][22][25][36][41][44][43] [46][47][59][60] et [149].

Les figures IV.2.1.-3 et IV.2.1.-4 présentent les profils ToF-SIMS caractéristiques obtenus sur des monocristaux d'alliage 600 d'orientation cristallographique (111) et (110) après 1 minute d'oxydation. A partir du plateau du signal du nickel métallique (Ni_2^-) l'épaisseur totale de la couche d'oxyde a pu être déterminée (cf. figures IV.2.1.-3 et IV.2.1.-4). Elle est d'environ 1 nm quelle que soit l'orientation cristallographique du substrat ce qui est très similaire à l'épaisseur déterminée sur les échantillons polycristallins pour le même temps d'oxydation (1 min).

Après 1 minute d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu (cf. figures IV.2.1.-3 et IV.2.1.-4) peut également être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 7s de décapage ionique soit 0,3 nm, caractérisée par des signaux intenses des ions FeO_2^- et $NiOH^-$. Cette région est semblable à celle observée en surface de l'échantillon polycristallin pour un même temps d'oxydation et correspond à une couche d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel. A partir de 7s de décapage soit ~ 0,3 nm, une deuxième région est caractérisée par une diminution des signaux de FeO_2^- et $NiOH^-$ et une augmentation rapide des signaux de CrO_2^- et CrO^- qui atteignent leur maximum d'intensité après environ 10s soit ~ 0,5nm d'épaisseur. Cette deuxième région est associée à la couche d'oxyde interne riche en chrome dans laquelle la présence de fer et de nickel ne peut pas être exclue. De plus, en s'intéressant au signal $NiCrO^-$, caractéristique d'après Mazenc [22] de la chromite de nickel ($NiCr_2O_4$), on remarque qu'il atteint un maximum d'intensité dans l'oxyde interne, au niveau de l'interface métal/oxyde. Il y a donc présence d'une phase de chromite de nickel dans la couche d'oxyde interne formée sur les échantillons monocristallins après 1 minute d'oxydation dans l'eau à haute température. Néanmoins, selon Mazenc, la présence de la phase de chromite de nickel est à l'origine du signal $NiCrO^-$ mais également d'épaulement sur les signaux CrO_2^- ou CrO^- . L'absence de ces épaulements sur les signaux CrO_2^- ou CrO^- sur les profils obtenus sur les échantillons monocristallins, permet de conclure que les îlots de la phase de chromite de nickel sont en très faible concentration et que l'oxyde interne est majoritairement constitué de la phase chromine (Cr_2O_3). Avec un décapage plus profond dans le matériau, une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^- et ^{18}O) est observée et est concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- qui atteint son maximum d'intensité après ~24s de décapage, soit ~1 nm, indiquant ici la position de l'interface métal/oxyde.

Comme précédemment sur le polycristal, après 1 minute d'oxydation l'interface métal/oxyde est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes et une augmentation lente du signal Ni_2^- représentatif du métal. Cette évolution ne pouvant pas être attribuée à la présence des joints de grains, il peut être conclu qu'elle est le résultat d'une rugosité de surface due à la préparation de l'échantillon.

Par conséquent, d'après ce travail et après examen du profil ToF-SIMS obtenu après 1 minute d'oxydation, il est conclu que la couche d'oxyde qui se forme sur des échantillons monocristallins est duplex, avec une couche interne d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) contenant une quantité extrêmement faible d'îlots de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) et une couche externe essentiellement constituée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel. Ces données sont en accord avec les données publiées [14] [22][25][36][41][44][43][46][47][59][60] et [149].

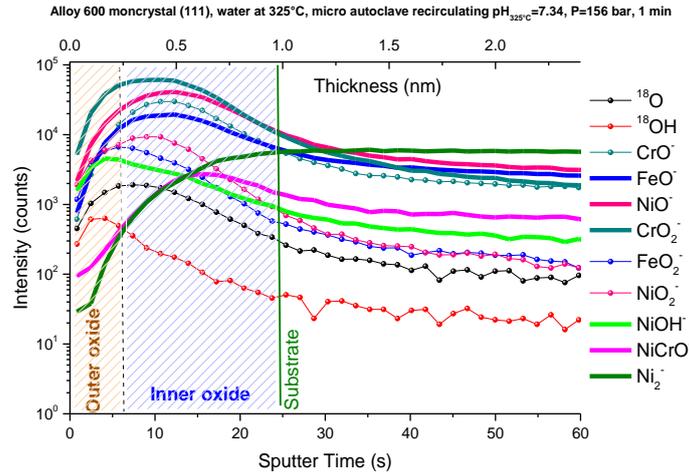


Figure IV.2.1-3. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg $^{-1}$ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

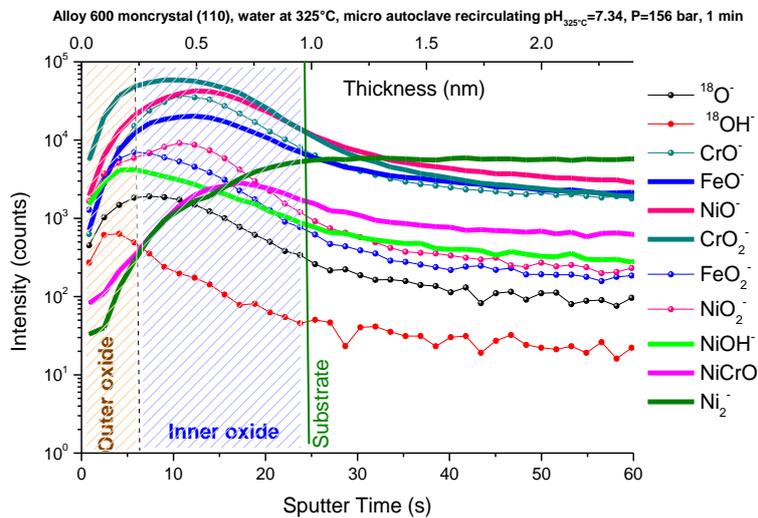


Figure IV.2.1-4. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 1 minute d'oxydation dans la boucle Titane (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg $^{-1}$ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Pour des temps d'oxydation plus longs ($>1\text{h}$) le profil ToF-SIMS obtenu sur un échantillon polycristallin d'alliage 600 (cf. Figure IV.2.1-5) peut être séparé en trois régions : une première comprise entre 0 et 9,6 s de décapage ionique, correspondant à $\sim 0,4\text{nm}$ d'épaisseur, caractérisée par des signaux intenses des ions FeO_2^- et NiOH^- (cf. Figure IV.2.1-5). Cette première région correspond à nouveau à la formation d'une couche externe d'oxyde de fer et d'hydroxyde denickel à la surface. A partir de 9,6 s de décapage une seconde région démarre. Elle est caractérisée par une diminution nette des signaux FeO_2^- et NiOH^- et une augmentation rapide des signaux CrO_2^- et CrO^- . L'intensité du signal FeO^- reste, quant à elle, stable dans la deuxième région. Celle-ci correspond à la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome. En s'intéressant à nouveau au signal CrNiO^- , il est observé que son intensité augmente dans l'oxyde proche de l'interface métal/oxyde (atteint un maxima d'intensité après $\sim 20\text{s}$ de décapage). De plus, le signal CrNiO^- est accompagné par une inflexion, relativement peu marquée, des signaux CrO_2^- et CrO^- . Il est alors conclut que cette deuxième région correspond à une couche interne d'oxyde de chrome avec la présence d'îlots de chromite de nickel dont la quantité augmente avec le temps d'oxydation sur le polycristal. La formation d'îlots de chromite de nickel dès les temps courts d'oxydation a déjà été observée par Mazenc [21] et Marchetti-Sillans [41] sur des échantillons d'alliage base nickel oxydés dans l'eau à haute température. Puis par décapage plus profond du matériau apparaît le substrat métallique (signal intense Ni_2^-)

D'après ce travail, et après examen du profil ToF-SIMS obtenu après 1 heure d'oxydation sur l'échantillon polycristallin, il est conclu que la couche d'oxyde qui se forme est duplex, avec une couche interne d'oxyde de chrome de type Cr_2O_3 dans laquelle se forme des îlots de chromite de nickel (NiCr_2O_4) proche de l'interface métal/oxyde et une couche externe mixte constituée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel.

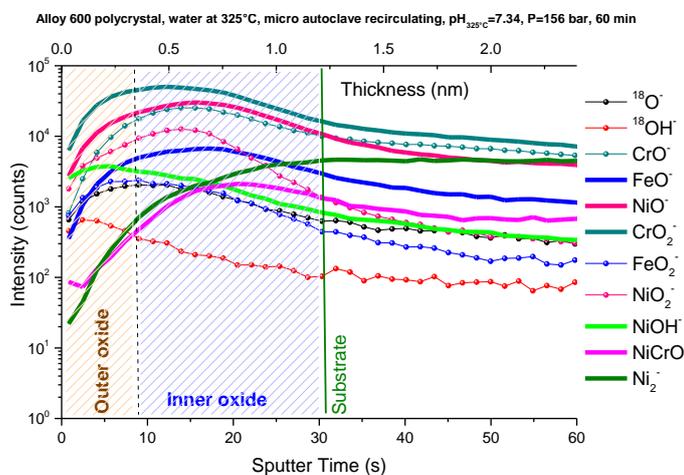


Figure IV.2.1-5. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C , 156 bar, $\text{p}(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Les figures IV.2.1.-6 et IV.2.1.-7 présentent les profils ToF-SIMS obtenus après 1 heure d'oxydation sur des monocristaux d'orientation cristallographique (111) et (110) respectivement. A nouveau les profils ToF-SIMS (cf. figures IV.2.1.-6 et IV.2.1.-7) peuvent être séparés en trois régions : une première s'étendant entre 0 et 14,4 s de décapage pour le monocristal d'orientation (111) et entre 0 et 9,6 s pour le monocristal d'orientation (110). Cette région correspond à une couche externe d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel. Dans la deuxième région, comprise entre 14,4 s de décapage et 20 s pour le monocristal (111) et entre 9,6 s de décapage et 20 s pour le monocristal (110), des signaux intenses pour CrO_2^- ou CrO^- et une augmentation du signal de NiCrO^- lorsque l'on approche de l'interface métal/oxyde sont à nouveau visibles. A la différence du polycristal, le signal NiCrO^- n'est pas réellement associé, sur les monocristaux, à des inflexions et/ou épaulement sur les signaux CrO_2^- et CrO^- . Par conséquent, la couche d'oxyde interne est très majoritairement constituée d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans laquelle une très faible densité d'îlots de la phase de chromite de nickel (NiCr_2O_4) peut être identifiée proche de l'interface métal/oxyde. Contrairement à ce qui a été observé sur le polycristal après 1 heure d'oxydation, où une concentration nettement plus importante de la phase chromite de nickel dans l'oxyde interne est estimée.

Par un décapage plus profond dans le matériau, l'interface métal/oxyde qui correspond à $\sim 43,2$ s de décapage pour le monocristal d'orientation (111) et $\sim 38,4$ s pour le monocristal d'orientation (110) est atteinte.

Par conséquent, d'après ce travail, et après examen du profil ToF-SIMS obtenu après 1 heure d'oxydation sur des échantillons monocristallins, il est conclu que la couche d'oxyde qui se forme est duplex, avec une structure similaire à celle observée pour le même temps d'oxydation sur un échantillon polycristallin. La grande différence consiste en la densité d'îlots de la phase de chromite de nickel qui est largement inférieure sur les échantillons monocristallins par comparaison avec le polycristal. A partir de ces constatations un rôle majeur peut être attribué aux des joints de grains dans la formation de la phase de chromite de nickel (NiCr_2O_4). Or, on a vu précédemment que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde est significativement plus rapide sur les monocristaux que sur le polycristal, donc la formation de la phase de chromite de nickel serait facilitée par la présence des joints de grains du substrat du fait de la modification des mécanismes et/ou de la vitesse de diffusion des différentes espèces dans la couche d'oxyde.

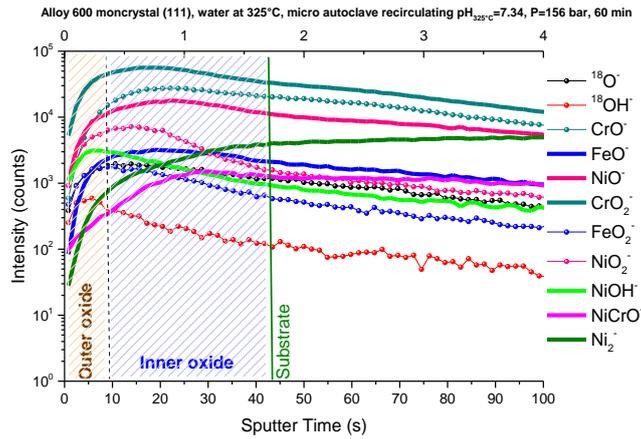


Figure IV.2.1-6. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2pA nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $p\text{H}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

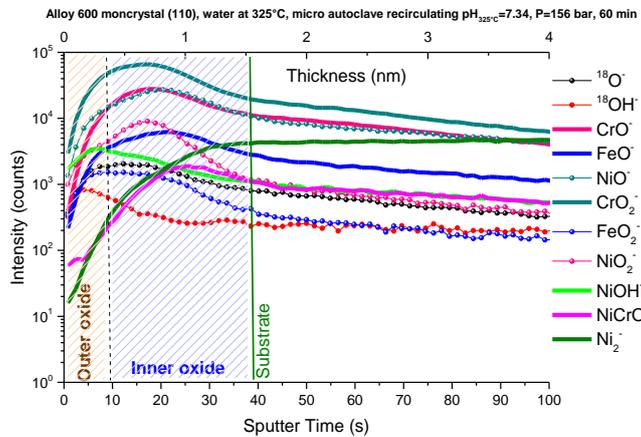


Figure IV.2.1-7. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2pA nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 60 minutes d'oxydation dans la BT (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $p\text{H}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Pour des temps d'oxydation encore plus longs, typiquement 5 heures d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu sur l'échantillon polycristallin (cf. Figure IV.2.1-8) permet également de conclure à la formation d'une couche duplex. Alors que la couche externe reste inchangée, à savoir formée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel, une modification majeure de la couche interne est visible. En effet, cette couche interne est typiquement caractérisée par des signaux intenses des ions CrO^- , CrO_2^- , NiO^- et NiCrO^- . Mais la grande différence est qu'ici, les maxima d'intensité de ces ions sont pratiquement observés pour un même temps de décapage ($\sim 40\text{s}$). L'alignement de ces maxima d'intensité est essentiellement dû à la translation du signal NiCrO^- dans la couche d'oxyde interne. Ainsi après 5 heures d'oxydation en milieu primaire la couche d'oxyde interne formée sur l'échantillon polycristallin est essentiellement composée de chromite de nickel (NiCr_2O_4) avec la présence d'îlots de la phase de chromine (Cr_2O_3). On a donc ici transformé l'oxyde de chrome, qui constitue majoritairement la couche interne après 1 heure d'oxydation, en chromite de nickel.

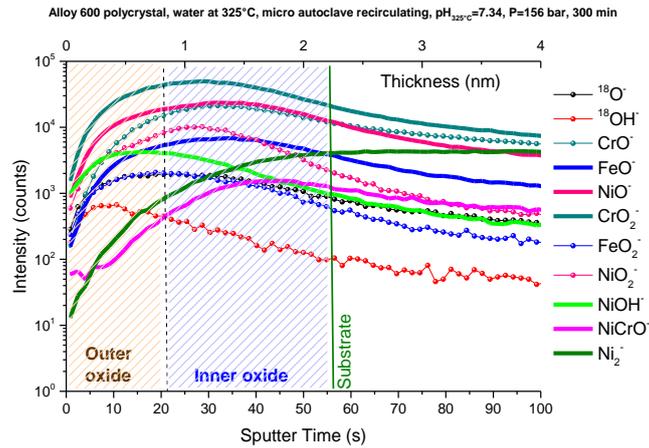


Figure IV.2.1-8. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Les figures IV.2.1-9 et IV.2.1-10 présentent les profils ToF-SIMS obtenus après 5 heures d'oxydation sur les monocristaux d'orientation cristallographique (111) et (110). Une couche d'oxyde duplex est observée sans modification de la couche externe. Elle est toujours constituée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel. En ce qui concerne l'oxyde interne, il est caractérisé par les signaux CrO^- et CrO_2^- et correspond donc, comme observé précédemment sur le polycristal, à une couche d'oxyde riche en chrome. Par contre, ici, contrairement au polycristal, le maximum du signal NiCrO^- , caractéristique de la phase de chromite de nickel, n'est pas aligné avec les maxima des ions CrO^- et CrO_2^- . Au contraire, il reste localisé essentiellement à l'interface métal/oxyde. Par conséquent, même pour des temps d'oxydation longs en milieu primaire, la couche d'oxyde interne reste, sur les monocristaux, très riche en Cr_2O_3 , où la présence d'une faible quantité d'îlots d'oxyde de type chromite de nickel proche de l'interface métal/oxyde ne peut pas être exclue. Le rôle majeur joué par les joints de grains dans les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde et de diffusion des espèces est alors confirmé. La présence de joints de grains accélérerait la diffusion du nickel dans l'oxyde et la formation de la phase de chromite de nickel. De plus, la cinétique de croissance de l'oxyde plus rapide sur les monocristaux pourrait être due au caractère moins protecteur de Cr_2O_3 qui se forme en partie interne de la couche d'oxyde sur les monocristaux par rapport à l'oxyde de la phase chromite de nickel qui se forme majoritairement en couche interne sur les polycristaux.

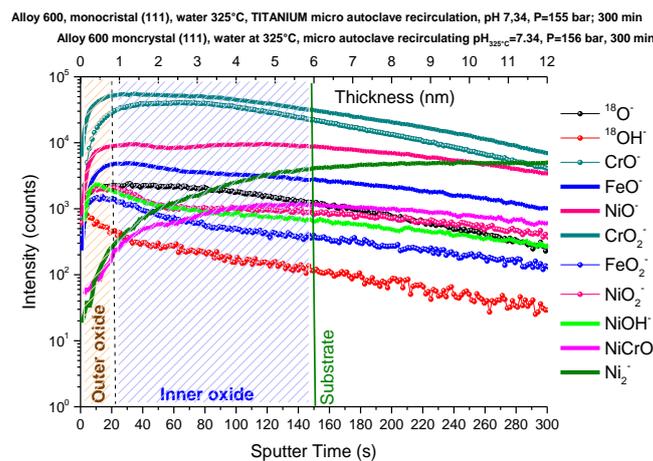


Figure IV.2.1-9. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (111) après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C , 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

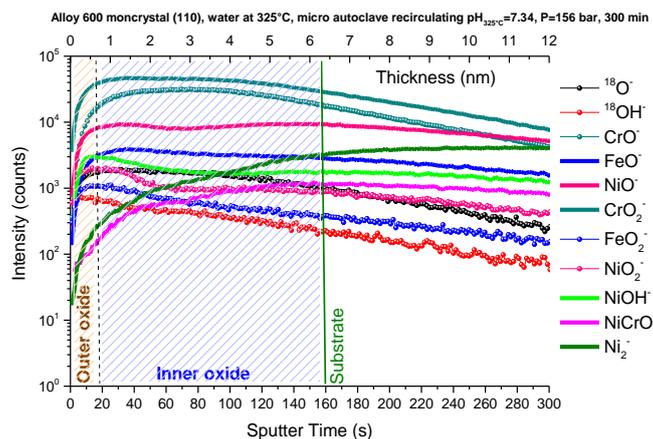


Figure IV.2.1-10. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 monocristallin (110) après 300 minutes d'oxydation dans la BT (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

IV.2.2. Caractérisation par XPS

IV.2.2.1. Identification et environnement chimique des espèces présentes dans la couche d'oxyde

Des analyses XPS ont été conduites sur l'échantillon polycristallin d'Inconel 600 et sur les monocristaux d'alliage 600 orientés (111) et (110) après essai dans la boucle Titane pour des temps allant de 1 minute à 5 heures.

Les spectres généraux obtenus sont tous similaires. La Figure IV.2.2.1-1 présente le spectre général de l'alliage 600 exposé 1 heure.

Les spectres « généraux », balayant l'ensemble des énergies de liaison, mettent en évidence la nature de toutes les espèces présentes en surface. Ces principaux éléments sont les éléments constitutifs de l'alliage (nickel, chrome et fer). Aux pics majoritaires s'ajoutent ceux provenant de la désexcitation Auger (Auger du nickel). D'autres éléments sont aussi visibles tels que l'oxygène et le carbone.

Les spectres à haute résolution des niveaux de cœur Ni2p, Cr2p et Fe2p (cf. figures IV.2.2.1-2 – IV.2.2.1-4) présentent des pics associés au métal et des pics associés à l'oxyde. Ceci traduit le caractère ultramine de la couche d'oxyde (épaisseur inférieure à 3 fois le libre parcours moyen des électrons dans l'oxyde, 3λ , soit environ 10 nm).

La Figure IV.2.2.1-2 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du nickel Ni 2p_{1/2} et Ni 2p_{3/2}. Le nickel métallique présente un pic principal (PP) à 852,7 eV pour Ni 2p_{3/2}. L'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ présente un pic principal (PP) à 856,6 eV pour Ni 2p_{3/2} et plusieurs pics satellites (PS) à 862,1 eV et 864,5 eV pour Ni 2p_{3/2}.

La Figure IV.2.2.1-3 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du chrome Cr 2p_{1/2} et Cr 2p_{3/2}. Le chrome métallique présente un pic principal (PP) à 574,3 eV pour Cr 2p_{3/2}. L'oxyde de chrome présente un pic principal (PP) à 576,7 eV pour Cr 2p_{3/2} et deux pics satellites (PS) à 577,8 eV et 578 eV pour Cr 2p_{3/2}.

La Figure IV.2.2.1-4 montre le spectre XPS des niveaux de cœur du fer Fe 2p_{1/2} et Fe 2p_{3/2}. Le fer métallique présente un pic principal de faible intensité (PP) à 706,7 eV pour Fe 2p_{3/2}. L'oxyde de fer (Fe₂O₃) présente un pic principal (PP) à 710,9 eV pour Fe 2p_{3/2} et un pic Auger du nickel à 712,9 eV.

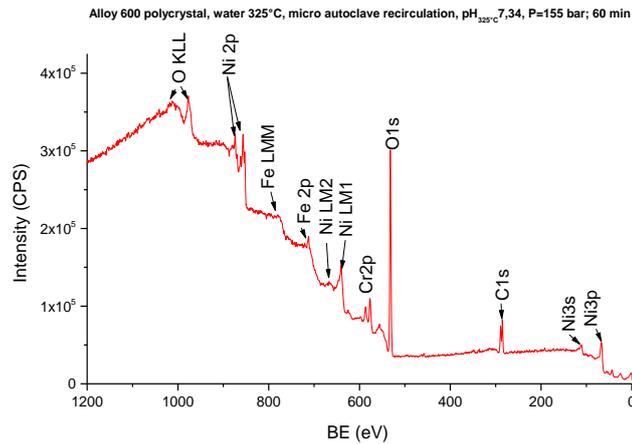


Figure IV.2.2.1-1. Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes dans la BT (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

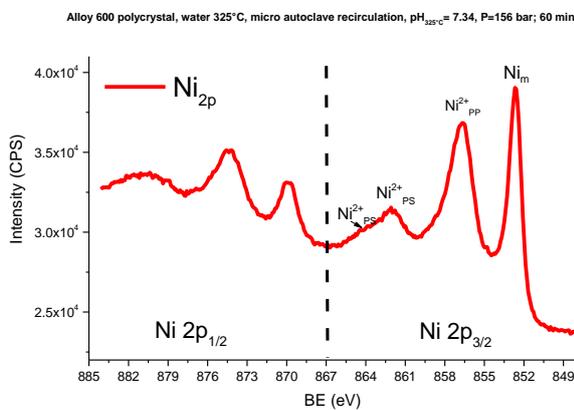


Figure IV.2.2.1-2. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

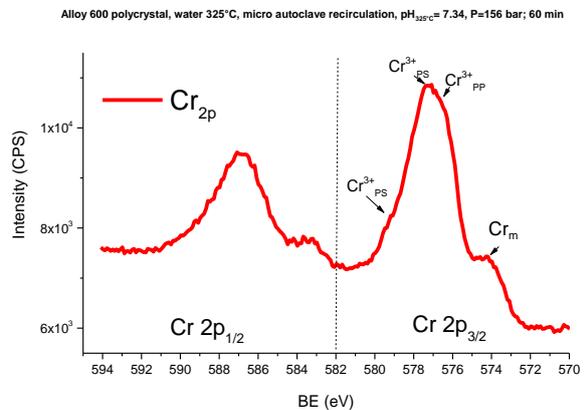


Figure IV.2.2.1-3. Spectre XPS du niveau de cœur Cr 2p enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et O_2 1,5 ppb).

La Figure IV.2.2.1.1-5 montre le spectre XPS du niveau de cœur de l'oxygène O1s. Le pic de l'oxygène présente deux pics principaux à 530,8 eV et à 532 eV associés respectivement à l'oxyde (O^{2-}) et à l'hydroxyde (OH^-).

La Figure IV.2.2.1.1-6 montre le spectre XPS du niveau de cœur du carbone C1s. Le pic du carbone de faible intensité présente un pic principal à 285 eV associé à des liaisons C-C, un pic à 286,6 eV associé à des liaisons C-O et un pic à 289,6 eV associé aux carbonates. La présence de carbone est attribuée à la contamination de surface de l'échantillon lors de son transfert à l'air depuis la boucle Titane jusqu'au spectromètre XPS.

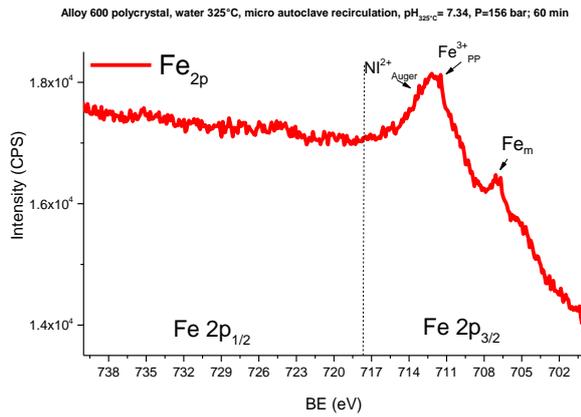


Figure IV.2.2.1-4. Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

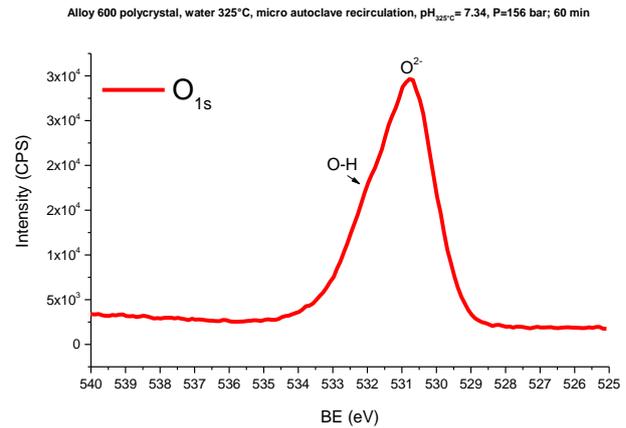


Figure IV.2.2.1-5. Spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

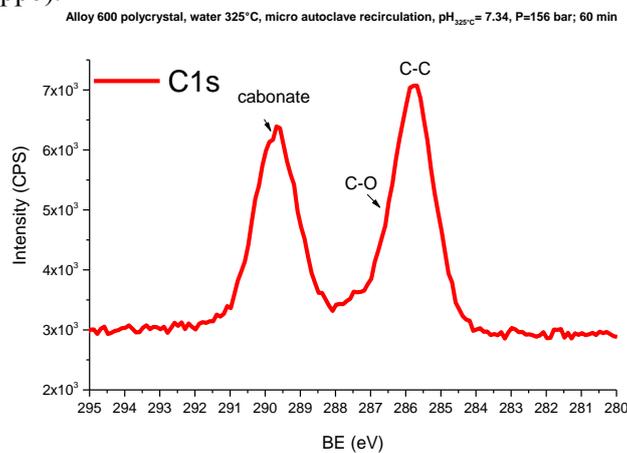


Figure IV.2.2.1-6. Spectre XPS du niveau de cœur C1s enregistrés sur l'alliage 600 poly cristallin oxydé pendant 60 minutes (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Les niveaux de cœur: $\text{Ni}2p_{3/2}$, $\text{Cr}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$ ont été étudiés. Ils ont été décomposés en une composante métallique et une composante oxyde/hydroxyde.

Le rapport entre l'intensité des signaux des oxydes et des signaux métalliques (*cf.* Équation II.2.2.4-5) permet de définir l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, sa composition et celle du substrat au voisinage immédiat de la couche d'oxyde. Les évolutions de la composition du substrat et de la composition de l'oxyde sont présentées dans les figures IV.2.2.1-7 et IV.2.2.1-8.

Le substrat proche de la couche d'oxyde est enrichi en nickel (84,3% en moyenne). La composition du substrat sous l'oxyde évolue peu avec les temps d'exposition dans l'eau à haute température quels que soient les matériaux étudiés.

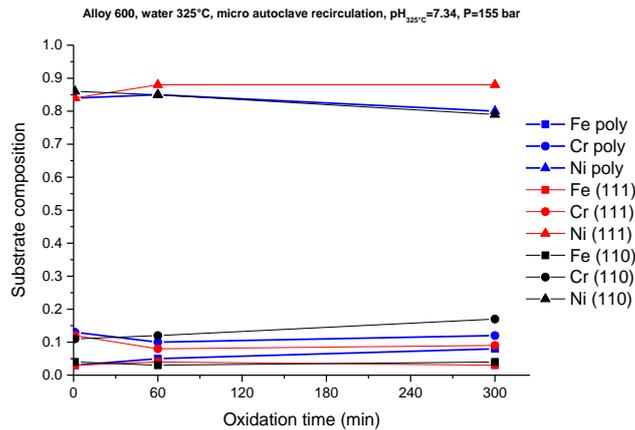


Figure IV.2.2.1-7. Evolution de la composition du substrat définie à partir des spectres XPS (cf. Modèle *Figure II.2.2.4-1*) des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{3/2}$

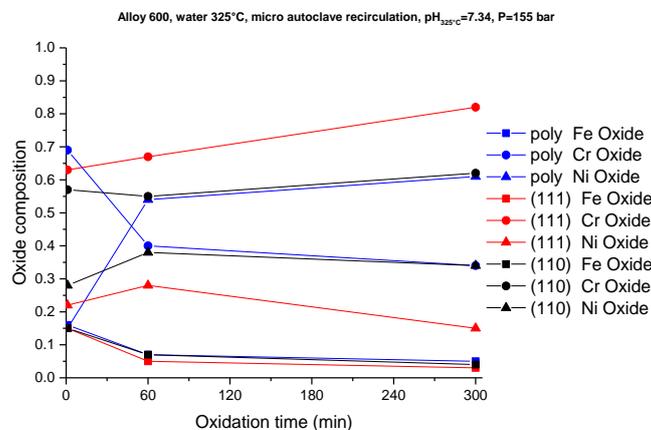


Figure IV.2.2.1-8. Evolution de la composition de l'oxyde à partir des spectres XPS (cf. Modèle *Figure II.2.2.4-1*) des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{3/2}$.

Le comportement avec le temps d'oxydation de la composition de la couche d'oxyde est fonction du matériau.

Pour le polycristal sont observés :

- une diminution de la concentration en chrome dans la couche d'oxyde lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (69% atomique après 1 minute d'oxydation et 34% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation)
- une augmentation de la concentration en nickel dans la couche d'oxyde lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (16% atomique après 1 minute d'oxydation et 60% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation)
- une diminution du pourcentage en fer dans la couche d'oxyde avec le temps (16% atomique après 1 minute d'oxydation et 5% de fer en fin d'oxydation).

Pour le monocristal (111) sont observés :

- une augmentation de la concentration en chrome dans la couche d'oxyde lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (62% atomique après 1 minute d'oxydation et 82% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation).
- une diminution de la concentration en nickel dans la couche d'oxyde interne lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (21% atomique après 1 minute d'oxydation et 15% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation)

- une diminution du pourcentage en fer dans la couche d'oxyde avec le temps (16% atomique après 1 minute d'oxydation et 5% de fer en fin d'oxydation).

Pour le monocristal (110) sont observés :

- une légère augmentation de la concentration en chrome dans la couche d'oxyde lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (57% atomique après 1 minute d'oxydation et 62% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation).
- une légère augmentation en nickel dans la couche d'oxyde interne lorsque le temps d'exposition dans l'eau à haute température augmente (28% atomique après 1 minute d'oxydation et 33% atomique de chrome après 5 heures d'oxydation)
- une diminution du pourcentage en fer dans la couche d'oxyde avec le temps.

La composition de l'oxyde dans le monocristal est enrichie en oxyde de chrome après 1 et 5 heures d'exposition dans la boucle Titane.

A ce stade de l'analyse de l'oxydation il est clair que la composition de l'oxyde sur le monocristal (substrat sans joints de grain) et sur le polycristal (substrat avec joints de grain) est différente.

Afin de caractériser de façon plus précise la couche d'oxyde et de rendre compte de la structure bi-couche observée par ToF-SIMS (couche interne riche en chrome composée Cr_2O_3 et /ou NiCr_2O_4 et couche externe riche en hydroxyde de nickel et oxyde de fer) il faut séparer les composants $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiCr_2O_4 dans le pic de nickel du niveau du cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$.

Pour cela les pics associés au niveau de cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$ ont été décomposés en se basant sur les données publiées [27][149][109][110] et [145] et sur les références obtenues et décrites dans le paragraphe II.2.2.3.2.

Dans le cas du nickel, le niveau de cœur étudié est le $\text{Ni}2p$. Le niveau de cœur du doublet le plus intense, soit le $\text{Ni}2p_{3/2}$ a été décomposé. Cette région correspond à des énergies de liaison comprises entre 845eV et 870 eV. Le pic associé au $\text{Ni}2p_{3/2}$ est complexe (pic principal et pic satellite) quelle que soit la forme chimique du nickel (chromite, oxyde, hydroxyde).

Selon son environnement chimique le pic associé au niveau de cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$ a la position en énergie de son pic principal et de ses pics satellites spécifique : les cations de nickel en position octaédrique (oxyde de nickel) et ont une énergie de liaison de 854,4 eV [145] (cf. Figure IV.2.2.1-9). Dans le cas où les cations de nickel sont en position linéaire avec l'oxygène (cf. Figure IV.2.2.1-10) l'énergie de liaison correspondante est de $856,3 \pm 0,2$ eV [146][150] (hydroxyde de nickel). Enfin, lorsque les cations de nickel sont en position tétraédrique comme dans le cas de la phase chromite de nickel (cf. Figure IV.2.2.1-11), ils ont une énergie de liaison correspondant à $856,8 \pm 0,2$ eV [43][110][112][146][145].

La décomposition des spectres XPS du niveau de cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$ a été réalisée en différenciant la composante associée à l'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) de celle associée à la chromine de nickel (NiCr_2O_4). Différents paramètres ont été pris en compte pour parvenir à cette décomposition :

- a) La forme des spectres XPS du niveau de cœur $\text{Ni}2p_{3/2}$ [14][145] et [110];
- b) L'énergie de liaison de pic principal et des pics satellites [16][27][109][110] et [145][149];
- c) Le largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (PP) et des pics satellites (PS) ;
- d) Le rapport d'aire du PS sur PP pour les espèces NiCr_2O_4 et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\frac{I_{PS1}}{I_{PP}} = 0,67$ [145] et $\frac{I_{PS}}{I_{PP}} = 0,3$ [14] respectivement.

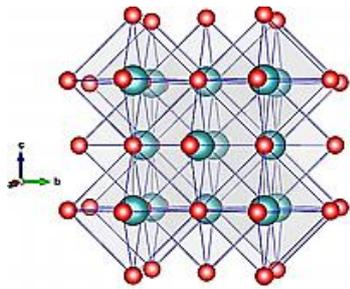


Figure IV.2.2.1-9. Oxyde de nickel (NiO cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ N° 225) forme des sites octaédriques. La matrice de base de l'oxygène (O) en rouge, le nickel (Ni) en vert. La structure cristallographique est obtenue par la diffraction des DRX [105].

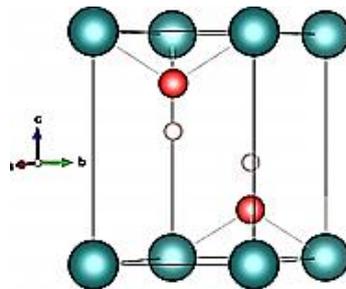


Figure IV.2.2.1-10. Phase d'hydroxyde (Ni(OH)₂ cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ N° 164), et forme des liaisons linéaires avec la matrice de base du nickel (Ni) en vert. L'oxygène (O) en rouge et l'hydrogène en rose. La matrice est obtenue par les données de DRX [151] qui ont été transférées par le logiciel Vesta.

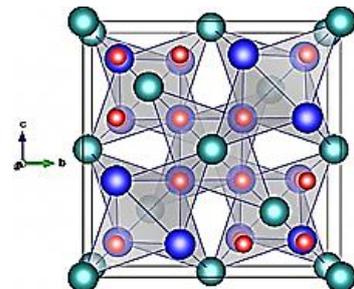


Figure IV.2.2.1-11. Phase chromite de nickel (NiCr₂O₄ cristallise dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ N°227). Les cations de nickel forment la liaison tétraédrique avec les anions de l'oxygène et les cations du nickel. La matrice de base nickel (Ni) est en verte, l'oxygène (O) est en rouge et le chrome (Cr) est en bleu. La matrice est obtenue par les données de DRX [77] qui ont été transférées par le logiciel Vesta.

Le Tableau IV.2.2.1-1 présente une sélection de données sur la décomposition des spectres XPS du niveau de cœur Ni2p_{3/2}, issues d'études sur des composés de référence correspondant à une couche de composition homogène sur toute la profondeur sondée par XPS, ou obtenues sur des alliages du type 600 ou proches, oxydés dans un milieu primaire ou similaire.

Tableau IV.2.2.1-1. Synthèse des données publiées et obtenues sur la décomposition XPS du niveau de cœur Ni2p_{3/2} après oxydation des alliages base nickel.

Espèce	BE (eV)	Ecart PP et PS (eV)	FWHM				Taux symétrie	I _{ps} /I _{pp}	Réf.
			PP (eV)	PS (eV)	PS (eV)	PS (eV)			
Ni métallique	853,1(0,1)	5,7(0,1)	1,3(0,1)				T/mix 41,53*	0,15	[22]
Ni(OH) ₂ ⁵	856,7	5,2	2	3,2			T/exp 10*	0,3 [14]	[21]
NiCr ₂ O ₄	856,5	5,6(0,1)	2	3,5	2	2	symétrique	0,67[145]	[21]

*cf. paragraphe II.2.2.3.2

⁵ Oxydation d'alliage 690 dans micro-autoclave à recirculation, 325°C pendant 4 jours.

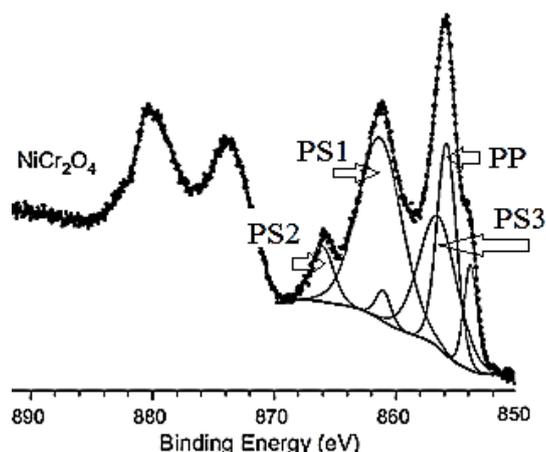


Figure IV.2.2.1-12. Spectres de Ni2p pour la phase NiCr₂O₄ pure [145].

La Figure IV.2.2.1-12 et la réf. [145] permettent d'obtenir les paramètres de décomposition associés à la présence de la phase chromite de nickel pure (NiCr₂O₄) en termes d'énergie de liaison, de rapport d'aire, de différence d'énergie entre le pic principal et les pics satellites. Le Tableau IV.2.2.1-2 résume les paramètres de décomposition utilisés pour les pics associés aux composés Ni(OH)₂ et (NiCr₂O₄).

Tableau IV.2.2.1-2. Règle utilisées pour décomposer des spectres XPS expérimentaux des niveaux de cœur Ni2p_{3/2} pour les phases hydroxyde de nickel et chromite de nickel.

A	B	C	D	E	F	G	H
	Ni métallique	NiCr ₂ O ₄	Ni(OH) ₂	NiCr ₂ O ₄	Ni(OH) ₂	NiCr ₂ O ₄	NiCr ₂ O ₄
		PP	PP	PS ₁	PS	PS ₂	PS ₃
Forme de la ligne	Asymétrique réf. Paragraphe II.2.2.3.2	Symétrique	Symétrique	Symétrique	Symétrique	Symétrique	Symétrique
Rapport des aires				C*0,67	D*0,3		
FWHM (eV)	1	2	2	3,5	3,2	2	2
Position (eV)	852,7	856,5	856,5	C+(5,6±0,1)	D+(5,6±0,1)	C+(1,6±0,1)	C+(7,6±0,1)

Il a été choisi de réaliser une décomposition (cf. Tableau IV.2.2.1-2) basée sur une sélection de données de la décomposition des spectres XPS du niveau de cœur Ni2p_{3/2}, issues d'études sur des composés de référence correspondant à une surface de composition homogène (dans toute la profondeur sondée par XPS), ou obtenues sur des alliages du type 600 ou proches, oxydés dans un milieu primaire ou similaire.

En se basant sur ces travaux (cf. Tableau IV.2.2.1-2), tous les spectres obtenus pour des temps d'oxydation allant de 1 minute à 5 heures d'oxydation ont été décomposés.

Les niveaux de cœur Ni2p_{3/2} obtenus après 1 minute et 5 heures d'oxydation montrent des allures de spectre extrêmement différentes. Les pics caractéristiques de la phase chromite de nickel ne sont pas visibles après une minute d'oxydation, alors qu'ils sont identifiables après 5 heures d'oxydation (cf. Figure IV.2.2.1-13 et Figure IV.2.2.1-14).

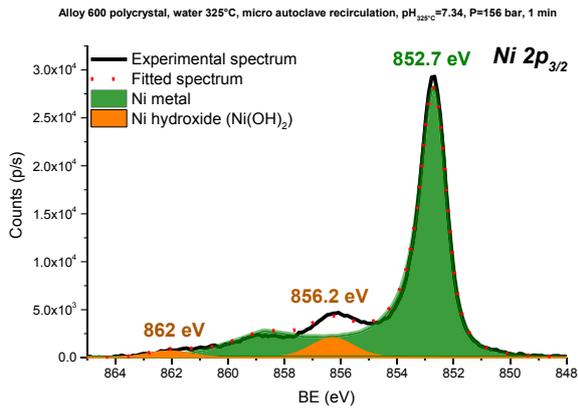


Figure IV.2.2.1-13. Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p_{3/2} enregistré (en noir) et décomposé (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 1 minute (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb).

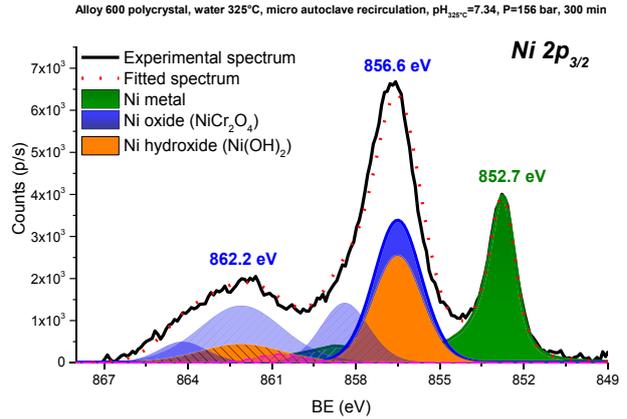


Figure IV.2.2.1-14 Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p_{3/2} enregistré (en noir) et décomposé (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb).

Les paramètres utilisés pour décomposer les niveaux de cœur Cr2p_{3/2} sont les mêmes que ceux utilisés dans le Chapitre III.

Les positions du chrome métallique à 574,4 eV (échantillon de chrome pur) et 574,3 eV (échantillon d'alliage 600) sont en accord avec les données bibliographiques à 574,2 ± 0,2 eV [14]. L'oxyde de chrome présente un pic principal à 575,9 eV et deux pics satellites à 576,8 eV et 578 eV (cf. Figures IV.2.2.1-15) en accord avec les données bibliographiques de Marchetti-Sillans [146] (cf. Figure III.1.2.2.1-9) et Machet [14].

Dans cette étude (cf. paragraphe II.2.2.3.1) le Cr³⁺ provenant du composé Cr₂O₃ n'est pas différencié de celui provenant du chromite de nickel. Comme cela a été montré au Chapitre III, le signal associé au chrome dans Cr₂O₃ et NiCr₂O₄ présente un pic principal et deux pics satellites aux mêmes positions en énergie. Seule de l'intensité des composantes est différente (cf. Figure III.1.2.2.1-9).

La méthodologie décrite au Chapitre III a été utilisée pour décomposer tous les spectres pour des temps d'oxydation compris entre 1 minute et 5 heures en deux composantes.

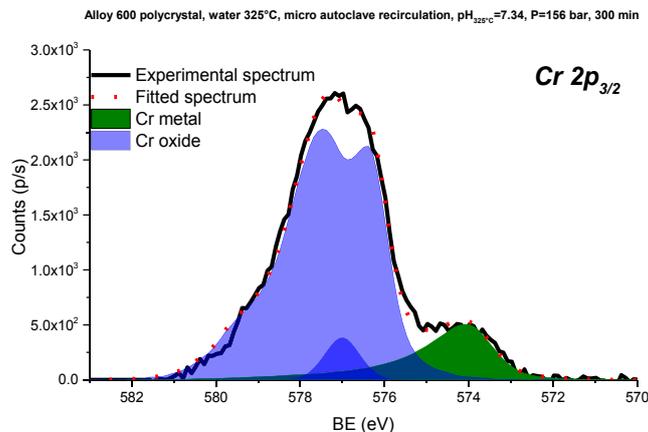


Figure IV.2.2.1-15. Spectre XPS du niveau de cœur Cr2p_{3/2} enregistré (en noir) et décomposé (en rouge) sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 300 minutes (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb). Les pics en bleus sont associés à Cr³⁺ dans la phase chromite de nickel ou Cr₂O₃ et le pic en vert au chrome métallique.

Le signal provenant du fer (cf. Figure IV.2.2.1-16) est très peu intense, en conséquence, le rapport d'intensité du signal sur le bruit de fond est faible. La région du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ est d'autant plus difficile à décomposer qu'elle se superpose aux raies de désexcitation Auger du nickel (BE : 712,7 eV, FWHM 2,7 eV) suivant les travaux publiés [14][27][147][152][148] et [111]. La teneur nominale en fer dans la matrice étant bien inférieure à celles du nickel et du chrome, son signal s'en trouve affecté mais, néanmoins, l'information provenant du travail de Machet [14] permet de séparer les différents états d'oxydation du fer (cf. Tableau IV.2.2.1-3).

Tableau IV.2.2.1-3. Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$. BE: énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.

Espèce	BE	FWHM	Taux asymétrie	Réf.
	(eV)	(eV)		
Fe	707,4(0,1)	1,6(0,2)	T/mix 20, T/exp 8	[14]
Fe ²⁺	709,2(0,2)	2,8(0,2)	symétrique	
Fe ³⁺	710,6(0,2)	3,8(0,3)	symétrique	

De la même façon, tous les spectres pour les temps d'oxydation compris entre 1 minute et 5 heures ont été décomposés. Un exemple est donné dans la Figure IV.2.2.1-16.

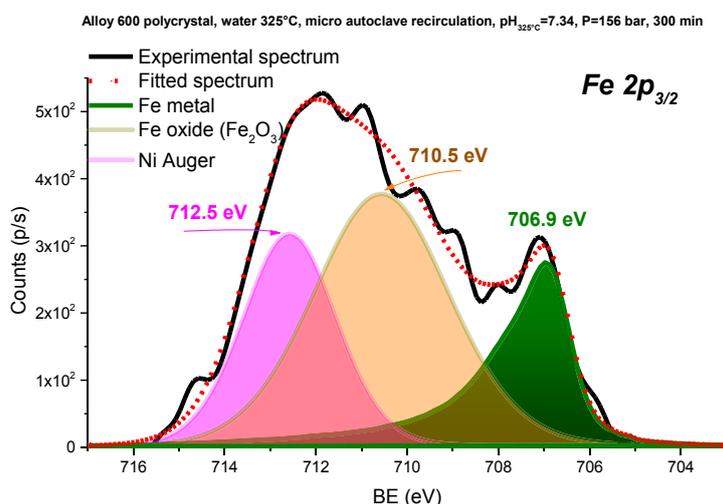


Figure IV.2.2.1-16. Exemple de décomposition et de séparation de la raie de désexcitation Auger du nickel BE : 712,7 eV, FWHM 2,7 eV du spectre XPS (en noir) du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ enregistré sur l'alliage 600 polycristallin oxydé pendant 5 heures (325°C, 156 bar, $p(H_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $pH_{325°C}$ =7,34 et O₂ 1,5 ppb).

IV.2.2.2. Evolution de la composition de la couche d'oxyde avec le temps d'oxydation

Les données des décompositions présentées au paragraphe précédent ont été utilisées pour définir la composition de surface de l'alliage. Les données ToF-SIMS montrent que la couche d'oxyde est composée d'une couche externe riche en fer et en nickel et d'une couche interne riche en chrome et en nickel. Les espèces oxyde de fer et hydroxyde de nickel sont associées à la couche externe et les espèces chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) et/ou chromine (Cr_2O_3) à la couche interne.

Le substrat sous la couche d'oxyde est très riche en nickel (85%). Avec le temps d'oxydation un léger appauvrissement en nickel et enrichissement en chrome sont observés (cf. Figure IV.2.2.2-1).

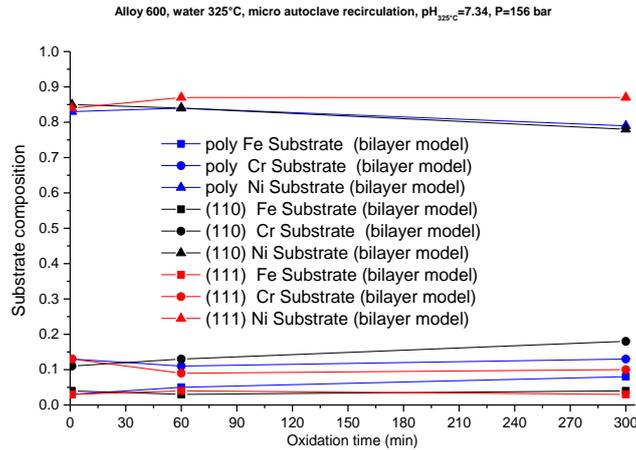


Figure IV.2.2.2-1. Evolution de la composition chimique du substrat sous la couche d'oxyde déterminée à partir des spectres XPS (cf. Figure II.2.2.4-2) des niveaux de cœur Fe2p_{3/2}, Cr2p_{3/2}, Ni2p_{3/2} après oxydation (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb) 1, 60 et 300 minutes

Les évolutions de la composition de la couche d'oxyde interne formée sur le polycristal et les monocristaux sont présentées sur la Figure IV.2.2.2-2. Les évolutions de la composition de la couche d'oxyde externe formée sur le polycristal et sur les monocristaux sont présentées sur la Figure IV.2.2.2-3.

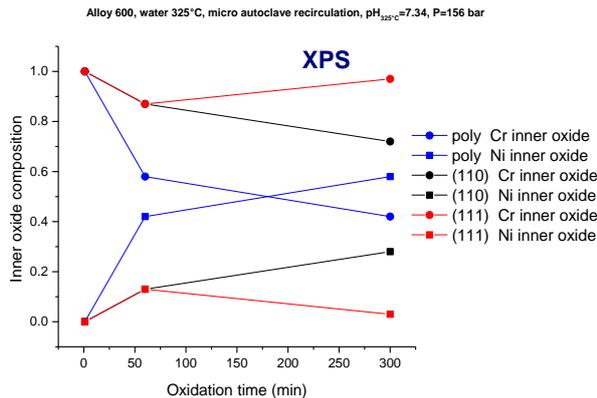


Figure IV.2.2.2-2. Evolution de la composition de l'oxyde interne déterminée à partir des spectres XPS (cf. Figure II.2.2.4-2) des niveaux de cœur Ni 2p_{3/2} Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb) après exposition en boucle Titane (1, 60 et 300 minutes).

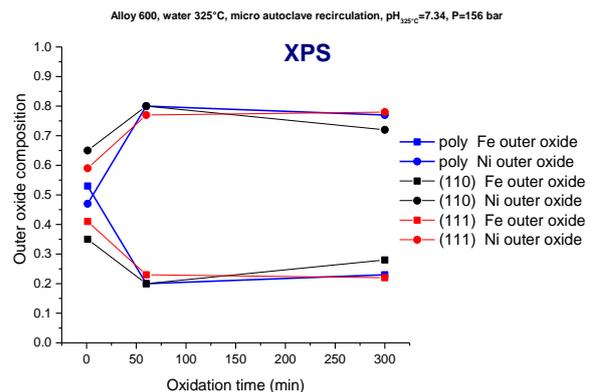


Figure IV.2.2.2-3. Evolution de la composition de l'oxyde externe déterminée à partir des spectres XPS (cf. Figure II.2.2.4-2) des niveaux de cœur Ni 2p_{3/2} Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} (325°C, 156 bar, p(H₂) 30 mL.kg⁻¹ bar, pH_{325°C} =7,34 et O₂ 1,5 ppb) après exposition en boucle Titane (1, 60 et 300 minutes).

La surface de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin après oxydation en milieu primaire présente une couche d'oxyde interne riche en chrome aux temps courts d'oxydation. Avec l'augmentation du temps d'oxydation, la couche interne du polycristal s'enrichit en nickel alors qu'elle reste riche en chrome pour les monocristaux (95% de chrome après 300 minutes d'oxydation pour le monocristal (111) et 72% de chrome après 300 minutes d'oxydation pour le monocristal (110) par comparaison avec le polycristal sur lequel on observe 41% de chrome après 300 minutes d'oxydation).

La comparaison des compositions de surface après exposition à l'eau à haute température sur l'alliage 600 polycristallin et monocristallin montre que la couche d'oxyde externe évolue de façon similaire sur le polycristal et les monocristaux. En effet, un enrichissement en nickel est observé pour des temps d'exposition allant jusqu'à 1 heure d'oxydation (60% de nickel avant d'exposition et 80% après 60

minutes d'oxydation pour le polycristal et 65% de nickel avant exposition de 80% après 60 minutes d'oxydation pour le monocristal). Après 1 heure d'exposition la composition de la couche externe évolue peu en termes de composition.

IV.2.3. Conclusions

La composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde ont été étudiées sur les échantillons d'alliage 600 polycristallin et monocristallin.

Sur l'échantillon polycristallin (cf. Figure IV.2.3-1), les conclusions sont les suivantes :

- formation d'une couche d'oxyde duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe composée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel
- aux temps très courts d'oxydation (1 min) la couche d'oxyde interne est majoritairement constituée d'une phase chromine (Cr_2O_3) qui se transforme en phase de chromite de nickel (NiCr_2O_4) aux temps d'oxydation longs (5 heures)
- une représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon polycristallin en fonction du temps d'oxydation est donnée sur la Figure IV.2.3-1.

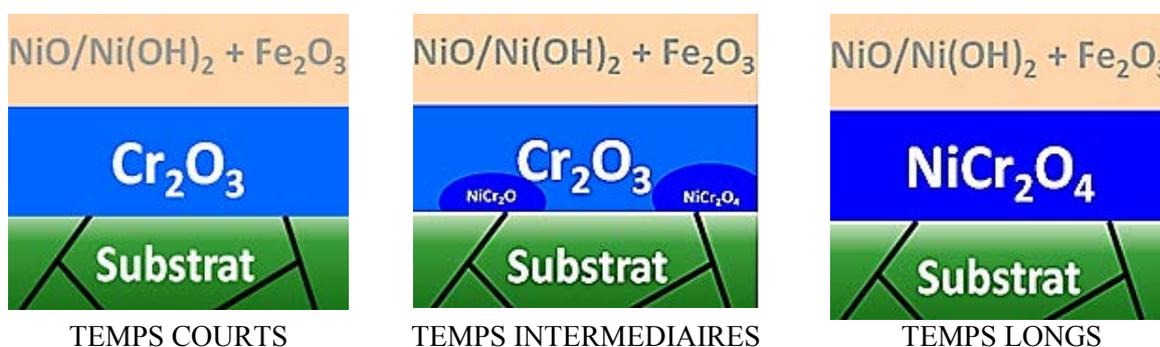


Figure IV.2.3-1. Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon polycristallin en fonction du temps d'oxydation.

Sur l'échantillon monocristallin (cf. Figure IV.2.3-2), les conclusions sont les suivantes :

- formation d'une couche duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe composée d'oxyde de fer et d'hydroxyde de nickel
- quel que soit le temps d'oxydation, la couche d'oxyde interne reste très majoritairement constituée de la phase chromine (Cr_2O_3) bien que quelques îlots de chromite de Ni (NiCr_2O_4) soient présents.
- une représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon monocristallin en fonction du temps d'oxydation est donnée sur la Figure IV.2.3-2.

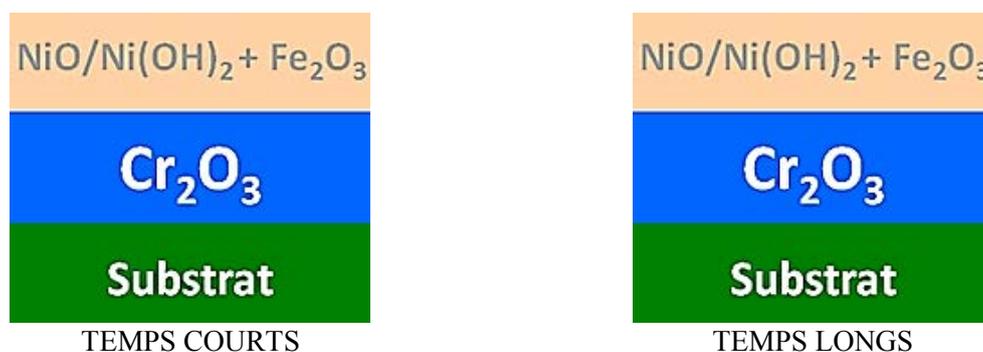


Figure IV.2.3-2. Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur un échantillon monocristallin en fonction du temps d'oxydation.

IV.3. Modèle de croissance des couches d'oxyde

IV.3.1. Comparaison des couches d'oxyde formées en milieu primaire avec les couches d'oxyde modèles formées en milieu gazeux

Les cinétiques d'oxydation en milieu gazeux et en milieu primaire sur les alliages 600 polycristallin et monocristallin (111) déterminées par XPS ont été comparées (cf. Figure IV.3.1-1 et Figure IV.3.1-2). Ces figures montrent des cinétiques d'oxydation comparables quel que soit le milieu (gazeux ou primaire). Néanmoins, une différence notable est que dans le cas des alliages 600 monocristallins la croissance de la couche d'oxyde est majoritairement due à la croissance de la couche d'oxyde interne quel que soit le milieu (gazeux ou aqueux) (cf. Figure IV.3.1-2), alors que la croissance de l'oxyde dans le cas d'alliage 600 polycristallins est principalement due à la croissance de la couche interne dans l'eau à haute température alors qu'elle est due à la croissance des oxydes interne et externe en phase gazeuse (cf. Figure IV.3.1-1).

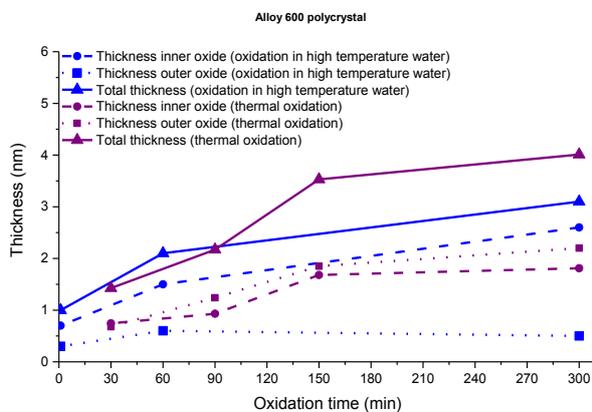


Figure IV.3.1-1. Epaisseurs des couches d'oxyde internes et externes et épaisseurs totales mesurées par XPS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition au milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et après oxydation en milieu gazeux dans le bâti XPS (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

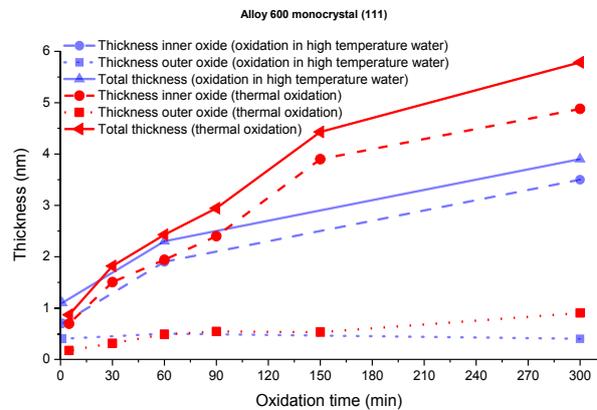


Figure IV.3.1-2. Epaisseurs des couches d'oxyde internes, externes et épaisseurs totales mesurées par XPS sur l'alliage 600 monocristallin (111) après exposition au milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et après oxydation en milieu gazeux dans le bâti XPS (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Les compositions des couches d'oxyde interne et externe formées en milieu gazeux et en milieu primaire sur l'alliage 600 polycristallin sont comparées (cf. Figure IV.3.1-3 et Figure IV.3.1-4). Les compositions obtenues sont similaires quel que soit le temps d'oxydation. La couche interne est riche en chrome aux temps courts d'oxydation (jusqu'à 30 minutes) puis s'enrichit en nickel aux temps plus longs. L'évolution avec le temps de l'enrichissement en nickel est identique en milieu gazeux et en milieu primaire. La couche externe s'enrichit en nickel avec le temps d'oxydation pour les deux milieux.

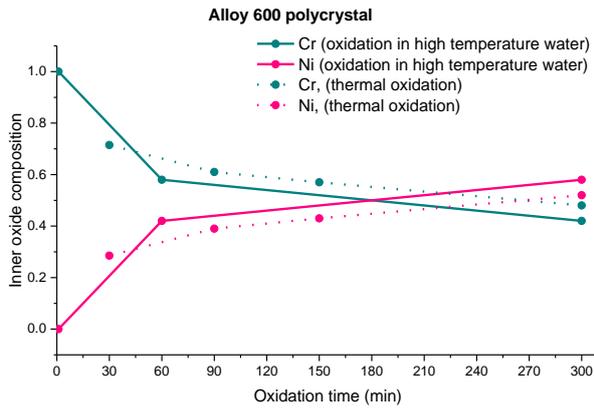


Figure IV.3.1-3. Evolution de la composition de l'oxyde interne formé en milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

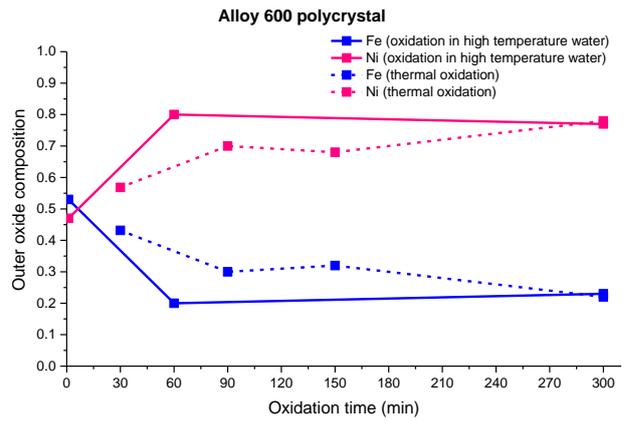


Figure IV.3.1-4. Evolution de la composition de l'oxyde externe formé en milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Les compositions des couches d'oxyde interne et externe formées en milieu gazeux et en milieu primaire sur l'alliage 600 monocristallin ont également été comparées (cf. Figure IV.3.1-5 et Figure IV.3.1-6). Les compositions obtenues sont similaires quel que soit le temps d'oxydation. La couche interne est riche en chrome. La couche externe s'enrichit en nickel avec le temps d'oxydation dans les deux milieux. La teneur en nickel est plus importante lors de l'oxydation en boucle Titane quel que soit le temps d'oxydation.

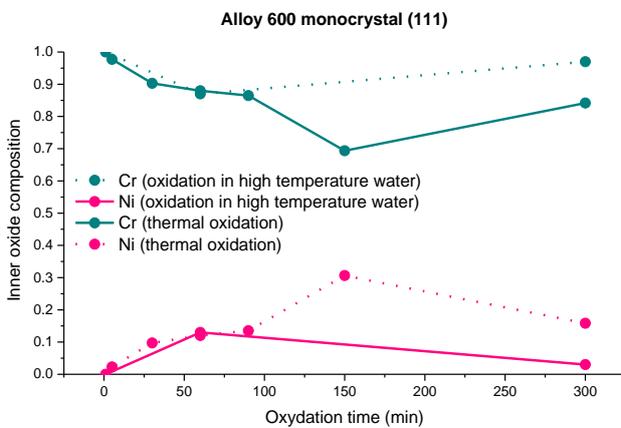


Figure IV.3.1-5. Evolution de la composition de l'oxyde interne formé en milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

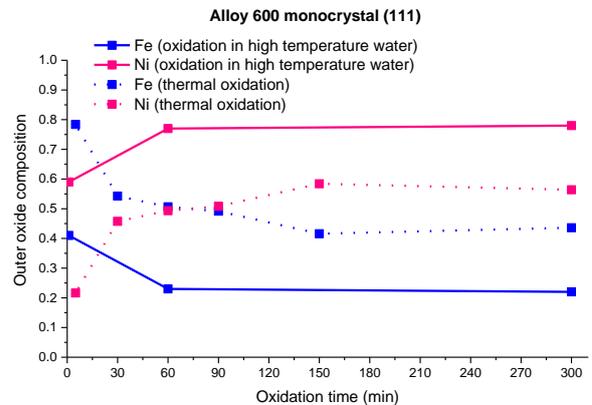


Figure IV.3.1-6. Evolution de la composition de l'oxyde externe formé en milieu primaire (325°C, 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg⁻¹ bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb) et en milieu gazeux (300°C, $\text{PO}_2=1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

En conclusion il a été constaté qu'il y a une très bonne cohérence entre les cinétiques d'oxydation observées en milieux aqueux et en milieux gazeux, et cela quel que soit l'alliage étudié (polycristal ou monocristal). La composition chimique des couches interne et externe évolue de manière similaire. Ces résultats montrent que l'oxydation en milieu gazeux à 300°C est un bon modèle pour simuler l'oxydation en milieu primaire.

Une différence majeure a cependant été mise en évidence. Pour le polycristal la croissance de la couche d'oxyde est principalement due à la croissance de la couche interne dans l'eau à haute

température alors qu'elle est associée à la croissance des couches interne et externe en milieu gazeux. Cette différence est expliquée par une dissolution de la couche externe dans l'eau à haute température. En effet la surface de l'échantillon est soumise à un flux d'eau permanent. Ces résultats montrent qu'il y a relâchement de nickel (fer) dans l'eau du circuit primaire lors de l'oxydation de l'alliage 600 polycristallin. Connaissant l'évolution de la croissance de la couche externe avec le temps d'oxydation en milieu gazeux et en considérant en première approximation que cette couche est totalement dissoute en présence d'eau à haute température comme a été démontré dans le modèle publiée par Xu [153], il est possible d'évaluer l'épaisseur équivalente d'oxyde de nickel dissout en fonction du temps d'oxydation dans l'eau à haute température. Pour cela nous avons modélisé les points expérimentaux obtenus en milieu gazeux présentant l'évolution de l'épaisseur de la couche externe avec le temps d'oxydation (cf. Figure IV.3.1-7) par une équation parabolique simple [154] du type :

$$L_{NiO} = \sqrt{2D_{app}^{Ni}t} \quad \text{Équation IV.3.1-1}$$

Avec

D_{app}^{Ni}	le coefficient de diffusion apparent du nickel dans l'oxyde	$[cm^2s^{-1}]$
t	le temps d'oxydation	$[s]$
L_{NiO}	l'épaisseur équivalente d'oxyde de nickel (NiO)	$[cm]$

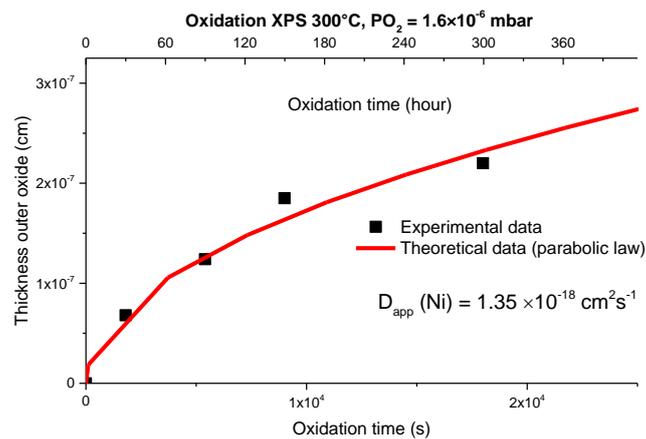


Figure IV.3.1-7. Epaisseur de couche externe mesurée par XPS en fonction du temps sur l'alliage 600 polycristallin (300°C, PO₂ = 1,6 × 10⁻⁶ mbar, milieu gazeux) en noir et son ajustement par le modèle parabolique (équation IV.3.1-1) en rouge.

L'équation IV.3.1-2 permet d'estimer une épaisseur de nickel métallique équivalente relâchée (L_{Ni}) dans le milieu aqueux. Au bout d'une première année d'oxydation cette épaisseur est estimée à 56 nm soit $\sim 0,007 \text{ nm.h}^{-1}$ à partir des résultats obtenus dans cette étude.

$$L_{Ni} = \frac{\rho_{NiO}M_{Ni}}{\rho_{Ni}M_{NiO}} L_{NiO} \quad \text{Équation IV.3.1-2}$$

Avec

ρ_{NiO}	la masse volumique d'oxyde de nickel (NiO)	$[g\ cm^{-3}]$
ρ_{Ni}	la masse volumique de nickel	$[g\ cm^{-3}]$
M_{NiO}	la masse molaire d'oxyde de nickel (NiO)	$[g\ mol^{-1}]$
M_{Ni}	la masse molaire de nickel	$[g\ mol^{-1}]$
L_{Ni}	l'épaisseur équivalente de nickel (Ni)	$[cm]$

IV.3.2. Modèle de croissance de la couche d'oxyde : Représentation schématique

Les cinétiques d'oxydation et la composition chimique des couches d'oxyde ont été obtenues sur l'alliage 600 polycristallin (oxydation gazeuse et oxydation dans l'eau à haute température) par XPS et ToF-SIMS. Elles sont cohérentes entre elles et en accord avec les données publiées (Machet [14], Marchetti [41] et Mazenc [21]).

La couche interne est riche en chrome (constituée d'oxyde de chrome et de chromite de nickel), et la couche externe est enrichie en nickel et en fer (que pour milieu primaire).

La comparaison de la composition de la couche d'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin et monocristallin dans l'eau à haute température et en milieu gazeux (XPS) montre que la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage monocristallin (111) est plus riche en chrome (87% de chrome pour 300 minutes d'oxydation) que celle formée sur le polycristal (40% de chrome pour 300 minutes d'oxydation).

La présence de joints de grain dans le polycristal a donc un rôle important dans la cinétique d'oxydation de l'alliage 600. L'enrichissement en nickel de la couche d'oxyde interne avec le temps d'oxydation est le résultat de l'appauvrissement en chrome du substrat du fait de l'oxydation préférentielle aux temps d'exposition courts (en accord avec Desgranges [155]). L'oxyde de chrome se forme préférentiellement en surface et dans les joints de grain du substrat (cf. Figure IV.3.2-1). Le substrat est alors enrichi en nickel à l'interface métal/oxyde (en accord avec Was [9] et Thomas *et al.* [156]) et seul le nickel diffuse de façon significative à travers la couche interne d'oxyde vers la couche externe, conduisant à sa croissance (cf. Figure IV.3.2-1) (en accord avec Caballero [157]). De plus, l'enrichissement en nickel de l'interface métal/oxyde peut être à l'origine de la modification des conditions thermodynamiques au niveau de cette interface avec la transformation de la phase, pour des temps suffisamment longs d'oxydation, de Cr_2O_3 en $NiCr_2O_4$.

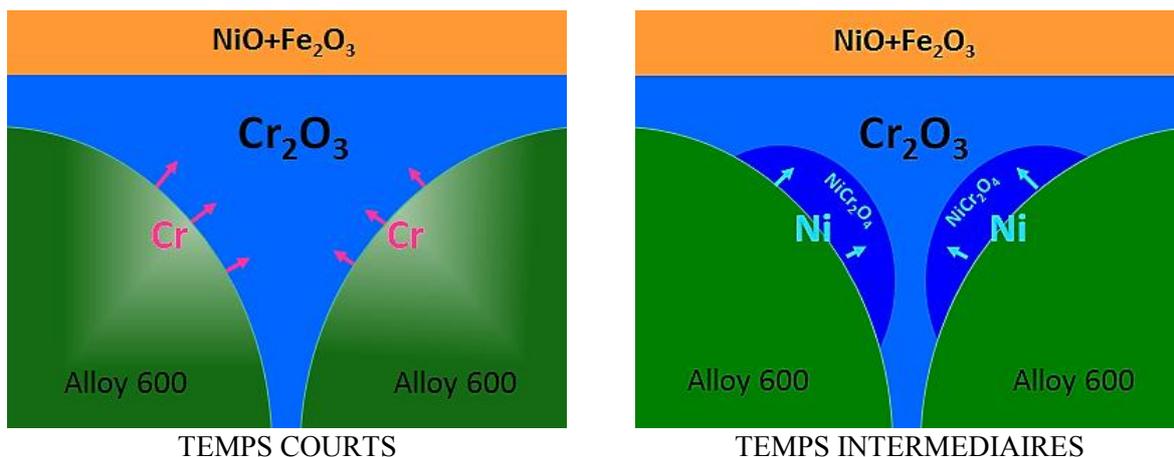


Figure IV.3.2-1. Modèle de croissance de l'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin aux temps court et intermédiaire.

CHAPITRE V. Mécanismes de croissance et détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène

Les chapitres précédents ont été consacrés à la caractérisation de la nature, de la composition, de la stratification et de la cinétique de croissance des couches d'oxyde formées sur l'alliage 600, oxydé en milieu gazeux à haute température ou dans l'eau à haute température. Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur les mécanismes de croissance de ces couches d'oxyde. Pour ce faire, des échantillons préalablement oxydés en phase gazeuse à haute température ou dans l'eau à haute température, seront, dans une deuxième étape, réoxydés *in situ* dans le bâti ToF-SIMS à haute température, sous pression basse d'oxygène isotopique 18.

V.1. Oxydation thermique *in situ* d'un échantillon préoxydé en milieu gazeux à 300°C à l'aide d'un traceur isotopique dans le spectromètre ToF-SIMS

Le lieu exact de l'oxydation sur la surface de l'alliage base nickel de l'oxydation n'a pas été précisé : celle-ci peut intervenir à l'interface interne par diffusion anionique, sur la surface externe par diffusion cationique ou par un processus mixte impliquant à la fois de la diffusion anionique et cationique.

L'objectif de ce chapitre est double : d'une part, il s'agira de déterminer le lieu principal d'oxydation lors de l'exposition de l'alliage en milieu gazeux à haute température et donc d'apporter des éléments de compréhension quant au mécanisme mis en jeu, mais également de déterminer, les coefficients de diffusion, dans l'oxyde, des espèces impliquées dans la croissance de la couche d'oxyde. Pour ce faire, des oxydations thermiques *in situ* d'échantillons préoxydés en milieu gazeux à 300°C ont été réalisées à l'aide d'un traceur isotopique (^{18}O) dans le spectromètre ToF-SIMS.

La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étape initiale de formation de la couche d'oxyde a été identifiée comme indispensable par Seyeux *et al.* [79] et Poulain *et al.* [143] pour décrire le comportement de ces alliages à caractère inoxydables pour des temps prolongés d'oxydation et ainsi définir les capacités à long terme de résistance des échantillons à la corrosion. Dans ce travail, les temps courts et prolongés d'oxydation ont été étudiés afin de caractériser les propriétés de transport dans l'oxyde et leur possible évolution avec le temps d'oxydation.

V.1.1. Cinétique globale d'oxydation

Des mesures XPS et *in situ* ToF-SIMS (cf. Chapitre III) ont été réalisées pour étudier le comportement en oxydation thermique (300°C) en milieu gazeux des échantillons d'alliage 600 sous une pression d'oxygène de 10^{-6} mbar. Ces mesures ont permis d'obtenir des données concernant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, mais également d'identifier la nature et la structure de la couche d'oxyde qui se forme sur l'alliage 600. Dans ce chapitre le protocole présenté précédemment dans le paragraphe II.3.1.3.2 sera suivi pour la réalisation *in situ* des cinétiques de réoxydation avec marquage isotopique ($^{18}\text{O}_2$) de l'oxyde thermique formé en milieu gazeux, et celui présenté précédemment dans le paragraphe II.3.2.2 pour la réalisation *in situ* des cinétiques de réoxydation avec le même marquage isotopique pour l'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température.

Pour mémoire deux protocoles différents ont été utilisés pour réaliser les réoxydations *in situ* pour les oxydes préalablement formés en milieu gazeux. Dans un premier protocole dit « avec purge », la ligne d'oxygène 16 a été purgée pendant 30 min avant l'introduction de l'oxygène 18, l'échantillon est donc resté sous UHV à 280°C pendant 30 min. Dans le second, une seconde ligne d'entrée de gaz a été utilisée permettant une exposition à l'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$) immédiatement après la phase de préoxydation et donc sans maintien sous vide de l'échantillon à haute température (protocole dit « sans purge »). Les mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation ont été

obtenues *in situ*, c'est-à-dire durant l'oxydation dans le bâti ToF-SIMS⁶. L'oxydation a été réalisée grâce à l'introduction d'une basse pression d'oxygène isotopique 18 ($1,6 \times 10^{-6}$ mbar) *via* une vanne de précision montée directement sur la chambre d'analyse du ToF-SIMS.

V.1.1.1. Avec purge

Après la première étape d'oxydation de l'alliage Inconel 600 dans le bâti ToF-SIMS ($^{16}\text{O}_2$), et la caractérisation de l'oxyde formé dans le paragraphe 0, une réoxydation avec de l'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$) a été effectuée.

Un profil ToF-SIMS typique d'un échantillon réoxydé pendant 1 minute est présenté sur la Figure V.1.1.1-1.

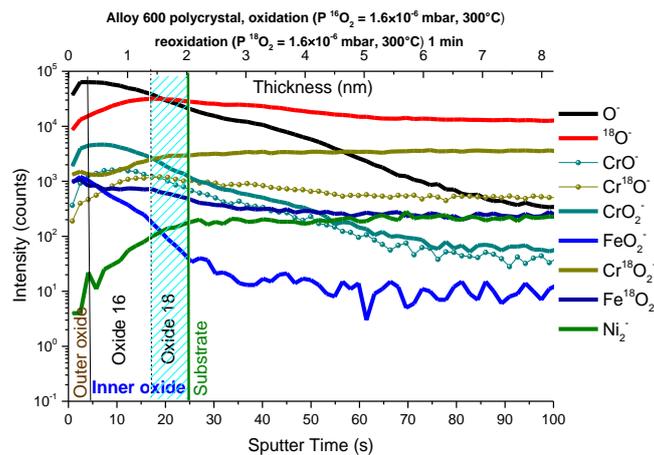


Figure V.1.1.1-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 1 minute de réoxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

Afin de pouvoir accéder à la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, il est nécessaire, pour chaque pas d'oxydation, de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour ce faire, l'ion Ni_2^- sera utilisé pour localiser la position de l'interface métal/oxyde. Comme indiqué précédemment, ce signal, caractéristique du nickel métallique, sera extrêmement faible dans l'oxyde et atteindra un maximum d'intensité lorsque la matrice métallique sera atteinte. Sur le profil obtenu sur l'échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute sous $1,6 \times 10^{-6}$ mbar à 300°C (cf. Figure V.1.1.1-1), le signal Ni_2^- atteint un maximum d'intensité après ~ 25 s de décapage soit ~ 2 nm, compte tenu de la calibration de la vitesse d'abrasion ionique réalisée par Mazenc [21]. Or, grâce au travail précédent (cf. Chapitre III et Chapitre IV), il est connu que les signaux CrO^- et CrO_2^- sont des marqueurs de la chromite de nickel (NiCr_2O_4) et/ou de la phase chromine qui se situe dans la couche interne de l'oxyde. Les ions FeO^- et FeO_2^- sont, quant à eux, associés à l'oxyde de fer dans la couche externe d'oxyde. Le signal FeO_2^- atteint un maximum d'intensité après seulement ~ 5 s de décapage soit $\sim 0,4$ nm. L'intensité élevée de ce signal dans la partie externe de la couche d'oxyde indique que dès 1 minute de réoxydation la couche d'oxyde formée est duplex, avec une couche externe riche en fer. En conséquence, l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est de $\sim 1,5$ nm. Cette couche correspond à des signaux intenses pour CrO^- et CrO_2^- donc riche en chrome. Dans la Figure V.1.1.1-1 les signaux CrO^- , CrO_2^- et Cr^{18}O^- et $\text{Cr}^{18}\text{O}_2^-$ ne présentent pas d'épaulement, indiquant que l'oxyde interne est majoritairement constitué de Cr_2O_3 . De plus, le signal $^{18}\text{O}^-$ augmente progressivement dans la couche d'oxyde pour atteindre son maximum

⁶ Étant donné que la technique utilisée ici est destructive, chaque mesure a été effectuée sur un emplacement différent de la surface en cours d'oxydation.

d'intensité à l'interface métal/oxyde. Cela indique que l'oxygène ^{18}O introduit lors de la réoxydation de l'échantillon traverse facilement et rapidement la couche d'oxyde formée lors de la première oxydation dans $^{16}\text{O}_2$. Lors de cette étape de réoxydation, l'oxyde croît donc à l'interface interne métal/oxyde par un processus de diffusion anionique. La couche d'oxyde interne, riche en chrome, est ainsi constituée d'oxyde de chrome de type $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$ et $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$. A partir du profil, il est observé que pour des temps courts d'oxydation (ici 1 minute), $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$ se forme sous la couche $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$, c'est-à-dire à l'interface métal/oxyde (cf. Figure V.1.1.1-1 zone hachurée).

Un travail similaire a été réalisé pour des temps d'oxydation de 5 min, 30 min, 1 heure 30, et 2 heures. Il permet d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.1.1.1-1. Dans ce tableau sont indiquées les épaisseurs totales, mais également celles de la couche interne (où les oxydes riche en ^{16}O et riche en ^{18}O sont distingués) et externe riche en ^{16}O . En effet, en se focalisant sur le profil obtenu dans la couche d'oxyde en particulier les signaux FeO_2^- , $\text{Fe}^{18}\text{O}_2^-$ et CrO^- , $\text{Cr}^{18}\text{O}_2^-$ caractéristiques des oxydes de fer et de chrome respectivement, il est déduit que quel que soit le temps d'oxydation la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer et nickel.

Tableau V.1.1.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de la réoxydation thermique d'un échantillon d'alliage 600 préoxydé en milieu gazeux ($^{16}\text{O}_2$) à 300°C sous une pression d'oxygène 18 de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar .

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur externe Oxyde 16		Epaisseur interne			
					Epaisseur Oxyde 16		Epaisseur Oxyde 18	
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
0	38	3,1	5	0,4	33	2,7		
1	25	2,1	4,7	0,4	16,8	1,4	3,5	0,3
5	27	2,2	4,8	0,4	16,7	1,4	5,4	0,4
15	36	3	4,4	0,4	16,7	1,4	15,1	1,2
30	38	3,2	4,3	0,35	16,4	1,4	17,7	1,5
60	43	3,5	4,5	0,4	16,6	1,4	21,4	1,8
90	49	4	4,1	0,34	16,6	1,4	28,2	2,3
120	61	5	7,2	0,59	23,7	2	29,9	2,5

A partir des données sur les épaisseurs obtenues par profilométrie ToF-SIMS, on peut déterminer la cinétique d'oxydation. Elle est présentée sur la Figure V.1.1.1-2.

Suivant la Figure V.1.1.1-2 une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée avec le temps d'oxydation et de réoxydation est visible. Sur la cinétique globale d'oxydation (oxydation et réoxydation) suivie durant 270 minutes par ToF-SIMS, cinq régions peuvent être observées : (i) une première région avec une croissance rapide de la couche d'oxyde, essentiellement due à la croissance interne de la couche d'oxyde riche en chrome. Puis (ii) un ralentissement de la cinétique d'oxydation avec une couche d'oxyde qui semble avoir atteint une épaisseur stationnaire. Enfin, (iii) un redémarrage de l'oxydation, à partir de 90 minutes d'oxydation. Cette troisième étape, déjà observée par Poulain *et al.* [143] est attribuée au réenrichissement en chrome de l'interface métal/oxyde. Après 120 minutes d'oxydation (iv) débute une quatrième région qui correspond à la purge de la ligne d'oxygène 16 pendant 25 minutes, l'échantillon restant sous vide à 280°C . A partir de 150 minutes, (v) il s'agit d'une cinquième région qui correspond à la réoxydation de l'échantillon dans $^{18}\text{O}_2$. Suivant la Figure V.1.1.1-2 (ligne rouge) une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée avec le temps de réoxydation est observée. Néanmoins, une rupture sur la cinétique après la purge de la ligne est visible. Elle correspond à une diminution nette de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, attribuée

à la volatilisation de la couche d'oxyde à basse pression. Ce phénomène, déjà observé à plus haute température (600°C) était, jusqu'à présent, considéré comme négligeable à la température de réoxydation (300°C). Bien que la volatilisation de la couche d'oxyde soit mise en évidence ici, il est constaté que la cinétique d'oxydation n'est pas significativement modifiée par le processus d'oxydation en 2 étapes puisque la cinétique obtenue par XPS lors de l'oxydation de l'alliage 600 sous faible pression d'oxygène 16 (ligne mauve) est similaire à celle observée lors de l'oxydation en 2 étapes.

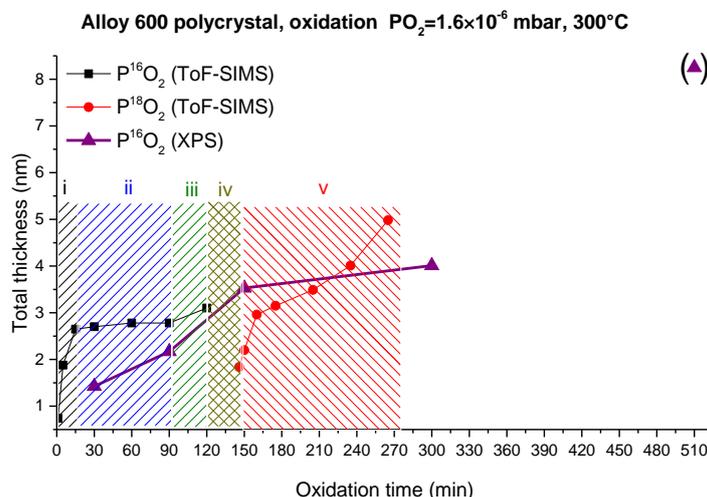


Figure V.1.1.1-2. Epaisseurs de la couche d'oxyde totale, mesurées par ToF-SIMS et XPS sur l'alliage 600 polycristallin après expositions à 300°C sous une pression d'oxygène (^{16}O puis ^{18}O) de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 minute à 510 minutes.

Compte tenu des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde présentées dans le Tableau V.1.1.1-1 et la Figure V.1.1.1-2 il est visible que l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est très majoritairement due à la croissance de la couche interne riche en chrome, désignée comme la couche protectrice [20], [37] et [38]. La couche externe, quant à elle, a une épaisseur extrêmement faible (0,5 nm), et cela même pour des temps d'oxydation allant jusqu'à 300 minutes.

V.1.1.2. Sans purge

Après la première étape d'oxydation de l'alliage 600 polycristallin dans le bâti ToF-SIMS, et la caractérisation de l'oxyde formé dans le paragraphe 0, une réoxydation avec de l'oxygène isotopique ($^{18}O_2$) a été réalisée immédiatement à la suite.

Un profil ToF-SIMS typique d'un échantillon réoxydé 1 seconde est présenté sur la Figure V.1.1.2-1.

Afin de pouvoir accéder à la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, le signal Ni_2^- a été utilisé pour localiser la position de l'interface métal/oxyde. Sur le profil obtenu sur l'échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute sous $1,6 \times 10^{-6}$ mbar à 300°C (cf. Figure V.1.1.2-1), il atteint un maximum d'intensité après ~ 26 s de décapage soit ~ 3 nm. Or, grâce au travail précédent (cf. Chapitre III et Chapitre IV), il est connu que les signaux CrO^- et CrO_2^- sont les marqueurs d'un oxyde riche en chrome (Cr_2O_3 et/ou $NiCr_2O_4$) alors que les ions FeO^- et FeO_2^- sont associés à l'oxyde de fer. Le signal FeO_2^- atteint un maximum d'intensité après seulement ~ 5 s de décapage soit $\sim 0,6$ nm. L'intensité élevée de ce signal dans la partie externe de la couche d'oxyde indique que dès 1 seconde de réoxydation la couche d'oxyde formée est duplex, avec une couche externe riche en fer. En conséquence, l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est de $\sim 2,9$ nm. Cette couche correspond à des signaux intenses pour CrO^- et CrO_2^- , elle est donc riche en chrome. Comme précédemment, l'oxyde interne, riche en chrome, à la fois constitué d'oxyde de chrome de type $Cr_2^{16}O_3$ et $Cr_2^{18}O_3$, où $Cr_2^{18}O_3$ est localisé sous $Cr_2^{16}O_3$, proche de l'interface métal/oxyde (cf. Figure V.1.1.2-1 zone hachurée).

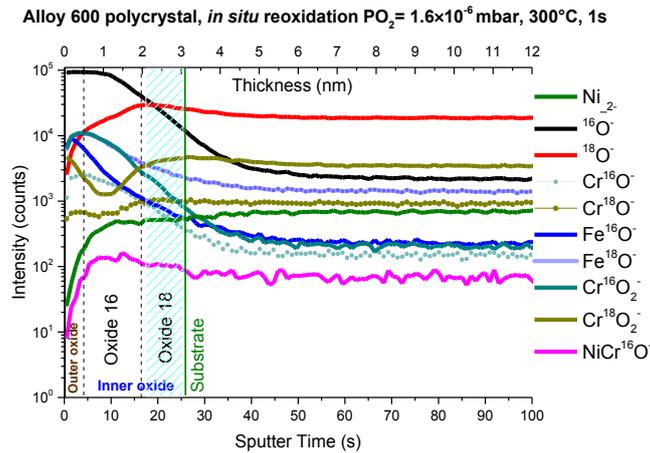


Figure V.1.1.2-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,15 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 1 seconde de réoxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène 18 de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

Un travail similaire a été réalisé pour des temps d'oxydation de 5, 15, 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30, 2 heures et 3 heures. Il a permis d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.1.1.2-1. Dans ce tableau sont indiquées les épaisseurs totales, mais également celles de la couche interne (où les oxydes riches en $^{16}\text{O}^-$ et riches en $^{18}\text{O}^-$ sont distingués) et celles de la couche externe. En effet, en se focalisant sur le profil obtenu dans la couche d'oxyde en particulier les signaux FeO_2^- , $\text{Fe}^{18}\text{O}_2^- / \text{CrO}^-$, $\text{Cr}^{18}\text{O}_2^-$ caractéristiques des oxydes de fer, et de chrome, on peut conclure que quel que soit le temps d'oxydation la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer.

Tableau V.1.1.2-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de la réoxydation thermique à 300°C d'un échantillon d'alliage 600 sous une pression d'oxygène 18 de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar.

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur externe Oxyde 16		Epaisseur interne			
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Epaisseur Oxyde 16		Epaisseur Oxyde 18	
					Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
0	28	3,4	3,4	0,4	20	2,4		
0,016	28	3,4	3,4	0,4	20	2,4	8	1
5	28	3,4	3,4	0,4	17	2	11	1,3
15	28	3,4	3,4	0,4	21	2,5	7	0,8
30	28	3,4	3,4	0,4	21	2,5	7	0,8
60	28	3,4	3,4	0,4	22	2,6	6	0,7
90	30	3,6	3,4	0,4	25	3	5	0,6
120	31	3,7	3,4	0,4	27	3,2	4	0,5
180	45	5,4	3,4	0,4	23	2,8	22	2,6

A partir des données d'épaisseurs obtenues par profilométrie ToF-SIMS, la cinétique d'oxydation a pu être déterminée. Elle est présentée sur la Figure V.1.1.2-2.

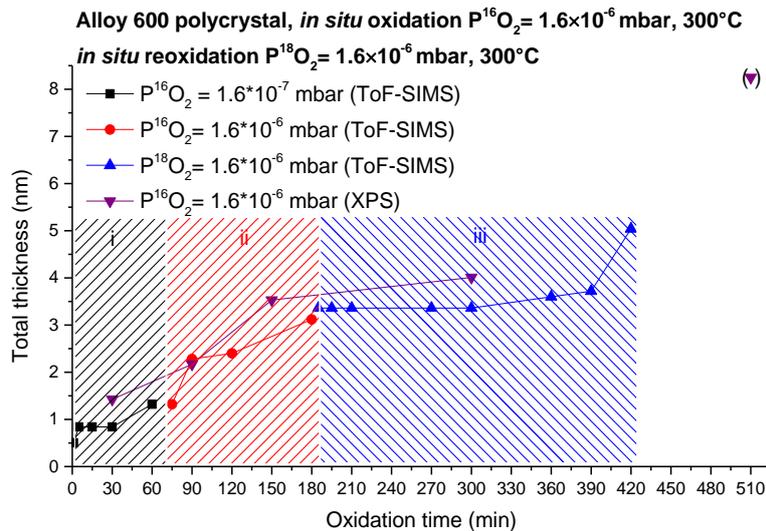


Figure V.1.1.2-2. Epaisseurs de la couche d'oxyde totale, mesurées par ToF-SIMS et XPS sur l'alliage 600 polycristallin après oxydation à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-7}$ mbar puis $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 seconde à 510 minutes (^{16}O puis ^{18}O pour les analyse ToF-SIMS).

La Figure V.1.1.2-2 indique une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée avec le temps d'oxydation et de réoxydation. Sur la cinétique d'oxydation suivie durant 420 minutes, trois régions peuvent être observées : (i) une première région avec une croissance faible de la couche d'oxyde sous la pression d'oxygène ($^{16}O_2$) 10^{-7} mbar, puis (ii) une accélération de la cinétique d'oxydation sous la pression d'oxygène ($^{16}O_2$) 10^{-6} mbar, enfin (iii) la réoxydation sous oxygène isotopique 18 ($^{18}O_2$) à 10^{-6} mbar. La cinétique d'oxydation obtenue par XPS (sous pression basse $^{16}O_2$) est similaire à celle obtenue par ToF-SIMS *in situ* sur l'alliage 600 polycristallin (cf. Figure V.1.1.1-2).

Compte tenu des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde présentées sur le Tableau V.1.1.2-1 et dans la Figure V.1.1.2-2 il est déduit que l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est très majoritairement due à la croissance de la couche interne riche en chrome, qui est reconnue comme étant la couche protectrice [20][37][38]. La couche externe, quant à elle, a une épaisseur extrêmement faible ($\sim 0,5$ nm), et cela même pour des temps d'oxydation allant jusqu'à 420 minutes.

Dans les deux cas (avec ou sans purge) l'oxyde croît à l'interface métal/oxyde. Les évolutions des épaisseurs totales avec le temps d'oxydation (réoxydation) obtenues par XPS et ToF-SIMS *in situ* sur l'alliage 600 polycristallin sont similaires. La croissance de la couche d'oxyde est observée pour des temps courts d'oxydation et est majoritairement le résultat de la croissance de la couche interne. La cinétique de réoxydation après la purge de la ligne d'oxygène démarre plus rapidement que celle obtenue en l'absence de purge de la ligne d'oxygène. Le démarrage plus rapide dans le premier cas d'oxydation (avec la purge) est lié à l'enrichissement en chrome métallique du substrat d'alliage 600 *via* une haute diffusivité du chrome dans la matrice métallique pendant le maintien sous UHV à 280°C (cf. Figure V.1.1.2-3).

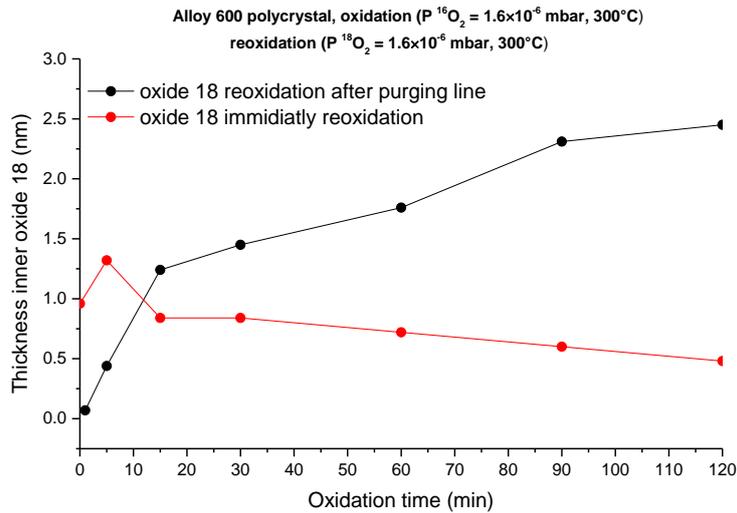


Figure V.1.1.2-3. Epaisseur de la couche d'oxyde interne (oxyde 18), mesurée par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène isotopique (18) de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour des temps allant de 1 seconde à 120 minutes.

V.1.2. Mécanisme de croissance et nature des défauts contrôlant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde

Des profils ToF-SIMS ont été enregistrés lors de la réoxydation *in situ* avec purge dans $^{18}\text{O}_2$ de l'alliage 600 polycristallin préalablement oxydé dans $^{16}\text{O}_2$. A partir des profils obtenus, en extrayant le profil caractéristique de l'ion $^{18}\text{O}^-$, trois cas de figure ont pu être observés concernant la répartition de l'ion $^{18}\text{O}^-$ dans la couche d'oxyde (cf. Figure V.1.2-1, la zone hachurée en bleu correspond à l'oxyde 18 après 1 minute de réoxydation et la zone hachurée en orange correspond à l'oxyde 18 après 90 minutes de réoxydation).

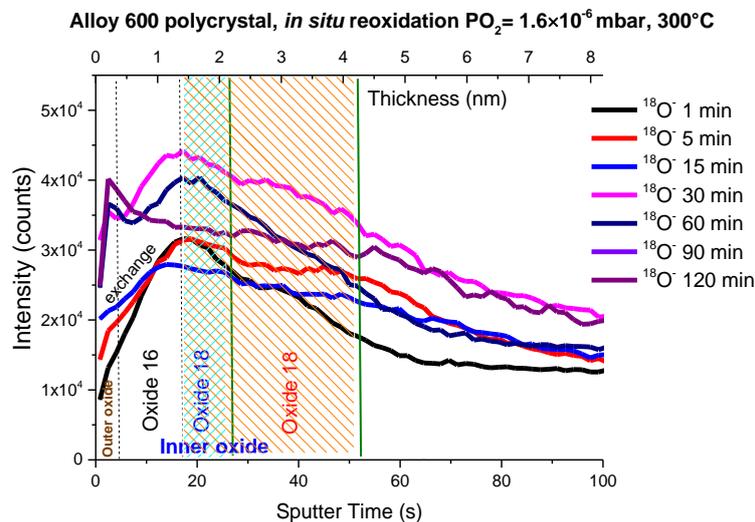


Figure V.1.2-1. Profils ToF-SIMS d'ions $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage inoxydable 600 lors de réoxydation (avec purge) *in situ* d'oxyde dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

Dans un premier temps, avant réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$, le signal de l'ion $^{18}\text{O}^-$ est peu intense et son comportement suit celui de l'ion $^{16}\text{O}^-$. Ceci s'explique aisément car le gaz ($^{16}\text{O}_2$) utilisé lors de la phase de préoxydation n'est pas pur à 100% et contient de l'oxygène 18. Le signal $^{18}\text{O}^-$ suit celui de $^{16}\text{O}^-$ et l'intensité de ces deux ions est fonction du rapport isotopique $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ dans la bouteille d'oxygène lors de la première oxydation. Lors de la phase de réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$, trois comportements sont

observés en fonction du temps d'oxydation. Pour les temps très courts de réoxydation (cf. Figure V.1.2-2 après 1 seconde de réoxydation à 300°C), l'oxygène 18 est majoritairement localisé en surface de la couche d'oxyde. Pour ces temps très courts, la couche d'oxyde est encore majoritairement constituée d'oxygène 16 et l'oxygène 18 est adsorbé sur la surface où il se dissocie et commence à diffuser à travers la couche d'oxyde par diffusion à l'état solide. Le comportement du signal de l'ion $^{18}\text{O}^-$ est caractéristique d'un comportement de diffusion. Pour des temps courts d'oxydation (1 minute à 300°C), le profil de l'ion $^{18}\text{O}^-$ est extrêmement différent. En effet, après 1 minute de réoxydation (cf. Figure V.1.2-3), le profil ToF-SIMS obtenu montre la croissance d'une couche d'oxyde de chrome majoritairement constitué d'oxygène 18 ($\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$) à l'interface métal/oxyde (cf. Annexe 2). Le signal $^{18}\text{O}^-$ croît avec le temps de décapage. Le comportement du signal de l'ion $^{18}\text{O}^-$ ne suit, ici, plus un comportement de diffusion à l'état solide. En effet, le signal de cet ion croît constamment dans la couche d'oxyde pour atteindre un maximum d'intensité à l'interface oxyde 16/oxyde 18. Après 1 minute d'oxydation, un oxyde majoritairement constitué d'oxygène 18 se forme dans la partie interne de la couche d'oxyde et on attribue la formation rapide de cet oxyde à la présence des courts-circuits de diffusion (joints des grains). Par conséquent, la forte concentration en ions $^{18}\text{O}^-$ dans la partie interne de l'oxyde entraîne un échange isotopique à l'interface entre de l'oxyde 18 vers l'oxyde 16. Ainsi, pour ces temps courts d'oxydation, l'échange isotopique domine le profil de l'ion $^{18}\text{O}^-$ et explique le profil de ces ions.

Pour des temps longs d'oxydation (120 minutes à 300°C) le profil de l'ion $^{18}\text{O}^-$ présente un troisième comportement. En effet, après 120 minutes de réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$, (cf. Figure V.1.2-4) le signal de l'ion $^{18}\text{O}^-$ est maximum en surface extrême de l'oxyde puis diminue pour atteindre un quasi-plateau d'intensité dans la couche d'oxyde. Lorsque l'interface métal/oxyde est atteinte, l'intensité du signal $^{18}\text{O}^-$ diminue rapidement pour atteindre son minimum d'intensité. Pour ces temps long d'oxydation, on a homogénéisation de la concentration en $^{16}\text{O}^-$ et $^{18}\text{O}^-$ dans toute la couche d'oxyde du fait de la diffusion « en retour » des espèces par échange isotopique. Par conséquent, le comportement du signal $^{18}\text{O}^-$ dans le profil est dominé par la diffusion à l'état solide *via* l'oxyde et les courts-circuits de diffusion.

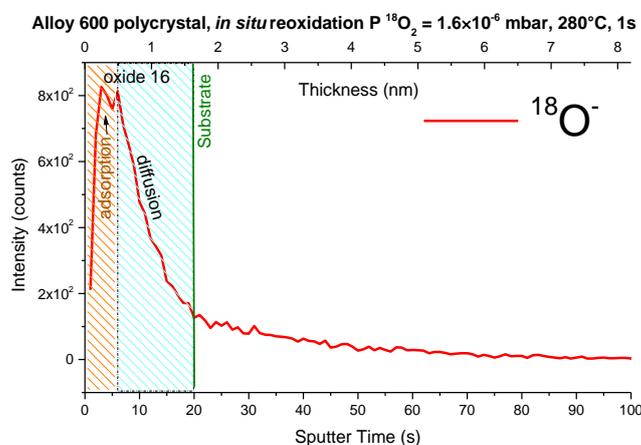


Figure V.1.2-2. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 polycristallin après 1 seconde de réoxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C, pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

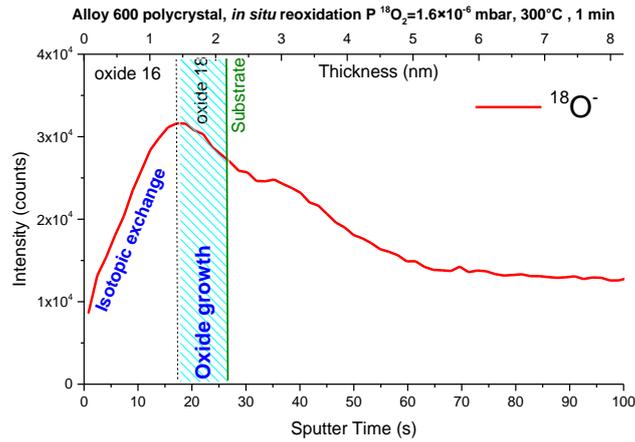


Figure V.1.2-3. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 polycristallin après 1 minute de réoxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C , pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

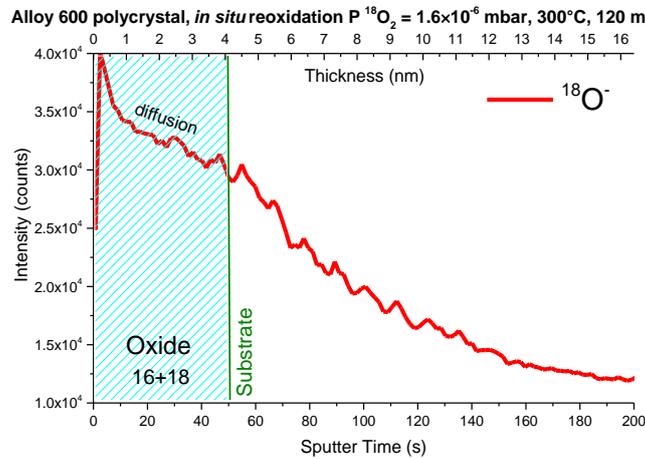


Figure V.1.2-4. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 polycristallin après 120 minutes de réoxydation *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C , pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

A partir des profils ToF-SIMS obtenus, une représentation schématique a pu être proposée (cf. Figure V.1.2-5). Dans cette représentation, la composition chimique de l'oxyde est prise en compte (oxyde 16 : oxyde majoritairement constitué d'oxygène 16, oxyde 18 : oxyde majoritairement constitué d'oxygène 18 et oxyde 16+18 : oxyde mixte homogénéisé contenant de l'oxygène 16 et de l'oxygène 18), ainsi que les mécanismes de diffusion dominant le transport de l'oxygène dans la couche d'oxyde (diffusion à l'état solide \downarrow (flèche rouge) et échange isotopique \updownarrow (flèche verte)).

Un travail similaire a été effectué lorsque la réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ est réalisée immédiatement (sans purge) et que l'échantillon n'est pas maintenu sous UHV à 300°C durant 25 minutes. Aux temps courts d'oxydation, la formation de l'oxyde majoritairement constitué d'oxygène 18 à l'interface métal/oxyde (cf. Figure V.1.2-6 1 seconde de réoxydation) est très rapide. Elle est également attribuée à la présence des courts-circuits de diffusion. Lorsqu'il n'y a pas de purge, le substrat métallique ne s'enrichit pas en chrome avant exposition à l'oxygène 18 ce qui ne conduit pas à la formation d'une couche épaisse d'oxyde 18. Pour des temps plus long de réoxydation avec $^{18}\text{O}_2$ (5 minutes à 300°C), la diffusion de l'oxygène 18 dans la couche d'oxyde 16 reste majoritaire (cf. même figure). Elle masque l'échange isotopique qui est faible (cf. même figure 5 – 180 minutes de réoxydation sous $^{18}\text{O}_2$).

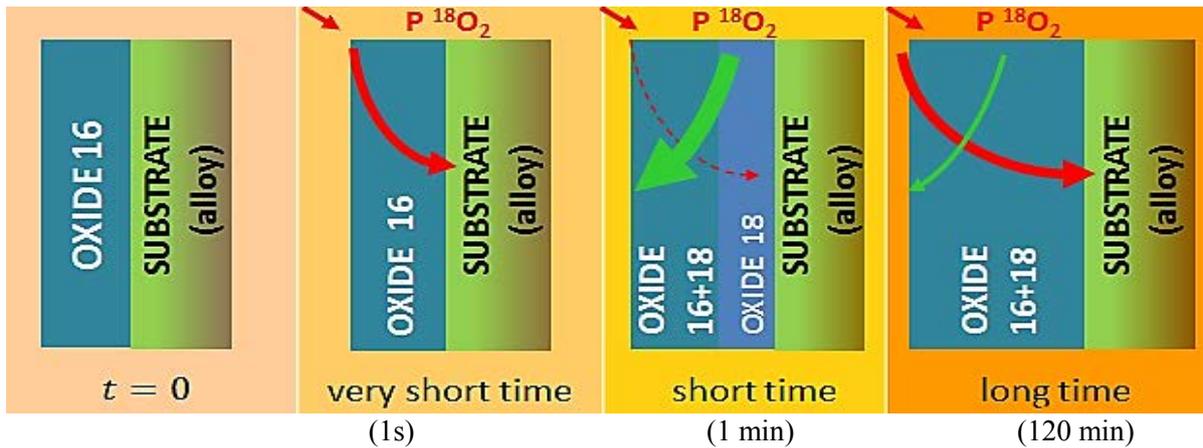


Figure V.1.2-5. Représentation schématique des phénomènes simultanés lors de l'oxydation de l'alliage 600 aux temps court et intermédiaire. La flèche rouge est la pression d'oxygène isotopique imposée. La flèche rouge courbée est la diffusion d'oxygène isotopique (^{18}O) conduisant à l'oxydation. La flèche rouge courbée en pointillés est la diffusion de l'oxygène 18 masquée par l'échange isotopique. La flèche verte courbée correspond à l'échange isotopique interne.

En effet, lorsqu'il n'y a pas de purge, aux temps très courts d'oxydation, la quantité de chrome oxydé sous forme d'oxyde 18 à l'interface métal/oxyde est faible contrairement à la quantité de l'oxyde 16 préalablement formée. Lorsque une purge de la ligne est effectuée, un enrichissement en chrome du substrat survient (cf. Annexe 2), ce qui entraîne une quantité d'oxyde 18 importante à l'interface métal/oxyde due au réservoir important de chrome disponible en surface du substrat. Dans ce cas la quantité d'oxyde 18 à l'interface métal/oxyde est importante comparé à la quantité d'oxyde 16. L'échange isotopique $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ est donc prépondérant par rapport au phénomène de diffusion à l'état solide et domine le profil de l'ion $^{18}\text{O}^-$ (cf. Annexe 2).

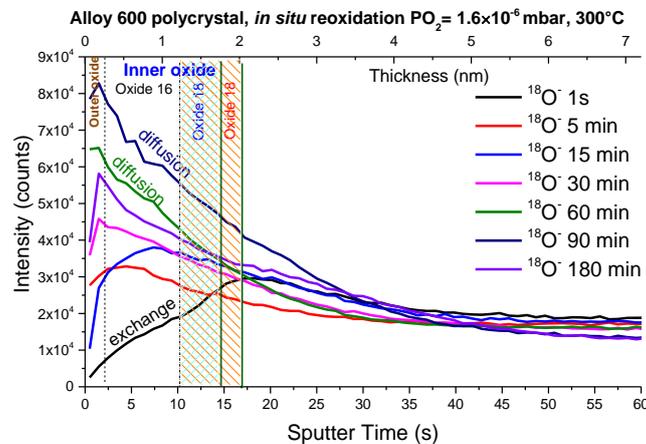


Figure V.1.2-6. Profils ToF-SIMS de l'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,15 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur alliage 600 polycristallin lors de la réoxydation immédiate (sans purge) *in situ* de l'oxyde dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

V.1.3. Modélisation à l'aide d'un modèle de diffusion simple (modèle de Crank) et détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde

Le Chapitre I concernait la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène 18 dans l'oxyde 16 à partir du modèle de Crank (cf. paragraphe I.4). Ce modèle s'applique uniquement pour déterminer le coefficient de diffusion à l'état solide.

Les figures V.1.3-1 et V.1.3-2 correspondent aux profils normalisés de l'ion $^{18}\text{O}^-$ avec « purge ». Lorsque celui-ci est dominé par la diffusion à l'état solide, le ajustement de ce profil est obtenu à l'aide du modèle de Crank. Comme il a été vu précédemment, ce ajustement ne peut être réalisé qu'aux temps très courts (avant la formation d'oxyde $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$) et aux temps longs d'oxydation avec purge, temps pour lesquels l'échange isotopique est négligeable devant la diffusion à l'état solide. Les coefficients de diffusion apparents (D_{app}) déterminés sont de $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ après respectivement 1 s et 120 minutes de réoxydation. Or, comme mentionné précédemment, la diffusion *via* les joints des grains et les défauts de l'oxyde domine aux temps très courts d'oxydation. Par conséquent, la valeur de $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ peut être attribuée au coefficient de diffusion de l'oxygène dans les court-circuit de diffusion de la couche d'oxyde.

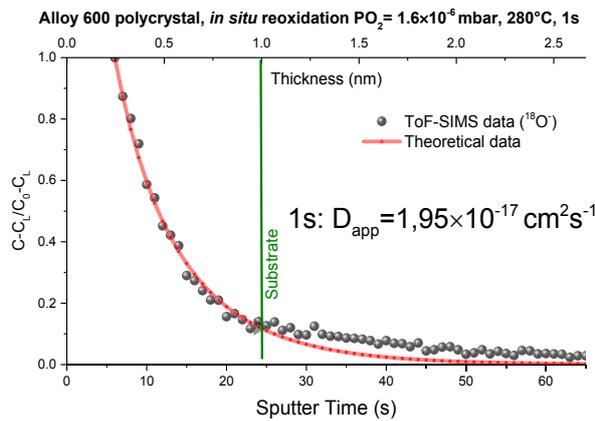


Figure V.1.3-1. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ pour 1 seconde de réoxydation. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.

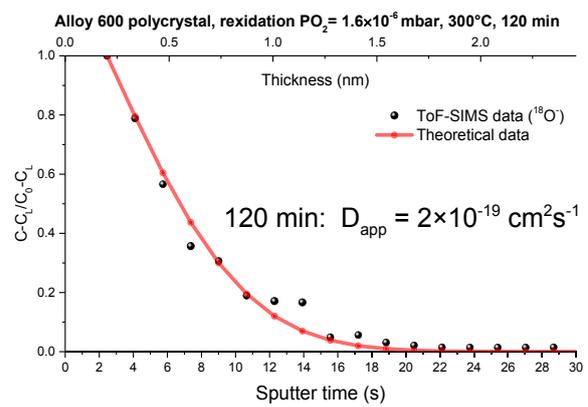


Figure V.1.3-2. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ pour 120 minutes de réoxydation. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.

De manière analogue les figures V.1.3-3 - V.1.3-5 correspondent aux profils normalisés de l'ion $^{18}\text{O}^-$ lorsque le profil est dominé par la diffusion à l'état solide (en absence de purge), et au ajustement obtenu à l'aide du modèle de Crank.

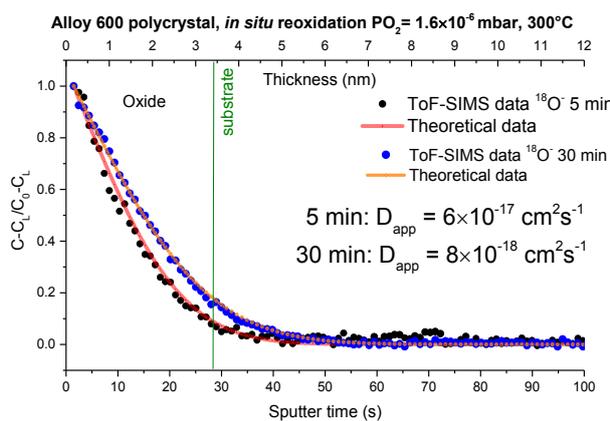


Figure V.1.3-3. Profils ToF-SIMS normalisés du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir et en bleu de l'alliage 600 polycristallin après expositions à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ à des temps de 5 et 30 minutes. L'ajustement des profils ToF-SIMS normalisé en rouge et en orange.

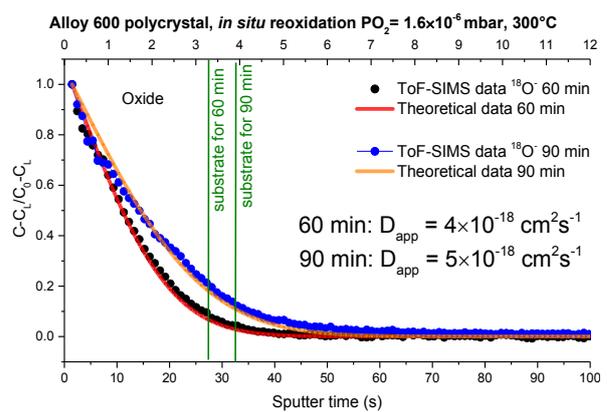


Figure V.1.3-4. Profils ToF-SIMS normalisés du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir et en bleu de l'alliage 600 polycristallin après expositions à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ à des temps de 60 et 90 minutes. L'ajustement des profils ToF-SIMS normalisé en rouge et en orange.

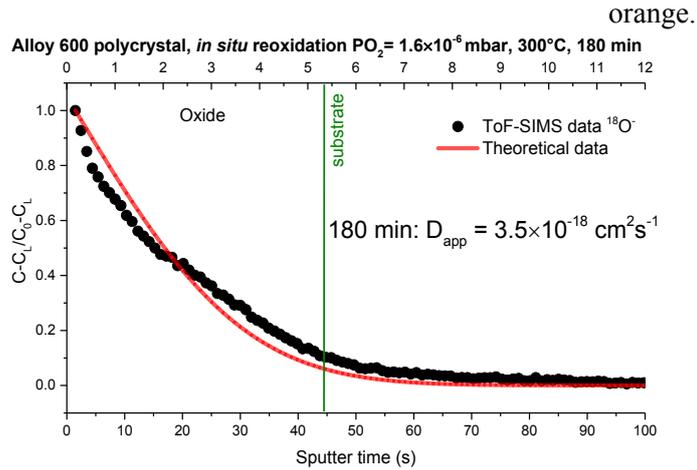


Figure V.1.3-5. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ en noir de l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pour 180 minutes. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé en rouge.

Les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans la couche d'oxyde ont pu être déterminés, ils sont de $6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $3,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour 5, 30, 60, 90, 180 minutes de réoxydation respectivement.

V.1.4. Raffinement du modèle pour prendre en considération le coefficient d'échange isotopique

Il a été vu précédemment qu'il était difficile de s'affranchir de l'échange isotopique pour décrire les profils obtenus pour l'ion $^{18}\text{O}^-$ dans le cas de la réoxydation avec purge de la ligne. Par conséquent, le modèle de Crank utilisé pour ajustement des données expérimentales n'est pas suffisant et doit être complété afin de prendre en considération l'échange isotopique.

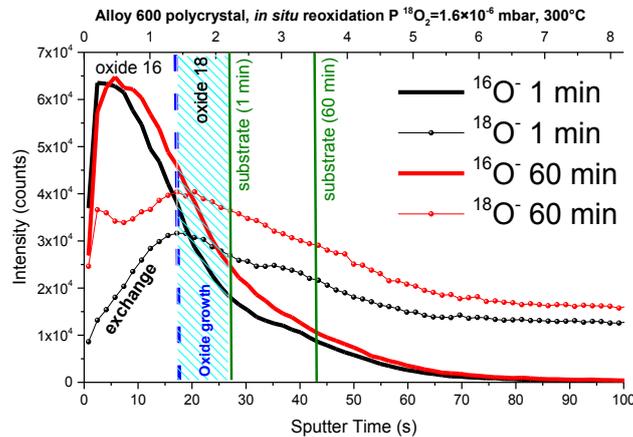


Figure V.1.4-1. Profils ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,15 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] après réoxydation 1 et 60 minutes (300°C, $P_{O_2} = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar) de la surface préoxydée thermiquement *in situ* avec purge (300°C, $P_{O_2} = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar).

Le profil ToF-SIMS de l'oxygène isotopique dans la Figure V.1.4-1 à 60 minutes témoigne (i) que l'échange isotopique s'effectue depuis la surface de la couche d'oxyde préalablement formée et (ii) qu'il y a présence simultanée des phénomènes d'échange isotopique et d'oxydation avec formation de l'oxyde 18 à l'interface métal/oxyde (cf. même figure zone hachurée).

Pour déterminer le coefficient d'échange isotopique et le coefficient de diffusion il faut un modèle approprié. Il est envisager de considérer dans l'équation de Fick (traitement de l'équation de diffusion à une dimension uniquement) l'échange isotopique de façon similaire à ce qu'à fait Boreskov [158] (cf. Équation V.1.4-1 et Équation V.1.4-2):

$$-\frac{N}{S} \frac{\partial C}{\partial t} = kC \quad \text{Équation V.1.4-1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -KC \quad \text{Équation V.1.4-2}$$

Avec

k	vitesse d'échange isotopique dans la couche d'oxyde	$[cm\ s^{-1}]$
K	coefficient d'échange isotopique dans la couche d'oxyde	$[at.\ cm^{-2}\ s^{-1}]$
N	quantité d'oxygène	
S	surface	$[cm^2]$
$C \sim C(x, t)$	concentration	$[at.\ cm^{-3}]$

La concentration d'oxygène 18 dans la couche d'oxyde sera ainsi déterminée, à partir des profils ToF-SIMS normalisés, par l'équation suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC \quad \text{Équation V.1.4-3}$$

Avec

D	coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans l'oxyde	$[cm^2\ s^{-1}]$
-----	-------------------------------------------------------------	------------------

Les conditions initiale et limite considérées dans ce travail sont les suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} C(x, 0) = 0, \quad x > 0 \\ C|_{x=0} = C_0, \quad x = 0, \quad t > 0 \\ C|_{\substack{L_{\text{oxide 16}} \\ \text{oxide 18}}} = C_L, \quad t > 0 \end{array} \right. \quad \text{Équation V.1.4-4}$$

Avec

C_0	concentration à la surface ($x = 0, t > 0$)	$[at.\ cm^{-3}]$
C_L	concentration à l'interface oxyde 16/oxyde 18 présente dans le milieu semi infini	$[at.\ cm^{-3}]$

La résolution analytique donne (cf. résolution détaillée dans l'Annexe 3) :

$$\frac{C(x, t) - C_L}{C_0 - C_L} = \frac{1}{2} \left\{ \exp - \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{Kt} \right) + \exp \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{Kt} \right) \right\} \quad \text{Équation V.1.4-5.}$$

Les figures V.1.4-2 et V.1.4-3 montrent les profils ToF-SIMS normalisés de la concentration de l'isotope 18 de l'oxygène pour 1 et 60 minutes de réoxydation. Les ajustements de ces données à l'aide du modèle raffiné sont également indiqués (courbes rouges).

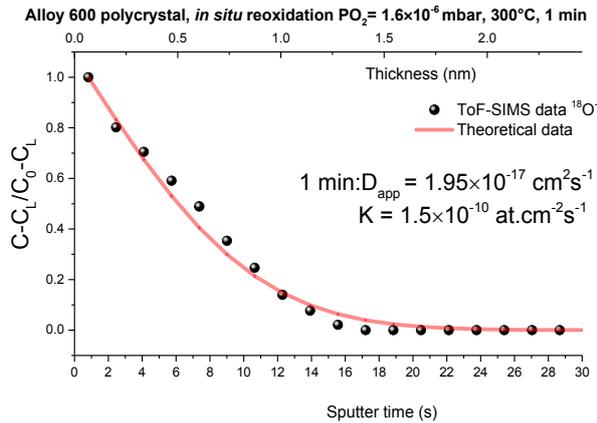


Figure V.1.4-2. Profil ToF-SIMS normalisé du signal ^{18}O (en noir) pour l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pendant 1 minute. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé (en rouge).

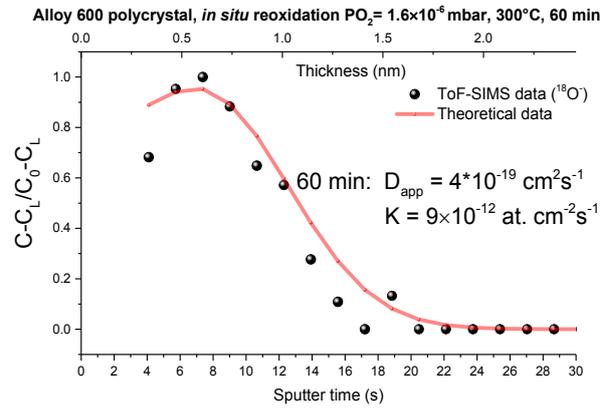


Figure V.1.4-3. Profil ToF-SIMS normalisé du signal ^{18}O (en noir) pour l'alliage 600 polycristallin après exposition à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar pendant 60 minutes. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé (en rouge).

A l'aide du modèle raffiné tenant compte de la diffusion à l'état solide et de l'échange isotopique, les coefficients de diffusion et d'échange isotopique pour des temps d'oxydation allant jusqu'à 90 minutes ont été déterminés. Ce travail indique que les coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans l'oxyde et le coefficient d'échange isotopique varient significativement avec le temps de réoxydation dans $^{18}\text{O}_2$ (cf. figures V.1.4-4 et V.1.4-5). En effet, alors qu'il est de $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ après 1 minute de réoxydation, il n'est plus que de $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ après 90 minutes d'oxydation à 300°C sous $\text{P}^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar. Or dans le Chapitre III il a été démontré que la couche d'oxyde interne de chromine Cr_2O_3 aux temps courts d'oxydation évolue pour former une couche d'oxyde de type chromite de nickel NiCr_2O_4 aux temps longs d'oxydation. Par conséquent, la diminution du coefficient de diffusion avec le temps d'oxydation peut être attribuée à la modification de la nature de la couche d'oxyde interne, riche en chrome, considérée comme la couche barrière.

Il peut être conclu que le modèle raffiné permet de modéliser les courbes expérimentales pour définir les coefficients de diffusion et d'échange isotopique pour différents temps de réoxydation avec l'oxygène ^{18}O .

La diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène ^{18}O dans l'oxyde ^{16}O avec le temps d'oxydation est associée à la modification de la nature de l'oxyde au cours de l'oxydation. Les ajustements des réoxydations obtenus pour les différentes conditions de préoxydation (réoxydation d'oxyde formé *in situ* avec et sans purge) montrent que les coefficients de diffusion apparents sont légèrement différents. Les coefficients de diffusion apparents (D_{app}) déterminés après 120 minutes de réoxydation sont de $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ avec « purge » et $3,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sans « purge ». Cet écart s'explique par une probable différence dans la composition de la couche d'oxyde (quantité de phase chromine par rapport de chromite de nickel) aux temps étudiés.

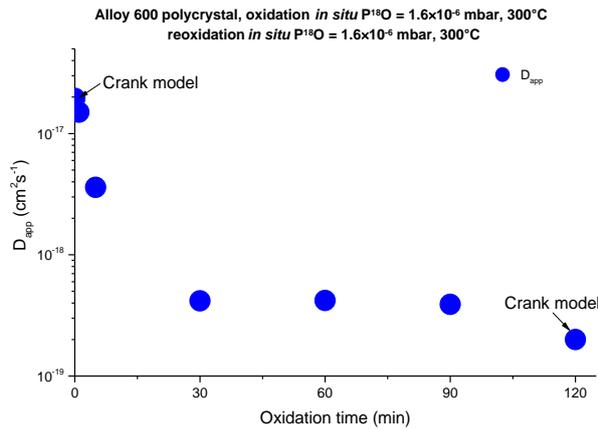


Figure V.1.4-4. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminé à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope d'oxygène 18 entre 1 et 120 minutes de réoxydation, 300°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar après préoxydation de l'alliage 600 polycristallin *in situ* dans le bâti ToF-SIMS.

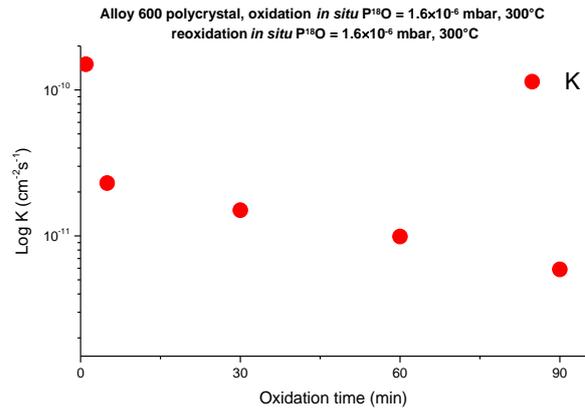


Figure V.1.4-5. Evolution du coefficient d'échange isotopique en fonction du temps d'oxydation, déterminé à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope d'oxygène 18 entre 1 et 120 minutes de réoxydation, 300°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,6 \times 10^{-6}$ mbar après préoxydation de l'alliage 600 polycristallin *in situ* dans le bâti ToF-SIMS.

La valeur de l'échange isotopique est déterminée par la quantité d'oxygène 18 dans l'oxyde 16. La valeur du coefficient d'échange isotopique diminue avec le temps de réoxydation. Elle est de l'ordre de 10^{-10} $\text{at.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ pour les temps courts et de l'ordre 10^{-11} $\text{at.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ pour les temps longs. Les figures présentées en Annexe 2 ont qu'en extrême surface l'écart entre l'intensité des ions $^{16}\text{O}^-$ et $^{18}\text{O}^-$ diminue avec le temps de réoxydation. Cette évolution s'explique probablement par la ré-homogénéisation entre l' ^{16}O et ^{18}O en surface de l'oxyde lorsque le temps de réoxydation augmente. Après 120 minutes l'échange isotopique n'est plus observé. Il devient négligeable devant la diffusion.

V.2. Oxydation thermique *in situ* après oxydation préalable dans l'eau à haute température

V.2.1. Cinétique globale d'oxydation

Après une première étape d'oxydation de l'alliage 600 dans l'eau à haute température dans la boucle Titane, et la caractérisation de l'oxyde formé (Chapitre IV), une réoxydation avec de l'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$) a été effectuée dans le but de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Les principales étapes nécessaires à la réalisation d'une expérience de réoxydation ont été décrites dans le paragraphe II.3.2.2. La Figure V.2.1-1 présente le profil ToF-SIMS obtenu après l'oxydation dans l'eau à 325°C en boucle Titane et avant réoxydation *in situ* dans le ToF-SIMS.

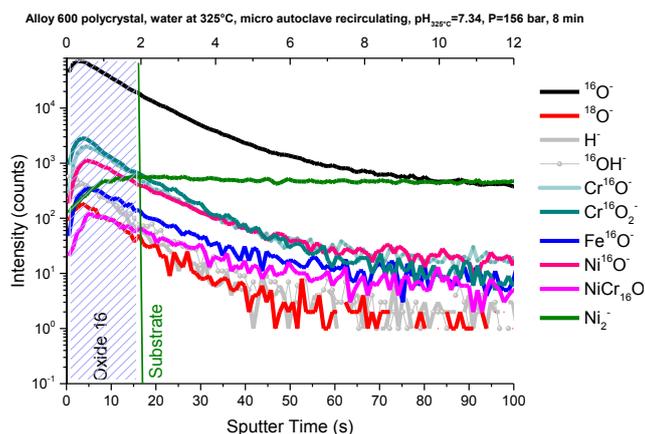


Figure V.2.1-1. Profil ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 0,1 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] après 8 minutes d'oxydation dans l'eau en boucle Titane (325°C – 156 bar, $p(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1} bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=7,34$ et O_2 1,5 ppb).

Après 8 minutes d'oxydation, le profil ToF-SIMS obtenu (cf. Figure V.2.1-1) peut être séparé en deux régions : une première comprise entre 0 et 18 s de décapage ionique qui est caractérisée par un signal intense des ions FeO^- , NiOH^- , CrO_2^- ou CrO^- . Cette première région correspond donc à la présence en surface d'une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3 et/ou NiCr_2O_4), d'oxyde/hydroxyde de fer et d'hydroxyde de nickel (cf. Figure V.2.1-1).

Pour un décapage plus profond dans le matériau, la deuxième région débute. Elle est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO_2^- , MO^-) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni_2^- caractéristique du substrat métallique qui atteint son maximum d'intensité après ~ 18 s de décapage, soit ~ 2 nm, indiquant ici la position de l'interface métal/oxyde.

La Figure V.2.1-2 présente le profil ToF-SIMS obtenu après une minute de réoxydation à 325°C sous $1,2 \times 10^{-6}$ mbar d'oxygène isotopique 18. L'interface métal /oxyde est définie par le signal Ni_2^- (cf. Figure V.2.1-2 ligne verticale verte). L'oxygène isotopique ^{18}O se situe majoritairement dans la partie interne de la couche d'oxyde au niveau de l'interface métal/oxyde. Cela montre que l'oxydation de l'alliage Inconel 600 se fait quasi exclusivement par un mécanisme de transport anionique. Il est constaté que l'oxyde interne est majoritairement constitué de chrome et de nickel associé à de l'oxygène 18 (intensité forte des signaux de type Cr^{18}O^- et Ni^{18}O^-) à l'interface métal/oxyde (cf. Figure V.2.1-2), alors qu'il est caractérisé par des signaux de forte intensité de type Cr^{16}O^- et Ni^{16}O^- dans la partie supérieure de la couche interne, correspondant à la couche interne formée durant la phases de préoxydation.

Un travail similaire a été réalisé pour des temps d'oxydation de 5 min, 30 min, 1 heure 30, 2, 3 et 4 heures. Il a ainsi permis d'obtenir la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.2.1-1. Dans ce tableau sont indiquées les épaisseurs totales, mais également les épaisseurs des couches internes (où les oxydes riches en oxygène 16 et en oxygène 18 sont distingués) et de la couche externe. En effet, en se focalisant sur le profil obtenu dans la couche d'oxyde en particulier les signaux FeO_2^- , CrO_2^- , CrO^- / Cr^{18}O^- , $\text{Cr}^{18}\text{O}_2^-$ caractéristiques des oxydes de fer et de chrome, il est conclu que, quel que soit le temps d'oxydation, la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en fer.

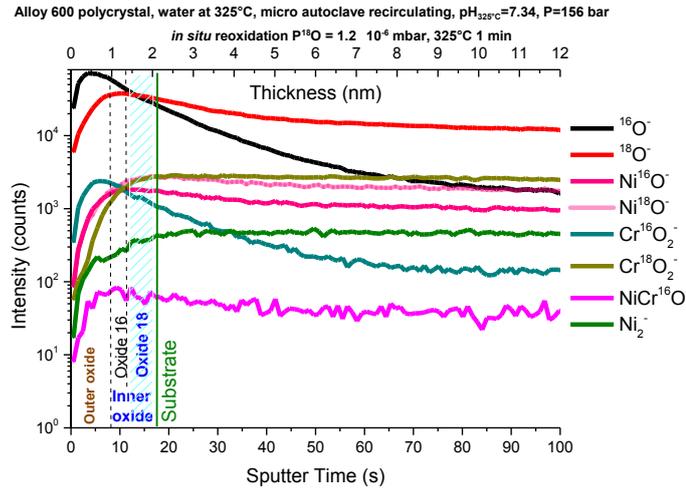


Figure V.2.1-2 . Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 10 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 0.1 pA , $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus après la première minute de réoxydation (300°C , P^{18}O_2 $1,6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) de la surface préoxydée dans l'eau (325°C – 155 bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et $\text{p}(\text{H}_2)$ 30 mL.kg^{-1}).

Tableau V.2.1-1. Evolution des épaisseurs totales, externes et internes déterminées à partir des profils ToF-SIMS lors de l'oxydation thermique d'un échantillon d'alliage 600 à 325°C sous une pression d'oxygène de $1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, après oxydation préalable dans l'eau à haute température (325°C – 155 bar, pH 7,34 et $\text{p}(\text{H}_2)$ 3 mL.kg^{-1}).

Temps d'oxydation (min)	Epaisseur totale		Epaisseur externe Oxyde 16		Epaisseur interne			
	Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm	Epaisseur Oxyde 16		Epaisseur Oxyde 18	
					Temps de décapage (s)	nm	Temps de décapage (s)	nm
0	17	1,9						
1	17,3	2,1	8,3	1	4,5	0,5	4,5	0,5
5	20,2	2,4	7,3	0,9	5	0,6	7,9	0,9
15	25	3,	8,3	1	5,5	0,7	11,2	1,3
30	27	3,2	7,3	0,9	5,5	0,7	14,2	1,7
60	29	3,5	7,3	0,9	5,5	0,7	16,2	1,9
120	34	4,1	7,3	0,9	5,5	0,7	21,1	2,5
180	41	5	7,3	0,9	5,5	0,7	28,2	3,4
240	41	5	7,3	0,9	5,5	0,7	28,2	3,4

A partir des épaisseurs obtenues par profilométrie ToF-SIMS, la cinétique d'oxydation peut être déterminée. Elle est présentée sur la Figure V.2.1.3. Compte tenu des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde présentées sur le Tableau V.2.1-1 et la Figure V.2.1-4 il est visible que l'augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est très majoritairement due à la croissance de la couche interne riche en chrome (cf. Figure V.2.1-4), qui est désignée comme la couche protectrice [20], [37] et [38]. La couche externe a une épaisseur extrêmement faible ($\sim 1 \text{ nm}$), et cela même pour des temps d'oxydation allant jusqu'à 240 minutes de réoxydation (cf. Figure V.2.1-4). L'oxyde formé durant la phase de réoxydation dans l'oxygène isotopique ($^{18}\text{O}_2$) croît à l'interface métal/oxyde. Sur la cinétique d'oxydation deux régions peuvent être observées : (i) une première région avec une croissance rapide de la couche d'oxyde sous la pression 10^{-6} mbar de $^{18}\text{O}_2$, essentiellement due à la croissance interne de la couche d'oxyde riche en chrome. Puis (ii) un ralentissement de la vitesse d'oxydation à partir de 30 minutes d'oxydation.

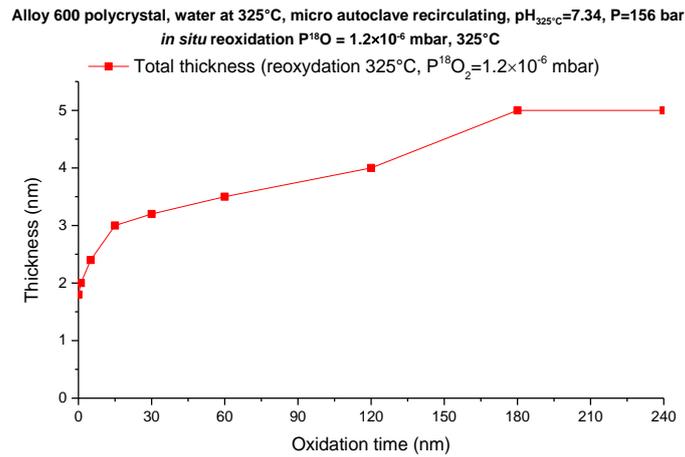


Figure V.2.1-3. Cinétique de croissance de l'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin préoxydé dans l'eau à haute température (325°C – 155 bar, pH_{325°C} = 7,34 et p(H₂) 30 mL.kg⁻¹) sous faible pression d'oxygène dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS.

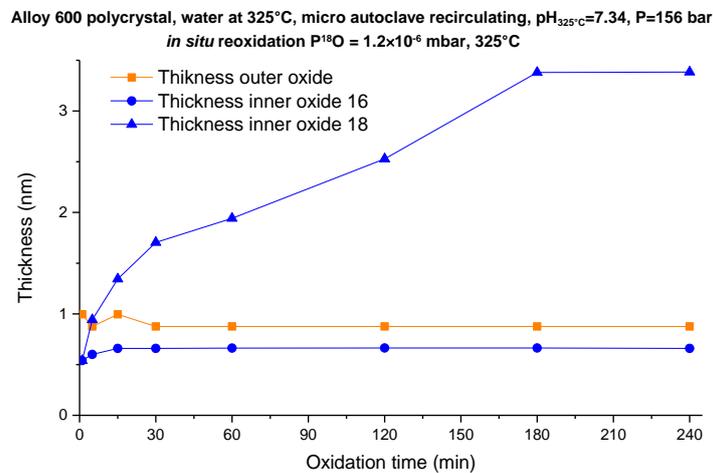


Figure V.2.1-4. Epaisseur des couches d'oxyde externe, interne (oxyde 16 et 18), mesurées par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène isotopique (18) de 1,2×10⁻⁶ mbar pour des temps allant de 1 minute à 240 minutes.

V.2.2. Mécanisme de croissance et nature des défauts contrôlant la cinétique de croissance de la couche d'oxyde

Des profils ToF-SIMS ont été enregistrés lors de la réoxydation *in situ* dans ¹⁸O₂ de l'alliage 600 polycristallin préalablement oxydé 8 minutes dans l'eau à haute température (boucle Titane). A partir des profils des ions ¹⁸O⁻ les 2 étapes de la réoxydation, précédemment identifiées pour des échantillons préoxydés par voie gazeuse (cf. Figure V.2.2-1 et Figure V.2.2-2) sont également observées, à savoir : (i) la diffusion à l'état solide de l'oxygène 18 *via* les courts-circuits (des joints des grains) aux temps extrêmement courts, puis (ii) dès 1 minute d'oxydation, la formation d'un oxyde de type Cr₂¹⁸O₃ à l'interface métal/oxyde avec une épaisseur plus importante que celle de l'oxyde Cr₂¹⁶O₃ issu de la préoxydation. Par conséquent, comme précédemment, le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde consiste majoritairement en un processus de diffusion anionique entraînant la croissance de l'oxyde à l'interface métal/oxyde. Un échange isotopique à l'interface ¹⁸O - ¹⁶O est donc existant (Figure V.2.2-2). La troisième étape, identifiée comme étant le résultat de l'homogénéisation de la couche d'oxyde, n'est pas observée dans le cas d'un échantillon préoxydé dans l'eau à haute température. Elle demande peut être des temps d'oxydation plus long du fait de la nature de la couche d'oxyde différente, hydroxyde Ni(OH)₂, lors d'une préoxydation en milieu liquide.

Une représentation schématique similaire à celle construite précédemment pour les échantillons préoxydés en milieu gazeux à haute température peut être utilisée (cf. Figure V.1.2-5). La grande différence est que l'échelle de temps à laquelle le régime est modifié est considérablement rallongée lorsque l'échantillon est préoxydé dans l'eau à haute température.

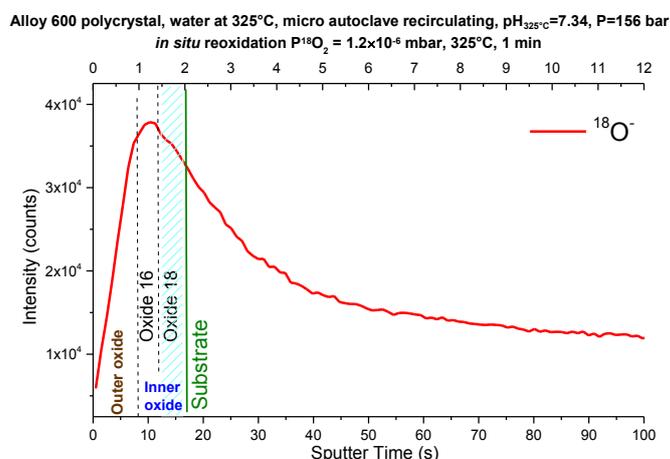


Figure V.2.2-1. Profil ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenu sur l'alliage 600 après 1 minute de réoxydation *in situ* d'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température à 325°C, 155 bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et $\text{p}(\text{H}_2) 30 \text{ mL.kg}^{-1}$.

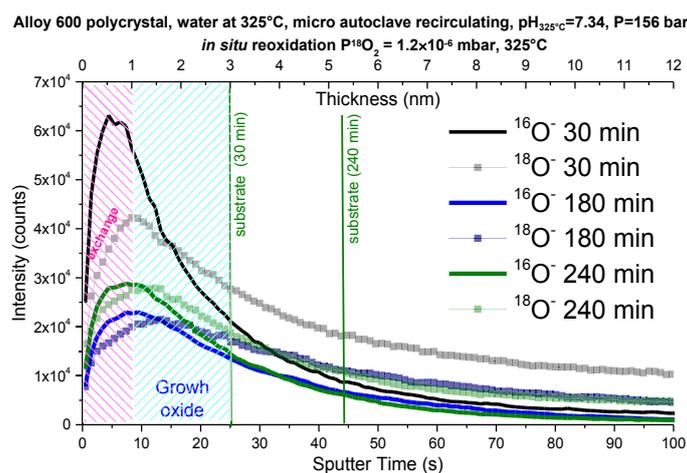


Figure V.2.2-2. Profils ToF-SIMS d'ion $^{18}\text{O}^-$ [Cs^+ 0,5 keV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 0,1 pA, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 après 30, 60 et 240 minutes de réoxydation *in situ* d'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température à 325°C, 155 bar, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$ et $\text{p}(\text{H}_2) 30 \text{ mL.kg}^{-1}$.

V.2.3. Modélisation à l'aide du modèle permettant la détermination des coefficients de diffusion et d'échange isotopique

Le modèle construit précédemment tenant compte de la diffusion à l'état solide et de l'échange isotopique a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) et le coefficient d'échange isotopique de l'oxygène. Comme précédemment l'Équation V.1.4-5 du paragraphe V.1.1.1 a été utilisée pour ajuster les profils ToF-SIMS normalisés de l'oxygène 18 pour différents temps de réoxydation. Les résultats sont présentés sur les Figure V.2.3-1 et Figure V.2.3-2 pour des temps de réoxydation de 1 minute et 120 minutes respectivement. Les coefficients de diffusion apparents et d'échange isotopique ont été déterminés pour des temps d'oxydation compris entre 1 minute et 240 minutes. Les résultats sont présentés sur les Figure V.2.3-3 et Figure V.2.3-4.

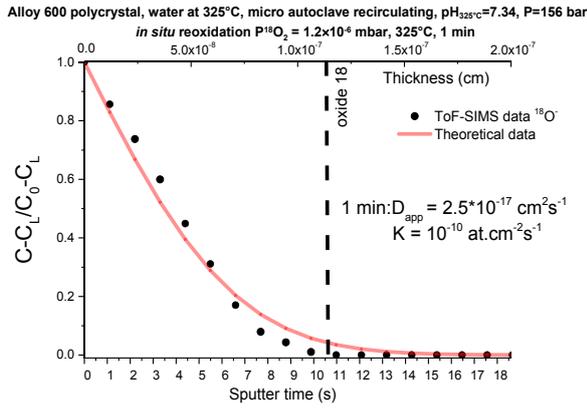


Figure V.2.3-1. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en noir) l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour un temps de réoxydation de 1 minute. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en rouge).

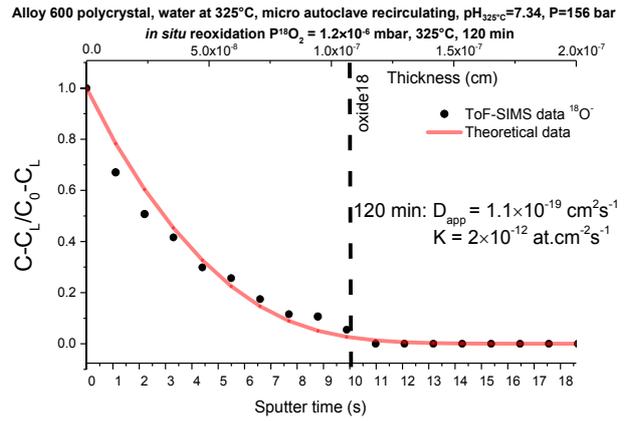


Figure V.2.3-2. Profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en noir) l'alliage 600 polycristallin après exposition à 325°C sous une pression d'oxygène de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour un temps de réoxydation de 120 minutes. L'ajustement du profil ToF-SIMS normalisé du signal $^{18}\text{O}^-$ (en rouge).

En se basant sur le travail mentionné ci-dessus les coefficients de diffusion et d'échange isotopique pour des temps d'oxydation allant de 1 minute jusqu'à 240 minutes ont été déterminés (cf. Figure V.2.3-3 et Figure V.2.3-4).

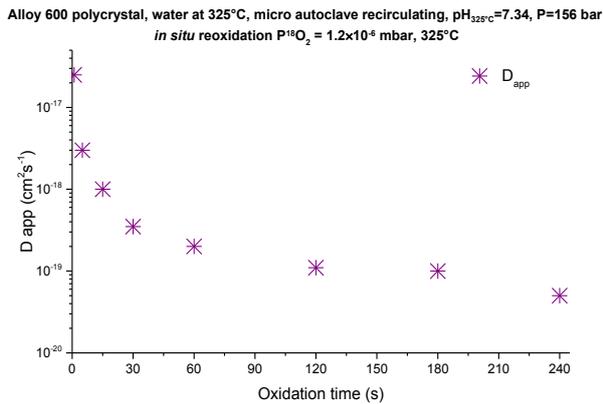


Figure V.2.3-3. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope oxygène 18 entre 1 et 240 minutes de réoxydation (325°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar).

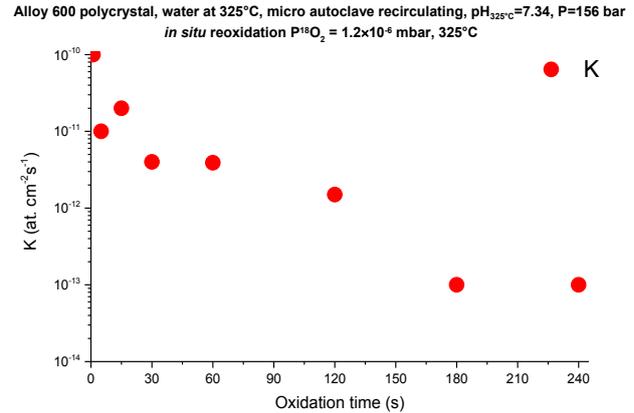


Figure V.2.3-4. Evolution du coefficient d'échange isotopique en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'isotope oxygène 18 entre 1 et 240 minutes de réoxydation (325°C et à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar).

La conclusion est que le modèle raffiné permet de modéliser les courbes expérimentales ToF-SIMS du signal $^{18}\text{O}^-$. Ainsi il a été possible de définir les coefficients de diffusion et d'échange isotopique pour différents temps de réoxydation. La variation du coefficient de diffusion avec le temps d'oxydation est associée à des mécanismes de transport des espèces anioniques à travers la couche d'oxyde mais également à la modification de la nature de l'oxyde avec l'augmentation du temps de réoxydation (cf. Chapitre IV Cr_2O_3 vers NiCr_2O_4).

La valeur du coefficient d'échange isotopique est du même ordre de grandeur entre 1 et 120 minutes d'oxydation par rapport aux coefficients déterminés sur des échantillons préoxydés en milieu gazeux.

Elle est de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-11} $\text{at.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Pour les temps longs de réoxydation (au-delà de 180 minutes) la valeur du coefficient de diffusion continue de diminuer pour atteindre 10^{-13} $\text{at.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

V.3. Comparaison des coefficients de diffusion avec ceux publiés dans la littérature

Les ajustements obtenus à partir des données expérimentales permettent d'obtenir le coefficient de diffusion dans différentes conditions d'oxydation (cf. Figure V.3-1) : réoxydation *in situ* de l'oxyde préalablement formé *in situ* dans le ToF-SIMS et la réoxydation *in situ* de l'oxyde préalablement formé dans l'eau à haute température.

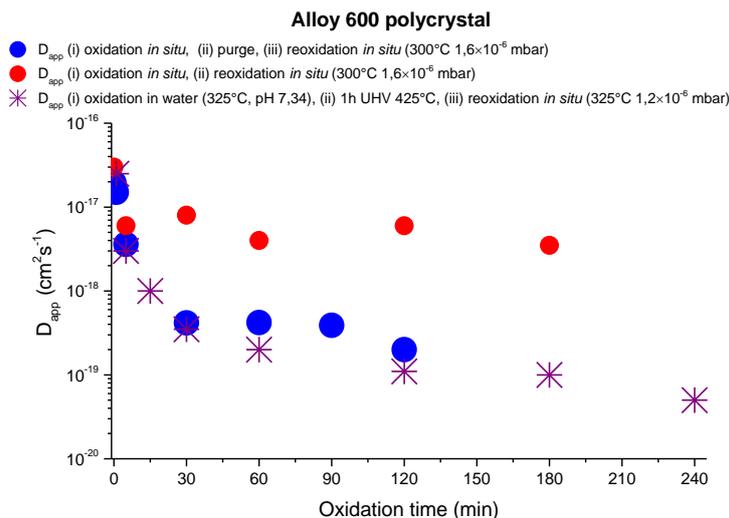


Figure V.3-1. Evolution du coefficient de diffusion apparent en fonction du temps d'oxydation, déterminée à partir des profils ToF-SIMS normalisés de l'ion $^{18}\text{O}^-$ entre 1 et 240 minutes de réoxydation, pour différentes épaisseurs du film d'oxyde préalablement formé par préoxydation de l'alliage 600 polycristallin dans l'eau à haute température et la réoxydation à la température de 325°C *in situ* à la pression $P^{18}\text{O}_2 = 1,2 \times 10^{-6}$ mbar à 300°C.

Les ajustements des profils ToF-SIMS de l'oxygène 18 lors des réoxydations pour différentes conditions de préoxydation (réoxydation d'oxydes formés dans l'oxygène gazeux et réoxydation d'oxydes formés dans l'eau à haute température) montrent que les coefficients de diffusion apparents sont cohérents entre eux et en accord avec les données publiées [41][49][159].

En utilisant deux modèles indépendants (modèle de Crank et modèle prenant en compte l'échange isotopique (cf. paragraphe V.1.1.1) et pour des oxydes formés de deux façons différentes (réoxydation d'oxydes formés *in situ* en milieu gazeux et réoxydation d'oxyde formé dans l'eau à haute température), il est constaté que le coefficient de diffusion est en évolution et décroît avec l'avancement de l'oxydation, comme le montre la Figure V.3-1. Il se stabilise aux temps longs de réoxydation. Pour des temps très courts d'oxydation, la réoxydation démarre par la diffusion de l'oxygène *via* les courts-circuits de diffusion de la couche d'oxyde. La valeur du coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-17} cm^2s^{-1} sur monocristal d'orientation (111) d'alliage 600, comme déterminée précédemment par F. Jambon *et al.* [15][159] et par Lefaix-Jeuland [49] (cf. Tableau V.3-1). La valeur du coefficient de diffusion évolue vers des valeurs de l'ordre de 5×10^{-18} cm^2s^{-1} pour des temps plus longs de réoxydation sur polycristallin de même alliage, en bon d'accord avec le coefficient de diffusion déterminé par Marchetti-Sillans [41] (cf. Tableau V.3-1).

Une différence a été observée sur la valeur du coefficient de diffusion (pour les temps longs) en fonction du protocole de réoxydation. Dans le cas où l'échantillon subit, du fait de la purge de la ligne à 280°C, un recuit sous UHV de 30 minutes environ avant réoxydation, la valeur du coefficient de diffusion est plus faible (10^{-19} cm^2s^{-1}) en comparaison avec le coefficient de diffusion déterminé en

l'absence de purge (réoxydation immédiate) où il est de $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Lors de la purge la composition chimique du substrat se modifie, la nature chimique de l'oxyde formé au cours de l'oxydation est donc différente de celle observée « avec purge ». De plus, il est possible que les grains d'oxyde formés à l'interface métal/oxyde durant la préoxydation coalescent réduisant ainsi la densité de joints de grains de l'oxyde, à l'origine de la diminution du coefficient de diffusion apparent dans l'oxyde.

Dans le Tableau V.3-1 sont présentées en rouge les valeurs des coefficients de diffusion apparents obtenus par les deux modèles : modèle de Crank [96] et modèle raffiné (présenté précédemment dans ce travail) et en vert les données extraites de la littérature. Il est important de rappeler que ne sont considérés ici que les temps extrêmement courts de réoxydation ($< 1\text{s}$), la diffusion de l'oxygène se fait principalement par les courts-circuits de diffusion ($D_{\text{Court-Circuit}}$). Au contraire, pour des temps plus longs (à partir de 5 minutes), un coefficient de diffusion apparent (D_{apparent}) est déterminé (cf. Tableau V.3-1) où la diffusion est le résultat du transport des espèces *via* le volume et les courts-circuits.

Tableau V.3-1. Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion calculés dans ce travail avec ceux de la littérature.

Type de préoxydation	Conditions de réoxydation	Matériaux	$D_{\text{apparent}} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	$D_{\text{Court-Circuit}} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	$D_{\text{bulk}} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	Réf
Eau haute température H_2^{16}O , 406 h, 325°C	325°C dans 20% H_2^{18}O 144 h	Alliage 600, poly	5×10^{-18}	10^{-17}	8×10^{-22}	[41] [42]
Eau haute température H_2^{16}O , 506 h, 325°C	325°C dans 20% H_2^{18}O 9 h	Alliage 600, mono d'orientation (111)	-	$4,6 \times 10^{-17}$	-	[159] [15]
Eau haute température H_2^{16}O , 88-190 h 325°C	325°C dans 20% H_2^{18}O , 24 h	Alliage 690, poly	-	2×10^{-17}	-	[49]
Milieu gazeux $^{16}\text{O}_2$ 180 min 300°C	280°C dans $^{18}\text{O}_2$ (1s) – phase de recuit entre oxydation et réoxydation	Alliage 600, poly	-	2×10^{-17}	-	Ce travail
Milieu gazeux $^{16}\text{O}_2$ 180 min 300°C	300°C dans $^{18}\text{O}_2$ (180 min) – phase de recuit entre oxydation et réoxydation	Alliage 600, poly	2×10^{-19}	-	-	Ce travail
Milieu gazeux $^{16}\text{O}_2$ 180 min 300°C	300°C dans $^{18}\text{O}_2$ (1s)	Alliage 600, poly	-	$1,2 \times 10^{-17}$	-	Ce travail
Milieu gazeux $^{16}\text{O}_2$ 180 min	300°C dans $^{18}\text{O}_2$ (180 min)	Alliage 600, poly	$\sim 5 \times 10^{-18}$	-	-	Ce travail
Eau haute température H_2^{16}O 8 min 325°C	325°C dans $^{18}\text{O}_2$ (240 min) – phase de recuit entre oxydation et réoxydation	Alliage 600, poly	$3,5 \times 10^{-19}$	-	-	Ce travail

A partir de ces travaux, il a été estimé que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les court-circuit de diffusion de la couche d'oxyde est de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ sur un échantillon préoxydé en phase gazeuse à haute température. La présence ou l'absence de purge, c'est-à-dire une phase de recuit entre la préoxydation et la réoxydation, n'a pas d'effet sur la valeur de ce coefficient de diffusion. La valeur obtenue pour le coefficient de diffusion dans les court-circuit est en accord avec celles publiées dans la littérature sur alliage 600 polycristallin par Marchetti-Sillans [41][42] et sur alliage monocristallin par F. Jambon *et al.* [15][159].

Pour des temps plus longs d'oxydation, le coefficient de diffusion apparent obtenu sans purge est de l'ordre $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les données obtenues sur l'alliage 600 polycristallin par Marchetti-Sillans [41][42]. Par contre, la purge conduisant à une phase de recuit

entre l'étape de préoxydation et celle de réoxydation conduit à des valeurs plus faibles de l'ordre de $10^{-19} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ que ce soit sur un échantillon préoxydé dans l'eau à haute température ou en phase gazeuse à haute température. Cela pourrait être le résultat de la modification de la composition chimique du substrat et donc de la nature chimique de l'oxyde formé et/ou de la diminution de la densité de joints de grains de l'oxyde du fait de la coalescence des grains de l'oxyde.

CHAPITRE VI. Pénétration de l'hydrogène au cours de l'oxydation

Les chapitres précédents ont apporté des éléments de compréhension du mécanisme de croissance des couches d'oxyde lors de l'exposition des alliages à base nickel au milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Dans ce court chapitre on s'intéressera au devenir de l'hydrogène provenant de la réaction cathodique associée à l'oxydation de l'alliage.

VI.1. Etat de l'art

Les travaux de Rios [6], suggèrent que l'hydrogène absorbé provient majoritairement de la réaction cathodique de réduction de l'eau associée à la réaction de corrosion. Dans ces travaux, des dosages de l'hydrogène absorbé ont été réalisés sur des éprouvettes de traction en alliage 600 sollicitées en milieu primaire hydrogéné. Rios observe que la quantité d'hydrogène absorbée dépend très peu de la suppression d'hydrogène gazeux, mais augmente significativement avec la contrainte maximale appliquée et la déformation, pour les éprouvettes ayant fissuré. Au contraire, les éprouvettes n'ayant pas fissuré contiennent une quantité très faible et constante d'hydrogène, quelle que soit la contrainte maximale appliquée [6]. Ces résultats suggèrent donc (i) que l'hydrogène ne rentre au sein du matériau qu'après amorçage de la fissuration et (ii) que la source principale d'hydrogène est associée à la réaction de corrosion (l'hydrogène généré lors de la repassivation en fond de fissure est absorbé par l'alliage). Ce résultat confirme ainsi le rôle important de l'oxyde comme barrière à la pénétration d'hydrogène dans l'alliage.

Dans le travail de Jambon [159] les essais de réoxydation de l'oxyde formé préalablement dans l'eau à haute température visent à déterminer la source principale de l'hydrogène absorbé dans l'alliage base nickel monocristallin. Deux types d'essais ont été réalisés. Ils consistent en l'exposition d'échantillons d'alliage 600 pendant 45 heures à : (i) un milieu primaire dont l'eau est remplacée par de l'eau deutérée $D_2^{16}O$ (pureté 99,97%) pressurisée par de l'hydrogène gazeux (H_2), ou (ii) un milieu primaire avec $H_2^{16}O$ pressurisé par du deutérium gazeux (D_2) (pureté 99,9%). L'analyse SIMS de ces échantillons permet d'évaluer la part d'hydrogène absorbé liée à la concentration en H_2 dissous de celle liée à la réduction cathodique des protons de l'eau à la surface. Le travail de Jambon [159] montre, à partir de mesures SIMS, que l'origine principale de l'hydrogène absorbé par l'alliage 600 corrodé en milieu primaire est la dissociation des molécules d'eau lors de la formation du film d'oxyde. Néanmoins, la contribution de l'hydrogène de suppression ne peut pas être exclue. Avant de pénétrer dans l'alliage, l'hydrogène doit donc diffuser à travers la couche d'oxyde présente à la surface.

VI.2. Evolution du modèle MSL pour tenir compte de l'hydrogène

Au cours d'un processus électrochimique, les potentiels sont imposés par l'égalité des courants des réactions anodique (oxydation) et cathodique (réduction). L'ionisation du chrome dépend de l'acidité et du caractère oxydo-réducteur du milieu [160]. En prenant en compte les conditions du milieu dans lequel nos expériences sont réalisées (température $325^\circ C$, $pH_{325^\circ C} = 7,34$) et la composition du substrat, la réaction anodique correspond à l'équation suivante:



La réaction cathodique dépend aussi des conditions du milieu : en milieu aéré, il s'agit de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau (cf. Tableau VI.2-1 milieu aéré), tandis qu'en milieu désaéré, il s'agit de la réduction de l'eau à la surface (cf. Tableau VI.2-1 milieu désaéré).

Tableau VI.2-1. Réaction cathodique en fonction du milieu.

	Milieu aéré		Milieu désaérée	
Milieu acide :	$\frac{1}{2}O_2^{(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Équation VI.2-2	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^{(g)}$	Équation VI.2-3
Milieu neutre ou basique :	$\frac{1}{2}O_2^{(g)} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	Équation VI.2-4	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2^{(g)} + 2(OH)^-$	Équation VI.2-5

En prenant en compte les conditions du milieu dans nos expériences (température 325°C, O₂ < 5 ppb (milieu désaérée), pH_{325°C} = 7,34) on conclut que la réaction cathodique correspond à la réaction donnée dans l'Équation VI.2-5 c'est-à-dire la réaction cathodique en milieu neutre ou basique désaéré. L'égalité des courants entre les deux demi-réactions impose des différences de potentiel électrique entre les zones anodiques (cf. Équation VI.2-1) et les zones cathodiques (cf. Équation VI.2-5). Entre chacune des deux zones, le transport d'espèces chargées est effectué. Celui-ci déterminera la cinétique de croissance de l'oxyde comme le montre le modèle MSL (cf. paragraphe I.3.3). Donc, d'après le modèle théorique MSL il existe un lien étroit entre la quantité d'oxyde formé et la quantité d'hydrogène produite. A partir des travaux déjà réalisés au laboratoire PCS lors de la conception du modèle généralisé et en prenant en compte les réactions de réduction de l'eau (cf. Figure I.3.1-1 réactions e, g et h), il apparaît que le flux d'hydrogène lié à la formation de la couche d'oxyde de Cr (dont une partie pourrait pénétrer dans le matériau) s'exprime ainsi:

$$|J_{H/Cr}| = 3J_{I_{Cr}^{3+}} - 3J_{V_{Cr}^{3+}} + 2J_{V_{\ddot{O}}} \quad \text{Équation VI.2-6}$$

Cette expression du flux d'hydrogène ne prend pas en considération l'oxydation des espèces Fe et Ni qui, par hypothèse du modèle, ne participent pas à la croissance de l'oxyde et sont immédiatement relâchées en solution sous les formes Fe²⁺ et Ni²⁺. Les électrons (e⁻) ainsi produits (2 e⁻/atome de Fe ou Ni) vont également entraîner la réduction de l'eau participant ainsi à la production d'hydrogène.

Pour inclure la part d'hydrogène provenant de la dissolution du Fe et du Ni, on considère, dans ce modèle, que la fraction de Fe et de Ni relâchée correspond à la fraction de Cr oxydé pondérée par le rapport atomique de ces espèces dans l'alliage. En considérant l'alliage 600 dont la composition chimique est la suivante, 72% at. de Ni, 18% at. de Cr et 10%at. de Fe et en considérant également que les degrés d'oxydation du Cr oxydé, du Fe et du Ni relâchées sont de +III, +II et +II, respectivement, on peut établir les flux d'hydrogène liés à la dissolution du Fe et du Ni dans le milieu. Ils s'expriment comme :

$$|J_{H/Ni}| = \frac{72}{18} \times \frac{2}{3} |J_{H/Cr}| \quad \text{Équation VI.2-7}$$

$$|J_{H/Fe}| = \frac{10}{18} \times \frac{2}{3} |J_{H/Cr}| \quad \text{Équation VI.2-8}$$

Le flux total d'hydrogène s'exprime donc comme :

$$|J_H| = J_{H/Cr} + J_{H/Ni} + J_{H/Fe} = 4,01 |J_{H/Cr}| \quad \text{Équation VI.2-9}$$

On peut exprimer le flux d'hydrogène pénétrant dans l'oxyde ou l'alliage :

$$J_H^{entrée} = \alpha J_H \quad \text{Équation VI.2-10}$$

et le flux de dihydrogène gazeux dégagé dans la solution :

$$J_{H_2} = \frac{1}{2}(1 - \alpha)J_H \quad \text{Équation VI.2-11}$$

Avec,

$J_{I_{Cr}^{3+}}$	flux des interstitiels de cations dans le sous-réseau d'oxyde	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_{V_{Cr}^{3+}}$	flux des lacunes cationiques dans le sous-réseau d'oxyde	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_{V_{O}}$	flux des lacunes d'oxygène dans le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_{H/Cr}$	flux d'hydrogène associé à la réaction d'oxydation du Cr	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_{H/Ni}$	flux d'hydrogène associé à la dissolution du Ni	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_{H/Fe}$	flux d'hydrogène associé à la dissolution du Fe	$[m^{-2}s^{-1}]$
J_H	flux total d'hydrogène	$[m^{-2}s^{-1}]$
$J_H^{entrée}$	flux d'hydrogène introduit dans le système oxyde sur alliage	$[m^{-2}s^{-1}]$
J_{H_2}	flux sous forme dihydrogène gazeux	$[m^{-2}s^{-1}]$
α	coefficient de pénétration de l'hydrogène ($0 \leq \alpha \leq 1$) (rapport entre l'hydrogène ayant pénétré dans le système et l'hydrogène total produit lors de l'oxydation du chrome)	

VI.2.1. Application du modèle MSL intégrant la pénétration de l'hydrogène aux résultats d'oxydation publiés

Le code intègre numériquement l'Équation VI.2-9 en se basant sur la somme des flux des défauts (majoritaires et minoritaires). Ces flux étant optimisés à l'aide de la méthode explicite de Runge Kutta d'ordre 2 (RK2) (cf. Annexe 4). La Figure VI.2.1-1 montre le meilleur ajustement de la croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température [47] à l'aide du modèle MSL [87]. Les figures VI.2.1-2 et VI.2.1-3 montrent les flux des espèces chargées participant à la croissance de l'oxyde ($J_{V_{O}}$, $J_{M_{Cr}}$ et $J_{I_{Cr}}$). La Figure VI.2.1-2 présente l'intégration du calcul théorique de la production maximale ($\alpha = 1$) d'hydrogène lors de la croissance de la couche d'oxyde par le modèle MSL. Sur la Figure VI.2.1-3, un coefficient de pénétration arbitraire ($\alpha = 0, 1$) a été utilisé pour calculer le flux de pénétration de l'hydrogène dans le matériau.

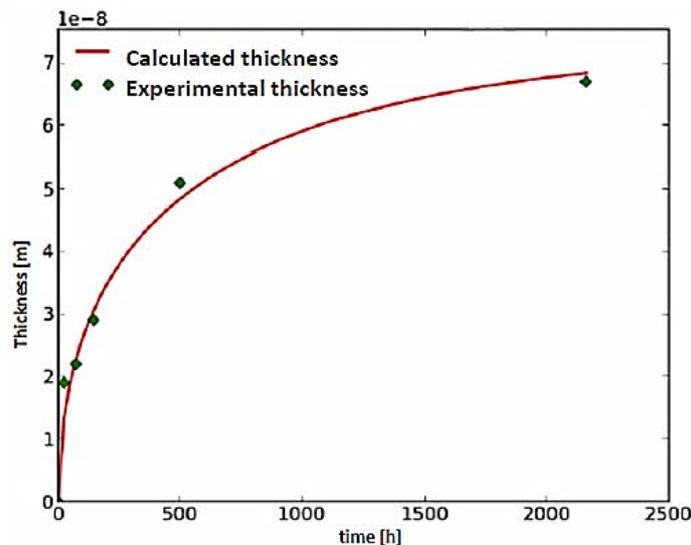


Figure VI.2.1-1. Cinétique de croissance du film d'oxyde de l'alliage 690 en boucle Titane [47] ajustement par le model MSL [87].

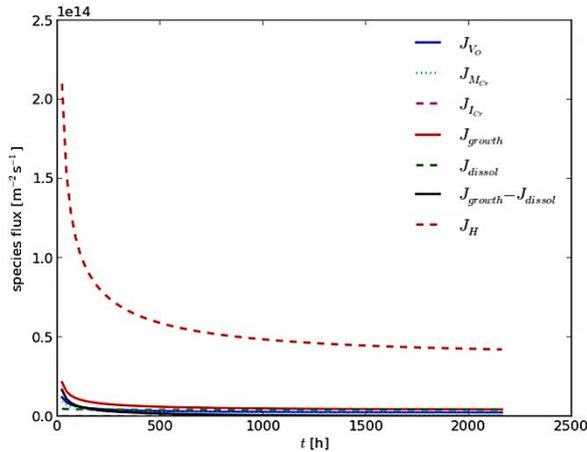


Figure VI.2.1-2. Calcul théorique de la production d'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 690 dans la boucle Titane [47], avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 1$ [87].

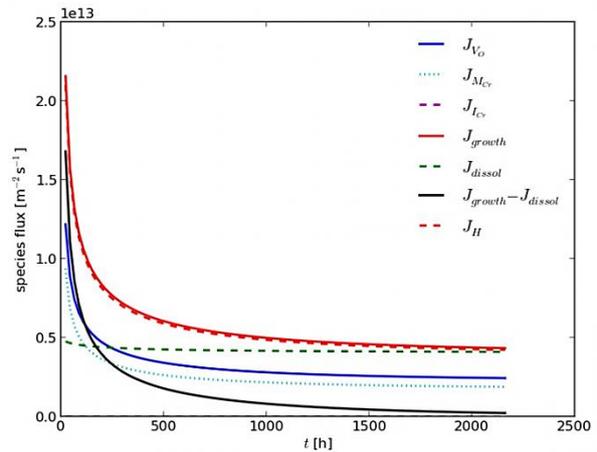


Figure VI.2.1-3. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 690 dans la boucle Titane [47], avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 0,1$ [87].

VI.3. Expériences dans D₂O et observation par ToF-SIMS

Les échantillons d'alliage 600 polycristallin préalablement polis miroir (cf. Figure II.1.1.1-1) ont été oxydés dans la boucle Titane dans un milieu simulant le fluide primaire des centrale REP. La composition chimique du milieu, donnée au paragraphe II.3.2.1, est modifiée puisque D₂O (9% at.) est introduit dans la boucle Titane. Les caractérisations des oxydes ainsi formés ont été réalisées par spectrométrie ToF-SIMS. L'épaisseur et la composition chimique de la couche d'oxyde pour un temps d'oxydation de 100 heures ont pu être déterminées, et sont présentées dans la suite de ce paragraphe.

La Figure VI.3-1 présente le profil ToF-SIMS caractéristique de l'échantillon oxydé 100 heures. Bien que la surface soit rugueuse ce profil ToF-SIMS peut être décomposé en trois régions : (i) une première région comprise entre 0 et 13s de décapage ionique, caractérisée par un signal intense des ions FeO₂⁻ et NiO⁻. A partir de 13s de décapage, soit ~ 0,4nm, on quitte la première région pour entrer dans (ii) la deuxième région qui est caractérisée par une diminution lente du signal FeO₂⁻ alors que les signaux CrO₂⁻ continuent d'augmenter pour atteindre leur maximum d'intensité après environ 17s de décapage soit ~ 0,7 nm d'épaisseur. La deuxième région correspond donc à la formation d'une couche interne riche en chrome et nickel. Ensuite lorsque l'on continue à décaper plus profondément dans le matériau, on entre dans (iii) la troisième région qui est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes (MO₂⁻, MO⁻, O⁻) concomitante avec l'augmentation progressive du signal Ni₂⁻ caractéristique du substrat métallique qui atteint son maximum d'intensité après ~58s de décapage, soit ~ 2,3 nm, indiquant ici la position de l'interface métal/oxyde.

A partir de ces profils ToF-SIMS, on observe qu'après 100 heures d'oxydation, la couche d'oxyde est duplex avec une couche externe riche en nickel et fer, très hydratée comme l'indique le signal OH⁻ et une couche interne riche en chrome et nickel. Afin de déterminer la nature des espèces composant ces couches, il est nécessaire de se référer à nouveau aux travaux de Mazenc [21][22]. On observe qu'après 100 heures d'oxydation, le signal NiCrO⁻ présente un maximum d'intensité dans l'oxyde interne. La présence de ce signal, bien que de faible intensité, semble indiquer que la couche interne d'oxyde riche en chrome contiendrait des îlots de chromite de nickel (NiCr₂O₄).

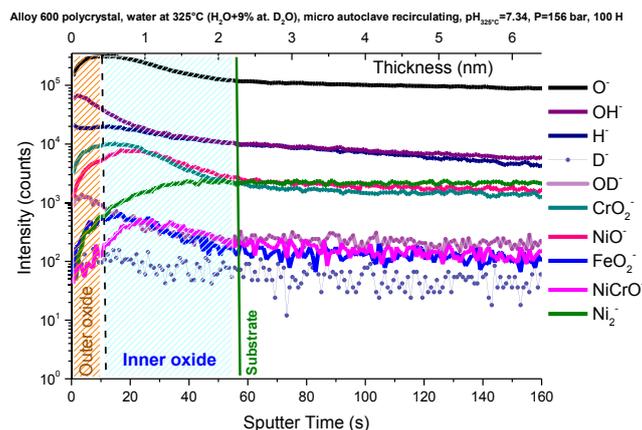


Figure VI.3-1. Profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 100 heures d'oxydation dans l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ 9% at.) à haute température (325°C , 155 bar, H_2 30 mL.kg⁻¹ (TPN), $\text{O}_2 < 5$ ppb, $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,34$).

La couche d'oxyde ayant été caractérisée, on s'intéresse maintenant aux signaux caractéristiques des ions deutérium (cf. Figure VI.3.-2). La montre deux profils de l'ion D^- obtenus sur l'alliage 600 polycristallin pour 100 heures d'oxydation dans la boucle Titane dans H_2O et dans $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ (9 at.%). Sur la Figure VI.3.-2 a été observé l'absence totale du signal D^- lorsque l'échantillon est oxydé dans H_2O pur. Au contraire, lors de l'oxydation dans $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ (9 at.%), le signal D^- est présent dans la couche d'oxyde et semble également être présent en faible concentration dans le substrat métallique (comme l'indique la persistance de la diminution du signal après l'interface métal/oxyde). Ceci indique qu'il y a pénétration d'hydrogène au cours de l'oxydation de l'alliage. L'hydrogène peut (i) diffuser à travers la couche d'oxyde depuis l'interface milieu/oxyde où il est produit ou (ii) être piégé dans la couche d'oxyde au cours de la formation de celle-ci. Afin d'estimer le taux α de pénétration d'hydrogène, il serait nécessaire d'obtenir des données quantitatives de la concentration de deutérium dans l'oxyde, ce qui n'est pas possible directement à partir des analyses ToF-SIMS. Des mesures complémentaires visant à quantifier la quantité de deutérium sont prévues (analyse par faisceau d'ions de haute énergie).

En conclusion les expériences de traçage isotopique entreprises ont permis de démontrer qu'aux temps d'oxydation considérés, la pénétration de l'hydrogène produit par la réaction cathodique est observée dans une couche d'oxyde au cours de l'oxydation de l'alliage 600 dans un milieu simulant le milieu primaire. Il existe donc bien une corrélation entre la croissance de la couche d'oxyde et la pénétration d'hydrogène dans le matériau.

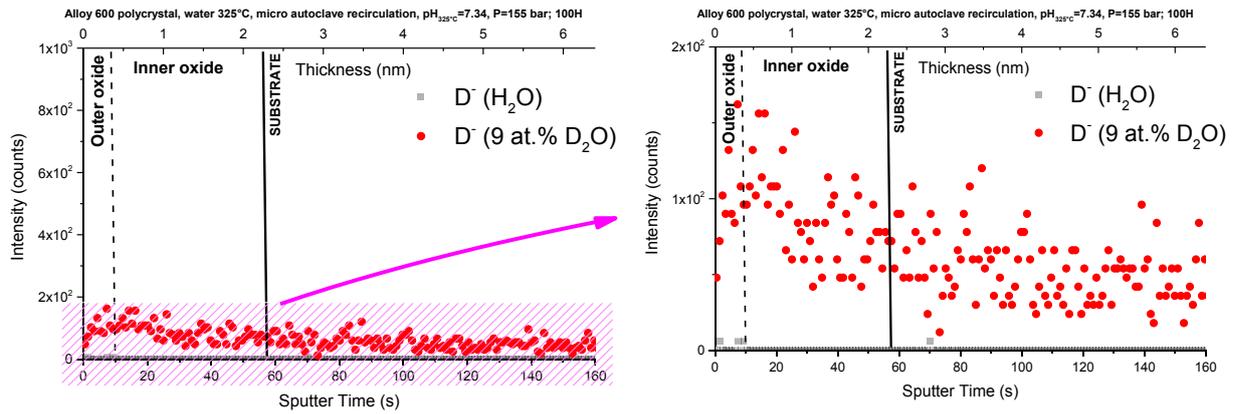


Figure VI.3-2. Profils ToF-SIMS de l'ion D^- [Cs^+ 0,5 keV, 29 nA, $300 \times 300 \mu m^2$, Bi⁺ HC-BUNCHED, 1,2 pA, $100 \times 100 \mu m^2$] obtenus sur l'alliage 600 polycristallin après 100 heures d'oxydation dans l'eau à haute température ($325^\circ C$, 155 bar, H_2 30 mL.kg⁻¹ (TPN), $O_2 < 5$ ppb, pH $_{325^\circ C} = 7,34$) sans D_2O (gris) et avec D_2O 9 at.% (rouge).

VI.4. Application du modèle MSL avec pénétration de l'hydrogène aux résultats d'oxydation obtenus dans ce travail

Les données expérimentales ont été ajustementées par modèle MSL modifié (cf. Figure VI.4-1), qui intègre numériquement l'équation donnant le flux d'hydrogène produit (J_H) en se basant sur la somme des flux des défauts anioniques, majoritaires (J_{V_o} avec $D_{app} = 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), et cationiques, minoritaire ($J_{M_{Cr}}$ et $J_{I_{Cr}}$) (cf. Figure VI.4-2). La Figure VI.4-2 présente l'intégration du calcul théorique de la production maximale ($\alpha = 1$) d'hydrogène lors de la croissance de la couche d'oxyde par le modèle MSL. Sur la Figure VI.4-3 on a pris arbitrairement un coefficient de pénétration α de l'hydrogène égal à 0,1. On considère donc ici que seul 10% de l'hydrogène produit (par réaction cathodique) lors de la croissance de la couche d'oxyde pénètre dans le matériau. Les 90% restant s'échappent dans l'eau sous forme de H_2 . Comme nous l'avons indiqué précédemment une calibration de ce taux de pénétration α nécessite une quantification des profils expérimentaux obtenues par ToF-SIMS.

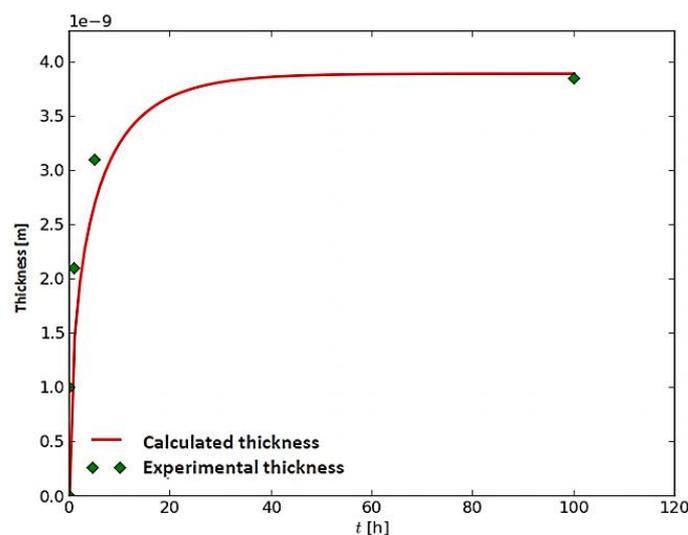


Figure VI.4-1. Cinétique de croissance du film d'oxyde sur l'alliage 600 polycristallin oxydé dans l'eau à haute température ($325^\circ C$, 155 bar, H_2 30 mL.kg⁻¹ (TPN), $O_2 < 5$ ppb, pH $_{325^\circ C} = 7,34$).

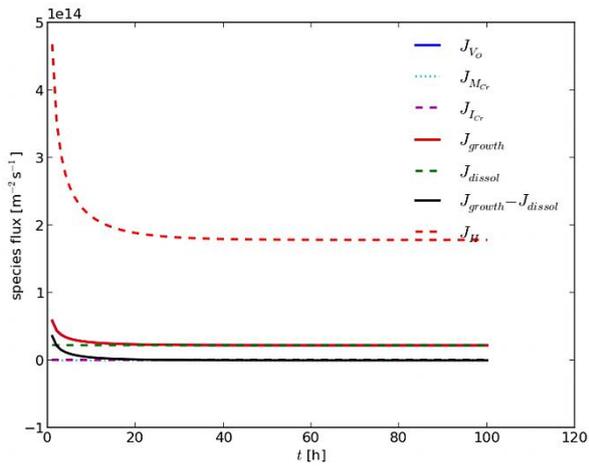


Figure VI.4-2. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H₂ 30 mL.kg⁻¹ (TPN), O₂ < 5 ppb, pH_{325°C} =7,34), avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 1$.

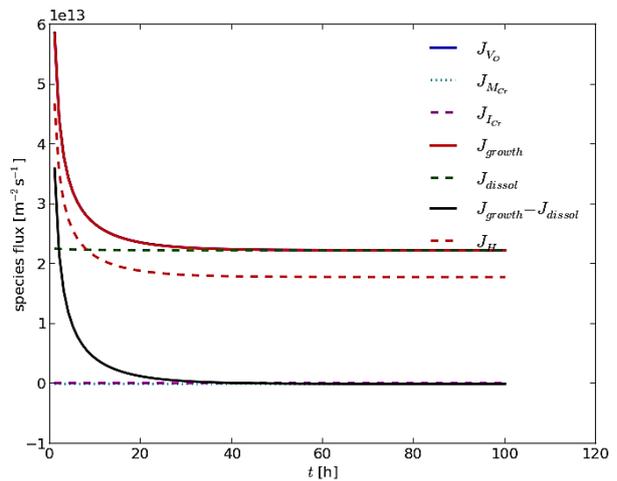


Figure VI.4-3. Calcul théorique de la pénétration de l'hydrogène lors de la formation du film d'oxyde sur un alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température (325°C, 155 bar, H₂ 30 mL.kg⁻¹ (TPN), O₂ < 5 ppb, pH_{325°C} =7,34), avec un coefficient de pénétration d'hydrogène $\alpha = 0,1$.

L'analyse ToF-SIMS d'échantillons oxydés dans l'eau à haute température en présence de D₂O (9%at.) montre la présence de deutérium dans la couche d'oxyde et, sans doute, dans le substrat métallique. Les expériences de traçage isotopique menées dans ce travail ont permis de démontrer qu'aux temps d'oxydation considérés (100h), l'hydrogène produit par la réaction cathodique, est observé dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 au cours de l'oxydation dans un milieu simulant le milieu primaire. Le modèle théorique MSL a été modifié pour prendre en compte la quantité totale d'hydrogène issu de la demi-réaction cathodique de réduction de l'eau. Il a été testé sur les données expérimentales obtenues au cours de ce travail. La détermination du coefficient de pénétration de l'hydrogène nécessite des expérimentations complémentaires afin de calibrer quantitativement le signal D- mesuré par ToF-SIMS.

CONCLUSIONS

Il est très important de pouvoir prévoir la durée de vie des composants des centrales REP, en particulier celle des générateurs de vapeur. De nombreux travaux ont été menés pour comprendre les mécanismes de détérioration des composants par corrosion sous contrainte. A l'heure actuelle ces mécanismes restent assez mal connus. La couche d'oxyde est un facteur majeur. Il est donc nécessaire de caractériser finement la composition, la stratification et la cinétique de croissance de ces couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température.

Dans ce contexte, des couches d'oxydes formées sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température (325°C) ont été caractérisées et leur cinétique de croissance a été déterminée. Une boucle à recirculation simulant le milieu primaire à haute pression (155 bar) a été utilisée pour préparer ces échantillons. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des couches d'oxyde modèles, formées *in situ* dans les bâtis XPS et ToF-SIMS en milieu gazeux à 300°C sous faible pression d'oxygène.

Que l'échantillon soit oxydé dans l'eau à haute température ou sous faible pression d'oxygène à la même température, la couche d'oxyde présente une structure duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en nickel et en fer. En ce qui concerne la couche interne, elle est de composition Cr_2O_3 aux temps courts d'oxydation. Aux temps longs d'oxydation, la couche interne s'enrichit en Ni et évolue vers un composé de type NiCr_2O_4 pour un alliage 600 polycristallin (~40% de chrome après 300 minutes d'oxydation). Cette évolution n'est pas observée lors de l'oxydation d'un alliage 600 monocristallin où la composition de la couche interne reste proche de Cr_2O_3 (~90% de chrome après 300 minutes d'oxydation). En ce qui concerne la couche externe, que ce soit sur le polycristal ou le monocristal, elle est constituée de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et Fe_2O_3 lorsque les oxydations sont réalisées dans l'eau à haute température et NiO et Fe_2O_3 pour des oxydations à haute température en milieu gazeux. La couche externe s'enrichit en Ni avec l'augmentation du temps d'oxydation.

Des cinétiques d'oxydation ont été déterminées sur des échantillons oxydés dans l'eau à haute température et sur des échantillons préparés par oxydation en milieu gazeux en mesurant, par ToF-SIMS et XPS, l'épaisseur de la couche d'oxyde pour différents temps d'oxydation. En ce qui concerne les oxydations en milieu gazeux, les échantillons sont oxydés et analysés *in situ*, au cours de l'oxydation, par ToF-SIMS ou oxydés dans le bâti XPS puis analysés après des temps prédéfinis d'oxydation. On observe très peu de différence dans les cinétiques globales d'oxydation dans l'eau à haute température et en phase gazeuse. Sur le polycristal, la croissance de la couche d'oxyde est principalement due à la croissance de la couche interne dans l'eau à haute température alors qu'elle est associée à la croissance des couches interne et externe en milieu gazeux. Nous expliquons cette différence par une dissolution de la couche externe lorsque l'oxydation est réalisée dans l'eau. Sur le monocristal où la composition de la couche interne reste proche de Cr_2O_3 quel que soit le temps d'oxydation, la croissance de la couche d'oxyde est liée majoritairement à la croissance de la couche interne dans l'eau à haute température et dans le milieu gazeux.

Les caractérisations chimiques et les mesures de cinétique obtenues sur les alliages 600 polycristallin et monocristallin montrent l'influence significative des joints de grain du substrat. L'enrichissement en nickel de la couche d'oxyde interne avec le temps d'oxydation est le résultat de l'appauvrissement en chrome du substrat du fait de son oxydation préférentielle aux temps d'exposition courts. Ainsi, l'oxyde de chrome se forme préférentiellement en surface et dans les joints de grain du substrat qui est alors enrichi en nickel à l'interface métal/oxyde. Seul le nickel diffuse de façon significative à travers la couche interne d'oxyde vers la couche externe, conduisant à sa croissance. L'enrichissement en nickel de l'interface métal/oxyde peut être à l'origine de la modification des conditions thermodynamiques au niveau de cette interface conduisant à la transformation de la phase, pour des temps suffisamment longs d'oxydation, de Cr_2O_3 en NiCr_2O_4 . Ces résultats montrent que l'oxydation en milieu gazeux à 300°C est un bon modèle pour simuler l'oxydation en milieu primaire.

L'oxyde ayant été caractérisé (composition, structure, cinétique), la suite du travail a consisté en la détermination des mécanismes de croissance des couches d'oxyde. Une méthodologie originale a été

mise au point à l'aide du ToF-SIMS pour déterminer les mécanismes de transport des espèces. Pour ce faire, des échantillons préalablement oxydés en phase gazeuse ou dans l'eau à haute température, sont, dans une deuxième étape, réoxydés *in situ* dans le bâti ToF-SIMS à haute température, sous basse pression d'oxygène isotopique ^{18}O . Les résultats montrent que la croissance de l'oxyde est localisée à l'interface métal/oxyde, et que c'est donc la diffusion des anions O^{2-} qui contrôle la croissance de l'oxyde. De plus, les profils ToF-SIMS de l'oxygène isotopique ^{18}O indiquent (i) que l'échange isotopique s'effectue à la surface de la couche d'oxyde préalablement formée et (ii) qu'il y a présence simultanée des phénomènes d'échange isotopique et d'oxydation. Pour déterminer le coefficient d'échange isotopique et le coefficient de diffusion, un modèle approprié a été développé en considérant, dans l'équation de Fick, l'échange isotopique.

A partir de nos travaux, nous avons pu estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les courts-circuits de diffusion. Il est de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ sur un échantillon préoxydé en phase gazeuse à haute température. Pour des temps plus longs d'oxydation, le coefficient de diffusion apparent obtenu est de l'ordre de $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Cette différence est attribuée à la modification de la composition chimique de la couche d'oxyde interne avec le temps d'oxydation (Cr_2O_3 vers NiCr_2O_4).

Le devenir de l'hydrogène provenant de la réaction cathodique associée à l'oxydation anodique de l'alliage a aussi été considéré. À cette fin, la mise en œuvre de techniques de traçage isotopique du deutérium couplées à des analyses par spectrométrie ToF-SIMS a permis d'identifier la source principale de l'hydrogène adsorbé en milieu primaire des REP. Des échantillons d'alliage 600 ont été exposés à un milieu primaire dont l'eau est partiellement remplacée par de l'eau deutérée D_2^{16}O pressurisée par de l'hydrogène gazeux (H_2). L'analyse ToF-SIMS de ces échantillons met en évidence la présence du deutérium dans l'oxyde. L'hydrogène formé à la surface de l'oxyde pénètre donc dans l'oxyde. La pénétration de l'hydrogène dans les alliages à base nickel au cours de leur oxydation dans un milieu simulant le milieu primaire est donc bien associée à la réduction de la molécule d'eau à la surface de l'oxyde, et il existe donc bien une corrélation étroite entre la croissance de la couche d'oxyde et la pénétration d'hydrogène dans le matériau. Le modèle théorique MSL a été modifié pour prendre en compte la quantité d'hydrogène qui pénètre dans l'oxyde. La quantité totale d'hydrogène issu de la demi-réaction cathodique de réduction de l'eau a été calculée. Pour déterminer le coefficient de pénétration de l'hydrogène, des expérimentations complémentaires devront être faites pour calibrer le signal des ions D⁻ mesuré par ToF-SIMS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. BOSCH, "Etude de la relation entre corrosion sous contrainte et fatigue corrosion basse fréquence de l'alliage 600 en milieu primaire des REP.," Université Bordeaux I, 1998.
- [2] H.X. Hu, Y.G. Zheng, and C.P. Qin, "Comparison of Inconel 625 and Inconel 600 in resistance to cavitation erosion and jet impingement erosion," *Nuclear Engineering and Design* 240 (2010) 2721–2730.
- [3] C. Cheung, U. Erb, and G. Palumbo, "Application of grain boundary engineering concepts to alleviate intergranular cracking in Alloys 600 and 690," *Materials Science and Engineering*, A185 (1994) 39-43.
- [4] P.L. Andresen and M.M. Morra, "Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel Alloys in High-Temperature Water," *CORROSION January 2008, Vol. 64, No. 1, pp. 15-29.*
- [5] W.C. Moshier and C.M. Brown, "Effect of Cold Work and Processing Orientation on Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600," *CORROSION—Vol. 56, No. 3, 307-320.*
- [6] Richard RIOS, "Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 (NC15Fe) dans l'eau à haute température," Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (1993).
- [7] P.M. Scott and M. Le Calvar, "Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water.," *Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials In Nuclear Power Systems – Water Reactors, the Mineral, Metals & Materials Society, 1993.*
- [8] P.M. Scott, "An overview of internal oxidation as possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWRs," *Proceedings of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, CA; TMS (1999).*
- [9] G.S. Was, "Grain-Boundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys- A Review," *Corrosion, Volume 46, Number 4 (1990) pp. 319–330.*
- [10] P.L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, and J. Wilson, "Effects of Hydrogen on Stress Corrosion Crack Growth Rate of Nickel Alloys in High-Temperature Water," *CORROSION—Vol. 64, No. 9, 707-720.*
- [11] Truls Norby, "Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation," *JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque C9, supplement au Journal de Physique 111, Volume 3, decembre 1993.*
- [12] Couvant T., "Development of understanding of the interaction between localized deformation and SCC of austenitic stainless steels exposed to primary PWR environment.," *EDF R&D, 2009.*
- [13] DIDIER CARON, "INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DES FISSURES DE CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS L'ALLIAGE 600 EN MILIEU PRIMAIRE DES REACTEURS NUCLEAIRES A EAU SOUS PRESSION," MATERIAUX DE LYON, 2000.
- [14] A. MACHET, "Etudes des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température.," Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, juin 2004.
- [15] Fanny Jambon, Loïc Marchetti, François Jomard, and Jacques Chêne, "Characterisation of oxygen and hydrogen migration through oxide scales formed on nickel-base alloys in PWR primary medium conditions," *Solid State Ionics* 231 (2013) 69 – 73.
- [16] P.M. SCOTT and F. VAILLANT, "History of corrosion and mechanical degradation in operating plants-Plant affected areas and actions. Materials reliability and degradation management issues and associated tools for nuclear power plants.," *Materials Ageing Institute, EDF R&D, Les Renardières, Moret sur loing, France. May 2010.*
- [17] NINA LORHO, "Stress corrosion cracking susceptibility in Alloy 600 with different strain histories," University of Manchester, SCHOOL OF MATERIALS, Materials Performance Centre, 2013.
- [18] L.E. MURR et al., *Metallurgical and Materials Transactions A* volume 42a, November, 2011—349.
- [19] M. P. DEWAR et al., *Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, T6G 2V4, Canada.*
<http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/crystallography/M23C6/index.html>.

- [20] J. CABALLERO HINOSTROZA et al., “Intergranular oxidation of Alloy 600 exposed to simulated PWR primary water,” *Eurocorr* 2014.
- [21] ARNAUD MAZENC, “Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l’industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes.,” Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2013).
- [22] A. Mazenc, A. Galtayries, A. Seyeux, P. Marcus, and S. Leclercq, “ToF-SIMS study of the behavior of thermally oxidized films formed on nickel-based 690 alloy in high-temperature water,” *Surf. Interface Anal.* 2013, 45, 583–586.
- [23] J. C. LANGEVOORT, I. SUTHERLAND, L. J. HANEKAMP, and P. J. GELLINGS, “On the oxide formation on stainless steels AISI 304 and incoloy 800H investigated with XPS,” *Appl. Surf. Sci.*, 28, pp. 167-179, (1987).
- [24] N.S. McINTYRE, D.G. ZETARUK, and D. OWEN, “XPS STUDY OF THE INITIAL GROWTH OF OXIDE FILMS ON INCONEL 600 ALLOY,” *Applications of Surface Science* 2 (1978) 55–73.
- [25] S. GARDEY, “Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes,” Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (1998).
- [26] C. SOUSTELLE and M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI, T. MAGNIN, “PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects, Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors,” Edited by F. P. Ford, S. M. Bruemmer, and G. S. Was, *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, (1999), 105–113.
- [27] A. Machet et al., “XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on nickel-base alloy.,” *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3957-3964.
- [28] T. TERACHI et al., “Influence of dissolved hydrogen on structure of oxide film on alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactors,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 40, No. 7 (July 2003) 509–516.
- [29] J. PANTER, “Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d’amorçage.,” *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2002.
- [30] J. PANTER, B. VIGUIER, J.-M. CLOUÉ, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, E. ANDRIEU, “Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600,” *Journal of Nuclear Materials* 348 (2006) 213–221.
- [31] J. PANTER, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI ET T. MAGNIN, “Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600.,” *In Ninth International Symposium On Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, 1999.
- [32] L. MARCHETTI et al., *Electrochimica Acta*, 55(19):5384–5392, 2010.
- [33] M. SENNOUR et al., “Characterization of the oxide films formed at the surface of Ni-base alloys in pressurized water reactors primary coolant by transmission electron microscopy,” *Materials Science Forums* Vols. 595–598 (2008) 539–547.
- [34] Mohamed Sennour, Loïc Marchetti, Frantz Martin, Stéphane Perrin, Régine Molins, and Michèle Pijolat, “A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor,” *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 147–156.
- [35] F. VAILLANT, “Report “Inventory of Available Materials (Nickel Base Alloys and Stainless Steels),” in EDF/R&D/MAI” April 6 2009.
- [36] F. CARRETTE et al., “Kinetics of corrosion product release from nickel-base alloys corroding in primary water conditions: a new modelling of release,” *In IXth International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor System, Avignon, France, 2002.*
- [37] Jacqueline CABALLERO, Thierry COUVANT, Cécilie DUHAMEL, and Jérôme CREPIN, “Intergranular oxidation of Alloy 600 exposed to simulated PWR primary water.,” *H-T29-2014-06566-EN EDF R&D MATERIALS AND MECHANICS OF COMPONENTS CORROSION AND ELECTROCHEMISTRY Avenue des Renardières - Ecuellen - 77818 MORET SUR LOING CEDEX.*
- [38] Jacqueline Giovanna Caballero Hinostroza, Cécilie Duhamel, Thierry Couvant, and Jérôme Crépin, “INTERGRANULAR OXIDATION OF ALLOY 600 EXPOSED TO SIMULATED

- PWR PRIMARY WATER.,” *17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors August 9-12, 2015, Ottawa, Ontario, Canada 1*.
- [39] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet, and P. Scott, “XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water.,” *Surface and Interface Analysis*, 34:197–200, 2002.
- [40] A. Machet *et al.*, “Kinetics of passivation of a nickel-base alloy in high temperature water,” *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, VOL. 34, 197 (2002).
- [41] Loïc Marchetti-Sillans, “Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanisme,” *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, 2007.
- [42] Loïc Marchetti, Stéphane Perrin, Olivier Raquet, and M. Pijolat, “Corrosion mechanisms of Ni-base alloys in pressurized water reactor primary conditions,” *Materials Science Forum Vols. 595-598 (2008) pp 529-537*.
- [43] L. Marchetti, S. Perrin, and F. Miserque, “Etude par spectroscopie de photoélectrons X de la corrosion généralisée des alliages à base Ni en milieu primaire des réacteurs REP.,” *In Elspec’12*, 2012.
- [44] T. M. Angeliu and G. S. Was, “The effect of chromium, carbon, and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water.,” *Journal of Electrochemical Society*, 140(7):1877–1883, 1993.
- [45] W. Kuang, X. Wu, E-H Han, and J. Rao, “The mechanism of oxide film formation on alloy 690 in oxygenated high temperature water.,” *CORROSION—Vol. 71, No. 6*, 2011.
- [46] F. Carrette, M.C. Lafont, L. Legras, L. Guinard, and B. Pieraggi, “Analysis and TEM examinations of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to PWR environment,” *In 5th International Conference on the Microscopy of Oxydation, volume 20*, 2003.
- [47] F. Carrette, “Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliages 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée,” *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, février 2002.
- [48] F. Carrette, M.C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard, and B. Pieraggi, “Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325C.,” *Surface and Interface Analysis*, 34:135, 2002.
- [49] HÉLÈNE LEFAIX-JEULAND, LOÏC MARCHETTI, STÉPHANE PERRIN, MICHÈLE PIJOLAT, MOHAMMED SENNOUR, and RÉGINE MOLINS, “Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary condition: Influence of subsurface defects.,” *Corrosion Science*, 2011, 53(12), 3914-3922.
- [50] C. Soustelle, P. Combrade, M. Foucault, A. Gelpi, and T. Magnin, “A parametric study of PWSCC of Alloy 600.”
- [51] Wenjun Kuang, Xinqiang Wu, and En-Hou Han, “Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on Alloy 690 in high temperature water,” *Corrosion Science* 69 (2013) 197–204.
- [52] Masashi Watanabe, Toshio Yonezawa, Takahisa Shobu, and Tetsuo Shoji, “In Situ X-Ray Diffraction Measurement Method for Investigating the Oxides Films on Austenitic Stainless Steel in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water,” *CORROSION—OCTOBER 2015*, 1224-1236.
- [53] F. Delabrouille, “Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d’alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu.,” *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, Novembre 2004.
- [54] M. Dupin *et al.*, “Influence du pH sur les propriétés chimiques et structurales des films d’oxyde formés sur l’acier 316L et les alliages 600 et 690 dans les milieux aqueux à haute température.,” *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27(1):19–32, 2002.
- [55] Z. Zhang, J. Wang, E-H Han, and W. Ke, “Influence of dissolved oxygen on oxide films of Alloy 690TT with different surface status in simulated primary water.,” *Corrosion Science*, 53(11):3623–3635, 2011.
- [56] M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, and M. Pijolat, “A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor,” *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 147–156.

- [57] S. E. Ziemniak and M. Hanson, "Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water," *Corrosion Science, Volume 48 (2006) pp.498–521*.
- [58] B. Beverskog and I. Puigdomenech, "Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25 – 300°C," *Corrosion Science, Volume 39, Number 5 (1997) pp. 969–980*.
- [59] Loïc Marchetti, Stéphane Perrin, Olivier Raquet, and M. Pijolat, "Corrosion mechanisms of Ni-base alloys in pressurized water reactor primary conditions," *Materials Science Forum Vols. 595-598 (2008) pp 529-537*, /Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse, CEA Saclay.
- [60] L. MARCHETTI-SILLANS, "Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes," *Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne (30 novembre 2007)*.
- [61] A. LOUCIF, "Caractérisation photo électro chimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée," Thèse, 2012.
- [62] R. Mendonça, R.-W. Bosch, W. Van Renterghem, M. Vankeerberghen, and C. de Araújo Figueiredo, "Effect of temperature and dissolved hydrogen on oxide films formed on Ni and Alloy 182 in simulated PWR water," *Journal of Nuclear Materials 477 (2016) 280e291*.
- [63] M. Soustelle, "Cinétique hétérogène, modélisation des mécanismes (Tome 1)," *Hermès Science, Lavoisier (Editeur), 2006*.
- [64] P. MARCUS et al., "X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy studies of thin anodic oxide over layers on metal and alloy single-crystal surfaces" *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces,* *American Chemical Society, Washington, DC, pp. 236-244, (1997);*
- [65] V. MAURICE et al., *J. Electrochem. Soc., 145, pp. 909-920, (1998)*.
- [66] F. MANSFELD et al., *The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Proceedings of the 186th Electrochemical Society Meeting, Miami Beach, Florida, USA, 9-14 October 1994., 94-26, pp. 102-113,(1994);*
- [67] D. ZUILI, "Étude in situ par microscopie à effet tunnel de la structure de films passifs formés sur Cr(110) et Ni(111) et de la corrosion localisée par piqûres sur Ni(111) passivé," *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, (1998)*.
- [68] S. Sasaki, K. Fujino, and Y. Takeuchi, "X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, Mg O, Mn O, Co O, and Ni O, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms.," *Proceedings of the Japan Academy, 1979, 55, 43-48*.
- [69] A. W. LAUBENGAYER, *J. Am. Chem. Soc., 74, pp. 2362-2364, (1953)*.
- [70] L. W. FINGER, *Journal of Applied Physics, 1980, 51, 5362-5367*.
- [71] Koichi Momma and Fujio Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011)*.
- [72] S.E. ZIEMNIAC et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1112–1121*.
- [73] Hiroki ISHIBASHI and Tomonori YASUMI, "Crystal structure of ferrimagnetic phase of spinel compound NiCr₂O₄," *Photon Factory Activity Report 2005 #23 Part B (2006)*.
- [74] P. Xu, L.Y. Zhao, K. Sridharan, and T.R. Allen, "Oxidation behavior of grain boundary engineered alloy 690 in supercritical water environment.," *Journal of Nuclear Materials 422 (2012) 143–151*.
- [75] E. J. Verwey and E.L. Heilmann, "Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures Locality: synthetic," *Journal of Chemical Physics, 1947, 15, 174-180*.
- [76] L. Thomassen, "An X-Ray Investigation of the System Cr₂O₃ - NiO," *Journal of Chemical Physics, 1947, 15, 174-180*.
- [77] Ueno Go, Sato Shoichi, and Kino Yoshihiro, "The low-temperature tetragonal phase of NiCr₂O₄," *Acta Crystallographica Section C, 1999, 55, 1963-1966*.
- [78] J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, and E. Andrieu, "Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600," *Journal of Nuclear Materials, Volume 348 (2006) pp.213–221*.
- [79] A. Seyeux and P. Marcus, "Etude bibliographique des données expérimentaux de cinétiques de croissance des couche d'oxyde sur l'alliage inoxydable inconel 600 et 690 dans l'eau à haute température et test de principaux modèles de croissance.," *Rapport ENSCP (LPCS)-EDF (MMC) N° 2009-11-01*.
- [80] Antoine Seyeux, Vincent Maurice, and Philippe Marcus, "Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys I. Physical Model," *Journal of The Electrochemical Society, 160 (6) C189-C196 (2013)*.

- [81] N. CABRERA and N. F. MOTT, "THEORY OF THE OXIDATION OF METALS," *Rep. Prog. Phys.* 12, 163 (1949).
- [82] Digby D. Macdonald, *J. Electrochemical Acta* 56 (2011) 1761-1772.
- [83] Digby D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* Vol 128 N°6 p. 1190.
- [84] Digby D. Macdonald, *J. Electrochemical Soc.* 2006 volume 153, issue 7, B213-B224.
- [85] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films I. Film Growth Kinetics," *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* Vol. 128, No. 6, 1187-1194 June 1981.
- [86] L. F. Lin, C. Y. Chao, and D. D. Macdonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical Breakdown and Pit Initiation," *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* Vol. 128, No. 6, 1194-1198, June 1981.
- [87] Kirsten Leistner, Charles Toulemonde, Boubakar Diawara, Antoine Seyeux, and Philippe Marcus, "Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys. II. Numerical Simulation of Transient Behavior.," *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (6)C197-C205 (2013) C197.
- [88] Antoine Seyeux, Vincent Maurice, and Philippe Marcus, "Breakdown Kinetics at Nanostructure Defects of Passive Films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(10)C25-C27 (2009).
- [89] C. WAGNER et al., *Physik. Chem.* B11, 163(1931).
- [90] N. F. Mott, "The theory of the formation of protective oxide films on metals," *Transactions of the Faraday Society*, 43:429, 1947.
- [91] F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull 3,307 (1956), Academic Press, N.Y.
- [92] Digby D. Macdonald, Sonia R. Biaggio, and Herking Song, "Steady-State Passive Films," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 1, January 1992, pp. 170-177.
- [93] M. Bojinov, I. Betova, and R. Raichev, "Influence of pH on the anodic dissolution mechanism of Fe±Mo alloys in sulphate solutions," *Electrochimica Acta* 44, 721-734, (1998).
- [94] A.E. Fick, *Philos. Mag.* 10, 30 (1855).
- [95] C. Bataillon et al., "Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository," *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4451-4467.
- [96] J. CRANK, *THE MATHEMATICS OF DIFFUSION*. CLARENDON PRESS OXFORD, 1975.
- [97] A.E. Fick, *Annalen der Physik und Chemie* 94, 59 (1855).
- [98] A.E. Fick, *Gesammelte Abhandlungen, Wurzburg* (1903).
- [99] J.M. Park, W.S. Ryu, and Y.H. Kang, "DSC study on carbide precipitation reaction in Inconel600," *Journal of Nuclear Materials* 209 (1994) 221-225.
- [100] G.S. Was, D.J. Paraventi, and J. L. Hertzberg, "Mechanisms of environmentally-enhanced deformation and intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe alloys," *Proceedings of: Eurocorr96 International Conference on Corrosion-Deformation Interactions, Nice, September 24-26 (1996)*.
- [101] P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60, 305 (1925).
- [102] H. M. Rietveld, "The Rietveld Method - A Historical Perspective," *Aust. J. Phys.*, 1988,41, 113-16.
- [103] H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Cryst.* (1969). 2, 65.
- [104] Sarah Fearn, *An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and its Application to Materials Science*, Department of Materials, Imperial College, London SW7 2AZ. Morgan & Claypool Publishers.
- [105] Sasaki S., Fujino K., and Takeuchi Y., "X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, Mg O, Mn O, Co O, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms.," *Proceedings of the Japan Academy*, 1979, 55, 43-48.
- [106] ASTM E 1438-91, *Standard Guide for Measuring Widths of Interfaces in Sputter Depth Profiling Using SIMS*, 1996.
- [107] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids," *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, VOL. 1, NO. 1, 1979.
- [108] J. H. Scofield, "HARTREE-SLATER SUBSHELL PHOTOIONIZATION CROSS-SECTIONS AT 1254 AND 1487 eV," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8 (1976) 129-137.

- [109] Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Leo W.M. Lau, Andrea Gerson, and Roger St.C. Smart, "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems," *Surf. Interface Anal.* 2009, 41, 324–332.
- [110] Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St.C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science* 257 (2011) 2717–2730.
- [111] L. I Yin, E. Yellin, and I. Adler, "X-Ray Excited LMM Auger Spectra of Copper, Nickel, and Iron," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 42, NUMBER 9 AUGUST 1971*.
- [112] Mark C. Biesinger, Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St. C. Smart, "The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 2434–2442.
- [113] Richard C. Alkire and Dieter M. Kolb, *Advances in Electrochemical Science and Engineering. Volume 8*, WILEY-VCH 2003. .
- [114] Anthony M.T. and Seah, M.P., "XPS : Energy Calibration of Electron Spectrometers 2- Results of an Interlaboratory Comparison," *Surf. Interface Anal.* 6, 95 (1984).
- [115] M. P. Seah, I. S. Gilmore, and S. J. Spencer, "XPS : Binding Energy Calibration of Electron Spectrometers 4 Assessment of Effects for Different X-ray Sources, Analyser Resolutions, Angles of Emission and Overall Uncertainties," *Surf. Interface Anal.* 26, 617–641 (1998).
- [116] Battistoni C., Dormann J.L., Fiorani D., Papparazzo E., and Viticoli S., *Solid State Commun.* 39, 581 (1981).
- [117] Capece F.M. et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 27, 119 (1982).
- [118] Howng W.Y. and Thorn R.J., *J. Chem. Phys. Solids* 41, 75 (1980).
- [119] McIntyre N.S., Chan T.C., and Chen C., *Oxidation of Metals* 33, 457 (1990).
- [120] Merryfield R., McDaniel M., and Parks G., *J. Catal.* 77, 348 (1982).
- [121] Nefedov V.I, Gati D., Dzhurinskii B.F., Sergushin N.P., and Salyn Y.V., *Zh. Neorg. Khimii* 20, 2307 (1975).
- [122] Papparazzo E., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 43, 97, (1987).
- [123] Watson I.M., Connor J.A., and Whyman R., *Thin Solid Films* 201, 337 (1991).
- [124] Werfel F. and Brummer O., *Phys. Scripta* 28, 92 (1983).
- [125] Wichterlova B., Krajcikova L., Tvaruskova Z., and Beran S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80, 2639 (1984).
- [126] Allen G.C. and Tucker P.M., *Inorg. Chim. Acta* 16, 41 (1976).
- [127] Dolle P., Alnot M., Ehrhardt J.J., and Cassuto A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 17, 299 (1979).
- [128] Grimal J.M. and Marcus P., *Surf. Sci.* 249, 171 (1991).
- [129] Moffat T.P., Latanision R.M., and Ruf R.R., *Electrochim. Acta* 40, 1723 (1995).
- [130] Shuttleworth, D., *J. Phys. Chem.* 84, 1629 (1980).
- [131] Sleigh C., Pijpers A.P., Jaspers A., Coussens B., and Meier R.J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 77, 41 (1996).
- [132] Desimoni E., Malitesta C., Zambonin P.G., and Riviere J.C., *Surf. Interface Anal.* 13, 173 (1988).
- [133] Dickinson T., Povey A.F., and Sherwood P.M.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72, 686 (1976).
- [134] Papparazzo E., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 43, 97, (1987).
- [135] Petkov K., Krastev V., and Marinova T., *Surf. Interface Anal.* 18, 487 (1992).
- [136] Wagner C.D., Zatzko D.A., and Raymond R.H., *Anal. Chem.* 52, 1445 (1980).
- [137] Kim K.S. and Winograd N., *Surf. Sci.* 43, 625 (1974).
- [138] Nefedov V.I., Firsov M.N., and Shaplygin I.S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 26, 65 (1982).
- [139] Wagner C.D., Zatzko D.A., and Raymond R.H., *Anal. Chem.* 52, 1445 (1980).
- [140] Kishi K. and Ikeda S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 341 (1973).
- [141] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths," *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 21, 165-176 (1993)*.
- [142] Wilhelm E., Battino R., and Wilcock R. J., "Low-pressure solubility of gases in liquid water," *Chem. Rev.*, 77, 219–262, 1977.

- [143] Clément Poulain, Antoine Seyeux, Philippe Marcus, Thierry Couvant, Cécillie Duhamel, and Jérôme Crépin, "MAI-SN collaborative program on the effect of stress on oxidation: development of a stress-controlled oxidation device and of a methodology.," *H-B60-2014-10400-EH*, Renardières, mai-2015.
- [144] N. S.MCINTYRE, D. G. ZETARUK, D. OWEN, "XPS Study of the initial growth of oxide films on inconel 600 alloy," *Applications of Surf. Sci*, 2, pp. 55-73, (1978).
- [145] G.C. ALLEN, S.J. HARRIS, LA. JUTSON, and J.M. DYKE, "A STUDY OF A NUMBER OF MIXED TRANSITION METAL OXIDE SPINELS USING X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY," *Applied Surface Science* 37 (1989) 111-134.
- [146] Loïc Marchetti, Frédéric Miserque, Stéphane Perrin, and Michèle Pijolat, "XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor," <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01134217>.
- [147] I. Olefjord and P. Marcus, "ESCA Studies of Ni-25 At% Fe Alloy 1-Surface Preparation Treatments and Oxidation," *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 4, NO. 1, 1982* 23.
- [148] P. Marcus and I. Olefjord, "ESCA Study of the Oxidation of a Nickel-Molybdenum Alloy," *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 9, 377-381 (1986)*.
- [149] Arnaud Mazenc, "Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes.," Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 7 novembre 2013, 2013.
- [150] Andrew P. Grosvenor, Mark C. Biesinger, Roger St.C. Smart, and N. Stewart McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides," *Surface Science* 600 (2006) 1771–1779.
- [151] Desgranges L., Grebille D., Calvarin G., Chevrier G., Floquet N., and Niepce J-C., "Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide: Ca(OH)₂," *Acta Crystallographica B* (39,1983-), 1993, 49, 812-817.
- [152] P. Marcus and I. Olefjord, "ESCA Studies of Ni-25 At% Fe Alloy 2-Dissolution and Passivation," *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 4, NO. 1, 1982* 29.
- [153] Jian Xu and Tetsuo Shoji, "The corrosion behavior of Alloy 52 weld metal in cyclic hydrogenated and oxygenated water chemistry in high temperature aqueous environment," *Journal of Nuclear Materials* 461 (2015) 10–21.
- [154] A. T. FROMHOLD, JR., AND EARL L. COOK, "Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Thermal Electron Emission and Ionic Diffusion," *PHYSICAL REVIEW VOLUME 163, NUMBER 315 NOVEMBER 1967*.
- [155] Clara Desgranges, Florence Lequien, Edwige Aublant, Maylise Nastar, and Daniel Monceau, "Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys," *Oxid Met* (2013) 79:93–105.
- [156] L.E. Thomas and S.M. Bruemmer, "High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water," *Corrosion, Volume 56, Number 6 (2000) pp. 572–587*.
- [157] Jacqueline Caballero, "Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire," MINES ParisTech 2016.
- [158] G.K. Boreskov, "The Catalysis of Isotopic Exchange in Molecular Oxygen.," *Advances in Catalysis Volume 15, 1965, Pages 285–339*.
- [159] Fanny JAMBON, "Mécanismes d'absorption d'hydrogène et interactions hydrogène – défauts : Implications en corrosion sous contrainte des alliages à base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée," THÈSE de l'Université d'Evry Val d'Essonne, Soutenue à Saclay le 27 novembre 2012.
- [160] Chen C. M., Aral K., and Theus G. J., *Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300°C NP-3137, Research Project 1167-2.*, vol. Volume 2: Handbook of Diagrams. THE BABCOCK & WILCOX COMPANY, 1983.
- [161] Crottaz O, Kubel F., and Schmid H., *J.Mater.Chem. volume 7 page 143 (1997)*.
- [162] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [163] R.V. Churchill, *Modern Operational Mathematics in Engineering*, McGraw Hill, New York, 1944.

Annexe 1

L'alliage Inconel 600 polycristallin a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) en mode incidence rasante, à l'aide d'un diffractomètre « BrukerD8 » après oxydation thermique à 300°C avec une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar. La ligne noire dans les figures 0-1 et 0-2 correspond au spectre expérimental. Les pics rouges indiquent la structure cristallographique $Fm\bar{3}m$ (N°225) d'alliage massif polycristallin et les pics en bleu la phase cubique $Fm\bar{3}m$ (225) d'oxyde de nickel (NiO).

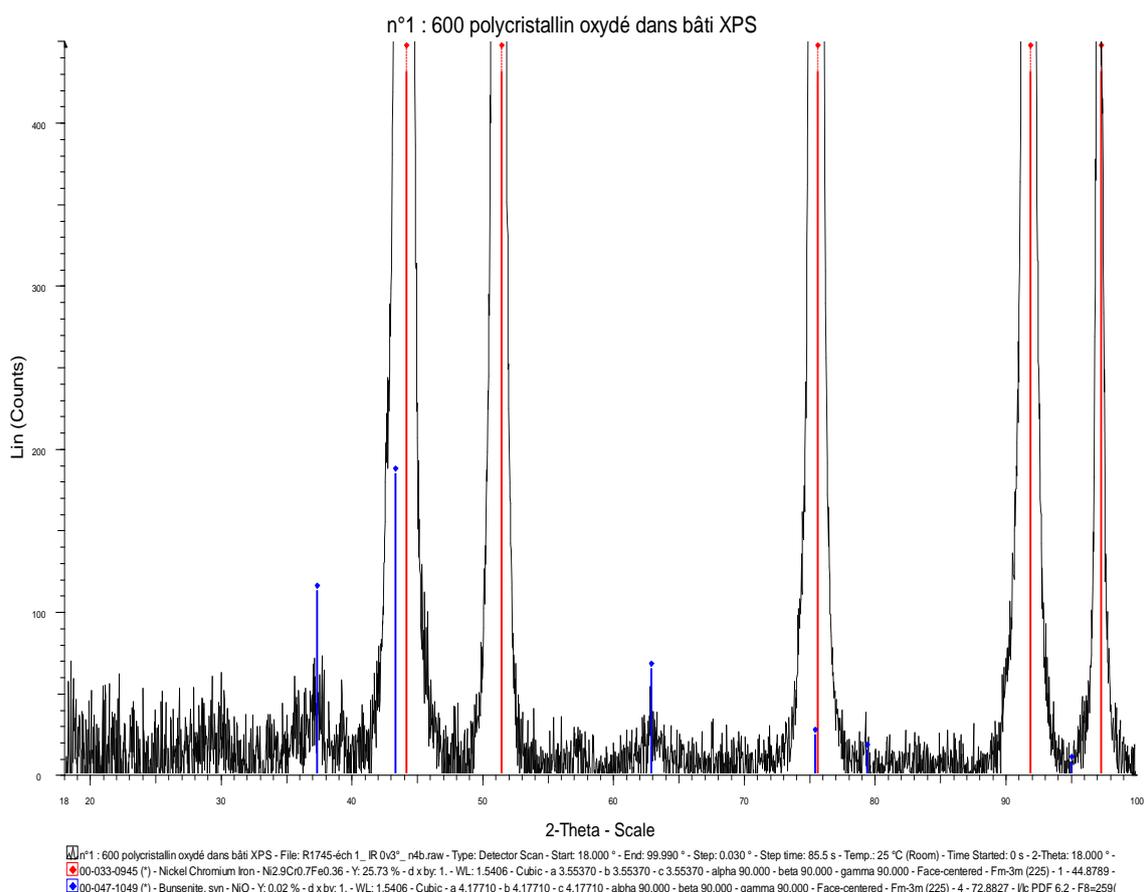


Figure 0-1. Diffractogramme de l'alliage 600 (WF675) oxydé à 300°C sous une pression d'oxygène $1,6 \times 10^{-6}$ mbar. Les lignes en rouge correspondent à la structure cristallographique $Fm\bar{3}m$ (225) de l'alliage massif et les lignes en bleu à la phase cubique $Fm\bar{3}m$ (225) de l'oxyde de nickel (NiO).

Les résultats expérimentaux montrent que le réseau cristallin de l'oxyde est cfc, et la structure est décrite dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de $a=4,21\text{Å}$. La maille élémentaire contient 4 groupements formulaires, et les positions des atomes de nickel et d'oxygène sont décrites dans le Tableau III.1.2.2.2-1.

Tableau 0-1. Paramètres cristallins de l'oxyde de la phase d'oxyde de nickel (NiO) suivant l'affinement dans la référence [68].

Groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ 141 $a=4,21\text{Å}$					
	Wyckoff	X	Y	Z	Symétrie
Ni	4a	0	0	0	$m\bar{3}m$
O	4b	0.5	0.5	0.5	$m\bar{3}m$

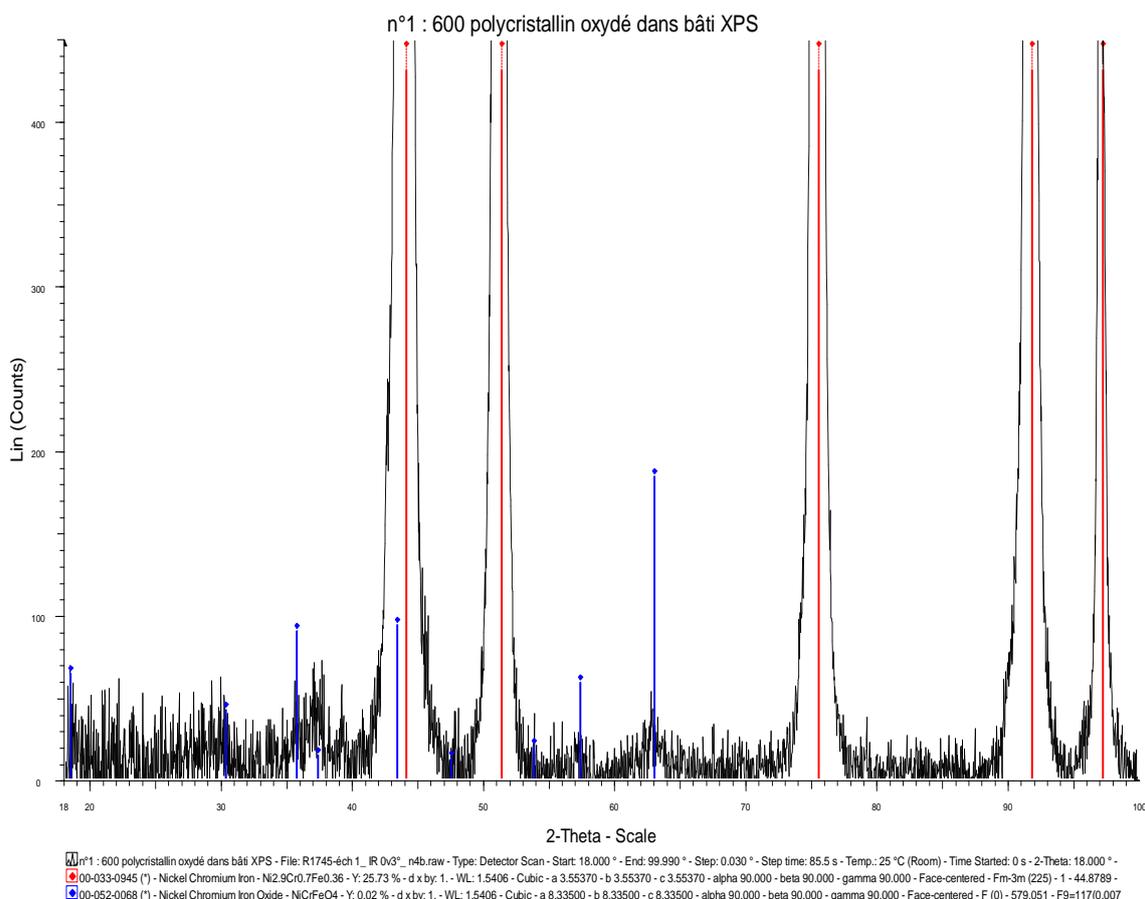


Figure 0-2 Spectre d'un diffractogramme de l'alliage 600 (WF675) oxydé à 300°C et à la pression d'oxygène $1,6 \times 10^{-6}$ mbar. Les lignes en rouge correspondent à la structure cristallographique $Fm\bar{3}m$ (225) de l'alliage massif polycristallin et les lignes en bleu à la phase cubique $Fd\bar{3}m$ (227) de chromite de nickel ($NiCr_2O_4$).

La matrice de l'oxyde est obtenue par les données de DRX [77] [161] qui ont été transférées par le logiciel Vesta [71] (cf. Figure I.1.2.2-5 et Figure I.1.2.2-6).

Les résultats expérimentaux montrent que le réseau cristallin de l'oxyde est orthorhombique, et la structure est décrite dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de $a=8,29\text{\AA}$. La maille élémentaire contient 4 groupements formulaires, et les positions des atomes de chrome, de nickel et d'oxygène sont décrites dans le Tableau 0-2.

Tableau 0-2. Paramètres cristallins de l'oxyde de la phase chromite de nickel ($NiCr_2O_4$) suivant l'affinement dans les références [77] et [73] .

Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ 227 $a=8,29\text{\AA}$					
	Wyckoff	X	Y	Z	Symétrie
Ni	8a	0	0	0	$\bar{4}3m$
Cr	16d	0,625	0,625	0,625	$\bar{3}m$
O	32 ^e	0,375	0,375	0,375	$3m$

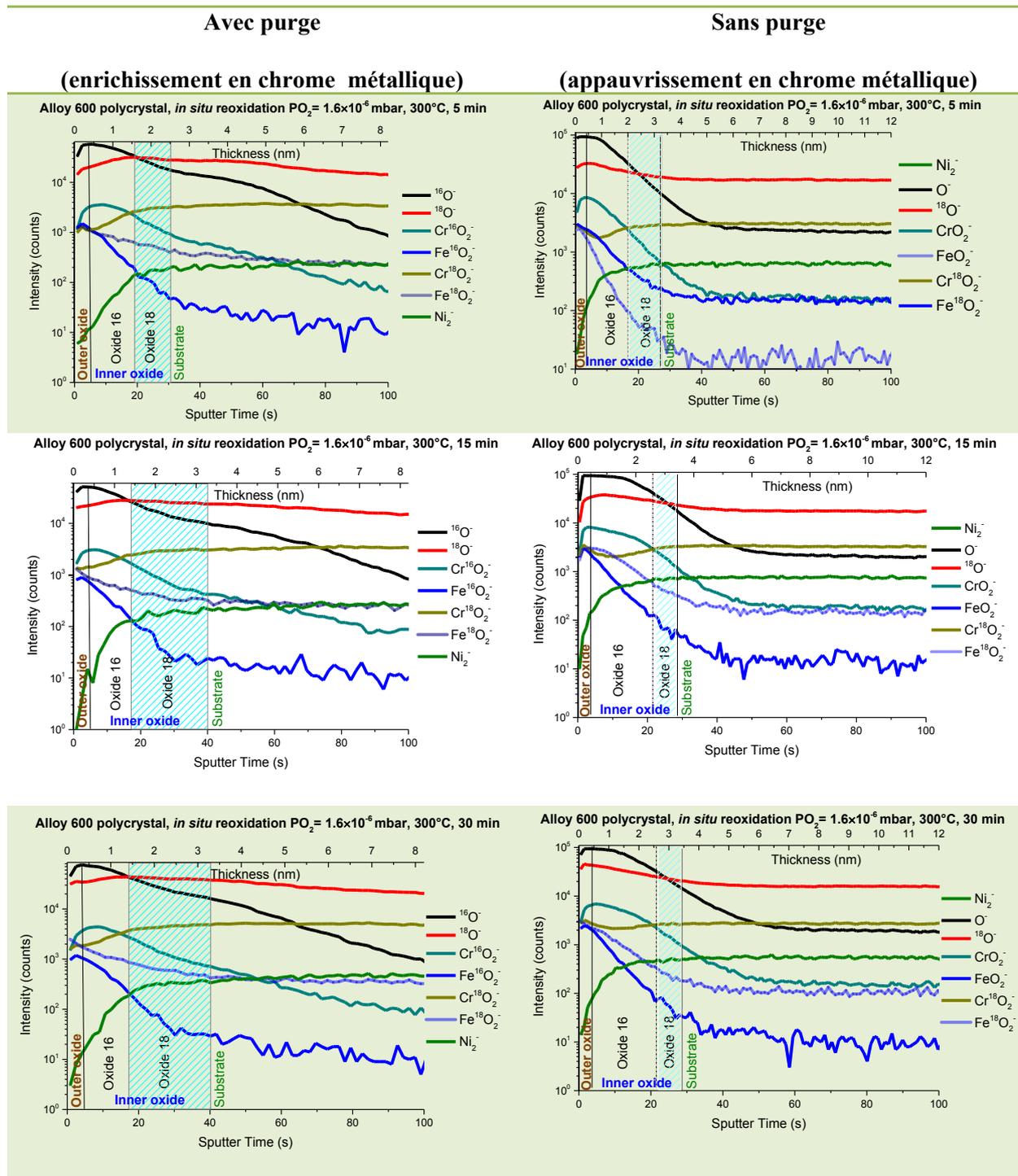
L'analyse par diffraction en incidence rasante met en évidence la présence en surface des phases d'oxyde de nickel (composante majoritaire dans la couche d'oxyde externe) et de chromite de nickel (couche d'oxyde interne). Ce résultat vient conforter les phases mises en évidence par XPS (cf. II.3.1.2).

La mesure par DRX n'a pas permis de valider pas la présence des phases d'oxyde de chrome (Cr_2O_3 composante de la couche interne) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3 composante minoritaire dans la couche d'oxyde externe). L'absence de la phase d'oxyde de chrome peut s'expliquer par l'étude d'échantillons d'alliage 600 oxydés pendant de très longues durées et pour lesquelles on a transformé l'oxyde de chrome en chromite de nickel.

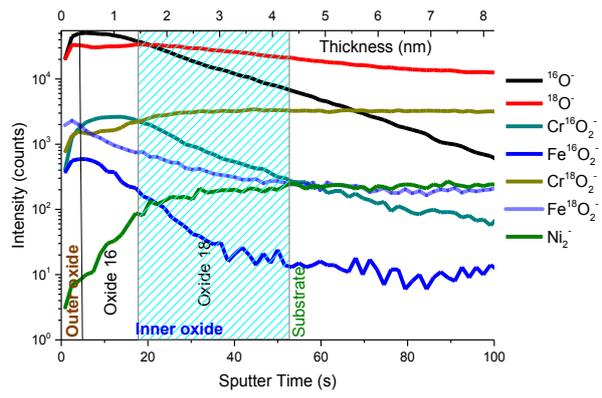
Annexe 2

La Figure 0-1 montre les profils ToF-SIMS obtenus sur l'alliage 600 polycristallin lors de réoxydation (avec et sans purge) *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

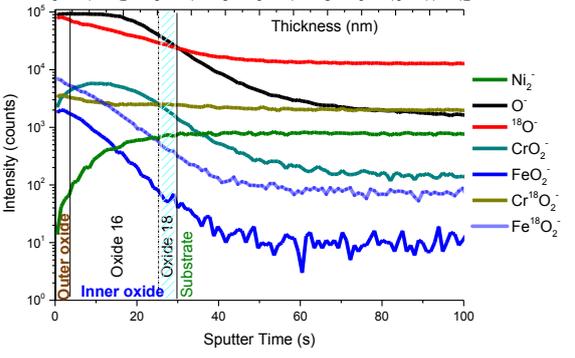
Figure 0-1. Profils ToF-SIMS obtenus sur alliage inoxydable 600 polycristallin lors de réoxydation (avec et sans purge) *in situ* dans la chambre d'analyse ToF-SIMS à 300°C et pour une pression d'oxygène de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.



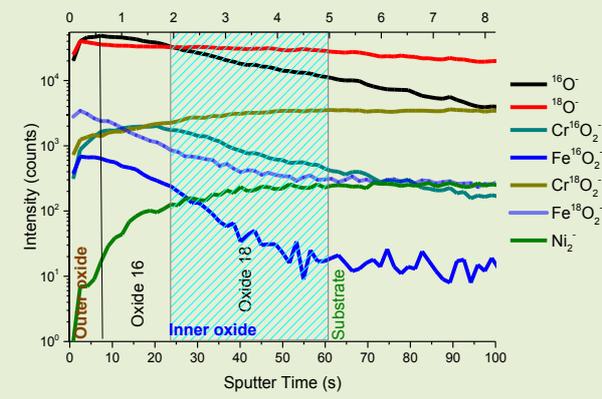
Alloy 600 polycrystal, *in situ* reoxidation $PO_2 = 1.6 \times 10^{-6}$ mbar, 300°C, 90 min



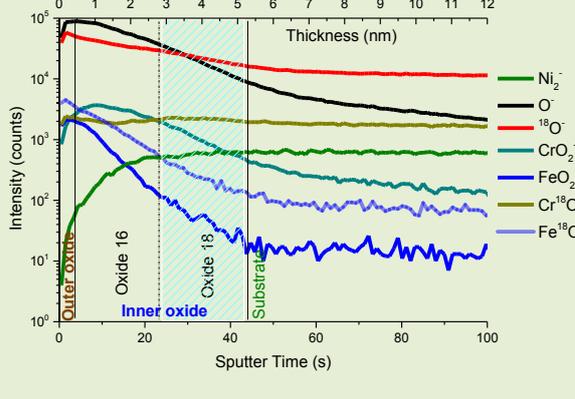
Alloy 600 polycrystal, *in situ* reoxidation $PO_2 = 1.6 \times 10^{-6}$ mbar, 300°C, 90 min



Alloy 600 polycrystal, *in situ* reoxidation $PO_2 = 1.6 \times 10^{-6}$ mbar, 300°C, 120 min



Alloy 600 polycrystal, *in situ* reoxidation $PO_2 = 1.6 \times 10^{-6}$ mbar, 300°C, 120 min



Annexe 3

Pour déterminer le coefficient d'échange isotopique et le coefficient de diffusion il faut un modèle approprié. On envisage de considérer dans l'équation de Fick (nous traitons uniquement l'équation de diffusion à une dimension) l'échange isotopique de la manière avec laquelle il a été introduite dans le travail de Boreskov [158] (cf. Équation V.1.4-1 et Équation V.1.4-2) de la façon suivante :

$$\frac{N}{S} \frac{\partial C}{\partial t} = -kC \quad \text{Équation 0-1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -KC \quad \text{Équation 0-2}$$

Avec

$$K = \frac{S}{N}k \quad \text{Équation 0-3}$$

Avec

k	vitesse d'échange isotopique dans la couche d'oxyde	$[cms^{-1}]$
K	coefficient d'échange isotopique dans la couche d'oxyde	$[at.cm^{-2}s^{-1}]$
N	quantité d'oxygène	$[at]$
S	Surface	$[cm^2]$

La concentration $C(x, t)$ est déterminée, à partir des profils ToF-SIMS normalisés en respectant la convention de signe de la loi de Fick, par l'équation suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC \quad \text{Équation 0-4}$$

Avec

D	coefficient de diffusion apparent de l'oxygène	$[cm^2s^{-1}]$
-----	------------------------------------------------	----------------

La condition initiale et les conditions aux limites sont les suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} C(x, 0) = 0, x > 0 \\ C|_{x=0} = C_0, x = 0, t > 0 \\ C|_{\substack{L_{\text{oxide 16}} \\ \text{oxide 18}}} = C_L, t > 0 \end{array} \right. \quad \text{Équation 0-5}$$

Avec

C_0	concentration initiale à la surface ($x = 0$)	$[at.cm^{-3}]$
C_L	concentration bulk	$[at.cm^{-3}]$

Le changement de variable dans l'équation différentielle est une procédure mathématique, qui est utile pour son intégration. L'application du changement de variable à l'équation de diffusion supprime une des variables dans l'Équation 0-6 (échange isotopique dans notre cas), ce qui conduit à une équation différentielle de Fick plus simple (cf. Équation 0-7). Posons :

$$C(x, t) = e^{-Kt}u(x, t) \quad \text{Équation 0-6}$$

Alors

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{e^{-Kt}u(x,t)}{\partial t} = -Ke^{-Kt}u(x,t) + e^{-Kt} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t}$$

et

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = e^{-Kt} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}$$

$$-Ke^{-Kt}u(x,t) + e^{-Kt} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = De^{-Kt} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - Ke^{-Kt}u(x,t)$$

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation 0-7}$$

Avec ce changement de variable les conditions initiale et aux limites s'expriment comme suit :

$$\begin{cases} u(0,t) = C_0 e^{Kt} \\ u(x,0) = 0 \end{cases} \quad \text{Équation 0-8}$$

La transformée de Laplace est une procédure mathématique puissante, qui est utile pour divers problèmes de la physique. L'application de la transformée de Laplace en temps à l'équation de la diffusion supprime la variable temporelle, ce qui donne une équation différentielle ordinaire dont la solution est la transformée du champ de concentration. Elle est ensuite interprétée pour donner une expression de la concentration en termes de variables et de temps et d'espace, satisfaisant les conditions initiales et aux limites. Ici, nous traitons uniquement du cas de l'équation de diffusion à une dimension. Des détails sur la méthode et ses applications peuvent être trouvés dans les ouvrages de Crank [96], de Carslaw et Jaeger [162] et de Churchill [163].

Considérons l'application de la transformée de Laplace en temps la diffusion dans un milieu semi-infini, $x > 0$, quand la surface est maintenue à une concentration constante de C_0 . Nous avons besoin d'une solution de l'équation de Fick pour satisfaire cette condition aux limites et la condition initiale à $t = 0$ pour $x > 0$. En multipliant les deux côtés de la deuxième équation de la loi de Fick (cf. Équation 0-7) par e^{-pt} (p est la variable de Laplace) et de l'intégration, nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = 0 \quad \text{Équation 0-9}$$

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} dt = 0 \quad \text{Équation 0-10}$$

Soit \bar{u} la transformée de u . En utilisant le théorème sur la dérivée dans l'espace de Laplace (Carslaw et Jaeger [162]) la terme de l'Équation 0-10 se simplifie :

$$\frac{\partial^n u(x,t)}{\partial x^n} \xrightarrow{TL} \frac{\partial^n \bar{u}}{\partial x^n} \quad \text{Équation 0-11}$$

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} \quad \text{Équation 0-12}$$

L'intégration du terme de droite (dérivée en temps) de l'équation par parties, se fait comme suit :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} dt = \left| \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = dv, \quad e^{-pt} = u, \quad -pe^{-pt} = du \right| = [ue^{-pt}]_0^\infty + p \int_0^\infty e^{-pt} u dt = -u_0 + p\bar{u}$$

L'équation de Fick s'exprime alors de façon plus simple dans l'espace de Laplace:

$$\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} - \frac{1}{D}(p\bar{u} - u_0) = 0 \quad \text{Équation 0-13}$$

Avec

u_0 solution à $t = 0$

Donc, la transformée de Laplace réduit la seconde loi de Fick à partir d'une équation différentielle partielle à l'équation différentielle ordinaire suivante:

$$\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} - \frac{p}{D}\bar{u} = 0 \quad \text{Équation 0-14}$$

Posons q telle que $\frac{p}{D} = q^2$

En traitant la condition à la limite en $x = 0$ de la même façon, nous obtenons:

$$C_0 e^{Kt} \xrightarrow{TL} \frac{C_0}{p - K} \quad \text{Équation 0-15}$$

La solution \bar{u} de l'Équation 0-14, ce qui satisfait la condition initiale est la suivante:

$$\bar{u} = \frac{C_0}{p - K} e^{-qx} \quad \text{Équation 0-16}$$

La référence à une table des solutions analytiques connues de la transformée de Laplace [96], [162] montre que la fonction dont la transformée est donnée par l'Équation 0-16 s'exprime dans de la façon suivante dans l'espace temporel:

$$u(x, t) = C_0 \frac{1}{2} \exp Kt \left\{ \exp - \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{Kt} \right) + \exp \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{Kt} \right) \right\} \quad \text{Équation 0-17}$$

On rappelle l'équation de changement de variable : $C(x, t) = e^{-Kt} u(x, t)$ (cf. Équation 0-6)

La résolution analytique finale donne :

$$\frac{C(x, t) - C_L}{C_0 - C_L} = \frac{1}{2} \left\{ \exp - \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{Kt} \right) + \exp \left(\sqrt{\frac{K}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{Kt} \right) \right\} \quad \text{Équation 0-18}$$

Pour le cas où K est négligeable on retrouve l'Équation I.4-4.

Annexe 4

La méthode de Runge Kutta permet d'obtenir une précision équivalente à celle de la méthode de Taylor Équation 0-1 mais sans le calcul des dérivées partielles :

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + f(t_n, y_n)h + \frac{h^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} f(t, y) \right) + O(h^3) \quad \text{Équation 0-1}$$

On essaye de la mettre sous la forme d'une expression de la forme :

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + a_1 h f(t_n, y_n) + a_2 h f(t_n + a_3 h, y_n + a_4 h) \quad \text{Équation 0-2}$$

Avec

$$f(t_n + a_3 h, y_n + a_4 h) = f(t_n, y_n) + a_2 h \frac{\partial f}{\partial t} + a_4 h \frac{\partial f}{\partial y} \quad \text{Équation 0-3}$$

D'où :

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + (a_1 + a_2) h f(t_n, y_n) + a_2 a_3 h^2 \frac{\partial f}{\partial t} + a_2 a_4 h^2 \frac{\partial f}{\partial y} \quad \text{Équation 0-4}$$

Les Équation 0-1 et Équation 0-4 seront équivalentes si :

$$\begin{cases} a_1 + a_2 = 1 \\ a_3 = 1/2 \\ a_3 a_4 = f(t_n, y_n)/2 \end{cases} \quad \text{Équation 0-5}$$

On a un système sous-déterminé de 3 équations pour 4 variables qui n'a pas de solution unique. Il faut fixer la valeur d'une variable. Si on fixe $a_1 = 0$ on aura :

$$\begin{cases} a_2 = 1 \\ a_3 = 1/2 \\ a_3 a_4 = f(t_n, y_n)/2 \end{cases} \quad \text{Équation 0-6}$$

Soi l'expression :

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + h f \left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2} \left(f(t_n, y_n) \right) \right) \quad \text{Équation 0-7}$$

Utilisée dans l'algorithme RK2 :

Soit t_0, y_0, h

Pour $i = 0$ à 1

$$k_1 = h f(t_i, y_i)$$

$$y_{i+1} = y_i + h \left(f \left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2} \right) \right)$$

$$t_{i+1} = t_i + h$$



La prévision de la durée de vie des composants des centrales REP, en particulier les générateurs de vapeur, est cruciale. De nombreux travaux ont été menés pour comprendre les mécanismes de détérioration des composants par corrosion sous contrainte. Ces mécanismes restent mal connus. La couche d'oxyde doit jouer un rôle prépondérant. Une méthodologie, associant les techniques ToF-SIMS *in situ* et XPS, a été développée pour déterminer les cinétiques d'oxydation et comprendre les mécanismes de croissance des couches d'oxyde. La cinétique, la composition et la stratification des couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température sur l'alliage 600 ont été comparées à des couches d'oxyde modèles formées *in situ* dans les bâtis XPS et ToF-SIMS en milieu gazeux à 300°C sous faible pression d'oxygène. On montre ainsi que l'oxydation en milieu gazeux à 300°C est un bon modèle pour simuler l'oxydation en milieu primaire. Une méthodologie originale a ensuite été mise au point à l'aide du ToF-SIMS pour déterminer les mécanismes de transport des espèces. Des échantillons préalablement oxydés en phase gazeuse ou dans l'eau à haute température ont été, dans une deuxième étape, réoxydés *in situ* dans le bâti ToF-SIMS à la même température, sous basse pression d'oxygène isotopique 18. Il apparaît que la croissance de l'oxyde est localisée à l'interface métal/oxyde du fait de la diffusion des anions O^{2-} , des phénomènes d'échange isotopique se produisant simultanément à l'oxydation. Le coefficient de diffusion de l'oxygène a pu être déterminé à l'aide d'un modèle approprié développé au cours de ce travail. La production d'hydrogène cathodique a ensuite été prise en compte, en combinant une approche expérimentale basée sur l'utilisation d'un mélange H_2O et D_2O permettant de suivre le profil du deutérium par ToF-SIMS, et une approche théorique dans laquelle la production d'hydrogène a été introduite dans le modèle d'oxydation MSL.

Mots clés : alliages base nickel, oxydation, corrosion, analyse de surface, mécanisme de croissance d'oxyde, traceurs isotopiques, hydrogène.

The lifetime prediction of pressurized water reactor (PWR) components, especially the steam generators (SG), is of high interest. Several works have been dedicated to the understanding of the stress corrosion cracking (SCC) mechanisms. However these mechanisms are still relatively poorly understood. The oxide layer should play an important role. A methodology, combining *in situ* ToF-SIMS and XPS techniques, has been developed to determine the oxidation kinetics and to understand the oxide layer growth mechanisms. Kinetics, composition and stratification of the oxide layers, formed in high temperature water on Alloy 600, were compared to model oxide layers formed *in situ* at 300°C under a low oxygen pressure. It shows that thermal oxidation under low oxygen pressure is a suitable model to simulate the oxidation in high temperature water. Finally, an original methodology based on ToF-SIMS has been developed to determine the transport mechanisms governing the oxide growth. Samples previously oxidized under a low oxygen pressure or in high temperature water, are, in a second step, re-oxidized *in situ* in the ToF-SIMS chamber at the same temperature under low oxygen isotope 18 pressure. It appears that the oxide growth is located at the metal/oxide interface due to the diffusion of O^{2-} anions, isotopic exchange phenomena occurring simultaneously with oxidation. The oxygen diffusion coefficient was determined using an appropriate model developed in this work. Then the cathodic production of hydrogen was taken into account combining an experimental approach, based on the use of a H_2O and D_2O mixture allowing us to follow the deuterium profile by ToF-SIMS, and a theoretical approach, in which the hydrogen production was introduced in the MSL oxidation model.

Keywords: nickel-based alloys, oxidation, corrosion, surface analysis techniques, oxide growth mechanisms, oxidation kinetics, isotopic tracers, hydrogen.

