HAL
open science

Interactions microstructure - mécanique - électrochimie locale : application à l'alliage base nickel A600

Lena Verchere

To cite this version:

Lena Verchere. Interactions microstructure - mécanique - électrochimie locale : application à l'alliage base nickel A600. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0239 . tel-02891842

HAL Id: tel-02891842

https://theses.hal.science/tel-02891842

Submitted on 7 Jul 2020

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

École doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

par **Léna VERCHÈRE**

pour obtenir le grade de docteur
Spécialité : Mécanique

—

Interactions microstructure – mécanique – électrochimie locale. Application à l'alliage base nickel A600.

Directeurs de thèse : **M. Olivier DEVOS** et **Mme. Isabelle AUBERT** (I2M)

—

Soutenue le vendredi 15 novembre 2019

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Christine BLANC, Professeur, CIRIMAT (ENSIACET - INP Toulouse)	Présidente
M. Xavier FEAUGAS, Professeur, LaSIE (ULR)	Rapporteur
M. Vincent VIGNAL, Directeur de recherche CNRS, ICB (UBFC)	Rapporteur
Mme. Cécilie DUHAMEL, Maître-assistant HDR, CDM (MINES ParisTech)	Examinatrice
M. Yves CHEMISKY, Professeur, I2M (UB)	Examinateur
M. Olivier DEVOS, Professeur, I2M (UB)	Directeur
Mme. Isabelle AUBERT, Maître de Conférences, I2M (UB)	Co-directrice

Interactions microstructure – mécanique – électrochimie locale. Application à l'alliage base nickel A600.

RÉSUMÉ : La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène de dégradation localisée découlant de la synergie entre des paramètres microstructuraux, mécaniques et environnementaux. La compréhension des interactions entre ces paramètres permet aux industriels d'améliorer de plus en plus les modèles de fiabilité des pièces et ainsi d'augmenter la sûreté des installations. Cette étude porte sur l'Alliage 600, alliage à base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée et sujet à la CSC.

Comprendre et modéliser les interactions matériau-mécanique-environnement nécessite de se placer à l'échelle des hétérogénéités microstructurales, de champs mécaniques et de propriétés électrochimiques, afin de s'affranchir des effets de moyennation. Au cours de la thèse, ce changement d'échelle a été atteint grâce à l'utilisation de techniques locales à la fois expérimentales et numériques.

Le microscope électrochimique à balayage (SECM) a permis de réaliser des mesures de courant à l'échelle des grains. En le couplant avec l'EBSD, l'effet de l'orientation cristallographique des grains sur les propriétés électrochimiques du film passif a pu être quantifié. L'effet de la nature des joints de grains a également été investigué. Par la suite, les mêmes mesures ont été faites sur une éprouvette sous sollicitation mécanique, grâce au développement d'un montage expérimental de traction *in situ* couplé au SECM. La microstructure obtenue par EBSD a alors été utilisée pour reconstruire une microstructure virtuelle, sur laquelle les champs mécaniques locaux ont été déterminés par un calcul en plasticité cristalline. L'influence d'un pré-écrouissage puis l'influence d'une sollicitation mécanique en traction sur la réactivité de la surface ont été montrées à l'échelle de la microstructure, confirmant que les modèles de CSC doivent intégrer les hétérogénéités locales.

MOTS CLEFS : SECM, Alliage 600, EBSD, passivité, plasticité cristalline.

Interactions between microstructure, mechanics and local electrochemistry. Application to nickel-based alloy A600.

ABSTRACT: Stress corrosion cracking (SCC) is a local damaging phenomenon, which results from the synergy of microstructural, mechanical and environmental parameters. Understanding the interactions between those parameters allows manufacturers to continuously improve their reliability models for components and thus to improve facility safety. The present study focuses on Alloy 600, a nickel-based alloy which is used in pressurized water reactors and subject to SCC.

Understanding and modelling interactions between the material, mechanics and environment requires decreasing the scale down to heterogeneities of the microstructure, mechanical fields and electrochemical properties, in order to avoid averaging effects. In this study, this scaling was achieved thanks to the use of experimental and numerical local techniques.

A scanning electrochemical microscope (SECM) made it possible to measure currents at the grain scale. The effect of grain crystallographic orientation on the electrochemical properties of the passive film was quantified by means of a coupling of SECM with EBSD. The effect of the grain boundary type was also investigated. Thereafter, same measurements were conducted on a specimen under mechanical load thanks to the development of an experimental set-up composed of an *in situ* tensile machine coupled to SECM. The microstructure which was obtained by EBSD was then used to recreate a virtual microstructure on which local mechanical fields were determined through a crystal plasticity computation. The influence of cold-work and that of a tensile load on surface reactivity were then demonstrated at the microstructural scale, attesting that SCC models must integrate local heterogeneities.

KEYWORDS: SECM, Alloy 600, EBSD, passivity, cristal plasticity.

Thèse de doctorat préparée à :

L'Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M) – UMR 5295
Université de Bordeaux
351 Cours de la Libération
33405 TALENCE CEDEX

A ma famille
A mon grand-père

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M. Xavier Feaugas et M. Vincent Vignal d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et d'avoir apporté des commentaires intéressants sur les ouvertures possibles. Je remercie également Mme. Christine Blanc d'avoir accepté de présider le jury de thèse, et Mme Cécilie Duhamel et M. Yves Chemisky d'y avoir participé. Vos points de vue respectifs et complémentaires ont permis de mettre en lumière la pluridisciplinarité de ce travail de thèse et d'en évoquer de nombreux aspects.

J'adresse un immense merci à mes directeurs de thèse, M. Olivier Devos et Mme. Isabelle Aubert, en premier lieu pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte de pouvoir travailler sur ce sujet et pour m'avoir fait confiance même si la dominante électrochimique du sujet ne coïncidait pas avec ma formation initiale. Merci beaucoup Olivier de m'avoir formée à ce domaine et d'avoir été attentif à mes questions, qu'elles aient porté sur la théorie ou l'expérimental. Merci de m'avoir permis de gagner en autonomie. Isabelle, merci de m'avoir accompagnée dans ma (re)découverte des éléments finis et, plus globalement, d'avoir toujours été partante pour approfondir les caractérisations du matériau et ainsi répondre à mes questions. Merci aussi pour tes encouragements et tes conseils de lecture ! Enfin, merci à tous les deux de vous être montrés si disponibles et compréhensifs tout au long des trois ans et notamment lors des inévitables périodes creuses.

En remontant un peu en arrière, je souhaite remercier Mme Cécilie Duhamel et Mme Catherine Guerre de m'avoir initiée à la problématique de la corrosion sous contrainte lors de mon stage de fin d'études, et de m'avoir fait prendre conscience de l'impératif de conjuguer les différentes casquettes du chimiste, du mécanicien et du corrosionniste pour appréhender la CSC. Je voulais vous remercier de vous être intéressées à mon sujet tout au long de ma thèse car votre point de vue extérieur a été précieux. C'est pour cette même raison que je tiens également à remercier M. Mohamed El May, Mme. Monique Puiggali et Mme. Marie Touzet. Vos remarques pertinentes au fil des rencontres ou des réunions ont toujours amené de nouvelles interrogations et ont ainsi amélioré l'ensemble du travail.

Je tiens à adresser un remerciement spécial à M. Jérémy Guitard pour sa disponibilité et l'aide précieuse qu'il m'a apportée en manip et donc sa contribution aux résultats de ce mémoire.

Concernant toujours les manips, je remercie Mme. Marion Gayot et M. Philippe Legros de PLACAMAT pour la formation au MEB / EBSD ainsi que pour leurs conseils. Je remercie également M. Jean-Paul Salvetat (PLACAMAT) pour l'utilisation du ToF-SIMS et MM. Michel Martineau, Michel Lahaye et Nithavong Cam (PLACAMAT) pour les résultats de l'analyse par microsonde. Enfin, merci à M. Hassan Saadaoui (CRPP) pour les conseils sur l'AFM.

Merci aux doctorants, post-doctorants, enseignants-chercheurs et personnels du labo, que ce soit pour les discussions scientifiques, les discussions non-scientifiques ou les amitiés qui sont nées…

La thèse est une aventure scientifique qui se partage, la longue liste ci-dessus le prouve. Mais comme elle ne s'arrête pas aux frontières des labos, je veux aussi remercier mes parents, ma sœur et mon compagnon pour la compréhension dont ils ont su faire preuve par tous les temps et le soutien indéfectible qu'ils m'ont apporté. Vous êtes ma boussole, et sans vous la barque ne serait peut-être pas arrivée à bon port. Merci infiniment.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES I

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

A. Contexte industriel 1
B. Problématique scientifique 3
B.1. Pluridisciplinarité et couplage 3
B.2. Intérêt du changement d'échelle 4
C. Démarche suivie dans le manuscrit 5
C.1. Positionnement du travail 5
C.2. Plan du manuscrit 5

CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE 7

A. Interactions microstructure – réactivité 9
A.1. Echelle de l'échantillon 9
A.1.1. Cas de l'Alliage 600 – Film passif 9
A.1.2. Etat de surface 13
A.2. Echelle microstructurale 14
A.2.1. Exemple d'une soudure 14
A.2.2. Hétérogénéités de composition chimique 15
A.2.3. Hétérogénéités cristallographiques 16
A.3. Bilan sur les interactions microstructure – réactivité 30
B. Interactions mécanique – réactivité 32
B.1. Echelle de l'échantillon 32
B.1.1. Pré-écrouissage 32
B.1.2. Application d'une sollicitation mécanique macroscopique 34
B.2. Echelle microstructurale 38
B.2.1. Matériau biphasé 38
B.2.2. Matériau monophasé 39
B.3. Bilan sur les interactions mécanique – réactivité 45
C. Bilan de l'analyse bibliographique 46

C.1. Apport des mesures locales ... 46
C.2. Emploi de la SECM ... 46

CHAPITRE II MATÉRIAUX ET MÉTHODES ... 49

A. Techniques expérimentales et modélisation ... 50
A.1. Techniques d'imagerie et d'analyse microstructurales ... 50
A.1.1. Imagerie et topographie ... 50
A.1.2. Analyse cristallographique et chimique ... 51
A.2. Techniques d'essais mécaniques ... 54
A.2.1. Essais de traction ... 54
A.2.2. Essais d'indentation ... 55
A.3. Techniques d'analyse électrochimique ... 55
A.3.1. Géométrie des échantillons ... 55
A.3.2. Electrochimie classique ... 58
A.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) ... 58
A.3.4. Microscopie électrochimique à balayage (SECM) ... 59
B. Matériaux ... 75
B.1. Microstructures ... 75
B.1.1. Composition ... 75
B.1.2. Etat de réception ... 76
B.1.3. Etat hypertrempé ... 77
B.2. Propriétés mécaniques ... 81
B.3. Propriétés électrochimiques ... 82
B.3.1. Comportement global ... 82
B.3.2. Stabilité du courant ... 82
C. Mise en place d'un essai de SECM sous chargement ... 85
C.1. Instrumentation d'un mini-banc de traction ... 85
C.1.1. Principe de l'essai de SECM sous chargement ... 85
C.1.2. Obtention de la déformation macroscopique des éprouvettes ... 88
C.2. Calcul des champs mécaniques locaux ... 90
C.2.1. Lois de comportement ... 90
C.2.2. Création de la microstructure virtuelle ... 97
C.2.3. Calcul des champs mécaniques locaux ... 102
C.3. Précautions expérimentales ... 103
C.3.1. Préparation de surface ... 103
C.3.2. Stabilité du courant de sonde SECM ... 104
C.3.3. Planéité ... 106
C.4. Montage expérimental complet ... 107
D. Résumé du chapitre ... 111

CHAPITRE III INTERACTIONS MICROSTRUCTURE – RÉACTIVITÉ ... 113

A. Description de l'essai ... 114
A.1. Protocole de l'essai sans chargement mécanique ... 114
A.1.1. Etat de surface ... 114
A.1.2. Déroulement de l'essai ... 116
A.2. Evaluation de l'impact de l'attaque anodique ... 117
A.2.1. Mesure topographique aux joints de grains ... 117
A.2.2. Rugosité des grains ... 121
A.2.3. Ecrouissage de surface ... 121
B. Mesures à l'intérieur des grains ... 123
B.1. Polarisation de la sonde ... 123

B.2. Cartographies SECM 124
B.2.1. Comparaison entre la SECM et la microstructure 124
B.2.2. Discussion : Echelle des hétérogénéités de courant 129
B.3. Courbes d'approche 129
B.3.1. Comparaison avec la cartographie 129
B.3.2. Modélisation des courbes d'approche 132
B.3.3. Analyse suivant l'orientation cristallographique des grains 135
B.3.4. Discussion : Influence de l'orientation cristallographique 136
C. Mesures aux joints de grains 140
C.1. Cartographie SECM 140
C.2. Courbes d'approche 143
C.3. Discussion 145
C.3.1. Effet du temps 145
C.3.2. Effets de la microstructure aux joints de grains 145
C.3.3. Effet du potentiel 147
D. Résumé du chapitre 149

CHAPITRE IV INTERACTIONS MÉCANIQUE – RÉACTIVITÉ 151

A. Sollicitation mécanique dans le domaine plastique 153
A.1. Démarche 153
A.2. Description de l'essai 153
A.3. Résultats 155
A.3.1. Courbe de traction 155
A.3.2. Mesures SECM 157
A.3.3. Effet du relief 160
A.3.4. Effet de la contrainte 162
A.4. Discussion 162
B. Sollicitation mécanique dans le domaine élastique après pré-déformation et polissage .. 164
B.1. Démarche 164
B.2. Conditions expérimentales 165
B.3. Résultats 167
B.3.1. Cartographies SECM et courbes d'approche 167
B.3.2. Comparaison avec la microstructure 170
B.3.3. Champs mécaniques locaux 172
B.3.4. Comparaison des champs mécaniques avec la réactivité 178
B.4. Discussion 181
B.4.1. Homogénéisation 181
B.4.2. Comparaison avec une éprouvette non pré-écrouie 182
B.4.3. Réversibilité 183
C. Résumé du chapitre 185

CONCLUSION GÉNÉRALE 187

A. Conclusions sur les interactions 187
B. Conclusions sur les techniques employées 189
C. Perspectives 190

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 193

ANNEXE : CHAMPS MÉCANIQUES LOCAUX 205

A. Déformation longitudinale 206
B. Glissement plastique cumulé 208

C. Contrainte longitudinale 210
D. Contrainte équivalente de Von Mises 212
E. Contrainte hydrostatique 214

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A. CONTEXTE INDUSTRIEL

L'**Alliage 600** est un alliage nickel (base) – chrome – fer. Il possède de bonnes caractéristiques mécaniques, et une bonne résistance à la corrosion du fait de son caractère passivable. Il a donc notamment été retenu pour une utilisation dans l'**industrie nucléaire** en réacteur à eau pressurisée (REP), au contact des circuits primaires et secondaires. Les composants en Alliage 600 sont soumis à des conditions de chimie de l'eau particulières, ainsi qu'à un environnement mécanique spécifique aux REP : l'eau est désoxygénée, hydrogénée, borée et lithiée, portée jusqu'à 340°C et 155 bar [1], les composants présentent un état de contrainte dû à la mise en œuvre du matériau, ainsi qu'aux gradients thermiques, aux dilatations thermiques et à la pression hydraulique. L'ensemble de ces paramètres peut conduire à des cas de fissuration par corrosion sous contrainte en exploitation.

La corrosion sous contrainte est la fissuration provoquée par la synergie de trois ensembles de paramètres : « matériau », mécaniques et environnementaux. Le phénomène est souvent schématisé comme sur la **Figure 1**. Quelques exemples de paramètres pouvant intervenir sont listés ci-dessous :

- Paramètres « matériau » : composition, microstructure, traitement thermique appliqué, état de surface…
- Paramètres mécaniques : contrainte, déformation, contraintes résiduelles, vitesse de déformation…
- Paramètres environnementaux : chimie de l'environnement, existence de zones de confinement, température, potentiel appliqué…

Les interactions entre tous ces paramètres conduisent à l'amorçage puis à la croissance d'une fissure. Les différentes étapes du phénomène sont décrites sur la **Figure 2**.

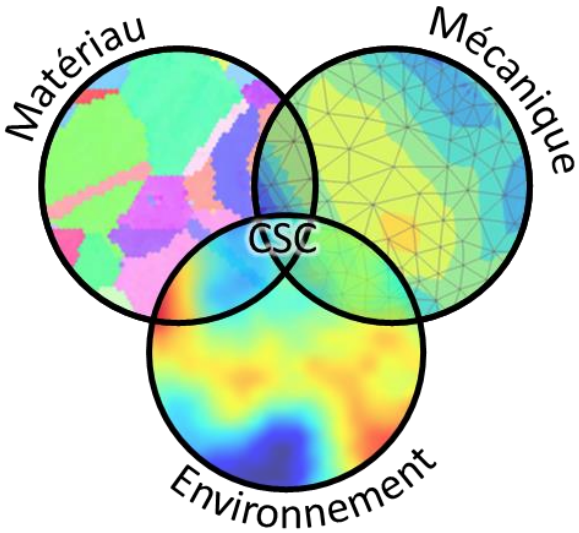


Figure 1 – Représentation schématique de la corrosion sous contrainte (CSC).

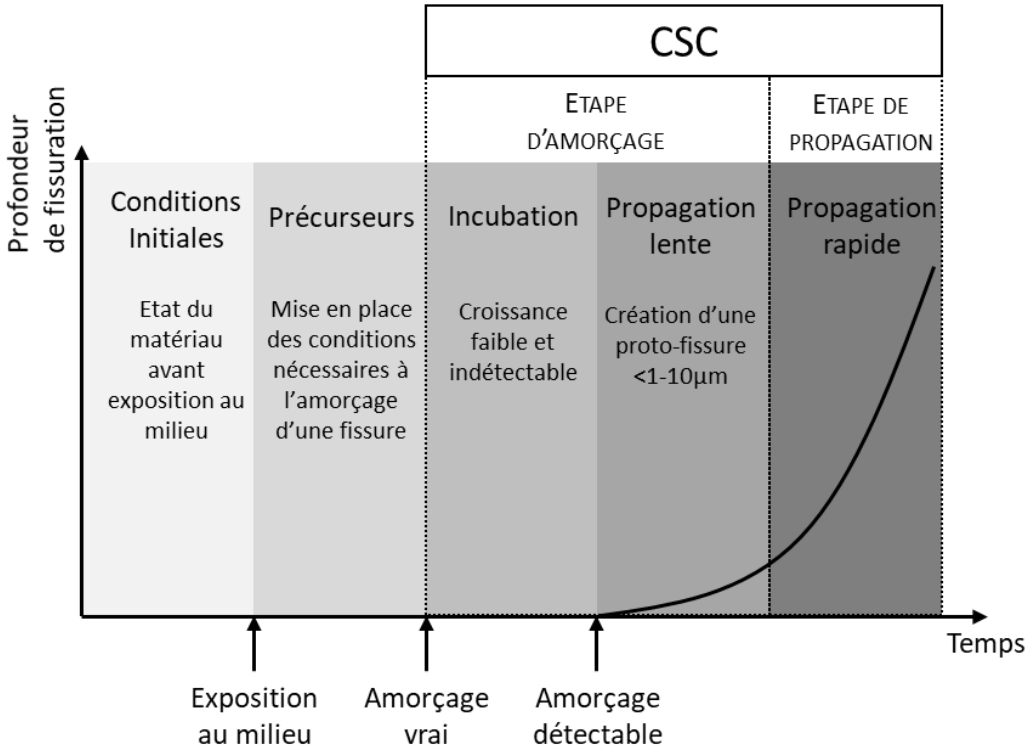


Figure 2 – Etapes de la fissuration par CSC. Adapté de [2,3]

L'occurrence de la CSC en milieu nucléaire conduit à des problématiques de durée de vie des centrales, ainsi qu'à des problématiques de sécurité. Si aujourd'hui la solution préférentielle consiste à remplacer l'Alliage 600 par un alliage à teneur renforcée en chrome et moins susceptible de se fissurer, l'Alliage 690, les mécanismes associés aux différentes étapes de la corrosion sous contrainte ne sont toujours pas parfaitement compris. L'Alliage 600 reste un candidat adéquat pour les étudier car il bénéficie de l'apport bibliographique de nombreuses années de recherche [4].

B. PROBLÉMATIQUE SCIENTIFIQUE

B.1. PLURIDISCIPLINARITÉ ET COUPLAGE

Le sujet de la corrosion sous contrainte (CSC) est intrinsèquement **pluridisciplinaire du fait de la synergie** des causes qui conduisent à ce mode de fissuration. Pour intégrer l'ensemble des phénomènes mis en cause, il faudrait associer, comme le suggère la **Figure 1** :

- la métallurgie (compréhension des propriétés des alliages et formulation de nouvelles compositions ou traitements thermiques adéquats), associée à l'étude spécifique des films passifs,
- la chimie, l'électrochimie, la thermodynamique (étude des réactions aux interfaces avec ou sans transfert de charges),
- la mécanique (étude des propriétés mécaniques depuis l'échelle de la dislocation jusqu'à celle de la structure industrielle) et mécanique de la rupture (fissuration).

Dans les faits, les disciplines sont cloisonnées à des degrés divers, et la difficulté réside souvent dans la mise en commun des savoirs parfois éparpillés et dans l'exploitation conjointe de résultats obtenus par des techniques, expérimentales et numériques, extrêmement diverses. Car il faut bien rappeler ici que les approches adoptées ne sont pas antagonistes mais apportent au contraire des briques élémentaires complémentaires à la compréhension d'un phénomène synergique.

Les études qui se risquent à aborder pleinement cet aspect synergique sont complexes à réaliser et à comprendre. Ces études peuvent consister en l'expertise de pièces existantes ayant fissuré, auquel cas la détermination des conditions environnementales et mécaniques ayant conduit à la CSC est difficile puisqu'elles ont pu varier au cours de la vie de la pièce. Elles peuvent aussi consister en des essais de laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de la réalité – mais en accélérant les phénomènes pour des raisons évidentes de faisabilité. La question de la représentativité se pose alors invariablement.

Il a été naturel d'adjoindre à ces études « au plus près du réel » des études plus fondamentales portant sur la compréhension d'une seule interaction. La problématique soulevée dans ce cas peut par exemple être le lien entre le chargement mécanique et la diffusion d'espèces dans le matériau [5] (matériau – mécanique), l'effet du traitement thermique sur l'oxydation du matériau [6] (matériau – environnement) ou l'influence de contraintes résiduelles sur l'oxydation [7] (mécanique – environnement). Même en simplifiant ainsi, peu de questions sont complètement résolues. Il faut par ailleurs souligner que la tenue à la corrosion est souvent l'objectif de ces études, ce qui peut introduire un biais : si l'impact d'un paramètre matériau ou mécanique sur la corrosion est largement traité, l'effet de la corrosion sur le matériau et surtout sur les propriétés mécaniques est moins évoqué. Or il s'agit dans tous les cas d'un **couplage fort**, le premier agissant sur le second et réciproquement. On saisit alors l'ampleur de la difficulté, même dans le cas de ces études « simplifiées ».

Après environ soixante ans de recherche, il faut souligner que la compréhension a beaucoup progressé et que la somme de connaissances sur la corrosion sous contrainte des alliages austénitiques (alliages à base nickel comme l'Alliage 600, mais aussi aciers inoxydables) est considérable. Beaucoup de questions restent néanmoins sans réponse, et de nouvelles sont constamment soulevées. Des préoccupations pratiques nécessitant l'établissement de critères de fissuration macroscopiques et exploitables en situation industrielle, un **besoin de compréhension mécanistique des phénomènes** a émergé au fil des années, dans l'optique d'intégrer aux modèles des considérations physico-chimiques de plus en plus près des interactions réelles.

B.2. INTÉRÊT DU CHANGEMENT D'ÉCHELLE

La philosophie actuellement en vigueur dans l'étude de la corrosion sous contrainte consiste donc à **diminuer l'échelle d'observation** [2]. Cet effort a été accompagné par l'amélioration de la résolution des techniques expérimentales existantes et l'émergence de nouvelles. De nouveaux facteurs ont ainsi été progressivement mis en avant, comme l'orientation cristallographique des grains ou des joints de grains de l'alliage, la composition de la couche passive, les structures de dislocations formées lors du pré-écrouissage, l'hétérogénéité des champs mécaniques. En plus des techniques expérimentales, les deux dernières décennies ont vu le recours croissant à la modélisation et la simulation numérique pour pouvoir intégrer des phénomènes difficilement accessibles à l'expérience.

C'est dans cette logique que l'utilisation des techniques électrochimiques locales a pris de l'ampleur dans l'étude des phénomènes de corrosion [8–11] et que la mesure et/ou le calcul des champs mécaniques locaux ont parallèlement été mis en avant [11–14]. Ce changement d'échelle est apparu comme une nécessité pour **prendre en compte les hétérogénéités électrochimiques et mécaniques**. Une caractérisation métallographique plus poussée a également été développée, permettant par exemple de documenter les phénomènes d'oxydation interne [14–17].

Contrairement aux techniques classiques d'analyse électrochimique qui enregistrent une réponse globale du matériau, et donc moyennée sur la surface en contact avec l'électrolyte, les techniques électrochimiques locales permettent de se placer à une échelle comparable à celle de la microstructure. Des effets masqués par la moyennation peuvent ainsi être révélés et la compréhension des phénomènes de corrosion localisée affinée.

L'hétérogénéité des champs mécaniques conduit à remettre en question les critères de fissuration basés sur des propriétés mécaniques globales. Un seuil basé par exemple sur une contrainte maximale peut être respecté globalement tout en étant franchi localement. L'intégration des propriétés mécaniques en tant que champs et non plus en tant que variables globales à l'échelle de la pièce permet de mieux rendre compte de la réalité.

C. DÉMARCHE SUIVIE DANS LE MANUSCRIT

C.1. POSITIONNEMENT DU TRAVAIL

Face à ce sujet complexe, pluridisciplinaire et couplé, l'objectif a été de **contribuer à la compréhension des interactions microstructure – mécanique – réactivité sur l'Alliage 600**. La démarche suivie dans ce manuscrit s'inscrit pleinement dans la continuité de ce qui vient d'être détaillé. Nous avons décomposé l'étude en deux sous-études fondamentales : les interactions microstructure – réactivité d'une part et mécanique – réactivité d'autre part. Il est en effet indispensable de s'attaquer au problème de façon progressive et donc de le simplifier en supprimant la sollicitation mécanique dans un premier temps. Cette étude nous servira de référence lorsque la microstructure sera par la suite soumise à un chargement.

L'originalité du travail présenté ici provient de la décision de se positionner **à l'échelle de la microstructure** à la fois pour la mesure de la réactivité grâce aux **techniques électrochimiques locales**, et pour le calcul des champs mécaniques grâce au **calcul en plasticité cristalline par éléments finis**. Ce double changement d'échelle, partiellement amorcé dans la littérature, permet de se rapprocher des hétérogénéités présentes dans le matériau, et ainsi des mécanismes. Ainsi, plutôt que de déterminer un potentiel de corrosion pour le couple matériau – milieu, on préférera évaluer les différences de potentiel entre les grains ; plutôt que de donner un seuil en déformation sur l'éprouvette, on préférera s'intéresser à une incompatibilité de déformation au voisinage d'un joint de grains.

Pour replacer le sujet dans son contexte industriel, le travail qui va être présenté se situe au niveau de l'étape de la **mise en place des précurseurs** indiquée sur la **Figure 2**. Le matériau sera en effet soumis à un environnement, et nous tenterons d'établir quels sont les sites de la microstructure les plus favorisés – ou défavorisés – vis-à-vis de la dégradation assistée par l'environnement conjointement à la mécanique. La fissuration (amorçage et propagation) ne sera pas abordée.

C.2. PLAN DU MANUSCRIT

Le **Chapitre I** sera consacré à une synthèse bibliographique des études consacrées au sujet des interactions microstructure – mécanique – réactivité. Nous chercherons à centrer le plus possible ce chapitre autour du matériau de l'étude, l'Alliage 600, et de la technique de la microscopie électrochimique à balayage qui sera notre principal outil de mesure par la suite. Des compléments permettront néanmoins d'ouvrir le sujet et de faire émerger quelques questionnements ponctuels. Ce chapitre nous permettra de mieux **appréhender le sujet**, de **cerner les problématiques** existantes et enfin d'**expliquer l'intérêt que peut présenter la microscopie électrochimique à balayage** pour y répondre.

Une revue des techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse sera proposée dans le **Chapitre II** afin de pouvoir replacer chaque résultat énoncé par la suite dans le contexte de son acquisition. Le **principe de fonctionnement de la microscopie électrochimique à balayage**

sera détaillé ainsi que la méthode permettant d'en extraire des résultats quantitatifs. Ce chapitre recensera également les **caractérisations** réalisées sur le matériau. Enfin, nous y expliquerons la **démarche expérimentale** retenue et l'élaboration du montage *in situ* permettant la mesure électrochimique locale sous chargement mécanique.

Le **Chapitre III** s'attellera à la première problématique scientifique discernée : les **interactions microstructure – réactivité** en l'absence de sollicitation mécanique. Pour l'alliage de l'étude, les principales hétérogénéités microstructurales sont les différentes orientations cristallographiques ainsi que la présence des joints de grains. Nous nous intéresserons donc successivement à ces deux points.

Pour terminer, le **Chapitre IV** présentera les résultats obtenus avec le **montage *in situ* sous sollicitation mécanique** et par calcul en plasticité cristalline. L'effet d'un chargement dans le domaine plastique, ainsi que d'un pré-écrouissage suivi d'un chargement dans le domaine élastique, seront analysés. Ce chapitre constitue l'aboutissement de la démarche expérimentale proposée dans ce manuscrit, mais aussi une ouverture sur de futures études au sein du laboratoire.

Chapitre I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Comme cela a été développé en **Introduction générale**, l'Alliage 600 est utilisé pour la fabrication de composants des réacteurs à eau pressurisée. Il a été remarqué qu'il était sujet à la fissuration par corrosion sous contrainte au contact du milieu primaire, ce qui a conduit à une recherche intense afin de déterminer les mécanismes en jeu au cours des dernières décennies. Ces recherches se concentrent sur l'étape d'amorçage des fissures, qui détermine la durée de vie du composant, et sur l'étape de propagation, qui provoque sa dégradation rapide voire sa rupture. Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à une étape antérieure, celle de la mise en place des précurseurs, afin de déterminer s'il existait des sites préférentiellement moins résistants. De ce fait, ce chapitre propose un panorama des études concernant les interactions entre microstructure et réactivité avec et sans application d'une sollicitation mécanique.

Une synthèse exhaustive des connaissances sur ces interactions n'est pas le sujet du chapitre, et fait déjà l'objet d'un ouvrage récent [18]. Nous nous en tenons à deux fils conducteurs. Le premier est le matériau étudié au cours de la thèse, l'Alliage 600. Il est toutefois impossible de s'en tenir uniquement à ce matériau. En effet, s'il fait l'objet de nombreuses publications dans le domaine de la corrosion sous contrainte du fait de son application industrielle, la littérature est toutefois moins fournie lorsqu'il s'agit d'étudier les mécanismes sans application de sollicitation mécanique. Le recours à des études réalisées sur d'autres matériaux sera donc proposé afin d'enrichir la réflexion, tout en gardant en mémoire que l'extrapolation n'est pas évidente. Le second fil conducteur du chapitre est la technique utilisée tout au long de la thèse : la microscopie électrochimique à balayage (*Scanning Electrochemical Microscopy*, SECM). La description précise de son fonctionnement sera abordée dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4**), qui concerne les techniques expérimentales.

Néanmoins, les résultats issus de la SECM seront mis en avant dans ce qui suit afin de faire la preuve de sa pertinence pour ce type d'étude.

Les phénomènes de triple interaction entre microstructure, mécanique et réactivité sont pluridisciplinaires, couplés et multiéchelles. De plus, la littérature montre qu'ils peuvent être abordés par de multiples techniques expérimentales et numériques. Il a été choisi, comme pour le reste du manuscrit, d'interroger le matériau avec une complexité croissante : les effets de microstructure seront d'abord étudiés seuls, puis lorsqu'ils sont combinés avec l'application d'une contrainte ou d'une déformation. Pour chacune de ces deux étapes du raisonnement, les considérations à l'échelle de l'échantillon précèderont celles à l'échelle de la microstructure. Cet effet de loupe permet de s'approcher au plus près des mécanismes en jeu, mais aussi de suivre l'évolution des techniques expérimentales et numériques. Ce sera également l'occasion de voir que ces effets microscopiques sont parfois étudiés avec des techniques macroscopiques, et réciproquement.

A. INTERACTIONS MICROSTRUCTURE – RÉACTIVITÉ

Cette partie traite des interactions de surface entre un matériau et son environnement, lorsqu'aucune sollicitation mécanique n'est présente. A l'échelle de l'échantillon, il convient de s'appesantir sur le film passif de l'Alliage 600, étant donné que toutes les mesures présentées dans la suite du manuscrit ont été réalisées sur un alliage passivé. En zoomant sur la microstructure, les effets de la présence d'hétérogénéités cristallographiques (orientation des grains et joints de grains) seront ensuite décrits. Cela nous permettra de mettre en lumière les hétérogénéités de propriétés qui en découlent pour les matériaux polycristallins et qui font l'objet du **Chapitre III**.

A.1. ECHELLE DE L'ÉCHANTILLON

A.1.1. Cas de l'Alliage 600 – Film passif

L'Alliage 600 est un alliage passivable, c'est-à-dire qu'il forme une couche d'oxydes (ou film passif) à sa surface, ce qui le prémunit contre la corrosion généralisée. La formation de cette couche est rendue possible par l'oxydation des différents éléments qui composent l'alliage : le nickel, le chrome et le fer.

Les réactions d'oxydoréduction d'espèces médiatrices telles qu'elles sont étudiées avec la SECM, c'est-à-dire le transfert d'électrons entre le métal et les espèces en solution, se produisent à la surface du film passif. Il est donc capital de connaître la structure de celui-ci pour la suite de l'étude.

A.1.1.1. Composition du film passif

Il est communément accepté que le film passif formé sur l'Alliage 600 mesure quelques nanomètres d'épaisseur [19] et qu'il est **formé d'une double couche : une couche interne, riche en chrome, et une couche externe, riche en nickel et en fer**. En cela, ce film passif est proche de celui formé sur les aciers inoxydables, avec lesquels l'Alliage 600 partage ses principaux éléments d'alliage : nickel, fer et chrome.

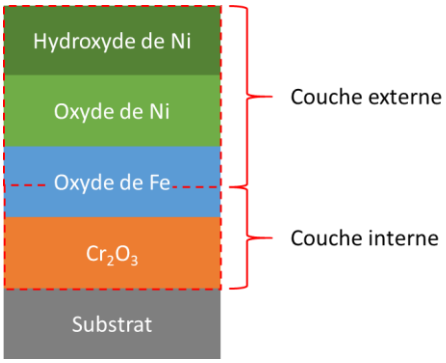
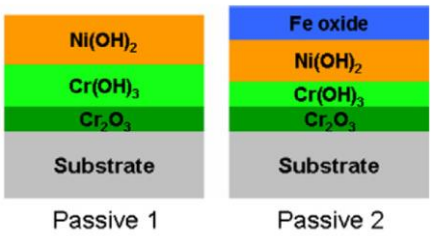
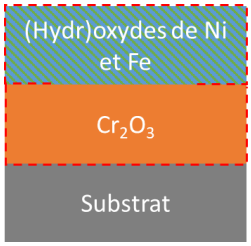
Plusieurs auteurs se sont intéressés à la composition du film passif formé à température ambiante dans des électrolytes neutres ou acides, en fonction du potentiel appliqué au substrat d'Alliage 600. En milieu neutre, les analyses par spectroscopie Auger réalisées par Ferreira *et al.* montrent la présence d'une couche interne de chromine Cr_2O_3 et d'une couche externe d'oxyde de nickel, avec des oxydes de fer dans la partie médiane du film [20]. La présence d'oxydes Cr_2O_3 et NiO a été confirmée par spectroscopie photoélectronique X (XPS), qui a aussi révélé des hydroxydes $Cr(OH)_3$ ou $CrOOH$ pour le chrome et $Ni(OH)_2$ pour le nickel, ainsi que $Cr^{(0)}$ et $Ni^{(0)}$ [21]. La présence de métal non oxydé peut être due à la perception du signal sous la couche passive, celle-ci étant peu épaisse, ou bien effective.

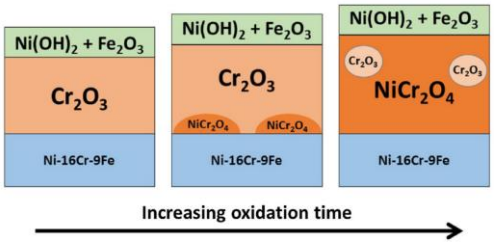
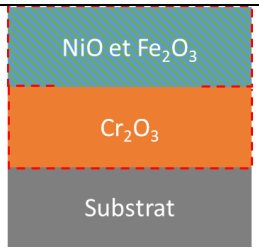
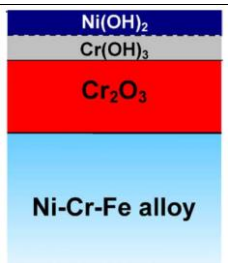
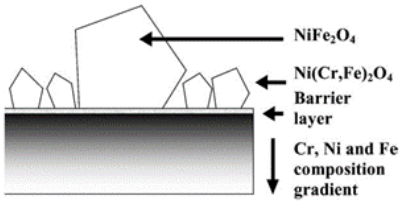
En milieu acide, les analyses de composition ont montré la présence de chrome et nickel métalliques, de $Cr^{(III)}$ (vraisemblablement de la chromine), ainsi que d'oxydes et hydroxydes

de fer (Fe_2O_3 et $FeOOH$) et d'oxydes et hydroxydes de nickel plus difficiles à différencier : Ni_2O_3 et/ou $NiOOH$ ou $Ni(OH)_2$. Les auteurs de l'étude proposent un modèle composé d'une couche interne riche en oxydes de chrome surmontée d'une couche externe riche en oxydes de nickel et contenant un peu d'oxydes de fer [22].

L'ensemble des modèles présentés ci-dessus est récapitulé dans le **Tableau 1**. La structure du film passif formé sur l'Alliage 600 à haute température a été ajoutée pour comparaison.

Tableau 1 – Récapitulatif des différents modèles de composition pour le film passif formé sur l'Alliage 600.

Référence	**Conditions expérimentales**	**Modèle**	**Remarques**
Ferreira *et al.* **[20]**	Solution de borate tamponnée		Les auteurs n'identifient pas précisément les composants de la couche externe. La présence d'oxyde de fer à l'interface diffère des autres modèles. Les hydroxydes de Ni en surface sont une hypothèse.
Faichuk *et al.* **[21]**	0,1M $Na_2S_2O_3$ (pH6,5) Temp. ambiante	 [21]	Les auteurs identifient successivement deux domaines de passivité en augmentant le potentiel. Les oxydes de nickel ne sont pas représentés malgré leur identification par XPS. Les auteurs identifient du Ni et du Cr métalliques.
Ries *et al.* **[22]**	0,5M Na_2SO_4 + 0,5M H_2SO_4 (pH2) 25°C		Les oxydes et/ou hydroxydes de nickel sont prédominants dans la couche externe. Les auteurs identifient du Ni et du Cr métalliques.

Voyshnis *et al.* **[23]**	Eau primaire de REP (simulée) 325°C	 [23]	La présence de NiO est détectée mais n'est pas incluse dans le modèle.
Mechehoud *et al.* **[24]**	Air 350°C Pression ambiante		L'absence d'hydroxydes est probablement due aux conditions de formation de l'oxyde (à l'air).
Machet *et al.* **[25]**	Eau primaire de REP (simulée) 325°C 155bar	 [25]	Les oxydes de fer identifiés (Fe_2O_3) ne sont pas présents dans le modèle. Les auteurs identifient du Ni, Cr et Fe métalliques.
Panter *et al.* **[26]**	Eau primaire de REP (simulée) 360°C 193bar	 [26]	Les auteurs identifient que les plus gros cristallites sont des spinelles. Une couche de déplétion en chrome est située sous la couche interne.

A.1.1.2. Propriétés électroniques du film passif

A.1.1.2.1. Propriétés semiconductrices

Du fait de ses similarités de structure et de composition avec le film passif formé sur les aciers inoxydables, le film passif de l'Alliage 600 possède des propriétés électriques équivalentes [27]. Ses couches interne et externe sont toutes deux semiconductrices : les oxydes de fer sont des semiconducteurs de type n, c'est-à-dire des donneurs d'électrons, tandis que les oxydes de nickel et de chrome sont des semiconducteurs de type p, autrement dit des accepteurs d'électrons. La **Figure 3a** en fait l'illustration avec un diagramme de Mott-Schottky : $1/C^2 = f(U)$. Les semiconducteurs de type n présentent une partie linéaire de pente positive, tandis que les semiconducteurs de type p présentent une partie linéaire de pente négative.

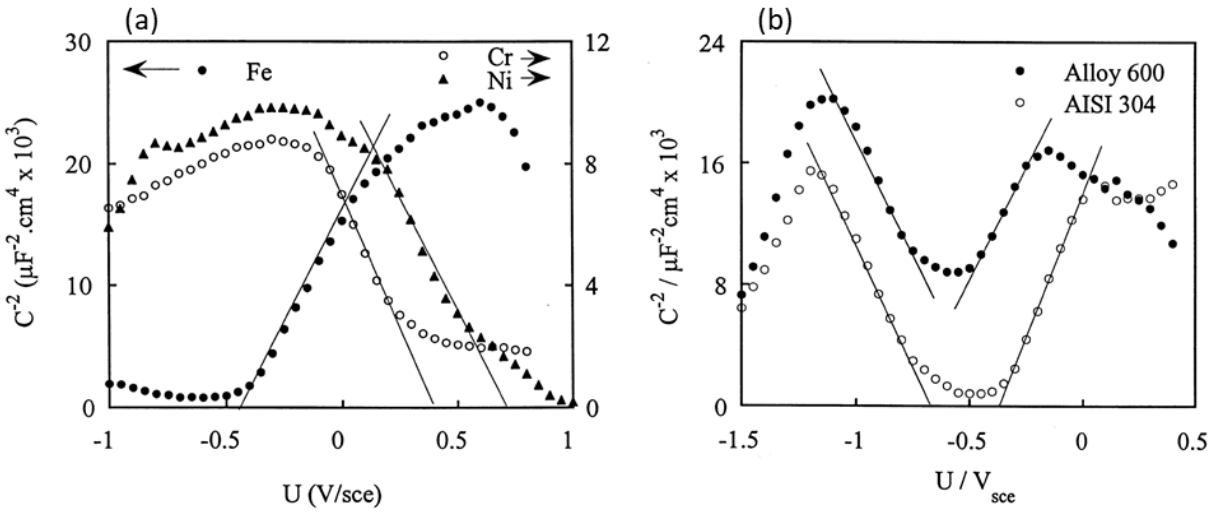


Figure 3 – Diagrammes Mott-Schottky dans 0,05M H_3BO_3 + 0,075M $Na_2B_4O_7,10H_2O$, après passivation à 0,3V_{ECS} (a) sur les éléments d'alliage de l'Alliage 600 pris séparément [27] ; (b) sur l'Alliage 600 et l'acier inoxydable 304 [27].

L'ensemble se comporte donc comme une **hétérojonction de type p-n** (**Figure 3b**), dans la lignée du modèle proposé pour l'acier inoxydable par Stimming et Schultze [28,29]. La **Figure 4** montre le modèle adapté pour l'Alliage 600, avec E_{FB} le potentiel de bande plate, E_F le potentiel de Fermi, E_C et E_V les potentiels de conduction et de valence, respectivement.

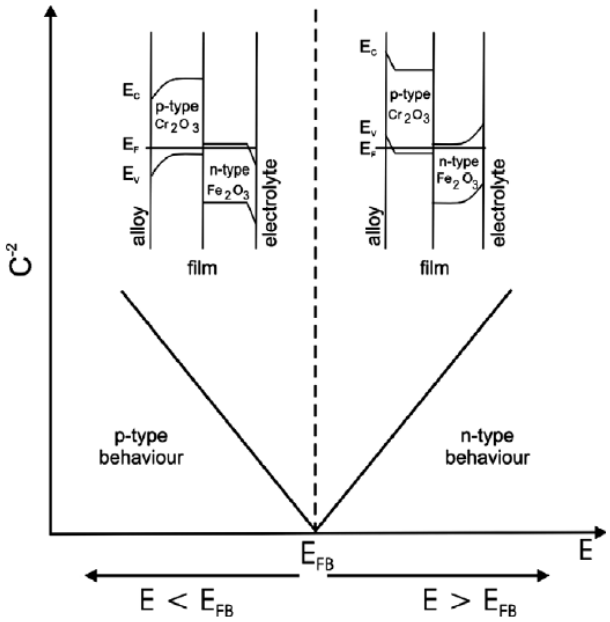


Figure 4 – Diagramme Mott-Schottky schématique pour le film passif formé sur l'Alliage 600 et modèle de structure de bandes électroniques associé. Le comportement de la couche externe est supposé être piloté par les oxydes de fer uniquement. [22].

A.1.1.2.2. Propriétés de transfert électronique

La technique majoritairement utilisée au cours de la thèse est la microscopie électrochimique à balayage avec médiateur (« mode feedback »). Ce mode d'utilisation, qui

sera décrit plus précisément au Chapitre II (**Paragraphe A.3.4.1.2**), consiste à étudier la réaction d'oxydo-réduction d'une espèce présente en solution, appelée médiateur, à la surface de l'électrode de travail, ici l'Alliage 600 passivé. Il importe donc d'apporter quelques notions de transfert électronique au travers d'un film passif qui, comme cela vient d'être précisé, est un semiconducteur.

Le transfert d'un électron à l'interface entre le film passif semiconducteur et le métal sous-jacent et le transfert au travers du film passif lui-même étant considérés comme rapides, l'étape cinétiquement déterminante lors d'un transfert électronique avec un métal passivé est le **transfert entre l'espèce présente dans l'électrolyte et le film passif** [30].

Les mécanismes de transfert électronique diffèrent notamment selon l'épaisseur du film passif [30]. Pour un film passif épais, le transfert de charges non ioniques a lieu soit par échange d'électrons avec la bande de conduction du semiconducteur s'il est de type n, soit par échange de trous avec la bande de valence du semiconducteur s'il est de type p. Les trous sont des charges mobiles positives issues de la transition d'un électron hors de la bande de valence. Pour un film passif mince (≤2-3nm), le transfert d'électron peut procéder par **effet tunnel** [31]. Meisterjahn *et al.* ont ainsi montré que l'étape cinétiquement déterminante du transfert d'électrons entre une électrode de fer passivée et l'espèce $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ du couple $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ / $\mathrm{Fe(CN)_6^{4-}}$ pourrait être le transfert par effet tunnel d'électrons présents dans les plus bas niveaux d'énergie de la bande de conduction du film passif [30]. La probabilité de passage dépend alors uniquement de l'épaisseur du film [31]. Celle-ci dépend notamment de la courbure des bandes du semiconducteur, et donc du potentiel [29].

Pour conclure sur le film passif, il a été montré que celui-ci a des propriétés électriques particulières dues à sa structure bicouche et que sa composition peut varier selon le milieu de formation. L'enjeu de la thèse sera de parvenir à mettre en évidence des différences de réactivité en surface de l'Alliage 600 passivé.

A.1.2. Etat de surface

En plus des considérations concernant la composition chimique et les propriétés électroniques liées à celle-ci, un autre point à examiner pour les échantillons « réels » est la configuration géométrique de la surface. A l'échelle de l'échantillon, la rugosité, qui conduit à des variations topographiques, peut avoir une incidence sur les phénomènes de surface.

L'influence de la rugosité sur l'énergie d'extraction des électrons (*Electron Work Function*, EWF) a été étudiée par Li et Li. Dans leurs travaux, les échantillons ont été soumis à un traitement thermique en milieu inerte après polissage afin de conserver la géométrie vallonnée des stries mais pas l'écrouissage induit par le polissage. L'augmentation de la rugosité conduit alors à une diminution globale de l'EWF [32,33]. L'EWF est la différence entre le niveau du vide et l'énergie de Fermi, c'est-à-dire l'énergie à apporter pour enlever un électron au sein du cristal et l'amener à l'extérieur de la surface de celui-ci. Plus l'énergie d'extraction des électrons est élevée, plus la surface est donc stable : les résultats de Li et Li signifient que les surfaces rugueuses sont moins stables. De plus, l'hétérogénéité de l'EWF augmente avec la rugosité. Les sommets ayant un comportement anodique et les vallées un

comportement cathodique, cela conduit à une corrosion localisée, et à l'augmentation de la vitesse de corrosion globale [32].

La rugosité peut avoir un impact d'ordre 1 sur les mesures électrochimiques, comme l'ont montré Krawiec *et al.* [34]. Nous serons donc amenés à limiter le plus possible la rugosité en travaillant sur des échantillons polis (Chapitre II, **Paragraphe C.3.1**), et à la mesurer lorsqu'il sera impossible de s'en affranchir (Chapitre III, **Paragraphe A.2** et Chapitre IV, **Paragraphe A**).

A.2. ECHELLE MICROSTRUCTURALE

Au sein d'un alliage polycristallin comme l'Alliage 600, plusieurs hétérogénéités microstructurales peuvent être rencontrées. Tout d'abord, la présence de ségrégations d'espèces pouvant même conduire à la formation de précipités. Ce premier type d'hétérogénéités sera traité rapidement car nous avons utilisé pour notre étude un traitement thermique permettant d'homogénéiser la composition (Chapitre II, **Paragraphe B.1.3**). Ensuite, les hétérogénéités cristallographiques : les orientations cristallographiques différentes d'un grain à l'autre, ainsi que les joints de grains. Les deux sont bien sûr liés, puisque les impuretés se ségrègent préférentiellement aux joints de grains, créant ainsi des hétérogénéités de composition chimique.

A.2.1. Exemple d'une soudure

Avant de nous focaliser sur les hétérogénéités pouvant intervenir au sein de l'Alliage 600, ce paragraphe présente un cas extrême d'hétérogénéité microstructurale : la soudure. Elle combine des hétérogénéités de composition chimique, de taille et de forme de grains, et le contact électrique entre les deux matériaux réunis par le cordon de soudure peut conduire à l'établissement d'un couplage galvanique une fois ceux-ci placés en solution. C'est donc un système idéal pour prouver que les techniques locales sont capables de mesurer des variations de réactivité dues à la microstructure.

L'effet de couplage galvanique a ainsi été mis en évidence par microscopie électrochimique à balayage (SECM) et spectroscopie d'impédances électrochimiques locales (LEIS) dans le cas de deux alliages d'aluminium (2050-T8 et 7449-T79). Sidane *et al.* montrent que le potentiel local et les lignes de courant varient brutalement à l'aplomb du cordon de soudure [8]. La **Figure 5** présente leurs résultats lors d'un balayage avec une sonde de mesure au-dessus de l'échantillon, perpendiculairement au cordon de soudure. Le changement brutal de composition dans le noyau de soudure se traduit par une variation de la réactivité tout aussi brutale : le courant est plus faible et l'impédance plus élevée au-dessus de l'alliage 7449. **Les hétérogénéités de microstructure se traduisent donc bien par des hétérogénéités de réactivité mesurables notamment par SECM.**

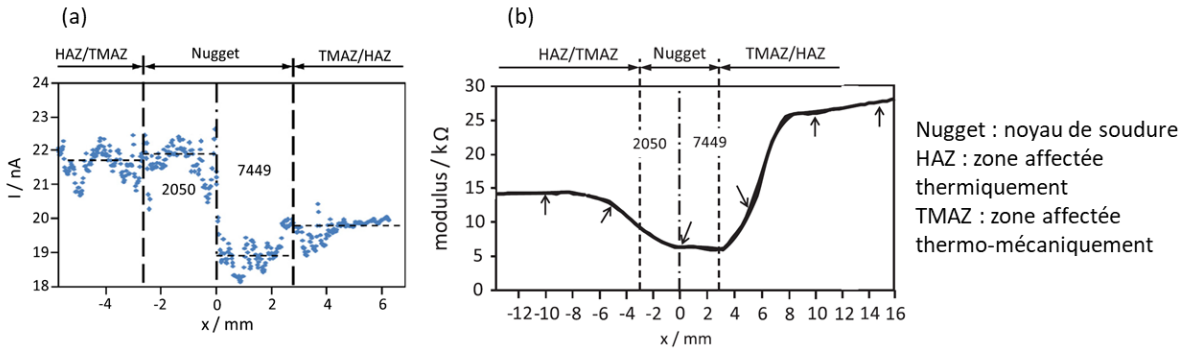


Figure 5 – Mesures en électrochimie locale réalisées au-dessus d'un cordon de soudure entre deux alliages d'aluminium : 2050 et 7449. (a) Courant de sonde mesuré par SECM dans 0,01M $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$ + 0,5M K_2SO_4. (b) Module de l'impédance électrochimique mesuré par LEIS dans 0,06M NaCl à une fréquence fixée à 10Hz. D'après [8].

A.2.2. Hétérogénéités de composition chimique

A.2.2.1. Cas de l'Alliage 600 – Carbures de chrome

La présence conjointe de chrome et de carbone dans l'Alliage 600 peut engendrer la formation de carbures de chrome (de formule $Cr_{23}C_6$ ou Cr_7C_3). Selon le traitement thermique appliqué, les carbures de chrome peuvent être intergranulaires ou intragranulaires. L'influence des carbures de chrome a plutôt été étudiée par des techniques globales dans le cadre d'études de corrosion sous contrainte.

Il est communément admis que **les carbures de chrome intragranulaires favorisent la CSC, tandis que les carbures de chromes intergranulaires la réduisent** [35]. Il a été souligné que les carbures « pompent » le chrome autour d'eux, provoquant l'apparition d'une zone appauvrie en chrome [35,36]. Si le pourcentage de chrome dans la zone appauvrie passe sous un seuil, la zone devient alors incapable de former la couche passive riche en chrome qui protège l'alliage, ce qui la rend moins résistante à la corrosion. Kai *et al.* déterminent que le seuil de teneur en chrome provoquant la rupture par corrosion sous contrainte lors d'un essai sous chargement constant à température ambiante est de 8% [37]. Lors d'une oxydation en milieu simulant le milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, il a néanmoins été montré que si les pénétrations d'oxydes aux joints de grains sont plus courtes sur les joints de grains possédant des carbures de chrome que sur ceux qui n'en n'ont pas, elles sont aussi plus larges : la vitesse d'oxydation intergranulaire entre les deux types de joints est globalement similaire [38]. La protection exercée par les carbures intergranulaires est possiblement due à des interactions d'ordre mécanique entre les carbures et les dislocations plutôt qu'à des mécanismes seulement chimiques.

A.2.2.2. Intermétalliques

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude en électrochimie locale sur les carbures de chrome, sans doute du fait de leur taille. La démarche d'investigation locale d'une

hétérogénéité de composition se trouve plutôt du côté des études sur les intermétalliques dans les alliages d'aluminium.

L'intermétallique se forme par ségrégation d'un élément de l'alliage, et sa composition diffère drastiquement de celle de la matrice qui l'entoure, ce qui peut conduire à des couplages galvaniques, comme dans le cas de la soudure, mais à une échelle plus fine. L'étude de plusieurs alliages d'aluminium par des techniques locales telles que la SECM [39] et le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope*, AFM) couplé à la sonde de Kelvin locale (*Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*, SKPFM) [9] ou à la SECM [40,41] a mis en évidence une différence de réactivité entre la matrice et l'intermétallique, comme le montre la **Figure 6a-b**. La SECM utilisée en mode « feedback » permet d'étudier la réaction d'oxydoréduction d'un médiateur à la surface d'un substrat, ici l'alliage 2024, et de calculer une constante cinétique locale en fonction du potentiel appliqué. La **Figure 6c** présente une telle étude dans le cas de l'intermétallique et de la matrice, révélant que la constante cinétique est plus faible sur la matrice sur toute la plage de potentiel étudiée [39]. En plus des variations locales de réactivité déjà citées, un autre aspect intéressant de la technique SECM est mis en avant par cette étude : la **quantification de la cinétique des réactions à l'échelle locale** (de l'ordre de la dizaine de micromètres).

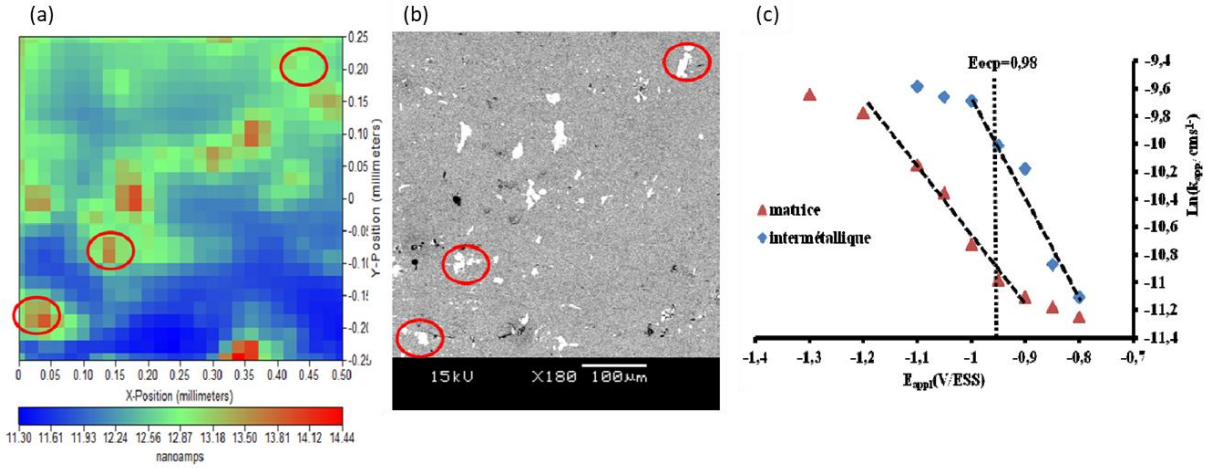


Figure 6 – (a) Cartographie SECM sur l'alliage 2024-T3 dans 0,01M $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$ + 0,5M K_2SO_4. (b) Micrographie MEB en contraste chimique de la zone correspondante. (c) Constante cinétique en fonction du potentiel appliqué au substrat, sur un alliage d'aluminium 2024. D'après [39].

A.2.3. Hétérogénéités cristallographiques

A.2.3.1. Cas de l'Alliage 600 – Structure cristallographique

L'Alliage 600 est un alliage à base de nickel, qui est un élément gammagène permettant de stabiliser l'austénite à basse température. L'Alliage 600 est donc monophasé austénitique, c'est-à-dire **de structure cristallographique cubique à faces centrées** (CFC). Ce système cristallin est l'un des deux systèmes compacts (compacité maximale égale à 74%). Il est représenté sur la **Figure 7**.

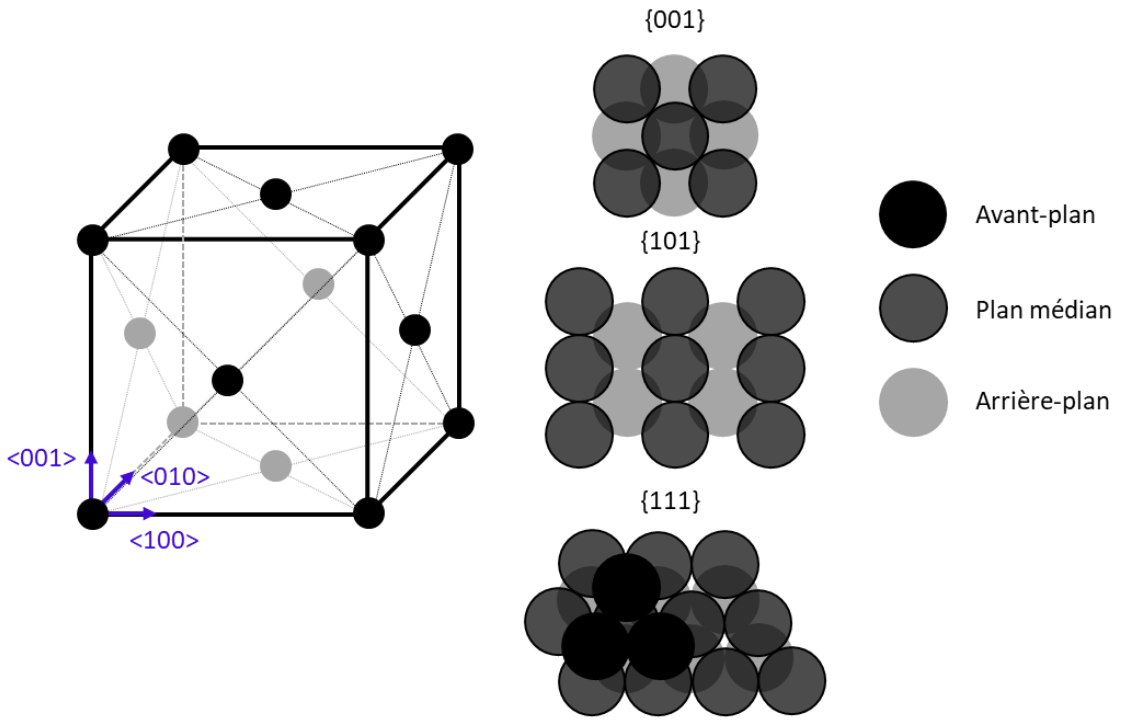


Figure 7 – Structure cristalline cubique à faces centrées.

L'Alliage 600 sera étudié sous une forme polycristalline. **La principale hétérogénéité microstructurale de l'alliage proviendra donc des différentes orientations cristallographiques des grains de la surface**. En effet, en l'absence de sollicitation mécanique, les interactions microstructure – réactivité sont surfaciques. Il faudra opérer une distinction entre la surface des grains (propriétés spécifiques à chaque orientation particulière exposée à l'environnement) et les joints de grains (propriétés d'un défaut planaire émergeant à la surface et exposé à l'environnement), comme cela sera fait au **Chapitre III**.

A.2.3.2. Orientation cristallographique des grains[1]

A.2.3.2.1. Anisotropie de l'énergie de surface et de l'énergie d'extraction des électrons

Définitions

L'énergie d'extraction des électrons (EWF) a été définie précédemment (**Paragraphe A.1.2**). L'énergie de surface γ est la quantité d'énergie nécessaire pour créer une unité de surface [42]. Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour couper en deux un cristal infini selon un plan défini [43]. Moyennant des approximations de calcul, Skriver et Rosengaard la définissent comme la différence entre l'énergie des atomes selon qu'ils sont placés en surface ou dans le cœur du cristal (**Equation (1)**) [42] :

[1] Afin d'alléger l'écriture et sauf mention contraire, l'orientation de la normale à la surface <uvw>//ND sera appelée « orientation cristallographique » du grain et notée {uvw}.

$$\gamma = E_{2D}(N) - NE_{3D} \quad \textbf{(1)}$$

avec E_{2D} l'énergie totale des N atomes de la surface, E_{3D} l'énergie d'un atome dans le cristal.

Du fait de cette définition, plus l'énergie de surface est faible, plus la surface est stable : s'il faut peu d'énergie pour la créer, elle se forme plus facilement et sera donc davantage présente que d'autres configurations surfaciques.

De nombreux auteurs ont montré que l'énergie de surface et l'EWF variaient selon l'orientation cristallographique de la surface étudiée. Cette anisotropie a été reliée avec la variation de la densité atomique selon le plan cristallin. Plus une surface est dense, plus elle est stable : son énergie de surface est donc faible, et son énergie d'extraction des électrons est élevée [42,43].

La densité atomique d'un plan correspond au nombre d'atomes N situé dans le plan d'aire $\mathcal{A}_{plan}$, et se calcule selon l'**Equation (2)** :

$$\mathcal{D}_{plan} = \frac{N}{\mathcal{A}_{plan}} \quad \textbf{(2)}$$

Les plans à faible indice de Miller de structure cristalline CFC sont schématisés sur la **Figure 7** ci-dessus. A partir de considérations géométriques, on trouve que la densité atomique suit donc l'ordre suivant pour la structure CFC : $\mathcal{D}^{CFC}_{\{101\}} < \mathcal{D}^{CFC}_{\{001\}} < \mathcal{D}^{CFC}_{\{111\}}$ (l'ordre est inversé pour la structure cubique centrée CC à laquelle il sera parfois fait référence dans la suite). Les relations suivantes sont ensuite trouvées pour les cristaux CFC : $\boldsymbol{\gamma}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{111}\}} < \boldsymbol{\gamma}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{001}\}} < \boldsymbol{\gamma}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{101}\}}$ pour l'énergie de surface et $\boldsymbol{\phi}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{101}\}} < \boldsymbol{\phi}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{001}\}} < \boldsymbol{\phi}^{\boldsymbol{CFC}}_{\{\mathbf{111}\}}$ pour l'énergie d'extraction des électrons [42,43], et notamment pour le nickel pur [44–46]. Selon la méthode de calcul employée, certains auteurs témoignent d'une inversion de l'ordre : $\gamma^{CFC}_{\{111\}} < \gamma^{CFC}_{\{101\}} < \gamma^{CFC}_{\{001\}}$, toutefois l'orientation {111} reste la moins réactive [47].

En présence d'éléments d'alliage

L'ordre proposé ci-dessus est valable pour les métaux purs. Rák et Brenner ont étudié l'énergie de surface pour les alliages Fe-Ni-Cr : alliages à base nickel 600, 690 et 800, et aciers inoxydables 304 et 316, tous austénitiques (CFC). Ils ont pour cela eu recours à une modélisation *ab initio* à partir de deux configurations atomiques différentes. La première est une structure spéciale quasi-aléatoire d'une part (*Special Quasirandom Structure*, SQS[2]), et la seconde est une configuration modifiée dans laquelle les quatre sites de la surface sont occupés par un atome de fer, un atome de chrome et deux atomes de nickel [48]. Le **Tableau 2** résume leurs résultats. Les auteurs observent que la ségrégation d'éléments en surface a une incidence non négligeable sur l'énergie de surface puisque l'ordre ne coïncide pas entre

[2] La SQS est une structure périodique représentative d'une structure désordonnée (comme un alliage).

les deux modèles. Par exemple, pour l'Alliage 600, il suit $\gamma_{\{111\}}^{A600} < \gamma_{\{101\}}^{A600} < \gamma_{\{001\}}^{A600}$ pour la configuration SQS mais il suit $\gamma_{\{111\}}^{A600} < \gamma_{\{001\}}^{A600} < \gamma_{\{101\}}^{A600}$ dans la seconde configuration. Les auteurs notent malgré tout que **l'orientation {111} présente toujours la plus faible énergie de surface**, et ce pour tous les alliages étudiés [48].

Tableau 2 – Energies de surface calculées pour des aciers inoxydables et des alliages à base nickel (en J/m^2) [48]

Ce tableau a été retiré pour des raisons de droits d'auteur.
Tab.2 et Tab.3 issus de Rák Zs. & Brenner D.W., Applied Surface Science (2017) 402: 108.

Ces résultats sur l'énergie de surface et l'énergie d'extraction des électrons montrent qu'il existe une **anisotropie de réactivité y compris pour des métaux ou des alliages monophasés**. Même s'il existe des divergences entre les études, l'orientation la plus dense, à savoir {111} pour les cristaux CFC, est toujours théoriquement la moins réactive. Les conséquences sur la dissolution, la piqûration et la formation d'oxydes vont être décrites dans les paragraphes suivants.

A.2.3.2.2. Dissolution et piqûration

Les tests de dissolution et de piqûration consistent à placer un métal ou un alliage dans une solution corrosive. Les faciès sont observés *a posteriori* à l'aide de la profilométrie 3D, de la microscopie électronique à balayage (MEB) ou de la microscopie à force atomique (AFM) suivant l'échelle choisie, et comparés à l'orientation cristallographique des grains. Si certains auteurs utilisent des échantillons monocristallins, l'essor de l'EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*) a permis de réaliser ce type d'études sur des échantillons polycristallins, plus proches des microstructures réelles.

Les résultats suivants sont classés par structure cristallographique, étant donné que la densité atomique dépend de celle-ci. Les alliages à base nickel sont traités séparément.

Structure CFC

Du fait de leur densité respective, l'orientation {111} devrait être la plus stable, moins susceptible de se dissoudre ou de piqûrer, tandis que l'orientation {100} serait la moins stable. La variabilité des résultats obtenus incite cependant à la prudence, notamment pour les orientations à hauts indices de Miller. En effet, Lapeire *et al.* et Martinez-Lombardia *et al.* observent que, sur le cuivre pur, les orientations {111} et {110} se dissolvent préférentiellement [49,50], notant toutefois que cette dissolution ne se produit que lorsque ces grains sont voisins de grains d'orientation {001} [49]. Plusieurs auteurs montrent de leur côté que l'orientation {111} est la moins résistante pour l'aluminium pur ainsi que pour ses alliages [51,52], ce qui a pu être rapproché de la présence de précipités [51]. Dans une autre étude, le maximum de dissolution est atteint sur l'orientation (334), proche de {111}, pour de l'aluminium pur. La dissolution se fait cependant selon des directions privilégiées du réseau cristallin, les directions <110>, ce qui fait apparaître les plans (111) d'énergie plus faible que

le plan (334) initial. La dissolution permet donc à la surface de se remodeler pour exposer des plans cristallins plus stables [53].

Les études s'intéressent le plus souvent aux orientations de référence afin de déterminer une hiérarchie de susceptibilité à la corrosion. Pourtant, les métaux polycristallins peuvent présenter des orientations éloignées des orientations de référence. Shahryari *et al.* annoncent par exemple que l'ordre de piqûration sur de l'acier inoxydable 316LVM suit bien l'ordre de densité atomique, alors que le diagramme de piqûration qu'ils obtiennent, reproduit sur la **Figure 8**, permettrait de nuancer : le maximum de piqûration est obtenu pour les orientations avec de hauts indices de Miller et non pour l'une des orientations de référence [54]. On peut rapprocher ce résultat de l'existence de marches atomiques en surface des orientations à hauts indices de Miller, qui peuvent constituer des sites plus réactifs du fait de leur coordinence moindre [55].

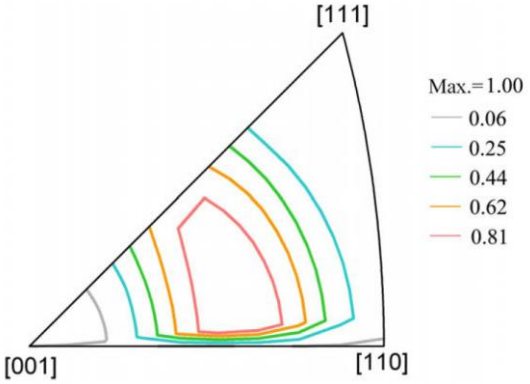


Figure 8 – Triangle stéréographique représentant les orientations cristallographiques. L'échelle de couleur représente l'indice relatif de susceptibilité de piqûre en surface ("relative surface pitting susceptibility index"), c'est à dire le nombre de piqûres normalisé par rapport au nombre maximal de piqûres mesuré [54].

Alliages à base nickel

La discussion autour des orientations préférentielles pour la dissolution se retrouve pour les alliages à base nickel, également de structure CFC. Par exemple, en étudiant les macles de l'Alliage 690 (proche de l'Alliage 600 de cette étude), Wang et Wang ont trouvé que les orientations proches de {111} se dissolvaient plus rapidement et que les facettes créées par la dissolution sélective selon certaines orientations préférentielles avaient une énergie de surface supérieure à celles de l'orientation initiale. Les résultats obtenus sur des grains n'appartenant pas à une même macle ne leur permettent cependant par de conclure [56].

Ces résultats, assez surprenants, contredisent toutefois d'autres publications réalisées sur les alliages de nickel. **Le minimum de dissolution est généralement trouvé pour l'orientation {111}, correspondant à un minimum de l'énergie de surface et donc à un maximum de stabilité**. Pour l'Alliage 22[3] Gray *et al.* retrouvent ainsi exactement l'ordre {111} < {100} < {101}

[3] Les éléments d'alliage principaux de cet alliage à base nickel sont le chrome (22%), le molybdène (13%), le tungstène (3%) et le fer (3%) [57].

en milieu très acide (3M HCl), ce qui leur permet de comparer directement la profondeur de dissolution avec la densité atomique [57]. En milieu moins acide (1M HCl) toutefois, l'ordre devient : {111} < {101} < {100} [57], ce qui fait écho aux résultats de Schuh *et al.* sur l'Alliage 600 dans 0,1N HCl [58]. La **Figure 9** agrège leurs observations.

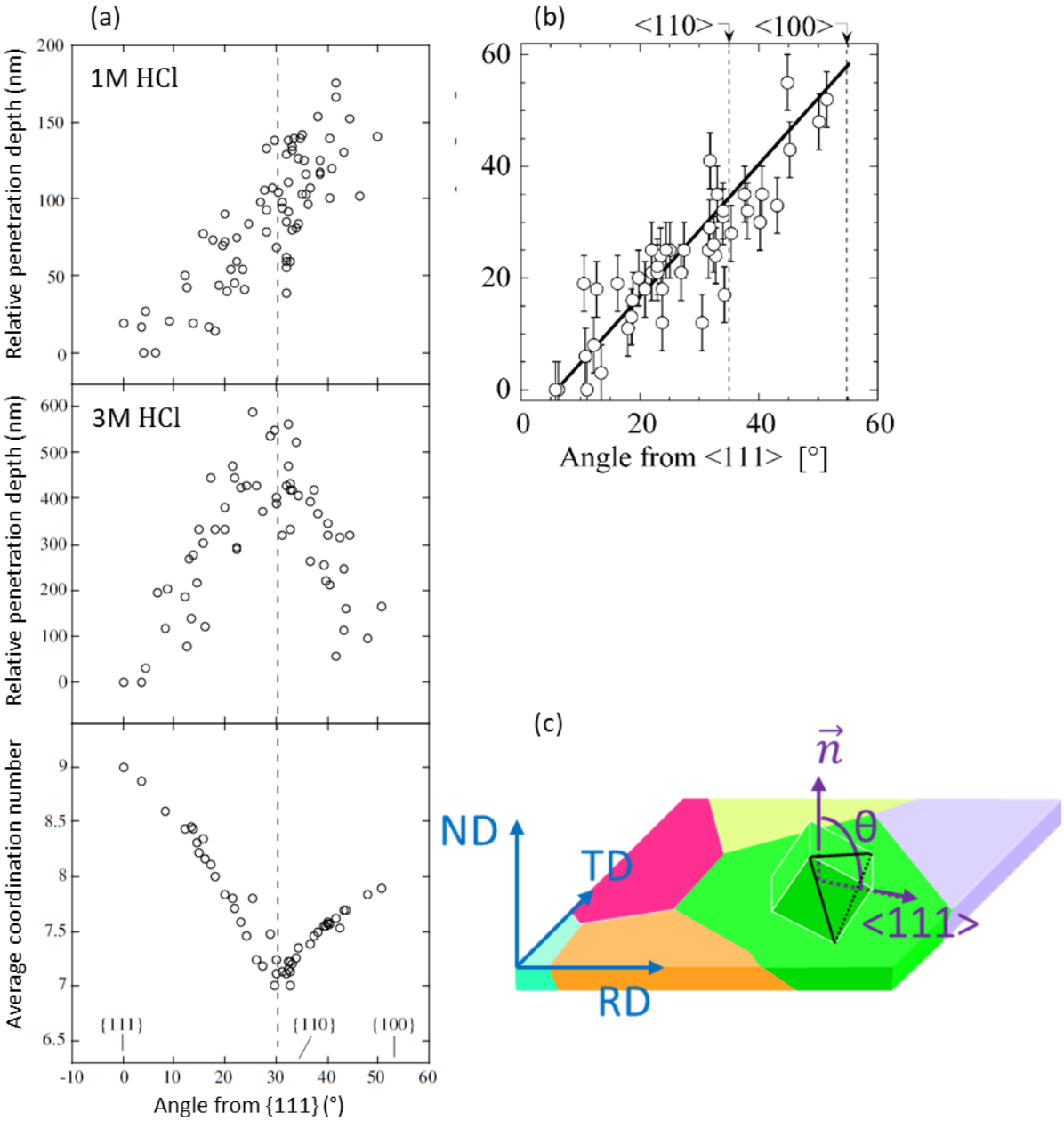


Figure 9 – (a) Résultats sur l'Alliage 22 dans deux solutions différentes, d'après [57]. (b) Résultats sur l'Alliage 600 dans 0,1N HCl [58]. (c) Définition de l'angle utilisé.

Gray *et al.* attribuent le changement de l'ordre de dissolution aux conditions d'essai, à savoir l'agressivité de la solution. Dans une solution très acide, il n'y a aucun film passif à la surface, ce qui permet de tester la réactivité du métal (plans cristallins). En revanche **dans une solution moins acide, la présence d'un film passif conduit à des phénomènes de compétition entre dissolution et repassivation** [57]. Ces résultats sont confirmés par une étude récente sur un alliage Ni-11%Cr. Après la réduction du film passif natif, l'attaque anodique d'un échantillon

dans une solution de 5M HCl conduit à l'ordre de dissolution suivant : {111} < {100} < {101} [59]. La forme de l'attaque varie suivant l'orientation cristallographique, suggérant des directions préférentielles de dissolution (**Figure 10**) [58,59].

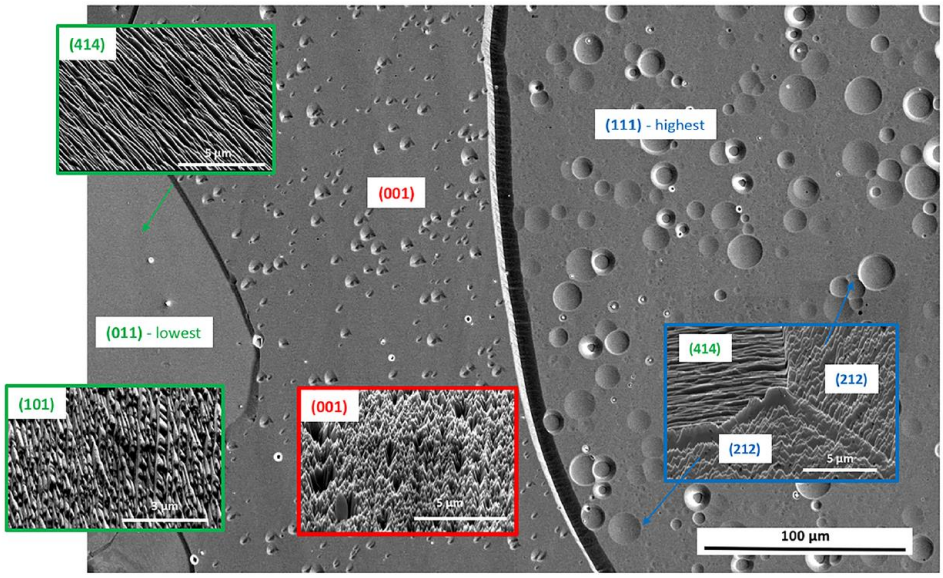


Figure 10 – Micrographie MEB de la surface d'un alliage Ni-11%Cr après réduction de l'oxyde natif puis attaque anodique (5V, 10-20s, dans 5M HCl) [59].
Reprinted with permission from Gusieva *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018** *122* (34), 19499-19513. Copyright © 2018 American Chemical Society.

Structures cubique centrée (CC) et hexagonale compacte (HC)

L'idée que les plans atomiques les plus denses sont les plus difficiles à dissoudre se retrouve également pour les structures hexagonales compactes, comme l'attestent les résultats de Song et Xu sur le magnésium [60] et de Schweinsberg *et al.* sur le zirconium [61]. Toutefois, les résultats obtenus sur des structures cubiques centrées permettent de nuancer la réflexion sur l'influence de la densité atomique. Dans le cas de Wang et Alfantazi (niobium) [62], montré sur la **Figure 11,** et de Schreiber *et al.* (fer, pour de grandes densités de courant) [63], la dissolution suit l'ordre : {111} > {101} > {100}, alors que la densité atomique de ces structures cubiques centrées est $\mathcal{D}^{CC}_{\{111\}} < \mathcal{D}^{CC}_{\{001\}} < \mathcal{D}^{CC}_{\{101\}}$. Ces auteurs montrent également que l'intensité du courant au pic de dissolution décroît dans cet ordre : {111} > {101} > {100} [62,64], ce qui confirme une plus grande vitesse de dissolution pour les plans {111}. Les plans d'orientation les moins denses sont donc bien dissous plus profondément que les autres, mais l'excès de stabilité de l'orientation {100} ne peut être compris en ne tenant compte que de la densité atomique.

Les auteurs rappellent également que l'espacement entre les plans atomiques, qui suit un ordre inverse à celui de la densité atomique, peut aussi contribuer à expliquer les résultats : si les plans sont éloignés les uns des autres, les atomes des différents plans sont moins liés et donc plus faciles à dissoudre [62,64].

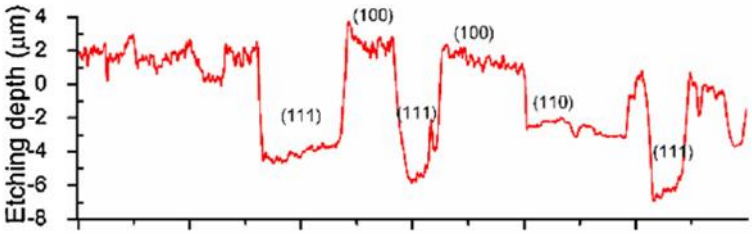


Figure 11 – Profilométrie 3D après dissolution d'un échantillon de niobium. D'après [62].

A.2.3.2.3. Formation d'oxydes

Alliages à base nickel

Les études de l'anisotropie de croissance de l'oxyde sur le nickel et ses alliages font état de comportements disparates du fait de la dépendance aux conditions expérimentales de formation de l'oxyde : en solution / à l'air, selon la température, la durée de croissance et la préparation de surface. Weininger et Breiter montrent par exemple qu'à l'air, pour des temps de croissance très courts, l'épaisseur de l'oxyde sur du nickel pur dépend de l'orientation cristallographique selon l'ordre suivant : {111} < {100} < {110}, qui correspond à la densité atomique. Ces mesures d'épaisseur sont corroborées par des mesures en solution, et notamment le décalage du pic d'activité de formation de $\mathrm{Ni(OH)_2}$ vers des potentiels plus élevés selon {110} < {100} < {111} [65]. De façon similaire, Graham *et al.* trouvent que l'orientation {111} a une vitesse d'oxydation plus faible que l'orientation {100} lors de l'oxydation d'échantillons électropolis, à l'air et sous haute température. Cet ordre peut néanmoins changer selon la préparation de la surface. Les auteurs associent cette variabilité à la cristallinité de l'oxyde formé, c'est-à-dire à la quantité de joints de grains présents dans l'oxyde, et à la nature de ces joints de grains qui peuvent constituer de plus ou moins bons courts-circuits de diffusion facilitant l'oxydation [66].

La résistance à l'oxydation de l'orientation {111} est également mise en évidence sur le superalliage à base nickel Haynes 230[4] [67]. Enfin, Gusieva *et al.* aboutissent eux aussi à cette tendance sur des alliages Ni-11%Cr et Ni-11%Cr-6%Mo. D'après leurs résultats, **l'orientation {101} s'oxyde plus vite et plus facilement que les autres, et l'oxyde formé sur cette orientation est plus stable**. Les auteurs soupçonnent toutefois que les relations d'épitaxie entre la surface et l'oxyde puissent être prépondérantes par rapport à l'énergie de surface pour expliquer l'anisotropie observée [59].

En étudiant la croissance de l'oxyde sur du nickel pur à haute température, Bonfrisco et Frary se démarquent en remarquant une **relation de linéarité entre l'épaisseur de l'oxyde et l'angle que fait la normale à la surface avec la direction <111>,** ce qui rappelle les résultats de Schuh *et al.* [58] et Gray *et al.* [57] en dissolution (**Paragraphe A.2.3.2.2**). Ils montrent toutefois que

[4] De composition Ni-22Cr-14W-2Mo-3Fe-5Co-0,5Mn-0,4Si-0,3Al-0,02La-0,015B [67].

l'influence de l'orientation cristallographique diminue avec le temps (**Figure 12**) et est donc plus importante sur les couches d'oxyde minces [68].

Cette image a été retirée pour des raisons de droits d'auteur.
Fig.4 issue de Bonfrisco L.P. & Frary M., Journal of Materials Science (2010) 45: 1663.

Figure 12 – Epaisseur d'oxyde relative après oxydation haute température de nickel pur à l'air. (a) après 5min, (b) après 10min, (c) après 15min d'oxydation. D'après [68]. La définition de l'angle est donnée sur la **Figure 9**.

Structures CC et HC

Ces résultats mitigés se retrouvent pour les structures CC et HC. Schreiber *et al.* montrent que le film d'oxyde du fer est plus épais sur l'orientation {100} [64]. Pour le niobium, il est possible de calculer l'épaisseur du film d'oxyde à partir des résultats de simulation d'impédances électrochimiques donnés par Wang et Alfantazi [69]. A la valeur de 3,9nm qu'ils donnent pour l'orientation {110} [69], il est possible d'ajouter les valeurs 3,5nm pour {111} et 4,2nm pour {100}. L'orientation {100} possède donc là encore un film passif plus épais. L'ordre de croissance de l'oxyde ne suit donc pas parfaitement l'ordre de densité atomique, ce qui rappelle les résultats trouvés en dissolution par ces mêmes auteurs (**Paragraphe A.2.3.2.2**).

Sur du titane, Fushimi *et al.* réalisent des cartographies SECM et observent des hétérogénéités de courant entre les grains qu'ils attribuent à une anisotropie de l'épaisseur du film passif [70]. D'autres auteurs accréditent cette hypothèse en montrant que les orientations de plus forte densité atomique, de type {0001} sont surmontées d'un film passif plus fin et comportant une grande densité de donneurs [61,71]. La structure-même du film est différente : à l'aide de mesures mécaniques, Schweinsberg *et al.* montrent que le film passif formé sur le zirconium est amorphe et microcristallisé pour {0001}, alors qu'il est bien cristallisé sur les autres orientations [61].

A.2.3.2.4. Réactivité électrochimique des alliages passivables

L'anisotropie due aux structures cristallines a un impact direct sur la réactivité électrochimique de la surface. Cette influence vient d'être détaillée dans le cas des expérimentations de dissolution / piqûration et de croissance d'oxydes à partir d'une surface vierge. Dans le cas des alliages passivables, catégorie dont fait partie l'Alliage 600, il faut garder en mémoire que les mesures de réactivité électrochimique de surface obtenues par SECM sont réalisées non pas directement sur le cristal de métal mais sur l'oxyde ou l'hydroxyde qui le recouvre. Les propriétés évaluées sont donc celles du film passif, qui est anisotrope d'après les résultats présentés dans le **Paragraphe A.2.3.2.3**. En résumé, **l'anisotropie de réactivité des plans cristallins conduit à une anisotropie de propriétés du film passif, elle-même mesurée par la SECM**.

Matériaux biphasés

Les matériaux biphasés sont un cas extrême d'hétérogénéité cristallographique puisque les deux phases ont des systèmes cristallins différents, et non pas seulement des orientations

cristallographiques différentes. Les mesures publiées par de Assis *et al.* montrent ainsi qu'il est possible de différencier la réactivité de l'austénite de celle de la ferrite dans un acier superduplex (**Figure 13**). La ferrite (cubique centrée) est plus réactive que l'austénite (cubique à faces centrées), et ce sur toute la gamme de potentiels étudiée par les auteurs [72]. Des résultats équivalents ont été trouvés par Örnek et Engelberg sur un acier duplex en utilisant une autre technique locale, la sonde de Kelvin locale (*Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*, SKPFM) [13].

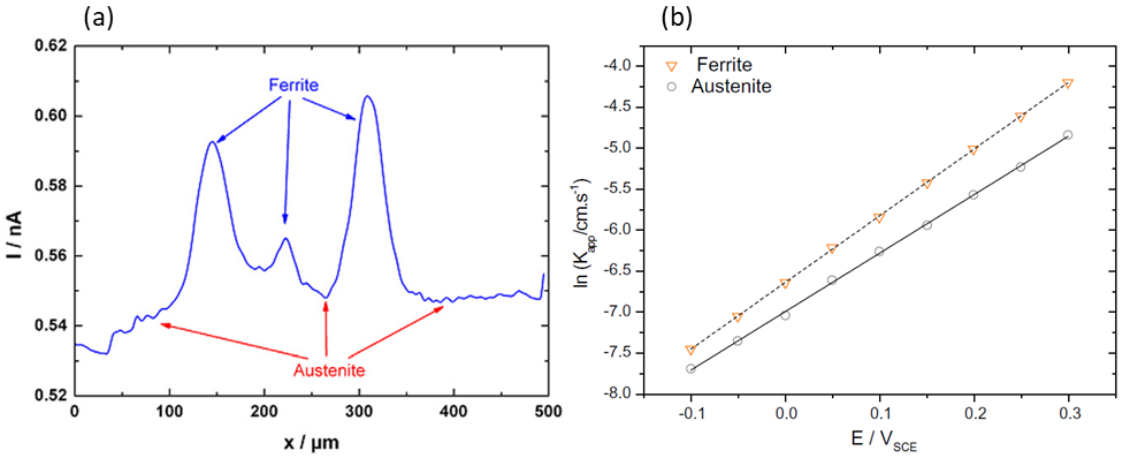


Figure 13 – Mesures SECM réalisées sur un acier inoxydable superduplex UNS S32750 dans 0,45M $FcMeOH^+$ + 0,1M Na_2SO_4. (a) Courant de sonde mesuré lors du balayage de la sonde au-dessus de l'échantillon [72]. (b) Constante cinétique en fonction du potentiel appliqué à l'échantillon [72].

Structure CFC

Sur du platine en milieu chloruré, Aaronson *et al.* observent par microscopie à balayage avec cellule électrochimique locale (*Scanning Electrochemical Cell Microscope*, SECCM) que l'orientation {101} est moins réactive que les orientations {001} et {111} [10]. En revanche, à partir de la **Figure 14**, Martinez-Lombardia *et al.* montrent sur du cuivre pur que l'orientation {111} est moins réactive que l'orientation {001}, que ce soit avec ou sans couche passive. L'influence de la couche passive est visible par le changement des valeurs prises par le courant entre les cartographies **(b)** et **(c)**. L'hétérogénéité de la couche passive entre les deux orientations est quant à elle révélée par l'amplitude de variation du courant : il y a une forte disparité sur la surface passivée, disparité qui est gommée lors du retrait de la couche passive [73]. Cette dernière étude est, à notre connaissance, la seule étude SECM à porter sur un métal CFC monophasé, c'est-à-dire de même structure cristallographique que l'Alliage 600, et nous y reviendrons plus longuement lors de l'analyse de nos propres résultats dans le **Chapitre III**.

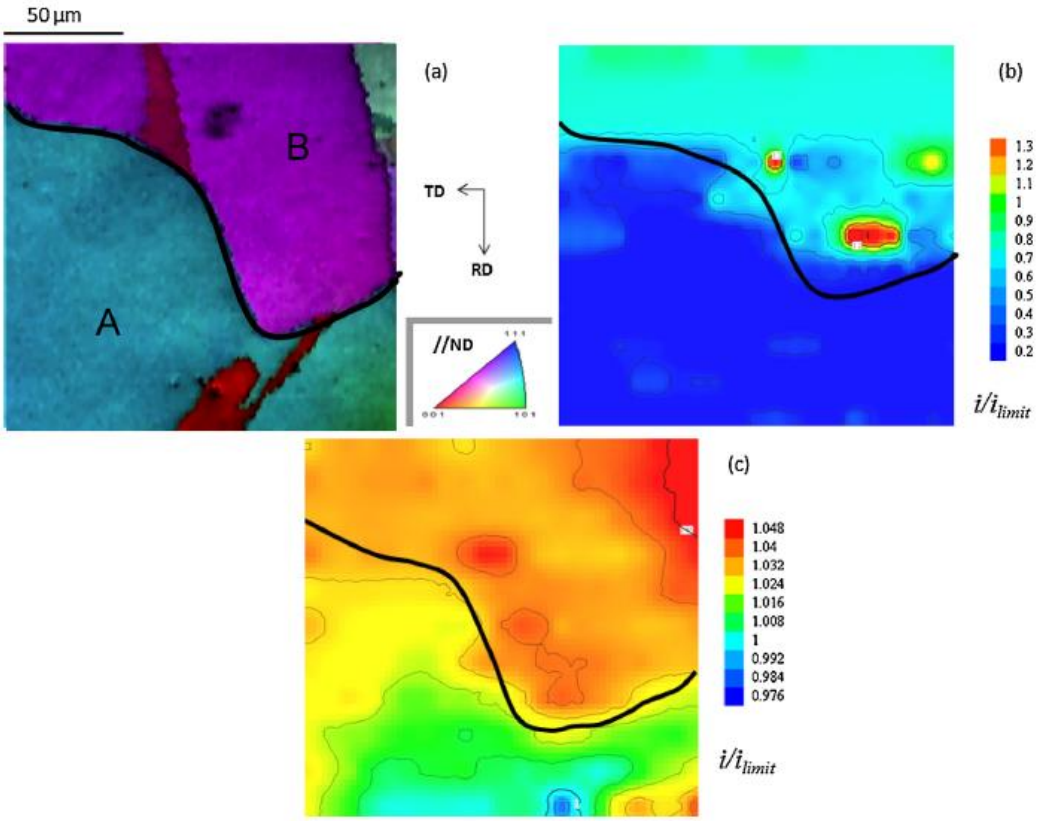


Figure 14 – (a) Cartographie EBSD (cuivre pur). (b) et (c) Cartographies SECM associées, réalisées dans une solution de Na_2HPO_4 + 5mM $FcMeOH^+$ tamponnée avec de la soude à pH12. (b) Après 30min de passivation à 0,1V. (c) Après réduction cathodique de la couche passive [73].

Structure CC

Les travaux en SECM de Fushimi *et al.* sur le fer pur et l'alliage Fe-3%at.Si ont montré une réactivité plus faible de l'orientation {001} par rapport aux orientations {101}, {111} et {325}, ce qui est attribué à la densité de défauts du film passif ainsi qu'à son épaisseur [74,75]. La **Figure 15** montre le type de cartographie obtenue. Toutefois, sur un autre alliage à base de fer (Fe-7,5Al-7Cr) qui possède également une structure cristallographique cubique centrée, ils observent l'inverse.

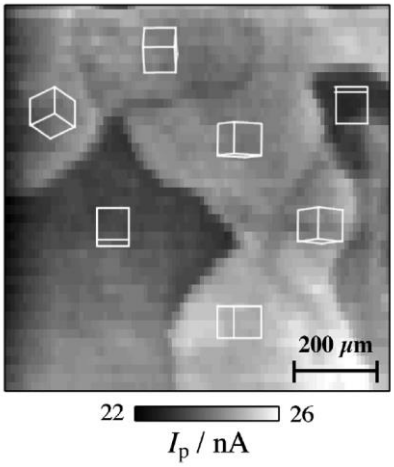


Figure 15 – Cartographie SECM réalisée sur du fer dans une solution de borate tamponnée à pH8,4 avec 0,03M $K_4Fe(CN)_6$ après 1h de passivation dans la solution de borate [74].

A.2.3.2.5. Remarque sur l'influence de l'orientation cristallographique

Ces différentes études attestent bien qu'**un consensus n'est pas atteint**, même en utilisant les techniques SECM ou SECCM qui possèdent l'avantage de **mesurer directement la réactivité électrochimique** du matériau lorsque celui-ci est placé dans un électrolyte. D'autres paramètres doivent être pris en compte pour les échantillons polycristallins, comme les couplages entre orientations [49,73], la présence d'orientations à hauts indices de Miller [10] et la structure en marches de ces orientations complexes [55], ainsi que la présence de joints de grains.

A.2.3.3. Effet du joint de grains

A.2.3.3.1. Réactivité des joints de grains

L'influence de la microstructure sur la réactivité électrochimique ne se traduit pas toujours par un effet de l'orientation cristallographique des grains. Plusieurs études en SECM font état d'une **réactivité accrue aux joints de grains par rapport aux grains, sans considération d'orientation**. L'alliage Fe-7,5Al-7Cr, par exemple, témoigne d'une réactivité semblable sur les grains d'orientations différentes, mais une réactivité supérieure aux joints de grains (**Figure 16**) [76]. L'argument avancé par Zhu *et al.* pour expliquer un comportement semblable sur du Ti-7 et du Ti-2 est la ségrégation des éléments d'alliage et des impuretés au niveau des joints de grains, modifiant la capacité locale de l'alliage à se passiver [77,78]. D'autres auteurs évoquent l'effet de taille de grains, la corrosion s'établissant préférentiellement entre deux grains de tailles très différentes [51].

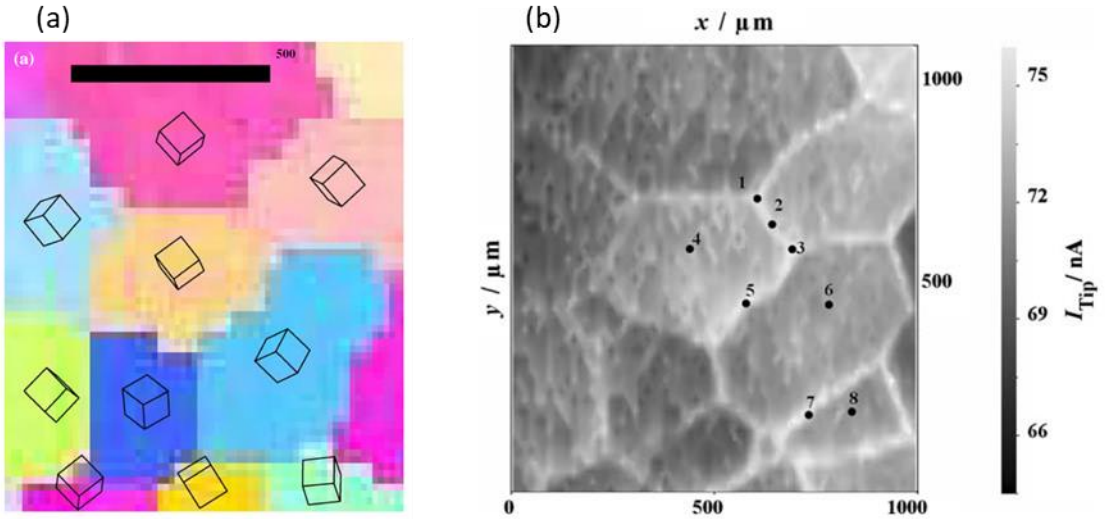


Figure 16 – (a) Cartographie EBSD d'un alliage Fe-7,5Al-7Cr. (b) Cartographie SECM associée, réalisée dans une solution de borate tamponnée (pH8,4) contenant 0,1M $K_4Fe(CN)_6$. D'après [76].

A.2.3.3.2. Nature du joint de grains

Définitions [79]

Dans le système cristallin cubique (dont fait partie le CFC), le joint de grains correspond à la rotation d'un réseau par rapport à l'autre, selon un angle et une direction. Il existe plusieurs rotations équivalentes pour un même joint du fait des symétries. Par commodité, on conserve l'angle minimum associé à une direction comprise dans le triangle standard. Cet angle est appelé « **désorientation** » θ (en anglais : *misorientation*). Une rotation de 60° autour de [111] (désorientation) est ainsi par exemple équivalente à une rotation de 70,53° autour de [110].

Pour établir les différentes catégories de joints de grains, deux considérations doivent être prises en compte. La valeur de l'angle de désorientation permet d'établir une première classification. En-dessous de 15° (d'après le critère de Brandon [80]), le joint de grains peut être représenté par des arrangements de dislocations. On appelle ces joints de grains des joints à faible désorientation (*Low Angle Grain Boundary*, **LAGB**), par opposition aux joints à forte désorientation au-dessus de 15° (*High Angle Grain Boundary*, **HAGB**). Les HAGB peuvent être soit « généraux » (*Random Angle Grain Boundary*, **RAGB**), soit « spéciaux ». Ces derniers, également appelés « coïncidents » (*Coincident Site Lattice*, **CSL**), sont définis par un critère géométrique. Un joint de grains est coïncident lorsque les réseaux cristallins des deux grains adjacents possèdent des sites communs. Il est alors noté Σn, où 1/n représente la densité de sites communs. Par exemple, si 1 site sur 3 coïncide entre les deux réseaux, le joint est un Σ3, également appelé **paroi de macle** (60°[111]). Les joints généraux sont des joints de grains pour lesquels la densité de sites coïncidents est trop faible (Σ>29).

On ajoute deux sous-catégories pour les parois de macles : si la rotation a lieu dans le plan exact, le Σ3 est **cohérent** ; si elle a lieu dans un plan dévié, le Σ3 est **incohérent**. Cette distinction a son importance lors de l'étude de l'énergie du joint de grains.

Exemples

Si une augmentation de la réactivité est parfois visible globalement au niveau des joints de grains, il existe des cas où il est possible de distinguer des variations entre joints de grains. Aaronson *et al.* observent ainsi que la plupart des joints de grains du platine sont plus réactifs que les grains en milieu sulfaté, comme le montre la **Figure 17**. Pour expliquer pourquoi certains joints de grains ne sont pas aussi réactifs, les auteurs invoquent l'orientation du grain adjacent : les joints d'un grain dont l'orientation est proche de {001} sont moins réactifs. Les auteurs supposent plus spécifiquement un effet de la nature des joints de grains concernés, sans donner cette dernière [10].

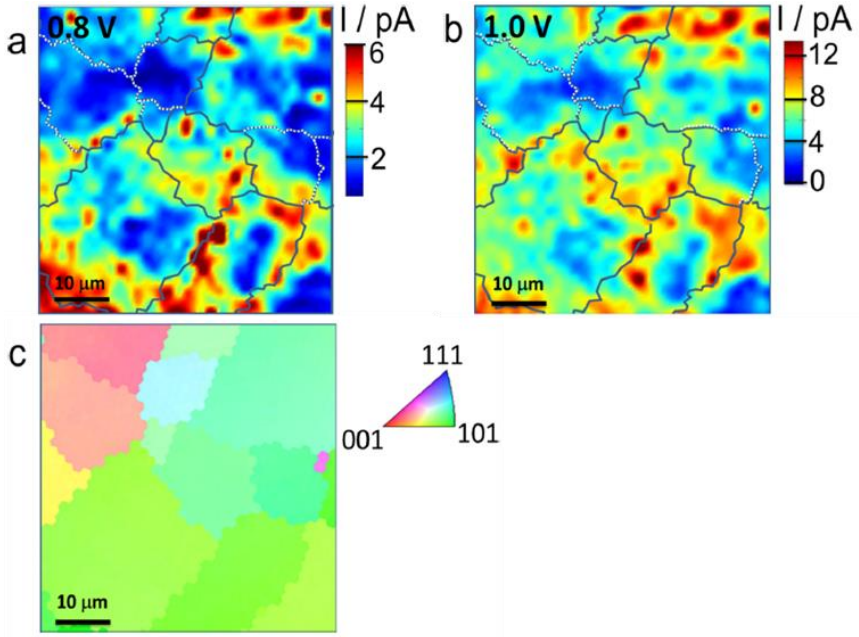


Figure 17 – (a) Cartographie SECCM : oxydation de 1mM Fe^{2+} dans 10mM H_2SO_4, substrat polarisé à 0,8$V_{Pd\text{-}H2}$. (b) Cartographie SECCM, même solution, susbtrat polarisé à 1,0 $V_{Pd\text{-}H2}$. (c) Cartographie EBSD correspondante. D'après [10].
Reprinted (adapted) with permission from Aaronson *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2013** *135* (10), 3873-3880. Copyright © 2013 American Chemical Society.

Pour l'Alliage 600, l'influence de la nature des joints de grains sur leur réactivité a été plus largement étudiée dans le cas de la tenue à la corrosion intergranulaire. **Les joints de grains spéciaux (CSL) de Σ<29 sont moins corrodés, voire immunisés contre la corrosion** [81]. Sunil Kumar *et al.* proposent d'attribuer cet effet à la plus faible densité de carbures de chrome aux joints de grains de type CSL Σ<29, les carbures étant plus difficilement formés du fait de la faible énergie de ces joints de grains [36]. En effet, les mesures de l'énergie des joints de grains de l'Alliage 600 ont permis d'établir que les joints de grains CSL Σ = 3, 9 et 27 avaient une énergie interfaciale plus faible et donc une cohésion plus forte que les joints de grains non coïncidents (RAGB et LAGB) [82]. Les joints de grains de type CSL étant plus ordonnés que les joints de grains non coïncidents, l'oxygène ne s'y diffuse pas aussi facilement, ce qui les rend également plus résistants à l'oxydation intergranulaire [83]. Shen *et al.* observent toutefois que seuls les Σ3 résistent à l'oxydation intergranulaire et qu'un joint de grains Σ25b est à peine moins résistant qu'un RAGB, et moins résistant qu'un LAGB [15]. Cette faible sensibilité des LAGB est également mentionnée pour les essais de CSC et serait attribuée à leurs propriétés mécaniques [84].

Toutefois cette résistance accrue des joints de grains CSL, et des Σ3 en particulier, ne se retrouve pas pour les Σ3 incohérents [85]. La raison est que l'énergie interfaciale des Σ3 incohérents est plus proche de celle des joints non coïncidents que de celle des Σ3 cohérents [86,87]. La **Figure 18** montre un exemple de corrosion intergranulaire sur un joint de grains CSL Σ3 incohérent, qui est attaqué, alors que les joints de grains CSL Σ3 cohérents qui l'entourent ne le sont pas.

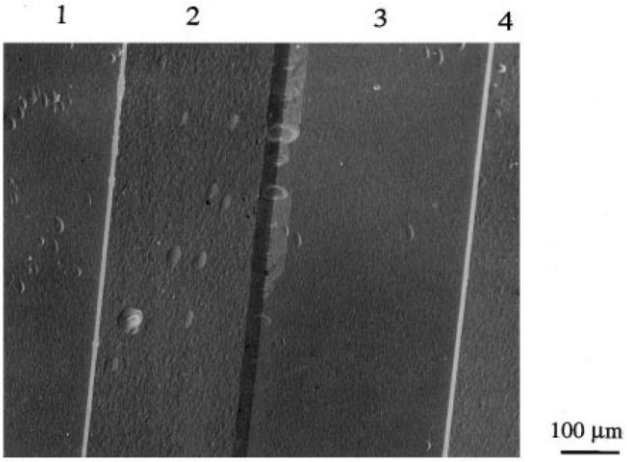


Figure 18 – Micrographie MEB d'un échantillon de nickel pur attaqué en transpassivité dans 1M H_2SO_4. Les joints de grains 1-2 et 3-4 sont des CSL Σ3 cohérents, alors que le joint de grains 2-3 est un CSL Σ3 incohérent [85].

A.3. BILAN SUR LES INTERACTIONS MICROSTRUCTURE – RÉACTIVITÉ

Plusieurs phénomènes simultanés et possiblement couplés ont été mis à jour. La présence du film passif à la surface de l'Alliage 600 est le premier. Sa composition, sa structure et son épaisseur peuvent dépendre des conditions environnementales de formation ainsi que de l'orientation cristallographique des grains sous-jacents. **L'orientation cristallographique peut elle-même influer, directement ou par le biais du film passif, sur la réactivité de la surface**. Il ressort que l'orientation de plus haute densité atomique est presque toujours la plus stable (soit {111} pour l'Alliage 600 qui est CFC). L'ordre exact de réactivité est sujet à des variations selon notamment : l'environnement de mesure, les nuances exactes des alliages et la présence d'oxyde en surface. On notera aussi que la majorité des études consacrées aux orientations cristallographiques se restreignent aux orientations principales, même lorsque l'échantillon est polycristallin. Pourtant, l'émergence des marches atomiques sur les surfaces avec hauts indices de Miller peut induire des sites préférentiels de réactivité. Enfin, les joints de grains constituent dans certains cas des zones préférentiellement réactives par rapport aux grains.

Le schéma de la **Figure 19** récapitule les enseignements de cette première partie en ce qui concerne les possibles liens d'influence entre les différents paramètres. Malgré l'intérêt exprimé pour l'Alliage 600 du fait de ses applications industrielles, il ressort de cet aperçu bibliographique un manque d'informations sur plusieurs points. Tout d'abord, la variabilité de composition du film passif incite à la prudence, notre milieu d'étude ne correspondant pas à ceux utilisés au cours des études précédentes (Chapitre II, **Paragraphe A.3.4.1.3**). Concernant l'étude de la réactivité du matériau en l'absence de sollicitation mécanique, et donc en excluant les essais de CSC, il est à noter que la littérature reste encore clairsemée, par exemple pour les joints de grains ou les carbures de chrome. Or connaître la réactivité du matériau en l'absence de sollicitation est indispensable pour établir précisément le rôle de l'ajout d'une sollicitation. De plus, le recours à des essais arrêtés avec évaluation *a posteriori* (essais de dissolution puis observation AFM pour l'influence de la cristallographie ou essais de CSC puis

observations pour le rôle des joints de grains) peut compliquer l'interprétation des mécanismes en jeu, ce qui souligne l'intérêt des techniques électrochimiques à la fois locales et *in situ* comme la SECM.

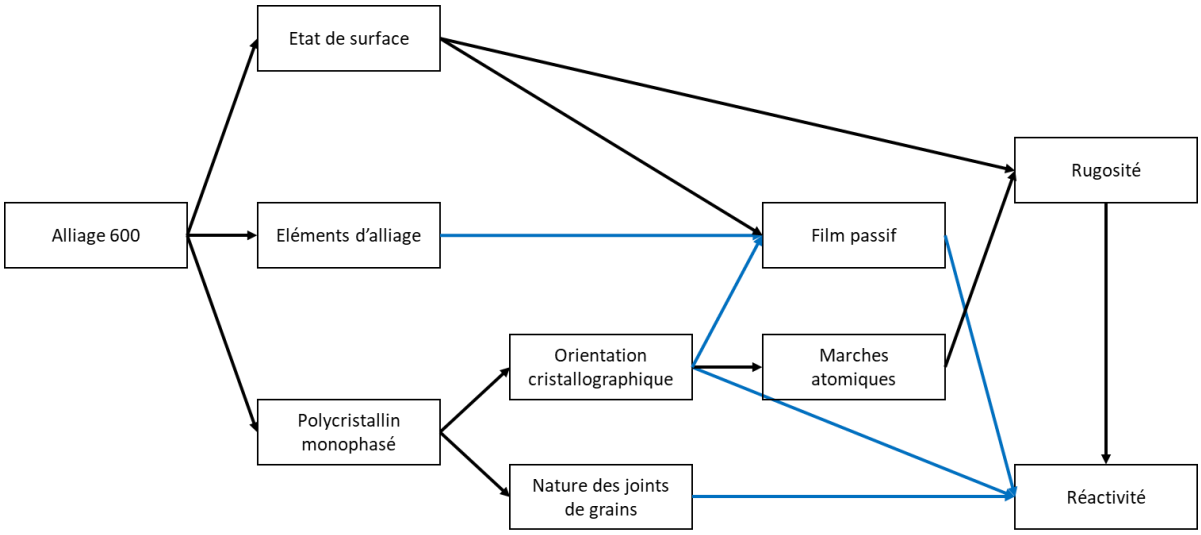


Figure 19 – Schéma-bilan des interactions microstructure – réactivité appliquées à l'Alliage 600. En bleu : phénomènes directement influencés par l'environnement.

B. INTERACTIONS MÉCANIQUE – RÉACTIVITÉ

Cette partie rassemble les résultats de la littérature concernant les interactions mécanique – réactivité. A l'échelle de l'échantillon, les paramètres mécaniques étudiés sont l'écrouissage ainsi que l'application d'une contrainte. Nous verrons en particulier les différences entre l'application d'un chargement dans le domaine élastique et dans le domaine plastique. L'accent sera ensuite mis sur les hétérogénéités de champs mécaniques issues des hétérogénéités microstructurales, afin de montrer l'intérêt de décrire ces interactions à l'échelle de la microstructure, comme cela sera proposé dans le **Chapitre IV**.

B.1. ECHELLE DE L'ÉCHANTILLON

B.1.1. Pré-écrouissage

B.1.1.1. Ecrouissage en surface

En plus des considérations géométriques (**Paragraphe A.1.2**), **la préparation de surface peut induire un pré-écrouissage de surface**, désiré ou non. L'énergie d'extraction des électrons, ou EWF, est plus élevée pour des échantillons polis grossièrement. Cet effet peut être dû à la présence de contraintes résiduelles issues du polissage ou bien à la détérioration du film passif sur une surface rugueuse [88]. La contribution du pré-écrouissage peut être déconvoluée de la contribution géométrique en pratiquant un traitement thermique de détensionnement [33]. Similairement, Acharyya *et al.* montrent par le calcul que l'augmentation de courant qu'ils visualisent par SECM au-dessus de surfaces pré-écrouies par usinage et meulage (**Figure 20**) ne peut être uniquement due à l'augmentation de rugosité. Le pré-écrouissage dû aux opérations de préparation de la surface conduit donc à une augmentation de réactivité [89].

D'autres travaux par SECM aboutissent aux mêmes conclusions. Meng *et al.* montrent par exemple que le courant est plus élevé au-dessus d'une rayure réalisée sur un Alliage 690 qu'au-dessus du matériau non altéré (**Figure 21**). La réactivité est donc plus importante en fond de rayure, ce qui se traduit par une croissance d'oxyde plus forte [90]. Sur un Alliage 800, la SECM a également permis de montrer que la réactivité était plus forte au fond d'un indent que sur le matériau non indenté [91]. Néanmoins, l'application d'un traitement de surface en compression comme le meulage a permis d'améliorer la résistance à la corrosion sur les alliages d'aluminium [92].

Selon les auteurs, les conditions et les techniques expérimentales employées, **l'effet de la préparation de surface peut s'estomper ou non avec le temps**. Payet *et al.* montrent ainsi que la couche de petits grains présente en surface d'un alliage A690 non poli conduit, à court terme comme à long terme, à la formation d'un oxyde différent de celui formé sur le même alliage poli. Le polissage permet d'enlever la couche de petits grains, ce qui conduit à une microstructure différente, comportant moins de défauts, ce qui change le mécanisme d'oxydation [93]. Au contraire, Fuertes Casals *et al.* montrent que l'effet du polissage sur la

réactivité est limité dans le temps pour un acier inoxydable 301LN. La *Scanning Kelvin Probe* (SKP) ne permet plus de différencier un échantillon poli sur du papier SiC #80 d'un échantillon poli à la pâte diamantée de 1µm après 48h, ce que les auteurs lient à l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde au cours du temps [94].

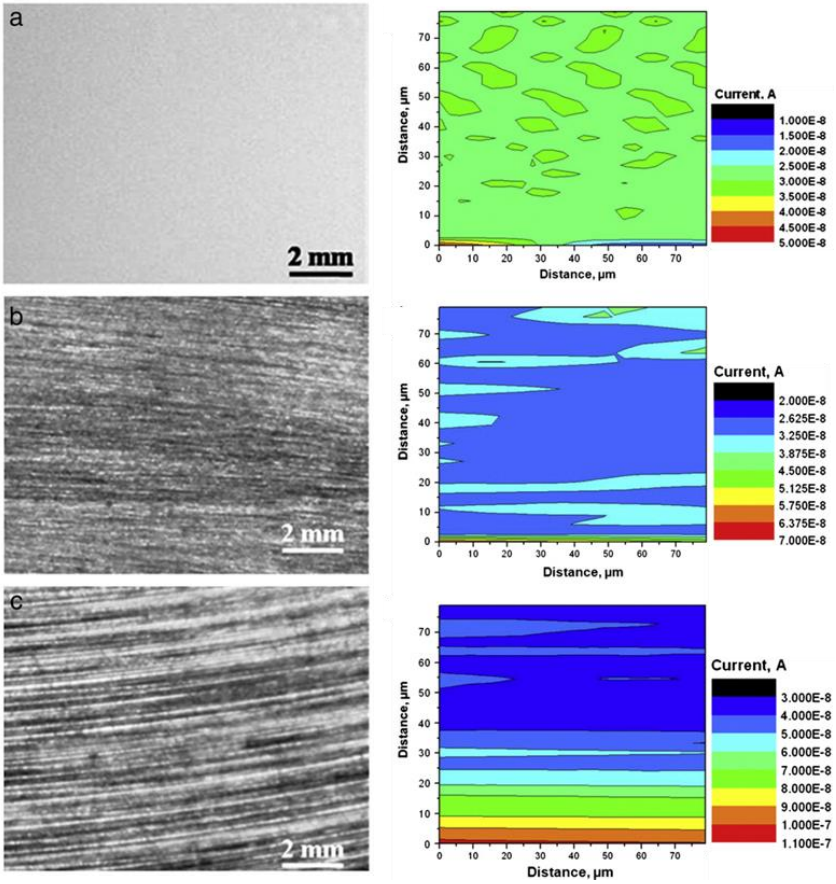


Figure 20 – Stéréomicrographies de la surface des échantillons avant essais et cartographies SECM associées réalisées dans 0,05M H_3BO_3 + 0,075M $Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ + 0,01M KI. (a) Echantillon poli. (b) Echantillon usiné. (c) Echantillon meulé [89].

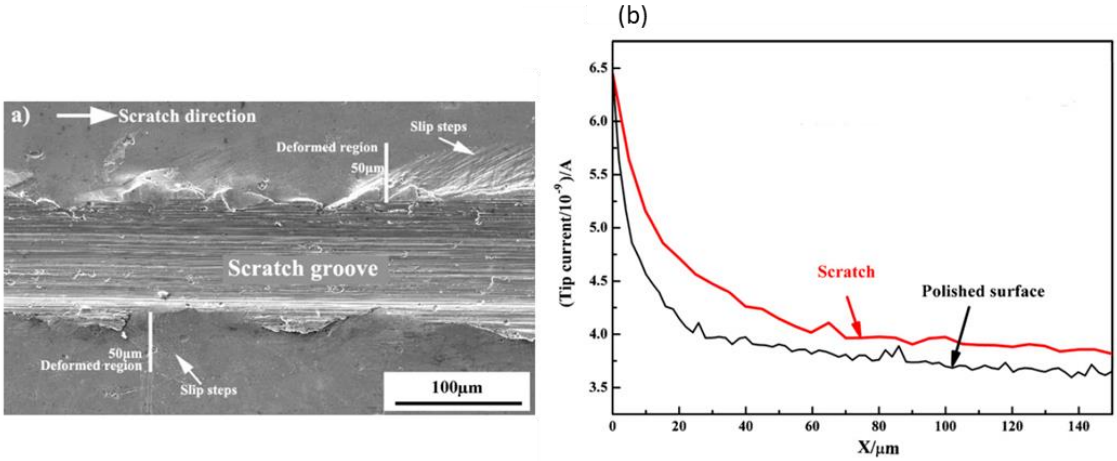


Figure 21 – (a) Vue de dessus de la rayure (largeur : 100µm, profondeur : 25µm). (b) Courbe d'approche SECM au-dessus de la surface polie et au-dessus de la rayure dans une solution de 10wt.% NaOH. D'après [90].

B.1.1.2. Ecrouissage interne

Si la préparation des échantillons peut conduire à l'établissement d'une couche pré-écrouie en surface, **le pré-écrouissage peut aussi être généralisé à l'intérieur de la pièce**. C'est par exemple le cas si la pièce a subi une réduction d'épaisseur par laminage à froid, ou si elle a été pré-tractionnée. La réactivité d'échantillons de fer augmente ainsi avec le taux de laminage à froid jusqu'à atteindre un maximum à 60% de réduction d'épaisseur, ce que les auteurs de l'étude associent à la formation d'un film passif comportant des défauts [95]. Dans le même sens, une étude sur un acier inoxydable duplex pré-écroui par traction affirme que la résistance à la corrosion diminue et que la concentration en accepteurs et en donneurs augmente dans le film passif lorsqu'on augmente le niveau de pré-écrouissage (jusqu'à 20%) [96]. Les résultats sur un acier inoxydable 304 montrent cependant le contraire. En testant cinq niveaux de pré-écrouissage (0%, 10%, 20%, 30% et 40% de déformation plastique), la concentration totale en donneurs et accepteurs diminue jusqu'à 20% de déformation plastique puis réaugmente. La résistance à la corrosion serait donc optimale à 20% de pré-déformation [97].

B.1.2. Application d'une sollicitation mécanique macroscopique

Les matériaux en service, écrouis ou non, sont généralement soumis à des sollicitations mécaniques. C'est tout l'enjeu des études pour lesquelles l'échantillon est soumis à une contrainte ou une déformation pendant qu'il est en solution : **les phénomènes électrochimiques et mécaniques sont alors fortement couplés**. Il faut néanmoins noter que la plupart des études disponibles s'intéressent à l'effet de la mécanique sur les propriétés électrochimiques et non à l'inverse.

Il a été montré régulièrement que l'application d'une contrainte en traction contribue à augmenter la réactivité de surface de l'alliage et donc les processus électrochimiques comme l'oxydation [98] ou la corrosion (corrosion sous contrainte). La technique SECM a toute sa place parmi les techniques d'investigation et a déjà conduit à quelques résultats qui seront détaillés [99–101].

B.1.2.1. Trajet de chargement

Dans le cas de l'application d'une contrainte, le sens de celle-ci, traction ou compression, n'est *a priori* pas anodin. S'il est reconnu que **l'application d'une contrainte en traction est néfaste pour la tenue à la corrosion**, l'application d'une contrainte en compression peut au contraire être bénéfique, comme cela a été montré pour l'alliage d'aluminium 2024-T3 [92]. Hahm et Sibener observent par ailleurs sur ce même alliage, ainsi que sur du nickel pur, que la réactivité d'un échantillon en flexion est plus élevée sur la face en traction que sur la face en compression et que cette réactivité augmente avec la contrainte seulement dans le cas de la traction [102]. Bertali *et al.* montrent par une sollicitation de type charge-décharge en flexion sur l'Alliage 600 que les pénétrations d'oxyde intergranulaire sont plus profondes dans

le cas d'une contrainte résiduelle en traction que pour une contrainte résiduelle en compression. D'une part, la diffusion du chrome est en effet assistée par le chargement en tension grâce à la présence de défauts et de lacunes ; et d'autre part l'oxygène diffuse le long du gradient de contrainte [7]. Sur différentes nuances d'aciers inoxydables, Vignal *et al.* montrent quant à eux une corrélation entre la présence de contraintes résiduelles en compression, l'augmentation du rapport de composition Cr / Fe dans le film passif et l'augmentation du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles [12].

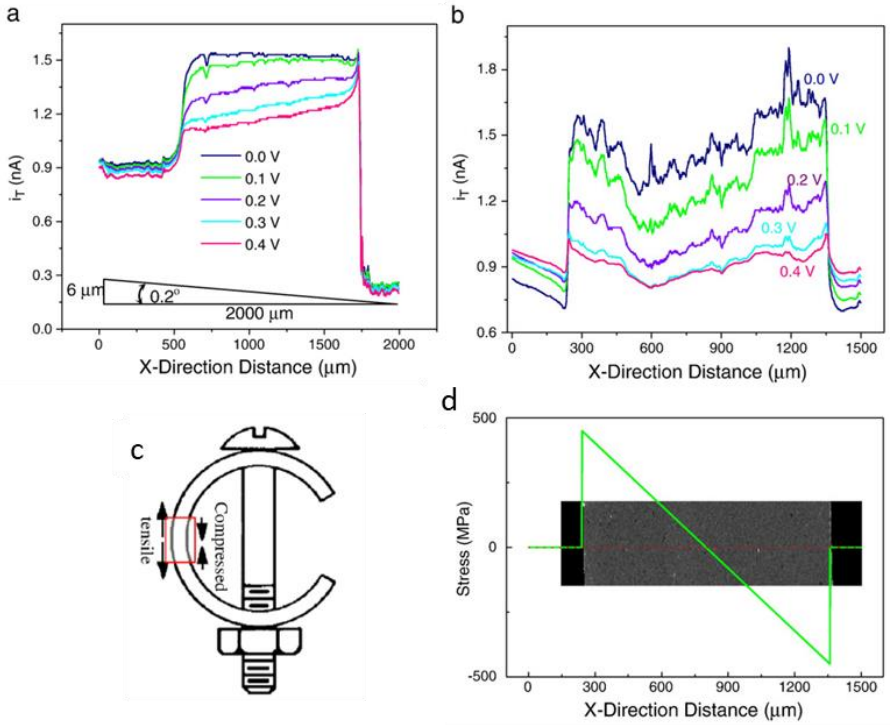


Figure 22 – Scanlines SECM à différents potentiels (a) en l'absence de contrainte et (b) avec une contrainte appliquée. (c) Schéma de l'éprouvette C-ring. (d) Distribution de la contrainte dans la largeur de l'éprouvette. Alliage 800, solution de 0,9mM FcMeOH + 0,65mol/kg KCl + 75mM/kg $\mathrm{Na_2S_2O_3}$. D'après [101].

Les études ne sont cependant pas unanimes. Les mesures SECM de Zhu et Luo sur une éprouvette C-ring suggèrent que la réactivité augmenterait avec la contrainte, sans tenir compte du signe. Ces auteurs trouvent en effet un maximum de réactivité sur les deux bords de l'éprouvette, celui en traction comme celui en compression (**Figure 22**) [101]. D'autres auteurs ont rapporté que l'énergie d'extraction des électrons diminue dans le cas de la traction comme dans le cas de la compression, et associent ce comportement au fait que l'EWF est liée à la densité de dislocations, qui augmente dans les deux cas. Leurs résultats montrent néanmoins des valeurs légèrement supérieures pour la compression, et que l'EWF finit par se stabiliser pour des valeurs de déformation supérieures à 10-15% [103]. Ils retrouvent ainsi exactement les observations de Li et Li [33].

Pour comprendre ces résultats, il faut de plus garder en mémoire que pour de faibles valeurs de contrainte appliquée en tension, la surface peut toujours contenir des contraintes résiduelles en compression du fait du polissage [104].

B.1.2.2. Niveau de chargement

Si les avis convergent pour dire que la déformation plastique a un effet sur la réactivité des surfaces, un tel consensus ne se retrouve pas pour l'influence d'une déformation élastique.

Des essais de microindentation répétés permettent à Fushimi *et al.* d'affirmer que seule la première indentation, comportant l'application d'une déformation plastique, conduit à la dépassivation d'un échantillon de fer. Dans ce cas, le film passif est suffisamment ductile pour suivre une déformation élastique [95].

L'étude par Mott-Schottky d'un acier inoxydable montre une augmentation faible, mais visible, de la concentration en donneurs et accepteurs dans le film passif pour une déformation élastique, tandis que l'application d'une déformation plastique conduit à une forte augmentation [105]. De la même façon, l'application d'une contrainte dans le domaine élastique conduit à une légère augmentation du potentiel Volta, qui est réversible si la contrainte est supprimée, tandis que l'application d'une contrainte dans le domaine plastique conduit à une forte diminution irréversible. Le comportement en élasticité serait associé à la modification de la distance entre les atomes de surface ; tandis que le comportement en plasticité serait lié à des ruptures du film passif causées par l'émergence des bandes de glissement [94]. La réversibilité des effets de l'application d'une contrainte dans le domaine élastique est appuyée par d'autres auteurs [106].

B.1.2.2.1. Chargement dans le domaine élastique

L'analyse Mott-Schottky permet notamment de dissocier les effets sur les couches internes et externes de l'oxyde. Feng *et al.* montrent ainsi l'absence d'effets d'une déformation élastique sur la couche interne alors que la couche externe subit des modifications, probablement de composition [105]. Dans une étude comparable, Vignal *et al.* proposent de définir un découpage plus fin de la partie élastique. Pour la couche interne, ils distinguent trois zones : $\sigma < 20\%\ \mathrm{Rp}_{0,2}$, $20\%\ \mathrm{Rp}_{0,2} < \sigma < 70\%\mathrm{Rp}_{0,2}$ et $\sigma > 70\%\mathrm{Rp}_{0,2}$, où $\mathrm{Rp}_{0,2}$ est la limite d'élasticité. Les effets de l'application de la contrainte ne se feraient pas sentir en-deçà de 20% de $\mathrm{Rp}_{0,2}$. Ensuite, la densité de défauts augmenterait avec la contrainte jusqu'à 70% de $\mathrm{Rp}_{0,2}$, autrement dit la structure de l'oxyde serait plus désordonnée mais il n'y aurait pas de changement de composition. Au-dessus de ce seuil, qui correspond à l'apparition de la microplasticité, l'oxyde serait très dopé et désordonné. La réponse électrochimique globale serait à ce stade une moyenne sur des grains encore en régime élastique et sur des grains plastifiés, pour lesquels une modification de la composition de l'oxyde est envisagée en plus de la modification de structure. Pour la couche externe, le raisonnement est identique, excepté que le premier seuil se situe à $40\%\ \mathrm{Rp}_{0,2}$. Cette détérioration du film passif augmente la vitesse de transport de charges dans le film, sans modifier toutefois la cinétique de transfert de charges aux interfaces [107].

Sun *et al.* [100], puis Sidane *et al.* [99] ont montré par SECM une variation de la réactivité avec l'application d'une contrainte sur deux nuances d'aciers inoxydables, respectivement le T316 et 304L. Les résultats de ces deux études, montrés sur la **Figure 23**, divergent. En effet,

si Sun *et al.* observent que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la contrainte, Sidane *et al.* observent au contraire que la constante cinétique augmente. La différence de comportement est attribuée aux différences entre les films passifs des deux alliages.

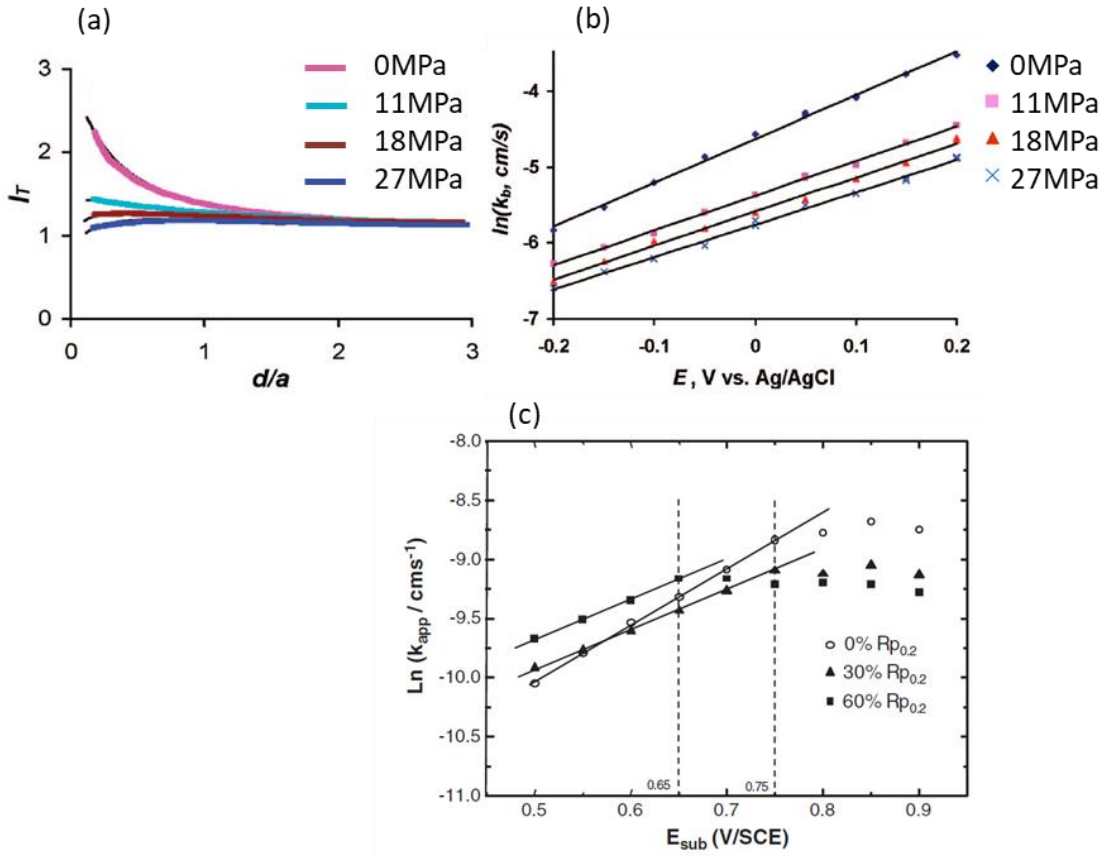


Figure 23 – (a) Courbes d'approche SECM sur un acier inoxydable T316 dans 0,2M KNO_3 + 1mM $Ru(NH_3)Cl_3$, à différentes valeurs de contrainte appliquée, $E_{substrat}$ = 0,15$V_{Ag/AgCl}$; (b) Tracé des constantes cinétiques correspondantes, d'après [100]. (c) Constantes cinétiques obtenues par SECM sur un acier inoxydable 304L dans 0,5M K_2SO_4 + 0,01M $K_3Fe(CN)_6$ à différentes valeurs de contraintes appliquées [99].
(a), (b) : Reprinted (adapted) with permission from Sun *et al.*, *Langmuir* **2008** *24* (18), 9941-9944 . Copyright © 2008 American Chemical Society.

En utilisant une formulation thermodynamique, Gutman a montré que seule la partie hydrostatique du tenseur des contraintes devait être comptabilisée [108]. De façon similaire, Mohamed Sahal a proposé dans sa thèse un facteur rendant compte de l'augmentation du courant de dissolution due à l'augmentation de la contrainte hydrostatique (**Equation (3)**) [109]. Les données expérimentales de David Large ont ensuite validé cet effet sur le nickel pur [110].

$$\frac{j_{diss}(\sigma_m)}{j_{diss}(0)} = \exp\left(\frac{\sigma_m V_m}{RT}\right) \quad (3)$$

B.1.2.2.2. Chargement dans le domaine plastique

Plusieurs auteurs remarquent que l'énergie d'extraction des électrons diminue sous un chargement dans le domaine plastique, à cause de l'augmentation de la densité de dislocations. Le palier atteint au-dessus d'une valeur seuil en déformation plastique serait causé par une saturation de la densité de dislocations [103,111].

Nazarov *et al.* observent également une diminution de l'EWF dans une zone de concentration de contrainte au centre de l'éprouvette. Leurs résultats en spectroscopie d'impédances électrochimiques globale (EIS) et locale (LEIS) montrent par ailleurs l'importance des mesures locales. En effet, alors que l'EIS moyenne la réponse sur des zones à la fois peu sollicitées et très sollicitées mécaniquement, la LEIS permet de ne capter que la réponse de la zone très sollicitée. Ainsi, comme cela est visible sur la **Figure 24**, la capacité ne montre aucune variation notable sur l'ensemble de l'éprouvette, mais augmente avec la contrainte localement dans la zone utile. Cet accroissement traduit un amincissement du film passif ou l'augmentation de la rugosité et donc de la surface utile [88].

Pour les alliages passivables, la résistance du film passif diminue avec l'application d'une déformation plastique du fait de l'augmentation de la quantité de dopants [105,112].

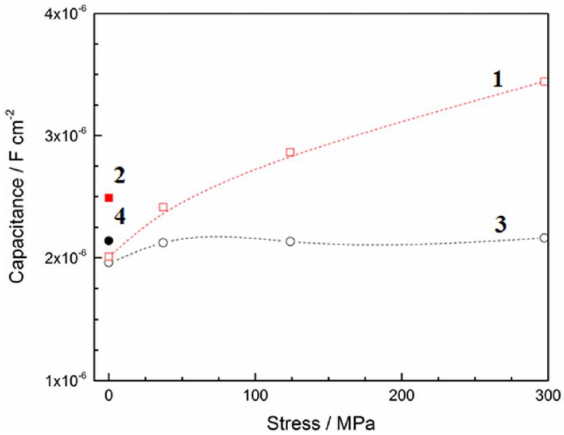


Figure 24 – Spectroscopie d'impédances électrochimiques locale (en rouge) et globale (en gris) sur un acier carbone dans une solution de 0,075M $Na_2B_4O_7$,$10H_2O$+0,015M $B(OH)_3$ [88].

B.2. ECHELLE MICROSTRUCTURALE

B.2.1. Matériau biphasé

L'étude des matériaux biphasés est riche d'enseignements du fait de la présence d'une hétérogénéité microstructurale forte, qui conduit à l'**apparition de concentrations de contraintes ou de déformations** lorsqu'une sollicitation mécanique est appliquée. Ce phénomène vient se superposer à l'effet de microstructure déjà décrit dans le **Paragraphe A.2.3.2.4**.

L'application d'un pré-écrouissage sur un acier inoxydable duplex conduit par exemple à l'apparition d'une incompatibilité de déformation aux frontières des phases. La limite d'élasticité de l'austénite étant plus faible que celle de la ferrite, elle se plastifie

préférentiellement. Cette hétérogénéité de champ mécanique engendre à son tour une hétérogénéité de réactivité. Il est ainsi possible de mettre en évidence que le potentiel de corrosion, mesuré localement, diffère entre les deux phases à la suite d'un polissage mécanique, qui introduit un champ de contrainte résiduelle en compression [12]. Une technique comme la SKPFM peut aussi révéler que les différences de potentiel Volta ΔΨ augmentent globalement pour les deux phases et s'homogénéisent en appliquant un pré-écrouissage, mais que des points de fort potentiel apparaissent (**Figure 25**). Ces zones très localisées présentent une activité anodique plus forte [13].

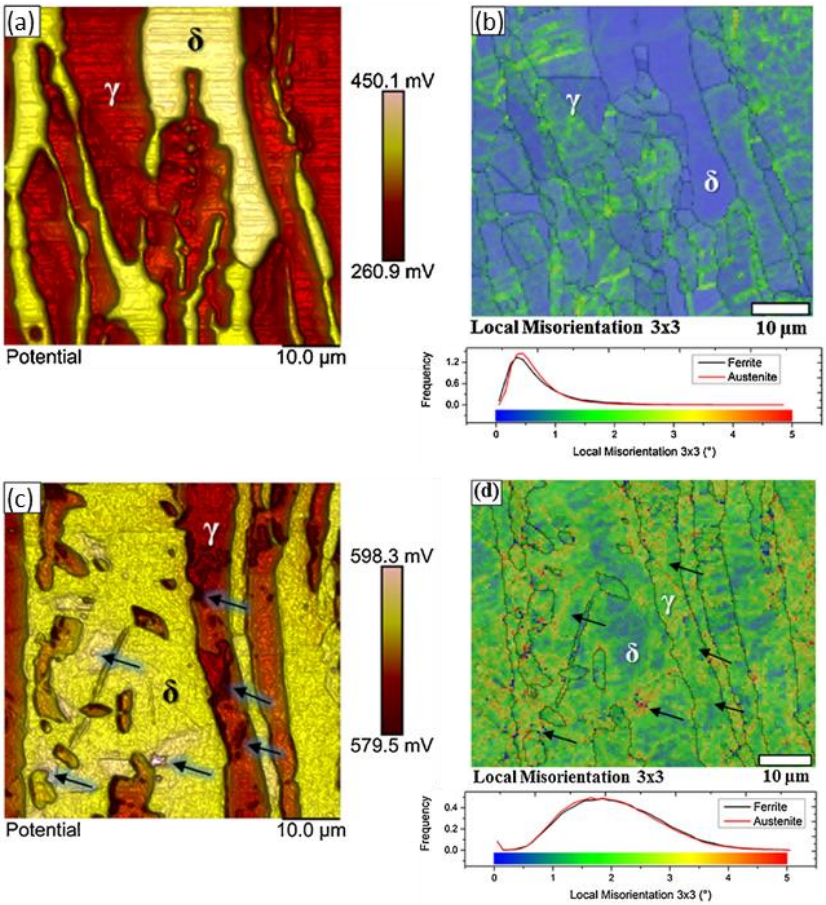


Figure 25 – (a) Cartographie de potentiel obtenue par SKPFM, échantillon non pré-écroui. (b) Cartographie correspondante de désorientation locale obtenue par EBSD. (c) Cartographie de potentiel (SKPFM), échantillon pré-écroui à 40% par laminage à froid. (d) Cartographie correspondante de désorientation locale (EBSD). D'après [13].

Le rôle joué par les deux phases est toutefois controversé : certains auteurs témoignent d'une piqûration sélective de l'austénite pour 40% de déformation plastique [13], tandis que d'autres font état d'une piqûration à l'interphase ($\varepsilon_p \leq 10\%$), puis sur la ferrite ($\varepsilon_p = 15\%$) puis une corrosion généralisée au-delà ($\varepsilon_p = 20\%$) [96].

B.2.2. Matériau monophasé

L'ensemble du **Paragraphe A.2** a permis de montrer que l'orientation cristallographique du grain a une influence sur la réactivité du matériau, même monophasé, en l'absence de toute

sollicitation mécanique. L'application d'une sollicitation mécanique vient compliquer ces interactions. En effet, chaque grain va « ressentir » une sollicitation différente en fonction de l'orientation de son réseau cristallin par rapport à l'axe de sollicitation. Chaque grain possède sa propre capacité à accommoder la déformation. De plus, les grains interagissent entre eux et imposent des conditions aux limites sur leurs voisins, différentes des conditions macroscopiques appliquées par l'expérimentateur. Ces différences peuvent conduire à l'établissement d'**hétérogénéités locales de déformations ou de contraintes** (de la même façon que sur les matériaux biphasés) alors que les champs macroscopiques sont homogènes sur l'éprouvette, comme illustré sur la **Figure 26**.

Cette image a été retirée pour des raisons de droits d'auteur.
Fig.10 issue de Fujimoto S., Mochizuki M., Morita Y., Mikami Y., Tsuchiya H., Nishimoto K. (2011) Crystallographical Characterization of Initiation of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Environment. In: Busby J.T., Ilevbare G., Andresen P.L. (eds) Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. Springer, Cham.

Figure 26 – Contrainte équivalente de Von Mises pour 5% de déformation macroscopique sur un Alliage 600. (a) Calcul sur un modèle macroscopique. (b) Calcul sur un modèle local en plasticité cristalline [113].

De plus, le couplage entre réactivité et mécanique est un couplage fort. Si l'hétérogénéité de ces champs mécaniques locaux peut conduire à des hétérogénéités de réactivité, comme cela va être montré dans ce qui suit, **les réactions électrochimiques de surface peuvent également influer sur les champs mécaniques**. La dissolution du matériau en milieu agressif peut par exemple conduire à l'injection de défauts et favoriser la nucléation de dislocations [114]. A une autre échelle, la formation d'un volume d'oxyde peut créer des contraintes à l'interface ou dans le matériau, ce qui peut contribuer à déstabiliser le film d'oxyde [106], ou peut conduire à des ségrégations d'éléments « poussés » hors de l'oxyde dans le cas d'un oxyde interne [15]. Nous nous limiterons dans les chapitres suivants à l'étude de l'influence de l'état mécanique sur la réactivité du matériau.

B.2.2.1. Grains

B.2.2.1.1. Paramètres à l'échelle du grain

Krawiec et Szklarz observent sur l'aluminium pur une augmentation de la piqûration après application de 5,5% de déformation plastique grâce à la technique de la microcellule électrochimique. Cette augmentation concerne les orientations {101} et {001}, que les auteurs avaient identifiées comme peu susceptibles à la piqûration à l'état non pré-déformé. L'émergence de plans de glissement {111} lors de la déformation est proposée comme explication, l'orientation {111} étant identifiée comme très réactive dans ce cas. Le comportement des grains orientés {111} ne varie pas avec l'application de la déformation, car l'émergence de plans de glissement {111} sur cette orientation ne modifie rien [52].

Pour décrire l'état de déformation à l'échelle du grain et ainsi établir des critères de réactivité sur les grains pris individuellement, certains auteurs proposent d'utiliser des mesures de déformation locale accessibles par EBSD, comme le *Grain Orientation Spread* (GOS). Ainsi, au-dessus d'une valeur seuil de GOS = 10°, le potentiel de piqûration d'un acier perlitique chute d'environ 100mV, et les piqûres les plus massives se situent sur les grains répondant à ce critère [115]. Toutefois, utiliser le GOS et/ou l'orientation cristallographique de la normale à la surface des grains ne permet pas d'intégrer l'orientation de l'échantillon. Or l'orientation des grains par rapport à l'axe de traction peut conduire à des concentrations de contraintes du fait de l'**anisotropie des propriétés mécaniques des cristaux CFC**. Cette piste est évoquée par Krawiec et Szklarz, mais sans que le **facteur de Schmid** des grains ne soit donné [52]. Ce facteur rend compte de la sollicitation réellement vue par un système de glissement et permet donc de savoir si l'orientation du grain est favorable ou non au glissement. Il est défini par l'**Equation (4)** :

$$f = \cos(\lambda) \times \cos(\phi) \quad \textbf{(4)}$$

où λ et ϕ sont les angles entre l'axe de traction et, respectivement, la normale au plan de glissement et la direction de glissement. Ces paramètres seront définis graphiquement sur la **Figure 60**.

B.2.2.1.2. Dislocations

L'**augmentation de la densité de dislocations** est régulièrement citée comme raison à l'augmentation de la réactivité lors d'un pré-écrouissage. Cependant la densité de dislocations n'augmente pas de façon homogène. Il a été établi que l'augmentation de la déformation plastique conduisait au **réarrangement des dislocations dans des structures hétérogènes** comportant deux phases [116]. La phase avec la densité de dislocations la plus forte est appelée « mur » et la phase avec la densité de dislocations la plus faible est appelée « chenal » (**Figure 27**). Cette hétérogénéité crée des incompatibilités de déformation et donc des contraintes internes à longue distance.

La prise en compte de la création de structures de dislocations, ainsi que des contraintes internes à longue distance, conduit à une dissolution multipliée par un facteur 8 pour environ 14% de déformation (stade III), ce qui est en accord avec les données expérimentales sur le nickel pur poli (modèle représenté en rouge sur la **Figure 28**) [117]. En utilisant un protocole similaire, David Large observe dans sa thèse l'existence d'un maximum de dissolution à 6% de déformation (début du stade III). Il montre aussi que la présence des dislocations ne modifie pas les mécanismes de dissolution du nickel mais seulement leur cinétique [110]. Ces résultats font écho à ceux d'autres auteurs rapportant l'existence d'un maximum de réactivité sur un acier inoxydable austénitique pré-écroui, ce maximum se situant à 4% de déformation (début du stade II) [118].

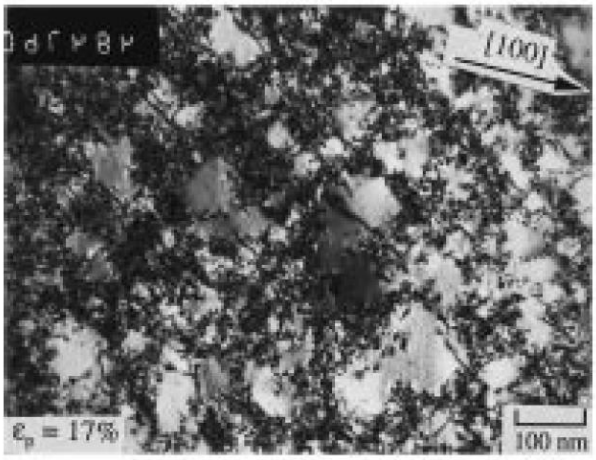


Figure 27 – Exemple de structure de dislocations hétérogène (« cellules ») sur un acier inoxydable 316L [116].

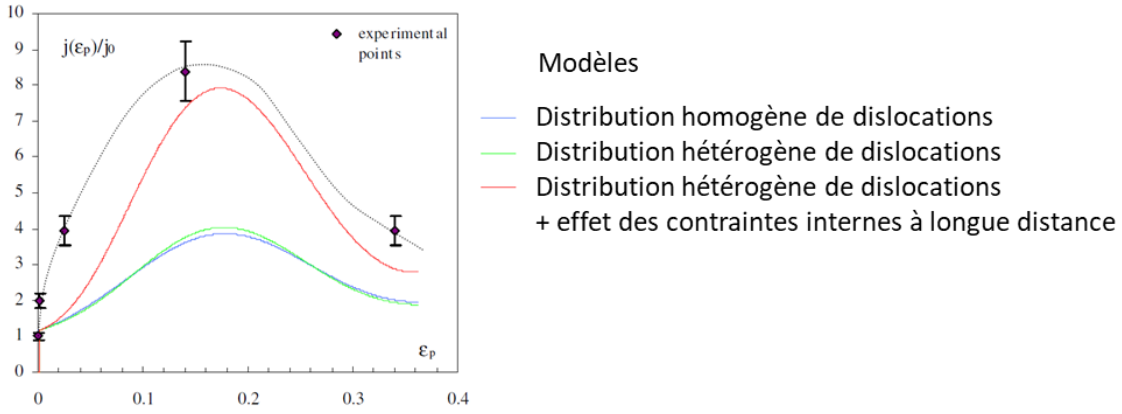


Figure 28 – Augmentation de la densité de courant de dissolution causée par la déformation plastique, sur le nickel pur polycristallin poli. Confrontation des points expérimentaux avec différents modèles. D'après [117].

Les résultats de Lozano-Perez *et al.* sur l'oxydation d'un acier inoxydable 304 pré-écroui attestent en revanche que les mécanismes d'oxydation sont modifiés par la présence de dislocations. En effet, les dislocations et les bandes de déformation dues au pré-écrouissage constituent des courts-circuits de diffusion, favorisant l'oxydation localisée. Les joints de grains s'oxydent également plus facilement sur des échantillons pré-écrouis que sur des échantillons non pré-écrouis, même si ces derniers sont soumis à l'application d'une contrainte [98]. La présence de dislocations modifie également la composition des oxydes en surface. Srinivasan *et al.* montrent que la présence de chromine Cr_2O_3 diminue avec l'augmentation de la désorientation locale sur un acier inoxydable austénitique. Pour ce faire, ils utilisent une mesure par EBSD de la désorientation locale, cette fois-ci évaluée entre un point de mesure et ses voisins et non sur le grain entier : le *Kernel Average Misorientation* (KAM) [119].

L'émergence des dislocations dans les bandes de glissement peut aussi contribuer à une augmentation de la rugosité (**Paragraphe A.1.2**), et donc à une augmentation de la surface active [120,121], et modifier le nombre de sites actifs pour l'adsorption d'espèces [117,122].

B.2.2.2. Joints de grains

B.2.2.2.1. Pré-écrouissage

Effectuer une pré-déformation conduit à l'apparition de concentrations de contraintes et de déformations au niveau des joints de grains. Hou *et al.* montrent par exemple sur l'Alliage 600 que la désorientation locale augmente autour des joints de grains après pré-déformation. Le maximum de concentration de déformation aux joints de grains est atteint pour 20% de laminage à froid multidirectionnel [123]. De plus, les joints de grains fissurés après exposition à un milieu REP secondaire simulé comportent des accumulations de joints de grains faiblement désorientés (LAGB), du fait de la forte densité de dislocations [124]. Krawiec *et al.* visualisent l'effet de ces concentrations de déformation par l'utilisation d'une microcellule électrochimique. Ils rapportent ainsi une augmentation du courant cathodique sur les joints de grains comportant un fort gradient de déformation par rapport à des joints de grains comportant un gradient de déformation plus faible et par rapport à des grains non déformés (**Figure 29**) [11]. Similairement, Duhamel *et al.* observent une augmentation de la profondeur d'oxydation dans les joints de grains soumis à une déformation hétérogène [14].

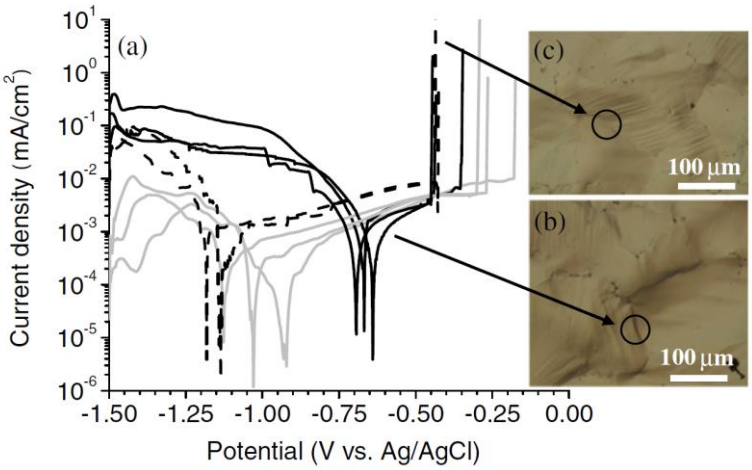


Figure 29 – (a) Courbes de polarisation obtenues par microcellule électrochimique sur un alliage $AlMg_2$, dans une solution de 0,1M NaCl. En gris : état initial ; en noir : après 5,5% de déformation plastique. Trait plein : fort gradient de déformation (image (b)) ; trait pointillé : faible gradient de déformation (image (c)) [11].

Plus spécifiquement, l'oxydation des joints de grains diffère selon les contraintes résiduelles exercées. Bertali *et al.* observent l'apparition de cristallites et d'une croissance préférentielle de l'oxyde (« *Crest oxide* ») en surplomb des joints de grains pour lesquels la compression résiduelle est la plus élevée. La pénétration de l'oxyde est également plus profonde, car la présence de compression résiduelle en surface traduit une traction résiduelle en profondeur, ouvrant le joint de grains et facilitant l'oxydation intergranulaire [7].

Un pré-écrouissage conduit aussi à modifier la nature des joints de grains : en plus de l'apparition de nombreux LAGB, le nombre de joints de grains coïncidents Σ3 diminue

[123,124]. Or ce dernier type de joints de grains est davantage résistant à l'oxydation et à la corrosion sous contrainte (**Paragraphe A.2.3.3.2**).

B.2.2.2.2. Application d'une sollicitation mécanique

Dans le cas de la corrosion intergranulaire observée au cours des essais de corrosion sous contrainte, l'importance de l'**orientation du joint de grains par rapport à l'axe de traction** a été soulignée. Il a été mis en évidence que les joints de grains perpendiculaires à l'axe de traction étaient davantage susceptibles de fissurer car la contrainte normale, qui favorise l'ouverture en mode I, est alors maximale [125]. Cependant ce critère ne suffit pas pour caractériser les joints de grains fissurés [126,127].

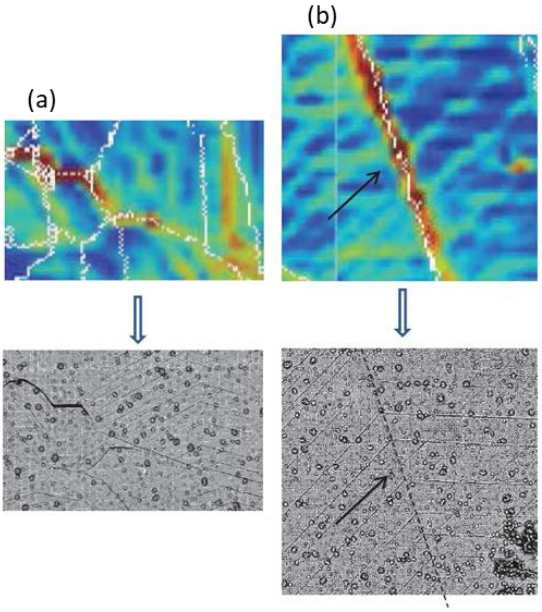


Figure 30 – Fissuration par CSC d'un acier inoxydable 304L irradié en milieu primaire de REP simulé. (a) Exemple de joint de grains fissuré avec forte concentration de déformation. (b) Exemple de joint de grains avec forte concentration de déformation mais non fissuré. Le champ de déformation est obtenu par corrélation d'images. D'après [126].

L'hypothèse de l'influence de forts gradients de déformation au passage du joint de grains, traduisant les incompatibilités de déformation entre les deux grains voisins, a également été testée. Selon les études, les champs locaux de déformation ont été obtenus expérimentalement, numériquement, ou en combinant les deux approches par exemple selon la démarche proposée par Héripré *et al.* [128]. Des corrélations entre la différence de déformation entre les deux grains [129], ou la concentration de la déformation sur le joint [126], avec la fissuration ont été avancées, sans toutefois que ces critères soient suffisants (**Figure 30**). Il a également été mis en évidence que la présence d'un grain à faible facteur de Schmid (donc résistant à la déformation) au voisinage d'un joint de grains pouvait faciliter la rupture de celui-ci [126,127,130,131].

B.3. BILAN SUR LES INTERACTIONS MÉCANIQUE – RÉACTIVITÉ

L'impression qui domine après ce bref panorama de la recherche sur les interactions mécanique – réactivité est l'**absence de consensus**, même sur des paramètres aussi macroscopiques et apparemment « simples » qu'un chargement en compression ou qu'une traction dans le domaine élastique. Plusieurs pistes ont néanmoins été dégagées. L'état de surface et de sub-surface (écrouissage, contraintes résiduelles) des échantillons testés apparaît comme une donnée cruciale pour comprendre la réactivité, qui reste un phénomène de surface. Par ailleurs, la traction augmente la réactivité du matériau notamment en présence d'**hétérogénéités**, quelle que soit l'échelle de celles-ci : présence de plusieurs phases, désorientations cristallographiques, répartition des dislocations.

C'est dans le cadre d'un chargement dans le domaine plastique que se révèle l'intrication des différents paramètres. En effet, un tel chargement va conduire à l'augmentation de la densité de dislocations, dont l'émergence en surface du matériau va créer des marches, puis des bandes de glissement. La rugosité, dont on a vu qu'elle influait sur la réactivité de surface, va donc augmenter. Trois contributions s'additionnent alors : le réseau de dislocations (déformation plastique), la contrainte appliquée et la rugosité de surface. Peu d'auteurs ont cherché à les décorréler, et on distinguera à ce sujet le protocole proposé par Large *et al.* et repris sur la **Figure 31** [120].

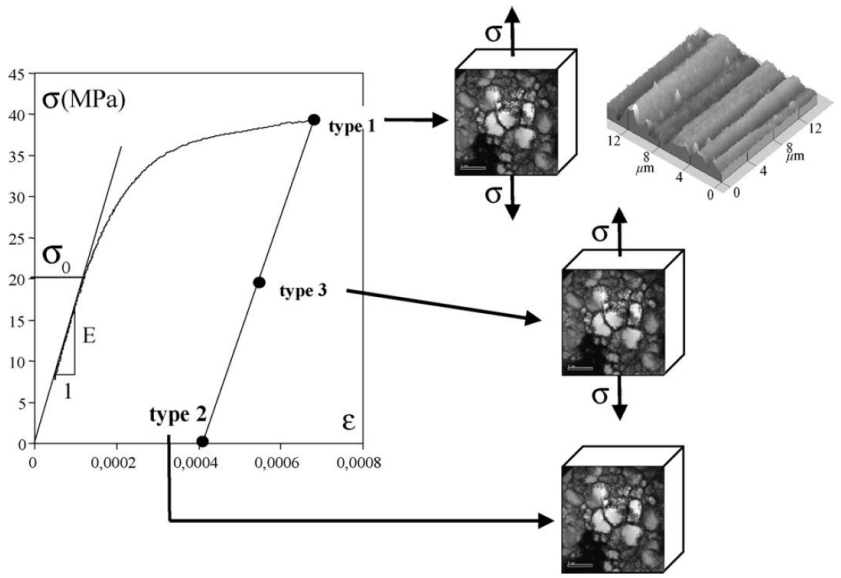


Figure 31 – Protocole de déconvolution des effets du chargement dans le domaine plastique. (1) Traction dans le domaine plastique. (2) Déchargement et polissage. (3) Traction dans le domaine élastique [120].

C. BILAN DE L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

C.1. APPORT DES MESURES LOCALES

En parallèle des conclusions sur les paramètres exerçant une influence sur les interactions microstructure – mécanique – réactivité (**Paragraphes A.3 et B.3**), il est possible de faire quelques remarques sur les techniques employées dans les différentes études citées. Dans tous les domaines, la recherche prend un virage **vers des échelles de plus en plus fines**. Les effets de l'application d'une sollicitation mécanique sont de plus en plus souvent étudiés à l'échelle microstructurale, notamment grâce à l'appui de mesures locales de la déformation, ou grâce au calcul numérique. De même, les études électrochimiques profitent de l'essor des techniques d'analyse locales (*e.g.* SECM, LEIS, SKPFM). Ces paramètres mécaniques et/ou électrochimiques sont recoupés avec la caractérisation de la microstructure à des échelles tout aussi fines.

L'avantage de toutes ces techniques est qu'elles permettent de **s'affranchir des effets de moyennation** sur les échantillons de travail, par exemple le comportement électrochimique d'une zone spécifique de l'éprouvette pour la LEIS par rapport à l'EIS (**Figure 24**). L'EBSD permet d'étudier les effets d'orientation cristallographique sur un échantillon polycristallin, en conservant donc les possibles couplages (**Figure 14**). Enfin, la connaissance des champs mécaniques locaux est une avancée dans la mesure où l'état macroscopique dissimule une grande dispersion locale (**Figure 26**). Les mesures locales sont donc les outils à privilégier pour l'**étude des hétérogénéités**.

Plusieurs limitations peuvent être soulignées. Pour le couplage microstructure – réactivité, les mesures électrochimiques sont souvent réalisées *via* un paramètre indirect ou relatif, comme une profondeur de dissolution, et donc *a posteriori*. **Les techniques électrochimiques à sonde peuvent venir combler le manque d'études *in situ***. Pour le couplage mécanique – réactivité, des efforts sont faits pour la création de montages *in situ* permettant la prise de mesures pendant l'application de la sollicitation mécanique, néanmoins beaucoup de publications s'intéressent uniquement à l'influence d'une pré-déformation, et certains essais se prêtent difficilement à l'instrumentation continue. Enfin, et même parmi celles qui recourent à des montages *in situ*, beaucoup d'études restent à une échelle mixte : le paramètre électrochimique est à l'échelle microscopique, tandis que le paramètre mécanique est à l'échelle macroscopique (déformation ou contrainte globale sur l'échantillon). **Il reste donc une étape à franchir pour obtenir les informations microstructurales, mécaniques et électrochimiques simultanément et à la même échelle et ainsi pouvoir les confronter**. Ce sera l'enjeu de la mise en place de l'essai couplé décrit au **Chapitre II**.

C.2. EMPLOI DE LA SECM

Concernant l'emploi spécifique de la SECM, les différentes études citées tout au long du chapitre ont montré sa pertinence pour l'étude des couplages microstructure – réactivité et

mécanique – réactivité. En effet, cette technique, qui sera présentée dans le détail dans le prochain chapitre, présente plusieurs avantages : elle est locale et **sa résolution est comparable à la taille de la microstructure** (**Figure 6**), elle permet une **analyse quantitative** (**Figure 13**, **Figure 23**) et elle a permis d'obtenir des premiers résultats sur l'influence de la cristallographie (**Figure 14**, **Figure 15**, **Figure 16**), de l'état de surface (**Figure 20**, **Figure 21**) ou de l'application d'une contrainte macroscopique (**Figure 22**, **Figure 23**). Et pourtant, il apparaît que des avancées peuvent encore être faites pour tirer le meilleur parti des capacités de la SECM.

Tout d'abord, les résultats publiés concernant l'influence de la cristallographie sont **peu nombreux et souvent qualitatifs**. Il n'existe à notre connaissance aucune étude SECM sur différentes orientations cristallographiques d'un matériau monophasé remontant à des paramètres quantitatifs, et une seule comparant les phases d'un matériau biphasé [72]. Ce point sera donc investigué au **Chapitre III**. Il faut d'autant plus s'y attarder que la variabilité des conclusions sur la ou les orientation(s) préférentiellement réactive(s) incite à être prudent et à réaliser une étude spécifique pour chaque matériau et chaque jeu de conditions expérimentales.

On peut par ailleurs souligner que le couplage avec les champs mécaniques locaux (expérimentaux ou numériques) n'a pas encore été réalisé et donc que la résolution de la technique est encore sous-exploitée dans le cadre des études avec sollicitation mécanique. Les études sont réalisées à une échelle mixte : **le paramètre mécanique n'est pas adapté à l'échelle des mesures SECM** et, dans l'autre sens, le choix opéré par certains auteurs d'associer un unique paramètre cinétique à l'échantillon peut également être remis en question au vu des hétérogénéités de réactivité dues uniquement à la cristallographie, potentiellement exacerbées par la sollicitation mécanique. Le **Chapitre IV** sera l'occasion de discuter de ces décalages.

Chapitre II

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Comme cela a été vu dans le **Chapitre I**, **la compréhension des phénomènes d'interaction matériau – mécanique – corrosion nécessite de se placer à l'échelle de la microstructure**. A cette échelle, il est nécessaire d'adapter les techniques aux phénomènes étudiés, mais aussi le matériau aux techniques lorsque celles-ci sont poussées à la limite de leurs capacités de mesure. La revue bibliographique a mis en évidence l'intérêt de la microscopie électrochimique à balayage (SECM), qui permet non seulement d'acquérir une cartographie de la réactivité locale mais aussi de quantifier les hétérogénéités de réactivité, bien que peu d'études publiées proposent ce type de résultats. Cette technique constitue la clef de voûte de la thèse. C'est notamment pour pouvoir l'utiliser sur l'Alliage 600 avec une résolution satisfaisante qu'un traitement thermique de grossissement de grains a été mis en place.

Ce chapitre rassemble toutes les techniques d'usage courant, ou moins courant, utilisées au cours de la thèse ainsi que les données sur le matériau de l'étude : l'Alliage 600. Une fois ces bases établies, le développement de l'essai couplé mécanique – électrochimie et de son instrumentation sera décrit. Cet essai est ambitieux car il permet la mesure des interactions à l'échelle de la microstructure et couple des données expérimentales issues de diverses techniques d'analyse (SECM, EBSD, AFM) avec des données issues du calcul mécanique par éléments finis. Les écueils expérimentaux rencontrés lors de sa mise en place ont notamment conduit à la rédaction d'une série de précautions expérimentales.

A. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATION

Cette partie récapitule l'ensemble des techniques qui ont été utilisées au cours de la thèse et spécifie les données recueillies avec chacune d'entre elles. Le travail effectué étant pluridisciplinaire, les techniques sont classées selon la nature des informations qu'elles permettent d'acquérir : microstructurales, mécaniques ou électrochimiques. Les techniques les plus connues seront présentées succinctement, tandis que celles dont l'utilisation a été un point clef du travail (EBSD, AFM) seront décrites un peu plus en détail. Une place à part sera accordée à la SECM, sur laquelle la thèse est centrée. La théorie associée à cette technique sera développée et le détail de la modélisation des résultats, qui a été affinée durant la thèse, sera donné.

A.1. TECHNIQUES D'IMAGERIE ET D'ANALYSE MICROSTRUCTURALES

A.1.1. Imagerie et topographie

A.1.1.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été mise en œuvre au laboratoire sur un microscope métallographique Olympus pour deux applications. La première était le **contrôle visuel des étapes de polissage** des échantillons (la procédure de polissage est détaillée dans le **Paragraphe C.3**). La seconde a été l'obtention d'images de la surface après attaques microstructurales, avec un grossissement maximum de x500.

Nous avons également utilisé un microscope optique Keyence disposant d'un système d'imagerie 3D afin de réaliser des **profilométries optiques** pour les échantillons dont la topographie était suffisamment accidentée. La résolution verticale d'une telle technique est de l'ordre de 2µm.

A.1.1.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie reposant sur l'interaction d'un faisceau d'électrons accélérés avec une surface généralement conductrice. Ses différents détecteurs permettent, suivant les électrons recueillis, d'obtenir des informations variées, notamment de topographie (électrons secondaires, mode SE) et de contraste chimique ou cristallographique (électrons rétrodiffusés, mode BSD). Sa résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nm.

Au cours de la thèse, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage ZEISS EVO 50 LaB6 présent au laboratoire. Les images obtenues nous ont donné des **informations microstructurales** ainsi que des informations sur la présence de **corrosion localisée**.

A.1.1.3. Microscopie à force atomique (AFM)

A.1.1.3.1. Principe

Le microscope à force atomique fait partie des microscopies à champ proche. Une pointe est approchée à quelques nanomètres d'une surface afin de subir les forces d'interactions attractives ou répulsives imposées par cette dernière. La résolution latérale de la technique dépend de la taille de la pointe et peut atteindre quelques nanomètres.

Le mode tapping a été utilisé pour cette étude. Il consiste à approcher la pointe de la surface et à la faire vibrer au voisinage de sa fréquence de résonance. Le contact entre la pointe et la surface est intermittent, ce qui évite l'usure. La consigne est de mesurer une force constante sur la pointe, et la déflexion de celle-ci suivant la topographie de la surface est enregistrée par un capteur piézoélectrique, restituant une image profilométrique 3D.

A.1.1.3.2. Mise en œuvre et utilisation dans le cadre de la thèse

Le laboratoire dispose d'un AFM VEECO type Dimension 3100 sur lequel les mesures ont été réalisées. Une vitesse de balayage maximum de 0,3Hz a été employée afin d'assurer une bonne acquisition sur des échantillons rugueux.

L'AFM a permis de caractériser la **topographie locale** des échantillons, et notamment de connaître précisément la géométrie de joints de grains préalablement attaqués.

A.1.2. Analyse cristallographique et chimique

A.1.2.1. Diffraction des électrons rétrodiffusés

A.1.2.1.1. Principe [132]

La diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD, pour *Electron BackScattered Diffraction*) est une technique désormais classique pour l'étude de la microstructure et de la texture cristallographique des métaux polycristallins.

Greffée sur un microscope électronique à balayage, elle consiste à déterminer la structure cristallographique en chaque point de focalisation du faisceau d'électrons. Les électrons incidents pénètrent dans le matériau et y sont diffusés. Parmi les électrons diffusés, ceux qui se trouvent en conditions de Bragg avec une famille de plans atomiques sont diffractés en formant deux cônes de diffraction. L'intersection de ces cônes avec un écran fluorescent s'appelle un diagramme de Kikuchi (**Figure 32**). Il est alors possible d'indexer les plans, c'est-à-dire de leur attribuer leur orientation cristallographique selon la notation de Miller.

Des outils numériques de « nettoyage » des cartographies ainsi obtenues permettent de regrouper ensemble les points voisins d'orientations identiques ou très proches, formant ainsi les grains du matériau étudié. Il est alors possible de tracer les joints de grains et de calculer leur désorientation (*misorientation*). Il est également possible de calculer la taille des grains,

leur désorientation moyenne, la texture de l'échantillon, etc., permettant l'obtention de toute une série d'informations sur la microstructure.

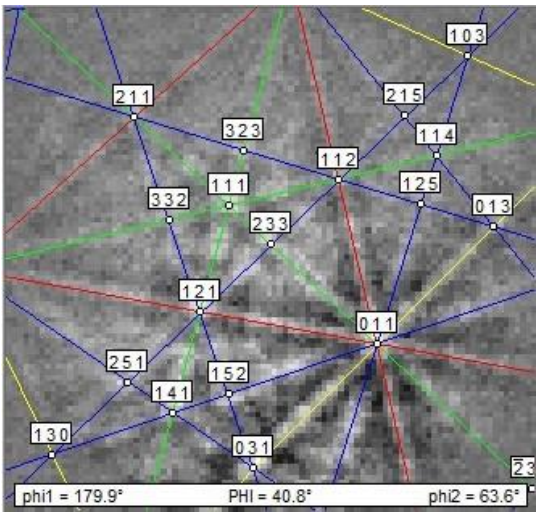


Figure 32 – Diagramme de Kikuchi sur un échantillon d'Alliage 600.

A.1.2.1.2. Local Average Misorientation

A partir de l'orientation calculée en chaque point de mesure, le logiciel d'EBSD peut calculer des désorientations entre les points de mesure, ou désorientations locales, donnant ainsi une idée de l'homogénéité de l'orientation cristallographique au sein d'un grain. Il existe plusieurs façons de calculer la désorientation locale. Seule la désorientation locale moyenne (*Local Average Misorientation*, LAM) est décrite dans ce qui suit.

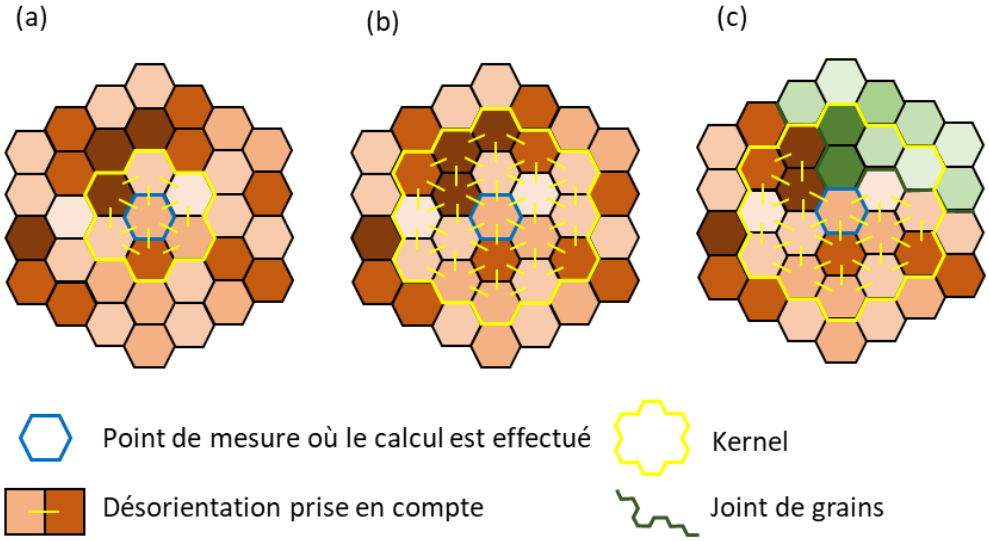


Figure 33 – Principe du calcul de la LAM pour une grille d'acquisition hexagonale. Les couleurs figurent la mesure d'orientation en chaque point d'acquisition. (a) 1ers voisins. (b) 1ers et 2nds voisins. (c) 1ers et 2nds voisins, cas du joint de grains.

La **Figure 33** illustre le principe de calcul de la LAM. La LAM est calculée en chaque point d'acquisition de la mesure EBSD. L'utilisateur choisit la taille de la zone à inclure dans le calcul, ou *kernel* : par exemple les premiers voisins uniquement (c'est-à-dire les points d'acquisition

touchant le point d'acquisition où le calcul est effectué), les premiers et les seconds voisins, etc. Le kernel est centré sur le point d'acquisition où le calcul est effectué. Toutes les désorientations entre points voisins situés à l'intérieur du kernel sont calculées. La LAM est la moyenne entre toutes ces désorientations. Sa valeur est attribuée au point situé au centre du kernel.

L'utilisateur définit également une limite haute pour la valeur des désorientations à inclure. L'intérêt de cette limite se manifeste particulièrement lorsque le kernel se situe à cheval sur deux grains (**Figure 33c**) : les points appartenant au second grain sont trop désorientés par rapport au centre du kernel et ne sont pas pris en compte.

A.1.2.1.3. Mise en œuvre et utilisation dans le cadre de la thèse

L'EBSD a été mise en œuvre au sein de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT). Le microscope utilisé était un MEB ZEISS EVO50 disposant d'une caméra haute sensibilité EDAX et du logiciel d'acquisition OIM Data Collection. Les paramètres d'acquisition étaient les suivants : tension d'accélération 20kV, intensité de faisceau 3nA, distance de travail (*Working Distance*, WD) 14,5-20,5mm et maillage hexagonal. Les dimensions maximales pour une cartographie ont été de 1,8mm en largeur et 3,5mm en longueur, afin d'obtenir une zone représentative de la microstructure, notamment pour les études initiales de taille de grains. Néanmoins, ces dimensions pouvant conduire à des distorsions du fait du tilt de l'échantillon scanné et de la faible profondeur de champ du faisceau, elles ont été réduites le plus souvent à des dimensions <1mm. Les plus petites cartographies, pour obtenir le détail sur quelques grains, ont été de 50x80µm. Le pas de mesure a été systématiquement adapté selon la taille de la cartographie, la taille de grains et le niveau de détail désiré, de 20µm pour les cartographies les plus larges avec grande taille de grains jusqu'à 0,5µm pour les cartographies les plus fines. Les pas de mesure les plus courants ont été de 5µm et 2µm. Les données ont ensuite été post-traitées à l'aide du logiciel OIM Analysis.

L'EBSD a permis au cours de cette thèse de **caractériser la microstructure** du matériau étudié, grâce à l'analyse de la taille et de la forme des grains, de la nature des joints de grains et de la texturation du matériau. De plus, les données de géométrie et d'orientation cristallographique des grains ont été exploitées afin de **recréer une microstructure virtuelle** identique à la microstructure réelle pour le calcul des champs mécaniques locaux (le détail de la procédure est donné dans le **Paragraphe C.2.2**).

A.1.2.2. Microsonde à spectrométrie X

La microsonde à spectrométrie X, ou microsonde de Castaing, est une technique d'analyse élémentaire utilisant un faisceau incident d'électrons. Les particules récupérées sont les photons X émis par l'échantillon : l'intensité des raies X du spectre est analysée, permettant d'obtenir une mesure quantitative de la composition. La taille de la sonde est de 1µm^3.

La microsonde à spectrométrie X, de modèle CAMECA SX 100, a été utilisée à PLACAMAT par Michel Martineau, Michel Lahaye et Nithavong Cam afin de connaître la **composition élémentaire du matériau** étudié.

A.1.2.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

La spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (*Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) est une technique d'analyse élémentaire utilisant un faisceau incident d'ions. La technique est destructive car les particules analysées sont les ions émis par l'échantillon, et elle est semi-quantitative une fois calibrée. Sa résolution en profondeur dépend de la vitesse d'érosion et peut atteindre 0,5nm. Sa résolution spatiale peut descendre jusqu'à 100nm.

Le ToF-SIMS5 ION-TOF a été utilisé à PLACAMAT par Jean-Paul Salvetat afin de réaliser des **profils de composition de l'alliage**, en profondeur et en surface.

A.2. TECHNIQUES D'ESSAIS MÉCANIQUES

A.2.1. Essais de traction

A.2.1.1. Essais de traction macroscopiques

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Zwick de capacité maximale 100kN et dotée de mors autoserrants pour maintenir l'éprouvette. Un extensomètre de longueur initiale 20mm a été utilisé pour s'adapter à une zone utile de 25mm sur les éprouvettes (les dimensions des éprouvettes sont décrites sur la **Figure 35**). Ces essais de traction ont permis de **caractériser le comportement mécanique** du matériau. La même machine a également servi pour les pré-écrouissages par traction simple de certaines éprouvettes.

A.2.1.2. Essais de traction *in situ*

Afin de pouvoir **placer les éprouvettes sous charge tout en recueillant des informations de nature électrochimique** (le développement de cette expérience couplée fait l'objet du **Paragraphe C**), nous avons eu recours à un mini-banc de traction *in situ* développé au cours d'une thèse précédente [39] et possédant un capteur d'effort de capacité maximale 5kN. Contrairement à une machine de traction classique, le mini-banc est composé de deux mors mobiles se déplaçant symétriquement grâce à une vis sans fin à pas inversés. La rotation du moteur entraînant cette vis est commandée par un programme Labview, qui gère l'asservissement en récupérant en sortie la valeur de la force donnée par un capteur.

A.2.2. Essais d'indentation

Des essais de microdureté Vickers ont été réalisés avec un microduromètre Zwick couplé au logiciel d'analyse d'images Clemex Vision Lite. L'essai Vickers consiste à indenter le matériau à l'aide d'une pointe en diamant de forme pyramidale à base carrée, dont les faces forment un angle de 136°. La mesure des diagonales de l'empreinte de forme losange laissée à la surface du matériau par l'indenteur permet de remonter à la dureté Vickers en fonction de la charge d'essai F_{Vick} (en N), selon l'**Equation (5)** [133].

$$HV_{F_{Vick}} = 0{,}1891 \times \frac{F_{Vick}}{{d_{diag}}^2} \quad \textbf{(5)}$$

où d_{diag} est la moyenne des diagonales de l'empreinte (en mm).

La surface étudiée par microindentation doit être aussi plane et lisse que possible afin d'éviter les artefacts de mesure sur les diagonales. De plus, un polissage fin permet d'éviter la présence d'une couche d'écrouissage en surface, qui occasionnerait une surestimation des valeurs de dureté. Pour les essais réalisés pendant la thèse, les échantillons ont ainsi été polis mécaniquement jusqu'à ¼µm. L'indentation a été réalisée avec une force équivalente de 1kgf, ce qui donne des indentations d'une centaine de µm de diagonale.

En plus de la mesure de dureté, la technique a également été utilisée pour du **repérage**, les indentations laissées en surface étant visibles à la fois à l'œil nu, à l'aide des techniques d'imagerie classiques déjà présentées et à l'aide du microscope électrochimique à balayage (cf. **Paragraphe C.1.1.3**).

A.3. TECHNIQUES D'ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE

A.3.1. Géométrie des échantillons

A.3.1.1. Coupons

Pour les tests électrochimiques sans application de contrainte mécanique (ainsi que pour la plupart des essais de caractérisation microstructurale), les échantillons étudiés étaient des coupons de forme carrée, découpés à la tronçonneuse Struers dans une tôle d'Alliage 600 de 1mm d'épaisseur. Leur géométrie a été essentiellement dictée par les impératifs de la microscopie électrochimique à balayage, technique majoritaire dans notre étude.

Il est impératif que les échantillons soient **plats avec une face utile placée vers le haut**. Le contact électrique, permettant l'application d'un potentiel à l'échantillon, est assuré par la face arrière du coupon, ce qui permet de ne pas modifier la face d'étude. Pour ce faire, les coupons sont d'abord **enrobés dans une résine**. Celle-ci est choisie **isolante**, afin de présenter un net contraste électrochimique avec le coupon métallique lors des observations en SECM et de pouvoir repérer facilement les bords du coupon (cf. **Paragraphe C.1.1.3**). L'échantillon enrobé mesure 30mm de diamètre. Plusieurs méthodes ont été employées au cours de la thèse afin de réaliser le contact électrique une fois le coupon enrobé. La première méthode

consiste à venir percer la résine en réalisant un taraudage, puis à insérer une vis jusqu'à toucher la face arrière du coupon (**Figure 34a**). L'inconvénient de cette méthode est que le perçage est compliqué à réaliser sans abimer le coupon dont l'épaisseur est très faible. Une seconde méthode a donc été mise au point. Elle consiste à coller une entretoise sur la face arrière à l'aide de laque d'argent conductrice avant l'enrobage. Le coupon est ensuite enrobé en laissant l'entretoise dépasser de la résine, ce qui permet une fois la résine sèche de venir visser la vis permettant le contact électrique directement dessus (**Figure 34b**).

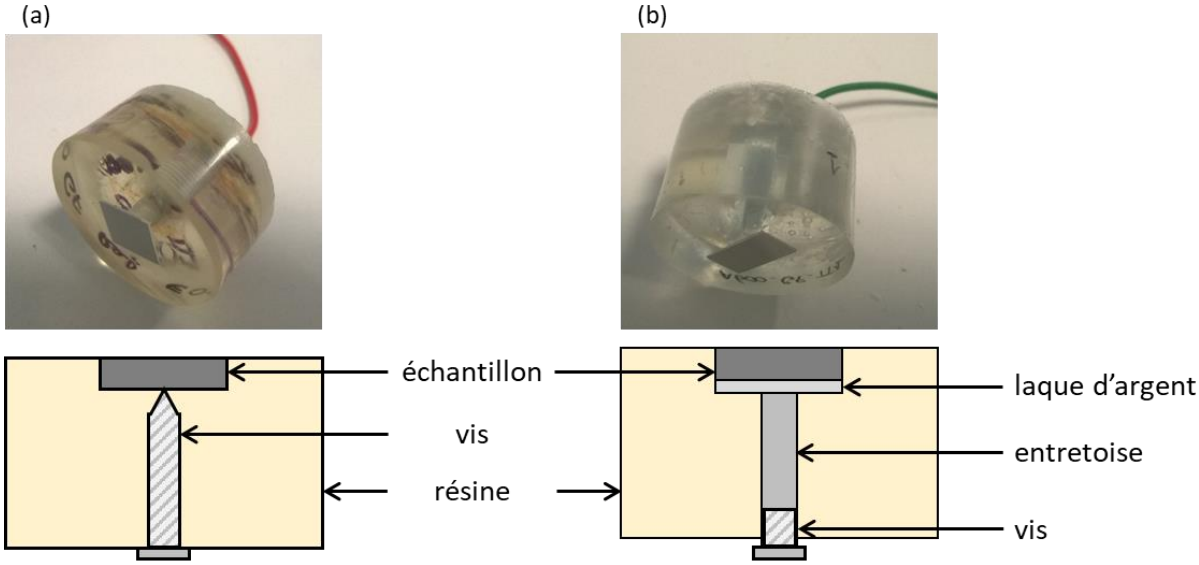


Figure 34 – (a) Echantillon percé après enrobage. (b) Echantillon avec entretoise collée en face arrière avant enrobage.

A.3.1.2. Eprouvettes de traction

Tout comme les coupons, les éprouvettes ont été découpées dans une tôle d'Alliage 600 d'épaisseur 1mm. La découpe a été réalisée au jet d'eau par la société Lorton. Les dimensions des éprouvettes sont résumées dans la **Figure 35**. Ce sont des **éprouvettes plates**. Cette forme permet, une fois que les éprouvettes sont placées sur le mini-banc, d'avoir la face d'étude à l'horizontale et disposée vers le haut.

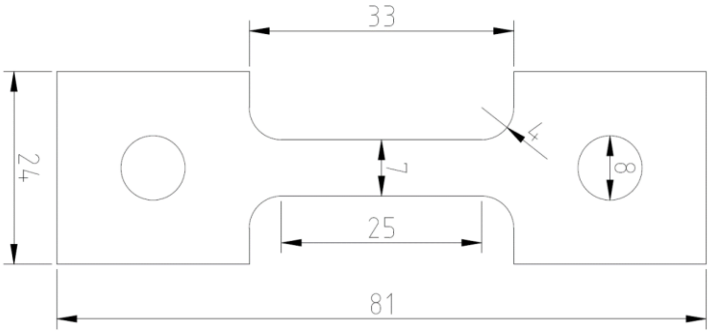


Figure 35 – Schéma d'une éprouvette de traction. Les dimensions sont données en mm. Eprouvette plate d'épaisseur 1mm.

La géométrie des éprouvettes utilisées pour tous les essais sous chargement mécanique a été définie lors d'une thèse précédente conjointement avec la mise en place du mini-banc [39]. D'un point de vue mécanique, la forme en haltère, avec une section constante dans la zone utile, permet d'appliquer une contrainte constante dans cette zone. La largeur et l'épaisseur de la zone utile (respectivement 7mm et 1mm) ont été choisies afin que la force appliquée soit inférieure au maximum du capteur de force du mini-banc de traction (5kN) sur toute la courbe de traction de l'Alliage 600.

Les têtes sont percées afin de correspondre à la pièce de transmission d'effort du mini-banc existant. Un jeu a toutefois été constaté lors des premiers essais. Le contact entre la pièce de transmission d'effort et l'éprouvette n'était constitué que d'un seul point, ce qui créait une concentration de contraintes sur le bord du trou et favorisait l'apparition d'une zone plastique non désirée sur la tête de l'éprouvette. Une pièce en zircone a été réalisée pour combler ce jeu. Ainsi, le contact a été mieux réparti sur le bord du trou et la zone de concentration de contraintes a été supprimée. De plus, cette pièce céramique permet de réaliser l'isolation électrique entre l'éprouvette et le mini-banc de traction, ainsi que cela sera décrit dans le **Paragraphe C.3.2.1.**

A.3.1.3. Cellules électrochimiques

Les coupons enrobés sont placés dans une cellule électrochimique en téflon réalisée lors d'une thèse précédente [39] (**Figure 36a**), dont la géométrie est adaptée à celle de l'échantillon. L'étanchéité est assurée grâce à un joint torique placé autour de l'échantillon et écrasé entre les parties supérieure et inférieure de la cellule. Ainsi, **seule la face d'intérêt du coupon est au contact de l'électrolyte**.

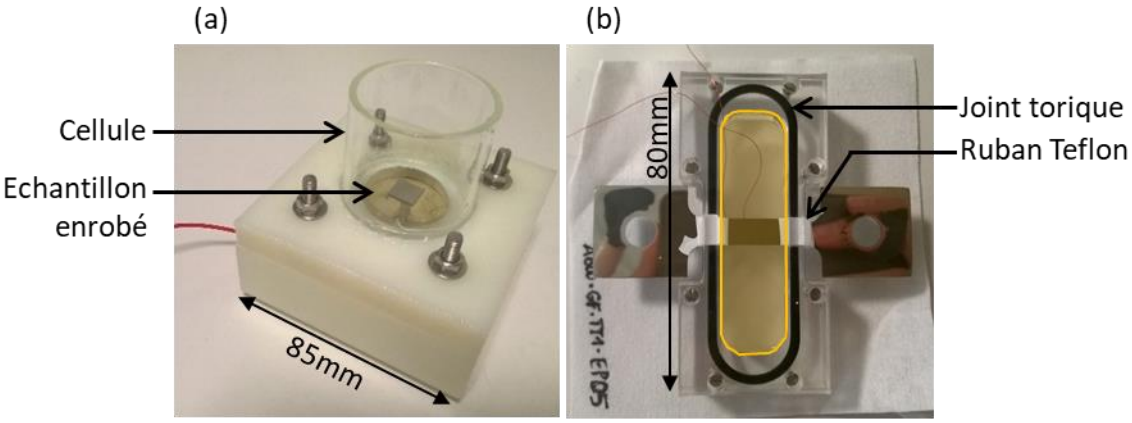


Figure 36 – Cellules électrochimiques. (a) Pour les coupons, vue de côté. (b) Pour les éprouvettes, vue de dessus. L'électrolyte est figuré en jaune.

Les éprouvettes sont quant à elles placées dans des cellules électrochimiques en plexiglas dont la géométrie est adaptée au mini-banc [39]. L'étanchéité est assurée par un joint torique au niveau de la fermeture entre le couvercle et le fond de la cellule, ainsi que par du ruban téflon au niveau du corps de l'éprouvette (**Figure 36b**). Les deux têtes ne sont pas en contact

avec l'électrolyte. **Dans la zone utile de l'éprouvette, les deux faces, ainsi que les tranches, sont au contact de l'électrolyte**.

A.3.2. Electrochimie classique

A.3.2.1. Voltammétrie

La voltammétrie linéaire consiste à balayer une gamme de potentiels linéairement, dans le sens croissant ou décroissant, et à enregistrer la valeur du courant. La voltammétrie cyclique consiste à balayer une gamme de potentiel linéairement, dans un sens puis dans l'autre, de façon cyclique, en mesurant le courant.

Une voltammétrie se réalise dans une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail (l'échantillon), électrode de référence et contre-électrode. Une **électrode au calomel saturé** (ou ECS) et une **grille de platine** ont été utilisées comme électrode de référence et contre-électrode pour toute la thèse. Les valeurs de potentiel sont donc données par rapport au potentiel de l'ECS (unité : V_{ECS}). La voltammétrie se réalise à l'état quasi-stationnaire et dépend de la vitesse de balayage en potentiel. Cette dernière a donc été fixée, au maximum, à 2mV/s.

La voltammétrie linéaire a permis d'obtenir les **propriétés électrochimiques** du matériau (données dans le **Paragraphe B.3**). La voltammétrie cyclique est un **moyen de contrôle du courant sur les ultramicroélectrodes** utilisées avec la technique de microscopie électrochimique à balayage, comme cela est présenté sur la **Figure 39**.

A.3.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à appliquer une valeur de potentiel fixe et à mesurer l'évolution du courant au cours du temps. Ce suivi du courant a notamment été utilisé lors de l'**attaque anodique** des échantillons.

A.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS)

La spectroscopie d'impédances électrochimiques (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) repose sur le principe qu'un système électrochimique peut être représenté par une fonction de transfert appelée impédance. L'application, à l'entrée de ce système, d'une perturbation de forme sinusoïdale (en tension pour l'EIS) induit une sortie également sinusoïdale (en courant) avec un déphasage. On définit ainsi les grandeurs suivantes dans le domaine temporel (**Equations (6) et (7)**) :

$$E(t) = E_c + \Delta E \sin(\omega t) \quad \textbf{(6)}$$

$$I(t) = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \textbf{(7)}$$

et dans le domaine fréquentiel (**Equation (8)**) :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = Z_{Re}(\omega) + j\, Z_{Im}(\omega) \quad \textbf{(8)}$$

La valeur de l'impédance, et plus particulièrement de ses parties réelle et imaginaire, permet d'obtenir des informations cinétiques, mais également sur les **mécanismes électrochimiques** à l'œuvre. En faisant varier la fréquence de sollicitation, il est en effet possible de séparer les différentes étapes d'un mécanisme électrochimique se produisant à la surface du substrat. Les étapes rapides, comme le transfert de charges, seront visibles aux hautes fréquences, tandis que les étapes lentes, comme la diffusion, seront visibles aux basses fréquences.

Le montage électrochimique est un montage à trois électrodes, avec l'échantillon comme électrode de travail, une électrode de référence (ECS) et une contre-électrode (grille de platine). L'électrolyte choisi pour les études EIS au cours de la thèse était 0,5M K_2SO_4, un sel de fond non agressif pour l'alliage étudié. Comme le montre l'**Equation (6)**, la technique consiste à sur-appliquer une perturbation en tension ΔE à un potentiel défini E_c. La perturbation doit être petite (quelques dizaines de mV) pour rester dans un domaine de linéarité où la réponse mesurée $I(t)$ sera également sinusoïdale, rendant possible l'analyse fréquentielle. La fonction de transfert $Z(\omega)$ est ensuite tracée dans un diagramme de Bode et/ou de Nyquist. Elle peut être simulée par un circuit électrique équivalent comportant, entre autres, des résistances $Z_R(\omega) = R$ et des capacitances $Z_C(w) = 1/jC\omega$.

La spectroscopie d'impédance a été utilisée pour caractériser la **loi de courant** du matériau (**Paragraphe B.3.2**).

A.3.4. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

A.3.4.1. Principe

A.3.4.1.1. Généralités

La microscopie électrochimique à balayage (ou SECM, pour *Scanning Electrochemical Microscopy*) est une **technique d'investigation locale de la réactivité électrochimique** d'une surface appelée substrat. Cette technique repose sur l'utilisation d'ultramicroélectrodes (UME), qui sont approchées et déplacées par rapport au substrat tandis que le courant les traversant est mesuré. Le courant en question est le courant de réduction (ou d'oxydation) d'une espèce à la surface de l'UME. Le microscope électrochimique à balayage (également abrégé SECM) est de plus doté d'un bi-potentiostat, qui permet de polariser séparément l'UME et le substrat. Le montage et la définition de certaines grandeurs sont présentés sur la **Figure 37**.

Si ce principe est proposé par Engstrom *et al*. dès 1986 [134,135], c'est l'équipe de Bard qui donne ses lettres de noblesse à cette technique dans une série d'articles publiés dans *Analytical Chemistry* à partir de 1989 [136,137]. Depuis, de nombreuses études ont été effectuées à l'aide de cette technique [138–140], et notamment dans le domaine de la corrosion des métaux [141–143].

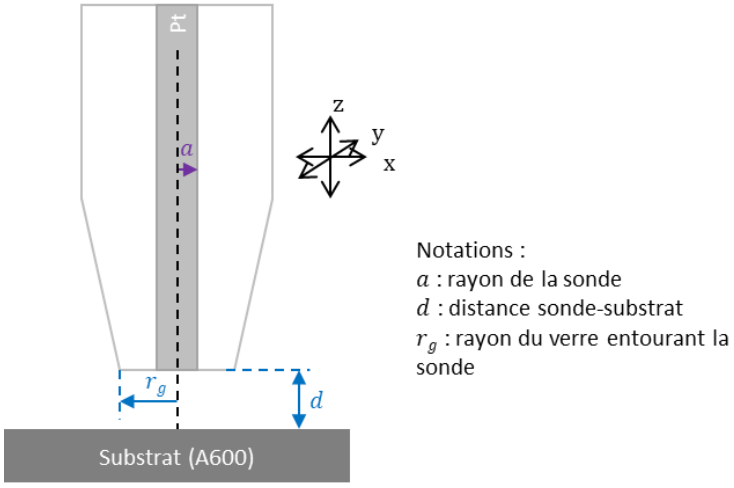


Figure 37 – Schéma d'une sonde SECM.

Il existe plusieurs modes d'utilisation du SECM, dont les plus utilisés pour les études de corrosion sont les modes « feedback » et « génération / collecte ». Le mode « feedback », utilisé au cours de cette étude, est détaillé dans la section suivante. Les autres modes ne seront toutefois pas explicités afin de ne pas alourdir le texte. L'article de Polcari *et al.* propose des explications exhaustives pour chacun d'entre eux [144].

A.3.4.1.2. Mode feedback

Utiliser le mode feedback du SECM consiste à approcher la sonde du substrat étudié, à une distance équivalente au diamètre de la sonde, soit de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Ce faisant, **suivant la nature isolante ou conductrice du substrat, une rétroaction positive ou négative va se créer**. Cette utilisation du SECM est décrite par Kwak et Bard [145].

Le schéma de la **Figure 38** présente le fonctionnement du SECM en mode feedback. La sonde est plongée dans un électrolyte contenant l'une des deux formes d'une espèce redox appelée **médiateur**, ici sa forme oxydée. Pour ne pas surcharger le schéma et le texte, la forme oxydée du médiateur est notée Ox et sa forme réduite Red. La sonde est polarisée de façon à ce que le médiateur puisse se réduire à sa surface de façon instantanée, selon l'**Equation (9)** :

$$Ox + ne^{-} \rightarrow Red \qquad (9)$$

Le schéma **(a)** de la **Figure 38** montre la situation lorsque la sonde est située loin du substrat, au cœur de la solution (le « bulk »). Dans ce cas, peu importe la nature du substrat, qui n'influe pas sur les réactions qui se déroulent sur l'UME. Le médiateur étant choisi parmi les couples redox rapides, l'espèce Ox réagit instantanément à la surface de l'UME. L'étape limitante du procédé est donc l'approvisionnement en espèce Ox à l'UME. Cet approvisionnement est régi par la diffusion, qui est hémisphérique pour les UME du fait des effets de bord non négligeables. **Le courant mesuré sur la sonde est donc un courant limite de diffusion, appelé courant de bulk**. L'étude des UME a permis d'obtenir la valeur du courant de bulk théorique

i_∞ pour une sonde en forme de disque de rayon a [146] (voir **Figure 37** pour les notations géométriques), donnée par l'**Equation (10)**.

$$i_\infty = 4na\mathcal{F}D_{0x}C_{0x} \tag{10}$$

$D_{Ox} = D$ étant le coefficient de diffusion du médiateur et C_{Ox} la concentration du médiateur dans le bulk.

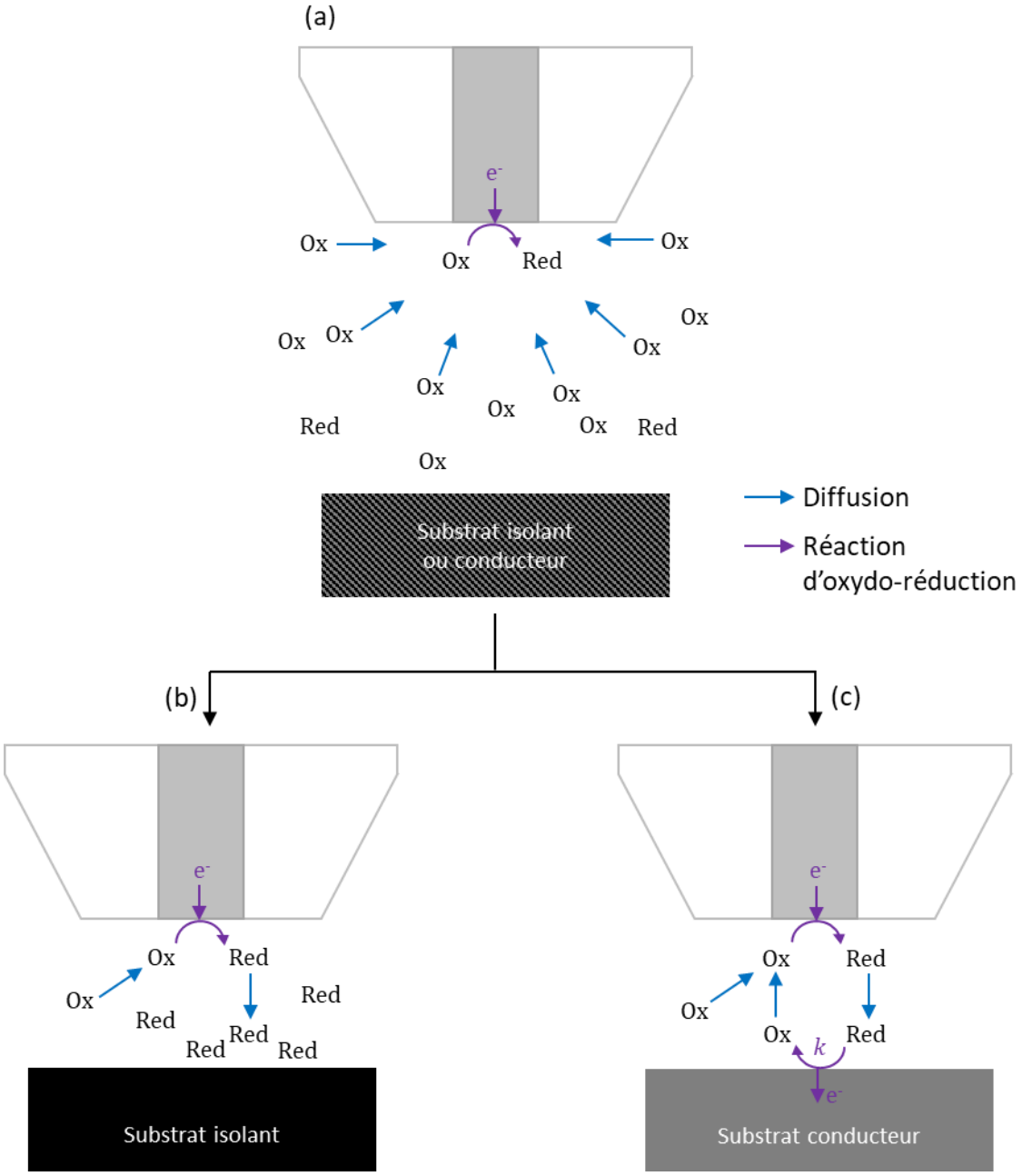


Figure 38 – Principe du SECM en mode feedback (adapté de [144,145]). Echelle non respectée. (a) La sonde est loin du substrat : l'apport en espèce Ox est assuré par la diffusion, ce qui rend possible la réduction de l'espèce Ox à la surface de la sonde. Lorsque la sonde s'approche du substrat, si le substrat est isolant (situation (b)), la diffusion de l'espèce Ox est limitée et l'approvisionnement ne peut pas se renouveler ; alors que si le substrat est conducteur (situation (c)), la réaction d'oxydation de l'espèce Red sur le substrat rend possible l'approvisionnement malgré le confinement.

Les deux schémas suivants (**Figure 38 (b)** et **(c)**) montrent la situation lorsque la sonde est suffisamment approchée du substrat pour que celui-ci influe sur le courant de sonde. En pratique, **l'effet se fait sentir lorsque la distance entre la sonde et le substrat est du même ordre de grandeur que le diamètre de la sonde**.

Le schéma **(b)** correspond à la situation d'un substrat isolant. Dans un premier temps, tout se passe comme dans le cas d'une sonde placée loin du substrat : l'espèce Ox atteint l'UME par diffusion hémisphérique et y réagit instantanément en formant l'espèce Red. Toutefois, lorsque la sonde est suffisamment approchée du substrat, c'est-à-dire lorsque l'espace entre la sonde et le substrat est suffisamment confiné, l'approvisionnement en espèce Ox se tarit car l'espèce Ox est toujours consommée mais n'est plus renouvelée. La réaction de réduction de Ox à la surface de l'UME étant contrôlée par l'approvisionnement en espèce Ox, le courant mesuré par la sonde diminue avec la concentration locale en espèce Ox. La boucle de rétroaction est négative (« feedback négatif »).

Enfin, le schéma **(c)** correspond à la situation d'un substrat conducteur. Dans ce cas, l'espèce Red formée à la surface de l'UME par réduction de l'espèce Ox diffuse jusqu'à la surface du substrat, où elle peut être oxydée à nouveau, selon l'**Equation (11)** :

$$Red \underset{k}{\rightarrow} Ox + ne^- \qquad \textbf{(11)}$$

Il y a donc renouvellement de l'espèce Ox, qui diffuse jusqu'à l'UME même en cas de confinement lorsque la sonde et le substrat sont très proches. La boucle de rétroaction est positive (« feedback positif »). L'oxydation de l'espèce Red sur le substrat n'est cependant pas instantanée, contrairement à la réduction de l'espèce Ox sur la sonde : elle est régie par une cinétique de constante k. Cette réaction d'oxydation est donc la réaction limitante de la boucle de rétroaction et **le courant mesuré sur la sonde dépend de cette constante $\boldsymbol{k}$**.

A.3.4.1.3. Choix du médiateur pour le mode feedback

Le mode feedback repose sur les réactions d'oxydation et de réduction d'un médiateur, l'une à la surface de la sonde, l'autre à la surface du substrat étudié. Le médiateur doit donc remplir plusieurs critères. Tout d'abord, il doit avoir une **cinétique rapide** sur la sonde SECM (en platine). Comme cela vient d'être illustré, cette caractéristique est essentielle pour étudier la réaction du médiateur sur le substrat et non sur la sonde. Le médiateur doit aussi être **stable et inerte** vis-à-vis du substrat. Le couple ferricyanure / ferrocyanure ($\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ / $\mathrm{Fe(CN)_6^{4-}}$) est un bon candidat. Il a été utilisé pour de nombreuses études notamment de corrosion et de cinétique [144], ainsi qu'au sein du laboratoire [39]. **Le milieu retenu pour les études SECM est donc 0,01M $\mathbf{K_3Fe(CN)_6}$ + 0,5M $\mathbf{K_2SO_4}$**. Le sulfate de potassium est un sel de fond chargé d'augmenter la conductivité de la solution, qui n'est pas assurée avec la très faible concentration de médiateur.

La demi-équation associée au couple $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ / $\mathrm{Fe(CN)_6^{4-}}$ est donnée par l'**Equation (12)**. Dans le sens de la réduction, la réaction se produit sur la sonde avec une cinétique rapide,

alors que dans le sens de l'oxydation, la réaction se produit sur le substrat avec une cinétique de constante k.

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \underset{k}{\rightleftharpoons} Fe(CN)_6^{4-} \quad \textbf{(12)}$$

A.3.4.1.4. Choix de la polarisation de la sonde

Pour que la réaction du médiateur à la surface de la sonde, à savoir la réduction de $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ en $\mathrm{Fe(CN)_6^{4-}}$, soit possible, et qu'elle soit limitée par l'apport de matière ($\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$) par diffusion jusqu'à la sonde, il faut toutefois polariser la sonde grâce à l'un des deux potentiostats du SECM.

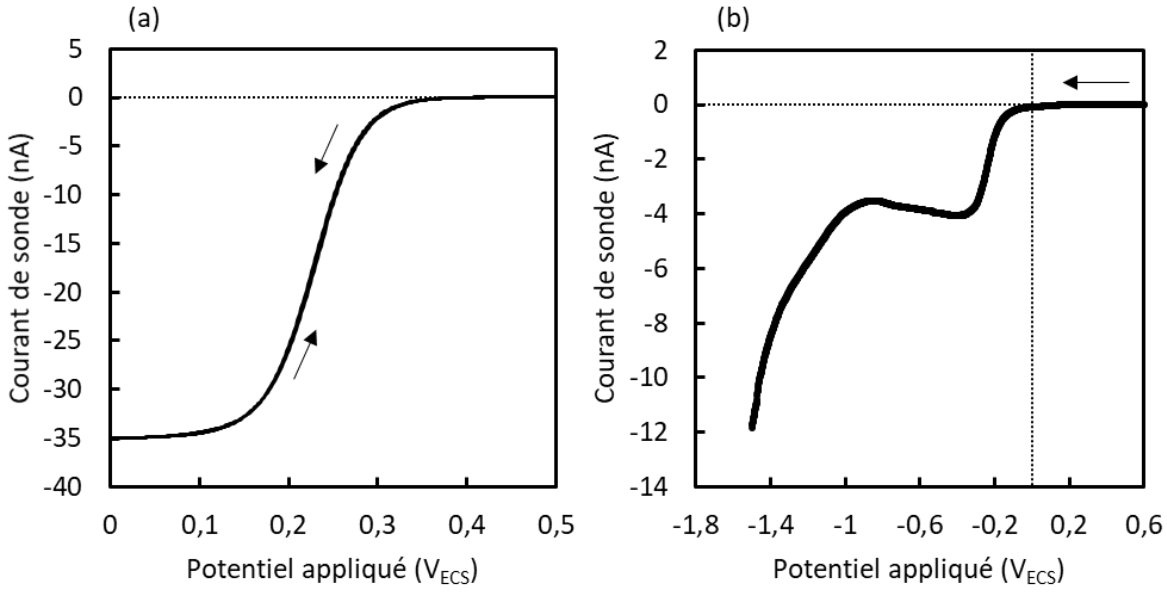


Figure 39 – (a) Voltammétrie cyclique sur la sonde SECM (diamètre de sonde 25µm) entre 0,5V_{ECS} et 0V_{ECS} dans 0,5M $\mathrm{K_2SO_4}$ + 0,01M $\mathrm{K_3Fe(CN)_6}$. (b) Voltammétrie sur la sonde SECM (diamètre 15µm) entre 0,6V_{ECS} et -1,5V_{ECS} dans 0,5M $\mathrm{K_2SO_4}$.

Une voltammétrie cyclique est réalisée dans 0,01M $\mathrm{K_3Fe(CN)_6}$ + 0,5M $\mathrm{K_2SO_4}$ loin du substrat afin de savoir à quel potentiel se placer. Elle est présentée sur la **Figure 39a**. Les potentiels sont d'abord balayés dans le sens décroissant. De 0,5 à 0,3V_{ECS}, le courant mesuré sur la sonde est nul. Le potentiel est trop anodique pour pouvoir réduire le ferricyanure présent dans la solution. Entre 0,3 et 0,15V_{ECS}, le courant augmente brutalement (en valeur absolue), signalant la réduction rapide du ferricyanure en ferrocyanure, puis se stabilise autour de -35nA pour les potentiels inférieurs à 0,15V_{ECS}. On notera au passage que la valeur de -35nA correspond bien au courant théorique de bulk donné par l'**Equation (10)** pour une sonde de diamètre 25µm. Lors du balayage en potentiel dans le sens inverse (de 0V_{ECS} à 0,5V_{ECS}), aucune hystérésis n'est présente, ce qui confirme que le médiateur a une cinétique réversible sur le platine qui constitue la pointe de la sonde. Le plateau trouvé pour un potentiel inférieur à 0,15V_{ECS} correspond à un régime régi par la diffusion : la réaction de réduction est

limitée par l'approvisionnement, par diffusion jusqu'à la sonde, en ferricyanure. **La sonde sera donc polarisée à $0V_{ECS}$ pour les études SECM en mode feedback**.

Comme le milieu ne sera pas désaéré, il faut également vérifier l'absence de contribution de la réaction de réduction de l'oxygène à ce potentiel. La **Figure 39b** présente une voltammétrie linéaire sur la sonde en l'absence de médiateur, à partir de $0{,}6V_{ECS}$ et en allant vers des potentiels décroissants. A $0V_{ECS}$, la contribution de la réaction d'évolution de l'oxygène est négligeable. La seule réaction étudiée à la surface de la sonde en présence de médiateur sera donc bien la réaction de réduction de $\mathrm{Fe(CN)}_6^{3-}$.

Une voltammétrie cyclique sera toujours réalisée en amont des mesures SECM afin de vérifier la présence du plateau de diffusion à $0V_{ECS}$.

A.3.4.1.5. Courbes d'approche et cartographies en mode feedback

Dans le mode feedback, il existe deux façons d'utiliser le SECM : les courbes d'approche d'une part, et les cartographies d'autre part.

Du fait des propriétés conductrices du substrat étudié, de la présence d'une rétroaction positive ou négative ainsi que de l'utilisation en régime d'approvisionnement par la diffusion, **le courant de sonde mesuré dépend de la distance entre la sonde et le substrat** (cette distance est appelée d). En effet, si la sonde est très loin du substrat, le courant mesuré est le courant de bulk théorique i_∞. Lorsque la sonde est approchée du substrat, la zone entre la sonde et le substrat est de plus en plus confinée. Trois cas de figure peuvent alors survenir selon la valeur de la constante cinétique k :

- soit $k \to 0$ (substrat parfaitement isolant),
- soit $k \to \infty$ (substrat parfaitement conducteur),
- soit $k = c^{te}, k \neq 0$ (situation intermédiaire entre ces deux précédents cas).

Le tracé du courant mesuré sur la sonde (i) en fonction de la distance entre la sonde et le substrat (d) s'appelle une courbe d'approche. Les trois formes de courbes qui peuvent être obtenues sont représentées sur la **Figure 40** et détaillées ci-dessous.

Si le substrat est isolant, l'approvisionnement en espèce Ox est de plus en plus faible car l'espèce n'est pas régénérée sur le substrat. Seule la diffusion de l'espèce présente initialement en solution permet à la réaction de réduction sur la sonde d'avoir lieu. Celle-ci devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la sonde se rapproche du substrat et le courant tend vers 0. Ce cas est représenté en rouge sur la **Figure 40**.

Dans le cas d'un conducteur parfait, le courant mesuré sur la sonde tend théoriquement vers l'infini lorsque la sonde se rapproche du substrat. En effet, l'espèce Ox consommée sur la sonde est régénérée instantanément sur le substrat, puis consommée à nouveau instantanément sur la sonde. Ce cas est représenté en vert sur la **Figure 40**.

Enfin, si la réaction d'oxydation sur le substrat a lieu avec une constante cinétique k finie mais non nulle (substrat non isolant quelconque), la courbe d'approche présente une forme intermédiaire. Lorsque $d \to 0$, le courant peut tendre vers 0, ou vers une valeur non nulle suivant la valeur de k. Ce cas est représenté en violet sur la **Figure 40**.

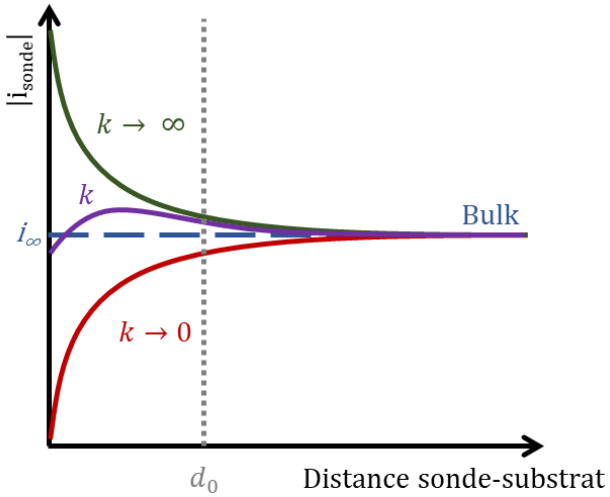


Figure 40 – Courbes d'approche : courant de sonde (en valeur absolue) en fonction de la distance sonde-substrat. En bleu, le courant de bulk obtenu loin du substrat. En violet est représenté un cas intermédiaire ($k = \mathrm{c^{te}}, k \neq 0$). La droite verticale $d = d_0$ figure le cas de la cartographie.

Réaliser une cartographie SECM consiste à fixer une distance constante entre la sonde et le substrat : $\boldsymbol{d = d_0}$. La distance d_0 doit être suffisamment faible pour que la nature du substrat sous-jacent influe sur le courant de sonde, comme cela est suggéré sur la **Figure 40**. La sonde est alors balayée au-dessus de la surface selon les deux axes horizontaux x et y. Le courant de sonde est mesuré au cours de ce balayage. Le courant sera plus ou moins élevé selon la valeur locale de la constante cinétique k. La cartographie permet donc de comparer des zones entre elles, comme cela a par exemple été montré sur la **Figure 6** du **Chapitre I**. Au cours de différentes études, les zones de réactivité déterminées par SECM ont pu être corrélées avec la microstructure sous-jacente, que ce soit des soudures [8], des intermétalliques [41], des particules dans une matrice [147], des impuretés [77,78,148], ou des structures cristallines [73,74].

A.3.4.2. Modélisation des courbes d'approche : théorie

Si les cartographies permettent de comparer des zones entre elles et donnent des résultats intéressants lors de la comparaison avec la microstructure du substrat étudié, la méthode reste plutôt qualitative. En revanche, **les courbes d'approche permettent de remonter à des paramètres quantitatifs**. Nous avons vu que leur forme $i = f(d)$ dépendait de la constante cinétique k de la réaction d'oxydation du ferrocyanure sur le substrat. Il est possible de modéliser les courbes d'approche, et ainsi d'extraire la valeur de la **constante cinétique $\boldsymbol{k}$**, ainsi que la valeur d'une constante thermodynamique, le **coefficient de transfert de charges $\boldsymbol{\alpha}$**.

A.3.4.2.1. Normalisation

Plusieurs modèles ont été proposés pour les courbes d'approche [149]. Ils reposent tous sur une étape préalable de normalisation du courant de sonde et de la distance sonde-substrat selon les **Equations (13)** et **(14)**.

$$I = \frac{i}{i_n} \tag{13}$$

$$L = \frac{d}{a} \tag{14}$$

Dans les équations ci-dessus, i est le courant mesuré sur la sonde, i_n un courant de normalisation, d la distance entre la sonde et le substrat et a le rayon de la sonde. Le courant de normalisation peut différer selon les auteurs : il peut correspondre au courant de bulk théorique i_∞ donné par l'**Equation (10)** ou au courant mesuré loin du substrat (un courant de bulk expérimental i_∞^{exp}). Il peut également faire référence à un courant de bulk théorique corrigé (i_∞^{corr}). En effet, le calcul donnant le courant de bulk théorique i_∞ suppose une UME de rayon r_g infini (voir **Figure 37** pour la notation). Pour une UME réelle, le courant de bulk théorique corrigé est donné par les **Equations (15)** et **(16)**.

$$i_\infty^{corr} = i_\infty \times \beta(R_g) \tag{15}$$

$$R_g = \frac{r_g}{a} \tag{16}$$

Le paramètre correctif $\beta(R_g)$ permet de tenir compte de l'augmentation du courant de diffusion limite i_∞ pour les plus petites valeurs de R_g, c'est-à-dire pour les plus petites UME. Par exemple, pour R_g = 10 (valeur assez standard pour les sondes SECM du commerce), $\beta(R_g)$ = 1,02. Autrement dit, utiliser la valeur théorique de i_∞ provoque une erreur de 2%. D'autres valeurs de $\beta(R_g)$ sont données dans la référence [150].

A.3.4.2.2. Modèle retenu

Le modèle retenu pour cette étude est décrit par Lefrou et Cornut [150–153].

Le paramètre recherché lors de cette modélisation est la constante cinétique k de la réaction d'oxydation de $\mathrm{Fe(CN)_6^{4-}}$en $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ à la surface du substrat. Comme le courant (**Equation (13)**) et la distance sonde-substrat (**Equation (14)**), la constante cinétique est normalisée en une variable κ selon l'**Equation (17)**.

$$\kappa = \frac{ka}{D} \tag{17}$$

avec a le rayon de la sonde SECM et $D = D_{Ox}$ le coefficient de diffusion du médiateur.

Dans le modèle retenu, le courant de sonde normalisé théorique utilisé pour l'optimisation, I_{opt}, est alors fonction de L et de κ, mais aussi de R_g. Il est une combinaison des courants obtenus sur un substrat isolant et sur un substrat conducteur, comme la **Figure 40** le suggère. Les équations permettant sa modélisation sont listées ci-dessous (**Equations (18)** à **(22)**).

Tout d'abord, le courant de sonde normalisé théorique pour un substrat isolant est donné par I_{ins} [151] :

$$I_{ins}(L, R_g) = \frac{\frac{2{,}08}{R_g^{0{,}358}}\left(L - \frac{0{,}145}{R_g}\right) + 1{,}585}{\frac{2{,}08}{R_g^{0{,}358}}\left(L + 0{,}0023R_g\right) + 1{,}57 + \frac{\ln(R_g)}{L} + \frac{2}{\pi R_g}\ln\left(1 + \frac{\pi R_g}{2L}\right)} \quad (18)$$

Ensuite, le courant de sonde normalisé théorique pour un substrat conducteur I_{cond} est donné par [152] :

$$I_{cond}(L, R_g) = \alpha(R_g) + \frac{\pi}{4\tan^{-1}(L)\,\beta(R_g)} + \left(1 - \alpha(R_g) - \frac{1}{2\beta(R_g)}\right)\frac{2}{\pi}\tan^{-1}(L) \quad (19)$$

avec $\alpha(R_g)$ et $\beta(R_g)$ deux paramètres dépendant de R_g et définis par [152] :

$$\alpha(R_g) = \ln(2) + \ln(2)\left(1 - \frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{R_g}\right)\right) - \ln(2)\left(1 - \left(\frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{R_g}\right)\right)^2\right) \quad (20)$$

$$\beta(R_g) = 1 + 0{,}639\left(1 - \frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{R_g}\right)\right) - 0{,}186\left(1 - \left(\frac{2}{\pi}\cos^{-1}\left(\frac{1}{R_g}\right)\right)^2\right) \quad (21)$$

Il est à noter que I_{ins} et I_{cond} ne dépendent pas de κ : ils constituent les cas limites pour lesquels, respectivement, $\kappa \to 0$ et $\kappa \to \infty$. Enfin, le courant de sonde normalisé théorique pour un substrat quelconque est modélisé par I_{opt} [153] :

$$I_{opt}(L, R_g, \kappa) = I_{cond}\left(L + \frac{1}{\kappa}, R_g\right) + \frac{I_{ins}(L, R_g) - 1}{\left(1 + 2{,}47R_g^{0{,}31}L\kappa\right)\left(1 + L^{0{,}006R_g + 0{,}113}\kappa^{-0{,}0236R_g + 0{,}91}\right)} \quad (22)$$

Bien que ce modèle soit issu de considérations mathématiques et non purement physiques, il présente plusieurs avantages. Tout d'abord, il respecte les limites physiques de la fonction (par exemple $\lim_{L\to\infty} I_{opt} = 1$). Ensuite, il est extrêmement flexible, car il intègre la valeur de R_g au lieu de donner une expression de I_{opt} valable uniquement pour une valeur de R_g donnée.

L'expression de I_{opt} est valable pour tout κ, pour tout R_g ≤ 20 et pour tout L ≥ 0,1. Sur ce domaine, et quelle que soit la valeur de κ, l'erreur maximum entre cette expression et la valeur exacte du courant calculée par simulation est inférieure à ±0,025 [153]. En particulier dans notre cas (R_g = 10 et 0 < L < 200µm), la modélisation des données expérimentales (L, I) permet donc bien de remonter à la valeur de κ.

Une fois la valeur de κ obtenue grâce à la modélisation selon l'**Equation (22)**, l'**Equation (17)** permet de revenir à une valeur de k dans les unités usuelles.

A.3.4.2.3. Obtention des paramètres intrinsèques du matériau

Le modèle décrit ci-dessus permet, pour chaque ensemble de mesures (L, I), d'obtenir la valeur de la constante cinétique k de l'oxydation du ferrocyanure en ferricyanure. Or cette constante cinétique varie avec le potentiel appliqué au substrat selon l'**équation de type Butler-Volmer** [146], **Equation (23)** :

$$k = \hat{k} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT}\left(E_{app} - \hat{E}\right)\right) \quad \textbf{(23)}$$

avec $\hat{k}$ une constante cinétique de la réaction dépendant de $\hat{E}$ (en cm.s^{-1}), α le coefficient de transfert de charges, n le nombre d'électrons échangés (ici 1), $\mathcal{F}$ la constante de Faraday (en C.mol^{-1}), R la constante universelle des gaz parfaits (en J.mol^{-1}.K^{-1}), T la température (en K), E_{app} le potentiel appliqué au substrat (en V_{ECS}) et $\hat{E}$ est une constante (en V_{ECS}).

Selon les publications, la valeur de la constante $\hat{E}$ n'est pas toujours la même. Certains auteurs proposent de prendre $E^{0\prime}$, c'est-à-dire le potentiel apparent associé au couple médiateur Ox/Red (dans notre cas : ferricyanure/ferrocyanure) [72,99,100,154]. $E^{0\prime}$ est donné par l'**Equation (24)**, où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i ($a_i = \gamma_i C_i$) et où ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i [146].

$$E^{0\prime} = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{{\gamma_{Ox}}^{\nu_{Ox}}}{{\gamma_{Red}}^{\nu_{Red}}}\right) \quad \textbf{(24)}$$

En utilisant cette constante, $\hat{k} = k^0$ est alors la constante cinétique standard. La différence de potentiel induisant la variation de cinétique $\Delta k = k^0 - k$ est implicitement due à l'écart à l'équilibre du couple médiateur.

Dans sa thèse, Djoudi Sidane a préféré utiliser une constante liée au substrat, le potentiel de circuit ouvert E_{OCP} [39]. La constante cinétique déduite de cette façon est appelée **constante cinétique intrinsèque k_{int}**. L'utilisation du potentiel de circuit ouvert permet de traduire que la variation $\Delta k = k_{int} - k$ est due à l'écart à l'équilibre du substrat, cet écart étant bien imposé par le potentiostat (et non par les concentrations des espèces en solution). La constante cinétique intrinsèque est donc caractéristique du couple matériau / solution. La loi exponentielle retenue pour la modélisation est celle donnée par l'**Equation (25)** :

$$k = k_{int} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n\mathcal{F}}{RT}\left(E_{app} - E_{OCP}\right)\right) \quad \textbf{(25)}$$

En faisant varier le potentiel, il est possible de définir une fonction affine $\ln(k) = f(E_{app} - E_{OCP})$. La pente permet de trouver α, tandis que l'ordonnée à l'origine est $\ln(k_{int})$. La procédure consiste donc à obtenir des ensembles de couples (L, I) en un même point de la surface (courbes d'approche), pour différentes valeurs du potentiel appliqué au substrat. Chaque courbe d'approche est modélisée suivant l'**Equation (22)** afin de lui associer une constante cinétique k, puis **une régression linéaire en fonction du potentiel donne les valeurs de k_{int} et α** associées au point de la surface étudié.

Le coefficient de transfert de charges α ne dépendant aucunement de la définition de la constante $\hat{E}$, sa valeur obtenue par l'**Equation (25)** sera immédiatement comparable avec les valeurs obtenues dans les autres études selon les **Equations (23)** et **(24)**. En revanche, les valeurs de k_{int} obtenues dans le cadre de cette thèse et les valeurs de k^0 proposées dans la littérature ne peuvent pas être comparées telles quelles. Le calcul sera donc également effectué avec $\hat{E} = E^{0\prime}$ afin de pouvoir se positionner par rapport aux études existantes.

A.3.4.3. Modélisation des courbes d'approche : mise en application

La modélisation présentée ci-dessus a été implémentée dans un script Python (Python 2.7) faisant appel à la fonction `optimize.least_squares()` pour le fitting entre les points expérimentaux et les courbes modèles. Les valeurs des constantes utilisées pour le modèle sont listées ci-dessous, puis quelques détails sont donnés sur la modélisation elle-même, et notamment comment le programme permet de s'affranchir de l'incertitude de mesure sur la distance sonde-substrat d et sur la valeur de courant de bulk i_{∞}^{exp}.

A.3.4.3.1. Valeur des constantes

Pour le modèle utilisé dans cette étude, les constantes ont été définies comme suit :

- a est une constante géométrique (rayon de la sonde SECM), comme vu sur la **Figure 37**. Selon les sondes employées, la valeur constructeur est a = 5, 7,5 ou 12,5µm.
- R_g est une constante géométrique (rayon normalisé du verre entourant la sonde). Pour les sondes utilisées, la valeur constructeur est R_g = 10 ;
- D = 7,6 x10^{-6} $cm^2.s^{-1}$;
- $\mathcal{F}$= 9,65 × 10^4 $C.mol^{-1}$;
- R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

A.3.4.3.2. Ajustement sur la distance

La modélisation présentée ci-dessus s'appuie sur la relation entre le courant de sonde et la distance sonde-substrat. Le courant est mesuré par le SECM. Par contre, la distance sonde-substrat ne peut être obtenue qu'indirectement. La méthode consiste à approcher la sonde

du substrat, comme pour une courbe d'approche, jusqu'au contact. L'objet de ce paragraphe est de montrer qu'une incertitude existe sur ce point de contact, puis qu'il est possible de s'en affranchir pendant la modélisation.

La sonde est initialement positionnée à une centaine de micromètres au-dessus de l'échantillon. Sa position n'est pas précisément connue et le but de la manipulation décrite ci-dessous va être de la déterminer. L'origine de l'axe z est pris sur la position de la sonde avant le début de la manipulation, c'est-à-dire lorsqu'elle est le plus loin du substrat (voir le schéma sur la **Figure 41a**). La sonde est ensuite descendue en direction du substrat par pas de Δz µm jusqu'à entrer en contact avec lui. Le courant $i_{sonde}(z)$ est enregistré à chacune de ces positions. La **Figure 41b-c** montre le tracé du courant en fonction de la position de la sonde. Une rupture de pente est visible autour de z = -120µm. Cette rupture de pente signifie que la sonde a touché le substrat et ne peut pas descendre plus bas.

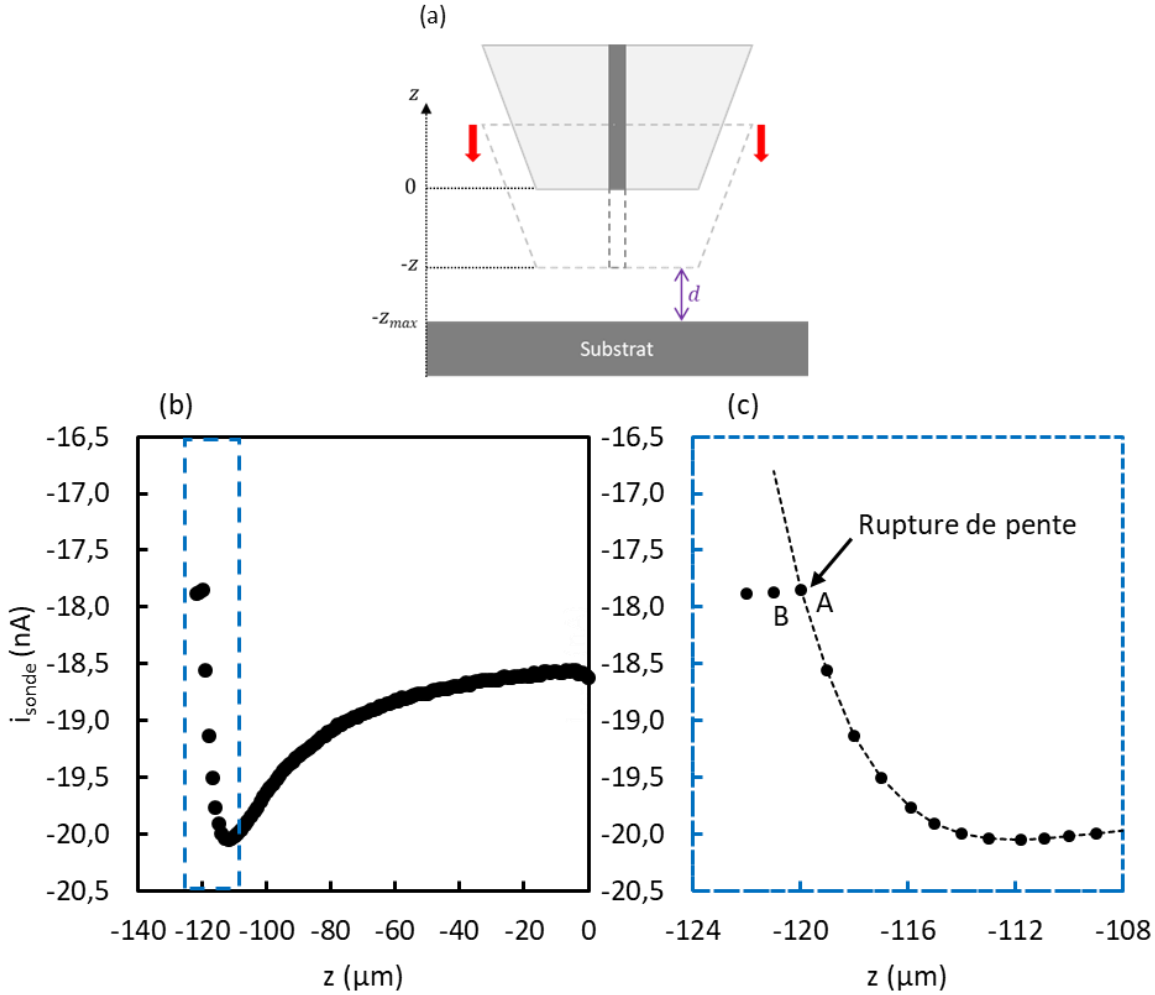


Figure 41 – (a) Schéma de la sonde pendant la courbe d'approche. (b) Courbe d'approche, données expérimentales brutes. La zone encadrée est agrandie en (c).

Plus précisément, la sonde a touché le substrat entre les points A et B indiqués sur la **Figure 41c**. **Il existe donc une incertitude de mesure de Δz µm (un pas de mesure) sur la position du contact réel**. Il est bien sûr possible de diminuer l'erreur en réduisant le pas de mesure. Toutefois, réduire le pas de mesure augmente la durée d'acquisition de la courbe d'approche

et la plus petite valeur du pas autorisée par le SECM est de 1µm, ce qui laisse une incertitude non négligeable au vu de la sensibilité de la mesure de courant vis-à-vis de la distance sonde-substrat. Cette incertitude va être intégrée à la modélisation comme une variable supplémentaire afin de calculer la position exacte du contact sonde-substrat.

La position de contact sonde-substrat est choisie au point de rupture de pente, A. Par exemple, sur la **Figure 41c**, cela correspond à une position $z(A)$ = -120µm. La première étape consiste à calculer la distance sonde-substrat d en chacun des points selon l'**Equation (26)** :

$$d(M) = z(M) - \tilde{z}(A) \tag{26}$$

où $\tilde{z}(A) = i(A) \times \Delta z$, $i(A)$ étant le numéro du point A. Par exemple, ici, A est le 120e point de mesure, donc $d(M) = z(M) - 120\mu\text{m}$.

Le courant et la distance sonde-substrat sont ensuite normalisés. L'étape suivante consiste alors à modéliser ces courbes $I = f(L)$ avec les **Equations (18)** à **(22)**. **L'incertitude sur la position est incorporée directement dans l'optimisation sous la forme d'une variable $errL$ qui vient systématiquement s'additionner à la variable L**. Cette variable $errL$ est contrainte entre 0 et Δz, afin de respecter une incertitude maximale d'un pas de mesure. L'**Equation (22)** est alors définie dans le programme sous la forme suivante (**Equation (27)**), dans laquelle R_g a été remplacé par sa valeur numérique (R_g = 10) :

$$I_{opt}(L, errL, \kappa) = I_{cond}\left(L + errL + \frac{1}{\kappa}, 10\right) + \frac{I_{ins}(L + errL, 10) - 1}{(1 + 2{,}47 \times 10^{0{,}31}(L + errL)\kappa)(1 + (L + errL)^{0{,}173}\kappa^{0{,}674})} \tag{27}$$

L'optimisation consiste alors à trouver le couple de paramètres $(errL_{opt}, \kappa_{opt})$ pour lequel l'erreur aux moindres carrés entre $(L_{exp} + errL_{opt}\ ;\ I_{opt}\ (L_{exp}, errL_{opt}, \kappa_{opt}))$ et $(L_{exp} + errL_{opt}\ ;\ I_{exp})$ est minimale (les paramètres mesurés expérimentalement ont été indicés par « exp » et les paramètres obtenus par calcul ont été indicés par « opt »). Autrement dit, le programme cherche l'erreur de position $errL$ qui permet de rapprocher la courbe expérimentale au plus près d'une courbe théorique (définie par une constante cinétique κ_{opt}).

Théoriquement, $errL$ est une constante qui est fixée de sorte que $-\tilde{z}(A) + errL = z_{max}$, où z_{max} est la distance réelle entre le substrat et la sonde lorsque celle-ci est éloignée au maximum. Lorsque les courbes sont prises au même point de la surface, si le moteur pas-à-pas du SECM est suffisamment fiable, l'origine des courbes devrait être la même. En pratique, un décalage est observé. La **Figure 42** montre un exemple de ce décalage. Une série de courbes d'approche a été enregistrée en quatre emplacements A, B, C et D, pour différents potentiels appliqués au substrat. Les courbes d'approche à un même potentiel ont été enregistrées pour chaque emplacement avant d'incrémenter le potentiel. De ce fait, entre deux courbes d'approche au même point (par exemple D), la sonde a subi quatre déplacements (D → A, A → B, B → C et C → D), ainsi que trois autres courbes d'approche (en A, B et C). Pour le point D, la distance sonde-substrat au point choisi comme origine des

courbes d'approche, $-\tilde{z}(D)$, qui est théoriquement la même pour toutes les courbes d'approche, a été tracée. Entre la position la plus « haute » et la position la plus « basse », on mesure 4µm, soit $2\Delta z$ dans ce cas.

Le système trois axes ne retrouve donc pas parfaitement sa position initiale après avoir bougé. Ce décalage vertical est probablement dû au contact répété entre la sonde et le substrat, plus qu'au mouvement de translation de la sonde parallèlement au substrat pour aller d'un point de mesure à un autre. En conséquence, **la variable $\boldsymbol{errL}$ doit être calculée pour chaque courbe**, même si plusieurs courbes ont été enregistrées en un même point de la surface.

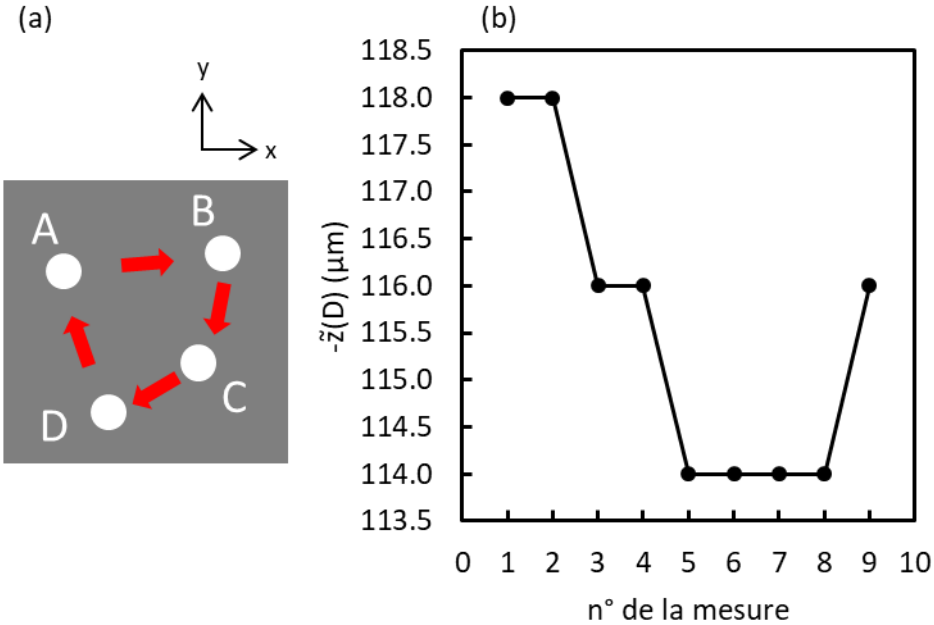


Figure 42 – (a) Déplacement de la sonde dans le plan parallèle au substrat et emplacement des quatre points de mesure. (b) Distance maximale mesurée entre la sonde et le substrat, au point D, en fonction du numéro de la mesure.

A.3.4.3.3. Ajustement sur la valeur du courant

Comme cela a été vu précédemment, le modèle fait appel à des valeurs normalisées de la distance, L, et du courant, I. Idéalement, la valeur utilisée pour normaliser le courant devrait être la valeur théorique i_{∞}^{corr} définie dans l'**Equation (15)**. Cette valeur est celle qui doit être mesurée sur la sonde lorsque celle-ci est suffisamment éloignée du substrat pour qu'il n'exerce aucune influence.

Cette mesure est en fait difficile à réaliser. La valeur mesurée loin du substrat ne correspond pas toujours à i_{∞}^{corr}. Parmi les explications possibles, la différence entre le courant théorique et le courant mesuré dans le bulk peut être due à une forme non parfaitement circulaire de la sonde, puisque la valeur théorique est fonction de la géométrie. De plus, la valeur mesurée dans le bulk n'est pas rigoureusement constante. Normaliser par i_{∞}^{corr} ne permet donc pas d'obtenir systématiquement un courant normalisé asymptotique $\lim_{L\to\infty} I = 1$. Or cette limite

est indispensable pour pouvoir modéliser avec la fonction de modélisation présentée ci-dessus.

Plutôt que d'avoir recours à une valeur théorique, **le courant est donc normalisé par une valeur correspondant à chaque courbe d'approche**. Pour des raisons pratiques, cette valeur (appelée i_{∞}^{exp}) est mesurée juste avant de réaliser la courbe d'approche, lorsque la distance sonde-substrat est maximale. Avec les notations de la **Figure 41**, $i_{\infty}^{exp} = i(z = 0)$.

La longueur d'une courbe d'approche est de l'ordre de 100 à 200µm, c'est-à-dire une distance très grande devant la taille de la sonde. Il est tentant de penser que le substrat n'a alors pas d'influence sur la sonde. Ce n'est pas tout à fait vrai. Choisir de normaliser par i_{∞}^{exp} revient à imposer que le courant normalisé I vaut 1 en $z = 0$. Or 1 est la limite en $d \to +\infty$ de la fonction théorique I_{opt} représentant le courant. Une erreur sur la valeur du courant apparaît donc mécaniquement lors de la normalisation : le courant mesuré ne peut pas correspondre au courant théorique en $z = 0$, car le courant théorique ne vaut alors pas 1. Il est donc possible de quantifier l'erreur de normalisation en s'intéressant à la valeur de I_{opt} pour une distance sonde-substrat correspondant à la longueur de la courbe d'approche. Comme I_{opt} dépend à la fois de la distance L et de la constante cinétique κ (**Equation (22)**), il est possible de fixer L à la valeur correspondant à la longueur de la courbe d'approche, et de ne faire varier que κ.

La **Figure 43** présente l'évolution de cette valeur en fonction de la constante cinétique normalisée, lorsque la distance sonde-substrat d est fixée à 100µm. Il apparaît que $0{,}98 \leq I_{opt} \leq 1{,}03$ selon la valeur de κ, soit une erreur pouvant aller jusqu'à 3%. Même si cela paraît peu, **la précision requise pour mesurer de faibles variations de réactivité avec le SECM nécessite de corriger cette erreur**.

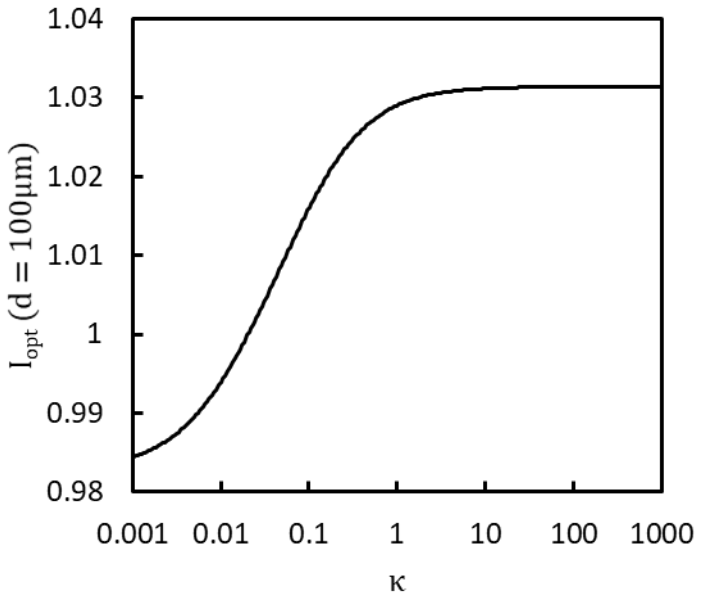


Figure 43 – Variations de I_{opt} en fonction de la constante cinétique normalisée κ, pour une distance sonde-substrat de 100µm.

Cette erreur peut être corrigée au cours de la modélisation en renormalisant les données expérimentales par la valeur de $I_{opt}(z = 0)$ trouvée lors du processus d'optimisation. Autrement dit, **les données expérimentales sont alors normalisées à partir de $\boldsymbol{I_{opt}}$ (valeur numérique) et non plus à partir de $\boldsymbol{i_{\infty}^{exp}}$ (valeur expérimentale)**. La renormalisation est intégrée dans la fonction de calcul des résidus de l'optimisation. Les résidus sont alors définis comme la différence entre la valeur expérimentale renormalisée et la valeur théorique I_{opt} (le résidu en $z = 0$ est donc nul). L'algorithme trouve alors la fonction I_{opt} qui minimise la somme des carrés des résidus ainsi définis, et renvoie les paramètres κ_{opt} et $errL_{opt}$ associés à cette fonction. La **Figure 44** donne un exemple du résultat obtenu avec la re-normalisation. La modélisation suit mieux les points expérimentaux, notamment pour les courbes de type « feedback positif ». La finesse et la précision de la modélisation seront indispensables au vu des faibles variations mesurées par SECM ainsi que nous le verrons dans le **Chapitre III** et le **Chapitre IV**.

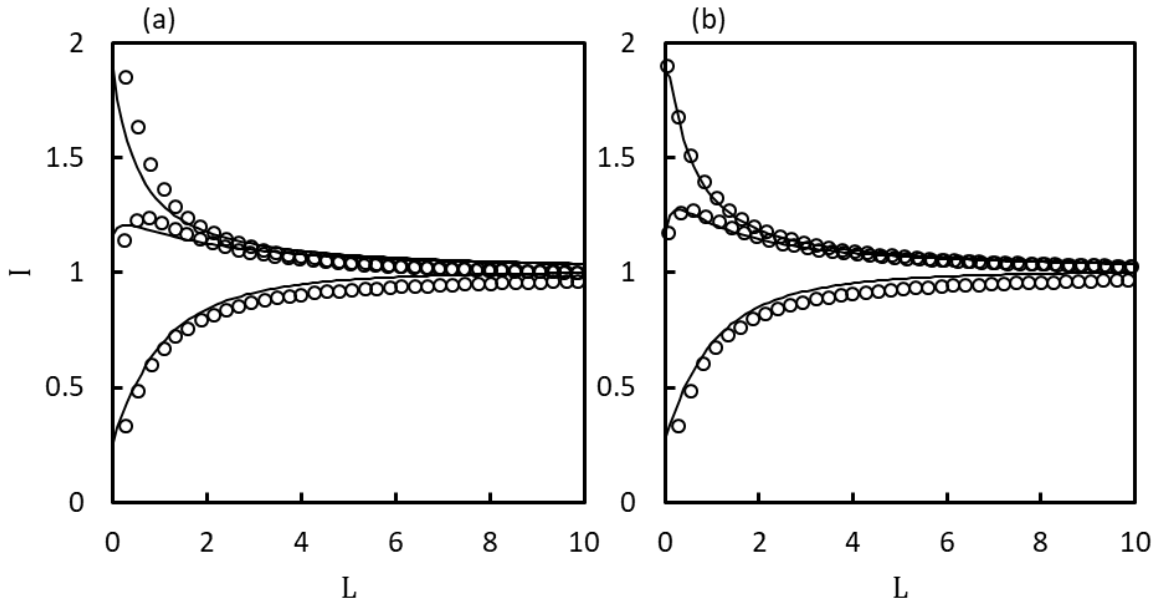


Figure 44 – Comparaison des points expérimentaux (cercles) et de la modélisation (traits continus). (a) Points expérimentaux normalisés par i_{∞}^{exp} ; (b) points expérimentaux re-normalisés.

B. MATÉRIAUX

Cette partie expose les caractérisations réalisées sur l'alliage retenu pour notre étude. Trois types de caractérisations ont été mis en œuvre : microstructural, mécanique et électrochimique. Concernant la microstructure de l'alliage, l'accent sera mis sur le traitement thermique réalisé. Les propriétés mécaniques à température ambiante obtenues par des essais de traction simple et de dureté seront ensuite présentées. Enfin, l'analyse des résultats de voltammétrie et de spectroscopie d'impédances électrochimiques permettra d'obtenir une première idée du comportement électrochimique global du matériau.

B.1. MICROSTRUCTURES

B.1.1. Composition

Le matériau étudié est un **alliage à base nickel, appelé Alliage 600** ou Inconel 600 (dénomination commerciale), fourni pour cette étude par la société GoodFellow. Ses principaux éléments d'alliage sont le **chrome (16%)** et le **fer (9%)**. Le chrome permet à l'alliage de former une couche d'oxyde protectrice qui lui confère une bonne résistance à la corrosion généralisée. La composition exacte mesurée par microsonde de Castaing est décrite dans le **Tableau 3**. Cette analyse a révélé la présence de deux contaminants majeurs absents de la spécification fournisseur : le titane et l'aluminium.

Tableau 3 – Composition de l'Alliage 600, obtenue par microsonde de Castaing (moyenne sur 21 pointés). Les teneurs en carbone et en soufre étant trop faibles pour être mesurables, la valeur donnée est la spécification fournisseur (GoodFellow).

Elément	Teneur (wt.%)
Ni	74,08 ± 0,24%
Cr	16,03 ± 0,19%
Fe	9,24 ± 0,11%
Mn	0,21 ± 0,01%
Ti	0,22 ± 0,02%
Al	0,12 ± 0,02%
Cu	0,10 ± 0,01%
Si	0,05 ± 0,02%
Co	0,03 ± 0,01%
C	<1500ppm
S	<150ppm

B.1.2. Etat de réception

La surface d'un échantillon poli observé par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) est présentée sur la **Figure 45**. A l'état de réception, l'Alliage 600 est formé de petits grains **équiaxes**. Aucune texture n'est constatée.

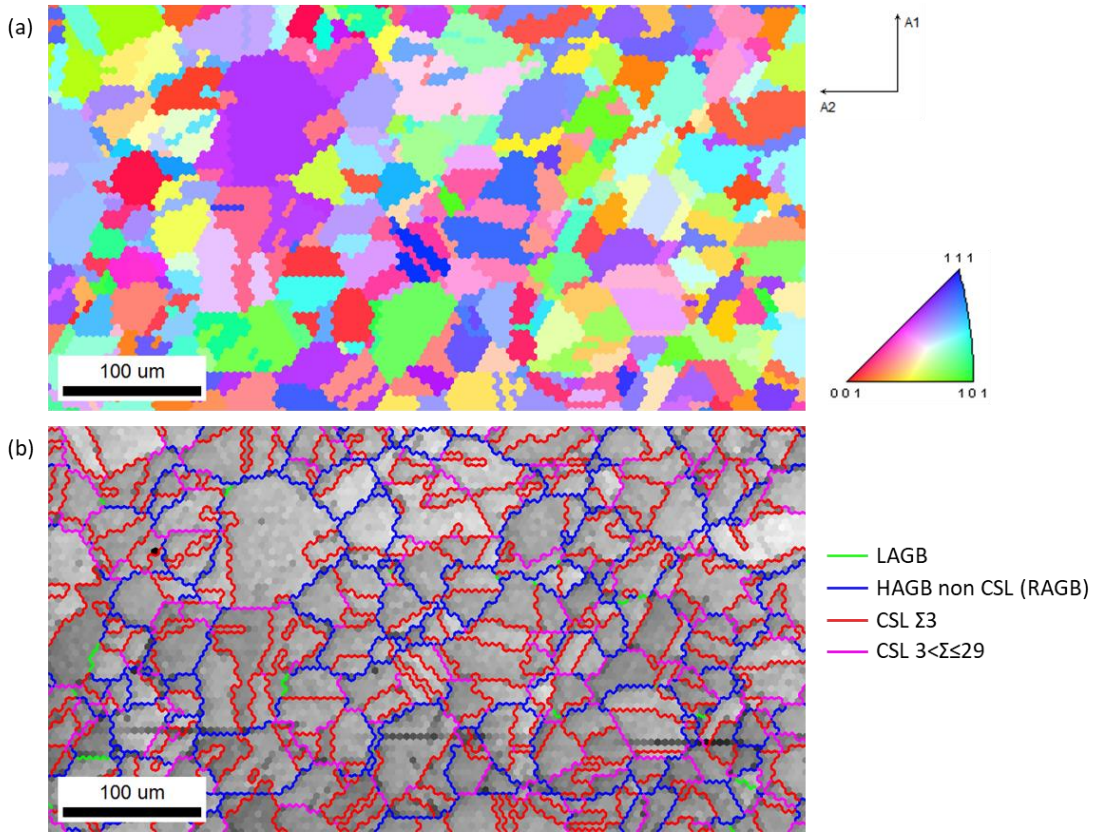


Figure 45 – Cartographie EBSD réalisée sur un échantillon à l'état de réception, pas d'acquisition de 5µm. (a) Figure de pôles inverse après nettoyage de la cartographie et (b) Nature des joints de grains superposée à la cartographie d'indice de qualité.

Concernant les joints de grains, la convention définie dans le Chapitre I (**Paragraphe A.2.3.3.2**) a été employée. Les désorientations θ<5° n'ont pas été prises en considération car elles peuvent correspondre à des désorientations intra-cristallines. Concernant les joints de grains coïncidents (CSL), les parois de macles Σ3 ont été cartographiées à part, ainsi que les CSL 3<Σ≤29. La **Figure 45** montre que les joints de grains fortement désorientés sont largement majoritaires, et que **presque tous les grains sont maclés**. Le diamètre équivalent moyen est de **19µm** en comptabilisant les macles comme des grains à part entière.

Une attaque anodique permet de mettre en évidence l'**absence de carbures de chrome** intragranulaires ou intergranulaires : aucun précipité n'est visible (**Figure 46**).

La taille de grains constitue un inconvénient pour l'utilisation des techniques électrochimiques locales envisagées pour cette étude, à savoir la SECM (qui a été décrite au **Paragraphe A.3.4**). En effet, la résolution de cette technique dépend du diamètre de la sonde employée, or les sondes commerciales ont un diamètre de 25µm, 15µm ou 10µm. Il est donc inenvisageable d'obtenir une résolution inférieure à l'échelle du grain à partir de cette

microstructure. Il a donc été décidé de réaliser un **traitement thermique de grossissement des grains**.

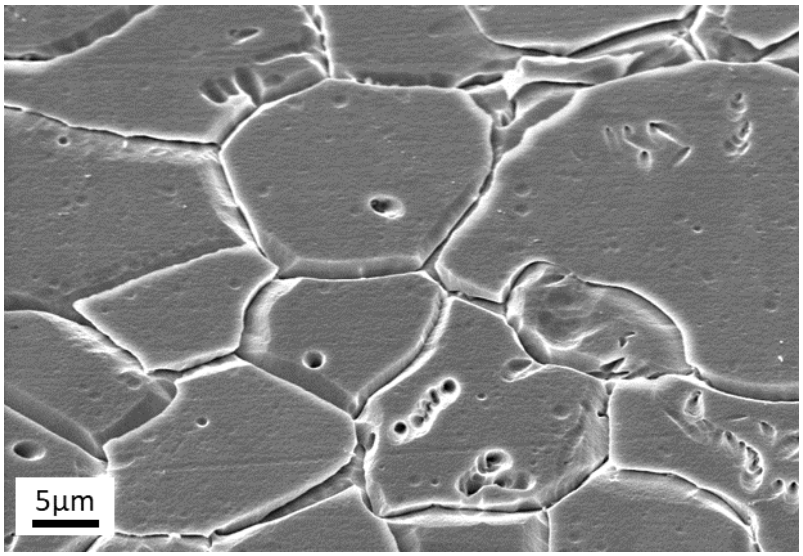


Figure 46 – Micrographie d'un échantillon à l'état de référence après attaque sélective aux joints de grains. Echantillon tilté à 45°.

B.1.3. Etat hypertrempé

B.1.3.1. Choix du traitement thermique

Le choix du traitement thermique s'est porté sur une **hypertrempe**, à savoir une rampe de chauffe jusqu'à une température T_h, puis un maintien pendant une durée Δt suivi d'une trempe à l'eau. La température T_h a été fixée à 1150°C, ce qui conduit à remettre à zéro l'histoire thermomécanique du matériau.

Le maintien à haute température permet également d'activer les mécanismes de croissance des grains. Le choix de la durée de palier Δt permet donc de jouer sur la taille de grains. Plusieurs durées Δt ont été testées. L'objectif était d'obtenir une taille de grains moyenne d'environ dix fois la taille de sonde utilisée en SECM, soit environ 150µm. La trempe à l'eau fige la microstructure obtenue à haute température par un refroidissement rapide, ce qui permet de conserver des gros grains à température ambiante.

La **Figure 47** présente les micrographies réalisées après différents traitements thermiques. Le traitement thermique fait apparaître dans tous les cas un histogramme de taille de grain assez hétérogène, que ce soit en surface ou bien en coupe. Les plus gros grains se trouvent en profondeur dans la tranche, tandis que les grains de surface sont petits. Toutefois, dès 1h de traitement, la taille de grains de surface paraît satisfaisante, et ne semble pas varier beaucoup lors de la prolongation du palier à haute température. Des analyses microstructurales plus poussées sur le traitement thermique le plus court (1h à 1150°C) sont nécessaires pour connaître avec précision la taille de grains et valider ce choix.

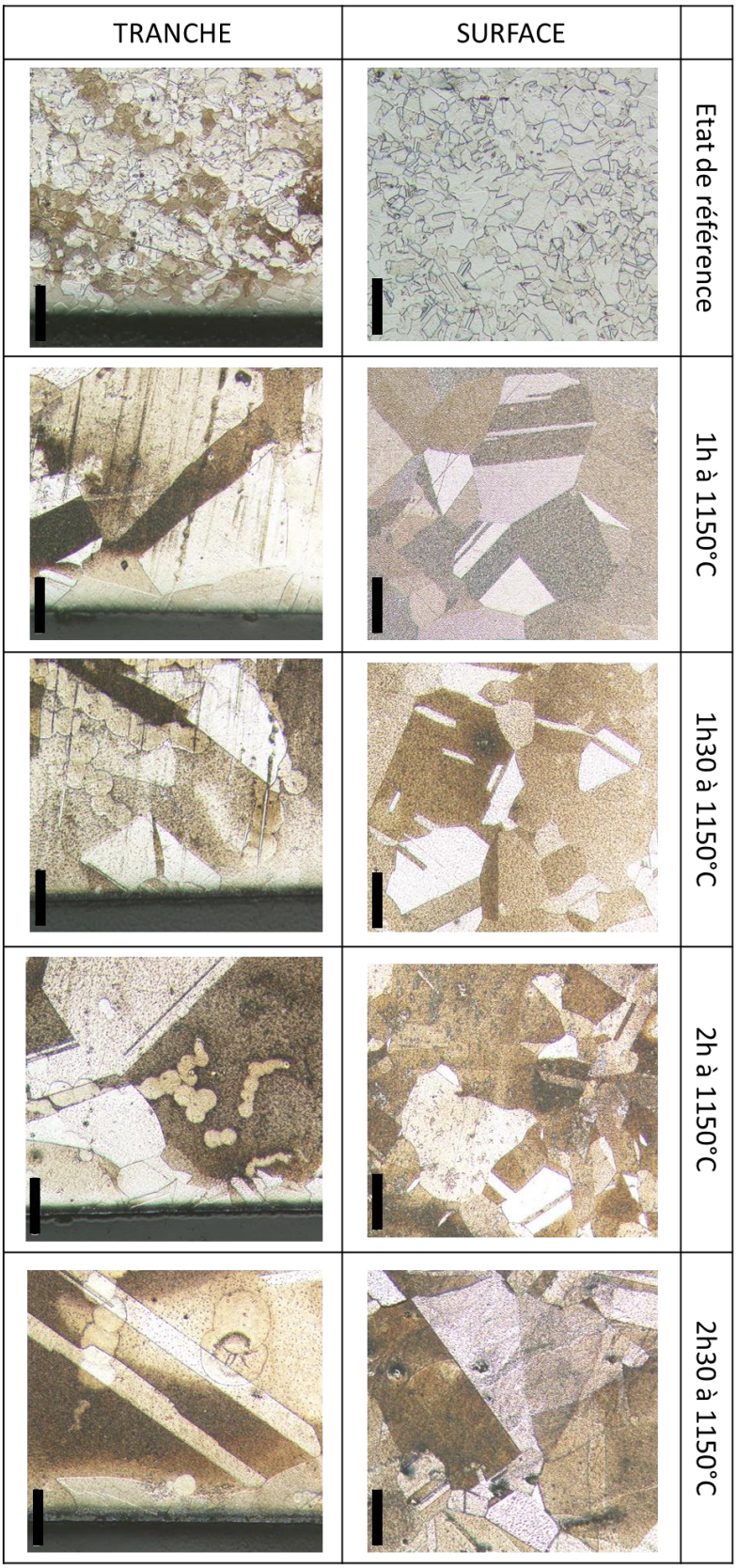


Figure 47 – Micrographies optiques après différents traitements thermiques sur l'Alliage 600. La microstructure est révélée par attaque chimique à l'eau régale (¼ HNO_3 à 67% + ¾ HCl à 37%) pendant 1min15s. La barre d'échelle (en noir) correspond à 100µm sur toutes les figures.

B.1.3.2. Etat microstructural du matériau traité 1h à 1150°C

Le matériau traité thermiquement est analysé par EBSD (**Figure 48**). Les grains sont toujours **équiaxes et maclés**, et, comme précédemment, il n'y a aucune texture. La répartition des joints de grains est similaire à celle de l'état de réception (**Figure 49**), en revanche la densité surfacique de joints de grains a presque été divisée par 4 : de 120mm^{-1} pour l'état de réception à 31mm^{-1} pour l'état traité thermiquement.

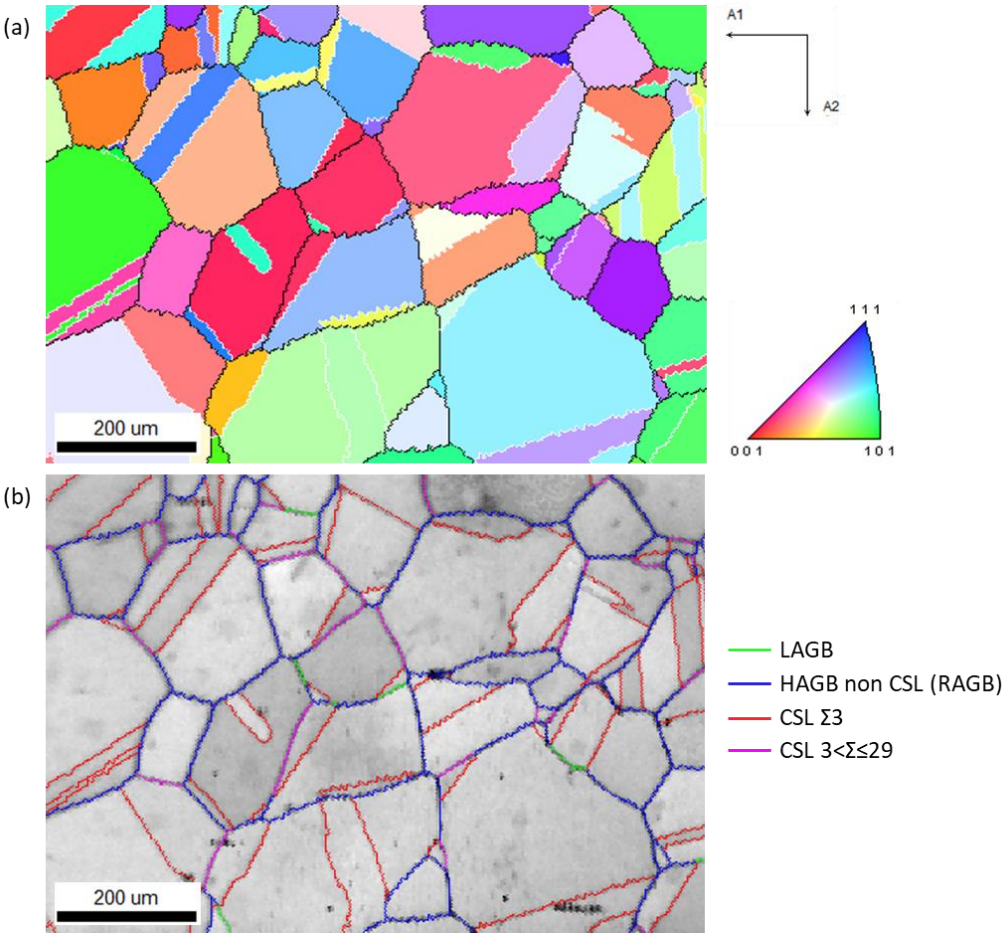


Figure 48 – Cartographie EBSD réalisée sur un échantillon traité thermiquement 1h à 1150°C, pas d'acquisition 5µm. (a) Figure de pôles inverse après nettoyage de la cartographie. (b) Nature des joints de grains superposée à la cartographie d'indice de qualité.

Après traitement thermique, le diamètre équivalent moyen est de **60µm** en comptabilisant les macles comme des grains à part entière. L'histogramme des tailles de grains est présenté sur la **Figure 50** et comparé avec celui obtenu pour l'échantillon de référence. La grande dispersion de l'histogramme se traduit par la présence de grains de plusieurs centaines de microns : 20% des grains ont un diamètre équivalent supérieur à 100µm. En sélectionnant les plus gros grains pour la mesure, **il est possible de garantir l'obtention de plusieurs points de mesure par grain avec les sondes SECM commerciales** (diamètre entre 10 et 25µm).

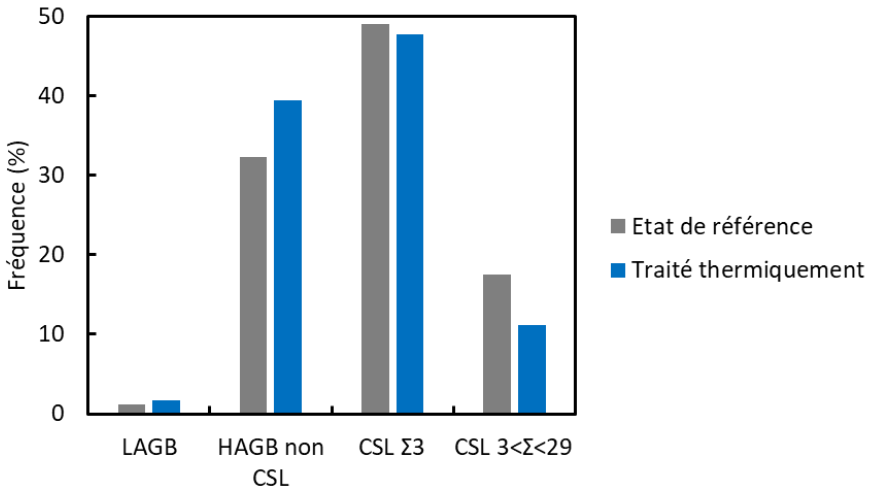


Figure 49 – Nature des joints de grains pour l'échantillon à l'état de référence et l'échantillon traité thermiquement. La fréquence est calculée en longueur de joint de grains : 19mm de longueur totale pour l'échantillon de référence et 32mm pour l'échantillon traité thermiquement.

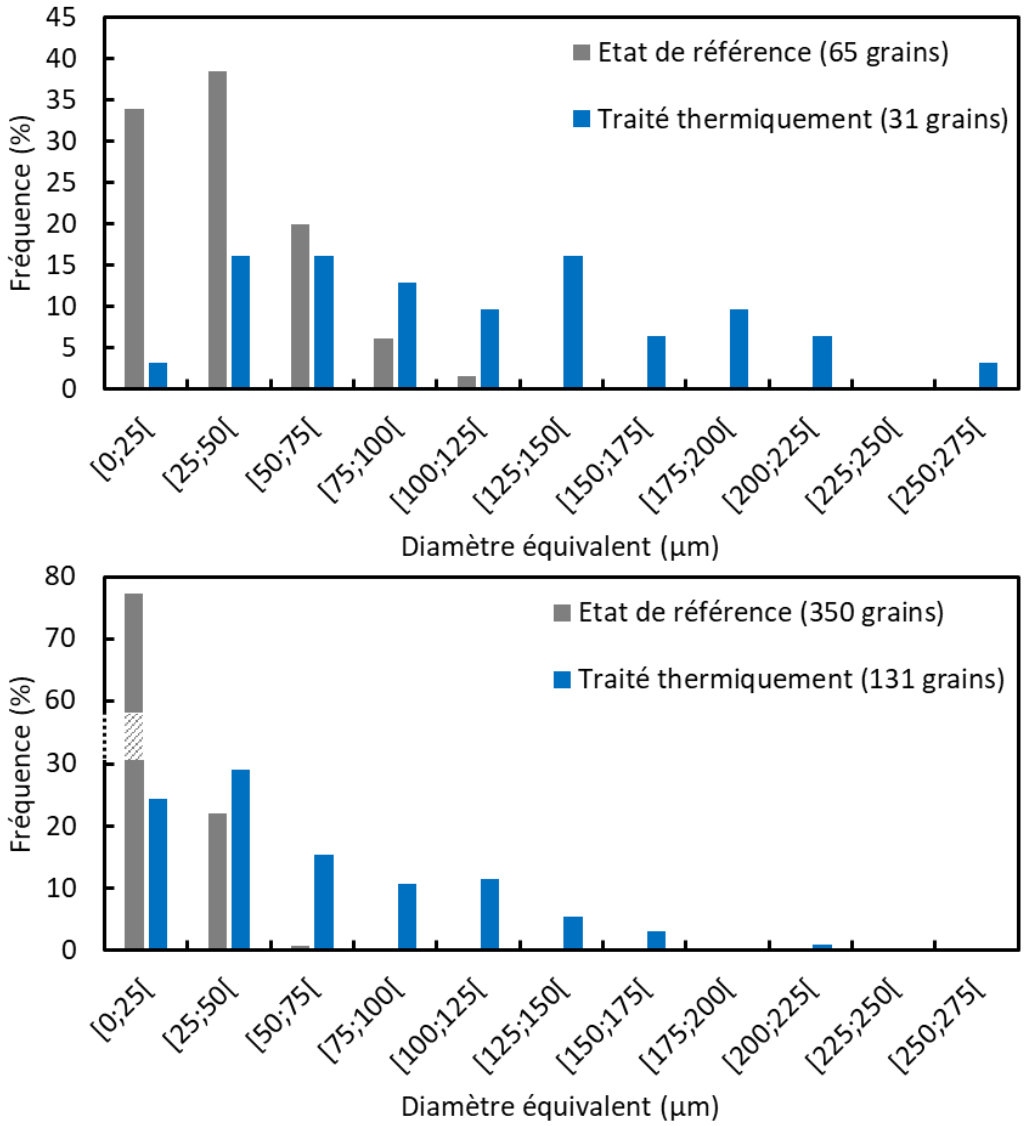


Figure 50 – Taille de grains : diamètre équivalent. (a) Les macles ne sont pas comptabilisées. (b) Les macles sont comptabilisées comme des grains indépendants.

Finalement, le traitement thermique retenu est donc une rampe de chauffe jusqu'à 1150°C, un maintien à température pendant 1h suivi d'une trempe à l'eau. Le matériau ayant subi ce traitement thermique sera désigné par « matériau traité thermiquement » par la suite. Par ailleurs, ce traitement thermique remet en solution les carbures de chrome qui peuvent être présents au joint de grains, ce qui permet d'obtenir une microstructure uniforme et contrôlée. La température choisie est en effet largement supérieure à celle utilisée par Pierre Laghoutaris pour obtenir une microstructure sans carbure de chrome (« solution annealed ») [1]. L'absence de carbures de chrome aux joints de grains dans notre cas a été vérifiée par observation au MEB.

B.2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Des essais de traction et de microdureté ont été réalisés sur des éprouvettes d'Alliage 600 à l'état de référence et traité thermiquement. Les courbes correspondantes sont tracées sur la **Figure 51**, et les paramètres mécaniques principaux qui en sont tirés sont reportés dans le **Tableau 4**.

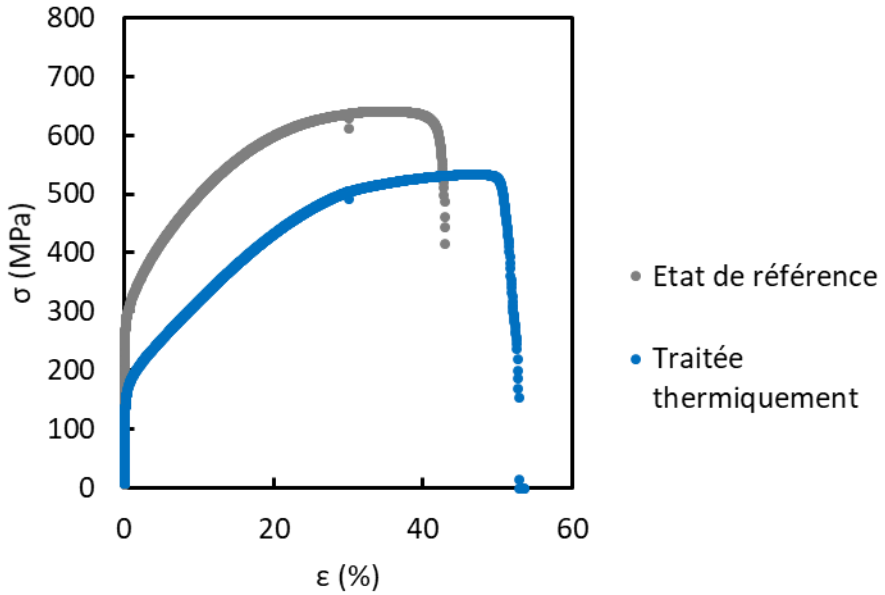


Figure 51 – Comparaison des courbes de traction nominales, à l'air, d'une éprouvette à l'état de référence et d'une éprouvette traitée thermiquement.

Tableau 4 – Propriétés mécaniques de l'Alliage 600 à l'état de référence et traité thermiquement.

	Etat de réception	TT
E_Y (GPa)	260	260
$\sigma_{0,2}$ (MPa)	290	156
R_m (MPa)	640	530
A (%)	43	50
Dureté (HV_1)	157	126

Le traitement thermique **abaisse la limite d'élasticité** et la dureté, ce qui est notamment dû au grossissement des grains. La limite de résistance mécanique de l'alliage diminue également, contrairement à la ductilité qui augmente. Le module d'Young est inchangé.

B.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES

B.3.1. Comportement global

Afin de connaître le comportement global du matériau en environnement, des voltammétries ont été réalisées en milieu 0,5M K_2SO_4, qui correspond à l'électrolyte utilisé pour les essais SECM sans le médiateur. Ces essais sont présentés sur la **Figure 52a**.

La voltammétrie montre un comportement très similaire de l'alliage à l'état de référence et de l'alliage traité thermiquement. Le potentiel de corrosion est respectivement de E_{corr}^{Ref}= -0,29V_{ECS} et E_{corr}^{TT}= -0,27V_{ECS}. Les deux microstructures présentent un plateau de passivité, avec un courant de passivité plus faible pour l'alliage non traité. Enfin, les deux microstructures présentent un état transpassif au-dessus de 0,5V_{ECS}, avec l'apparition de **corrosion localisée intergranulaire** (**Figure 52b**).

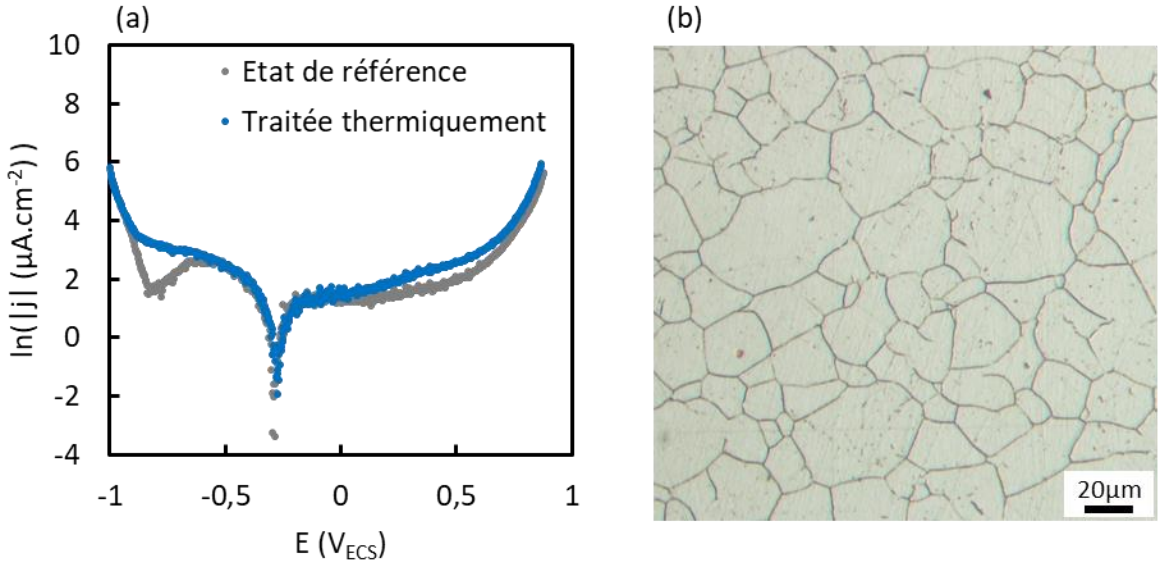


Figure 52 – (a) Voltammétrie linéaire de l'Alliage 600 dans 0,5M K_2SO_4 à l'état de référence et traité thermiquement. (b) Micrographie optique après polarisation anodique jusqu'à 1V_{ECS}, Alliage 600 à l'état de référence.

B.3.2. Stabilité du courant

La stabilité du courant au cours du temps a été étudiée par chronoampérométrie, et la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS) a été utilisée afin de connaître la loi de courant. Cinq échantillons ont été polarisés dans la zone de transpassivité et trois mesures EIS ont été réalisées à 30min d'intervalle dans une solution de 0,5M K_2SO_4. Les paramètres

utilisés sont rassemblés dans le **Tableau 5**. La valeur du courant a été suivie entre les mesures EIS. La **Figure 53** présente les résultats de ces essais. Le courant est stable à partir d'une vingtaine de minutes de polarisation. A partir de ce moment-là, les diagrammes de Nyquist se superposent.

Tableau 5 – Conditions expérimentales d'acquisition en EIS.

Solution	Fréquences	ΔE	Remarques
0,5M $\mathbf{K_2SO_4}$	100kHz → 0,1Hz	5mV (rms)	1 échantillon / potentiel étudié, polissage finition OPS

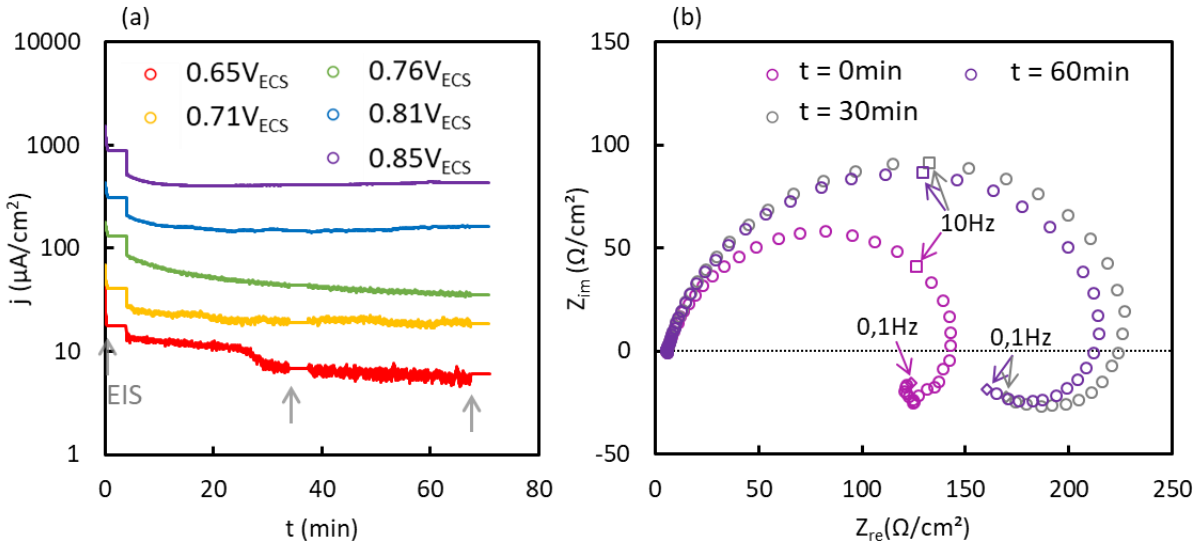


Figure 53 – (a) Suivi temporel du courant. (b) Diagrammes de Nyquist pour E_{app} = 0,85V$_{ECS}$.

Il a également été vérifié que la loi de courant suivait bien une loi exponentielle de type Butler-Volmer dans la zone de transpassivité afin de s'assurer que la polarisation anodique de l'alliage conduisait à une **dissolution contrôlée**. Les diagrammes de Nyquist de tous les échantillons (après 60min d'immersion) sont présentés sur la **Figure 54**. Ces diagrammes ont été simulés à l'aide du circuit électrique présenté sur la **Figure 54d**, comportant une résistance de solution R_s, une CPE (*Constant Phase Element* [155]) d'impédance $Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0}$ et une résistance de transfert de charges R_{ct}. Il peut être vérifié que la résistance de transfert de charges, proportionnelle à l'inverse du courant, suit bien une loi en exponentielle. On peut également noter la présence d'une boucle d'adsorption pour les potentiels les plus élevés (0,81V$_{ECS}$ et 0,86V$_{ECS}$).

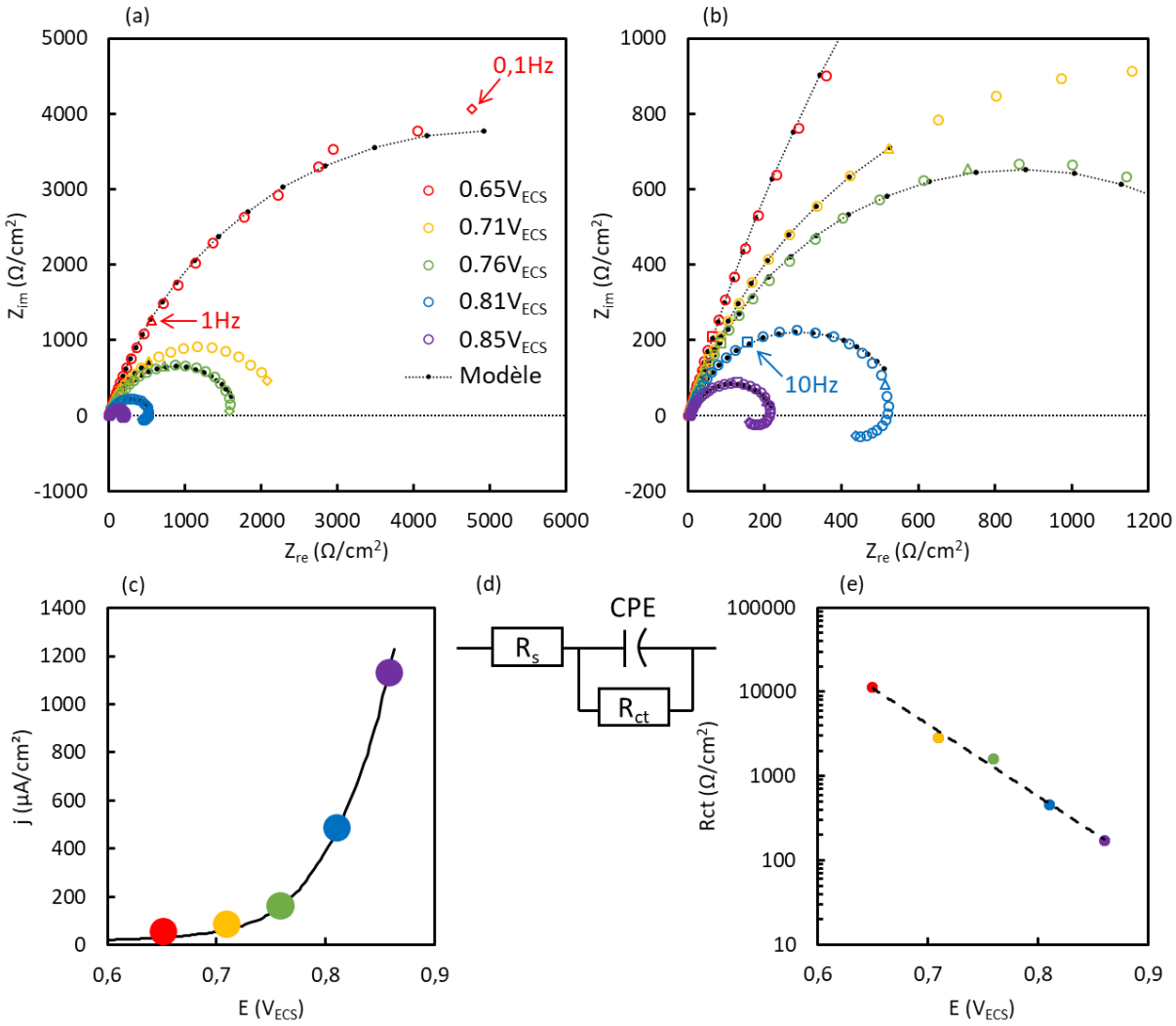


Figure 54 – (a) Diagramme de Nyquist ; (b) détail de (a). (c) Courbe de polarisation et potentiels sélectionnés pour les mesures EIS (d) Modèle utilisé pour simuler les courbes EIS. (e) Résistance de transfert de charges.

C. MISE EN PLACE D'UN ESSAI DE SECM SOUS CHARGEMENT

Cette partie présente le travail de conception et de mise en place du dispositif permettant de coupler des mesures électrochimiques locales avec le calcul des champs mécaniques locaux. Cet objectif est rempli grâce à deux volets : un volet purement expérimental, à savoir réaliser des mesures SECM sous chargement mécanique statique ; et un volet numérique basé sur un calcul par éléments finis à partir d'une microstructure réelle. Dans un premier temps, l'instrumentation développée pendant la thèse est décrite. La conception du montage ayant été initiée par Djoudi Sidane lors de sa thèse [39], l'accent est mis sur les modifications et les ajouts par rapport à l'existant. Dans un second temps, nous expliquerons comment les données récupérées grâce à cette instrumentation ont été utilisées dans une modélisation par éléments finis pour calculer les champs locaux de déformation et de contrainte. Des précautions expérimentales seront ensuite détaillées dans un troisième temps : les problèmes expérimentaux rencontrés seront listés et accompagnés d'une solution. Enfin, le montage expérimental complet sera présenté.

C.1. INSTRUMENTATION D'UN MINI-BANC DE TRACTION

C.1.1. Principe de l'essai de SECM sous chargement

C.1.1.1. Objectif de l'essai

L'objectif de l'essai est la **superposition de données microstructurales, mécaniques et électrochimiques** afin de **corréler les hétérogénéités de réactivité observées à la présence d'hétérogénéités microstructurales et/ou mécaniques**.

Les données microstructurales sont expérimentales et se présentent sous différentes formes : micrographies optiques, micrographies MEB, cartographies d'orientations EBSD. Des topographies AFM peuvent éventuellement être ajoutées en complément sur des zones bien particulières. Les données mécaniques sont les champs de déformation et de contrainte locaux, qui sont obtenus par calcul sur une géométrie issue d'une cartographie EBSD réalisée *ex-situ*. Enfin, les données électrochimiques sont expérimentales : ce sont les cartographies de réactivité et les courbes d'approche obtenues par SECM.

Toutes ces données sont obtenues sur une zone délimitée en surface d'une éprouvette plane placée dans un milieu choisi et soumise à un chargement mécanique. Le schéma de la **Figure 55** résume la démarche utilisée.

Plusieurs interrogations ou difficultés apparaissent. Comment réaliser simultanément le chargement mécanique et les mesures électrochimiques ? Quel chargement mécanique est possible et pertinent dans cette configuration ? Comment réaliser les mesures électrochimiques en un endroit défini de la surface, afin de s'assurer que la superposition des différentes données sera bien faite au même endroit ? Nous allons apporter quelques éléments de réponse dans la suite.

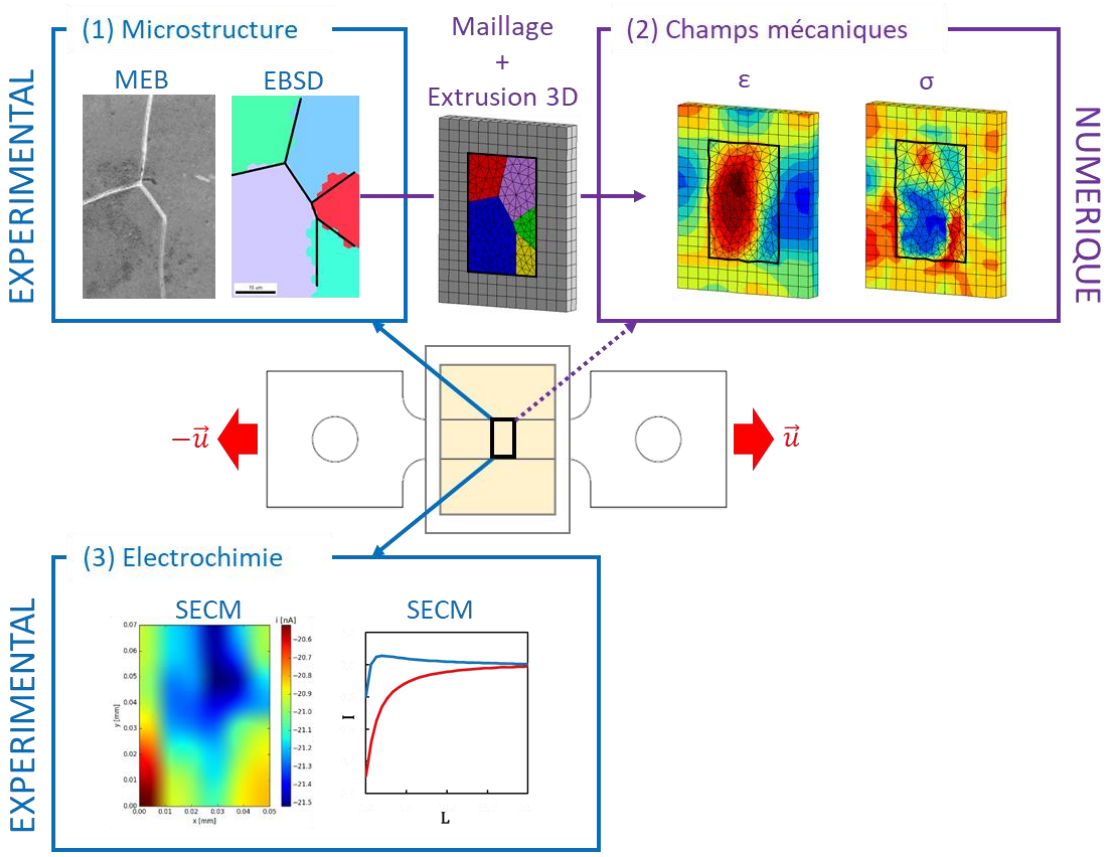


Figure 55 – Schéma de la procédure de superposition des données. L'éprouvette est vue de dessus. Elle est placée dans une cellule électrochimique et soumise à un chargement mécanique.

C.1.1.2. Choix de la sollicitation mécanique

Le chargement mécanique retenu est l'application d'un **palier de contrainte** (contrainte statique). Ce choix est motivé par la durée des mesures électrochimiques. En effet, il est essentiel que les points de mesure ne se déplacent pas entre le début et la fin de l'acquisition car la calibration géométrique du microscope électrochimique est une étape longue et ne peut pas être répétée avant chaque mesure. Cette étape est indispensable car elle permet par la suite de superposer les cartographies obtenues successivement. La section suivante explique comment est réalisée cette calibration.

La méthode proposée consiste donc à :

(1) réaliser la calibration géométrique, autrement dit retrouver sur la surface un point de repère préalablement apposé,

(2) réaliser l'ensemble des mesures à contrainte nulle,

(3) atteindre un palier de contrainte σ_1,

(4) réaliser l'ensemble des mesures pour $\sigma_n = \sigma_1$,

(5) augmenter à nouveau la contrainte jusqu'au palier suivant σ_2, etc.

La sollicitation mécanique est apportée par le mini-banc de traction du laboratoire décrit dans le **Paragraphe A.2.1**, qui possède l'avantage de permettre le positionnement de l'éprouvette à l'horizontale, ce qui est nécessaire pour le balayage de la sonde électrochimique.

C.1.1.2.1. Modifications apportées au mini-banc dans le cadre de la thèse

Le mini-banc était initialement prévu pour des essais de traction lente, avec des vitesses de déplacement de $7x10^{-9}$ à $4x10^{-5}$ $mm.s^{-1}$. Dans notre cas toutefois, le mini-banc est utilisé afin d'appliquer une charge constante et ainsi nous placer dans un régime statique. Nous avons donc adapté ce mini-banc en changeant son moteur, ce qui a permis d'accélérer la vitesse de sollicitation et donc la mise en charge, c'est-à-dire de réduire la durée des essais. Le mini-banc adapté possède une plage de vitesse de $7x10^{-7}$ à $4x10^{-3}$ $mm.s^{-1}$.

Concernant l'asservissement, le programme Labview initialement écrit permettait d'écarter les mors jusqu'à atteindre un certain niveau de charge. Il a été modifié afin de permettre le maintien d'un plateau de charge constante F_0 : lorsque le capteur enregistre une force inférieure à F_0, il donne l'ordre au moteur d'écarter davantage les mors pour remonter à la valeur F_0. Il est important de noter que **les essais ainsi définis se déroulent à force constante** et non à déplacement constant.

L'activation du moteur pour réajuster la force peut se produire au cours d'une mesure, c'est pourquoi il a été vérifié que la déformation induite par le maintien en force n'est pas trop importante sur la durée d'une cartographie. Cette variation a été mesurée avec une jauge de déformation, conduisant à la valeur de 0,005% pour une force maintenue à 163MPa pendant environ 1h. La variation de contrainte engendrée par les arrêts et les redémarrages du moteur a également été surveillée. Sur une heure, l'amplitude de variation a été mesurée à 3MPa par le capteur de force, soit une valeur négligeable par rapport aux contraintes en jeu.

C.1.1.3. Repérage en surface

Pour réaliser le point de repère permettant l'acquisition de toutes les données au même endroit, il a tout d'abord été décidé de tirer profit de la dépendance de la mesure SECM à la distance entre la sonde et le substrat : une aspérité de la surface suffisamment grosse est donc visible à la fois par imagerie standard (qui permet de récolter les informations microstructurales) et par imagerie électrochimique. La **Figure 56** présente la comparaison entre l'image de deux indents par SECM et par microscopie optique.

Néanmoins, ce repérage est fastidieux et il suppose de réaliser la cartographie SECM avec un pas à la fois suffisamment grand pour balayer une grande zone de recherche et suffisamment petit pour reconnaître la forme de l'indent. La méthode a donc été abandonnée au profit d'une méthode s'inspirant davantage du repérage sur les coupons enrobés. Sur ce type d'échantillon, il est en effet aisé de repérer le bord du coupon par rapport à la résine isolante qui l'enrobe car leur contraste de réactivité est élevé (**Figure 57a**). Pour les éprouvettes, il est possible de se repérer sur l'axe transverse par rapport au bord de l'éprouvette en réalisant une scanline SECM comme sur la **Figure 57b**. Une scanline est un balayage selon une direction x ou y, à distance sonde-substrat constante. Le bord de l'éprouvette est fixé à mi-pente de la sigmoïde. Le repérage dans le sens longitudinal est en revanche réalisé visuellement grâce au marquage de l'éprouvette et à l'utilisation d'un vidéo-microscope.

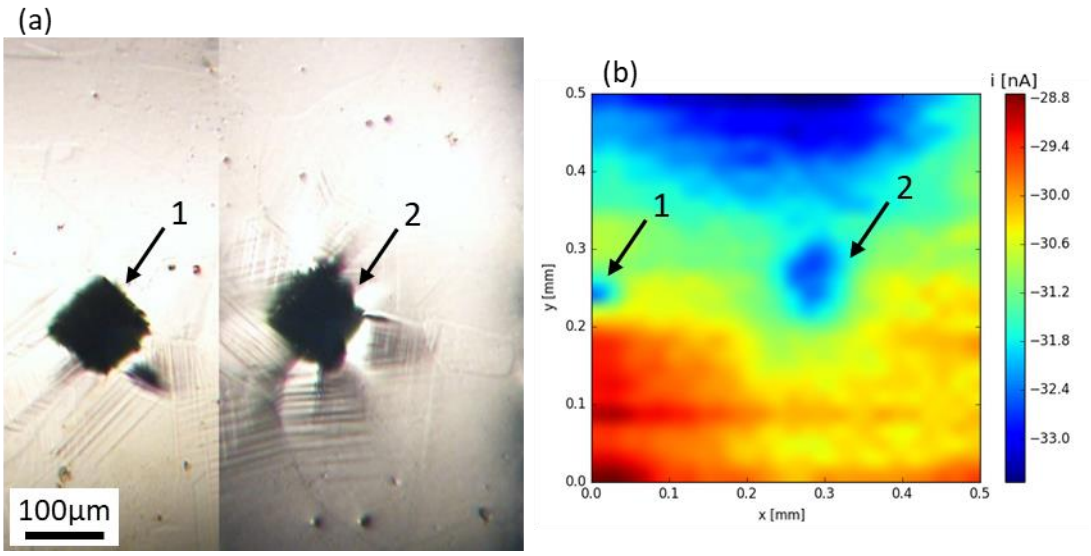


Figure 56 – (a) Micrographie optique sur deux indents. (b) Cartographie SECM correspondante.

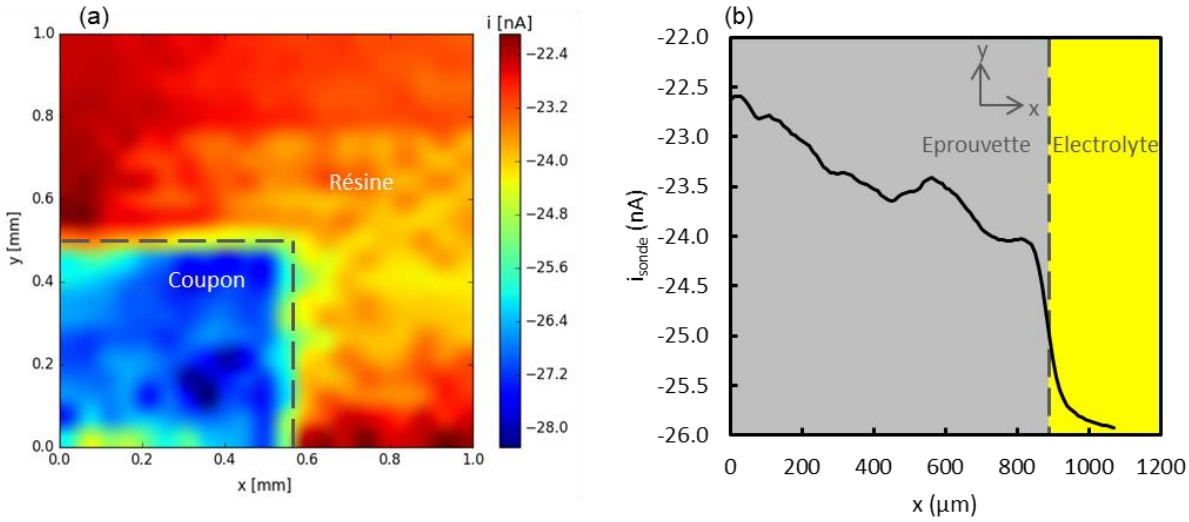


Figure 57 – (a) Cartographie SECM du bord d'un coupon enrobé dans une résine isolante. (b) Scanline sur le bord d'une éprouvette.

C.1.2. Obtention de la déformation macroscopique des éprouvettes

C.1.2.1. Démarche de choix de l'instrumentation

Il a été mentionné que les champs mécaniques locaux ne seraient pas obtenus expérimentalement mais par le calcul. Ce calcul doit néanmoins s'appuyer sur des conditions aux limites représentatives de la réalité et qui doivent donc être récupérées lors de l'expérience [128].

La condition aux limites nécessaire pour le calcul est le déplacement appliqué en bord de géométrie. Afin de les solliciter mécaniquement, les éprouvettes sont placées sur un mini-banc de traction. Toutefois, les essais réalisés lors de la thèse de Djoudi Sidane, lors du développement de ce mini-banc [39], n'ont pas nécessité l'obtention de la déformation

macroscopique des éprouvettes, et aucune instrumentation n'a été prévue à cet effet. Il était donc nécessaire de développer une méthode d'acquisition précise de la déformation.

Etant donné que les mesures SECM sont réalisées sur la face supérieure de l'éprouvette, il n'est pas possible d'altérer cette surface, par exemple en déposant des marqueurs classiques pour un suivi par corrélations d'images (mouchetis). En revanche, les tranches et la face arrière de l'éprouvette sont disponibles pour mesurer la déformation.

Il a été choisi de coupler deux types de mesures. La première est un **suivi vidéo de marqueurs placés sur la tranche de l'éprouvette**. Cette mesure présente l'avantage d'être faisable sur une grande plage de déformation. Elle est toutefois peu précise et n'est pas fiable pour les premiers pourcents de déformation. La seconde mesure vient compenser cette défaillance : il s'agit d'une **jauge de déformation placée en face arrière**, qui apporte une mesure précise mais sur une plage de déformation limitée.

C.1.2.2. Principe du suivi vidéo

Deux marqueurs millimétriques sont déposés sur l'une des deux tranches de l'éprouvette à l'aide d'un vernis blanc, inerte dans le milieu utilisé. Lors de l'essai, un vidéo-microscope permet de réaliser des photos de la tranche de l'éprouvette avec un pas de temps ajustable. Les images sont ensuite comparées entre elles afin de calculer le déplacement des taches dX_1 et dX_2 (voir **Figure 58**), puis de calculer le déplacement de l'éprouvette dX_1+dX_2, et enfin la déformation nominale de l'éprouvette $\frac{(dX_1+dX_2)-L_0}{L_0}$, où L_0 est la distance initiale entre les taches. Pour pouvoir comparer les images, un traitement sous ImageJ a été nécessaire : un script ImageJ existant [156] a été adapté au cas du suivi de deux cibles. Les images sont d'abord binarisées, puis un seuillage est appliqué afin d'éliminer toutes les informations parasites. Enfin, la routine ImageJ « Analyze Particles » permet de retrouver les cibles par contraste, en filtrant les autres taches sur l'image par leur taille. Cette routine permet de trouver les coordonnées du barycentre de la cible, c'est-à-dire sa position. Le script compare alors les positions d'une image à l'autre.

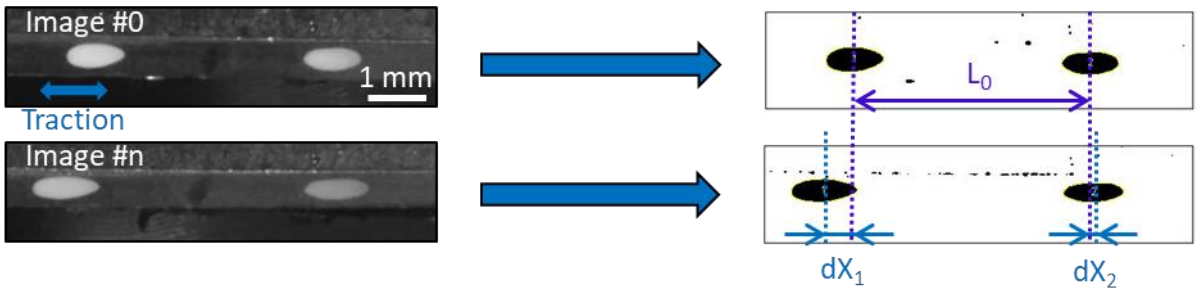


Figure 58 – Principe du suivi vidéo des marqueurs sur la tranche de l'éprouvette.

C.1.2.3. Test de l'instrumentation

La **Figure 59** présente la courbe de traction d'une éprouvette sur une machine de traction Zwick instrumentée et la compare aux courbes de traction d'une éprouvette sur le mini-banc, grâce au suivi par jauge de déformation et grâce au suivi vidéo. **L'intérêt du couplage des deux**

méthodes est confirmé, car le suivi vidéo est approximatif pour les premiers pourcents de déformation, mais est compensé par la jauge de déformation. Le suivi vidéo permet bien de suivre la déformation lorsqu'elle est plus importante. Enfin, la comparaison avec la courbe obtenue sur une machine de traction classique est satisfaisante au vu de la dispersion des mesures d'une éprouvette à l'autre.

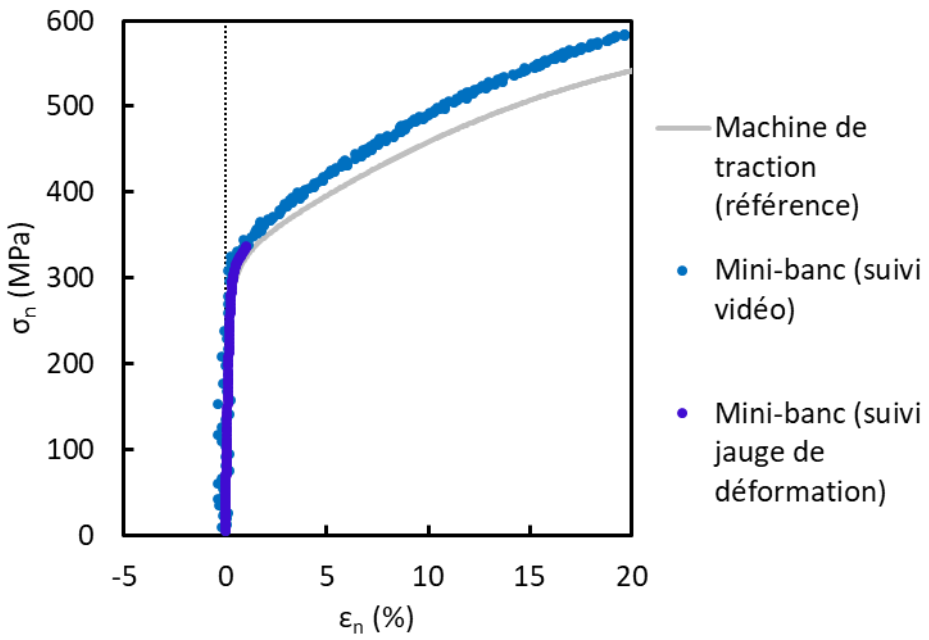


Figure 59 – Comparaison des courbes de traction nominales obtenues sur machine de traction et sur le mini-banc instrumenté.

C.2. CALCUL DES CHAMPS MÉCANIQUES LOCAUX

C.2.1. Lois de comportement

Le calcul est implémenté dans la suite logicielle de calcul par éléments finis Z-set (**Zebulon**) développée par MINES ParisTech et l'ONERA [157].

Afin d'obtenir les champs mécaniques locaux, le calcul est réalisé en **plasticité cristalline**, à l'échelle des grains, sur une microstructure reconstruite à partir de la microstructure réelle obtenue par EBSD (**Figure 55**). Autour de cette microstructure, un **milieu homogène équivalent** figurant le comportement moyen du matériau est ajouté. Les lois de comportement de ces deux types d'éléments sont données ci-dessous.

C.2.1.1. Loi de comportement des grains

Chaque grain est défini par son système cristallin, son orientation cristallographique (trois angles d'Euler) et sa position dans le polycristal (coordonnées géométriques). Tous les grains ont la même loi de comportement.

Dans le cadre de l'hypothèse des **petites transformations**, on partitionne la déformation en une contribution élastique et une contribution plastique :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon_{el}} + \boldsymbol{\varepsilon_p} \tag{28}$$

C.2.1.1.1. Elasticité

Le comportement élastique des grains est défini par une **loi isotrope** identique pour chaque grain (**Equations (29) et (30)**[5]), de paramètres le module d'Young E_Y et le coefficient de Poisson ν. Le coefficient de Poisson est fixé à 0,3 d'après la littérature [158–160].

$$\boldsymbol{\sigma} = \widetilde{\boldsymbol{C}^{el}} : \boldsymbol{\varepsilon_{el}} \tag{29}$$

$$C_{ij}^{el} = \frac{E_Y}{1+\nu} + \frac{\nu E_Y}{(1-2\nu)(1+\nu)}\delta_{ij} \tag{30}$$

C.2.1.1.2. Plasticité cristalline

La déformation plastique dans un cristal résulte du glissement des dislocations sur des plans denses et selon des directions denses. Le système cristallin de l'Alliage 600 est le système cubique à faces centrées (CFC), dans lequel les plans denses sont les plans {111}, comme cela a été présenté dans le Chapitre 1 (**Paragraphe A.2.3.1**). Les directions denses sont les directions <110>. La **Figure 60a-b** resitue ces plans et ces directions dans la structure.

On définit un système de glissement 's' par un couple plan de glissement / direction de glissement. Le plan de glissement est représenté par sa normale $\underline{n}^s$ et la direction de glissement est représentée par son vecteur de direction $\underline{l}^s$. Un système de glissement peut donc être représenté par un tenseur d'orientation $\boldsymbol{m}^s$ tel que (**Equation (31)**) :

$$\boldsymbol{m}^s = \frac{1}{2}\left(\underline{n}^s \otimes \underline{l}^s + \underline{l}^s \otimes \underline{n}^s\right) \tag{31}$$

Il existe douze systèmes de glissement pour le système CFC, listés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 – Systèmes de glissement dans la structure cristalline CFC.

Plan de glissement	$(\mathbf{111})$	$(\mathbf{1\bar{1}1})$	$(\mathbf{\bar{1}11})$	$(\mathbf{\bar{1}\bar{1}1})$
Directions de glissement possibles	$[\bar{1}10]$ $[\bar{1}01]$ $[0\bar{1}1]$	$[110]$ $[\bar{1}01]$ $[011]$	$[110]$ $[101]$ $[0\bar{1}1]$	$[\bar{1}10]$ $[101]$ $[011]$

[5] Pour les équations suivantes, les vecteurs sont soulignés ($\underline{u}$), les tenseurs d'ordre 2 sont en caractères gras ($\boldsymbol{A}$) et les tenseurs d'ordre 4 sont en caractères gras avec un tilde ($\widetilde{\boldsymbol{C}}$).

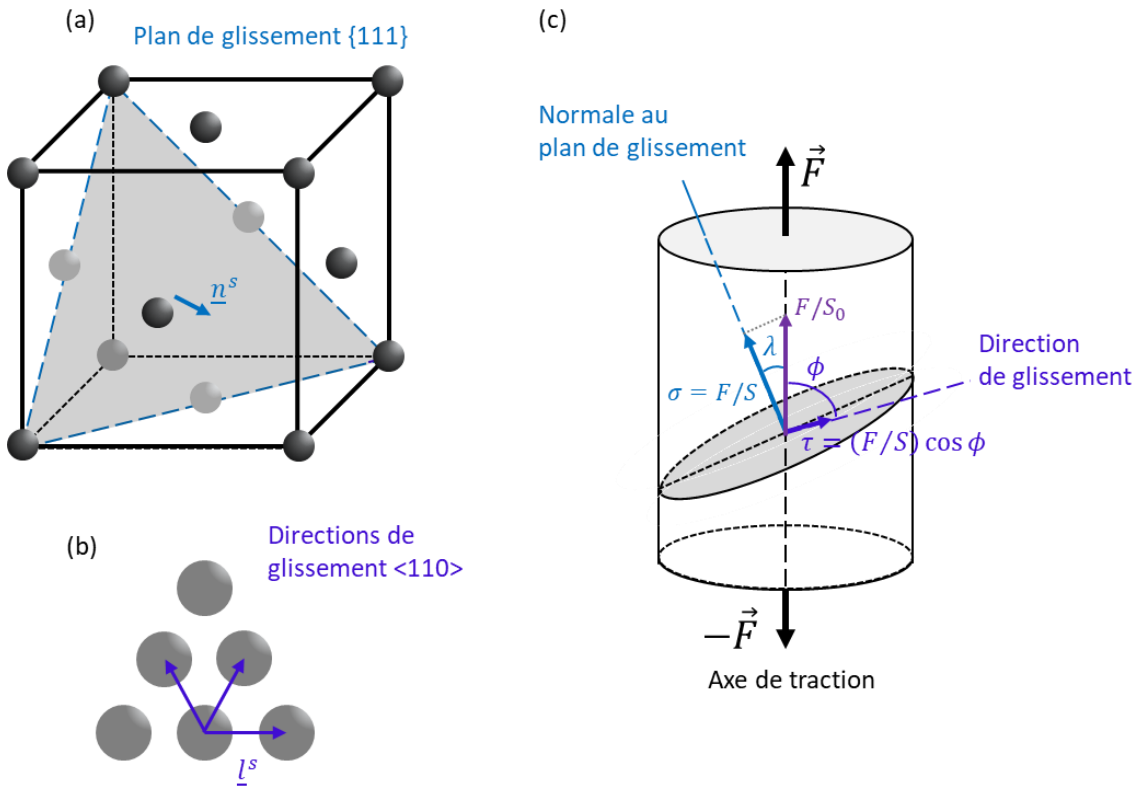


Figure 60 – (a) Exemple de plan dense {111} dans le système cristallin CFC. (b) Directions denses <110> dans le système cristallin CFC. (c) Définition de la cission résolue.

La plasticité débute lorsque la cission résolue sur le système 's', τ^s, atteint une valeur critique τ_0. La cission résolue correspond à la projection du champ de contrainte sur le système de glissement, comme schématisé sur la **Figure 60c**. La **loi de Schmid** [161] en donne l'expression pour un champ de contrainte appliquée $\boldsymbol{\sigma}$ (**Equation (32)**) :

$$\tau^s = \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{m}^s \tag{32}$$

Suivant la déformation appliquée au cristal, plusieurs systèmes de glissement peuvent être activés. La vitesse de déformation plastique du cristal est la somme des vitesses de glissement $\dot{\gamma}^s$ sur tous les systèmes (**Equation (33)**).

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_p = \sum_s \dot{\gamma}^s \, \boldsymbol{m}^s \tag{33}$$

La loi de comportement en plasticité cristalline retenue est le **modèle phénoménologique développé par Cailletaud et Méric** [162,163]. Sa formulation est développée dans les **Equations (34)** à **(36)**. Elle comporte une loi d'écoulement et une loi d'écrouissage non linéaire.

Afin de s'affranchir des problèmes de convergence numérique, un **modèle viscoplastique de type Norton** est choisi pour la loi d'écoulement (**Equation (34)**).

$$\dot{\gamma}^s = \left(\left(\frac{|\tau^s - x^s| - r^s - \tau_0}{K}\right)_+\right)^n \times \text{signe}(\tau^s - x^s), \quad (a)_+ = \begin{cases} 0 \text{ si } a \leq 0 \\ a \text{ si } a > 0 \end{cases} \tag{34}$$

r^s est l'écrouissage isotrope et x^s l'écrouissage cinématique. K et n sont les paramètres de la loi de Norton, ils sont choisis de manière à ce que l'effet de la vitesse de déformation soit négligeable dans la gamme de déformation étudiée, c'est-à-dire avec K faible et n élevé (K = 50MPa.s$^{1/n}$ et n = 25) [164]. Dans ces conditions, la loi viscoplastique permet bien de représenter un comportement plastique.

Etant donné que tous les essais auront lieu en traction uniaxiale, il est possible de simplifier cette loi **en englobant la contribution de l'écrouissage cinématique dans les paramètres de l'écrouissage isotrope**. On pose donc $x^s = 0$ dans l'**Equation (34)**. L'écrouissage isotrope est défini par une **loi d'évolution non linéaire**, selon l'**Equation (35)**.

$$r^s = R_0 + Q \sum_u h_{su}\left(1 - e^{-bv^u}\right) \tag{35}$$

avec :

$$\dot{v}^s = |\dot{\gamma}^s| \tag{36}$$

Les paramètres R_0, Q et b dépendent du matériau et sont à déterminer dans le cas de notre alliage. Le paramètre R_0 est défini de façon à inclure la valeur de la cission critique τ_0. h_{us} constitue la matrice d'interaction des systèmes de glissement et comporte des termes associés d'une part à l'auto-écrouissage et d'autre part à l'écrouissage latent. En l'absence de données pour l'Alliage 600, nous utiliserons la simplification proposée par Cailletaud [164] : $\forall\, i, j, h_{ij} = 1$.

Pour résumer, la loi de comportement en plasticité cristalline utilisée pour les grains du polycristal est donc la suivante (**Equation (37)**) :

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{p}} = \sum_s \dot{\gamma}^s \, \boldsymbol{m}^s \\ \dot{\gamma}^s = \left(\left(\frac{|\tau^s| - r^s}{K}\right)_+\right)^n \times \text{signe}(\tau^s), \quad (a)_+ = \begin{cases} 0 \text{ si } a \leq 0 \\ a \text{ si } a > 0 \end{cases} \\ r^s = R_0 + Q \sum_u \left(1 - e^{-bv^u}\right) \\ \dot{v}^s = |\dot{\gamma}^s| \end{cases} \tag{37}$$

C.2.1.2. Loi de comportement du milieu homogène équivalent

Un milieu homogène équivalent est ajouté autour de la microstructure régie par la loi en plasticité cristalline, afin de simuler le reste de l'éprouvette de traction. L'ajout d'un milieu

homogène équivalent permet ainsi d'**intégrer le polycristal étudié dans une matrice** ayant le même comportement macroscopique, tout en s'affranchissant des calculs en plasticité cristalline, coûteux, en dehors de la zone d'intérêt. Les conditions aux limites seront appliquées sur ce milieu homogène et non directement sur la microstructure virtuelle, ce qui permet d'éviter les effets de bords sur la microstructure. Le détail de cette construction est donné dans la suite (**Paragraphe C.2.2**).

La loi de comportement est établie comme ci-dessus dans le cadre des **petites transformations**, et sous l'hypothèse du partitionnement des déformations (**Equation (28)**).

C.2.1.2.1. Elasticité

Le comportement élastique du milieu homogène équivalent est **isotrope**, et défini de manière identique à celui du polycristal (**Equations (29)** et **(30)**).

C.2.1.2.2. Plasticité

Pour la partie plastique de la loi de comportement, une **loi unique** est définie pour tout le milieu homogène équivalent. Cette loi a une forme similaire à celle développée dans le cadre de la plasticité cristalline. Elle comporte ainsi une **loi d'écoulement de type viscoplastique** ainsi qu'une **loi d'écrouissage non linéaire** [165,166].

La vitesse d'écoulement viscoplastique est défini par un potentiel Ω de type Norton (**Equations (38) et (39)**):

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{p}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \tag{38}$$

$$\Omega = \frac{K}{n+1}\left(\frac{f}{K}\right)^{n+1} \tag{39}$$

Comme précédemment, les paramètres K et n sont fixés respectivement aux valeurs 50MPa.s$^{1/n}$ et 25, afin de pouvoir négliger l'effet de la vitesse de déformation malgré l'utilisation d'une loi viscoplastique. La fonction f dépend des paramètres d'écrouissage cinématique $\boldsymbol{X}$ et isotrope R selon l'**Equation (40)** :

$$f(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{X}, R) = J_2(\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{X}) - R, \qquad J_2(\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{X}) = \sqrt{\frac{3}{2}[(\boldsymbol{\sigma}^{\boldsymbol{d}} - \boldsymbol{X}^{\boldsymbol{d}}) : (\boldsymbol{\sigma}^{\boldsymbol{d}} - \boldsymbol{X}^{\boldsymbol{d}})]} \tag{40}$$

où l'exposant « d » représente la partie déviatorique des tenseurs[6], et J_2 est le second invariant tensoriel.

[6] $\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{d}} = \boldsymbol{A} - \frac{1}{3}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{A})\boldsymbol{I}$, où $\boldsymbol{I}$ est le tenseur identité.

La contribution de l'écrouissage cinématique est intégrée dans les paramètres de l'écrouissage isotrope, comme pour la loi en plasticité cristalline, ce qui signifie que $\boldsymbol{X} = \boldsymbol{0}$ dans les équations ci-dessus. L'**Equation (41)** exprime l'écrouissage isotrope à partir d'une variable p correspondant à la déformation viscoplastique cumulée, et dont la dérivée $\dot{p}$ est appelée multiplicateur plastique :

$$R = R_0 + Q(1 - e^{-bp}) \tag{41}$$

avec :

$$\dot{p} = -\frac{\partial \Omega}{\partial R} = \sqrt{\frac{2}{3}(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{p}} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{p}})} \tag{42}$$

Là encore, les paramètres matériau à déterminer sont R_0, Q et b.

C.2.1.3. Optimisation des paramètres matériaux

C.2.1.3.1. Définition du maillage et des conditions aux limites

Les paramètres R_0, Q et b des deux lois de comportement définies ci-dessus sont obtenus par deux calculs d'optimisation distincts, réalisés sous Zebulon à l'aide de la méthode de Levenberg-Marquard et à partir de la courbe de traction macroscopique de l'Alliage 600 traité thermiquement. La géométrie sur laquelle les deux calculs sont réalisés est la même : un cube de 1mm de côté, constitué de 10x10x10 éléments, maillé avec un maillage régulier (**Figure 61**). Pour le calcul d'optimisation de la loi en plasticité cristalline, chaque élément représente un grain et se voit attribuer une orientation cristallographique donnée, qui est tirée au sort parmi une **texture isotrope**. Pour le calcul d'optimisation de la loi décrivant le milieu homogène équivalent, tous les éléments sont identiques.

Les conditions aux limites sont les mêmes pour les deux calculs :

(1) Le déplacement de la face F1 est bloqué le long de la direction de traction : $u_x(F_1) = 0$.

(2) Pour empêcher les mouvements de corps rigide, deux lignes de la face F_1 sont bloquées. La ligne médiane de direction $\vec{y}$ est bloquée selon la direction $\vec{z}$: $u_z(L_1) = 0$, et la ligne médiane de direction $\vec{z}$ est bloquée selon la direction $\vec{y}$: $u_y(L_2) = 0$.

(3) Un déplacement correspondant à une déformation uniaxiale ε_{11} de 3% est appliqué sur la face F_2 pour figurer un essai de traction jusqu'à 3% de déformation. Comme les essais expérimentaux sous chargement mécanique seront effectués en **petites déformations**, il n'est pas nécessaire d'ajuster toute la courbe et une déformation maximale de 3% est suffisante.

(4) Les autres faces sont laissées libres.

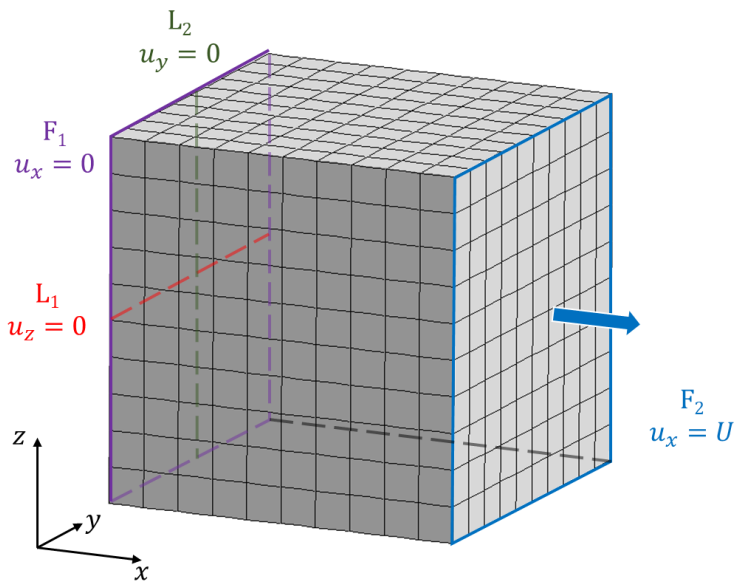


Figure 61 – Géométrie utilisée pour les calculs d'optimisation des paramètres (cube de 10x10x10 grains) et conditions aux limites.

Dans le cas de la loi en plasticité cristalline, la loi de comportement est appliquée dans chaque pseudo-grain afin de déterminer le glissement sur chaque système de glissement, puis la déformation. La courbe de traction macroscopique est ensuite calculée par moyennation sur l'ensemble des pseudos-grains du cube. Réaliser le calcul sur un grand nombre de pseudo-grains (ici 1000) permet de s'assurer de la représentativité de cette moyenne. Dans le cas du milieu homogène équivalent, la loi est appliquée sur l'ensemble du cube afin de calculer une courbe de traction macroscopique.

La courbe de traction macroscopique moyennée est alors comparée avec la courbe expérimentale. L'optimisation sur les paramètres de chacune des lois se poursuit tant que l'écart entre les deux courbes est supérieur à un seuil de tolérance, ici fixé à 10^{-5}.

C.2.1.3.2. Résultats

Plusieurs conditions initiales sur les paramètres ont été utilisées afin de vérifier la stabilité des paramètres optimisés obtenus.

Les paramètres optimisés, pour l'Alliage 600 traité thermiquement, de la loi de plasticité cristalline et de la loi du milieu homogène équivalent sont rassemblés dans le **Tableau 7**. La superposition de la courbe expérimentale et des courbes calculées par moyennation pour chacune des deux lois sur les 1000 éléments est présentée sur la **Figure 62**. On observe une bonne correspondance : l'erreur entre les deux courbes est respectivement de 3,2 x 10^{-4} et 7,9x10^{-4} (le seuil de 10^{-5} n'a pas été atteint lors des calculs). Seule la microplasticité n'est pas parfaitement reproduite, notamment par la loi de comportement du milieu homogène équivalent.

A notre connaissance, une seule autre étude utilise une optimisation similaire sur les paramètres de la même loi en plasticité cristalline pour différents Alliages 600 (pour plusieurs compositions et plusieurs traitements thermiques). Les valeurs obtenues sont, à température

ambiante : R_0 = 164-200MPa, Q = 106-133MPa et b = 1,71-2,30 [167] ; ce qui est assez éloigné des valeurs du **Tableau 7**. Deux explications sont envisageables. D'une part, la différence entre les propriétés mécaniques de ces matériaux et du matériau étudié ici, à la suite d'histoires thermomécaniques distinctes. D'autre part, la loi utilisée par Couvant *et al.*, qui tient compte de la rotation du réseau cristallin lors de la déformation, et qui sépare l'écrouissage cinématique de l'écrouissage isotrope alors que la loi utilisée ici intègre la contribution du premier dans les paramètres du second.

Tableau 7 – Paramètres de la loi en plasticité cristalline et de la loi du milieu homogène équivalent (Alliage 600 traité thermiquement).

	R_0 (MPa)	Q (MPa)	b	Erreur
Loi en plasticité cristalline	15,0	9,62	52,5	$3{,}2\times10^{-4}$
Loi du milieu homogène équivalent	104	119	50,0	$7{,}9\times10^{-4}$

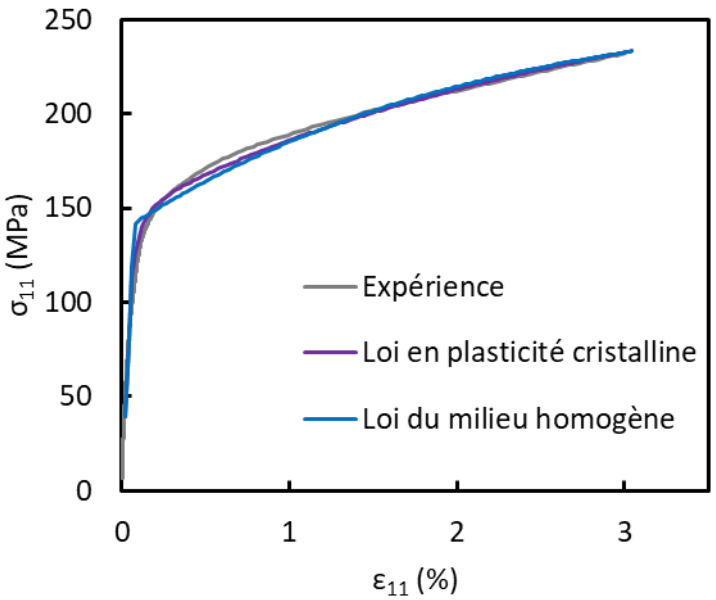


Figure 62 – Comparaison des courbes de traction calculées avec la courbe expérimentale (déformation et contrainte longitudinales vraies).

C.2.2. Création de la microstructure virtuelle

Afin de calculer les champs mécaniques locaux sur une structure cristalline existante, **il est nécessaire de connaître à la fois la géométrie et l'orientation cristallographique des grains**. Le calcul mécanique en plasticité cristalline avec Zebulon demande, en données d'entrée, les données matériaux issues du calcul d'optimisation présenté ci-dessus ainsi qu'une géométrie orientée et un maillage associé à cette géométrie.

C.2.2.1. Procédure

La méthode permettant de représenter et de mailler la géométrie réelle des grains de surface est schématisée à partir d'un cas concret sur la **Figure 63** et la **Figure 64**. Elle s'inspire de celle développée par Matthieu Dhondt au cours de sa thèse [168] et compte neuf étapes :

(1) Observations EBSD (OIM Data Collection & OIM Analysis)

L'orientation cristallographique de chaque point de coordonnées (x,y) de la surface est obtenue par EBSD. L'analyse et le post-processing sont ensuite réalisés avec le logiciel OIM Analysis. Un grain est défini comme un ensemble de points voisins de désorientations inférieures à 5°. Le choix de ce critère permet d'éviter la multiplication des petits « grains » qui sont en réalité des points erronés (par exemple à cause d'un écrouissage de surface). Les joints de grains sont définis comme les frontières entre deux grains et sont tracés par le logiciel.

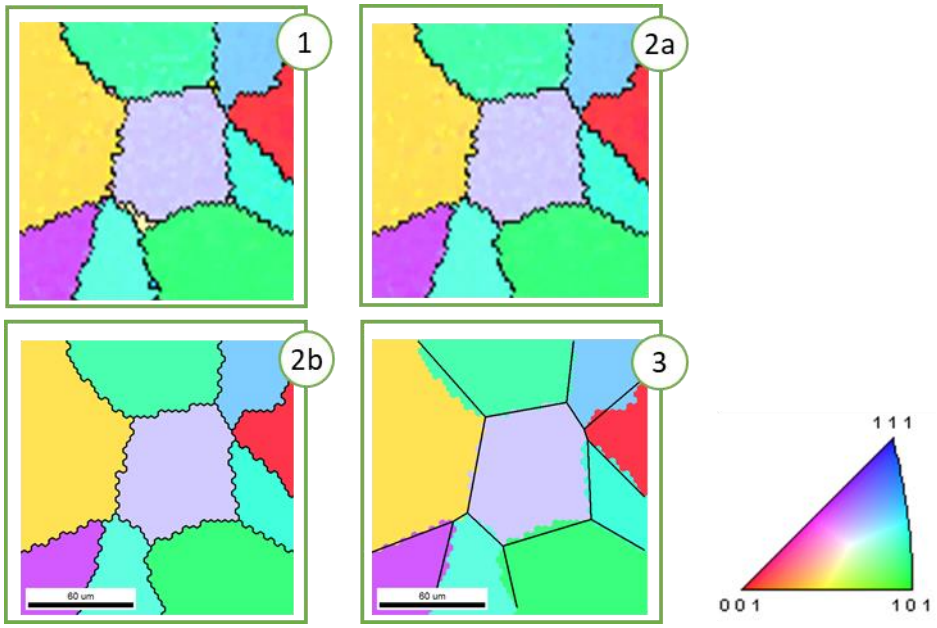


Figure 63 – Etapes de nettoyage de la cartographie EBSD dans OIM Analysis.

(2) Nettoyage des données EBSD (OIM Analysis)

Un double nettoyage est appliqué à la cartographie EBSD brute :

(2a) Dilatation : Les grains sont « dilatés » pour englober les points erronés, notamment au voisinage des joints de grains, ainsi que les plus petites macles qui pourraient empêcher la convergence du calcul. Le critère employé est la taille de grains, qui doit contenir au minimum N points de mesure (la valeur de N pourra être amenée à varier selon le pas de mesure utilisé et l'ampleur du nettoyage souhaité, et sera précisée par la suite).

(2b) Moyennation : L'orientation moyenne est calculée pour chaque grain et attribuée au grain. Ce nettoyage permet d'utiliser une orientation cristalline unique pour chaque grain lors du calcul. La pertinence de cette moyennation est vérifiée en calculant la désorientation moyenne locale, qui ne doit pas dépasser quelques degrés.

(3) Simplification de la forme des joints de grains (OIM Analysis)

Les joints de grains tracés par le logiciel suivent les points de mesure, de forme hexagonale. L'outil « reconstructed boundaries » d'OIM Analysis permet de « reconstruire » les joints de grains en formant des lignes brisées à partir des coordonnées des points triples (les points d'intersection des joints de grains). Un critère sur la distance maximale entre le joint de grains

reconstruit et le joint de grains initial permet de suivre avec plus ou moins de précision le contour des grains. Ce paramètre sera ajusté suivant la complexité du maillage souhaité. Les coordonnées des points extrêmes de chaque segment formant les joints de grains reconstruits sont exportées depuis le logiciel en un fichier .txt.

(4) Construction de la géométrie virtuelle (Zebulon)

Un programme écrit en `Zlangage` lit le fichier .txt et crée les points doubles et triples (`Point`) puis les segments (`Line`) qui les relient, correspondant aux joints de grains simplifiés. Des segments sont ajoutés tout autour pour fermer la géométrie en formant un rectangle. Ce programme est adapté d'un programme existant[7] [168].

(5) Extension de la géométrie (Zebulon)

Les grains situés sur le bord de la géométrie sont prolongés selon les directions $\vec{x}$ et $\vec{y}$ du plan sur une distance équivalant au diamètre moyen des grains. Aux nouveaux éléments ainsi créés sera par la suite associée une loi de comportement correspondant à un milieu homogène équivalent.

(6) Définition des domaines à mailler (Zebulon)

Le nombre de nœuds (`Nodes`) sur chaque `Line` peut être adapté à la taille du grain afin de raffiner ou de grossir le maillage par la suite. La distance entre les nœuds est approximativement constante sur toute la géométrie (la seule limitation étant qu'il faut un nombre entier de nœuds sur chaque joint de grain). Les domaines de calcul (`Domain`) sont définis manuellement par les segments qui le bordent. Chaque `Domain` est fermé et correspond à un grain ou à une partie du milieu homogène équivalent.

(7) Construction du maillage (Zebulon)

La géométrie est maillée par domaine. Pour les grains, le maillage choisi est un maillage triangulaire (`Delauney Triangles`) permettant de suivre la forme des joints de grains. Pour les domaines situés sur les bords de la géométrie (correspondant au milieu homogène équivalent), le maillage choisi est régulier. L'interpolation sera choisie linéaire ou quadratique suivant la taille de la zone à mailler.

(8) Extrusion du maillage (Zebulon)

Toutes ces étapes ont été réalisées en 2D, à partir d'une cartographie EBSD elle-même en 2D et représentant l'état cristallin d'une surface. Le calcul est quant à lui réalisé en 3D. Pour passer de l'un à l'autre, une extrusion est réalisée à partir du maillage 2D (obtenu à l'étape 7).

---

[7] Le programme développé au cours de la thèse de Matthieu Dhondt prévoit de donner une épaisseur au joint de grains afin de pouvoir leur attribuer un comportement mécanique et électrochimique spécifique et ainsi réaliser les calculs dans un modèle couplé. Dans le cas présent, le calcul numérique n'est réalisé que pour le modèle mécanique. Le programme a donc été réécrit pour ne pas attribuer d'épaisseur aux joints de grains, qui ne sont pas maillés et constituent simplement des frontières géométriques entre les domaines (parfaite cohésion).

La surface est répliquée selon la direction normale au plan, sur une épaisseur correspondant à quelques dizaines de micromètres. Les éléments du maillage 3D final sont donc des prismes à base triangulaire ou rectangulaire.

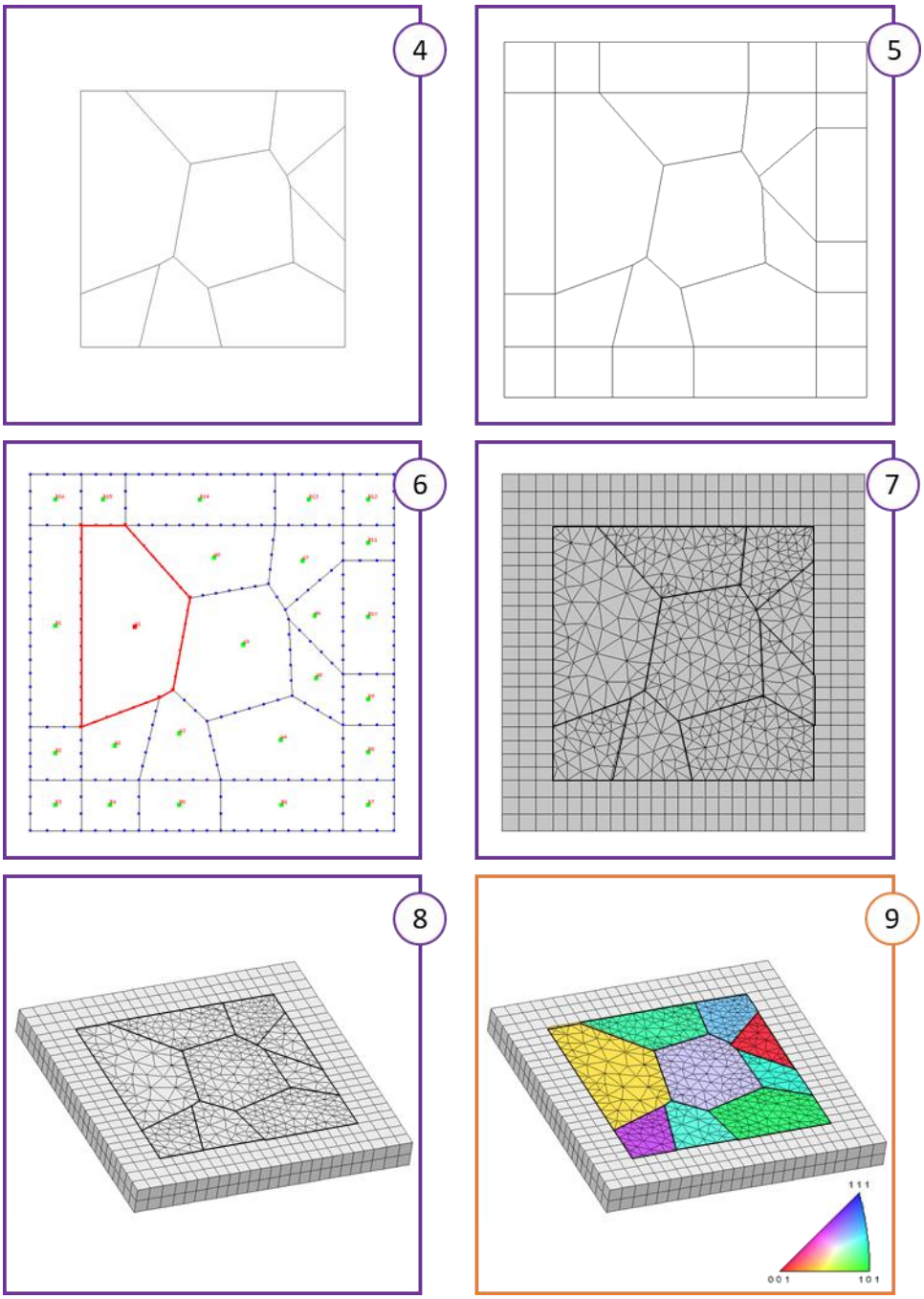


Figure 64 – Etapes de création de la géométrie à partir de l'EBSD et maillage dans Zebulon. Etape d'attribution des orientations cristallographiques.

(9) Attribution des orientations cristallographiques (Programme orientations)

Un autre programme, écrit en C, permet de récupérer les orientations cristallographiques représentées par les angles d'Euler, à partir de la cartographie EBSD. Le programme crée un fichier .txt qui peut être copié dans le fichier de calcul de Zebulon afin d'attribuer une orientation à tous les éléments d'un même domaine. Les orientations cristallographiques

récupérées sont attribuées aux domaines correspondant aux grains dans la géométrie. Lors du calcul, la loi de comportement en plasticité cristalline sera associée à chacun de ces domaines. *A contrario*, les éléments situés sur le bord de la géométrie (en gris sur la **Figure 64** (9)) sont ceux qui correspondront au milieu homogène équivalent.

C.2.2.2. Commentaires

C.2.2.2.1. Géométrie

Chacune des étapes définies ci-dessus amène des imprécisions géométriques. D'abord dans le plan : la microstructure est schématisée et la forme complexe des joints de grains est ramenée à des segments, ce qui peut modifier l'angle que fait le joint avec la direction de traction. Les plus petits grains sont éliminés de la cartographie, ce qui crée des frontières entre des grains qui ne sont pas réellement adjacents. La transmission de la déformation entre ces grains est donc modifiée. Les orientations sont considérées comme homogènes dans tout le grain et établies sur la base d'une moyenne, ce qui est sujet à caution dans le cas de cartographies EBSD réalisées après une pré-déformation du fait des désorientations internes aux grains. Cependant, malgré toutes ces approximations nées du besoin de simplifier pour **conserver un temps de calcul raisonnable**, la microstructure reconstruite s'approche beaucoup de la microstructure initiale (**Figure 63** (1) et **Figure 64** (9)).

C.2.2.2.2. Maillage 3D par extrusion de la surface

L'approximation la plus forte de cette procédure réside dans l'extrusion de la surface de 2D à 3D. L'EBSD avec abrasions successives était exclue du fait de son caractère destructif. Les données de microstructure à notre disposition étaient donc nécessairement surfaciques, impliquant une construction (et non une reconstruction) numérique des grains dans la 3e dimension. Plusieurs variantes existent, avec une complexité de mise en place croissante : calcul en 2,5D (calcul 3D sur une surface), extrusion de la surface, création de grains « réalistes » dans la profondeur (par exemple avec une distribution de type Voronoï).

Plusieurs auteurs ont étudié la pertinence des calculs réalisés sur des maillages extrudés depuis une surface. Aubert *et al.* ont ainsi montré que la différence entre un maillage suivant les joints de grains réels et un maillage extrudé était négligeable lorsque les grains réels traversaient l'éprouvette [169]. Dans notre cas toutefois, il y a une dizaine de grains dans l'épaisseur de l'éprouvette (**Figure 47**). Marie Dexet et Eva Héripré ont montré dans leurs thèses que, davantage que le fait d'extruder ou l'épaisseur d'extrusion, c'était l'application de conditions aux limites au plus près de la réalité qui limitait l'erreur sur les champs mécaniques. Elles ont pour cela utilisé un suivi par corrélations d'images sur des microgrilles à l'échelle de leurs microstructures respectives [170,171]. Comme nous l'avons vu dans le **Paragraphe C.1.2**, cette option n'était pas envisageable pour notre étude. Les résultats des calculs mécaniques devront donc être utilisés avec prudence.

C.2.3. Calcul des champs mécaniques locaux

C.2.3.1. Conditions aux limites

Les essais de traction sont simulés sur la microstructure virtuelle, une fois qu'elle est maillée et extrudée, et que l'orientation cristallographique appropriée est attribuée à chaque grain selon la procédure qui vient d'être décrite. Les conditions aux limites, appliquées sur le milieu homogène équivalent qui entoure la microstructure reconstruite, sont les suivantes (**Figure 65**) :

(1) Le déplacement de la face F1 est bloqué le long de la direction de traction : $u_x(F_1) = 0$.

(2) Pour empêcher les mouvements de corps rigide, deux lignes de la face F_1 sont bloquées. La ligne médiane de direction $\vec{y}$ est bloquée selon la direction $\vec{z}$: $u_z(L_1) = 0$, et la ligne médiane de direction $\vec{z}$ est bloquée selon la direction $\vec{y}$: $u_y(L_2) = 0$.

(3) Un déplacement correspondant à la déformation uniaxiale ε_{11} mesurée pendant les essais expérimentaux est appliqué sur la face F_2. L'acquisition de cette déformation a été développée dans le **Paragraphe C.1.2** ;

(4) Les autres faces sont laissées libres.

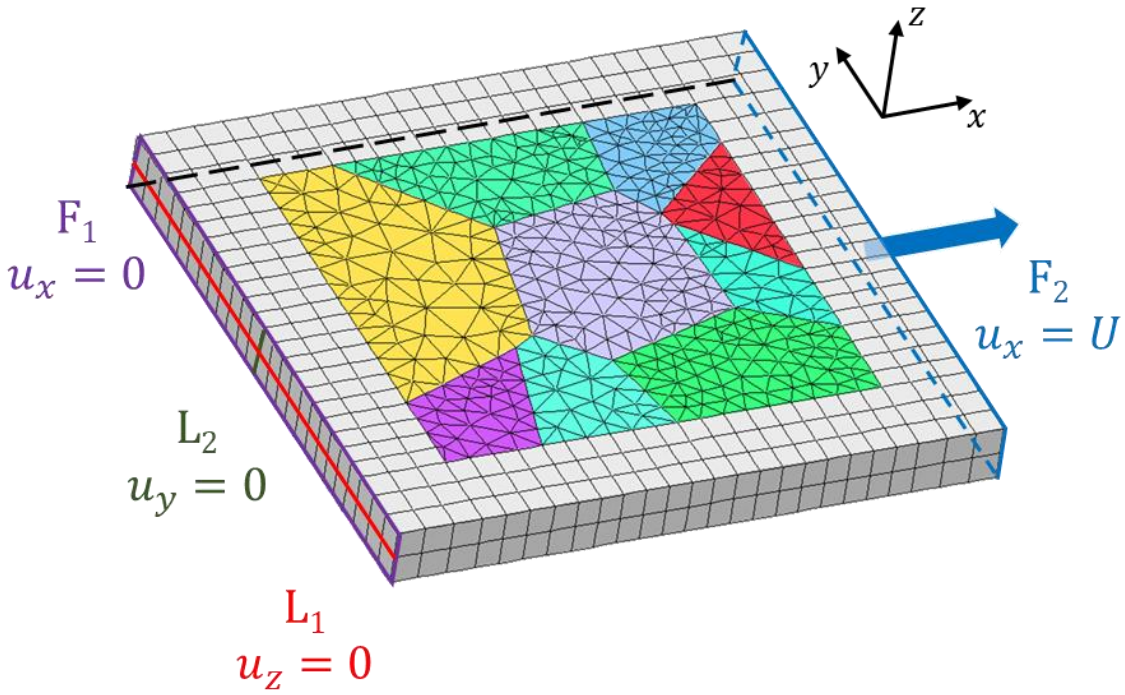


Figure 65 – Définition des conditions aux limites sur la microstructure virtuelle.

C.2.3.2. Variables étudiées

Etant donné que les éprouvettes seront tractionnées selon une seule direction, nous nous intéresserons tout d'abord à la **déformation longitudinale $\boldsymbol{\varepsilon_{11}}$** et à la **contrainte longitudinale $\boldsymbol{\sigma_{11}}$**. Un lien entre l'orientation des joints de grains par rapport à l'axe de traction et leur susceptibilité à la fissuration a en effet été avancé dans certaines études [125]. Afin d'étudier la contribution des déformations et contraintes selon les autres directions, nous calculerons

également le **glissement plastique cumulé** sur l'ensemble des systèmes de glissement (appelé $\boldsymbol{octgeq}$ dans Zebulon) selon l'**Equation (43)**, et la **contrainte équivalente de Von Mises $\boldsymbol{\sigma_{VM}}$** donnée par l'**Equation (44)** à partir du tenseur déviatorique des contraintes $\boldsymbol{\sigma^d}$:

$$octgeq = \sum_s v^s \tag{43}$$

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2}\left[\left(\sigma_{11}^d\right)^2 + \left(\sigma_{22}^d\right)^2 + \left(\sigma_{33}^d\right)^2 + 2\left(\sigma_{12}^d\right)^2 + 2\left(\sigma_{23}^d\right)^2 + 2\left(\sigma_{31}^d\right)^2\right]} \tag{44}$$

Enfin, la contribution de la **contrainte hydrostatique** (**Equation (45)**) sera évaluée car son influence a été démontrée à l'échelle macroscopique par plusieurs auteurs [108,117,120].

$$\sigma_H = \frac{Tr(\boldsymbol{\sigma})}{3} \tag{45}$$

C.3. PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES

C.3.1. Préparation de surface

C.3.1.1. Type de polissage

Le polissage électrolytique présente, pour les alliages, l'inconvénient de dissoudre sélectivement certains éléments [172,173]. En l'occurrence, pour l'Alliage 600, il dissout le nickel et le fer, conduisant à l'enrichissement en chrome de la zone de surface [172]. Cette nouvelle composition n'étant pas représentative du cœur de l'échantillon, **un polissage mécanique est préférable**. L'écrouissage de surface est minimisé lorsque la finition est suffisante.

C.3.1.2. Niveaux de polissage

Il a été montré dans le Chapitre I (**Paragraphe A.1.2**) que la rugosité de la surface influait sur les propriétés électrochimiques. Il a également été remarqué lors de cette thèse que la surface semblait moins réactive sur des échantillons polis jusqu'à l'OPS, soit un état de rugosité minimal. Ce fait a été confirmé lors de voltammétries linéaires sur des coupons polis à différents niveaux de polissage. Les résultats de ces essais sont présentés sur la **Figure 66**. Pour un polissage mécanique seul, le potentiel de corrosion ne varie pas sensiblement, en revanche la dispersion des mesures diminue lorsque le polissage final est plus fin. Une différence nette est observée pour des échantillons dont l'étape finale de polissage est un polissage aux oxydes (OPS), c'est-à-dire mécano-chimique. Dans ce cas, le potentiel de corrosion est déplacé vers les potentiels plus cathodiques. La préparation finale de la surface influe donc sur la réactivité de celle-ci.

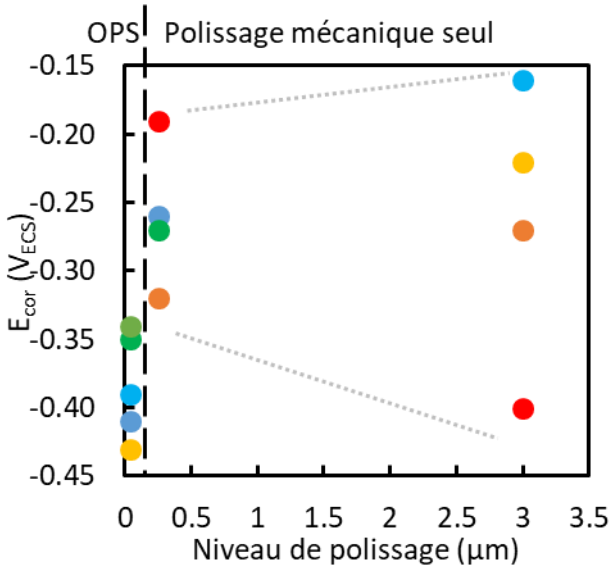


Figure 66 – Potentiel de corrosion en fonction du niveau de polissage : 3µm, ¼ µm et 0,04µm (OPS). Chaque couleur représente un échantillon différent. Les voltammétries linéaires ont été réalisées en balayant les potentiels dans le sens croissant, dans 0,5M K_2SO_4, avec une vitesse de balayage de 2mV/s.

C.3.1.3. Conséquences pour la préparation de surface des échantillons

Le polissage choisi est donc un **polissage mécanique manuel**. Le polissage électrolytique et le polissage mécano-chimique aux oxydes sont écartés. La première étape au papier SiC de granulométrie #800 permet de supprimer la couche d'oxyde formée en surface lors du traitement thermique. Afin de pouvoir assurer le contact électrique en face arrière, le polissage grossier est réalisé sur les deux faces des coupons et des éprouvettes. La couche d'oxyde est toutefois conservée sur les tranches des éprouvettes. L'échantillon est ensuite poli avec des papiers SiC de plus en plus fins (#1200, #2500, #4000), puis à la pâte diamantée (3µm, 1µm). Suivant l'application par la suite, la dernière étape de polissage a été soit la pâte diamantée ¼ µm, soit la pâte diamantée 0,1µm. Ces deux niveaux de polissage permettent d'atteindre une planéité suffisante pour la réalisation de cartographies EBSD.

C.3.2. Stabilité du courant de sonde SECM

Il est à noter que les valeurs de courant enregistrées par SECM sont très faibles : l'ordre de grandeur est la dizaine de nanoampères. Une sonde doit donc être régulièrement nettoyée afin d'éliminer les pollutions qui pourraient réduire sa surface active et donc la valeur du courant. Avant de la monter sur le microscope électrochimique, la sonde est légèrement **polie** sur un drap de polissage très fin (OPS), puis rincée dans l'éthanol dans un bain à ultrasons. Si une dérive trop importante par rapport au courant théorique de diffusion est observée, la sonde est immergée dans une solution de 1M H_2SO_4 et plusieurs voltammétries cycliques sont réalisées sur la sonde, entre -0,9V_{ECS} et 1,1V_{ECS}.

Néanmoins, en raison des faibles valeurs de courant enregistrées, la mesure reste sensible au bruit. Plusieurs sources de bruit ou, du moins, de variation de courant, ont été dénombrées lors des essais. Elles sont présentées dans cette section.

C.3.2.1. Isolation électrique

La première précaution à prendre lors de mesures SECM est l'isolation électrique du système étudié. Pour les coupons, le montage permet naturellement cette isolation à partir du moment où ils sont **enrobés dans une résine isolante** et où le contact électrique ne s'effectue que par un point en face arrière. Par contre, il faut la vérifier pour les éprouvettes, qui sont montées sur un mini-banc métallique. Toutes les pièces de contact ont donc été recouvertes d'un **vernis isolant** (Lacomit). Il a été mentionné dans le **Paragraphe A.3.1** qu'une pièce intermédiaire avait été introduite entre le trou percé dans la tête de l'éprouvette et la pièce de transmission d'effort du mini-banc pour des raisons mécaniques. Cette pièce a en fait une deuxième fonction. Elle a été réalisée en **zircone**, qui est une céramique, afin d'isoler électriquement l'éprouvette du mini-banc au niveau des têtes. Une fois toutes ces précautions prises, l'éprouvette est totalement isolée électriquement de son environnement.

C.3.2.2. Vibrations

La mesure SECM est très sensible aux vibrations pour deux raisons. Premièrement, une vibration peut entraîner un mouvement d'espèces dans la solution par convection forcée. Le courant de sonde étant mesuré en régime de diffusion, la présence de convection peut venir ajouter un terme de déplacement de matière non désiré. Deuxièmement, une vibration peut modifier suffisamment la distance entre la sonde et le substrat pour induire une variation de courant. Afin d'isoler le montage de vibrations extérieures, le dispositif expérimental est monté sur une **table anti-vibrations**.

C.3.2.3. Température

Un autre facteur environnemental capable de modifier le courant de sonde est la température. En effet, une variation de température peut accélérer ou ralentir les phénomènes de diffusion, dont a été rappelée l'importance dans le cas de la mesure SECM. Elle peut également modifier la cinétique des réactions d'oxydo-réduction.

C.3.2.4. Temps

Le dernier paramètre étudié est le temps. Bien que la durée d'une courbe d'approche soit de quelques minutes et celle d'une cartographie d'environ une heure, la répétition des mesures à divers endroits de la surface et, éventuellement, pour plusieurs niveaux de contrainte, fait que la durée totale d'une expérience SECM est de plusieurs heures. Il faut donc s'assurer que le courant de sonde est **stable au cours du temps**, afin de ne pas attribuer de

façon erronée des variations de courant au cours du temps à la variation d'un autre paramètre (niveau de contrainte par exemple).

C.3.3. Planéité

C.3.3.1. Parallélisme global

Comme il a été vu précédemment, la mesure SECM dépend de la distance entre la sonde et le substrat. Il importe donc de **veiller à ce que le plan de déplacement de la sonde soit parallèle à la surface** afin de ne pas générer de variations de courant uniquement dues à la variation de distance sonde-substrat. De plus, un angle entre le plan de balayage de la sonde et le plan du substrat pourrait conduire à écraser la sonde sur le substrat lors du déplacement, comme cela est schématisé sur la **Figure 67**. L'horizontalité du substrat ainsi que celle du microscope électrochimique à balayage sont donc vérifiées à l'aide d'un niveau à bulle avant de commencer les mesures.

Il est également important de connaître la distance de travail lors de l'acquisition d'une cartographie SECM. Avant la cartographie, une première courbe d'approche est réalisée jusqu'au contact entre la sonde et le substrat. Ce point de contact définit l'origine de l'axe vertical. La sonde est ensuite remontée jusqu'à une distance choisie, appelée « distance appliquée » *(d_0* sur la **Figure 67**). La sonde se déplace dans le plan situé à d_0 de la surface de l'échantillon. C'est la distance mentionnée sur toutes les cartographies SECM présentées dans ce manuscrit.

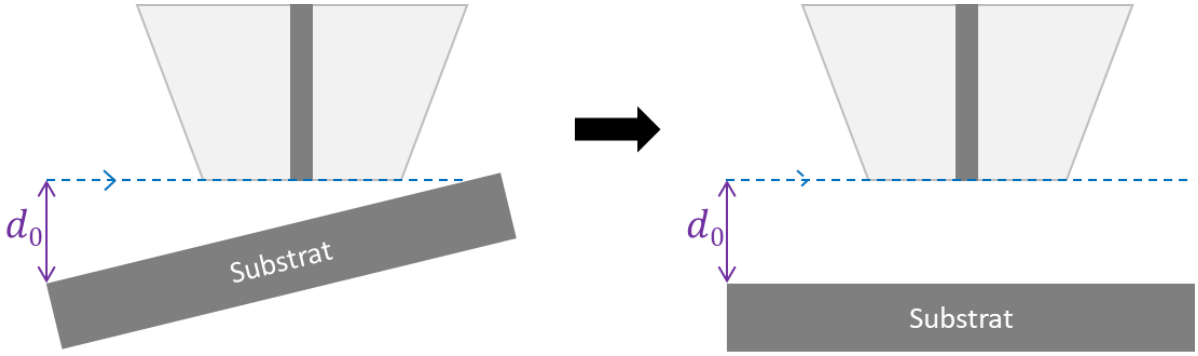


Figure 67 – Etablissement du parallélisme global. La trajectoire de la sonde est représentée en pointillés. Echelle non respectée.

Malgré ces précautions, il peut néanmoins arriver que le parallélisme global ne soit pas parfaitement respecté, par exemple si l'échantillon n'est pas parfaitement plat. Dans ce cas, une dérive de courant est visible lors de la cartographie SECM, ce qui doit alerter et inciter à prendre les résultats avec précaution. Il faut souligner que la cartographie n'a pas vocation à apporter des données quantitatives. Des courbes d'approche pourront être réalisées afin de s'assurer que les différences de réactivité visibles lors de la cartographie existent bel et bien, et ne sont pas des artefacts de mesure dus à la dérive de courant. Les données quantitatives recherchées pourront alors être extraites des courbes d'approche, selon la méthode décrite dans le **Paragraphe A.3.4.**

C.3.3.2. Planéité locale

Le parallélisme global ne suffit pas à se prémunir contre les variations de distance entre la sonde et le substrat. En effet, les mesures sont réalisées à une distance d_0 de l'ordre de la dizaine de micromètres. A cette échelle, des rugosités peuvent exister à la surface de l'échantillon. Ces rugosités sont supprimées en amont des mesures par un polissage approfondi, jusqu'à des finitions de ¼µm ou 0,1µm comme cela a été vu au **Paragraphe C.3.1.** Le polissage, qui permet également de supprimer la couche d'écrouissage de surface pouvant modifier le comportement électrochimique, est donc une étape-clef de la **préparation des échantillons** pour les mesures SECM.

Il existe cependant un cas de figure pour lequel des rugosités apparaissent en cours d'essai. Lorsque l'échantillon (une éprouvette) est sollicité **en plasticité, une rugosité de surface importante apparaît** à cause de l'accommodation de la déformation par mouvement des grains. La sensibilité des mesures SECM à la topographie fait que l'information de nature électrochimique est combinée avec une information de nature topographique, cette dernière pouvant être d'ordre 1. Il n'est pas évident de découpler ces deux facteurs d'influence sur le courant, comme cela sera présenté dans le Chapitre IV (**Paragraphe A**).

Du fait des rugosités, le risque de percuter la surface lors du balayage se présente de nouveau. Ce risque se retrouve même lors de la réalisation de courbes d'approche car l'ordre de grandeur de la taille des rugosités est la taille de grains, soit une centaine de micromètres, ce qui correspond à la taille de l'enveloppe en verre de la sonde. Il est donc possible que l'enveloppe de la sonde, en touchant le substrat, empêche la sonde de descendre au plus près, faussant ainsi la courbe d'approche, comme cela est schématisé sur la **Figure 68**.

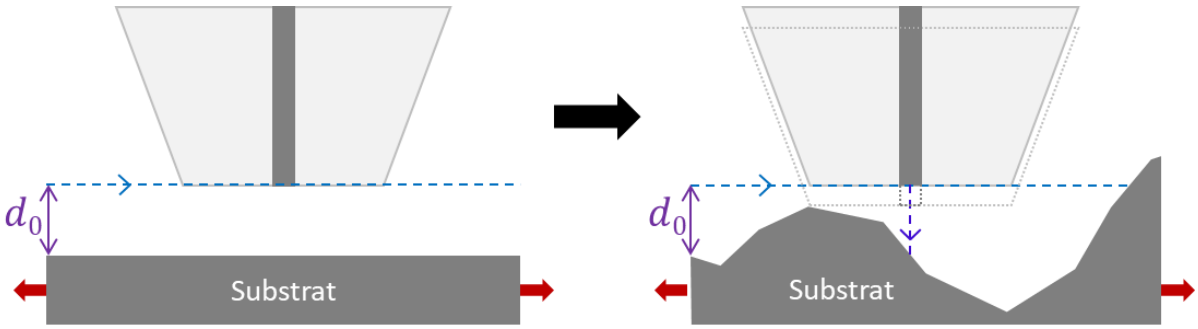


Figure 68 – Apparition de rugosités lors de la déformation plastique de l'échantillon. Les pointillés représentent les mouvements de la sonde : horizontal (cartographie) et vertical (courbe d'approche). Dans les deux cas, la gaine en verre vient percuter l'échantillon.

La solution trouvée consiste à pré-déformer les éprouvettes, puis à les polir afin d'éliminer le relief de surface et enfin de les tester sur leur nouvelle plage d'élasticité (Chapitre IV, **Paragraphe B**).

C.4. MONTAGE EXPÉRIMENTAL COMPLET

La **Figure 69** présente le montage expérimental complet, comprenant :

- une partie **sollicitation mécanique** et l'instrumentation associée,

- une partie **mesures électrochimiques**.

Le dispositif trois axes du SECM et le mini-banc de traction sont placés sur une table anti-vibrations. Le suivi de la force et l'asservissement du mini-banc sont réalisés sur un premier ordinateur. Un second ordinateur contrôle la mesure de déformation (vidéo-microscopie et acquisition des mesures issues de la jauge de déformation). Les mesures électrochimiques sont pilotées par un troisième ordinateur, connecté au bipotentiostat du SECM, lui-même relié au dispositif à quatre électrodes plongé dans la solution baignant l'éprouvette. Le détail du montage au niveau de l'éprouvette, positionnée dans la cellule électrochimique et sur le mini-banc de traction, est présenté sur la **Figure 70**.

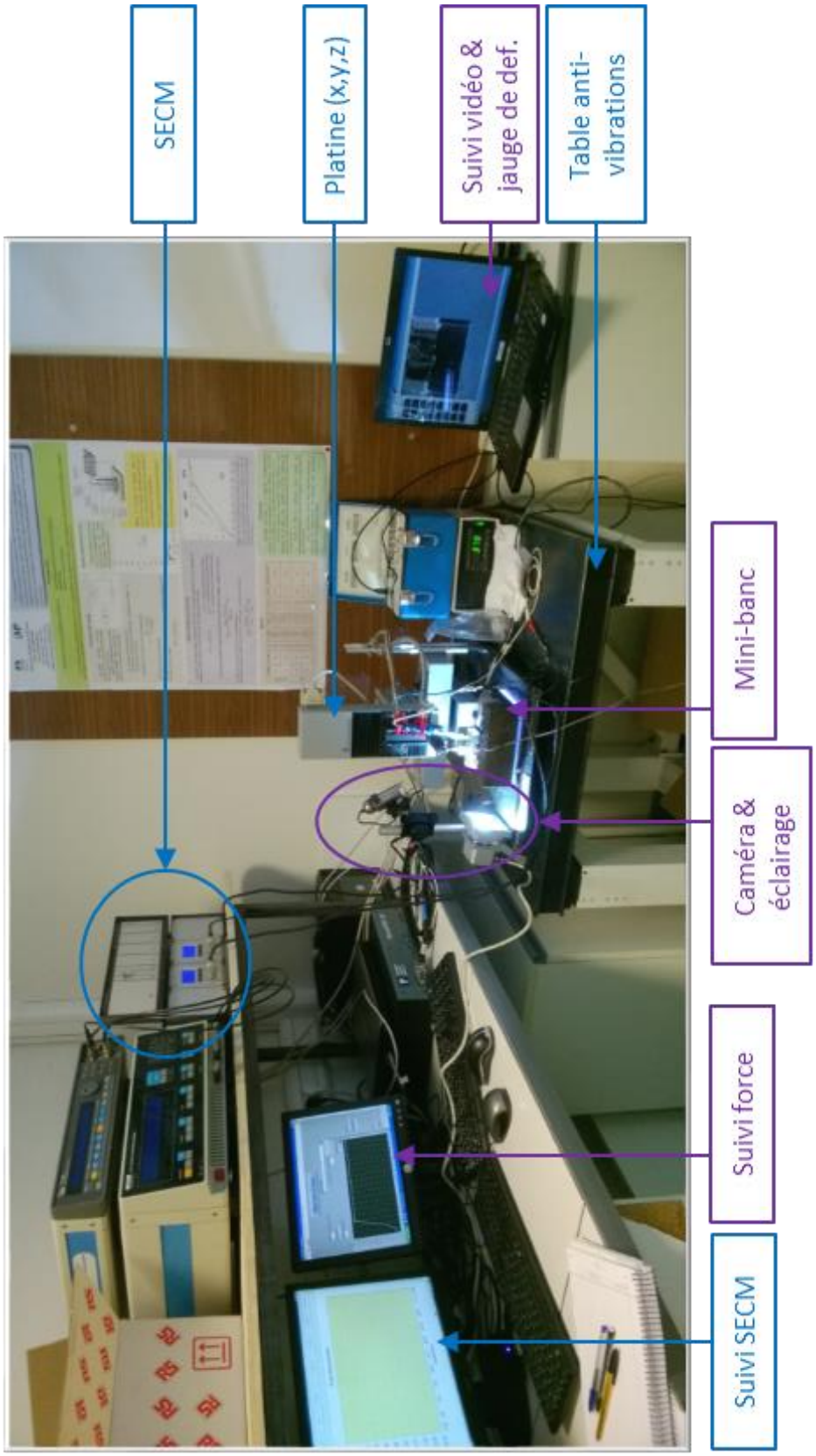


Figure 69 – Photo du montage complet. Les équipements se rapportant au volet mécanique sont en violet, ceux se rapportant au volet électrochimique sont en bleu.

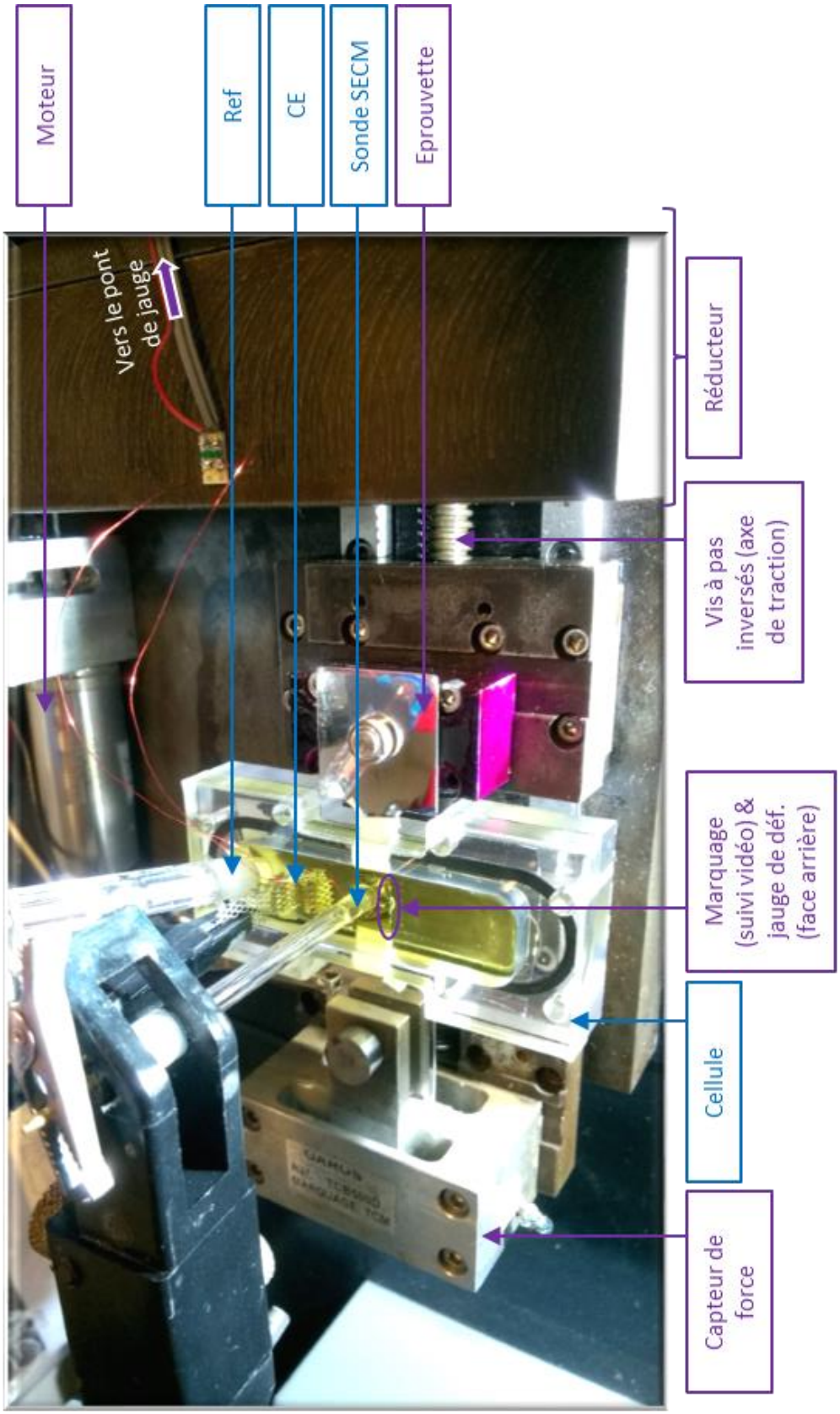


Figure 70 – Photo du montage, zoom sur l'éprouvette montée sur le mini-banc (vue de côté). Les équipements se rapportant au volet mécanique sont en violet, ceux se rapportant au volet électrochimique sont en bleu.

D. RÉSUMÉ DU CHAPITRE

L'un des objectifs de la thèse était d'améliorer le dispositif expérimental existant et de compléter le protocole de l'essai associé afin d'être en mesure de coupler des mesures locales en électrochimie avec des calculs locaux de champs mécaniques sur un alliage métallique industriel, l'Alliage 600. Ainsi que cela a été développé dans ce chapitre, le travail a été décomposé en plusieurs volets. Un premier volet a été consacré à la maîtrise des techniques employées, qu'elles soient expérimentales ou numériques. Concernant plus particulièrement la SECM, la **modélisation** et l'expérimentation ont été travaillées, conduisant à un **cadrage expérimental** et à la connaissance des limites de la technique permettant des mesures affinées. Un second volet a été dédié à la connaissance du matériau et à la détermination d'un **traitement thermique adapté** pour faciliter la réalisation des mesures électrochimiques. Enfin, le troisième volet a été focalisé sur la **mise en place de l'essai** de SECM sous chargement mécanique. Un travail d'adaptation de techniques développées pour des études antérieures, comme le suivi de cible par capture vidéo, a été mené en parallèle du travail spécifique sur la SECM et sur le mini-banc. Numériquement, un protocole de création d'une microstructure virtuelle à partir de la microstructure réelle a été défini et testé, et l'optimisation du modèle de comportement mécanique a été réalisée.

In fine, l'essai tel qu'il est décrit dans ce chapitre permet de réaliser des cartographies SECM et des courbes d'approche à l'échelle des grains, en un endroit précisément repéré sur la surface d'une éprouvette plane soumise à un chargement mécanique statique en traction. Une fois l'éprouvette enlevée, la suite du protocole d'essai conduit à obtenir des informations microstructurales (EBSD), puis mécaniques locales (calcul par éléments finis) au même endroit. La superposition des **informations électrochimiques *in situ*, expérimentales, et mécaniques *ex situ*, numériques**, permet donc de s'inscrire dans l'étude des interactions mécanique – réactivité **à l'échelle locale**.

Chapitre III

INTERACTIONS MICROSTRUCTURE – RÉACTIVITÉ

Ce chapitre se propose de détailler un protocole d'**essai SECM couplé à l'analyse cristallographique** sur un cas d'application : les interactions entre microstructure et réactivité de l'Alliage 600 en l'absence de chargement mécanique. Grâce au traitement thermique de grossissement de grains décrit dans le Chapitre II (**Paragraphe B.1.3**), la résolution de la technique SECM est en effet suffisamment fine, y compris avec des sondes commerciales, pour acquérir l'information de réactivité à l'intérieur des grains.

Après la description de l'essai et l'explication des cartographies de courant réalisées sur l'alliage, l'accent sera mis sur les courbes d'approche et leur modélisation. Les courbes d'approche sont souvent sous-exploitées dans la littérature, alors même qu'elles permettent de différencier des comportements à une échelle sub-microstructurale et d'obtenir des paramètres physiques quantifiés : la constante cinétique et le coefficient de transfert de charges. La seule étude publiée remontant à ces paramètres et les liant à une particularité microstructurale, à notre connaissance, a permis de montrer une différence de réactivité entre les phases ferritique et austénitique d'un acier superduplex [72]. Au sein du laboratoire, la thèse de Djoudi Sidane avait également fait état d'une différence perceptible entre un intermétallique de cuivre et sa matrice d'aluminium sur l'alliage 2024 [39]. Si elles se placent dans la lignée de ces travaux, les expérimentations présentées ci-dessous vont plus loin, car le substrat utilisé est monophasé et homogène en composition, la seule hétérogénéité présente étant l'orientation cristallographique des grains de l'alliage. Les résultats présentés dans le **Paragraphe B** ont notamment fait l'objet d'une publication [174].

A. DESCRIPTION DE L'ESSAI

Cette partie développe le protocole utilisé pour l'étude des interactions microstructure – réactivité en l'absence de chargement mécanique. L'échantillon étant attaqué avant l'essai SECM, le détail de l'analyse AFM réalisée sur les grains et les joints de grains sera donné. Cette vérification topographique est en effet essentielle pour s'assurer que les variations de courant enregistrées par SECM ne sont pas dues au relief, mais bien à la microstructure.

A.1. PROTOCOLE DE L'ESSAI SANS CHARGEMENT MÉCANIQUE

A.1.1. Etat de surface

Comme cela a été décrit dans le Chapitre II (**Paragraphe C.3.1.3**), un coupon d'Alliage 600 a été découpé et enrobé dans une résine isolante. Il a ensuite été poli mécaniquement sur du papier SiC puis sur des draps de polissage avec de la pâte diamantée en diminuant progressivement la granulométrie jusqu'à 0,1µm. L'échantillon a été laissé à l'air durant au minimum sept jours, ce qui a permis de reformer une couche passive.

L'Alliage 600 traité thermiquement ne présente aucune hétérogénéité microstructurale susceptible d'exacerber la réactivité de surface. De ce fait, les cartographies SECM réalisées sur la surface polie de l'Alliage 600 dévoilent peu d'information. Comme le montre la **Figure 71a**, le tilt de l'échantillon est prépondérant, ce qui impose dans ce cas de corriger la dérive en post-processing pour discerner des hétérogénéités de réactivité (**Figure 71b**). Les variations mises en évidence sont faibles et les contours sont difficilement reconnaissables sur la microstructure (**Figure 71c**). De plus, la correction linéaire du tilt en x et en y est sujette à caution, et il est préférable de l'éviter si possible.

Il a donc été décidé de réaliser une **attaque anodique** sur la surface dans le milieu d'étude sans médiateur (0,5M K_2SO_4). Une voltammétrie linéaire a tout d'abord été réalisée sur l'échantillon **(Figure 72**) afin de déterminer le potentiel de l'attaque. Pour obtenir un courant de dissolution transpassif suffisant mais contrôlé de i_{att} ≈ 200µA, le potentiel a été fixé à E_{att} = 0,83V_{ECS}. La chronoampérométrie enregistrée pendant l'attaque de 30min ainsi qu'une micrographie de la surface après attaque sont présentées sur la **Figure 73a-b**. Les effets de l'attaque ne sont pas visibles. De ce fait, il a été décidé de renouveler l'attaque à un second potentiel, plus élevé (E_{att} = 0,95V_{ECS}) afin de générer un courant de dissolution dix fois plus élevé. La durée de l'attaque était identique. La chronoampérométrie réalisée pendant la seconde attaque et l'état de surface final sont présentés sur la **Figure 73c-d**.

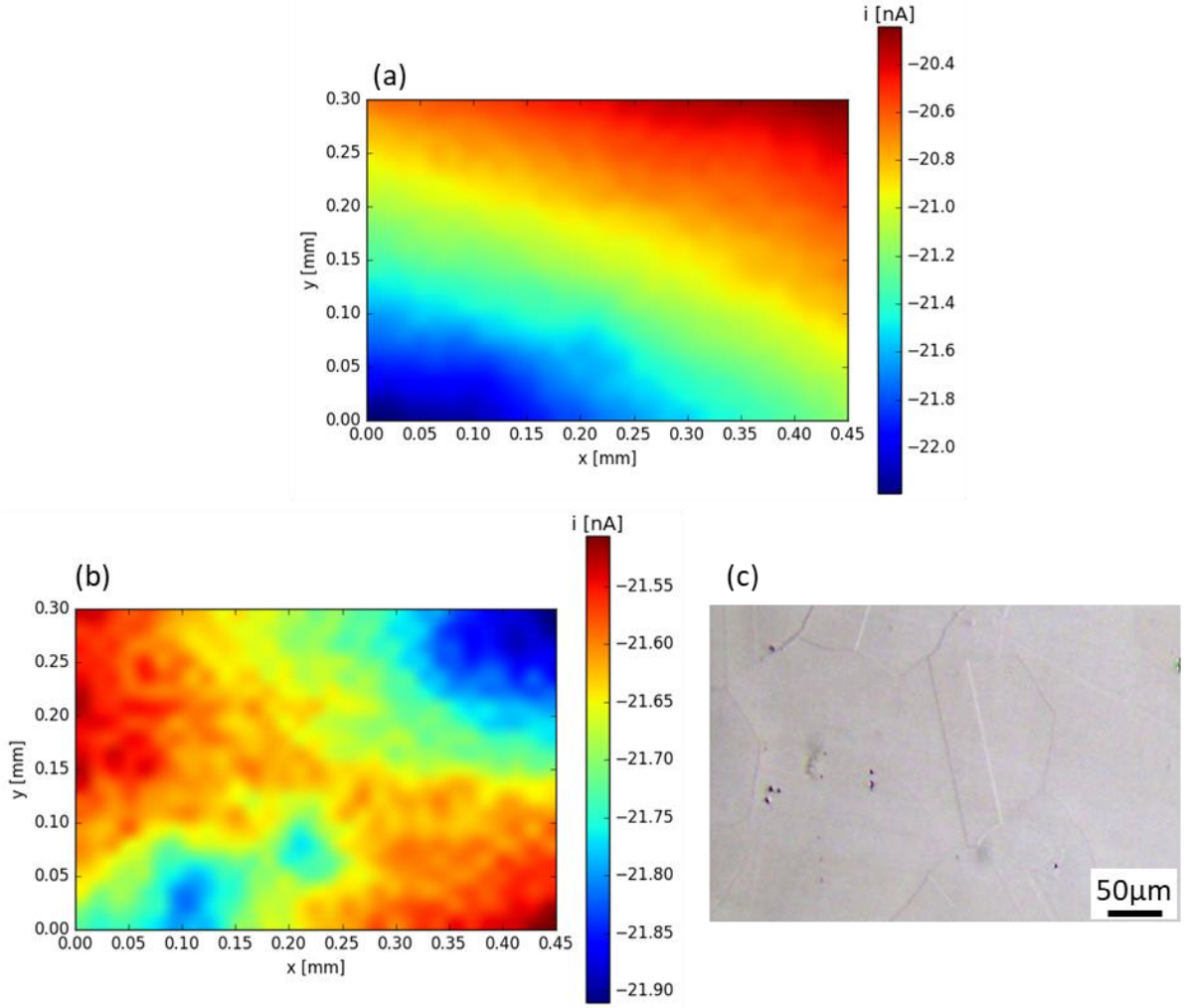


Figure 71 – (a) Cartographie SECM, résultats bruts. (b) Cartographie SECM, tilt compensé linéairement en x et y. (c) Micrographie optique de la zone correspondante.

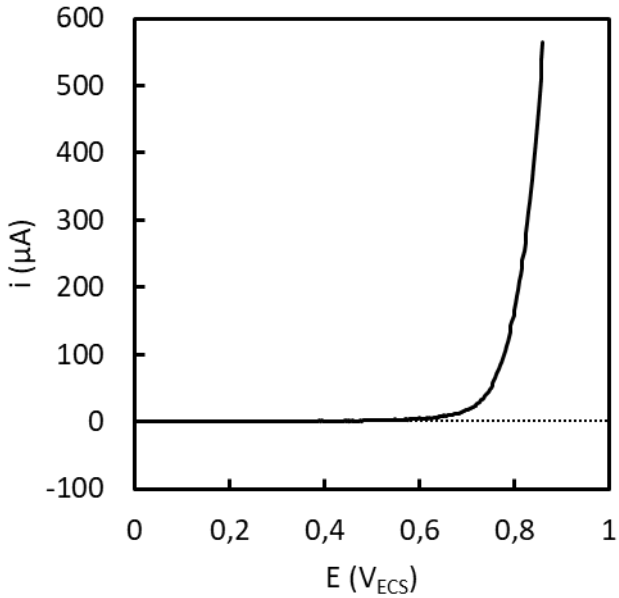


Figure 72 – Voltammétrie linéaire sur l'échantillon d'Alliage 600 traité thermiquement.

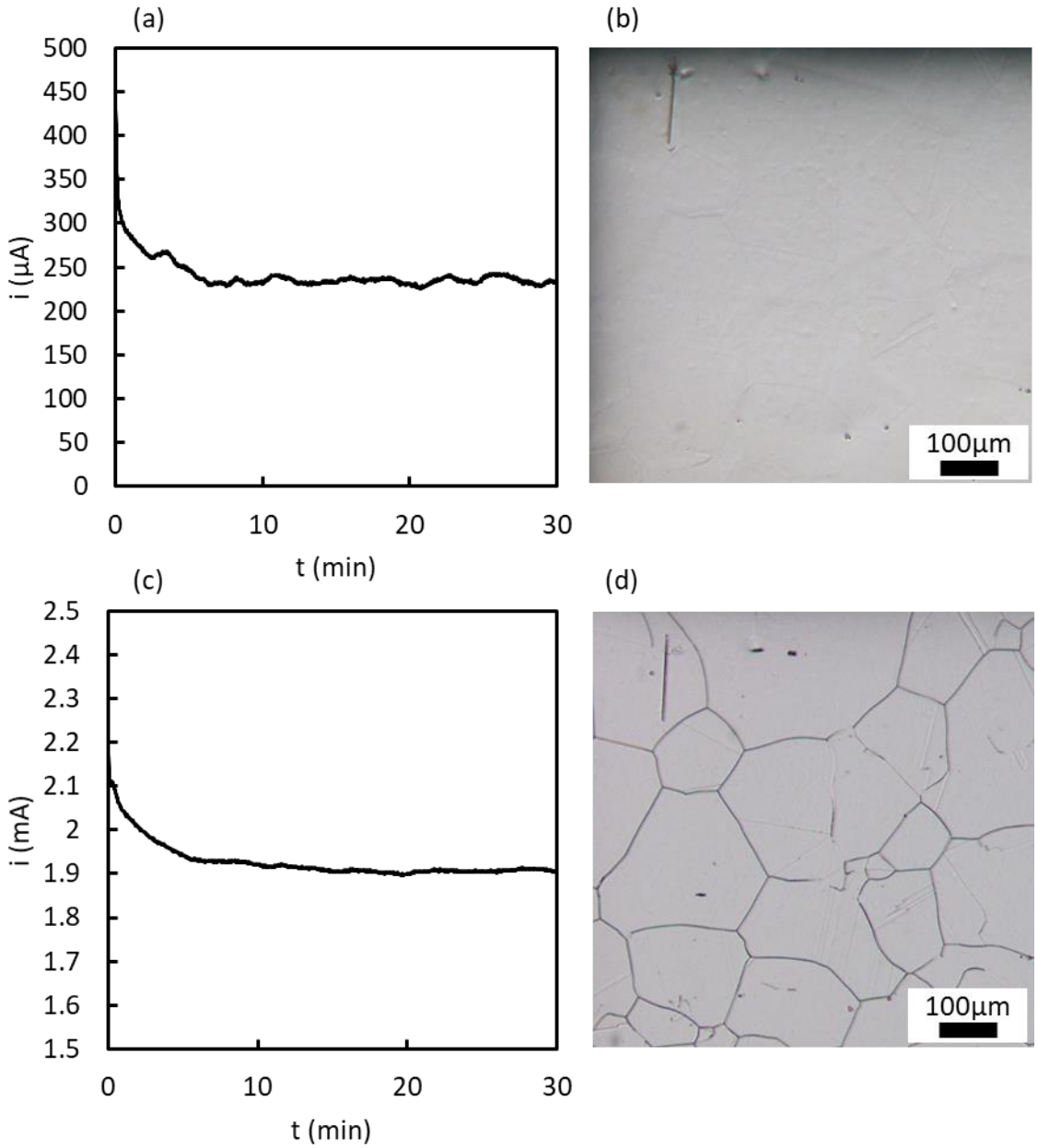


Figure 73 – (a) Chronoampérométrie de la première attaque anodique (E_{att} = 0,83V_{ECS}) et (b) micrographie optique après attaque. (c) Chronoampérométrie de la deuxième attaque anodique (E_{att} = 0,95V_{ECS}) et (d) micrographie optique après attaque. Les micrographies (b) et (d) représentent la même zone, reconnaissables grâce au marqueur en haut à gauche.

A.1.2. Déroulement de l'essai

L'échantillon est testé au cours des jours qui suivent l'attaque anodique : le jour-même, deux jours plus tard et neuf jours plus tard. Entre ces mesures, l'échantillon est conservé à l'air et **son film passif est libre de se reformer**. L'échantillon est testé en SECM dans une solution de 0,01M $K_3Fe(CN)_6$ + 0,5M K_2SO_4. Des scanlines à cheval sur l'échantillon (conducteur) et la résine (isolante) permettent de se situer sur la surface de l'échantillon, comme cela a été décrit dans le Chapitre II (**Paragraphe C.1.1.3**). La stabilité du courant de sonde est testée avant la mesure SECM proprement dite par une voltammétrie cyclique loin du substrat. Elle

est ensuite vérifiée pendant la mesure, à chaque courbe d'approche comme cela est montré dans le **Paragraphe B.1.** (**Figure 80b**). Pour le tracé de la cartographie, une courbe d'approche permet de connaître précisément la distance sonde-substrat.

Après la SECM, l'échantillon est rincé à l'eau déionisée et à l'éthanol puis l'orientation des grains de surface dans la zone cartographiée par électrochimie est déterminée par EBSD. Le polissage et l'attaque anodique conduisant à un état de surface suffisamment plat et peu écroui, aucun traitement de surface supplémentaire n'est nécessaire.

Enfin, certaines zones de l'échantillon sont cartographiées en AFM afin de connaître la rugosité et la topographie.

A.2. EVALUATION DE L'IMPACT DE L'ATTAQUE ANODIQUE

Comme il a été vu dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4**), la mesure SECM dépend de la distance entre la sonde et le substrat. Une variation de topographie ou une rugosité hétérogène peuvent influer sur la mesure. Il est donc indispensable de connaître ces deux paramètres afin de pouvoir **certifier que la mesure SECM est uniquement due à des hétérogénéités de la microstructure**.

A.2.1. Mesure topographique aux joints de grains

L'échantillon attaqué est tout d'abord observé au Microscope Electronique à Balayage (**Figure 74**). Il apparaît clairement que l'attaque a provoqué une **dissolution intergranulaire**. Les joints de grains sont creusés en forme de « V », et la dissolution est plus prononcée aux points triples. La surface des grains ne présente pas de marque de corrosion localisée. Sur ce dernier point, les observations divergent de celles de Alonzo *et al.* qui montrent des figures de corrosion localisée de forme géométrique sur du nickel polycristallin attaqué dans le domaine transpassif [85].

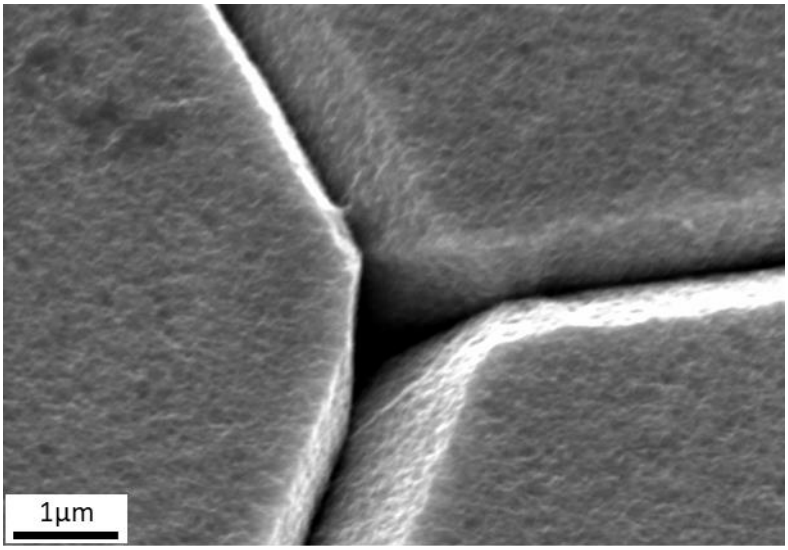


Figure 74 – Micrographie MEB de la surface de l'échantillon attaqué (électrons secondaires).

La forme en « V » qui se retrouve sur tous les joints de grains attaqués rappelle les résultats obtenus lors d'essais de gravure à haute température. Dans ces conditions expérimentales, il a été montré que la profondeur de la gravure dépendait de la nature du joint de grains, et plus spécifiquement de l'énergie du joint de grains, que ce soit pour le nickel pur, un alliage Ni-10wt.%Cr [175] ou l'Alliage 600 [82].

La **Figure 75** permet de comparer une observation MEB avec la nature des joints de grains obtenue par EBSD et définie dans le Chapitre I (**Paragraphe A.2.3.3.2**). Il apparaît assez nettement que **les joints CSL Σ3 cohérents ne sont pas attaqués**. En revanche, les joints CSL Σ3 incohérents, les joints CSL Σ>3, les RAGB et les LAGB sont attaqués. Les joints CSL Σ3 cohérents ont l'énergie la plus faible [82], ils sont donc plus stables que les joints non coïncidents [15,81,82], que les joints CSL Σ3 non cohérents [82,85] et que les joints CSL Σ>3 [15], comme cela a été identifié en corrosion intergranulaire et en corrosion sous contrainte intergranulaire.

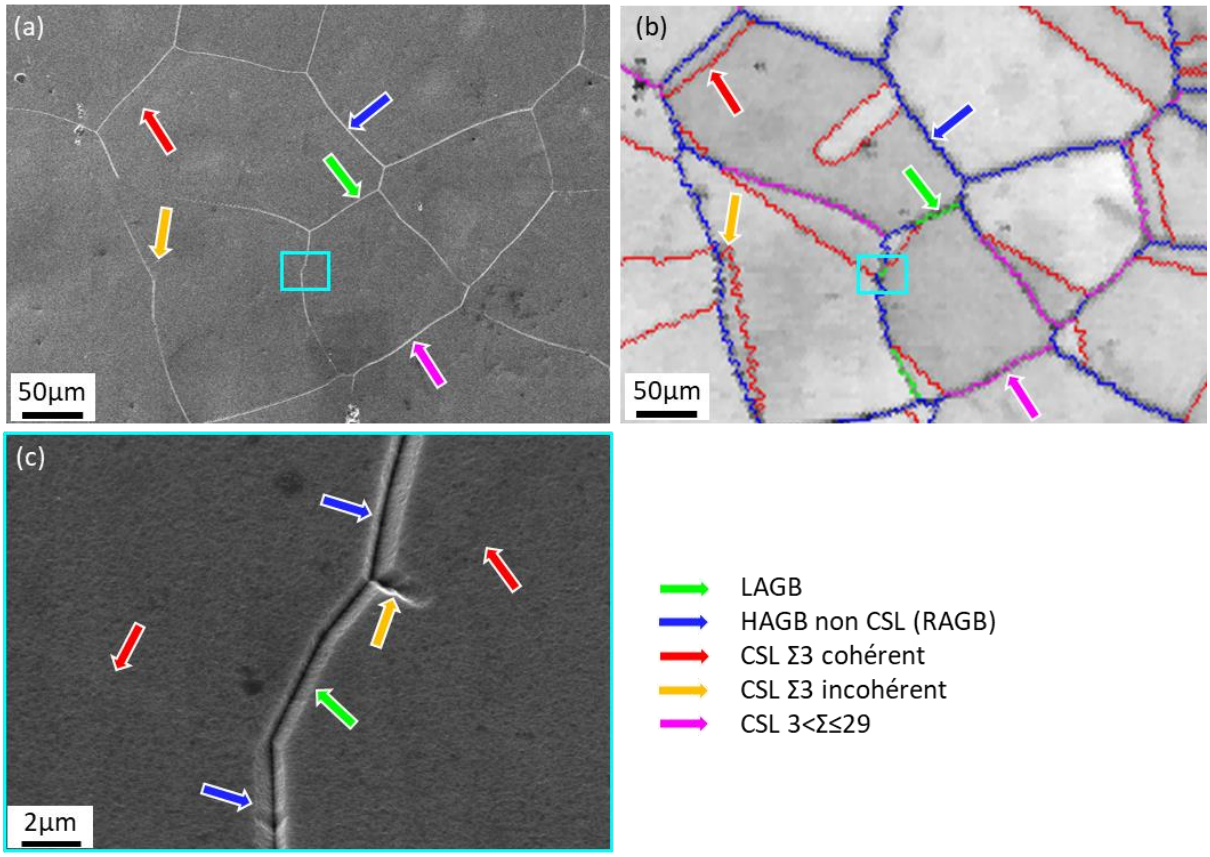


Figure 75 – (a) Micrographie MEB de l'échantillon d'Alliage 600 traité thermiquement après attaque anodique (électrons secondaires). (b) Nature des joints de grains superposée à la cartographie d'indice de qualité (EBSD). (c) Micrographie MEB, détail de la zone encadrée en bleu clair sur les figures (a) et (b).

L'ampleur de l'attaque étant faible, l'AFM est l'instrument adapté pour mesurer la dissolution des joints de grains. La **Figure 76** montre des exemples de joints de grains de différentes natures. Comme l'observation MEB le suggérait, la dissolution des joints de grains Σ3 cohérents est à peine mesurable. Les joints de grains fortement désorientés ainsi que les joints de coïncidence Σ>3 présentent une dissolution plus nette, qu'il est possible d'estimer.

Les valeurs trouvées sont regroupées dans le **Tableau 8**. On remarque aussi la présence d'un épaulement sur certains joints de grains (**Figure 76a**). Cette forme s'apparente aux deux « V » imbriqués observés par Beaunier *et al.* sur un Ni-2%Si ayant subi deux attaques anodiques successives [176], tout comme notre échantillon.

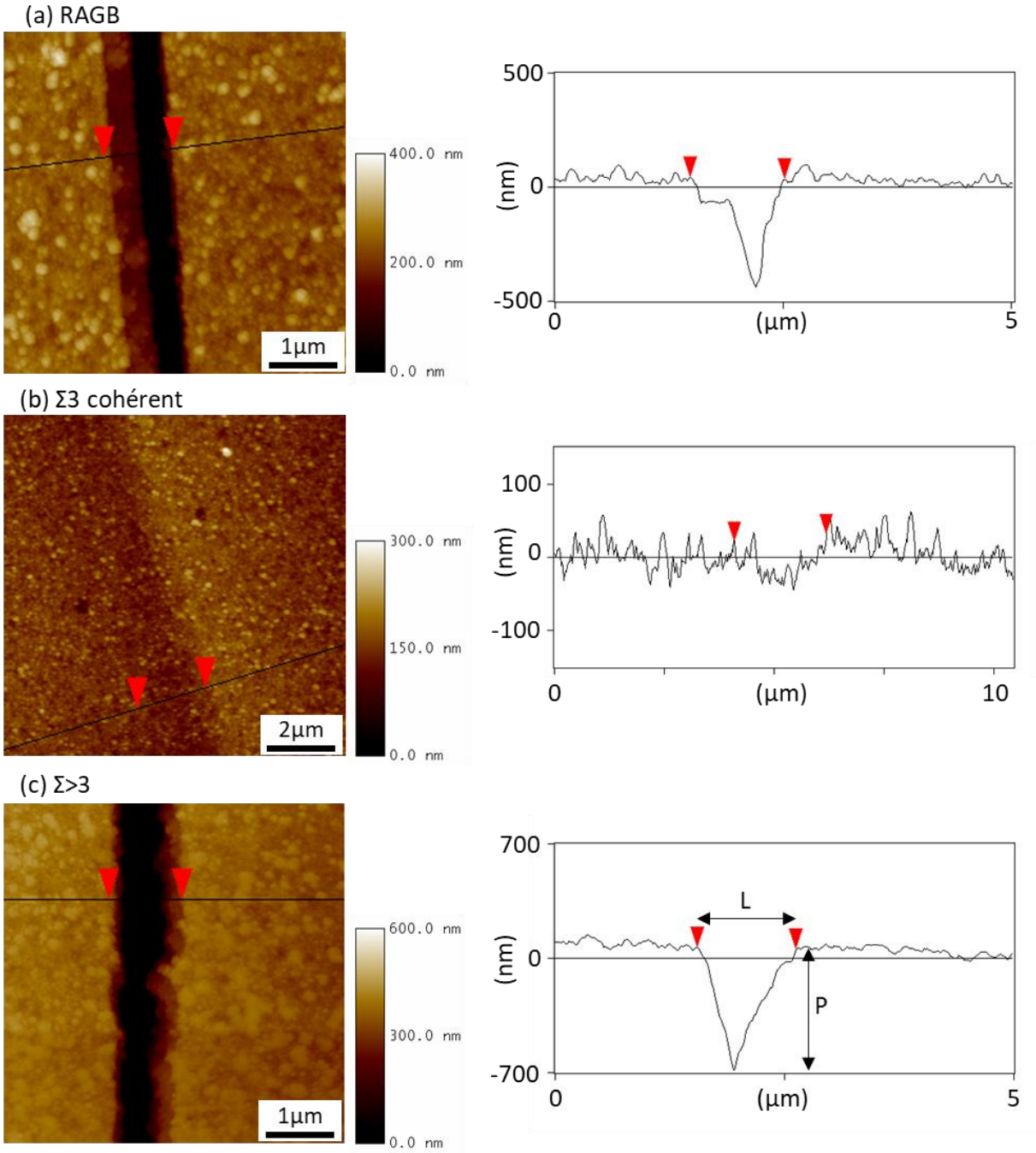


Figure 76 – Mesures topographiques AFM : cartographie d'un joint de grain et section associée. (a) Joint de grains fortement désorienté. (b) Joint de grain de coïncidence Σ3 cohérent. (c) Joint de grains de coïncidence Σ9.

Tableau 8 – Largeur moyenne <L> et profondeur moyenne <P> mesurées sur différents joints de grains après attaque anodique. L'attaque n'ayant pas suffisamment marqué les joints CSL Σ3 cohérents, il n'a pas été possible de calculer une valeur pour les deux joints testés.

Nature du joint de grains	Angle θ (°) et plan de désorientation [uvw]	<L> (nm)	<P> (nm)
RAGB	43,37° $[\bar{8}\ \bar{7}\ 9]$	950	620
	38,97° $[8\ 14\ 5]$	1320	660
	59,13° $[2\ \overline{11}\ \overline{10}]$	720	240
	39,83° $[\overline{14}\ 4\ \overline{13}]$	1020	550
	54,56° $[\overline{20}\ \bar{1}\ \overline{15}]$	1080	320
	24,90° $[\overline{14}\ 4\ 7]$	900	550
	39,90° $[\bar{3}\ 10\ \overline{11}]$	1000	700
	22,24° $[8\ 1\ 9]$	1010	490
	34,66° $[\bar{1}\ 10\ 3]$	1230	600
	27,60° $[6\ 7\ 8]$	1020	890
	55,52° $[\bar{7}\ \bar{8}\ \overline{10}]$	990	710
CSL Σ3 cohérent	59,82° $[1\ \bar{1}\ 1]$	-	-
	59,76° $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$	-	-
CSL Σ>3	38,62° $[\bar{1}\ 0\ 1]$	1040	730

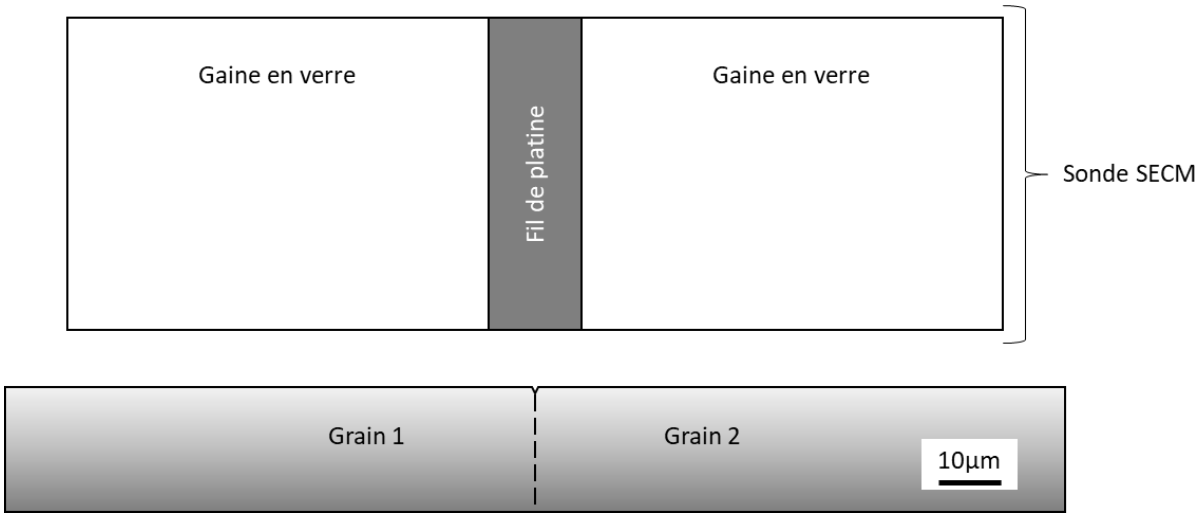


Figure 77 – Schéma de la sonde SECM passant au-dessus d'un joint de grains attaqué, à l'échelle (diamètre de la sonde : 15µm, distance sonde-substrat : 11µm).

Il apparaît que les joints de grains creusés par l'attaque anodique ont une profondeur moyenne <1µm et une largeur moyenne ≤1µm. La rugosité créée par l'attaque est donc dix fois plus petite que le diamètre de la sonde SECM. La **Figure 77**, à l'échelle, permet de se

représenter cet écart. **La mesure SECM ne peut donc pas enregistrer de variations dues au changement de distance sonde-substrat au-dessus d'un joint de grains.** Toutefois, il est possible que l'attaque anodique influe indirectement sur la mesure, en créant soit un gradient de composition au niveau du joint de grains, soit un gradient de concentration dans l'électrolyte du fait du confinement. Ceci sera discuté par la suite.

A.2.2. Rugosité des grains

Il été vu dans le Chapitre I (**Paragraphe A.1.2**), que la réactivité du matériau était liée à la rugosité. Ce paramètre ne doit donc pas présenter d'inhomogénéités sur la surface étudiée.

Les micrographies MEB déjà présentées (**Figure 74** et **Figure 75**) ont montré que la surface des grains était lisse et homogène. 11 zones de 4x4µm^2, correspondant à 10 grains différents, ont été scannées par AFM afin de s'en assurer. La **Figure 78** présente un exemple d'analyse AFM dans le cœur d'un grain. L'analyse donne une valeur de rugosité moyenne R_a = 13±1nm. **La rugosité est donc bien faible et surtout homogène sur la surface étudiée**.

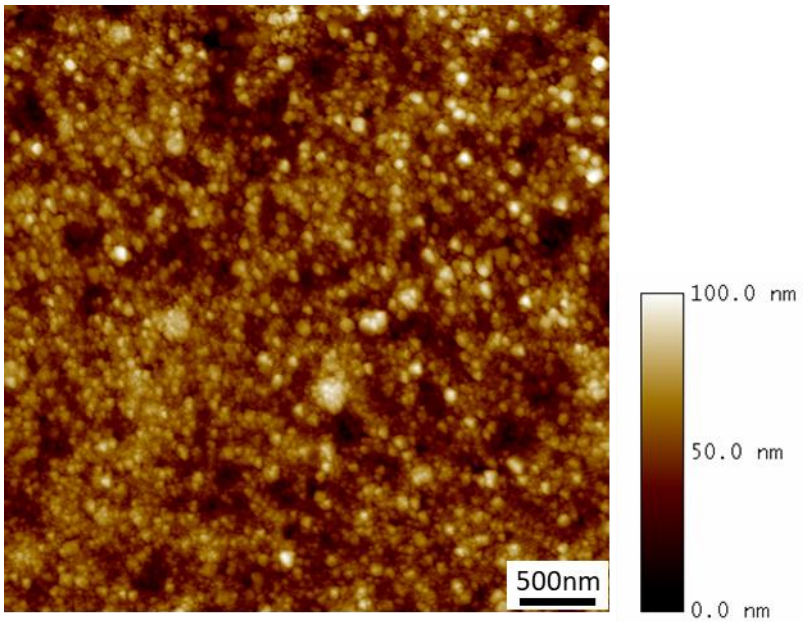


Figure 78 - Cartographie AFM réalisée à l'intérieur d'un grain (mode tapping).

A.2.3. Ecrouissage de surface

L'écrouissage de surface a été vérifié par EBSD en utilisant la mesure de la désorientation moyenne locale (*Local Average Misorientation*, LAM). Cette grandeur correspond à la désorientation cristalline moyenne entre un point de mesure et ses proches voisins. La description précise du calcul est donnée dans le Chapitre II (**Paragraphe A.1.2.1**). Elle augmente avec l'écrouissage car l'accumulation de dislocations crée des désorientations à l'intérieur du grain. La **Figure 79** montre une zone étudiée : la LAM est de 0° à 2°, et les maxima observés se trouvent au niveau de joints de grains et de points triples, ce qui permet d'affirmer que **l'écrouissage de surface est faible**.

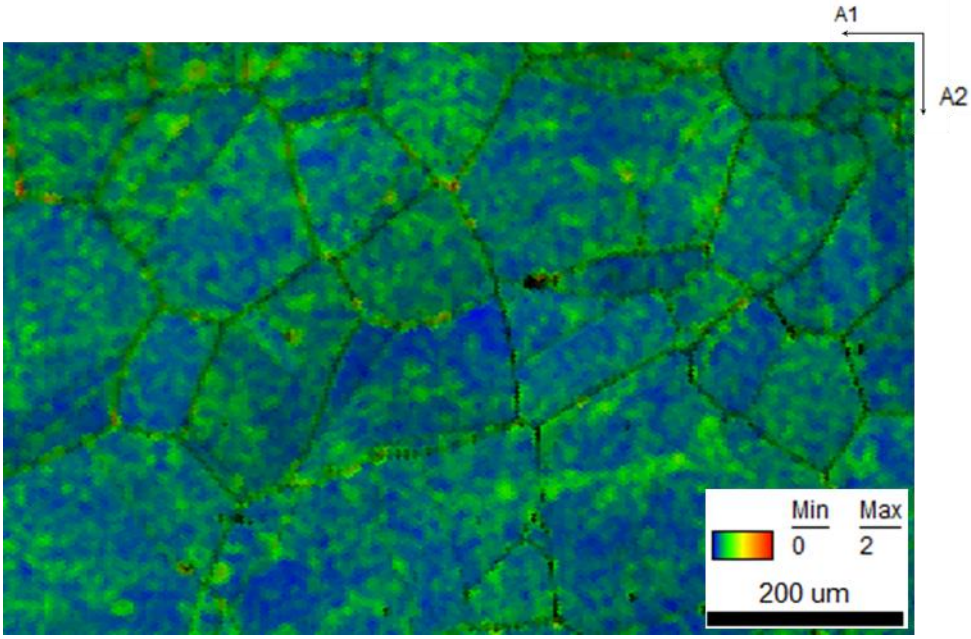


Figure 79 - Cartographie de la désorientation moyenne locale (LAM), EBSD, pour l'Alliage 600 traité thermiquement et après attaque anodique.

B. MESURES À L'INTÉRIEUR DES GRAINS

Cette partie présente des mesures SECM montrant des hétérogénéités de réactivité entre des grains ou des groupements de grains. Les conditions de polarisation de la sonde lors de ces essais seront d'abord rappelées, puis les cartographies SECM seront analysées par le prisme du courant moyen par grain. Les limites de cette quantification seront explicitées, conduisant à une analyse plus fine permise par l'usage des courbes d'approche.

B.1. POLARISATION DE LA SONDE

Une sonde de 15µm de diamètre est utilisée. Le diamètre moyen des grains est de 64µm mais la grande dispersion de taille de grains permet de se positionner dans une zone à plus gros grains et ainsi d'**assurer une bonne résolution dans les grains**.

La **Figure 80a** présente la voltammétrie cyclique obtenue sur la sonde avant un essai SECM, loin du substrat. L'hystérésis est faible, ce qui garantit que la réaction du médiateur sur la sonde est bien rapide et réversible. Le plateau présent pour E_{sonde} < 0,1V_{ECS} est la zone à favoriser pour obtenir un courant de sonde régi par la diffusion de l'espèce $\mathrm{Fe(CN)_6^{3-}}$ depuis le substrat. La sonde sera donc polarisée à E_{sonde} = 0V_{ECS} pendant les essais.

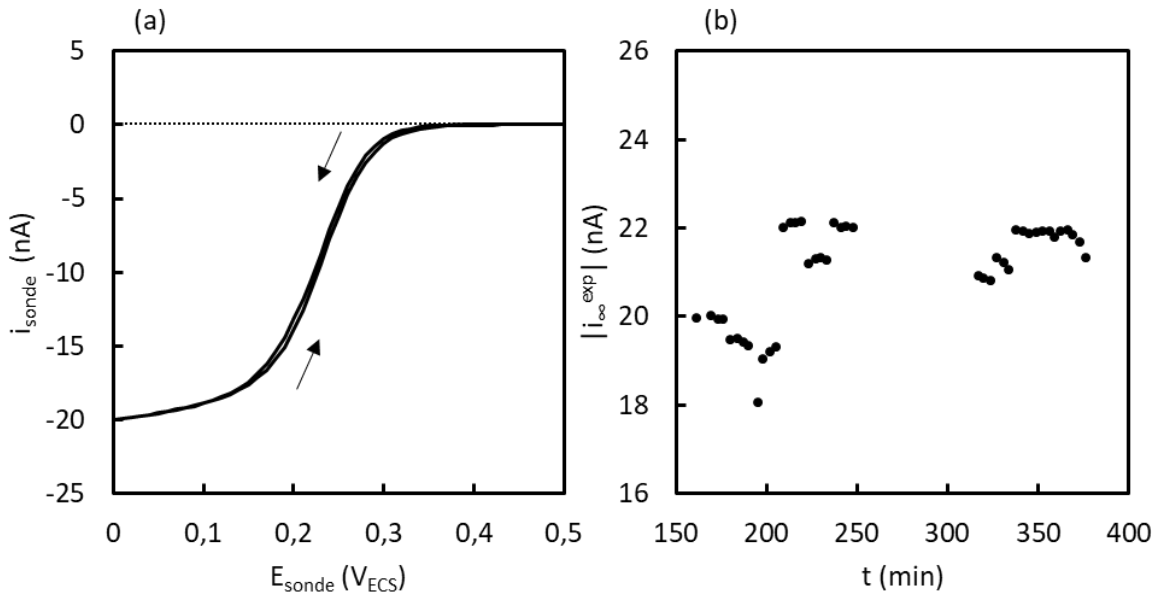


Figure 80 – (a) Voltammétrie cyclique sur la sonde SECM, dans le bulk de la solution de 0,5M $\mathrm{K_2SO_4}$ + 0,01M $\mathrm{K_3Fe(CN)_6}$, avant essai. (b) Suivi du courant de diffusion (en valeur absolue) pendant l'essai : valeur du courant mesurée pour la plus grande distance sonde-substrat lors de la réalisation des courbes d'approche. L'origine des temps est prise à la fin de l'acquisition de la voltammétrie cyclique.

Le calcul théorique du courant de bulk donne une valeur absolue de 22nA pour une sonde de 15µm de diamètre et une concentration de 0,01M de médiateur. La voltammétrie cyclique montre que cette valeur n'est pas tout à fait atteinte à 0V_{ECS}. La stabilité du courant est donc vérifiée au cours de l'essai et notamment lors de la réalisation des courbes d'approche. La

valeur du courant de sonde mesurée au début de chaque courbe d'approche, proche du courant de diffusion si la distance sonde-substrat est suffisamment grande, est relevée et tracée sur la **Figure 80b**. Cette valeur correspond à une distance sonde-substrat supérieure à quinze fois le rayon de la sonde (a = 7,5µm), afin de se placer dans le bulk de la solution. Il est visible que **le courant de sonde reste stable** et proche de la valeur théorique de 22nA même après plus de six heures. Il ne chute notamment pas au cours du temps, ce qui serait l'indicateur d'une pollution de la sonde ou d'une modification de la concentration en médiateur dans la solution.

B.2. CARTOGRAPHIES SECM

B.2.1. Comparaison entre la SECM et la microstructure

Des cartographies SECM sont réalisées à divers endroits de la surface de l'échantillon. Le repérage par rapport au bord de ce dernier permet de localiser précisément les cartographies et ainsi de superposer les mesures avec des micrographies optiques, des micrographies MEB, les mesures AFM et enfin des cartographies EBSD. Ces cartographies, présentées sur la **Figure 81** (conjointement avec le **Tableau 9** qui résume les conditions d'essai), permettent d'affirmer qu'il existe des différences de réactivité sur la surface. **Ces hétérogénéités de réactivité forment des zones plus ou moins réactives aux contours assez nets, à une échelle proche de celle de la microstructure**.

L'amplitude des variations de réactivité est de 1 à 2nA. L'alliage est à l'état passif et la solution dans laquelle il est plongé n'est pas agressive. La réactivité moyenne du substrat est donc faible et ces variations sont significatives.

Tableau 9 – Conditions expérimentales d'acquisition des cartographies SECM de la **Figure 81**.

Cartographie n° (voir Figure 81)	**OCP (V_{ECS})**	**Δx = Δy (µm)**	**d_0 (µm)**	**E_{app} (V_{ECS})**
(a)	0,40	15	10	0,32
(c)	0,38	10	11	0,32
(e)	0,40	10	11	0,32

La **Figure 82** montre la superposition des cartographies SECM avec les micrographies optiques. Il en ressort que les zones précédemment identifiées correspondent aux grains de l'alliage ou à des ensembles de grains. Les frontières entre les zones sont la matérialisation des joints de grains. A ce stade, il est important de souligner que les joints de grains ne correspondent pas à des zones de réactivité spécifique. On ne retrouve pas, par exemple, une réactivité plus forte aux joints de grains. Cela conforte l'analyse effectuée ci-dessus concernant l'influence de l'attaque anodique. Même si celle-ci a pu avoir un effet sur le pourtour des joints de grains, cet effet n'est pas visible en SECM et **l'ordre 1 de la mesure est la réactivité intragranulaire**.

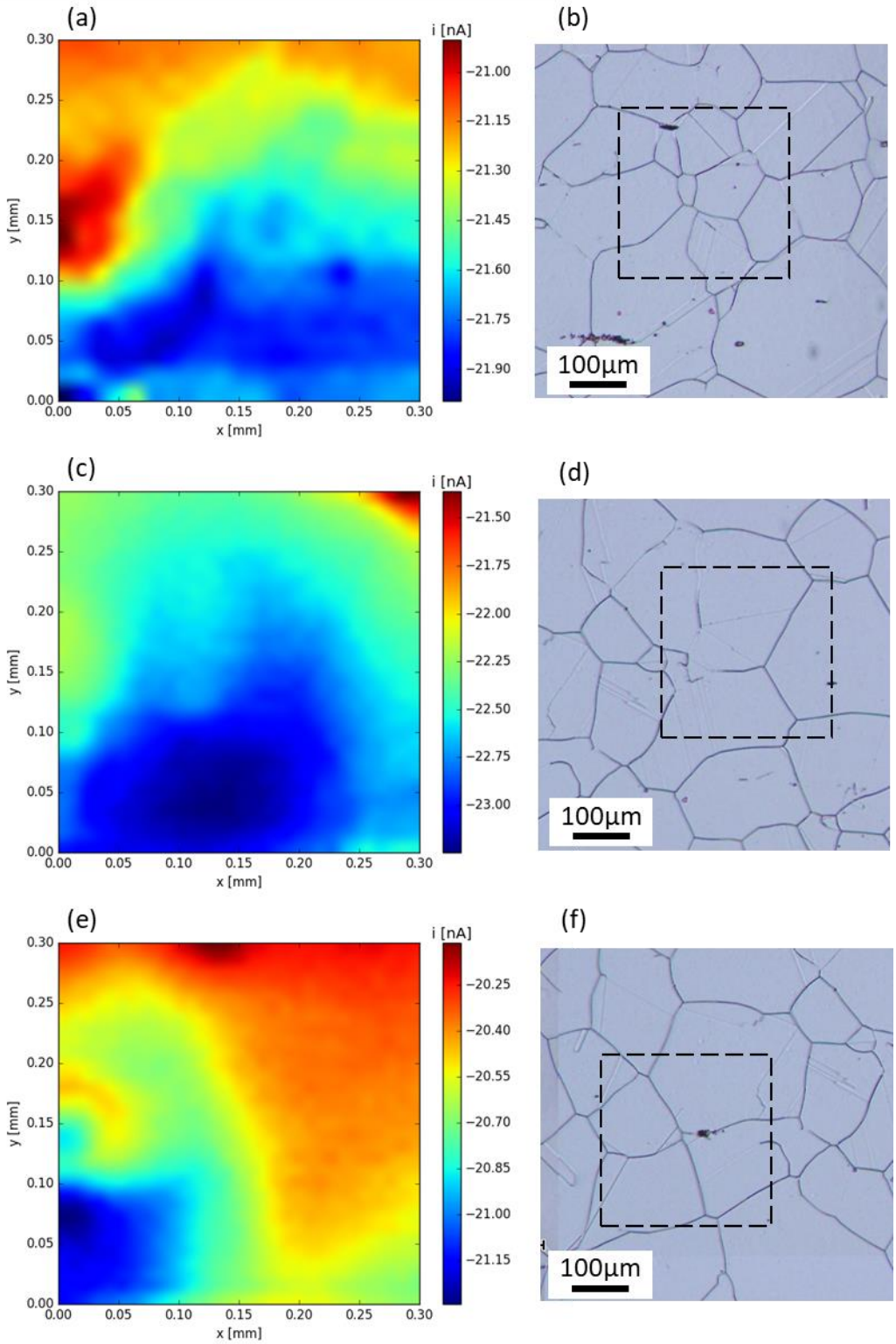


Figure 81 – (a), (c), (e) cartographies SECM. (b), (d), (f) zones correspondantes observées au microscope optique. Les échelles sont différentes.

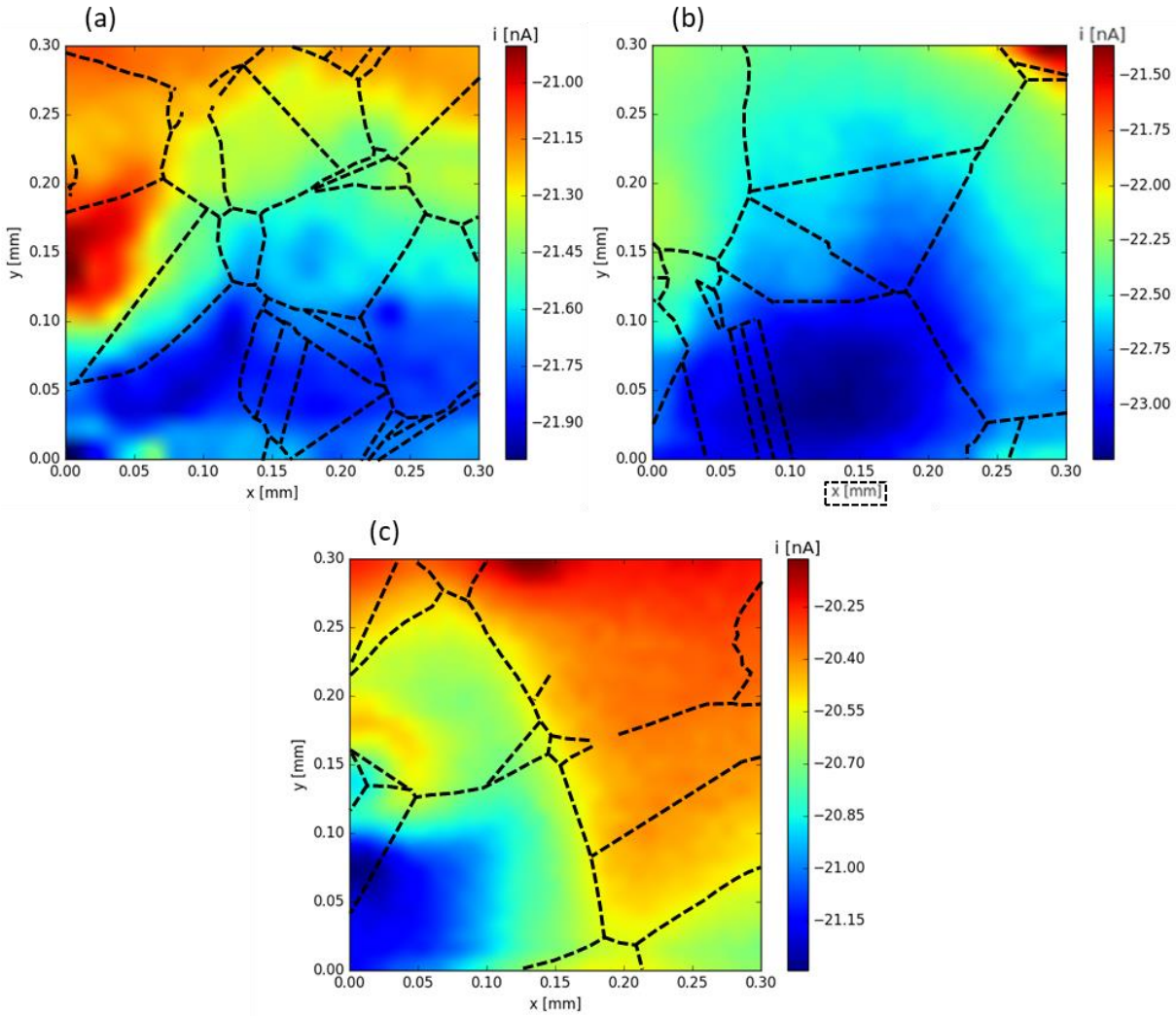


Figure 82 – Superposition des cartographies SECM et des micrographies optiques présentées sur la **Figure 81** (les joints de grains visibles au microscope optique ont été repassés en noir). Comparaison entre la SECM et l'EBSD

La cartographie **(c)** de la **Figure 82** présente la meilleure correspondance entre les grains et la mesure SECM. L'analyse proposée dans la suite se concentre donc sur cette cartographie. La **Figure 83** présente la cartographie EBSD (figure de pôles inverse) associée. Il apparaît immédiatement que l'ensemble de grains de réactivité faible (désigné par « Z_2 ») est formé de grains d'orientations proches.

Afin d'évaluer l'influence de l'orientation cristallographique sur la réactivité à partir de la cartographie, un paramètre cristallographique et un paramètre électrochimique sont choisis.

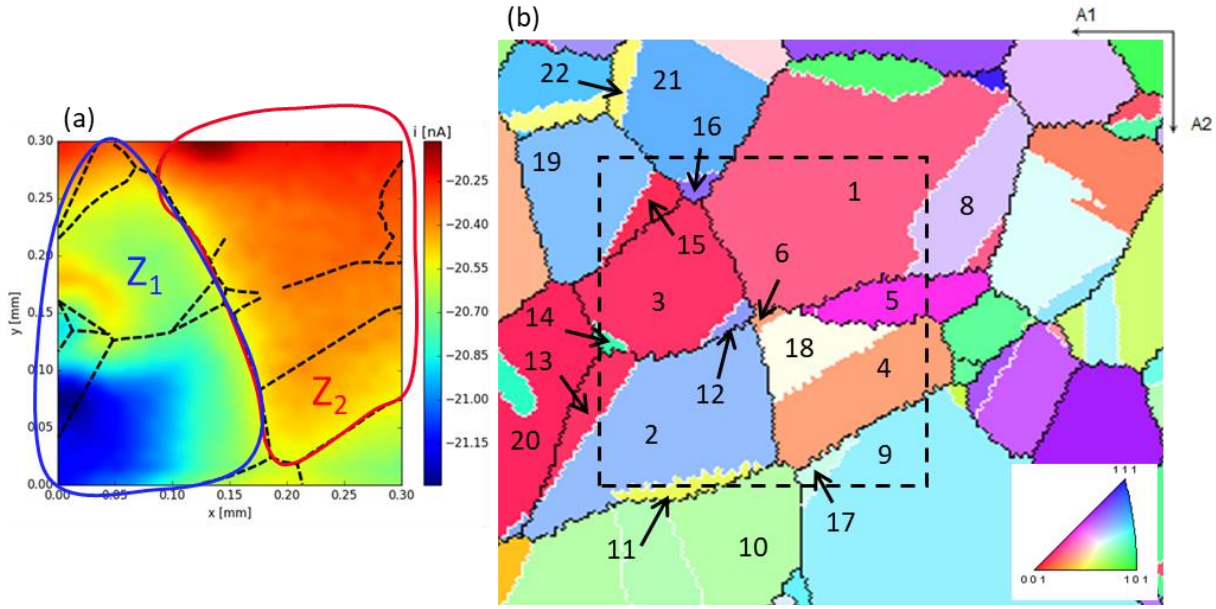


Figure 83 – (a) Cartographie SECM de la **Figure 82c**. Les zones de forte et faible réactivité sont désignées respectivement par Z_1 et Z_2. (b) Figure de pôles inverse associée à la cartographie SECM. La zone cartographiée par SECM est repérée (approximativement) par un cadre en tireté. Numérotation des grains.

B.2.1.1. Paramètre cristallographique

Le paramètre cristallographique est l'**angle Θ entre la normale à la surface de l'échantillon (ND) et l'une des trois familles de directions principales du cristal CFC** qui représente le grain : <001>, <101> et <111>, ainsi que cela est proposé par Schuh *et al.* [58].

Un exemple concret est présenté sur la **Figure 84** où, par commodité de dessin, la direction (ND) de l'échantillon est confondue avec la direction [001] du cristal. L'axe de la rotation entre les deux cristaux représentés est (ND), qui est l'axe choisi comme référence dans le repère de l'échantillon. L'angle $\Theta_{[001]}$ entre la direction [001] du cristal et la normale à la surface (ND) vaut 0° dans les deux cas. De la même façon, $\Theta_{[110]}$ vaut 90° et $\Theta_{[111]}$ vaut 45° pour les deux cristaux.

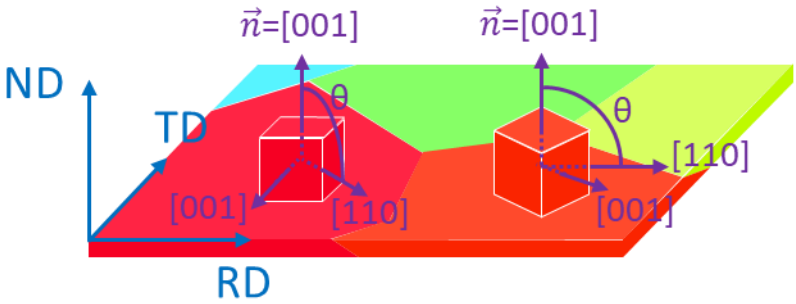


Figure 84 – Exemple de deux orientations équivalentes selon le paramètre cristallographique retenu. Les deux orientations sont obtenues par rotation de +45° autour de ND. Le repère (RD,TD,ND) est le repère de l'échantillon.

La valeur de l'angle entre (ND) et la direction principale [uvw] choisie est prise comme la plus faible (à l'image de la convention pour les désorientations entre grains). Sur l'exemple de la

Figure 84, on prendra $\Theta_{[100]}$ = 0° = $\Theta_{[001]}$ alors que géométriquement cet angle vaut 90°. Cette convention est rendue possible par les symétries du système cristallin : les directions [100] et [001] sont équivalentes. En généralisant, toutes les directions ([uvw], [vuw], [wvu]…) de la famille <uvw> sont équivalentes. La valeur minimale de Θ peut donc être attribuée à toute la famille de directions <uvw>. Elle sera appelée $\Theta_{<uvw>}$.

B.2.1.2. Paramètre électrochimique

Le paramètre électrochimique choisi est le **courant moyen mesuré au-dessus de chaque grain**. Etant donné que certains grains ont été très peu cartographiés par SECM (par exemple les grains 9 ou 10), il est difficile d'affirmer que le courant moyen mesuré sur une petite partie du grain est représentative. Le critère adopté est qu'au moins 60% de la surface du grain doit avoir été cartographiée par SECM. Les grains ne respectant pas ce critère sont exclus de l'analyse (grains 8, 9, 10, 19, 20 et 21). Le courant moyen en fonction de l'orientation du grain est représenté sur la **Figure 85** pour les grains respectant le critère proposé.

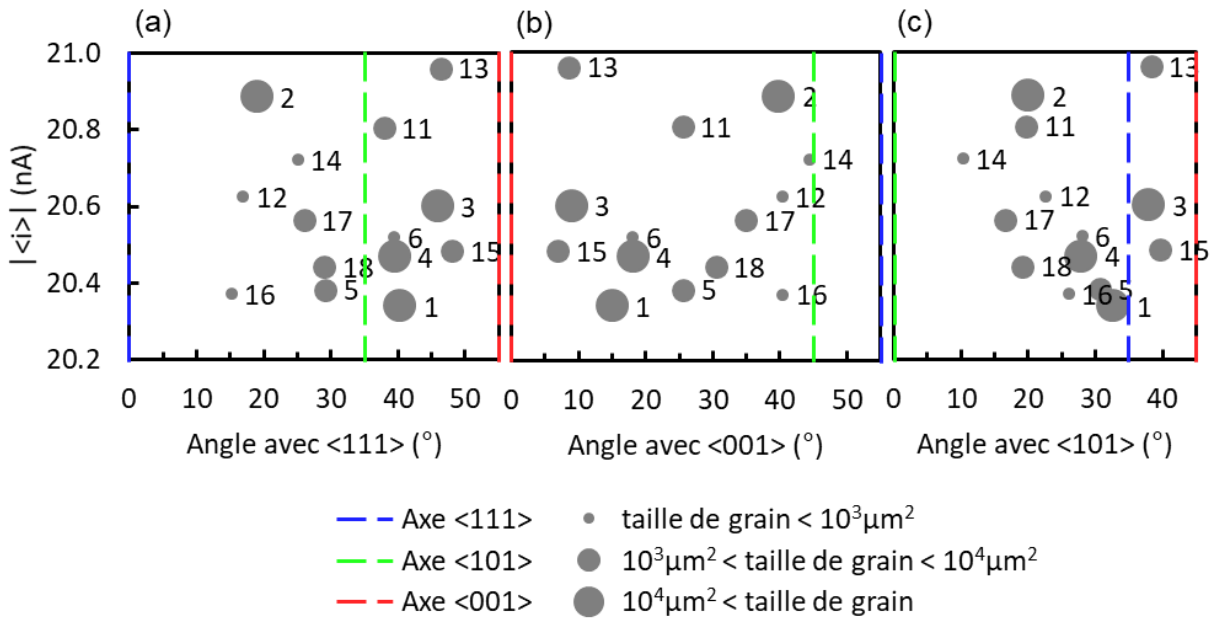


Figure 85 – Courant moyen en fonction de l'angle avec les trois directions principales du cristal CFC. Les grains sont triés selon leur taille.

La distribution de taille de grains est large sur la zone étudiée. Le courant moyen par grain présente une erreur plus grande pour les petits grains. La taille des grains est signalée sur la **Figure 85** par la taille du figuré. Toutefois, malgré cette distinction, **il n'est pas évident de dégager une tendance pour le courant moyen.** Par exemple, les grains 2 et 16 ont tous deux une orientation assez proche de {111} mais le premier présente l'un des courants moyens les plus forts, quand le second présente l'un des courants moyens les plus faibles.

Il est à noter que dans la zone étudiée, il n'y a aucun grain très proche de l'orientation {111} ou de l'orientation {101}, ce qui aurait peut-être facilité la lecture de ces résultats. La

dispersion des orientations rend malgré tout cet échantillon de surface plus représentatif qu'un monocristal orienté selon une direction avec de bas indices de Miller.

B.2.2. Discussion : Echelle des hétérogénéités de courant

Utiliser le courant moyen par grain revient à se placer à l'échelle du grain et à faire de lui l'unité de base de l'hétérogénéité de courant présente sur le matériau. Ceci constitue déjà une avancée et un **changement d'échelle** comparativement à des essais où le courant moyen sur l'échantillon est utilisé. Cependant, les cartographies présentées sur la **Figure 82** incitent à étoffer cette analyse.

B.2.2.1. Augmenter l'échelle : les effets de voisinage

Les hétérogénéités de réactivité ne correspondent pas exactement aux grains, mais plutôt à des ensembles de grains. Ainsi, la zone de forte réactivité de la cartographie de la **Figure 83**, Z_1, correspond à des orientations proches de {001} ou de {111}.

Lapeire *et al.* font état d'un **effet de voisinage** (« neighbouring effect ») sur du cuivre pur [49]. La dissolution du cuivre dans 0,1M NaCl, mesurée par AFM, est exacerbée lorsque des grains proches de {001} et de {111} sont voisins. La même équipe retrouve un résultat similaire en mesurant la réactivité par SECM en régime de dissolution active [73] : la réactivité des grains proches de {111} augmente lorsqu'ils sont voisins de grains proches de {001}. Un effet similaire pourrait expliquer la forte réactivité de la zone Z_1 dans notre cas, comparativement à la zone Z_2 pour laquelle tous les grains ont une orientation proche.

B.2.2.2. Diminuer l'échelle : les hétérogénéités intra-grain

A l'inverse, on peut aussi remarquer que **certains grains ne montrent pas un courant homogène sur toute leur surface**. C'est par exemple le cas pour le grain 3 (**Figure 83**). Ce fait est difficilement explicable alors que l'alliage étudié ne présente pas d'hétérogénéités de composition, de rugosité ou d'écrouissage de surface.

Une autre approche doit être employée pour la quantification, qui doit s'effectuer à une échelle encore plus petite. Les courbes d'approche constituent une solution, car elles sont réalisées à l'échelle de la sonde.

B.3. COURBES D'APPROCHE

B.3.1. Comparaison avec la cartographie

Des courbes d'approche sont réalisées à sept emplacements (A à G) matérialisés sur la **Figure 86**. Certains sont compris dans la cartographie présentée sur la **Figure 83**, d'autres non. Les courbes d'approche sont réalisées en polarisant successivement le substrat à six valeurs de potentiel, entre $0{,}32V_{ECS}$ et $0{,}40V_{ECS}$. Les mesures aux emplacements A à D sont réalisées en premier : pour chaque valeur de potentiel appliquée au substrat, les courbes d'approche sont

enregistrées à tous les emplacements. Les mesures sont ensuite réalisées aux emplacements E à G en suivant la même méthode.

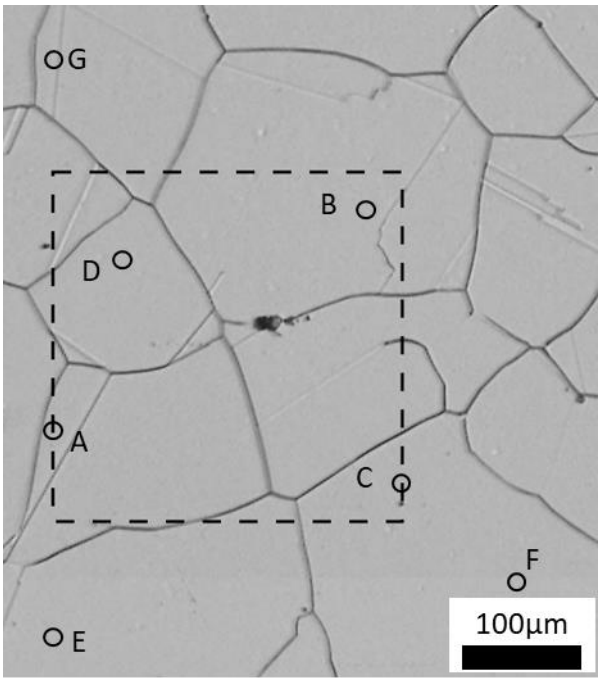


Figure 86 – Emplacement des courbes d'approche. Les points représentent, à l'échelle, la zone active de la sonde (diamètre 15µm) au-dessus de l'emplacement de la courbe d'approche. La zone cartographiée par SECM est représentée en tiretés.

Les courbes d'approche sont visibles sur la **Figure 87**. Le courant et la distance ont été normalisés (**Equations (13)** et **(14)**) et les courbes ont été modélisées (**Equation (22)**) selon le développement explicité dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4**) : il a été montré qu'il existait une relation entre le courant mesuré sur la sonde, la distance sonde-substrat et la constante cinétique de réaction du médiateur sur le substrat, cette dernière dépendant du potentiel. Plusieurs observations peuvent être faites de prime abord. Premièrement, la bonne superposition des points expérimentaux et du modèle montre que **la modélisation fonctionne bien sur toute la plage de mesure**. La procédure de modélisation est donc validée. Deuxièmement, le courant augmente avec la polarisation comme attendu. Troisièmement, deux points semblent plus réactifs que les autres (A et D). La localisation de ces deux points coïncide avec la zone de forte réactivité Z_1 identifiée sur la **Figure 83**.

Afin de comparer plus précisément les courbes d'approche et la cartographie SECM, les courbes d'approche réalisées à tous les emplacements au potentiel E_{app} = 0,32V_{ECS} correspondant à celui appliqué lors de la réalisation de la cartographie sont rassemblées sur la **Figure 88**. On voit qu'à une distance d_0 = 11µm, correspondant à L = 1,5, l'emplacement A est le plus réactif, suivi de l'emplacement D. Les autres emplacements sont indissociables. **L'ordre visible sur la cartographie est donc bien respecté**.

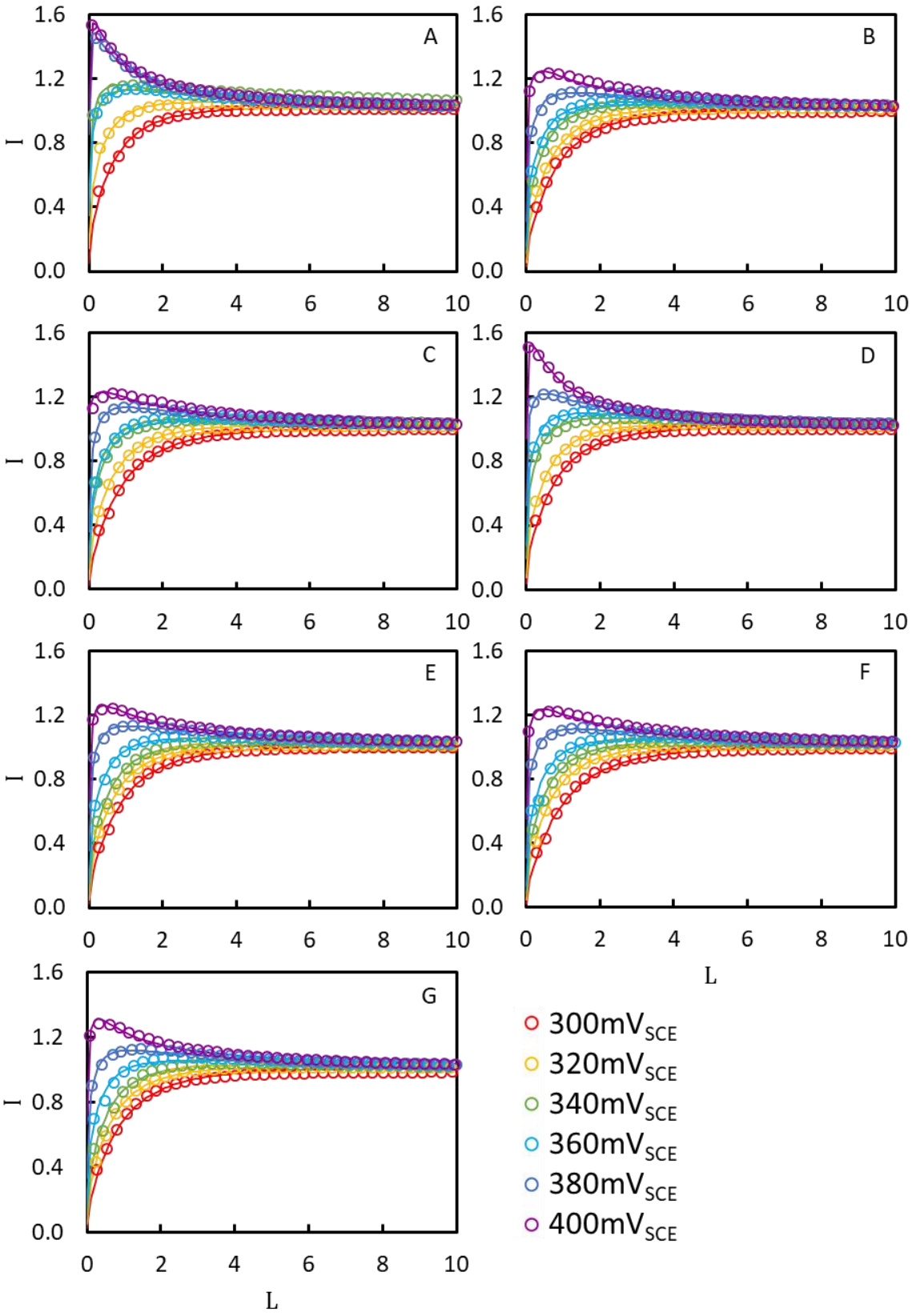


Figure 87 – Courbes d'approche (normalisées) sur les emplacements A à G. Les points représentent les données expérimentales, les lignes représentent les modélisations.

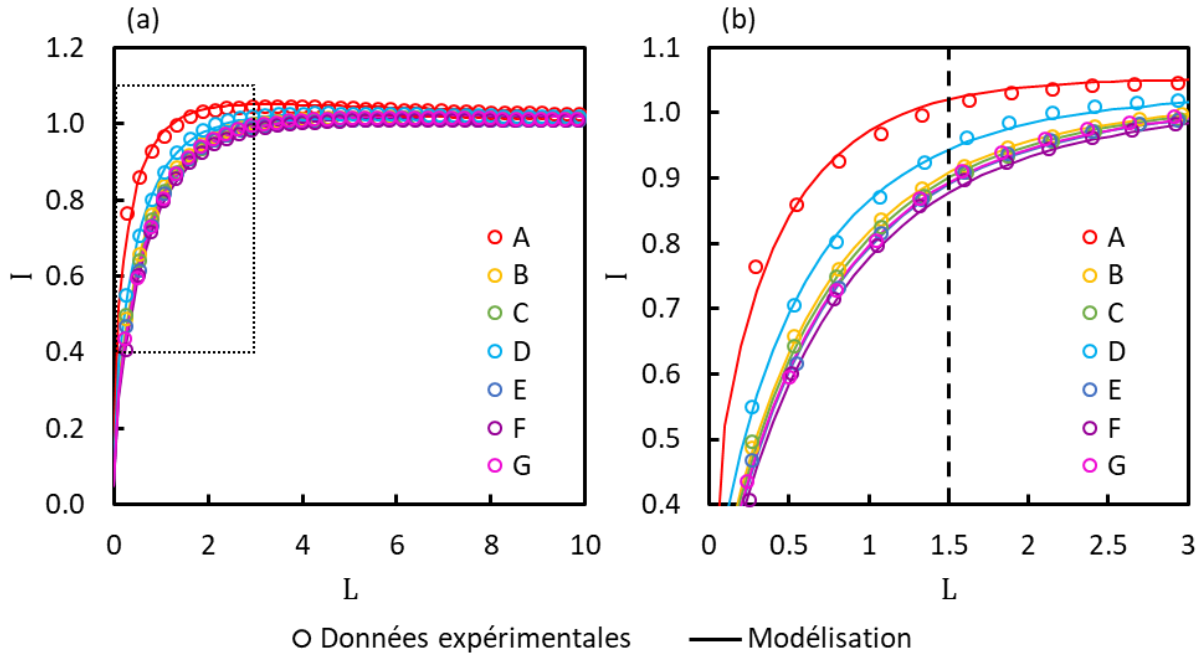


Figure 88 – (a) Courbes d'approches réalisées pour un potentiel appliqué au substrat E_{app}= 0,32V_{ECS}. La zone du graphique encadrée en pointillés est agrandie en (b).

B.3.2. Modélisation des courbes d'approche

Comme expliqué dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4**), la modélisation des courbes d'approche permet d'obtenir le paramètre κ (constante cinétique normalisée), lui-même permettant de remonter jusqu'à la constante cinétique k. Tracer k en fonction du potentiel appliqué au substrat (**Figure 89**) fait apparaître une relation linéaire donnée par l'**Equation (25)** (équation de Butler-Volmer). On retrouve bien une augmentation de la constante cinétique lorsque le potentiel croît. On trouve également que **les points A et D sont les plus réactifs** sur toute la plage de potentiel étudiée.

Le coefficient de détermination de la régression linéaire, ainsi que les valeurs de la constante cinétique intrinsèque (obtenue pour E_{app}= OCP) et du coefficient de transfert de charges (obtenu *via* la pente de la droite) sont retranscrits dans le **Tableau 10**. Il est possible de dégager plusieurs remarques. Premièrement, les paramètres k_{int} et α sont indépendants l'un de l'autre. Les emplacements D et E ont ainsi une cinétique différente alors que α_D et α_E sont sensiblement égaux. Deuxièmement, les valeurs sont dispersées : il y a un facteur 2 entre la valeur la plus élevée (A) et la plus faible (C) pour k_{int} et un facteur 1,5 pour α entre A et F. Troisièmement, **il existe bien une hétérogénéité à l'intérieur des grains** puisque les emplacements C et F, situés dans le même grain 9, ont une cinétique semblable mais des thermodynamiques différentes.

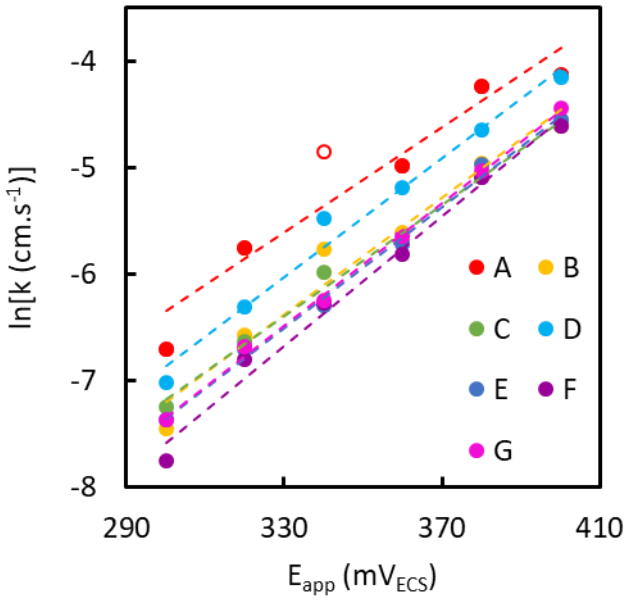


Figure 89 – Régression linéaire : relation entre la constante cinétique et le potentiel appliqué au substrat à chaque emplacement de mesure. Le cercle vide représente un point expérimental non pris en compte lors de la régression linéaire, car l'erreur sur la modélisation de la courbe d'approche était élevée.

Tableau 10 – Valeurs de la constante cinétique intrinsèque et du coefficient de transfert de charges issues de la régression linéaire (**Figure 89**). La numérotation des grains suit la **Figure 83**.

Emplacement de mesure	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Grain n°	13	1	9	3	10	9	22
k_{int} **(x10³ cm.s⁻¹)**	19,6	11,6	10,4	17,4	11,0	10,7	11,3
α **(T=20°C)**	0,35	0,31	0,34	0,29	0,28	0,23	0,27
R²	0,962	0,962	0,993	0,982	0,995	0,988	0,998

B.3.2.1. Effet du film passif

L'ordre de grandeur des valeurs obtenues peut être comparé à celui obtenu pour le système redox $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ sur un substrat de platine par des techniques d'analyse électrochimique plus conventionnelles : la voltammétrie cyclique sur électrode à disque tournant ou les mesures d'impédances. Randles et Somerton proposent une valeur de k = 0,13cm.s^{-1} dans 0,5M K_2SO_4 [177]. Avec NaCl comme sel de fond, Winkler obtient une valeur de $k_s = 0{,}18\text{cm.s}^{-1}$ par voltammétrie cyclique et 0,19cm.s^{-1} par FFT square-wave voltammetry sur une UME de 12,5µm de rayon [178]. Avec cette dernière technique, cet auteur donne également une valeur du coefficient de transfert de charges α de 0,55 [178], du même ordre que celles obtenues dans différents électrolytes par Jahn et Vielstich (α=0,56-0,61) [179] et dans 0,5M K_2SO_4 par Angell et Dickinson (α=0,5) [180]. Toutefois ces derniers auteurs trouvent une valeur de la constante cinétique plus basse (k_s = 0,02cm.s^{-1}) [180]. Le rôle joué par l'oxyde sur l'Alliage 600 est mis en évidence par une **constante cinétique au**

moins dix fois plus faible que sur le platine et un **coefficient de transfert de charges plus éloigné de l'idéalité** (α=0,5).

B.3.2.2. Comparaison avec d'autres matériaux passivés

Pour compléter cette analyse des valeurs brutes, il peut être intéressant de se positionner par rapport à des études SECM sur des matériaux similaires. Plusieurs écueils sont présents. Tout d'abord, très peu de résultats publiés font état d'une démarche similaire allant jusqu'à la quantification d'une constante cinétique intrinsèque au matériau et d'un coefficient α. Ces quelques études concernent certes des substrats similaires à celui utilisé pour cette thèse, mais peuvent avoir recours à des médiateurs différents. Ensuite, les auteurs ne calculent pas la constante cinétique intrinsèque mais la constante cinétique standard, ainsi que cela a été discuté dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4.2**). Etant donné l'amplitude de variation de la constante cinétique due à la forme exponentielle de la loi de Butler-Volmer, il n'est pas possible de comparer la constante cinétique intrinsèque et la constante cinétique standard, même sur un domaine de potentiel restreint comme celui de cette étude et même en terme d'ordre de grandeur. Comme les indications fournies par les études mentionnées ci-dessus ne permettaient pas de remonter à une constante cinétique intrinsèque, nous avons calculé une constante cinétique standard pour notre matériau. Cette grandeur est comprise entre 2×10^{-6} cm.s^{-1} et 2×10^{-5} cm.s^{-1} selon l'emplacement de mesure (respectivement F et A).

Les valeurs de la littérature sont rassemblées dans le **Tableau 11**. Les valeurs trouvées pour la constante cinétique sont **compatibles avec une réaction réalisée sur un film passif** tel qu'on peut le retrouver sur des aciers inoxydables. Notamment, l'étude de Sidane *et al.* [99], réalisée avec le même médiateur, fait état d'une constante cinétique similaire à celles reportées ici. En revanche, les valeurs du coefficient de transfert de charges sont plus élevées que toutes celles extrapolées à partir de mesures SECM et reportées dans la littérature.

Tableau 11 – Valeurs issues de la bibliographie pour la constante cinétique standard et le coefficient de transfert de charges, obtenues par modélisation de courbes d'approche SECM et régression linéaire.

Référence	Substrat	Médiateur	k^0 (cm/s)	α
Cette étude	Alliage base nickel A600	$Fe(CN)_6^{3-}$	2×10^{-6} – 2×10^{-5}	0,23-0,35
Sidane *et al.* [99]	Acier inoxydable 304L	$Fe(CN)_6^{3-}$	4×10^{-5}	0,15
Sun *et al.* [100]	Acier inoxydable T316	$Ru(NH)_6^{3+}$	$\approx10^{-3}$	0,15
De Assis *et al.* [72]	Acier inoxydable superduplex (austénite)	$FcMeOH^+$	9×10^{-4}	0,18
De Assis *et al.* [72]	Acier inoxydable superduplex (ferrite)	$FcMeOH^+$	1×10^{-3}	0,21

Il a été montré sur le chrome pur que la constante cinétique et le coefficient de transfert de charges augmentent lorsque l'épaisseur du film passif (composé d'oxyde de chrome) diminue, une explication proposée étant que la probabilité de passage d'un électron par effet tunnel augmente [181]. L'effet est similaire lorsque la densité de défauts dans le film augmente.

Les films passifs de l'Alliage 600 et d'un acier inoxydable tel que le 304L ont la même structure : une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'oxydes de fer et de nickel. Il paraît raisonnable d'essayer de les comparer pour essayer de comprendre si la cause des différences observées peut être due à un effet semblable à celui qui se produit sur le chrome pur.

L'épaisseur des films passifs formés sur ces deux classes d'alliages est proche et varie selon les études : autour de quelques nanomètres pour une formation à température ambiante [19,182–184]. La valeur exacte dépend des conditions de formation de l'oxyde. Des diagrammes Mott-Schottky réalisés par l'équipe de Da Cunha Belo *et al.* montrent une quantité de donneurs plus grande pour l'Alliage 600 que pour l'acier inoxydable 304 [27]. Le film passif formé sur l'Alliage 600 aurait donc un « effet barrière » moins fort que celui formé sur les aciers inoxydables car il comporterait davantage de défauts. Cette différence pourrait expliquer pourquoi le coefficient de transfert de charges est plus élevé sur l'Alliage 600 que sur l'acier inoxydable 304L de l'étude de Sidane *et al.* [99]. Le fait que la constante cinétique soit du même ordre de grandeur et non pas plus grande devrait dans ce cas être analysé en tenant compte de sa variabilité, visible sur l'Alliage 600 où différentes mesures ont été effectuées (**Tableau 11**).

B.3.3. Analyse suivant l'orientation cristallographique des grains

De même que pour l'étude du courant moyen présentée dans le **Paragraphe B.2.1**, le paramètre microstructural retenu est l'angle entre la normale à la surface du grain et l'une des trois directions de référence du cristal CFC. La **Figure 90** présente l'évolution de la constante cinétique intrinsèque et du coefficient de transfert de charges en fonction de cet angle.

Il peut tout d'abord être observé que la dispersion des valeurs de α, y compris au sein d'un même grain (emplacements C et F), ne permet pas de dégager une tendance nette. En revanche, la constante cinétique intrinsèque suit une tendance notable. Elle est **maximale pour les grains dont l'orientation est proche de {001}**, et décroît lorsque l'orientation se rapproche de {111} ou {101}.

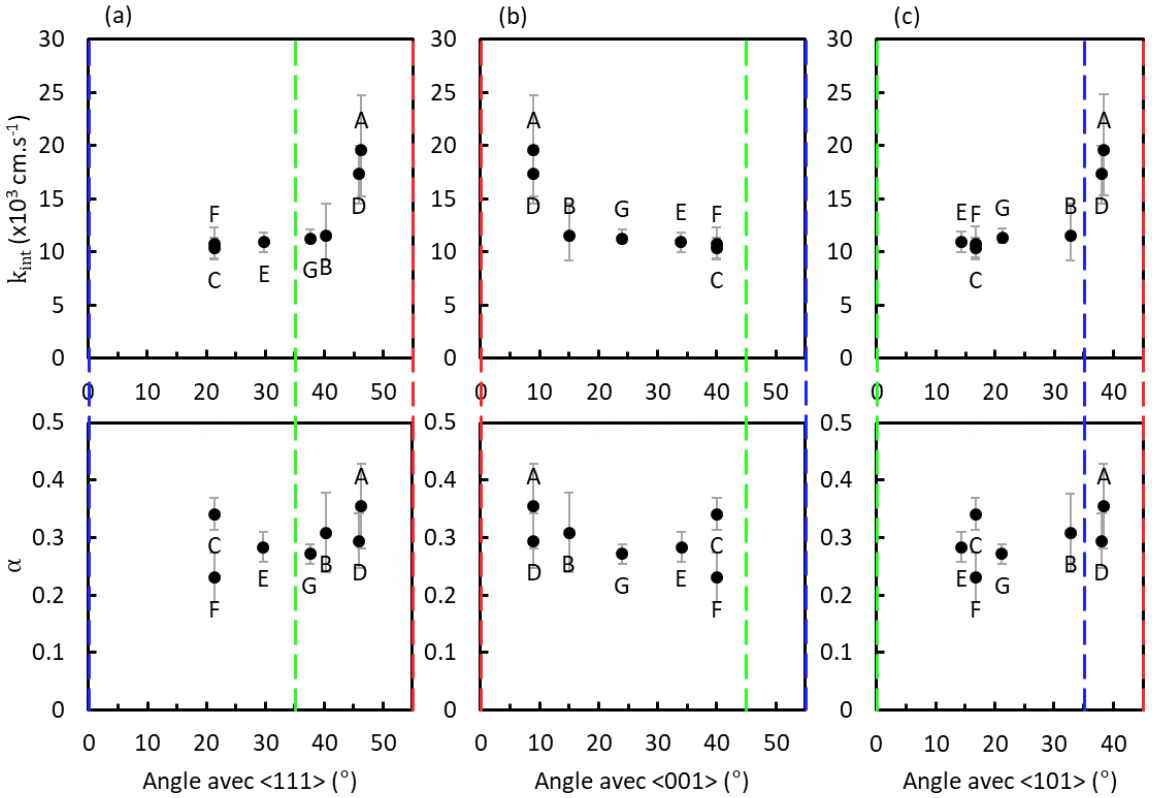


Figure 90 – Constante cinétique intrinsèque et coefficient de transfert de charges en fonction de l'orientation définie comme l'angle entre la normale au grain et la direction <111> (a), <001> (b), <101> (c). Les lignes colorées représentent les axes <111> (lignes bleues), <001> (lignes rouges) et <101> (lignes vertes). Les lettres A à G font référence aux noms des emplacements de mesure (voir **Figure 86**).

B.3.4. Discussion : Influence de l'orientation cristallographique

B.3.4.1. Densité de plans atomiques

Il a été vu dans le Chapitre I (**Paragraphe A.2.3.2**) que l'orientation cristallographique pouvait impacter la cinétique de dissolution ou d'oxydation. L'analyse proposée ci-dessus, selon l'orientation cristallographique du grain, a montré que les orientations proches de {001} étaient les plus réactives sur la plage d'orientations étudiée. C'est également ce qui ressort de l'étude de la dissolution de l'Alliage 600 par Schuh *et al.* (voir **Figure 9**) [58]. Ce résultat peut paraître contre-intuitif sur un alliage austénitique, car la réactivité est souvent corrélée à la densité atomique des plans : un plan plus dense étant plus stable, il est moins réactif [44]. L'ordre attendu pour la réactivité est donc : {111} < {001} < {101}. Or, dans les résultats de la **Figure 90**, les constantes cinétiques intrinsèques des orientations proches de {111} et {101} sont semblables.

Une première piste d'explication est que sur les six grains étudiés, les angles minimaux entre la normale et les directions <111>, <001> et <101> sont respectivement de 21°, 9° et 14°. **L'étude n'a donc pas été réalisée sur des orientations purement {111}, {001} ou {101}, mais**

bien sur des orientations à hauts indices de Miller, pour lesquels une contribution des trois orientations principales est attendue [10].

Une autre représentation possible des données de la **Figure 90** consiste à utiliser le triangle stéréographique standard, ainsi que cela est proposé sur la **Figure 91**. Il apparaît alors nettement que les grains étudiés présentent des orientations complexes et donc une structure en terrasses et en marches. Dans sa thèse, Hafida El Alami a calculé la densité de marches pour le nickel pur pour toutes les orientations du triangle standard [55]. En plaçant les sept emplacements sur son abaque, on trouve que les densités de marches suivent l'ordre suivant : A, D < B, G < E, C, F. Cet ordre est le même que celui de l'angle entre la normale au plan et la direction <001>. De ce fait, on trouve également une corrélation entre la constante cinétique intrinsèque et la densité de marches : les emplacements les plus réactifs sont ceux qui comportent le moins de marches et sont donc davantage proches d'une orientation idéale. Cette corrélation peut une fois de plus paraître contraire à l'intuition puisque les extrémités des marches forment théoriquement des sites de réactivité supérieure à cause de la coordinence qui y est moindre. Toutefois les mesures SECM ont été réalisées sur un alliage passivé et l'influence de la couche passive peut éventuellement contrebalancer celle des structures cristallines sous-jacentes. Par exemple, Seyeux *et al.* ont montré qu'une dissolution localisée du nickel pouvait s'amorcer sur les terrasses lorsque l'extrémité des marches est recouverte par de l'oxyde [185]. Cette **compétition entre réactivité et passivation** fait l'objet de la discussion qui suit.

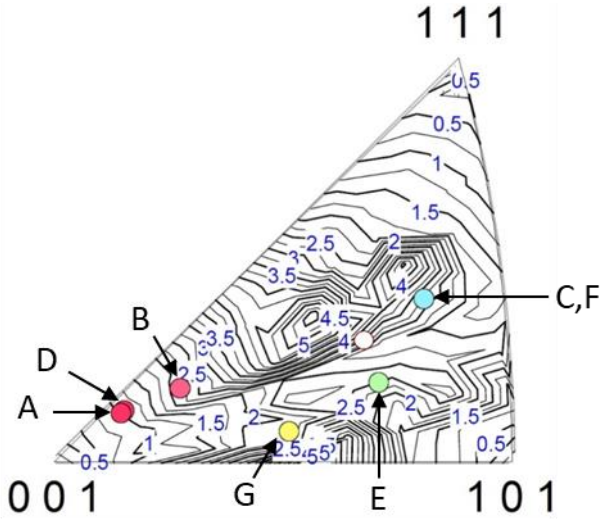


Figure 91 – Triangle stéréographique standard montrant l'ensemble des grains situés dans la cartographie SECM (voir **Figure 83**) superposé avec l'abaque des densités de marches adapté de [55].

B.3.4.2. Anisotropie du film passif

L'Alliage 600 étudié est passivé, ce qui signifie que le transfert de l'électron nécessaire à la réaction d'oxydation du médiateur a lieu à travers le film passif semiconducteur, et non pas directement entre les atomes métalliques et l'espèce en solution. Ce sont donc les propriétés du film passif qui sont testées. L'orientation cristallographique du grain de métal sous-jacent

joue bien un rôle, mais indirect : comme cela va être détaillé ci-dessous, **elle influe sur les propriétés de l'oxyde, ce qui cause les hétérogénéités de réactivité mesurées avec la SECM**.

B.3.4.2.1. Stabilité de l'orientation {111}

Les résultats obtenus par SECM sur du cuivre pur à l'état passif et après réduction cathodique du film passif sur deux grains respectivement proches de {111} et {100} montrent le même ordre de réactivité que dans notre étude : {111} < {001} (**Figure 14**). Martinez-Lombardia *et al.* notent que l'écart de courant entre {111} et {001} se réduit une fois l'oxyde retiré, ce qui montre bien une anisotropie du film d'oxyde sur ce matériau, qui-plus-est visible par SECM [73].

Le nickel pur étant un matériau modèle parmi les métaux CFC, ne formant qu'un seul oxyde, il existe de nombreuses études sur la formation et la croissance de NiO. Le lien entre l'orientation cristallographique du substrat de nickel et la croissance de l'oxyde a été prouvé, mais reste soumis aux conditions de formation de l'oxyde. A température ambiante et pour des temps d'oxydation très courts, l'épaisseur d'oxyde formé sur du nickel pur suit l'ordre suivant : {111} < {001} < {101}, soit l'ordre de stabilité des plans atomiques [65]. L'ordre change à haute température et devient {111} < {101} < {001} [68]. Dans des conditions similaires, les grains d'orientation proche de {111} forment également l'oxyde de plus faible épaisseur sur un superalliage Haynes 230 [67]. Il est remarquable que **l'orientation {111} reste la moins réactive** dans tous les cas.

B.3.4.2.2. Inhibition de l'orientation {101}

Il a été montré sur l'Alliage 22 (base nickel) que l'ordre de dissolution en milieu 1M HCl, pour lequel un film passif était présent, différait de celui trouvé en milieu 3M HCl, sans film passif (**Figure 9**) [57]. Dans le premier cas, la dissolution suivait un ordre équivalent à celui trouvé dans notre étude : {111} < {101} < {001}. Dans le second cas, la direction {101} devenait plus réactive, et l'ordre basculait : {111} < {001} < {101}, c'est-à-dire celui extrapolé de l'analyse liée à la densité atomique des plans. **L'oxyde inhiberait la réactivité de l'orientation {101} lors de la compétition entre dissolution du métal et croissance d'un oxyde protecteur**, les deux se produisant le plus favorablement sur les sites de plus forte réactivité [57]. Dans le même sens, l'étude d'alliages Ni-Cr a montré que la seule orientation capable de former un film passif stable en solution $NaCl$ acidifiée était {101} [59].

Il est possible d'établir un parallèle avec notre étude sur un substrat d'Alliage 600 passif : la présence d'un oxyde plus protecteur sur les grains dont l'orientation est proche de {101} limiterait leur réactivité, ce qui conduit à obtenir un maximum pour l'orientation {001}. L'orientation {111} reste la moins réactive, quelle que soit la qualité du film passif produit à sa surface.

B.3.4.2.3. Spécificités de l'Alliage 600

A partir du moment où le film passif est étudié, et non plus seulement la structure cristalline CFC sous-jacente, il faut prendre garde à ne pas extrapoler directement les résultats obtenus sur d'autres matériaux même très proches. Par exemple, la structure du film passif est différente entre le nickel pur et l'Alliage 600. Pour le nickel, le film passif est monocouche, composé uniquement de NiO, ce qui lui confère un caractère semiconducteur de type p. La présence de chrome et de fer dans l'Alliage 600 contribue à la formation d'une couche interne d'oxyde de chrome, semiconductrice de type n, et d'une couche externe d'oxydes de fer et de nickel, semiconductrice de type p. L'ensemble du film passif se comporte donc comme une hétérojonction p-n [22]. De ce point de vue, l'Alliage 600 est plus proche d'un acier inoxydable comme le 304 que du nickel pur [20,27].

Dans le cas de l'Alliage 600 étudié ici, **la SECM a mis en avant une hétérogénéité de réactivité mesurée à la surface du film passif**, révélant l'anisotropie des propriétés de celui-ci. Les résultats issus de la littérature laissent penser que **l'anisotropie de l'oxyde est due à l'orientation cristallographique des grains de métal**. Concernant la propriété du film passif qui est impactée par l'orientation cristallographique, causant l'hétérogénéité de réactivité, la comparaison effectuée entre l'Alliage 600 et l'acier inoxydable 304 dans le **Paragraphe B.3.2.2.** suggère qu'il s'agirait de l'épaisseur du film ou de sa structure : sa cristallinité et sa densité de défauts. Il serait instructif d'étudier ce point via une analyse de capacitance et une analyse Mott-Schottky locales, superposées à l'analyse cristallographique. Toutefois, la complexité de la mise en œuvre fait qu'il n'existe, à notre connaissance, aucune étude de ce type sur l'Alliage 600, et même peu d'études sur des matériaux modèles. De plus, les méthodes utilisées sont soit la microcellule [34,60], soit le masquage des grains adjacents [61,71], soit le recours à des monocristaux [69,186], ignorant de ce fait les couplages entre les différentes orientations. La spectroscopie d'impédances électrochimiques locale (LEIS) est une solution attrayante. Toutefois la résolution atteinte au laboratoire, de l'ordre du millimètre, n'est pas encore suffisante par rapport à la taille de grains de l'alliage. Le recours à la SECM en mode courant alternatif (AC-SECM), qui donne des informations similaires [187], permettrait peut-être d'atteindre la résolution souhaitée [188].

C. MESURES AUX JOINTS DE GRAINS

Cette partie présente d'autres résultats SECM obtenus sur le même échantillon après quelques jours de repos à l'air ambiant. Alors que les résultats présentés ci-dessus montrent que la réactivité des grains est d'ordre 1 par rapport à la réactivité des joints de grains, les résultats développés dans cette partie témoignent de l'effet inverse : les joints de grains présentent une réactivité suffisamment éloignée de celle des grains pour devenir visibles par SECM.

C.1. CARTOGRAPHIE SECM

Après l'obtention des cartographies SECM montrées dans la section précédente, l'échantillon a été laissé à l'air ambiant pendant douze jours. Il a ensuite été de nouveau observé par SECM, dans le même électrolyte : 0,5M K_2SO_4 + 0,01M $K_3Fe(CN)_6$. Les paramètres d'observation sont rassemblés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 – Conditions expérimentales d'acquisition de la cartographie SECM de la **Figure 92a**.

OCP (V_{ECS})	Δx = Δy (µm)	d_0 (µm)	E_{app} (V_{ECS})
0,27	10	10	0,35

La zone d'observation est différente de la précédente. La **Figure 92** présente la cartographie SECM obtenue, ainsi que la micrographie optique de la zone étudiée. La superposition des deux, sur la **Figure 92c**, confirme que **les zones de plus forte réactivité sont associées aux joints de grains**. Toutefois, tous les joints de grains ne sont pas visibles par SECM. Les grains présentent tous une réactivité similaire, contrairement aux observations présentées dans le **Paragraphe B**.

Deux scanlines extraites de la cartographie sont représentées : il est à noter que si le maximum de réactivité correspond bien au joint de grain, **la zone réactive est très large par rapport au joint de grains**. Cette zone mesure 50-70µm.

La **Figure 93a** montre la figure de pôles inverse, obtenue par EBSD, de la zone déjà cartographiée par SECM. Des cartographies avec un pas plus fin ont été réalisées dans les zones comportant de petites macles. D'après cette figure et la **Figure 92**, l'orientation des grains n'est plus un facteur d'ordre 1 pour expliquer la cartographie de réactivité. Les grains d'orientation {111} ou {101} ne sont pas moins réactifs que les grains d'orientation {001} comme cela avait été montré dans le **Paragraphe B.3.3**. La zone comportant des grains voisins d'orientation {111} et {001} ne montre pas non plus de couplage du même type que l'effet de « voisinage » développé dans le **Paragraphe B.2.2.1**.

En revanche, la cartographie de la **Figure 94** montre que **la nature des joints de grains pourrait être d'ordre 1 pour expliquer les hétérogénéités de réactivité**. Les CSL Σ3 ne sont en effet pas visibles par SECM, contrairement aux joints de grains non coïncidents (RAGB et LAGB) et aux CSL Σ>3. Ces résultats font écho à ceux trouvés lors de l'étude de l'effet de l'attaque

anodique (**Paragraphe A.2.1**) et ceux issus de la littérature : les parois de macles sont des joints de grains de faible énergie, donc stables et peu réactifs.

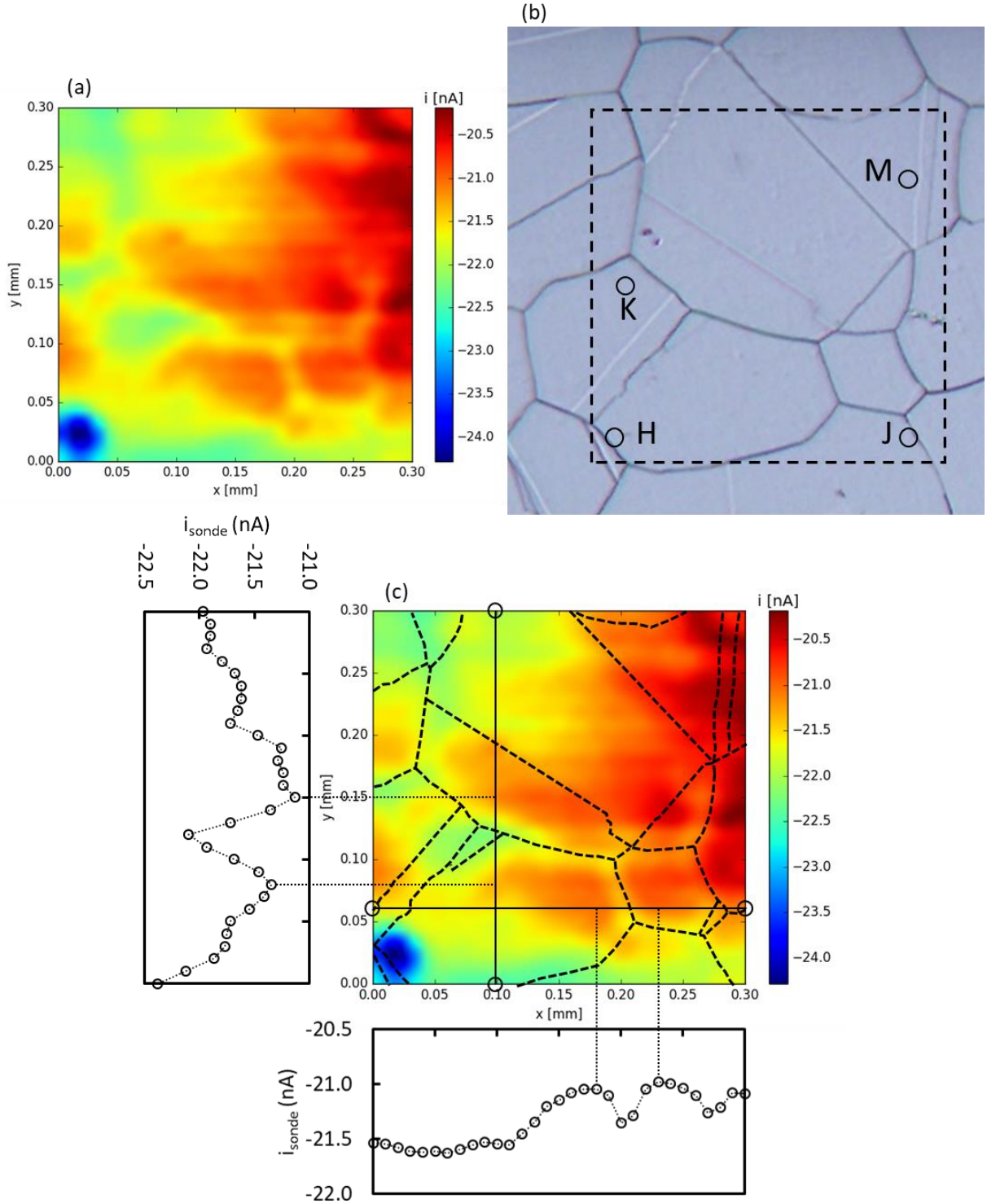


Figure 92 – (a) Cartographie SECM. (b) Micrographie optique de la même zone et emplacement des courbes d'approche. (c) Superposition : les joints de grains visibles au microscope optique ont été repassés en noir. Deux scanlines extraites de la cartographie ont été dessinées.

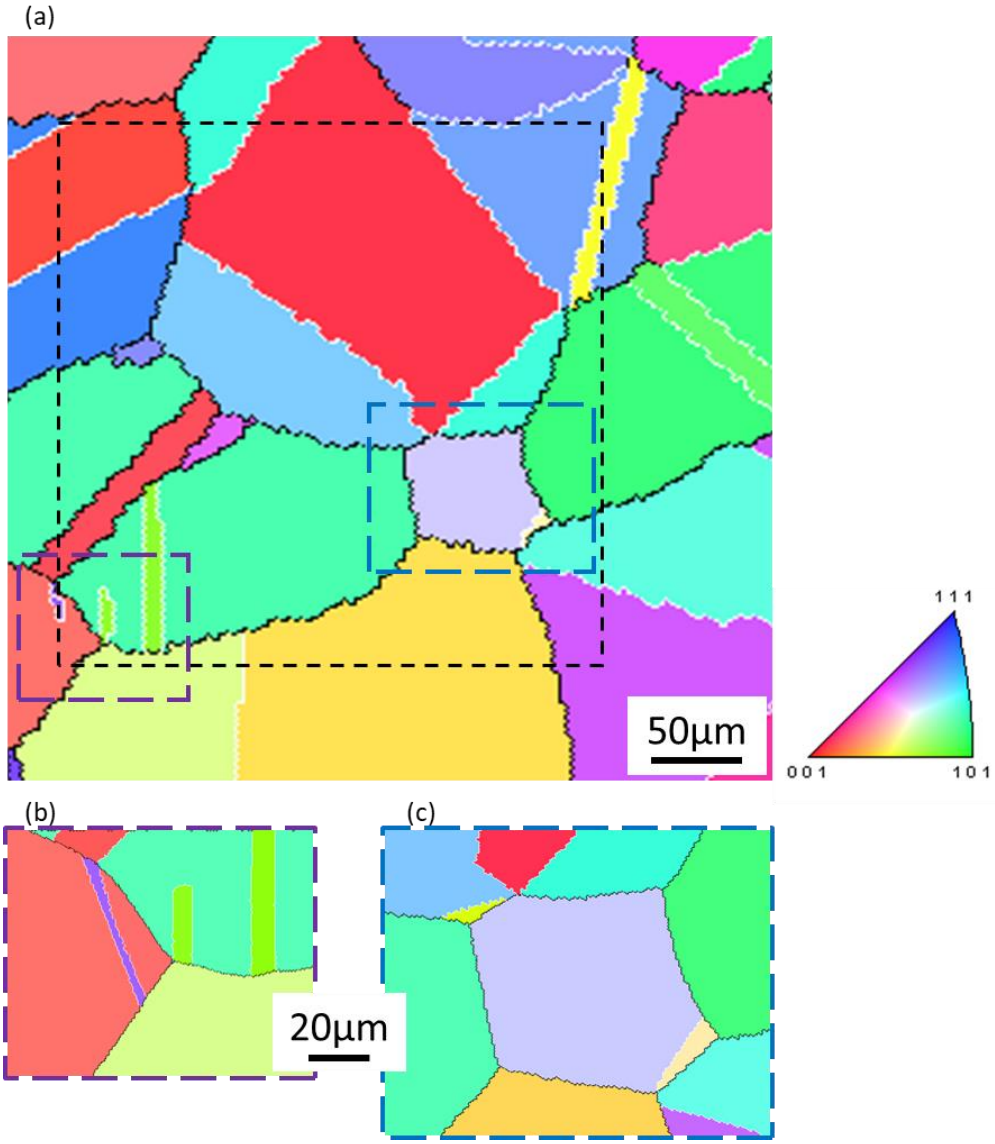


Figure 93 – (a) Figure de pôles inverse (EBSD), pas = 4µm. La zone cartographiée par SECM (**Figure 92**) est indiquée (approximativement) par le cadre noir. (b) et (c) Figures de pôles inverses (EBSD), pas = 0,6µm et 1µm respectivement, correspondant aux zones encadrées sur la cartographie (a).

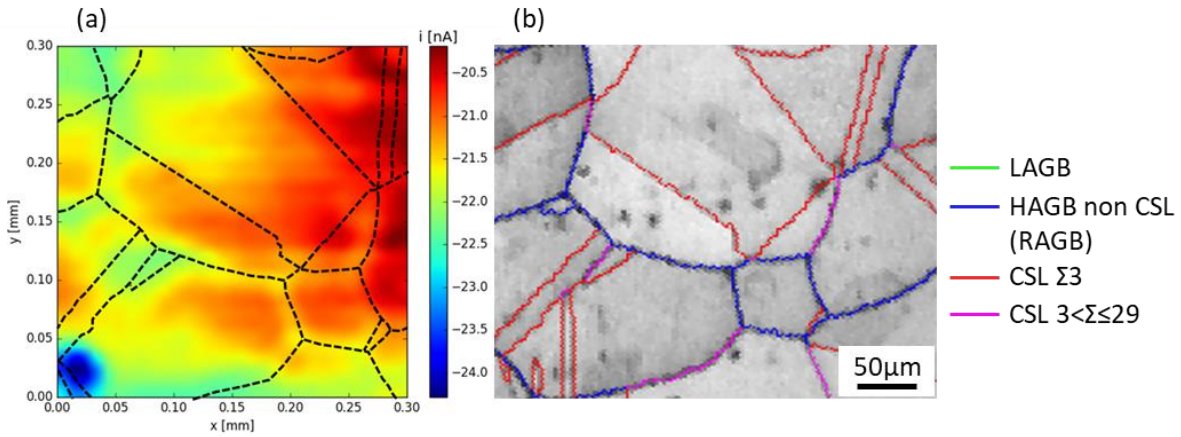


Figure 94 – (a) Cartographie SECM et micrographie optique superposées. (b) Nature des joints de grains superposée à la cartographie d'indice de qualité (EBSD).

C.2. COURBES D'APPROCHE

Quatre emplacements ont été choisis sur cette zone d'observation pour réaliser des courbes d'approche. La **Figure 92** montre leur localisation et la **Figure 95** montre les courbes d'approche obtenues, après modélisation (toujours suivant le modèle développé dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.4.2**), pour des valeurs de potentiel entre E_{app} = 0,25V_{ECS} et 0,41V_{ECS}. La bonne superposition des courbes théoriques avec les points expérimentaux démontre là encore que la modélisation fonctionne bien.

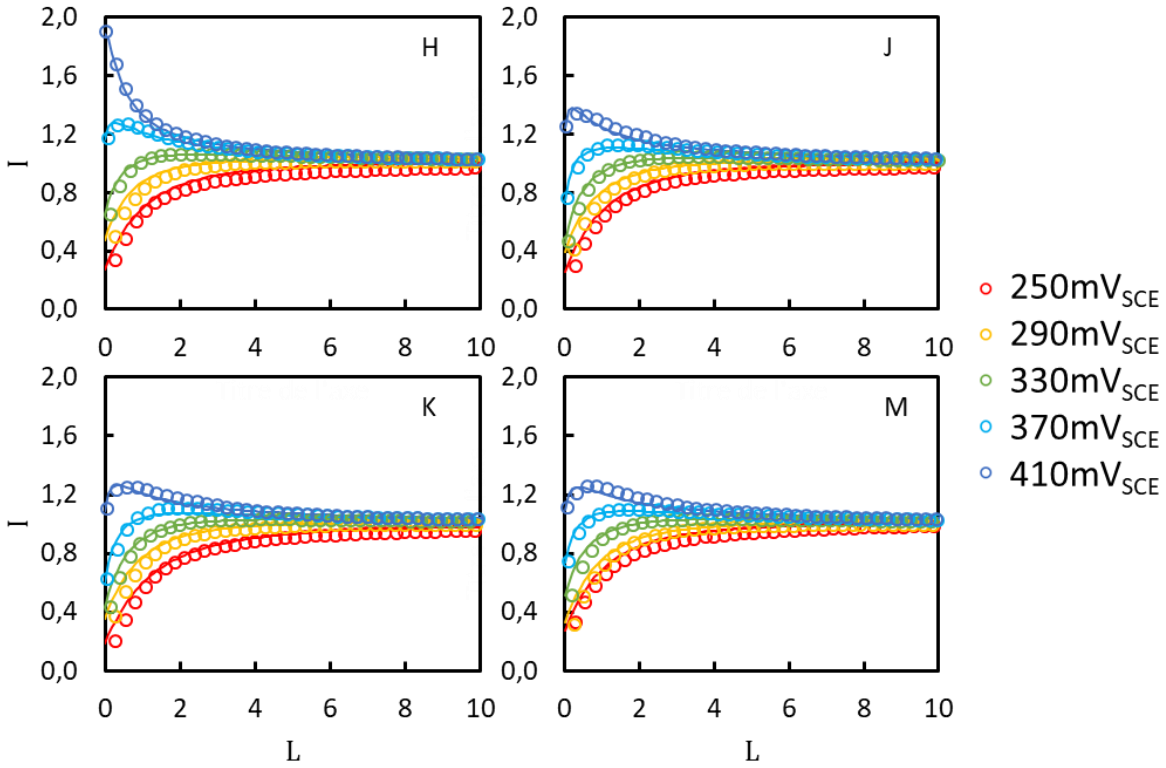


Figure 95 – Courbes d'approche normalisées aux quatre emplacements localisés sur la **Figure 92**. Seules cinq valeurs de potentiel sont montrées (sur un total de neuf). Les points sont les données expérimentales, les courbes représentent la modélisation.

Les courbes d'approche sont indiscernables aux emplacements K et M. Le point J montre une réactivité légèrement supérieure. Seul le point H montre une réactivité très différente et bien supérieure, comme cela avait été observé sur la cartographie de la **Figure 92a**.

A partir de la modélisation des courbes d'approche, il est encore une fois possible d'extraire la constante cinétique. La **Figure 96**, qui représente l'évolution de la constante cinétique en fonction du potentiel appliqué au substrat, confirme l'ordre de réactivité déduit des courbes d'approche. L'emplacement H se détache des trois autres, et l'emplacement J montre une réactivité un peu supérieure à K et M qui se confondent. Les mesures ont été réalisées sur une plus grande plage de potentiel que dans le **Paragraphe B**. Il apparaît que le domaine de linéarité est limité, et qu'il n'est pas le même pour tous les emplacements. Ainsi, les mesures s'écartent de la linéarité en-dessous de 0,29V_{ECS} pour les emplacements J et K, et au-dessus

de 0,39V_{ECS} pour l'emplacement H. La linéarité est respectée sur tout le domaine pour l'emplacement M.

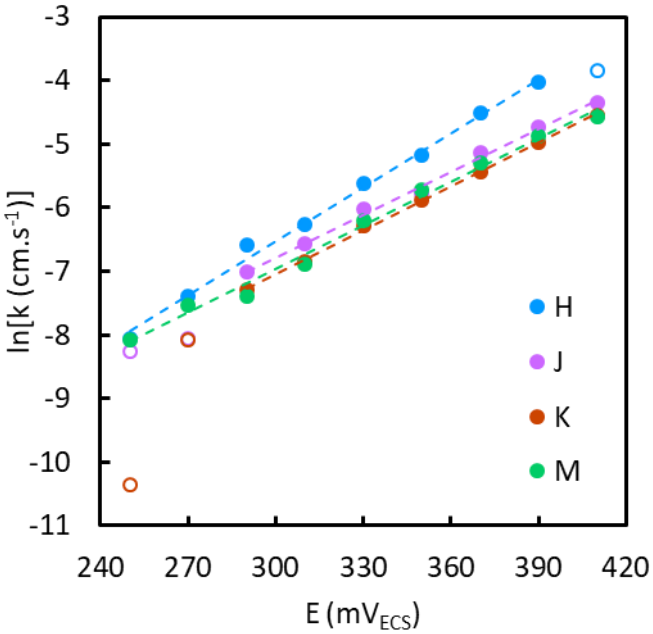


Figure 96 – Relation entre la constante cinétique et le potentiel appliqué au substrat à chaque emplacement de mesure. Les points vides n'ont pas été utilisés pour la régression linéaire.

Les valeurs issues de la régression linéaire (**Equation (25)**) sont rassemblées dans le **Tableau 13**. Les constantes cinétiques intrinsèques obtenues se situent presque deux ordres de grandeur en dessous de celles du **Tableau 10**. Cela est principalement dû au fait que le potentiel de circuit ouvert, pour lequel sont calculées ces valeurs, est plus faible pour cette cartographie (0,27V_{ECS} contre 0,40V_{ECS} précédemment). En effet, autour de 0,40V_{ECS}, les valeurs de constantes cinétiques sont comparables entre les deux cartographies (**Figure 89** et **Figure 96**). C'est également cette différence de potentiel qui explique que les valeurs de la constante cinétique intrinsèque soient si proches entre les différents emplacements. La cartographie de la **Figure 92** a été tracée en appliquant un potentiel de 0,35V_{ECS}, pour lequel les différences de constante cinétique sont plus fortes du fait de la pente (**Figure 96**).

Concernant le coefficient de transfert de charges, la valeur à l'emplacement H est semblable à celles répertoriées dans le **Tableau 10**. En revanche, les valeurs pour les trois autres emplacements, qui sont similaires entre elles, sont plus élevées que précédemment.

Tableau 13 – Valeurs de la constante cinétique intrinsèque et du coefficient de transfert de charges issues de la régression linéaire (**Figure 96**).

Emplacement de mesure	**H**	**J**	**K**	**M**
k_{int} **(x10^4 cm.s^{-1})**	6,30	5,81	4,34	4,73
α **(T=20°C)**	0,29	0,43	0,42	0,42
R²	0,994	0,995	0,999	0,991

Il est difficile d'attribuer avec certitude une orientation cristallographique aux différents emplacements car ils sont tous très proches de joints de grains (**Figure 92** et **Figure 93**). Il est

par ailleurs possible d'analyser la nature du joint de grains en question, tout en gardant en mémoire que, du fait du diamètre de la sonde, il est compliqué d'attribuer exactement une courbe d'approche à un joint de grains même lorsque la sonde en est très proche. La nature des joints de grains est différente pour les emplacements J, K et M : J et K sont proches d'un RAGB, tandis que M est proche d'un joint de grains CSL Σ3 (**Figure 94**). L'emplacement H est quant à lui situé dans une zone plus complexe comportant un RAGB et deux macles (**Figure 93b**). **L'orientation cristallographique ne semble donc pas suffire à expliquer la réactivité similaire observée entre J, K et M ; ou la réactivité plus élevée de l'emplacement H**.

C.3. DISCUSSION

Il est frappant de constater que les résultats montrés dans le **Paragraphe B** font état d'hétérogénéités de réactivité entre des grains ou des groupes de grains, sans intervention des joints de grains, alors que les résultats qui viennent d'être présentés montrent au contraire des pics de réactivité aux joints de grains. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence majeure entre les deux cartographies.

C.3.1. Effet du temps

Tout d'abord, il faut tenir compte de l'**évolution de la couche d'oxyde dans le temps**. L'échantillon est tour à tour immergé et laissé à l'air libre. De ce fait, le film passif a pu croître et s'homogénéiser entre les grains. Comme mentionné au Chapitre I (**Paragraphe A.2.3.2.3**), Bonfrisco et Frary ont observé que l'effet de l'orientation cristallographique des grains s'amenuisait avec le temps d'exposition dans le cas d'un oxyde généré à haute température sur du nickel pur (**Figure 12**) [68].

Si le film passif s'est homogénéisé avec le temps sur les grains quelle que soit leur orientation cristallographique, alors la principale hétérogénéité dans l'échantillon se trouverait alors aux joints de grains. L'ordre 1 d'hétérogénéité ne serait plus constitué par l'anisotropie cristallographique entre les grains, mais par les principaux défauts microstructuraux, les joints de grains.

C.3.2. Effets de la microstructure aux joints de grains

Une fois admis que les grains sont tous homogènes après quelques jours, la question devient : pourquoi les joints de grains sont-ils plus réactifs que les grains ? La réactivité exacerbée aux joints de grains peut avoir plusieurs causes, lesquelles peuvent s'additionner. Il peut s'agir d'un **effet géométrique dû à l'attaque** : la solution est plus confinée dans les joints de grains et se renouvelle moins facilement. Il peut donc y avoir des gradients de concentration. Les joints de grains les moins réactifs sur la cartographie sont en effet les joints CSL Σ3, qui sont aussi les moins creusés par l'attaque (**Paragraphe A.2.1**). Toutefois cette explication ne rend pas compte de la largeur de la zone réactive autour du joint de grains (50-

70µm). Il est de plus difficilement explicable que de tels effets de gradient n'aient pas été présents dès les premières mesures et donc sur la cartographie de la **Figure 82**.

Une autre explication résiderait dans la présence de **gradients de composition entre grains et joints de grains**, dans le cas où l'attaque anodique aurait dissous sélectivement un élément. Dans ce cas, l'oxyde formé aux joints de grains serait très différent de celui formé sur les grains (ce dernier s'étant donc homogénéisé avec le temps). Moins protecteur, il conduirait à une réactivité supérieure aux joints de grains par rapport aux grains. Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses au ToF-SIMS ont été réalisées sur un échantillon préparé selon le même protocole que l'échantillon étudié dans ce chapitre. Les cartographies obtenues pour les trois principaux éléments d'alliage (Ni, Cr et Fe) en extrême surface et après un décapage aux ions pendant environ 700s (soit à environ 700nm de profondeur) sont données sur la **Figure 97**. **Aucune ségrégation en élément d'alliage n'est visible au niveau des joints de grains**, quelle que soit la nature du joint de grains en question (le contraste visible en profondeur est un contraste cristallographique révélé par le décapage aux ions [1,189]).

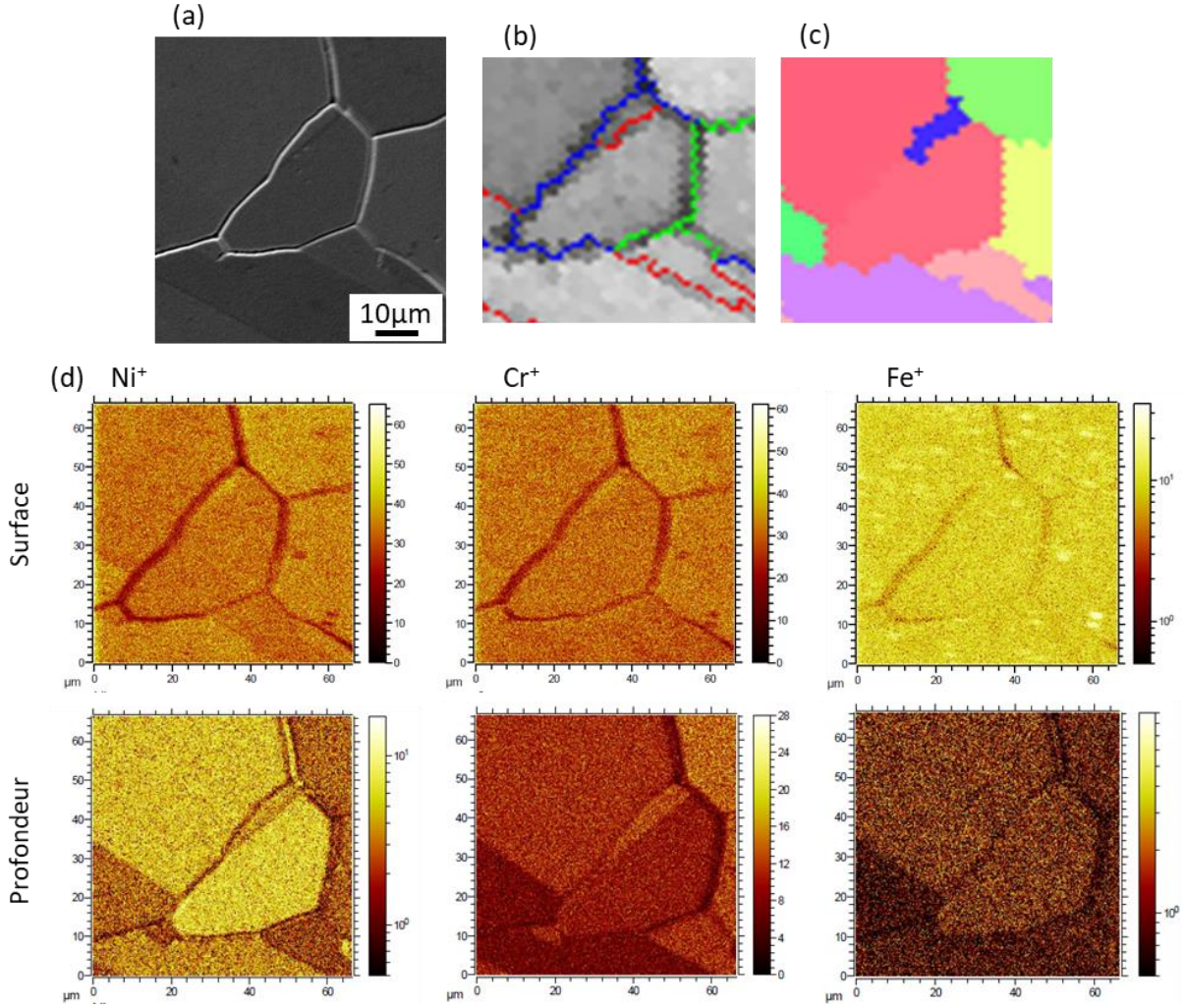


Figure 97 – (a), (b) et (c) Micrographie MEB et cartographies EBSD associées, respectivement nature des joints de grains et orientation cristallographique. (d) Cartographies élémentaires obtenues par ToF-SIMS en extrême surface et après décapage ionique d'environ 700nm de profondeur (en nombre de coups, après binning de 4px).

Un effet de l'attaque semble toutefois se révéler lorsque l'élément cartographié est l'oxygène (**Figure 98**). Il apparaît ainsi que l'oxygène et les composés oxydés sont émis préférentiellement au niveau des joints de grains sur un échantillon attaqué, mais pas sur un échantillon non attaqué. On observe également que les oxydes de nickel et de chrome ne sont pas émis depuis les mêmes joints de grains. En particulier, les parois de macle semblent émettre moins d'oxydes de chrome, mais émettent des oxydes de nickel. Il est néanmoins compliqué de tirer des conclusions plus précises car les pics d'émission au niveau des joints de grains peuvent aussi être liés au relief créé par l'attaque.

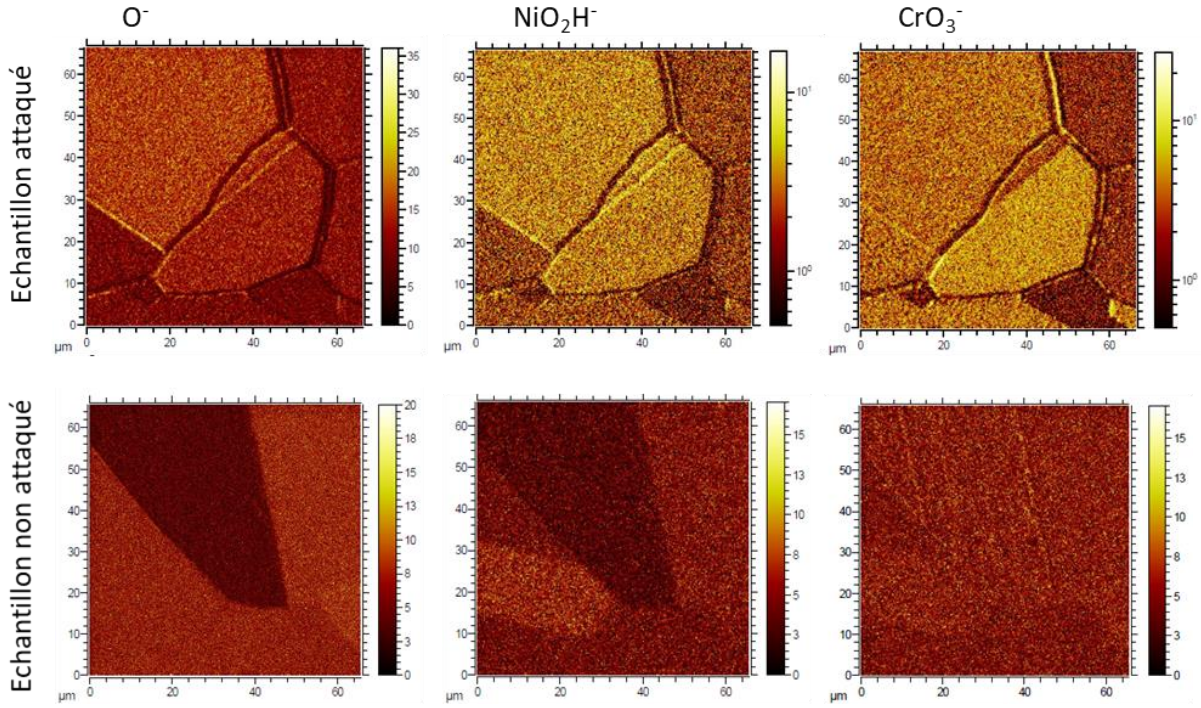


Figure 98 – Comparaison entre un échantillon attaqué et un échantillon non attaqué. Cartographies obtenues en ToF-SIMS après décapage ionique d'environ 700nm et 400nm de profondeur, respectivement (en nombre de coups, après binning de 4px).

C.3.3. Effet du potentiel

Enfin, il faut également noter que **les différentes cartographies n'ont pas été réalisées avec la même surtension**. Pour les résultats présentés dans le **Paragraphe B.2**, le potentiel appliqué était de 0,32V_{ECS} pour un potentiel de circuit ouvert de 0,40V_{ECS} (**Tableau 9**). Pour les résultats présentés dans le **Paragraphe C.1**, le potentiel appliqué était de 0,35V_{ECS} pour un potentiel de circuit ouvert de 0,27V_{ECS}. Il est donc possible que les mécanismes révélés dans chacun des deux cas soient différents. A titre de comparaison, une cartographie de la même zone que celle représentée sur la **Figure 92** a été tracée pour E_{app} = 0,25V_{ECS} (**Figure 99**). On retrouve le point H, qui constitue là aussi un pic de réactivité, mais ni les joints de grains ni les grains ne sont visibles.

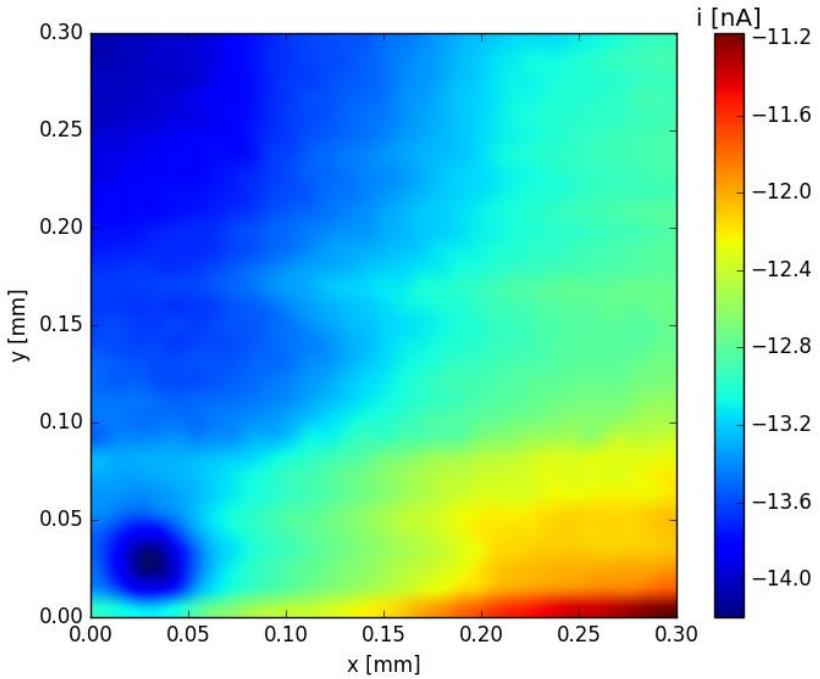


Figure 99 – Cartographie SECM de la zone représentée sur la **Figure 92**, E_{app} = 0,25V_{ECS}.

D. RÉSUMÉ DU CHAPITRE

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre permet de démontrer la finesse de mesure qui peut être atteinte avec un microscope électrochimique à balayage et tout l'intérêt de l'utilisation de cette technique pour étudier le couplage entre microstructure et réactivité. Nous avons toutefois tenu à rappeler les limitations de la technique SECM avant même de présenter les résultats obtenus : du fait de sa sensibilité à la distance sonde-substrat, il est essentiel de contrôler la topographie du substrat. L'AFM est ainsi un complément avantageux des mesures SECM du fait de l'échelle de mesure qui peut être atteinte.

En plus de cartographies précises montrant les hétérogénéités de réactivité existant à la surface du film passif de l'Alliage 600, le recours aux courbes d'approche, encore trop souvent absentes de ce type d'études, a permis de **quantifier ces hétérogénéités**. Un paramètre cinétique, la constante cinétique intrinsèque, ainsi qu'un paramètre thermodynamique, le coefficient de transfert de charges, ont été extraits et comparés entre les différentes orientations cristallographiques.

Les résultats obtenus par SECM sont bien révélateurs d'une réactivité différente selon les orientations cristallographiques, mesurée sur le film passif. **Il est apparu que l'oxyde présent sur l'orientation {001} était le plus réactif**, confirmant ainsi la tendance observée pour la dissolution de l'Alliage 600 [58]. Le fait de retrouver une tendance similaire est prometteur, car la technique SECM telle qu'elle est utilisée ici étudie la réaction d'oxydo-réduction du médiateur et non directement la réaction d'oxydation ou de dissolution de l'alliage.

Il a également été montré que **l'évolution du film passif au cours du temps était visible par SECM**, puisque la croissance de l'oxyde conduit à une homogénéisation de la réactivité sur les grains. L'hétérogénéité d'ordre 1 n'est alors plus d'un grain à l'autre mais entre grains et joints de grains. Une correspondance entre la nature des joints de grains et leur réactivité a été proposée : un courant SECM plus faible est mesuré à l'aplomb des parois de macles Σ3, dont la stabilité est connue, qu'au-dessus des autres types de joints de grains. Ces mesures *in situ* ont été corroborées par l'étude de la dissolution intergranulaire sélective, car les Σ3 sont également les seuls joints de grains qui ne sont pas creusés lors d'une attaque anodique.

Chapitre IV

INTERACTIONS MÉCANIQUE – RÉACTIVITÉ

Nous venons de voir dans le **Chapitre III** que la microstructure, en l'absence de toute sollicitation mécanique, présentait des hétérogénéités suffisantes pour causer des hétérogénéités de réactivité mesurables, à condition d'opter pour une technique électrochimique locale comme la SECM. Ces hétérogénéités microstructurales sont les différentes orientations cristallographiques exposées à la surface du matériau ainsi que l'émergence des joints de grains. **Lors de l'application d'une sollicitation mécanique,** même si le chargement est simple (traction simple), ces hétérogénéités microstructurales vont causer l'**apparition d'hétérogénéités des champs mécaniques** : la déformation locale du fait de la plus ou moins grande facilité qu'aura un grain à suivre le chargement imposé, et la contrainte locale du fait des incompatibilités de déformation notamment au passage des joints de grains.

Ce chapitre déroule la méthodologie développée au Chapitre II (**Paragraphe C**), en utilisant notamment le montage *in situ* qui y est présenté, dans le but de recouper et de corréler les informations de microstructure, de réactivité et de champs mécaniques. Deux types d'essais sont réalisés. Pour le premier essai, l'éprouvette subit un chargement dans le domaine plastique. La contribution de la déformation plastique (dislocations et création de rugosité) s'additionne donc à celle de la contrainte appliquée. Pour le second essai, l'éprouvette est pré-déformée par traction simple et polie avant l'essai en lui-même, qui consiste en une traction simple dans le domaine élastique seulement. La contribution de la rugosité issue de la déformation plastique est donc supprimée. De plus, la comparaison entre l'état pré-déformé et l'état pré-déformé sous chargement permet de discriminer le rôle de la contrainte, dans le même état d'esprit que les essais réalisés par David Large pendant sa thèse [110].

Malgré le potentiel de la technique SECM, la complexité de mise en œuvre d'un essai sous chargement avec suivi électrochimique *in situ* fait qu'on ne recense que quelques publications, soit avec des cartographies [101], soit avec des courbes d'approche permettant une quantification de l'évolution de la réactivité du matériau avec l'application de la sollicitation [99,100]. Le calcul par éléments finis des champs mécaniques locaux, qui s'inspire des méthodes récemment utilisées pour les études d'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte [129], constitue une avancée par rapport à ces travaux. Il a été souligné dans le **Chapitre I** que de nombreuses études se placent à une échelle mixte : malgré l'utilisation de techniques électrochimiques locales, l'information mécanique utilisée est souvent la déformation ou la contrainte globale sur l'éprouvette. Le calcul des champs mécaniques locaux, tout comme leur obtention par des techniques expérimentales, permet de comparer des informations à l'échelle microstructurale, ce qui est indispensable pour comprendre le rôle des hétérogénéités mentionnées ci-dessus.

A. SOLLICITATION MÉCANIQUE DANS LE DOMAINE PLASTIQUE

Ce paragraphe présente le premier essai réalisé en électrochimie locale avec application d'une sollicitation mécanique de type traction simple. L'objectif de cet essai est de montrer l'influence du niveau de contrainte appliqué. Après une description de la démarche de l'essai et des conditions expérimentales, les résultats obtenus sur les différents paliers de contrainte seront exposés. Nous verrons que la création de rugosité induite par la déformation plastique interfère avec l'information de réactivité intrinsèque du matériau.

A.1. DÉMARCHE

L'essai suit la démarche montrée sur la **Figure 100** : plusieurs tractions consécutives sont appliquées à l'éprouvette sans aucun déchargement intermédiaire. Chaque étape représente un palier de contrainte appliquée : **la contrainte est maintenue constante pendant les essais électrochimiques**. La même zone est étudiée à chaque fois. Plusieurs contributions se cumulent et sont susceptibles d'être modifiées d'un palier à l'autre : la densité et la répartition des dislocations, la contrainte globale (et le champ de contrainte locale) et la rugosité en surface de l'éprouvette. Les états successifs sont donc difficilement comparables. Toutefois cet essai peut constituer une référence pour le second type d'essais, présentés dans le **Paragraphe B**, pour lesquels l'éprouvette est déchargée et polie.

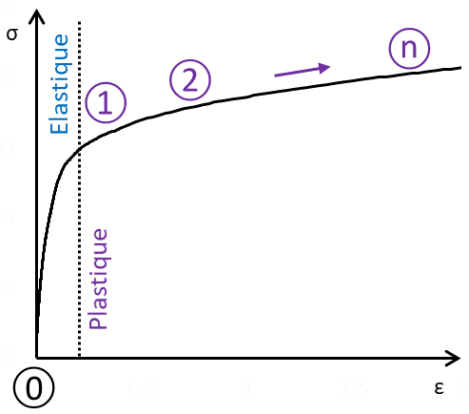


Figure 100 – Démarche utilisée pour les essais de traction dans le domaine plastique sur les éprouvettes polies.

A.2. DESCRIPTION DE L'ESSAI

Une éprouvette d'Alliage 600 est polie mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée ¼µm. Elle est placée dans la cellule électrochimique décrite dans le Chapitre II (**Paragraphe A.3.1.3**) et baigne dans une solution de 0,5M K_2SO_4 + 0,01M $K_3Fe(CN)_6$. Avant le début des mesures, une voltammétrie cyclique est réalisée sur la sonde (**Figure 101**). Le plateau de diffusion est bien défini à E_{sonde} = 0V$_{ECS}$ et sa valeur, i_∞ = -21,3nA, est bien cohérente au vu du diamètre de la sonde utilisée (15µm). L'hystérésis est faible.

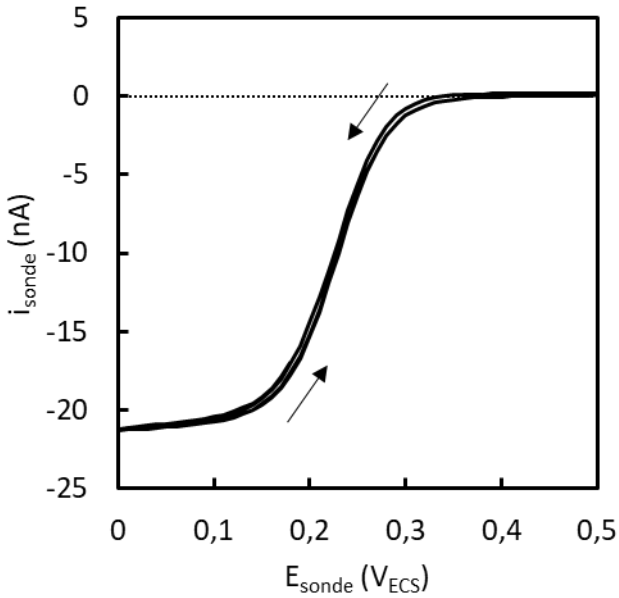


Figure 101 – Voltammétrie cyclique sur la sonde avant le début des mesures. Diamètre de sonde 15µm.

L'éprouvette est montée sur le mini-banc présenté dans le Chapitre II (**Paragraphe A.2.1.2**). Le suivi en vidéo-microscopie permet de calculer la déformation de l'éprouvette au niveau de la zone utile lors de la traction simple. Les niveaux de contrainte macroscopique sont choisis à partir de la courbe d'écrouissage issue de la courbe de traction macroscopique à l'air (**Figure 102**) afin de correspondre aux différents stades de la déformation plastique. Ils sont définis dans le **Tableau 14**.

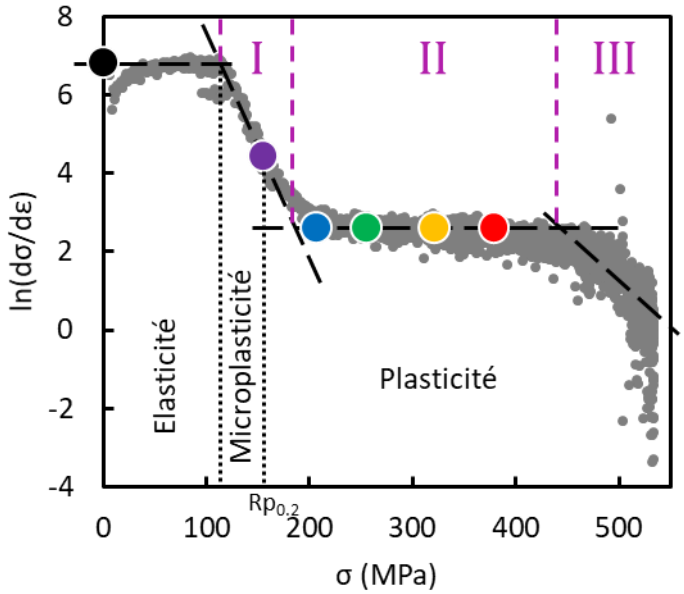


Figure 102 – Courbe d'écrouissage de l'Alliage 600 traité thermiquement (traction à l'air). Les six points correspondent aux niveaux de contrainte macroscopique retenus. Le code couleur utilisé se retrouve sur la **Figure 104** et la **Figure 105**.

Tableau 14 – Sollicitations mécaniques appliquées (en traction simple). Les taux de déformation macroscopique sont estimés à partir de la courbe de traction à l'air.

σ (MPa)	0	155	207	254	320	379
$\frac{\sigma}{Rp_{0,2}}$ **(%)**	0	100	130	160	210	240
ε (%)	0	0,2	2	5	10	15

A chaque niveau de contrainte appliqué, cinq scanlines SECM sont tracées dans le sens longitudinal. Elles mesurent 800µm pour σ = 0MPa et leur longueur est augmentée à chaque palier de contrainte, jusqu'à 930µm pour σ = 379MPa, dans le but de de couvrir la même zone malgré la déformation. Dans le sens transverse, l'espacement entre les scanlines est de 100µm. La distance entre les scanlines et le bord de l'éprouvette est repéré par une scanline dans le sens transverse. Le repérage dans le sens longitudinal est effectué grâce à la vidéo-microscopie : une rayure a été réalisée à cet effet (voir **Figure 103**). Un espace de 1800µm est laissé entre la rayure et le point de départ des scanlines afin de ne pas se trouver dans la zone de déformation plastique associée à la rayure. Cet espace est augmenté à chaque palier de contrainte pour compenser la déformation de l'éprouvette. Pour σ = 379MPa, il vaut par exemple 1980µm.

Les conditions expérimentales utilisées pour tracer les scanlines sont présentées dans le **Tableau 15**.

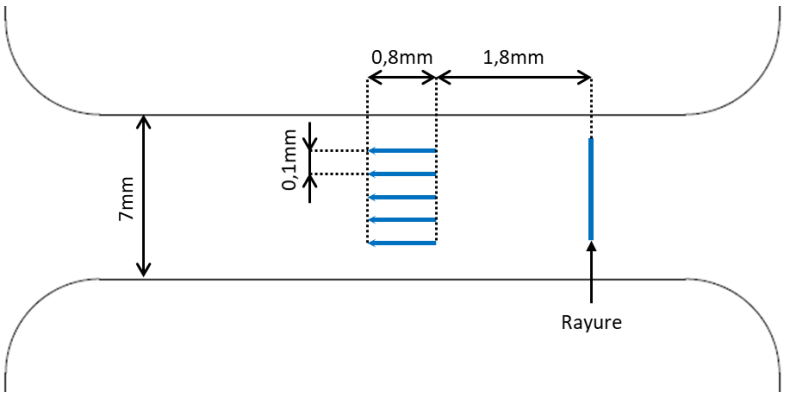


Figure 103 – Description géométrique des scanlines pour $\sigma = 0\text{MPa}$ (échelle non respectée).

Tableau 15 – Conditions expérimentales d'obtention des scanlines SECM.

OCP (V_{ECS})	Δx = Δy (µm)	d_0 (µm)	E_{app} (mV_{ECS})
0,40	10	13	0,32

A.3. RÉSULTATS

A.3.1. Courbe de traction

La **Figure 104** présente les photos issues de la vidéo-microscopie. Bien que celle-ci soit focalisée sur la tranche de l'éprouvette afin de suivre les marqueurs pour l'extensomètre vidéo, il est possible d'obtenir une image de la surface de l'éprouvette. On voit ainsi que **la**

microplasticité est déjà bien présente au palier de 155MPa, correspondant à la limite d'élasticité, et que la rugosité augmente à chaque palier de traction.

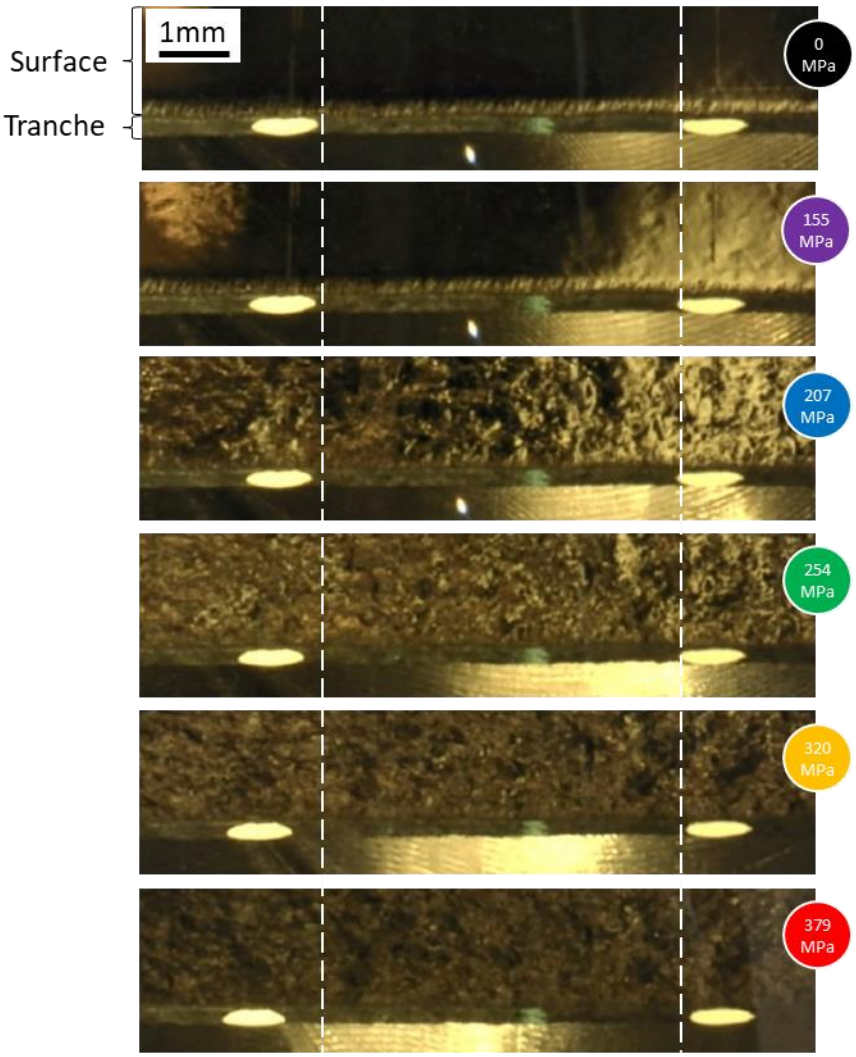


Figure 104 – Suivi de l'éprouvette en vidéo-microscopie à chaque palier de traction.

La **Figure 105** présente la courbe de traction pour laquelle la déformation a été calculée à partir de la vidéo-microscopie. Le suivi par jauge de déformation n'a pas été utilisé car l'objectif n'était pas de couvrir la partie élastique mais la partie plastique de la courbe. La courbe de traction suit assez bien la courbe de traction obtenue à l'air sur les trois premières tractions (jusqu'à 254MPa), puis s'en écarte. La déformation mesurée après les cinq tractions (σ = 379MPa) est de ε_f = 11,2%.

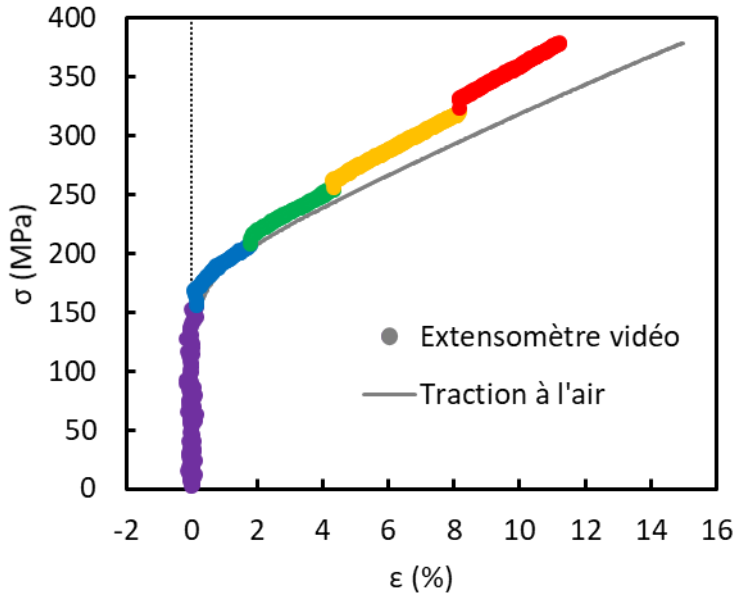


Figure 105 – Courbe de traction d'après le suivi en vidéo-microscopie.

A.3.2. Mesures SECM

La **Figure 106** présente les scanlines après le retraitement suivant : (1) les valeurs de courant sont normalisées par rapport au courant limite de diffusion i_{∞}^{exp} = 21,3nA ; (2) les valeurs de l'abscisse sont recalées pour correspondre à l'échelle de l'éprouvette non déformée, selon l'**Equation (46)** :

$$y = \frac{y_{exp}}{1+\varepsilon} \tag{46}$$

La première observation est que la valeur du courant fluctue lorsque la contrainte augmente. La moyenne du courant, calculée sur chaque scanline, est présentée sur la **Figure 107a**. Le courant diminue globalement avec l'augmentation de la contrainte, mais connaît une nouvelle augmentation entre 207 et 254MPa. Toutefois cette information sur le courant est à prendre avec précaution car des variations légères entre la sonde et le substrat ne sont pas à exclure, or elles pourraient causer une variation de courant d'un ordre de grandeur similaire.

Une façon de s'affranchir de ces variations d'un palier de contrainte à l'autre est d'étudier les hétérogénéités de courant qui apparaissent lorsque la contrainte augmente. Les courbes sont bruitées, mais l'ordre de grandeur des hétérogénéités de courant est supérieur. Il est à noter que **ces hétérogénéités sont reproductibles d'un palier de contrainte à l'autre**, garantissant que la méthode de positionnement permet bien de retracer les scanlines au même endroit à chaque fois. La différence entre le maximum et le minimum relevés sur chacune des scanlines est montrée sur la **Figure 107b**, ce qui permet de conclure que **les hétérogénéités de courant augmentent avec l'application croissante de la contrainte**.

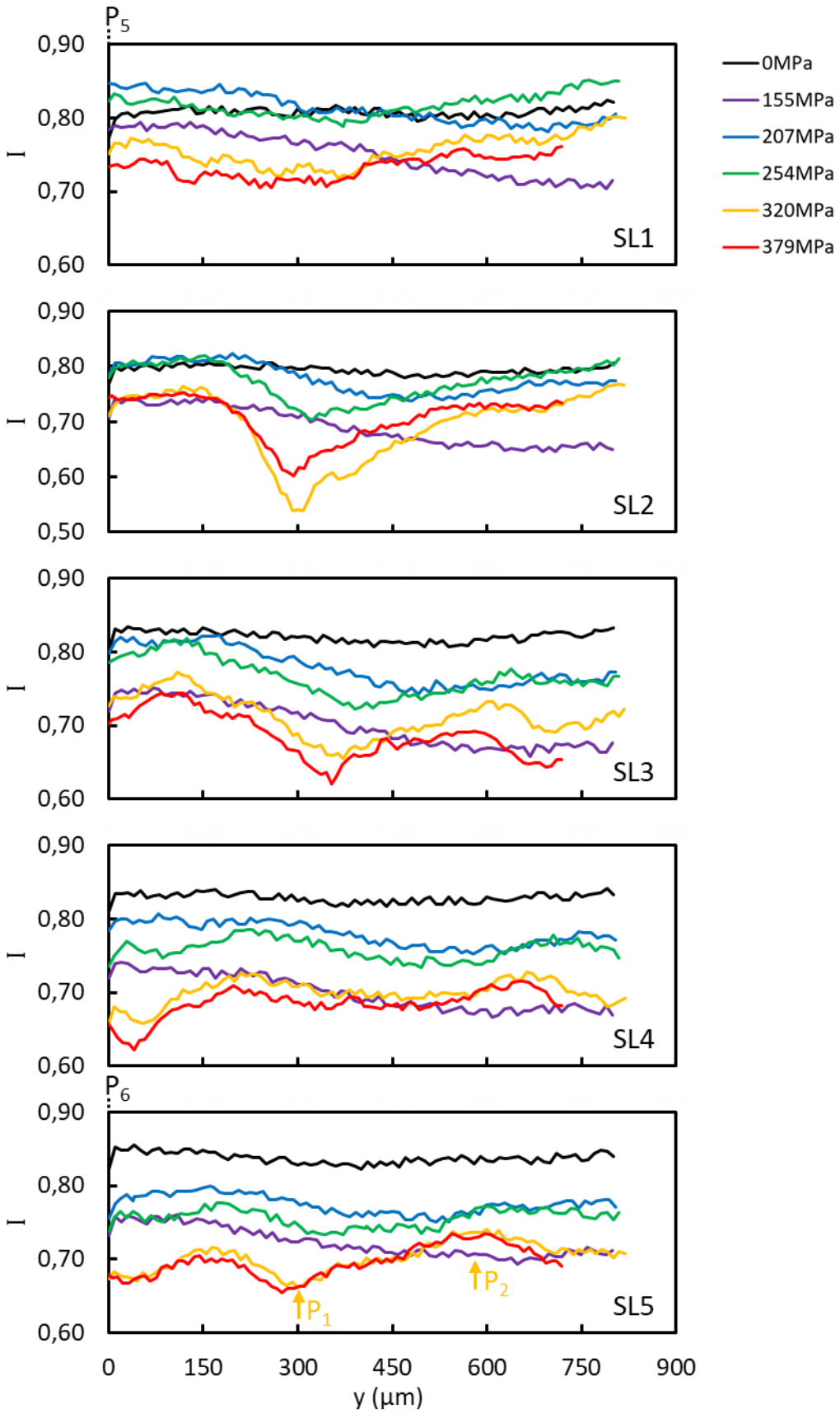


Figure 106 – Scanlines normalisées et recalées en y. Localisation de P1, P2, P5 et P6 (voir **Tableau 16**).

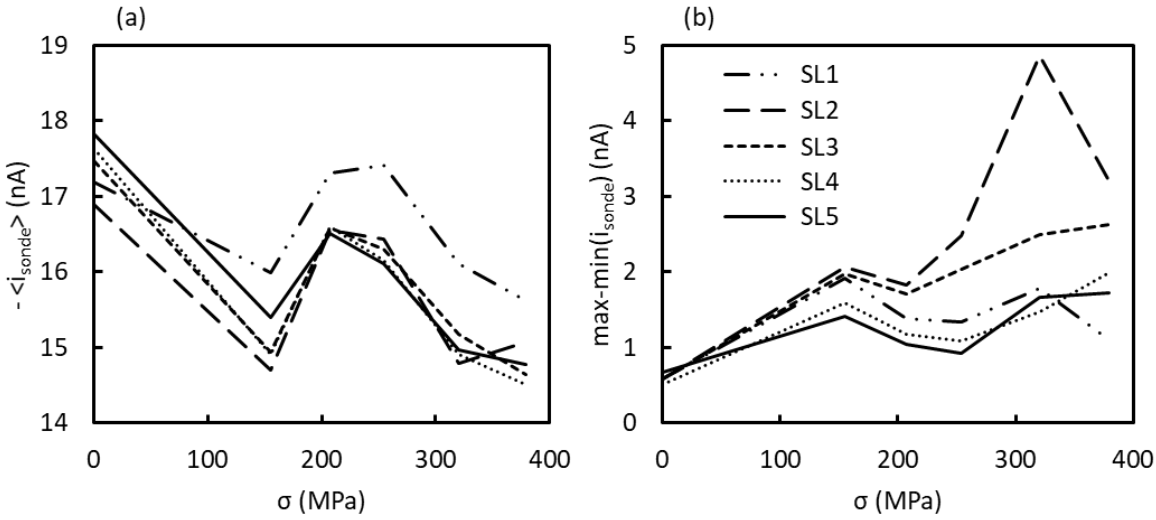


Figure 107 – (a) Moyenne du courant le long d'une scanline SECM. (b) Différence entre le maximum et le minimum de courant sur chaque scanline.

Pour savoir si l'origine de ces hétérogénéités est bien la réactivité du matériau, des courbes d'approche ont été réalisées aux points P_1 et P_2 (localisés sur la scanline n°5 de la **Figure 106**, voir également **Tableau 16**) sur le palier σ = 320MPa. Ces courbes d'approche sont visibles sur la **Figure 108**.

Tableau 16 – Localisation des différents emplacements étudiés (voir **Figure 106**). Les valeurs de y sont les valeurs corrigées selon l'**Equation (46)**.

Emplacement	Scanline n°	x (µm)	y (µm)	Plateau σ	Remarque
P_1	5	400	300	320MPa	-
P_2	5	400	582	320MPa	-
P_5	1	0	0	Tous	Origine de SL1
P_6	5	400	0	Tous	Origine de SL5

Il en ressort que malgré la différence de courant visible sur la scanline (**Figure 106**), les deux points ont en réalité une réactivité semblable. La modélisation permet d'obtenir les valeurs de constante cinétique intrinsèque et de coefficient de transfert de charges rapportées dans le **Tableau 17**. On voit que les valeurs trouvées sont assez semblables. De plus, les courbes d'approche permettent de mesurer la différence de hauteur entre les deux points : P_1 se situe environ 8-10µm plus haut que P_2. Au vu de la forme des courbes d'approche en E_{app} = 0,32V_{ECS}, « diminuer » la distance sonde-substrat à cause d'un relief comme celui de P_1 conduit bien à diminuer le courant. Les variations du courant dessinées par les scanlines pourraient donc être dues au relief créé par la déformation plastique.

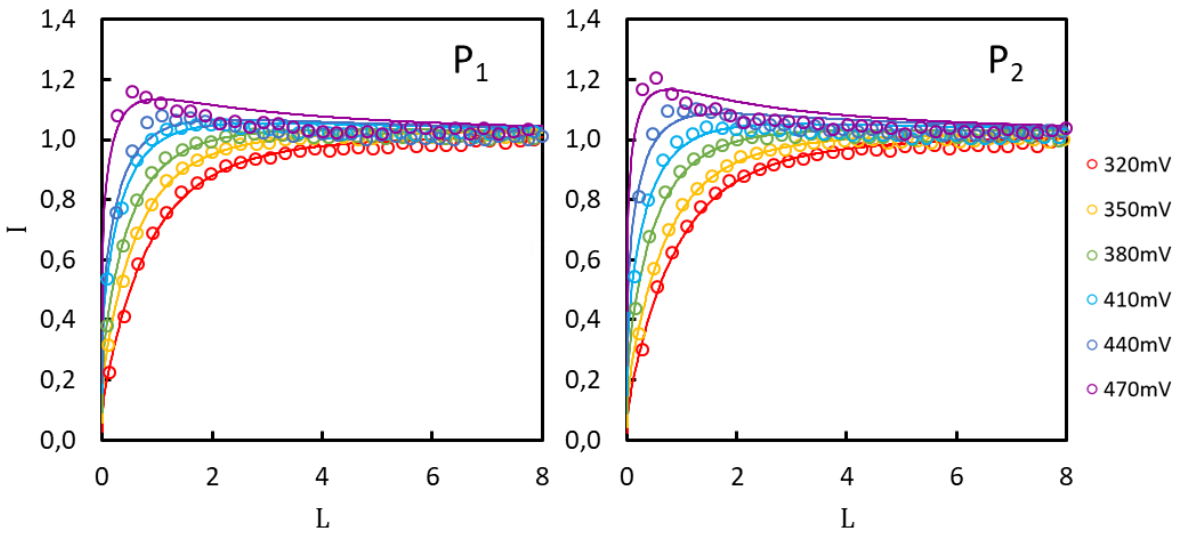


Figure 108 – Courbes d'approche aux emplacements P_1 et P_2 (localisés sur la **Figure 106**). Contrainte appliquée σ = 320MPa. Les points représentent les données expérimentales, les lignes représentent les modélisations.

Tableau 17 – Résultats de la modélisation des courbes d'approche de la **Figure 108**. Les valeurs de k utilisées pour la régression linéaire sont celles obtenues pour E_{app} < 0,44V_{ECS}.

Emplacement	$\boldsymbol{k_{int}}$ (x10^3 cm/s)	$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{R^2}$
P_1	2,9	0,55	0,989
P_2	2,8	0,49	0,994

A.3.3. Effet du relief

Pour s'en convaincre, une cartographie SECM réalisée sur le palier σ = 379MPa a été comparée à une profilométrie optique de la même zone. Ces résultats sont présentés sur la **Figure 109**. Il apparaît que **la cartographie SECM reproduit très bien le relief mis en avant par la profilométrie optique**. Les emplacements P_3 et P_4 correspondent respectivement à un pic et un creux du relief.

Les courbes d'approche sont très similaires entre les deux emplacements (**Figure 110**), malgré les 2nA d'écarts visibles sur la cartographie. Encore une fois, la présence d'un relief en P_3 conduit à la diminution du courant, d'après la forme de la courbe d'approche. La modélisation conduit à des valeurs similaires de k_{int} et α (**Tableau 18**). Enfin, le positionnement permis par la réalisation des courbes d'approche conduit à mesurer une différence de hauteur de 11µm entre les deux emplacements, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est donné par la profilométrie optique (10 à 20µm).

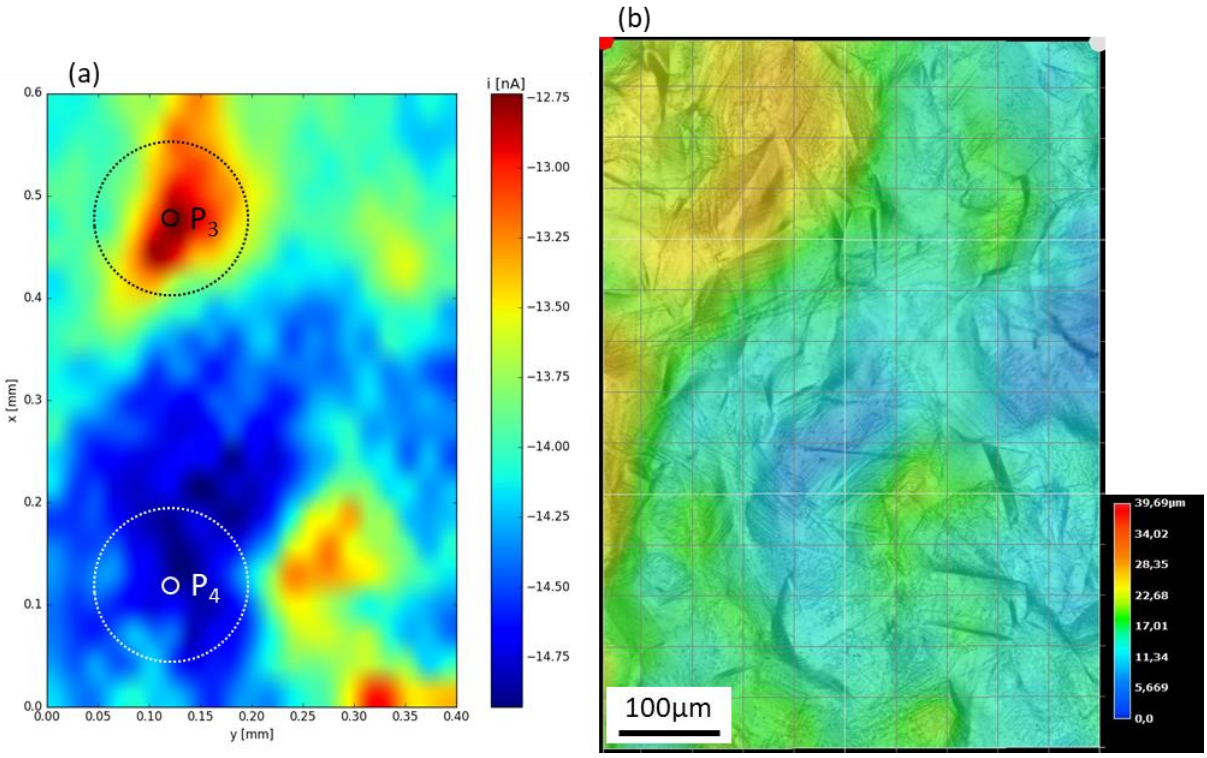


Figure 109 – (a) Cartographie SECM réalisée sous chargement σ = 379MPa. Les emplacements P_3 et P_4 correspondant aux courbes d'approche de la **Figure 110** sont représentés : le petit cercle est la pointe de la sonde et le grand cercle est la gaine en verre de la sonde. (b) Profilométrie optique de la même zone, même échelle.

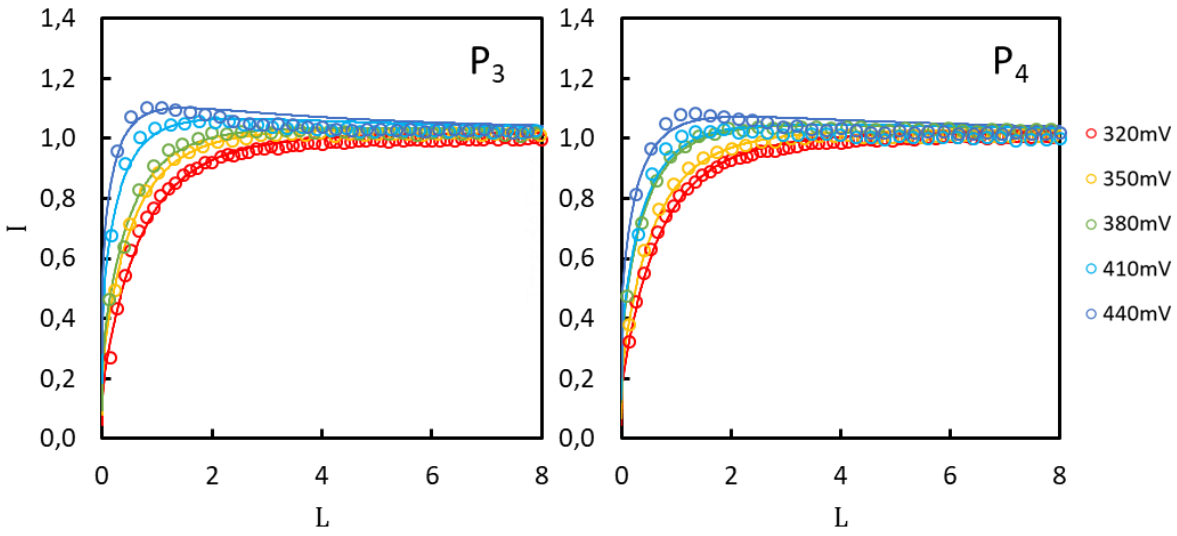


Figure 110 – Courbes d'approche aux emplacements P_3 et P_4 (localisés sur la **Figure 109**). Contrainte appliquée σ = 379MPa. Les points représentent les données expérimentales, les lignes représentent les modélisations.

Tableau 18 – Résultats de la modélisation des courbes d'approche de la **Figure 110**.

Emplacement	k_{int} (x10^3 cm/s)	α	R^2
P_3	3,3	0,65	0,983
P_4	2,9	0,72	0,961

A.3.4. Effet de la contrainte

Plutôt que de considérer les variations de courant entre différents emplacements sur un même palier de contrainte, il a également été tenté de quantifier les variations de courant pour différents niveaux de contrainte en un même emplacement, dans le même esprit que ce qui avait été fait par Sidane *et al.* dans le domaine élastique [99]. Les emplacements choisis pour ces mesures sont P_5 et P_6 (localisés sur la **Figure 106** et dans le **Tableau 16**), qui correspondent respectivement au point de départ de la scanline n°1 et de la scanline n°5. Toutes les courbes d'approche ont été réalisées au même potentiel E_{app} = 0,32V_{ECS}, qui correspond au potentiel appliqué pendant l'enregistrement des scanlines. La **Figure 111** présente les résultats obtenus. On voit que **l'application d'une contrainte dans le domaine plastique n'a pas eu d'incidence** sur les courbes d'approche en ces deux emplacements.

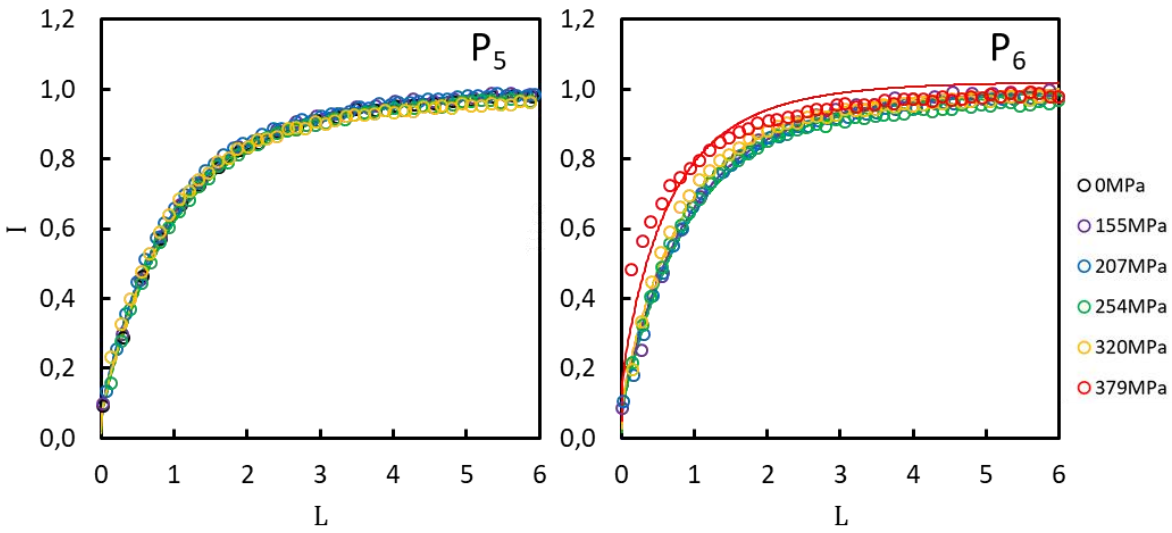


Figure 111 – Courbes d'approche aux emplacements P_5 et P_6, E_{app} = 320mV_{ECS}. Les points représentent les données expérimentales, les lignes représentent les modélisations.

A.4. DISCUSSION

Le relief constitue l'ordre 1 sur les scanlines et la cartographie SECM dans ce cas. En effet, d'après la littérature étudiée au Chapitre I (**Paragraphe A.1.2**) les pics sont censés être plus réactifs que les creux de la topographie, or ici les zones correspondant aux pics (P_1, P_3) sont aussi les zones avec le courant le plus faible en valeur absolue (**Figure 109**). Cette diminution est en accord avec la forme de la courbe d'approche (en E_{app} = 0,32V_{ECS}) : lorsque L diminue, I diminue. Il n'est donc pas possible de déconvoluer la part de la topographie et la part de la réactivité du matériau dans les variations du courant SECM.

Ces résultats font écho à ceux obtenus par Sidane *et al.* sur une éprouvette en acier inoxydable 304L entaillée et placée sous traction dans le domaine plastique (180% de $\sigma_{0,2}$). Une variation de réactivité avait été corrélée avec les zones de forte déformation plastique autour de l'entaille. Toutefois l'étude du relief causé par la déformation platique avait conduit

les auteurs à conclure à un effet prépondérant du relief et non de la réactivité inhérente au matériau [190].

L'utilisation de la SECM en mode cartographie n'est donc **pas très adaptée** aux mesures sous chargement dans le domaine plastique du fait de la **déformation de la surface** qui entraîne l'apparition d'une rugosité importante. Les courbes d'approche restent en revanche un outil utile, dans la mesure où la taille de la sonde (comprenant la gaine en verre) est inférieure à l'ordre de grandeur des rugosités. Il faut en effet s'assurer que la sonde pourra descendre librement et atteindre la surface sans être gênée par le relief. Dans notre cas, la taille de la sonde est du même ordre de grandeur que la rugosité créée par la déformation plastique et il faut considérer les résultats avec prudence. On peut d'ailleurs soupçonner que les écarts entre les courbes d'approches expérimentales et théoriques (voir **Figure 108**, **Figure 110** et **Figure 111**) puissent être un effet de la rugosité modifiant la diffusion autour de la sonde.

B. SOLLICITATION MÉCANIQUE DANS LE DOMAINE ÉLASTIQUE APRÈS PRÉ-DÉFORMATION ET POLISSAGE

Ce paragraphe présente un essai SECM couplé à un chargement mécanique en traction simple sur une éprouvette pré-écrouie et polie. Le rajout de cette étape préliminaire s'est révélé indispensable au vu des problèmes de rugosité soulevés par l'application d'une déformation plastique. La démarche retenue, les conditions expérimentales et les résultats obtenus en électrochimie locale seront présentés successivement. Un temps d'arrêt sera ensuite effectué autour de l'obtention des champs mécaniques locaux par calcul par éléments finis, afin de montrer l'application sur un cas concret de la méthode décrite dans le Chapitre II (**Paragraphe C.2**). Enfin, nous comparerons les cartographies de réactivité et de champs mécaniques afin de proposer des conclusions à cette étude sous sollicitation mécanique.

B.1. DÉMARCHE

Pour s'affranchir des artefacts dus à la rugosité mis en avant dans le paragraphe précédent, il convient d'utiliser la démarche proposée par Large *et al.* [110,120] (**Figure 31**) et adaptée à notre cas sur la **Figure 112**. La première étape est le **pré-écrouissage** du matériau à l'air. La seconde étape est un **déchargement**, qui permet de revenir à un état de contrainte macroscopique nulle, puis le **polissage** de la surface pour éliminer les rugosités. Enfin, la troisième étape consiste à solliciter l'éprouvette selon le même axe de traction, *in situ*, mais seulement dans la **partie élastique**.

Ce protocole présente plusieurs avantages. Tout d'abord, l'écrouissage permet d'augmenter la valeur de contrainte hydrostatique atteignable, or il a été montré à plusieurs reprises que seule la contrainte hydrostatique influait sur la réactivité de la surface en solution [108,109]. A l'état non pré-déformé, la contrainte hydrostatique maximale de l'Alliage 600 traité thermiquement, dans le domaine élastique, est de $\sigma_m^{0\%} = \sigma_{0,2}/3$ = 52MPa. Grâce à l'écrouissage, il est théoriquement possible de l'augmenter jusqu'à $\sigma_m^{max} = R_m/3$ = 177MPa, soit plus du triple.

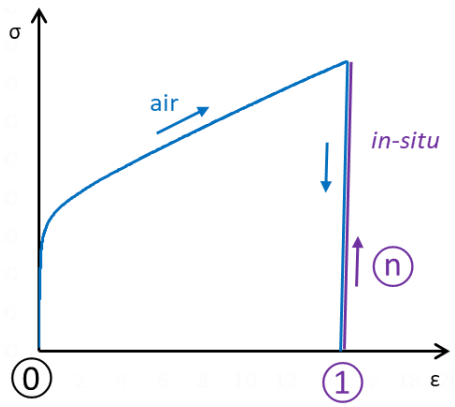


Figure 112 – Démarche utilisée pour les essais de traction dans le domaine élastique sur une éprouvette pré-écrouie et polie.

Ensuite, le fait de rester dans le domaine élastique lors de la seconde traction permet de comparer le matériau à contraintes internes égales, car l'état de contraintes internes est le même entre l'état pré-déformé et l'état pré-déformé sous traction dans le domaine élastique [110]. Ce n'était pas le cas dans le cadre du protocole du **Paragraphe A**, puisque, à chaque étape, la contrainte macroscopique mais également la déformation plastique augmentait. La densité de dislocations variait, et des hétérogénéités de densité de dislocations pouvaient se former, contribuant à créer des contraintes internes.

B.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Une éprouvette d'Alliage 600 est polie mécaniquement pour enlever la couche d'oxyde formée lors du traitement thermique. Elle est pré-tractionnée à l'air à la vitesse de 0,05mm/s jusqu'à une déformation de 2,6%. La courbe de traction est donnée sur la **Figure 113a**. L'éprouvette est ensuite déchargée et de nouveau polie mécaniquement. La finition est faite à la pâte diamantée ¼µm pour avoir le polissage miroir nécessaire aux mesures électrochimiques.

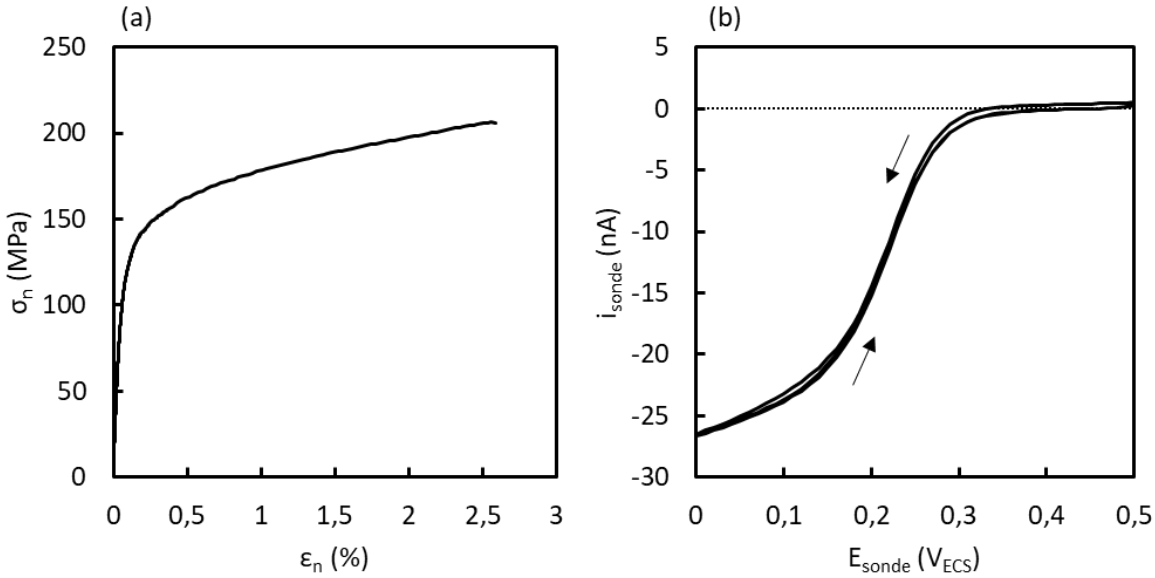


Figure 113 – (a) Courbe de traction (pré-déformation à l'air), éprouvette d'Alliage 600 traitée thermiquement. (b) Voltammétrie cyclique sur la sonde (diamètre 15µm).

L'éprouvette est placée en solution (0,5M K_2SO_4 + 0,01M $K_3Fe(CN)_6$) et maintenue sur le mini-banc. Une voltammétrie cyclique est réalisée sur la sonde (**Figure 113b**). Il y a peu d'hystérésis, mais on peut remarquer que la valeur du courant est un peu trop élevée en E_{app} = $0V_{ECS}$ (valeur nominale de -22nA) et que le plateau n'est pas parfaitement défini. Comme dans le chapitre précédent (**Figure 80b**), la stabilité du courant est vérifiée au cours du temps. La **Figure 114**, qui présente l'évolution du courant de diffusion sur toute la durée de l'expérience, témoigne en effet d'une forte dispersion du courant limite, avant et pendant l'application de la sollicitation mécanique. L'amplitude des variations du courant devra donc être analysée, davantage que sa valeur absolue.

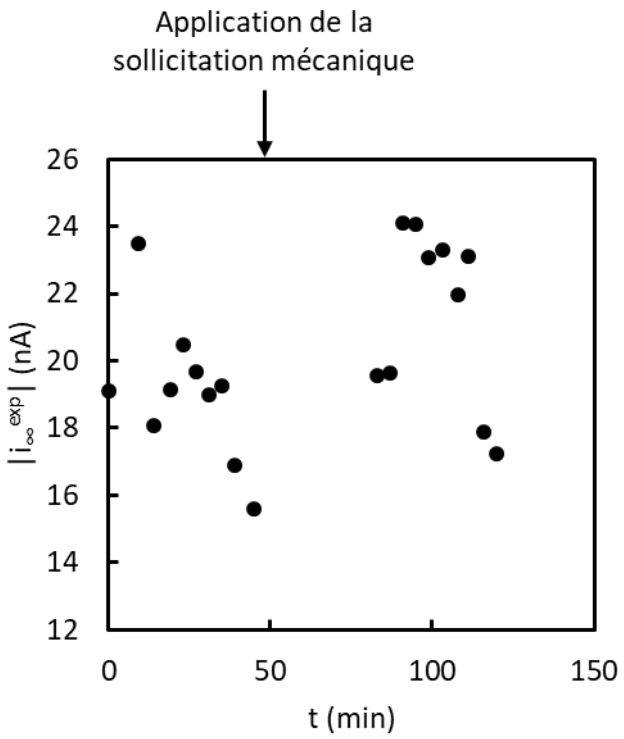


Figure 114 – Suivi du courant de diffusion (en valeur absolue) pendant l'essai : valeur du courant mesuré pour la plus grande distance sonde-substrat lors de la réalisation de courbes d'approche. L'origine des temps est prise à la fin de l'acquisition de la première courbe d'approche.

Les premières mesures SECM sont réalisées sans application de sollicitation mécanique. Elles sont représentatives de l'état pré-écroui : déformation plastique résiduelle et contraintes internes. Une seconde traction est ensuite réalisée jusqu'à une valeur de contrainte de 41MPa, correspondant à 20% de la nouvelle limite d'élasticité du matériau $\sigma'_{0,2}$. Cette traction est suivie grâce à une jauge de déformation placée en face arrière de l'éprouvette. Les mesures électrochimiques sont reproduites au même endroit de la surface de l'éprouvette. Comme précédemment, le repérage est réalisé conjointement par rapport à une rayure (sens longitudinal) et par rapport au bord de l'éprouvette (sens transverse). Une fois les mesures réalisées, l'éprouvette est déchargée.

Les mesures électrochimiques consistent en une cartographie SECM puis des courbes d'approche en deux points. Les conditions expérimentales utilisées pour les cartographies sont listées dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 – Conditions expérimentales d'obtention des cartographies SECM.

OCP (V_{ECS})	Δx = Δy (µm)	d_0 (µm)	E_{app} (mV_{ECS})
0,40	20	11	0,45

Une cartographie EBSD est réalisée *a posteriori* sur la même zone afin de reconstruire la microstructure virtuelle dans Zebulon selon la procédure détaillée dans le Chapitre II (**Paragraphe C.2**). Les conditions aux limites expérimentales mesurées par la jauge sont appliquées afin de calculer les champs de déformation et de contrainte par éléments finis.

B.3. RÉSULTATS

B.3.1. Cartographies SECM et courbes d'approche

Les cartographies obtenues sans et avec application d'une contrainte mécanique sont comparées sur la **Figure 115**. On obtient des **zones hétérogènes de réactivité, dont l'ordre de grandeur est équivalent à la taille de grains**. Ces hétérogénéités se retrouvent d'une cartographie à l'autre, confirmant que le repositionnement est correct.

Les valeurs de courant sont un peu plus faibles lorsqu'une contrainte est appliquée, et l'amplitude de variation du courant est également plus faible. Il y a donc une homogénéisation de la réactivité entre les différentes zones mentionnées ci-dessus lors de l'application de la contrainte. Dans les deux cas, l'amplitude de variation du courant reste néanmoins plus importante que celle qui avait été mesurée sur un échantillon non pré-déformé dans le **Chapitre III**.

Des courbes d'approche ont été tracées aux points R_1 et R_2 visibles sur la **Figure 115**. La **Figure 116** montre que la modélisation est difficile pour les potentiels les plus anodiques. La réactivité semble presque indépendante du potentiel, ce qui empêche de calculer les valeurs de la constante cinétique intrinsèque et du coefficient de transfert de charges. La réactivité de l'emplacement R_1 augmente lors de l'application de la contrainte, alors que celle de l'emplacement R_2 diminue, conformément à ce qui est observé sur les cartographies. Ce fait est confirmé par la **Figure 117**, sur laquelle les courbes réalisées à E_{app} = 0,45V_{ECS} ont été reportées pour plus de clarté. La différence de réactivité entre les deux points, visible sur la cartographie, est également retrouvée : $k(R_2) > k(R_1)$.

S'il est difficile de contextualiser nos résultats dans la littérature du fait du peu d'études en SECM avec l'application d'une contrainte, il est malgré tout remarquable de pouvoir visualiser des différences pour une si faible variation de la sollicitation (20% de $\sigma'_{0,2}$). A titre de comparaison, aucune modification des propriétés du film passif n'est observée à ce niveau de chargement sur un acier inoxydable 316L [107].

Il a été montré dans le Chapitre I (**Paragraphe B.1.2.2**) que les effets de l'application d'une contrainte dans le domaine élastique pouvaient être contrastés suivant les auteurs. Sidane *et al.* ont observé que la constante cinétique augmentait en réalisant des mesures SECM à 0%, 30% et 60% de la limite d'élasticité en un même emplacement de la surface d'un acier inoxydable 304L [99]. Sun *et al.* font part de l'existence d'hétérogénéités de réactivité sur la surface sous traction d'un acier inoxydable T316, sans que cela affecte la tendance générale de diminution de la constante cinétique entre 0MPa et 27MPa appliqués (la limite d'élasticité n'est pas donnée) [100]. Notre cas est différent, peut-être à cause de l'étape de pré-écrouissage : la tendance varie selon l'emplacement de mesure sur une même surface. Ce résultat traduit l'importance de tenir compte de ces hétérogénéités locales en investigant plusieurs zones.

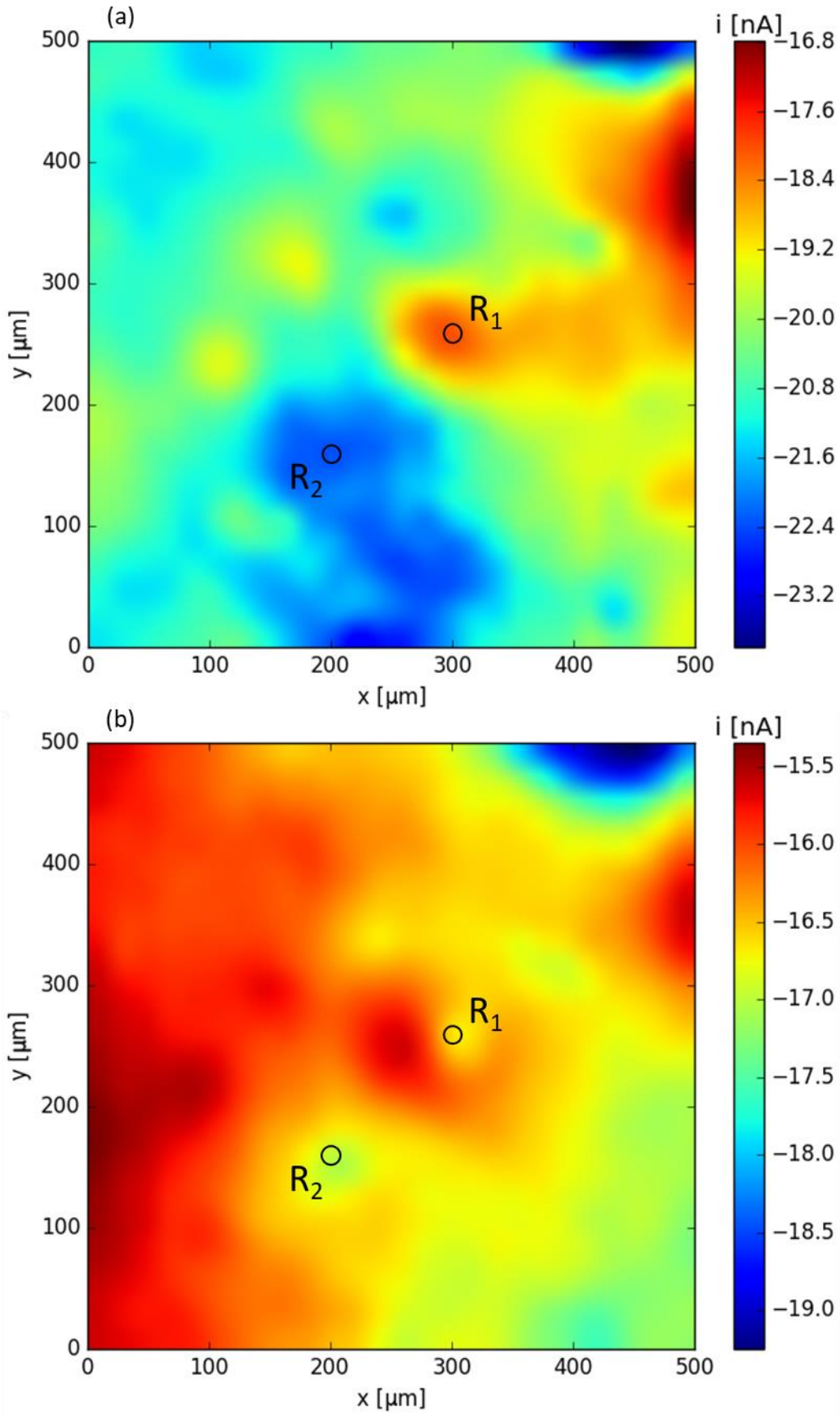


Figure 115 – Cartographies SECM de la même zone. (a) Sans sollicitation mécanique. (b) Contrainte appliquée σ = 41MPa.

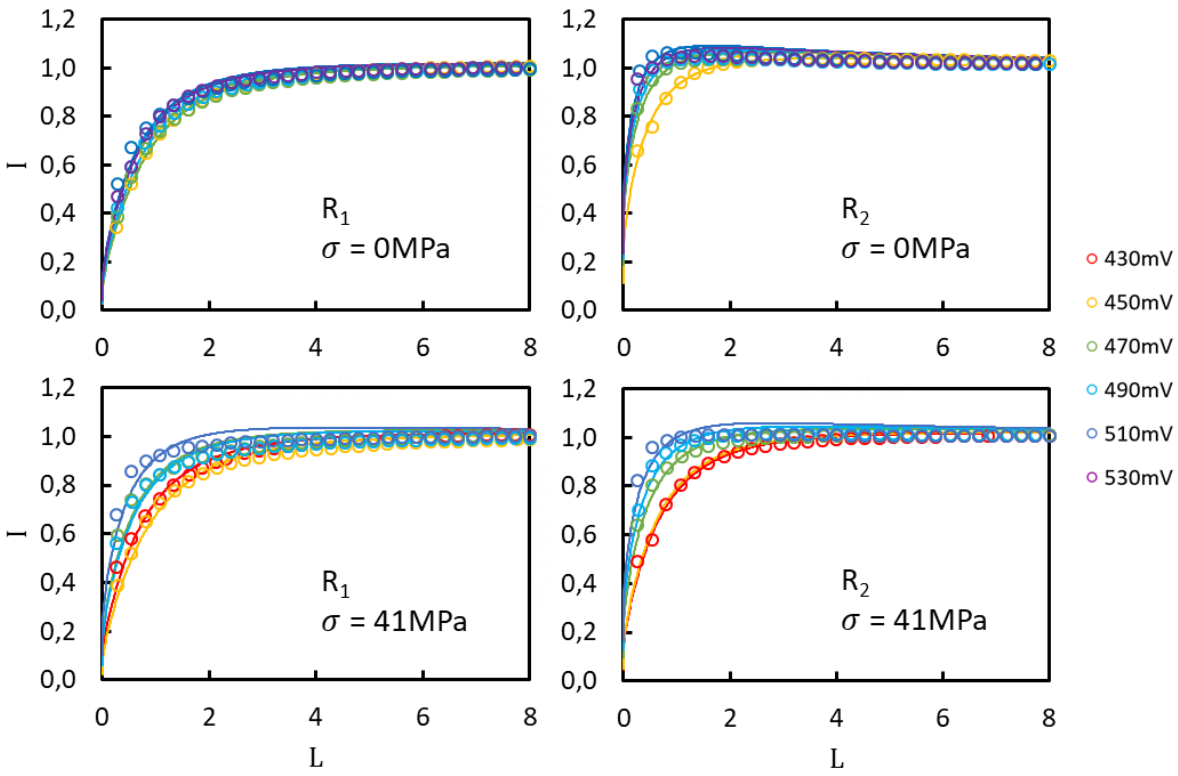


Figure 116 – Courbes d'approche aux points R_1 et R_2 sans sollicitation mécanique et pour une contrainte appliquée σ = 41MPa.

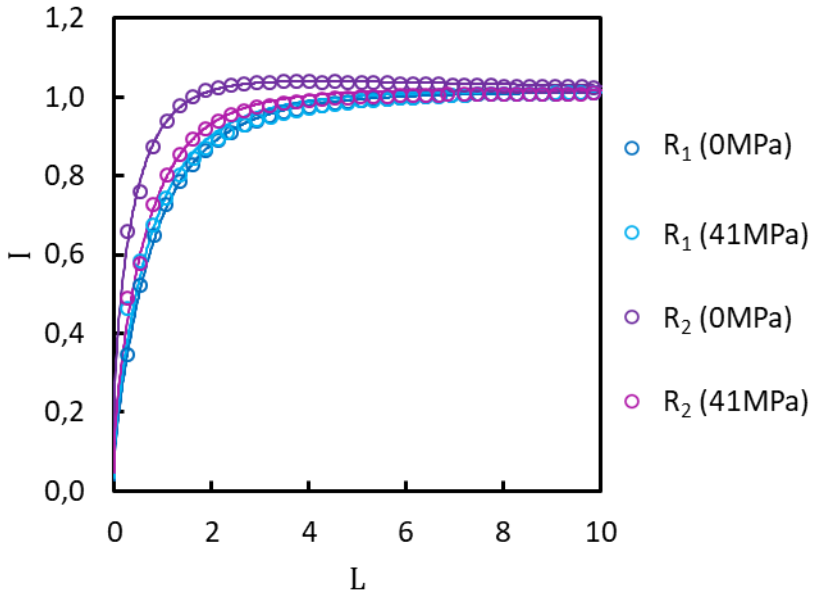


Figure 117 – Courbes d'approche en E_{app} = 0,45V_{ECS}.

Pour ce qui est de l'homogénéisation observée avec l'application de la contrainte, elle n'est pas rapportée dans les quelques publications qui utilisent des mesures locales pour étudier le phénomène. Toutefois, il a été montré par Örnek et Engelberg que l'application d'un pré-écrouissage menait à une homogénéisation globale de la réponse en potentiel mesurée par SKPFM entre les deux phases d'un acier duplex, ainsi qu'à l'apparition de pics de potentiels extrêmement localisés [13]. Cette homogénéisation doit donc être analysée en tenant compte

du fait que l'état de référence (**Figure 115a**) ne correspond pas à un état en l'absence de toute contrainte mais à un état contenant des contraintes internes et des déformations résiduelles dues au pré-écrouissage. Le calcul des champs mécaniques locaux présenté dans la suite (**Paragraphe B.3.3**) permet de mieux comprendre les différences entre les deux états mécaniques.

B.3.2. Comparaison avec la microstructure

B.3.2.1. Orientations cristallographiques

L'éprouvette n'ayant pas été attaquée, il n'est pas possible de comparer les cartographies SECM avec une micrographie optique comme cela avait été proposé au **Chapitre III.** En revanche, il est possible de les comparer avec la microstructure issue des mesures EBSD, ce qui est fait sur la **Figure 118**. On voit que l'ordre de grandeur des hétérogénéités couvre des **ensembles de grains** et non des grains spécifiques. Il est à souligner que les hétérogénéités de plus petites dimensions ont pu être gommées par le pas de mesure SECM, qui est de 20µm.

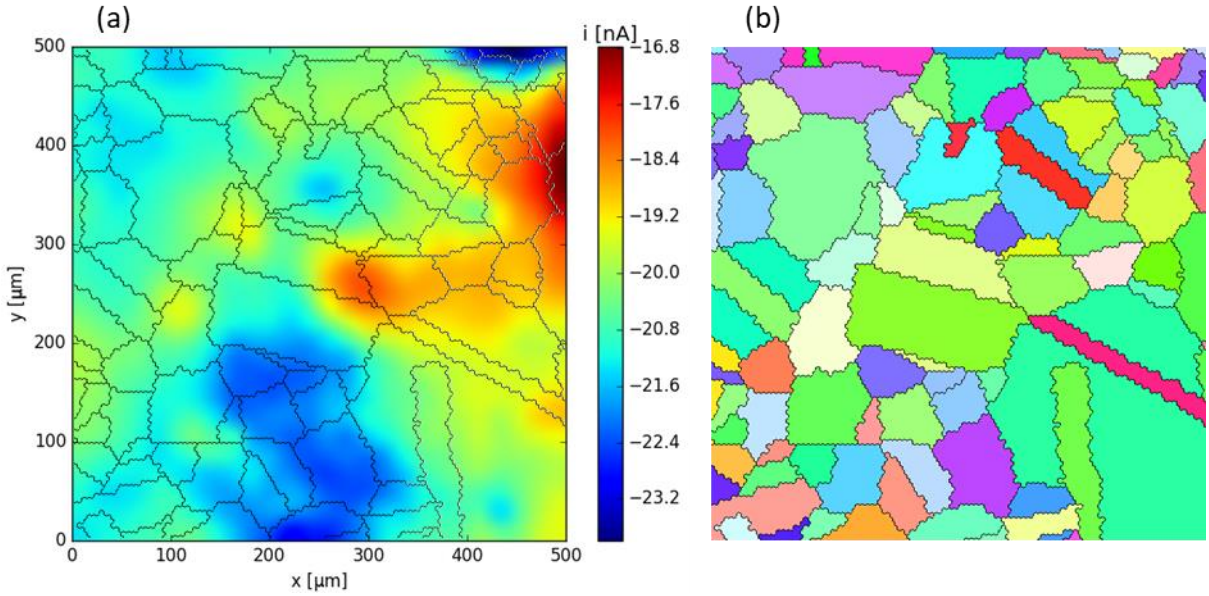


Figure 118 – (a) Cartographie SECM en l'absence de sollicitation mécanique, superposée avec les joints de grains obtenus par EBSD. (b) Cartographie des orientations cristallographiques (EBSD).

Corréler une orientation cristallographique particulière avec une zone d'hétérogénéité n'est pas évident. Toutefois, la cartographie d'orientation issue de l'EBSD ne tient pas compte de la désorientation des grains par rapport à l'axe de traction de la pré-déformation, mais seulement de la désorientation des grains par rapport à la normale à la surface (comme cela a été défini sur la **Figure 84**). Si cette donnée était suffisante dans le cas d'échantillons non déformés, elle ne l'est plus dans le cas présent car la déformation plastique des grains en dépend. Il a été vu dans le Chapitre I (**Paragraphe B.1.1.2**) que la déformation plastique résiduelle pouvait modifier la réactivité des échantillons. Il est donc possible que deux grains

ayant apparemment la même « orientation » (en surface) n'aient pas connu la même déformation lors du pré-écrouissage et donc ne montrent pas la même réactivité.

B.3.2.2. Facteur de Schmid

La première piste à étudier est la cartographie de facteur de Schmid, également calculée à partir de l'EBSD par le logiciel OIM Analysis. La définition de ce facteur géométrique (**Equation (4)**) fait intervenir les angles entre l'axe de la sollicitation macroscopique et le système de glissement, ce dernier étant caractérisé par la normale au plan de glissement et la direction de glissement (voir **Figure 60**). Plus le facteur de Schmid associé au système de glissement est proche de sa valeur maximale (0,5), plus le glissement est favorisé sur ce système. Un grain possédant un ou plusieurs système(s) de glissement à fort(s) facteur(s) de Schmid plastifiera donc plus facilement. La **Figure 119** compare la cartographie SECM à la cartographie de facteur de Schmid, la valeur indiquée étant le maximum calculé sur tous les systèmes de glissement d'un grain. **L'échelle des hétérogénéités de réactivité est la même que celle des hétérogénéités de facteur de Schmid**, car on peut distinguer des ensembles de grains pour lesquels le facteur de Schmid est proche. Ces ensembles de grains forment donc des zones propices ou peu enclines à la déformation. Il n'est toutefois pas possible de superposer les deux cartographies.

L'analyse géométrique selon le facteur de Schmid est visiblement insuffisante. Il faut souligner que l'utilisation de ce facteur impose de considérer chaque grain de façon individuelle, sans tenir compte des interactions mécaniques entre les grains voisins. Le calcul des champs mécaniques locaux se révèle donc indispensable.

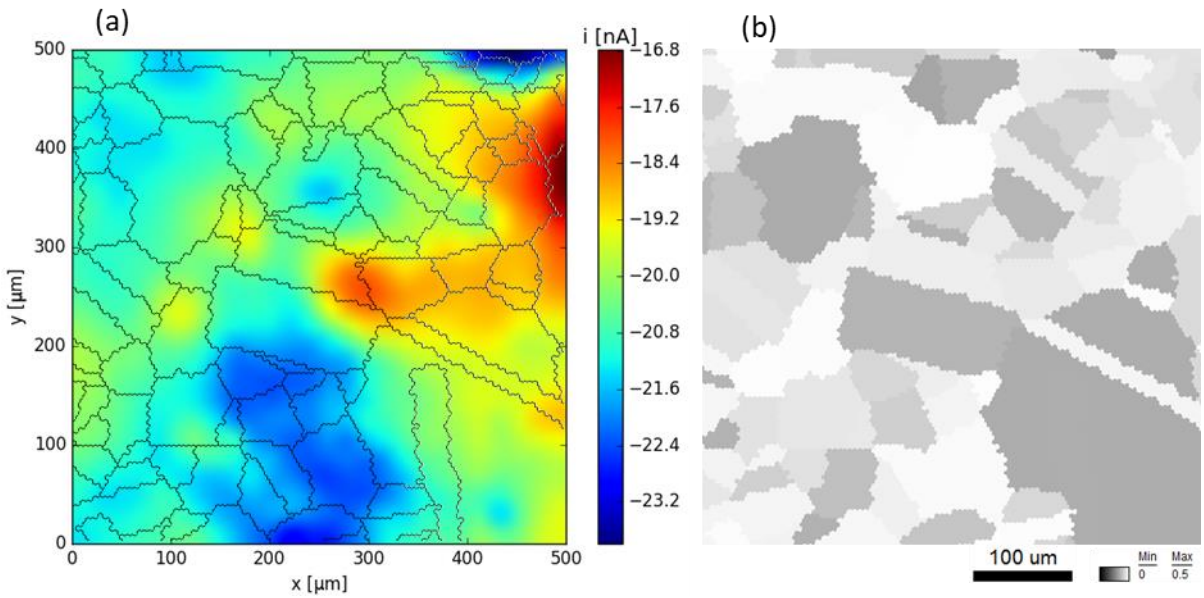


Figure 119 – (a) Cartographie SECM en l'absence de sollicitation mécanique, superposée avec les joints de grains obtenus par EBSD. (b) Cartographie de facteur de Schmid (EBSD).

B.3.3. Champs mécaniques locaux

B.3.3.1. Reconstruction de la microstructure

La cartographie EBSD de la zone étudiée par électrochimie locale est nettoyée en post-traitement sur OIM Analysis en utilisant les paramètres résumés dans le **Tableau 20**. La pertinence de la moyennation des orientations dans chaque grain est vérifiée sur la **Figure 120**. Les désorientations locales sont inférieures à 5°, ce qui correspond à la tolérance autorisée. La cartographie EBSD après nettoyage est visible sur la **Figure 118b**.

La géométrie donnée par la forme des joints de grains reconstruits n'est pas complètement satisfaisante et des corrections manuelles doivent donc être opérées. Les joints de grains trop petits sont supprimés, ce qui peut conduire à la création de points triples, quadruples voire quintuples absents de la microstructure réelle. Les grains trop petits situés sur les bords de cartographie sont également supprimés. Nous avons modifié la géométrie le moins possible afin de rester au plus près de la microstructure réelle. La superposition de la géométrie finale avec la cartographie EBSD nettoyée est donnée sur la **Figure 121a**. L'ensemble des grains intérieurs est représenté fidèlement, même lorsqu'ils ne sont pas convexes. La géométrie comporte 100 grains mais 105 domaines différents : trois des grains (numérotés 15, 22 et 89) ont été divisés en plusieurs parties afin de simplifier le maillage au niveau de macles non débouchantes. Les trois « sous-grains » issus de cette division se voient attribuer la même orientation cristallographique que les grains dont ils sont respectivement issus.

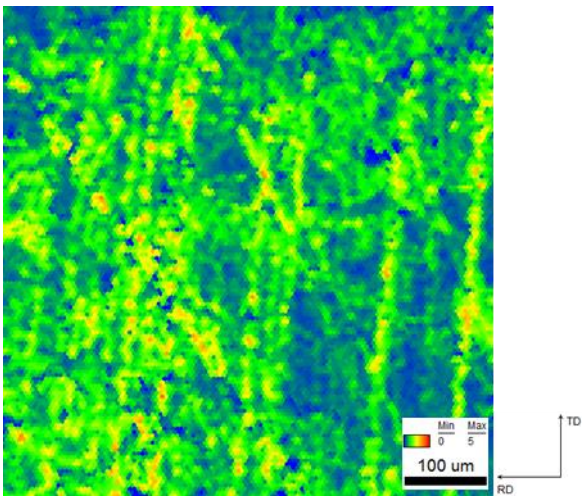


Figure 120 – Cartographie de désorientation moyenne (LAM) de la zone étudiée.

Le maillage est donné sur la **Figure 121b**. Le pas entre les nœuds du maillage est de 10µm le long des joints de grains et sur les bords. C'est aussi la longueur minimum des joints de grains conservés dans la microstructure virtuelle. Ce pas est plus grand que le pas de mesure pour la cartographie EBSD (5µm) afin de conserver une durée de calcul raisonnable. Il est en revanche plus faible que le pas de mesure utilisé pour les cartographies SECM (20µm), car il était impossible de représenter correctement les plus petits grains avec un pas de 20µm. Enfin, la

microstructure virtuelle est entourée d'une matrice qui sera constituée du milieu homogène équivalent.

Tableau 20 – Conditions de nettoyage de la cartographie EBSD. La signification des paramètres est donnée dans le Chapitre II (**Paragraphe C.2.2.1**).

Taille de grains minimale (dilatation)	20 points de mesure
Tolérance sur la désorientation (°)	5
Distance au joint de grains reconstruit (avant corrections manuelles)	5 x le pas de mesure = 25µm

Une remarque importante doit être faite à ce stade : **la cartographie EBSD a été réalisée après la pré-déformation et le polissage**. La microstructure traitée dans le calcul comme une surface ne correspond donc pas aux grains qui étaient effectivement en surface lors de la pré-déformation, ce qui a une incidence sur les conditions aux limites vues par ces grains. De plus, la géométrie des grains a pu être modifiée pendant le pré-écrouissage : la géométrie utilisée comme état initial du calcul correspond en fait à l'état final de l'éprouvette réelle. C'est l'une des limites de ce calcul. Il était néanmoins impossible de réaliser la cartographie EBSD en amont, du fait de la nécessité de repolir l'échantillon explicitée au **Paragraphe A.4**.

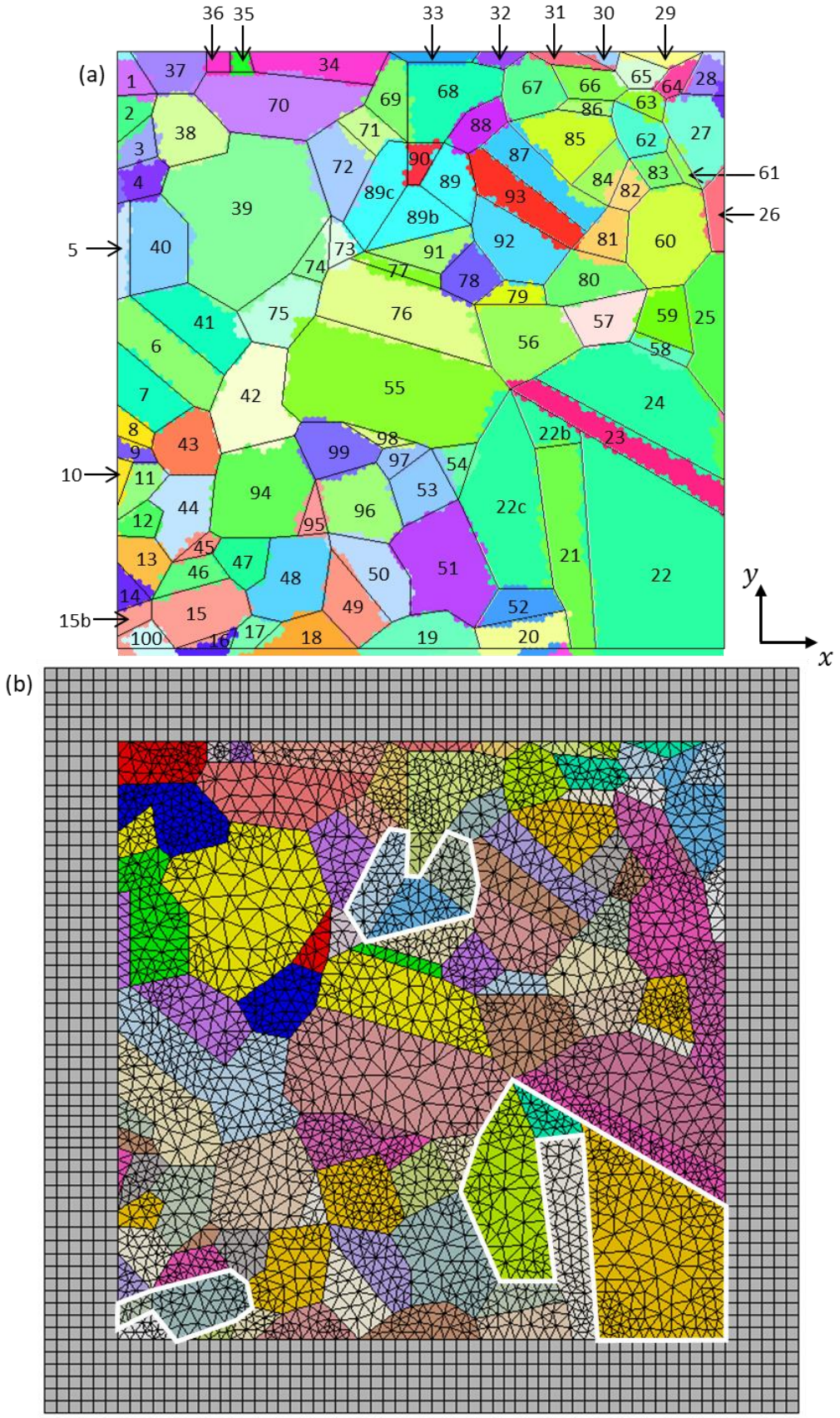


Figure 121 – Géométrie retenue pour le calcul des champs mécaniques locaux. (a) Superposition de la géométrie avec la cartographie EBSD nettoyée et numérotation des grains. (b) Maillage en surface, couleurs non représentatives. Les grains subdivisés sont entourés en blanc.

B.3.3.2. Paramètres du calcul

Une extrusion de 10µm d'épaisseur a été choisie pour fabriquer le maillage en 3D. Cette valeur, faible par rapport à la taille de grains, évite l'obtention de grains colonnaires et limite le temps de calcul. Il y a donc un seul élément dans l'épaisseur. L'interpolation est linéaire, également pour des questions de temps de calcul. Les conditions aux limites sont celles énoncées dans le Chapitre II (**Paragraphe C.2.3.1**).

Le maillage complet après une extrusion et avec les conditions aux limites est présenté sur la **Figure 122**. Au total, il contient 7161 éléments, 8762 nœuds et 26286 degrés de liberté.

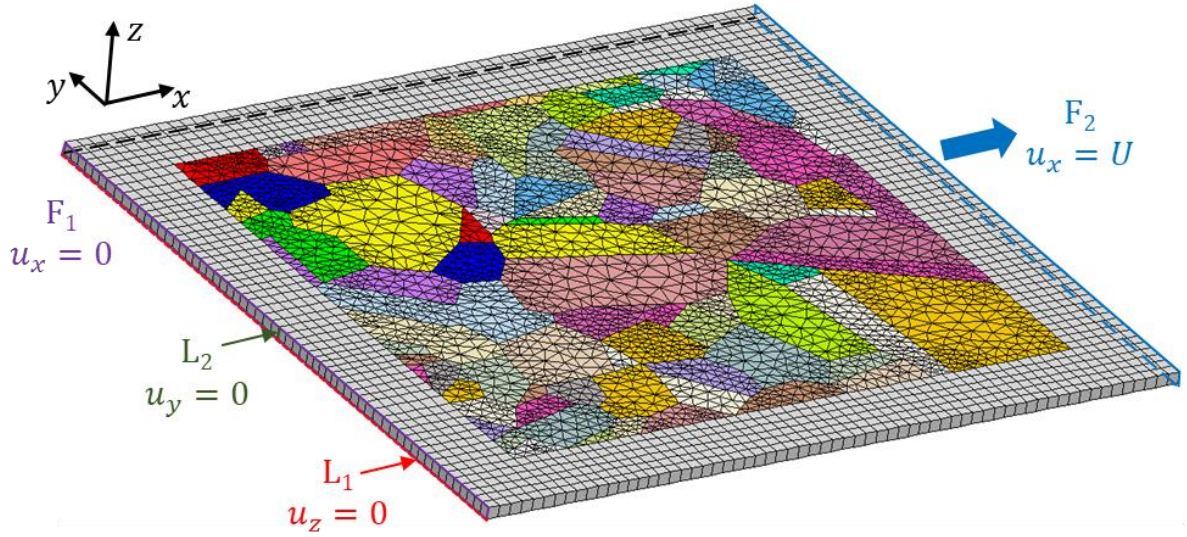


Figure 122 – Maillage extrudé et conditions aux limites, couleurs non représentatives.

Les paramètres utilisés pour les lois de comportement sont ceux déjà présentés dans le **Tableau 7**. Pour la loi en élasticité isotrope, la valeur du coefficient de Poisson est fixée à ν = 0,3 d'après la littérature [158–160], et le module d'Young est recalculé pour l'éprouvette d'après la courbe de pré-écrouissage à l'air : E_Y = 195,5GPa.

Les conditions aux limites appliquées sont issues de l'expérience. Le calcul est divisé en trois parties pour correspondre à ce qu'a subi l'éprouvette : la traction jusqu'à 2,6% de déformation, la décharge et la traction sur le mini-banc jusqu'à 41MPa. Pour cette dernière partie, la valeur de déformation finale à appliquer est celle mesurée par la jauge de déformation. Cette valeur est de 0,023% au moment où la consigne en force est atteinte. Nous appliquons plutôt la valeur maximale de la déformation atteinte vers la fin de l'essai, soit 0,033%, afin de tenir compte du fluage visible sur la **Figure 123**.

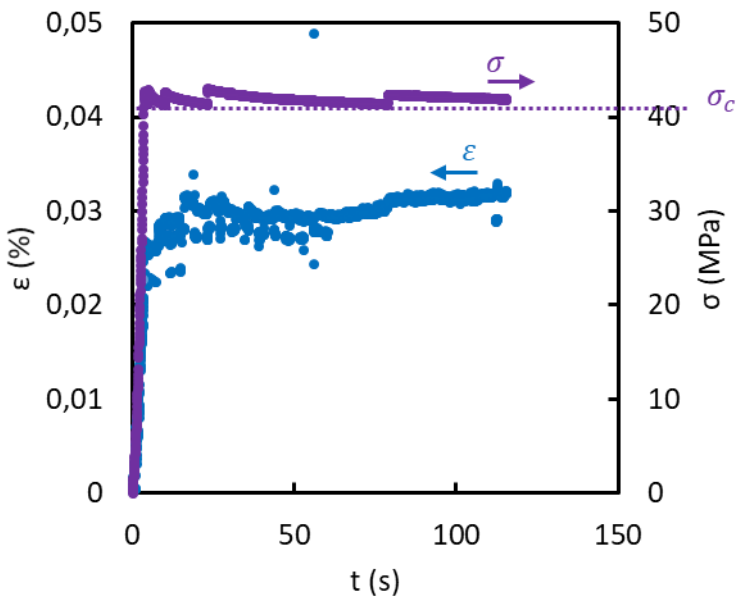


Figure 123 – Déformation mesurée par la jauge et contrainte expérimentale pendant la traction sur le mini-banc. La valeur de consigne σ_c = 41MPa est indiquée.

B.3.3.3. Résultats du calcul des champs mécaniques

La courbe de traction obtenue est tracée en déformation et contrainte normales sur la **Figure 124**. Elle correspond assez fidèlement à la courbe expérimentale macroscopique. La différence entre les deux courbes peut traduire le fait que l'ensemble de grains choisi pour le calcul n'est pas parfaitement représentatif de l'éprouvette entière, bien qu'il comporte une centaine de grains, car la loi de comportement a été optimisée pour s'approcher au plus près du comportement macroscopique (**Figure 62**). L'intérêt du calcul local des champs mécaniques est donc à souligner.

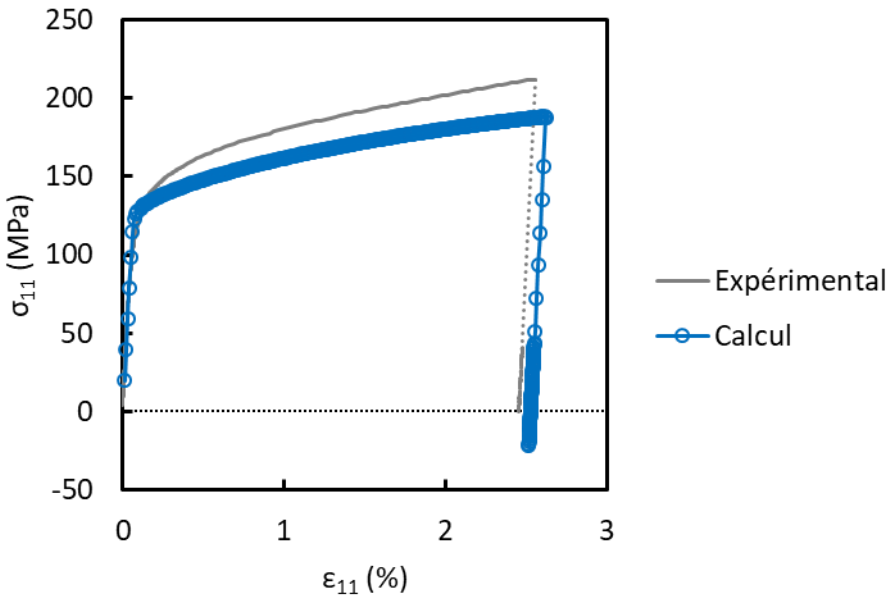


Figure 124 – Courbe de traction moyennée sur la microstructure reconstruite. Le déchargement n'ayant pas été mesuré, il est supposé à partir du module d'Young.

Les courbes de traction tracées pour chaque grain (**Figure 125**) confirment que **la moyennation des grandeurs mécaniques sur l'éprouvette n'est pas représentative** des états mécaniques vus par les grains, car les valeurs imposées globalement sont dépassées localement. On observe aussi qu'après pré-écrouissage et déchargement, les grains contiennent des **contraintes résiduelles**, soit en traction, soit en compression, alors que la moyenne de la contrainte longitudinale sur l'éprouvette est nulle par définition. Ces courbes « locales » permettent aussi de se représenter la **dispersion des comportements**. A l'issue du pré-écrouissage, la déformation ε_{11} moyenne et la contrainte σ_{11} moyenne sont très différentes suivant le grain. Le **Tableau 21** montre que, pour chaque étape de la traction (pré-écrouissage, déchargement et 2nde traction dans le domaine élastique), il existe un écart de 3,87% de déformation entre le grain qui se déforme le plus (n°56) et celui qui se déforme le moins (n°47), et qu'il existe un écart d'environ 136MPa entre le grain le plus contraint (n°35) et le grain le moins contraint (n°16).

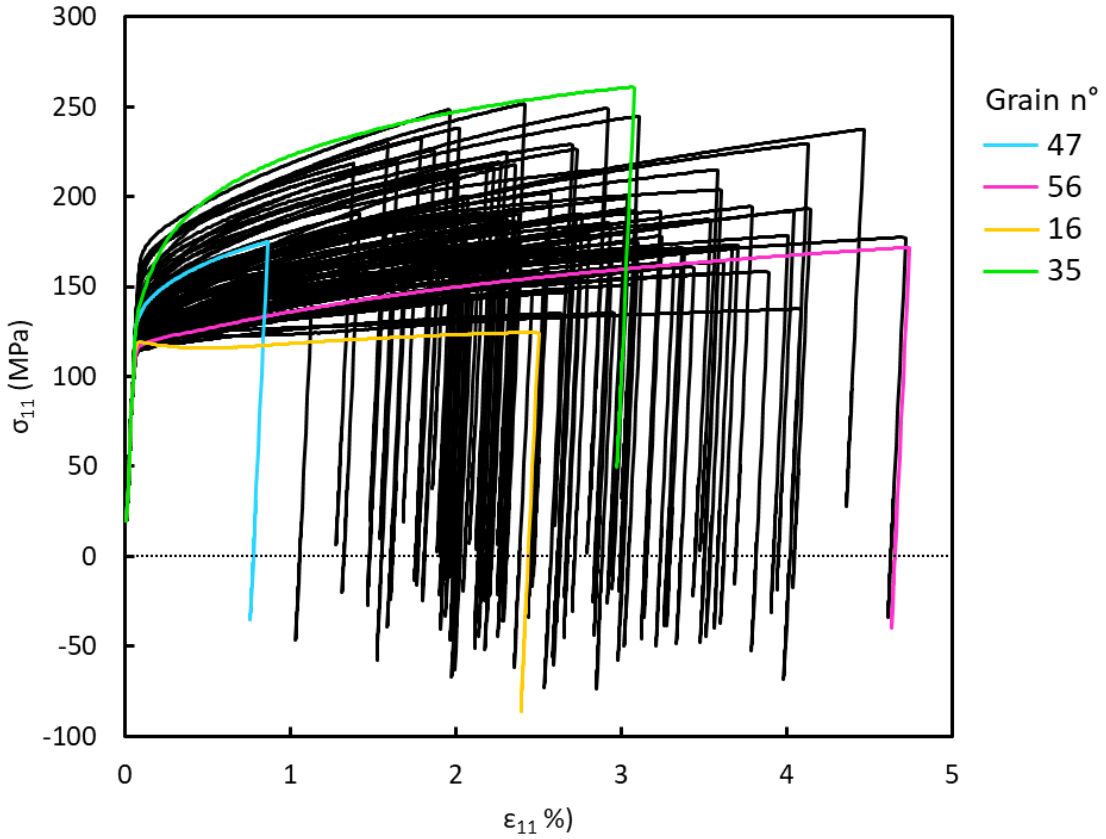


Figure 125 – Courbe de traction de chaque grain.

Tableau 21 – Dispersion des valeurs de déformation et de contrainte moyennes sur un grain.

	ε_{11}^{min} (%)	ε_{11}^{max} (%)	$\Delta\varepsilon_{11}$	σ_{11}^{min} (MPa)	σ_{11}^{max} (MPa)	$\Delta\sigma_{11}$
Grain n°	47	56		16	35	
Pré-écrouissage	0,87	4,74	3,87	124,1	260,7	136,6
Déchargement	0,76	4,63	3,87	-86,3	49,9	136,2
2nd chargement	0,79	4,66	3,87	-20,7	115,3	135,9

B.3.4. Comparaison des champs mécaniques avec la réactivité

La **Figure 126** présente les résultats après pré-déformation et déchargement, tandis que la **Figure 127** présente les résultats après remontée en charge dans le domaine élastique (41MPa). Les champs mécaniques sont représentés sur la géométrie initiale afin de coïncider avec les grains observés par EBSD. Les cartographies de champs mécaniques locaux sont reproduites en annexe pour plus de clarté. La comparaison de ces champs avec la cartographie de réactivité permet de déterminer quelle est la variable significative. La définition des variables a été donnée dans les **Equations (43) à (45)**.

L'échelle des hétérogénéités de la contrainte selon l'axe de traction σ_{11} est de l'ordre du grain. Les pics de contrainte (en tension ou en compression) se situent majoritairement au niveau des joints de grains et des points triples. Ils ne correspondent pas à ce qui est observé en SECM. Les remarques sont les mêmes pour la contrainte hydrostatique et pour la contrainte équivalente de Von Mises. En revanche, l'échelle des hétérogénéités de déformation selon l'axe de traction ε_{11} et celle des hétérogénéités de réactivité est la même : entre la dimension du grain et de l'amas de grains. Il en est de même pour le glissement plastique cumulé, qui ressemble à ε_{11}**. La variable dont les hétérogénéités peuvent être corrélées avec les variations surfaciques de la réactivité sur une éprouvette pré-écrouie est donc la déformation plastique**. Plusieurs auteurs ont fait état de modifications de propriétés électrochimiques de la surface en fonction de la déformation plastique résiduelle après une pré-déformation, par exemple traduites par une variation du potentiel de piqûration sur les grains présentant une désorientation interne plus élevée [115].

Même en l'absence de rugosité créée par l'émergence des dislocations dues au pré-écrouissage, ces dernières peuvent influer sur la réactivité de la surface *via* la composition et la structure du film passif, qui sont amenées à se modifier après un pré-écrouissage. Srinivasan *et al.* ont par exemple établi une corrélation entre la désorientation locale et la déplétion en chromine sur un acier inoxydable austénitique [119], et Yamamoto *et al.* ont observé que le film passif formé sur du fer pur était plus épais et comportait davantage de défauts après une pré-déformation par laminage à froid [191].

Entre l'état pré-déformé (**Figure 126**) et l'état pré-déformé avec application d'une sollicitation mécanique (**Figure 127**), les champs mécaniques, notamment le champ de déformation, sont similaires et seules les valeurs sont modifiées. **L'homogénéisation observée en SECM n'est donc pas expliquée** sur la seule base du calcul des champs mécaniques locaux**.** Les études locales comportant l'application d'une sollicitation mécanique sont essentiellement des études de corrosion sous contrainte avec fissuration intergranulaire. Les résultats obtenus sur les joints de grains sont difficilement comparables avec ce qui est obtenu ici à l'intérieur des grains.

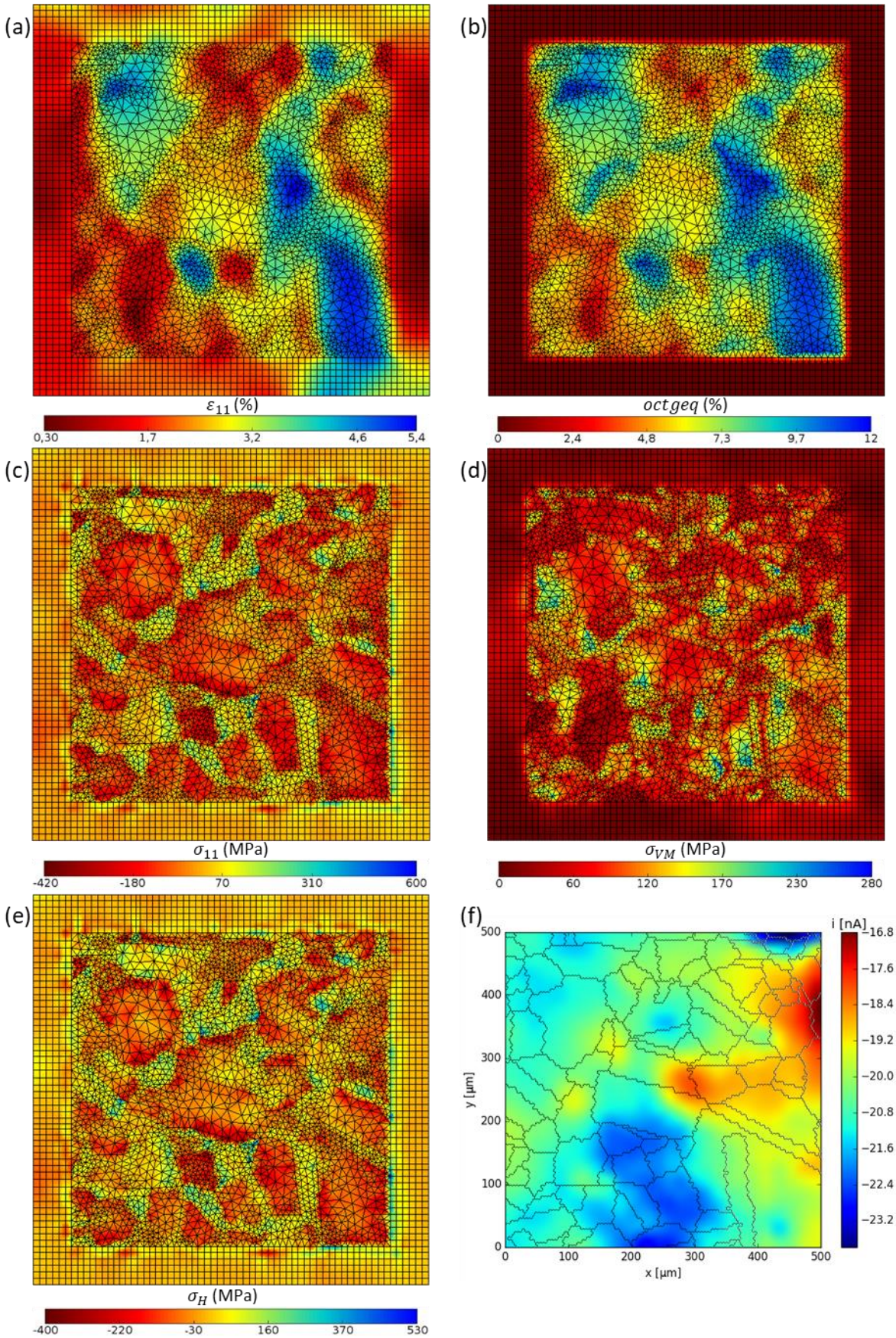


Figure 126 – Après pré-écrouissage et déchargement. (a) Déformation locale ε_{11}. (b) Glissement plastique cumulé $octgeq$. (c) Contrainte locale σ_{11}. (d) Contrainte équivalente de Von Mises σ_{VM}. (e) Contrainte hydrostatique σ_H. (f) Cartographie SECM associée (voir **Figure 115**).

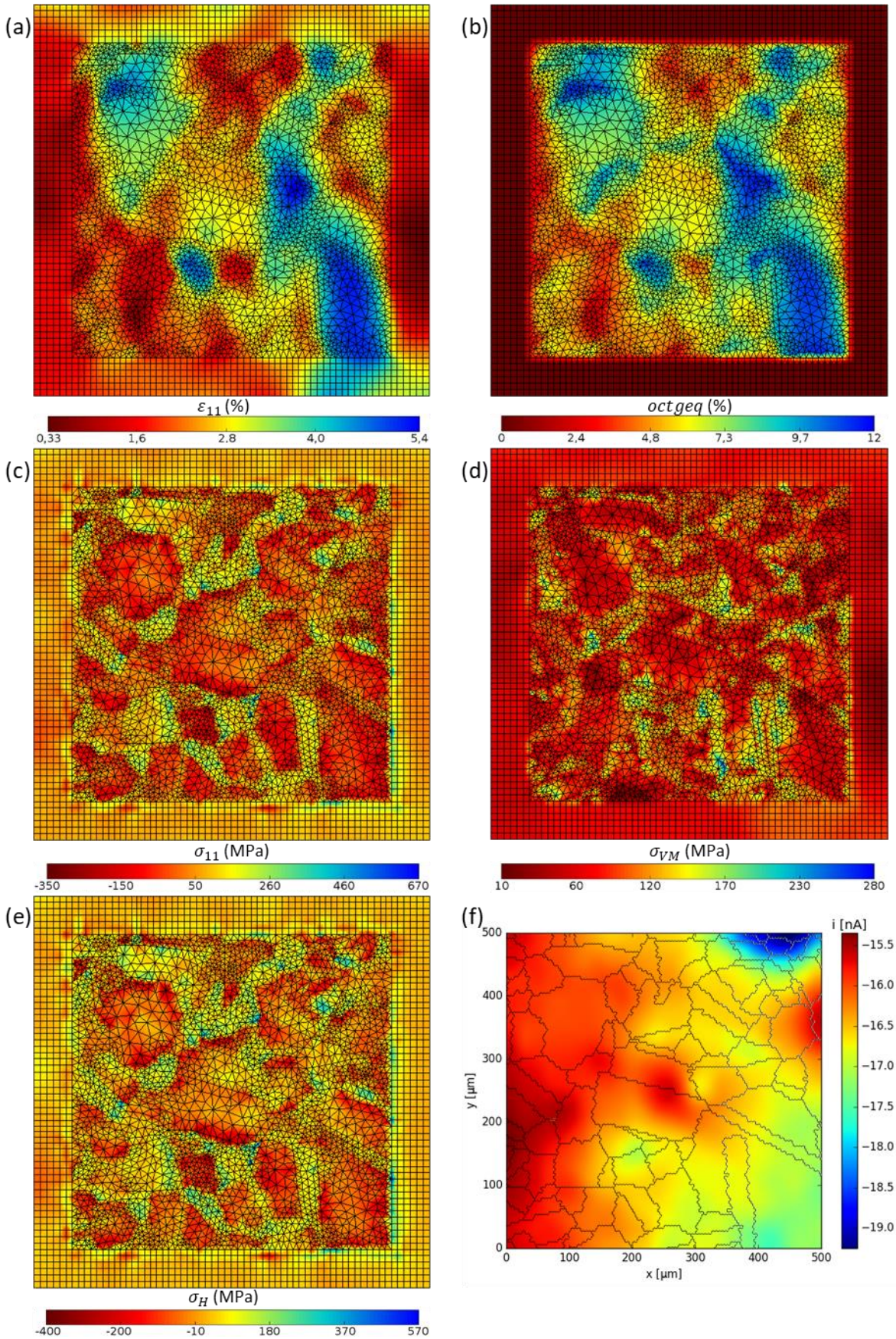


Figure 127 – Après pré-écrouissage, déchargement et traction jusqu'à 41MPa. (a) Déformation locale ε_{11}. (b) Glissement plastique cumulé. (c) Contrainte locale σ_{11}. (d) Contrainte équivalente de Von Mises σ_{VM}. (e) Contrainte hydrostatique σ_H. (f) Cartographie SECM associée (voir **Figure 115**).

B.4. DISCUSSION

B.4.1. Homogénéisation

L'homogénéisation mise en avant dans le **Paragraphe B.3.4** **n'est pas systématiquement retrouvée** lors des essais SECM sous traction, et la variation de réactivité n'est pas linéaire. La **Figure 128** montre par exemple des scanlines obtenues sur la même éprouvette pré-écrouie à 2,6% au cours d'un autre essai. Dans ce cas, l'application de 30% de la limite d'élasticité (après pré-écrouissage), soit 62MPa, conduit à une amplification des hétérogénéités de réactivité en surface. Par la suite, l'application de 60% de la limite d'élasticité (124MPa) conduit à retrouver un état plus proche de l'état initial.

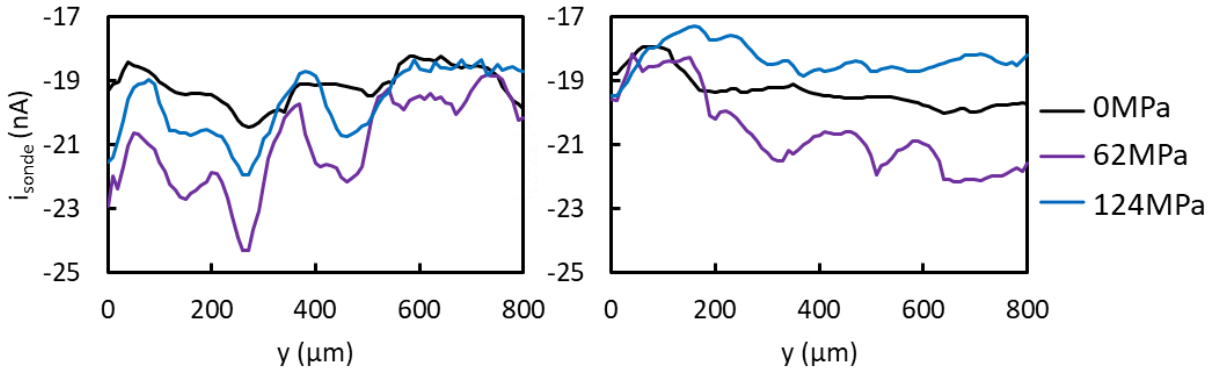


Figure 128 – Scanlines SECM obtenues sur une éprouvette pré-écrouie à 2,6% et tractionnée sur le mini-banc, E_{app} = 0,32V_{ECS}, d_0 = 13µm.

Des courbes d'approche ont été réalisées au point de départ de la première scanline de la **Figure 128**. Ces courbes d'approche, visibles sur la **Figure 129**, montrent une augmentation de la réactivité avec l'augmentation de la contrainte appliquée. Néanmoins leur modélisation n'est pas possible car elles sont trop éloignées des courbes théoriques, ce qui empêche de remonter à des paramètres quantifiés.

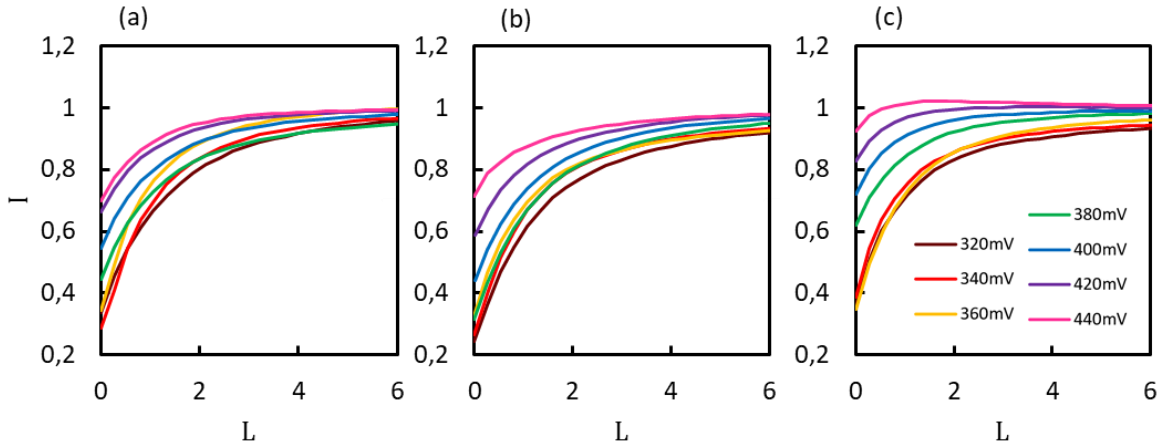


Figure 129 – Courbes d'approche expérimentales, éprouvette pré-écrouie à 2,6% et tractionnée sur le mini-banc. (a) Sans application de sollicitation mécanique. (b) Contrainte appliquée σ = 62MPa. (c) σ = 124 MPa.

B.4.2. Comparaison avec une éprouvette non pré-écrouie

Dans le cas d'une éprouvette polie non pré-écrouie au préalable, l'application d'une sollicitation en traction jusqu'à 50% de la limite d'élasticité ne conduit pas à une modification nette de la réactivité. Les courbes d'approche réalisées en deux points de la surface sont présentées sur la **Figure 130** à différents potentiels. Il apparaît que les deux emplacements testés présentent une réactivité similaire avec et sans sollicitation mécanique.

Ce travail sur éprouvette non pré-écrouie serait à approfondir car deux points de la surface ne sauraient représenter l'ensemble de l'éprouvette. Toutefois, ces premiers résultats tendent à montrer que l'application d'une **sollicitation mécanique dans le domaine élastique peut ne pas suffire à modifier sensiblement la réactivité de surface en l'absence de pré-écrouissage**.

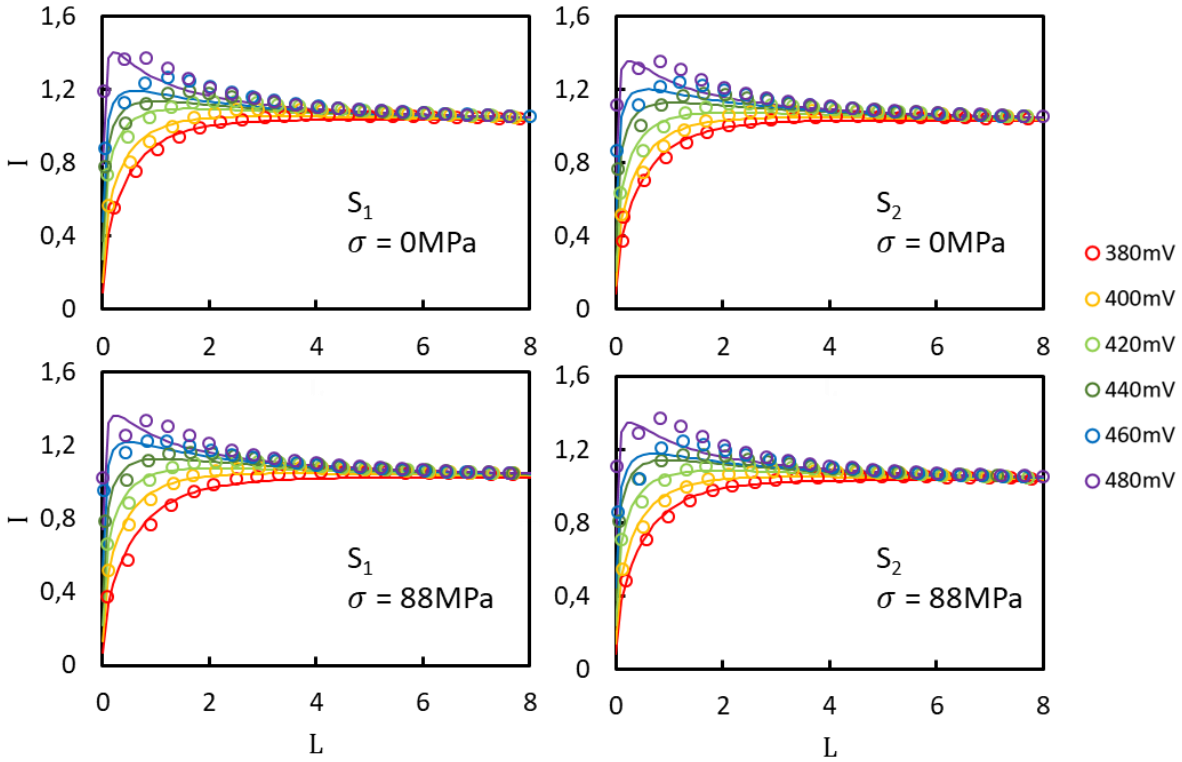


Figure 130 – Courbes d'approche, éprouvette non pré-écrouie, tractionnée sur le mini-banc jusqu'à 50% de la limite d'élasticité (88MPa).

Les résultats de la modélisation (**Tableau 22**) indiquent que la faible variation existante peut être une augmentation (emplacement S_2) ou bien une diminution (S_1) de la réactivité. Cette observation rejoint celle effectuée sur l'éprouvette pré-écrouie (augmentation pour R_1 et diminution pour R_2) et incite à poursuivre la mesure à une échelle locale amorcée par Sun *et al.* [100] et Sidane *et al.* [99] ainsi que dans ce manuscrit. Les effets macroscopiques recensés dans la littérature, comme la modification globale des propriétés du film passif [105,107], semblent masquer des **hétérogénéités locales présentes dès le régime élastique**. La variabilité du film passif en surface selon l'orientation cristallographique de chaque grain,

décrite au **Chapitre III**, peut conduire à une hétérogénéité de réponse à la sollicitation mécanique.

Tableau 22 – Résultats de la modélisation des courbes d'approche de la **Figure 130**.

Emplacement	k_{int} (x10^3 cm/s)	α	R^2
S_1 (σ = 0MPa)	2,1	0,55	0,984
S_1 (σ = 88MPa)	1,4	0,48	0,981
S_2 (σ = 0MPa)	1,7	0,52	0,994
S_2 (σ = 88MPa)	1,8	0,53	0,977

B.4.3. Réversibilité

D'autres essais sur l'éprouvette pré-écrouie à 2,6% (**Figure 131**) ont montré que la réversibilité observée par certains auteurs [94,106] lors du déchargement après une traction dans le domaine élastique n'était pas acquise. Les variations de courant présentes pour 0MPa et 41MPa s'homogénéisent pour des niveaux de contrainte appliquée plus élevés. **Après déchargement et retour à 0MPa, les variations initiales ne sont plus observées partout**. Certains pics de courant sont néanmoins toujours présents, ce qui porte à croire encore une fois que les propriétés du film passif sont hétérogènes à l'échelle locale et que si le film passif sur certains grains est capable d'accommoder la déformation élastique, le film passif qui surplombe d'autres grains ne l'est pas.

L'absence de réversibilité peut traduire un effet purement environnemental, par exemple une modification du film passif au cours du temps au contact de l'électrolyte (au vu de la durée des essais), mais aussi un effet couplé entre mécanique et environnement, par exemple si le film passif n'est pas suffisamment ductile pour accommoder la déformation élastique comme cela a pu être décrit [95] et qu'il se modifie sous l'action de la sollicitation mécanique. Une autre explication possible, dans la continuité du **Paragraphe B.3.3.3**, est que la déformation locale vue par tous les grains n'étant pas la même, la limite d'élasticité peut être dépassée localement, ce qui engendre une déformation plastique irréversible et une modification de réactivité irréversible. Il est difficile de trancher en l'état. Il pourrait être intéressant à ce titre de reprendre ces essais sur une éprouvette pré-déformée à un taux de déformation supérieur afin de pouvoir augmenter la contrainte appliquée tout en restant dans le domaine élastique.

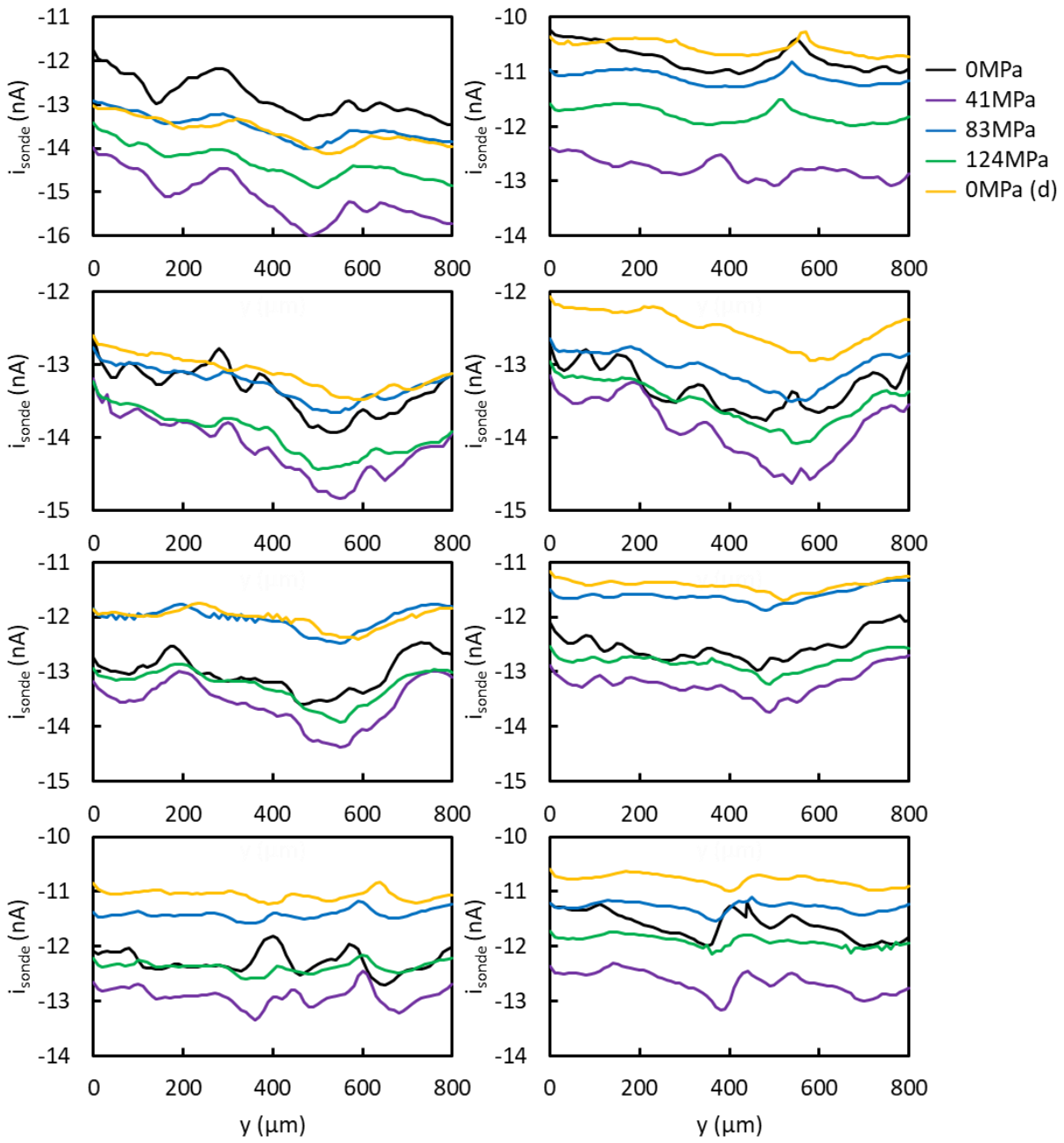


Figure 131 – Scanlines SECM obtenues sur une éprouvette pré-écrouie à 2,6% et tractionnée sur le mini-banc puis déchargée, E_{app} = 0,40V_{ECS}, d_0 = 12µm.

C. RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Les deux essais développés dans ce chapitre mettent en application la méthodologie présentée dans le **Chapitre II**. Ils en montrent les limitations ainsi que les potentialités. Ainsi, l'utilisation de la SECM *in situ* lors d'une déformation plastique de la surface se révèle non appropriée, car l'**effet du relief** sur les variations de courant est alors prépondérant. Ce premier essai a toutefois démontré la faisabilité du repérage sur les éprouvettes et de la superposition d'information, notamment concernant le repositionnement sur chaque plateau de contrainte.

Le remaniement du protocole expérimental a par la suite permis de s'affranchir de l'effet du relief. En réalisant une étape préliminaire de pré-écrouissage suivie du polissage fin de la surface, la rugosité engendrée par la déformation plastique est éliminée. Ce que la SECM mesure alors est la contribution de la déformation plastique seule sur la réactivité. Les informations croisées entre SECM et champ de déformation locale montrent que **l'échelle des hétérogénéités est la même dans les deux cas**. Cette corrélation pourrait révéler une modification du film passif selon le degré de déformation locale. Une comparaison plus fine doit être faite avec prudence et demanderait à être confirmée par l'exploration de nouvelles zones de la surface.

Lors de l'application d'une contrainte dans le domaine élastique, les comportements observés sont variés : la réactivité s'homogénéise dans certaines zones (**Figure 115**) et s'hétérogénéise dans d'autres (**Figure 128**). A l'échelle encore plus locale rendue accessible par l'utilisation des courbes d'approche, il apparaît que la constante cinétique peut augmenter ou diminuer à chaque emplacement de la surface. Cette observation démontre encore une fois l'**intérêt du changement d'échelle et de l'utilisation des techniques locales** pour l'étude des phénomènes de corrosion sous contrainte, pour lesquels l'amorçage peut se révéler extrêmement localisé.

CONCLUSION GÉNÉRALE

A. CONCLUSIONS SUR LES INTERACTIONS

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont montré que les facteurs macroscopiques n'étaient pas suffisants pour décrire l'état d'un matériau au contact d'un électrolyte. La compréhension des interactions électrolyte – matériau, avec ou sans sollicitation mécanique, nécessite de **descendre à l'échelle du polycristal**. Au niveau expérimental, cela signifie utiliser des mesures locales permettant l'obtention des paramètres souhaités sur une zone suffisamment petite pour que sa microstructure puisse être totalement déterminée. Au niveau numérique, cela signifie réaliser les calculs sur une géométrie directement issue de la microstructure réelle. La combinaison de ces deux changements d'échelle a permis de parvenir à plusieurs résultats.

Pour la microstructure tout d'abord, une composition homogène et l'absence de plusieurs phases ne suffit pas à rendre la surface homogène. Le **Chapitre III** a montré que **les hétérogénéités microstructurales du polycristal devaient être prises en compte** pour expliciter le comportement du film passif présent en surface. Deux grains d'orientations cristallographiques différentes n'ont pas la même réactivité : il a été identifié que **l'orientation {001} était la plus réactive**. La réactivité d'un joint de grains est plus grande que celle d'un grain, et la nature du joint de grains a son importance : **les joints de grains à forte coïncidence Σ3 se montrent moins réactifs**. A tous ces phénomènes identifiés s'ajoute la présence de couplages entre les différents grains.

Lors de l'application d'un champ mécanique, de nouvelles hétérogénéités apparaissent, toujours à l'échelle du polycristal. Il serait ainsi incomplet de se référer à un taux de pré-écrouissage macroscopique alors que l'histoire mécanique diffère dans chaque grain. De même, l'application d'une sollicitation en traction peut dissimuler des grains en compression. Le **Chapitre IV** a montré l'incidence de ces hétérogénéités mécaniques sur la réactivité de

surface. Les essais en traction dans le domaine plastique ont permis de tester les limites du montage expérimental couplé et de montrer l'importance de réaliser les mesures SECM sur un substrat ne comportant pas de rugosité. Les résultats obtenus par la suite sur une éprouvette pré-écrouie puis polie ont établi que **la déformation plastique résiduelle conduisait à des hétérogénéités de réactivité en surface**, au travers de la modification du film passif. La quantification des variations de réactivité est à poursuivre avec le recours aux courbes d'approche. Par ailleurs, le rôle de l'application d'une contrainte dans le domaine élastique avec le mini-banc de traction reste moins clair et mériterait d'être investigué de façon plus approfondie.

B. CONCLUSIONS SUR LES TECHNIQUES EMPLOYÉES

Le changement d'échelle souhaité pour l'étude des interactions microstructure – réactivité et mécanique – réactivité passe par l'emploi des **techniques locales**. Les résultats qui viennent d'être récapitulés valident l'intérêt de l'utilisation de ces techniques, qu'elles soient expérimentales ou numériques, sur un alliage industriel. Les techniques locales nécessitent un travail préliminaire de mise en place, de test et d'élaboration de protocoles adaptés et répétables. Le **Chapitre II** a ainsi décrit l'instrumentation ajoutée autour du mini-banc de traction, les précautions expérimentales déduites de la pratique, mais aussi le développement de la modélisation des courbes d'approche SECM et la création pour le calcul par éléments finis d'une géométrie qui soit représentative de la microstructure. En plus de la réalisation du couplage entre la SECM et le calcul des champs mécaniques en plasticité cristalline, c'est donc à la fois **l'acquisition et le traitement des résultats** qui ont été améliorés au cours de la thèse.

Le **Chapitre** III a montré qu'il était possible d'accéder à des **informations quantitatives concernant le film passif à une échelle infra-granulaire** avec le microscope électrochimique à balayage. Atteindre cette résolution a notamment été facilité par le traitement thermique appliqué à l'alliage et par le maintien d'une rugosité très faible. Ce chapitre a également permis de souligner la précision de la mesure SECM et donc sa pertinence pour l'étude de la réactivité d'un alliage en solution.

Les essais sous sollicitation mécanique rapportés dans le **Chapitre IV** ont quant à eux conduit à mettre à l'essai la **méthode de couplage entre les mesures expérimentales en électrochimie locale et les champs mécaniques calculés**. Concernant le volet expérimental, une fois encore, la preuve de la sensibilité de la mesure SECM a été faite en visualisant des variations de courant sur les différents paliers de contrainte. L'instrumentation ajoutée au mini-banc pour le suivi de la déformation a été mise à profit pour intégrer des conditions aux limites expérimentales au calcul mécanique. Pour le volet numérique de la thèse en lui-même, le protocole d'obtention des champs mécaniques locaux en quatre étapes : récupération des données expérimentales, optimisation des lois de comportement, reconstruction d'une microstructure virtuelle, calcul par éléments finis ; a donc pu être validé et employé avec succès. Le recoupement de ces données issues de l'expérience (SECM, EBSD) et du calcul (champs mécaniques) encourage à poursuivre sur de nouvelles zones et pour de nouveaux états mécaniques.

C. PERSPECTIVES

Pour revenir à l'application industrielle de l'Alliage 600, nos résultats ont montré l'importance de modéliser la corrosion sous contrainte à l'échelle des grains, car **chaque grain a une microstructure de surface, un comportement mécanique et des propriétés électrochimiques qui lui sont propres**. Les couplages entre les grains d'orientations différentes, ainsi que les couplages entre les grains et les joints de grains, doivent également être intégrés. La poursuite de l'identification des paramètres cinétiques sur chaque orientation permettra de nourrir les modèles avec une information locale quantifiée sur les mécanismes.

La mise en évidence de variations de réactivité selon le degré de déformation locale des grains peut donner des indications pour l'intégration des chargements mécaniques dans les modèles cinétiques [167], mais ne donne pas d'information sur la susceptibilité à la fissuration des différents joints de grains pour l'instant. Il sera sans doute essentiel de **se rapprocher des conditions d'amorçage** réelles ou de laboratoire pour en arriver à la caractérisation des sites d'initiation de la corrosion sous contrainte. A titre d'exemple, les résultats présentés ainsi que l'analyse de la littérature indiquent que les variations microstructurales et de champs mécaniques conduisent à des variations des propriétés du film passif, elles-mêmes mesurables par la technique SECM, et l'ensemble des travaux décrits dans ce manuscrit concerne un alliage passivé à l'air. Il pourrait être envisagé de réaliser un vieillissement en autoclave reproduisant le milieu et les conditions industrielles d'utilisation de l'Alliage 600 afin d'obtenir une couche d'oxyde plus représentative, se rapprochant en cela des études d'oxydation et de corrosion sous contrainte en milieu primaire simulé.

Cette proposition pour s'approcher du matériau réel ne doit pas occulter un besoin conjoint de simplification afin d'**éclaircir le rôle du film passif** dans les expérimentations menées au **Chapitre III** et au **Chapitre IV**. Pour ce faire, il faudrait réaliser des essais similaires en l'absence de film passif (par exemple après une réduction de celui-ci par polarisation cathodique [55]) ou avec un film passif contrôlé (après polarisation dans le domaine passif). Il faut néanmoins garder à l'esprit que les expérimentations SECM ont une durée longue et que le film passif peut être amené à évoluer, ce qui rend ces essais difficiles à analyser.

Au-delà du film passif, l'étude de la microstructure elle-même pourrait être développée. L'Alliage 600 a été étudié uniquement à l'état hypertrempé au cours de la thèse. L'influence des **carbures de chrome** sur l'oxydation des joints de grains et la corrosion sous contrainte, évoquée dans le **Chapitre I**, incite à réaliser les mêmes essais sur un alliage qui en contiendrait. Il faudrait pour cela traiter thermiquement l'Alliage 600 de façon à provoquer la nucléation de carbures de chrome [1], tout en conservant une taille de grains suffisante pour la mesure électrochimique locale. Les résultats obtenus sur les joints de grains au **Chapitre III** portent à croire que la résolution actuelle de la technique SECM permettrait de visualiser le joint de grains avec ou sans carbures de chrome. De plus, cette résolution pourrait être améliorée par le recours à des sondes de diamètre plus faible, sous réserve de précautions expérimentales supplémentaires.

La SECM permet de quantifier les cinétiques de réaction et de visualiser les variations de la réactivité de surface, qui ont été attribuées aux variations du film passif selon la microstructure sous-jacente et les champs mécaniques locaux. Cette technique ne donne cependant pas d'information sur les propriétés modifiées par ces facteurs : est-ce l'épaisseur, la composition, la quantité de défauts ? L'utilisation de la spectroscopie d'impédances locales (**LEIS**) [8,34,88] voire de la SECM en mode courant alternatif (**AC-SECM**) [187,188,192] se placerait dans la continuité du travail *in situ* qui a été mené, et serait un nouveau pas vers l'estimation des variations de la structure du film passif à l'échelle des hétérogénéités microstructurales et de champs mécaniques.

Il serait de plus enrichissant de tirer parti de toutes les possibilités offertes par le dispositif SECM, c'est-à-dire de ses **autres modes de fonctionnement** évoqués dans le **Chapitre II**, afin de croiser les informations obtenues. En particulier, les modes « substrate generator / tip collector » et « compétition redox » permettent d'éviter le recours à un médiateur en utilisant directement respectivement un produit formé (par exemple un ion métallique [74,193]) ou un réactif consommé (par exemple l'oxygène [193,194]) à la surface du substrat lors de la réaction d'oxydo-réduction. De ce fait, la réaction étudiée n'est pas la réaction du médiateur à la surface mais bien celle d'évolution de la surface, ce qui apporterait de nouvelles informations.

Pour terminer, quelques pistes peuvent être avancées pour l'amélioration du calcul mécanique par éléments finis. Une première méthode serait l'utilisation d'une loi de comportement en **élasticité cubique** et non isotrope. Cette amélioration permettrait d'affiner le domaine élastique et d'associer un comportement mécanique véritablement unique à chaque grain, dans la lignée directe de ce que nous avons cherché à faire pour le comportement électrochimique avec l'utilisation des courbes d'approche et la détermination quantitative de paramètres tels que la constante cinétique intrinsèque ou le coefficient de transfert de charges.

Parallèlement, le travail sur la reconstruction de la microstructure virtuelle gagnerait à être poursuivi. En effet, le résultat du calcul pourrait être amélioré **en intégrant davantage de grains autour de la zone d'intérêt** afin de respecter la géométrie des grains situés aux bords. Cela aurait pour effet d'améliorer les conditions aux limites vues par ces grains d'intérêt car la transmission des efforts aurait lieu par l'intermédiaire de grains réels. Ainsi que cela a été discuté dans le **Chapitre II**, améliorer la représentativité de la microstructure virtuelle passera également par la **création d'une structure 3D**. Celle-ci pourra être créée numériquement de façon plus ou moins complexe et représentative : par extrusion sur plusieurs éléments, par algorithme de Voronoï ou autre permettant d'intégrer un angle aux joints de grains et une distribution hétérogène de tailles de grains [195] ; ou bien récupérée expérimentalement : par EBSD avec abrasion (après la mesure SECM car l'abrasion détruit la zone d'intérêt) ou par microtomographie [196]. La complexité du maillage 3D devra être issue d'un compromis entre représentativité et temps de calcul qui tiendra compte de l'étendue de l'histogramme de taille de grains, car la présence de petits grains et de très gros grains impose de sélectionner une

grande zone de mesure pour inclure suffisamment de grains tout en travaillant avec un pas de faible dimension.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] P. Laghoutaris, Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes, Thèse de doctorat, ENSMP, 2009.

[2] R.W. Staehle, Quantitative Micro-Nano (QMN) Approach to SCC Mechanism and Prediction-Starting a Third Meeting, in: Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors (2011), Springer Cham, Colorado Springs, Colorado, USA, 2011: pp. 1535–1629.

[3] P. Huguenin, Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, Thèse de doctorat, ENSMP, 2012.

[4] P.M. Scott, P. Combrade, General corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 600 in light water reactor primary coolants, Journal of Nuclear Materials. 524 (2019) 340–375.

[5] J. Nguejio, J. Crépin, C. Duhamel, F. Gaslain, C. Guerre, F. Jomard, M. Maisonneuve, Diffusion processes as possible mechanisms for Cr depletion at SCC Crack Tip, in: Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors (2017), Springer Cham, Portland, Oregon, USA, 2019: pp. 337–357.

[6] S.Y. Persaud, A. Korinek, J. Huang, G.A. Botton, R.C. Newman, Internal oxidation of Alloy 600 exposed to hydrogenated steam and the beneficial effects of thermal treatment, Corrosion Science. 86 (2014) 108–122.

[7] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, The effect of residual stress on the Preferential Intergranular Oxidation of Alloy 600, Corrosion Science. 111 (2016) 494–507.

[8] D. Sidane, E. Bousquet, O. Devos, M. Puiggali, M. Touzet, V. Vivier, A. Poulon-Quintin, Local electrochemical study of friction stir welded aluminum alloy assembly, Journal of Electroanalytical Chemistry. 737 (2015) 206–211.

[9] L. Lacroix, L. Ressier, C. Blanc, G. Mankowski, Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al2CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM, Journal of the Electrochemical Society. 155 (2008) C8–C15.

[10] B.D.B. Aaronson, C.-H. Chen, H. Li, M.T.M. Koper, S.C.S. Lai, P.R. Unwin, Pseudo-Single-Crystal Electrochemistry on Polycrystalline Electrodes: Visualizing Activity at Grains and Grain Boundaries on Platinum for the Fe2+/Fe3+ Redox Reaction, Journal of The American Chemical Society. 135 (2013) 3873–3880.

[11] H. Krawiec, Z. Szklarz, V. Vignal, Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution, Corrosion Science. 65 (2012) 387–396.

[12] V. Vignal, O. Delrue, O. Heintz, J. Peultier, Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels, Electrochimica Acta. 55 (2010) 7118–7125.

[13] C. Örnek, D.L. Engelberg, SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in microstructure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel, Corrosion Science. 99 (2015) 164–171.

[14] C. Duhamel, J. Caballero, T. Couvant, J. Crépin, F. Gaslain, C. Guerre, H.T. Le, M. Wehbi, Intergranular Oxidation of Nickel-Base Alloys: Potentialities of Focused Ion Beam Tomography, Oxidation of Metals. 88 (2017) 447–457.

[15] Z. Shen, K. Arioka, S. Lozano-Perez, A mechanistic study of SCC in Alloy 600 through high-resolution characterization, Corrosion Science. 132 (2018) 244–259.

[16] M. Sennour, P. Laghoutaris, C. Guerre, R. Molins, Advanced TEM characterization of stress corrosion cracking of Alloy 600 in pressurized water reactor primary water environment, Journal of Nuclear Materials. 393 (2009) 254–266.

[17] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600, Corrosion Science. 100 (2015) 474–483.

[18] C. Blanc, I. Aubert, Couplage “mécanique - microstructure - corrosion”. Concepts, essais, modélisation et cas concrets., ISTE, 2018.

[19] S. Boudin, J.-L. Vignes, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, G. Blondiaux, S.M. Mikhailov, J.P. Jacobs, H.H. Brongersma, Analytical and Electrochemical Study of Passive Films Formed on Nickel-Chromium Alloys: Influence of the Chromium Bulk Concentration, Surface and Interface Analysis. 22 (1994) 462–466.

[20] M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, G. Goodlet, M.F. Montemor, A.M. Simões, Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600, Journal of the Brazilian Chemical Society. 13 (2002) 433–440.

[21] M.G. Faichuk, S. Ramamurthy, W.M. Lau, Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution, Corrosion Science. 53 (2011) 1383–1393.

[22] L.A.S. Ries, M. Da Cunha Belo, M.G.S. Ferreira, I.L. Muller, Chemical composition and electronic structure of passive films formed on Alloy 600 in acidic solution, Corrosion Science. 50 (2008) 676–686.

[23] S. Voyshnis, A. Seyeux, S. Zanna, B. Martin-Cabanas, T. Couvant, P. Marcus, Oxide layer growth on nickel-base alloy surfaces in high temperature water and in O2 studied by ToF-SIMS with isotropic tracers, Corrosion Science. 145 (2018) 212–219.

[24] F. Mechehoud, N.E. Benaioun, N.E. Hakiki, A. Khelil, L. Simon, J.L. Bubendorff, Thermally oxidized Inconel 600 and 690 nickel-based alloys characterizations by combination of global photoelectrochemistry and local near-field microscopy techniques (STM, STS, AFM, SKPFM), Applied Surface Science. 433 (2018) 66–75.

[25] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy, Electrochimica Acta. 49 (2004) 3957–3964.
[26] 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.
[27] M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements, Electrochimica Acta. 44 (1999) 2473–2481.
[28] U. Stimming, J.W. Schultze, The Capacity of Passivated Iron Electrodes and the Band Structure of the Passive Layer, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie. 80 (1976) 1297–1302.
[29] U. Stimming, J.W. Schultze, A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions, Electrochimica Acta. 24 (1979) 859–869.
[30] P. Meisterjahn, J.W. Schultze, B. Siemensmeyer, U. Stimming, M.H. Dean, Electron transfer reactions on passive iron electrodes, Chemical Physics. 141 (1990) 131–141.
[31] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
[32] W. Li, D.Y. Li, Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior, Acta Materialia. 54 (2006) 445–452.
[33] W. Li, D.Y. Li, Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces, Applied Surface Science. 240 (2005) 388–395.
[34] H. Krawiec, V. Vignal, E. Schwarzenboek, J. Banas, Role of plastic deformation and microstructure in the micro-electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V in sodium chloride solution, Electrochimica Acta. 104 (2013) 400–406.
[35] G.P. Airey, Microstructural Aspects of the Thermal Treatment of Inconel Alloy 600, Metallography. 13 (1980) 21–41.
[36] B. Sunil Kumar, B.S. Prasad, V. Kain, J. Reddy, Methods for making alloy 600 resistant to sensitization and intergranular corrosion, Corrosion Science. 70 (2013) 55–61.
[37] J.J. Kai, C.H. Tsai, T.A. Huang, M.N. Liu, The Effects of Heat Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of INCONEL 600 Alloy, Metallurgical Transactions A. 20 (1989) 1077–1088.
[38] F.O.M. Gaslain, H.T. Le, C. Duhamel, C. Guerre, P. Laghoutaris, The role of intergranular chromium carbides on intergranular oxidation of nickel based alloys in pressurized water reactors primary water, in: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2016: p. 012004.
[39] D. Sidane, Etude par microscopie électrochimique (SECM) de la réactivité d'une surface métallique hétérogène passivée. Effet de la contrainte mécanique et thermomécanique, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2012.
[40] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, Probing of local dissolution of Al-alloys in chloride solutions by AFM and SECM, Applied Surface Science. 252 (2006) 5499–5503.
[41] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys, Electrochimica Acta. 52 (2007) 7697–7705.
[42] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, Surface energy and work function of elemental metals, Physical Review B. 46 (1992) 7157–7168.

[43] J. Wang, S.-Q. Wang, Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study, Surface Science. 630 (2014) 216–224.
[44] S.G. Wang, E.K. Tian, C.W. Lung, Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 61 (2000) 1295–1300.
[45] B. Fu, W. Liu, Z. Li, Calculation of the surface energy of fcc-metals with the empirical electron surface model, Applied Surface Science. 256 (2010) 6899–6907.
[46] Y.-N. Wen, J.-M. Zhang, Surface energy calculation of the fcc metals by using the MAEAM, Solid State Communications. 144 (2007) 163–167.
[47] J.-M. Zhang, F. Ma, K.-W. Xu, Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method, Applied Surface Science. 229 (2004) 34–42.
[48] Zs. Rák, D.W. Brenner, Ab initio investigation of the surface properties of austenitic Fe-Ni-Cr alloys in aqueous environments, Applied Surface Science. 402 (2017) 108–113.
[49] L. Lapeire, E. Martinez-Lombardia, K. Verbeken, I. De Graeve, L. Kestens, H. Terryn, Effect of neighboring grains on the microscopic corrosion behavior of a grain in polycrystalline copper, Corrosion Science. 67 (2013) 179–183.
[50] E. Martinez-Lombardia, V. Maurice, L. Lapeire, I. De Graeve, K. Verbeken, L. Kestens, P. Marcus, H. Terryn, In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Grain-Dependent Corrosion on Microcrystalline Copper, The Journal of Physical Chemistry C. 118 (2014) 25421–25428.
[51] M. Guérin, J. Alexis, E. Andrieu, L. Laffont, W. Lefebvre, G. Odemer, C. Blanc, Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy, Corrosion Science. 102 (2016) 291–300.
[52] H. Krawiec, Z. Szklarz, Combining the Electrochemical Microcell Technique and the Electron Backscatter Diffraction method to study the electrochemical behaviour of polycrystalline aluminium in sodium chloride solution, Electrochimica Acta. 203 (2016) 426–438.
[53] E.V. Koroleva, G.E. Thompson, P. Skeldon, B. Noble, Crystallographic dissolution of high purity aluminium, Proceedings of the Royal Society A. 463 (2007) 1729–1748.
[54] A. Shahryari, J.A. Szpunar, S. Omanovic, The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior, Corrosion Science. 51 (2009) 677–682.
[55] H. El Alami, Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, La Rochelle, 2007.
[56] S. Wang, J. Wang, Effect of grain orientation on the corrosion behavior of polycrystalline Alloy 690, Corrosion Science. 85 (2014) 183–192.
[57] J.J. Gray, B.S. El Dasher, C.A. Orme, Competitive effects of metal dissolution and passivation modulated by surface structure: An AFM and EBSD study of the corrosion of alloy 22, Surface Science. 600 (2006) 2488–2494.
[58] C.A. Schuh, K. Anderson, C. Orme, Rapid assessment of anisotropic surface processes: experiments on the corrosion of Inconel 600, Surface Science. 544 (2003) 183–192.
[59] K. Gusieva, K. Lutton Cwalina, W.H. Blades, G. Ramalingam, J.H. Perepezko, P. Reinke, J.R. Scully, Repassivation Behavior of Individual Grain Facets on Dilute Ni-Cr and Ni-Cr-Mo Alloys in Acidified Chloride Solution, The Journal of Physical Chemistry C. 122 (2018) 19499–19513.
[60] G.-L. Song, Z. Xu, Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, Corrosion Science. 63 (2012) 100–112.

[61] M. Schweinsberg, S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, Microscopic properties of passive films on Ti and Zr from optical, electrochemical and SXM-measurements, Materials and Corrosion. 49 (1998) 161–168.
[62] W. Wang, A. Alfantazi, Correlation between grain orientation and surface dissolution of niobium, Applied Surface Science. 335 (2015) 223–226.
[63] A. Schreiber, C. Rozenkranz, M.M. Lohrengel, Grain-dependent anodic dissolution of iron, Electrochimica Acta. 52 (2007) 7738–7745.
[64] A. Schreiber, J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, F. Kármán, E. Kálmán, Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0, Electrochimica Acta. 51 (2006) 2625–2630.
[65] J.L. Weininger, M.W. Breiter, Effect of Crystal Structure on the Anodic Oxidation of Nickel, Journal of the Electrochemical Society. 110 (1963) 484–490.
[66] M.J. Graham, R.J. Hussey, M. Cohen, Influence of Oxide Structure on the Oxidation Rate of Nickel Single Crystals, Journal of the Electrochemical Society. 20 (1973) 1523–1529.
[67] X. Wang, L. Zhang, Effect of surface crystallographic orientation on the oxidation behavior of Ni-based alloy, Applied Surface Science. 327 (2015) 532–536.
[68] L.P. Bonfrisco, M. Frary, Effects of crystallographic orientation on the early stages of oxidation in nickel and chromium, Journal of Materials Science. 45 (2010) 1663–1671.
[69] W. Wang, A. Alfantazi, An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of crystallographic orientation on electrochemical behavior of niobium, Electrochimica Acta. 131 (2014) 79–88.
[70] K. Fushimi, T. Okawa, K. Azumi, M. Seo, Heterogeneous Growth of Anodic Oxide Film on a Polycrystalline Titanium Electrode Observed with a Scanning Electrochemical Microscope, Journal of the Electrochemical Society. 147 (2000) 524–529.
[71] U. König, B. Davepon, Microstructure of polycrystalline Ti and its microelectrochemical properties by means of electron-backscattering diffraction (EBSD), Electrochimica Acta. 47 (2001) 149–160.
[72] K.S. de Assis, F.V.V. de Sousa, M. Miranda, I.C.P. Margarit-Mattos, V. Vivier, O.R. Mattos, Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel, Corrosion Science. 59 (2012) 71–80.
[73] E. Martinez-Lombardia, Y. Gonzalez-Garcia, L. Lapeire, I. De Graeve, K. Verbeken, L. Kestens, J.M.C. Mol, H. Terryn, Scanning electrochemical microscopy to study the effect of crystallographic orientation on the electrochemical activity of pure copper, Electrochimica Acta. 116 (2014) 89–96.
[74] K. Fushimi, Y. Takabatake, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, Microelectrode techniques for corrosion research of iron, Electrochimica Acta. 113 (2013) 741–747.
[75] K. Fushimi, K.A. Lill, H. Habazaki, Heterogeneous hydrogen evolution on corroding Fe-3 at.% Si surface observed by scanning electrochemical microscopy, Electrochimica Acta. 52 (2007) 4246–4253.
[76] K.A. Lill, K. Fushimi, M. Seo, A.W. Hassel, Reactivity imaging of a passive ferritic FeAlCr steel, Journal of Applied Electrochemistry. 38 (2008) 1339–1345.
[77] R. Zhu, C. Nowierski, Z. Ding, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Insights into Grain Structures and Their Reactivity on Grade-2 Ti Alloy Surfaces by Scanning Electrochemical Microscopy, Chemistry of Materials. 19 (2007) 2533–2543.
[78] R. Zhu, Z. Qin, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Z. Ding, Analyzing the Influence of Alloying Elements and Impurities on the Localized Reactivity of Titanium Grade-7 by Scanning Electrochemical Microscopy, Analytical Chemistry. 80 (2008) 1437–1447.

[79] L. Priester, Grain Boundaries, From Theory to Engineering, Springer Netherlands, 2013.
[80] D.G. Brandon, The structure of high-angle grain boundaries, Acta Metallurgica. 14 (1966) 1479–1494.
[81] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust, Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of Alloy 600, Scripta Metallurgica et Materialia. 33 (1995) 1387–1392.
[82] T. Skidmore, R.G. Buchheit, M.C. Juhas, Grain boundary energy vs. misorientation in Inconel 600 alloy as measured by thermal groove and OIM analysis correlation, Scripta Materialia. 50 (2004) 873–877.
[83] Y.S. Lim, S.W. Kim, S.S. Hwang, H.P. Kim, C. Jang, Intergranular oxidation of Ni-based Alloy 600 in a simulated PWR primary water environment, Corrosion Science. 108 (2016) 125–133.
[84] D.C. Crawford, G.S. Was, The Role of Grain Boundary Misorientation in Intergranular Cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360°C Argon and High-Purity Water, Metallurgical Transactions A. 23A (1992) 1195–1206.
[85] V. Alonzo, F. Berthier, L. Priester, Correlation between electrochemical characteristics and microstructures of nickel, Materials Science & Engineering A. 249 (1998) 158–166.
[86] R.L. Fullman, Interfacial Free Energy of Coherent Twin Boundaries in Copper, Journal of Applied Physics. 22 (1951) 448–455.
[87] R.L. Fullman, Crystallography and Interfacial Free Energy of Noncoherent Twin Boundaries in Copper, Journal of Applied Physics. 22 (1951) 456–460.
[88] A. Nazarov, V. Vivier, D. Thierry, F. Vucko, B. Tribollet, Effect of Mechanical Stress on the Properties of Steel Surfaces: Scanning Kelvin Probe and Local Electrochemical Impedance Study, Journal of the Electrochemical Society. 164 (2017) C66–C74.
[89] S.G. Acharyya, A. Khandelwal, V. Kain, A. Kumar, I. Samajdar, Surface working of 304L stainless steel: Impact on microstructure, electrochemical behavior and SCC resistance, Materials Characterization. 72 (2012) 68–76.
[90] F. Meng, E.-H. Han, J. Wang, Z. Zhang, W. Ke, Localized corrosion behavior of scratches on nickel-base Alloy 690TT, Electrochimica Acta. 56 (2011) 1791–1785.
[91] R.K. Zhu, B.T. Lu, J.L. Luo, Y.C. Lu, Effect of cold work on surface reactivity and nano-hardness of alloy 800 in corroding environments, Applied Surface Science. 270 (2013) 755–762.
[92] X. Liu, G.S. Frankel, Effects of compressive stress on localized corrosion in AA2024-T3, Corrosion Science. 48 (2006) 3309–3329.
[93] M. Payet, L. Marchetti, M. Tabarant, J.-P. Chevalier, Corrosion mechanism of a Ni-based alloy in supercritical water: Impact of surface plastic deformation, Corrosion Science. 100 (2015) 47–56.
[94] N. Fuertes Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson, D. Thierry, Influence of a Mechanical Stress on the Potential Distribution on a 301 LN Stainless Steel Surface, Journal of the Electrochemical Society. 162 (2015) 465–475.
[95] K. Fushimi, T. Shimada, H. Habazaki, H. Konno, M. Seo, Mechano-electrochemistry of a passive surface using an in situ micro-indentation test, Electrochimica Acta. 56 (2011) 1773–1780.
[96] J. Lv, W. Guo, T. Liang, The effect of pre-deformation on corrosion resistance of the passive film formed on 2205 duplex stainless steel, Journal of Alloys and Compounds. 686 (2016) 176–183.

[97] J. Lv, H. Luo, T. Liang, Influence of pre-deformation and oxidation in high temperature water on corrosion resistance of type 304 stainless steel, Journal of Nuclear Materials. 466 (2015) 154–161.
[98] S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel, Corrosion Science. 56 (2012) 78–85.
[99] D. Sidane, O. Devos, M. Puiggali, M. Touzet, B. Tribollet, V. Vivier, Electrochemical characterization of a mechanically stressed passive layer, Electrochemistry Communications. 13 (2011) 1361–1364.
[100] P. Sun, Z. Liu, H. Yu, M.V. Mirkin, Effect of Mechanical Stress on the Kinetics of Heterogeneous Electron Transfer, Langmuir. 24 (2008) 9941–9944.
[101] R.K. Zhu, J.L. Luo, Investigation of stress-enhanced surface reactivity on Alloy 800 using scanning electrochemical microscopy, Electrochemistry Communications. 12 (2012) 1752–1755.
[102] J. Hahm, S.J. Sibener, Stress-modified electrochemical reactivity of metallic surfaces: atomic force microscopy imaging studies of nickel and alloyed aluminium, Applied Surface Science. 161 (2000) 375–384.
[103] Y. Zhou, J.Q. Lu, W.G. Qin, Change in the electronic work function under different loading conditions, Materials Chemistry and Physics. 118 (2009) 12–14.
[104] V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M. Verneau, L. Coudreuse, Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films, Corrosion Science. 44 (2002) 1477–1496.
[105] X. Feng, X. Lu, Y. Zuo, D. Chen, The passive behaviour of 304 stainless steels in saturated calcium hydroxide solution under different deformation, Corrosion Science. 82 (2014) 347–355.
[106] Y. Zhu, L. Li, C. Wang, J. Luo, G. Gao, J. Zhang, Effects of elastic deformation on the anodic dissolution of X70 carbon steel in sulfuric acid solution, Electrochimica Acta. 78 (2012) 609–614.
[107] V. Vignal, R. Oltra, M. Verneau, L. Coudreuse, Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films, Materials Science & Engineering A. 303 (2001) 173–178.
[108] E.M. Gutman, Mechanochemistry of solid surfaces, World Scientific Publishing, Singapour, 1994.
[109] M. Sahal, Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique, Thèse de doctorat, La Rochelle, 2006.
[110] D. Large, Influence d'un champ mécanique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin en milieu H2SO4 : une démarche in-situ, Thèse de doctorat, LEMMA, 2007.
[111] W. Li, M. Cai, Y. Wang, S. Yu, Influence of tensile strain and strain rate on the electron work function of metals and alloys, Scripta Materialia. 54 (2006) 921–924.
[112] J. Lv, L. Tongxiang, W. Chen, G. Ting, Effect of in site strain on passivated property of the 316L stainless steels, Materials Science & Engineering C. 61 (2016) 32–36.
[113] S. Fujimoto, M. Mochizuki, Y. Morita, Y. Mikami, H. Tsuchiya, K. Nishimoto, Crystallographical Characterization of Initiation of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Environment, in: Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors (2011), Springer Cham, Colorado Springs, Colorado, USA, 2011: pp. 1685–1698.

[114] E.M. Gutman, Ya. Unigovski, R. Schneck, Y. Liang, Electrochemically enhanced surface plasticity of steels, Applied Surface Science. 388 (2016) 49–56.

[115] V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, F. Dufour, Quantitative assessment of local misorientations and pitting corrosion behaviour of pearlitic steel using electron backscattered diffraction and microcapillary techniques, Corrosion Science. 100 (2015) 667–671.

[116] X. Feaugas, On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300K: back stress and effective stress, Acta Materialia. 47 (1999) 3617–3632.

[117] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas, The effect of dislocation pattern on the dissolution process of polycrystalline nickel, Acta Materialia. 54 (2006) 2157–2167.

[118] Y. Boudinar, K. Belmokre, M. Touzet, O. Devos, M. Puiggali, Investigation of the passivation process of plastically deformed 316L stainless steel using the high frequency capacitance obtained by EIS, Materials and Corrosion. 70 (2019) 206–215.

[119] N. Srinivasan, V. Kain, N. Birbilis, B. Sunil Kumar, M.N. Gandhi, P.V. Sivaprasad, G. Chai, A. Lodh, P.M. Ahmedabadi, I. Samajdar, Plastic deformation and corrosion in austenitic stainless steel: A novel approach through microtexture and infrared spectroscopy, Corrosion Science. 111 (2016) 404–413.

[120] D. Large, R. Sabot, X. Feaugas, Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H2SO4 solution: An original in situ method, Electrochimica Acta. 52 (2007) 7746–7753.

[121] A.R. Despic, R.G. Raicheff, J.O. Bockris, Mechanism of the Acceleration of the Electrodic Dissolution of Metals during Yielding under Stress, The Journal of Chemical Physics. 49 (1968) 926–938.

[122] H. El Alami, J. Creus, X. Feaugas, Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycristalline nickel electrodes in H2SO4, Electrochimica Acta. 51 (2006) 4716–4727.

[123] J. Hou, Q.J. Peng, Z.P. Lu, T. Shoji, J.Q. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Effects of cold working degrees on grain boundary characters and strain concentration at grain boundaries in Alloy 600, Corrosion Science. 53 (2011) 1137–1142.

[124] J. Hou, Q.J. Peng, T. Shoji, J.Q. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Effects of cold working path on strain concentration, grain boundary microstructure and stress corrosion cracking in Alloy 600, Corrosion Science. 53 (2011) 2956–2962.

[125] M. Dhondt, I. Aubert, N. Saintier, J.-M. Olive, Effects of microstructure and local mechanical fields on intergranular stress corrosion cracking of a friction stir welded aluminium-copper-lithium 2050 nugget, Corrosion Science. 86 (2014) 123–130.

[126] M. Le Millier, Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques sous irradiation : évolution de la microstructure et amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation en milieu REP, Thèse de doctorat, ENSMP, 2014.

[127] E.A. West, G.S. Was, A model for the normal stress dependence of intergranular cracking of irradiated 316L stainless steel in supercritical water, Journal of Nuclear Materials. 408 (2011) 142–152.

[128] E. Héripré, M. Dexet, J. Crépin, L. Gélébart, A. Roos, M. Bornert, D. Caldemaison, Coupling between experimental measurements and polycrystal finite element calculations for micromechanical study of metallic materials, International Journal of Plasticity. 23 (2007) 1512–1539.

[129] E. Chaumun, Corrosion sous contrainte de l'Alliage 82 en vapeur d'eau hydrogénée à 400°C : influence de la microstructure et du comportement mécanique sur l'amorçage, Thèse de doctorat, Université Paris Sciences et Lettres, 2016.
[130] J. Chao, M.L. Suominen Fuller, N. Stewart McIntyre, A.G. Carcea, R.C. Newman, M. Kunz, N. Tamura, The study of stress application and corrosion cracking on Ni-16Cr-9Fe (Alloy 600) C-ring samples by polychromatic X-ray microdiffraction, Acta Materialia. 60 (2012) 781–792.
[131] A. Stratulat, J.A. Duff, T.J. Marrow, Grain boundary structure and intergranular stress corrosion crack initiation in high temperature water of a thermally sensitised austenitic stainless steel, observed in situ, Corrosion Science. 85 (2014) 428–435.
[132] T. Baudin, Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations, Techniques de l'Ingénieur. (2010).
[133] D. François, Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté, Techniques de l'Ingénieur. (2005).
[134] R.C. Engstrom, M. Weber, D.J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, Measurements within the Diffusion Layer Using a Microelectrode Probe, Analytical Chemistry. 58 (1986) 844–848.
[135] R.C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, Spatiotemporal Description of the Diffusion Layer with a Microelectrode Probe, Analytical Chemistry. 59 (1987) 2005–2010.
[136] A.J. Bard, F.-R. Fan, J. Kwak, O. Lev, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles, Analytical Chemistry. 61 (1989) 132–138.
[137] J. Kwak, A.J. Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. Apparatus and Two-Dimensional Scans of Conductive and Insulating Substrates, Analytical Chemistry. 61 (1989) 1794–1799.
[138] P. Sun, F.O. Laforge, M.V. Mirkin, Scanning electrochemical microscopy in the 21st century, Physical Chemistry Chemical Physics. 9 (2007) 802–823.
[139] M.V. Mirkin, W. Nogala, J. Velmurugan, Y. Wang, Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: five years after, Physical Chemistry Chemical Physics. 13 (2011) 21196–21212.
[140] C.G. Zoski, Review - Advances in Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), Journal of the Electrochemical Society. 163 (2016) 3088–3100.
[141] N.A. Payne, L.I. Stephens, J. Mauzeroll, The Application of Scanning Electrochemical Microscopy to Corrosion Research, Corrosion. 73 (2017) 759–780.
[142] L. Niu, Y. Yin, W. Guo, M. Lu, R. Qin, S. Chen, Application of scanning electrochemical microscope in the study of corrosion of metals, Journal of Materials Science. 44 (2009) 4511–4521.
[143] H. Luo, C. Dong, S. Gao, C. Du, K. Xiao, X. Li, Sensing application in the precursor region of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy, RSC Advances. 4 (2014) 56582–56595.
[144] D. Polcari, P. Dauphin-Ducharme, J. Mauzeroll, Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015, Chemical Reviews. 116 (2016) 13234–13278.
[145] J. Kwak, A.J. Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode, Analytical Chemistry. 61 (1989) 1221–1227.
[146] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Masson, 1983.

[147] L. Díaz-Ballote, L. Veleva, M.A. Pech-Canul, M.I. Pech-Canul, D.O. Wipf, Activity of SiC Particles in Al-Based Metal Matrix Composites Revealed by SECM, Journal of the Electrochemical Society. 151 (2004) 299–303.

[148] C. Nowierski, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Z. Ding, Correlating surface microstructures with reactivity on commercially pure zirconium using scanning electrochemical microscopy and scanning electron microscopy, Electrochemistry Communications. 11 (2009) 1234–1236.

[149] C. Wei, A.J. Bard, M.V. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy. 31. Application of SECM to the Study of Charge Transfer Processes at the Liquid/Liquid Interface, Journal of Physical Chemistry. 99 (1995) 16033–16042.

[150] C. Lefrou, R. Cornut, Analytical Expressions for Quantitative Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), ChemPhysChem. 11 (2010) 547–556.

[151] R. Cornut, C. Lefrou, A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip, Journal of Electroanalytical Chemistry. 608 (2007) 59–66.

[152] C. Lefrou, A unified new analytical approximation for positive feedback currents with a microdisk SECM tip, Journal of Electroanalytical Chemistry. 592 (2006) 103–112.

[153] R. Cornut, C. Lefrou, New analytical approximation of feedback approach curves with a microdisk SECM tip and irreversible kinetic reaction at the substrate, Journal of Electroanalytical Chemistry. 621 (2008) 178–184.

[154] J. Zhou, Y. Zu, A.J. Bard, Scanning electrochemical microscopy. Part 39. The proton/hydrogen mediator system and its application to the study of the electrocatalysis of hydrogen oxidation, Journal of Electroanalytical Chemistry. 491 (2000) 22–29.

[155] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element, Journal of Electroanalytical Chemistry. 176 (1984) 275–295.

[156] N. Guillaud, Tolérance aux dommages générés par impact de structures composites épaisses. Application aux réservoirs composites hyperbares, Thèse de doctorat, ENSAM, 2015.

[157] MINES ParisTech, ONERA, http://www.zset-software.com/, (n.d.).

[158] H.-Y. Bae, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, S.-H. Lee, K.-S. Lee, C.-Y. Park, Three-dimensional finite element welding residual stress analysis of penetration nozzles: I - Sensitivity of analysis variables, International Journal of Pressure Vessels and Piping. 114–115 (2014) 1–15.

[159] S.-J. Lee, Y.-S. Chang, Evaluation of primary water stress corrosion cracking growth rates by using the extended finite element method, Nuclear Engineering and Technology. 47 (2015) 895–906.

[160] S. Mohanty, S. Majumdar, K. Natesan, Steam generator tube rupture simulation using extended finite element method, Nuclear Engineering and Design. 305 (2016) 697–705.

[161] E. Schmid, W. Boas, Kristallelastizität, Springer Verlag, Berlin, 1935.

[162] G. Cailletaud, Une approche micromécanique phénoménologique du comportement inélastique des métaux, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1987.

[163] L. Méric, Une modélisation mécanique du comportement des monocristaux, Thèse de doctorat, ENSMP, 1991.

[164] G. Cailletaud, Une approche micromécanique du comportement des polycristaux, Revue de Physique Appliquée. 23 (1988) 353–365.

[165] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, Mécanique des matériaux solides, Dunod, Paris, 2004.

[166] G. Cailletaud, Une introduction à la plasticité cristalline interactions avec l'environnement, in: Mécanismes et Mécanique Des Interactions Plasticité - Environnement, EDP Sciences, Argelès-sur-Mer, France, 2009: pp. 81–116.
[167] T. Couvant, J. Caballero, C. Duhamel, J. Crépin, T. Maeguchi, Calibration of the Local IGSCC Engineering Model for Alloy 600, in: Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors (2017), Springer Cham, Portland, Oregon, USA, 2019: pp. 1511–1533.
[168] M. Dhondt, Corrosion sous contrainte intergranulaire du noyau de soudure par FSW de l'alliage Al-Li 2050, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2012.
[169] I. Aubert, N. Saintier, J.-M. Olive, F. Plessier, A methodology to obtain data at the slip-band scale from atomic force microscopy observations and crystal plasticity simulations. Application to hydrogen-induced slip localization on AISI 316L stainless steel, Acta Materialia. 104 (2016) 9–17.
[170] M. Dexet, Méthode de couplage entre expérimentations et simulations numériques en vue de l'identification de lois de comportement intracristallin. Application aux alliages de zirconium, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.
[171] E. Héripré, Méthode de couplage multi-échelles entre simulations numériques polycristallines et mesures de champs pour l'identification des paramètres de lois de comportement et de fissuration des matériaux métalliques. Application à l'étude des alliages TiAl., Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.
[172] Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E.-H. Han, W. Ke, Effect of electropolishing on corrosion of Alloy 600 in high temperature water, Corrosion Science. 98 (2015) 72–80.
[173] Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E.-H. Han, W. Ke, Effect of electropolishing on corrosion of nuclear grade 316L stainless steel in deaerated high temperature water, Corrosion Science. 112 (2016) 625–634.
[174] L. Verchère, I. Aubert, O. Devos, Influence of the crystallographic orientation on the electrochemical reactivity measured by Scanning Electrochemical Microscopy on nickel-based alloy 600, Electrochimica Acta. 313 (2019) 292–302.
[175] T.A. Gladstone, J.C. Moore, A.J. Wilkinson, C.R.M. Grovenor, Grain boundary misorientation and thermal grooving in cube-textured Ni and Ni-Cr tape, in: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Virginie, USA, 2001: pp. 2923–2926.
[176] L. Beaunier, M. Froment, C. Vignaud, A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries, Electrochimica Acta. 25 (1980) 1239–1246.
[177] J.E.B. Randles, K.W. Somerton, Kinetics of rapid electrode reactions. Part 3.- Electron Exchange reactions, Transactions of the Faraday Society. 48 (1952) 937–950.
[178] K. Winkler, The kinetics of electron transfer in (Fe(CN)6)4-/3- redox system on platinum standard-size and ultramicroelectrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry. 338 (1995) 151–159.
[179] D. Jahn, W. Vielstich, Rates of Electrode Processes by the Rotating Disk Method, Journal of the Electrochemical Society. 109 (1962) 849–852.
[180] D.H. Angell, T. Dickinson, The kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes. Part I. Kinetics at bare-metal surfaces, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 35 (1972) 55–72.
[181] T.P. Moffat, H. Yang, F.-R.F. Fan, A.J. Bard, Electron-Transfer Reactions on Passive Chromium, Journal of the Electrochemical Society. 139 (1992) 3158–3167.

[182] S. Matsuda, T. Kikuchi, K. Sugimoto, In-situ ellipsometric determination of thickness and optical constants of passive and transpassive films on Alloy 600 in neutral solution, Corrosion Science. 31 (1990) 161–166.

[183] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, XPS determination of compositions of alloys surfaces and surface oxides on mechanically polished iron-chromium alloys, Corrosion Science. 17 (1977) 713–723.

[184] A. Di Paola, Semiconducting properties of passive films on stainless steels, Electrochimica Acta. 34 (1989) 203–210.

[185] A. Seyeux, V. Maurice, L. Klein, P. Marcus, Initiation of localized corrosion at the nanoscale by competitive dissolution and passivation of nickel surfaces, Electrochimica Acta. 54 (2008) 540–544.

[186] P. Brito, É. Schuller, J. Silva, T.R. Campos, C.R. de Araújo, J.R. Carneiro, Electrochemical corrosion behaviour of (100), (110) and (111) Fe3Al single crystals in sulphuric acid, Corrosion Science. 126 (2017) 366–373.

[187] B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, E.J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, Localised electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy, Electrochemistry Communications. 4 (2002) 134–138.

[188] M. Lucas, J.-F. Boily, Mapping Electrochemical Heterogeneity at Iron Oxide Surfaces: A Local Electrochemical Impedance Study, Langmuir. 31 (2015) 13618–13624.

[189] A. Oudriss, S. Le Guernic, G. Wang, B. Osman Hoch, J. Bouhattate, E. Conforto, Z. Zhu, D.S. Li, X. Feaugas, Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS, Materials Letters. 165 (2016) 217–222.

[190] D. Sidane, M. Touzet, O. Devos, M. Puiggali, J.P. Larivière, J. Guitard, Investigation of the surface reactivity on a 304L tensile notched specimen using scanning electrochemical microscopy, Corrosion Science. 87 (2014) 312–320.

[191] T. Yamamoto, K. Fushimi, S. Miura, H. Konno, Influence of Substrate Dislocation on Passivation of Pure Iron in pH 8.4 Borate Buffer Solution, Journal of the Electrochemical Society. 157 (2010) C231-237.

[192] M.C. Lafouresse, M.-L. de Bonfils-Lahovary, L. Laffont, C. Blanc, Hydrogen mapping in an aluminium alloy using an alternating current scanning electrochemical microscope (AC-SECM), Electrochemistry Communications. 80 (2017) 29–32.

[193] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García, R.M. Souto, Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope, Electrochemistry Communications. 6 (2004) 1212–1215.

[194] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity, Physical Chemistry Chemical Physics. 8 (2006) 5359–5365.

[195] L. St-Pierre, E. Héripré, M. Dexet, J. Crépin, G. Bertolino, N. Bilger, 3D simulations of microstrucure and comparison with experimental microstructure coming from OIM analysis, International Journal of Plasticity. 24 (2008) 1516–1532.

[196] H. Proudhon, J. Li, Y. Guilhem, L. Laiarinandrasana, T. Morgeneyer, W. Ludwig, A. Roos, S. Forest, Combining X-Ray Microtomography with the Finite Elements Method to Study Damage and Cracking in Structural Materials, in: TMS2013 Supplemental Proceedings, TMS, San Antonio, Texas, 2013: pp. 1165–1173.

ANNEXE : CHAMPS MÉCANIQUES LOCAUX

Cette annexe rassemble les cartographies de champs mécaniques locaux issues du calcul par éléments finis sur la microstructure virtuelle détaillée dans le Chapitre IV, **Paragraphe B**. Ce sont des agrandissements des cartographies visibles sur la **Figure 126** et la **Figure 127**. Les variables utilisées sont définies dans les **Equations (43) à (45)**.

Les champs sont montrés sur le maillage initial (non déformé), afin de correspondre à la cartographie SECM et à la cartographie d'orientations EBSD.

A. DÉFORMATION LONGITUDINALE

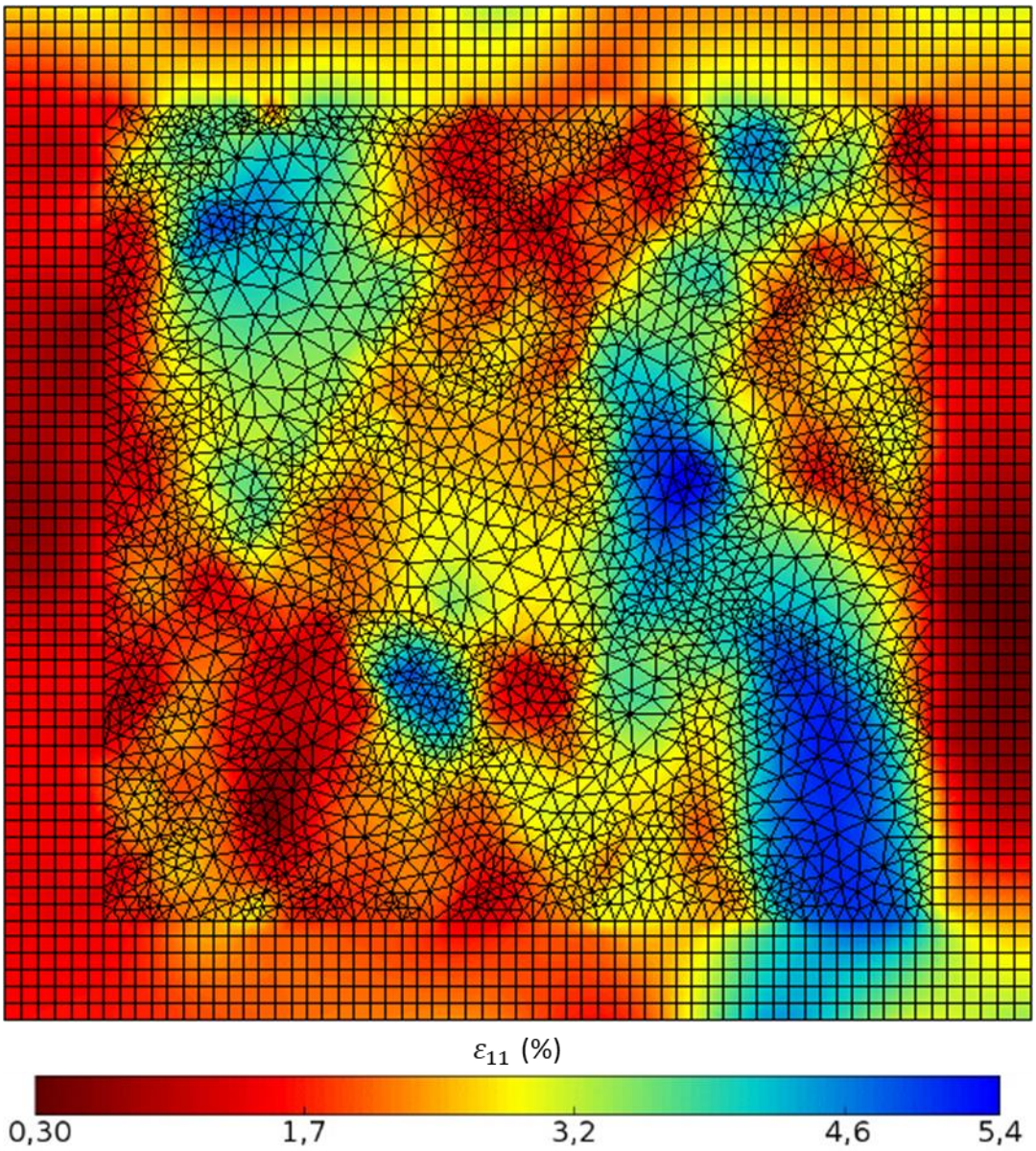


Figure 132 – Champ de déformation ε_{11} après pré-déformation et déchargement.

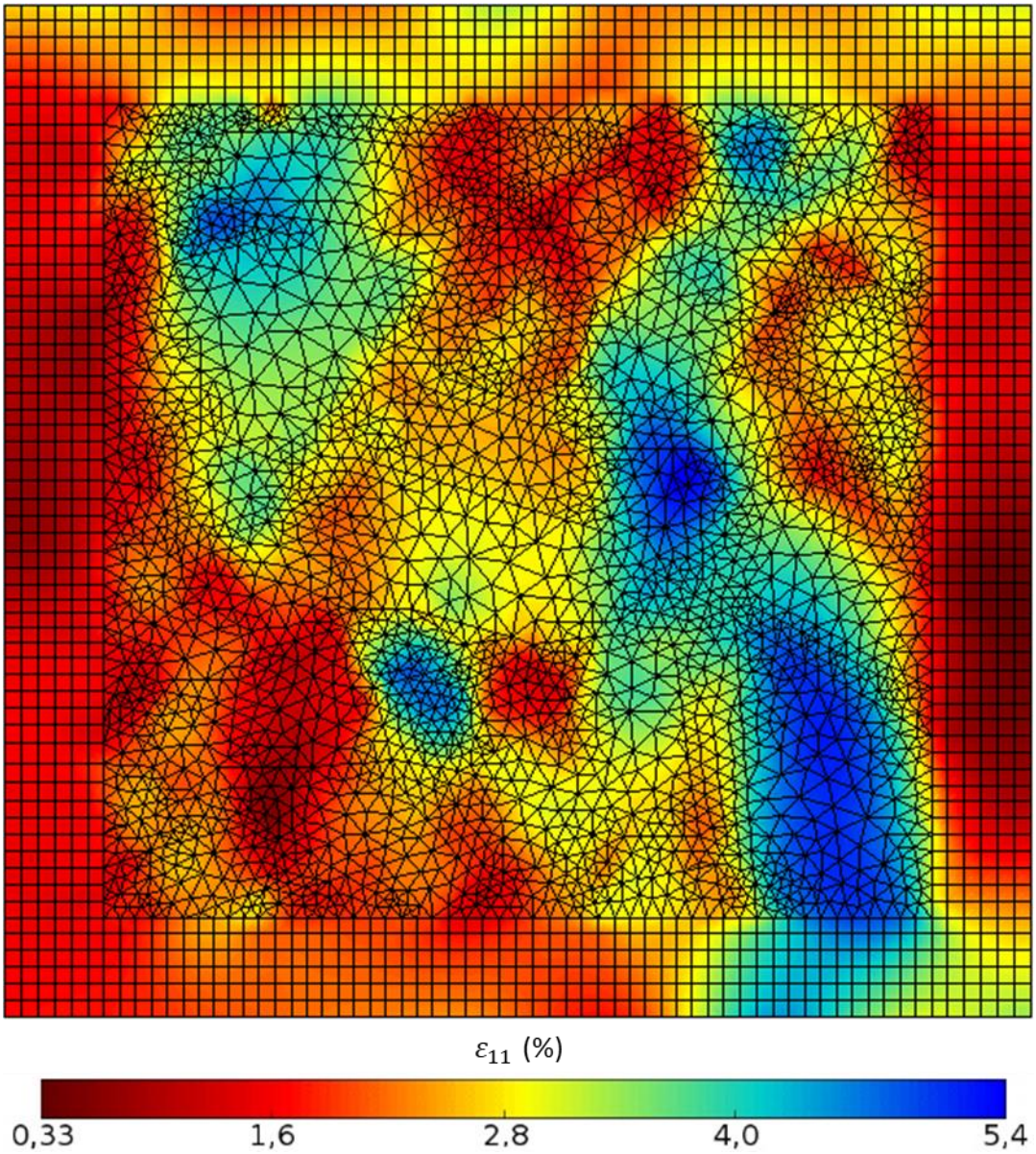


Figure 133 – Champ de déformation ε_{11} après traction dans le domaine élastique jusqu'à 41MPa.

B. GLISSEMENT PLASTIQUE CUMULÉ

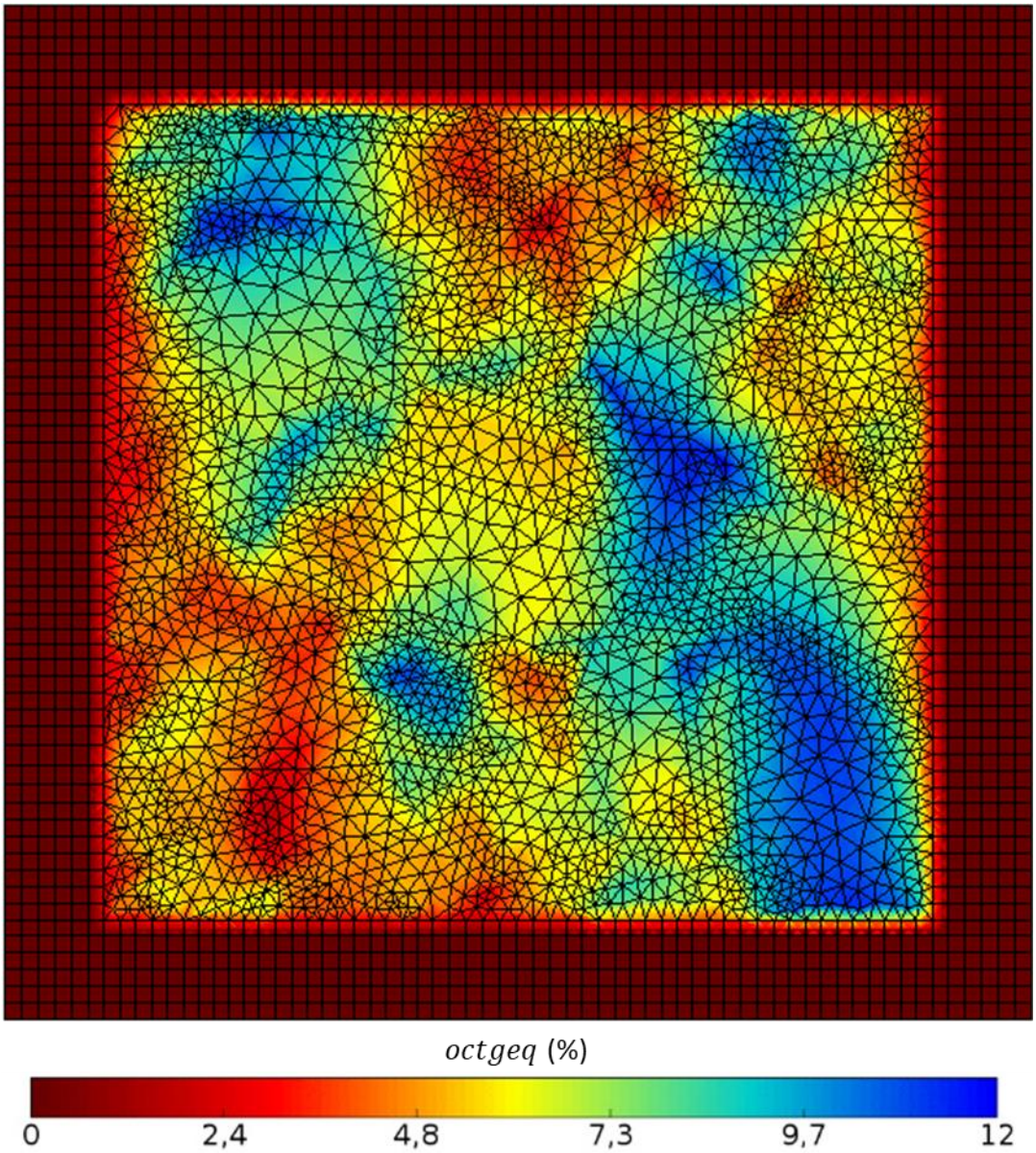


Figure 134 – Glissement plastique cumulé $octgeq$ après pré-déformation et déchargement.

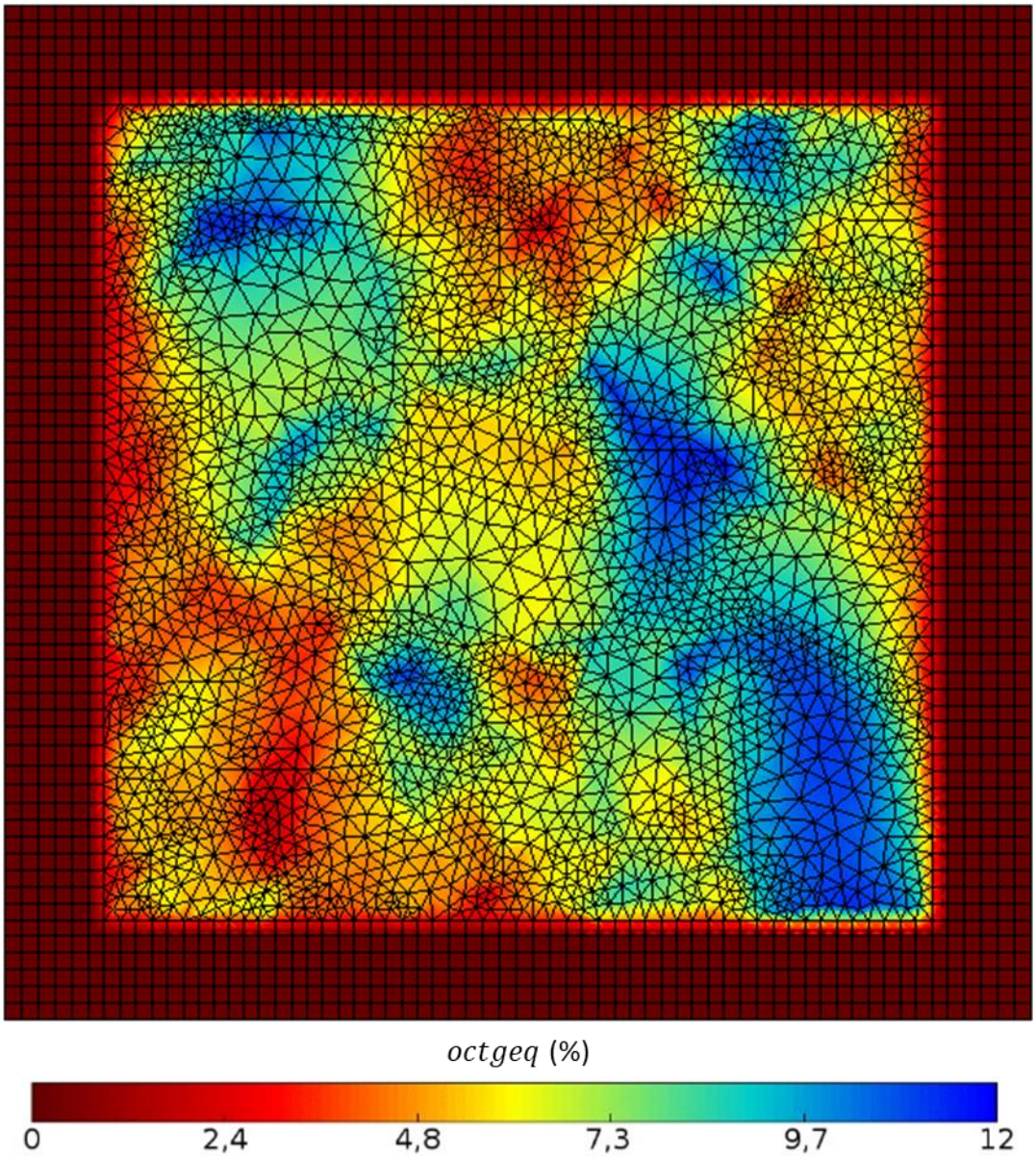


Figure 135 – Glissement plastique cumulé $octgeq$ après traction dans le domaine élastique jusqu'à 41MPa.

C. CONTRAINTE LONGITUDINALE

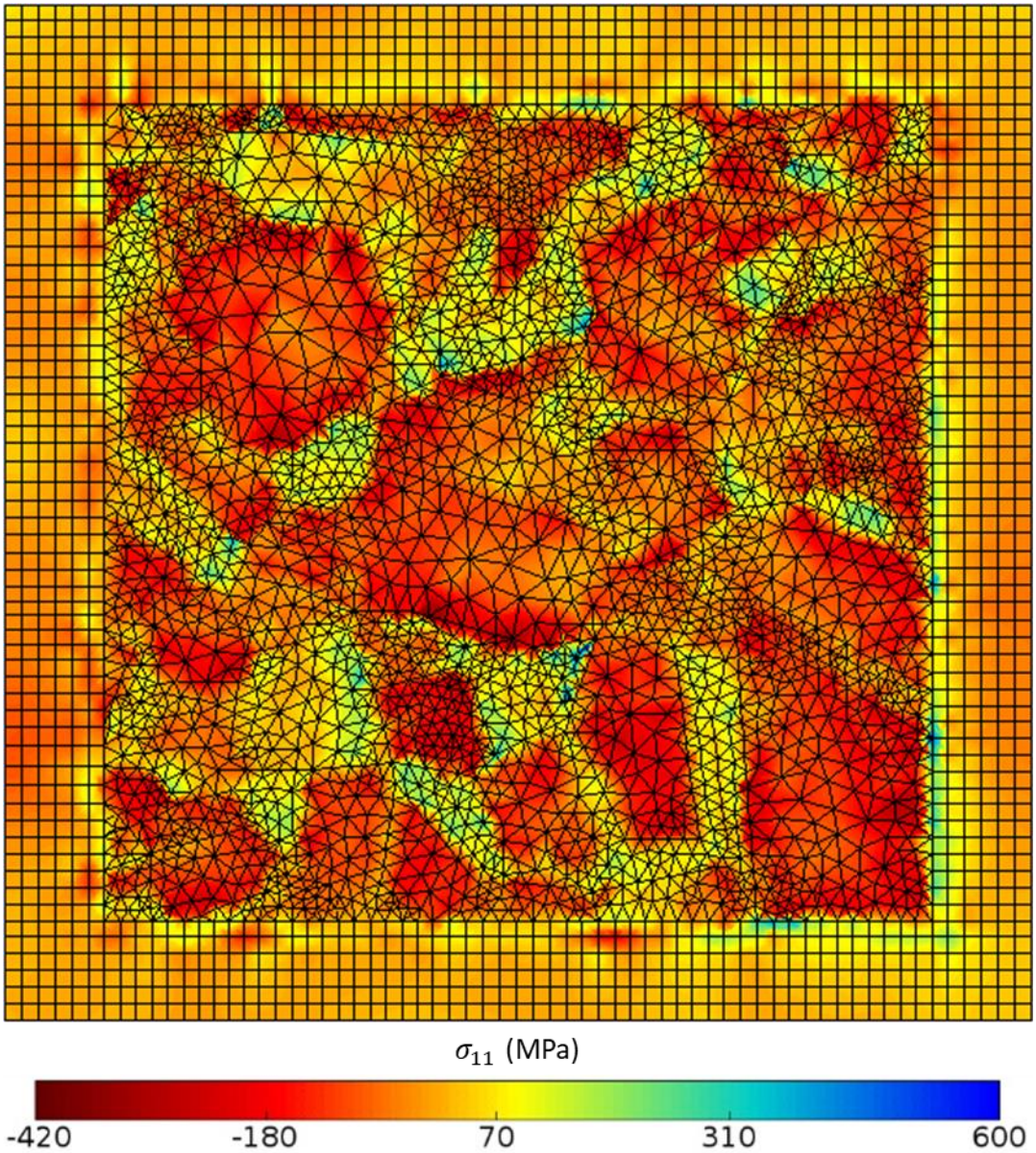


Figure 136 - Champ de contrainte σ_{11} après pré-déformation et déchargement.

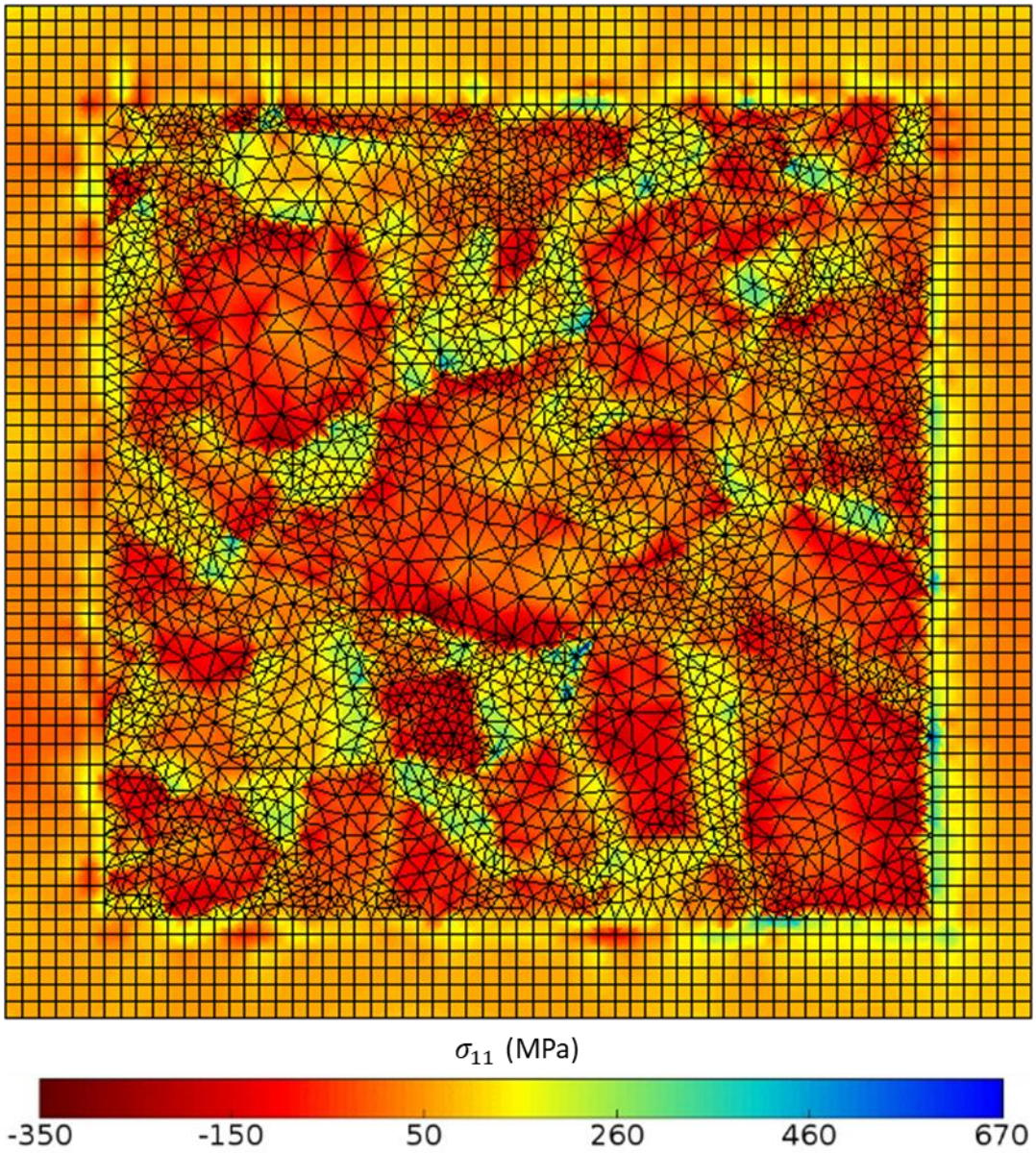


Figure 137 – Champ de contrainte σ_{11} après traction dans le domaine élastique jusqu'à 41MPa.

D. CONTRAINTE ÉQUIVALENTE DE VON MISES

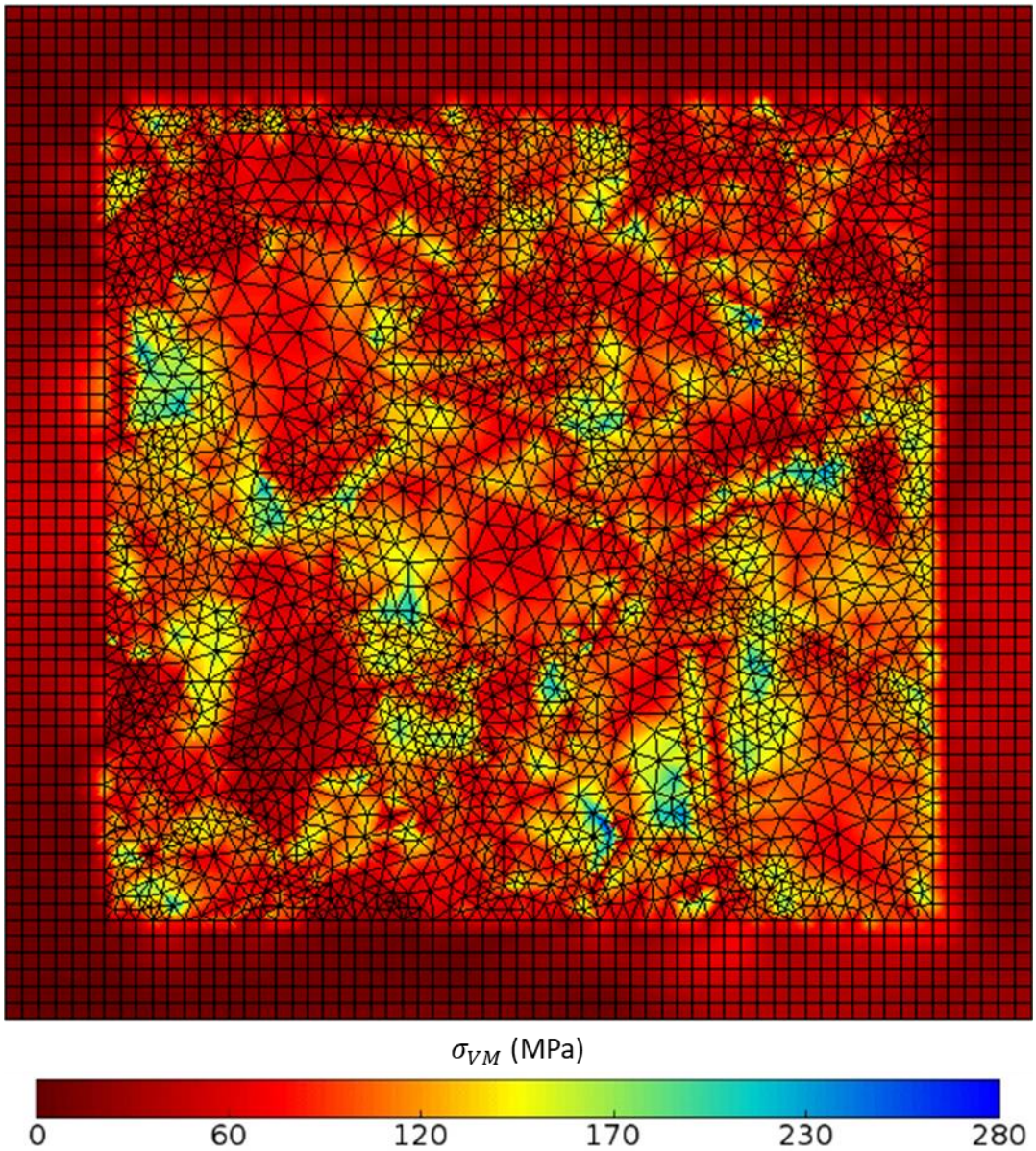


Figure 138 - Champ de contrainte σ_{VM} après pré-déformation et déchargement.

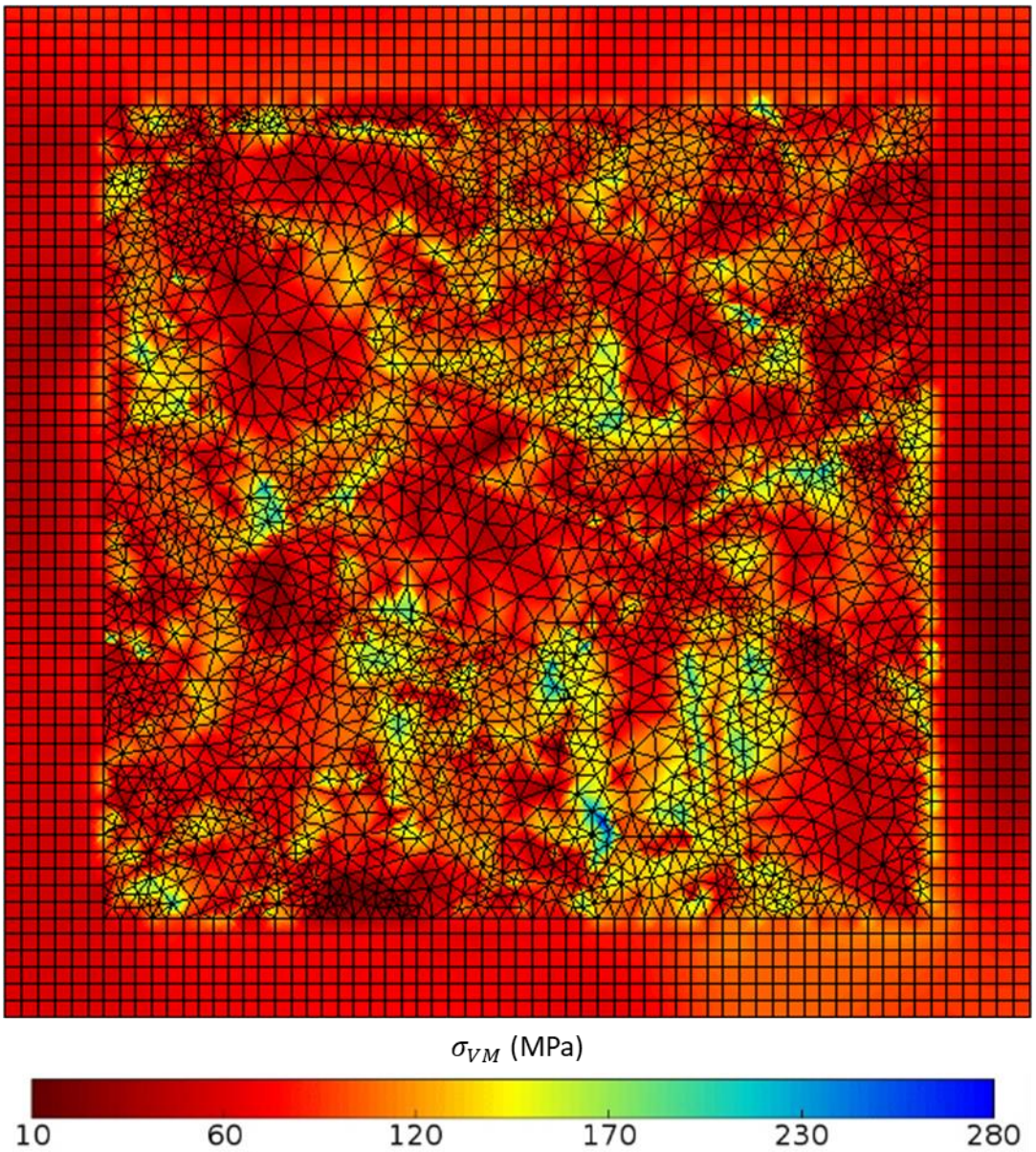


Figure 139 - Champ de contrainte σ_{VM} après traction dans le domaine élastique jusqu'à 41MPa.

E. CONTRAINTE HYDROSTATIQUE

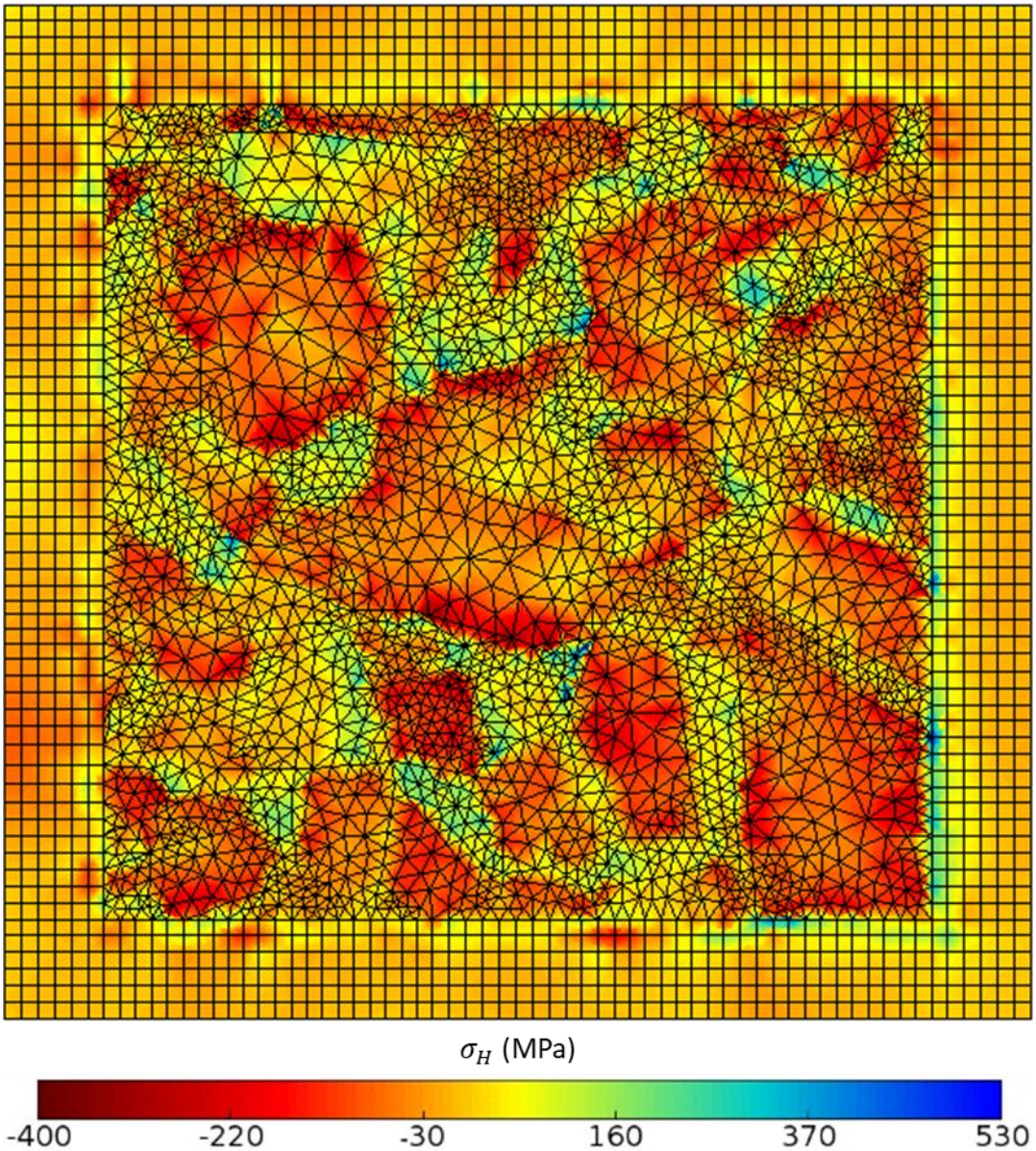


Figure 140 - Champ de contrainte σ_H après pré-déformation et déchargement.

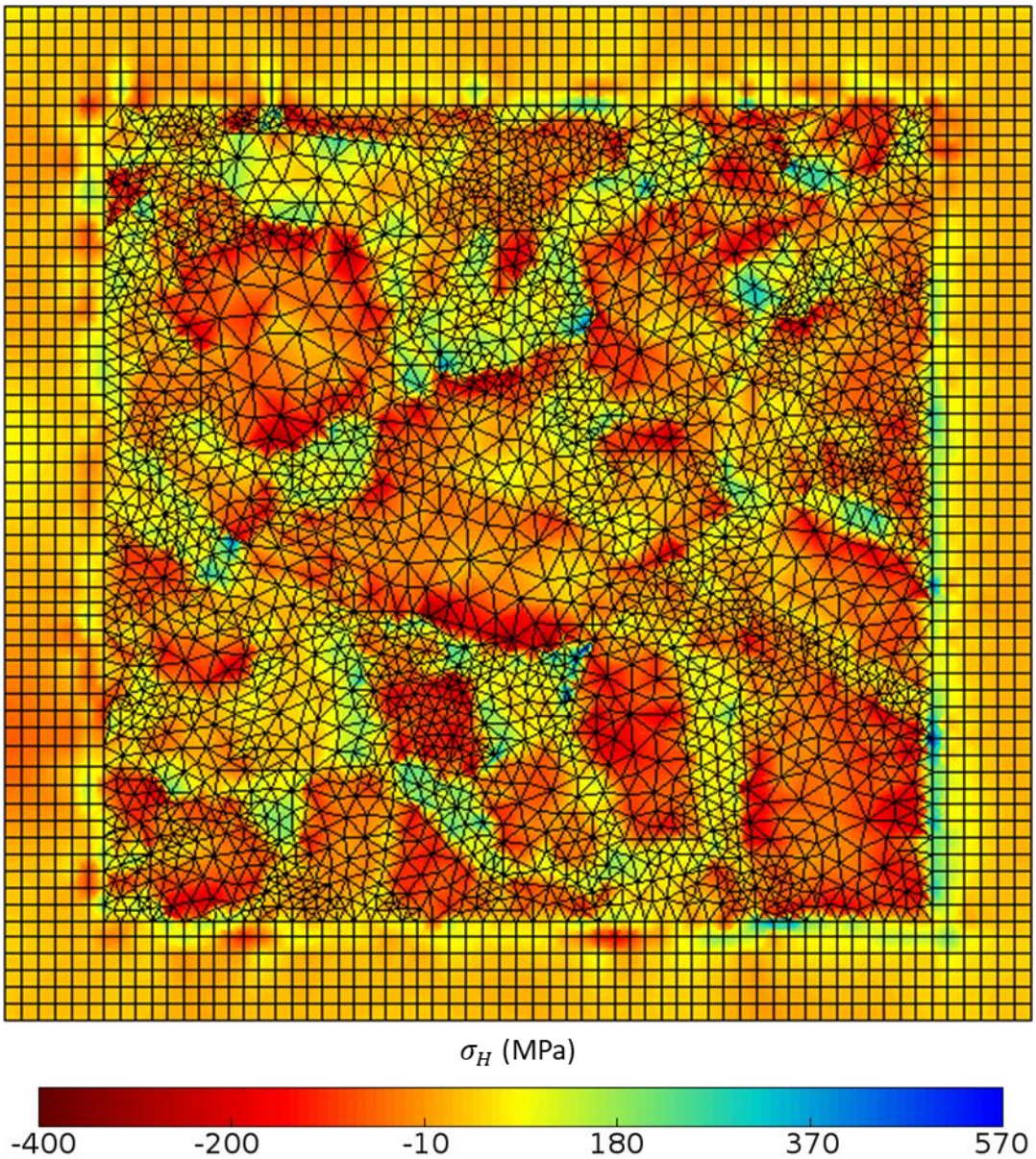


Figure 141 - Champ de contrainte σ_H après traction dans le domaine élastique jusqu'à 41MPa.

Interactions microstructure – mécanique – électrochimie locale. Application à l'alliage base nickel A600.

RÉSUMÉ : La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène de dégradation localisée découlant de la synergie entre des paramètres microstructuraux, mécaniques et environnementaux. La compréhension des interactions entre ces paramètres permet aux industriels d'améliorer de plus en plus les modèles de fiabilité des pièces et ainsi d'augmenter la sûreté des installations. Cette étude porte sur l'Alliage 600, alliage à base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée et sujet à la CSC.

Comprendre et modéliser les interactions matériau-mécanique-environnement nécessite de se placer à l'échelle des hétérogénéités microstructurales, de champs mécaniques et de propriétés électrochimiques, afin de s'affranchir des effets de moyennation. Au cours de la thèse, ce changement d'échelle a été atteint grâce à l'utilisation de techniques locales à la fois expérimentales et numériques.

Le microscope électrochimique à balayage (SECM) a permis de réaliser des mesures de courant à l'échelle des grains. En le couplant avec l'EBSD, l'effet de l'orientation cristallographique des grains sur les propriétés électrochimiques du film passif a pu être quantifié. L'effet de la nature des joints de grains a également été investigué. Par la suite, les mêmes mesures ont été faites sur une éprouvette sous sollicitation mécanique, grâce au développement d'un montage expérimental de traction *in situ* couplé au SECM. La microstructure obtenue par EBSD a alors été utilisée pour reconstruire une microstructure virtuelle, sur laquelle les champs mécaniques locaux ont été déterminés par un calcul en plasticité cristalline. L'influence d'un pré-écrouissage puis l'influence d'une sollicitation mécanique en traction sur la réactivité de la surface ont été montrées à l'échelle de la microstructure, confirmant que les modèles de CSC doivent intégrer les hétérogénéités locales.

MOTS CLEFS : SECM, Alliage 600, EBSD, passivité, plasticité cristalline.

Interactions between microstructure, mechanics and local electrochemistry. Application to nickel-based alloy A600.

ABSTRACT: Stress corrosion cracking (SCC) is a local damaging phenomenon, which results from the synergy of microstructural, mechanical and environmental parameters. Understanding the interactions between those parameters allows manufacturers to continuously improve their reliability models for components and thus to improve facility safety. The present study focuses on Alloy 600, a nickel-based alloy which is used in pressurized water reactors and subject to SCC.

Understanding and modelling interactions between the material, mechanics and environment requires decreasing the scale down to heterogeneities of the microstructure, mechanical fields and electrochemical properties, in order to avoid averaging effects. In this study, this scaling was achieved thanks to the use of experimental and numerical local techniques.

A scanning electrochemical microscope (SECM) made it possible to measure currents at the grain scale. The effect of grain crystallographic orientation on the electrochemical properties of the passive film was quantified by means of a coupling of SECM with EBSD. The effect of the grain boundary type was also investigated. Thereafter, same measurements were conducted on a specimen under mechanical load thanks to the development of an experimental set-up composed of an *in situ* tensile machine coupled to SECM. The microstructure which was obtained by EBSD was then used to recreate a virtual microstructure on which local mechanical fields were determined through a crystal plasticity computation. The influence of cold-work and that of a tensile load on surface reactivity were then demonstrated at the microstructural scale, attesting that SCC models must integrate local heterogeneities.

KEYWORDS: SECM, Alloy 600, EBSD, passivity, cristal plasticity.