HAL
open science

Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte en milieu primaire de l'alliage 600

Jacqueline Caballero Hinostroza

To cite this version:

Jacqueline Caballero Hinostroza. Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte en milieu primaire de l'alliage 600. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM034 . tel-01635264

HAL Id: tel-01635264

https://pastel.hal.science/tel-01635264

Submitted on 14 Nov 2017

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire

Ecole doctorale n°432 Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Spécialité SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

COMPOSITION DU JURY :

Mme. Christine BLANC
INP-ENSIACET, Rapporteur

M. Benoit TANGUY
CEA , Rapporteur

M. Philippe MARCUS
Chimie ParisTech , Président du jury

M. Krzysztof WOLSKI
Ecole des Mines de Saint Etienne, Membre du jury

M. Sergio LOZANO PEREZ
University of Oxford, Membre du jury

M. Thierry COUVANT
EDF R&D, Membre du jury

M. Jérôme CREPIN
MINES ParisTech, Membre du jury

Mme. Cécilie DUHAMEL
MINES ParisTech, Membre du jury

Soutenue par Jacqueline **CABALLERO HINOSTROZA**

le 01 juillet 2016

Dirigée par **Jérôme CREPIN**

Co-encadrée par **Cécilie DUHAMEL**

Remerciements

L'écriture de cette dernière page de la thèse n'a pas été facile. Trois années de thèse se sont ainsi écoulées (3 ans et demi pour être précise), laissant derrière elles des bons souvenirs et des moments intenses ainsi qu'une expérience scientifique très enrichissante.

Dans cette page de remerciements, je voudrais rendre hommage à toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Philippe Marcus pour avoir accepté de présider ma soutenance de thèse. Je remercie également très chaleureusement les deux rapporteurs de thèse Mme. Christine Blanc (qui m'a mise à l'aise lors la soutenance de thèse en l'introduisant en espagnol) et M. Benoit Tanguy qui ont réalisé un travail minutieux dans la lecture approfondie de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Krzysztof Wolski, M. Sergio Lozano Perez, M. Eric Andrieu et M. Ian de Curières qui ont accepté de faire partie de ce jury et pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance.

J'exprime toute ma gratitude à Thierry Couvant pour m'avoir confié ce sujet au sein de EDF R&D, pour avoir toujours su se rendre disponible lors de nombreux échanges et discussions, pour m'avoir guidée et encouragée dans mes essais et pour la grande liberté accordée dans mon travail. C'était un grand plaisir de travailler avec toi, Thierry, merci pour toute les connaissances que tu m'apprises !

Je voudrais remercier Jérôme Crépin et Cécilie Duhamel, mes encadrants du CdM qui m'ont soutenue pendant ces 3 années et demi, pour leurs qualités tant scientifiques qu'humaines de voir les choses et pour m'avoir accompagnée dans le processus final de rédaction de la thèse. Vous étiez bien plus que des encadrants, merci pour tous vos conseils pendant et après la thèse. Merci Cécilie de m'avoir « choisie » lors des auditions, c'est toi la première à avoir vu un potentiel en moi et merci pour m'avoir « rapatriée » dans ton bureau lors de la finalisation du manuscrit. Je ressens beaucoup d'admiration pour vous trois !

J'adresse tous mes remerciements à tous les membres (techniciens et ingénieurs) du laboratoire CSC de EDF R&D, notamment Sonia, Cécile V., Thierry G., Thomas B., Alan et Thomas G. pour leur implication dans la réalisation des essais CSC, à Emilien, Bruna pour leurs encouragements.

Merci à toutes les personnes qui m'ont témoigné leur disponibilité et leurs encouragements pour accomplir ce travail : Michel M., Christian C., Nicolas B., Dominique L, Eva B., Delphine G., Benjamin F., Sophie D, Maxime M., Guillaume P., Laurence D., Antonelle C, Patrick B.et Florence C. Une pensée très particulière pour Takaharu Maeguchi pour son soutien et aide dans les calculs par éléments finis, il a fortement contribué à la réussite de ces travaux de thèse.

Merci également à l'ensemble des co-thèsards pour tous les très bons moments partagés et toutes les amitiés créées : Adèle, Camille, Kevin, Wen, Emeric, Laurie, Ricardo, Aisha, Anais, Belynda, Elizabeth, Josianne, Baptiste S., Baptiste P., Benjamin, Julien et Marylou. Une pensée très particulière pour Christophe Goujon et Mickael Webhi mes anciens co-bureaux et maintenant membres de la famille EDF.

Je remercie également toutes les personnes qui j'ai pu connaitre au Centre des Matériaux et qui m'ont fortement aidée de près ou de loin à la réussite de la thèse : Fabrice G, Maria B, Anne L., Mohamed S., Marie-Hélène B., Gerard B., Veronique M., Konaly S., Odile A.

Je ne saurais conclure mes remerciements sans mentionner à celui qui m'accompagne tout le long de cette aventure et qui partage ma vie depuis 6 ans, à toi mon époux Philippe Robert, merci pour ta patience dans des moments compliqués et chaotiques, pour comprendre très bien la tâche que je devais faire et pour toujours me soutenir dans mes choix. Merci pour tout ! Un grand merci également à ma belle-famille pour son soutien.

Pour finir je tiens à adresser une pensée sincère à mes parents (Oscar et Clara) qui ont su toujours m'encourager durant toutes ces années malgré la grande distance géographique qui nous sépare depuis longtemps (mais pour l'amour les distances n'existent pas !). Ces années d'études, je les dédie à vous quatre : Mama, Papa, Katty et Oscar qui sont les piliers de ma force et le plus cher que j'ai.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

1. CONTEXTE INDUSTRIEL **1**

2. FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU PRESSURISEE **1**

3. RETOUR D'EXPERIENCE SUR LA CSC DE L'ALLIAGE 600 ..... **2**

4. OBJECTIFS ET DEMARCHE DE LA THESE **5**

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE **7**

1. PRESENTATION DE L'ALLIAGE 600 ..... **7**

1.1. COMPOSITION DE L'ALLIAGE 600 7
1.2. TRAITEMENTS THERMIQUES 8
1.2.1. L'état mill-annealed *9*
1.2.2. L'état traité thermiquement (TT) *10*

2. ETAPES DE LA CSC **11**

2.1. ETAPE D'INCUBATION 12
2.2. ETAPE D'AMORÇAGE 12
2.3. ETAPE DE PROPAGATION 12

3. OXYDATION **13**

3.1. NATURE DES OXYDES FORMES EN SURFACE DE L'ALLIAGE 600 EN MILIEU PRIMAIRE 13
3.2. CINETIQUE ET MECANISME DE CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE EN SURFACE 16
3.3. OXYDATION INTERGRANULAIRE 18
3.3.1. Effet du taux de couverture des joints des grains par des carbures de chrome *18*
3.3.2. Effet de l'hydrogène dissous *18*
3.3.3. Effet de la déformation *21*
3.4. MORPHOLOGIE ET NATURE DES OXYDES FORMES DANS DES FISSURES DE CSC 23
3.5. MODELE PHENOMENOLOGIQUE DE PROPAGATION DES FISSURES 25

4. PARAMETRES INFLUENÇANT LA CSC **26**

4.1. EFFETS MATERIAUX 26
4.1.1. Influence des carbures de chrome *26*
4.1.2. Effet de la teneur en chrome *29*
4.1.3. Influence du type de joints de grains *30*
4.1.4. Effet de l'écrouissage *31*
4.2. EFFET DE LA SOLLICITATION MECANIQUE 33
4.3. EFFET DE L'ENVIRONNEMENT 34
4.3.1. Effet de la température *34*
4.3.2. Effet de la teneur en bore et en lithium *36*
4.3.3. Effet de la teneur en hydrogène *37*

5. MODELES EMPIRIQUES DE CSC **47**

5.1. MODELE DES INDICES POUR L'AMORÇAGE 47
5.2. APPROCHE STOCHASTIQUE DU MODELE DES INDICES 49
5.3. MODELE DE PROPAGATION 50
5.3.1. Effet du facteur d'intensité des contraintes et de la température sur la vitesse de propagation des fissures *51*
5.3.2. Effet du pré-écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures *52*
5.3.3. Prise en compte de l'effet de l'hydrogène sur la vitesse de propagation *53*

6. MECANISMES SUPPOSES DE CSC 55

6.1. MECANISME DE L'OXYDATION INTERNE 55
6.2. INTERACTION HYDROGENE-DEFORMATION (HYDROGEN ASSISTED CREEP FRACTURE) 56
6.3. CORROSION ENHANCED PLASTICITY MODEL (CEPM) 57

7. SYNTHESE GENERALE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 58

CHAPITRE 2 : ETUDE DE L'OXYDATION EN MILIEU PRIMAIRE 60

1. PRESENTATION GENERALE DES MATERIAUX ETUDIES LORS DES ESSAIS D'OXYDATION 60

1.1. COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX 61
1.2. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES MATERIAUX 61
1.3. ECHANTILLONS UTILISES POUR LES ESSAIS D'OXYDATION 68

2. OXYDATION EN MILIEU REPRESENTATIF DU MILIEU PRIMAIRE DES REP : DEMARCHE EXPERIMENTALE 69

2.1. ESSAIS D'OXYDATION DE COURTE DUREE 69
2.2. ESSAIS D'OXYDATION DE LONGUE DUREE 70
2.3. CARACTERISATION DE LA COUCHE D'OXYDE DE SURFACE ET DES PENETRATIONS D'OXYDE AUX JOINTS DE GRAINS 71

3. EFFET DES PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE 71

3.1. EFFET DE LA TENEUR EN HYDROGENE DISSOUS 71
3.1.1. Observations au MEB de la surface oxydée 72
3.1.2. Observations au MEB de coupes transverses 75
3.1.3. Observations MET en coupe transverse 79
3.1.4. Discussion 88
3.2. EFFET DE LA TEMPERATURE 91
3.2.1. Observations au MEB de la surface oxydée 92
3.2.2. Observations MEB en coupe transverse 93
3.2.3. Observations MET en coupe transverse 99
3.2.4. Discussion 101

4. EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE 104

4.1. EFFET DE LA NATURE DES JOINTS DE GRAINS 104
4.1.1. Observations MEB en coupe transverse 104
4.1.2. Discussion 106
4.2. EFFET DES CARBURES DE CHROME SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE 106
4.2.1. Observations MEB en coupe transverse 106
4.2.2. Discussion 109

CHAPITRE 3 : MODELISATION DE LA CINETIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE 111

1. CHOIX DE LA LOI CINETIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE 111

2. DESCRIPTION DU MODELE 112

3. STRATEGIE D'IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE DE L'ALLIAGE 600 113

4. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE 116

4.1. CINETIQUE D'OXYDATION DES JOINTS DE GRAINS AVEC TENEUR NOMINALE EN CHROME 116
4.2. CINETIQUE D'OXYDATION DES CARBURES DE CHROME 117
4.3. EFFET DE LA TENEUR EN HYDROGENE DISSOUS VIA LE ΔECP 118
4.4. INTEGRATION DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE VIA L'ENERGIE D'ACTIVATION 120

5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DU MODELE 123

6. VALIDATION DES PARAMETRES DU MODELE 131

7. ANALYSE DE SENSIBILITE AUX PARAMETRES ET VOIE D'AMELIORATION 134

8. PREVISIONS ET PERSPECTIVES POUR LE MODELE DE CINETIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE 140

CHAPITRE 4 : CRITERE DE RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS AFFAIBLIS PAR L'OXYDATION 143

1. DEMARCHE EXPERIMENTALE 143

1.1. PREPARATION DES EPROUVETTES AVANT ESSAI IN-SITU AU MEB 143
1.2. ESSAIS DE TRACTION IN SITU AU MEB A 360°C 146

2. EXAMENS DES FISSURES INTERGRANULAIRES EN COUPE TRANSVERSE 153

2.1. OBSERVATIONS MEB EN COUPE TRANSVERSE 153
2.1.1. Localisation de la rupture intergranulaire 153
2.1.2. Présence de carbures de chrome aux joints de grains 155
2.1.3. Corrélation entre oxydation et fissuration intergranulaire 156
2.2. OBSERVATIONS D'UN JOINT FISSURE AU MET EN COUPE TRANSVERSE 160

3. CRITERE DE RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS OXYDES 163

3.1. ESTIMATION DE LA CONTRAINTE CRITIQUE DE RUPTURE 163
3.2. DETERMINATION DE LA PROFONDEUR D'OXYDATION INTERGRANULAIRE CRITIQUE 165

4. DISCUSSION 166

CHAPITRE 5 : ESSAIS DE CORROSION SOUS CONTRAINTE EN MILIEU PRIMAIRE 168

1. PRESENTATION GENERALE DES MATERIAUX ETUDIES POUR LES ESSAIS DE CSC 168

2. DEMARCHE EXPERIMENTALE 170

2.1. EPROUVETTES DE CSC : C-RING OUVERTS 170
2.2. ETAPE DE CHARGEMENT DES EPROUVETTES OCR 171
2.2.1. Mise en compression des éprouvettes à l'air ambiant 171
2.2.2. Mise en tension des éprouvettes à l'air ambiant 172

3. ESTIMATION DES CONTRAINTES APPLIQUEES SUR LES EPROUVETTES OCR AVANT ESSAI DE CSC 173

3.1. MAILLAGE 174
3.2. LOIS DE COMPORTEMENT 174
3.3. CONDITIONS AUX LIMITES IMPOSEES 174
3.4. CONTRAINTES SIMULEES 176
3.5. COMPARAISON ENTRE LES CONTRAINTES CALCULEES PAR ELEMENTS FINIS ET LES CONTRAINTES MESUREES PAR DRX 178

4. EVALUATION EXPERIMENTALE DE L'ETAT DE CONTRAINTE APRES RELAXATION A 360°C 179

5. RESULTATS DES ESSAIS DE FISSURATION PAR CSC 182

5.1. OBSERVATION EN SURFACE INTERNE DES EPROUVETTES TESTEES EN MILIEU PRIMAIRE 182
5.2. OBSERVATIONS DES FACIES DE RUPTURE 186
5.3. OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSE DES EPROUVETTES FISSUREES 188
5.3.1. Préparation des coupes transverses 188
5.3.2. Profondeur des fissures de CSC 188
5.4. DETERMINATION DE LA CONTRAINTE D'AMORÇAGE DE LA CSC DANS LES EPROUVETTES 191

6. DISCUSSION 196

CHAPITRE 6 : MODELE LOCAL DE LA CSC 198

1. PRESENTATION DU MODELE 198

2. ALGORITHME DU MODELE 199

3. EVALUATION DU MODELE 201

4. PREVISIONS DU MODELE LOCAL 202

5. APPORTS DU MODELE LOCAL 205

6. VOIES D'AMELIORATION DU MODELE LOCAL 205

7. DISCUSSION 206

7.1. MECANISME DE CSC PRISE EN COMPTE DANS LE MODELE LOCAL DE LA CSC 206
7.2. MODELE DE CINETIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE 209
7.3. LIMITES DU MODELE LOCAL 211
7.4. COMPARAISON ENTRE LE MODELE LOCAL ET LE MODELE DES INDICES 213

CONCLUSION FINALE ET PERSPECTIVES 216

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 219

ANNEXES 227

ANNEXE A : CARACTERISATION COMPLEMENTAIRES DES JOINTS DE GRAINS INSPECTES AU MET 227

ANNEXE B : DETERMINATION DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DES CARBURES DE CHROME 232

1. EFFET DE LA TENEUR EN HYDROGENE DISSOUS VIA LE ΔECP 232

2. INTEGRATION DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE VIA L'ENERGIE D'ACTIVATION 233

3. OPTIMISATION DU MODELE DE CINETIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE : PRISE EN COMPTE DES PARAMETRES LIEES A LA TENEUR EN HYDROGENE DISSOUS ET A LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DES CARBURES DE CHROME 235

ANNEXE C : COURBES DE TRACTION 238

ANNEXE D : MESURE DES CONTRAINTES AXIALES ET CIRCONFERENTIELLES PAR DRX 239

ANNEXE E : MODELE DES INDICES 245

1. CALCUL DES INDICES MATERIAUX 245

2. DETERMINATION DU TEMPS DE FISSURATION POUR DES INDICES MATERIAU DETERMINES DANS LE PASSE ET DANS LES ESSAIS DE CSC SUR OCR 246

Introduction

1. Contexte Industriel

Plusieurs composants présents dans les réacteurs à eau sous pression (REP) ont été fabriqués en alliage 600, un alliage à base de nickel contenant environ 16% de chrome et ayant une résistance variable à la corrosion sous contrainte (CSC) en milieu primaire. En effet, la CSC est le résultat d'un couplage complexe entre sollicitation mécanique, oxydation et microstructure avec comme étapes-clés de son développement : le temps d'incubation, puis l'amorçage des fissures et enfin la propagation lente puis rapide de ces dernières.

Le retour d'expérience (REX) sur la CSC des alliages à base de nickel a mis en évidence le fait que les modèles de prévision de l'amorçage des fissures manquaient de robustesse. Or des modèles opérationnels fiables de prévision de l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 sont indispensables pour l'évaluation de la durée de vie des composants et en particulier des pénétrations de fond de cuve qu'il n'est pas prévu de remplacer.

Pour progresser dans la compréhension et la prévision de la fissuration par CSC de l'alliage 600, il est envisagé d'améliorer le modèle empirique existant sur la base des phénomènes physiques opérants en considérant des paramètres micromécaniques en relation avec la microstructure plutôt que des paramètres macroscopiques, jugés trop globaux. En effet, il est indispensable que la prévision du temps à l'amorçage des fissures de la CSC dépende des propriétés du matériau, du chargement mécanique et du milieu.

2. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée

L'énergie nucléaire est la principale source d'énergie électrique produite et consommée en France. Cette énergie est produite par des REP (réacteur à eau sous pression). Le parc français de production d'électricité nucléaire est composé de 58 réacteurs répartis sur 19 sites. Chaque réacteur comporte trois circuits : un circuit primaire, un circuit secondaire et un circuit de refroidissement.

Dans le circuit primaire, le combustible (oxyde d'uranium) est utilisé sous forme de pastilles qui sont empilées dans des gaines métalliques appelées crayons combustibles, constituant la première barrière de confinement, et placées dans la cuve du réacteur. Le combustible est consommé par la réaction de fission. La chaleur dégagée par le combustible permet de chauffer l'eau à l'intérieur de la cuve. La température de l'eau monte à 300°C et est maintenue sous pression (155 bars). L'eau du circuit primaire comprend du bore sous la forme d'acide borique, du lithium sous la forme de lithine et de l'hydrogène dissous. L'acide borique a la fonction d'absorber des neutrons venant de la réaction nucléaire. Pour sa part, la lithine permet d'augmenter le pH jusqu'à une valeur d'environ 7,2 à 325°C (pH légèrement alcalin, ce qui diminue les phénomènes de corrosion généralisée). Une surpression d'hydrogène dont la teneur est comprise entre 25 et 35 mLH_2/kgH_2O, est ajoutée au milieu afin d'éviter la radiolyse de l'eau. En conséquence, le potentiel électrochimique du métal au contact de l'eau diminue.

L'eau du circuit primaire transmet sa chaleur à l'eau circulant dans le circuit secondaire. Cet échange de chaleur se fait au niveau du générateur de vapeur où l'eau chaude du circuit primaire circule à l'intérieur de tubes en alliage 600 pendant que l'eau du circuit secondaire circule le long de la surface externe des tubes. Le générateur de vapeur est donc un échangeur thermique constitué d'un faisceau de tubes et qui forme, avec la cuve, la seconde barrière de confinement entre le réacteur et l'extérieur. Après son passage dans le générateur de vapeur, l'eau du circuit secondaire se transforme alors en vapeur. Cette vapeur fait tourner la turbine qui entraine un alternateur générant l'énergie électrique. Ensuite, la vapeur est refroidie dans le circuit de refroidissement. La Figure 1 représente le schéma d'une centrale nucléaire.

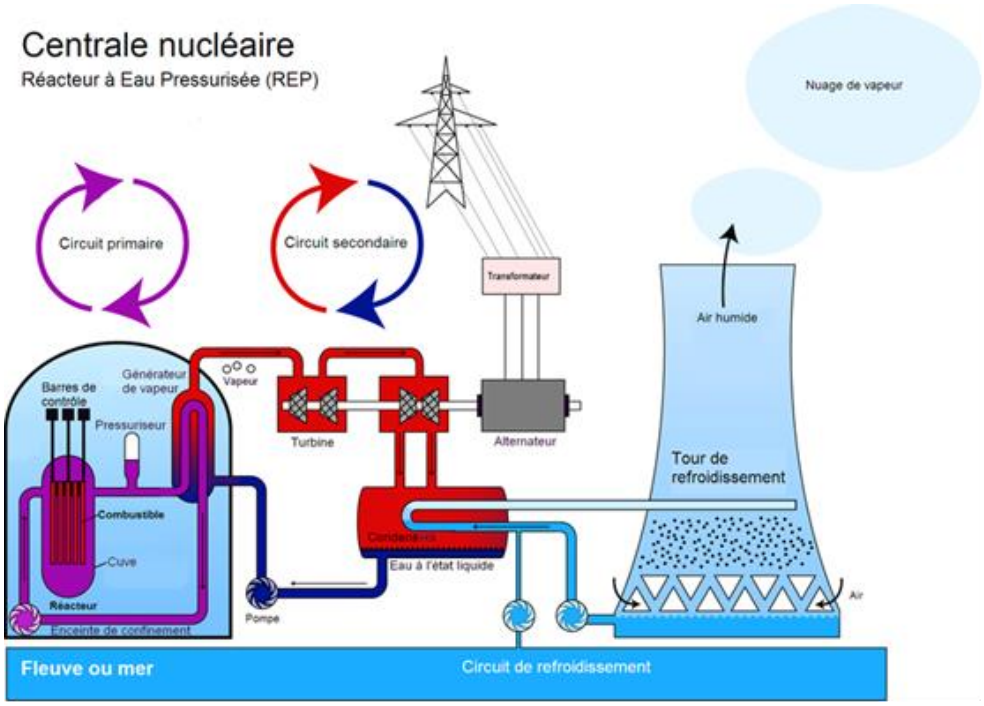


Figure 1 - Schéma d'une centrale nucléaire REP [KUNTOFF]

3. Retour d'expérience sur la CSC de l'alliage 600

Sur le parc REP français l'Alliage 600 a été utilisé pour la fabrication de :

- tubes et bouchons de tubes de générateurs de vapeur ;
- adaptateurs de couvercle de cuve (produits forgés) ;
- pénétrations de fond de cuve (produits laminés) ;
- supports M de cœur (produits forgés) ;
- cloisons de bol de générateur de vapeur (produits laminés).

Les premiers cas de fissuration par CSC de l'alliage 600 en service sont apparus en 1970 aux Etats-Unis et en Allemagne (Obrigheim), surtout localisés dans les tubes de générateur de vapeur. La fissuration a eu lieu dans les zones les plus sollicitées des tubes et a requis le bouchage de ces derniers lors des contrôles de maintenance. Si un grand nombre de tubes sont bouchés, le rendement des REP peut se voir suffisamment diminué pour que le changement du générateur de vapeur soit nécessaire.

En 1980, à Fessenheim (France), sont apparus les premiers cas de fissuration en surface interne du côté primaire des tubes de générateur de vapeur en alliage 600. En 1991, une fuite d'acide borique (1 l/h) a été détectée sur l'adaptateur T54 du couvercle de cuve de Bugey3 (France) lors des essais préalables au redémarrage de la tranche. Des examens ont mis en cause un phénomène de CSC. Les fissures observées étaient toutes longitudinales, amorcées en paroi interne et au voisinage de la zone de soudure qui appartient à un dôme chaud à 310°C (Figure 2). Les contraintes résiduelles très élevées qui les ont provoquées sont principalement dues au soudage et à la contrainte d'asymétrie de la soudure. La centrale totalisait environ 80000 heures de fonctionnement [NORMAND04].

Les adaptateurs de couvercle des réacteurs d'EDF sont réalisés à partir d'une barre en alliage 600, forgée à chaud puis forée. Ils sont frettés à froid dans toute l'épaisseur du couvercle et soudés à l'intérieur du couvercle. Les diamètres extérieur et intérieur d'un adaptateur sont respectivement de

102,6 mm et 70 mm. La température moyenne en peau interne des couvercles est de 310°C pour un « dôme chaud » et de 290°C pour un « dôme froid ». Les contraintes en service ont été estimées à environ 500 MPa.

Environ 5% des adaptateurs de couvercle de cuve ont été considérés comme fissurés à l'issue des examens effectués sur tous les adaptateurs. Les manchettes des adaptateurs de couvercle de cuve en alliage 600 ont alors été changées progressivement par des manchettes en alliage 690, alliage base Ni avec 30% Cr.

La Figure 3 représente la cuve du réacteur (vue en coupe) et la localisation de la fissure longitudinale trouvée dans l'adaptateur de couvercle de cuve de Bugey.

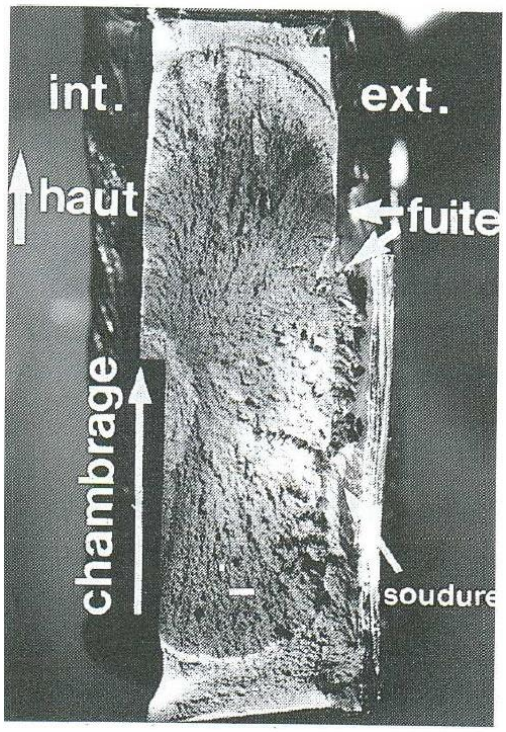


Figure 2 - Fissure longitudinale traversante observée sur un adaptateur de Bugey 3 [NORMAND04]

En 1996, des fissures de CSC ont été observées dans la plaque de partition martelée de la cloison du GV52 de Saint-Laurent B2. L'expertise destructive a révélé des fissures d'une longueur supérieure à 5 mm et d'une profondeur inférieure à 1,9 mm.

Des prélèvements ont été effectués sur les parties centrales des cloisons des GV1 et GV2 de Chinon B1 [MILOUDI09, DEFORGE10]. Les prélèvements comprennent la soudure en alliage 182 entre la plaque à tubes et l'attente de plaque, l'attente de plaque en alliage 600, la soudure en alliage 182 entre l'attente et la plaque de partition (notées AP et PP, respectivement) et la plaque de partition en alliage 600 (Figure 4). Les observations ont montré la présence de fissures intergranulaires de CSC parallèles à la soudure AP/PP et l'AP d'une profondeur maximale de 1,2mm pour GV2 (Figure 5). La CSC a été provoquée par la déformation plastique de l'attente de plaque lors de son alignement avec la plaque de partition dont la limite d'élasticité était plus élevée.

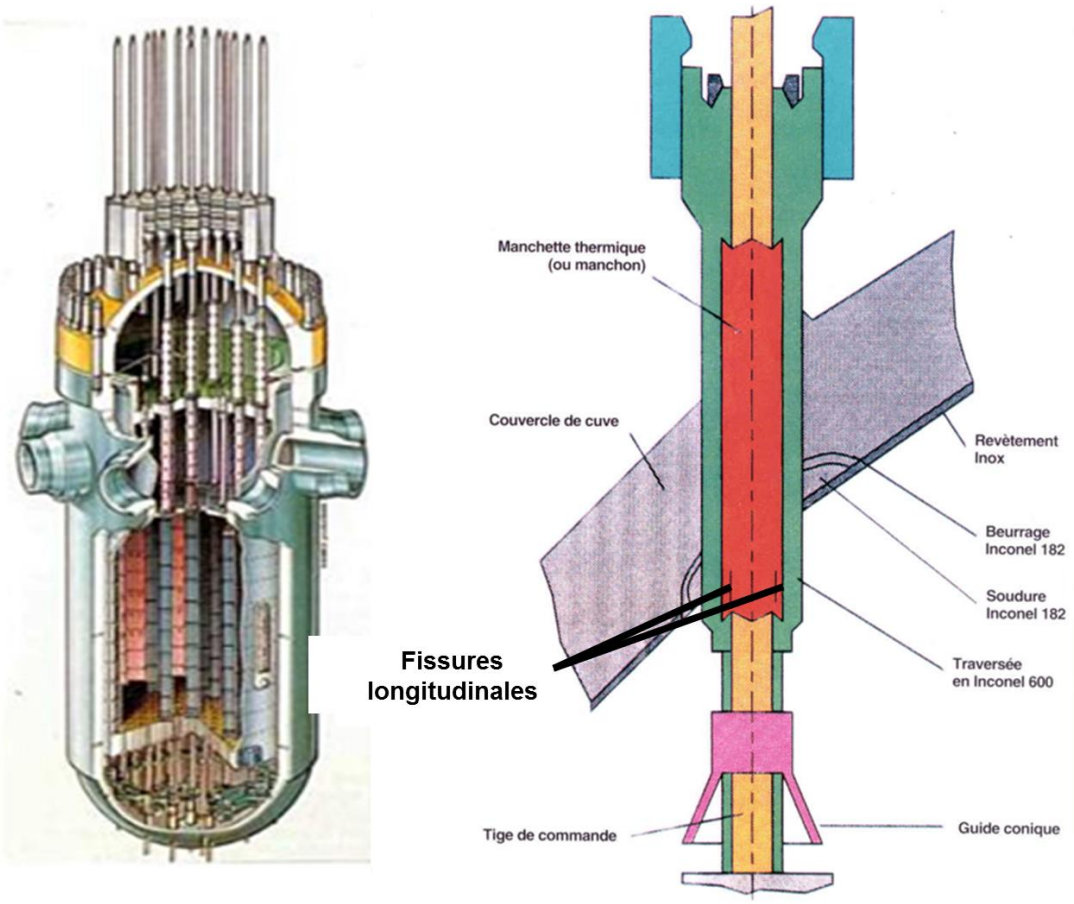


Figure 3- Coupe d'une cuve et du cœur d'une centrale nucléaire à eau sous pression à 900 MWe [NORMAND04]

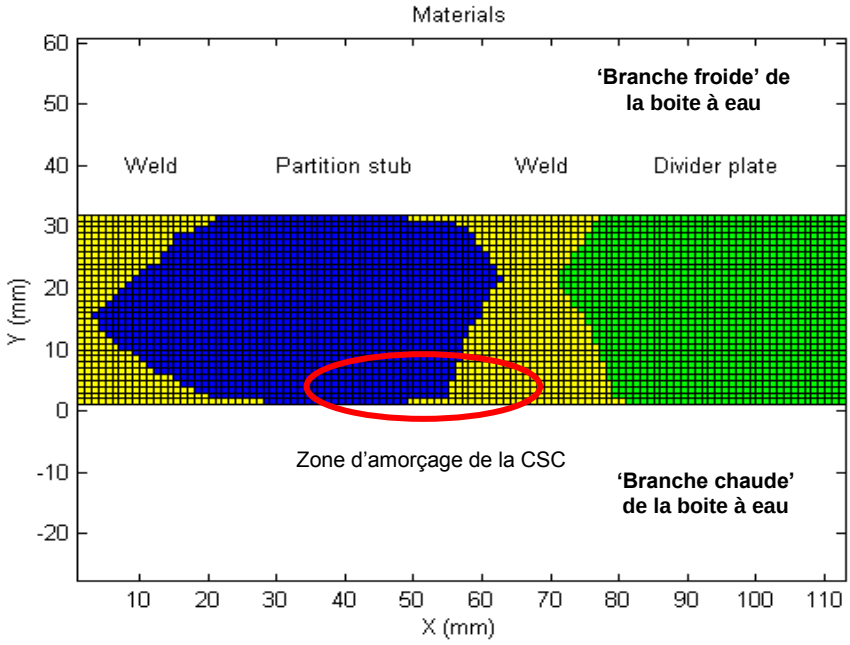


Figure 4 – Vue en coupe des prélèvements effectués dans la cloison de GV1 de Chinon B1 et zone d'amorçage [COUVANT10]

Figure 5 – Fissure de CSC observée dans l'attente de plaque (en alliage 600 laminé à chaud) du GV1 de Chinon B1 [MONCHECOURT11]

Pour éviter les problèmes de CSC, l'alliage 600 (Ni-15%Cr-10%Fe) utilisé à partir de 1970 à l'état MA « Mill Annealed » (traitement thermique à 980°C) a ensuite été utilisé à l'état TT « Thermally Treated ». Pour cela, un traitement thermique supplémentaire a été réalisé aux alentours de 700°C en vue de contrôler la précipitation de carbures de chrome. Puis, il a été remplacé à partir de 1990, dans réacteurs neufs en France par l'alliage 690 (Ni-30%Cr-10%Fe) considéré insensible à la CSC en milieu primaire.

4. Objectifs et démarche de la thèse

La méthode actuellement utilisée pour prévoir l'amorçage de la CSC est une méthode empirique basée sur les connaissances des matériaux, de la contrainte macroscopique appliquée, de la température et affinée par le retour d'expérience [BOUDOT92]. L'objectif principal de la thèse est de proposer un nouveau modèle, à base physique reposant davantage sur les mécanismes mis en jeux et prenant en compte les propriétés du matériau, le chargement mécanique et le milieu (température, potentiel, pH) à une échelle locale. Cette étude comprend donc la caractérisation des matériaux (analyse chimique, microstructure et comportement mécanique) et la réalisation des essais d'oxydation et de corrosion sous contrainte, ainsi que leurs interprétations.

La démarche expérimentale s'appuie sur la réalisation d'essais d'oxydation dans le but de proposer un modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire de l'Alliage 600. Pour ce faire, il a été nécessaire d'identifier l'influence de paramètres microstructuraux et environnementaux sur l'oxydation intergranulaire de l'Alliage 600. Par conséquent, la démarche a consisté à découpler l'effet de ces différents paramètres sur la profondeur d'oxydation intergranulaire.

La réalisation des essais de corrosion sous contrainte a permis d'évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte intergranulaire en fonction des paramètres liés au procédé de fabrication (traitements thermiques), au chargement mécanique et au milieu. Les données expérimentales obtenues ont permis d'identifier et de valider un modèle local de CSC.

Le premier chapitre de ce manuscrit porte sur l'étude bibliographique de l'oxydation intergranulaire et de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire des REP. Nous ferons une description générale de l'oxydation des alliages à base nickel en milieu primaire pour ensuite aborder la phénoménologie de l'étude de la CSC et les facteurs influençant son amorçage.

Le deuxième chapitre se concentre sur l'étude de l'oxydation intergranulaire considérée comme une étape clé dans l'amorçage des fissures de CSC. Il décrira les types d'essais réalisés, l'étude des oxydes formés en surface et dans les joints de grains par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET). Ces essais vont permettre de corréler la cinétique

d'oxydation des joints de grains aux paramètres microstructuraux (précipitation intergranulaire, type de joints de grains), à la teneur en hydrogène dissous et à la température.

La modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire sera entreprise dans le troisième chapitre. L'identification des paramètres du modèle ainsi qu'une étude paramétrique seront présentées dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre traitera de l'identification de la contrainte à rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation considérée comme le critère d'amorçage dans le modèle local de la CSC. La démarche consistera à réaliser des essais d'oxydation de longue durée sur des éprouvettes plates de traction, qui seront ensuite tractionnées sous MEB. La profondeur critique des pénétrations d'oxyde sera déterminée sur coupe transverse des éprouvettes et la contrainte à rupture par simulations numériques par éléments finis sur un agrégat polycristallin.

Le cinquième chapitre sera dédié aux essais de CSC réalisés sur des éprouvettes de type C-ring ouvert. Des simulations par éléments finis ont été réalisées dans le but d'estimer les contraintes circonférentielles appliquées aux éprouvettes avant d'être mises en essai. Les contraintes serviront de données d'entrée au modèle de CSC. Ce chapitre présentera également les résultats de fissuration obtenus et une identification des indices liés au matériau en utilisant le modèle historique.

Le sixième et dernier chapitre sera consacré au modèle local de la CSC intergranulaire. Les différentes étapes seront présentées et les résultats obtenus seront commentés ainsi que les voies d'amélioration du modèle.

Chapitre 1 : Revue bibliographique

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les connaissances actuelles sur l'oxydation et la CSC des alliages à base nickel dans le milieu primaire des REP. Ce chapitre est constitué de 6 parties.

La première partie est dédiée à la présentation de l'alliage 600, sa composition chimique et les traitements thermiques pouvant être effectués sur cet alliage pour le rendre moins sensible à la CSC. La deuxième partie détaille de façon phénoménologique la CSC. Dans cette partie, nous présenterons les différentes étapes de la fissuration par CSC en milieu primaire. La troisième partie donnera une description générale de l'oxydation des alliages à base nickel en milieu primaire et les facteurs influençant l'oxydation intergranulaire. La quatrième partie de ce chapitre portera sur les facteurs influençant la CSC en milieu primaire. Ces facteurs seront liés à la microstructure du matériau, à la chimie du milieu primaire et à la sollicitation mécanique. La cinquième partie du chapitre décrira les modèles empiriques existants pour décrire l'amorçage et la propagation des fissures.

Enfin, la sixième partie présentera les principaux mécanismes de CSC proposés dans la littérature.

1. Présentation de l'alliage 600

1.1. Composition de l'alliage 600

L'alliage 600 est un alliage avec 73-75% Ni, 14-17% Cr, 6-10% Fe. D'autres éléments sont aussi présents dans l'alliage à l'état d'impuretés. Le Tableau 1 résume la spécification RCC-M sur la composition chimique de l'alliage 600.

Tableau 1 - Composition de l'alliage 600 (RCC-M 4102)

Elément	Composition (% masse)
Nickel	≥72,00
Chrome	14,00 – 17,00
Fer	6-10
Manganèse max.	1,00
Carbone	0,10 max
Cuivre max.	0,50
Silicium max.	0,5
Soufre max.	0,010
Phosphore max.	0,015
Titane	0,50 max
Fer	6,00 – 10,00
Aluminium	0,50

La fonction première du nickel est de stabiliser la structure austénitique de l'alliage à température ambiante. Cette structure austénitique favorise la résistance à la corrosion et est particulièrement ductile [Nickelinstitute01].

Le chrome est l'élément d'alliage clé qui rend le matériau passif lorsqu'il est présent à plus de 12% massique. Il se forme alors une couche d'oxyde protectrice riche en chrome, qui apporte une bonne résistance à la corrosion généralisée dans l'eau à haute température [Nickelinstitute01].

Le carbone joue, également, un rôle important dans la microstructure de l'alliage 600 en permettant la formation de carbures (M_7C_3 et $M_{23}C_6$) et carbonitrures (M(CN)). Ces carbures peuvent précipiter aux joints de grains et modifier ainsi le comportement mécanique local de l'alliage. La formation des carbures $Cr_{23}C_6$ favorise la corrosion intergranulaire si elle s'accompagne d'un appauvrissement important en chrome aux abords des carbures formés provoquant localement la perte du caractère « inoxydable ».

L'ajout de l'azote stabilise l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, il permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire [Nickelinstitute01].

Le soufre améliore considérablement l'usinabilité mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres en présence d'oxygène et d'ions chlorure par exemple [CUNAT00].

Le phosphore semble diminuer la couverture intergranulaire en carbures [JAMBON12]. Le manganèse, le silicium, l'aluminium et le titane sont présents dans l'alliage car ils sont utilisés lors de l'affinage, la désoxydation, la décarburation, la désulfuration (dans les diverses étapes de l'élaboration d'un alliage). Ces éléments affectent la restauration, la recristallisation, la croissance des grains [SCENINI06]. Pour sa part, le titane a une faible influence sur la corrosion intergranulaire et n'affecte pas la précipitation du carbure de chrome Cr_7C_3 [EPRI90].

1.2. Traitements thermiques

La matrice austénitique de l'alliage 600 est de structure cubique à faces centrées (paramètre de maille=0,35nm à température ambiante). En raison de la stabilité de la matrice austénitique à différentes températures, aucune transformation de phase ne se produit pendant les différents traitements thermiques, exceptée la précipitation ou la dissolution des précipités. Les seules phases précipitées présentes dans la microstructure sont : les nitrures et carbures de titane (ou des carbonitrures) qui proviennent de la solidification et mise en forme de l'alliage) et carbures de chrome (comme Cr_7C_3 et/ou $Cr_{23}C_6$) qui se forment facilement du fait de la faible solubilité du carbone dans l'austénite, même à des températures très élevées.

Les carbures de chrome principalement formés lors des traitements thermiques sont les Cr_7C_3, mais pour des températures inférieures à 760°C, les carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ peuvent également se former facilement. La structure cristalline des carbures est décrite comme pseudo-hexagonale pour Cr_7C_3 et cubique à faces centrées pour les $Cr_{23}C_6$. La précipitation des carbures peut être intragranulaire ou intergranulaire [SMC-027].

Les différents composants en alliage 600 présentent des résistances variables à la CSC en milieu primaire, en fonction de leur microstructure (caractérisée par la localisation de la précipitation des carbures) et de l'écrouissage. Cette sensibilité résulte des traitements thermomécaniques subis par les composants lors de la fabrication. Les paramètres déterminant la microstructure sont la teneur en carbone, la température de chauffe précédant le travail à chaud et la température de fin de travail à chaud, qui détermine la limite d'élasticité du matériau brut de travail à chaud. La taille de grains, la précipitation et les caractéristiques mécaniques sont ajustés grâce au traitement thermique final.

L'alliage 600 a été utilisé sous deux états métallurgiques différents qui correspondent à deux traitements thermiques différents : l'état « mill-annealed (MA) » et l'état « Thermally treated (TT) ».

1.2.1. L'état mill-annealed

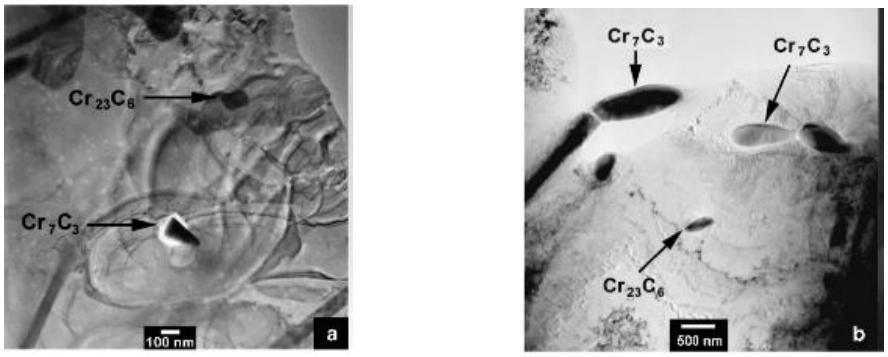
Il s'agit du dernier traitement thermique pratiqué après le laminage à froid, typiquement entre 980°C et 1080°C sous atmosphère réductrice (H_2). Le traitement « mill-annealed » est utilisé pour réaliser la restauration, la recristallisation complète de la structure du grain et la dissolution des carbures présents dans la dernière mise en forme [LEONARD10]. La capacité à produire une microstructure favorable (résistante à la CSC) va dépendre de la quantité de carbone en solution solide pouvant ensuite précipiter sous la forme de carbures. L'histoire thermique de l'alliage 600 a un fort effet sur sa sensibilité à la CSC. Par exemple, un traitement thermique compris entre 925°C et 965°C rend les alliages plus sensibles à la fissuration [BANDY84].

Pour des faibles températures de « mill-annealed », l'énergie thermique supplémentaire permet de réduire les contraintes résiduelles et la restauration se produit : les dislocations peuvent se déplacer et former des joints avec une structure de sous grains polygonisés à l'intérieur des grains [LEONARD10]. Pour des températures intermédiaires de MA, la recristallisation se produit et génère la germination de nouveaux grains (formation de joints de grains généraux) [LEONARD10]. Pour des températures plus élevées, la croissance des grains se produit ce qui conduit à une réduction de la surface des joints de grains [LEONARD10]. La Figure 6 présente les différentes microstructures formées lors du traitement « milll-annealed ».

(a) (b) (c)

Figure 6 - Effet du traitement MA sur la microstructure de l'alliage 600 : (a) faibles températures de MA (restauration), (b) température intermédiaire de MA (recristallisation) et (c) températures élevés de MA (croissance des grains) [LEONARD10]

La température du traitement MA a également un effet sur la précipitation des carbures. A l'état de réception, les carbures $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 sont dispersés dans la matrice et leur taille est d'environ 5 µm. A l'état MA, la densité de précipités semble diminuer. La matrice contient un mélange de précipites de $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3. La Figure 7 montre des exemples de carbures de chrome formés dans l'Alliage 600.



a) Etat de réception b) TT « mill-anneal»

Figure 7 – Précipités de carbures de chrome présents dans l'alliage 600 [AGUILAR07]

Pour des températures de MA au-dessus de 1000°C, des carbures intergranulaires sont formés alors que pour des faibles températures de MA la distribution des carbures dans la microstructure est principalement intragranulaire [SUI97, HWANG13]. La Figure 8 montre le processus de précipitation des carbures pour différentes températures de traitements « mill-annealed ».

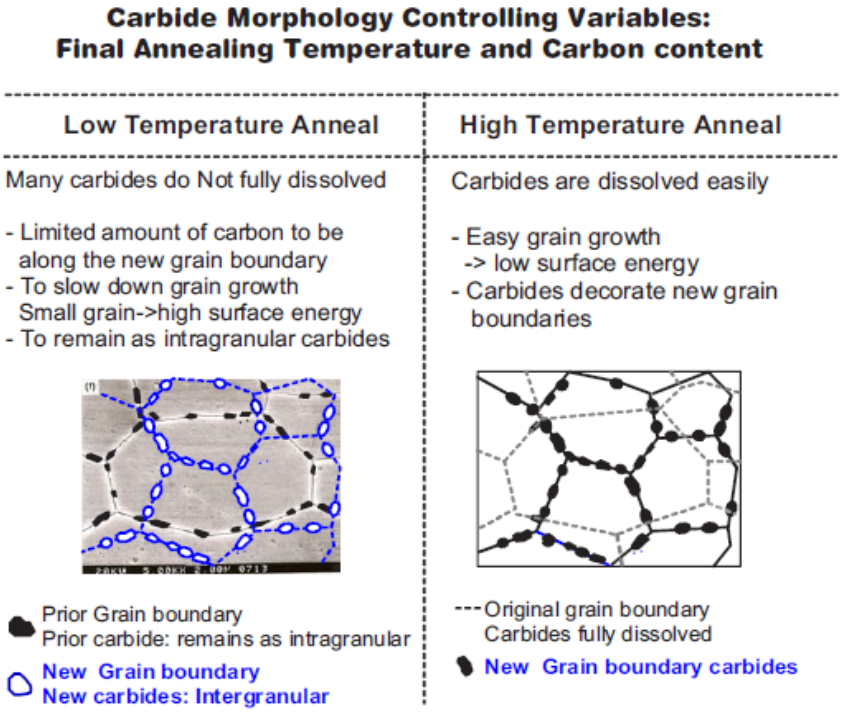


Figure 8 – Schéma du procédé de précipitation des carbures dans les alliages à base nickel [HWANG13]

1.2.2. L'état traité thermiquement (TT)

C'est un état résultant du traitement thermique aux alentours 700°C réalisé après le traitement MA. Ce traitement thermique conduit à une précipitation accrue des carbures de chrome, généralement aux joints de grains et diminue la ségrégation de chrome aux joints des grains.

La Figure 9 pourrait être utilisée pour évaluer la microstructure du matériau à partir de la température et de la durée du traitement thermique. En raison de la teneur relativement faible en carbone de l'Alliage 600, la précipitation du carbone en solution solide se produit entre les points A et B de la Figure 9 formant ainsi des précipités aux joints de grains bien avant le début de la précipitation intragranulaire qui se produit à partir du point B. Ceci est confirmé par des résultats expérimentaux montrant que, pour un traitement thermique de 600°C, une densité élevée de précipités est observée dans la matrice. Les carbures inter- et intragranulaires ont été identifiés comme étant des $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3. Au contraire, l'Alliage 600 traité thermiquement à 800°C montre une densité de précipités formés dans la matrice moins abondante et des joints de grains décorés par des précipités discontinus. Ces carbures de chrome discontinus ont été identifiés comme étant un mélange de $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 [AGUILAR07].

La formation des carbures de chrome aux joints des grains conduit à la formation d'une zone appauvrie en chrome qui donne lieu à une microstructure appelée « sensibilisée ». Afin d'éviter ce type de microstructure, le traitement thermique a lieu à partir du point B et jusqu'au point C pour permettre la diffusion du chrome de la matrice adjacente vers le joint de grains et ainsi rétablir le niveau de chrome dans la zone initialement appauvrie. Maintenir un composant à une température élevée permet la diffusion du chrome ce qui a pour résultat la réduction de la sensibilisation du matériau.

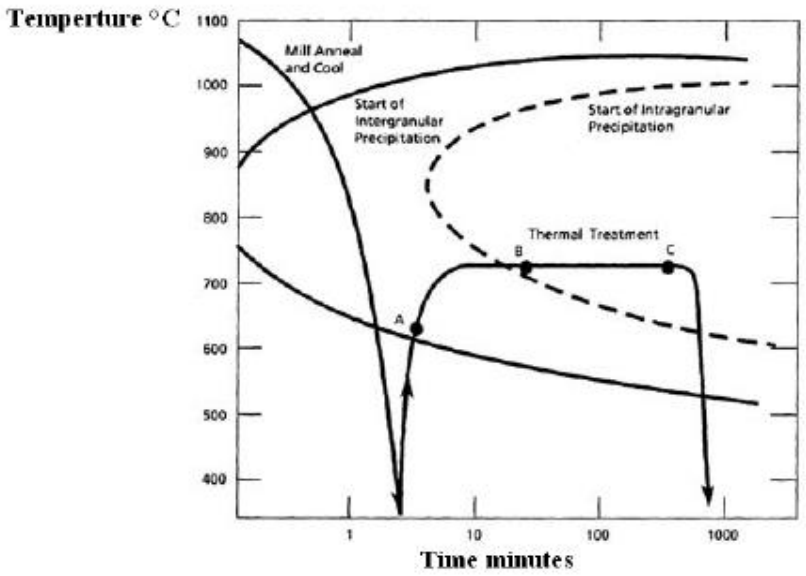


Figure 9 – Diagramme de précipitation des carbures de chrome [HOANG98]

2. Etapes de la CSC

D'après Desjardins et al. [DESJARDINS90], la corrosion sous contrainte concerne tout phénomène conduisant des matériaux ductiles à subir une fissuration macroscopiquement fragile s'amorçant et se propageant de façon lente. Cette fissuration résulte du développement d'effets synergiques entre un milieu corrosif et des sollicitations mécaniques qui, d'une façon indépendante, ne conduiraient pas à la fissuration du matériau. Si un de ces paramètres (milieu, matériau ou contrainte) change, la fissuration par corrosion sous contrainte ne se produit pas nécessairement.

La Figure 10 représente l'action synergique entre les 3 paramètres principaux de la CSC [LAGHOUTARIS09]

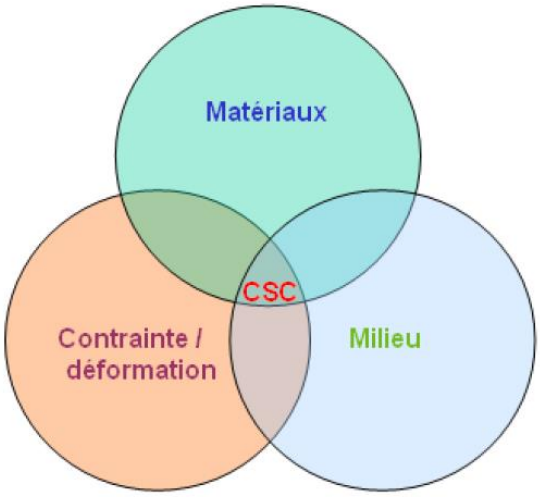


Figure 10 - Diagramme de Venn de la Corrosion Sous Contrainte [LAGHOUTARIS09]

Les études de laboratoire sur la fissuration de l'alliage 600 en milieu primaire ont montré que la CSC peut se décomposer selon les étapes suivantes :

2.1. Etape d'incubation

Cette période correspondrait à l'établissement des conditions électrochimiques. Sa durée peut varier d'une centaine d'heures à plusieurs milliers d'heures. Cette durée va dépendre de la sensibilité du matériau à la CSC, des conditions du milieu et de la contrainte appliquée. La durée d'incubation pour l'alliage 600 sollicité en traction lente en milieu primaire des REP a été estimée à 100h [BOURSIER95].

Après la période d'incubation, une fissure s'amorce à l'échelle microscopique (quelques microns).

2.2. Etape d'amorçage

Les fissures sont détectées lorsque leur taille dépasse la limite de détection de la technique expérimentale utilisée.

L'amorçage vrai, qui prend en compte toutes les fissures est une notion théorique qui ne peut être quantifiée qu'au moyen d'extrapolations ou de modélisations [VAILLANT04]. Pour les études de laboratoire, il est généralement considéré que l'amorçage a lieu dès qu'une fissure d'une profondeur de quelques micromètres est observée (observations réalisées sur coupes en microscopie optique ou électronique).

2.3. Etape de propagation

La propagation des fissures est composée de trois étapes : la propagation lente, la transition des fissures et la propagation rapide.

Propagation lente

Le paramètre prépondérant serait la sollicitation mécanique avec une dépendance à la vitesse de déformation du matériau. Dans cette étape la fissure peut atteindre une profondeur critique de 50 µm à 80 µm (soit quelques grains) [BOURSIER93]. Elle peut durer plusieurs centaines à plusieurs milliers d'heures selon la sollicitation mécanique appliquée au matériau.

Ainsi, la plus grande partie de la durée de vie d'une éprouvette est constituée par la phase de propagation lente qui constitue l'étape limitante de l'amorçage de la fissuration par CSC.

Transition

Etape intermédiaire entre les étapes de propagation lente et rapide. Elle peut être liée à la coalescence des fissures [HUGENIN12]. Cette étape est souvent considérée comme la fin de l'amorçage.

Propagation rapide

Cette étape conduit à la rupture du matériau. Ce régime de propagation n'est atteint qu'au-delà d'une taille critique de fissure. Les mesures de vitesse de propagation sur éprouvettes pré fissurées montrent que la propagation rapide a lieu pour une valeur du facteur d'intensité de contrainte de 9 MPa $\sqrt{m}$ [SCOTT91]. Cette valeur est cohérente avec la valeur de K correspondant à la transition entre cinétiques lente et rapide lors d'essai de traction lente [VAILLANT04]. La durée de l'étape de propagation rapide est environ 10 fois plus courte que la durée cumulée des étapes d'incubation et d'amorçage [HUGENIN12].

La Figure 11, ci-dessous, résume les différentes étapes de la CSC.

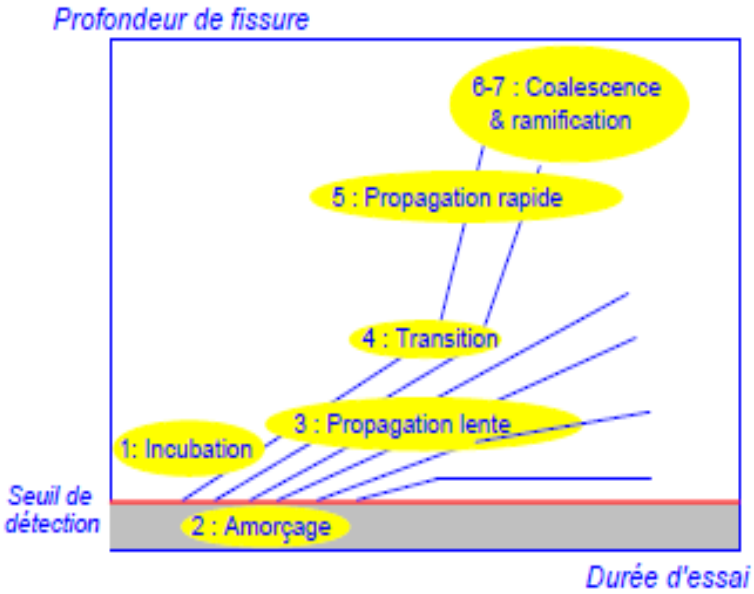


Figure 11 – Etapes de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire en fonction du temps [VAILLANT04]

Au cours des étapes de la CSC, les mécanismes mis en jeu sont différents. L'amorçage serait contrôlé par la chimie de surface tandis que la propagation serait contrôlée par la chimie en pointe de fissure. La durée de l'amorçage et la vitesse de propagation des fissures vont dépendre de la contrainte appliquée.

3. Oxydation

3.1. Nature des oxydes formés en surface de l'alliage 600 en milieu primaire

La couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 600 présente un caractère duplex. La couche interne, qui est au contact du métal, est constituée d'oxydes riches en chrome, en nickel et en fer sous forme de spinelles de type $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ [POTTER61]. Cette couche compacte, continue et protectrice est appelée aussi couche passive.

La couche externe est composée de cristallites d'oxydes ou d'hydroxydes de nickel [McINTYRE79, GARDEY98, MACHET04, MARCHETTI07]. Des oxydes riches en fer et en nickel de type ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ont également été observés [GARDEY98, SOUSTELLE99, CARRETTE02, PANTER06, MARCHETTI07, SENNOUR08]. La morphologie de la couche externe évolue en fonction des conditions d'exposition au milieu primaire. Trois types de morphologie pouvant cohabiter à la surface d'un échantillon oxydé :

- Des cristallites octaédriques ou tétraédriques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre recouvrant la majeure partie de la surface ainsi que des cristallites d'une taille supérieure à quelques microns de diamètre répartis de façon discrète [DELABROUILLE04]. Elles sont généralement décrites comme étant du ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) ou du NiO [CARETTE02, GARDEY98, SOUSTELLE99, PANTER06, MARCHETTI07, DELABROUILLE04, SENNOUR08]

- Des plaquettes [CARRETTE02]

- Des filaments d'une largeur de quelques dizaines de nanomètres. Ils peuvent correspondre au spinelle $NiFe_2O_4$ [DELABROUILLE04] ou à des oxydes riches en Ni [DELABROUILLE04, DOZAKI10]

Une couche déchromée est souvent observée dans l'alliage sous-jacent de l'oxyde. Elle est associée à la formation d'un oxyde riche en chrome dans la couche interne [DELABROUILLE04].

La Figure 12 représente les couches d'oxydes présentes à la surface d'un alliage de nickel exposé au milieu primaire.

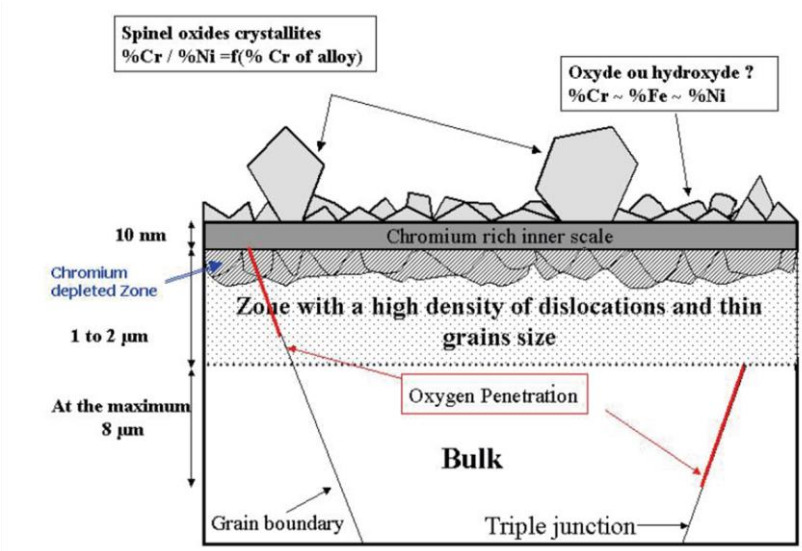


Figure 12 – Représentation schématique des couches d'oxydes formées à la surface d'un alliage de nickel (A600/A690) au contact du milieu primaire [THOMAS05]

Il a été observé que la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface dépendait de la teneur en hydrogène dissous. Dozaki et al. [DOZAKI10] ont réalisé des essais d'oxydation sur éprouvettes RUB en alliage 600MA et 600TT à charge constante en milieu primaire à 320°C pendant un temps supérieur à 17500 h. Trois teneurs en hydrogène dissous ont été testées : 5, 15 et 25 mL H_2/kg H_2O.

Les différents types d'oxydes trouvés à la surface des éprouvettes sont (Figure 13) :

- des cristallites avec une teneur en fer élevée, probablement du type $Ni_{(1-x)}Fe_{(2-y)}Cr_{(x+y)}O_4$
- des oxydes avec une morphologie entre celle de cristallites et de filaments
- des filaments avec une teneur en nickel élevée

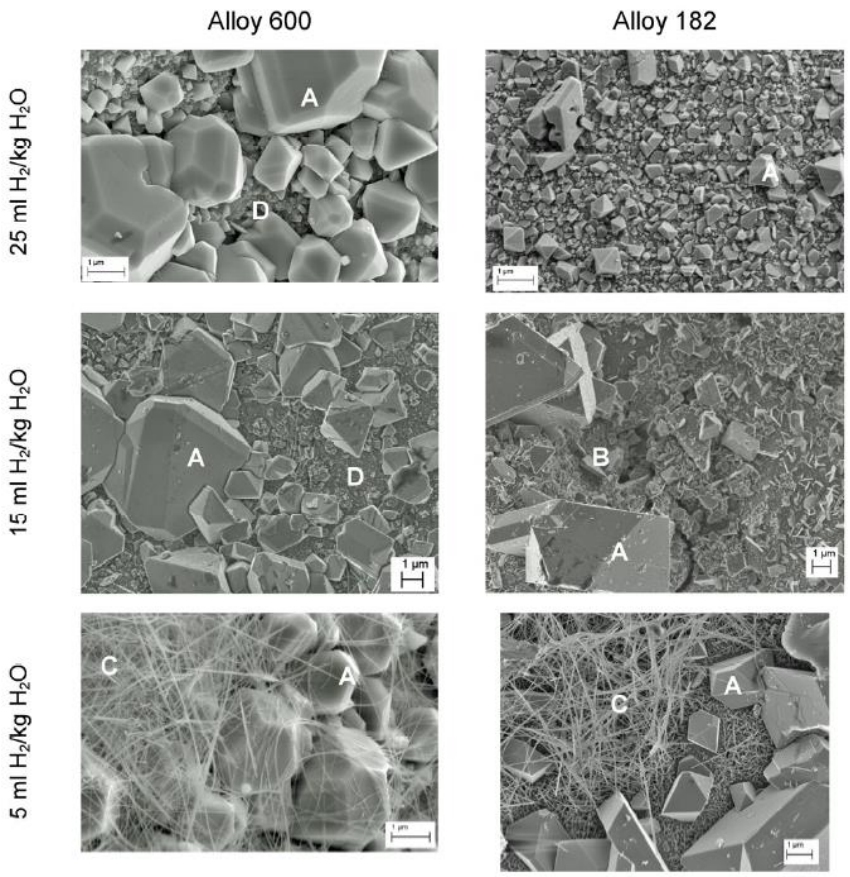


Figure 13 – Oxydes formés sur la surface des alliages 600 et 182 pour trois teneurs différentes en hydrogène dissous – A : cristallite, B : oxydes facettés, C : filaments, D : oxyde interne [DOZAKI10]

Pour sa part, Terachi et al. [TERACHI03] ont réalisé des essais d'oxydation à 320°C pendant 1000 h en utilisant 3 teneurs en hydrogène dissous : 0, 1, 2,75 et 4 ppm de H_2. Ils ont constaté que dans un milieu sans hydrogène, la couche d'oxyde externe est riche en nickel alors que la couche interne est riche en chrome. L'oxyde de nickel est thermodynamiquement stable et la couche d'oxyde interne est amorphe ou composée de petits cristaux.

Dans un milieu avec une teneur en hydrogène dissous de 1 ppm, des filaments sont formés sur la surface.

Enfin dans un milieu avec une teneur en hydrogène dissous supérieure à 2,75 ppm, la formation de spinelles est prédominante à la surface oxydée et une couche fine riche en chrome est observée au-dessous de la couche de spinelle. De plus, une couche composée de nickel métallique est observée au-dessous de la couche riche en chrome.

La Figure 14 représente les couches d'oxydes formées en surface de l'Alliage 600 en utilisant différentes teneurs en hydrogène dissous.

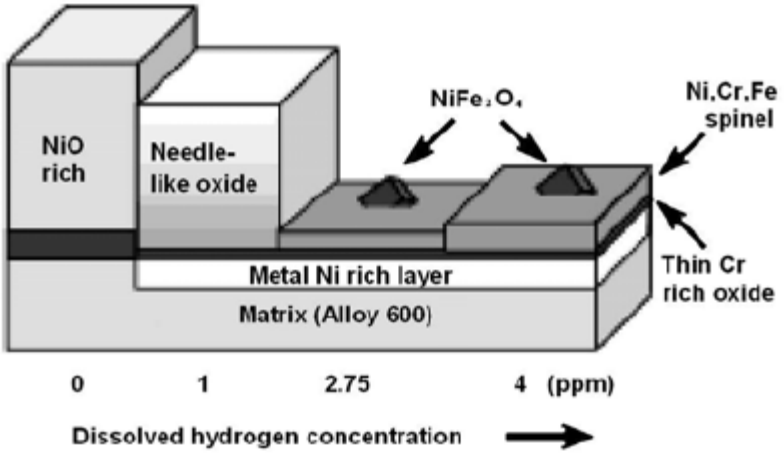


Figure 14 – Représentation schématique des couches d'oxyde formées à la surface de l'Alliage 600 en utilisant quatre teneurs différentes en hydrogène dissous [TERACHI03]

De plus, Loucif [LOUCIF13] à partir d'essais d'oxydation en milieu primaire (1200 ppm Li et 2 ppm B) réalisés dans un autoclave en titane sans circulation du milieu à 325°C pendant 500 h en utilisant différentes teneurs en hydrogène dissous, a montré que l'oxyde formé sur l'alliage 600 peut avoir des propriétés semi-conductrices différentes. Pour des faibles teneurs en hydrogène dissous, la couche d'oxyde présente un comportement semi-conducteur alors que pour des teneurs en hydrogène dissous plus élevées, la couche d'oxyde devient isolante. Ce changement de semi-conduction est associé à une composition chimique différente de la couche d'oxyde, les teneurs les plus élevées en hydrogène conduisant à une couche d'oxyde plus riche en chrome.

3.2. Cinétique et mécanisme de croissance de la couche d'oxyde en surface

La cinétique de croissance des oxydes a été étudiée par Machet [MACHET04]. Pour ses essais d'oxydation à courtes durées, Machet a utilisé un micro-autoclave (800 ml de volume) alors que pour les longues durées d'oxydation, il a utilisé un autoclave statique.

Les conditions d'essais étaient : T= 325°C, pression totale = 155,105 Pa (155 bar), pression partielle d'hydrogène = 0,3 bar, 2 ppm de LiOH et 12000 ppm de H_3BO_3.

Les techniques de caractérisation utilisées furent : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour connaître la composition chimique de la couche d'oxyde, l'analyse par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis) pour calculer les épaisseurs équivalentes à partir des dosages de l'oxygène et la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy) pour connaître la morphologie de la couche d'oxydes et sa structure cristalline.

Pour les temps courts d'oxydation en milieu primaire (entre 0 et 10 minutes), Machet propose une cinétique d'oxydation pour l'alliage 600 consistant en 3 étapes :

La première étape (t< 0,4 min) consiste en une formation rapide d'une couche d'hydroxyde de chrome continue avec une dissolution du nickel (contenu dans l'alliage) dans le milieu. Dans la deuxième étape (à partir de 0,4 minutes), la croissance de l'oxyde de chrome est temporairement stationnaire et l'épaisseur de l'oxyde est d'environ 1 nm. C'est dans cette étape qui dure environ 3 minutes, que l'hydroxyde de chrome se transforme en oxyde. Dans la troisième étape (au-delà de 4 minutes), la croissance de la couche d'oxyde de chrome reprend avec la disparition de l'hydroxyde de chrome. Dès cette reprise de croissance, il apparait de l'hydroxyde de nickel en surface.

Ces trois étapes sont résumées sur la Figure 15 :

1) Une formation rapide d'un film d'oxyde continu cristallin
2) Blocage de la croissance
3) Reprise de croissance du film d'oxyde interne

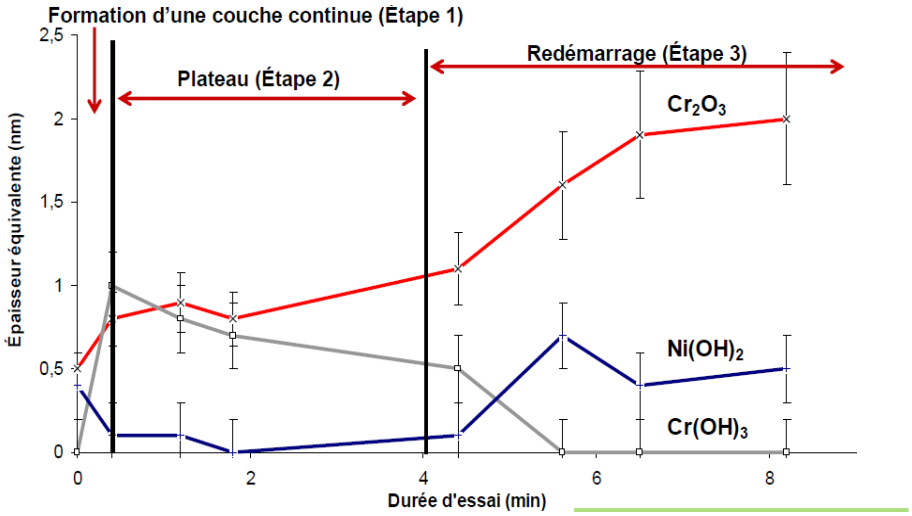


Figure 15 – Représentation de la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 pour des temps courts d'oxydation en milieu primaire déterminée par NRA [MACHET04]

Pour des durées plus longues d'oxydation, la couche formée en surface est toujours duplex avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel et de gros cristaux d'oxyde de fer. Comme le montre la Figure 16, la phase de croissance stationnaire est plus longue pour l'A690 que pour l'A600. Le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur asymptotique est également plus long.

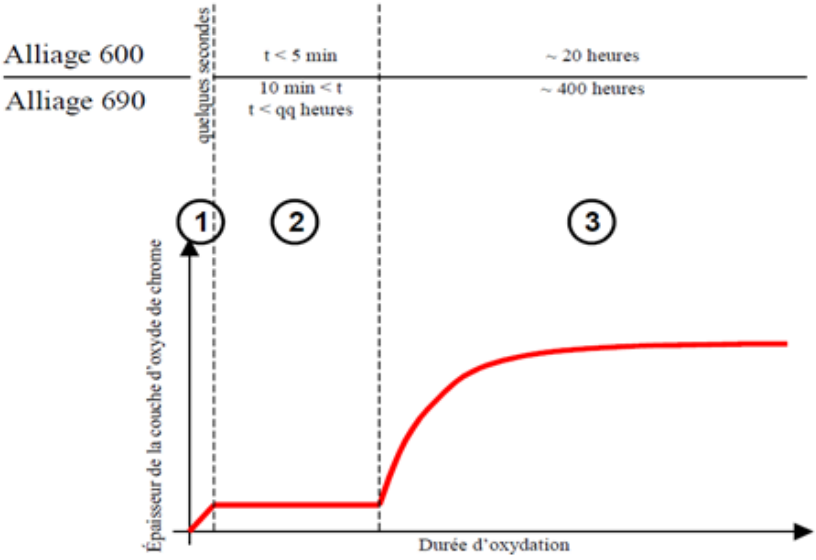


Figure 16– Représentation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 et 690 pour des temps longs d'oxydation en milieu primaire [MACHET04]

Dans les deux cas, la vitesse de croissance de l'oxyde de chrome est rapide puis ce dernier est bloqué temporairement pour après reprendre sa croissance. Le rôle déterminant de l'oxyde de chrome dans l'oxydation est ainsi mis en évidence.

3.3. Oxydation intergranulaire

En plus de l'oxydation en surface, des pénétrations d'oxyde intergranulaire sont observées. Il a été recensé que des paramètres liés à la microstructure du matériau et au milieu pouvaient avoir un effet sur l'oxydation des joints des grains. Dans cette partie, nous allons présenter l'effet de ces paramètres sur l'oxydation intergranulaire. Dans le cadre de la thèse, nous nous intéressons à l'effet de chaque paramètre sur la profondeur de pénétration intergranulaire.

3.3.1. Effet du taux de couverture des joints des grains par des carbures de chrome

Laghoutaris [LAGHOUTARIS09] a observé l'effet de la microstructure sur la profondeur de pénétration d'oxyde. Pour cela, il a étudié des microstructures modèles obtenues, par différents traitements thermiques, à partir de la coulée (WF675). Les oxydations ont été réalisées dans un milieu simulant le milieu primaire des REP à 325°C pendant 1407 h.

Trois microstructures ont été étudiées : une microstructure exempte de carbure de chrome (microstructure SA), une microstructure SA et laminée avec une réduction d'épaisseur de 50% afin d'étudier l'influence de l'écrouissage et une microstructure avec une forte précipitation intergranulaire de carbures de chrome.

Les observations en coupes transverses des échantillons oxydés ont été réalisées au MEB et au MET. Elles montrent que :

Pour la microstructure SA, la profondeur de la pénétration d'oxyde est d'environ 2 µm avec une largeur de 400 nm. Des analyses EDX permettent de constater la formation d'un oxyde riche en fer et en nickel à la surface du joint de grains oxydé. Dans la zone interne de la couche d'oxyde de surface, l'oxyde formé est riche en chrome tout comme au sein de la pénétration intergranulaire.

Pour sa part, la microstructure SA laminée 50% présente une pénétration d'oxyde d'environ 3 µm de profondeur. La pénétration intergranulaire est également riche en chrome associée parfois à des zones déchromées d'un côté du joint de grain et en avant de la pointe de pénétration.

Enfin, la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire présente une profondeur de pénétration d'oxyde d'environ 400 nm maximum. Dans la pénétration d'oxyde intergranulaire, l'oxyde formé est riche en oxygène et en chrome.

Laghoutaris conclut que les pénétrations d'oxyde intergranulaires observées dans le matériau SA présentent des pénétrations d'oxyde plus profondes alors que le matériau déformé présente des pénétrations plus perturbées. Pour sa part, le matériau avec une forte précipitation de carbures de chrome aux joints des grains montre des pénétrations d'oxyde peu profondes (500 nm maximum). Pour toutes les microstructures, les pénétrations d'oxyde sont riches en chrome.

3.3.2. Effet de l'hydrogène dissous

La teneur en hydrogène dissous a une influence sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains. Des essais d'oxydation ont été réalisés sur des éprouvettes de traction (coulée WF675) dans un autoclave en titane à 325°C en milieu primaire (100 ppm B et 1,2 ppm Li) et en utilisant 3 teneurs en hydrogène dissous : 650 kPa (≈ 945 mL H_2/kg H_2O), 30 kPa (≈ 43 mL H_2/kg H_2O) et < 1kPa (< 1,5 mL H_2/kg H_2O).

Après l'oxydation, les éprouvettes ont été sollicitées en traction à température ambiante dans la chambre du MEB [FOURNIER11] (Figure 17a).

Pour des essais d'oxydation de 500h, une fissuration maximale des joints de grains affaiblis par l'oxydation (en termes de nombre de joints de grains fissurés) est observée à une pression partielle d'hydrogène de 30 kPa. Par contre pour des pressions partielles de 650 kPa et inférieure à 1 kPa, peu ou aucune fissuration des joints de grains n'a été constatée.

Pour une pression partielle de 30 kPa en utilisant 5 durées d'oxydation différentes (125 h, 250 h, 500 h, 1450 h et 4500h), le nombre de joints de grains fissurés et la profondeur de pénétration intergranulaire augmentent avec le temps d'oxydation. Les profondeurs de pénétration observées sont égales à 600 nm après 500 heures, 2200 nm après 1500 heures et plus de 5000 nm après 4500 heures d'oxydation. La cinétique de pénétration intergranulaire n'est pas linéaire mais parabolique suggérant un processus contrôlé par la diffusion à l'état solide (Figure 17b).

Des images MEB en coupe transverse de l'éprouvette déformée in situ au MEB à la température ambiante après 1500 h d'oxydation et en utilisant 30 kPa de pression partielle d'hydrogène montrent une pénétration intergranulaire d'oxyde qui présente des nodules facettés près de la surface suggérant un processus d'oxydation discontinu (Figure 18).

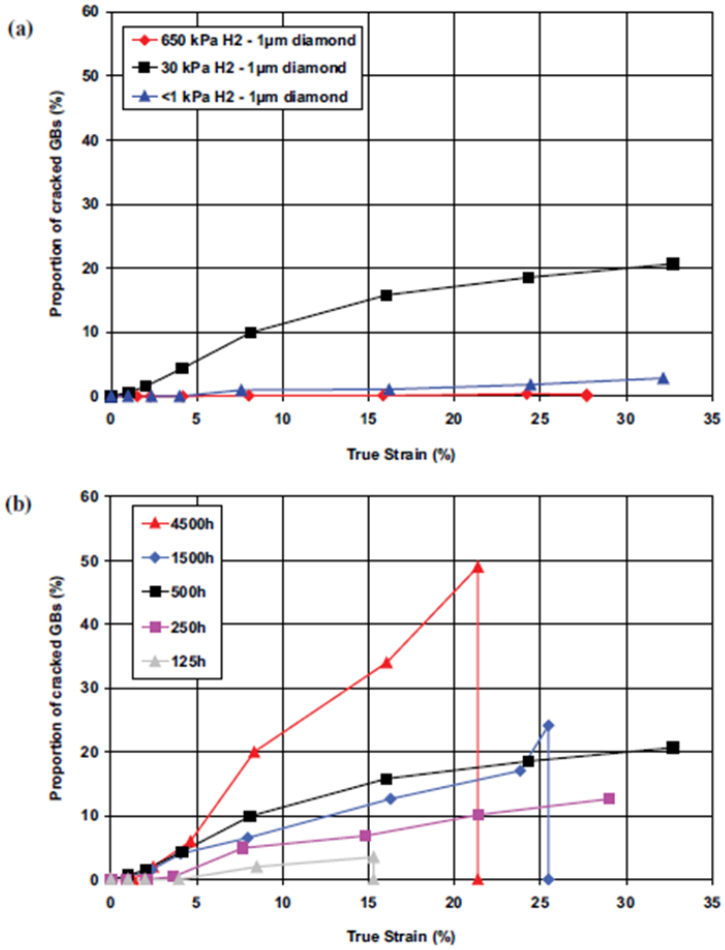


Figure 17- Influence de (a) la pression partielle d'hydrogène et (b) du temps d'oxydation sur l'évolution de la proportion des joints de grains fissurés en fonction de la déformation appliquée [FOURNIER11]

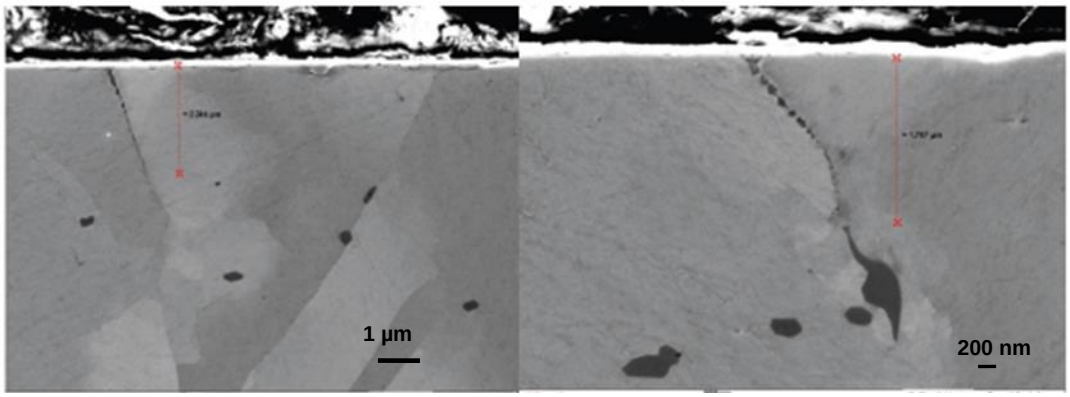


Figure 18 - Image MEB en coupe transverse de l'éprouvette sollicitée après 1500h d'oxydation en milieu primaire à 325°C avec une pression partielle d'hydrogène de 30 kPa [FOURNIER11]

Des observations MET en coupe transverse montrent un appauvrissement en Cr en avant d'une des pénétrations intergranulaires (Figure 19). De plus, l'arrêt d'une pénétration d'oxyde intergranulaire sur un carbure de chrome avec présence d'un sulfure de chrome Cr_7S_8 est observée à l'interface oxyde intergranulaire/carbure. Ces observations suggèrent que l'accélération de la diffusion de chrome a lieu en pointe de pénétration d'oxyde.

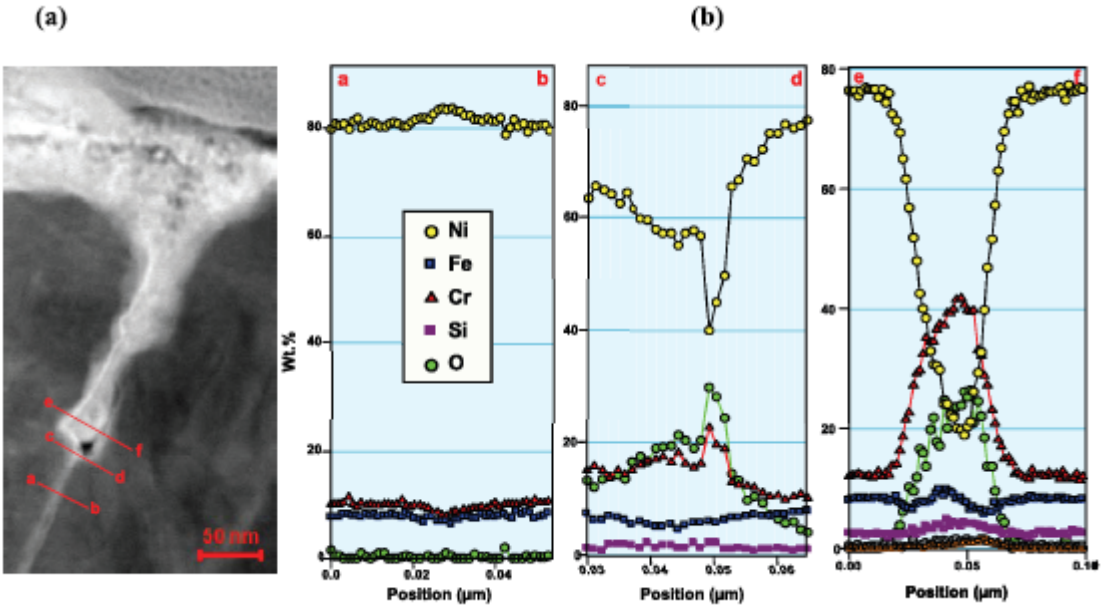


Figure 19 - (a) STEM bright field image d'une pénétration d'oxyde exposée pendant 2000 h en milieu primaire à 325°C, 30 kPa en pression partielle d'hydrogène et déformée à 4% in situ au MEB à température ambiante, (b) profils EDX associés [FOURNIER11]

L'EPRI [EPRI14] a complété ces études en réalisant des essais de pré-oxydation sur des matériaux écrouis à 20% et non écrouis de la coulée WF675. Les teneurs en hydrogène dissous utilisées étaient de 7 kPa (10 mL H_2/kg H_2O) et 30 kPa (≈ 43 mL H_2/kg H_2O).

La Figure 20 présente la proportion des joints de grains rompus pendant l'essai de traction in situ au MEB à température ambiante.

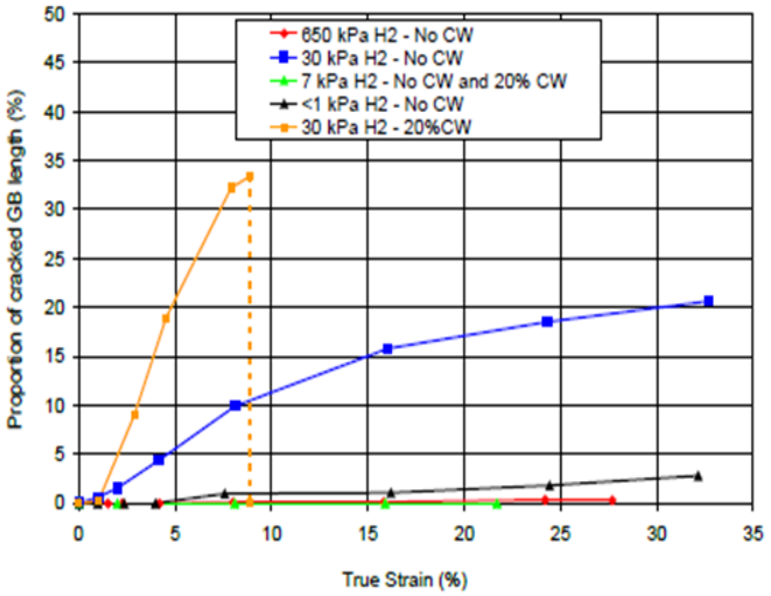


Figure 20 - Influence de la pression partielle d'hydrogène sur l'évolution de la proportion des joints de grains fissurés en fonction de la déformation appliquée [EPRI14]

Les observations au MEB en section transverse des éprouvettes déformées montrent que :

- les pénétrations intergranulaires ne provoquent pas toujours la rupture des joints de grains.
- de plus, aucune fissuration des joints de grains n'est observée pour des teneurs en hydrogène dissous élevées (exemple pour 650 kPa). Pour des teneurs en hydrogène dissous très faibles (exemple < 1 kPa) des fissurations peu profondes des joints de grains sont observées (<400 nm).
- les profondeurs de fissurations des joints de grains plus élevées sont constatées pour une teneur en hydrogène dissous de 30 kPa (>930 nm)
- l'écrouissage n'augmente pas significativement la profondeur des pénétrations d'oxyde. Par contre, l'écrouissage augmente le nombre des joints de grains fissurés et la profondeur des fissures pendant l'essai de traction.

3.3.3. Effet de la déformation

La déformation a également une influence sur l'oxydation intergranulaire [COUVANT12]. Couvant et al. ont réalisé des essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li et 30 mL H_2/ kg H_2O) à 360°C pendant 2000 h sur des éprouvettes en croix d'un matériau forgé (coulée WF675) et d'un matériau laminé (coulée 77879/1863) en alliage 600. Ces éprouvettes ont été pré-déformées à l'air à température ambiante (suivant l'axe x) pour ensuite être déformées en milieu primaire à 360°C (suivant l'axe y). Les branches des éprouvettes utilisées pour le premier chargement à l'air ont été découpées pour assurer que la déformation soit bien localisée au centre de l'éprouvette. Après l'essai de corrosion sous contrainte, la couche d'oxyde en surface a été caractérisée par MET.

Pour le matériau forgé, des filaments sont observés dans les joints de grains oxydés et fissurés comme sur la surface du matériau. Ces filaments sont riches en nickel et contiennent de l'aluminium et du silicium. De même, des cristallites de formes tétraédriques sont également observées sur la surface des éprouvettes. Ces cristallites sont riches en nickel avec une structure de type spinelle.

Pour les joints de grains non fissures, la profondeur de pénétration intergranulaire est d'environ 600 nm (zone 1) dans une zone de pré-déformation comprise entre 0,10 et 0,26 (Figure 21) et proche

de 400 nm (zone 2) dans une zone où la pré-déformation est comprise entre 0,04 et 0,20 (Figure 22). L'oxyde présent dans la pénétration est riche en chrome tout comme l'oxyde en fond de pénétration. En avant du fond de pénétration, un enrichissement en chrome, cuivre et soufre est observé tout le long des joints de grains

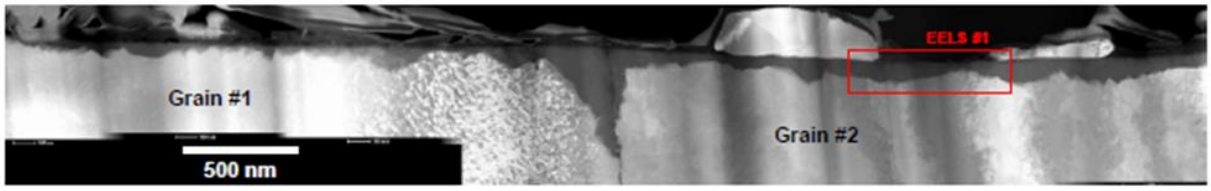


Figure 21 – Image STEM HAADF de la zone de pré-déformation comprise entre 0.10 et 0.26. Une pénétration d'oxyde est visible dans le joint de grains (WF675) zone 1 [COUVANT12]

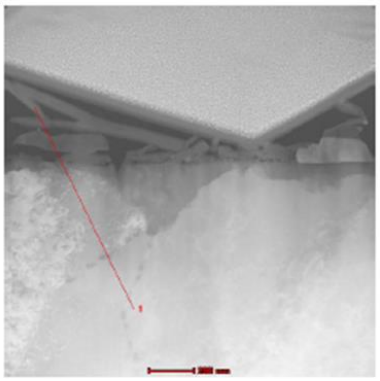


Figure 22- Image STEM HAADF de la zone de pré-déformation comprise entre 0.04 et 0.20. Une pénétration d'oxyde est visible dans le joint de grains (WF675) zone 2 [COUVANT12]

Pour le matériau laminé, trois zones de pré-déformation ont été observées. Une zone avec une déformation supérieure à 0,25 (zone 1), la seconde zone avec une déformation de 0,15 (zone 2) et une troisième zone avec une déformation de 0,16 (zone 3). La zone 1 présente un carbure intergranulaire (Figure 23). Aucune pénétration d'oxyde n'a été observée sur ce joint de grains. Une déchromisation a été détectée autour du carbure. De la même façon, aucune pénétration d'oxyde n'a été observée dans les joints de macle. La zone 2 présente une pénétration intergranulaire d'oxyde de l'ordre de 200 nm. Cet oxyde est riche en chrome et en fer.

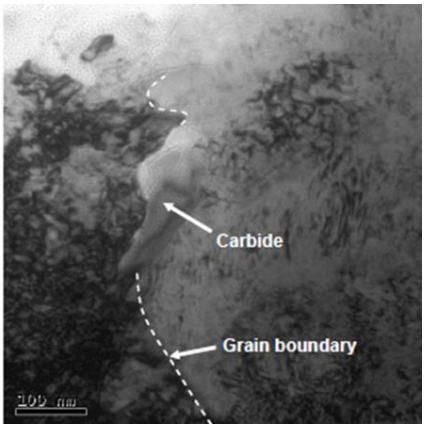


Figure 23 - Image MET d'un carbure de chrome intergranulaire observé dans la zone 1 (coulée77879/1863) [COUVANT12]

Dans la zone 3, la pénétration d'oxyde la plus profonde est d'environ 250 nm. La teneur en chrome est la plus élevée à l'interface métal/oxyde. Dans le joint de grains qui sépare les grains 1 et 2 (Figure 24), l'embouchure de la pénétration d'oxyde s'étend sur 15 nm de large où l'oxygène est associé à des enrichissements en chrome et appauvrissement en nickel. Au contraire, 20 nm après la pénétration, un important appauvrissement en chrome est observé associé à un enrichissement en nickel et à un appauvrissement en fer (Figure 25).

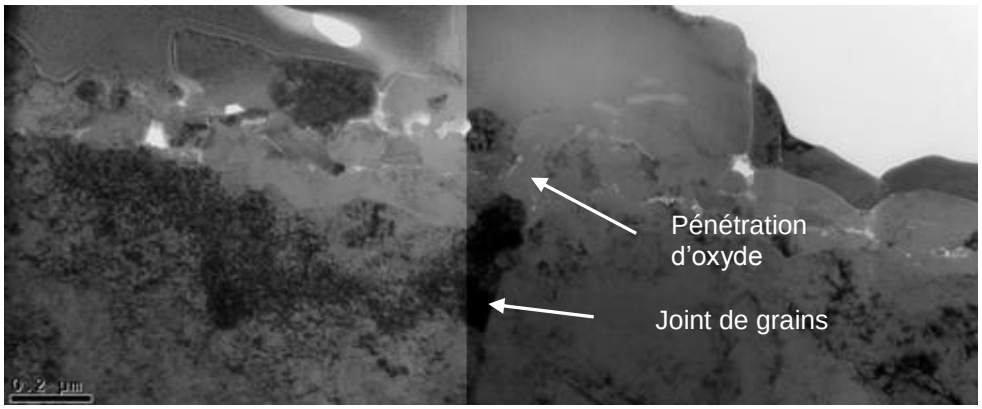


Figure 24- Image MET de la zone 3 de l'éprouvette en croix en alliage 600 laminée (coulée 77879/183), pré-déformée à l'air ambiante et oxydée en milieu primaire à 360°C [COUVANT12]

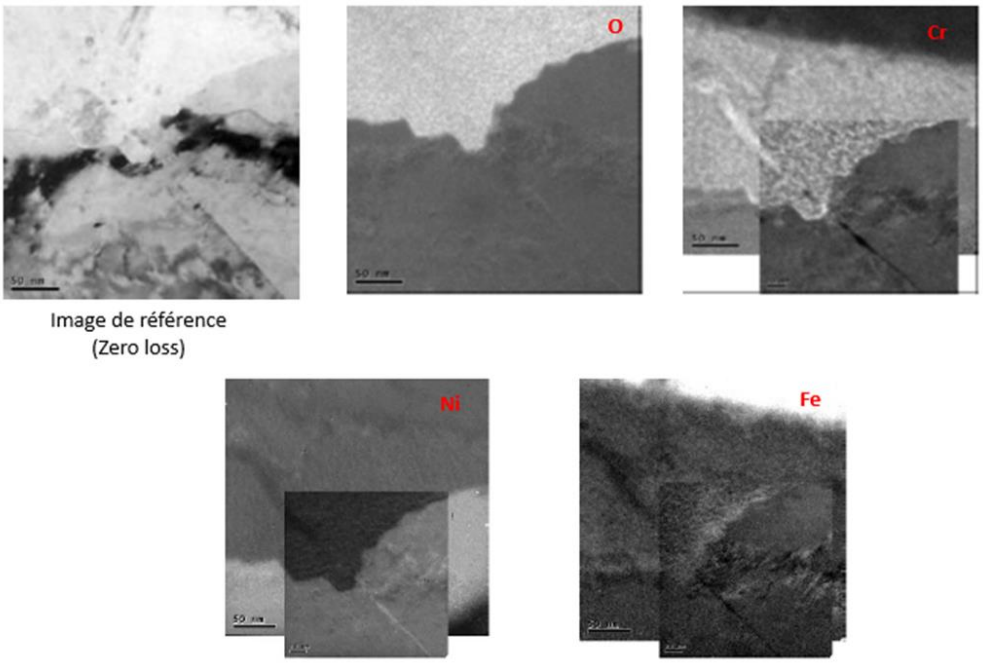


Figure 25- Cartographies EFTEM du joint de grains séparant les grains 1 et 2 (zone 3) [COUVANT12]

3.4. Morphologie et nature des oxydes formés dans des fissures de CSC

Les fissures de CSC dans les alliages à base nickel sont intergranulaires. Une fissure est composée d'une fissure principale et de ramifications, appelées fissures secondaires.

Les fissures peuvent présenter en plus d'une oxydation, une décohésion ou des porosités de l'oxyde [JAMBON12]. Les décohésions sont observées en avant du fond de fissure ou à côté. La Figure 26 représente les types de fissures pouvant être rencontrées dans un alliage à base nickel.

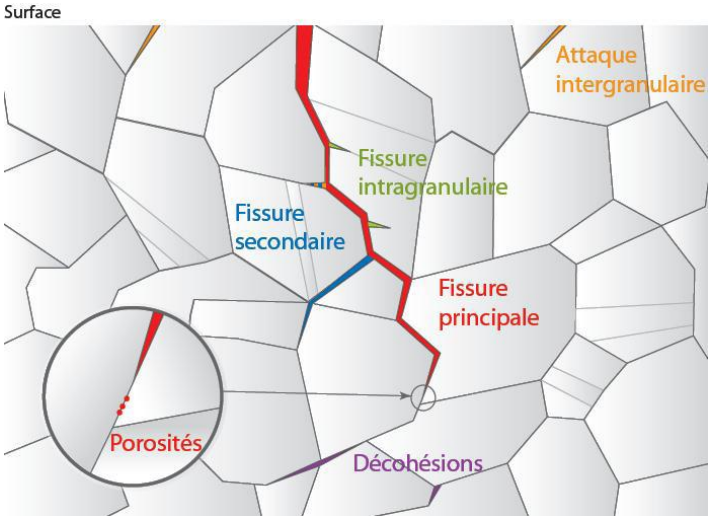


Figure 26 – Morphologies des fissures intergranulaires de CSC [JAMBON12]

Concernant la nature des oxydes en fond et au voisinage des fissures principales, Laghoutaris [LAGHOUTARIS09] a constaté que l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est présent en fond de fissure alors que les parois de la fissure sont recouvertes de NiO et de cristallites de type $Ni(Fe,Cr)_2O_4$ espacées de quelques centaines de nanomètres sur les bords de la fissure. La formation de l'oxyde de chrome se fait de manière dissymétrique et s'accompagne d'un appauvrissement en chrome (également dissymétrique par rapport au joint de grains).

La zone centrale de la fissure est remplie d'oxyde de NiO poreux et sans relation d'épitaxie avec la matrice.

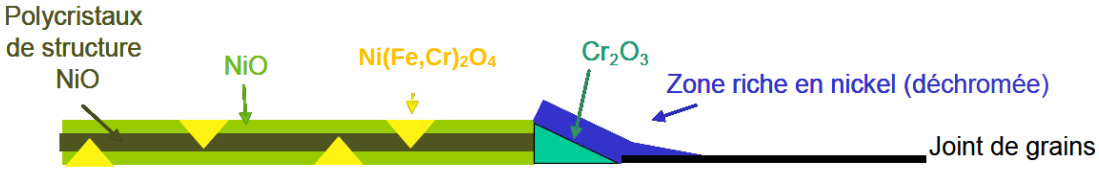


Figure 27 – Représentation des oxydes formés dans des fissures supposées principales [LAGHOUTARIS09]

Pour les fissures supposées secondaires, la pointe de fissure oxydée est associée à une zone enrichie en nickel / appauvrie en chrome mais aucun enrichissement en nickel en avant du fond de fissure n'est observé alors que l'oxyde présent en fond de fissure est du Cr_2O_3. Ces fissures sont remplies de fins grains d'oxyde riches en fer et contenant aussi du chrome et du nickel ($Ni(Cr,Fe_2)O_4$). Les parois de la fissure contiennent une couche de cristallites d'oxydes riches en chrome [LAGHOUTARIS09].

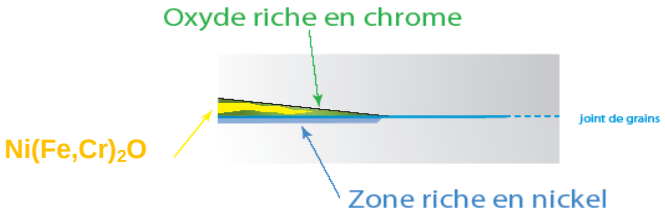


Figure 28 – Représentation des oxydes d'une fissure supposée secondaire [LAGHOUTARIS09]

Au contraire, dans les fissures localisées dans les joints de macles, c'est l'oxyde de nickel (NiO) qui est présent en fond de fissure. Aucun oxyde riche en chrome accompagné d'une zone de déplétion en chrome n'est observé [LAGHOUTARIS09].

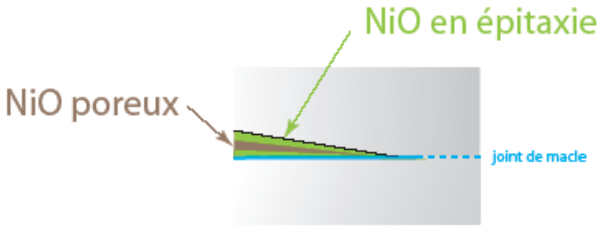


Figure 29 – Représentation des oxydes en pointe d'une fissure le long d'un joint de macle [LAGHOUTARIS09]

3.5. Modèle phénoménologique de propagation des fissures

Sur la base des observations présentées précédemment, Laghoutaris [LAGHOUTARIS09] a proposé un modèle de propagation des fissures basé sur l'action fragilisante de la formation d'un oxyde riche en chrome en pointe de fissure (Cr_2O_3). Ce modèle est basé sur la forte influence du taux de défauts dans l'alliage qui pilote la diffusion du chrome dans l'alliage.

La formation de Cr_2O_3 provoquerait la formation d'une zone déchromée dans le grain le plus riche en courts-circuits de diffusion ainsi qu'en avant de la pointe de fissure. Lorsque la fissure se propage, le Cr_2O_3 réagirait alors avec le NiO formé en film continu sur les parois de la fissure pour former un spinelle $Ni(Cr,Fe)_2O_4$, tandis qu'un nouveau cristallite riche en chrome apparaitrait en pointe de fissure, et ainsi de suite. L'espacement entre deux cristallites de spinelle est du même ordre de grandeur que l'étendue de la zone appauvrie en chrome en avant de la pointe de fissures. Ceci suggère une propagation discontinue de la fissure le long de la zone déchromée.

La nature des oxydes formés dans la fissure est différente de celle des oxydes formés en surface. Le NiO est en effet formé dans la fissure alors qu'on est en dehors de son domaine de stabilité. Cette hypothèse implique :

- Soit que les propriétés oxydo-réductrices du milieu sont différentes en surface et dans la fissure,
- Soit que les propriétés du matériau sont différentes en surface et en pointe de fissure

Selon Laghoutaris, l'étape limitante de la propagation serait donc la diffusion du chrome dans l'alliage.

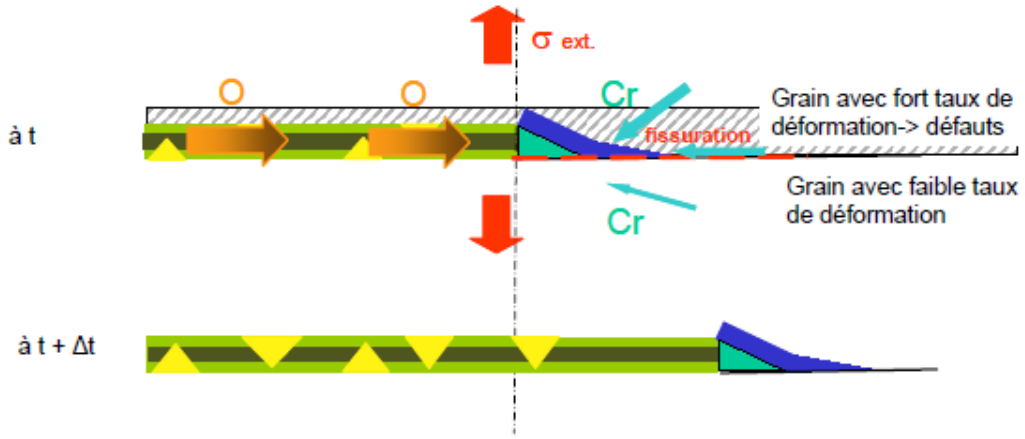


Figure 30 – Représentation de la propagation de fissures proposée par Laghoutaris [LAGHOUTARIS09]

4. Paramètres influençant la CSC

Depuis l'apparition des premiers cas de fissuration par CSC en service, de nombreux travaux ont été effectués dans le but de connaître l'influence des différents paramètres mis en jeu. Dans cette partie, nous allons présenter différentes études menées pour déterminer l'influence des paramètres liés au matériau, au milieu et à la sollicitation mécanique sur l'amorçage ou la propagation de fissures de CSC dans l'alliage 600.

4.1. Effets matériaux

La microstructure du matériau a une forte influence sur la sensibilité à la CSC en milieu primaire. D'une manière générale, une forte couverture des joints de grains par des carbures de chrome semble être bénéfique alors que les coulées présentant une précipitation intragranulaire se montrent plus sensibles à la CSC.

4.1.1. Influence des carbures de chrome

L'influence de la teneur en carbone sur la résistance à la fissuration par CSC a été très étudiée. Il semble que par l'intermédiaire des carbures et de leur répartition dans la microstructure, un alliage peut être plus ou moins sensible qu'un autre.

Trois types de microstructures ont été définis à partir de la répartition des carbures. Cette répartition, dépend de la gamme de fabrication et surtout du dernier traitement thermique [GRAS91].

- Microstructure I : Si la température du traitement thermique est supérieure à la température de solubilisation des carbures (T_s), la recristallisation s'accompagne d'une mise en solution complète des carbures qui reprécipiteront ensuite au refroidissement majoritairement dans les joints de grains. Ce type de microstructure est riche en carbures intergranulaires.

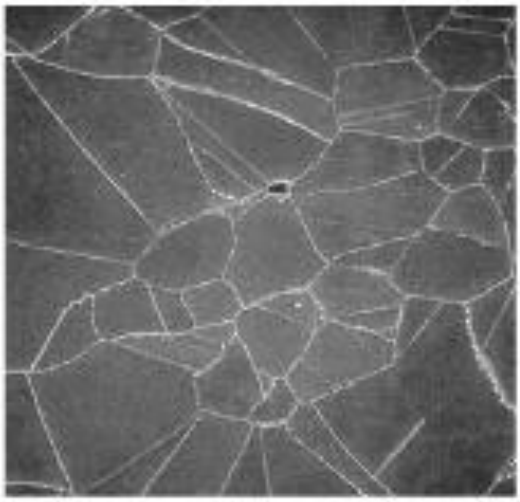
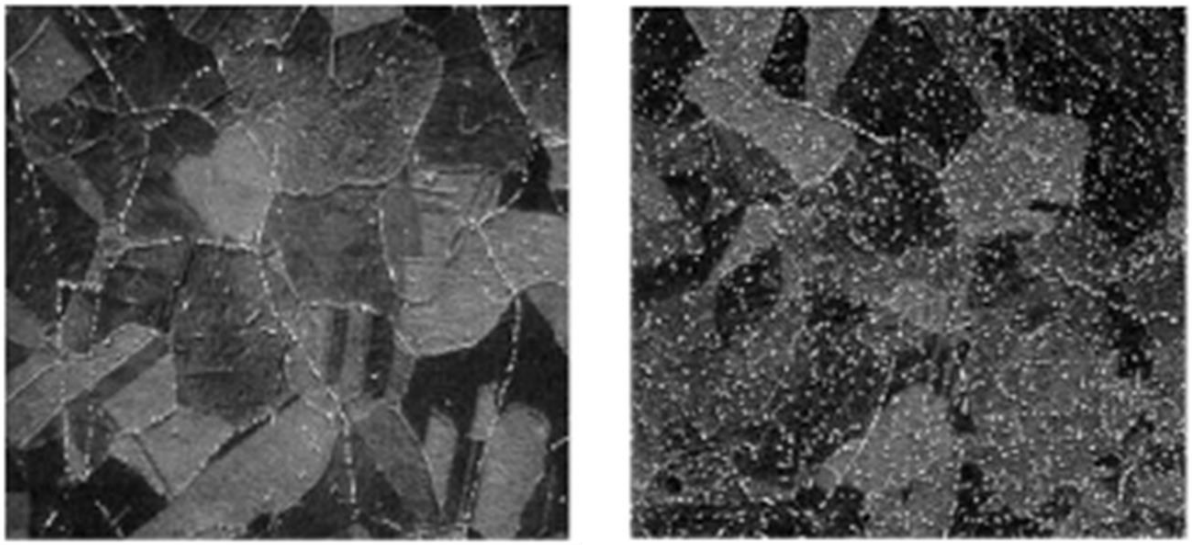


Figure 31 - Structure I : riche en carbures intergranulaires [LEONARD10]

- Microstructure II : Si la température du traitement thermique est inférieure à $T_{S,}$ la mise en solution des carbures n'est que partielle au cours de la recristallisation et la précipitation du carbone au refroidissement se fera principalement sur des carbures intragranulaires au détriment des carbures intergranulaires (Figure 32a). On obtient alors un réseau de carbures intragranulaires décrivant l'ancien réseau de joints de grains (réseau fantôme).

- Microstructure III : Il est possible que la précipitation avant le traitement thermique soit intragranulaire ou intergranulaire, donc on obtient après le traitement une répartition homogène des carbures intragranulaires (Figure 32b).



(a) (b)

Figure 32 – a) Microstructure II : carbures intragranulaires formés dans l'ancien réseau des joints de grains, b) microstructure III : riche en carbures intragranulaires répartis de façon aleatoire [LEONARD10]

La structure la moins sensible à la CSC dans l'eau à haute température est caractérisée par une précipitation intergranulaire des carbures de chrome et l'absence de carbures intragranulaires [RIOS93].

Léonard [LEONARD10] a étudié le lien entre le processus de fabrication et la microstructure des

alliages. Il a travaillé sur deux coulées présentant des sensibilités différentes à la CSC :

- La coulée WF675 (barre forgée, représentative des adaptateurs de couvercle de cuve) : cette coulée est traitée thermiquement pendant 2h à 820°C. Elle présente une microstructure de type II. Elle est considérée comme très sensible à la CSC
- La coulée 78456/337 (tôle laminée à chaud, représentative d'une cloison de GV) : cette coulée est traitée thermiquement pendant 12h08 à 725 °C – 740°C. Cette coulée est riche en carbures intergranulaires. Elle est considérée comme non sensible à la CSC, sauf si l'écrouissage est supérieur à 7%.

Léonard a comparé les microstructures des matériaux en traçant des courbes de distribution cumulée du KAM (Kernel Average Misorientation).

Sur la Figure 33, pour une distribution cumulée de 90%, la coulée WF675, caractérisée par EBSD en peau à l'état de réception (notée WF675 AR skin) présente un degré de désorientation inférieur à 5,2°. A cœur, à l'état de réception, cette même coulée (notée WF65 AR mid-wall) présente un degré de désorientation inférieur à 6,2°. Le procédé de forgeage produit une microstructure hétérogène. A l'inverse, que la coulée 78456/337 AR, caractérisée par EBSD à l'état de réception, présente un degré de désorientation cristallographique inférieur à 0,5°.

Le procédé de forgeage produit donc une microstructure avec un degré de désorientation cristallographique plus élevé par rapport au procédé de laminage. Par conséquent, il conclut que la désorientation cristallographique pourrait avoir une influence sur la sensibilité à la CSC.

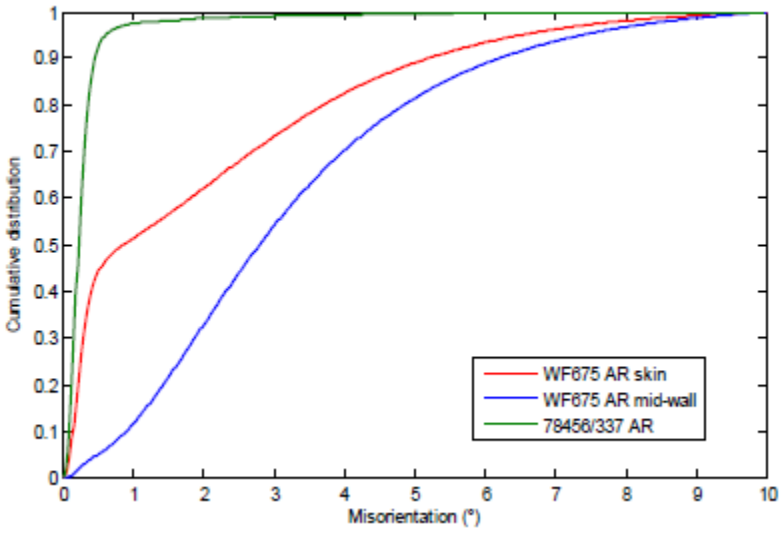


Figure 33 – Distribution de la désorientation cumulée des coulées WF675 et 78456/337 à l'état de réception [LEONARD10]

Il est aussi connu que la présence de carbures intergranulaires peut ralentir le glissement intergranulaire, donc la vitesse de fissuration [MITHIEUX97]. Le glissement intergranulaire constitue, en effet, un des premiers signes précurseurs détectables avant la formation de fissures de CSC qui a été étudié dans le passé. Mithieux a réalisé de nombreux essais de fluage sous l'air à 360°C sur des tubes en alliage 600 et 690. Les tubes en alliage 600 MA et 690 MA présentaient une microstructure de types I et II. Mithieux a interprété le glissement intergranulaire en termes de viscosité intergranulaire. Il a montré que les carbures intergranulaires augmentaient la viscosité des joints de grains et que la vitesse de propagation des fissures était une fonction décroissante de la viscosité intergranulaire du matériau.

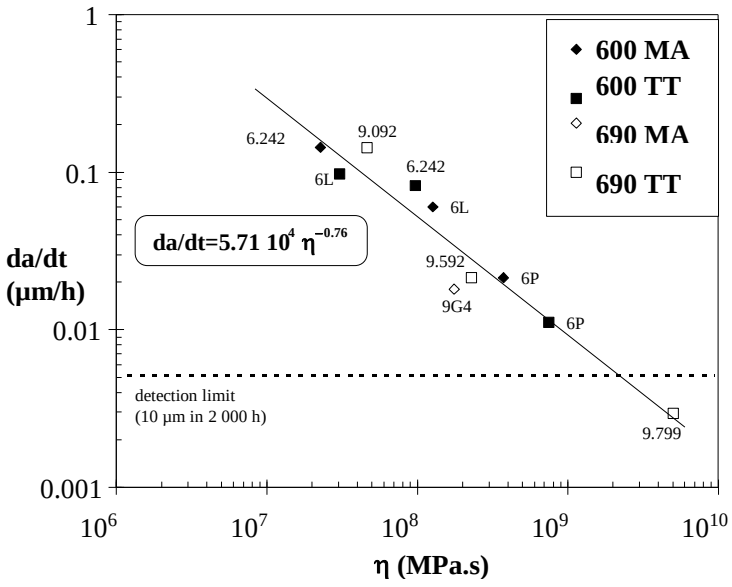


Figure 34 – Corrélation entre la viscosité des joints de grains et la vitesse de propagation des fissures (Essais de fluage à l'air à 360°C sur des tubes en alliage 600 et 690) [MITHIEUX97]

4.1.2. Effet de la teneur en chrome

Delabrouille [DELABROUILLE04] a constaté que lorsque la teneur en chrome dans l'alliage augmentait, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde ainsi que la densité des filaments formés dans la couche externe diminuaient, tandis que les cristallites de la couche externe s'enrichissaient en chrome (études réalisées sur des alliages à base nickel avec une teneur en chrome comprise entre 5% et 30% en masse). Il observe aussi une amélioration importante de la résistance à la CSC pour des alliages à base nickel contenant plus de 15% massique en chrome (Figure 35).

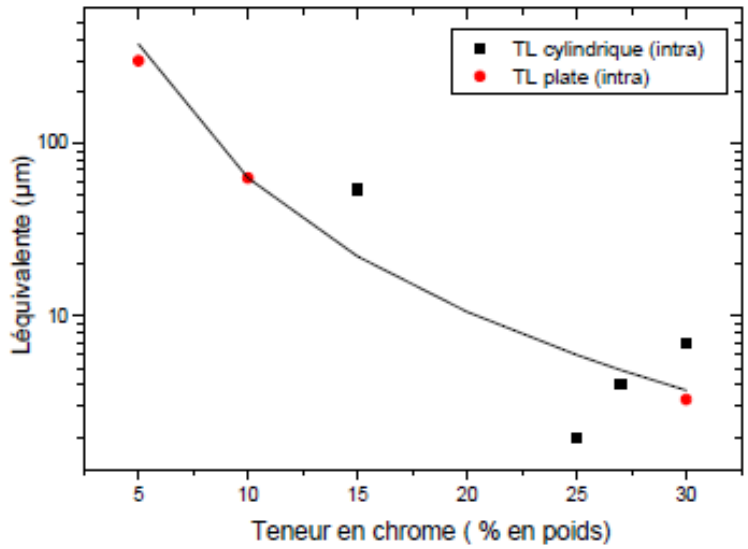


Figure 35 – Evolution des longueurs équivalentes de fissures intergranulaires pour des alliages modèles présentant une précipitation intergranulaire : éprouvettes plates en rouge et éprouvettes cylindriques en noir [DELABROUILLE04]

Des essais de traction lente en eau pure hydrogénée à 360°C réalisés sur des matériaux modèles (Ni-Cr-Fe-C) pour des teneurs en chrome comprises entre 5 et 30% en masse, confirment l'influence positive du chrome sur la résistance à la CSC. Le pourcentage de rupture intergranulaire par CSC, mesuré sur les faciès de rupture, diminue lorsque la teneur en chrome passe de 5 à 30% en masse [WAS91]. Pour sa part, Yonezawa [YONEZAWA88] montre qu'une augmentation significative du chrome dans l'alliage diminue sa sensibilité à la CSC. Pour des teneurs en chrome supérieures à 17 %, aucune fissuration du matériau n'a été observée (Figure 36).

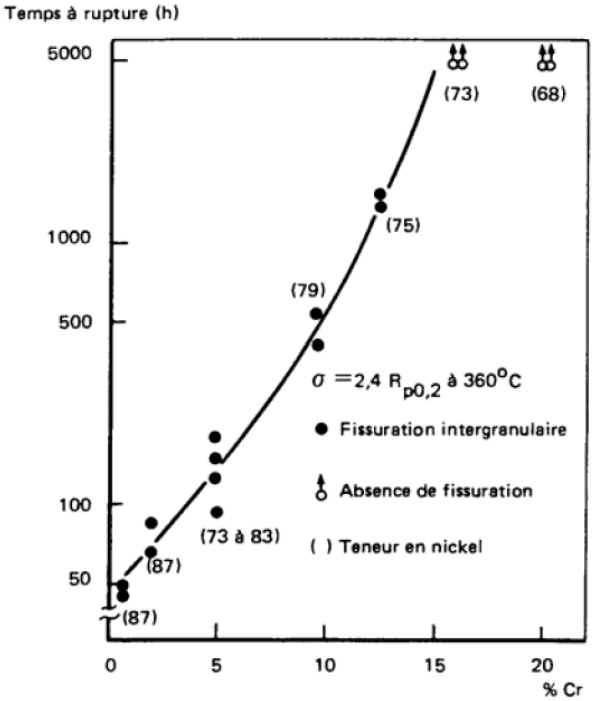


Figure 36 – Temps à rupture en fonction de la teneur en chrome dans les alliages Ni-Cr-Fe sollicités en traction dans le milieu primaire à 360°C (la teneur en nickel est donnée entre parenthèses) [YONEZAWA88]

4.1.3. Influence du type de joints de grains

Une microstructure peut être caractérisée par les pourcentages de joints de grains spéciaux et généraux. Les joints de grains généraux peuvent se diviser en deux catégories : joints de grains faiblement désorientés (LAGB), avec une désorientation ≤ 15° et joints de grains fortement désorientés avec une désorientation > 15°.

Les joints de coïncidences (CSL) sont des joints spéciaux, caractérisés par un plan de joint et un angle de désorientation bien spécifiques [CRAWFORD92]. Ils possèdent de meilleures propriétés en termes de résistance au fluage, à la corrosion intergranulaire et à la fissuration par CSC. Crawford mentionne que les joints de grains spéciaux ont une meilleure propension à transmettre les dislocations d'un grain à l'autre, ayant pour résultat de limiter l'empilement des dislocations et donc la surconcentration de contrainte qui s'applique au niveau du joint. Bruemmer [BRUEMMER94] arrive aux mêmes conclusions et en conclut que les joints de grains spéciaux sont ainsi plus résistants que les joints de grains généraux à la CSC.

4.1.4. Effet de l'écrouissage

Les résultats de Cassagne [CASSAGNE92] (Figure 37), menés sur des produits pré-écrouis à différents niveaux d'écrouissage montrent un effet bénéfique de l'écrouissage lorsque la contrainte appliquée est inférieure à la nouvelle limite d'élasticité du matériau écroui et un effet défavorable de l'écrouissage lorsque le matériau est sollicité dans son domaine de plasticité.

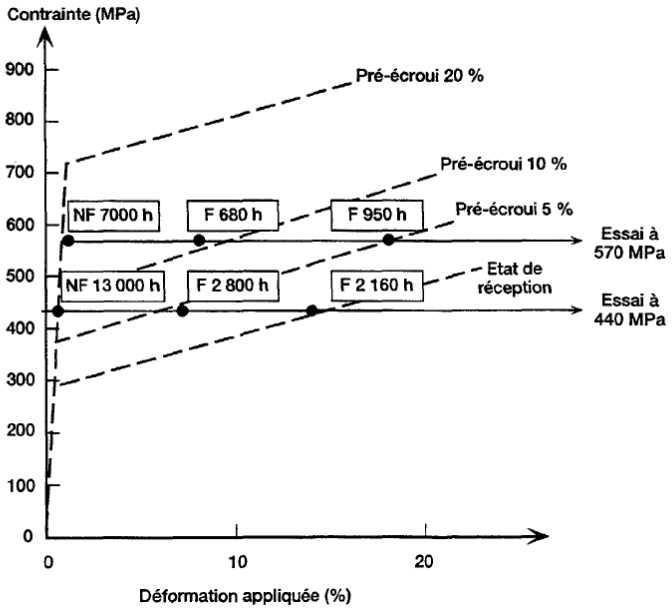


Figure 37 – Etude de l'influence du pré-écrouissage sur le temps d'amorçage de la CSC [CASSAGNE92]

Des essais de traction lente réalisés par Foct [FOCT99] sur des tubes en alliage 600 testés en milieu primaire à 360°C pendant 100 h, montrent que la suppression par polissage de la couche écrouie (d'une épaisseur totale de 100 µm) en surface retarde l'apparition des fissures après 3% de déformation plastique, alors qu'à l'état de réception le matériau fissure dès l'entrée dans le domaine plastique. L'effet néfaste de la couche écrouie s'explique par un rôle majeur de la contrainte de surface.

La présence d'une couche écrouie en surface accélère la CSC, aussi bien lors d'essais de traction lente que lors d'essais à charge imposée (pour des contraintes moyennes proches de 500 MPa) [FOCT99]. Dans la phase de propagation lente, la présence de l'écrouissage superficiel augmente la vitesse de propagation des fissures d'un facteur 2 à 6 [GRAS91].

Les études de Boursier [BOURSIER93] sur l'alliage 600 sollicité en traction lente en milieu primaire à 360°C avec une surpression de 4 bar d'hydrogène à 125°C sur un état non poli (avec couche écrouie) et sur l'état poli électrolytiquement (épaisseur polie totale de 100 µm) ont permis de montrer le rôle néfaste de la couche écrouie sur l'amorçage de la fissuration par CSC en milieu primaire. La Figure 38 montre que seul le stade de propagation lente est observé sur un état poli alors que les stades de propagation lente et rapide sont observés sur l'état non poli. La vitesse de propagation lente est plus faible pour l'état poli que pour l'état non poli, ce qui entraine une transition plus rapide entre les deux régimes pour l'état non poli.

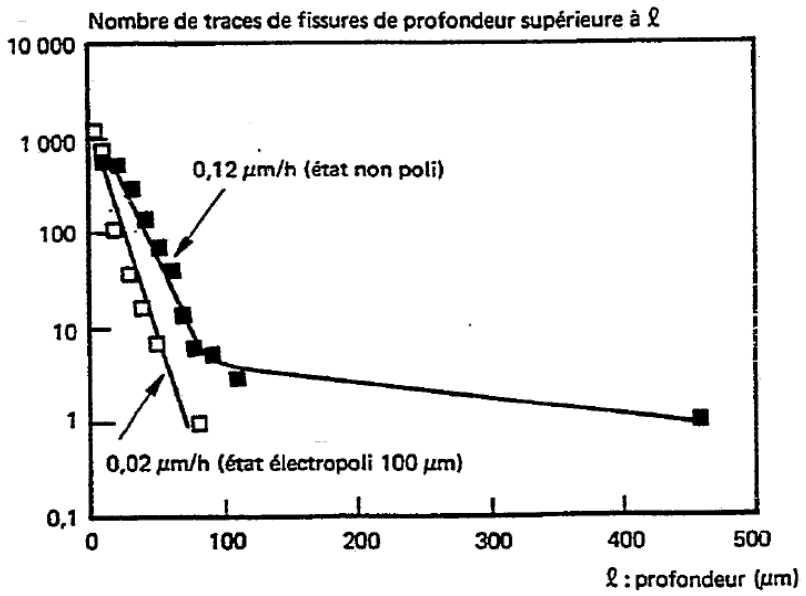


Figure 38 – Evolution du nombre de traces de fissures de profondeur supérieure à ℓ en fonction de ℓ Essais de traction lente (5.10^{-8} s^{-1}) en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C [BOURSIER93]

Boursier [BOURSIER93] a également mis en évidence l'effet de l'écrouissage sur la CSC à partir des essais sous charge constante (600-690 MPa) en milieu primaire. La rupture sur l'état non poli intervient après 820 heures d'essai alors que sur un état électropoli (50 µm) la rupture n'intervient qu'après 3000 heures d'essai (Figure 39).

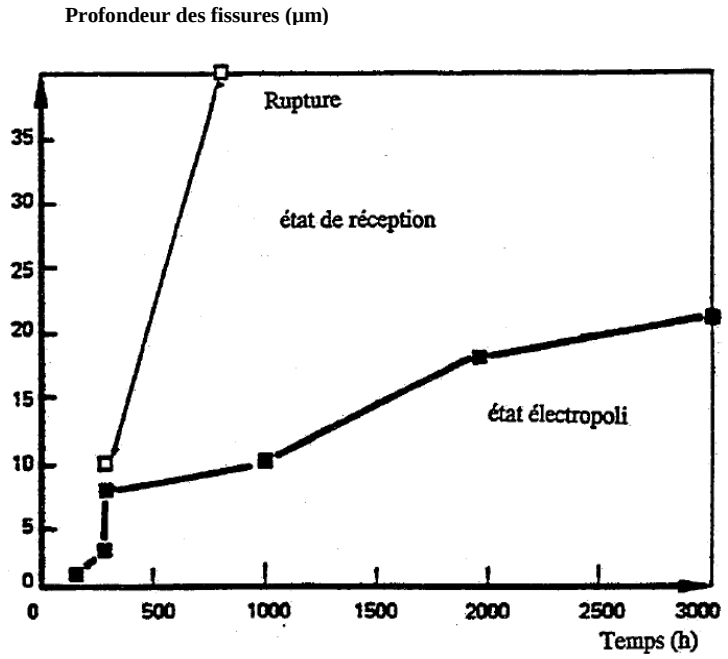


Figure 39 – Evolution des profondeurs maximales de fissure en fonction des durées d'essai à contrainte constante (650 MPa) en milieu primaire (360°C) hydrogéné (4bar à 125°C) [BOURSIER93]

Selon l'auteur, la présence d'une couche écrouie favoriserait la transition entre la phase lente et la phase rapide. Par contre, l'écrouissage ne serait qu'un facteur accélérateur de l'amorçage [BOURSIER93].

4.2. Effet de la sollicitation mécanique

Des essais de traction sous charge constante en eau pure et en milieu primaire simulé à 365°C conduits jusqu'à rupture, effectués sur des languettes prélevées dans un tube à 0,011% de carbone, montrent que le temps de fissuration (t_f) dépend de la contrainte appliquée (σ) suivant une loi puissance [BANDY84]. Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'amorçage sera court :

$$t_f = k.\sigma^{-4} \qquad \text{Équation 1}$$

Avec k : constante dépendant de la sensibilité du matériau, de l'environnement et de la température d'essai. Cette relation est valable dans le cas où la contrainte σ est supérieure à la limite d'élasticité.

σ correspond à la contrainte macroscopique. Elle est donc inférieure à celle subie par une partie des joints de grains qui vont être amenés à fissurer. Les concentrations de contrainte dans le matériau sont liées aux incompatibilités et à la localisation de la déformation.

Des études réalisées par EDF ont tenté de corréler cette sensibilité à l'amorçage à la localisation de la déformation [COUVANT11].

Des éprouvettes en forme de croix ont été pré-déformées sous air à température ambiante suivant l'axe x pour après être déformées en milieu primaire à 360°C suivant l'axe y. Pour mesurer la localisation de la déformation en surface, une microgrille d'or a été déposée dans la zone utile de l'éprouvette.

Après la pré-déformation, les branches utilisées pour le premier trajet de chargement ont été découpées pour ainsi s'assurer que la déformation serait bien localisée au centre de l'éprouvette. Une cartographie EBSD a été réalisée au centre des éprouvettes avant déformation, puis le niveau de déformation a été quantifié par corrélation d'images (Figure 40).

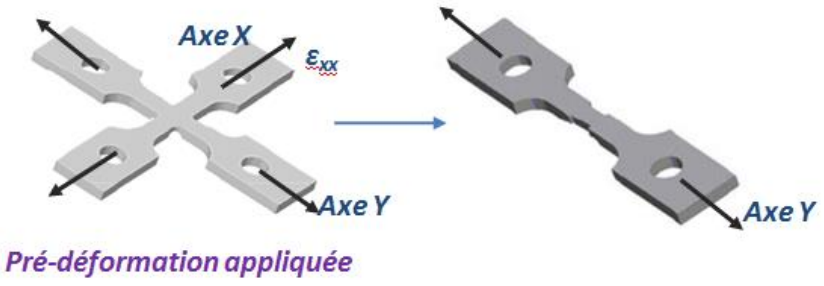


Figure 40 – Schéma de chargement suivi par des éprouvettes en croix avant des essais de CSC

Les résultats montrent un effet néfaste sur la corrosion sous contrainte intergranulaire (IGSCC) de la localisation de la déformation induite par un changement de trajet de chargement. Ces résultats ont été interprétés à l'aide de simulations numériques par éléments finis réalisées sur agrégat qui ont montré que la concentration des contraintes aux joints de grains augmentait lorsque le trajet de déformation était complexe, ce qui tend à favoriser l'amorçage des fissures le long des joints affaiblis par l'oxydation (Figure 41) [COUVANT11].

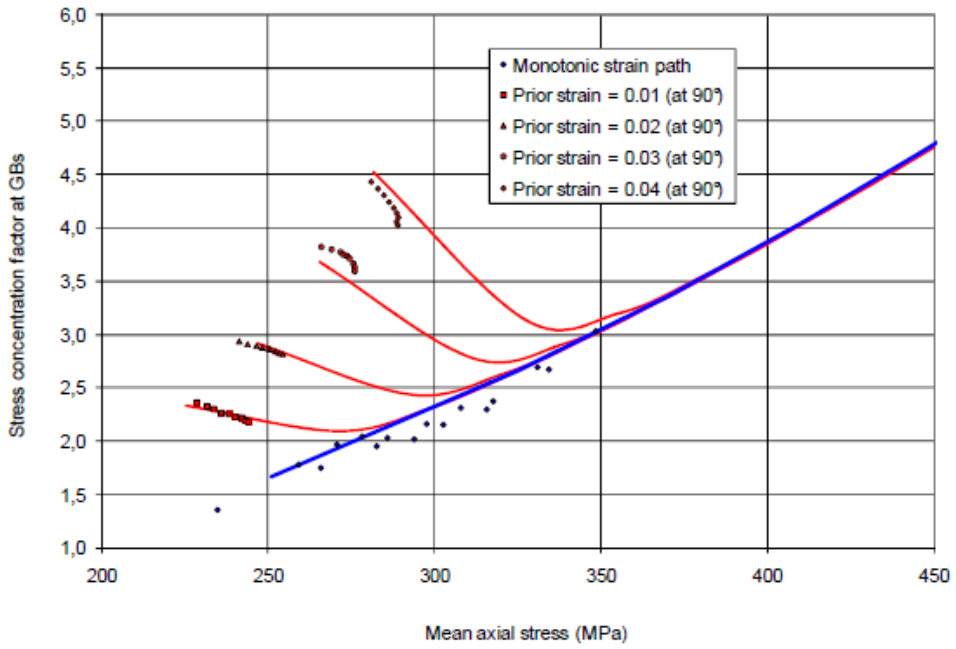


Figure 41 – Concentration des contraintes aux joints de grains en fonction de la contrainte appliquée dans le cas trajet de chargement complexe avec un premier chargement à 90° du second

Il est connu que lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un chargement mécanique dans son domaine plastique, certains grains sont plus susceptibles à se déformer plastiquement que leurs propres voisins. Cette propriété qui est liée à l'anisotropie de comportement et aux barrières microstructurales, conduit à une hétérogénéité des champs de déformation [COUVANT12].

Des éprouvettes préalablement oxydées pendant 2000 heures en milieu primaire à 360°C ont été mises sous tension lors d'un essai de traction in situ à température ambiante dans un MEB. L'objectif d'un tel essai est de définir un critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation. La traction in situ a été arrêtée dès qu'une fissuration intergranulaire a pu être observée.

Même si les deux matériaux en alliage 600 étudiés présentent des sensibilités à la CSC différentes, des valeurs très proches de la contrainte à la rupture ont été trouvées (980 MPa pour la coulée WF675 et 924 MPa pour la coulée 77879).

Couvant en a donc déduit que si le critère de rupture des joints oxydés était identique pour les deux alliages, les différences de cinétique de la CSC ne pouvaient dépendre que de la cinétique de pénétration d'oxyde intergranulaire dès lors que la contrainte subie par les joints de grains sera supérieure au critère de rupture des joints affaiblis par l'oxydation [COUVANT12].

4.3. Effet de l'environnement

4.3.1. Effet de la température

Amorçage de la fissuration

L'amorçage de la CSC est un phénomène thermiquement activé dont la sensibilité S, qui est proportionnelle à l'inverse du temps à fissuration t_f, peut s'exprimer par une loi d'Arrhenius et varie en

fonction de la température selon l'équation 2 :

$$S(1/t_f) = A\exp(^{-Q}/_{RT}) \qquad \text{Équation 2}$$

où Q désigne l'énergie d'activation apparente de l'amorçage à la CSC, T la température absolue et t_f le temps à fissuration.

Les valeurs d'énergie d'activation pour l'amorçage sont assez dispersées et sont comprises entre 90 et 200 kJ.mol^{-1} [THEUS83, ECONOMY87, BANDY85].

Pour des applications industrielles, la valeur de l'énergie d'activation retenue pour l'amorçage est de 180 kJ.mol^{-1}. Cela se traduit par une accélération d'un facteur 8 du phénomène de CSC entre 320°C et 360°C [GRAS91].

Propagation de la fissuration

Cassagne et al. [CASSAGNE92] ont réalisé une bibliographie sur la propagation des fissures de CSC dans l'alliage 600. Ils observent que les énergies d'activation varient selon les protocoles expérimentaux :

- des faibles valeurs (80 kJ.mol^{-1}) ont été relevées sur éprouvettes fortement pré-déformées par emboutissage et sur éprouvettes WOL (Wedge Open Loaded), qui sont des éprouvettes utilisées pour étudier la sensibilité à la CSC à déplacement imposé avec un facteur d'intensité de contrainte K élevé de 80 MPa.m$^{-0.5}$.

- des valeurs moyennes (165 kJ.mol^{-1}) ont été relevées sur éprouvettes pré-déformées et sur éprouvettes WOL avec un facteur d'intensité de contrainte K élevé de 60 MPa.m$^{-0.5}$.

- des fortes valeurs (190-220 kJ.mol^{-1}) ont été relevées pour des essais de traction lente sans pré-déformation des éprouvettes.

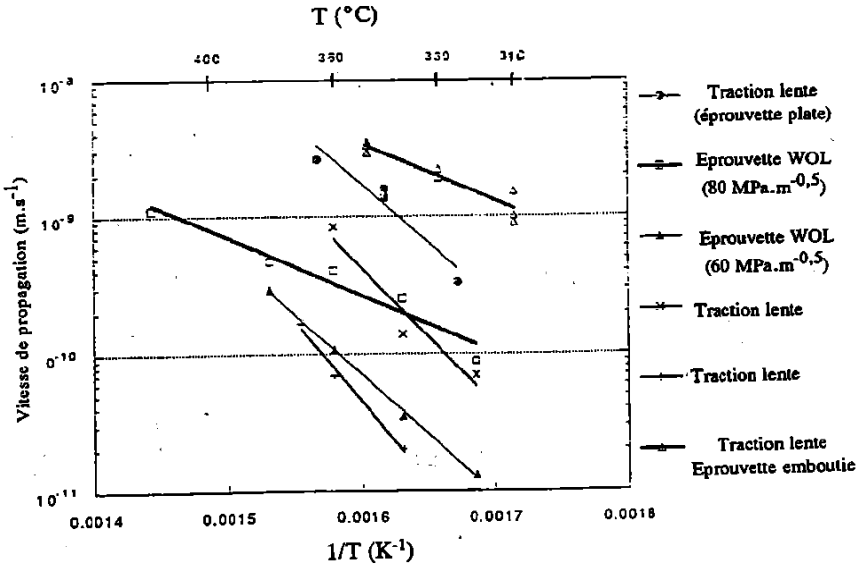


Figure 42 - Influence de la température sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrai-nte de l'alliage 600 mesurée pour différents types d'essai [CASSAGNE92]

A partir des résultats obtenus sur les mêmes coulées (RA737, HB400, WH220 et WF675) par différents laboratoires, il a été convenu que l'énergie moyenne d'activation de propagation des fissures retenue sera de 130 kJ.mol^{-1} pour des matériaux en alliage 600.

Cette valeur est en bon accord avec des résultats obtenus par d'autres laboratoires sur d'autres

matériaux en alliage 600 : 137 kJ.mol^{-1} pour Westinghouse (309°C à 327°C) [BAMFORD97], 100 kJ.mol^{-1} pour Ciemat (290°C à 325°C) [GOMES94],110 kJ.mol^{-1} valeur admise pour la vitesse de propagation des fissures dans les générateurs de vapeur [SCOTT96] et 130 kJ.mol^{-1} valeur recommandée par EPRI-MRP [EPRI02].

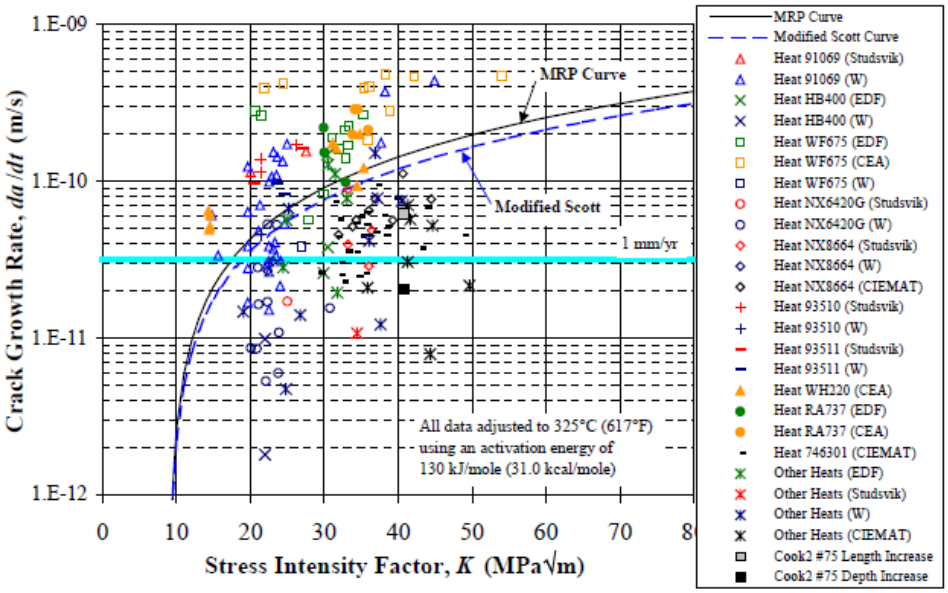


Figure 43 – Données de laboratoire concernant la vitesse de propagation moyenne des fissures de CSC dans l'alliage 600 avec la courbe modifiée par Scott (pointillées bleus) et la courbe MRP en noir (Materials Reliability Program) [EPRI02]

Le fait d'avoir des énergies d'activation différentes pour l'amorçage et pour la propagation, suggère que les mécanismes, les plus prépondérants, mis en jeu sont aussi différents pour ces deux processus.

4.3.2. Effet de la teneur en bore et en lithium

Il est difficile de séparer les effets liés aux concentrations en acide borique ou en lithine de ceux liés au pH. En effet la modification du rapport de concentration du bore et du lithium fait varier la valeur du pH de la solution.

Toutefois, des études ont été réalisées pour évaluer l'impact d'une augmentation de la teneur en lithium du milieu primaire sur la vitesse de propagation des fissures par CSC. Notons celle effectuée sur une coulée en alliage 600 très sensible (WF675) dans un milieu hydrogéné à 325°C [COUVANT09] qui montre que lorsque la teneur en lithium augmente de 2,2 à 3,5 ppm, la vitesse de propagation augmente d'un facteur de 2,6 (essais à 300°C à $pH_{300°C}$= 7 et à 30 cc/kg H_2O).

Par contre, une augmentation de la teneur en lithium ne semble pas avoir d'effet sur l'amorçage. En effet, des essais réalisés jusqu'à 18000h sous charge constante (sur éprouvettes TRC et une contrainte appliquée comprise entre 585 et 644 MPa) et jusqu'à 2600h à déplacement imposé (sur éprouvettes RUB) pour la coulée WF675 à $pH_{300°C}$=7 et 30 cc/kgH_2O n'ont pas mis en évidence d'effet sur l'amorçage [COUVANT09].

4.3.3. Effet de la teneur en hydrogène

Le milieu primaire contient une teneur en hydrogène dissous compris entre 25 et 50 mL H_2/kg H_2O (en utilisant une sur-pression de 15 kPa) afin de supprimer tous les produits de décomposition provenant de la radiolyse de l'eau, tels que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Notons que la concentration optimale en hydrogène dissous à utiliser dans les centrales nucléaires, en vue de réduire au minimum la CSC des composants en l'alliage 600, est toujours en débat [SCOTT11, COMBRADE11, FORD11]. Il est su qu'à température fixée, la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire a une forte influence sur le temps d'amorçage et sur la vitesse de propagation des fissures dans l'alliage 600. Son effet serait lié à l'équilibre thermodynamique Ni/NiO comme illustré par le diagramme de Pourbaix [CARON00].

De plus, l'hydrogène peut être absorbé par le matériau et le fragiliser (à basse température). L'hydrogène absorbé peut provenir soit de l'hydrogène dissous [MORTON01], soit de l'hydrogène produit par la réaction cathodique [JAMBON12]. Il peut agir localement en pointe de fissure en synergie avec la déformation plastique [FOCT99] et donc avoir une influence sur la propagation des fissures.

Il est donc important de regarder l'influence de ces effets de l'hydrogène sur les cinétiques d'amorçage et de propagation de la CSC.

4.3.3.1. Cinétique d'amorçage

Influence de la teneur en hydrogène dissous

Des essais réalisés par Totsuka [TOTSUKA87] sur des éprouvettes en forme de selles de cheval ont montré que les fissures apparaissaient plus rapidement avec une surpression en hydrogène croissante entre 0 et 3 bar aussi bien dans l'eau à 363°C que dans la vapeur d'eau hydrogénée à 400°C. Par ailleurs, Economy et al [ECONOMY87] ont constaté qu'en vapeur d'eau hydrogénée à 400°C, le maximum de sensibilité à la CSC est atteint pour une surpression de 0,35 bar d'hydrogène (Figure 44).

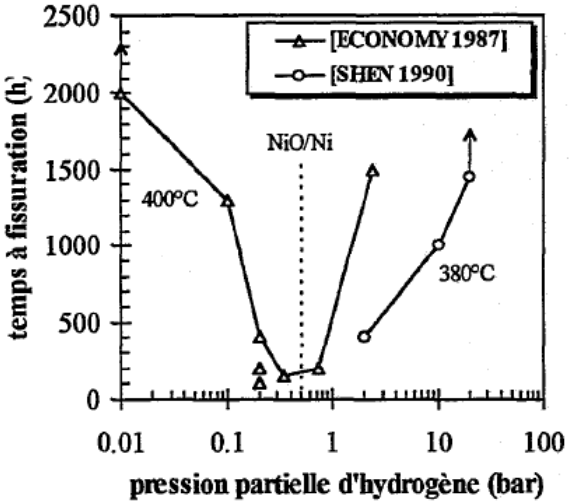


Figure 44 – Effet de la pression partielle d'hydrogène sur l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 dans la vapeur à 400°C [MITHIEUX97]

Les essais réalisés par Rios [RIOS93] ont mis en évidence une sensibilité à l'amorçage maximale pour une concentration en hydrogène d'environ 3 mLH_2/kgH_2O à 360°C. Economy [ECONOMY87] et Norring [NORRING90] observent, quant à eux, une augmentation de la sensibilité à la CSC jusqu'à

une concentration de 68 mLH_2/kgH_2O et 20 mL H_2/kgH_2O, respectivement (Figure 45).

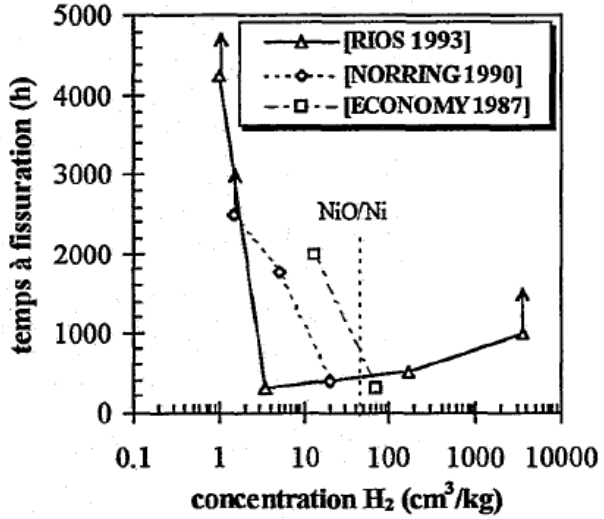


Figure 45 – Effet de la concentration en hydrogène sur l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire à 360°C [MITHIEUX97]

De plus, des essais effectués à 330°C par Jacko [JACKO91] montrent que le temps à l'amorçage des fissures diminue lorsque la concentration en hydrogène augmente de 1 à 25 kPa (soit de 2 à 40 mLH_2/kgH_2O)

En conclusion, si les teneurs en hydrogène pour lesquelles est observée la sensibilité maximale à l'amorçage de fissures à 360°C sont sujettes à discussion, tous les auteurs s'accordent sur une diminution de la durée de l'amorçage lorsque la teneur en hydrogène est comprise entre 3 et 68 cm^3H_2/kgH_2O. Les essais montrent surtout qu'il existe une teneur (ou une gamme de teneurs) en hydrogène dissous pour laquelle le temps à l'amorçage est minimal, et nous constatons que cette teneur se situe dans le domaine de stabilité de NiO. Les essais effectués par Jacko à 330°C semblent être en accord avec les résultats à 360°C. La Figure 46 résume l'ensemble de ces résultats.

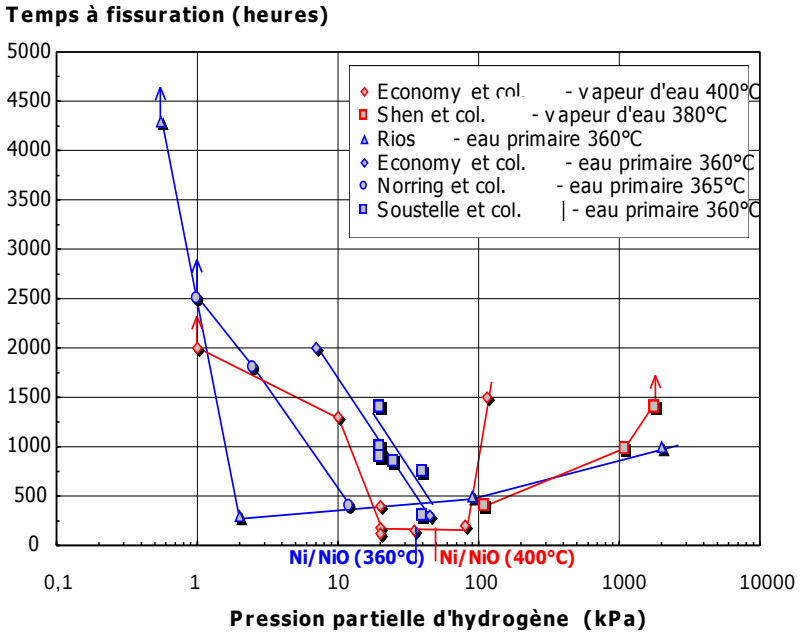


Figure 46 – Influence de la pression partielle d'hydrogène sur le temps à l'amorçage des fissures de CSC dans l'alliage 600 [LAGHOUTARIS09]

D'autre part, des études réalisées par Molander [MOLANDER08] montrent que le temps à l'amorçage des fissures diminue lorsque la concentration en hydrogène dissous augmente de 2 à 32 mL H_2/kg H_2O à 330°C. Cependant, dans la gamme de concentration utilisée en centrale (25 à 50 mL H_2/kg H_2O), l'influence de l'hydrogène dissous sur l'amorçage des fissures n'est pas significative. Par contre, nous notons que le minimum du temps à l'amorçage ne correspond pas, dans ce cas, à l'équilibre Ni/NiO (Figure 47).

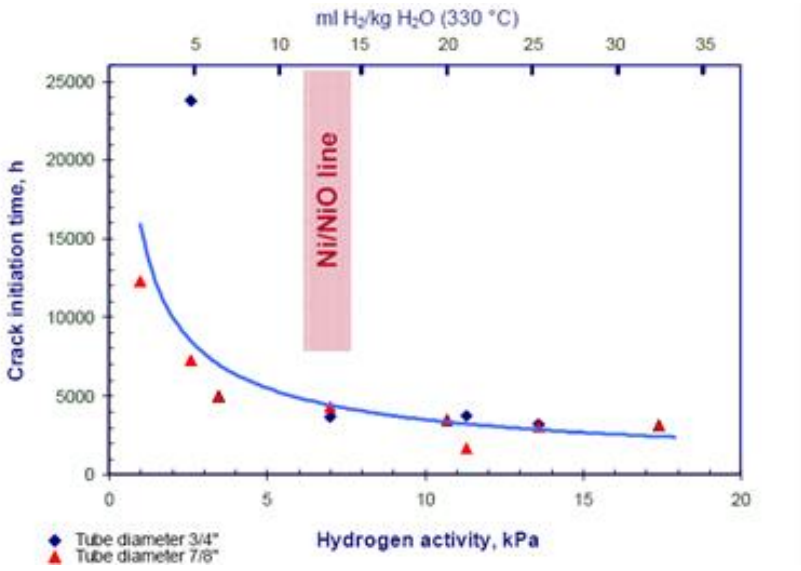


Figure 47 - Influence de l'hydrogène dissous sur l'amorçage des fissures. Les données comprennent des mesures effectuées à différentes températures normalisées pour une pression partielle d'hydrogène à 330°C [MOLANDER08]

Influence de la teneur en hydrogène absorbé

L'hydrogène qui peut être absorbé dans la matrice peut provenir de deux sources : de l'hydrogène moléculaire dissous dans le milieu et de l'hydrogène résultant des réactions cathodiques de corrosion.

Rios [RIOS93] a réalisé des mesures d'hydrogène absorbé sur des éprouvettes de type selles de cheval et sur des éprouvettes de traction lors des essais de CSC.

La quantité d'hydrogène absorbé dans le matériau a été déterminée par une méthode de fusion. Les échantillons ont été prélevés : sur le fût (depuis de la surface de rupture vers la tête, pour les éprouvettes de traction lente) et au voisinage des plans A et B pour les selles de cheval (Figure 48). La masse des échantillons varient de 0,2 g à 0,5 g.

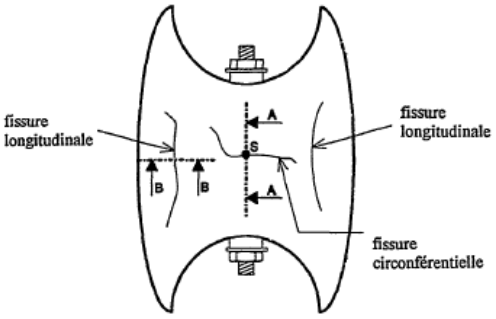
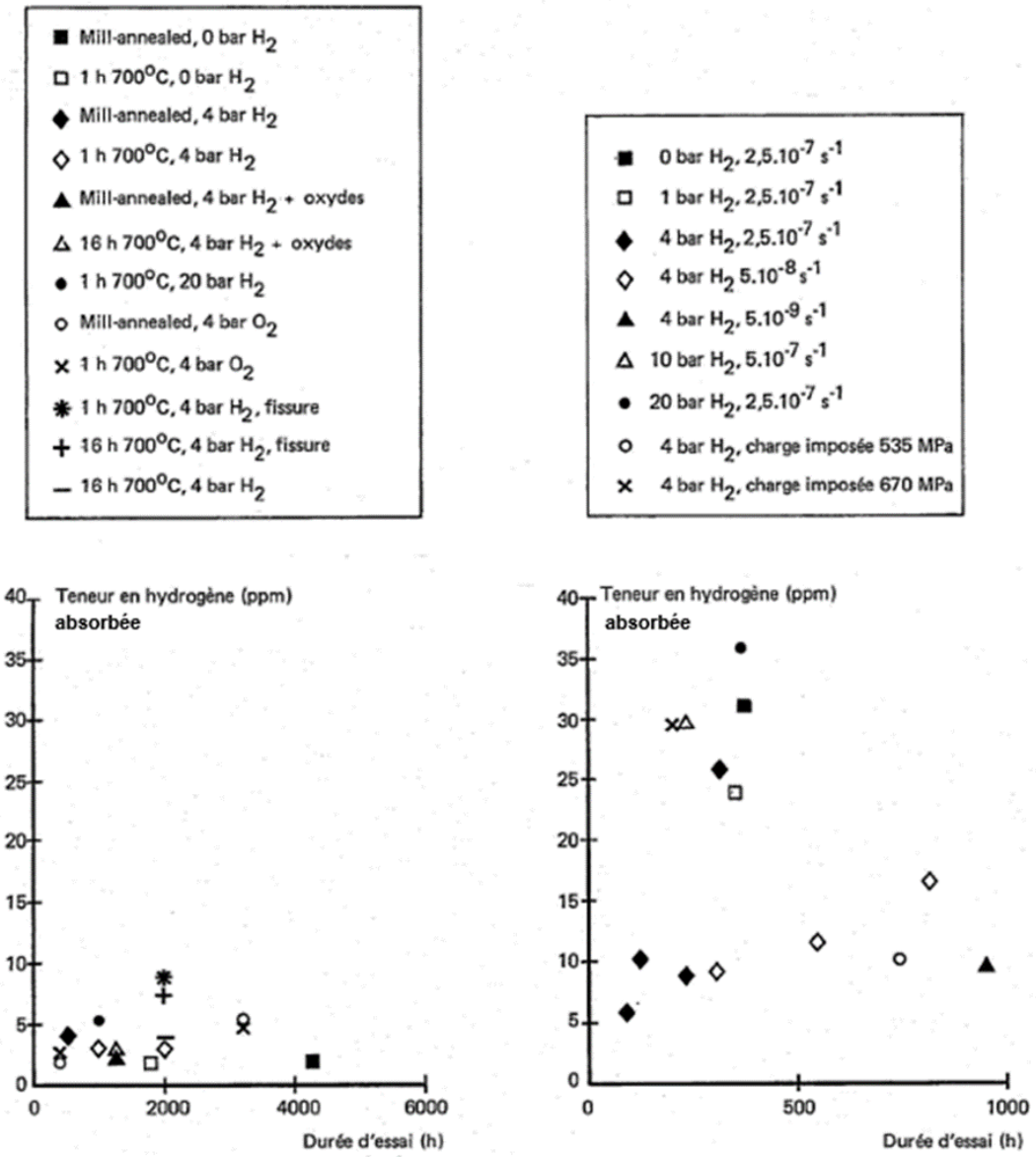


Figure 48 – Fissures par CSC sur éprouvettes selle de cheval et définition des plans de coupe A et B [RIOS93]

Il apparait que les teneurs en hydrogène mesurées dans les deux types d'éprouvettes ne sont pas proportionnelles à la durée des essais (Figure 49). Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre la quantité d'hydrogène absorbée et la surpression d'hydrogène imposée pendant l'essai. De plus, les fissures les plus longues ne sont pas nécessairement obtenues pour les teneurs en hydrogène dissous les plus élevées (Figure 50). Donc, l'effet néfaste de l'hydrogène sur la CSC ne peut pas seulement s'expliquer par une teneur en hydrogène dissous plus importante dans le milieu.

Le trait noir dans la Figure 50b représente une teneur en hydrogène quasi constante observée sur des éprouvettes n'ayant pas donné lieu à de la fissuration quelle que soit la contrainte subie, et voisine de la teneur en hydrogène mesuré dans les têtes d'éprouvettes qui n'ont pas été contraintes [RIOS93].



a) essais sur selles de cheval b) essais de traction

Figure 49 – Absence de corrélation entre la teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes au cours de la durée d'essai et temps à l'amorçage [RIOS93]

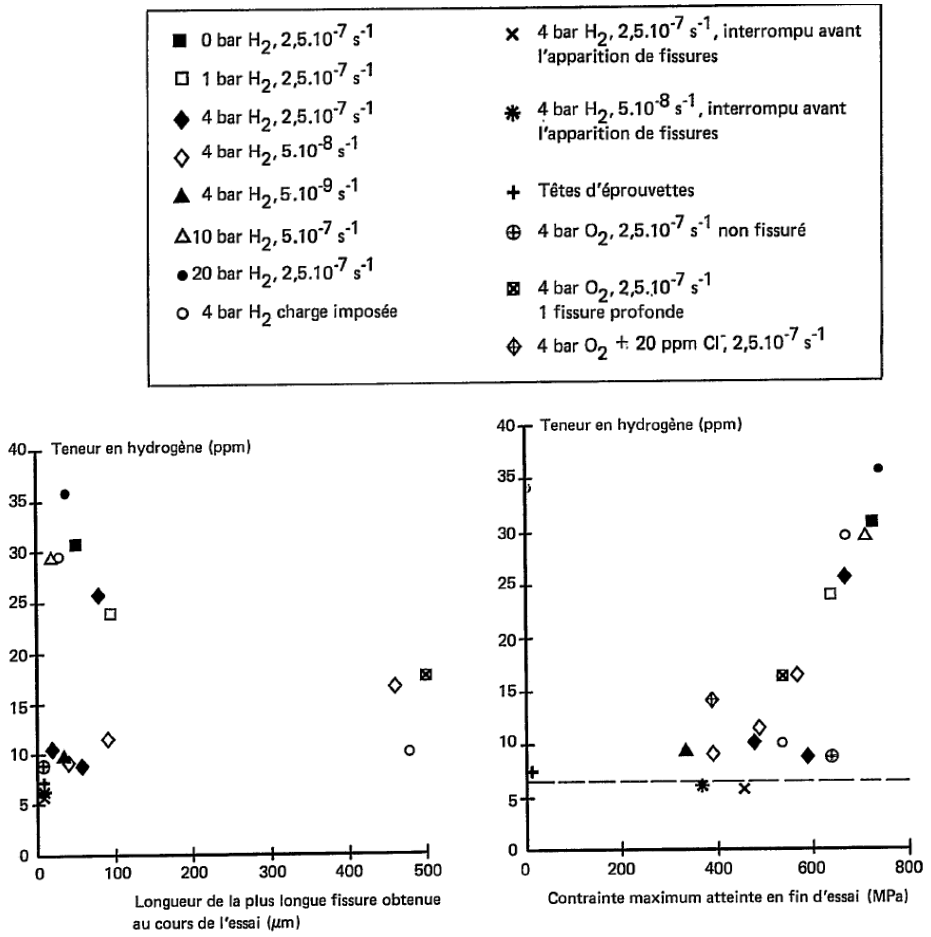
Pour que l'hydrogène fragilise le matériau, il faut qu'il soit piégé en grand quantité par les défauts du réseau. Les résultats de Rios montrent que la quantité d'hydrogène absorbée dans l'alliage 600 augmente avec la contrainte maximale subie par l'éprouvette lors des essais de traction. L'hydrogène

mesuré pourrait correspondre à l'hydrogène piégé par les dislocations du fait de l'écrouissage.

Des mesures effectuées sur des éprouvettes selles de cheval permettent de constater que l'hydrogène se localise au voisinage de la fissure, car sur une même éprouvette la quantité d'hydrogène varie d'un facteur 2 suivant que l'on se situe à coté ou dans à l'intérieur d'une fissure (Figure 49a). Cependant, les teneurs en hydrogène dans les éprouvettes selles de cheval restent très inférieures à celles mesurées sur des éprouvettes de traction lente, ce qui confirme que l'hydrogène se piège sur les dislocations (pour les selles de cheval, l'écrouissage se produit avant la mise en essai) [RIOS93].

Les teneurs en hydrogène mesurées dans les éprouvettes de traction correspondent bien à l'hydrogène qui a pénétré dans le matériau, et non à de l'hydrogène présent dans la couche d'oxydes/hydroxydes.

Les mesures d'hydrogène effectuées dans les éprouvettes après essai de CSC n'ont pas révélé de présence d'hydrogène dans les éprouvettes où aucune fissure ne s'était amorcée. Il semble donc que la prise d'hydrogène n'intervient qu'après amorçage de la fissuration (par dissolution/oxydation), ces résultats suggèrent que la source principale d'hydrogène est associée à la réaction cathodique pour des durées d'essai courtes.



a) En fonction de la plus longue fissure obtenue au cours de l'essai

b) En fonction de la contrainte maximale atteinte en fin d'essai

Figure 50 – Teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes de traction lente [RIOS93].

4.3.3.2. Propagation

Influence de la teneur en hydrogène dissous

Pour des températures inférieures à 360°C, les données concernant l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation des fissures dans l'alliage 600 sont peu nombreuses. Des essais ont été effectués à 290°C sur les coulées WF675 et HB400. La vitesse de propagation des fissures semble passer par un maximum comme pour les résultats obtenus à 360°C. La teneur en hydrogène pour laquelle la vitesse de propagation serait maximale est voisine de 33kPa (Figure 51) [ABADIE98]. A 288°C, Andresen [ANDRESEN97] (notée comme référence 54 dans la figure 51), n'observe pas de maximum dans l'évolution des vitesses de propagation. Au contraire, il constate une diminution de la vitesse de propagation lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente. Ces résultats doivent être interprétés avec précaution car ils ont été estimés à partir de l'évolution du suivi de fissure par la méthode du potentiel électrique sur des temps courts et en faisant varier progressivement la teneur en hydrogène dissous.

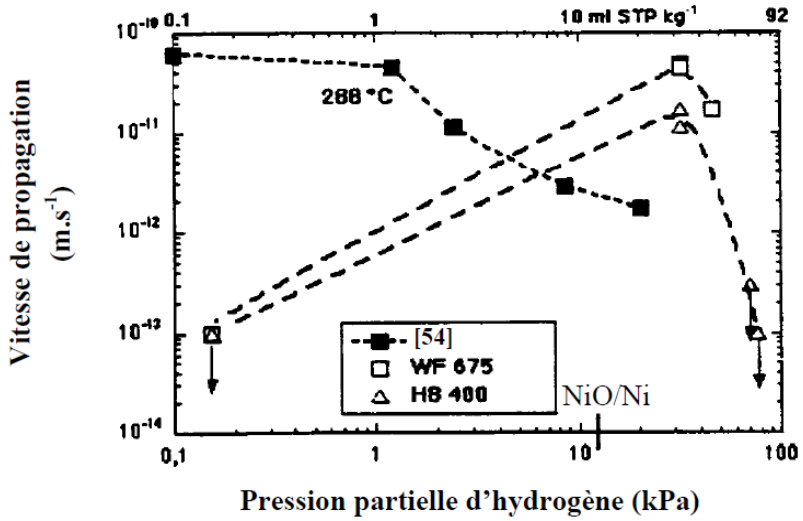


Figure 51 – Influence de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation de fissures à 288°C et à 290°C en milieu primaire pour les coulées WF675 et HB400 [ABADIE98]. La référence [54] fait appel à des observations réalisées par Andresen

De plus, pour une température de 325°C, Couvant [COUVANT09] a montré que pour un $pH_{300°C}$ =7 et une teneur en Li=2,2 ppm, la vitesse de propagation maximale augmentait d'un facteur 2 lorsque la teneur en hydrogène dissous passait de 30 à 17 cc/kg H_2O (de $2,97.10^{-10}$ $m.s^{-1}$ à $6,01.10^{-10}$ $m.s^{-1}$).

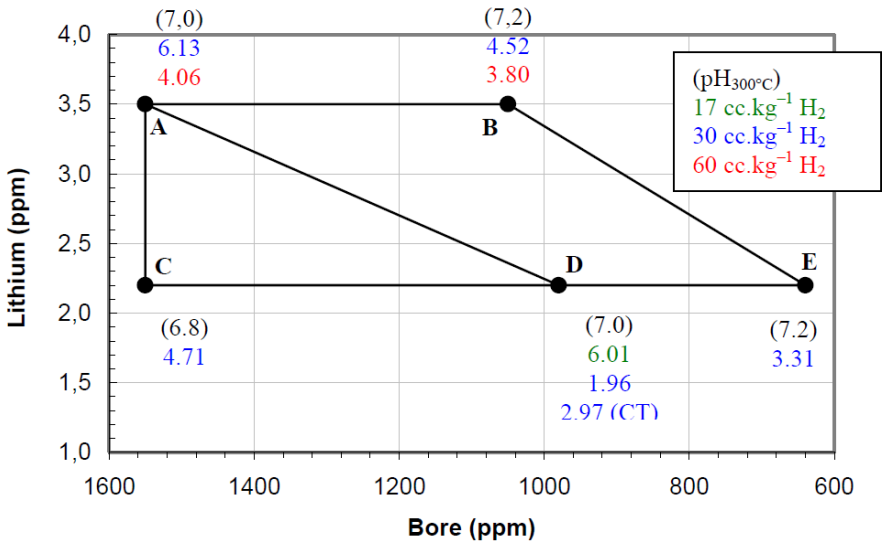


Figure 52 – Effet des teneurs en hydrogène dissous, en lithium et en bore sur la vitesse de propagation des fissures de CSC pour la coulée WF675 [COUVANT09]. Les vitesses de propagation sont données en m.s^{-1} pour chaque teneur en hydrogène testée

La plupart des études concernant l'effet de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation ont été réalisés à 360°C. Rios [RIOS93] a effectué des essais de traction lente (2,5x10^{-7} s^{-1}) à 360°C en milieu primaire pour des teneurs en hydrogène comprises entre 1,5 et 180 cm^3 H_2/kgH_2O. Il constate que la vitesse de fissuration est maximale pour une concentration de 25 cm^3 H_2/kgH_2O (Figure 53).

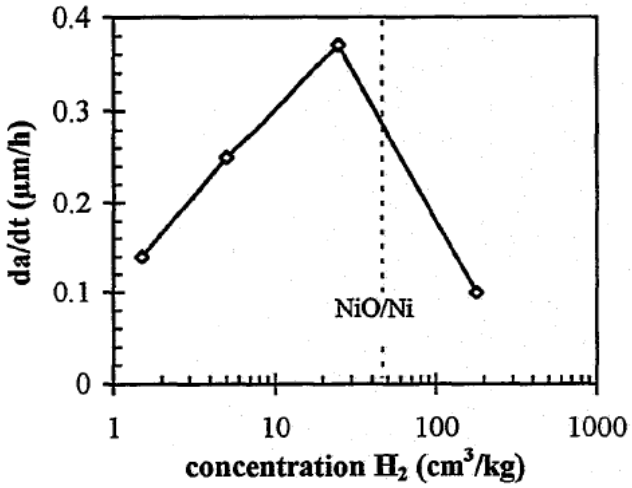


Figure 53 - Effet de la concentration en hydrogène dans le milieu primaire sur la vitesse de fissuration d'un tube en alliage 600 MA (essais de traction lente à 2,5x10^{-7} s^{-1}, 360°C) [RIOS93]

A la température de 360°C, plusieurs auteurs ont constaté cette forme en cloche de la dépendance de la vitesse de propagation en fonction de la teneur en hydrogène dissous avec un maximum pour des concentrations proches de l'équilibre Ni/NiO. La Figure 54 résume les résultats.

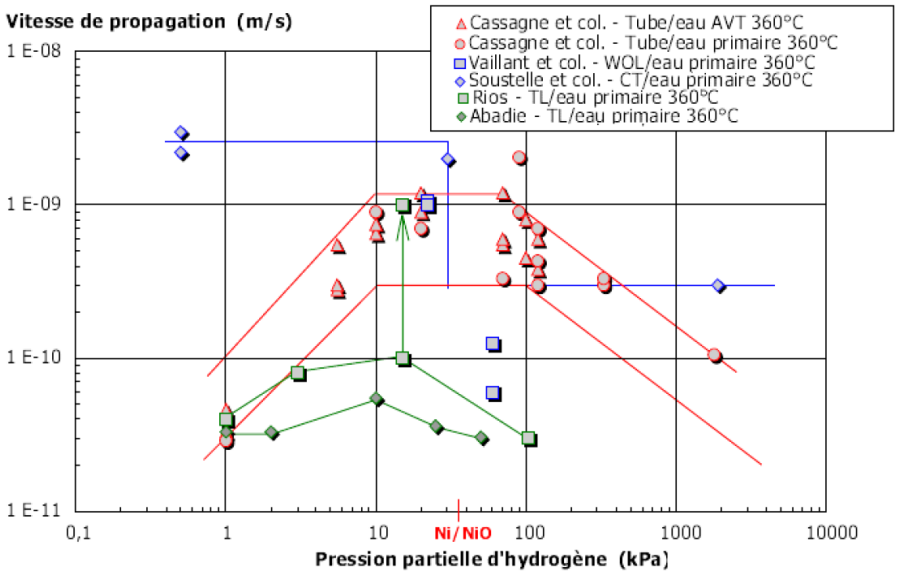


Figure 54 – Influence de la pression partielle d'hydrogène dissous sur la vitesse de propagation des fissures de CSC pour l'alliage 600 [LAGHOUTARIS09]

Pour leur part, Morton et al. [MORTON01] ont testé des éprouvettes de type CT en alliage 600 prélevées suivant l'orientation LT. Ces éprouvettes ont été pré-fissurées par fatigue à l'air ambiant. Les essais ont été réalisés avec un facteur d'intensité des contraintes (Ki) de 27,5 et 65,9 MPa. $\sqrt{m}$. Les essais à chargement constant ont été réalisés dans de l'eau désoxygénée de haute pureté à 338°C avec différents teneurs en hydrogène dissous.

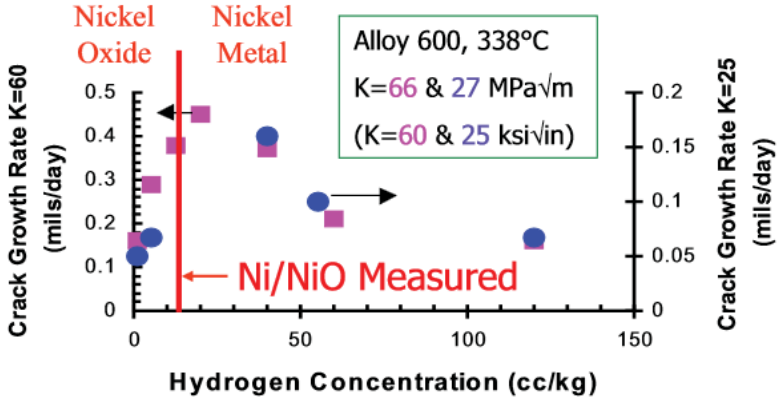
Les Figure 55a et Figure 55b représentent la vitesse de propagation des fissures en fonction de la teneur en hydrogène dissous et en fonction de l'écart entre le potentiel de corrosion de l'alliage (EcP) et le potentiel de corrosion de la phase de transition Ni/NiO, respectivement. Un maximum dans la courbe des vitesses de propagation des fissures par CSC en fonction de la teneur en hydrogène dissous a également été observé [MORTON01]. Ils ont constaté que le maximum de la vitesse de propagation des fissures se situe au voisinage du potentiel d'équilibre Ni/NiO (Figure 55).

Etant donné que le potentiel de corrosion des alliages de nickel conduit à ce que ces derniers se comportent comme des électrodes d'hydrogène dans l'eau hydrogéné, l'écart ΔEcP entre le potentiel de corrosion de l'alliage et le potentiel correspondant à l'équilibre Ni/NiO se réduit simplement à la différence de potentiel entre deux électrodes d'hydrogène :

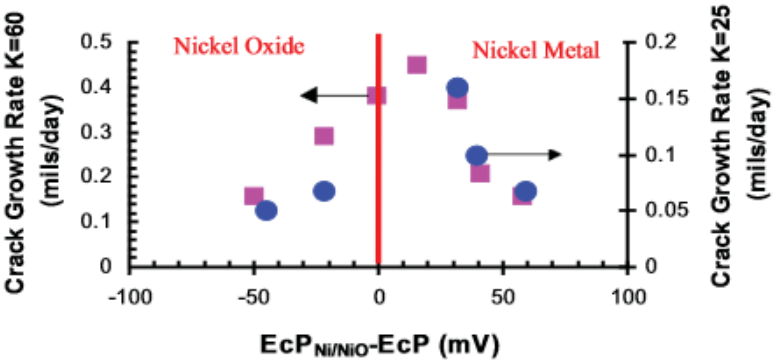
$$EcP_{Ni/NiO} - EcP = \Delta EcP = 1000(RT/2F)\ln([H_2]_{test}/[H_2]_{Ni/NiO}) \quad \text{en mV} \qquad \text{Équation 3}$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), F est la constante de Faraday (96500 C/mol), T est la température absolue (K), $[H_2]_{test}$ est la teneur en hydrogène dissous de l'essai et $[H_2]_{Ni/NiO}$ est la teneur en hydrogène dissous correspondant à l'équilibre Ni/NiO à une température donnée.

L'effet de la teneur en hydrogène dissous sur la propagation des fissures de l'alliage 600 n'est pas différent pour les deux facteurs d'intensité de contrainte (K) utilisés (27,5 et 65,9 MPa. $\sqrt{m}$). Les essais tendraient à démontrer que l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur la propagation des fissures par CSC ne se voit pas affectée par le facteur d'intensité des contraintes K.



(a)



(b)

Figure 55 – Vitesse de propagation des fissures pour l'alliage 600 en milieu primaire à 338°C [MORTON01]

En outre, Morton et al. ont développé une corrélation entre la vitesse de propagation des fissures observées et la teneur en hydrogène dissous. Cette corrélation s'exprime en termes de $EcP_{Ni/NiO}$ – EcP =(ΔEcP) et d'une fonction exponentielle symétrique :

$$SCCGR/SCCGR_{min} = (SCCGR_{max}/SCCGR_{min})\exp\left\{-1/2\left[(\Delta EcP + \Delta EcP_0)/\lambda\right]^2\right\} \qquad \text{Équation 4}$$

Où $SCCGR_{max}/SCCGR_{min}$ est le rapport entre les vitesses de propagation maximale et minimale observées pour un matériau donné. Ce rapport décrit l'amplitude de l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation des fissures.

$EcP_{Ni/NiO}$ est le potentiel d'équilibre Ni/NiO, EcP est le potentiel de corrosion de l'alliage, ΔEcP_0 est un paramètre d'ajustement qui décrit la mesure dans lequel le maximum de vitesse de propagation des fissures est décalé à ΔEcP=0.

λ est un autre paramètre d'ajustement qui décrit la largeur du domaine de la vitesse de propagation des fissures (SCCGR) en fonction du pic ΔEcP. ΔEcP_0 et λ ont été obtenus par régression linéaire à partir de la version linéarisée de l'équation 3.

Pour l'alliage 600 les paramètres sont les suivants :

Matériau	$SCCGR_{max}/SCCGR_{min}$	ΔEcP_0	λ	Plage d'applicabilité
A600 338°C	2,81	-8,9	35	-41 mV<ΔEcP<59mV

Si le potentiel de la transition Ni/NiO est connu, l'équation 4 peut être extrapolée pour des basses températures en considérant que l'influence de la teneur en hydrogène dissous est indépendant de la température. Autrement dit, le seul effet de la température est de déplacer l'équilibre Ni/NiO.

En conclusion, il semblerait que l'écart à l'équilibre Ni/NiO, au travers de la teneur en hydrogène, joue un rôle sur l'amorçage et la propagation des fissures. Comme le montre la Figure 56, la propagation des fissures (à une température de 330°C) présente un maximum de sensibilité pour la teneur en hydrogène dissous correspondant à l'équilibre Ni/NiO alors que la sensibilité à l'amorçage (estimée comme l'inverse du temps à l'amorçage) diminue progressivement lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente.

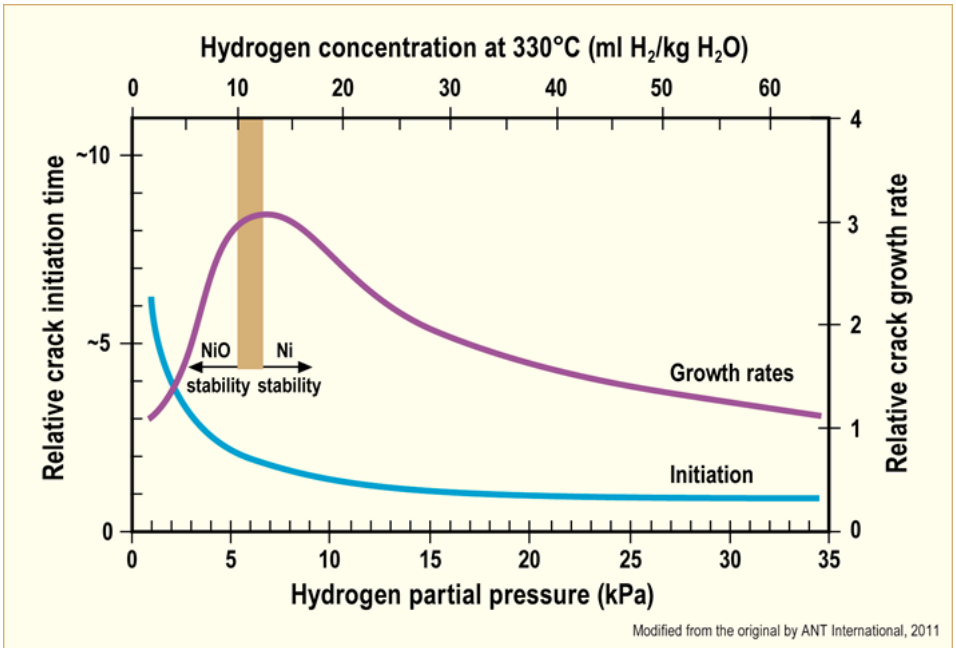


Figure 56 - Comparaison de l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC dans l'alliage 600 MA [MOLANDER08]

Influence de la teneur en hydrogène absorbé sur la propagation de fissure

Des études menées par FOCT [FOCT99] sur des éprouvettes de traction lente testées en milieu primaire désaéré à 360°C avec un ajout d'hydrogène de 25 mL H_2/kg H_2O sous potentiel imposé montrent qu'une surtension cathodique (de -30 mV à -320 mV) n'a pas d'effet sur l'amorçage des fissures. Par contre, la vitesse de propagation lente augmente d'un facteur 2 à 5 par rapport au potentiel libre. Ces polarisations produisent un courant cathodique important qui génère une forte décharge permettant l'adsorption d'hydrogène à la surface de l'échantillon. L'absorption d'hydrogène est donc facilitée. Cette influence de la polarisation cathodique permet d'augmenter la vitesse de propagation lente des fissures de CSC et également d'atteindre le seuil de facteur d'intensité des contraintes. Cela conduit à une vitesse de propagation rapide 60 fois plus élevée que la vitesse lente mesurée sous potentiel libre.

De plus, les auteurs concluent que l'hydrogène absorbé dans le matériau ne produit pas de fragilisation généralisée au-delà 200°C même si les concentrations en hydrogène sont importantes.

Foct a également montré à partir des résultats de traction lente à potentiel cathodique imposé, qu'il existe un effet important sur la vitesse de propagation de l'hydrogène absorbé localement en pointe de fissure, et ce combiné avec la déformation plastique. A partir de ces résultats, Foct met en évidence une influence néfaste de l'hydrogène absorbé sur la propagation des fissures par CSC.

5. Modèles empiriques de CSC

Pour prévoir le temps à l'amorçage et la vitesse de propagation des fissures par CSC de l'alliage 600 en milieu primaire, il existe aujourd'hui des modèles empiriques établis à l'aide d'essais de CSC. EDF dispose d'un modèle d'amorçage de fissures prenant en compte la contrainte appliquée, la température et la microstructure du matériau [BOUDOT92]. En outre, EDF dispose d'un modèle décrivant la vitesse de propagation en fonction du facteur d'intensité des contraintes appliqué, de la sensibilité du matériau et de la température [VAILLANT08].

5.1. Modèle des indices pour l'amorçage

L'amorçage des fissures par CSC a été étudié en laboratoire au travers d'essais en autoclave. Les principaux essais sont des essais sous charge constante sur des éprouvettes de traction et des essais à déformation imposée sur des éprouvettes de type U-bend, selles de cheval, C-ring ou O-ring.

Le modèle d'amorçage d'EDF [BOUDOT92] est un modèle empirique basé sur la connaissance du matériau (en termes de taux de couverture des joints de grains par des carbures), de la contrainte appliquée, de la température et optimisé grâce au retour d'expérience. Ce modèle dépend de trois indices im, i_T et i_σ (équation 5) liés à la microstructure du matériau pour i_m, à la température pour i_T (équation 6) et à la contrainte appliquée pour i_σ (équation 7). Il permet de classer les matériaux par rapport à leur sensibilité à l'amorçage. Le modèle a été calibré afin d'obtenir un temps d'amorçage de 10000h dans des zones de transition de dudgeonnage des tubes de générateur de vapeur (i_m=1), exposé au circuit primaire des REP à une température de 325°C (i_T=1) sous 450 MPa (i_σ=1). Il est couramment appelé « modèle des indices » et correspond à l'équation 5 :

$$t = \frac{10000}{i_m \times i_\sigma \times i_T} \qquad \text{Équation 5}$$

$$i_T = 9{,}49 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad \text{Équation 6}$$

Où R= 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T est la température en K et Q = 180 $kJ.mol^{-1}$ (énergie d'activation pour l'amorçage),

$$i_\sigma = 2{,}44 \times 10^{-11} \sigma^4 \qquad \text{Équation 7}$$

L'indice matériaux i_m est identifié à partir des essais d'amorçage en laboratoire et à partir des données de fabrication.

Les indices matériaux des composants en alliage 600 les plus élevés (pour permettre de rester dans une approche conservative du temps à l'amorçage) obtenus à partir des données de fabrication sont [LORHO14] :

- matériaux d'adaptateurs : i_m= 2,5
- matériaux de pénétrations de fond de cuve : i_m = 0,6
- matériaux d'attentes de plaques et de plaques de partition : i_m = 1
- matériaux des supports M : i_m = 1

Des exemples d'indices matériaux correspondant à différents composants en Alliage 600 sont présentés sur la Figure 57.

Ref.	Alloy 600 parts	Material index	Stress index	Temperature index	Overall index	Time (hours)	Observation *
1	Hydraulic expansion	0.2	0.4	1	0.08	80000	NC
2	Divider plate	0.5	0.3	0.9	0.14	80000	NC
3	Hard rolling on cold leg (Ringhals 2)	2	2.2	0.1	0.44	48000	C
4	Pressurizer nozzle (San Onofre 3)	0.5	0.1	3.3	0.17	56000	C
5	Nozzle (San Onofre)	0.5	0.9	3.3	1.49	8000	C
6	Pressurizer nozzle (ANO1)	0.5	0.3	3.3	0.5	84336	C
7	Pressurizer nozzle (Palo Verde 1)	0.5	0.4	3.3	0.66	33320	C
8	Nozzle (Palo Verde 2)	0.5	1.5	1.1	0.83	25000	C
9	Explosive expansion Fessenheim 1	1	0.4	1	0.4	75000	C
10	Hard rolling on SG hot leg (Gravelines 6)	0.5	2.2	1	1.1	30000	C
11	Hydraulic expansion (Doel 2)	2	0.4	1	0.8	30000	C
12	Small U-bends Vallourec	2	2.2	0.3	1.32	30000	C
13	Small U-bends Westinghouse	2	10	0.3	6	6000	C
14	Sensitive hard rolling on SG hot leg	1	2.2	1	2.2	20000	C
15	Very sensitive hard rolling on SG hot leg	2	2.2	1	4.4	8000	C
16	1300 MW Pressurizer Nozzle	0.5	3.2	3.3	5.28	8000	C
17	Mechanical pluggs	0.5	1	1	0.5	40000	C
18	French CRDM Nozzles	0.5	1.5	0.5	0.4	80000	C
		0.5	1.5	0.5	0.4	26800	C
		1.1	2.8	0.08	0.24	72909	C
		1.1	2.5	0.08	0.22	48427	C
		1.1	2.5	0.08	0.22	58868	C
		1.1	2.5	0.08	0.2	90777	C

* : NC : non cracked; C : cracked

Figure 57 – Indices matériaux des différents composants en alliage 600 [SCOTT07]

En outre, Le Hong [LEHONG98] propose une valeur de contrainte (contrainte efficace) à utiliser dans le modèle des indices pour déterminer le temps minimal de fissuration en présence d'un état de surface écroui. Les études de corrosion et modélisation effectuées par Le Hong ont en effet montré que l'écrouissage de surface diminuait le temps à l'amorçage lorsque la sollicitation mécanique plastifiait le matériau à cœur. En revanche, lorsque la contrainte restait inférieure à la limite d'élasticité du matériau à cœur [Re(cœur)], l'écrouissage de surface jouait un rôle plutôt favorable en retardant l'apparition de la fissuration.

Il introduit donc une notion de contrainte efficace σ_{eff} qui appliquée au matériau sans écrouissage de surface, aboutirait au même temps de fissuration que pour les matériaux avec une surface écrouie. Elle décrit l'influence sur la CSC de l'écrouissage de la couche de surface sur une certaine profondeur. Elle est exprimée par :

$$\sigma_{eff} = \left[\frac{\Pi}{K^2{}_{ISCC}} \times \sigma_{coeur}^{-1,16} \int_0^{a_c(ecroui)} LI(a)^{-1,9} x da \right]^{\frac{-1}{3,16}} \qquad \text{Équation 8}$$

Où :

a_c(écroui)= profondeur critique de transition entre propagation lente et rapide, LI = largeur intégrale initiale mesurée par diffraction à rayons X caractérisant l'écrouissage de surface du matériau avant le chargement mécanique (elle s'exprime en degrés et vaut 1 pour un état non écroui).

Donc, pour prendre en compte l'état de surface dans la prévision du temps minimal de fissuration, il faut considérer que :

Si $\sigma_{appliquée}$ <Re(cœur), le temps minimal de fissuration est déterminé par la contrainte appliquée

Si $\sigma_{appliquée}$ >Re(cœur), le temps minimal de fissuration est déterminé par la contrainte efficace en fonction de la contrainte de surface et de l'épaisseur de la couche écrouie (Figure 58)

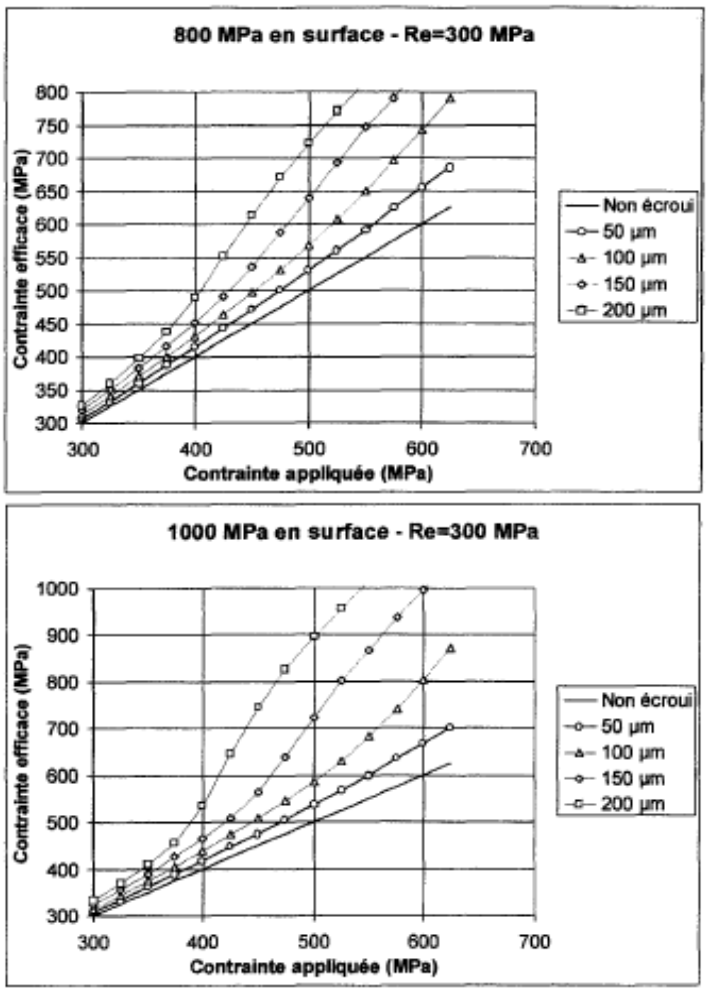


Figure 58 – Abaques donnant la valeur de la contrainte efficace en fonction de la contrainte de surface, de la contrainte appliquée et de l'épaisseur de la zone écrouie [LEHONG98]

5.2. Approche stochastique du modèle des indices

Une approche probabiliste a été développée en parallèle de l'approche déterministe du modèle des indices. Cette approche est basée sur une distribution statistique des paramètres affectant la sensibilité à la CSC [SCOTT01, SCOTT04]. La distribution utilisée est une distribution de Weibull qui permet de bien simuler la dispersion des données de CSC obtenues à partir des essais de laboratoire et du retour d'expérience en service. L'expression de la loi de Weibull est donnée par l'équation 9 :

$$Ln\left[Ln\left(\frac{1}{1-F(t)}\right)\right] = \beta Ln(t-t_0) + \beta Ln(\eta - t_0) \qquad \text{Équation 9}$$

où F(t) est l'estimation du pourcentage cumulé de composants fissurés, β est le paramètre de forme de la distribution, η est la durée de vie caractéristique et t_0 est l'origine de la distribution.

Le principal avantage de cette distribution réside dans la facilité de linéariser l'équation (équation 9) et son extrapolation à des fissurations courtes afin de donner une estimation fiable de l'évolution de la profondeur de fissuration avec le temps.

La distribution de Weibull a été utilisée avec succès dans la CSC intergranulaire observée dans des tubes de GV et des pénétrations de fond de cuve en alliage 600 [BENHAMOU08, DE CURIERES08].

Cependant, cette approche fournit seulement une cinétique moyenne de fissuration des composants et tend à surestimer la fissuration pour des temps de vie courts et longs [BENHAMOU08].

Une amélioration de cette approche stochastique a été effectuée à l'aide de simulations Monte – Carlo (Figure 59). Cette technique prend en compte les dispersions des données d'entrée liées aux paramètres utilisés (tels que la contrainte, la température, l'énergie d'activation et l'indice matériau). La distribution du temps de fissuration est obtenue par un choix aléatoire des paramètres d'entrée du modèle à partir d'une distribution [DE CURIERES08].

Cette dernière approche fournit une distribution plus réaliste de la distribution de temps de fissuration que la loi de Weibull. De plus, lorsque les simulations de Monte – Carlo sont répétées à plusieurs reprises, cette technique permet d'obtenir une incertitude associée à la prévision du temps de fissuration en fonction d'un niveau de confiance donné.

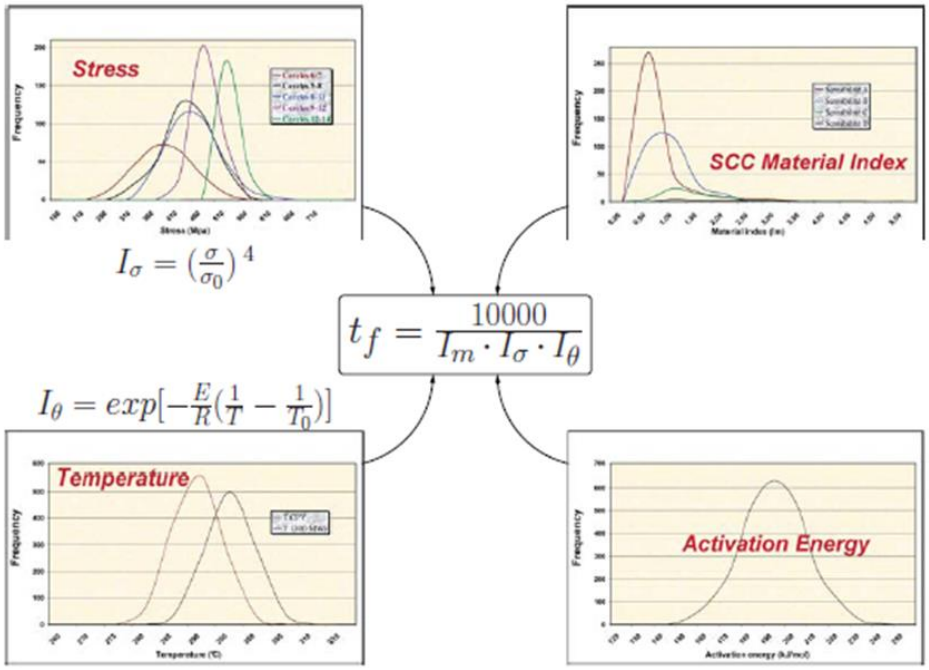


Figure 59 – Représentation de l'approche de Monte - Carlo [DE CURIERES08]

Cependant, le modèle des indices actuel, malgré les récentes améliorations, n'est toujours pas robuste car ni l'effet de la teneur en hydrogène dissous ni l'effet de l'histoire du chargement mécanique ne sont considérés et les effets microstructuraux (précipitation) ne le sont que partiellement. De façon plus générale, ce modèle n'est pas robuste car il ne repose pas sur des mécanismes physiques. Ce modèle s'avère alors insuffisant pour déterminer de façon fiable la durée de vie d'un composant ou d'une éprouvette de laboratoire.

Par exemple au laboratoire, ce modèle déterministe prévoit un temps à l'amorçage de 1283 h en milieu primaire à 325°C (i_T = 1,8) pour la coulée WF675 (i_m = 2) lorsque l'on applique une contrainte de 545 MPa ($i\sigma$ = 2,16). Cependant, la détermination de l'indice matériau ne semble pas indépendante de la géométrie de l'éprouvette utilisée pour sa calibration. Pour une barre forgée de la coulée WF675, i_m = 2 lorsque la calibration de l'indice matériau a été effectuée en utilisant des éprouvettes selles de cheval (trajet complexe de déformation) alors que i_m = 0,16 lorsque la calibration de l'indice matériau a été réalisé en utilisant une éprouvette de traction.

5.3. Modèle de propagation

Les vitesses de propagation sont déterminées à l'aide d'éprouvettes entaillées soumises à une sollicitation mécanique et exposées au milieu primaire. Les éprouvettes utilisées sont de type CT (afin

d'étudier la sensibilité à la CSC sous charge imposée) ou WOL (afin d'étudier la sensibilité à la CSC à déplacement imposé).

Le changement de régime de propagation lente à rapide peut être relié à une valeur critique du facteur d'intensité des contraintes K. Différentes lois-enveloppes de la vitesse de propagation des fissures ont été proposées dans le passé. Dans cette section, nous allons détailler les différents paramètres pris en compte dans l'estimation de ces lois-enveloppes.

5.3.1. Effet du facteur d'intensité des contraintes et de la température sur la vitesse de propagation des fissures

La loi de vitesse de propagation en fonction de K et de la température couramment admise par une partie de la communauté internationale pour l'Alliage 600 [FOSTER95, SCOTT91] est de la forme :

$$\frac{da}{dt} = \alpha (K - K_{ISCC})^n \exp(-Q/RT) \qquad \text{Équation 10}$$

Où da/dt est exprimé en µm.h^{-1}, α et n sont des constantes, K en MPa $\sqrt{m}$, T en Kelvin, Q en J.mol et R=8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}.

D'après la littérature (Figure 60), la valeur seuil de facteur d'intensité des contraintes se situe entre 5 et 10 MPa $\sqrt{m}$ [CASSAGNE92, REBAK91].

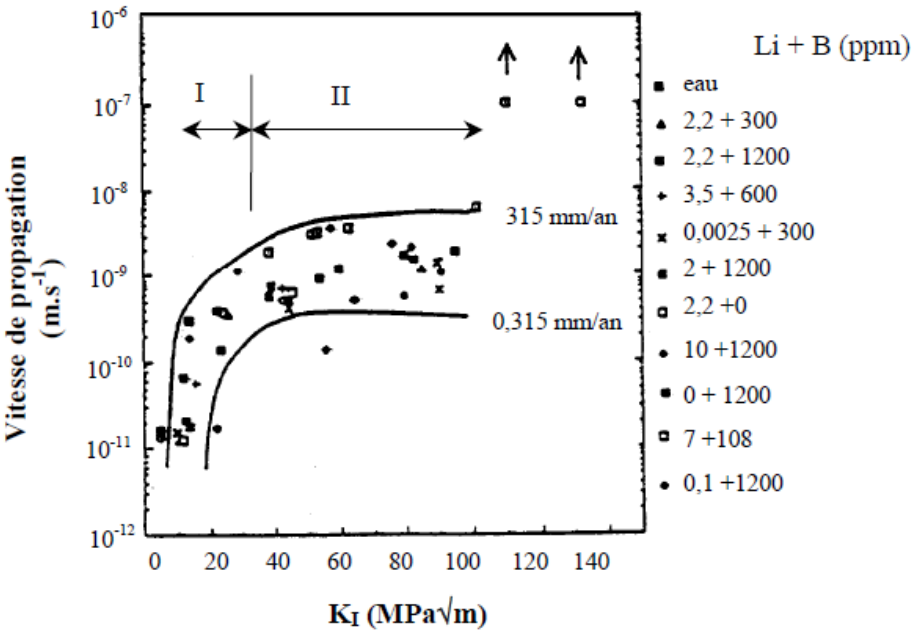


Figure 60 – Effet du facteur d'intensité des contraintes sur la vitesse de propagation des fissures de CSC dans l'Alliage 600. La partie I représente la propagation des fissures lente alors que la partie II représente le plateau de vitesses de propagation [CASSAGNE92]

Pour des barres laminées ou forgées à chaud, différentes valeurs de α, n et K_{ISCC} ont été proposées pour une température de 290°C à partir des données expérimentales existantes (Tableau 2)

Tableau 2 – Paramètres α, n et K_{ISCC} identifiés pour les matériaux non écrouis [COUVANT09]

Coulée	α	n	K_{ISCC} (MPa $\sqrt{m}$)	Q (kJ.mol)
WF675	$1{,}63 \times 10^{11}$	0,34	8	130
RA737 TT720°C	$2{,}10 \times 10^{9}$	0,8	8	130
RA737 TT820°C	$3{,}27 \times 10^{10}$	0,8	8	130

Par ailleurs, la Japan Nuclear Energy Safety (JNES) a aussi réalisé des essais de propagation des fissures en milieu primaire à 360°C, 340°C, 320°C et 290°C sur deux barres forgées (M6BN et M6BO) représentatives des pénétrations de fond de cuve (PFC) japonaises [YAMAMOTO06]. Elle a défini une équation afin de quantifier la vitesse moyenne de propagation des fissures de l'alliage 600 en utilisant des analyses statistiques :

$$Max(\dot{a}) = \alpha'(K - K_{ISCC})^{1.16} \exp\left[\frac{-Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \qquad \text{Équation 11}$$

Où $\dot{a}$ est exprimé en $m.s^{-1}$, Q=130 $kJ.mol^{-1}$, K_{ISCC}=9 MPa $\sqrt{m}$, T en Kelvin, T_{ref} = 598K, 22<K(MPa $\sqrt{m}$)<55 et R=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. α′ est une constante. A 325°C, l'équation peut s'écrire comme suit :

$$Max(\dot{a}) = 2{,}53 \times 10^{-13}(K - 9)^{1{,}16} \qquad \text{Équation 12}$$

EPRI-MRP [EPRI02] a aussi proposé une loi de propagation. L'EPRI recommande d'utiliser cette loi pour évaluer la vitesse de propagation de fissures dans les composants à paroi épaisse fabriqués en alliage 600 tels que les adaptateurs de couvercle. Cette loi normalisée à 325°C (Courbe MRP ou loi modifié de Scott) s'exprime comme :

$$\frac{da}{dt} = \exp\left[(-130000/R)(1/T - 1/598)\right] \times 2{,}67 \times 10^{-12}(K - 9)^{1{,}16} \qquad \text{Équation 13}$$

Par contre cette courbe n'est pas conservative et n'intègre aucun effet de la gamme de fabrication du matériau tel que l'écrouissage.

5.3.2. Effet du pré-écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures

De nombreuses études ont montré que la vitesse de propagation augmente avec le pré-écrouissage. Par exemple, un écrouissage supérieur à 5%, augmente la vitesse de propagation de fissures [CASSAGNE91, CASSAGNE93, VAILLANT97]. De plus, EDF R&D [COUVANT09] a identifié des lois-enveloppes pour différents composants en Alliage 600 en fonction de l'écrouissage :

- **Pour les adaptateurs de couvercle,** l'effet d'un éventuel écrouissage sur la vitesse de propagation est fourni par les relations :

$$\dot{a}_{\max} = 10^{-10}(-0{,}008\theta^2 + 0{,}4\theta + 3) \qquad \text{Équation 14}$$

où $\dot{a}_{\max}$ est exprimée en m/s et θ est l'écrouissage par traction défini par:

$$Rp_{0,2}^{325°C} = -0{,}8212\theta^2 + 36{,}395\theta + 430 \qquad \text{Équation 15}$$

- **Pour les cloisons de GV**, la loi-enveloppe proposée pour des tôles laminées s'exprime par :

$$\text{Max}\,(\dot{a}_{AP/PP}) = 4{,}13.10^{13}\,\varepsilon^{3,3}\,(K-8)^{0,34}\,\exp\left(\frac{-130000}{RT}\right) \qquad \text{Équation 16}$$

où $\dot{a}_{AP/PP}$ est exprimée en µm/h. Aucune propagation notable n'est attendue dès lors que la déformation plastique est inférieure à 0,07.

- **Pour les pénétrations de fond de cuve**, la loi de propagation radiale sous l'effet d'une contrainte circonférentielle pour le matériau RA737 TT820°C non détensionné est :

$$\text{Max}\,(\dot{a}) = 1{,}1.\,10^{-10}\,(K-8)^{0,8}\,\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad \text{Équation 17}$$

où $\dot{a}$ est exprimée en µm/s. Afin d'intégrer l'effet accélérateur de l'écrouissage sur la vitesse de propagation rapide, la relation suivante est proposée [YAMAMOTO06] :

$$\dot{a}_{maj}(\varepsilon) = \; = 1{,}67\,\exp(44\varepsilon)\,x(K-9)^{\beta-1,21} \qquad \text{Équation 18}$$

avec $\dot{a}_{maj}$ en mm.an^{-1}, K en MPa$\sqrt{m}$, ε est la déformation plastique (sans unité), et $\beta = -42{,}23\,\varepsilon^2 - 3{,}21\,\varepsilon + 1{,}21$.

5.3.3. Prise en compte de l'effet de l'hydrogène sur la vitesse de propagation

Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène dissous dans le milieu primaire conduit à un maximum de sensibilité à la CSC, en termes de propagation, dans les conditions nominales des REP (25 – 30 mL H_2/kg H_2O), correspondant au potentiel à l'équilibre Ni/NiO. De plus, il a été constaté qu'entre 330°C et 360°C, le KISCC diminue lorsque la teneur en hydrogène augmente puis augmenterait à partir d'une teneur en hydrogène proche à l'équilibre Ni/NiO [SOUSTELLE98].

Une loi-enveloppe a été développée pour intégrer les effets connus de la température et de l'hydrogène [MARTIN-CABANAS15]. La loi enveloppe est définie comme le produit de la constante α liée au matériau, de la fonction f liée au facteur d'intensité de contrainte K, de la fonction g liée à la déformation plastique ε, de la fonction h associée à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO (ΔEcP) et d'une fonction d'Arrhenius où T est la température et Q est l'énergie d'activation :

$$\dot{a}_{\max} = \alpha \times f(K) \times g(\varepsilon)\,x\,h(\Delta EcP) \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad \text{Équation 19}$$

La valeur de α est un paramètre empiriquement calibré pour chaque coulée et laboratoire et h(ΔEcP) est exprimé par l'équation 20 :

$$h(\Delta EcP) = 1 + h_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta EcP + h_1}{h_2}\right)^2\right] \qquad \text{Équation 20}$$

Les paramètres de h(ΔEcP) considérés sont ceux identifiés par Young [YOUNG05]

$$h(\Delta EcP) = 1 + 3{,}604 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta EcP + 11{,}33}{43{,}36}\right)^2\right] \qquad \text{Équation 21}$$

Deux cas de loi de propagation seront considérés : la loi rapide à seuil (équation 22) et la loi de propagation sigmoïde (équation 23)

$$f(K) = (K - K_{ISCC})^n \qquad \text{Équation 22}$$

$$f(K) = \frac{K^n}{[1 + \exp(-\lambda(K - K_0))]} \qquad \text{Équation 23}$$

Où λ et n sont des constantes à identifier K_0 est la valeur de K de transition entre le régime lent et le régime rapide de propagation.

Une loi de propagation sigmoïde a été considérée afin de décrire le régime de propagation lent atteint pour des faibles valeurs du facteur d'intensité des contraintes. La Figure 61 représente une comparaison entre les deux types de loi de propagation.

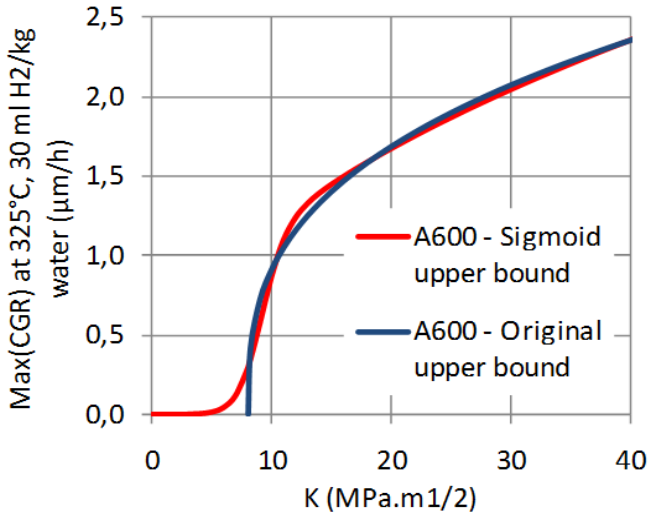


Figure 61 – Comparaison entre une loi de propagation à seuil et une loi sigmoïde [COUVANT15A]

Le Tableau 3 détaille les différents paramètres des lois enveloppes en utilisant une loi à seuil et une loi sigmoïde identifiée par EDF R&D [MARTIN-CABANAS15].

La Figure 62 montre l'effet de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation des fissures en fonction de K pour la coulée RA737TT820°C. Lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente la sensibilité à la CSC tend à diminuer.

Tableau 3 – Paramètres de la loi de propagation à seuil et sigmoïde des divers composants en Alliage 600 [MARTIN-CABANAS15]

Composant	g(ε)	K_{iSCC} ($MPam^{1/2}$)	K_0 ($MPam^{1/2}$)	n	λ
Pénétration de fond de cuve (RA737 TT820°C)	1+31ε	9	12	0,5	0,8
Cloisons de V	$\varepsilon^{3,6}$	8	12	0,34	0,8
Adaptateurs de couvercle de cuve	$1-9,417\varepsilon^2+8,423\varepsilon$	8	12	0,5	0,8

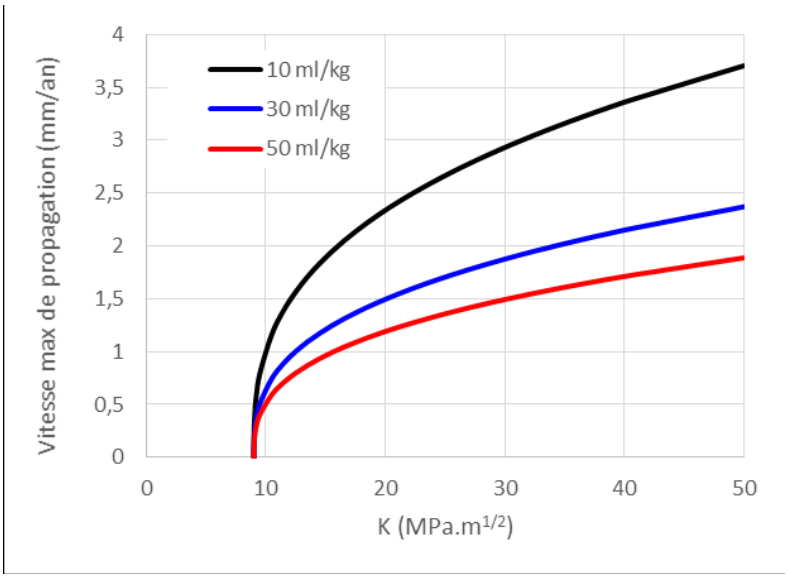


Figure 62 – Effet de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse de propagation des fissures à 290°C pour la coulée RA737 [MARTIN-CABANAS15]

6. Mécanismes supposés de CSC

Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer la corrosion sous contrainte. On décrira les plus communément acceptés.

6.1. Mécanisme de l'oxydation interne

Ce mécanisme proposé par Scott [SCOTT93] repose sur la diffusion intergranulaire dans l'alliage 600 d'atomes d'oxygène produits par la dissociation de l'eau. L'endommagement peut résulter de la formation d'une couche d'oxygène adsorbé à l'état atomique au niveau des joints de grains ou de l'oxydation sélective de certaines espèces présentes au niveau des joints de grains. La fragilisation des joints de grains peut intervenir de trois manières différentes :

- Formation d'un oxyde fragile dans les joints de grains : l'oxygène peut diffuser aux joints de grains et conduit à la formation d'oxydes.

- Formation de bulles de gaz (CO/CO_2) par oxydation du carbone dissous : localisées aux joints de grains, ces bulles exerceraient des pressions internes suffisamment élevées pour fragiliser les joints.
- Adsorption d'oxygène atomique : l'adsorption puis la formation de liaisons aux joints de grains entre les atomes métalliques et l'oxygène, conduirait à un affaiblissement des liaisons métalliques des atomes proches voisins dû à un transfert de charge entre les atomes métalliques et l'oxygène. La rupture intergranulaire se produirait au niveau des liaisons métal-métal fragilisées.

Scott prévoit également que l'oxygène diffuse en avant de la pointe de pénétration ou de la fissure pour réagir selon un des trois modes décrits ci-dessus.

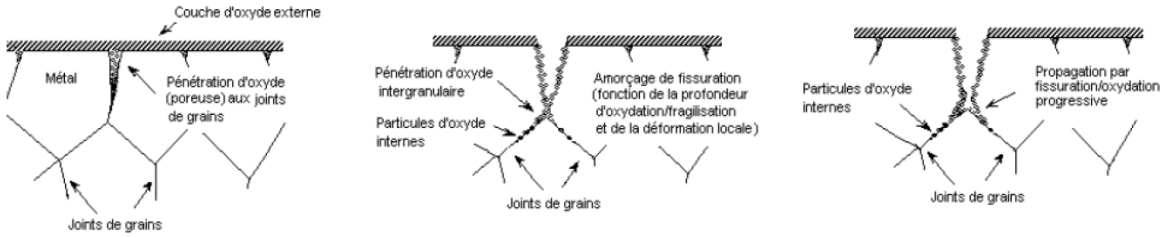


Figure 63 - Modèle d'oxydation proposée par Scott pour la fissuration de l'alliage 600 [SCOTT93]

Le point fort de ce modèle est qu'il peut prévoir l'amorçage des fissures ainsi que le processus par lequel elles se propagent. Le point faible concerne à la diffusion de l'oxygène. Des résultats ont en effet montré que les cinétiques de diffusion de l'oxygène étaient insuffisantes (de plusieurs ordres de grandeur) pour expliquer la cinétique de croissance de la corrosion intergranulaire.

6.2. Interaction hydrogène-déformation (Hydrogen assisted creep fracture)

Ce modèle proposé par Hall [HALL01] suppose que la fissuration intergranulaire se produit lorsqu'une concentration critique en hydrogène est atteinte aux joints de grains. L'activité de l'hydrogène est donné par la 'fugacité virtuelle' qui est équivalente à la cinétique de la fugacité d'équilibre dans l'équation de Nernst :

$$f_{H_2(v)} > f_{H_2(a)} e^{-2\eta_H / k_b T} \qquad \text{Équation 24}$$

où f_{H2} est la fugacité de l'hydrogène dans l'eau et η_H la surtension associée à la réaction cathodique (réduction de H^+).

Ce modèle décrit qualitativement l'effet de la pression partielle en hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures car lorsque η_H diminue f_{H2} augmente. En conséquence f_{H2} présente un maximum lorsque la teneur en hydrogène augmente, ce qui est qualitativement compatible avec le maximum observé sur la courbe de la vitesse de propagation des fissures.

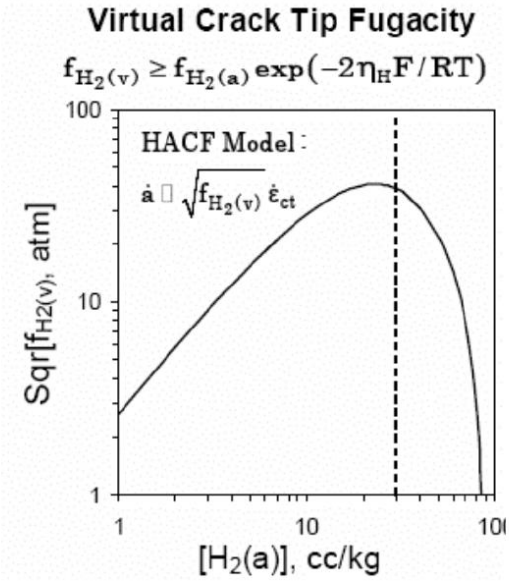


Figure 64 – Fugacité virtuelle de l'hydrogène en fonction de la teneur en hydrogène dissous

Le point faible de ce modèle concerne l'étape d'amorçage. En effet, des activités très élevées en hydrogène sont requises à l'interface métal/oxyde pour qu'il y a un amorçage des fissures.

6.3. Corrosion Enhanced Plasticity Model (CEPM)

Ce modèle proposé par Magnin [MAGNIN96] est basé sur l'interaction de l'hydrogène et des dislocations en pointe de fissure.

La déformation plastique en pointe de fissure va générer la formation de lignes de glissement le long des plans {111} qui provoquent une rupture du film passif. L'injection des lacunes formées par la dissolution anodique et l'absorption accélérée de l'hydrogène en pointe de fissure vont favoriser la mobilité des dislocations. La déformation va donc se localiser sur les plans de glissement {111} en pointe de fissure. En avant de la fissure, les dislocations vont s'empiler sur des obstacles (impuretés, joints de grain, etc.) et conduiront à la formation de deux zones : une zone adoucie où le glissement est localisé et une zone durcie. La propagation rapide des dislocations va se produire dans la zone adoucie pendant que dans la zone durcie les dislocations vont s'empiler.
La formation d'empilement provoque une concentration de contraintes. Lorsque la contrainte de décohésion est atteinte dans la zone durcie (en tête d'un empilement de dislocations), un embryon de fissure se forme sur l'obstacle.
L'hydrogène, qui a été transporté par les dislocations, va diminuer l'énergie de cohésion du plan {111}. Ceci va provoquer la rupture tout au long du plan entre l'embryon de fissure et la fissure principale.
Le processus peut se répéter sur le plan symétrique et se propager en zigzags.

La Figure 65 représente les différentes étapes du mécanisme CPEM :

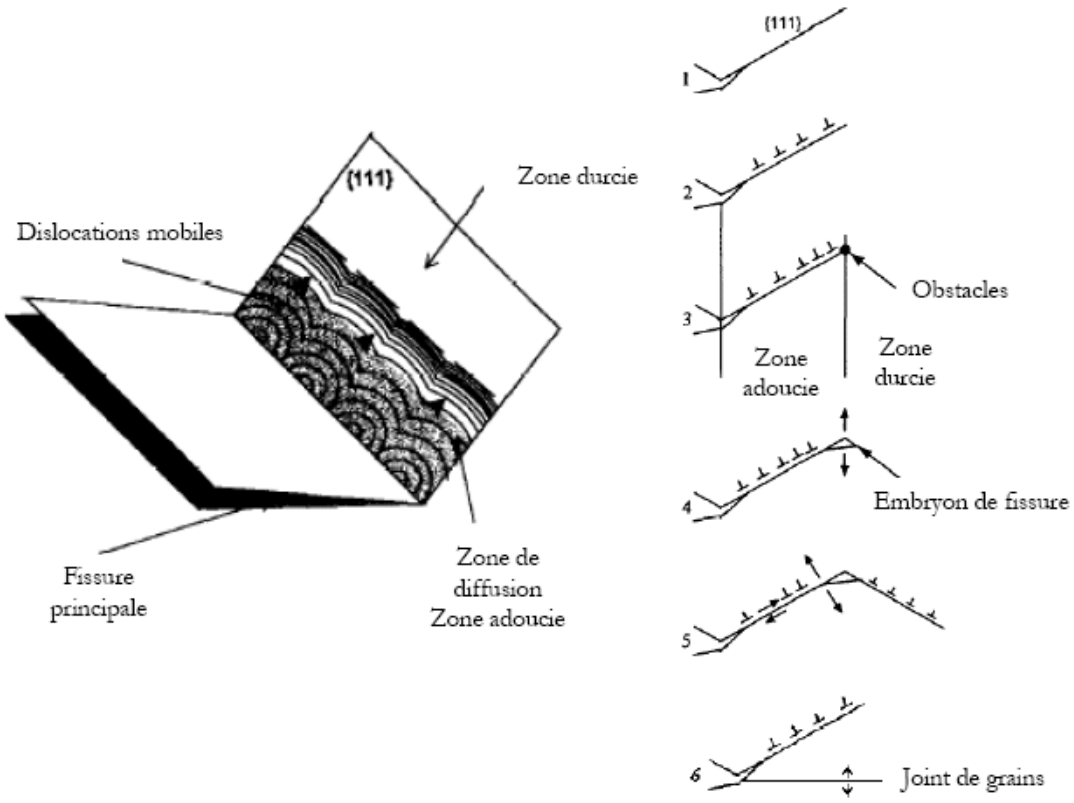


Figure 65 – Représentation de différentes étapes du modèle CEPM [MAGNIN96]

Le point fort de ce modèle concerne le rôle de l'écrouissage. Il pourrait également expliquer certains adoucissements parfois observés en pointe de fissure [CARON00]. Le point faible de ce modèle réside dans l'étape d'amorçage, car il est essentiellement adapté pour expliquer la fissuration intragranulaire.

A partir des nombreuses études réalisées sur les mécanismes de la CSC, il pourrait être proposé que les fissures se développent par un procédé d'oxydation sélective aux joints de grains, renforcé par la plasticité locale (pré-déformation). Il semble que l'interaction entre l'oxydation et la plasticité soit fortement dépendante de la diffusion du Cr en pointe de fissure ce qui pourrait être un facteur limitant du processus [LAGHOUTARIS09].

7. Synthèse générale de l'étude bibliographique

Différentes études réalisées sur des alliages à base nickel ont été effectuées dans le but de pouvoir comprendre les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de la CSC. Ces études s'inscrivent dans la problématique de la durée de vie des installations REP en fonctionnement. Pour cela, des modèles empiriques pour prédire l'amorçage et la propagation des fissures ont été développés mais nécessitent d'être améliorés [BOUDOT92, FOSTER95, SCOTT91].

Différents travaux ont mis en évidence le rôle de divers facteurs aggravants de la CSC, liés au matériau, à la sollicitation mécanique ou au milieu. Les modèles développés prennent en compte ces paramètres mais à l'échelle macroscopique plutôt qu'à celles des mécanismes locaux.

Cette synthèse bibliographie a été réalisée dans l'objectif de recenser les différentes études concernant l'influence de la microstructure, du milieu et de la sollicitation mécanique sur la CSC dans l'alliage 600. Elle permet de constater que :

- les paramètres liés aux matériaux tels que la précipitation de carbures de chrome

[BRUEMMER94, GRAS 91, RIOS93] et le type de joints de grains [CRAWFORD92, ALEXANDREANU05, TAN06] ont un impact sur la CSC. Par exemple, il est montré qu'un matériau est plus sensible à la CSC s'il présente peu de carbures de chrome et que les joints de grains fortement désorientés sont plus sensibles à la CSC que les joints de grains CSL.

- les paramètres liés à la sollicitation mécanique comme l'histoire de chargement mécanique [BANDY84, COUVANT11, COUVANT12] doivent être considérés dans les modèles de prédiction de l'amorçage et de la propagation. Un trajet de déformation complexe peut provoquer une augmentation de la concentration des contraintes aux joints des grains ce qui pourrait favoriser la propagation des fissures le long des joints de grains oxydés.
- les paramètres liés au milieu comme le pH, la teneur en bore et en lithium [COUVANT09] ont un rôle difficile à discriminer. La teneur en hydrogène dissous [RIOS93, CARON00, MORTON01] et la température [ECONOMY87, BANDY85] ont également une forte influence sur la sensibilité à la CSC. Lorsque la température augmente, les sensibilités à l'amorçage et à la propagation des fissures se voient affectées. Pour sa part, la teneur en hydrogène dissous a également un impact sur l'amorçage et la propagation des fissures : la sensibilité de l'amorçage des fissures par CSC augmente pour des faibles teneurs en hydrogène dissous. De plus, la vitesse de propagation atteint un maximum pour une teneur en hydrogène dissous proche de celle correspondant au potentiel d'équilibre Ni/NiO.

Pour contribuer à l'amélioration du modèle d'amorçage, il faudra se baser sur une approche locale plutôt que macroscopique. Il est important que les modèles d'ingénierie développés puissent intégrer l'histoire des matériaux (depuis leur fabrication), l'histoire de leur chargement mécanique et de la chimie en service.

Une étape clé dans l'amorçage des fissures par CSC concerne la formation de pénétrations d'oxyde aux joints de grains. Il est donc nécessaire de connaitre et de quantifier l'impact des différents paramètres mentionnés précédemment sur la cinétique d'oxydation intergranulaire pour pouvoir développer la simulation de la corrosion intergranulaire et contribuer ainsi à l'amélioration du modèle d'amorçage.

CHAPITRE 2 : ETUDE DE L'OXYDATION EN MILIEU PRIMAIRE

Le principal objectif de ce chapitre est d'étudier les effets, sur l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600, des paramètres liés à la métallurgie tels que la précipitation ou la nature des joints de grains et au milieu tel que la teneur en hydrogène dissous ou la température pour développer un modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire.

La méthodologie adoptée consiste à identifier la contribution de chaque paramètre vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire. Pour ce faire, des essais d'oxydation de courtes et de longues durées ont été réalisés en découplant autant que possible l'influence de chaque paramètre sur les profondeurs d'oxydation. Ainsi, des essais d'oxydation ont été effectués sur des matériaux ayant différents taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC), à différentes températures, pour différentes teneurs en hydrogène dissous et durées d'essai.

La finalité de ce chapitre consiste à décrire la phase d'incubation, correspondant à une évolution du matériau (pénétrations d'oxyde) précédant l'amorçage des fissures de CSC.

1. Présentation générale des matériaux étudiés lors des essais d'oxydation

Trois coulées d'alliage 600 déclinées en cinq produits ayant subi des traitements thermiques différents et conduisant donc à des GBC différents ont été utilisées pour l'étude de l'oxydation intergranulaire. Les GBC des matériaux étudiés varient entre 0,04 et 0,58. Le Tableau 4 décrit les caractéristiques de fabrication de ces matériaux.

Tableau 4 – Fabrication des matériaux utilisées pour les essais d'oxydation

Repère	Dimensions (mm)	Traitement thermique final	Taille de grain (µm)	GBC (%)
U589	Φ=110 T=25	2 h à 820°C	125 – 11	15
B369	Φ=50 L=1135	1 h à 820°C	2 -100	33
B356		1 h à 720°C	14 (moyenne)	58
B356SA	-	1h à 1100°C	51 (moyenne)	4
T265	T=65 L=2500 W=1000	46 min à 999°C	15 (moyenne)	26

T=épaisseur, L=longueur, W= largeur, Φ= diamètre

La barre forgée à chaud U589 est fabriquée de façon à être représentative des traversées de couvercle de cuve. Les barres laminées à chaud B356 et B369 sont fabriquées de façon à être représentatives des barres de pénétrations de fond de cuve alors que la tôle T265 est fabriquée de façon à être représentative des tôles de cloisons de générateurs de vapeur. Le matériau B356SA est obtenu après traitement thermique de 1h à 1100°C de la barre B356 en vue d'avoir une microstructure sans carbures de chrome.

1.1. Composition chimique et propriétés mécaniques des matériaux

Les compositions chimiques de chaque matériau sont données dans le Tableau 5. Elles sont proches d'une coulée à l'autre et sont conformes aux spécifications du code RCC-M 4102.

Tableau 5 – Composition chimique des matériaux utilisés (% massiques)

Repère	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)	Co (%)	Al (%)	Ti (%)	Fe (%)
U589	0,058	0,81	0,45	<0,001	0,007	73,20	16,05	0,02	0,04	0,29		8,80
B369	0,049	0,87	0,30	<0,001	0,0045	72,49	16,15	0,02	<0,01	0,41		9,70
B356												
T265	0,07	0,17	0,29	<0,010	0,007	73,57	16,3	0,01	-	0,19		9,2
RCC-M 4102	<0,10	<1,0	<0,5	<0,010	<0,015	>72,0	14,0-17,0	<0,5	-	<0,5	<0,5	6,0-10,0

Les propriétés mécaniques à température ambiante et à 325°C sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 – Propriétés mécaniques des matériaux utilisés

Repère	20 °C			325°C		
	$Rp_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A total (%)	$Rp_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A total (%)
U589	468	729	33	412	688	30
B369	536	736	37	484	694	34
B356	541	739	34	495	706	30
T265(sens L)	276	667	42	215	633	43
T265(sensS)	261	668	43	212	626	45
RCC-M-4103	>240	>550	>30	>190	-	-

Nous pouvons noter que la tôle laminée T265 présente une limite d'élasticité inférieure aux autres matériaux et un allongement à rupture plus élevé. Les propriétés mécaniques sont identiques quelle que soit la direction de sollicitation. De même, les barres laminées B369 et B356 présentent une limite d'élasticité bien supérieure à celle de la barre forgée U589. Ceci suggère des niveaux de corroyage différents pour chaque matériau. Le comportement mécanique des barres laminées (B369/B356) semble être indépendant de la température du traitement thermique final.

1.2. Caractérisation microstructurale des matériaux

Cette partie décrit les principales caractéristiques microstructurales des matériaux utilisés. Seuls deux matériaux (T265 et B356SA) ont été caractérisés pendant la thèse. Les autres matériaux ont été caractérisés au cours d'études préalables à ce travail.

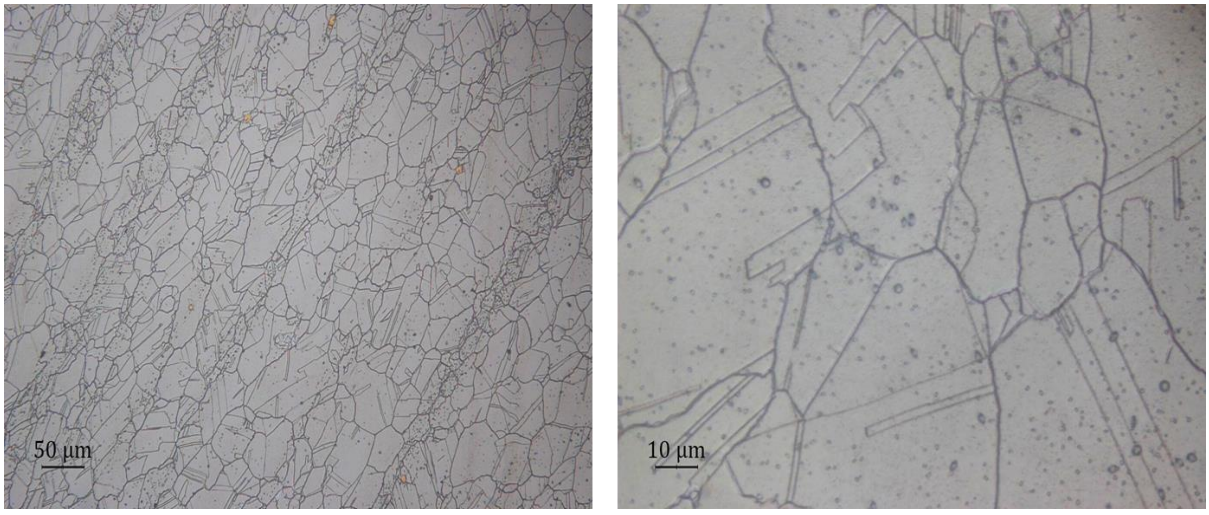
Pour le matériau U589, la taille de grains a été déterminée à partir de micrographies optiques. La grosseur de grain apparente (ISO-643) ou taille moyenne de grains est caractérisée par l'indice de grosseur du grain G calculé à partir du nombre de grains recensés par unité de surface observée dans une microstructure attaquée chimiquement. La nature des joints de grains a été déterminée par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) à l'aide du calcul de l'angle de désorientation et de l'axe de désorientation entre deux grains adjacents.

Pour les autres matériaux (B369, B356, B365SA et T265), la taille de grains ainsi que la nature des joints de grains ont été estimées à partir de cartographies EBSD.

B369/B356 : il s'agit d'une même barre forée, forgée, laminée à chaud qui a subi deux traitements thermiques finaux différents. La barre B369 présente une taille moyenne de grains d'environ 40 µm en surface interne et d'environ 20 µm en surface externe [COUVANT10A].

Pour le matériau B356, la taille moyenne de grains est d'environ 14 µm (en excluant les macles).

Cette barre forgée contient des carbures intergranulaires et intragranulaires. Après traitement thermique à 720°C (B356), le matériau présente des zones très localisées de précipitation intragranulaire sous forme de bandes qui sont parallèles à la direction de laminage de la barre (Figure 66). Les joints de grains, y compris les parois de macles, sont également décorés de carbures (Figure 67). Après traitement thermique à 820°C (B369), la précipitation intragranulaire est fine et homogène [VANCON95] et la précipitation intergranulaire est abondante (Figure 68). Le taux de couverture des joints de grains par des carbures est égal à 33% pour le matériau B369 et 58% pour le matériau B356 [VANCON95].



(a) **(b)**

Figure 66 - Micrographies optiques de la barre laminée B356 après attaque chimique à l'acide oxalique (2.5 V pendant 40 s) (a) les bandes plus sombres sont caractéristiques d'une forte précipitation de carbures intragranulaires et (b) image à plus fort grandissement des bandes sombres

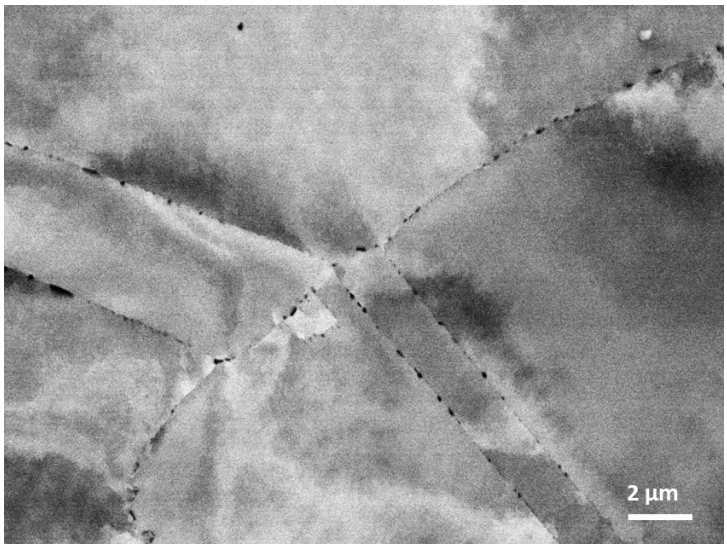


Figure 67 – Image MEB des joints de grains et parois de macles décorées de carbures de chrome (matériau B356)

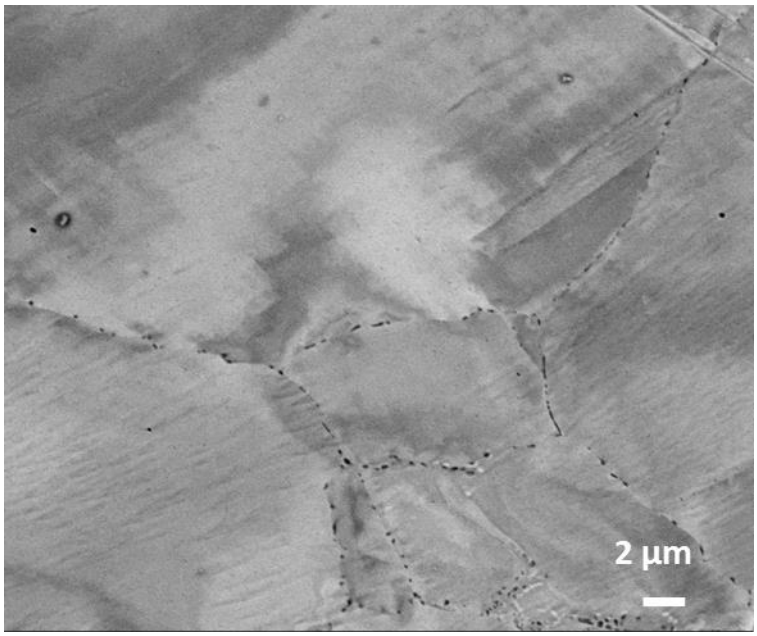


Figure 68 – Image MEB de la précipitation intergranulaire du matériau B369

Les caractérisations par EBSD n'ont révélé aucune texture cristallographique [COUVANT10A]. La microstructure possède 75% de joints de grains faiblement désorientés (LAGB, θ ≤15°), 15 % de joints de grains fortement désorientés (HAGB, θ>15°) et 10% de joints de coïncidence (CSL). Le calcul du Kernel Average Misorientation (KAM) au 4ème ordre révèle une forte désorientation cristallographique, conséquence de la déformation de la surface externe de la barre (Figure 69) avec des valeurs d'autant plus élevées que les points de mesure sont au voisinage des joints de grains. De plus, la Figure 70 suggère qu'un écrouissage superficiel est présent sur une profondeur de 100 µm au niveau de la surface interne de la barre forée.

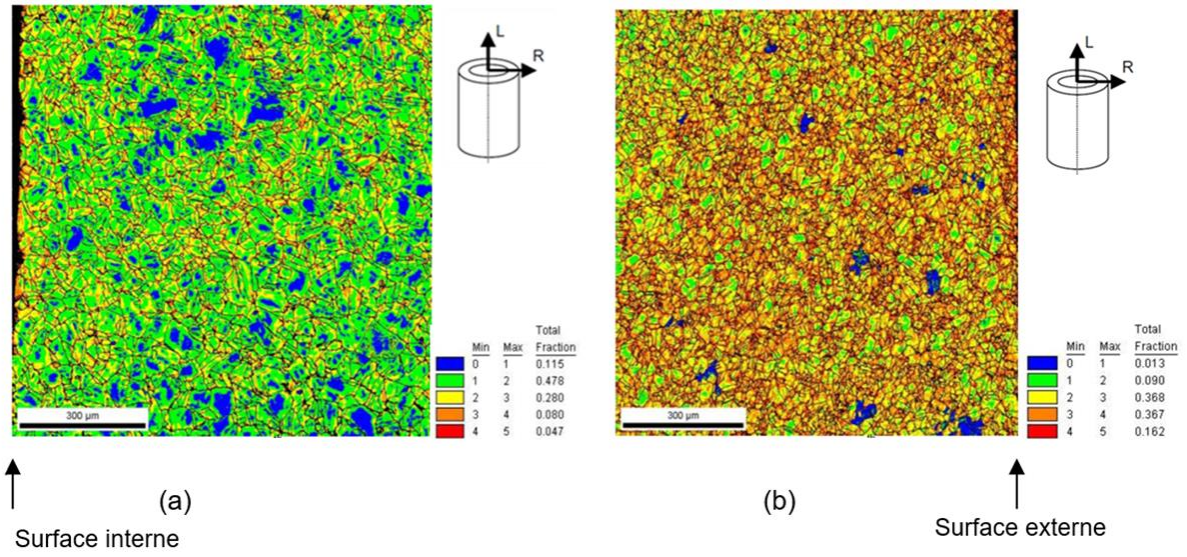


Figure 69 - KAM au 4 ème ordre effectué sur les surfaces (a) interne et (b) externe de la barre laminée. Pas d'acquisition = 0.9 µm, distance de travail = 18 mm, tension d'accélération = 20kV, diaphragme = 240 µm [COUVANT10A]

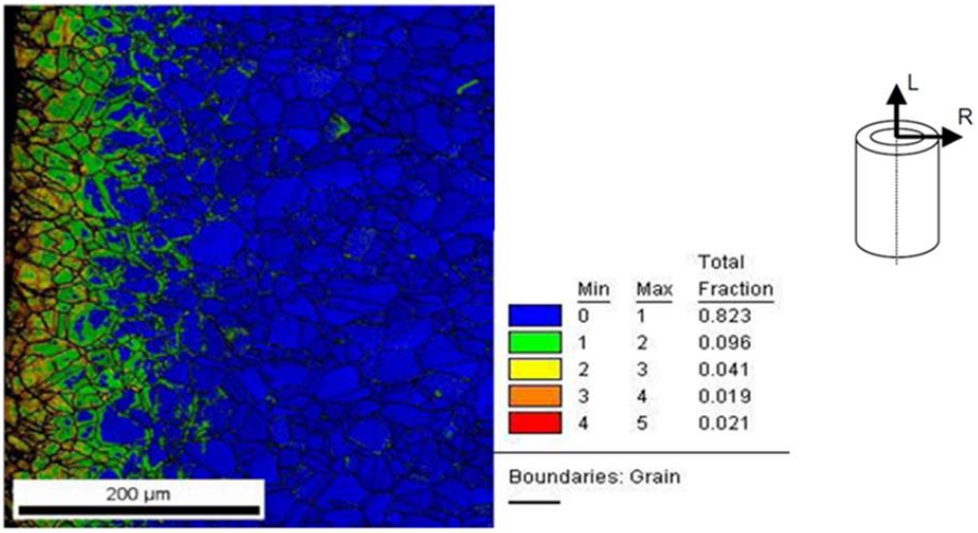


Figure 70 - KAM au 4 ème ordre sur une coupe transverse faite à partir de la surface interne de la barre laminée. La surface interne est à gauche [COUVANT10A]

B356SA (microstructure modèle) : afin d'obtenir une microstructure modèle sans carbure de chrome, un traitement thermique de remise en solution à 1100°C pendant 1h suivi par un refroidissement à l'air ambiant a été effectué sur le matériau B356 (Figure 71). La taille de grains moyenne de cette microstructure est d'environ 51 µm. La distribution de la nature des joints de grains est la suivante : 2% LAGB, 71% CSL et 27% HAGB. En comparaison avec le matériau d'origine B356, les rapports LAGB/CSL sont modifiés. Ce rapport est inférieur à 1 à l'état SA alors qu'il est égal à 7,5 pour le matériau B356. La proportion des joints de grains LAGB diminue d'un matériau à l'autre.

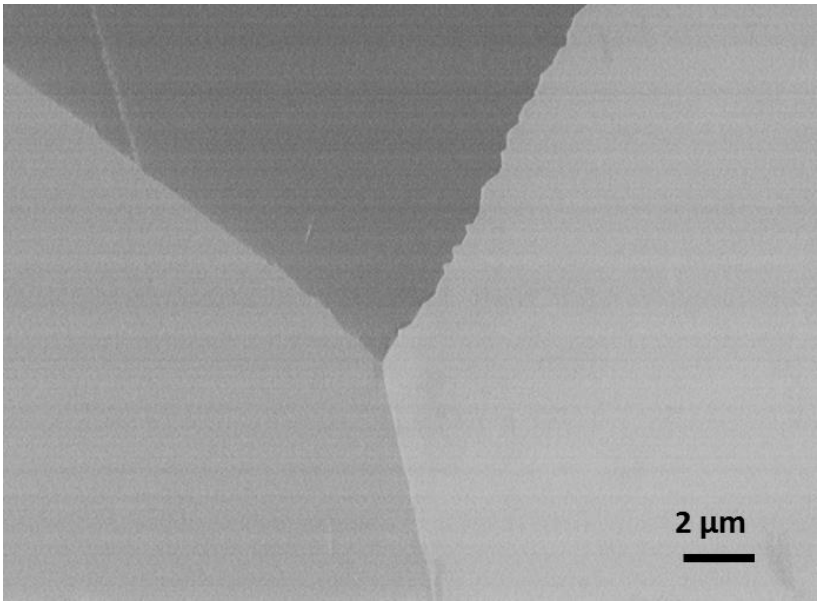


Figure 71 – Image MEB de la microstructure modèle (B356SA)

U589 : cette coulée, forgée à une température comprise entre 1100°C et 1200°C, a subi un traitement thermique final à 820°C pendant 2h. De nombreux carbures intragranulaires sont observés. Ils forment un réseau fantôme qui correspond à l'ancien réseau de joints de grains et macles (Figure 72 et (Figure 73). Cette double structure correspond à la recristallisation statique du matériau pendant le maintien à une température voisine de 950°C précédant la seconde chaude de forgeage [RADETZY94].

Cette coulée est considérée très sensible à la CSC. La taille de grains varie entre 11 µm et 125 µm [VANCON95]. La distribution de la nature des joints de grains est la suivante : 56% HAGB, 43% CSL (dont 28% de $\Sigma 3$) et 1% LAGB. Le taux de précipitation intragranulaire varie entre 0 et 2% et le GBC entre 10 et 20%. Néanmoins, Leonard [LEONARD10] n'observe aucun carbure intergranulaire dans ce produit (caractérisation réalisée au MEB en utilisant des électrons rétrodiffusés). Ces divergences sont expliquées par l'auteur comme une conséquence de l'utilisation des différents protocoles expérimentaux utilisés. Dans le passé, les attaques chimiques pour révéler la microstructure utilisaient le brome-méthanol. Or, le brome-méthanol dissout seulement la matrice, qui dans le cas de matériaux avec des carbures intragranulaires pourraient rendre l'identification du grain complexe, ce qui conduit à considérer des carbures intragranulaires comme étant intergranulaires.

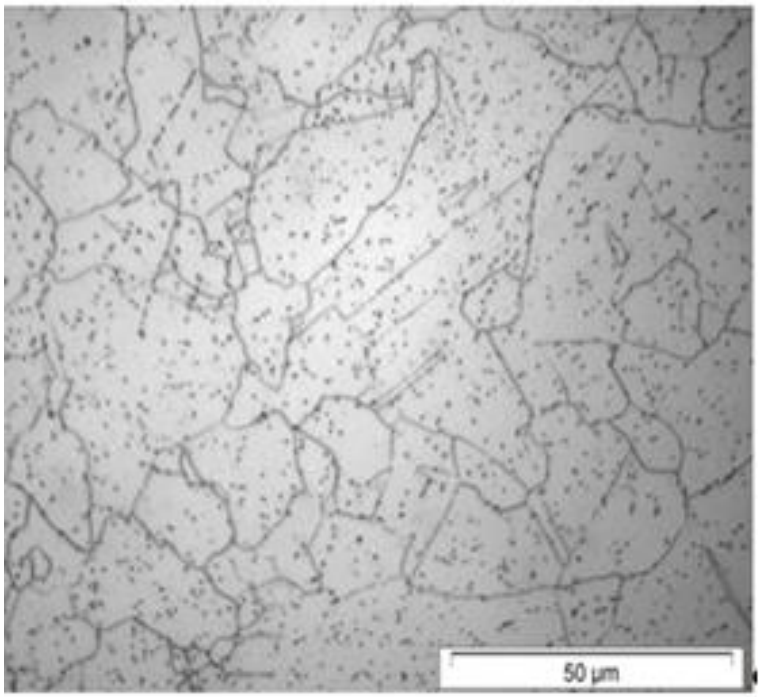


Figure 72 - Micrographie optique de la barre forgée U589 [LORHO14]

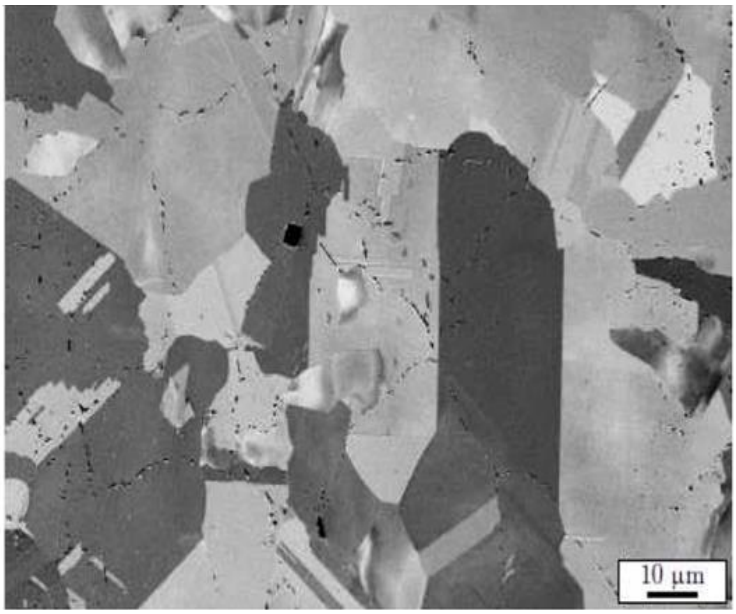
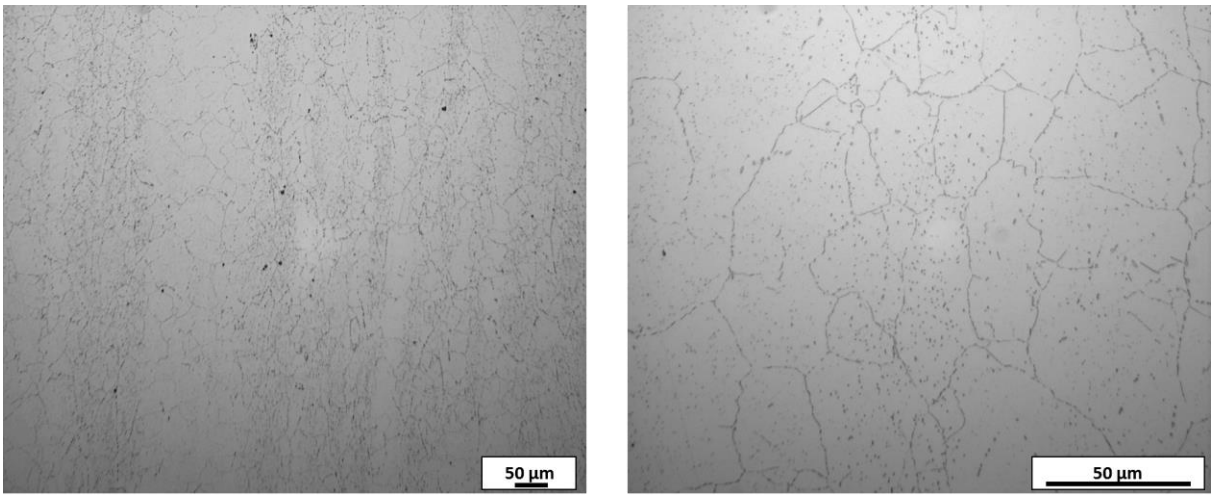


Figure 73 - Carbures intragranulaires présents dans la barre forgée U589 [LEONARD10]

T265 : ce matériau contient de nombreux précipités intragranulaires rassemblés sous forme de bandes orientées suivant le sens de laminage (Figure 74). Le GBC est de 26% et la taille moyenne des grains sur la surface de la tôle est d'environ 19 µm et 28 µm à cœur. La microstructure présente 3% de LAGB, 66% de CSL et 31% de HAGB. La nature de joints de grains est homogène dans toute la tôle.



(a) (b)

Figure 74 - Micrographie optique de la tôle laminée après attaque électrolytique à l'acide oxalique (1,6V pendant 1min 30s) (a) les bandes plus sombres traduisent une plus forte densité des carbures intragranulaires et (b) image à plus fort grandissement des bandes sombres

Ce matériau présente également des tailles de carbures qui varient entre 100 nm et 3500 nm avec une valeur moyenne de 685 nm. La plupart des carbures intergranulaires de ce matériau présente une forme allongée (Figure 75).

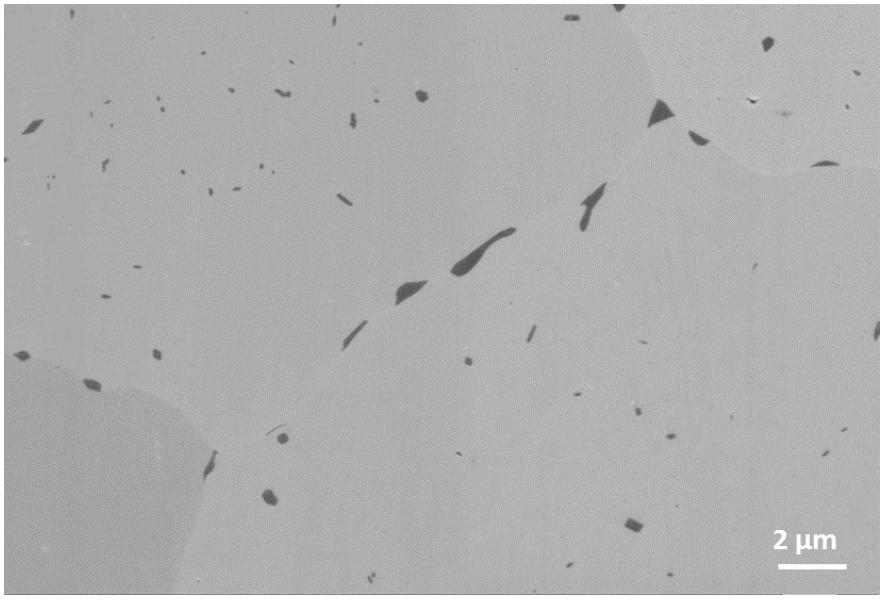


Figure 75 – Carbures intergranulaires et intragranulaires présents dans le matériau T265

Le Figure 76 résume la répartition de la nature des joints de grains présents dans chaque matériau et étudiés lors des essais d'oxydation.

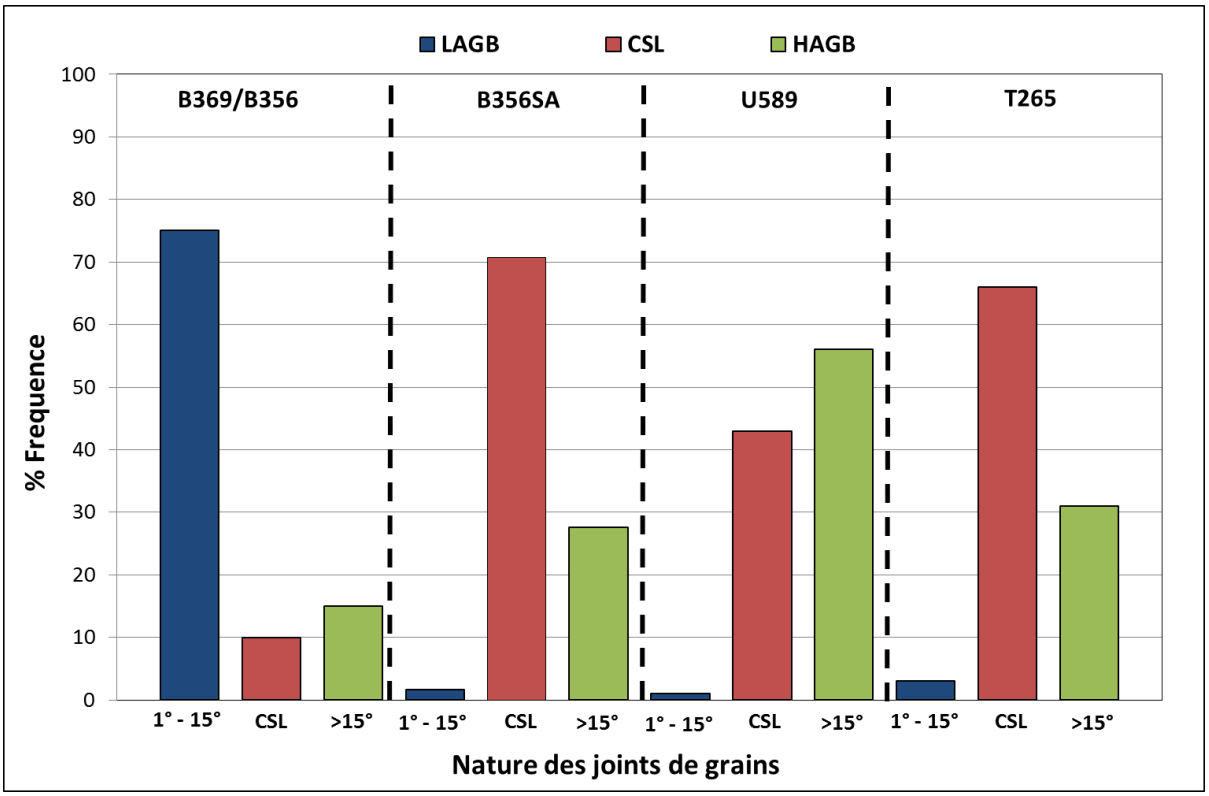


Figure 76 - Nature des joints de grains des matériaux étudiés

1.3. Echantillons utilisés pour les essais d'oxydation

Afin d'étudier l'effet de la microstructure, de la température et de l'hydrogène dissous sur la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires, des essais d'oxydation en milieu primaire simulé sans contrainte imposée ont été réalisés. Les échantillons utilisés pour les essais d'oxydation de courtes et de longues durées sont des plaquettes prélevées dans les matériaux de l'étude (repérés B369, B356, U589 et T265). Les dimensions des plaquettes sont données sur la Figure 77.

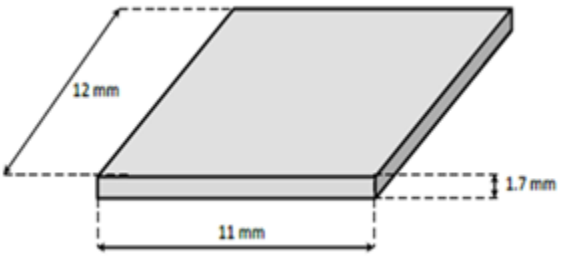


Figure 77 – Dimensions des plaquettes utilisées pour les essais d'oxydation

Les plaquettes sont polies miroir avant d'être oxydées. La gamme de polissage utilisée doit permettre d'éliminer la couche superficielle d'écrouissage en surface et de réaliser des analyses par EBSD. Les différentes étapes sont détaillées dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Gamme de polissage utilisée avant essais d'oxydation

Drap de polissage	Force appliquée (N)	Durée (min)	Vitesse de rotation (tours/min)	Lubrifiant
Papier SiC 500	20	5	300	Eau
Papier SiC 800	20	2.5	300	Eau
Papier SiC 1200	20	2.5	300	Eau
Papier SiC 2400	20	6	150	Eau
Papier SiC 4000	20	6	150	Eau
MD Floc – Drap de polissage de 6µm	10	7	150	DP-Lubrifiant Bleu (base solvants organiques)
MD Mol – Drap de polissage de 3 µm	10	5	130	DP- Lubrifiant Bleu (base solvants organiques)
MD Nap – Drap de polissage de 1 µm	5	5	120	DP- Lubrifiant Bleu (base solvants organiques)
MD Nap – Drap de polissage de ¼ µm	5	5	120	DP- Lubrifiant Bleu (base solvants organiques)
MD Chem – Drap de polissage	5	45	80	OPS

Avant les essais d'oxydation, une zone de l'échantillon est repérée à l'aide d'indentations de microdureté Vickers (charge 10N). Des cartographies EBSD sont réalisées dans une zone incluant ces indents. Ces cartographies sont effectuées dans le but d'identifier la nature des joints de grains à étudier par la suite. La zone cartographiée est de 1 mm x1 mm de côté avec un pas de 1 µm.

2. Oxydation en milieu représentatif du milieu primaire des REP : démarche expérimentale

Deux durées d'essais ont été testées : temps courts (100 h) et temps longs (1000h). Les essais d'oxydation brève ont été réalisés dans une boucle à recirculation en titane alors que les essais d'oxydation de longue durée ont été réalisés dans un autoclave à recirculation en acier inoxydable. Différentes teneurs en hydrogène dissous et des températures variables ont été utilisées.

2.1. Essais d'oxydation de courte durée

Une boucle à recirculation en titane équipée de résines échangeuses d'ions et associée à un micro-autoclave (volume de 5 L) permet de réaliser des essais d'oxydation de courte durée tout en minimisant les phénomènes de redéposition [HERBELIN09, WEHBI14]. Le porte échantillon est constitué de Zircaloy oxydé afin d'éviter tout couplage électrochimique. Les échantillons sont introduits dans le micro-autoclave et la chambre d'oxydation est chauffée jusqu'à 300°C sous argon. Le contact entre l'eau primaire et les échantillons est activé par l'ouverture d'une vanne. Le débit de l'eau primaire nécessaire pour les essais d'oxydation est d'environ 2L /h. La fin de l'oxydation est contrôlée par la fermeture de cette vanne et le remplacement de l'eau primaire par un flux d'argon à 300°C. Le micro-autoclave permet des transitions rapides entre l'eau de la boucle et le gaz inerte en minimisant les variations de température.

Les essais sont réalisés à 325°C en milieu primaire simulé avec 2 ppm de lithium, 1000 ppm de bore et des teneurs en hydrogène de 3, 20, 30 et 60 $mLH_2/kg\ H_2O$ pendant une durée de 100 heures.

Les différents essais d'oxydation de courte durée réalisés sur des plaquettes sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 – Essais d'oxydation de courte durée

Repère	GBC (%)	Teneur en hydrogène (mL/kg H_2O)	Température (°C)	Temps d'oxydation (h)	Observations réalisées
B369	33	3	325	100	MEB (surface/ coupe transverse) et MET
		20			MEB (surface/ coupe transverse)
		30			MEB (surface/ coupe transverse) et MET
		60			MEB (surface) et MET
B356SA	4	3	325	100	MEB (surface/ coupe transverse)
T265	26	3	325	100	MEB (surface/ coupe transverse)
		20	325	100	

2.2. Essais d'oxydation de longue durée

Des essais d'oxydation de longue durée ont été réalisés dans une boucle à recirculation en acier inoxydable 316L (capacité de 5 L) équipée, elle aussi, de résines échangeuses d'ions pour purifier l'eau. La boucle contient une pompe électrique à haute pression pour assurer un mélange continu de l'eau primaire. Une fois les échantillons introduits dans la boucle, un balayage d'azote est effectué. Ensuite, l'autoclave est rempli avec de l'eau « primaire » et chauffé. Une fois que la température de l'autoclave atteint la température du circuit principal, l'eau « primaire » circule dans la boucle. Lorsque les essais sont terminés, le chauffage de l'autoclave est arrêté.

Les essais de longue durée sont réalisés à 290°C, 320°C et 360°C en milieu primaire simulé avec 2 ppm de lithium, 1000 ppm de bore pendant 1000 heures en utilisant 20 $mLH_2/kg\ H_2O$.

Le Tableau 9 résume les différents essais d'oxydation effectués à 1000 h.

Tableau 9 – Essais d'oxydation de longue durée

Repère	GBC (%)	Teneur en hydrogène (mL/kg H_2O)	Température (°C)	Temps d'oxydation (h)	Observations réalisées
B356SA	4	20	290	1000	MEB (surface/ coupe transverse)
			320		
			360		
U589	15		360		

Repère	GBC (%)	Teneur en hydrogène (mL/kg H_2O)	Température (°C)	Temps d'oxydation (h)	Observations réalisées
T265	26		320		
			360		
B356	58		290		
			320		
B356	58		360		MEB (surface/ coupe transverse) et MET

2.3. Caractérisation de la couche d'oxyde de surface et des pénétrations d'oxyde aux joints de grains

Après oxydation, les échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Le MEB utilisé est un modèle MEB ZEISS Sigma équipé d'un dispositif d'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) afin de caractériser la morphologie et la répartition des oxydes observés en surface et de mesurer les pénétrations d'oxyde intergranulaires en coupe transverse.

Pour réaliser une caractérisation plus approfondie de ces oxydes, des lames minces sont prélevées en coupe transverse afin de caractériser les phases en présence (à la surface et au niveau des joints de grains) et de mesurer la profondeur d'oxydation intergranulaire. Un MET-FEG (Field Emission Gun) Tecnai F20 équipé d'un spectromètre GIF (Gatan Imaging Filter), d'un système STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) avec détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark Field) permettant de faire des cartographies en contraste de Z et d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a été utilisé. Les lames minces sont préparées par FIB (Focus Ion Beam) par l'entreprise SERMA Technologies localisée à Grenoble. Les zones de prélèvement sont choisies à partir des observations MEB et des analyses EBSD de manière à obtenir deux joints de grains fortement désorientés dans la même lame. Ces joints de grains sont privilégiés pour cette étude car ils sont considérés comme plus sensibles à la CSC. Il est donc plus probable de trouver des pénétrations d'oxydes dans ce type de joint. Deux types de dépôt (SiO_2 ou C) sont utilisés afin de protéger la surface du matériau et d'éviter toute dégradation de la couche d'oxyde pendant l'étape d'amincissement des lames minces.

3. Effet des paramètres environnementaux sur l'oxydation intergranulaire

3.1. Effet de la teneur en hydrogène dissous

Les essais d'oxydation de courte durée (100 h) ont été réalisés à une température constante (325°C) pour différentes teneurs en hydrogène dissous (DH) dans le but de mesurer l'effet de ce paramètre sur la cinétique d'oxydation intergranulaire. Il est important de noter que pour les essais d'oxydation de courte durée à 325°C avec DH=3 mL H_2/ kg H_2O, l'essai se situe dans le domaine de stabilité de NiO alors que pour les essais d'oxydation à 325°C avec DH=20, 30 et 60 mL H_2/ kg H_2O, les essais se situent en dehors du domaine de stabilité de NiO. Ces conditions expérimentales ont été choisies afin de tester des valeurs au-dessus et en dessous de la valeur nominale en hydrogène dissous utilisée dans le circuit primaire des REP (30 mL H_2/ kg H_2O) et donc pour des écarts au potentiel à l'équilibre

Ni/NiO (ΔEcP) différents.

La Figure 78 résume la localisation des essais d'oxydation dans le digramme de phase Ni/NiO [MORTON01].

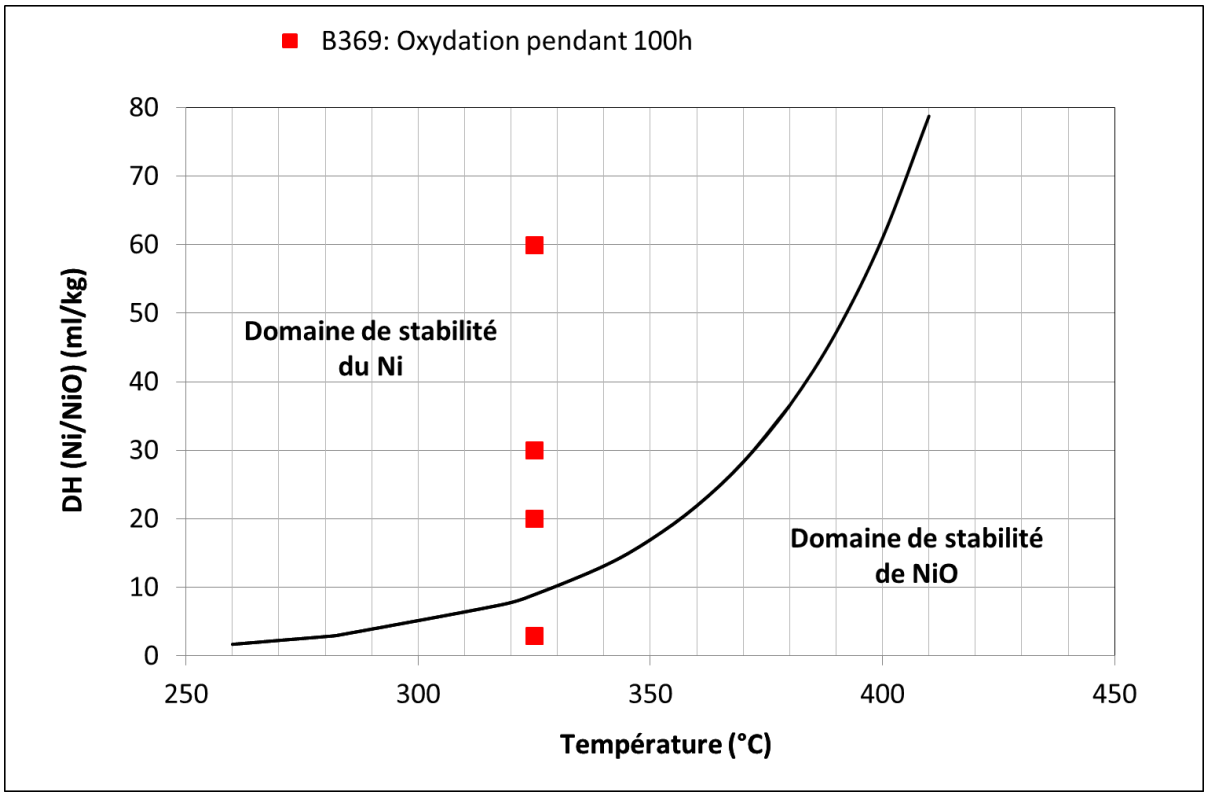


Figure 78 – Positionnement des essais de courte durée réalisés sur un diagramme teneur en hydrogène dissous – température. La courbe noire représente l'équilibre Ni/NiO

3.1.1. Observations au MEB de la surface oxydée

Les observations au MEB de la surface des échantillons B369, B356SA et T265 ont été réalisées après des essais d'oxydation de courte durée en milieu primaire. Dans tous les cas, la couche d'oxyde est constituée d'une couche interne, continue et d'une couche externe discontinue.

Pour une teneur en hydrogène dissous (DH) de 3 mL H_2/ kg H_2O, la surface oxydée présente de grandes cristallites. Des analyses par EDS (spectrométrie dispersive en énergie) au MEB révèlent qu'elles sont riches en titane mais du nickel, du chrome et du fer sont également détectés (Figure 79). Cependant, du fait de la dimension de la poire d'interaction associée à l'EDS, il est difficile de conclure à ce stade sur la présence de ces derniers éléments dans l'oxyde. Cet oxyde provient pour partie d'une dissolution de l'autoclave et est formé par un mécanisme de déposition. La couche externe présente également des filaments. Ces deux types d'oxydes, cristallites et filaments, ont été observés dans différents grains et ne semblent pas être associés à une orientation cristallographique préférentielle du substrat sous-jacent.

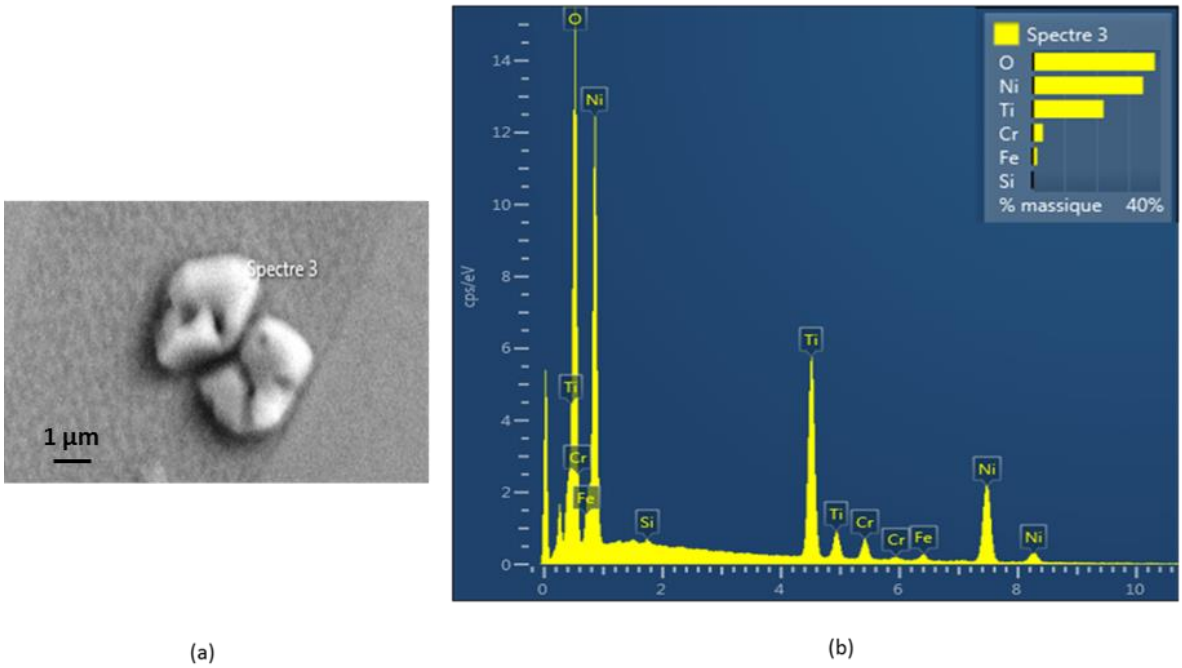
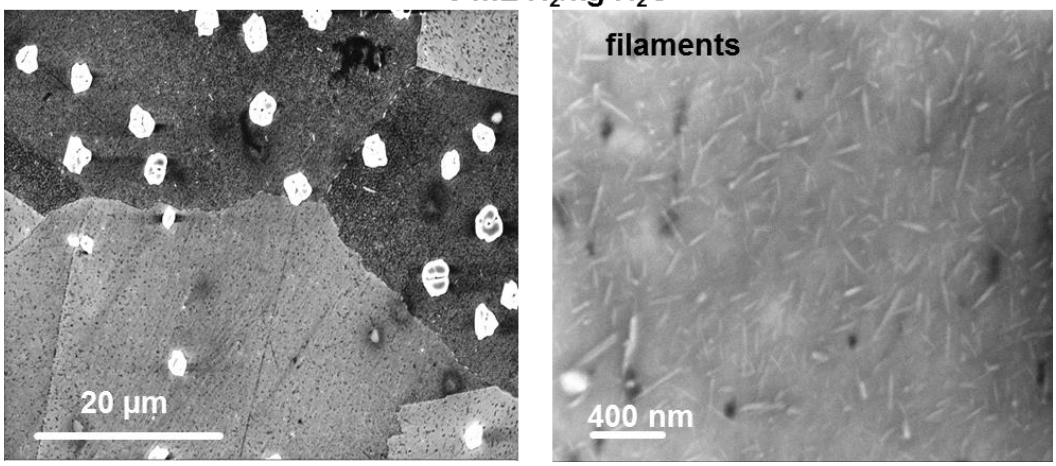


Figure 79 – (a) Image MEB d'une cristallite formée sur la surface oxydée du matériau B369 (repère : 1866- 38) après 100h d'exposition au milieu primaire à 325°C en utilisant DH= 3 mL H_2/ kg H_2O (b) spectre EDS associé

Pour DH=20, 30 et 60 mL H_2/ kg H_2O, de petites cristallites (d'une taille d'environ 100nm) sont réparties de manière non homogène sur la surface oxydée.

La taille de ces cristallites est trop petite pour décrire précisément leur forme. Néanmoins, la taille et la forme de ces cristallites semblent différentes de celles observées en surface de l'échantillon oxydé à DH= 3 mL H_2/ kg H_2O. Ceci suggère que la teneur en hydrogène dissous a un effet sur la croissance de l'oxyde et/ou sur la nature de l'oxyde formé en surface externe. La Figure 80 présente la morphologie de la surface oxydée à différents DH.

3 mL H_2/kg H_2O



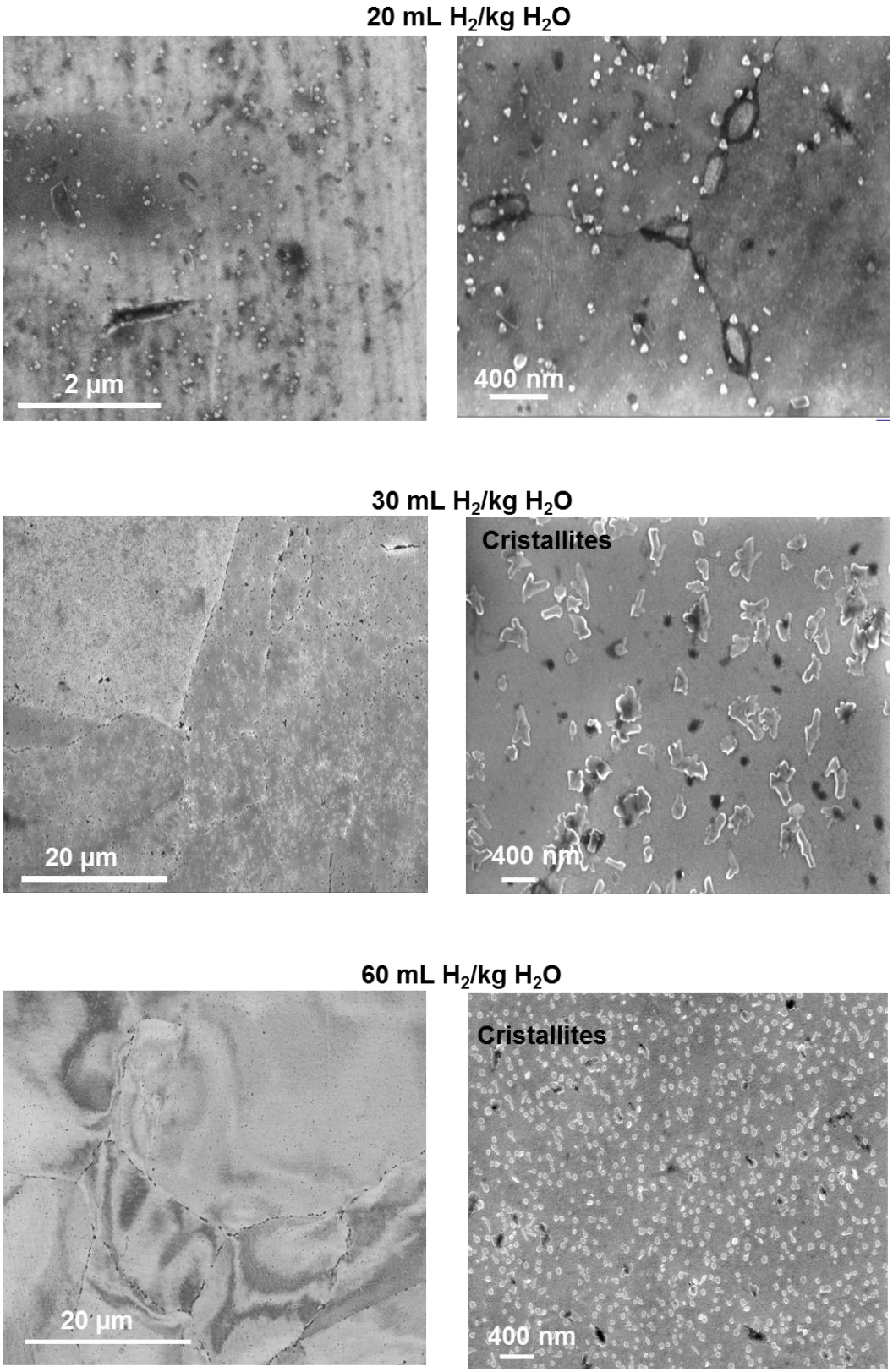


Figure 80 – Matériau B369, observations MEB de la couche d'oxyde formée en surface après 100h d'oxydation en milieu primaire pour différentes teneurs en hydrogène dissous

Les observations MEB de la surface, nous ont également permis d'observer une oxydation préférentielle des carbures, quelle que soit la teneur en hydrogène dissous. L'oxydation peut être

identifiée par la présence d'un anneau sombre autour des carbures (Figure 81a et Figure 81b) et dans certains cas, par la formation de cristallites en surface des carbures (Figure 81c et Figure 81d).

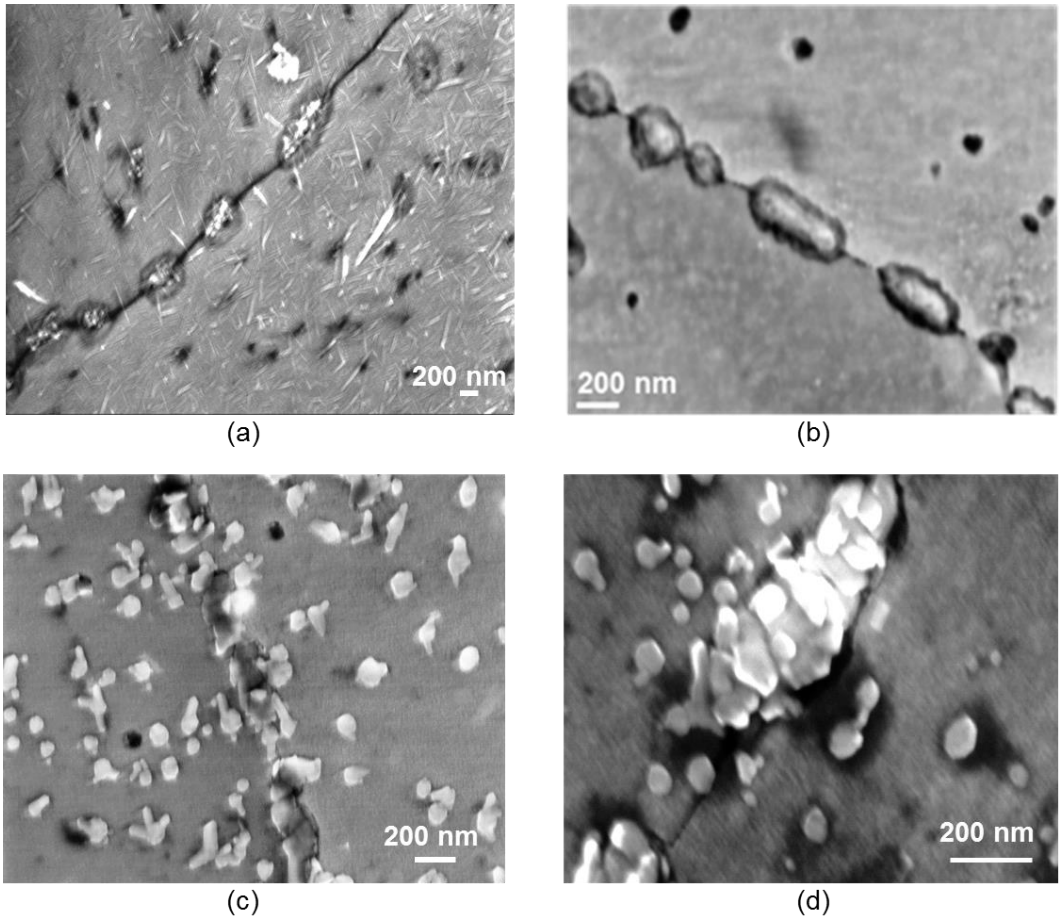
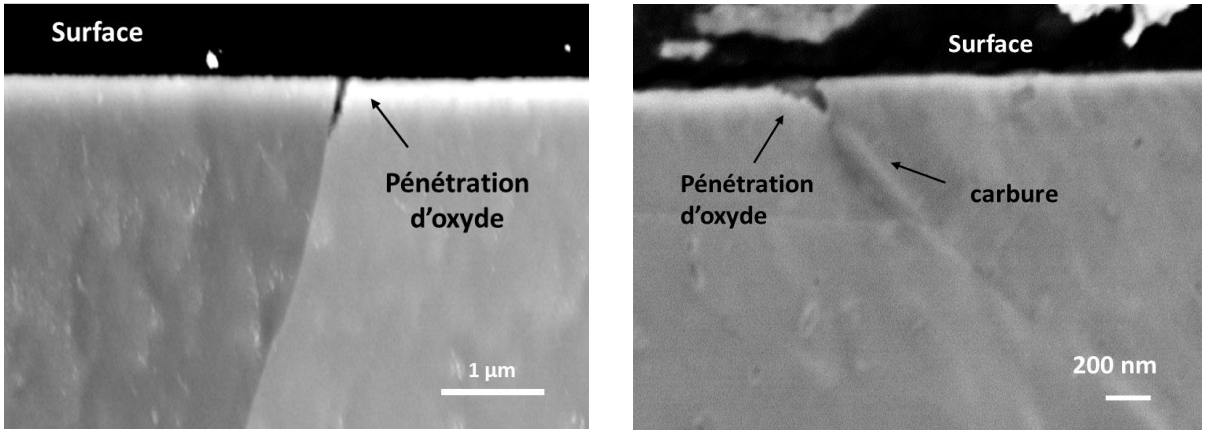


Figure 81 – Matériau B369, observation MEB de la surface oxydée après 100 h d'exposition à 325°C (a) DH= 3 mL H_2/ kg H_2O (repère : 1816 -28), (b) DH=20 mL H_2/ kg H_2O (repère : 1816 -21), (c) DH=30 mL H_2/ kg H_2O (repère : 1816 -24) et (d) DH=60 mL H_2/ kg H_2O (repère : 1816 -27)

3.1.2. Observations au MEB de coupes transverses

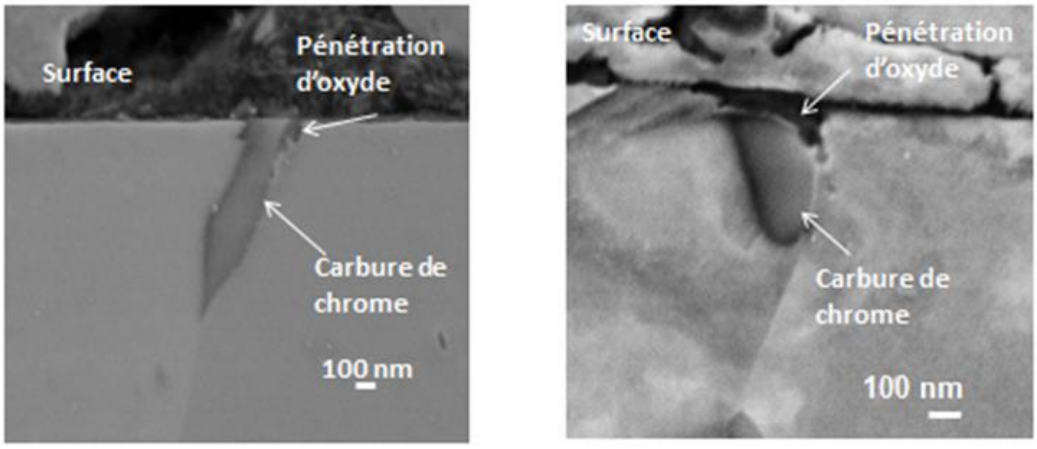
Des observations MEB ont été également réalisées en coupe transverses pour les matériaux B369 (DH= 3 et 20 mL H_2/ kg H_2O), T265 (DH=3 et 20 mL H_2/ kg H_2O) et B356SA (DH=3 mL H_2/ kg H_2O) après oxydation en milieu primaire pendant 100 h.

Les profondeurs de pénétration d'oxyde ont été mesurées dans les joints de grains avec et sans carbures émergeants à la surface oxydée à 3 et 20 mL H_2/ kg H_2O (Figure 82 et Figure 83). Pour le matériau T265, 7 pénétrations d'oxyde ont été observées dans des joints de grains avec et sans carbures émergeants à la surface sur un total de 23 joints de grains inspectés. Pour sa part, le matériau B369 présente 45 pénétrations d'oxyde localisées dans des joints de grains sans carbure émergeant et 6 pénétrations d'oxyde dans des joints de grains avec carbure émergeant à la surface sur un total de 62 joints de grains inspectés. Enfin, pour le matériau B356SA, 12 pénétrations d'oxyde localisées dans des joints de grains sans carbures ont été observées sur un total de 39 joints de grains inspectés.



(a) (b)

Figure 82 - Pénétrations d'oxyde aux joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface observées après 100 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C en utilisant (a) 3 mL H_2/ kg H_2O (B356SA – repère : 1866-182) et (b) 20 mL H_2/ kg H_2O (B369 – repère : 1816-21)



(a) (b)

Figure 83 - Pénétrations d'oxyde aux joints de grains avec un carbure de chrome émergeant à la surface observées après 100 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C en utilisant (a) 3 mL H_2/ kg H_2O (T265- repère : 1866-20) et (b) 20 mL H_2/ kg H_2O (B369 – repère : 1816-21)

Les profondeurs moyennes de pénétrations d'oxyde à l'interface métal/carbure et aux joints de grains sont représentées (Figure 84 et Figure 85). Les profondeurs moyennes d'oxydation ont été représentées ainsi que les profondeurs maximales et minimales observées.

L'incertitude de mesure, sur la détermination de la profondeur de pénétration réalisée au MEB, a été estimée à ±20 nm (à partir de mesures répétitives effectuées sur 6 joints de grains et en réalisant 15 mesures pour chaque joint). D'après la Figure 84, lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, en l'absence de carbure émergeant en surface, la profondeur de pénétration d'oxyde diminue, ce qui sera également confirmé par les observations MET en coupe transverse. Les profondeurs maximales de pénétration sont observées pour un DH= 3 mL H_2/ kg H_2O. En prenant en compte tous les matériaux sans distinction pour cette teneur en hydrogène dissous, la profondeur de pénétration d'oxyde varie entre 76 et 400 nm avec une valeur moyenne de 170 nm ± 102 nm pour B356, une valeur moyenne de 135 nm ±130 nm pour T265 et une valeur moyenne de 219 nm ± 142 nm pour B356SA. La valeur maximale de pénétration d'oxyde correspond au matériau B356SA (400 nm).

A 20 mL H_2/ kg H_2O, les valeurs moyennes de la profondeur de pénétration obtenues au MEB sont égales à 81 nm ± 60 nm et 61 nm ± 40 nm, pour les alliages B369 et T265 respectivement. La valeur maximale de profondeur de pénétration d'oxyde correspond au matériau B369 (170 nm).

Les observations MEB révèlent également la présence de carbures intergranulaires émergeant à la surface. La Figure 85 représente la profondeur de pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Lorsqu'un carbure de chrome est présent à la surface, les pénétrations d'oxyde sont observées à l'interface métal/carbure. Pour le cas de DH=3 mL H_2/ kg H_2O, ces profondeurs de pénétration restent inférieures à des valeurs moyennes et maximales de pénétrations d'oxyde observées aux joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface.

Pour le matériau B369, la profondeur de pénétration d'oxyde moyenne à l'interface métal/carbure passe de 93 nm ± 87 nm à 78 nm ± 68 nm dès que la teneur en hydrogène dissous augmente de 3 à 20 mL H_2/ kg H_2O.

Elle varie de 81 nm ± 40 nm à 57 nm ± 33 nm pour le matériau T265. Dans les deux cas, la profondeur moyenne varie peu avec la teneur en hydrogène dissous. La pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure la plus profonde est d'environ 195 nm. Elle est observée pour une teneur en hydrogène dissous de 3 mL H_2/ kg H_2O sur le matériau B369.

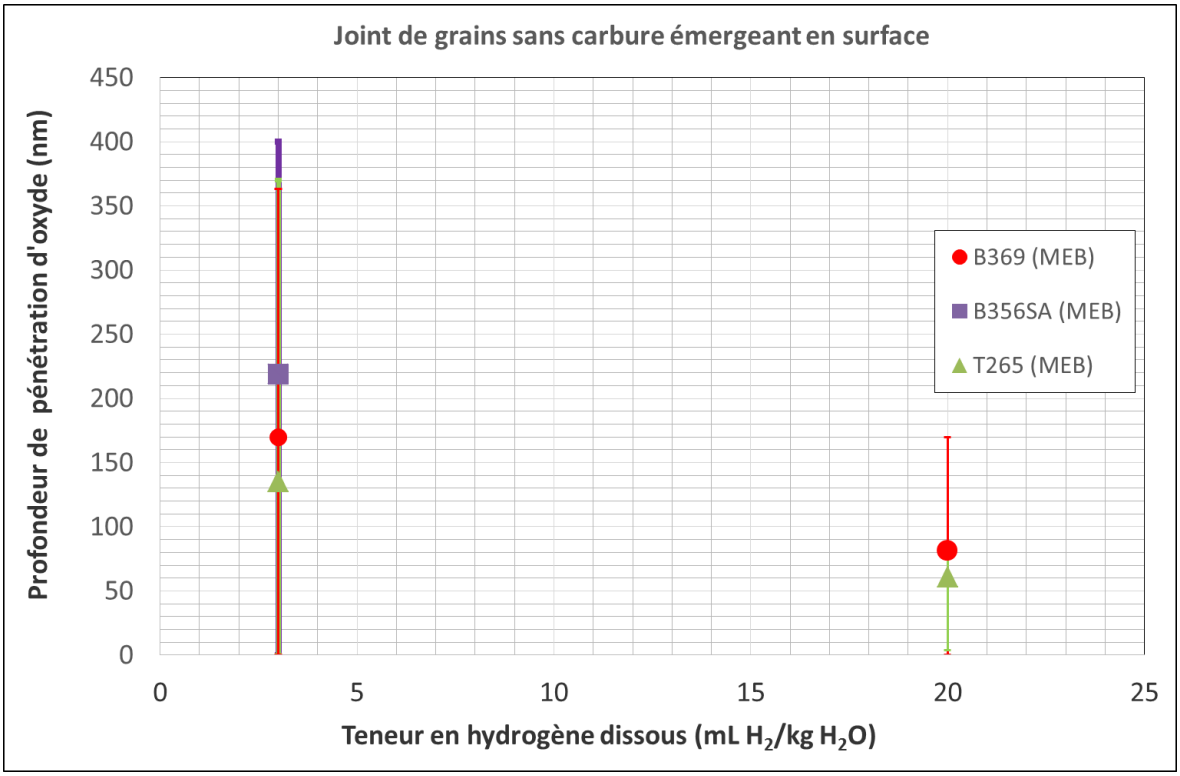


Figure 84 – Profondeurs moyennes de pénétrations d'oxyde observées dans les joints de grains sans carbure émergeant à la surface en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Les barres d'incertitude associées à chaque essai représentent les profondeurs maximales et minimales de pénétration d'oxyde

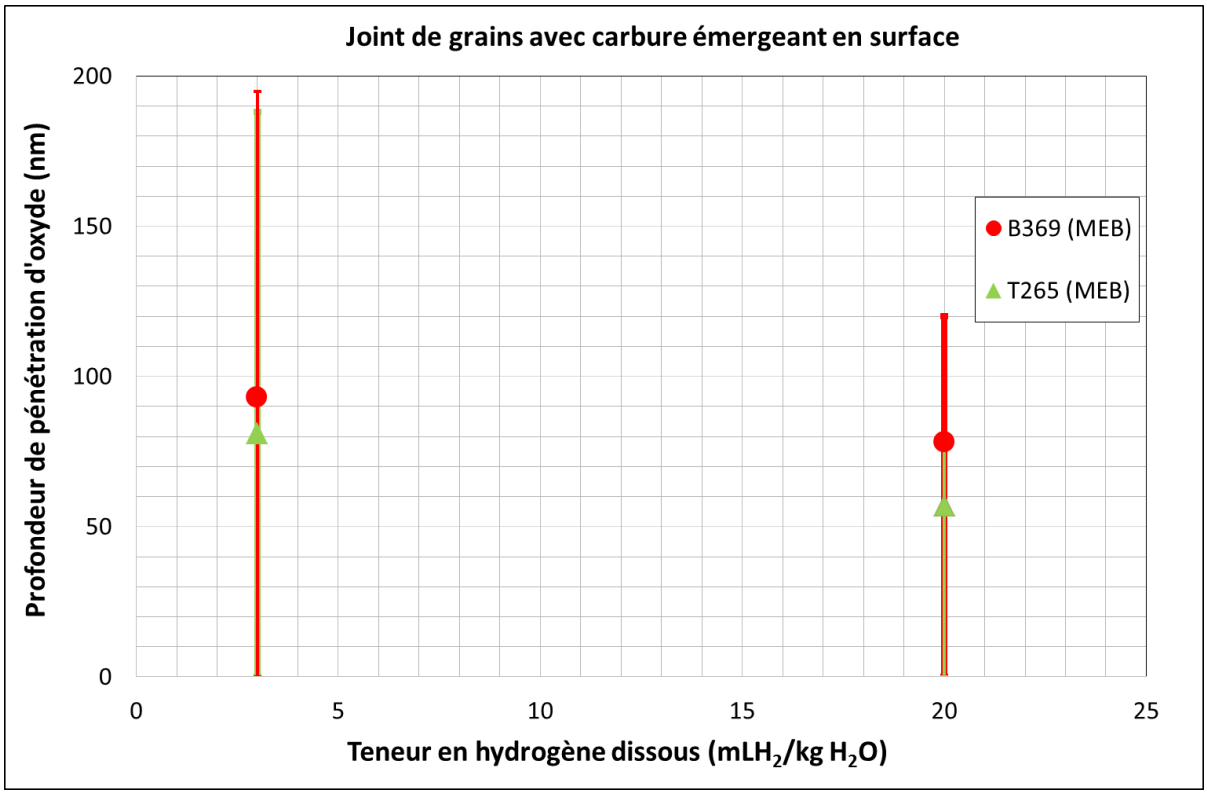
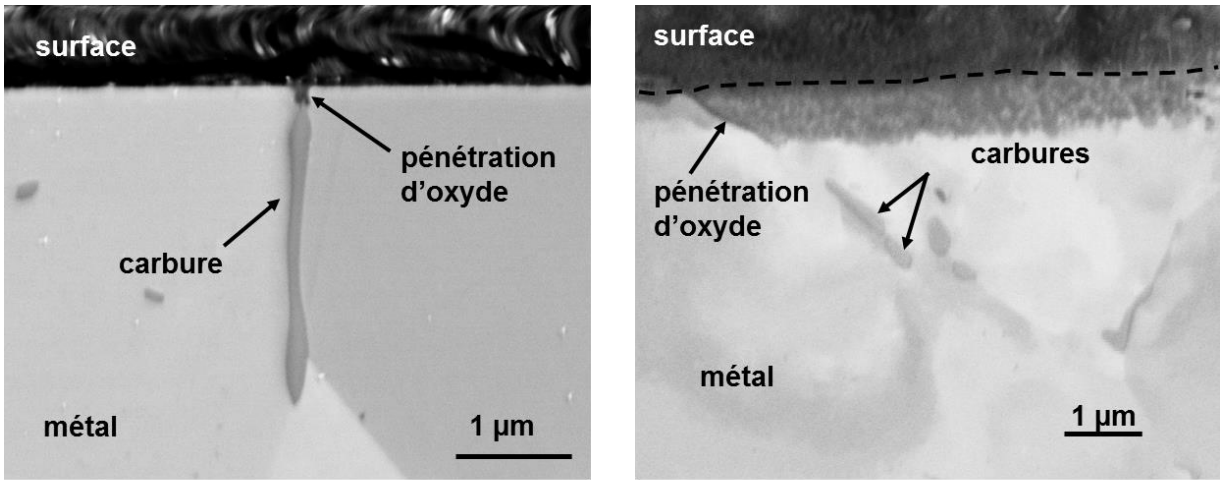


Figure 85 - Profondeurs moyennes de pénétrations d'oxyde observées à l'interface entre la matrice et un carbure intergranulaire émergeant à la surface en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Les barres d'incertitude associées à chaque essai représentent les profondeurs maximales et minimales de pénétration d'oxyde

Ces observations MEB montrent que pour des courtes durées d'oxydation (100 h) et pour une teneur en hydrogène dissous donnée, les valeurs moyennes des profondeurs d'oxydation (et des écart-types) le long de joints de grains sans carbure émergeant à la surface varient peu entre un matériau présentant une faible précipitation intergranulaire (cas du B356SA avec un GBC de 4%) et des matériaux présentant une précipitation intergranulaire plus importante (T265 avec un GBC 26% et B369 avec un GBC de 33%).

Pourtant, plusieurs configurations d'interaction oxyde / carbure sont mises en évidence par les observations MEB. Par exemple, il existe des cas où l'oxyde est arrêté à la surface du carbure sans pouvoir continuer sa progression le long du joint (Figure 86a). La distance la plus faible (proche de la surface) où la pénétration d'oxyde se voit arrêtée par un carbure est d'environ 140 nm. A l'inverse, pour la plus profonde des pénétrations d'oxyde observée (400 nm), aucun carbure de chrome n'a empêché la progression de l'oxyde (Figure 86b). De plus, la présence d'un carbure émergeant à la surface tend à conduire à des profondeurs d'oxydation plus faibles, en particulier pour DH=3 mL H_2/ kg H_2O et l'oxydation se produit à l'interface alliage / carbure. Par contre, dans aucun cas, le contournement total d'un carbure de chrome par la pénétration d'oxyde n'est observé.



(a) (b)

Figure 86 – Images MEB des pénétrations d'oxydes observées dans des joints de grains avec carbure représentant deux cas d'interaction oxyde/carbure (a) oxydation arrêtée à la surface du carbure (T265 – repère : 1866-20) et (b) pas d'interaction carbure/oxyde (B369 – repère : 1816-28) après 100 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O

Ces résultats mettent en évidence une interaction entre oxydation et carbure de chrome. Cependant, pour des temps courts d'oxydation, le taux de couverture des joints de grains ne semble pas jouer un rôle prépondérant.

3.1.3. Observations MET en coupe transverse

Les observations par MET ont été effectuées pour les plaquettes oxydées en utilisant des teneurs en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 mL H_2/ kg H_2O. Chaque lame mince prélevée contient 2 joints de grains fortement désorientés (désorientation entre 30° et 60°), l'un avec un carbure émergeant à la surface, l'autre sans carbure émergeant.

Tous les profils EDX ont été tracés sans prendre en compte l'oxygène dans la quantification. En effet, l'oxygène étant un élément léger, sa quantification est moins précise que celle des métaux de transition. La somme des teneurs des éléments étant égale à 100%, la moindre erreur sur sa quantification peut entrainer une erreur sur la quantification des éléments métalliques. Cette méthode permet d'obtenir des bons résultats sans artéfacts sur la quantification relative des éléments métalliques.

3.1.3.1. DH=3 mL H_2/ kg H_2O

La couche d'oxyde de surface présente une structure duplex constituée d'une couche interne d'une épaisseur d'environ 27 nm continue et qui contient du Ni et du Cr et une couche externe discontinue, composée de grosses cristallites (d'environ 750 nm) et de filaments (Figure 87).

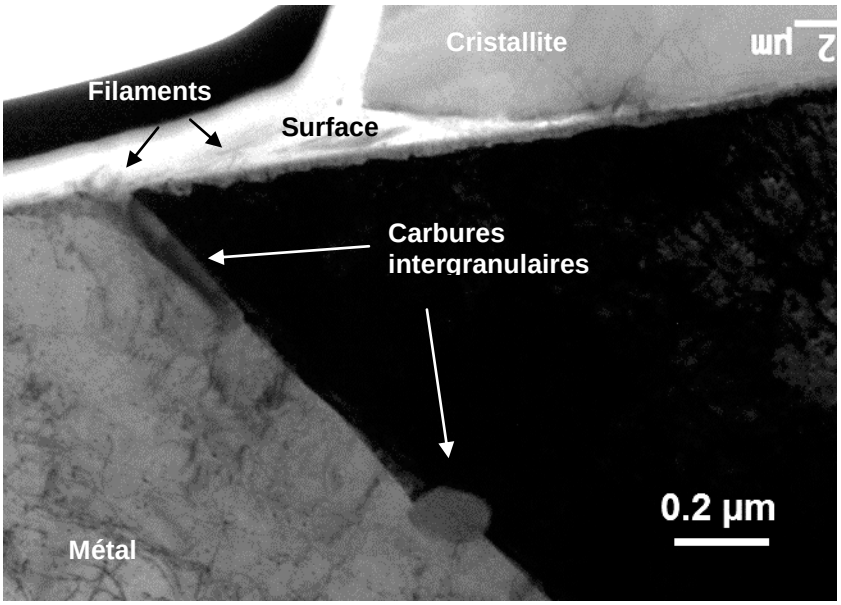
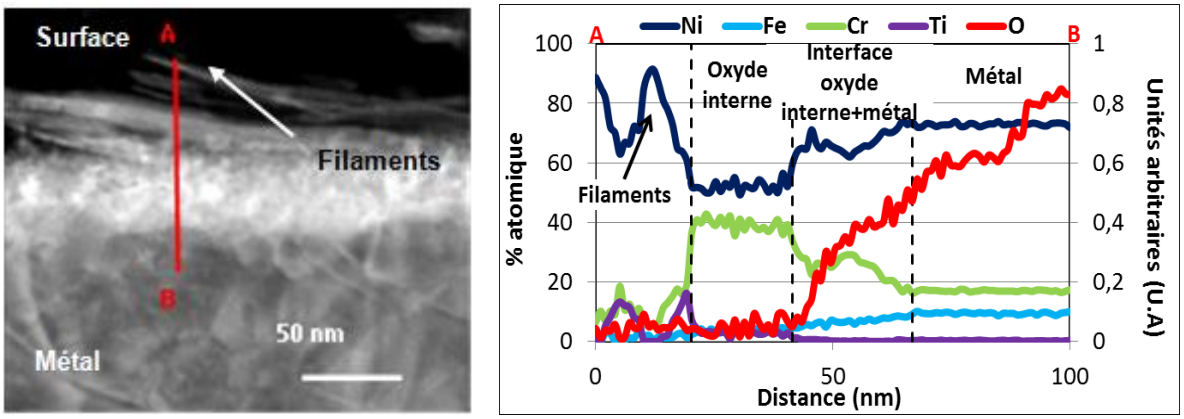


Figure 87 – Observation par MET (fond clair) de la couche d'oxyde externe formée à 325°C sur le matériau B369 (repère : 1816-28) en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O après 100 h en milieu primaire

Des analyses STEM-EDX révèlent que les filaments formés à la surface sont riches en Ni et en O (Figure 88). De plus, un pointé EDX réalisé sur une cristallite formée en surface montre qu'elle contient 20% at. Ti, 20% at. Ni et 60%at. O (Figure 88). Cet oxyde est identifié par diffraction électronique comme étant du $TiNiO_3$ (Figure 89).



(a) (b)

Figure 88- (a) Image STEM-HAADF des filaments observés sur la surface oxydée du matériau B369 (repère: 1816-28) et profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O

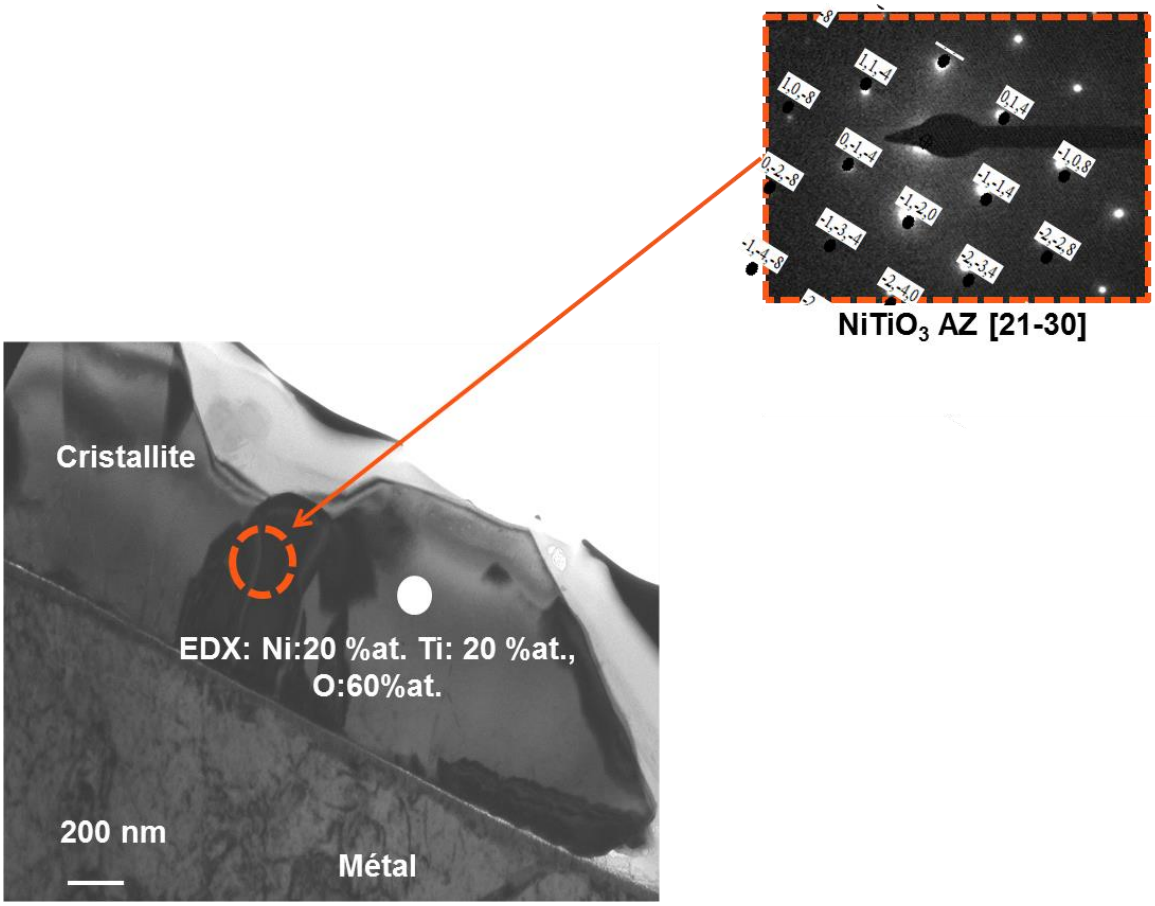


Figure 89 – Micrographie en fond clair et cliché de diffraction de la cristallite formée à la surface oxydée du matériau B369 (repère : 1816-28) après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O

La profondeur maximale de pénétration d'oxyde observée au joint de grains sans carbure émergeant à la surface est d'environ 75 nm. Des analyses en diffraction électronique montrent des anneaux concentriques qui révèlent que l'oxyde est composé de grains de taille nanométrique. Les distances interplanaires coïncident avec un oxyde de type spinelle ayant un paramètre de maille d'environ 8,68 Å (Figure 90). En plus, certains grains présentent une relation d'épitaxie cube-cube avec le métal. Cette pénétration semble être arrêtée (dans le plan d'observation) par la présence d'un carbure de chrome intergranulaire, identifié comme étant du $Cr_{23}C_6$ et en relation d'orientation avec l'un des grains adjacents. Ceci tend à montrer que la présence d'un carbure de chrome peut ralentir la progression de la pénétration d'oxyde.

De plus, un profil EDX réalisé dans la pénétration d'oxyde montre qu'elle est riche en Cr et en Ni (Figure 91).

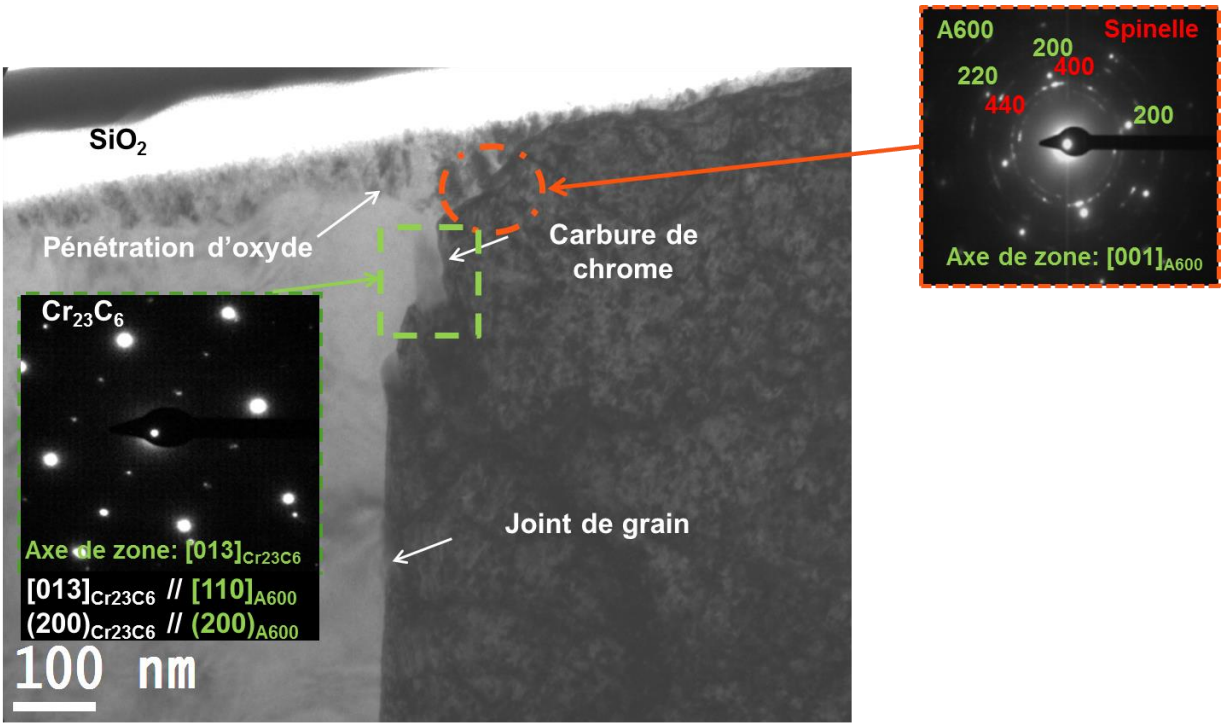
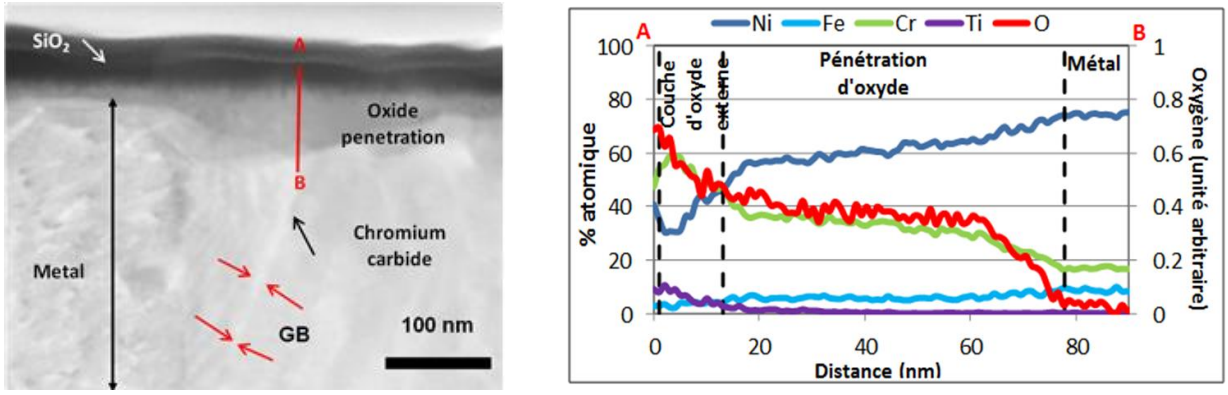


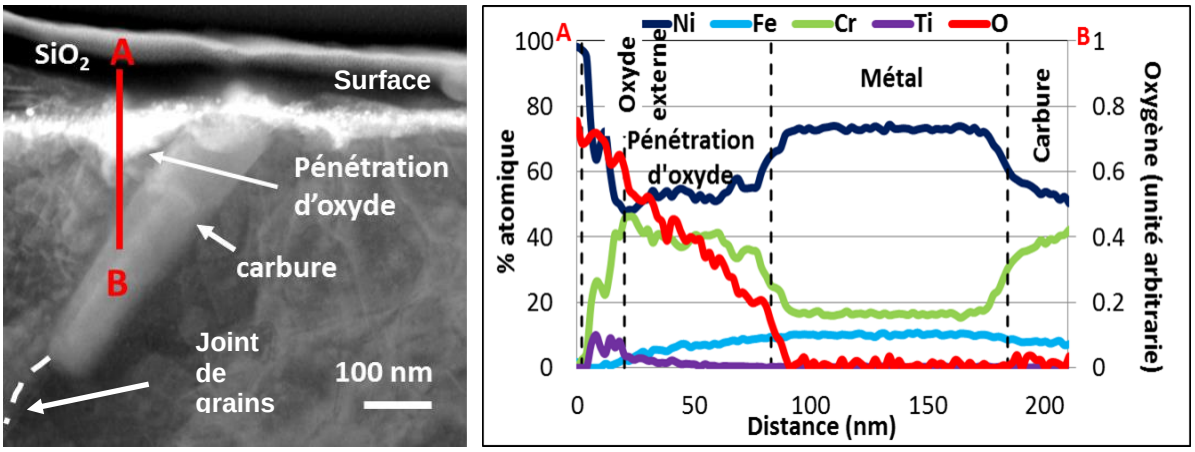
Figure 90 – Micrographie en fond clair d'un joint de grains sans carbure de chrome émergeant en surface et cliché de diffraction de la pénétration intergranulaire d'oxyde observée sur le matériau B369 (repère : 1816-28) après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O. Un carbure de chrome $Cr_{23}C_6$, en relation d'épitaxie avec la matrice, est observé plus loin dans le joint de grains



(a) (b)

Figure 91 – (a) Micrographie en mode STEM-HADDF de la pénétration intergranulaire d'oxyde observée sur le matériau B369 (repère: 1816-28) et (b) profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O

Le joint de grains qui contient un carbure de chrome émergeant à la surface présente une pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure ainsi qu'une oxydation préférentielle (présence de cristallites) en surface du carbure. La profondeur de cette pénétration est d'environ 60 nm. Un profil EDX réalisé le long de cette dernière montre qu'elle est riche en chrome et contient également du nickel (Figure 92).



(a) (b)

Figure 92 – (a) Micrographie en mode STEM-HADDF de la pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure observée sur le matériau B369 (repère : 1816-28) et (b) son profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O

3.1.3.2. DH=30 mL H_2/ kg H_2O

La couche d'oxyde présente une structure duplex avec la couche externe composée de petites cristallites (d'une taille d'environ 50 nm) reparties de manière non homogène sur la surface oxydée (Figure 93) et une couche interne fine et continue. Des analyses EDX révèlent que ces cristallites contiennent Ni, Cr, O et Ti (Figure 94). Ceci est confirmé par des cartographies en énergie filtrée (mode EFTEM) (Annexe -Figure 223)

La couche d'oxyde interne contient du nickel et du chrome et son épaisseur est d'environ 10 nm.

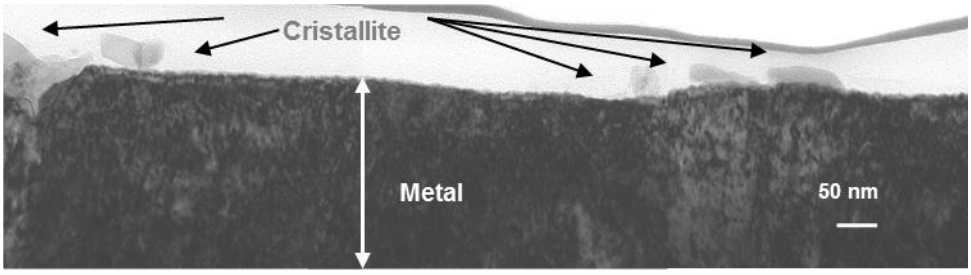
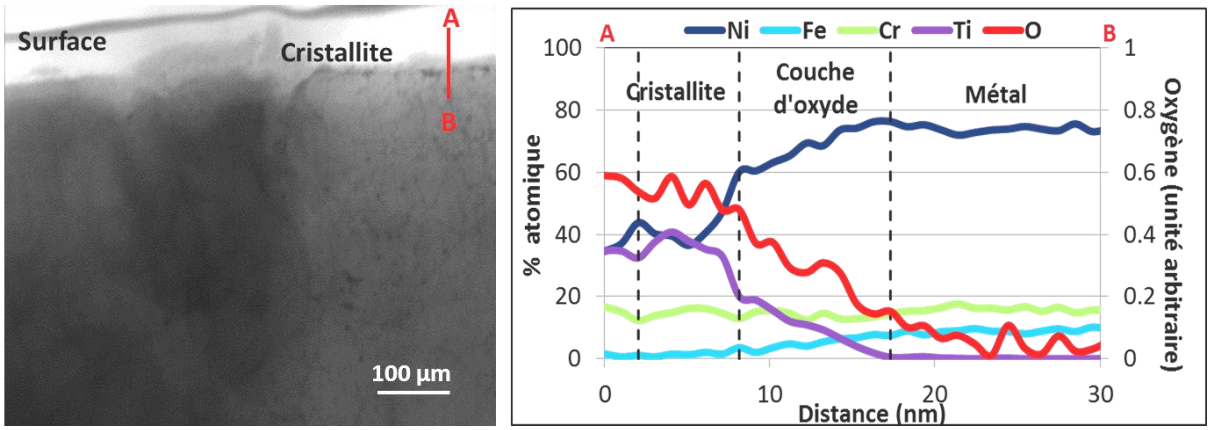


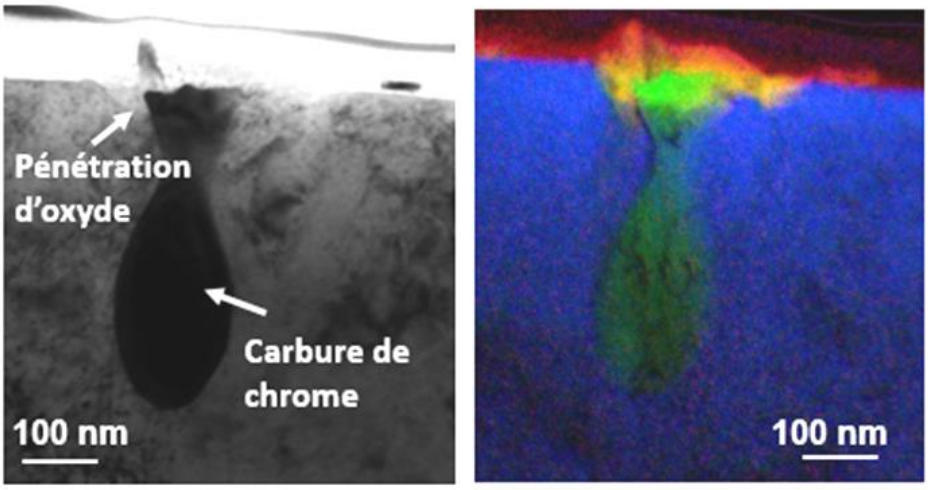
Figure 93 - Micrographie MET en fond clair des oxydes formés sur la surface du matériau B369 (repère : 1816-24) après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 30 mL H_2/ kg H_2O



(a) (b)

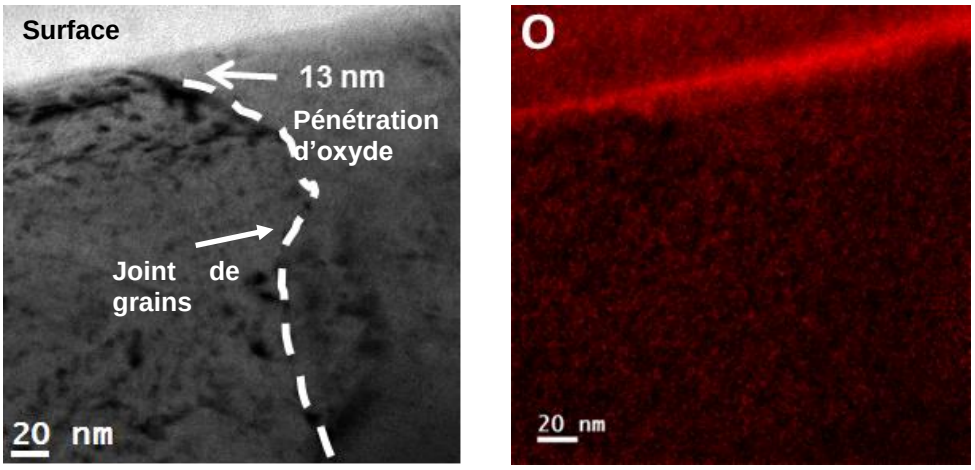
Figure 94 – (a) Micrographie en mode STEM-HADDF d'une cristallite en surface du matériau B369 (repère : 1816-24) et (b) profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 30 mL H_2/ kg H_2O

Deux pénétrations d'oxyde ont été observées : une dans un joint de grains présentant un carbure émergeant à la surface (Figure 95) et la seconde dans un joint de grains sans carbure émergeant à la surface (Figure 96). Les profondeurs de pénétration d'oxyde sont de 65 nm et 13 nm, respectivement.



(a) (b)

Figure 95 – (a) Micrographie MET en fond clair d'un joint de grains présentant un carbure de chrome émergeant à la surface d'un échantillon oxydé (B369 - repère : 1816-24) pendant 100 h avec une teneur en hydrogène dissous de 30 mL H_2O/kg H_2O à 325°C, (b) superposition des cartographies EFTEM de l'oxygène en rouge, du chrome en vert et du nickel en bleu

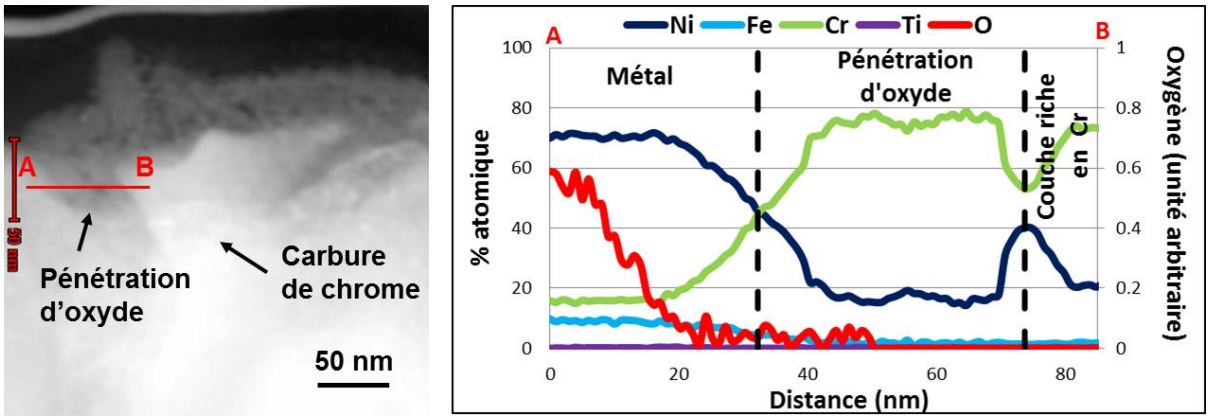


(a) (b)

Figure 96 - (a) Micrographie MET filtrée sur le pic sans perte d'énergie d'un joint de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface d'un échantillon oxydé (B369 - repère : 1816-24) pendant 100 h avec une teneur en hydrogène dissous de 30 mL H_2O/kg H_2O, (b) cartographie EFTEM de O en rouge

Un pointé EDX effectué sur la cristallite formée à la surface du carbure de la Figure 95, conduit a une composition atomique de 33% Ti, 37% Cr, 30% Ni. Des analyses en diffraction électronique (Annexe - Figure 224) permettent d'identifier la nature du carbure émergeant à la surface comme étant du Cr_7C_3 (axe de zone [-1100]).

La Figure 97a et Figure 97b représente un profil EDX réalisé dans la pénétration d'oxyde. Elle contient principalement du chrome ce qui confirme les résultats des cartographies EFTEM (Figure 95).



(a) (b)

Figure 97 –Micrographie STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure formée sur le matériau B369 (repère : 1816-24) et (b) profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 30 mL H_2/ kg H_2O

Des images en haute résolution (HRTEM) réalisées pour analyser la structure cristalline de l'oxyde formé à l'interface métal/carbure révèlent la présence de Cr_2O_3 (Annexe -Figure 225). De plus, par rapport à la couche d'oxyde externe, des images en HRTEM combinées avec l'analyse des transformées de Fourier (FT) montrent que les cristallites formées à la surface ont une structure hexagonale. En combinant ces résultats avec des analyses EDX, nous identifions ces cristallites comme étant du $(Ni,Ti,Cr)_2O_3$ (Annexe - Figure 225).

3.1.3.3. DH=60 mL H_2/ kg H_2O

La couche d'oxyde formée en surface après oxydation en milieu primaire avec 60 mL H_2/kg H_2O présente également une structure duplex avec une couche d'oxyde externe constituée de cristallites d'une taille comprise entre 10 et 40 nm et une couche d'oxyde interne continue dont l'épaisseur est d'environ 4nm et riche en Cr (Figure 98).

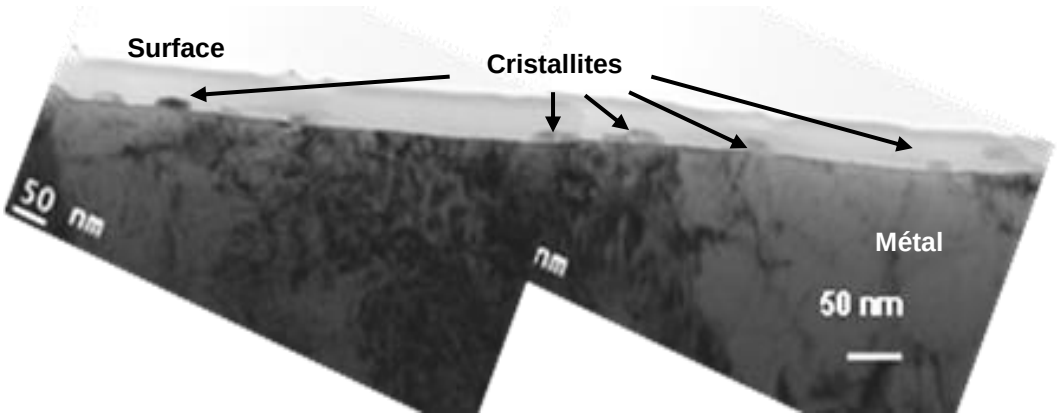
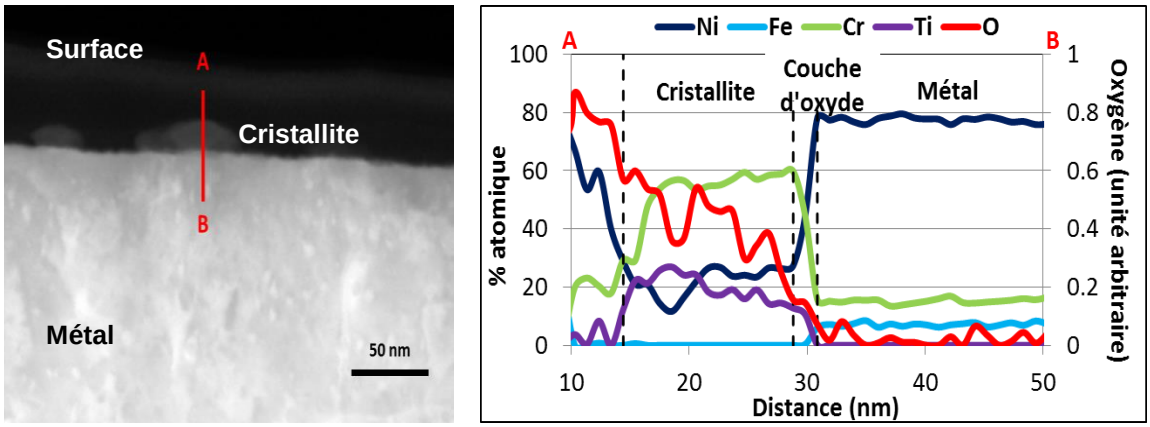


Figure 98 - Micrographies en fond clair des oxydes formés en surface du matériau B369 (repère : 1816-27) après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/ kg H_2O

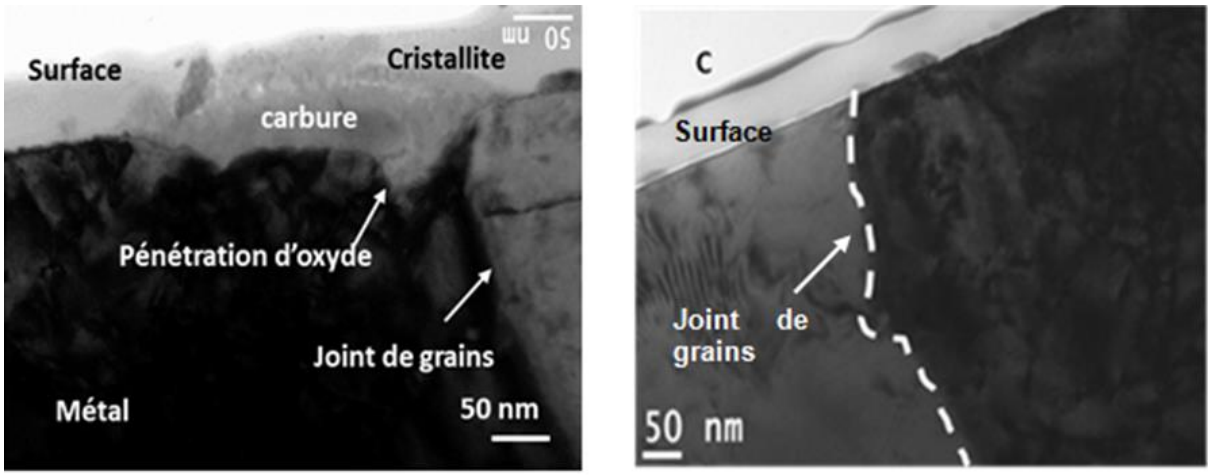


(a) (b)

Figure 99 – (a) Micrographie STEM-HAADF d'une cristallite sur la surface du matériau B369 (repère : 1816-27) et (b) profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/ kg H_2O

Un profil EDX réalisé sur la couché d'oxyde en surface montre que la cristallite est riche en Ni, Cr et Ti (Figure 99). La couche d'oxyde interne est très fine (quelques nm) et sa composition ne peut être déterminée à partir du profil EDX.

La lame mince contient deux joints de grains, l'un avec un carbure émergeant à la surface et l'autre sans carbure émergeant à la surface (Figure 100). Seul le joint de grains avec un carbure à la surface présente une pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure d'environ 60 nm (Figure 100a) avec une oxydation préférentielle (présence des cristallites à la surface du carbure). L'autre joint de grains ne semble pas être affecté par l'oxydation. Aucune pénétration préférentielle d'oxyde n'a été détectée (Figure 100b).



(a) (b)

Figure 100 – Micrographies en fond clair (a) du joint de grains avec un carbure émergeant à la surface et (b) du joint de grains sans carbure de chrome émergeant observé sur le matériau B369 (repère : 1816-27) après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/ kg H_2O

La Figure 101 représente un profil EDX réalisé le long de la pénétration d'oxyde. La composition chimique est homogène sur toute la profondeur de la pénétration. Elle contient très majoritairement du chrome ce qui confirme les résultats des cartographies EFTEM (Annexe -Figure 226) et très peu de nickel. Une différence très nette de composition est observée entre la couche interne et la couche externe (qui se traduit par le pic de Ti).

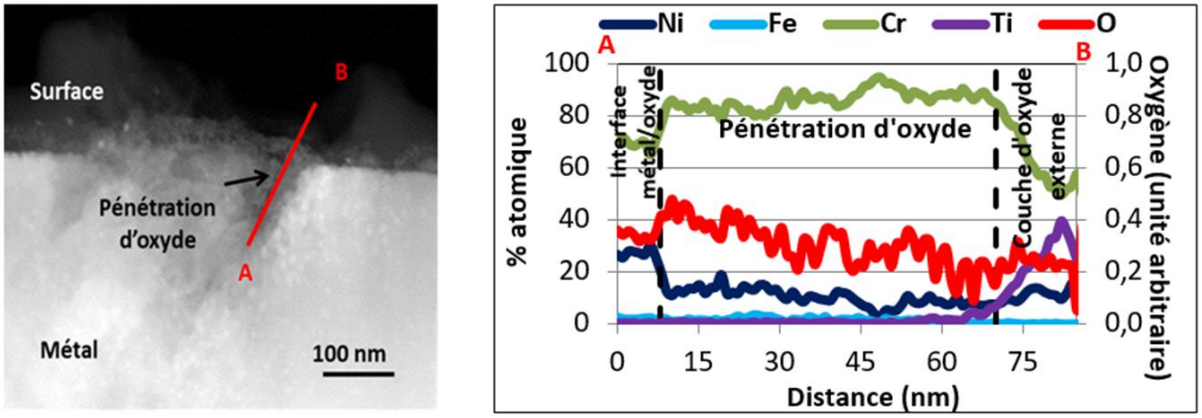


Figure 101 – (a) Micrographie STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde à l'interface métal/carbure observée sur le matériau B369 (repère: 1816-27) et (b) son profil EDX associé après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/ kg H_2O

Les analyses en haute résolution (HRTEM) réalisées pour analyser l'oxyde formé dans la pénétration à l'interface métal/carbure et sur la surface du carbure révèlent la présence de Cr_2O_3 (Annexe - Figure 227).

3.1.4. Discussion

Effet de l'hydrogène dissous sur la nature de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 600

Les observations MEB et MET réalisées sur des échantillons qui ont subi une oxydation de courte durée montrent que la morphologie de la couche d'oxyde externe varie avec la teneur en hydrogène dissous comme l'ont déjà indiqué divers auteurs [CARON00, DOZAKI10, CASSAGNE97, SOUSTELLE99, NAKAGAWA03].

Pour 3 mL H_2/kg H_2O, la surface présente de grosses cristallites (de l'ordre du micromètre) et des filaments répartis uniformément sur toute la surface. Pour 30 et 60 mL H_2/kg H_2O, des petites cristallites (d'environ 100 nm) sont réparties de manière non homogène sur la surface oxydée ce qui pourrait suggérer une influence de l'orientation cristalline du substrat. La forme et la taille de ces cristallites sont différentes de celles observées en surface du coupon oxydé avec 3 mL H_2/kg H_2O.

Quelles que soient les conditions d'oxydation, les cristallites contiennent du titane. Par contre les teneurs en Ni et Cr varient en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Les compositions atomiques sont : 50%Ni et 50%Ti pour un DH= 3 mL H_2/kg H_2O ; 30%Ni, 33% Ti et 37% Cr pour DH=30 mL H_2/kg H_2O et 24%Ni, 19%Ti et 57%Cr pour DH=60 mL H_2/kg H_2O. Le fait que les cristallites contiennent du titane suggère qu'elles proviennent pour partie d'un phénomène de redéposition/précipitation d'ions dissous dans le milieu primaire et issues à la fois de la boucle en titane et du matériau. Le fait que le rapport Ni/Cr diminue dans les cristallites lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente peut être dû à des taux variables de dissolution des composants de l'alliage dans l'eau primaire en fonction des conditions d'oxydation imposées.

Par ailleurs, nous pouvons constater que les cristallites sont riches en Ni et en Cr lorsqu'elles ont été formées en dehors du domaine de stabilité du NiO tandis que les filaments et cristallites ne contiennent pas de Cr lorsqu'ils ont été formés dans la région de stabilité du NiO. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Terachi et al [TERACHI03]. Ces auteurs ont constaté qu'à une température de 320°C, les oxydes formés dans le domaine de stabilité du NiO sont riches en Ni alors que les oxydes formés à la surface en dehors du domaine de stabilité de NiO sont de type spinelle et riches en Fe, Cr et Ni.

De plus, l'épaisseur de la couche interne d'oxyde diminue lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente. Terachi et al. [TERACHI03, NAKAGAWA03], justifient cette affirmation par le fait que l'oxyde de nickel formé à la surface est stable aux faibles quantités d'hydrogène. Pour sa part, Loucif [LOUCIF13] a étudié les propriétés semi-conductrices de l'oxyde à partir des essais d'oxydation en milieu primaire (1200 ppm B et 2 ppm Li) à 325°C pendant 500h en utilisant différentes teneurs en hydrogène dissous dans un autoclave en titane sans circulation du milieu. Il a constaté que lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, la couche interne s'enrichit en chrome et passe d'un comportement semi-conducteur à un comportement isolant ce qui augmente sa propriété de couche protectrice. De plus, il montre que la couche interne d'oxyde présente une diminution de sa cinétique de croissance lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente ce qui contribue à la formation d'une couche d'oxyde très fine mais très protectrice. Par contre, quelle que soit la teneur en hydrogène dissous, la couche externe d'oxyde est toujours semi-conductrice donc non protectrice.

Effet de l'hydrogène sur l'oxydation intergranulaire

L'effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'oxydation intergranulaire a également été regardé. Deux types de pénétrations d'oxyde ont été observés : l'une formée au niveau des joints de grains et l'autre à l'interface entre le métal et un carbure intergranulaire émergeant à la surface. Une diminution des profondeurs de pénétration le long des joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface est observée lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente.

D'après la Figure 102, les observations MET et MEB sont cohérentes : lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, la profondeur de pénétration d'oxyde diminue.

Les profondeurs d'oxydation mesurées au MET pour 3 mL H_2/kg H_2O semblent être inférieures à

celles mesurées au MEB. Ceci est cohérent avec le fait que, la résolution accessible au MEB est telle qu'il est difficile de dissocier les plus petites pénétrations localisées au joint de grains (< 50 nm) de la couche interne. Les profondeurs d'oxydation intergranulaire moyennes mesurées au MEB sont donc probablement sous-estimées par rapport aux mesures effectuées par MET. En effet, des joints identifiés comme non oxydés au MEB sont susceptibles de présenter, en réalité, des pénétrations d'oxyde.

Pour une teneur en H_2 de 3 mL H_2/kg H_2O, des observations faites au MET montrent que la pénétration d'oxyde intergranulaire semble être arrêtée par la présence d'un carbure de chrome intergranulaire.

De plus, les analyses au MEB et au MET (section 3.1 de ce chapitre) révèlent le rôle spécifique des carbures intergranulaires émergeants à la surface. Quelle que soit la teneur en hydrogène dissous, des pénétrations d'oxydes sont en effet observées à l'interface alliage/carbure ainsi qu'une oxydation préférentielle en surface du carbure (présence de cristallites).

La Figure 103 représente la profondeur de pénétrations d'oxyde à l'interface métal/carbure en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Nous pouvons à nouveau constater que, statistiquement, les mesures de profondeur réalisées au MEB sont supérieures à celles observées au MET, en particulier pour 3 mL H_2/ kg H_2O. Les observations MET montrent que la profondeur de pénétration d'oxyde à l'interface alliage/carbure ne semble pas être affectée par la teneur en hydrogène dissous contrairement aux profondeurs d'oxydation intergranulaire observées aux joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface. Une tendance similaire est observée au MEB pour le matériau repéré B369.

Pour le matériau B369, la profondeur de pénétration d'oxyde moyenne mesurée au MEB varie de 93 nm ± 87 nm à 78 nm ± 68 nm dès que la teneur en hydrogène dissous augmente de 3 à 20 mL H_2/kg H_2O. Ceci confirme la tendance presque constante observée à partir des analyses MET. De plus, les pénétrations d'oxyde à l'interface alliage/carbure tout comme la couche d'oxyde en surface du carbure sont riches en chrome et sont identifiées comme contenant du Cr_2O_3.

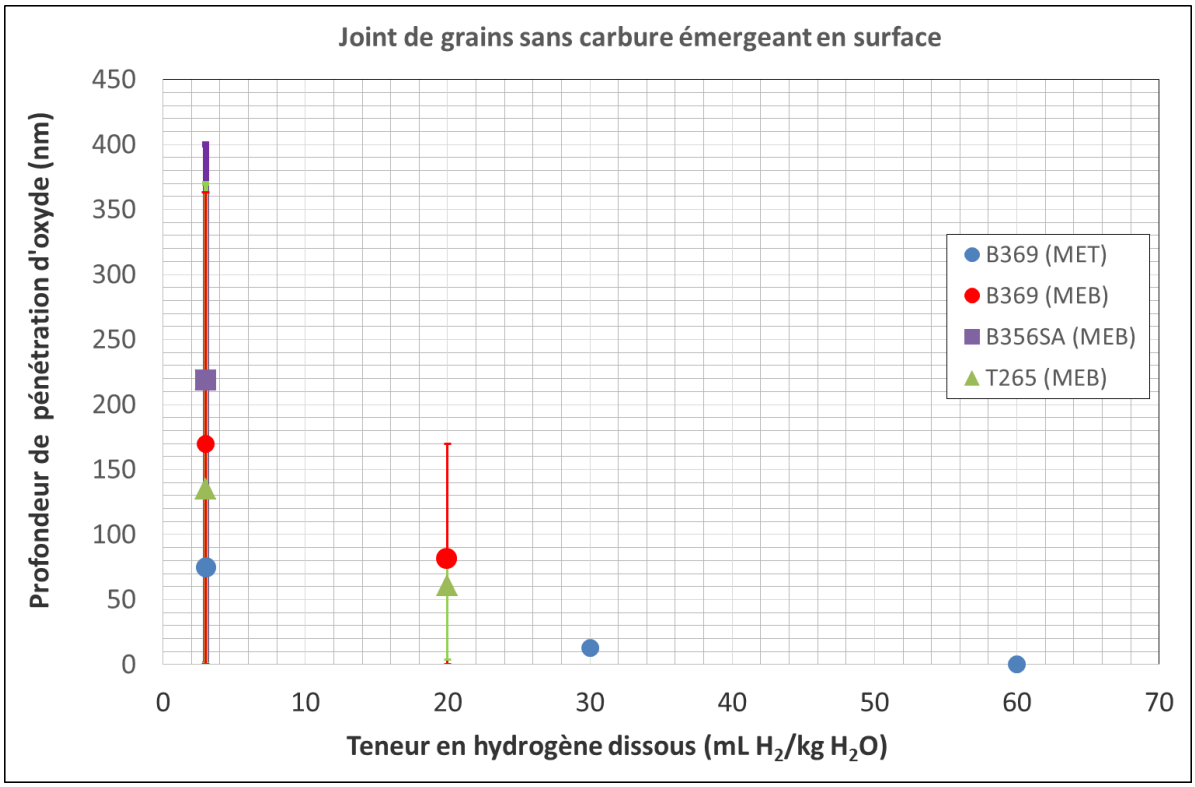


Figure 102 – Profondeurs de pénétration d'oxyde observées dans les joints de grains sans carbure émergeant à la surface en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Les barres d'erreur associées à chaque essai représentent les profondeurs maximales et minimales de pénétration d'oxyde.

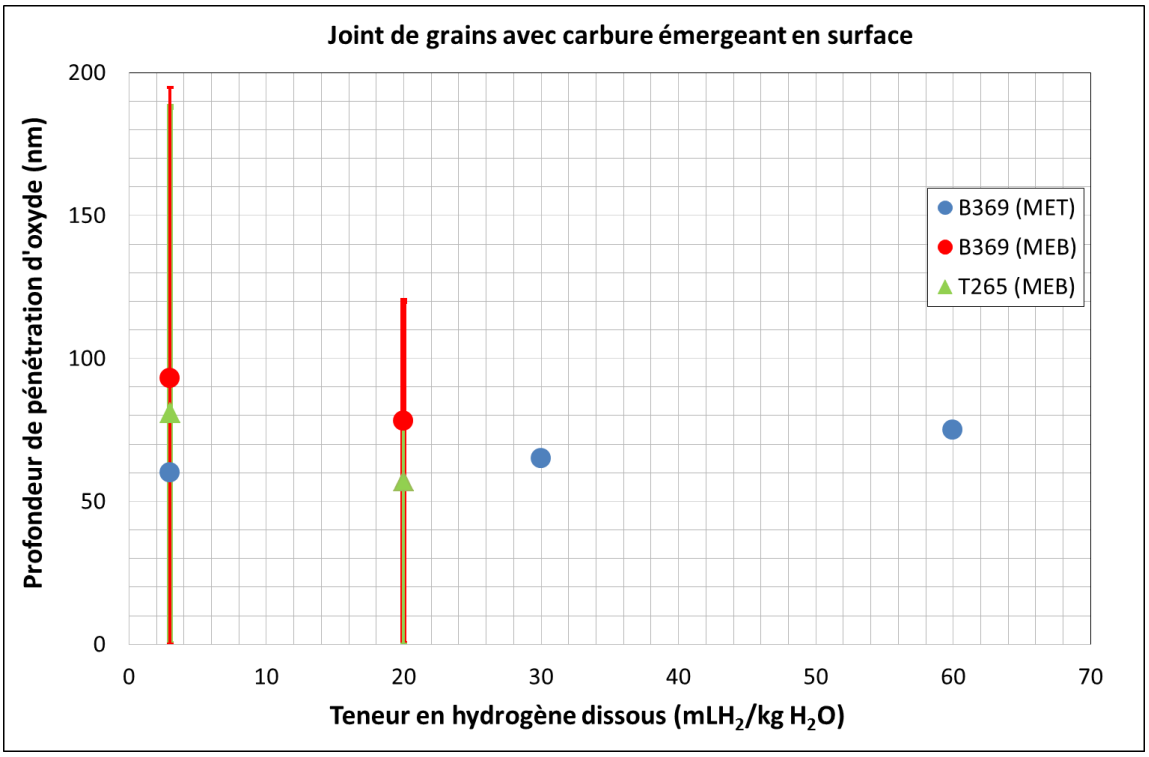


Figure 103 – Profondeurs de pénétration d'oxyde observées dans les joints de grains avec un carbure émergeant à la surface en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Les barres d'erreur associées à chaque essai représentent les profondeurs maximales et minimales de pénétration d'oxyde.

Réaliser des mesures de pénétrations d'oxydation à partir de ces deux techniques (MEB et MET) a permis de montrer la cohérence entre les mesures de profondeur d'oxydation réalisées au MEB et au MET. Les mesures réalisées au MET se trouvent dans la dispersion des mesures réalisées au MEB. L'intérêt de réaliser des mesures au MEB est d'accroitre la base de données (et donc d'augmenter la statistique) et ainsi de donner de la robustesse aux conclusions tirées de ces analyses. Ceci qui permet de tendre vers une microscopie quantitative et de fournir les données nécessaires à l'identification des paramètres d'un modèle d'oxydation.

Effet de l'écart du potentiel Ni/NiO sur l'oxydation intergranulaire

La teneur en hydrogène dissous et la température définissent le potentiel électrochimique (EcP) par l'équation 3, proposée par Morton [MORTON01] et donnée précédemment dans le chapitre 1 (section 4.3). Elle est rappelée ci-dessous :

$$\Delta EcP = EcP - EcP_{Ni\,/\,NiO} = 1000 \times \frac{RT}{2F} \times Ln\left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{Ni\,/\,NiO}}\right)$$

où ΔEcP est l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO, R est la constante universelle des gaz parfaits = 8,314 J/(mol.K), F est la constante de Faraday = 96500 C/mol, T est la température absolue (K), $[H_2]_{test}$ correspond à la teneur en hydrogène dissous utilisée au cours de l'essai et $[H_2]_{Ni/NiO}$ correspond à la teneur en hydrogène dissous à l'équilibre Ni/NiO pour une température donnée.

A une température donnée, lorsque la teneur en hydrogène dissous varie, l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO évolue.

L'équation 3, nous permet donc de présenter les profondeurs de pénétration le long des joints de grains sans carbure émergeant en fonction du ΔEcP à 325°C (Figure 104). Les conditions d'essai ainsi que les profondeurs moyennes, maximales et minimales d'oxyde sont représentées.

Après 100 h d'oxydation à 325°C, les profondeurs d'oxydation le long des joints de grains sans carbure émergeant en surface diminuent lorsque les valeurs du ΔEcP augmentent.

Les pénétrations intergranulaires sont donc plus profondes pour un ΔEcP négatif par rapport à un ΔEcP positif. Des résultats similaires ont été trouvés sur l'alliage 82 pour des conditions d'oxydation identiques [WEHBI14]. De plus, ces résultats sont en accord avec les travaux de Rios [RIOS93] sur l'amorçage de l'alliage 600 à 360°C. En effet, Rios montre que le temps à l'amorçage de la CSC augmente lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente.

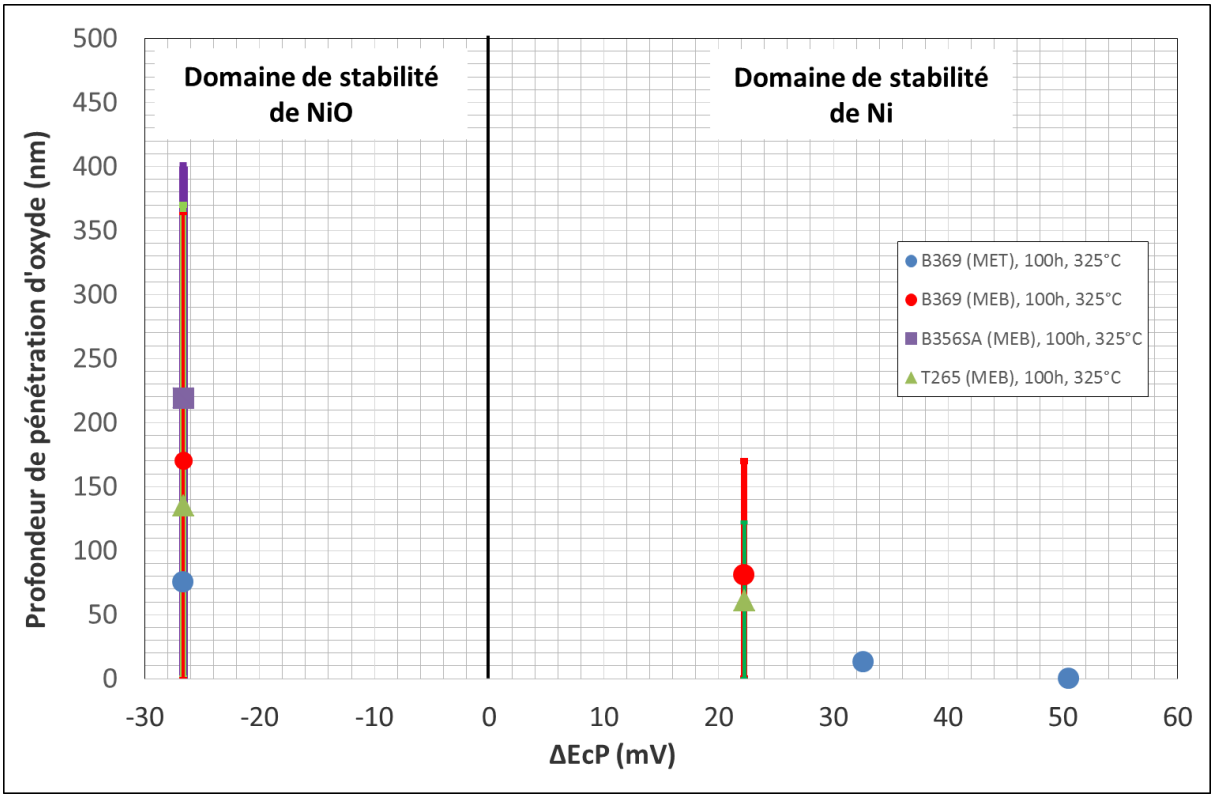


Figure 104 – Evolution de la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire le long de joints de grains sans carbure émergeant en fonction du ΔEcP. Les barres d'erreur associées à chaque essai représentent les profondeurs maximales et minimales des pénétrations d'oxyde.

3.2. Effet de la température

L'effet de la température sur la cinétique d'oxydation intergranulaire a été étudié sur des échantillons oxydés pendant 1000 h en milieu primaire avec une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/ kg H_2O. Trois températures différentes ont été utilisées : 290°C, 320°C et 360°C. Les essais effectués à 290°C et 320°C sont situés en dehors du domaine de stabilité de NiO alors que l'essai à 360°C est situé proche de l'équilibre Ni/NiO.

3.2.1. Observations au MEB de la surface oxydée

Des observations au MEB de la surface oxydée des échantillons provenant des matériaux T265, B356, B356SA et U589 ont été réalisées après 1000 h d'oxydation en milieu primaire à 20 mL H_2/ kg H_2O pour trois températures différentes : 290°C, 320°C et 360°C.

La Figure 105 présente les différentes morphologies de la couche d'oxyde externe pour les trois températures étudiées. Dans tous les cas, l'oxyde est constitué d'une couche d'oxyde interne continue et d'une couche externe discontinue. A 290°C, la couche d'oxyde externe est composée de cristallites facettées avec une taille d'environ 150 nm, réparties de manière non homogène sur la surface. Au contraire, à 320°C, la surface est couverte de bâtonnets d'environ 450 nm de longueur. A 360°C, deux types d'oxyde externe sont observés : des filaments riches en nickel et des cristaux facettés riches en nickel et en fer. Les cristallites et filaments ont une répartition homogène sur la surface de l'échantillon. La taille des cristallites est d'environ 4 µm et la longueur des filaments est d'environ 6 µm. Une analyse EDS effectuée sur une cristallite montre un rapport Ni/Fe de 0,5 qui peut suggérer la formation de $NiFe_2O_4$ (Figure 106).

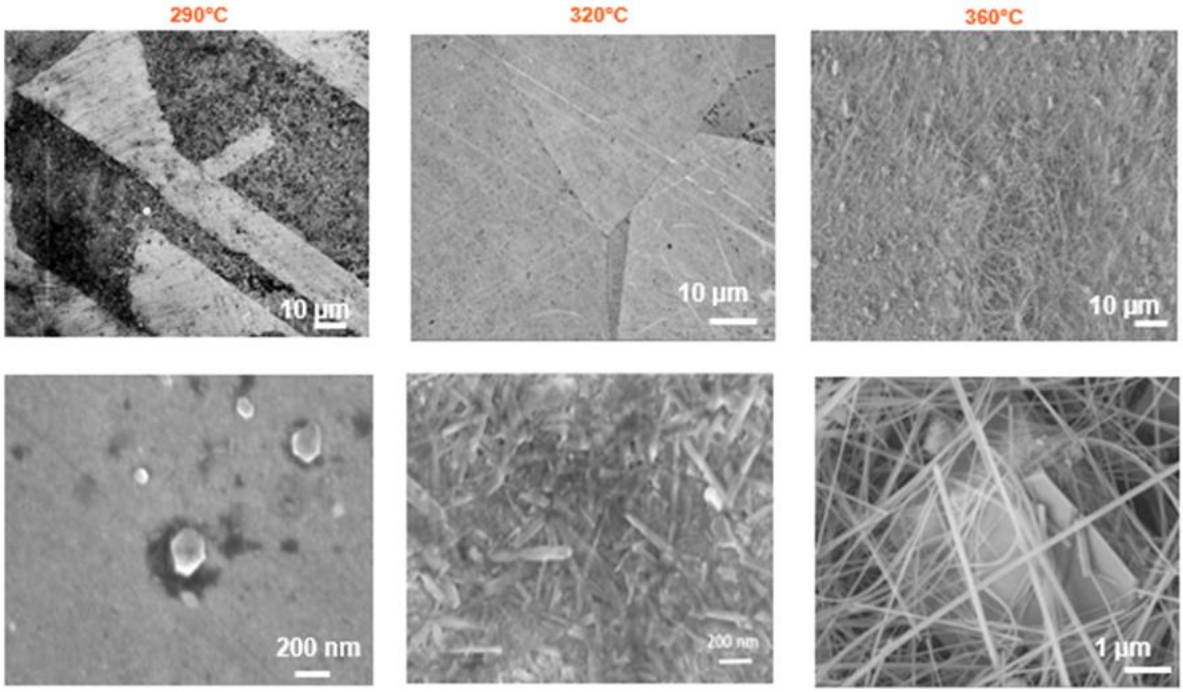
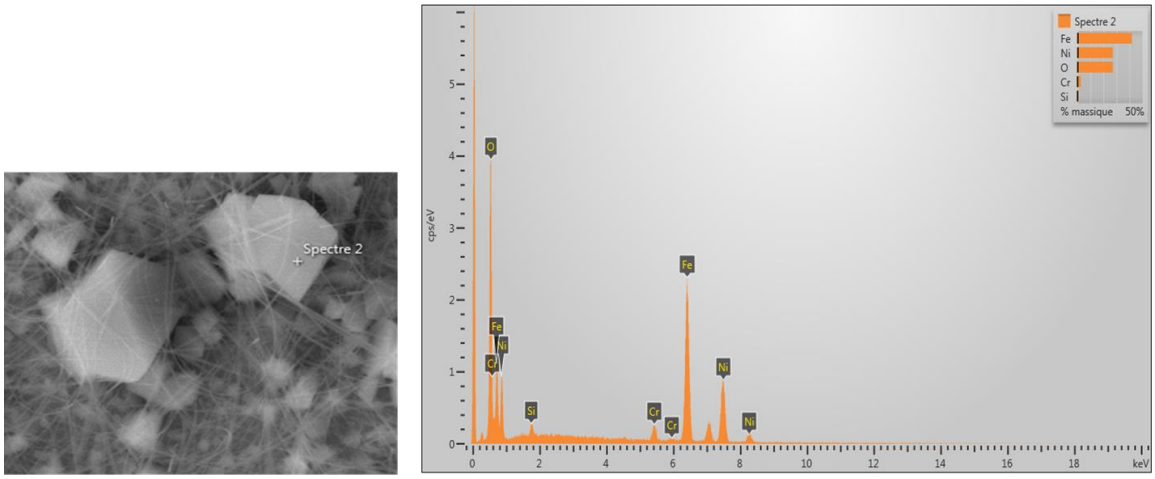


Figure 105 - Observations MEB de la couche d'oxyde formée en surface du matériau T265 (à 290°C et 360°C, repères : 1866-24 et 1866-18, respectivement), U589 (à 320°C, repère : 1866-187) après 1000 h en milieu primaire à 20 mL H_2/ kg H_2O à trois températures différentes

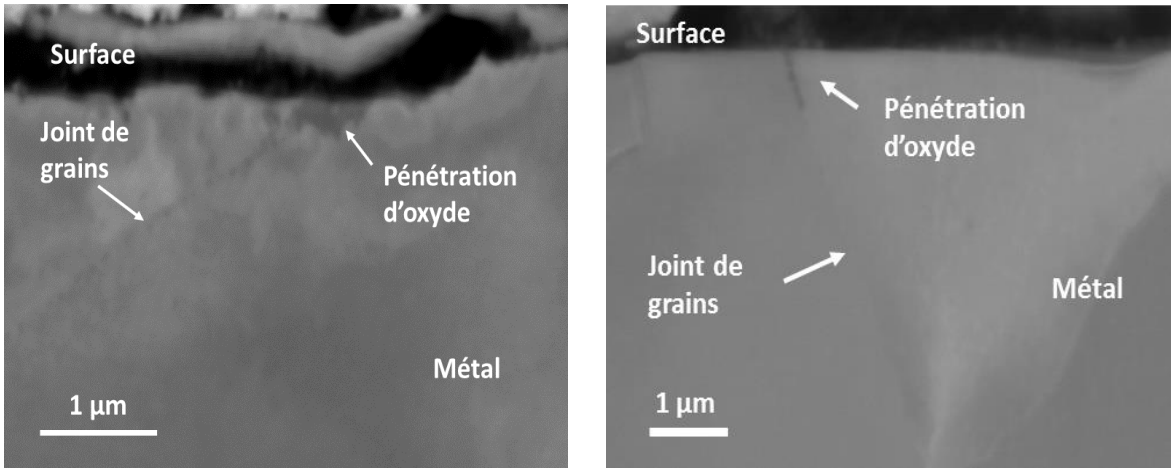


(a) (b)

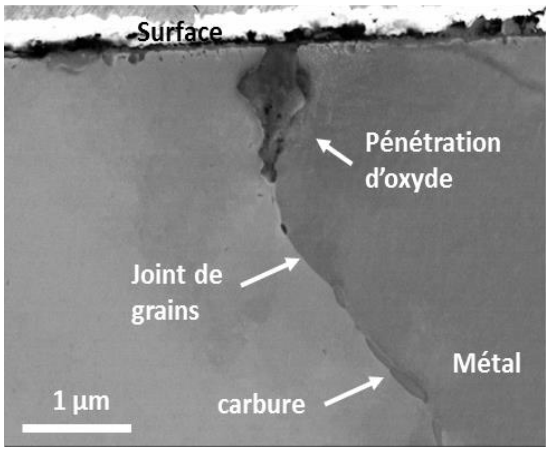
Figure 106 – (a) Image MEB d'une cristallite formée sur la surface oxydée du matériau T265 (repère: 1866-18) après 1000 h d'exposition au milieu primaire à 360°C en utilisant DH= 20 mL H_2/ kg H_2O et (b) spectre EDS associé

3.2.2. Observations MEB en coupe transverse

L'effet de la température sur l'oxydation intergranulaire a été évalué pour le matériau B356 (GBC = 58%) après 1000h d'oxydation en milieu primaire en présence de 20 mL H_2/ kg H_2O et en utilisant trois températures différentes : 290°C, 320°C et 360°C. Des coupes transverses des coupons oxydés ont été réalisées afin de mesurer au MEB les profondeurs de pénétrations d'oxyde. La Figure 107 représente des exemples de pénétrations d'oxyde intergranulaires formées après 1000h d'oxydation pour les trois températures d'essai.



(a) (b)



(c)

Figure 107 – Exemples de pénétrations d'oxyde intergranulaires observées au MEB dans le matériau B356 à (a) 290°C, (b) 320°C et 360°C après 1000 h d'oxydation en milieu primaire en utilisant une teneur en d'hydrogène dissous de 20 mL H2/ kg H2O

Les profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde ont été évaluées sur 42 joints de grains pour la température de 290°C, sur 52 joints de grains pour la température de 320°C et sur 57 joints de grains pour la température de 360°C.

Les distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde sont représentées sur la Figure 108 pour chaque température. Les valeurs moyennes de profondeurs d'oxydation intergranulaire et leurs écarts-types sont donnés sur la même figure.

Pour une température de 290°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 100 et 300 nm avec une profondeur moyenne de 200 ± 58 nm. Pour une température de 320°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 100 et 700 nm avec une profondeur moyenne de 328 ± 127 nm. Finalement pour une température de 360°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 200 et 1400 nm avec une profondeur moyenne de 722 ± 261 nm. Les profondeurs maximales de pénétrations d'oxyde intergranulaires sont : 286 nm pour 290°C, 700 nm pour 320°C et 1395 nm pour 360°C.

Nous pouvons constater que les valeurs des profondeurs de pénétration d'oxyde moyennes et maximales sont multipliées par 2 lorsque la température passe de 290°C à 320°C et de 320°C à 360°C. De plus, l'amplitude de la distribution augmente avec la température.

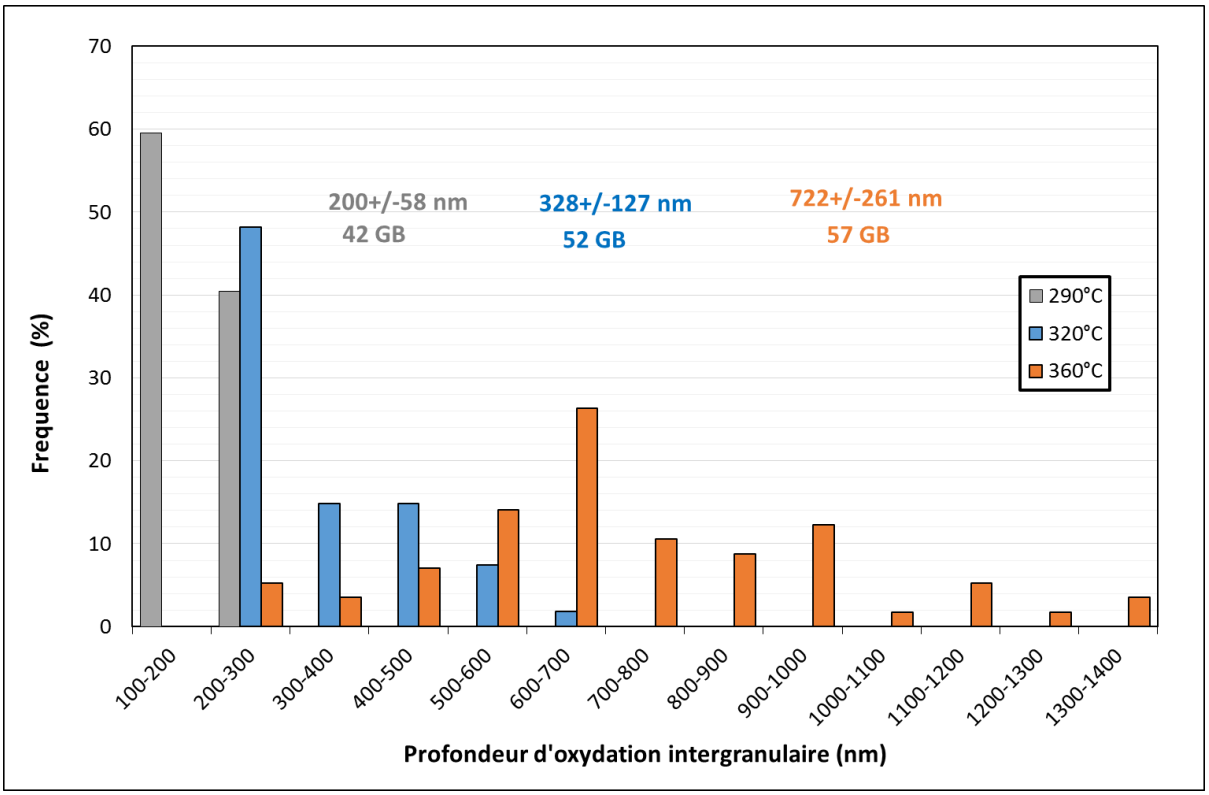


Figure 108 – Distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde évaluées au MEB pour le matériau B356 après 1000 h d'oxydation en utilisant une teneur d'hydrogène dissous de 20 mL H_2/ kg H_2O et pour trois températures différentes

La même analyse a été réalisée sur le matériau repéré T265 (GBC = 26%) pour deux températures différentes (320°C et 360°C).

Les profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde ont été évaluées sur 32 joints de grains pour la température de 320°C et sur 45 joints de grains pour la température de 360°C.

Les profondeurs maximales des pénétrations d'oxyde intergranulaire sont égales à 870 nm à 320°C et 1700 nm à 360°C. Les distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde sont représentées sur la Figure 109. Les valeurs moyennes et les écarts-type sont donnés sur la même figure.

Pour une température de 320°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 100 et 900 nm tandis que pour une température de 360°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 200 et 1700 nm. Les profondeurs moyennes et maximales de pénétrations intergranulaires d'oxydation pour le matériau T265 sont légèrement plus élevées que pour le matériau B365 mais restent toutefois dans le même ordre de grandeur.

De même que pour le matériau B356, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes et maximales sont multipliées par 2 lorsque la température augmente de 320°C à 360°C.

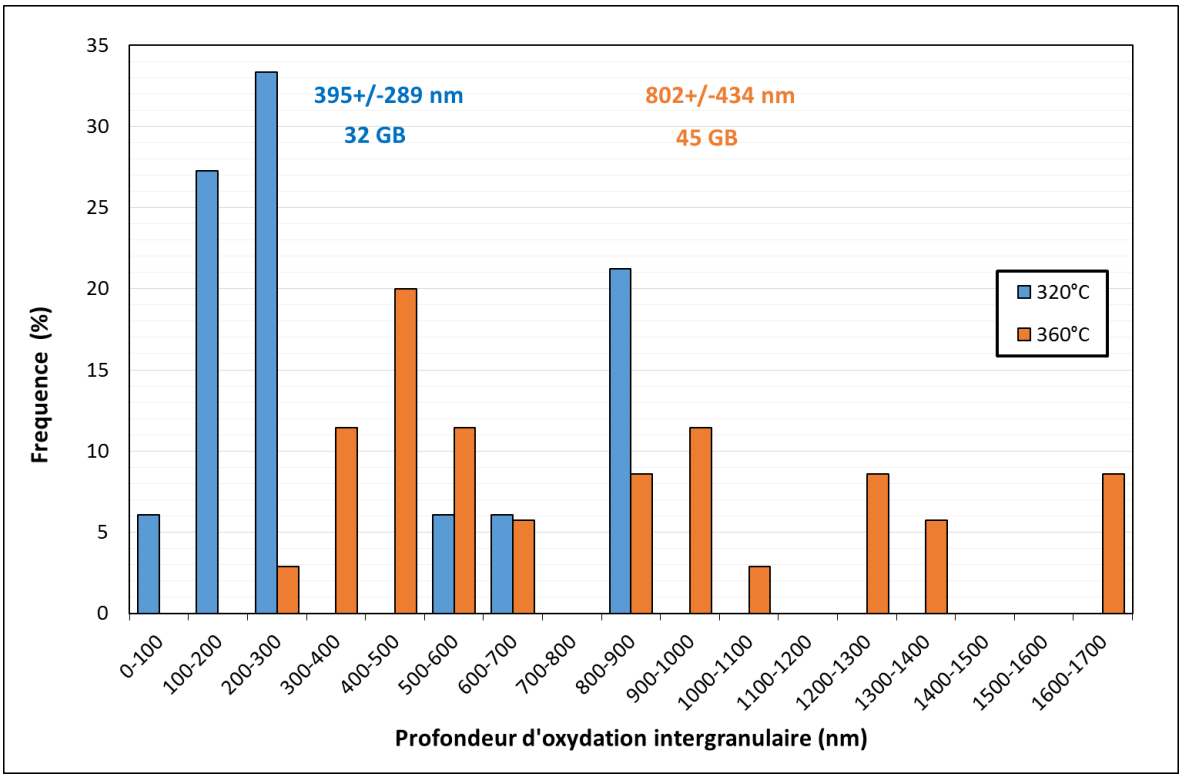


Figure 109 - Distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde évaluées au MEB pour le matériau T265 après 1000 h d'oxydation en utilisant une teneur d'hydrogène dissous de 20 mL H_2/ kg H_2O et pour deux températures différentes

De plus, deux matériaux présentant un faible GBC ont été observés en coupe transverse au MEB après 1000 h d'oxydation en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O : le matériau B356SA présente un GBC de 4% et le matériau U589 présente un GBC de 15%. Le matériau B356SA a été testé à trois températures différentes (290°C, 320°C et 360°C) alors que le matériau U589 a été seulement testé à 360°C.

Pour le matériau B356SA, les profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde ont été évaluées sur 15 joints de grains pour la température de 290°C, 10 joints de grains pour la température de 320°C et sur 42 joints des grains pour la température de 360°C. Pour le matériau U589, les profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde ont été évaluées sur 68 joints de grains pour la température de 360°C.

Les distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde de chaque matériau sont représentées sur la Figure 110 pour chaque température. Les valeurs moyennes et leurs écarts-types sont donnés sur la même figure. Pour une température de 290°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 200 et 400 nm avec une profondeur moyenne de 321 ± 63 nm. Pour une température de 320°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 200 et 900 nm avec une profondeur moyenne de 635 ± 196 nm. Finalement pour une température de 360°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires varient entre 100 et 2100 nm avec une profondeur moyenne de 746 ± 330 nm pour le matériau B356SA et entre 200 et 1900 avec une profondeur moyenne de 780 ± 343 nm pour le matériau U589.

De même que pour les autres matériaux étudiés, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes et maximales observées sur le matériau B356SA sont multipliées par 2 lorsque la température passe de 290°C à 320°C et de 320°C à 360°C.

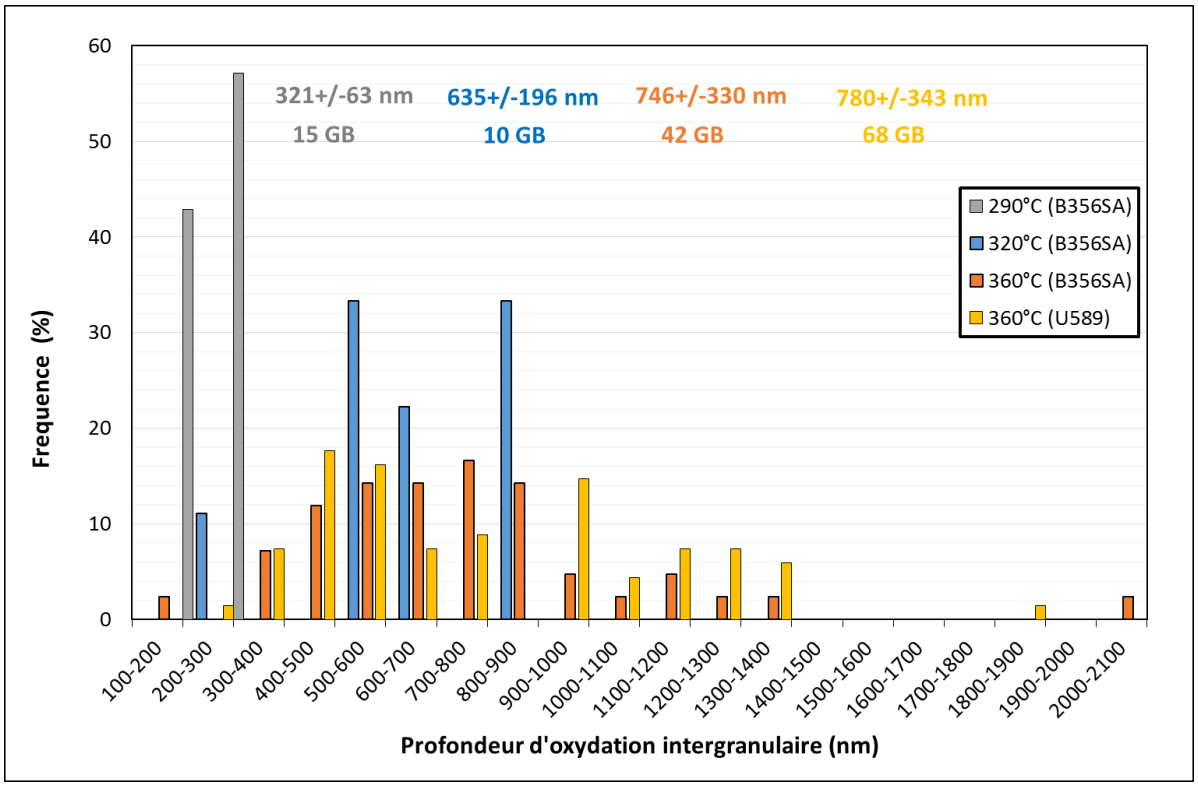


Figure 110 - Distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires d'oxyde évaluées au MEB pour le matériau B356SA et U589 après 1000 h d'oxydation en utilisant une teneur d'hydrogène dissous de 20 mL H_2/ kg H_2O pour des températures différentes

Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 est un phénomène thermiquement activé. Afin de déterminer l'énergie d'activation associée, la grandeur K_{oxyde} (m^2/s) a été calculée en utilisant l'équation 25 :

$$K_{oxyde} = pox^2 / t \qquad \text{Équation 25}$$

où pox est la profondeur d'oxydation intergranulaire élevée à la puissance deux (en m^2) et t est le temps d'oxydation en secondes.

Cette grandeur est homogène à une constante cinétique parabolique et repose donc sur l'hypothèse que la cinétique d'oxydation intergranulaire est contrôlée par un processus diffusionnel [LINDSAY14].

La grandeur K_{oxyde} est calculée à partir des profondeurs d'oxydation maximales obtenues pour les matériaux : B356 et T265. Les profondeurs d'oxydation intergranulaires observées sur les deux matériaux ayant un faible GBC ne seront pas considérées pour la détermination de l'énergie d'activation car le nombre de joints de grains inspectés est inférieur à 15 ce qui ne nous permet pas de disposer d'une statistique suffisante pour ces deux matériaux.

Les données utilisées pour déterminer l'énergie d'activation sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 – Données permettant de déterminer l'énergie d'activation

Matériaux	Pénétration d'oxyde maximale (nm)	Température (°C)	DH (mLH_2/kgH_2O)	Durée (h)	1/T*1000 ($1/K^{-1}$)	K_{oxyde} (m^2/s)
B356	286	290	20	1000	1,78	$2,3x10^{-20}$
	700	320			1,69	$1,4x10^{-19}$

Matériaux	Pénétration d'oxyde maximale (nm)	Température (°C)	DH (mLH_2/kgH_2O)	Durée (h)	1/T*1000 ($1/K^{-1}$)	K_{oxyde} (m^2/s)
	1395	360			1,58	$5,4x10^{-19}$
T265	870	320			1,69	$2,1x10^{-19}$
	1700	360			1,58	$8x10^{-19}$

La Figure 111 montre que K_{oxyde} suit une loi d'Arrhénius donnée par l'équation 26 :

$$K_{oxyde} = a \times \exp(-Q/RT) \qquad \text{Équation 26}$$

où Q est l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$), R est la constante universelle des gaz parfaits égale à 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T est la température en Kelvin et 'a' est le facteur pré-exponentiel (en m^2/s).

La courbe en rouge de la Figure 111 représente le meilleur ajustement de l'équation 26. L'énergie d'activation calculée pour l'alliage 600 est de 139000 $J.mol^{-1}$ avec un écart-type de 1616 $J.mol^{-1}$. Cette valeur est voisine de l'énergie d'activation pour la propagation (130 000 $J.mol^{-1}$) et reste dans le même ordre de grandeur que de l'énergie d'activation pour l'amorçage de l'alliage 600 qui est 180000 $J.mol^{-1}$ [SCOTT01].

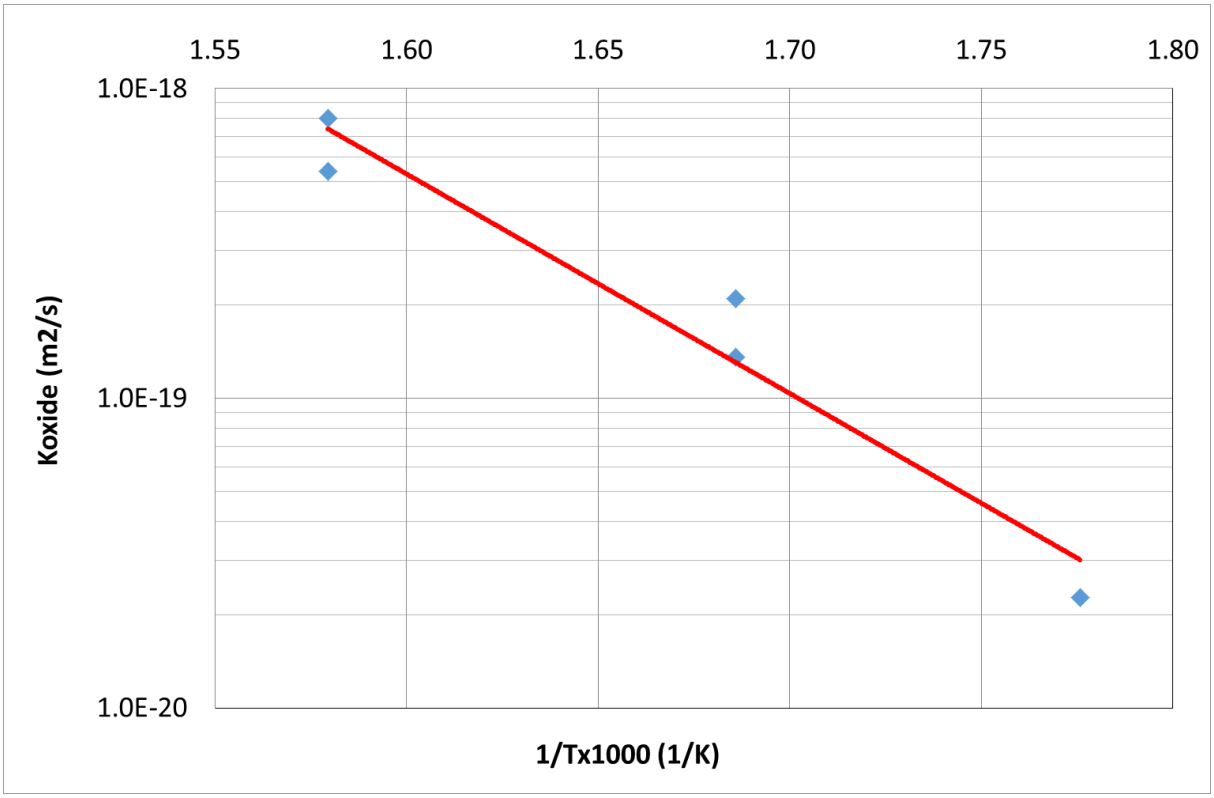
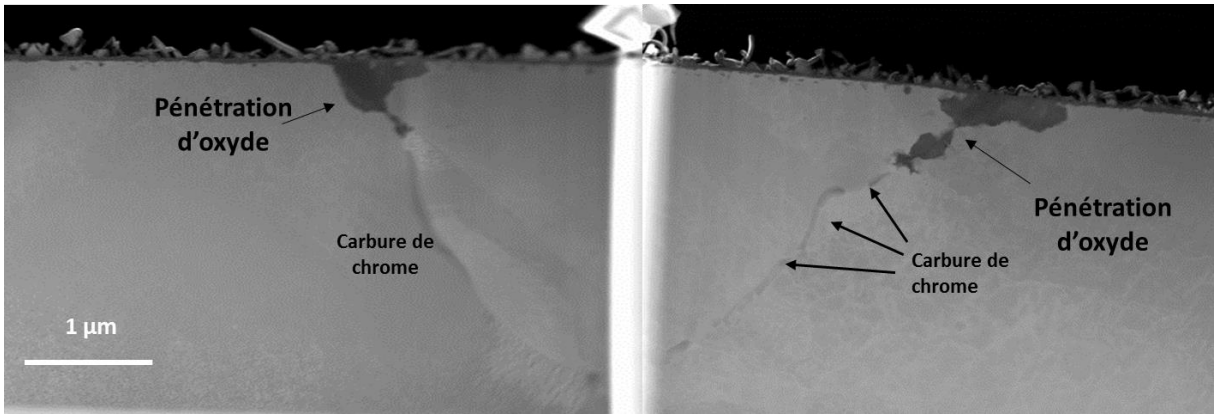


Figure 111 – Evolution de K_{oxyde} en fonction de l'inverse de la température

3.2.3. Observations MET en coupe transverse

Des observations MET ont été réalisées sur le matériau repéré B356 après 1000h d'oxydation à 360°C pour un DH égal à 20 mL H_2/ kg H_2O afin de caractériser les pénétrations d'oxyde aux joints de grains.

La lame mince contient deux joints de grains fortement désorientés. Aucun joint de grains ne présente de carbure de chrome émergeant à la surface. Deux pénétrations d'oxyde intergranulaires sont observées (Figure 112).



(a) (b)

Figure 112 - Micrographies STEM-HAADF des deux joints de grains oxydés (a) joint de grains # 1 et (b) joint de grains #2 observés dans le matériau B356 après 1000 h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

Des analyses par diffraction électronique de la pénétration d'oxyde observée dans le joint de grains #1 montrent que l'oxyde a une structure de type spinelle avec un paramètre de maille d'environ 8.32 Å (Figure 113).

Des cartographies en imagerie filtrée (EFTEM) réalisées sur les deux pénétrations d'oxyde montrent que les filaments formés à la surface contiennent du nickel. Un pointé EDX sur le filament montre que la composition atomique est de 33%Fe et 67% Ni. Au contraire, l'oxyde intergranulaire et la couche d'oxyde interne contiennent essentiellement du Cr. Les cartographies EFTEM de la pénétration d'oxyde montrent que la composition chimique semble hétérogène avec des zones très riches en chrome au centre et d'autres avec moins de chrome et du nickel à proximité de l'interface avec l'alliage. Le rapport Cr/Ni ne semble donc pas être homogène à l'intérieur de la pénétration d'oxyde (Figure 114a et Figure 114b). La cartographie du Cr révèle la présence d'un carbure de chrome près du front d'oxydation. Pour les joints de grains # 1 et # 2, la profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde est respectivement d'environ 1 µm et 1,65 µm.

Dans les deux cas, la pénétration d'oxyde est asymétrique. Elle semble se développer préférentiellement dans l'un des grains, ce qui peut suggérer un effet d'orientation cristallographique dans la croissance de l'oxyde.

La Figure 115 présente un profil EDX réalisé dans la pénétration d'oxyde du joint de grains #1. Elle contient principalement du Cr. Du Fe et du Ni sont également détectés. Le centre de la pénétration d'oxyde semble être légèrement plus riche en Cr que les bords de la pénétration, ce qui confirme les observations faites sur les cartographies EFTEM.

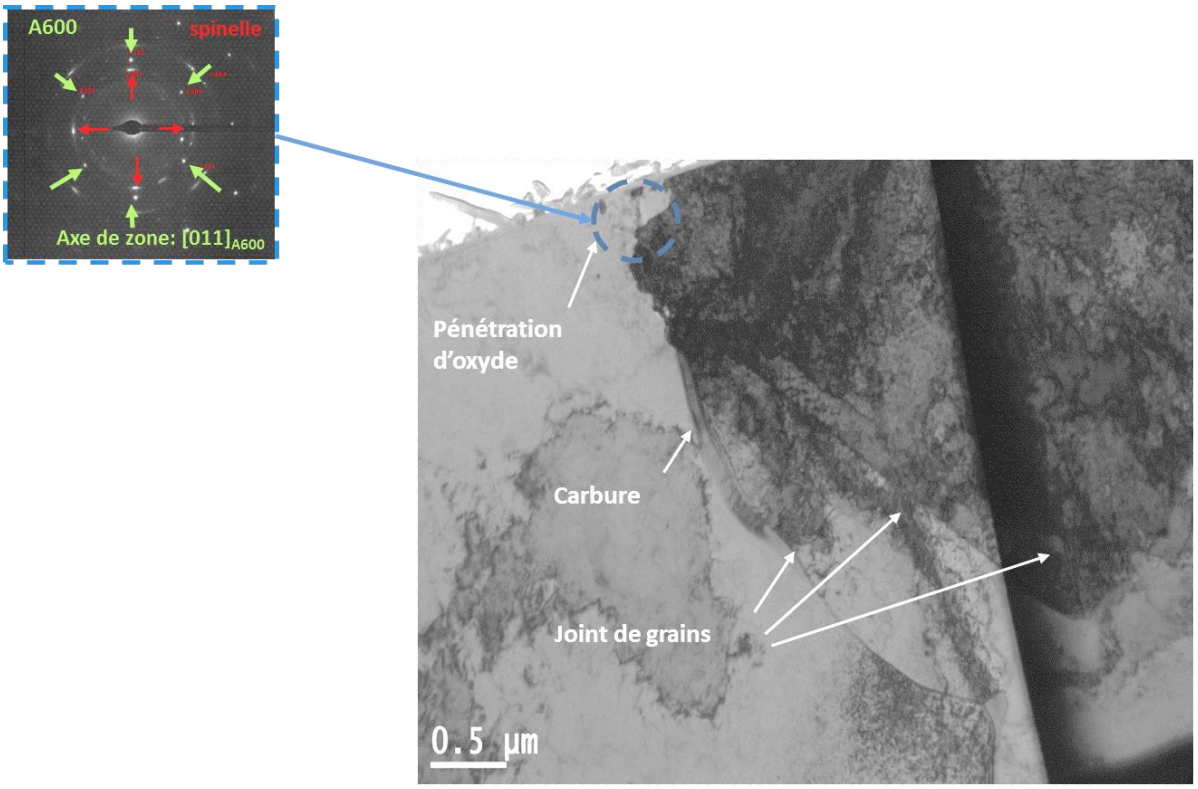
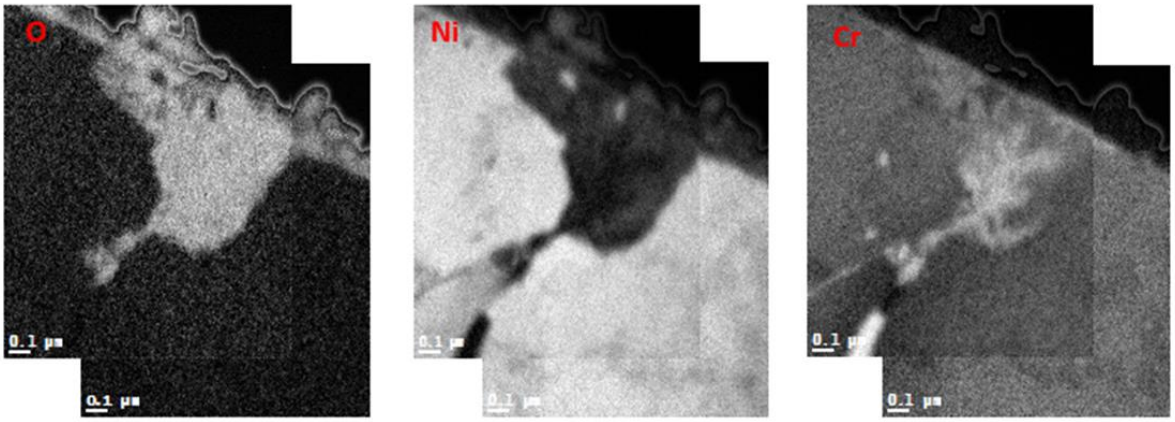
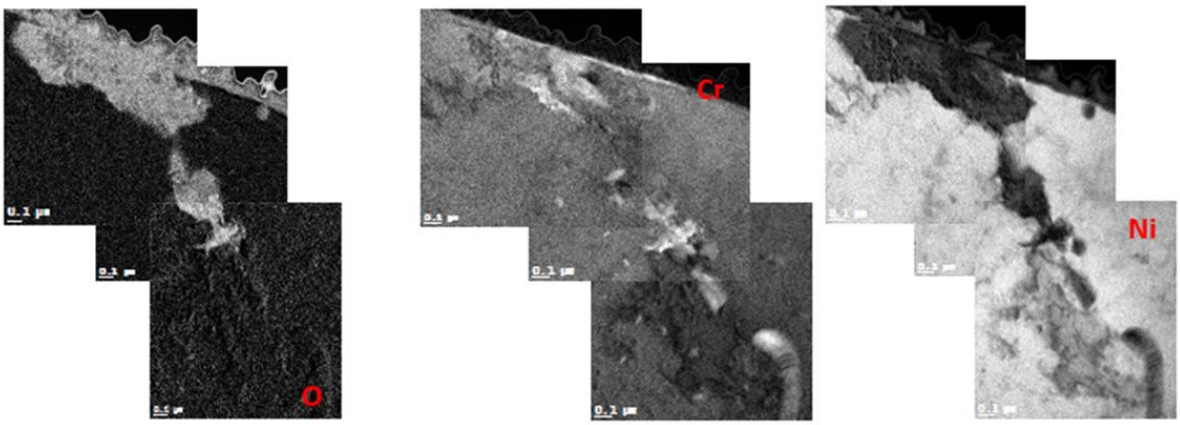


Figure 113 - Micrographie MET en fond clair du joint de grains # 1 et cliché de diffraction correspondant à la pénétration intergranulaire d'oxyde observée dans le matériau B356 après 1000h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O

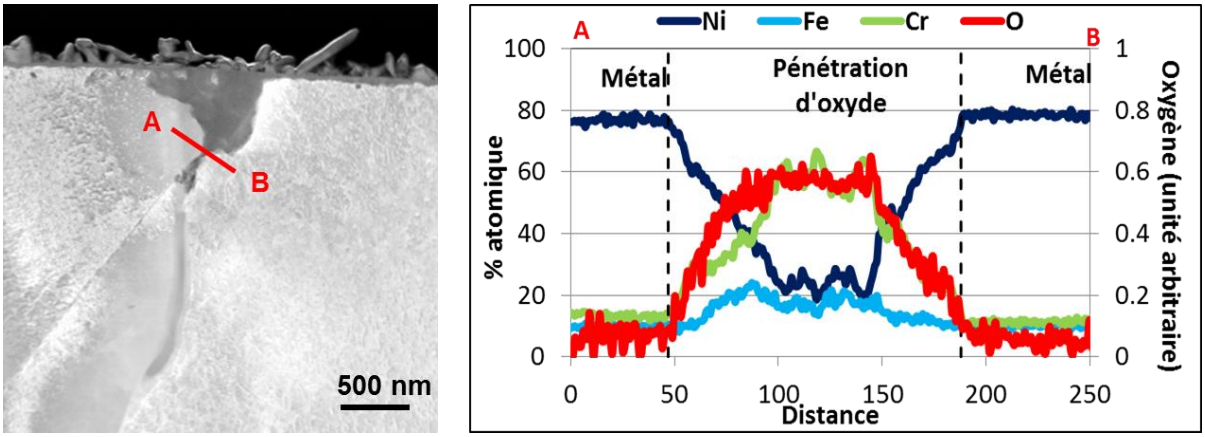


(a)



(b)

Figure 114 - Cartographies en imagerie filtrée (EFTEM) des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées dans le matériau B356 (a) joint de grains # 1 et (b) joint de grains # 2



(a) (b)

Figure 115 - (a) Micrographie STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde dans le joint de grains # 1 (matériau B356) et (b) profil EDX associé après 1000h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O

3.2.4. Discussion

Des essais d'oxydation de 1000h ont été réalisés pour trois températures différentes et pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/ kg H_2O sur différents alliages 600. Au cours de notre étude, nous avons observé une évolution de la morphologie de la couche externe avec la température. A 290°C, la couche d'oxyde externe est composée de cristallites facettées réparties de manière non homogène sur la surface oxydée. Au contraire, à 320°C, la surface est recouverte de bâtonnets et à 360°C, deux types d'oxyde sont observés : des filaments et des cristaux facettés riches en Ni.

Des nombreux auteurs ont étudié l'effet de la température sur la morphologie de la couche externe. Par contre, il n'existe pas d'accord entre eux. Par exemple, Gardey [GARDEY98] a observé la formation des cristallites riches en fer à 325°C tandis qu'à 350°C, la couche externe est composée de paillettes. Pour sa part, Carrette [CARRETTE02], observe la présence de plaquettes à 325°C.

Soustelle et Panter [SOUSTELLE99, PANTER06] montrent qu'à 360°C des cristallites sont présentes sur la surface oxydée alors que Delabrouille [DELABROUILLE04] a observé à 360°C un mélange de cristallites et de longs filaments. La différence de morphologie de la couche externe observé par les différents auteurs, peut être expliqué par des concentrations différentes en hydrogène dissous utilisées.

Des observations MEB ont également été réalisées en coupe transverse afin de déterminer l'effet de la température sur la profondeur de pénétrations intergranulaires. Deux matériaux (B356 et T265) ont été oxydés à trois températures différentes : 290°C, 320°C et 360°C. Un facteur 2 sur les profondeurs moyenne et maximale de pénétration d'oxyde est observé lorsque la température passe de 290°C à 320°C et de 320°C à 360°C pour le cas du matériau B356. La même tendance est observée lorsque la température passe de 320°C à 360°C pour le cas du matériau T265

Tout comme la teneur en hydrogène dissous, une variation de la température entraine une modification du ΔEcP. Les profondeurs moyennes, maximales et minimales d'oxyde sont représentées sur la Figure 116 en fonction du ΔEcP de chaque essai. Dans tous les cas étudiés, les essais de 1000 h ont été réalisés à DH égal à 20 mL H_2/ kg H_2O. Nous pouvons observer que les profondeurs d'oxyde intergranulaire diminuent lorsque les valeurs du ΔEcP augmentent. La même tendance a été observée auparavant avec les essais à température constante mais pour des teneurs en hydrogène dissous variables (Section 3.1).

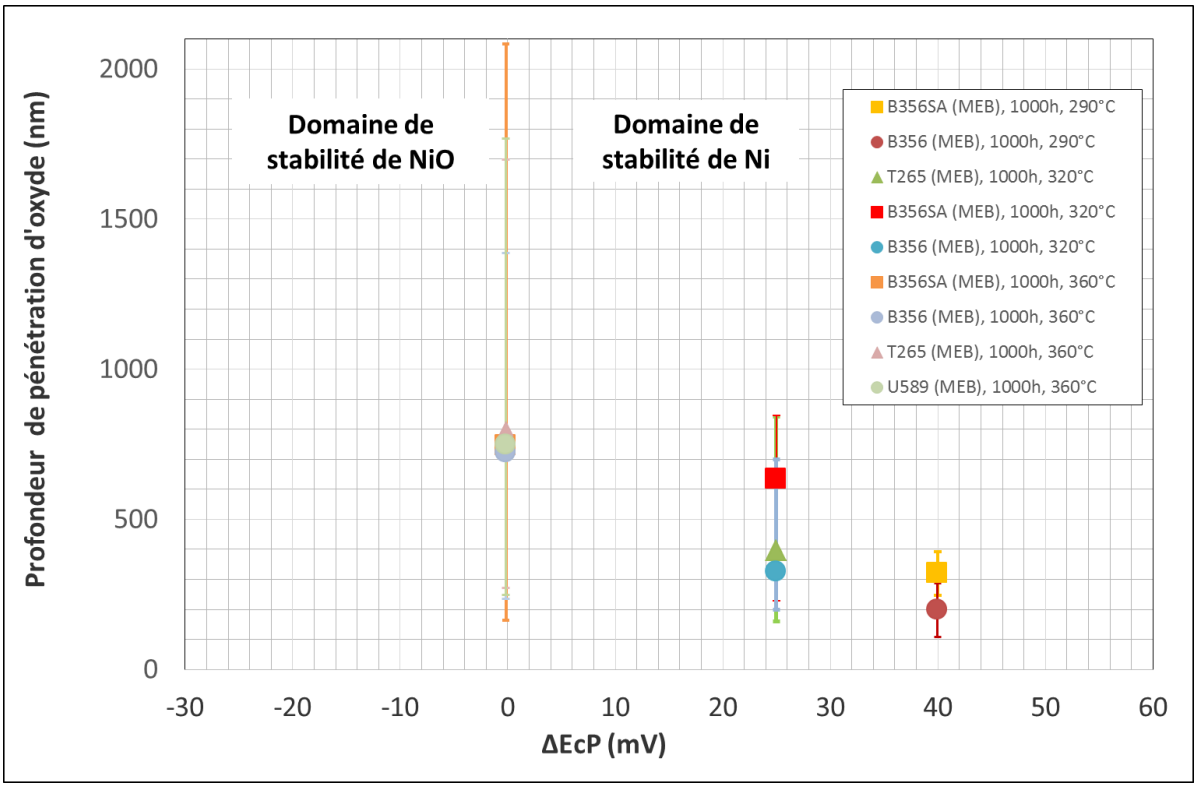


Figure 116 – Evolution de la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire en fonction du ΔEcP après 1000 h d'oxydation avec DH = 20 mL H_2/kg H_2O. Analyse portant sur 363 joints de grains.

Une énergie d'activation pour l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 a été déterminée à partir des profondeurs maximales de pénétration d'oxyde observées sur les matériaux T265 et B356 après 1000 h d'oxydation aux trois températures (290°C, 320°C et 360°C). La valeur déterminée est égale à 139 $kJ.mol^{-1}$ avec un écart-type 1,616 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur a été estimée en faisant l'hypothèse que la cinétique d'oxydation intergranulaire était contrôlée par un processus diffusionnel.

Le Figure 117 représente les données concernant la diffusion de l'oxygène dans l'alliage 600 compilées par Staehle [STAEHLE99]. Les cercles rouge, bleu et vert représentent les résultats

obtenus à partir des profils SIMS par Laghouratis [LAGHOUTARIS09]. Ces résultats démontrent que la diffusion de l'oxygène aux joints de grains (D_{GB}) est en accord avec l'hypothèse proposée par Scott dans le cadre du modèle de l'oxydation interne [SCOTT99].

Nous ferons l'hypothèse que la constante cinétique K_{oxyde} calculée précédemment peut être assimilable à un coefficient de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains de l'alliage 600. Si nous ajoutons nos résultats (cercles violet) à ceux compilés par Staehle [STAEHLE99] et à ceux obtenus par Laghoutaris [LAGHOUTARIS09], nous trouvons qu'ils sont du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion apparent mesuré par Laghoutaris. Ces résultats sont inférieurs à ceux proposés par Scott mais proches des résultats de Park (ligne 15).

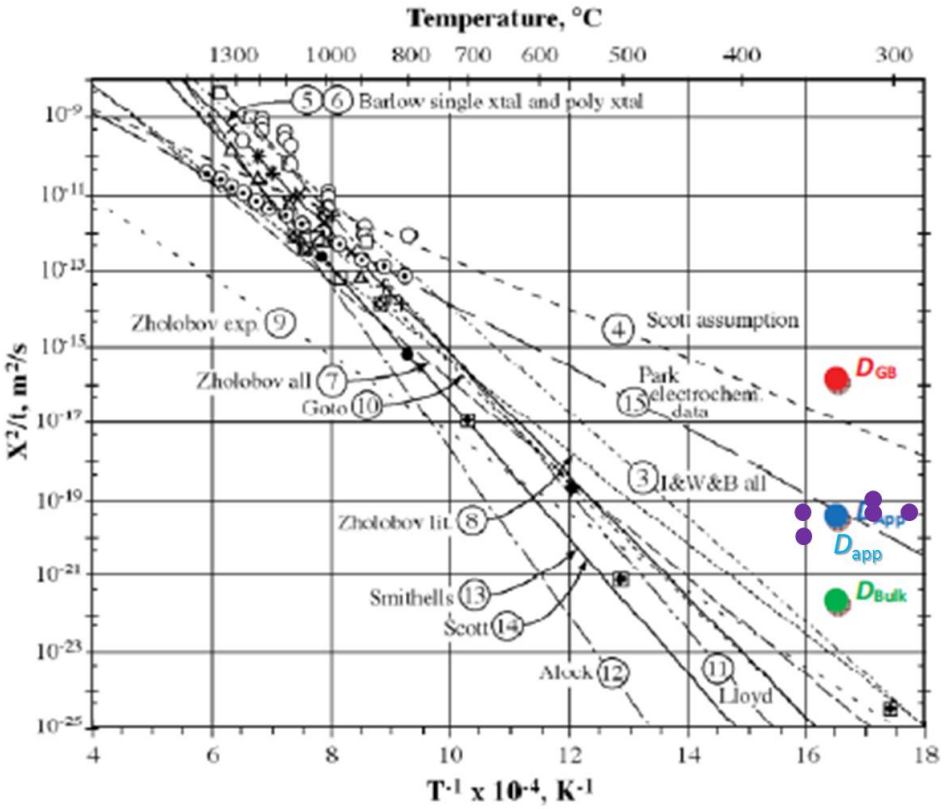


Figure 117 – Synthèse des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le nickel établis par Staehle [STA99]. Les cercles rouge, bleu et vert représentent les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage 600 déterminés par Laughoutaris à partir des profils SIMS (D_{GB} est le coefficient de diffusion aux joints de grains, D_{app} est le coefficient de diffusion apparent et D_{Bulk} est le coefficient de diffusion en volume). Les cercles en violet représentent les résultats de cette étude.

Enfin, l'étude de l'effet de la température sur la cinétique d'oxydation intergranulaire a été menée sur trois matériaux différents : B356, B356SA et T265. Ces trois matériaux présentent des GBC différents. Le matériau T265 présente un GBC de 26% alors que les matériaux B356 et B356SA présentent des taux de GBC de 58% et 4%, respectivement. Des études rapportent qu'une microstructure qui présente une précipitation intergranulaire abondante a un effet retardateur sur le temps à l'amorçage car les carbures intergranulaires agissent comme des obstacles à l'oxydation [BRUEMMER94] [LAGHOUTARIS09]. Ceci est confirmé par les résultats de la Figure 116. En effet, nous pouvons observer que pour des températures de 290°C et 320°C, les profondeurs maximales d'oxyde sont observées sur le matériau qui présente le plus faible GBC (B356SA). De la même façon, les profondeurs moyennes et maximales sont légèrement plus faibles pour le matériau B356 que pour le matériau T265, moins riche en carbures de chrome intergranulaires. Enfin, la nature du joint de grains est également susceptible d'avoir un effet sur les profondeurs d'oxydation intergranulaire.

Ces deux paramètres, GBC et nature du joint de grains, seront examinés plus en détail dans le paragraphe qui suit.

4. Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire

4.1. Effet de la nature des joints de grains

4.1.1. Observations MEB en coupe transverse

Des observations au MEB en coupe transverse ont été réalisées sur des coupons U589, T265 et B356 après 1000 h d'oxydation en milieu primaire à 360°C en utilisant 20 mLH_2/kgH_2O dans le but de mesurer la profondeur d'oxydation intergranulaire et de la corréler avec la nature des joints de grains. Pour cela, des analyses EBSD ont été également réalisées en section transverse. La surface analysée par EBSD est de 1350 µm x 100 µm avec un pas de 0,2 µm.

La Figure 118 présente les valeurs moyennes, maximales et minimales des profondeurs d'oxyde en fonction de la nature des joints de grains ainsi que la profondeur moyenne observée pour chaque matériau, toutes natures de joints confondues. Quel que soit le matériau considéré, nous pouvons constater que les joints de grains fortement désorientés présentent les pénétrations d'oxyde les plus profondes en comparaison avec les Σ3 et les autres CSL. Les joints Σ3 sont également plus résistants à l'oxydation par rapport au reste des CSL. Des joints LAGB n'ont pas été observés dans la zone inspectée.

Les pénétrations d'oxyde les plus profondes (environ 1700 nm) sont mesurées pour le matériau qui présente le GBC le plus faible. La profondeur maximale diminue avec le GBC. Pour tous les matériaux, elle est observée dans les joints de grains fortement désorientés.

La Figure 119 montre les distributions des profondeurs d'oxydation intergranulaires le long des joints de grains Σ3, CSL autres que Σ3 et HAGB observées sur tous les matériaux inspectés exposés au milieu primaire à 360°C pendant 1000 h en utilisant un DH = 20 mLH_2/kgH_2O. Le maximum de la distribution est situé dans la gamme 400 – 600 nm pour les Σ3, 500 – 700 nm pour les CSL autres que Σ3 et 900 – 1000 nm pour les HAGB. Les moyennes des joints de grains Σ3, CSL autres que Σ3 et HAGB pour les trois matériaux (avec des différents GBC) sont également indiquées. La moyenne des profondeurs des pénétrations intergranulaires, tous joints de grains confondus, est de 657 nm avec un écart type de 341 nm. Cet écart-type sera utilisé comme un intervalle de dispersion des données lors de la modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire.

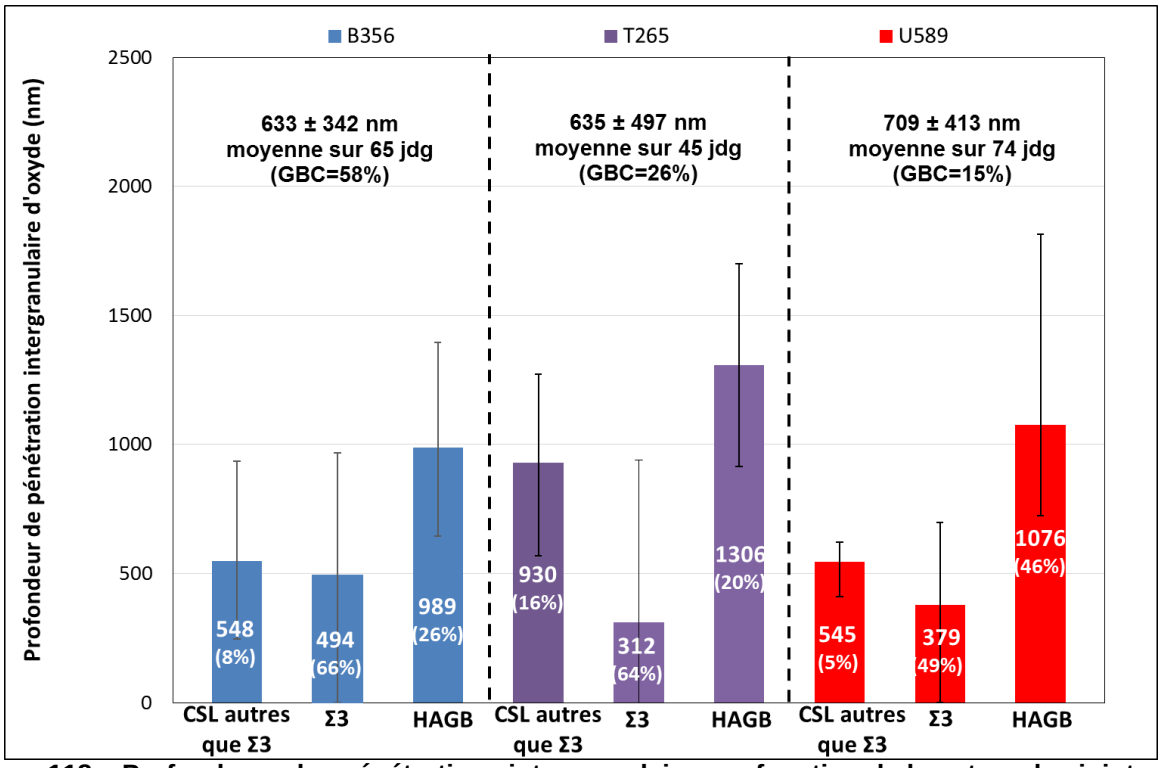


Figure 118 – Profondeurs des pénétrations intergranulaires en fonction de la nature des joints de grains pour trois matériaux différents. Les valeurs moyennes associées à chaque nature de joints de grains sont indiquées en blanc dans chaque bâton. Les valeurs en parenthèses dans chaque bâton correspondent aux pourcentages du type de joint des grains présentes dans le matériau. Les barres sur chaque bâton représentent les profondeurs maximales et minimales de pénétrations d'oxyde. Analyse portant sur 184 joints de grains au total.

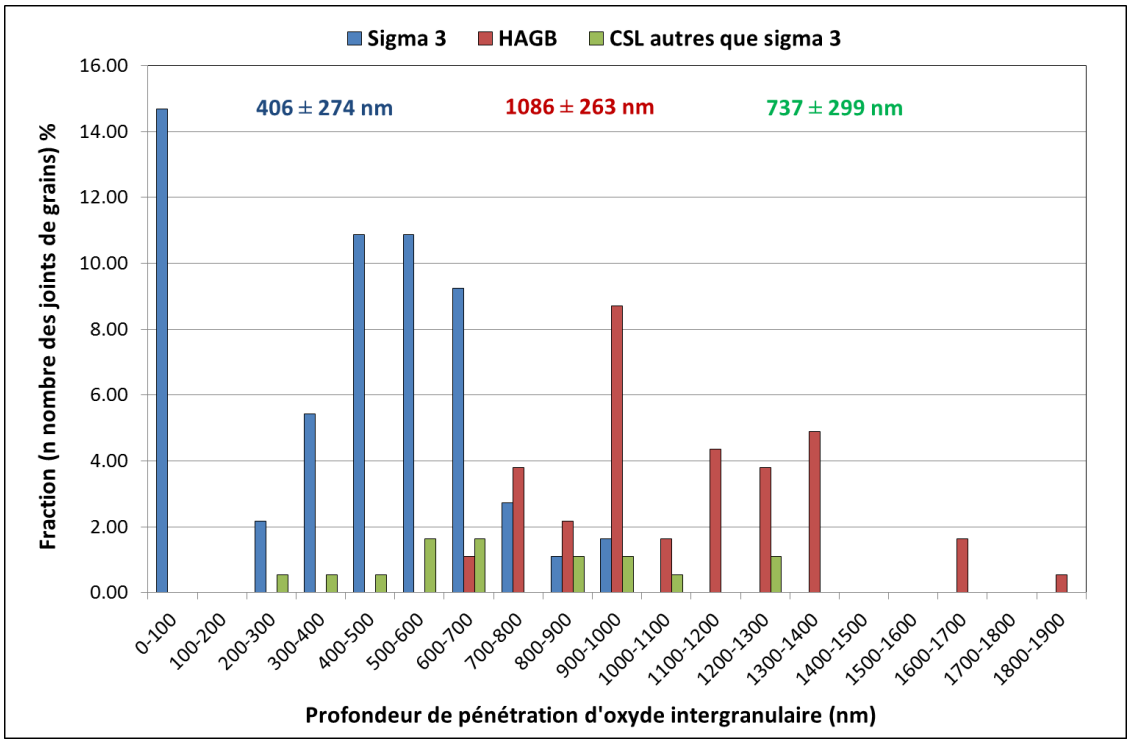


Figure 119 – Distribution des profondeurs d'oxydation intergranulaires observées en coupe transverse de 3 matériaux après 1000h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O. Analyse portant sur 184 joints de grains au total.

4.1.2. Discussion

D'après la littérature, il semble qu'il existe une relation directe entre l'oxydation et la nature des joints de grains [TAN06]. Tan observe en effet que la résistance à l'oxydation intergranulaire dans les alliages à base nickel augmente avec la fraction des joints de grains de coïncidence. Pour sa part, Alexandreanu [ALEXANDREANU05] a constaté que les joints de grains fortement désorientés sont plus sensibles à la fissuration que les joints de grains de coïncidence ou que les joints de grains faiblement désorientés. Cette tendance est indépendante de la microstructure et des conditions d'essai. Alexandreanu a également observé que la fraction des joints de grains fissurés diminue lorsque la proportion des CSL présentes dans le matériau augmente.

En plus, Yamaura et al. [YAMAURA99] montrent que certains joints de coïncidence (tels que Σ3, Σ11 et Σ19) sont plus résistants à l'oxydation que des autres. Ceci est cohérent avec nos résultats.

D'après les résultats obtenus sur les trois matériaux en alliage 600, nous pouvons confirmer que les HAGB sont plus sensibles à l'oxydation intergranulaire que les CSL. Parmi les CSL, les Σ3 sont les plus résistants, les seuls joints de grains non oxydés étant observés dans cette famille.

4.2. Effet des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire

4.2.1. Observations MEB en coupe transverse

Les oxydations courtes ont mis en évidence un effet différent de l'hydrogène dissous vis-à-vis de la cinétique d'oxydation selon que le joint de grains présente un carbure de chrome émergeant en surface ou pas. Par ailleurs, les observations effectuées après oxydation à différentes températures de plusieurs matériaux montrent que les pénétrations d'oxyde les plus profondes sont obtenues pour le matériau présentant le GBC le plus faible. Ces résultats invitent à étudier de plus près le rôle des carbures de chrome sur la cinétique d'oxydation.

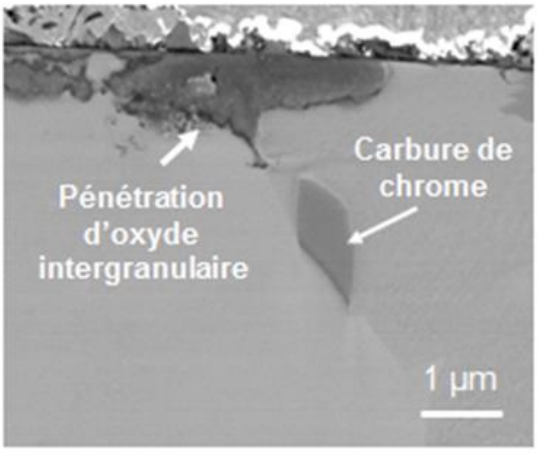
Après 1000 h d'oxydation, trois cas d'interactions oxyde/carbure sont observés comme décrit sur la Figure 120. Le premier cas (Figure 120a) montre une pénétration d'oxyde intergranulaire qui finit sa progression juste avant la présence d'un carbure de chrome. Dans ce cas, il n'existe pas d'interaction carbure/oxyde. Dans le deuxième cas (Figure 120b), la pénétration d'oxyde intergranulaire se propage dans le joint de grains puis à l'interface carbure/alliage. Sa progression semble s'arrêter à cette interface. Il y a une interaction oxyde/carbure au joint de grains. Enfin, le troisième cas montre comment un carbure de chrome émergeant à la surface est affecté par l'oxydation (Figure 120c). Les cartographies EDS obtenues au MEB (Figure 121) montrent bien la présence d'un carbure de chrome émergeant à la surface entouré d'un oxyde riche en chrome. La pénétration d'oxyde se poursuit ensuite en avant du carbure (Figure 120c). De tous les joints de grains avec carbures de chrome inspectés, 47% sont des joints HAGB, 30% des CSL autres que ∑3 et 23% des joints ∑3.

La Figure 122 résume les profondeurs d'oxydation moyennes, maximales et minimales mesurées pour les trois configurations décrites précédemment pour trois alliages 600 avec des GBC différents. Dans le cas où la pénétration d'oxyde n'interagit avec aucun carbure, les joints fortement désorientés sont distingués des joints CSL.

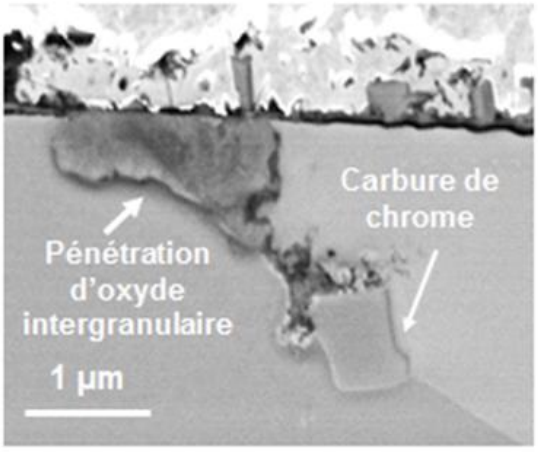
Les profondeurs maximales de pénétration d'oxyde sont observées dans des joints de grains sans interaction oxyde/carbure (U589 et B356) et sur des joints de grains qui présentent une interaction oxyde/carbure (T265). Pour ce dernier cas, le carbure est situé à environ 800 nm de la surface. De plus, les pénétrations d'oxyde les plus profondes sont observées pour le matériau présentant 15% de GBC (U589).

Nous confirmons que parmi les joints de grains oxydés ne présentant pas d'interaction oxyde/carbure, les CSL sont plus résistants à l'oxydation que les HAGB.

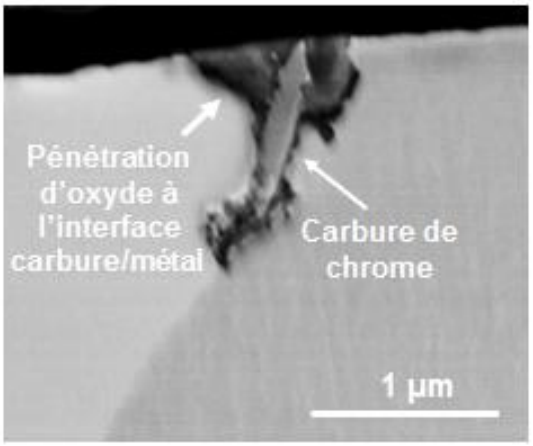
Enfin, nous pouvons conclure que pour une durée d'oxydation de 1000h, la présence d'un carbure de chrome émergeant à la surface conduit à des profondeurs d'oxydation significativement plus faibles que celles observées dans des joints de grains pour lequel le premier carbure de chrome rencontré est situé plus loin sous la surface.



(a)



(b)



(c)

Figure 120 – Observations MEB en coupe transverse réalisées sur le matériau T265 (repère : 1866-20) après 1000 h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O. Trois cas représentatifs des phénomènes observés sont montrés: (a) pas d'interaction oxyde/carbure, (b) interaction oxyde/carbure et (c) interaction oxyde/carbure émergeant à la surface

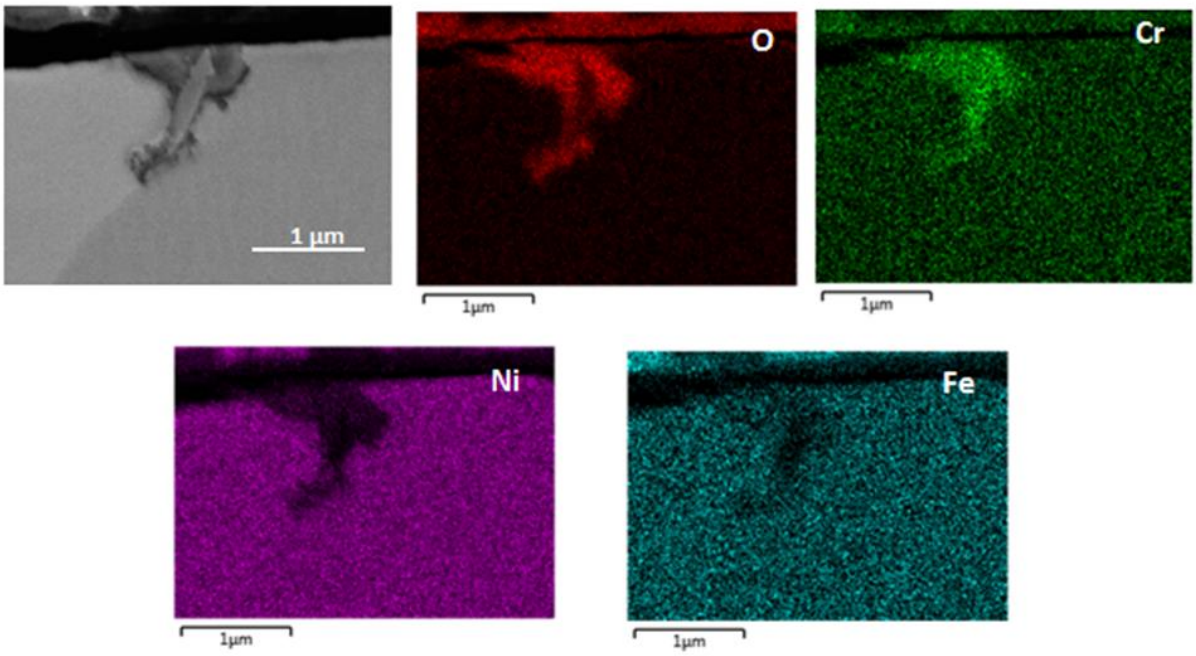


Figure 121 – Analyses par EDS d'un carbure de chrome intergranulaire émergeant à la surface observé dans le matériau T265 (repère: 1866-20) après 1000 h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O

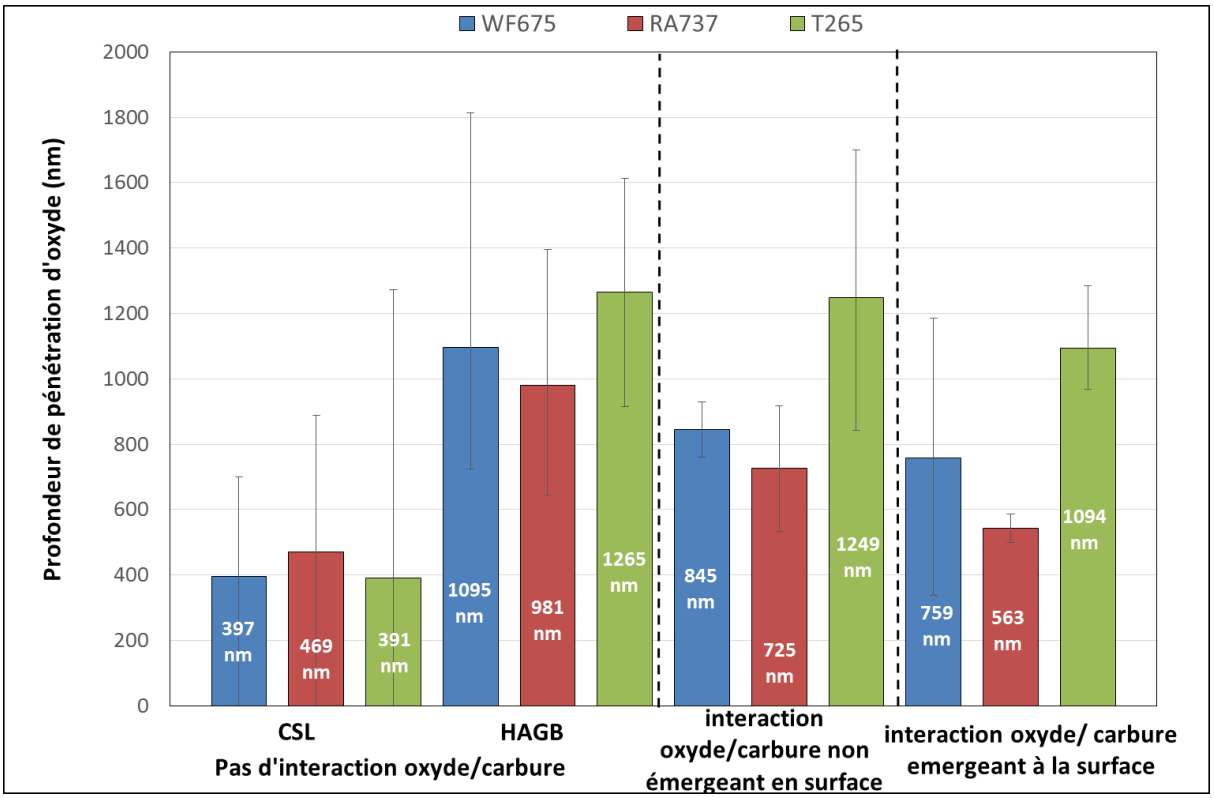


Figure 122 – Profondeurs de pénétrations d'oxyde en fonction des trois configurations observées pour trois matériaux différents. Analyses portant sur 184 joints de grains au total.

Pour bien identifier le rôle des carbures de chrome dans l'oxydation intergranulaire, des essais d'oxydation (1000 h, 360°C, 20 mL H_2/ kg H_2O) ont été réalisés sur un matériau dépourvu de carbures de chrome (B356SA). Il s'agit du matériau B356 qui a subi un traitement thermique de 1100°C pendant 30 min.

La Figure 123 présente les profondeurs d'oxydation moyennes, maximales et minimales mesurées sur les matériaux B356 et B356SA. Sur un total de 42 joints de grains inspectés sur le matériau B356SA, la profondeur de pénétration d'oxyde varie de 100 à 2082 nm. Seulement 3 joints de grains ne présentent pas d'oxydation intergranulaire. La profondeur moyenne de pénétration intergranulaire est d'environ 746 ± 330 nm. La profondeur maximale de pénétration pour le matériau B356SA est bien supérieure à celle du matériau B356 (facteur de 1,5). Nous pouvons constater que le matériau B356SA se montre donc plus sensible à l'oxydation que le matériau B356. Cela confirme le rôle protecteur des carbures de chrome vis-à-vis de l'oxydation.

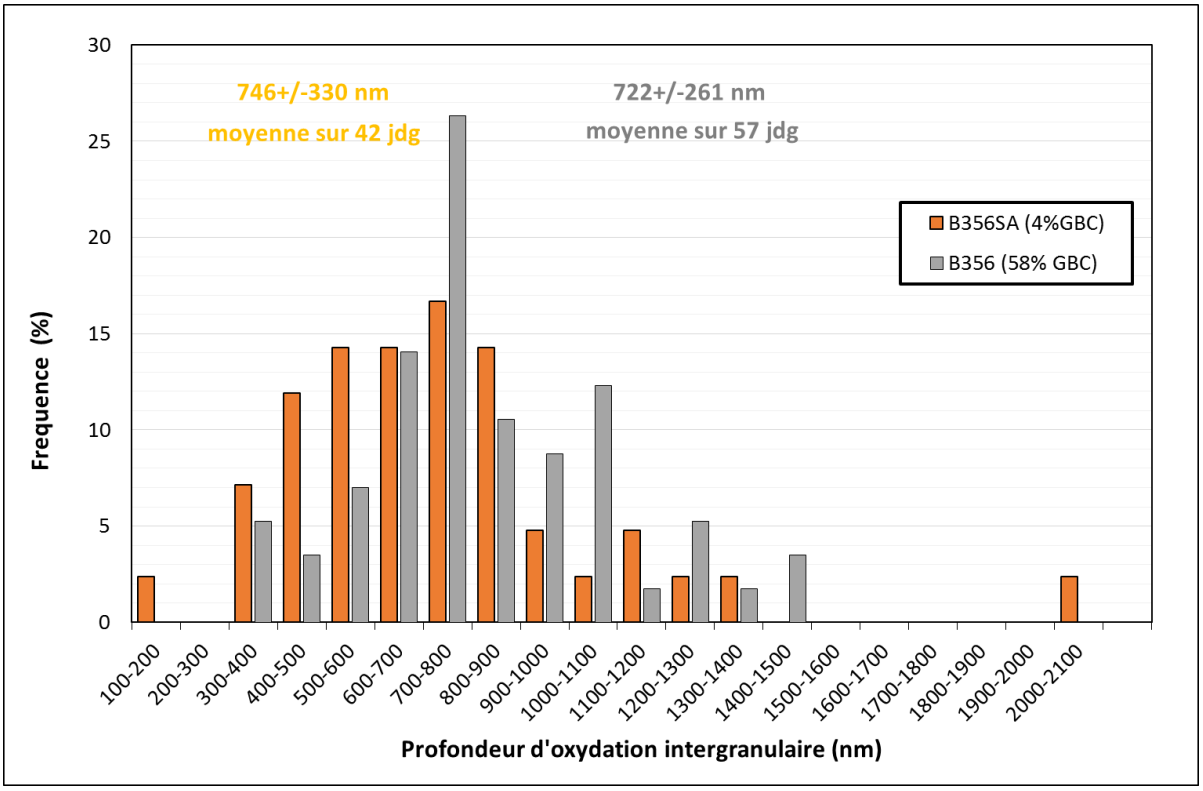


Figure 123 – Distributions des profondeurs d'oxydation intergranulaires observés en coupe transverse des matériaux B356SA et B356 observées en coupe transverse après 1000h d'oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O. Analyse portant sur 99 joints de grains.

4.2.2. Discussion

L'influence des carbures intergranulaires sur l'oxydation a été étudiée par divers auteurs dans le passé. Néanmoins, leur effet sur l'oxydation n'est pas très clair contrairement à leur effet sur la fissuration. Par exemple Bruemmer et al. [BRUEMER88] ont constaté que les carbures de chrome ralentissent la propagation des fissures car ils sont considérés comme des obstacles à la propagation de la fissuration. Pour sa part, Was et al. [WAS98] suggèrent qu'une dissolution des carbures intergranulaires peut donner lieu à la formation d'une couche protectrice riche en chrome en pointe de fissure qui pourrait ralentir l'oxydation intergranulaire et la propagation des fissures

Dans notre étude, les carbures de chrome semblent être plus réactifs que le métal. Les oxydations courtes (100 h) ont montré une oxydation préférentielle à l'interface carbure/métal et en surface de

carbures de chrome intergranulaires émergeant à la surface. Après 1000 h d'oxydation, les joints de grains présentant des carbures émergeants en surface semblent avoir un impact positif plus important vis-à-vis de l'oxydation que les carbures de chrome situés plus loin de la surface. Ceci suggère que le carbure de chrome agit comme une barrière à l'oxydation et que l'oxygène prend plus de temps pour le contourner. Cependant, pour bien confirmer cette affirmation, des essais d'oxydation avec des temps plus longs seraient nécessaires pour établir le rôle des carbures dans l'oxydation. De plus, il serait intéressant d'identifier l'influence du type de carbure intergranulaire sur l'oxydation. Des travaux montrent que les carbures $Cr_{23}C_6$ sont plus sensibles à l'oxydation que les Cr_7C_3 [PAY87]. Pour sa part, Laghoutaris [LAGHOUTARIS09] a montré à partir de calculs thermodynamiques que les carbures $Cr_{23}C_6$ s'oxydent préférentiellement aux carbures Cr_7C_3.

Enfin, un traitement thermique a été effectué sur le matériau B356 pour obtenir une microstructure modèle dépourvue de carbures intergranulaires. Les pénétrations moyennes et maximales d'oxyde de la microstructure modèle sont plus profondes que le matériau présentant un GBC de 58%. Ceci confirme les études réalisées par Norring [NORRING98] qui a montré l'effet des carbures de chrome sur la CSC. Il a constaté que lorsque le GBC d'un matériau augmente, la sensibilité à la CSC diminue.

Chapitre 3 : Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire

Le chapitre précédent a concerné l'étude, sur la profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde, de l'effet d'une part, de paramètres métallurgiques (taux de couverture par des carbures de chrome, émergence ou non des carbures de chrome à la surface, nature des joints de grains) et d'autre part, des effets environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous). Ce chapitre portera donc sur la mise en place et la validation d'un modèle d'oxydation intergranulaire basé sur les paramètres précités.

1. Choix de la loi cinétique d'oxydation intergranulaire

La modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire mise en œuvre pour l'alliage 600 reprend la démarche expérimentale et les hypothèses développées par Wehbi pour les soudures en alliages 182 et 82 [WEHBI14]. La loi cinétique retenue par Wehbi pour décrire l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps est une loi de type logarithmique. Le choix de cette loi s'inspire du modèle des défauts ponctuels (PDM) proposé par MacDonald [MACDONALD11], qui décrit la croissance d'une couche d'oxyde en surface.

Dans sa deuxième version [MACDONALD99], le modèle des défauts ponctuels considère un film passif avec une structure duplex. La cinétique de croissance de la couche interne est reliée au flux de lacunes anioniques dans la couche. La dissolution de la couche de passivation est prise en considération pour rendre compte de l'établissement d'un état stationnaire. La couche externe provient soit de la dissolution puis de la précipitation des cations métalliques, soit de la réaction de la couche interne avec l'environnement. Sur la base de ces hypothèses, la loi cinétique obtenue est de la forme :

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{b}\ln(1 + Ct) \qquad \text{Équation 27}$$

Où x et x_0 désignent respectivement l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'instant t et t=0.

b et C sont des paramètres dépendant de grandeurs physiques telles que la température, le champ électrique, le coefficient de transfert, etc.

Alors que le modèle PDM propose une expression explicite des paramètres b et C en fonction de grandeurs physiques, l'identification des paramètres b et C par Wehbi est purement empirique et basée sur le meilleur ajustement des profondeurs de pénétration d'oxyde mesurées expérimentalement pour différentes conditions.

Néanmoins, le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire de Wehbi décrit l'influence de paramètres impactant la pénétration des oxydes aux joints de grains. Ces paramètres sont liés au matériau via la description de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome et à l'environnement via la prise en compte des effets de température et de la teneur en hydrogène dissous. Par contre ce modèle d'oxydation intergranulaire ne prend pas en compte l'effet sur la cinétique d'oxydation de l'état de contrainte ou de déformation.

La modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 proposée ici reprend donc la démarche expérimentale et les hypothèses développées par Wehbi.

Les mesures MET et MEB de la profondeur des pénétrations des oxydes réalisées sur coupes transverses de matériaux préalablement oxydés en milieu primaire ont fourni les données expérimentales nécessaires à l'identification et à la validation des cinétiques de pénétration.

2. Description du modèle

Expérimentalement, nous avons pu constater que lorsque la pénétration d'oxyde atteignait un carbure de chrome intergranulaire, elle semblait être ralentie. Par contre dans un joint de grains sans carbures intergranulaires, la pénétration d'oxydation est plus profonde, signe d'une cinétique plus rapide.

Dans le modèle, développé par Wehbi, le joint de grains est décrit comme un objet à une dimension constitué d'une combinaison de trois phases (Figure 124) :

- joint de grains avec une teneur nominale en chrome ;
- carbure de chrome ;
- joint de grains appauvri en chrome (du fait de la précipitation des carbures) ;

Chaque phase suit une cinétique d'oxydation différente et chacune des cinétiques suit une loi logarithmique en fonction du temps.

Chaque portion du joint de grains présente donc un comportement différent vis-à-vis de l'oxydation.

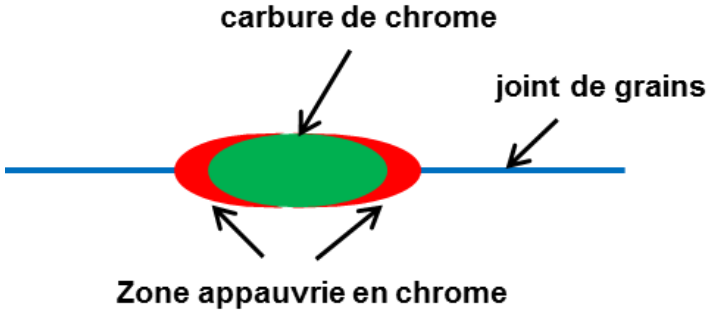


Figure 124 – Description des phases présentes dans le joint de grains [WEHBI14]

Les données d'entrée du modèle sont liées aux caractéristiques de chaque matériau, à savoir le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC), la taille de carbures de chrome, la longueur des zones appauvries en chrome, la longueur totale du joint de grains ainsi qu'aux contions d'essai : la température, le ΔEcP et la durée d'oxydation.

La loi cinétique utilisée pour chacune des phases est une loi logarithmique de la forme :

$$p_i = \frac{1}{b}\ln(1+Ct)\times g(\Delta EcP)\times f(T) \qquad \text{Équation 28}$$

Où p_i correspond à la profondeur d'oxydation de la phase i, b et C sont des constantes, g(ΔEcP) décrit la dépendance à l'écart au potentiel correspondant à l'équilibre Ni/NiO et f(T) décrit la dépendance à la température.

La cinétique d'oxydation des joints de grains est calculée à partir d'un tirage aléatoire de plusieurs joints de grains comportant les trois phases présentées sur la Figure 124 et respectant le GBC imposé. Le modèle calcule le temps nécessaire pour oxyder le joint de grains discrétisé en éléments de 1 nm et en considérant la cinétique d'oxydation de la phase associée à chaque élément. Autrement dit, le temps nécessaire pour oxyder une portion de joint de grains dépend de la cinétique d'oxydation de la phase considérée.

La Figure 125 illustre le processus modélisé pour un joint de grains donné. Un joint de grains tiré aléatoirement est schématisé à droite de la Figure 125. La courbe en rouge représente la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie en chrome, la courbe en bleu représente la cinétique d'oxydation du joint de grains présentant une teneur nominale en chrome, la courbe en vert représente la cinétique d'oxydation des carbures de chrome et enfin la courbe en noir représente la cinétique

d'oxydation simulée pour le joint de grains considéré. La cinétique d'oxydation simulée suit d'abord la cinétique d'oxydation du joint ayant une teneur nominale en chrome (courbe bleue). A la profondeur p = 150 nm, le front d'oxydation atteint la zone appauvrie en chrome. La cinétique d'oxydation suivie est alors celle correspondant à la courbe rouge, à partir de la profondeur p = 150 nm. Une transition directe entre les cinétiques des deux phases est appliquée. Le même processus est adopté lorsque le front d'oxydation atteint le carbure de chrome.

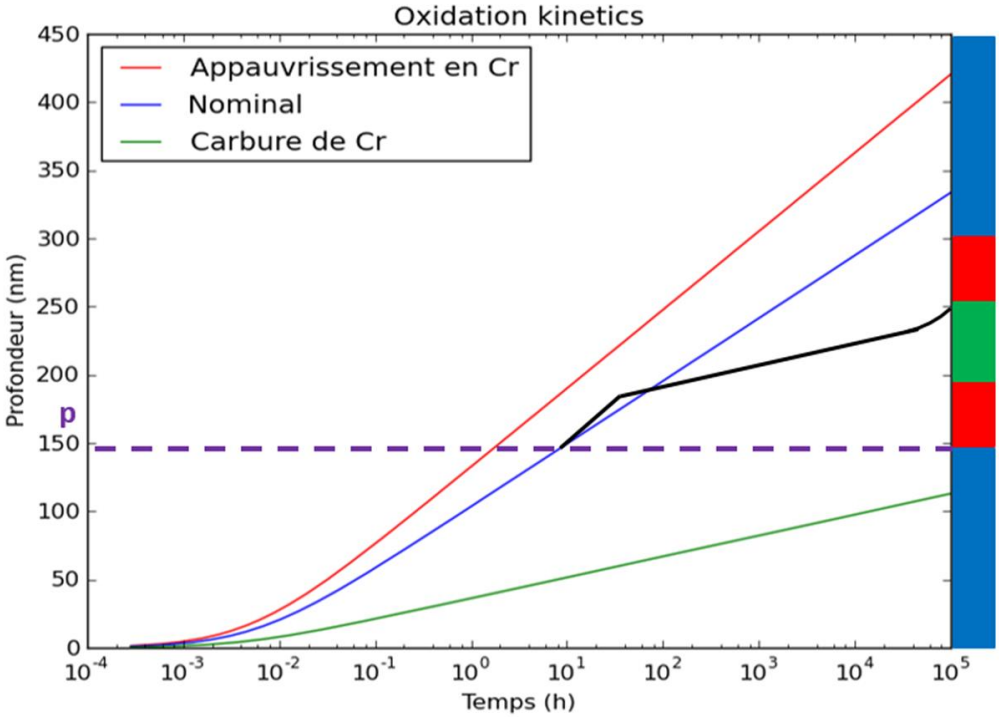


Figure 125 – Fonctionnement du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire.

3. Stratégie d'identification des paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600

Les différentes analyses réalisées par MEB et par MET sur l'oxydation des joints de grains sont utilisées pour identifier le modèle de cinétique de l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600.

Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire: un traitement thermique a été effectué sur le matériau B356 pour disposer d'une microstructure modèle (GBC=4%). Cette microstructure modèle servira à déterminer la cinétique d'oxydation des joints de grains ayant une teneur nominale en chrome. Les profondeurs moyennes et maximales des pénétrations d'oxyde de la microstructure modèle sont en effet plus élevées que celles mesurées sur le matériau B356 qui présente un GBC de 58% après 1000h d'essai.

De plus, il a été constaté que les carbures de chrome jouent un rôle important dans l'oxydation. Dans notre étude, les carbures de chrome semblent toutefois être plus réactifs que le métal, car une oxydation préférentielle à l'interface métal/carbure est observée. A partir de ces observations, nous avons constaté que les pénétrations d'oxyde sont moins profondes en présence des carbures. Donc, la cinétique d'oxydation des carbures de chrome sera considérée comme moins rapide que la cinétique d'oxydation des joints de grains ayant une teneur nominale en chrome.

Effet des zones appauvries en chrome aux joints de grains sur l'oxydation intergranulaire: Dans notre cas, aucune des analyses MET réalisées sur lames minces n'a révélé la présence d'une zone appauvrie en chrome le long des joints de grains au voisinage des carbures (Figure 126 et Figure 127). La fraction de phase dite « appauvrie en chrome » sera donc considérée comme nulle dans cette étude.

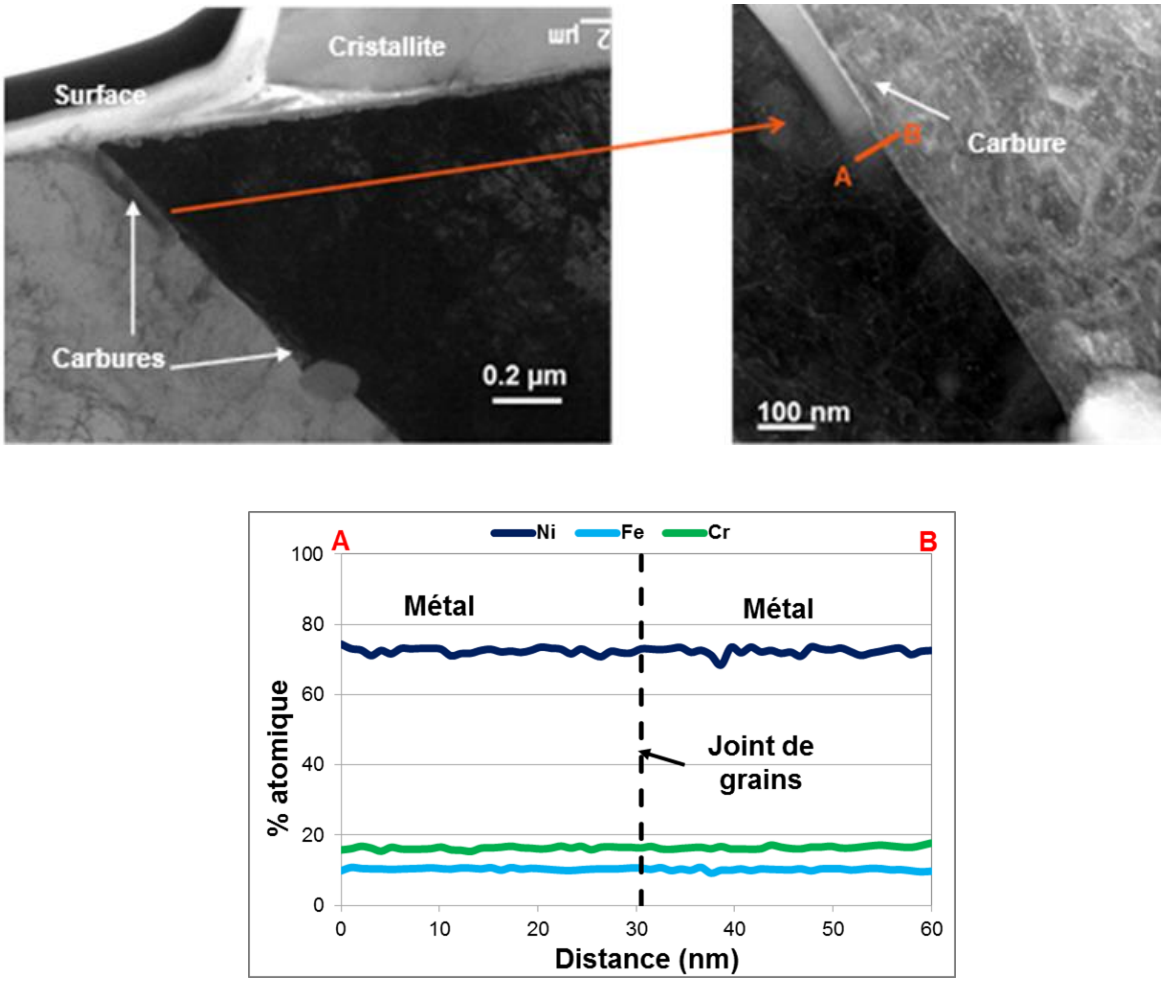
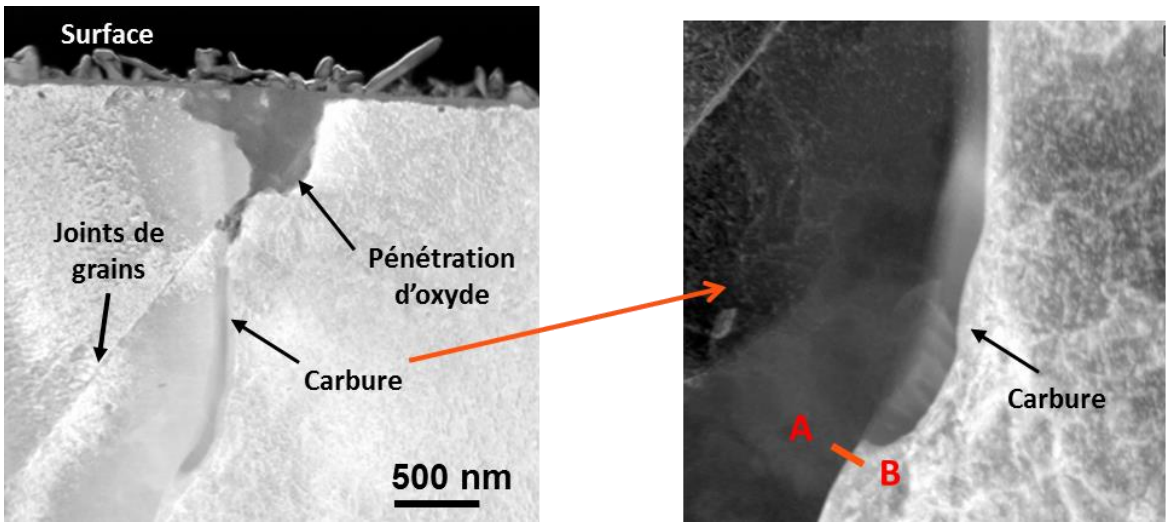


Figure 126 – Images MET en fond claire et profil EDX associé au niveau d'un joint de grains du matériau B369 après 100h d'exposition au milieu primaire à 325°C en utilisant 3 mL H_2/ kg H_2O



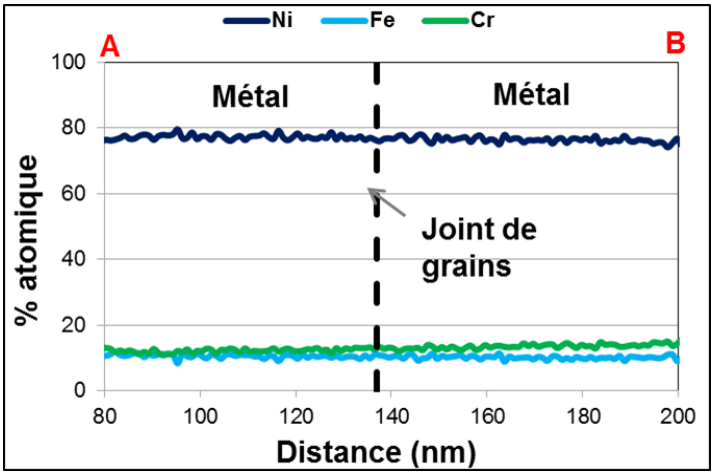


Figure 127 - Images MET et profil EDX associé au niveau d'un joint de grains du matériau B356 après 1000h d'exposition au milieu primaire à 360°C en utilisant 20 mL H_2/ kg H_2O

Effet de la température sur l'oxydation intergranulaire: des observations MEB ont été réalisées en coupe transverse afin de déterminer l'effet de la température sur la profondeur de pénétration intergranulaire. Un facteur 2 sur la profondeur moyenne et maximale de pénétration d'oxyde est observé lorsque la température passe de 290°C à 320°C et de 320°C à 360°C. De plus, une énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 a été estimée et elle est égale à 139 ± 1,6 $kJ.mol^{-1}$.

Effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'oxydation intergranulaire: la teneur en hydrogène a également un impact sur l'oxydation intergranulaire. A température fixée, lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, la profondeur de pénétration d'oxyde diminue. Dans le modèle, l'effet de la teneur en hydrogène dissous est pris en compte via l'écart au potentiel ΔEcP.

L'identification des paramètres associés au formalisme de la loi cinétique retenue s'appuiera sur les données expérimentales préalablement obtenues dans le Chapitre 2, ceci pour différentes conditions d'oxydation (durée, température, teneur en hydrogène dissous).

La pré-identification des paramètres b et C pour chaque phase sera déterminée à partir des essais d'oxydation à 20 mL H_2/kg H_2O à des températures comprises entre 320 et 325°C (ΔEcP= 25 et 22 mV, respectivement). Pour simplifier la pré-identification des paramètres, un paramètre b', prenant en compte l'effet de la teneur en hydrogène dissous via ΔEcP et de la température, est défini de la manière suivante :

$$b' = \frac{b}{g(DH = 20) \times f(T = 320/325°C)} \qquad \text{Équation 29}$$

Donc, l'équation 28 prend la forme suivante :

$$p_i = \frac{1}{b'} \ln(1 + Ct) \qquad \text{Équation 30}$$

Cette équation 30 sera utilisée pour ajuster la courbe logarithmique aux points expérimentaux.

Nous pouvons alors résumer la stratégie d'identification du jeu de paramètres optimisés en deux étapes :

1. Re-identification des paramètres b' et C, de g(ΔEcP) et de f(T) sur des sous-groupes de la base de données
2. Optimisation des paramètres sur l'intégralité de la base de données pour minimiser l'écart entre profondeur observée et profondeur simulée, pour une durée d'oxydation donnée.

4. Identification des paramètres du modèle

4.1. Cinétique d'oxydation des joints de grains avec teneur nominale en chrome

La cinétique d'oxydation des joints de grains présentant une teneur nominale en chrome est déterminée à partir des profondeurs maximales d'oxydation intergranulaire mesurées sur des joints de grains sans carbure de chrome apparents. Des mesures de profondeur ont été réalisées sur des coulées différentes pour trois durées d'oxydation différentes à une température de 320/325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/kg H_2O. Les profondeurs maximales d'oxyde intergranulaire (pmax), toutes coulées confondues, sont données dans le Tableau 11 pour ces conditions d'essai.

Tableau 11 – Données utilisées pour la calibration de la cinétique d'oxydation des joints de grains présentant une teneur nominale en chrome à 320/325°C

Repère	échantillon	p max (nm)	température (°C)	temps (h)
B356 (TT 1h x720°C)	1816-22	10	325	0,16
T265	1866-20	307	325	100
B356SA	1866-187	847	320	1000

Sur la Figure 128, les points en rouge correspondent aux profondeurs de pénétration d'oxyde mesurées expérimentalement. Les paramètres b' et C sont obtenus à partir du meilleur ajustement de la courbe de type logarithmique. Les valeurs obtenues sont : 0,01049 nm^{-1} pour b' et 3,3519 h^{-1} pour C.

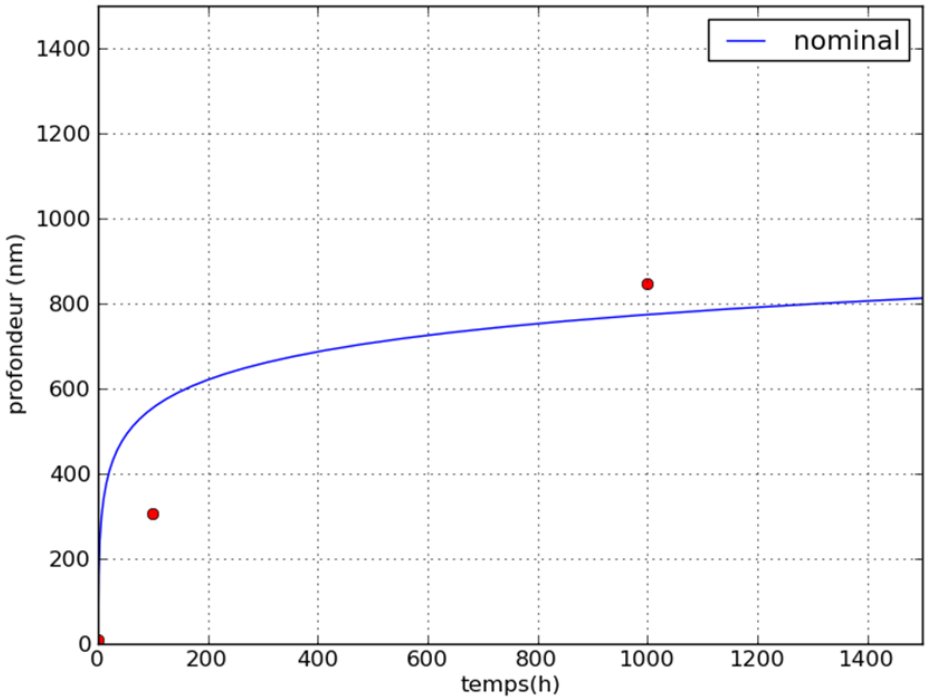


Figure 128 – Identification des paramètres b' et C de la loi cinétique pour les joints de grains présentant une teneur nominale en chrome pour une température de 320/325°C et une teneur en hydrogène dissous de 20 mL / kg H_2O

4.2. Cinétique d'oxydation des carbures de chrome

La cinétique d'oxydation des carbures de chrome est, quant à elle, déterminée à partir des profondeurs minimales d'oxydation intergranulaires mesurées sur des joints de grains oxydés et qui présentent une interaction oxyde/carbure. Ces mesures ont été réalisées sur deux coulées différentes, pour trois durées d'oxydation différentes à une température de 320/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/kg H_2O

Le Tableau 12 détaille les profondeurs de pénétration d'oxyde mesurée pour différentes durées d'oxydation en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O.

Tableau 12 - Données utilisées pour la calibration de la cinétique d'oxydation des carbures de chrome

Repère	échantillon	p min(nm)	température (°C)	temps (h)
B356 (TT 1h x720°C)	1866-28	0	325	0,16
B369 (TT 1h x820°C)	1866-21	106	325	100
T265	1866-23	117	320	1000
B356 (TT 1h x720°C)	1866-191	156	320	1000
T265	1866-23	125	320	1000

Sur la figure ci-dessous, la courbe en vert a été ajustée de manière à maximiser l'effet des carbures de chrome dans l'oxydation. Les paramètres b' et C sont respectivement 0,0708 nm^{-1} et 7,58 h^{-1}.

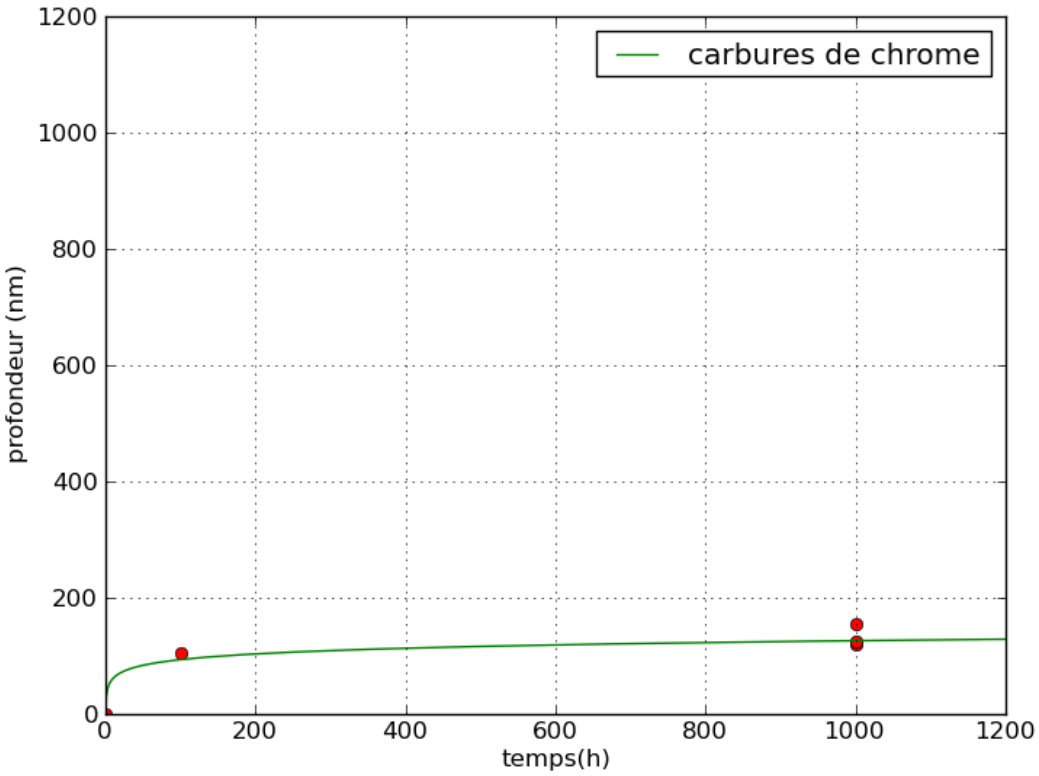


Figure 129 - Identification des paramètres b' et C de la loi cinétique pour les carbures de chrome pour une température de 320/325°C et une teneur en hydrogène dissous de 20 mL / kg H_2O

4.3. Effet de la teneur en hydrogène dissous via le ΔEcP

Il a été constaté que la teneur en hydrogène dissous avait un effet sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires. Les analyses MET et MEB révèlent que lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, la profondeur de pénétration d'oxyde au joint de grains diminue en l'absence de carbures de chrome. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de Rios [RIOS93] qui a montré que le temps à l'amorçage de l'alliage 600 à 360°C augmentait lorsque la teneur en hydrogène dissous augmentait. La teneur en hydrogène dissous est directement liée à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO, une dépendance exponentielle entre temps à l'amorçage et ΔEcP a été proposée par Couvant [COUVANT14] sur la base des résultats de Rios [RIOS93].

Par conséquent, il a été choisi d'utiliser la même dépendance pour décrire l'effet de ΔEcP sur les profondeurs d'oxydation [WEHBI14]. Cet effet est porté par le paramètre b. La loi cinétique d'oxydation est alors décrite par l'équation 31 :

$$p(t=100h)=\left(\frac{1}{b''}\right)\times\ln(1+Ct)\times f(T) \qquad \text{Équation 31}$$

avec

$$b''=\frac{b}{g(\Delta EcP)} \qquad \text{Équation 32}$$

et

$$g(\Delta EcP)'=g_1+g_2\times\exp(-g_3\times\Delta EcP) \qquad \text{Équation 33}$$

où, g_1 (en nm), g_2 (en nm) et g_3 (en mV^{-1}) sont des constantes et ΔEcP (en mV) correspond à l'écart au potentiel de l'équilibre Ni/NiO.

Les valeurs g_1, g_2 et g_3 ont été déterminées à partir des mesures au MEB et MET de la profondeur d'oxydation intergranulaire sur le matériau B369 après 100h d'oxydation en milieu primaire et pour une température de 325°C en utilisant 4 teneurs en hydrogène dissous : 3, 20, 30 et 60 mL H_2/kg H_2O. Lorsque des analyses MEB et MET ont été effectuées pour des mêmes conditions d'essais, les valeurs de profondeur d'oxydation mesurées au MEB ont été prises en compte au détriment de celles du MET car elles représentent une valeur moyenne (et un écart type) ce qui permet d'avoir une approche statistique plus représentative de la profondeur d'oxydation observée selon les conditions d'essai utilisées.

Les 4 profondeurs d'oxydation considérées sont : 170 (p_1), 81 (p_2), 13 (p_3) et 0 nm (p_4) évaluées à 3, 20, 30 et 60 mL H_2/kg H_2O, respectivement. Les deux premières valeurs ont été mesurées au MEB et les deux dernières au MET. Ces valeurs correspondent à des profondeurs moyennes d'oxydation observées dans des joints de grains ne présentant pas d'interaction carbure /oxyde.

Des facteurs multiplicateurs ont été calculés à partir de ces profondeurs d'oxydation afin de prendre en compte le fait que la valeur du paramètre b a été déterminée pour une teneur en hydrogène dissous de 20 H_2/kg H_2O. p_2 a donc été considérée comme la valeur de référence. Les facteurs multiplicateurs ont été calculés comme les rapports p_i/p_2 : p_1/p_2 lorsqu'on passe de 3 à 20 mL H_2/kg H_2O, p_3/p_2 de 20 à 30 mL H_2/kg H_2O et p_4/p_2 de 20 à 60 mL H_2/kg H_2O. Ces facteurs multiplicateurs sont représentés sur la Figure 130 en fonction du ΔEcP à 325°C. La courbe rouge représente l'ajustement effectué en utilisant l'équation 33.

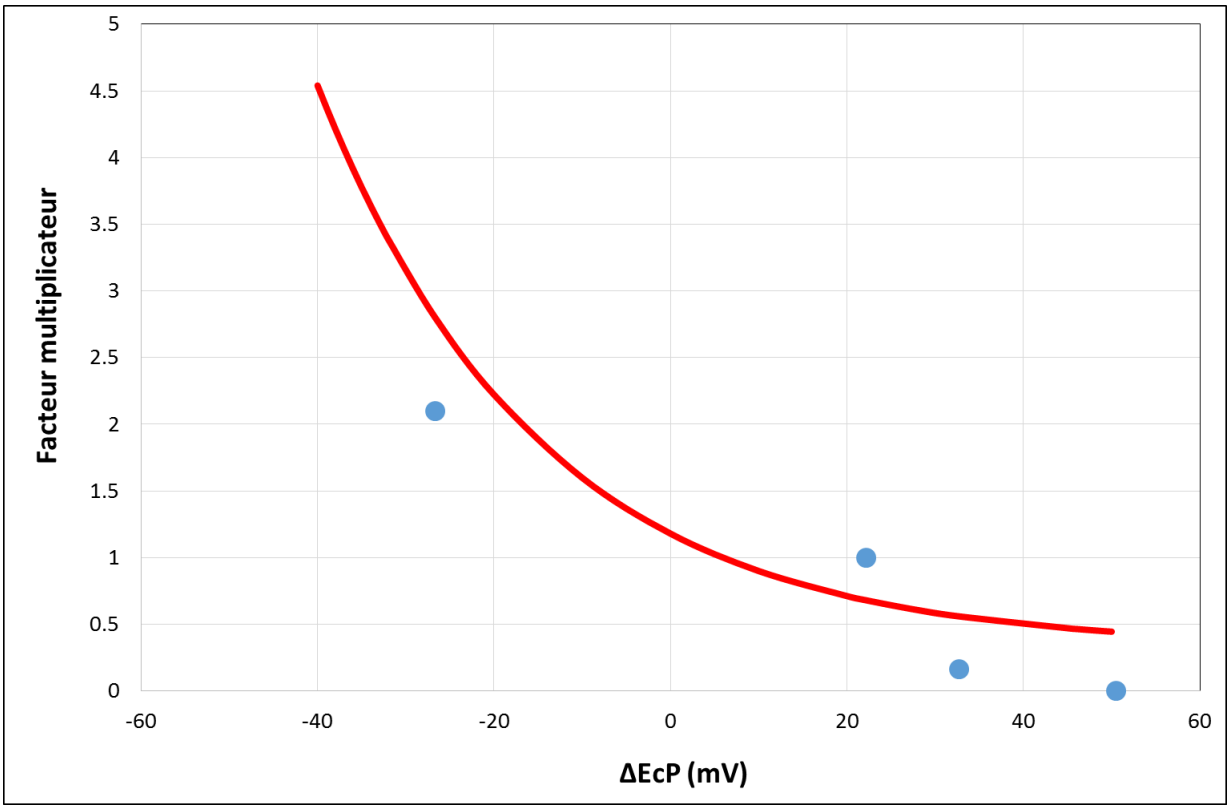


Figure 130 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction du ΔEcP à 325°C. Les points en bleu correspondent aux profondeurs moyennes mesurées sur le matériau B369 après 100h d'oxydation en milieu primaire à 325°C pour quatre teneurs en hydrogène dissous

Les valeurs de g_1, g_2 et g_3 identifiées sont données dans le Tableau 13.

Tableau 13 – Valeurs des coefficients identifiés pour la dépendance des profondeurs d'oxyde au ΔEcP

g_1(nm)	0,33
g_2(nm)	0,85
g_3(m/V)	0,04

Pour valider ces coefficients, des simulations effectuées sur 100 joints de grains tirés aléatoirement ont été réalisées en respectant les conditions suivantes : température d'essai de 325°C, longueur de joint de 3500 nm, taux de couverture des joints de grains par des carbures de 0,33 (ce qui correspond au matériau B369), taille de carbures de chrome de 100 nm pour des teneurs en hydrogène dissous de 3, 20 et 60 mL H_2/kg H_2O. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 14.

Tableau 14 – Comparaison des valeurs de profondeurs d'oxydation moyennes simulées et observées pour des essais réalisés à 325°C pendant 100h

Echantillon	ΔEcP (mV)	Valeur moyenne des p simulées sur 100 joints (nm)	p moyenne observée (nm)	|Ecart entre p simulée et p observée| (nm)
1816-26	-26,7	204±27	170±102	34
1866-21	22,2	117±4	81±62	36

Echantillon	ΔEcP (mV)	Valeur moyenne des p simulées sur 100 joints (nm)	p moyenne observée (nm)	|Ecart entre p simulée et p observée| (nm)
1816-24	32,7	106±0	13	93
1816-27	50,5	92±0	0	92

Ces résultats montrent que les profondeurs d'oxyde simulées sont en accord avec les profondeurs observées au MEB et au MET. En effet, pour un essai d'oxydation à 325°C d'une durée de 100 h réalisé sur un matériau dépourvu des carbures de chrome (B356SA) et en utilisant 3 mL H_2/kg, la dispersion des profondeurs d'oxydation est de 142 nm. L'écart maximal entre profondeurs simulées et mesurées, égal à 93 nm, est donc acceptable au vu de cette dispersion.

Comme ΔEcP dépend de la teneur en hydrogène dissous et de la température, des vérifications doivent être effectuées pour déterminer si l'effet de la température a déjà été pris en compte dans la dépendance de la cinétique d'oxydation au ΔEcP. Pour ce faire, des simulations ont été réalisées pour déterminer la profondeur d'oxydation atteinte après 1000h pour des températures de 290°C, 320°C et 360°C dans les conditions suivantes : longueur de joint de 3500 nm, taux de couverture de joints de grains par des carbures de 58% (ce qui correspond au matériau B356), taille de carbures de chrome de 100 nm pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/kg H_2O.

Tableau 15 - Comparaison des valeurs de profondeurs d'oxydation moyennes simulées et observées pour des essais réalisés à 20 mL H_2/kg H_2O pendant 1000h

Echantillon	Température (°C)	Valeur moyenne des p simulées sur 100 joints (nm)	p moyenne observée (nm)	|Ecart entre p simulée et p observée| (nm)
1866-192	290	171±0	200±58	29
1866-191	320	189±55	328±127	139
1866-185	360	227±92	722±261	495

Les résultats du Tableau 15 montrent que les profondeurs d'oxydation simulées sont bien en dessous des valeurs de profondeurs d'oxydation observées à 360°C. Ceci suggère que la dépendance à la température via le ΔEcP ne suffit pas pour reproduire correctement l'effet de ce paramètre sur la profondeur d'oxydation. Un effet d'activation thermique doit donc être inclus dans le modèle.

4.4. Intégration de l'effet de la température via l'énergie d'activation

Une loi d'Arrhenius est utilisée pour rendre compte de l'activation thermique. Elle s'exprime comme :

$$f(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \qquad \text{Équation 34}$$

Où, A est une constante, E_a correspond à l'énergie d'activation qui est d'environ 139 kJ.mol^{-1} et déterminée à partir des essais d'oxydation réalisés à trois températures différentes après 1000h en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O, T est la température en Kelvin et R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}).

Pour les mêmes raisons que précédemment, des facteurs multiplicateurs ont été calculés à partir des profondeurs d'oxydation lorsque l'on passe de 290°C à 320°C (p_1/p_2) et de 320°C à 360°C (p_3/p_2) et en considérant la valeur de la profondeur d'oxydation mesurée à 320°C comme une valeur de référence (p_2). Le paramètre A a été identifié à partir de la Figure 131.Il est égal à $3x10^{12}$.

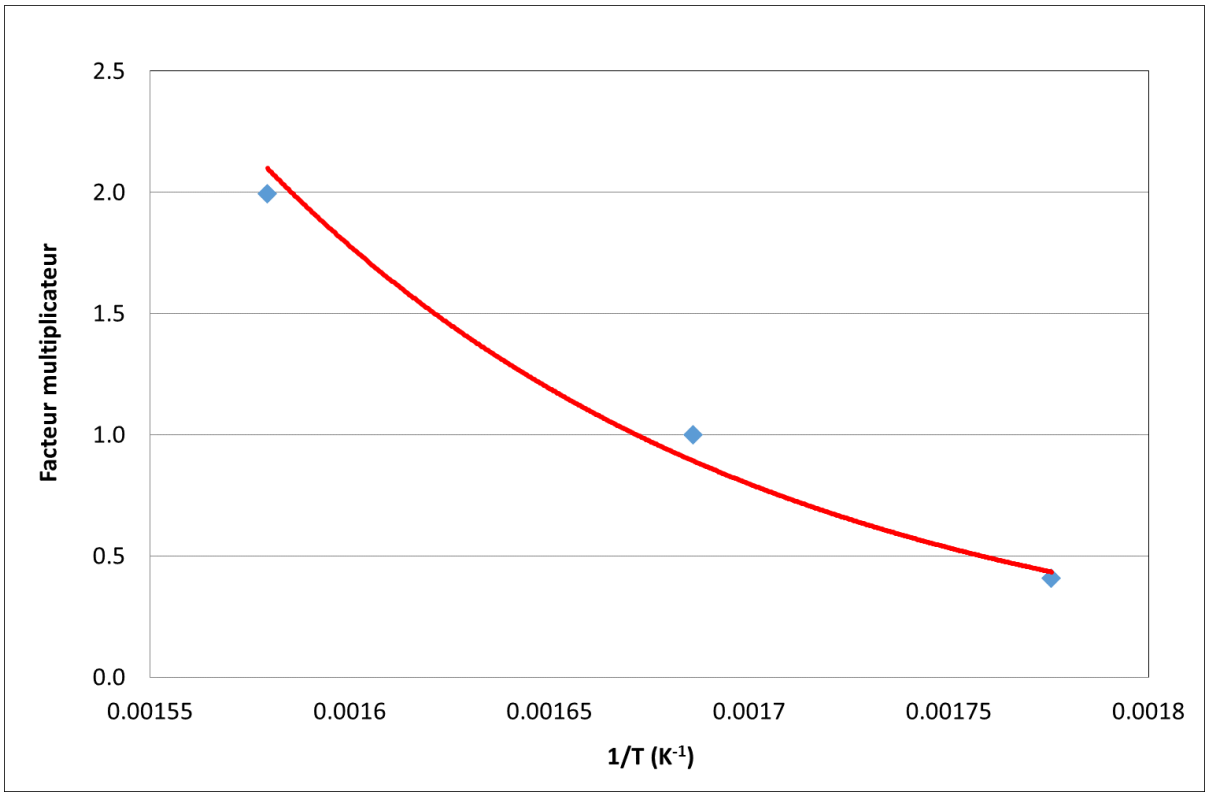


Figure 131 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction de l'inverse de la température. Les losanges en bleu correspondent aux profondeurs maximales observées sur le matériau B356 après 1000h d'oxydation en milieu primaire en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

Pour valider ce nouveau jeu de paramètres, des simulations ont été effectuées sur 100 joints de grains tirés aléatoirement en utilisant les conditions suivantes : longueur de joint de 3500 nm, taux de couverture de joints de grains par des carbures de 58% (B356), taille de carbures de chrome de 100 nm pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mL H_2/kg H_2O.

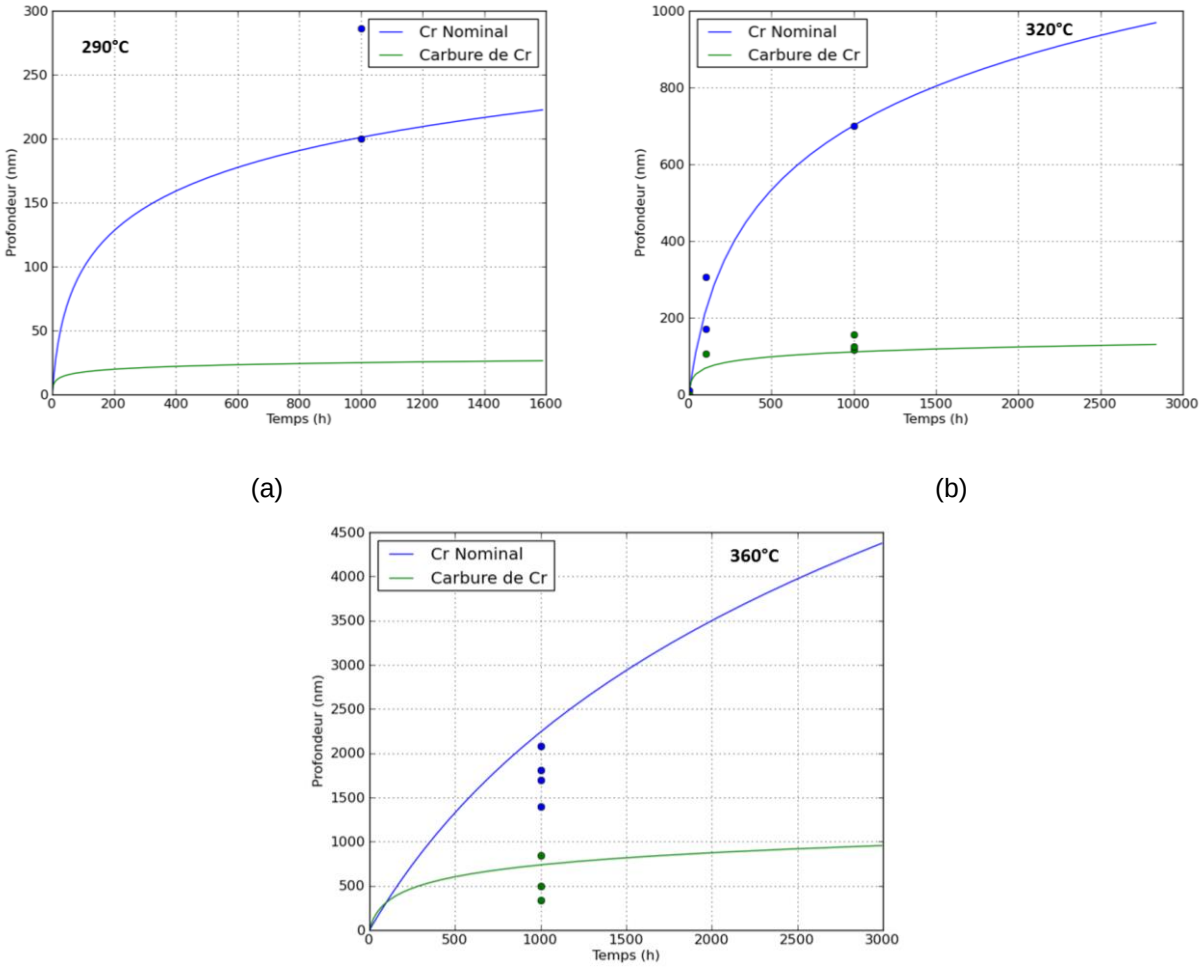
Tableau 16 - Comparaison des valeurs de profondeurs d'oxydation moyennes simulées et observées pour des essais réalisés à 20 mL H_2/kg H_2O pendant 1000h avec la contribution de l'énergie d'activation

Echantillon	Température (°C)	Valeur moyenne des p simulées sur 100 joints (nm)	p moyenne observée (nm)	|Ecart entre p simulée et p observée| (nm)
1866-192	290	96±0	200±58	104
1866-191	320	217±83	328±127	11
1866-185	360	719±64	722±261	3

Avec la prise en compte de l'énergie d'activation, nous constatons que les profondeurs d'oxydation simulées sont en bon accord avec les profondeurs d'oxydation observées.

L'étape suivante sera donc la ré-identification du paramètre b pour chaque phase en tenant compte de la dépendance au ΔEcP et à la température via l'énergie d'activation. Le paramètre b de la phase nominale et des carbures de chrome est ré-identifié pour une température de 320°C en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O. Par la suite, des extrapolations seront faites pour les températures 290°C et 360°C (Figure 132).

Le nouveau jeu de paramètres issu de cette première identification est détaillé dans le Tableau 17.



(a) (b)

(c)

Figure 132 – Lois cinétiques identifiées pour chaque phase et pour chaque température : (a) ajustement à 290°C, (b) ajustement à 320°C et (c) ajustement à 360°C. Les points bleus à 320°C représentent les valeurs des profondeurs maximales observés.

Tableau 17 – Ré-identification des paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire à 320°C

Paramètre	Valeur
b nominal (nm^{-1})	0,0037
C nominal (h^{-1})	3,3519
b carbures de chrome (nm^{-1})	0,0542
C carbures de chrome (h^{-1})	7,58
g_1	0,33
g_2	0,85

Paramètre	Valeur
g_3 (mV^{-1})	0,04
Ea ($J.mol^{-1}$)	139000

5. Optimisation des paramètres du modèle

Pour optimiser le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire, une base de données expérimentales a donc été bâtie au cours de la thèse pour confronter les résultats expérimentaux à ceux simulés. Cette optimisation sera effectuée pour minimiser l'écart entre profondeur observée et profondeur simulée pour une durée d'oxydation donnée.

Les résultats des essais d'oxydation de courte et longue durée sont détaillés dans le Tableau 18. Le type de matériau, la température, la teneur en hydrogène dissous, la durée d'essai, la longueur de joint de grains, le taux de couverture des joints de grains par des carbures (GBC), la profondeur de pénétration intergranulaire maximale et la technique d'observation sont précisés.

Tableau 18 – Base de données expérimentale obtenue à partir des essais d'oxydation

Echantillon	Matériau	T (°C)	H_2 (cc/kgH_2O)	Durée (h)	L_{joint} (nm)	GBC (%)	p max (nm)	p moyenne (nm)	Technique
1816-28	B369	325	3	100	1500	33	75		MET
1866-20	T265	325	3	100	3500	25	397	141	MEB
1866-22	T265	325	20	100	3500	25	122	58	MEB
1816-24	B369	325	30	100	1500	33	13		MET
1816-27	B369	325	60	100	1500	33	0		MET
1866-23	T265	320	20	1000	3500	25	870	395	MEB
1866-187	B365SA	320	20	1000	7000	4	847	635	MEB
1866-181	B365SA	360	20	1000	7500	4	2082	746	MEB
1866-185	B356	360	20	1000	4000	58	1395	722	MEB
1866-195	U589	360	20	1000	3450	15	1813	780	MEB
1816-28	B369	325	3	100	3500	33	363	163	MEB
1866-188	B365SA	290	20	1000	1700	4	391	321	MEB
1866-192	B365	290	20	1000	2300	58	286	200	MEB
1866-182	B365SA	325	3	100	4100	4	400	219	MEB

Comme déjà évoqué, la simulation de la profondeur d'oxydation ne prend pas en compte la présence de zones appauvries en chrome, car ces zones n'ont pas été observées dans nos échantillons. La fraction de zone appauvrie en chrome sera donc supposée nulle. La taille de carbure utilisée pour la simulation est de 100 nm. Wehbi [WEHBI14] a montré que la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne prévue par le modèle est stable à partir de 100 joints de grains tirés aléatoirement et qu'augmenter le nombre de tirages n'affecte pas les résultats.

Pour confirmer cette affirmation dans le cas de l'alliage 600, nous avons effectué cinq tirages aléatoires différents du nombre de joints de grains : 10, 50, 100, 200 et 300 (Figure 133). Les résultats obtenus confirment ceux de Wehbi [WEHBI14] : les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes simulées et les écarts-types correspondant semblent être stables à partir de 100 tirages. Nous utiliserons alors un tirage aléatoire de 100 joints de grains pour simuler les données du Tableau 18.

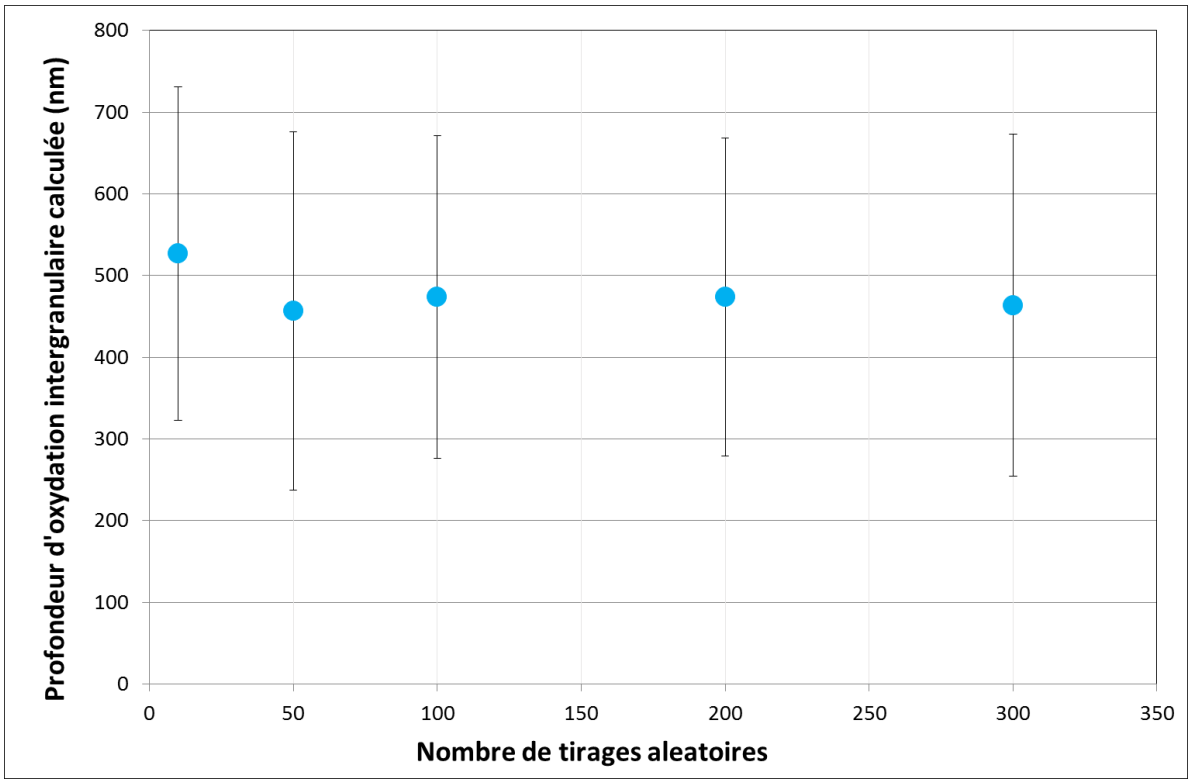


Figure 133 – Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée en fonction du nombre de joints des grains tirés aléatoirement. Calculs réalisés pour une température de 320°C, durée d'oxydation de 1000h, teneur en hydrogène dissous de 20 mL/kg H_2O, GBC de 2%, longueur de joint de 3500 nm, taille de carbures de chrome de 100 nm

La Figure 134 compare les profondeurs intergranulaires moyennes issues de la simulation avec celles obtenues par l'expérimentation en utilisant le jeu de paramètres présenté dans le Tableau 17 (jeu de paramètres issus de la ré-identification sans optimisation).

La ligne en rouge correspond à la bissectrice du graphique et représente l'égalité entre les profondeurs d'oxydation calculées par les simulations et celles observées expérimentalement pour une durée imposée.

Les valeurs de profondeurs d'oxydation obtenues par simulation montrent un bon accord avec celles observées expérimentalement pour les essais de courte durée (100h). Ces essais de courte durée correspondent aux points entourés en bleu sur la Figure 134. Les écarts entre profondeurs d'oxydation simulées et observées varient entre 56 nm (B365SA, 325°C, 3 mL/kg H_2O) et 197 nm (pour B369, 325C, 3 mL/kg H_2O) ce qui reste acceptable si l'on prend en compte le fait que la dispersion constatée pour un essai de courte durée est d'environ 142 nm. De plus, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne une approche conservative pour tous les cas étudiés.

De plus, les points correspondant aux essais de longue durée montrent globalement une bonne prévision à l'exception de deux cas (B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O et U589, 360°C, 20 mL/kg H_2O). Ces points correspondent à des matériaux présentant un GBC compris entre 4% et 15% exposés à des températures de 360°C. Les écarts entre profondeurs d'oxydation simulées et observées varient entre 37 et 1058 nm. Par contre, les points qui correspondent à des matériaux dont les GBC sont entre 25% et 58% montrent un écart inférieur à 90 nm quelle que soit la température d'essai. Cependant, nous constatons dans certains cas des prédictions inférieures au retour d'expérience, ce qui n'est pas conservatif.

Cette comparaison entre les profondeurs d'oxydation simulées et observées montre que les paramètres associés à la cinétique d'oxydation intergranulaire restent encore à optimiser. De plus, la démarche d'optimisation doit déboucher sur une procédure conservative, c'est-à-dire que les profondeurs d'oxydation simulées doivent toujours être supérieures aux profondeurs d'oxydation

observées, en particulier pour les profondeurs élevées.

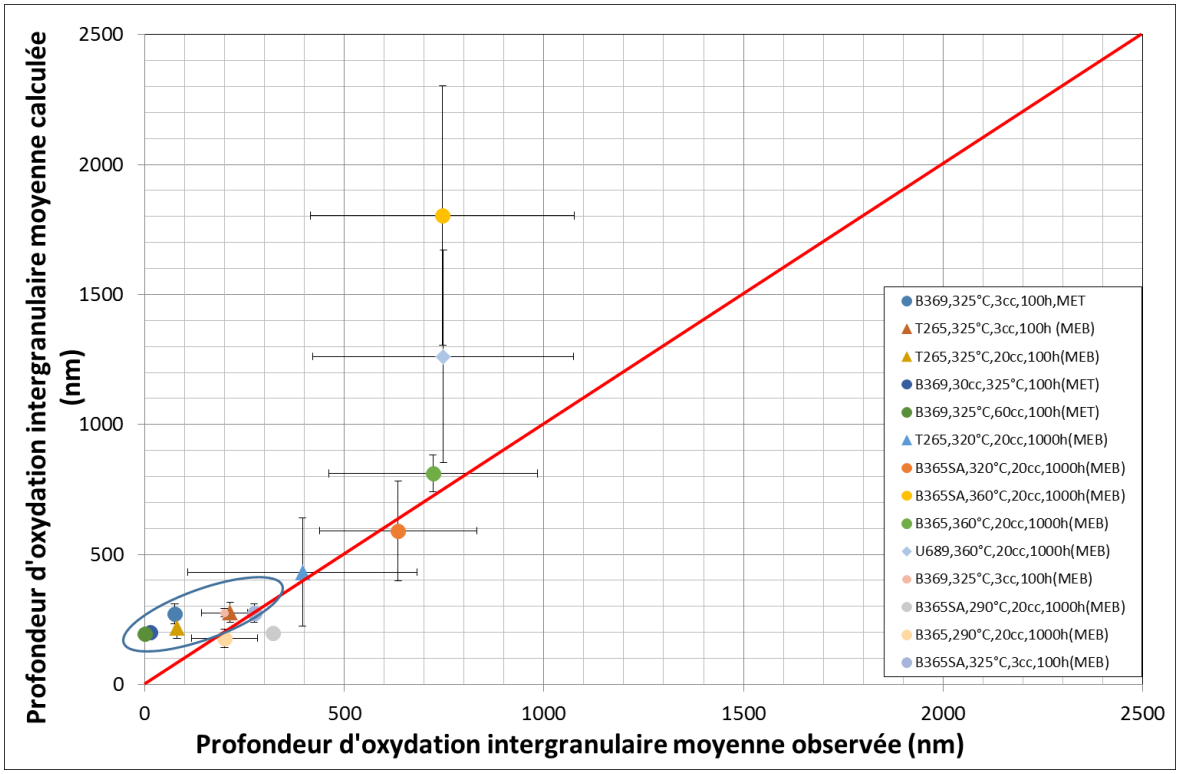


Figure 134 - Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée expérimentalement

A présent, si nous comparons les valeurs des profondeurs d'oxydation intergranulaires maximales obtenues par la simulation à celles obtenues par l'expérimentation, nous pouvons remarquer qu'il existe un bon accord entre les valeurs simulées et observées quelles que soient les durées des essais (Figure 135).

Les essais de courte durée correspondent aux points entourés en bleu sur la Figure 135. Les écarts entre profondeurs d'oxydation simulées et observées varient entre - 61 nm (B365, 325°C, 3 mL/kg H_2O) et 211 nm (B369, 325°C, 30 mL/kg H_2O). Dans 4 cas sur 7, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne une approche conservative. Dans ce cas, les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées varient entre 61 nm et 98 nm ce qui reste au demeurant acceptable.

Les points correspondant aux essais de longue durée montrent également une bonne prévision sauf pour un cas (U589, 360°C, 20 mL/kg H_2O) où l'écart entre les valeurs simulée et expérimentale est de 427 nm. Pour les autres cas, l'écart entre les profondeurs d'oxydation simulées et observées varie entre -190 et 158 nm. Dans six configurations sur sept, les profondeurs d'oxydation simulées sont inférieures aux profondeurs d'oxydation observées avec un écart compris entre de 15 nm et 331 nm, ce qui reste là encore acceptable.

Enfin, lorsque nous comparons les graphiques représentant les profondeurs moyennes d'oxydation (Figure 134) et les profondeurs maximales d'oxydation (Figure 135), nous remarquons que la représentation des profondeurs maximales est mieux ajustée, car les valeurs simulées restent plus proches de celles observées.

Malgré tout, il semble possible d'optimiser à nouveau les paramètres afin de se rapprocher de la bissectrice du graphique.

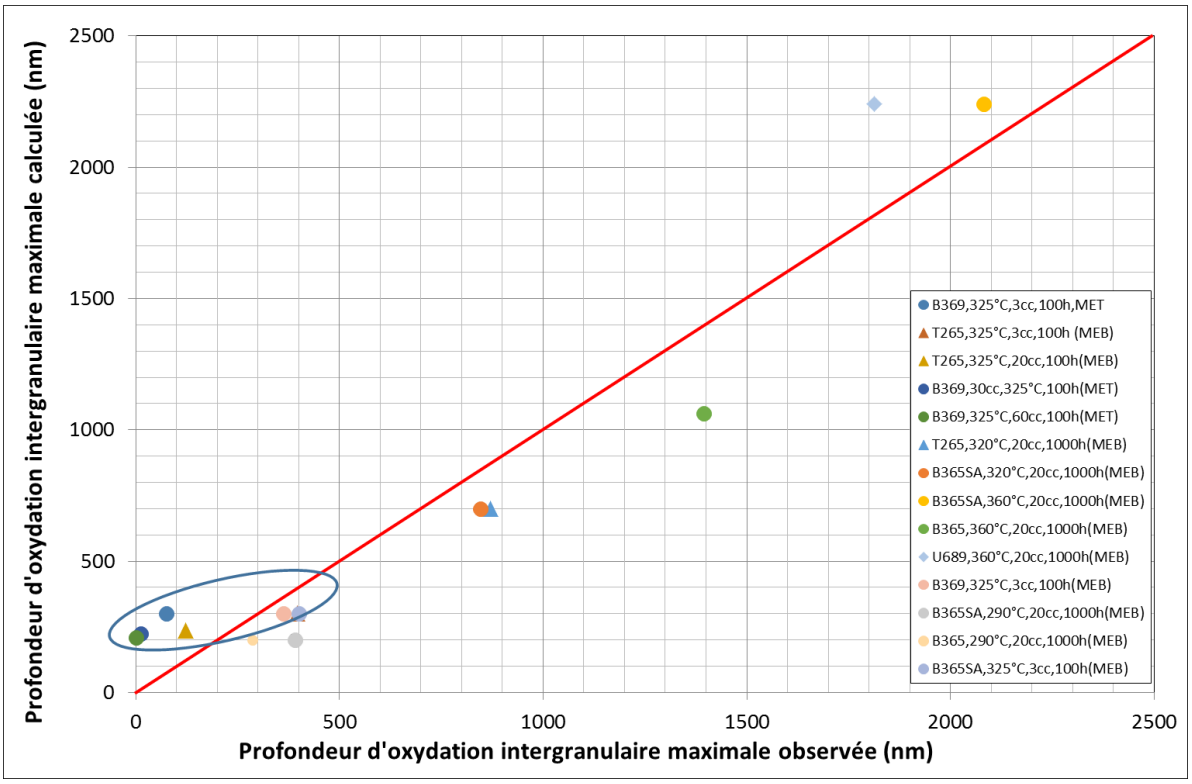


Figure 135 – Profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale observée expérimentalement

Les paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire conduisant à un meilleur ajustement entre profondeurs intergranulaires moyennes simulées et expérimentales ainsi qu'entre les profondeurs intergranulaires maximales simulées et expérimentales sont donnés dans le Tableau 19. Les ajustements ont été effectués sur les paramètres b de deux phases et sur les paramètres liés à la dépendance à la teneur en hydrogène dissous via le ΔEcP.

Tableau 19 – Paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire qui conduisent au meilleur ajustement entre profondeurs simulées et expérimentales

Paramètre	Valeur
b nominal (nm^{-1})	0,0041
C nominal (h^{-1})	3,3519
b carbures de chrome (nm^{-1})	0,0515
C carbures de chrome (h^{-1})	7,58
g_1	0,5
g_2	0,65
g_3 (mV^{-1})	0,02
Ea ($J.mol^{-1}$)	139000

La Figure 136 représente, en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes issues de 100 simulations avec les écarts-types correspondant en utilisant le jeu de paramètres détaillés dans le Tableau 19 (paramètres optimisés).

Avec ce nouveau jeu de paramètres, pour les essais de courte durée (100h), la démarche est rendue conservative avec des profondeurs d'oxydation simulées supérieures aux profondeurs d'oxydation observées. Cet écart entre les profondeurs simulées et observées varie entre 51 nm (B369, 325°C, 3 mL/kg H_2O) et 212 nm (B369, 325°C, 60 mL/kg H_2O).

Pour les essais de longue durée (1000 h), les profondeurs d'oxydation moyennes simulées et observées sont en bon accord à l'exception de deux matériaux oxydés à 360°C. Ces deux matériaux présentent un GBC de 4% et 15% (B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O et U589, 360°C, 20 mL/kg H_2O, respectivement). L'écart entre les profondeurs d'oxydation simulées et observées (pour ces deux points) est de 991 nm (B356SA) et 451 nm (U589). Ces deux mêmes matériaux présentaient également une mauvaise prévision en utilisant le jeu de paramètres initiaux (Tableau 17). Par contre, les écarts entre les profondeurs moyennes simulées et observées ont été réduits puisqu'initialement ces derniers étaient de 513 nm pour U589, 360°C, 20 mL/kg H_2O et de 1058 nm pour B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O.

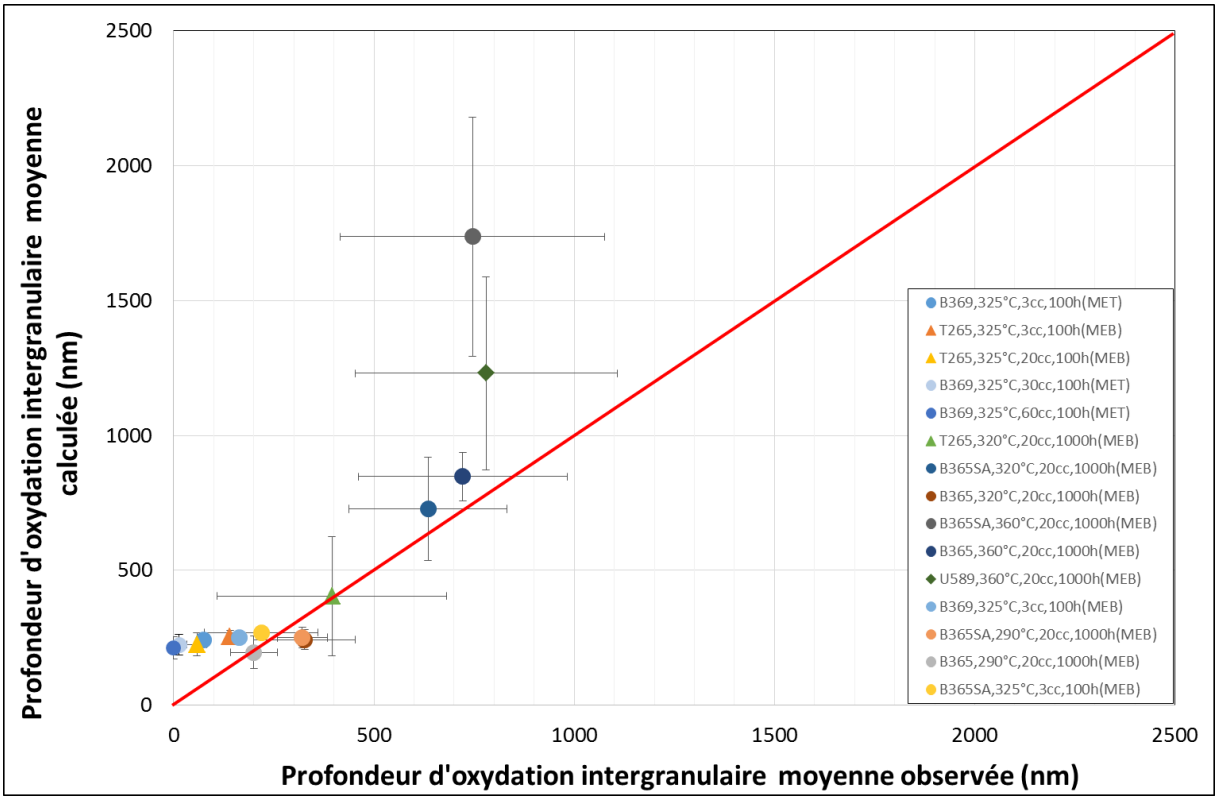


Figure 136 - Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée expérimentalement (paramètres tableau 19 pris en compte)

La Figure 137 représente les profondeurs d'oxydation intergranulaires maximales obtenues sur 100 simulations en fonction de la profondeur intergranulaire maximale observée en utilisant le jeu de paramètres détaillé dans le Tableau 19.

Avec ce nouveau jeu de paramètres, les profondeurs d'oxydation maximales simulées et observées sont en bon accord avec un écart inférieur à 329 nm entre les deux résultats quelles que soient les conditions d'oxydation.

Pour les essais de courte durée (100h), l'écart entre les profondeurs d'oxydation simulées et observées varie entre -122 nm et 236 nm. De plus, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne une approche là aussi conservative sauf pour 2 cas sur 7 qui correspondent aux essais effectués à 3 mL H_2/kg H_2O avec observations au MEB (avec un écart maximal entre la profondeur d'oxydation observée et calculée de 122 nm).

Pour les essais de longue durée effectués aux températures de 290°C, 320°C et 360°C et pour des matériaux présentant un GBC compris entre 4% et 58% les résultats sont satisfaisants. Notons que dans 30% des cas, l'approche reste conservative avec des profondeurs d'oxydation simulées supérieures à celles observées expérimentalement. Ces points correspondent aux essais de longue durée à 360°C et pour des GBC compris entre 4% et 25%.

La prédiction de la profondeur d'oxydation intergranulaire est meilleure pour des profondeurs d'oxydation maximales dans le cas des faibles GBC, ceci peut être dû à l'effet statistique associé au faible nombre de carbures à générer le long du joint de grains. L'avance du front d'oxydation dépendra de la position du premier carbure le long du joint de grain.

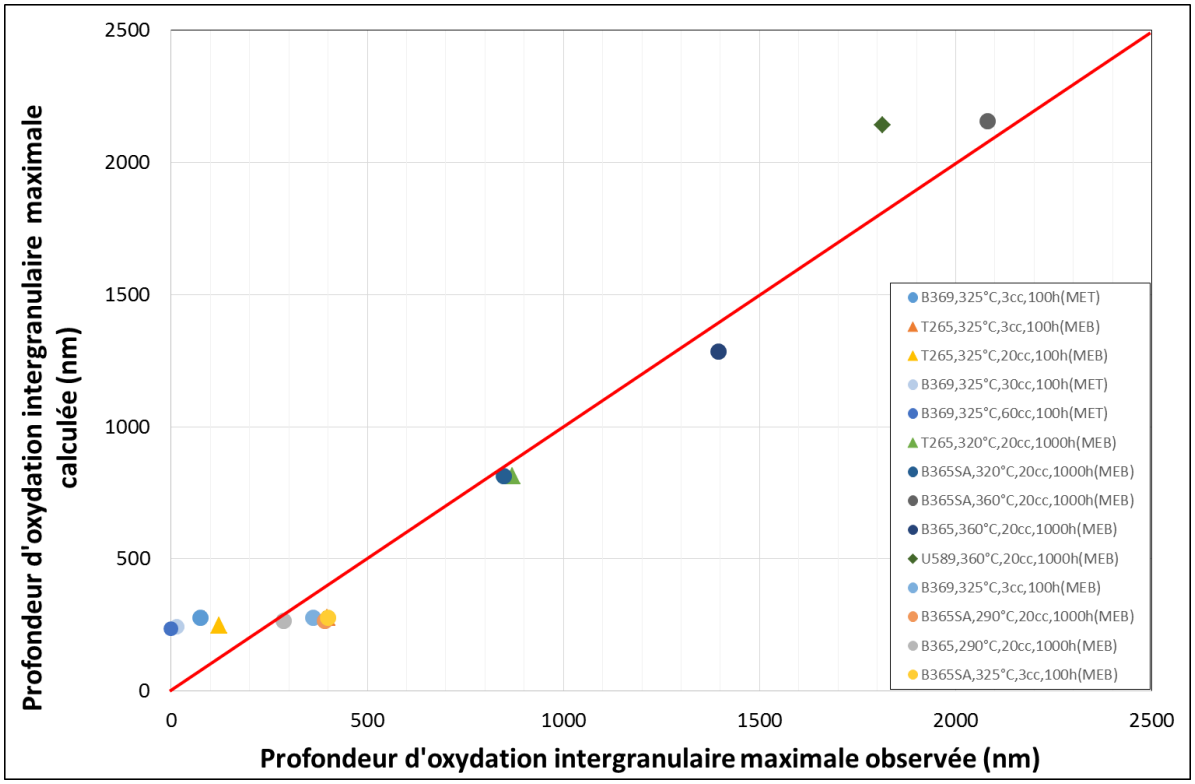


Figure 137 - Profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale observée expérimentalement (paramètres du tableau 19 pris en compte)

Optimisation des paramètres de la phase « carbure des chrome »

L'optimisation et la validation réalisées au cours de la thèse ne prennent en compte d'une part, que les profondeurs moyennes d'oxydation observées sur des joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface pour déterminer l'effet de l'hydrogène dissous sur l'oxydation et d'autre part, des profondeurs expérimentales maximales pour déterminer l'énergie d'activation ce qui semble correspondre à l'énergie d'activation pour l'oxydation des joints de grains avec une teneur en chrome nominale. L'effet de l'hydrogène comme l'effet de l'énergie d'activation sur la cinétique d'oxydation de la phase carbures pourraient ainsi être déterminés à partir des joints de grains présentant des carbures émergeants à la surface. Les résultats de cette première approche complémentaire sont donnés dans les graphiques ci-dessous et la détermination des paramètres est détaillée dans l'Annexe B.

Pour la phase « joints de grains ayant une teneur nominale en chrome », les paramètres utilisés pour la détermination des profondeurs simulées sont ceux du Tableau 19. Pour la phase « carbures de chrome », les paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire conduisant à un meilleur

ajustement entre profondeurs intergranulaires moyennes simulées et expérimentales ainsi qu'entre profondeurs intergranulaires maximales simulées et expérimentales sont donnés dans le Tableau 20.

Tableau 20 - Paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire de la phase de carbure de chrome qui conduisent au meilleur ajustement entre profondeurs simulées et expérimentales

Paramètre	Valeur
b carbures de chrome (nm^{-1})	0,052
C carbures de chrome (h^{-1})	7,58
g_{1carb}	0,04
g_{2carb}	0,93
g_{3carb}(mV^{-1})	-0,003
Ea_{carb}($J.mol^{-1}$)	158000

La Figure 138 représente les profondeurs d'oxydation intergranulaire moyenne issues de 100 simulations en fonction de la profondeur intergranulaire moyenne observée représentée avec leurs écarts-types en utilisant les jeux de paramètres détaillés dans les Tableau 19 et Tableau 20.

Avec ce nouveau jeu de paramètres, pour les essais de courte durée (100h), les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui confère au modèle une valeur conservative dans tous les cas. L'écart entre les profondeurs simulées et observées varie entre 47 nm (B369SA, 325°C, 3 mL/kg H_2O) et 208 nm (B369, 325°C, 60 mL/kg H_2O).

Pour les essais de longue durée (1000 h), les profondeurs moyennes d'oxydation simulées et observées sont en bon accord à l'exception de deux matériaux oxydés à 360°C. Ces sont les deux matériaux qui présentent un GBC de 4% et 58% (B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O et B356, 360°C, 20 mL/kg H_2O, respectivement). Pour ces deux points, l'écart entre la profondeur d'oxydation simulée et observée s'élève à 723 nm (B356SA) et -397 nm (B356). Malgré l'identification et la prise en compte de nouveaux paramètres pour la phase nominale et pour la phase de carbures de chrome, le matériau B356SA présente un écart qui reste notable (d'environ un facteur multiplicateur 2 entre les profondeurs moyennes simulées et expérimentales) entre les profondeurs moyennes simulées et observées. Toutefois, cet écart reste conservatif. Cela pourrait être dû à la prise en compte d'un seul GBC moyen pour tous les joints de grains et non d'une distribution du GBC autour de sa valeur moyenne dans l'analyse expérimentale.

D'autre part, en considérant des paramètres différents pour la phase nominale et pour les carbures de chrome, l'écart entre les profondeurs moyennes simulées et observées pour le matériau B3656SA est inférieur à celui obtenu avec un seul jeu de paramètres commun aux deux phases. Après l'optimisation d'un seul jeu de paramètres utilisés pour chaque phase, cet écart était de 125 nm pour B356, 360°C, 20 mL/kg H_2O et de 991 nm pour B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O. En considérant deux jeux de paramètres, cet écart atteint -397 nm pour B356, 360°C, 20 mL/kg H_2O et 723 nm pour B356SA, 360°C, 20 mL/kg H_2O. Le jeu de paramètres considéré pour la phase de carbures de chrome a conduit à descendre l'écart entre la profondeur moyenne simulée et observée du matériau B356SA tout en restant encore trop important.

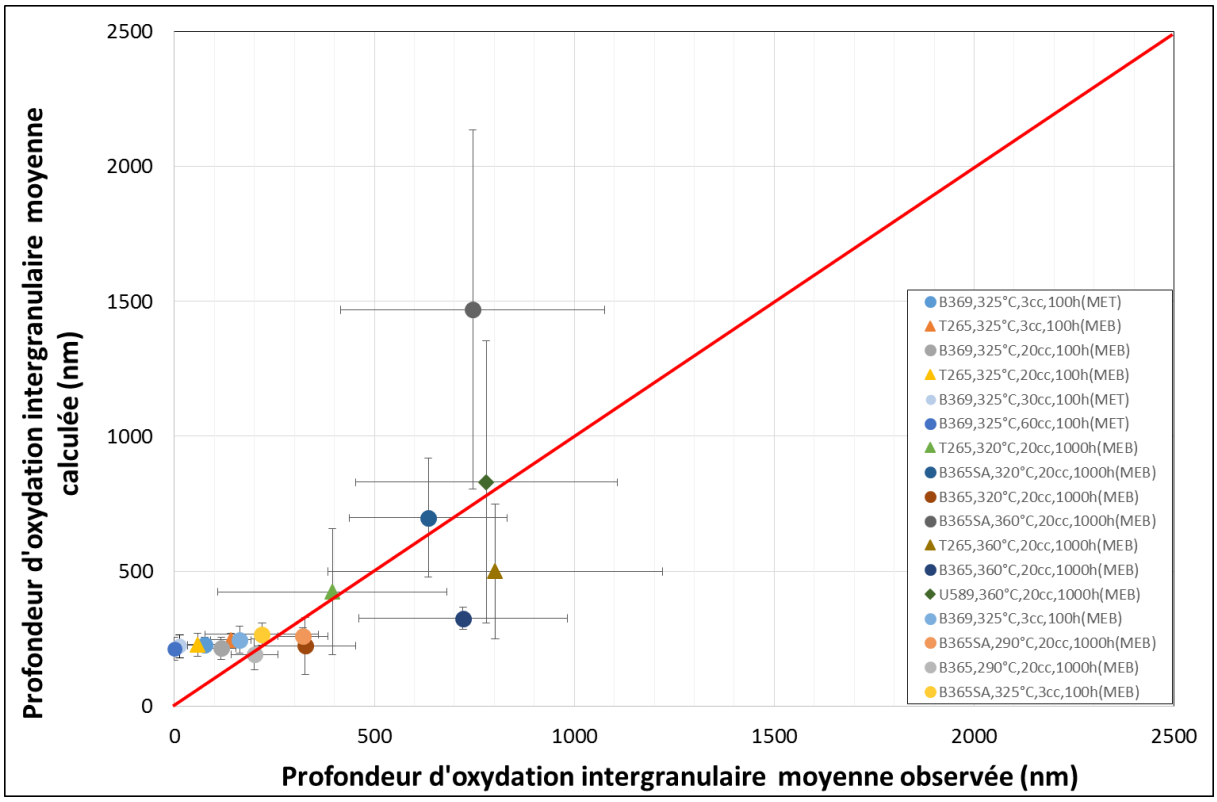


Figure 138 - Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée expérimentalement

La Figure 139 représente les profondeurs d'oxydation intergranulaires maximales sur 100 simulations en fonction de la profondeur intergranulaire maximale observée en utilisant les jeux de paramètres détaillés dans le Tableau 19 et Tableau 20.

Avec ce nouveau jeu pour la phase « carbures de chrome », les profondeurs d'oxydation maximales simulées et observées sont en bon accord avec un écart inférieur à 348 nm sauf pour un cas, pour le matériau B356 (360°C, 20 mL/kg H_2O) présentant un GBC de 58%. Cet écart entre la profondeur d'oxydation simulée et observé est de 771 nm.

Pour les essais de courte durée (100 h), l'écart entre la profondeur d'oxydation simulée et observée varie entre 85 nm et 236 nm. Les mêmes valeurs de profondeurs d'oxydation maximales simulées ont été retrouvées dans le cas d'un seul jeu de paramètres pour les deux phases et un jeu de paramètres différents pour chaque phase. Il n'existe donc pas d'effet de paramètres liés à l'influence de l'hydrogène pour les essais de courte durée. Cela peut être dû au fait que la profondeur de la pénétration à l'interface métal/carbure est indépendante de la teneur en hydrogène.

Pour les essais de longue durée aux températures de 290°C, 320°C et 360°C pour des matériaux ayant un GBC compris entre 4% et 58%, les résultats présentent une bonne dépendance à la température sauf pour un cas (B356, GBC = 58%). Dans 2 cas sur 9, l'approche reste conservative avec des profondeurs d'oxydation simulées supérieures à celles observées expérimentalement. Ces points correspondent aux essais de longue durée à 360°C avec des GBC compris entre 4% et 15%.

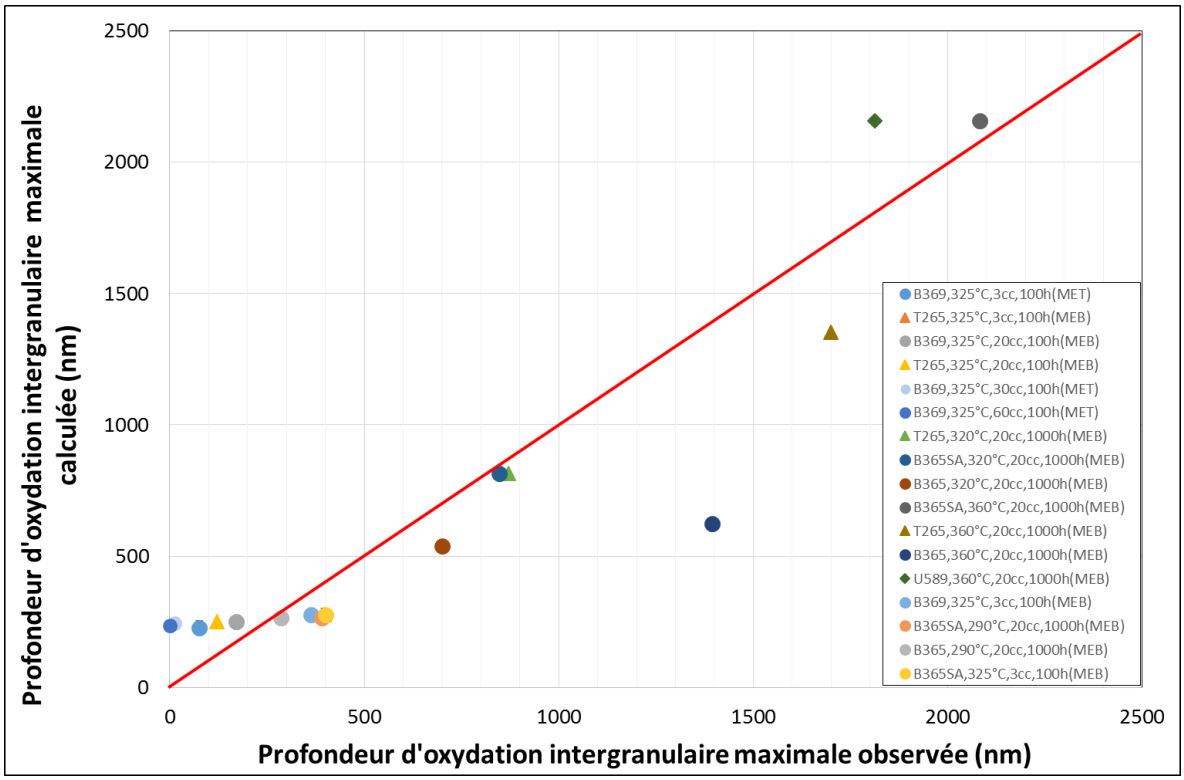


Figure 139 - Profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale observée expérimentalement

Les deux cas d'optimisation réalisés (à un ou deux jeux de paramètres) permettent de reproduire les essais expérimentaux sauf pour les valeurs moyennes simulées sur les matériaux ayant des faibles GBC (4% et 15%) exposés à 360°C pendant 1000h. En prenant en compte l'utilisation de deux jeux de paramètres, une approche conservative est observée dans 8 cas sur 17 pour les valeurs moyennes et dans 11 cas sur 17, pour les valeurs maximales respectivement. Au contraire, en utilisant seulement un jeu de paramètres, une approche conservative est observée dans 8 cas sur 17 pour les valeurs moyennes et dans 14 cas sur 17 pour les valeurs maximales. A l'égard de ces résultats, il sera donc cette optimisation qui sera prise en compte pour la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Pour bien étayer cette conclusion, il serait nécessaire de travailler avec des matériaux modèles de la phase « carbures de chrome » et de la phase « nominale ». De plus, dans un même matériau, les joints de grains n'ont pas tous le même GBC. Pour améliorer le modèle, il pourrait être important de considérer un tirage aléatoire des carbures de chrome intergranulaires dans une distribution représentative du matériau étudié.

6. Validation des paramètres du modèle

Trois essais d'oxydation qui n'ont pas été utilisés ni pour la procédure d'indentification ni pour l'optimisation des paramètres seront simulés en utilisant les paramètres optimisés. Cette procédure va permettre de valider la détermination des paramètres du modèle.

Tableau 21 - Base des données expérimentales des essais d'oxydation utilisées pour la validation du modèle

Echantillon	Matériau	T (°C)	H_2 (cc/kgH_2O)	Durée (h)	L_{joint} (nm)	GBC (%)	p max (nm)	p moyenne (nm)	Technique
1816-21	B369	325	20	100	5000	33	170	117	MEB
1866-191	B365	320	20	1000	5000	58	700	327	MEB
1866-18	T265	360	20	1000	3500	25	1700	802	MEB

La Figure 140 compare les profondeurs intergranulaires moyennes issues des simulations avec celles obtenues par l'expérimentation

Sur la Figure 140, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes sur 100 joints simulés sont représentées avec les écarts-types en fonction des profondeurs intergranulaires moyennes observées.

Les valeurs de profondeurs d'oxydation obtenues par simulation montrent un bon accord avec celles observées expérimentalement pour les essais de courte et longue durée. Les écarts entre profondeurs d'oxydation simulée et observée varient entre -84 nm (B365, 320°C, 20 mL/kg H_2O, 1000 h) et 233 nm (T265, 320C, 20 mL/kg H_2O, 1000 h) ce qui reste acceptable si l'on prend en compte le fait que la dispersion constatée pour un essai de longue durée est d'environ 341 nm. De plus, dans 2 cas sur 3, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne une approche conservative.

Cette comparaison entre les profondeurs d'oxydation simulées et observées montre que les paramètres associés à la cinétique d'oxydation intergranulaire répondent bien aux observations.

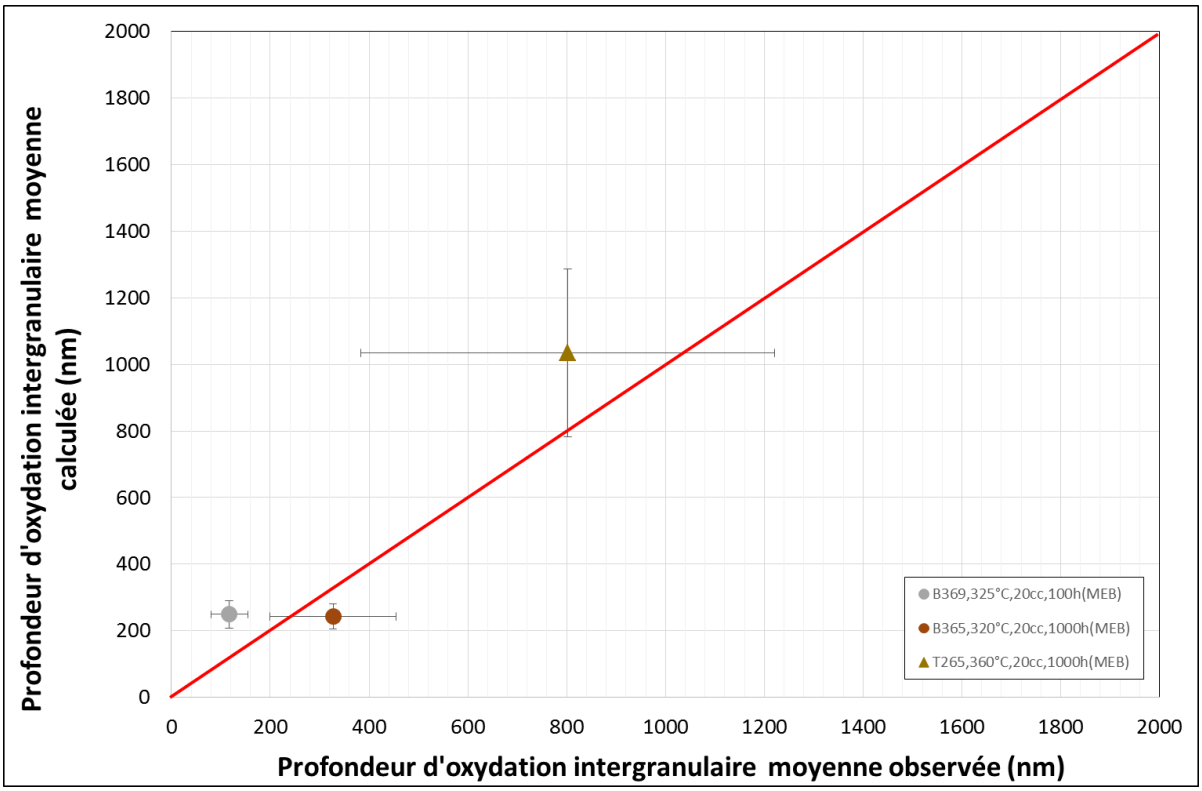


Figure 140 - Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée expérimentalement (paramètres du tableau 19 pris en compte)

La Figure 141 représente les profondeurs d'oxydation intergranulaires maximales obtenues sur 100 simulations en fonction de la profondeur intergranulaire maximale observée. Nous pouvons remarquer qu'il existe un bon accord entre les valeurs simulées et observées quelles que soient les durées des essais. Pour les trois essais, l'écart entre les profondeurs d'oxydation simulée et observée varie entre -123 nm et 108 nm, ce qui reste acceptable.

Lorsque nous comparons les graphiques représentant les profondeurs moyennes d'oxydation (Figure 140) et les profondeurs maximales d'oxydation (Figure 141), nous pouvons remarquer que la représentation des profondeurs moyennes et maximales est bien ajustée, car les valeurs simulées restent proches de celles observées.

Cette procédure nous permet de valider les paramètres identifiés lors de l'optimisation du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire. Les écarts des profondeurs d'oxydation simulées et observées sont dans les limites d'acceptabilité (à savoir 142 nm pour les essais de courte durée et 341 nm pour les essais de longue durée)

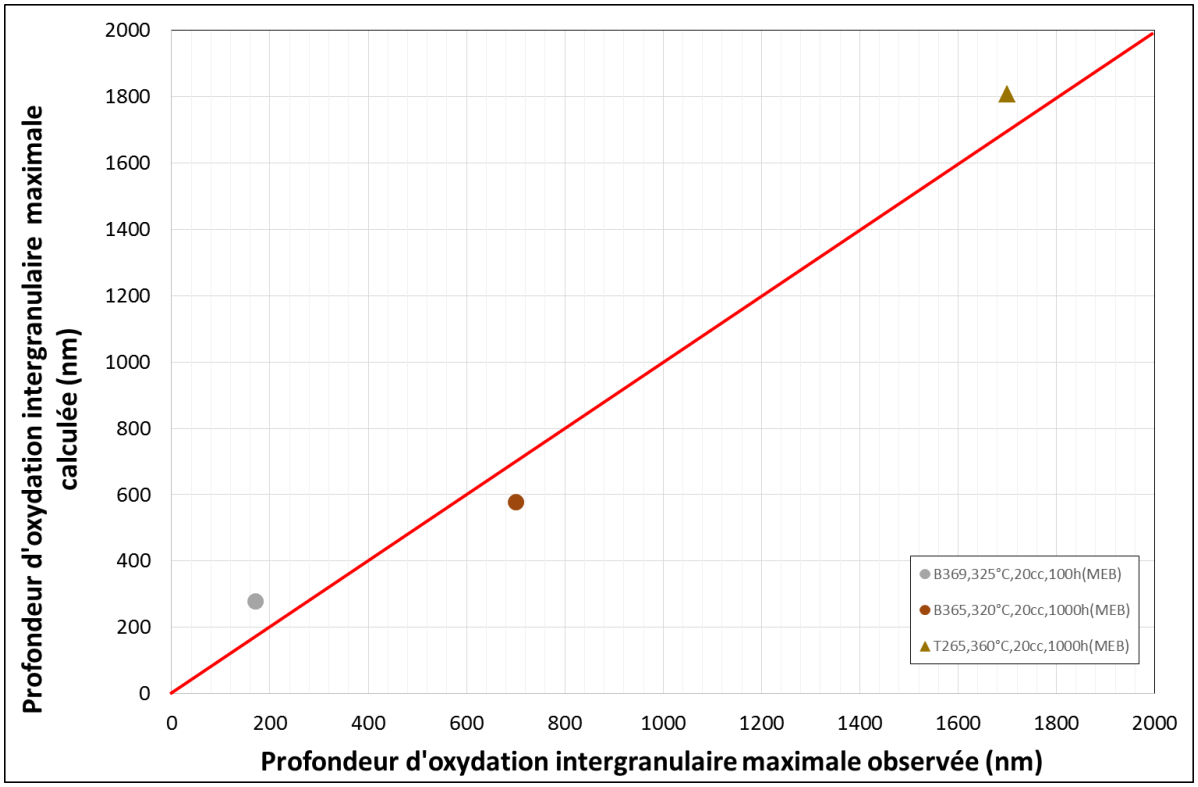


Figure 141 - Profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale observée expérimentalement (paramètres du tableau 19 pris en compte)

Sur la Figure 142, la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne simulée est représentée en fonction du ΔEcP. Les simulations reproduisent la tendance observée expérimentalement : des pénétrations d'oxyde plus profondes sont observées pour des ΔEcP plus faibles.

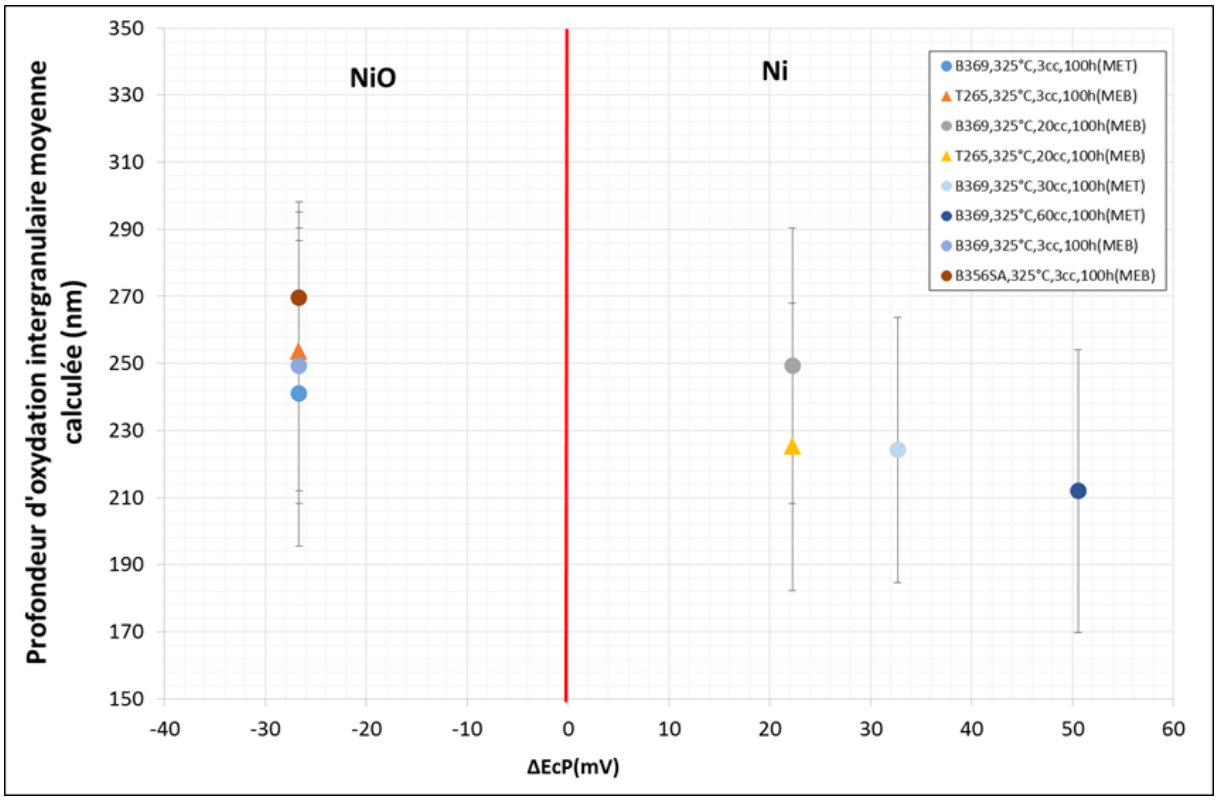


Figure 142 – Effet de l'écart du potentiel électrochimique en fonction de la profondeur intergranulaire moyenne calculée. Essais réalisés à 325°C en utilisant 4 teneurs en hydrogène dissous différentes : 3, 20, 30, 60 mL H_2/kg H_2O pendant 100 h

A ce stade, de développement des paramètres du modèle de cinétique d'oxydation, l'optimisation devrait porter à 360°C sur les cas de faibles GBC (4% et 15%) et pour les durées d'exposition longues (1000 h).

De plus, la base de données doit être enrichie afin d'obtenir une bonne identification des paramètres de départ et travailler avec des matériaux modèles pour la détermination des cinétiques dans le cas de joints de grains présentant une teneur nominale en chrome. Des premières expériences ont été réalisées dans ce sens, mais pour une seule durée d'oxydation et à une seule température (pour 1000 h à 320°C). Il serait est également nécessaire de mieux connaitre la cinétique d'oxydation des carbures de chrome en utilisant des matériaux modèles avec carbures de chrome quasi-continus. Une première approche d'amélioration du modèle consisterait à considérer, pour chaque phase, un effet différent de l'hydrogène ainsi que des énergies d'activation différentes.

7. Analyse de sensibilité aux paramètres et voie d'amélioration

Le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 développé au cours de la thèse a pour objectif de prévoir l'évolution de la profondeur d'oxydation intergranulaire en fonction du temps et des conditions aux limites fixées par l'environnement et/ou la microstructure de l'alliage de nickel considéré. Les données d'entrée du modèle liées aux matériaux sont donc le GBC, la taille des carbures de chrome, la longueur de joint de grains et éventuellement la taille des zones appauvries en chrome, non prises en compte dans cette étude car non observées. L'optimisation du modèle passe donc par l'enrichissement de la base de données avec en priorité l'étude des effets des paramètres matériaux, tels que la taille de carbures de chrome, la nature de ces carbures et le GBC des joints de grains. Cependant il nous est déjà possible d'étudier les tendances d'évolution de la cinétique d'oxydation intergranulaire en fonction de la température et de la teneur en hydrogène dissous.

Une étude paramétrique a donc été réalisée pour estimer l'effet de la taille des carbures de chrome sur la prédiction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne. Sur la Figure 143 nous pouvons constater que l'effet du GBC est d'autant plus fort que la taille des carbures est faible (comprise entre quelques nanomètres et 200 nm). A partir d'une certaine taille de précipités, qui dépend du GBC, nous constatons que la profondeur de pénétration tend vers la même asymptote. Cela se manifeste par un resserrement des écarts entre les différentes profondeurs de pénétration : 12,5% pour une taille de 700 nm, alors qu'initialement l'écart était de 60%. En effet, nous constatons que, pour un GBC donné, la profondeur d'oxydation moyenne minimale est atteinte pour les plus petites tailles des carbures de chrome, ce qui signifie un fort effet de la position du premier carbure et du nombre de carbures et pas seulement de leur proportion (plusieurs petits carbures répartis de façon homogène sont plus résistants à l'oxydation qu'un gros carbure pour une longueur de joint donnée).

La Figure 144 présente quant à elle, l'effet de la taille des carbures de chrome sur la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale. Cette figure traduit en fait l'effet de la position du premier carbure de chrome vis-à-vis de la surface pour un GBC donné. En effet, la probabilité de rencontre du carbure sera d'autant plus faible que la taille de carbure sera élevée à GBC constant, ou que le GBC sera faible à taille constante. Cela se traduira par une profondeur de pénétration d'oxyde maximale. Dans notre exemple, nous tendons vers une asymptote qui vaut 814 nm pour les conditions d'oxydation testées (à savoir, tirage sur 100 joints de grains, avec une longueur de joint de 3500 nm, pour des conditions d'oxydation de 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O et 1000 h). Cette valeur est en accord avec la profondeur maximale de 847 nm mesurée pour ces conditions expérimentales sur la coulée B356SA (Tableau 11).

Ces résultats de l'effet de la taille des carbures de chrome sur la profondeur d'oxydation montrent qu'il est nécessaire de caractériser les carbures de chrome (taille, morphologie) et pas seulement de se contenter de l'indicateur GBC.

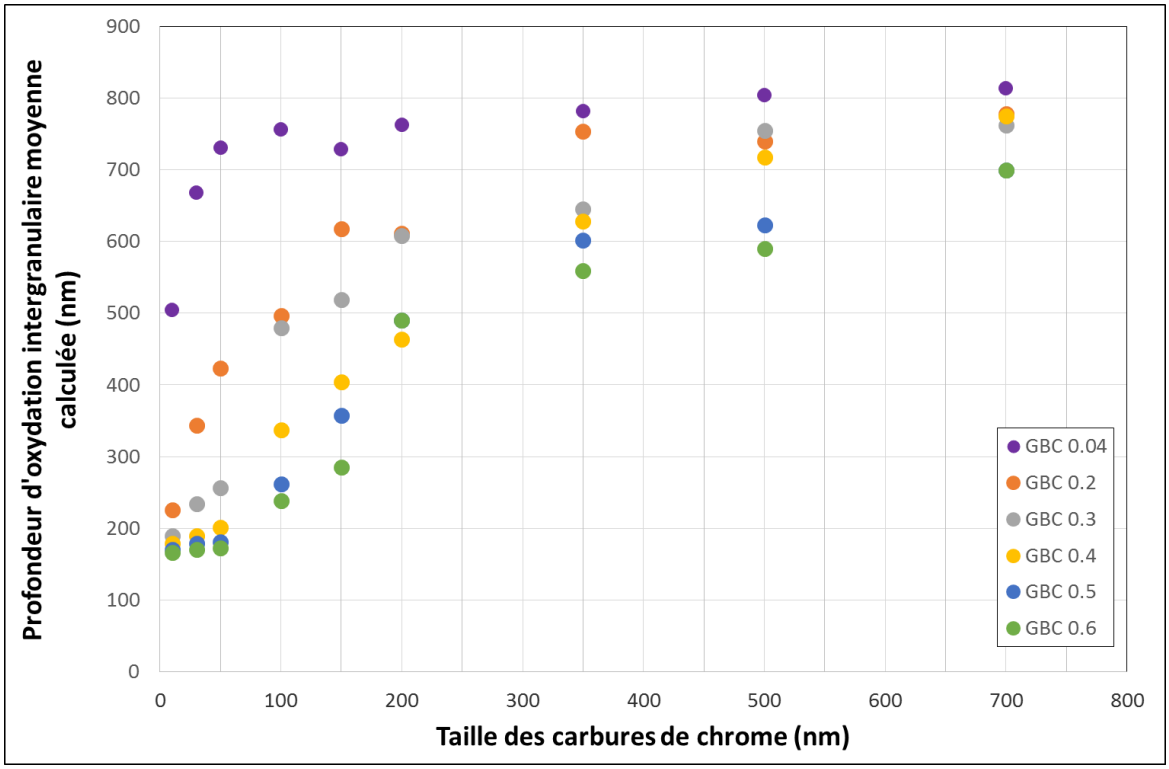


Figure 143 – Effet de la taille des carbures de chrome sur la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, avec une longueur de joint de 3500nm, pour des conditions d'oxydation de 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O et 1000 h

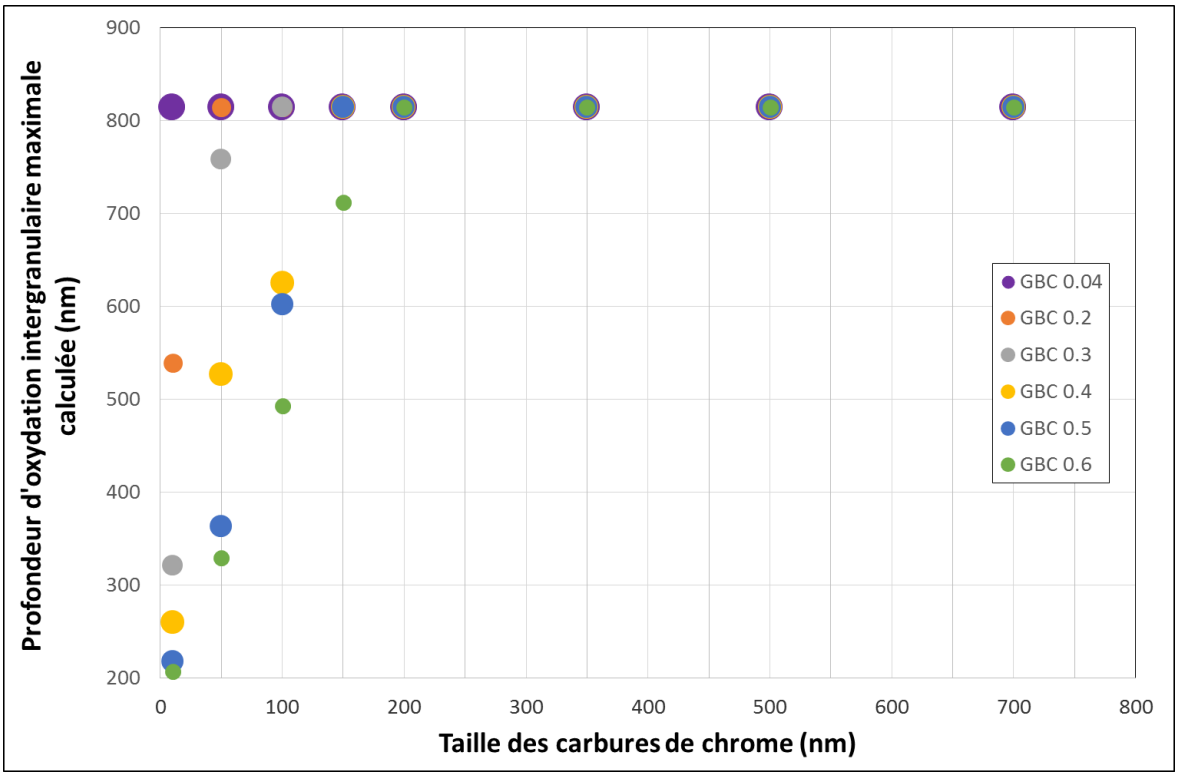


Figure 144 - Effet de la taille des carbures de chrome sur la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, avec une longueur de joint de 3500nm, pour des conditions d'oxydation de 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O et 1000 h

Un autre paramètre d'entrée du modèle lié au matériau concerne la longueur de joint de grains. Une étude paramétrique a été également réalisée en faisant varier la longueur du joint pour des matériaux présentant différents GBC.

La Figure 145 montre l'effet de la longueur du joint sur la profondeur intergranulaire moyenne calculée. Nous pouvons observer que la longueur du joint ne semble pas avoir un effet important sur les différences de profondeurs d'oxydation moyennes calculées par les simulations. L'écart le plus grand est observé pour un GBC de 2% qui est de 60 nm ce qui reste bien acceptable en tenant compte de la dispersion considérée qui est de 341 nm entre les profondeurs d'oxydation calculées et observées. C'est à partir d'un GBC supérieur à 2% que, quelle que soit la longueur du joint, les profondeurs d'oxydation calculées commencent à converger.

Nous pouvons conclure que la longueur des joints n'est pas un paramètre influant sur la profondeur d'oxydation comme peut l'être la taille des carbures de chrome. Par contre, nous avons vu un effet de la nature des joints de grains sur le taux de couverture de ces mêmes joints. Même si, l'identification finale du jeu de paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire a été ajustée avec les valeurs maximales observées expérimentalement, il n'existe pas de corrélation quantifiée entre la nature de joint de grains et des précipités de carbures de chrome. Cependant, il est connu que les carbures de chrome précipitent préférentiellement sur les joints de grains fortement désorientés en excluant les macles.

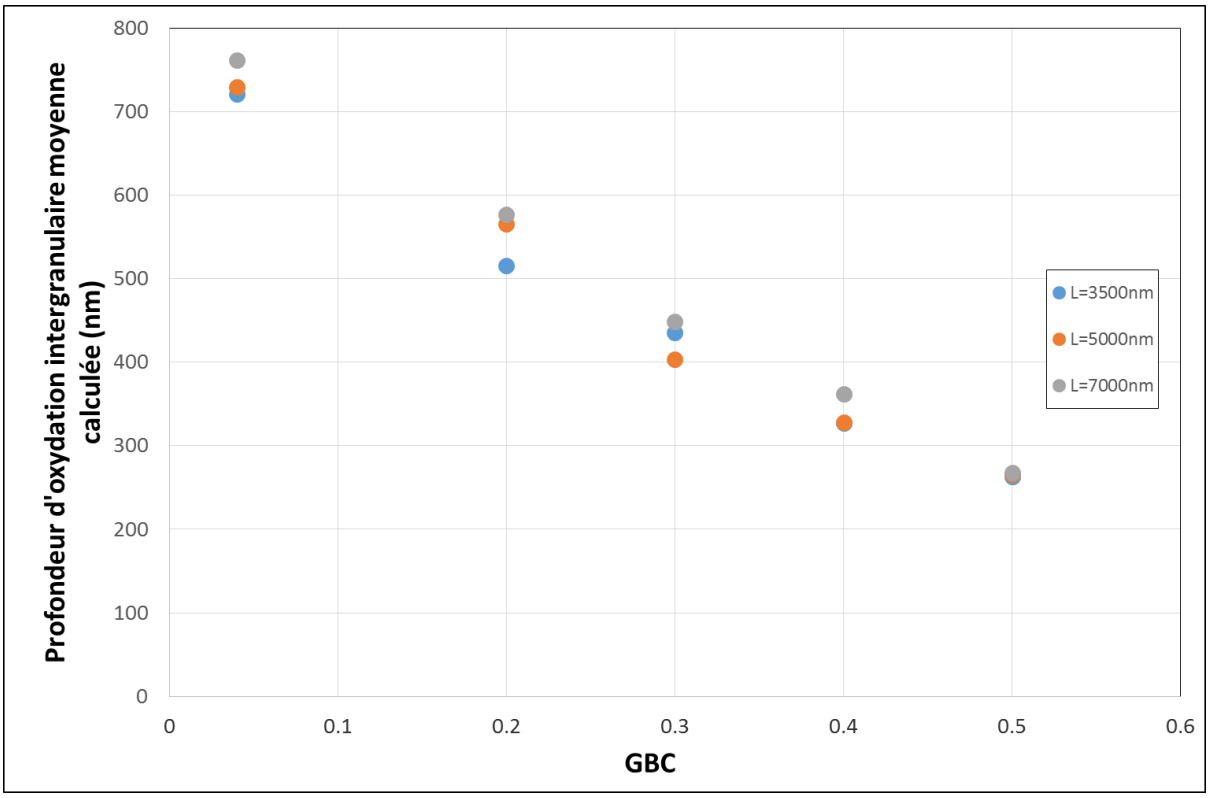


Figure 145 – Effet de la longueur de joint sur la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, avec une taille de carbures de 100 nm, pour des conditions d'oxydation de 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O et 1000 h

Après nous être intéressés aux paramètres liés au matériau, nous allons nous intéresser aux paramètres liés aux conditions d'environnement telles que la température et la teneur en hydrogène dissous.

La teneur en hydrogène dissous est introduite dans le modèle via le ΔEcP alors que l'effet de la température est pris en compte dans le modèle par une loi d'Arrhenius.

Le modèle va nous permettre d'extrapoler les profondeurs d'oxydation intergranulaires pour différentes températures et pour différentes durées. Les Figure 146 et Figure 147 présentent les résultats en termes, respectivement, de profondeurs moyennes et profondeurs maximales atteintes. Si la dépendance de la profondeur de pénétration en fonction de la température était attendue, c'est surtout l'effet accélérateur de la cinétique de pénétration pour la température de 360°C qui est mis en évidence et ce, dès les premières centaines d'heures d'oxydation. Ce phénomène est d'autant plus exacerbé sur les réponses moyennes alors que sur les profondeurs maximales, l'évolution en fonction de la température est plus progressive (toute chose égale par ailleurs, même condition métallurgique, même teneur en hydrogène dissous).

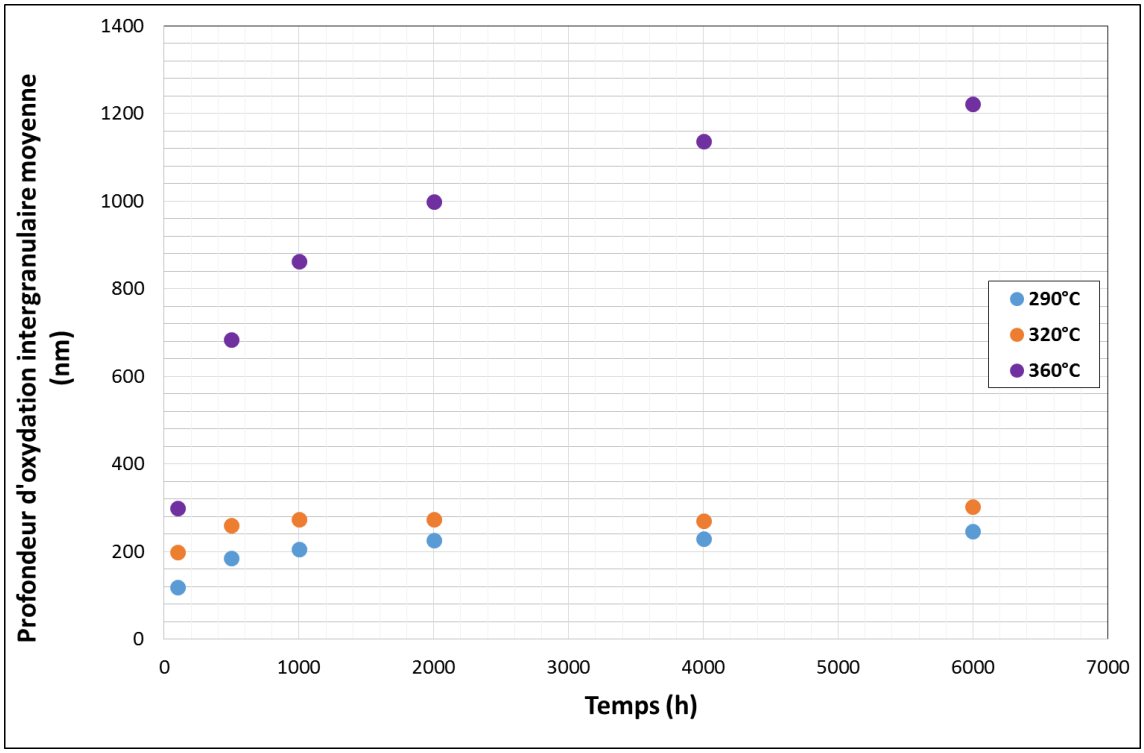


Figure 146 - Effet de la température sur la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, taille de carbures de 100 nm pour un GBC de 50% en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

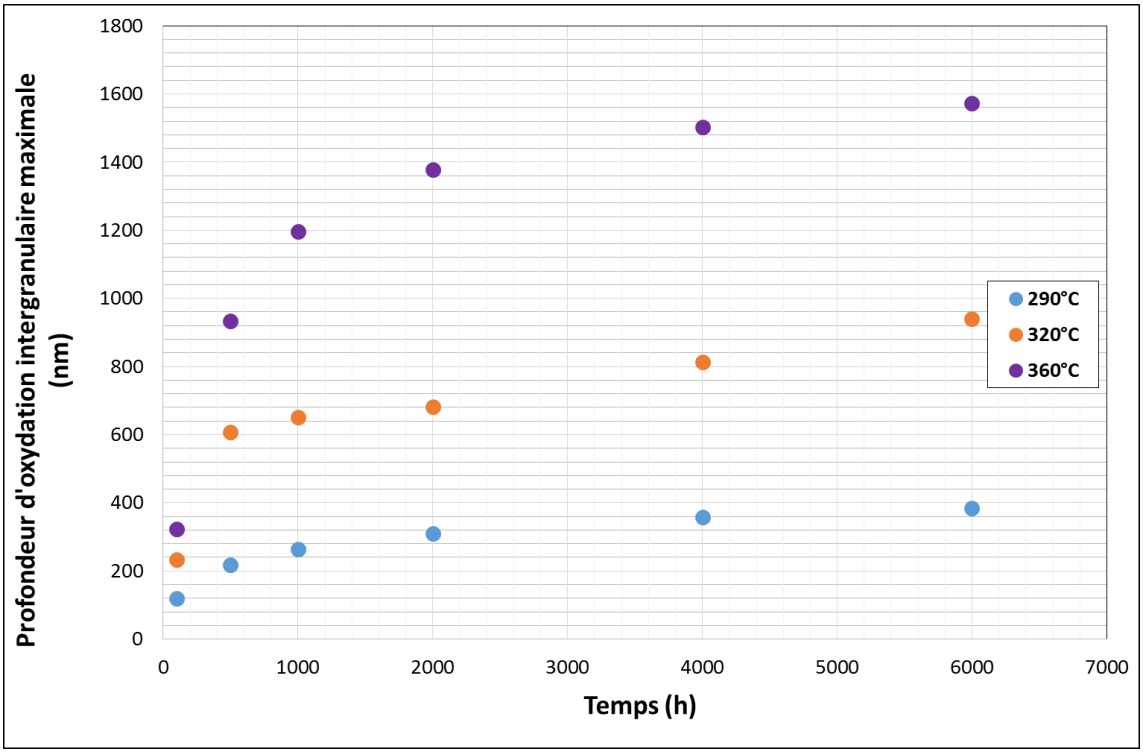


Figure 147 - Effet de la température sur la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, taille de carbures de 100 nm pour un GBC de 50% en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

Enfin, nous nous intéressons à l'effet de la teneur en hydrogène dissous qui est un autre paramètre d'entrée du modèle. La Figure 148 présente les résultats des simulations effectuées à 320°C. A cette température, la teneur en hydrogène dissous à l'équilibre Ni/NiO est d'environ 8 mL H_2/kg H_2O. Le modèle permet de bien transcrire l'effet de « seuil » de la teneur en hydrogène dissous sur la cinétique d'oxydation intergranulaire. En effet, pour des teneurs en hydrogène en dessous de 8 mL H_2/kg H_2O, les pénétrations d'oxyde aux joints de grains sont beaucoup plus profondes quelle que soit la durée d'oxydation et dépendent de la concentration en hydrogène, alors que pour une concentration supérieure à 8 mL H_2/kg H_2O, nous constatons une certaine indépendance de la profondeur d'oxydation vis-à-vis de ce paramètre et une évolution beaucoup plus modérée passées les premières centaines d'heures. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement à température constante en faisant varier la teneur en hydrogène (Chapitre 3, Section 3.2).

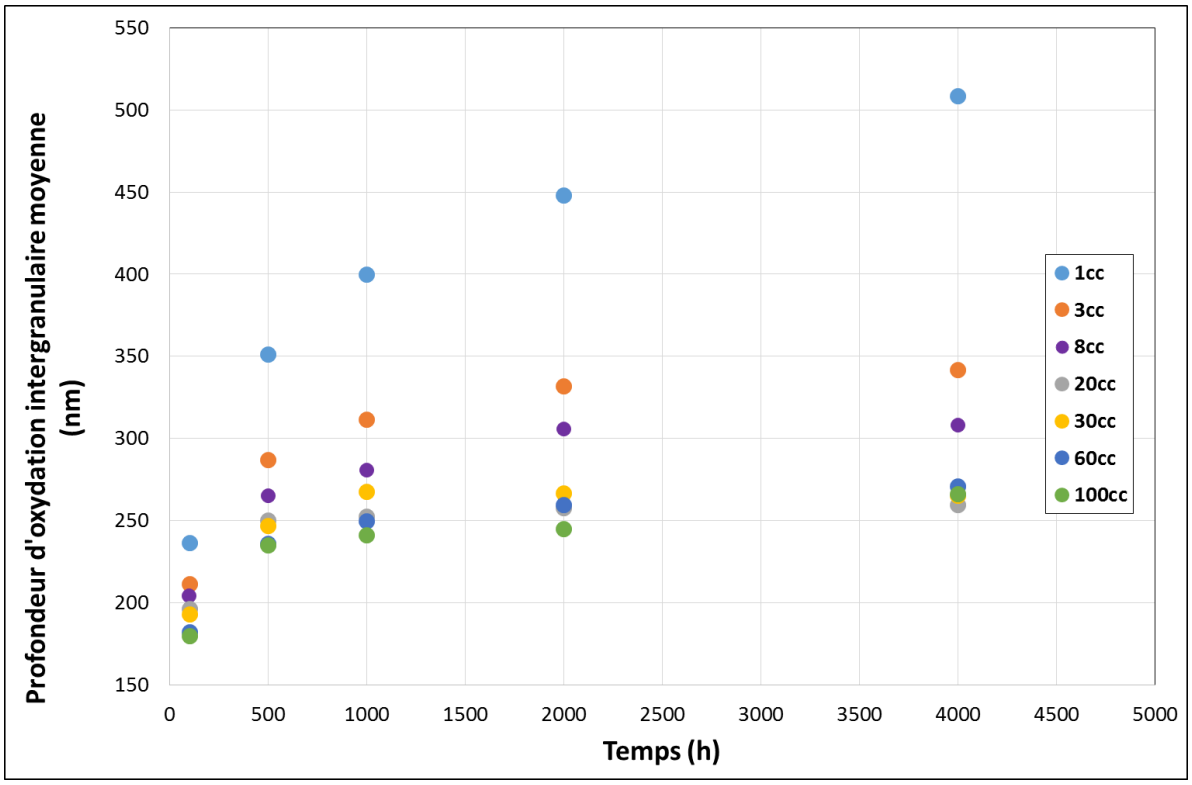


Figure 148 - Effet de la teneur en hydrogène dissous sur la profondeur d'oxydation intergranulaire calculée. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, taille de carbures de 100 nm pour un GBC de 50% pour des conditions d'oxydation de 320°C

Finalement, si le modèle prend en compte des effets de métallurgie et d'environnement, il ne prend pas en compte un éventuel effet du chargement mécanique. Or Lozano-Perez [LOZANO12] a mis en évidence un effet d'une pré-déformation et/ou d'une contrainte appliquée sur la profondeur d'oxydation aux joints de grains ou le long des bandes de glissement dans un acier inoxydable. Ce phénomène est amplifié par la présence d'une contrainte appliquée. De plus Wehbi [WEHBI14] a montré qu'une incompatibilité de déformation entre grains adjacents pouvait provoquer des attaques intergranulaires plus profondes par rapport à une déformation homogène entre grains adjacents. Cette incompatibilité de déformation ne semble pas influencer la profondeur d'oxydation même si le niveau de pré-écrouissage à proximité du joint de grains augmente.

8. Prévisions et perspectives pour le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire

Le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire présenté dans ce chapitre nous permet de représenter l'évolution des profondeurs d'oxydation des différents tirages aléatoires réalisés pendant la simulation. La Figure 149 représente les différentes cinétiques d'oxydation intergranulaire. La courbe en bleu représente la cinétique d'oxydation des joints de grains avec une teneur nominale en chrome et la courbe en vert, la cinétique d'oxydation des carbures de chrome. Les courbes en noir représentent quant à elles, les cinétiques d'oxydation de chacun des 100 joints de grains tirés aléatoirement pour les conditions et paramètres d'entrée utilisés (longueur de joint de 3500 nm, taille de carbures de 100 nm, 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O et 1000h). L'intérêt de ce type de représentation est d'avoir accès à une distribution des profondeurs d'oxydation.

La profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne et son écart-type sont représentés sur la Figure 149 pour deux matériaux présentant des GBC différents.

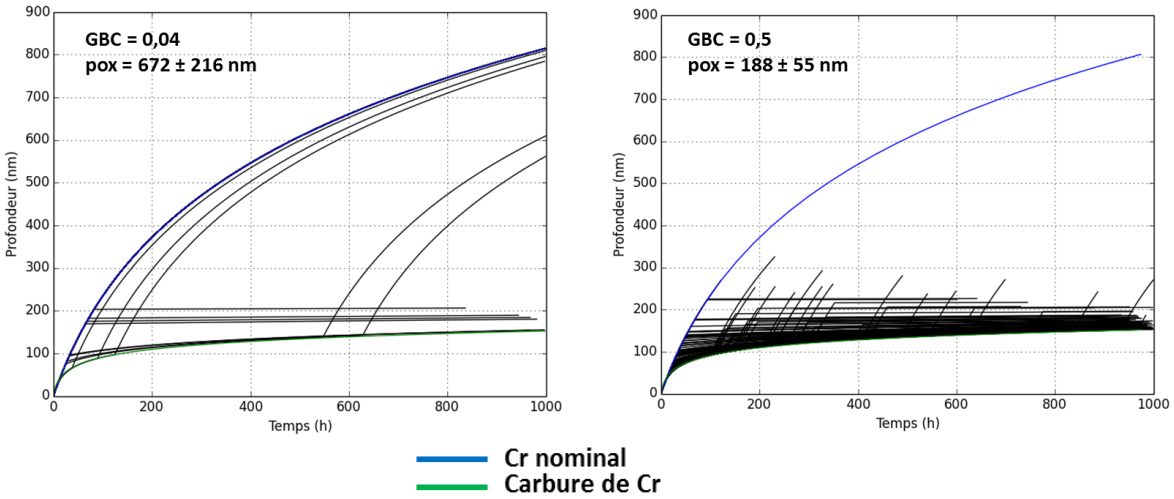


Figure 149 – Représentation des tirages aléatoires réalisés sur deux matériaux avec GBC différents : 4% et 50%. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, une taille de carbures de 100nm pour des conditions d'oxydation de 320°C, 20 mL H_2/kg H_2O

De plus, le modèle va nous permettre de prévoir ce qui peut se passer pour des conditions d'oxydation non encore testées expérimentalement. Le recours à l'utilisation de ce modèle s'est avérée utile pour l'étudie de la sensibilité aux paramètres et définir les conditions expérimentales pertinentes à tester dans un futur proche. Le modèle pourrait ainsi prévoir l'effet de la température pour un ΔEcP constant et l'effet du ΔEcP pour une température constante.

Sur la Figure 150, les valeurs moyennes de profondeurs d'oxydation intergranulaire ainsi que les valeurs maximales et minimales sont représentées. Nous pouvons ainsi observer que pour un ΔEcP constant, lorsque la température augmente, les profondeurs d'oxydation moyenne et maximale augmentent, ce qui est tout à fait attendu. Par contre, nous constatons que la valeur de la profondeur de pénétration intergranulaire augmente d'un facteur 2,5 lorsque la température passe de 290°C à 360°C et que la valeur de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale augmente quant à elle d'un facteur 4 sur la même plage de température. L'utilisation du modèle permet donc de mieux quantifier ces effets pour une métallurgie donnée

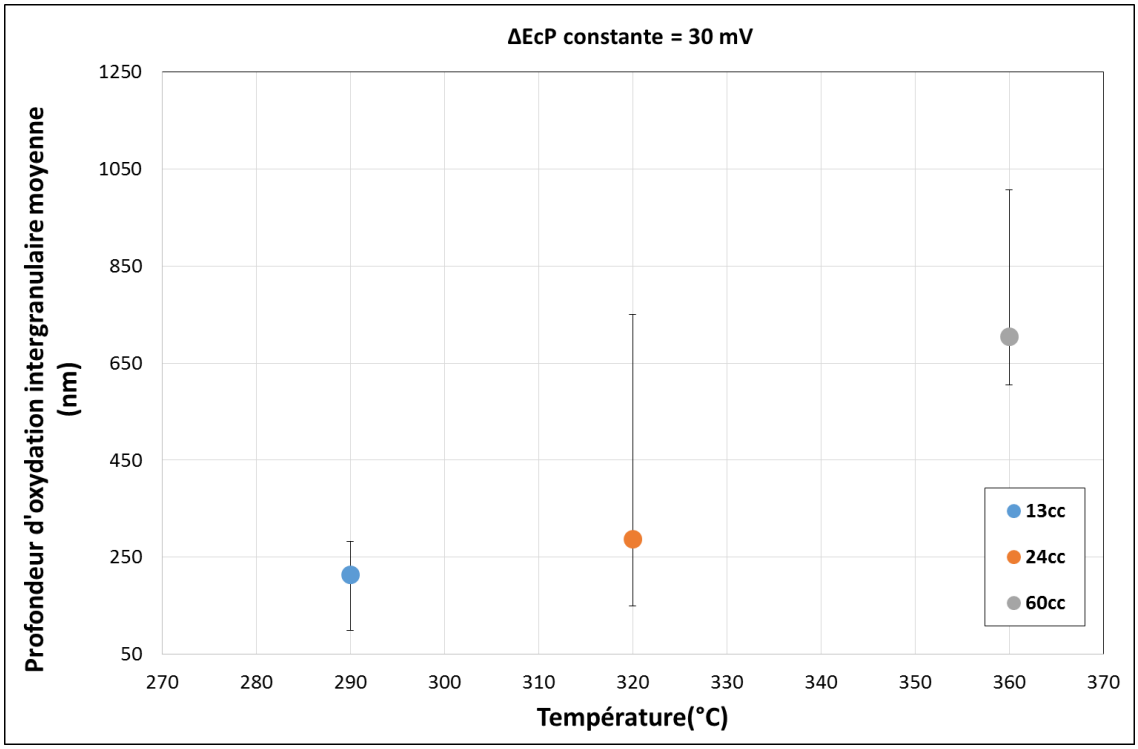


Figure 150 - Effet de la température sur la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée lorsque ΔEcP est maintenu constant. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, une taille de carbures de 100 nm, GBC de 50% et 1000 h d'oxydation

Sur la Figure 151, l'effet du ΔEcP sur les valeurs moyennes de profondeurs d'oxydation intergranulaire ainsi que leurs valeurs maximales et minimales est étudié à température constante. Nous pouvons observer que les pénétrations d'oxyde moyennes et maximales sont plus profondes pour les ΔEcP négatifs, ce qui est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement. Pour des ΔEcP positifs, la valeur maximale de profondeur d'oxydation augmente légèrement lorsque ΔEcP augmente.

Dans le but de rapprocher les valeurs de profondeurs simulées aux valeurs expérimentales et valider ainsi un modèle d'oxydation intergranulaire pour l'alliage 600, différents paramètres ont pu être identifiés, caractérisés et optimisés. Pour continuer l'optimisation du modèle, il serait toutefois nécessaire de considérer une base de données enrichie et travailler avec des matériaux modèles pour la phase carbure de chrome et pour la phase nominale. En effet, la robustesse du modèle dépend d'une bonne identification des paramètres associés à ces deux phases. De plus, dans un même matériau, nous avons vu que les joints de grains ne présentaient pas tous le même GBC. Or, nous avons observé la sensibilité de la réponse du modèle au GBC et à la taille des carbures. Il serait donc important de pouvoir intégrer cette variabilité du GBC (et de la taille de carbure) dans le tirage aléatoire des carbures de chrome intergranulaires.

L'effet de l'hydrogène (via ΔEcP) sur la profondeur d'oxydation a été déterminé en considérant trois teneurs en hydrogène dissous différentes à une température constante et une durée d'oxydation de 100 h. Il serait indispensable de réaliser également des essais de longue durée pour valider cette détermination des paramètres.

Enfin, le développement du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 couplé à un critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation pourrait permettre de prévoir l'amorçage des fissures par CSC. Ce sera l'objectif des chapitres suivants.

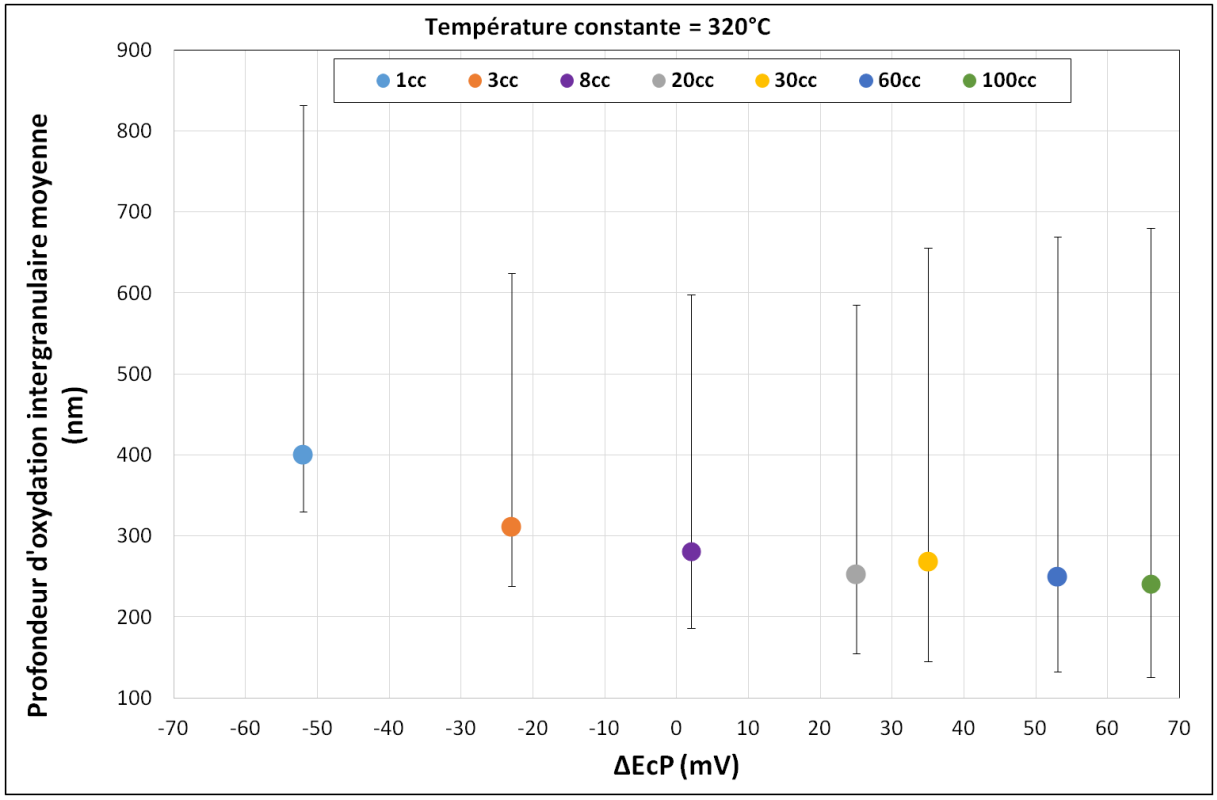


Figure 151 - Effet du ΔEcP sur la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée lorsque la température est constante. Simulations effectuées sur 100 joints de grains, longueur de joint de 3500 nm, une taille de carbures de 100 nm, GBC de 50% et 1000 h d'oxydation

Chapitre 4 : Critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation

Ce chapitre a pour but d'identifier un critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la profondeur d'oxydation intergranulaire dépendait de différents paramètres environnementaux et microstructuraux. Il s'agit maintenant de déterminer les conditions pour lesquelles la formation de cet oxyde va conduire à une fissuration du joint de grains. Ce critère s'exprimera par la détermination d'une profondeur d'oxydation critique et d'une contrainte critique qui pourront conduire à la fissuration des joints de grains. Pour ce faire, des essais d'oxydation de longue durée (1000h) sont réalisés sur des éprouvettes plates de traction. Ces éprouvettes sont ensuite sollicitées in situ dans un MEB sous vide à une température de 360°C. L'essai de traction in situ est arrêté lorsque les premiers signes de fissuration (ouverture) des joints de grains sont observés. Les profondeurs des pénétrations intergranulaires et celles des fissures seront ensuite examinées au MEB à partir de coupes transverses.

Le critère de rupture de joints de grains sera indispensable pour maîtriser l'amorçage des fissures au niveau de joints de grains oxydés lors de la simulation numérique et sera aussi nécessaire pour le modèle local de la CSC

1. Démarche expérimentale

1.1. Préparation des éprouvettes avant essai in-situ au MEB

Les essais de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation sont réalisés sur trois matériaux différents : T265, U589 et B356. Le prélèvement des éprouvettes a été réalisé dans le plan LS pour la tôle T265 et dans le plan LR pour les barres U589 et B356. La Figure 152 donne les dimensions (en mm) des éprouvettes utilisées. La section utile de l'éprouvette est de 2 mm^2.

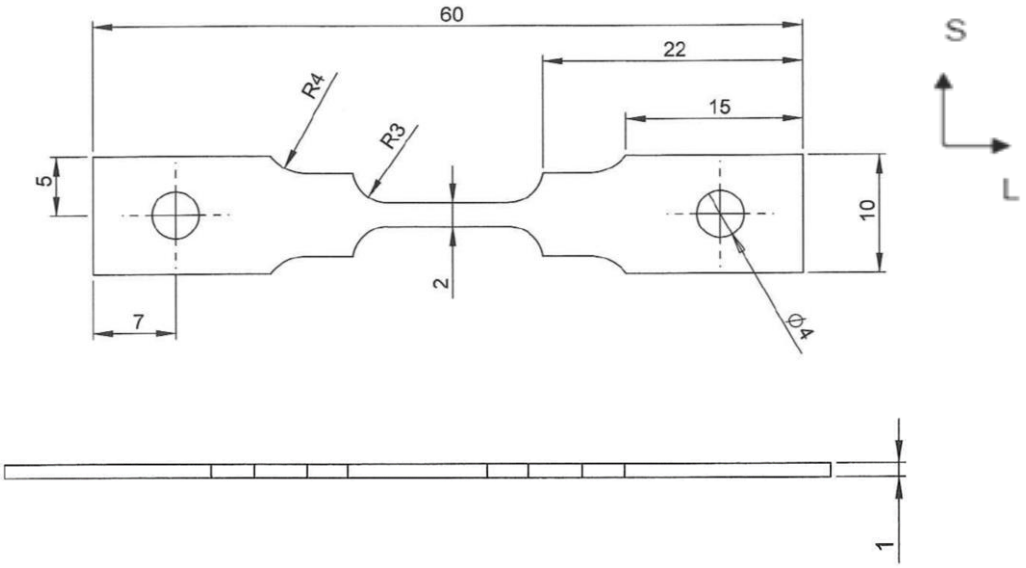


Figure 152 – Dimensions de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction in situ au MEB à 360°C après pré-oxydation en milieu primaire

Les éprouvettes de traction ont subi la même gamme de polissage que les plaquettes utilisées pour les essais d'oxydation, détaillée dans le chapitre 2 (Section 1.3). Avant la pré-oxydation, des plots d'or ont été déposés sur des zones de 1mm² à la surface de l'éprouvette dans le but de suivre la déformation macroscopique et de tenter d'établir une corrélation entre l'oxydation intergranulaire et la déformation locale. Le cadre (Figure 153) a donc été utilisé comme extensomètre. La déformation locale n'a pas été déterminée dans cette étude. Le procédé de dépôt de marqueurs consiste en :

- un dépôt sur la partie utile de l'éprouvette d'un film de résine sensible aux électrons. Ce film est déposé à l'aide d'un appareil appelé « spin coater » ;
- une pré-cuisson du film de résine pour éliminer les solvants et assurer l'adhérence entre la résine et le métal ;
- l'impression de la résine par le faisceau électronique pour l'obtention des mouchetis ;
- la dissolution de la résine irradiée ;
- la métallisation des zones mises à nu par pulvérisation cathodique d'or. L'épaisseur d'or visée est de 20 nm ;
- la dissolution de la résine restante en plongeant l'éprouvette dans un solvant.

Au centre de l'éprouvette, huit carrés de 400 µm x 400 µm ont été déposés. L'épaisseur du cadre est de 5 µm. Chaque carré contient un mouchetis aléatoire. La Figure 153 montre l'un des motifs lithographiques déposés au centre d'une éprouvette.

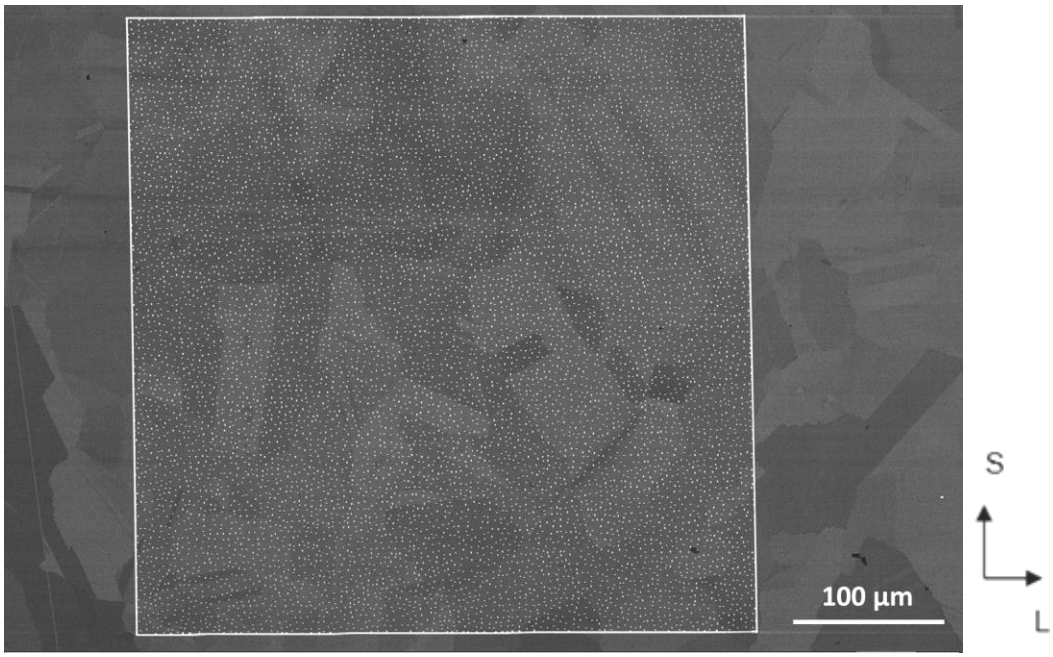


Figure 153 – Mouchetis déposé par lithographie électronique dans la zone utile de l'éprouvette

Des cartographies EBSD ont également été réalisées sur la surface lithographiée de l'éprouvette (pas d'acquisition = 1 µm, distance de travail = 14 mm, tension d'accélération = 20 kV, diaphragme = 240 µm) afin d'obtenir des informations sur la nature des joints de grains et la désorientation entre les grains. Sur la Figure 154, les joints de grains en vert représentent les joints de grains de coïncidence, ceux en rouge représentent les joints de grains fortement désorientés. Pour le matériau U589, dans la zone cartographiée, 68% des joints de grains sont des HAGB alors que 32% sont des CSL. La nature des joints de grains a été également déterminée pour les matériaux T265 et B356. La zone cartographiée du matériau B356 contient 6% de LAGB, 29% de CSL et 65% de HAGB.

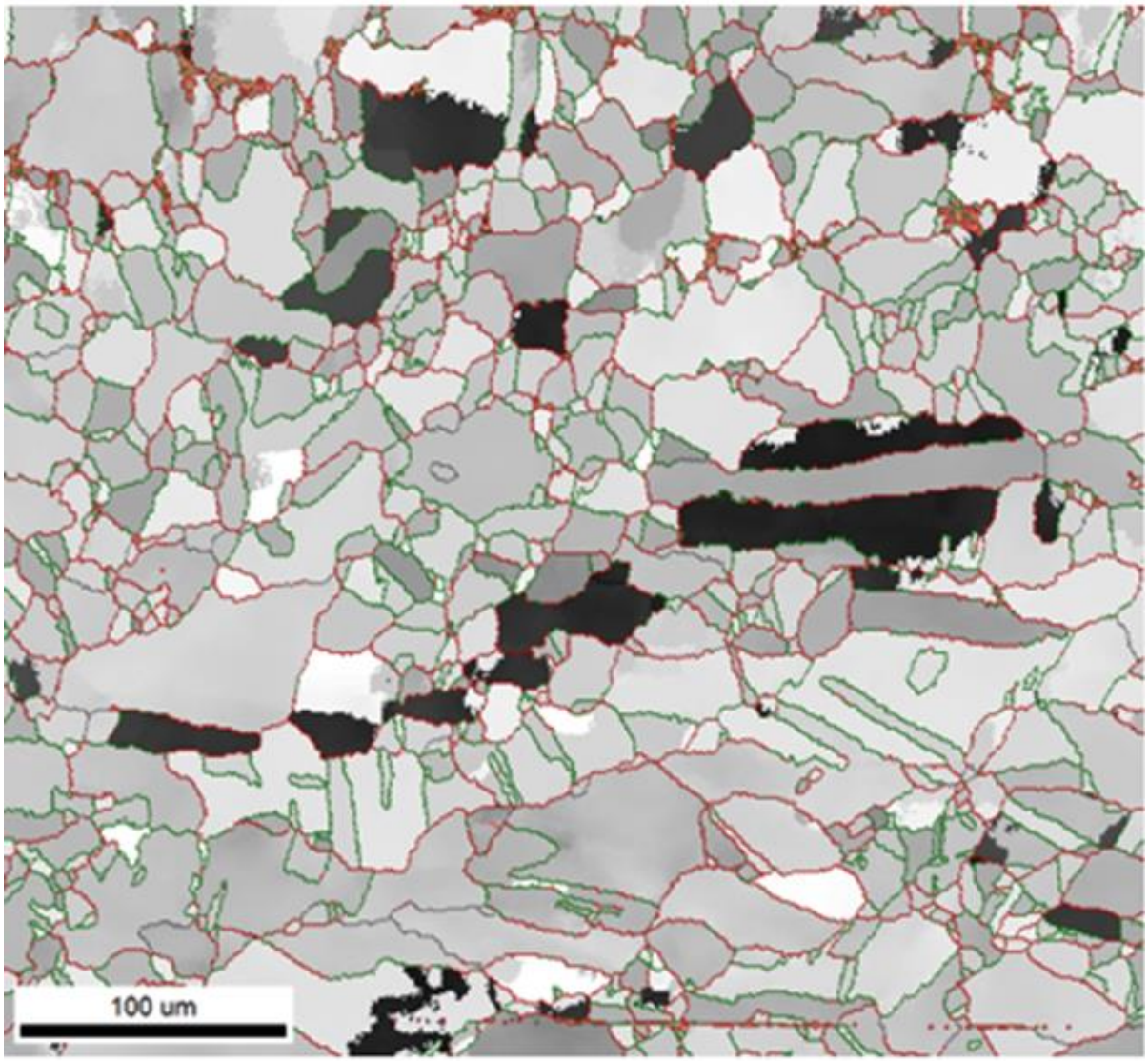


Figure 154 – Superposition des images EBSD (Angle d'Euler + nature de joint de grains) d'une zone lithographiée suivie pendant l'essai de traction in situ au MEB (matériau U589). Les joints CSL sont en vert et les joints HAGB en rouge. Pas d'acquisition = 1 µm, distance de travail = 14 mm, tension d'accélération = 20 kV, diaphragme = 240 µm

Une fois les mouchetis déposés et les analyses EBSD réalisées, les éprouvettes de traction sont pré-oxydées sans contrainte appliquée dans un autoclave à recirculation en acier inoxydable. La description de l'autoclave est détaillée dans le chapitre 2 section 2. Les conditions d'oxydation sont similaires à celles utilisées pour les oxydations de longue durée sur plaquettes, à savoir 1000h, 360°C et 20 mL H_2/kg H_2O. Ces conditions ont été choisies afin de maximiser la profondeur d'oxydation.

Compte tenu que les conditions d'oxydation sont très proches de l'équilibre Ni/NiO, la surface oxydée des éprouvettes présente une couche externe épaisse, constituée de filaments et de cristallites. La taille des cristallites est d'environ 4 µm et la longueur des filaments est d'environ 6 µm. Ces observations de surface sont concordantes avec les résultats présentés au Chapitre 2 sur des coupons oxydés dans des conditions similaires. La Figure 155 montre des images de la surface oxydée de l'éprouvette. Ces images sont prises en utilisant le détecteur d'électrons secondaire (SE) du MEB. Nous pouvons constater que l'épaisseur de la couche d'oxyde ne permet plus de voir les mouchetis déposés auparavant.

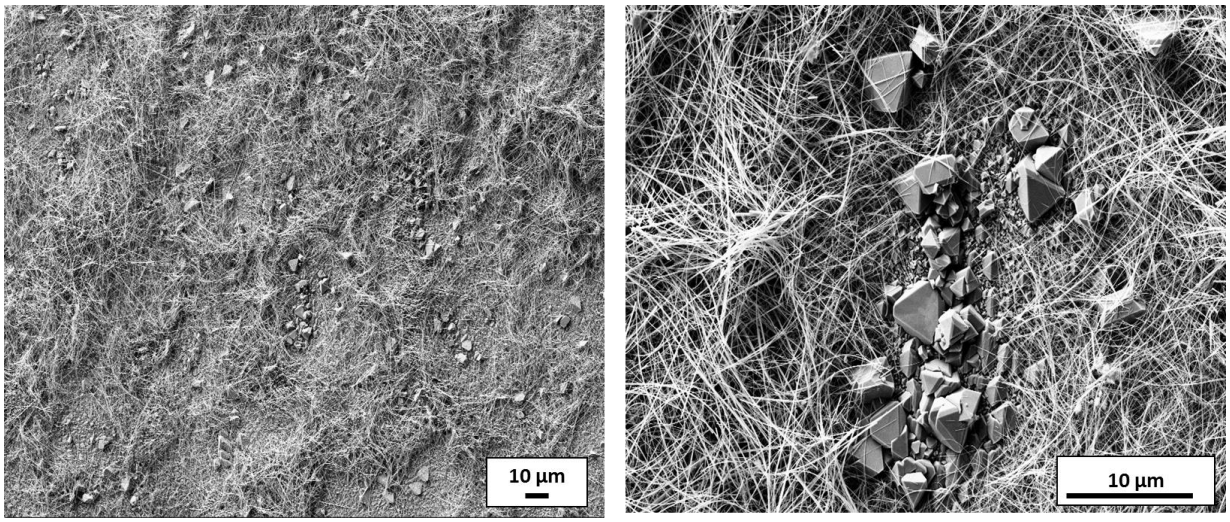


Figure 155 - Images en électrons secondaires de la surface oxydée de l'éprouvette de traction après 1000 h de pré-oxydation à 360°C en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

1.2. Essais de traction in situ au MEB à 360°C

Après oxydation, les éprouvettes de traction subissent une déformation suivant le sens L du matériau. La platine de traction in situ utilisée est équipée d'une cellule de force de 5KN et peut appliquer un déplacement maximal de 6 mm. La température est contrôlée par un thermocouple soudé sur la partie utile de l'éprouvette. Ces essais de traction ont été réalisés au MAI chez EDF R&D par Michel Mahé. Le dispositif utilisé pour réaliser les essais de traction à 360°C au MEB est représenté sur la Figure 156.

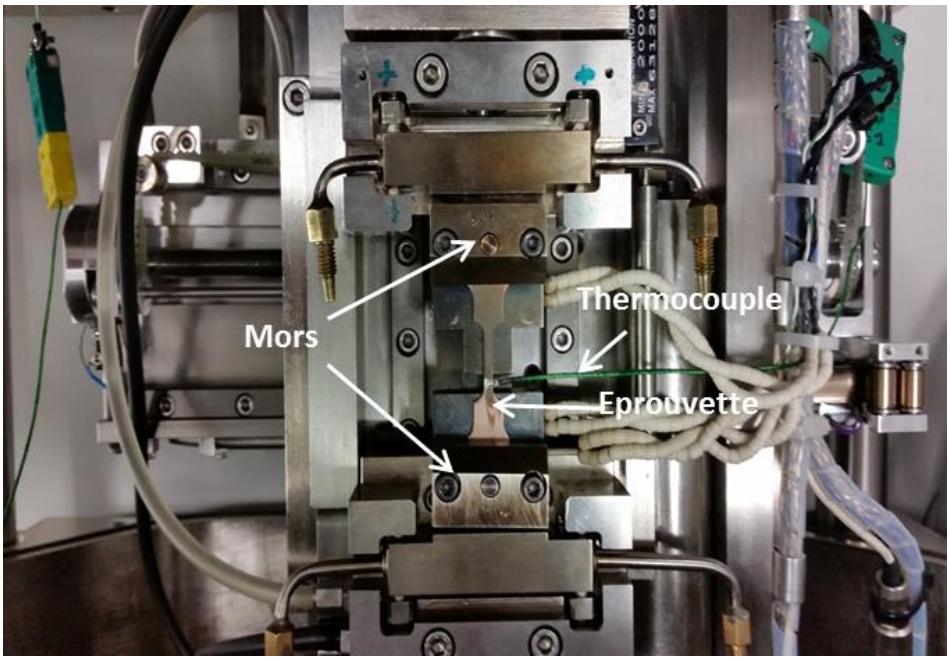


Figure 156 – Platine de traction in situ utilisée lors des essais de rupture des joints de grains oxydés (vue de dessus)

Une fois le dispositif installé dans la chambre du MEB, l'éprouvette est chauffée jusqu'à 360°C. L'essai de traction est réalisé de manière séquencée. L'éprouvette est sollicitée en traction (avec une vitesse de déplacement imposée de 1,67 x 10^{-3} mm/s) puis le déplacement de la platine est arrêté après 5% d'allongement puis tous les 2% de déformation pour observer la surface de l'éprouvette et prendre des images MEB. Les images MEB sont réalisées sur un seul champ lithographié à chaque incrément de déformation subi par l'éprouvette (dimensions de la zone observée au MEB : 550 µm x 550 µm).

Si aucune ouverture des joints de grains n'est constatée, l'essai de traction est poursuivi. L'essai est arrêté lorsque les premiers signes d'ouverture des joints de grains sont détectés. L'allongement final moyen de l'éprouvette est estimé à partir de l'écartement entre les deux bords du cadre d'une des zones lithographiées.

Les essais de traction in situ au MEB ont été réalisés sur 3 matériaux : T265, U589 et B356. Les courbes force-déplacement pour ces trois matériaux sont présentées dans l'Annexe C -Figure 233.

Pour le matériau T265, l'essai a été interrompu 6 fois au total pour des valeurs de contraintes égales à 416 MPa (5% d'allongement), 476 MPa (7,4% d'allongement), 515 MPa (9% d'allongement), 545 MPa (11% d'allongement) 575 MPa (13,7% d'allongement) et 604 MPa (15,8 d'allongement).

Pour le matériau U589, l'essai a été interrompu 6 fois pour des valeurs de contraintes égales à 584 MPa (1,4% d'allongement), 622 MPa (4,2% d'allongement), 650 MPa (7,3% d'allongement), 663 MPa (8,4% d'allongement), 673 MPa (12,5% d'allongement) et 704 MPa (15% d'allongement).

Enfin pour le matériau B356, l'essai a été interrompu 4 fois pour des valeurs de contrainte de 629 MPa (7% d'allongement), 665 MPa (8,5% d'allongement), 683 MPa (8,8% d'allongement) et 734 MPa (10% d'allongement).

La Figure 157 représente les courbes contrainte-déformation vraie (ϵ) obtenus par traction in situ à 360°C sur les trois matériaux testés. Les courbes de traction ex-situ obtenues à 360°C sur les mêmes matériaux et en utilisant des éprouvettes normées sont superposées. Elles sont représentées par la courbe en rouge sur la Figure 157.

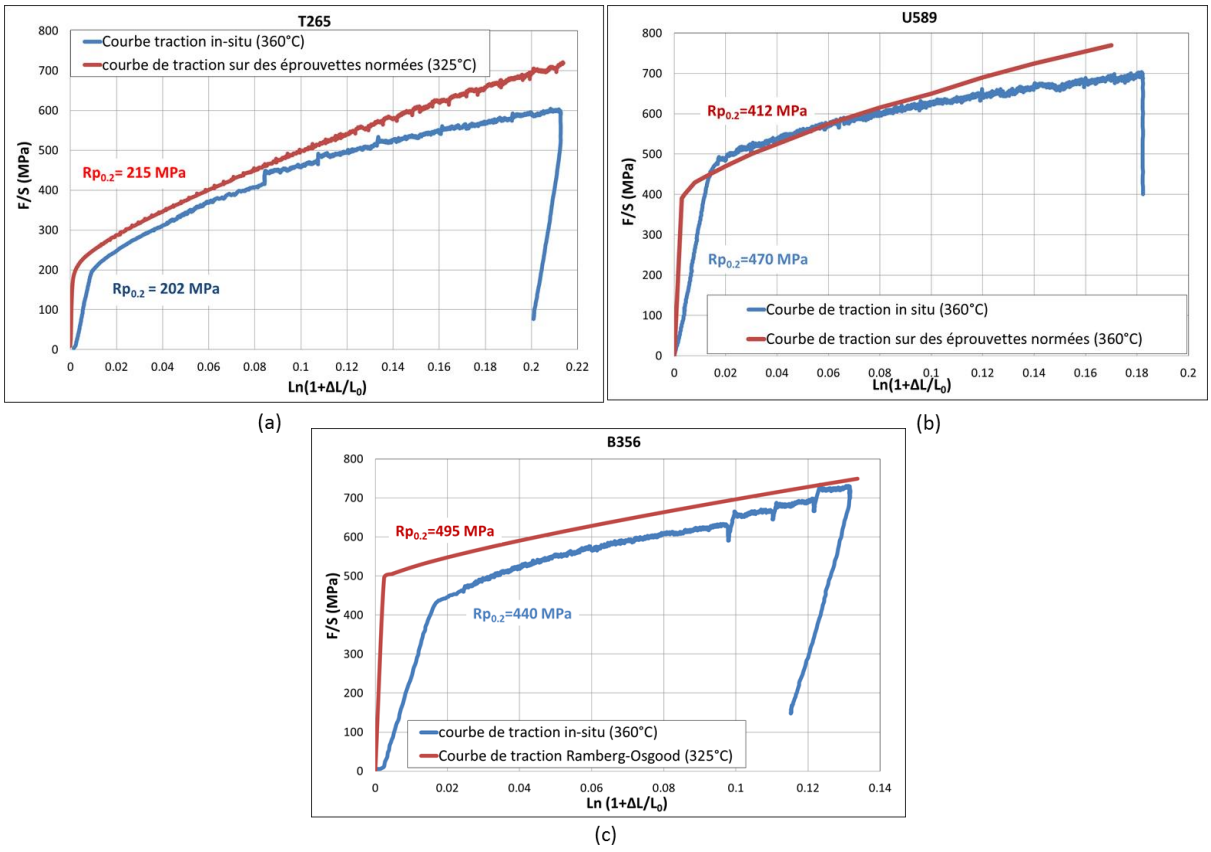


Figure 157 - Courbes de traction in situ à 360°C sur les matériaux (a) T265 (1866-39), (b) U589 (1866-90) et (c) B356 (1866-98)

Du fait de la formation d'une couche d'oxyde épaisse sur la surface de l'éprouvette, les joints de grains sont difficilement visibles au MEB. Les images MEB en électrons rétrodiffusés sont prises avec une tension d'accélération de 30 kV pour pouvoir pénétrer dans la couche d'oxyde et observer les grains de l'alliage. Malgré la haute tension utilisée, l'ouverture des joints de grains n'est pas évidente à identifier. Par conséquent, le niveau de contrainte et/ou de déformation pour lequel les premières ouvertures de joints de grains se produisent réellement est difficile à déterminer (Figure 158). Ceci a été confirmé par un décapage de la surface oxydée réalisé après 15% d'allongement et une contrainte appliquée macroscopique de 704 MPa (matériau U589). Nous pouvons voir que, pour ces conditions, une grande quantité de joint des grains a été rompue, y compris des parois de macles (Figure 159).

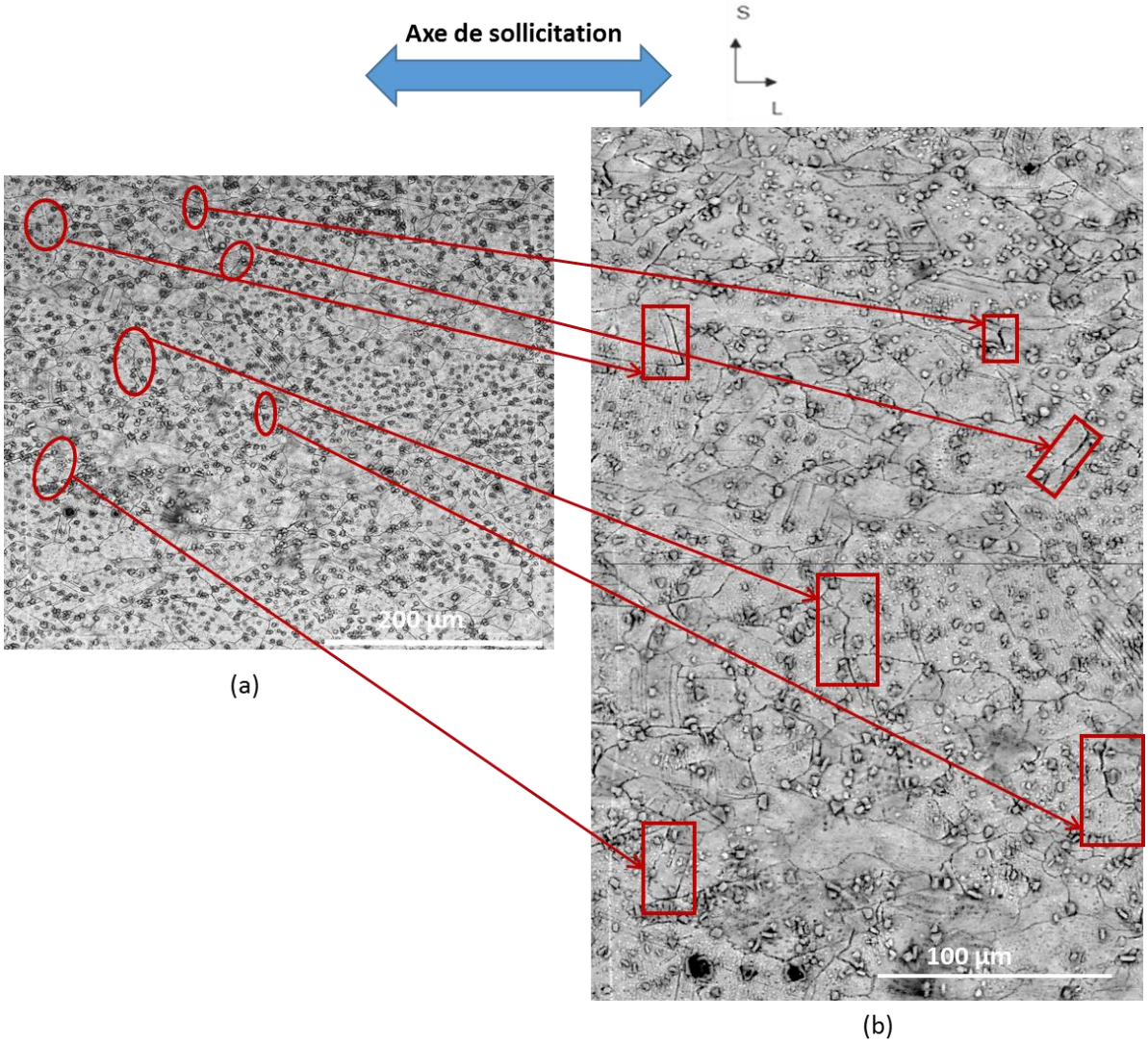


Figure 158- Images MEB (a) avant traction à 360°C et (b) après 15% d'allongement de la même zone du matériau U589. Les joints de grains rompus observables pendant l'essai sont entourés en rouge

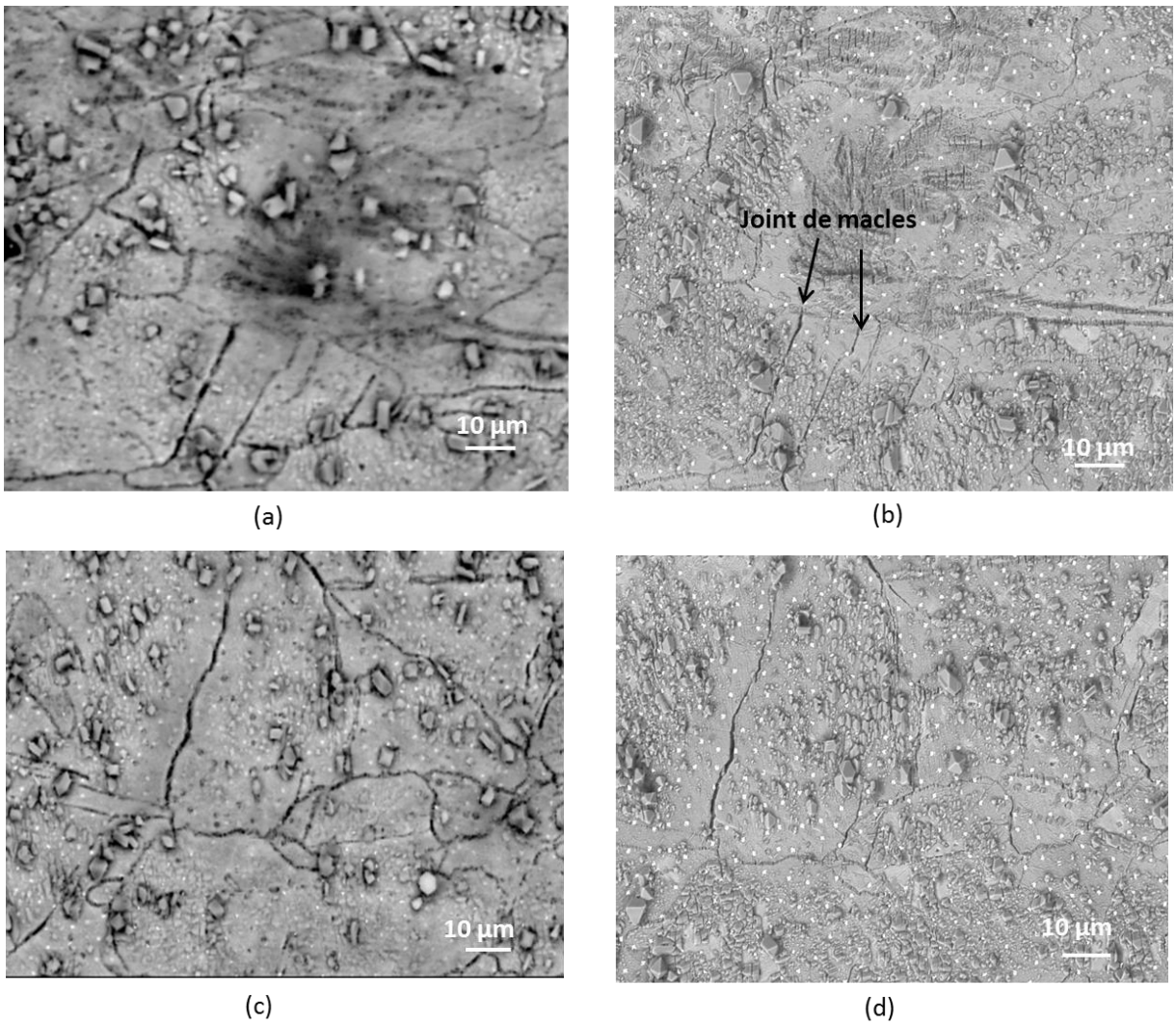


Figure 159 – Images MEB en électrons rétrodiffusés avant décapage (a, d) et après décapage (b, c) de la surface oxydée du matériau U589

A partir des images MEB prises en surface, la fraction linéique de fissuration est déterminée par le rapport entre la longueur totale de joints de grains fissurés ($L_{fissurée}$) et la longueur totale de joints de grains (L_{jdd}) observés sur une surface déterminée. Elle est donnée par l'équation 35 :

$$F_{linaire} = \frac{\sum L_{fissurée}}{\sum L_{jdg}} \qquad \text{Équation 35}$$

La fraction linéique de fissuration a été mesurée après décapage de la couche d'oxyde de surface pour chacune des trois éprouvettes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 22.

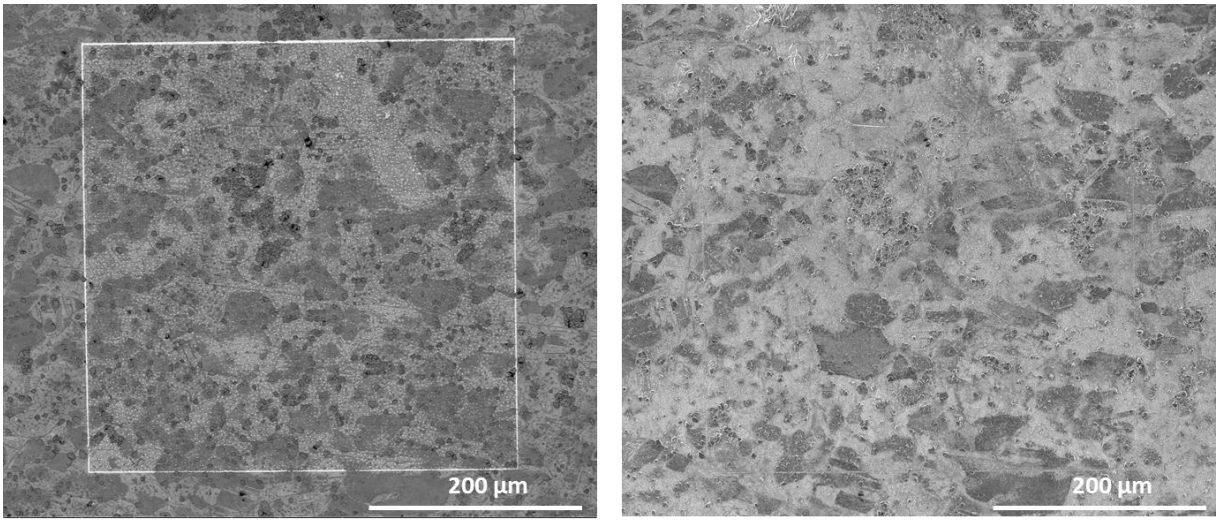
Tableau 22 – Fraction linéique mesurée en surface des éprouvettes déformées par traction sous vide à 360°C

	Contrainte finale (MPa)	Allongement (%)	$\Sigma L_{fissurée}$ (µm)	ΣL_{jdg} (µm)	Fraction linéique des joints rompus (%)
T265 (1866-39)	604	15,8	419	928	45
U589 (1866-90)	704	15	711	1205	59
B356 (1866-98)	734	10	234	616	38

D'après les résultats du Tableau 22, les trois essais menés conduisent à la fissuration de 40 à 60% de la longueur totale de joints de grains. Les essais ont donc été arrêtés au-delà des premiers stades de fissuration recherchés. Pour cette raison, la méthodologie a été légèrement revue.

Afin d'éviter que la couche d'oxyde externe n'empêche de détecter correctement l'apparition des premières fissures, celle-ci a été retirée par polissage avant de réaliser l'essai de traction in-situ au MEB.

Le retrait de la couche d'oxyde externe a été effectué en polissant à la main avec de la pâte diamantée 9 µm pendant 5 minutes très doucement pour n'enlever ni les mouchetis ni la couche interne de l'oxyde. Le matériau utilisé pour cet essai est la barre U589. La Figure 160 montre la surface oxydée décapée. Nous pouvons observer qu'une grande partie des oxydes externes (surtout des filaments) a été enlevée sans que les mouchetis n'aient été abîmés.



(a) (b)

Figure 160 – Images MEB en (a) électrons rétrodiffusés et (b) en électrons secondaires de la surface décapée avant essai de traction (tension utilisée = 10 kV).

L'essai a été interrompu à 3 reprises pour des allongements de 1,5%, 2% et 2,5%. Les premières ouvertures de joints de grains ont été constatées à 2,5% d'allongement pour une contrainte de 530 MPa (Figure 161). Cette déformation et ce niveau de contrainte sont plus faibles que ceux appliqués au cours des essais précédents sur des éprouvettes sans décapage de la surface oxydée. Ceci indique que, pour ces trois essais, le niveau de contrainte et donc la déformation appliquée à l'éprouvette étaient largement supérieurs aux valeurs nécessaires pour pouvoir observer les premières ouvertures de joints de grains.

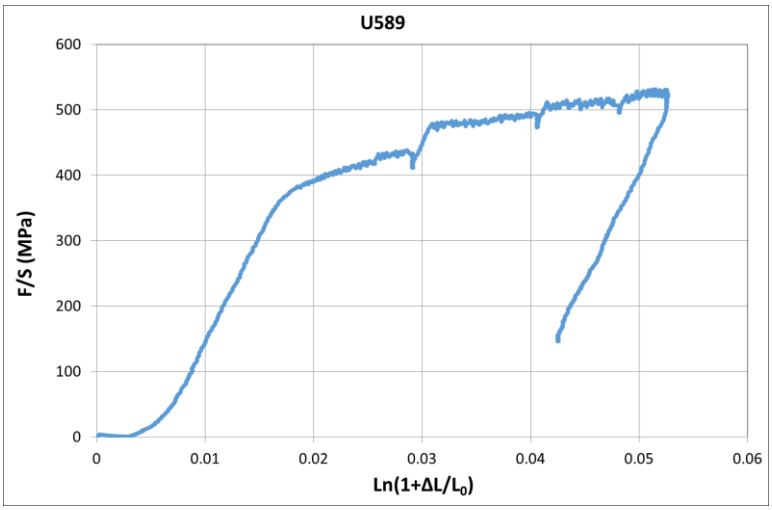


Figure 161 - Courbe de traction in situ à 360°C pour le matériau U589 (1866-91) après décapage de la couche d'oxyde externe

Les joints de grains fissurés sont entourés en rouge sur la Figure 162. Ils présentent un contraste plus sombre par rapport aux autres joints de grains.

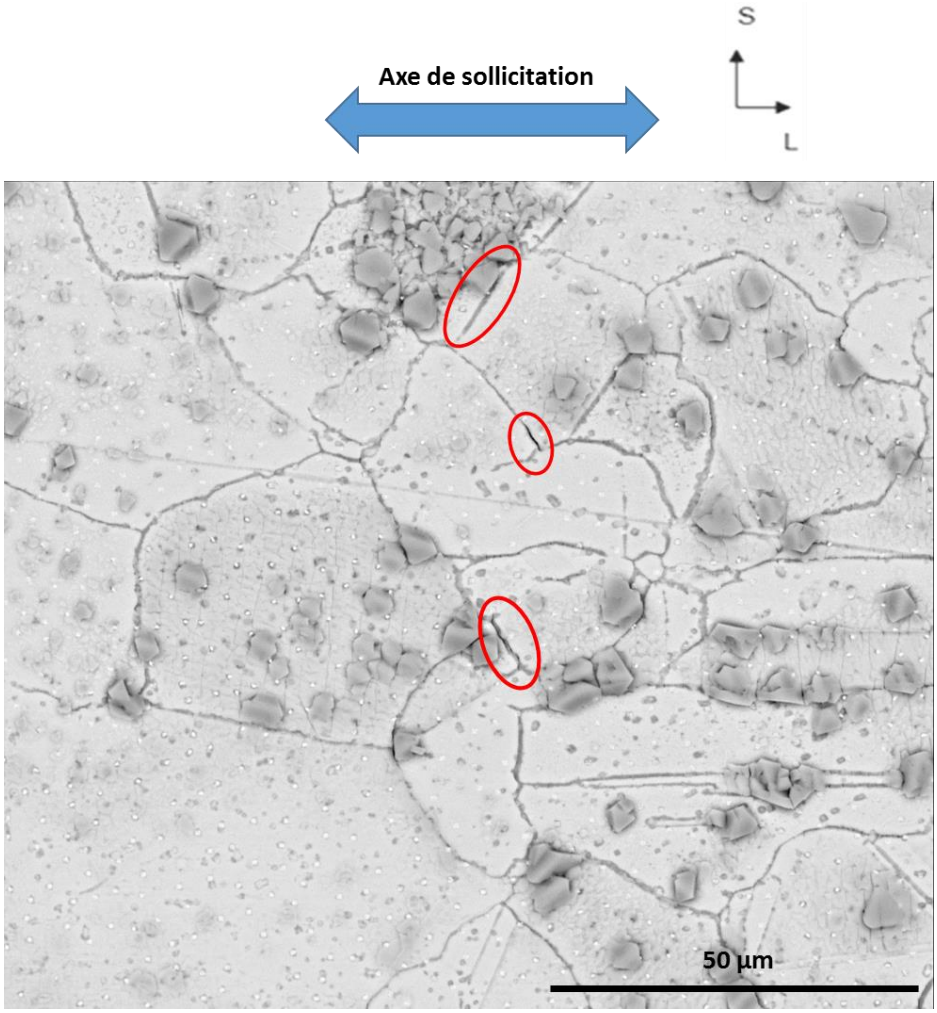


Figure 162 – Image MEB en électrons rétrodiffusés des premiers signes de fissuration des joints de grains oxydés (entourés en rouge) après 2,5% d'allongement à 360°C pour le matériau U589 (1866-91)

Sur un total de 24 joints de grains inspectés dans cette zone, seulement 11 joints de grains présentent des fissures visibles en surface.

La longueur totale de joints de grains fissurés est de 51 µm alors que la longueur totale de joints de grains inspectés est de 397 µm. La fraction linéique de fissuration est donc égale à 13% sur la surface analysée.

Cette fraction linéique est plus faible que celle observée dans les trois matériaux testés sans un décapage de la couche d'oxyde externe. Les premiers signes d'ouverture des joints de grains oxydés sont observés après un allongement en traction de 2,5% tandis que les autres matériaux ont suivi des essais de traction avec un allongement compris entre 10 et 15,8%. Pour ces matériaux, il a été constaté que la fissuration des joints de grains ne correspond pas à des premières ouvertures de joints de grains. Pour cette raison, nous pouvons considérer que l'essai de traction à 2,5% d'allongement correspond bien à des premières ouvertures de joints de grains oxydés.

De plus, d'après les cartographies EBSD acquises en surface, 60% des joints fissurés sont des joints généraux et 40% sont de type CSL. La Figure 163a montre une image MEB avec des joints de grains fissurés et la Figure 163b représente la cartographie EBSD associée. Sur la Figure 163, les joints de grains en rouge représentent les joints de grains généraux alors que les joints de grains en verts, correspondent aux joints de grains CSL. Les joints entourés en jaune sont les joints fissurés au cours de l'essai de traction.

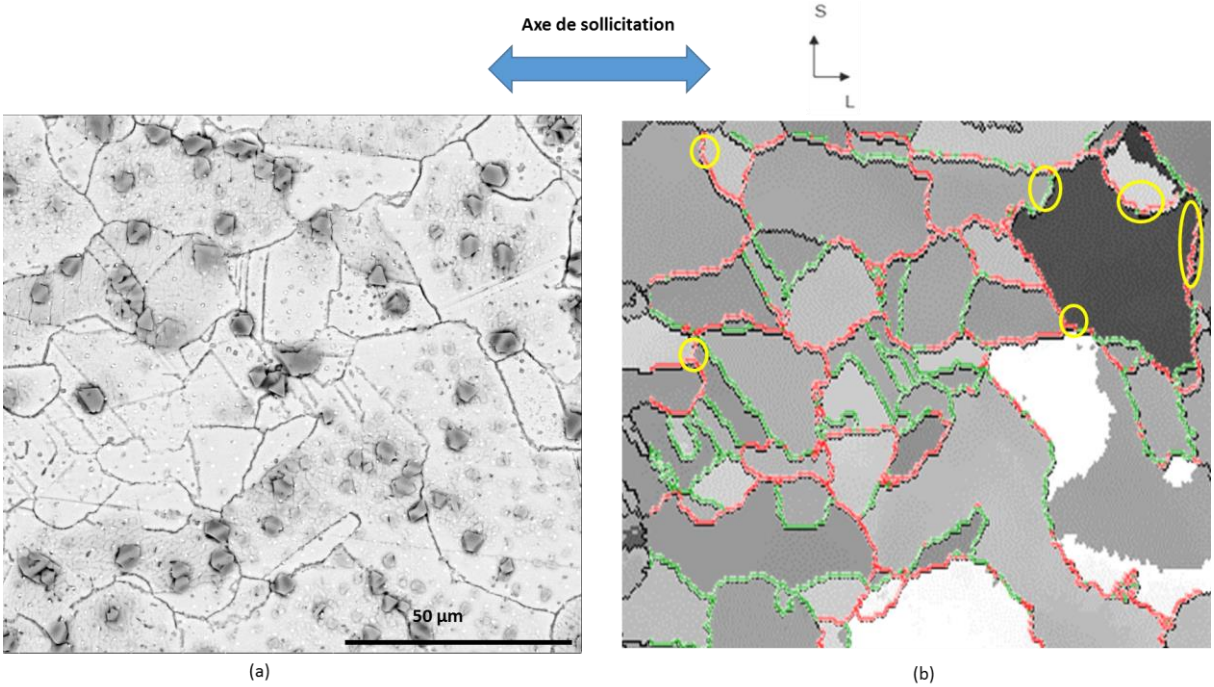


Figure 163 – (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone qui présente des joints de grains fissurés observés sur le matériau U589 (1866-91) après un allongement de 2,5% et (b) cartographie EBSD associée. Les joints de grains en vert représentent les joints CSL et les joints de grain en rouge les joints généraux. Les cercles jaunes représentent des joints de grains fissurés

Les résultats obtenus au cours de ces essais montrent que les premières fissures apparaissent pour une contrainte macroscopique appliquée comprise entre 515 MPa et 530 MPa. Ces données seront utilisées par la suite pour déterminer une contrainte critique de rupture d'un joint de grains oxydé.

2. Examens des fissures intergranulaires en coupe transverse

Les examens suivants visent à identifier le critère de rupture des joints de grains oxydés en termes de profondeur d'oxydation critique. Dans cette partie, nous avons cherché à savoir à partir de quelle profondeur de pénétration d'oxyde un joint de grains peut fissurer. Pour établir ce lien entre oxydation et fissuration, des coupes transverses ont été préparées pour tous les matériaux sollicités au MEB. Après les essais de traction in situ, les têtes des éprouvettes sont coupées à la scie à fil pour les séparer de la partie utile de l'éprouvette. Ensuite un dépôt d'or suivi d'un nickelage sont effectués sur la partie utile pour éviter les effets de bords lors du polissage et faciliter les observations en coupe transverse à proximité de la surface à analyser.

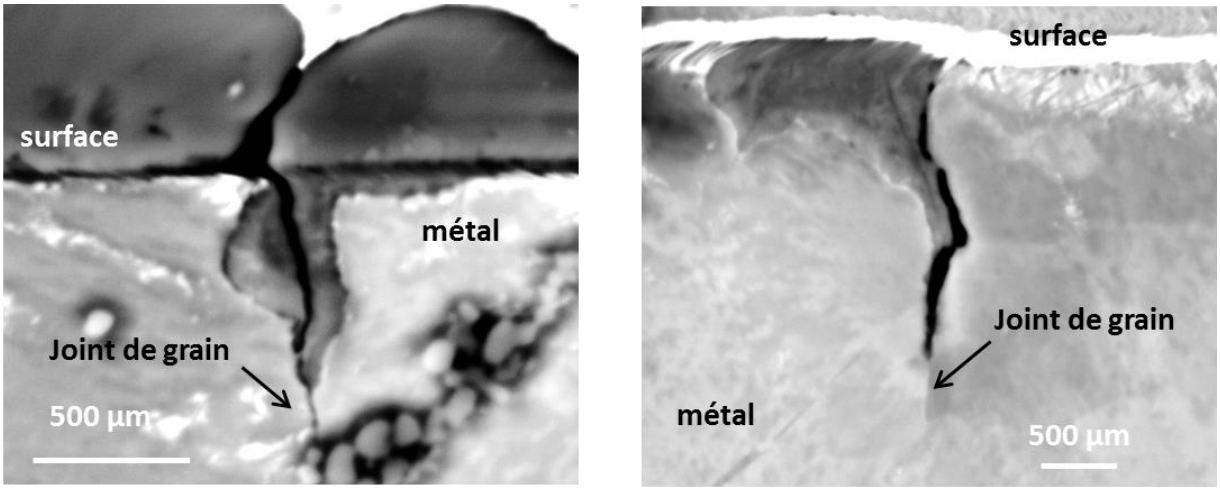
Les échantillons sont enrobés à chaud et la gamme de polissage effectuée est celle détaillée dans le chapitre 2 (Section 1.3).

2.1. Observations MEB en coupe transverse

2.1.1. Localisation de la rupture intergranulaire

Les fissures intergranulaires observées en coupe transverse s'amorcent soit au sein de l'oxyde intergranulaire (Figure 164a) soit à l'interface métal/oxyde (Figure 164b).

A partir des observations MEB en coupe transverse, 65% des 90 joints fissurés inspectés issus des matériaux T265, B356 et U589 présentent une fissuration à l'interface métal/oxyde contre 35% qui présentent une fissuration passant au sein de l'oxyde. Par contre, les observations MEB ne nous permettent pas de garantir que le front apparent de fissuration s'arrête au niveau de la pointe de pénétration d'oxyde. A partir des observations MEB, nous pouvons supposer que la fissuration s'arrête au-delà de la pénétration. Cependant, la résolution du MEB ne permet pas de visualiser la présence d'une éventuelle fine couche d'oxyde dans le front de fissuration.



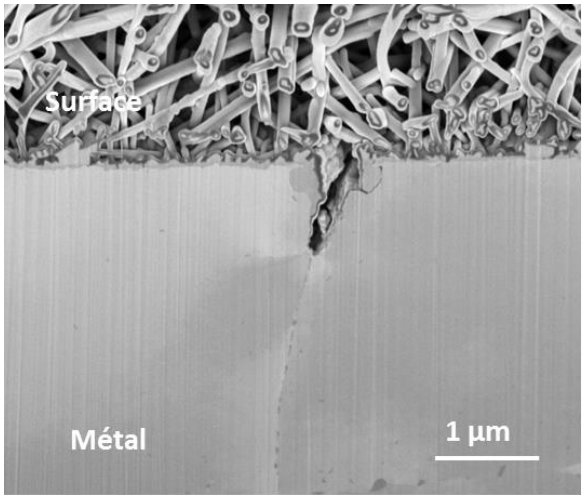
(a) (b)

Figure 164 – Fissures intergranulaires (a) passant à travers l'oxyde et (b) à l'interface métal/oxyde, observées sur le matériau U589 (1866-91) après un allongement de 2,5% in situ au MEB à 360°C

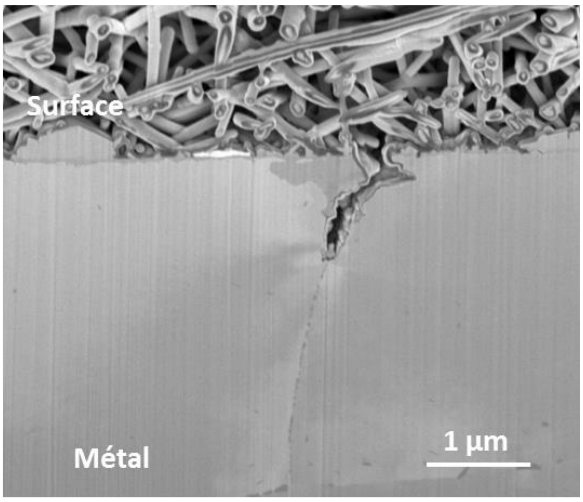
Une analyse slice-and-view par FIB/MEB a été entreprise le long d'un joint de grains fissuré (image et reconstruction 3D réalisées par SERMA Technologies, Grenoble). Cette technique consiste à acquérir une série d'images MEB avec un pas d'acquisition constant (10 nm dans notre cas). Les images ainsi obtenues sont ensuite traitées et segmentées de façon à extraire les différentes phases en présence. Le volume imagé est alors reconstruit en 3D (taille du volume analysé dans notre cas : $5\times5\times6$ µm^3).

Les images MEB ainsi que la reconstruction 3D obtenue à partir de ces images montrent que, sur un même joint de grains, la fissure intergranulaire passe soit au sein de l'oxyde (Figure 165a) soit à l'interface métal/oxyde (Figure 165b). Cette dernière configuration est observée sur environ 90% des images. De plus, il a été observé que l'interface métal/oxyde fissurée peut changer le long du même joint de grains.

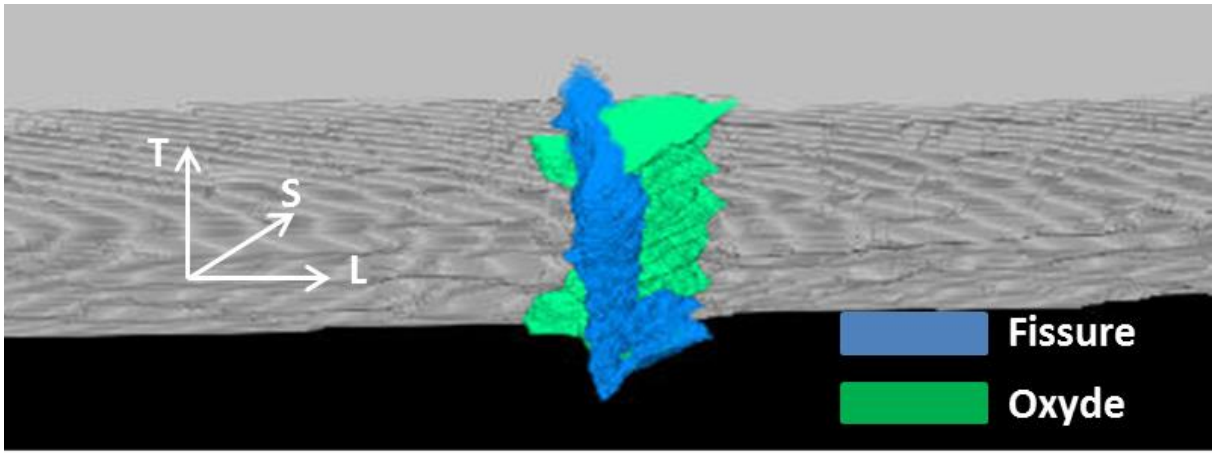
La reconstruction 3D (Figure 165c) tend à montrer que la fissure s'arrête au-delà de la pénétration d'oxyde. Cependant, ce résultat est à prendre avec précaution. En effet, la résolution des images MEB rend difficile l'observation d'un potentiel film mince d'oxyde en pointe de fissure. De plus, l'étape de seuillage, nécessaire pour bien différencier et visualiser les différentes phases présentes sur la reconstruction 3D (pénétration d'oxyde, couche d'oxyde, fissure et carbures de chrome), est elle aussi délicate.



(a)



(b)



(c)

Figure 165 – Images MEB en électrons secondaires (mode InLess) d'un joint de grains oxydé puis fissuré. La fissure est localisée (a) soit au sein de l'oxyde intergranulaire, (b) soit à l'interface métal/oxyde. (c) Reconstruction 3D obtenue à partir des images MEB prises lors de l'analyse au FIB de la fissure observée en coupe du matériau B356 (1866-98)

Pour les essais arrêtés à 10% (B356), 15% (U589) et 15,8% (T265) d'allongement, les coupes transverses présentent également des joints de grains oxydés et fissurés. Les fissures, dans certains cas, présentent des ramifications (Figure 166a). Certaines ruptures de l'oxyde intergranulaire se produisent en dehors du plan du joint de grains (Figure 166b et Figure 166c). Enfin, la sollicitation

appliquée est telle que certaines cristallites en surface sont également fissurées (Figure 166c).

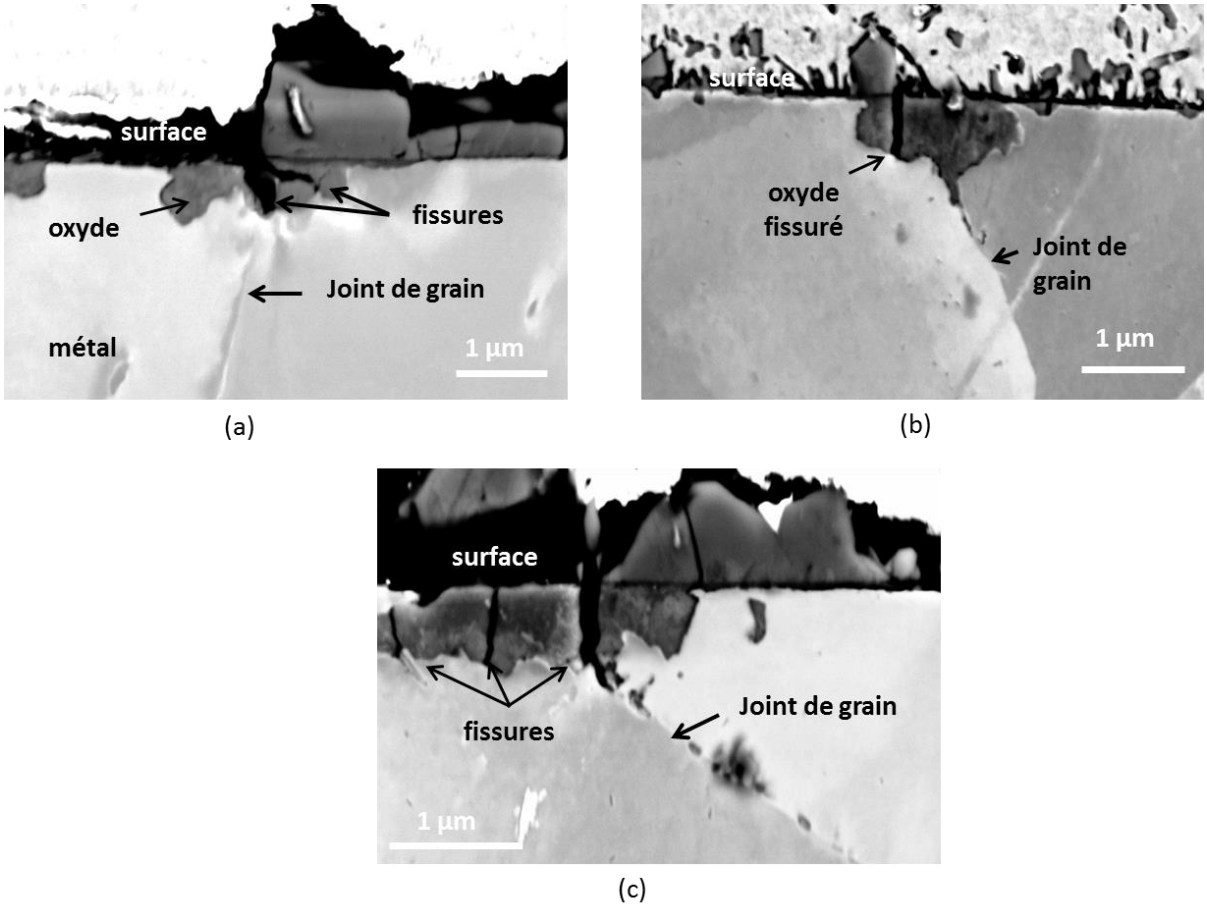


Figure 166 – Cas de fissuration de l'oxyde intergranulaire observés après essais de traction à 360°C jusqu'à un allongement supérieur à 10% : (a) T265 (1866-39), (b) et (c) B356 (1866-98)

2.1.2. Présence de carbures de chrome aux joints de grains

La présence de carbures de chrome est également observée le long des joints de grains fissurés (Figure 167). Dans certains cas, les fissures s'arrêtent avant un carbure de chrome (Figure 167a) alors que dans d'autres cas, la fissure contourne les carbures présents près de la surface et continue sa propagation (Figure 167b). La fissure semble suivre le trajet de la pénétration d'oxyde. A partir des observations MEB, nous pouvons constater que, si la pénétration d'oxyde contourne le carbure de chrome, la fissure le contourne également. Dans les autres cas, si la pénétration d'oxyde s'arrête avant le carbure, la fissure s'arrête également avant ce carbure.

De plus, aucune observation de fissure se propageant à travers un carbure n'a été détectée et aucun carbure de chrome émergeant n'a été fissuré dans ces conditions de sollicitation en traction (entre 2,5% et 15,8 % d'allongement).

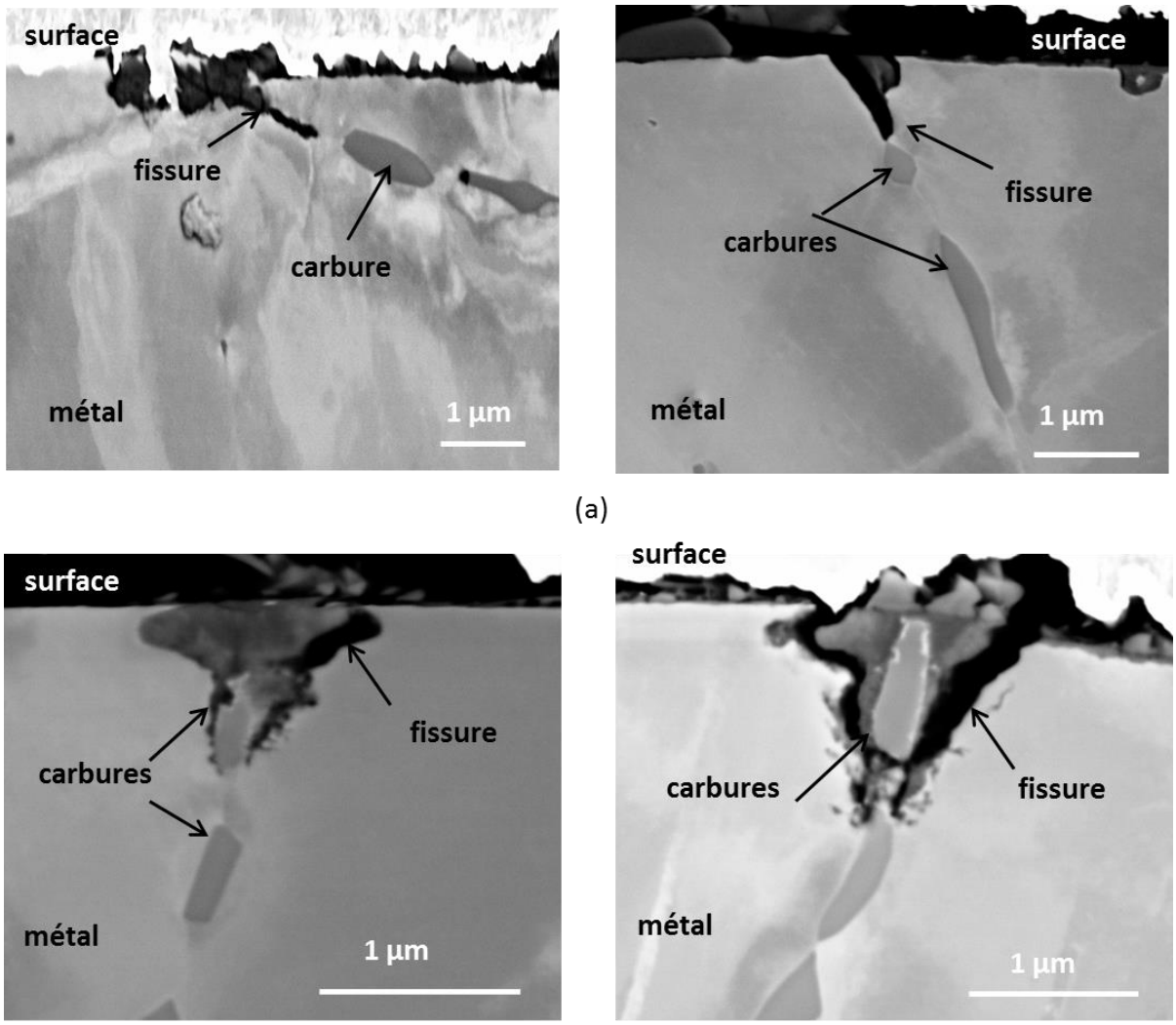


Figure 167 – Images MEB en électrons rétrodiffusés des carbures intergranulaires présents le long du chemin de propagation des fissures (coupe transverse du matériau T265 repère 1866-39 après avec un allongement de 15,8%)

2.1.3. Corrélation entre oxydation et fissuration intergranulaire

Pour étudier la corrélation entre oxydation et fissuration intergranulaire, les profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et les profondeurs des fissures observées sont mesurées sur 40 joints de grains pour le matériau T265 (15,8% d'allongement), sur 44 joints de grains pour le matériau U589 (15% d'allongement), sur 52 joints de grains pour le matériau B356 (10% d'allongement) et enfin sur 148 joints de grains pour le matériau U589 (2,5% d'allongement).

Les distributions des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et de fissuration pour chaque matériau sont représentées sur les Figure 168 à Figure 171. Les valeurs moyennes de profondeurs d'oxydation intergranulaire et leurs écarts-types sont donnés sur chacune de ces figures.

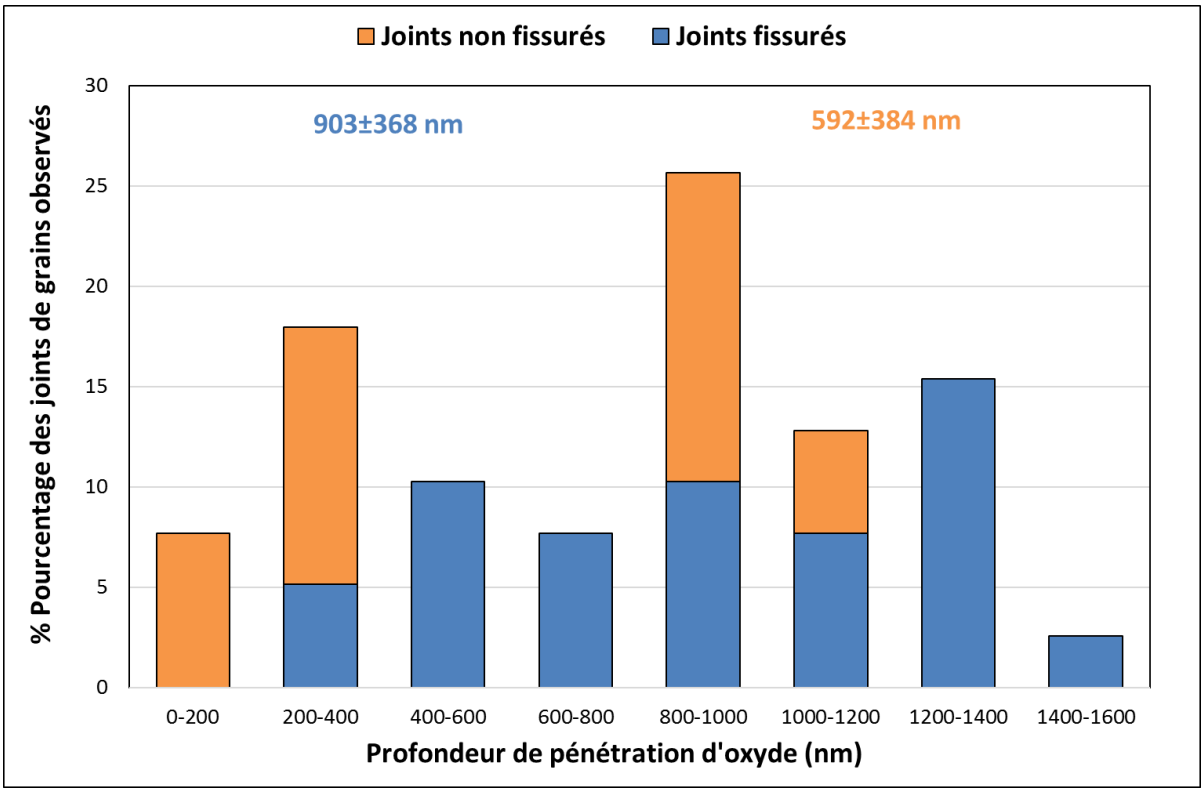


Figure 168 – Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et de fissuration observées sur le matériau T265 (1866-39) après une contrainte moyenne appliquée de 604 MPa à 360°C in situ au MEB

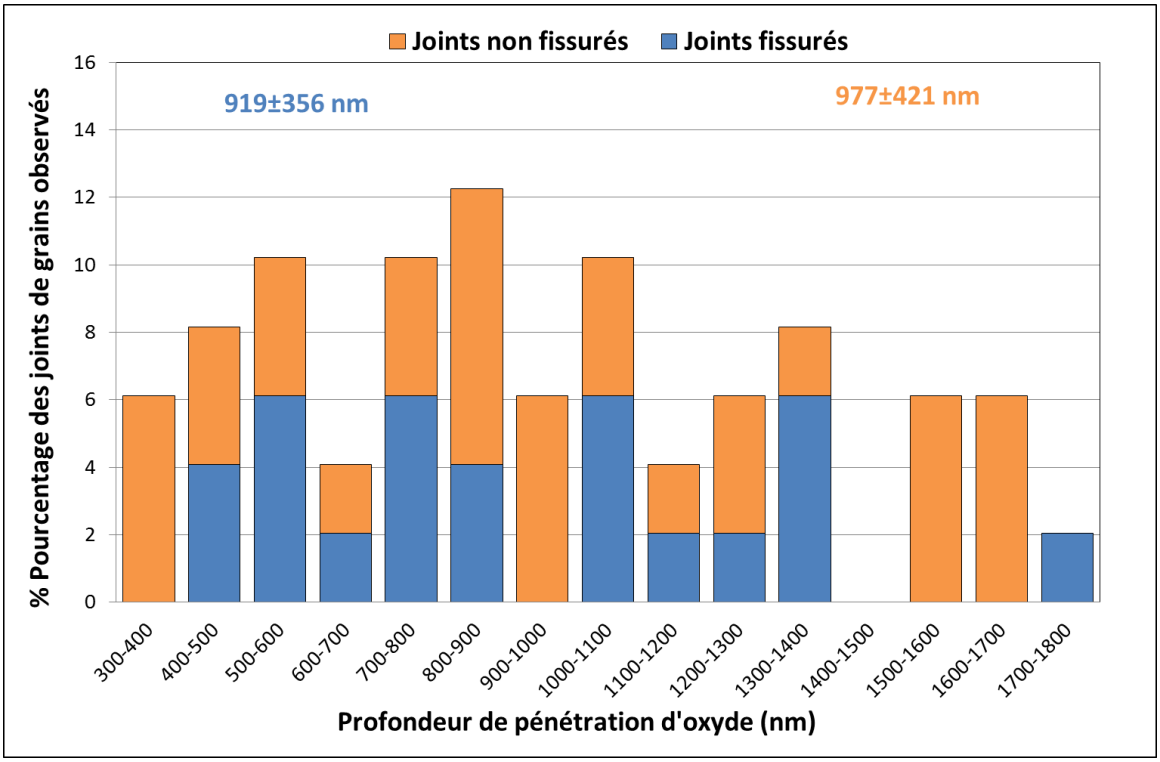


Figure 169 - Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et de fissuration observées sur le matériau B356 (1899-98) après une contrainte moyenne appliquée de 734 MPa à 360°C in situ au MEB

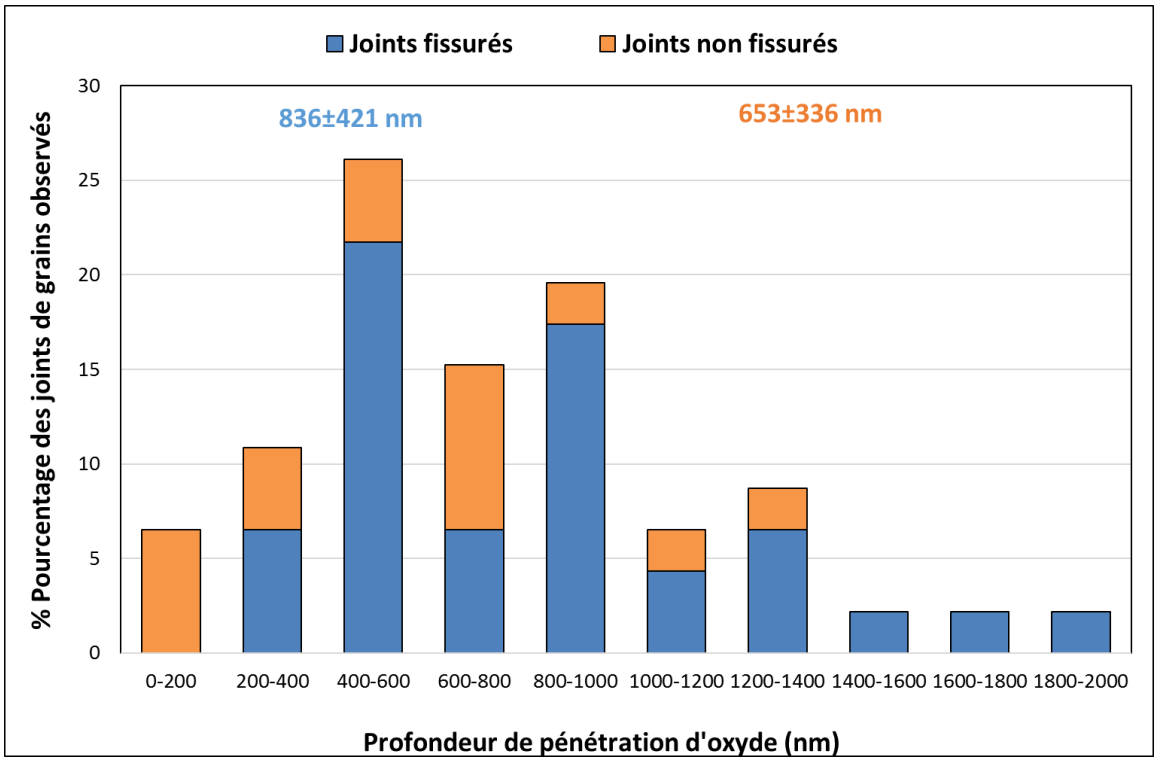


Figure 170 - Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et de fissuration observées sur le matériau U589 (1866-90) après une contrainte moyenne appliquée de 704 MPa à 360°C in situ au MEB

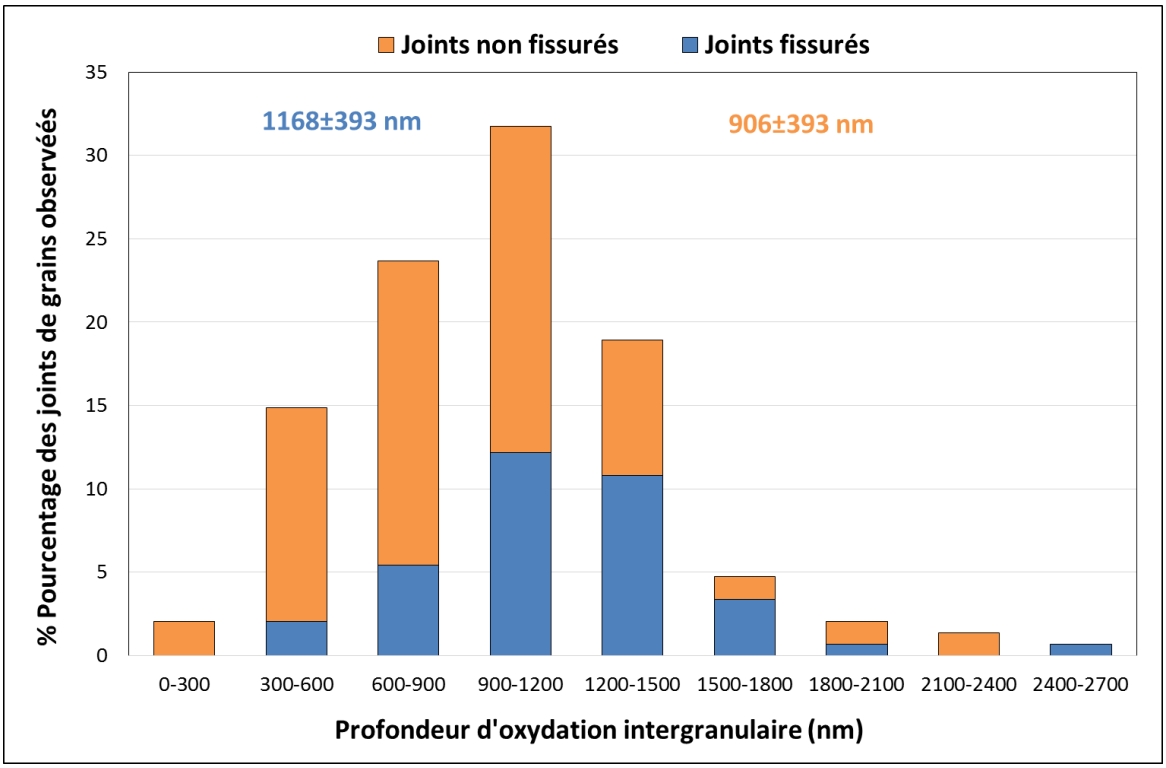


Figure 171 - Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire et de fissuration observées sur le matériau U589 (1866-91) après une contrainte moyenne appliquée de 531 MPa à 360°C in situ au MEB

Les joints de grains fissurés sont observés dans un intervalle de 250 à 1500 nm de profondeur d'oxydation pour le matériau T265 qui a subi une contrainte de 604 MPa à 360°C in situ au MEB. Pour le matériau U589 avec une contrainte imposée de 704 MPa, les joints de grains fissurés sont observés dans un intervalle de profondeur d'oxydation de 300 à 2100 nm. De même, pour le matériau B356 avec une contrainte appliquée de 734 MPa, les joints de grains fissurés sont observés dans un intervalle de profondeur d'oxydation allant de 400 à 1800 nm. Enfin pour le matériau U589 sollicité à 531 MPa, les joints de grains fissurés sont observés dans un intervalle de profondeur d'oxydation de 300 à 2700 nm. Les profondeurs maximales d'oxydation sont observées sur les joints fissurés dans tous les cas.

Nous pouvons observer que les matériaux ayant subi une contrainte supérieure à 600 MPa, présentent des joints de grains fissurés à partir d'une profondeur d'environ 250 nm. Si nous faisons une comparaison entre le matériau U589 qui a été sollicité en utilisant deux contraintes appliquées différentes (704 MPa et 531 MPa), la fissuration est possible à partir de 300 nm pour une contrainte appliquée de 704 MPa et à partir de 400 nm pour une contrainte appliquée de 531 MPa.

Bien que les profondeurs moyennes et maximales d'oxydation observées sur le matériau qui a subi une contrainte appliquée de 531 MPa soient supérieures à celles du matériau ayant eu une contrainte appliquée de 704 MPa, une grande majorité des joints de grains fissurés est observée lorsqu'une contrainte de 704 MPa est appliquée. Presque 73% des joints observés sur le matériau avec une contrainte appliquée égale à 704 MPa fissurent.

Pour le matériau U589 avec une contrainte appliquée égale à 531 MPa, seuls des joints de grains fissurés seront observés au-delà d'une profondeur de 2400 nm. La pénétration d'oxyde observée sur le joint de grains qui présente la fissuration la plus profonde (2700 nm) est d'environ 2126 nm. Cette valeur estimée doit être prise avec précaution car la résolution du MEB ne nous permet pas de distinguer si le front de fissuration progresse au-delà de la pénétration d'oxyde. La fissuration des joints de grains devrait être déterminée par un couplage entre la profondeur d'oxydation et la contrainte locale.

Le Tableau 23 compile les résultats obtenus lors d'observations en coupe transverse des quatre matériaux sollicités en traction in situ au MEB à 360°C.

De plus, nous pouvons constater à partir des Figure 168 à Figure 171 et du Tableau 23, que l'écart entre la profondeur moyenne de fissuration et la profondeur moyenne d'oxydation sur l'ensemble des joints de grains diminue lorsque la contrainte augmente.

Pour le matériau U589 qui a été testé en appliquant deux niveaux de contraintes différents, nous pouvons observer que la profondeur minimale de fissuration diminue lorsque la contrainte appliquée augmente.

Tableau 23 – Résultats obtenus en coupe transverse des quatre matériaux déformés in situ au MEB à 360°C

	Allongement (%)	**Contrainte finale (MPa)**	**% des joints de grains (jdg) fissurés observés en coupe**	**Profondeur moyenne de pénétration (jdg fissurés et non fissurés) en nm**	**Profondeur de pénétration de non fissuration observée (nm)**	**Profondeur de pénétration de fissuration systématique (nm)**
T265 (1866-39)	15,8	604	59	775 ± 401	200	1200
U589 (1866-90)	15	704	73	786 ± 405	200	1400
U589 (1866-91)	2,5	531	35	999 ± 412	300	2400
B356 (1866-98)	10	734	42	954 ± 393	400	1700

2.2. Observations d'un joint fissuré au MET en coupe transverse

Une lame mince a été prélevée par FIB sur un joint de grains fissuré du matériau B356 pré-oxydé en milieu primaire pendant 1000h à 360°C en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O puis ayant subi une déformation de 10% in situ au MEB à 360°C. Il s'agit d'un joint de grains fortement désorienté (désorientation entre 30° et 60°).

Une vue en surface du joint de grains fissuré analysé au MET est présentée sur la Figure 172.

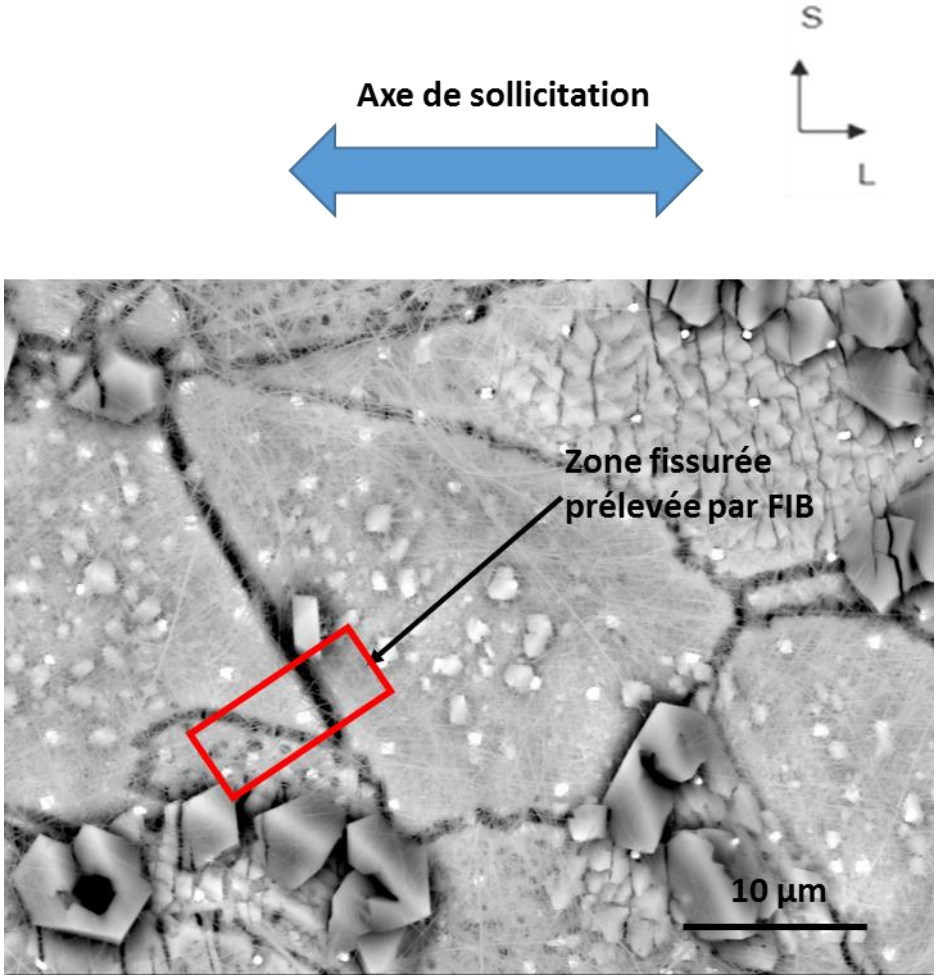


Figure 172 – Image MEB de la surface de l'éprouvette pré-oxydée (matériau B356 repéré 1866-98) en milieu primaire pendant 1000h à 360°C en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O puis ayant subi une déformation de 10% in situ au MEB à 360°C. Le carré rouge représente la zone prélevée par FIB

La Figure 174 est une image MET de la fissure intergranulaire. Cette fissure a une profondeur d'environ 1,1 µm alors que la même fissure mesurée au MEB est d'environ 1,4 µm (Figure 173). Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, avec une légère surestimation de la valeur mesurée au MEB par rapport à celle du MET. Le rapport entre mesures MET/MEB est de 0,78.

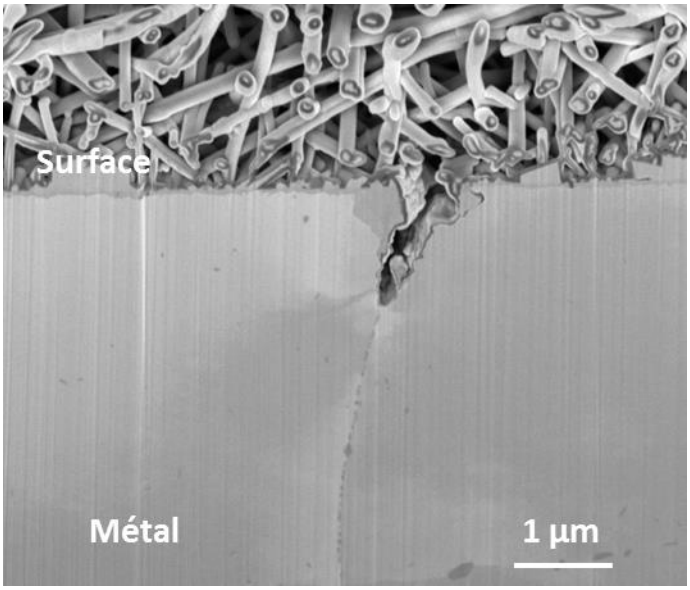


Figure 173 – Observation par MET de la fissure intergranulaire. Essai de traction in situ au MEB à 360°C avec un allongement de 10% du matériau B356 (1866-98)

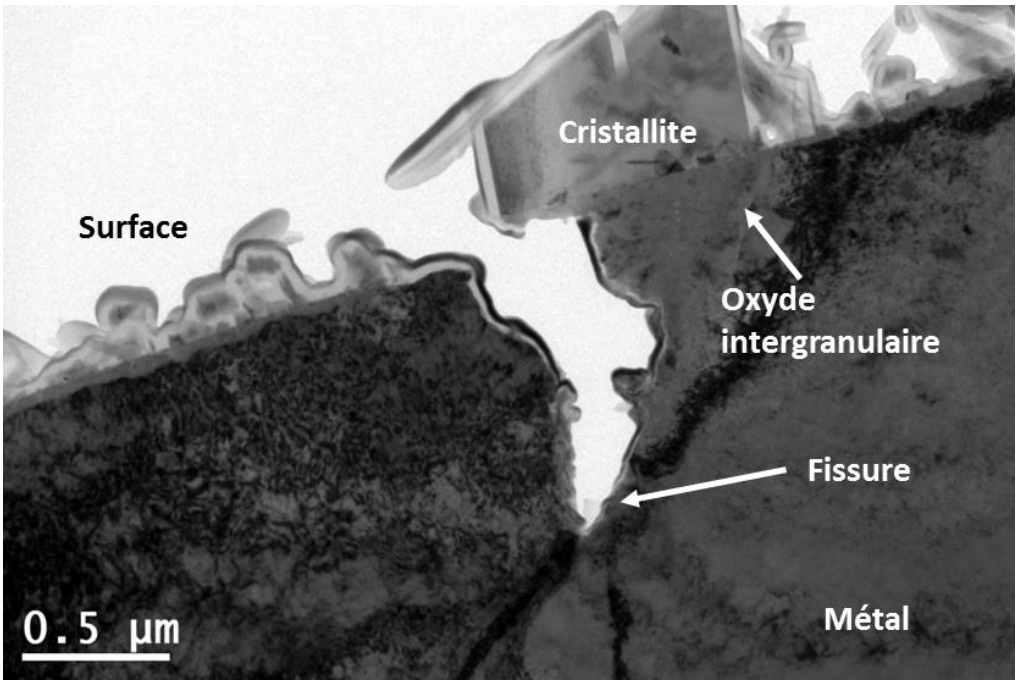


Figure 174 - Observation par MET de la fissure intergranulaire. Essais de traction in situ au MEB à 360°C avec un allongement de 10% du matériau B356 (1866-98)

Au niveau de la surface, l'ouverture de la fissure est d'environ 350 nm. En surface, la couche d'oxyde externe est composée de cristallites et de filaments. De petites cristallites sont également observées sur les parois de la fissure. La Figure 175 montre les cartographies en imagerie filtrée du matériau à proximité de la fissure. La cristallite formée en surface, à l'aplomb de la fissure, est riche en Ni et Fe. La pénétration d'oxyde intergranulaire contient du chrome et du nickel. A partir des cartographies en imagerie filtrée de l'oxygène, nous pouvons constater que la fissure intergranulaire s'arrête bien en pointe de pénétration.

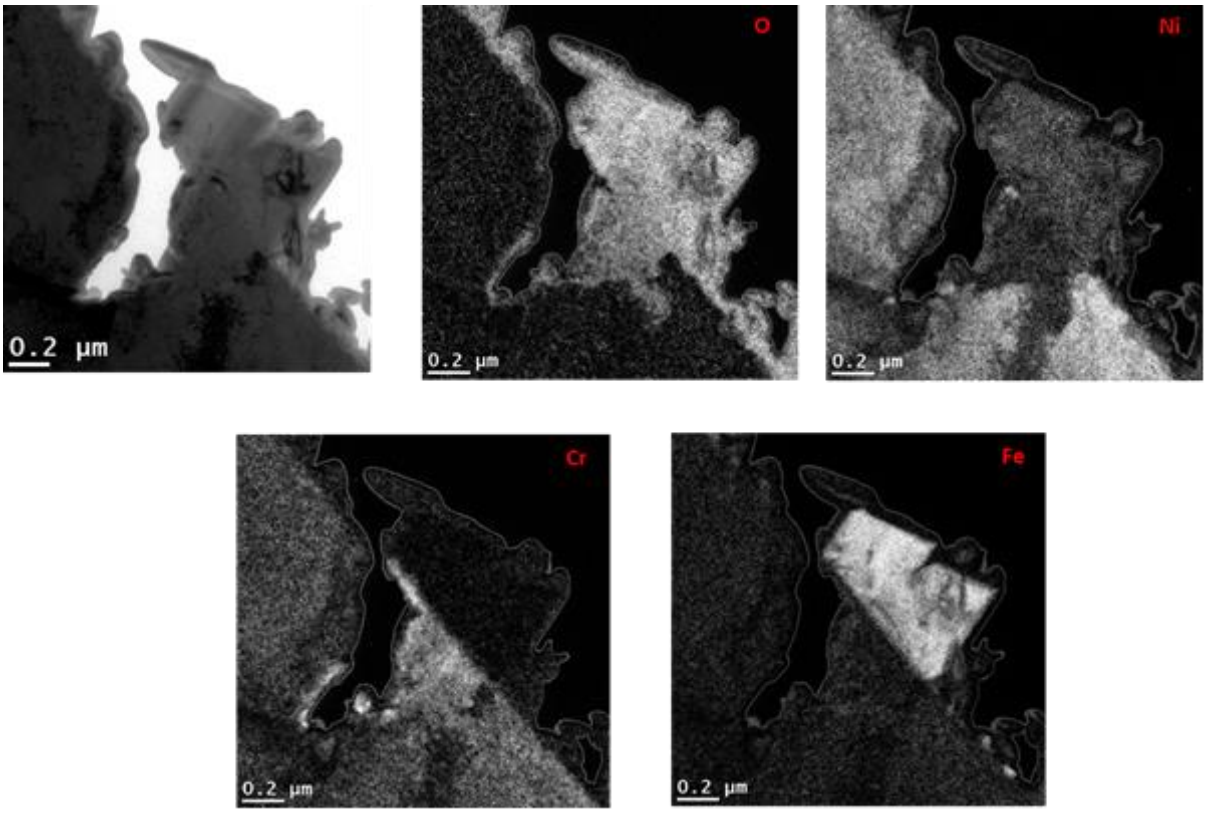
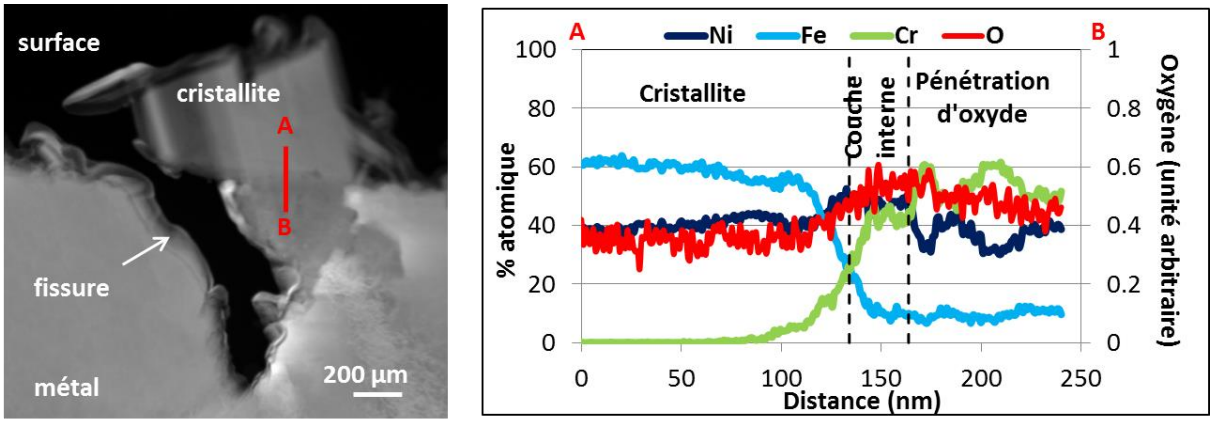


Figure 175 - Cartographies en imagerie filtrée EFTEM de la pénétration d'oxyde intergranulaire fissurée après essai de traction in situ au MEB à 360°C avec un allongement de 10% du matériau B356 (1866-98)

L'analyse STEM-EDX (Figure 176) confirme que les cristallites en surface sont riches en fer et nickel (comme déjà montré par la cartographie EFTEM). Le rapport Ni/Fe est d'environ 0,6 ce qui peut suggérer la formation d'un oxyde de type spinelle $NiFe_2O_4$. La couche d'oxyde interne est riche en chrome et nickel avec une épaisseur d'environ 30 nm. La pénétration d'oxyde contient également du chrome et du nickel mais elle est plus riche en chrome que la couche interne.



(a) (b)

Figure 176 - (a) Image STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde intergranulaire fissurée et (b) profil EDX associé

3. Critère de rupture des joints de grains oxydés

Les essais de traction réalisés sur des éprouvettes préalablement oxydées ont permis de mettre en évidence que sur un même matériau, la profondeur minimale de fissuration diminue lorsque la contrainte appliquée augmente. Ces résultats suggèrent l'existence d'une profondeur critique d'oxydation intergranulaire et d'une contrainte critique associée à partir de laquelle une fissure peut s'amorcer. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer ces deux grandeurs.

3.1. Estimation de la contrainte critique de rupture

D'après les travaux d'Alexandreanu [ALEXANDREANU05], les joints de grains généraux orientés en mode 1 (perpendiculaires à l'axe de traction) ont une grande sensibilité à la fissuration. Cependant, tous les joints de grains sollicités en mode I ne fissurent pas [WEHBI14]. La fissuration d'un joint de grains oxydé dépend donc de la profondeur de pénétration d'oxyde mais aussi du chargement mécanique local qui doit être suffisant pour rompre ce joint.

Pour estimer la contrainte critique de rupture d'un joint de grains, nous ferons l'hypothèse que tous les joints de grains oxydés ne sont pas sensibles à la fissuration. Les joints de grains qui fissurent sont ceux pour lesquels la contrainte d'ouverture atteint une valeur seuil. Une simulation numérique par éléments finis sera réalisée afin de déterminer la distribution des contraintes d'ouverture au sein d'un agrégat polycristallin représentatif du matériau utilisé.

La distribution de l'état de contrainte au sein d'un agrégat polycristallin de 172 grains, jugé représentatif des microstructures étudiées (en termes de texture et de morphologie), est estimée à l'aide de simulations numériques par éléments finis en utilisant une loi de comportement élastoviscoplastique identifiée par EDF R&D sur un essai de traction monotone [COUVANT15A]. Puisque nous avons pu observer sur l'éprouvette 1866-91 (U589) des ouvertures de fissures lors des essais de traction in situ pour un taux de déformation de 2,5%, ce sera donc cette valeur qui sera retenue comme condition aux limites à imposer à la simulation de l'essai de traction. La contrainte moyenne estimée aux points de Gauss est égale à 467 MPa. La distribution des contraintes est supposée gaussienne. Un écart-type peut être représenté à partir de l'équation :

$$SD(\sigma) = S \times \sigma_{moyenne\ \ estimée} \qquad \text{Équation 36}$$

Où SD est l'écart-type calculé à partir de la distribution gaussienne et S sera une variable à déterminer. S permet d'estimer l'écart-type de la gaussienne des contraintes dans l'agrégat correspondant à la contrainte de traction moyenne. Pour cette estimation réalisée sur 172 grains, S est égal à 0,68

La distribution des contraintes obtenues par éléments finis est représentée sur la Figure 177.

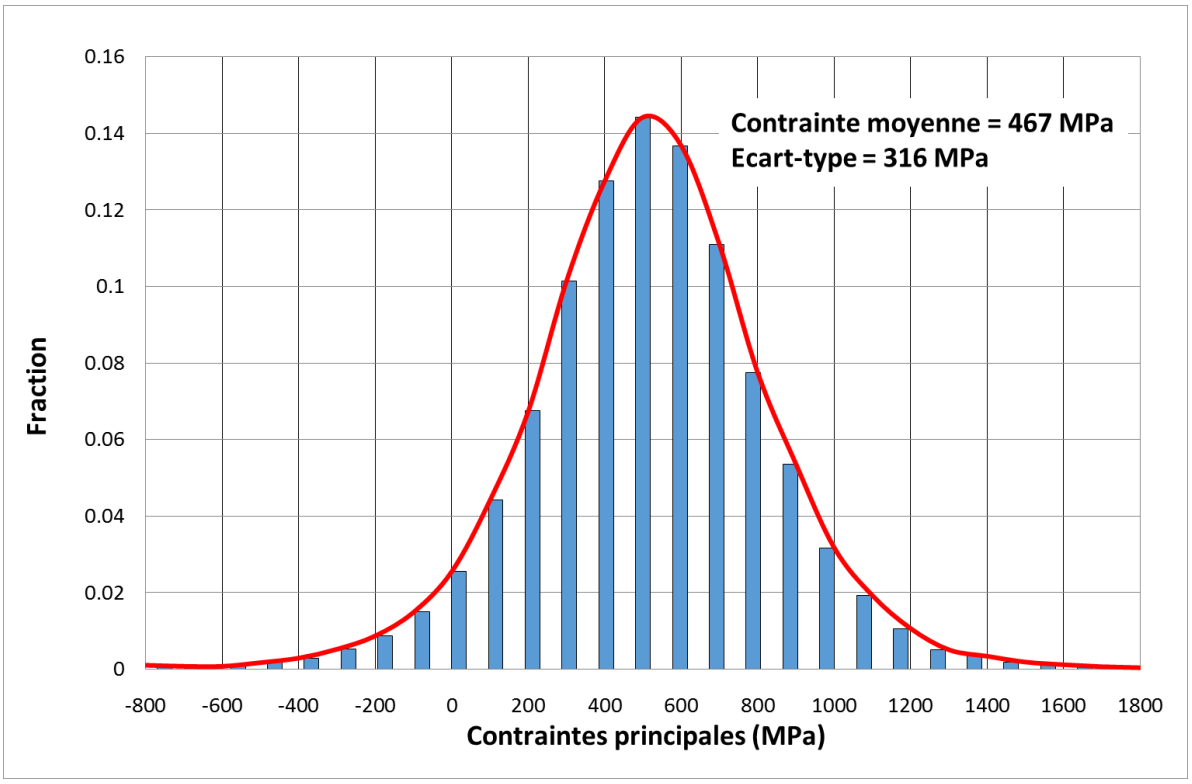


Figure 177 – Distribution des contraintes de traction aux points de Gauss de l'agrégat

A partir de l'estimation de la distribution des contraintes au sein de l'agrégat, nous allons pouvoir proposer un critère de rupture associé à la fraction linéique des joints de grains fissurés en surface. En effet, nous rappelons que pour un allongement de 2,5%, la fraction linéique des joints de grains fissurés est égale à 13%.

La valeur de S (obtenue à partir des calculs par éléments finis) et la contrainte macroscopique appliquée au cours de l'essai nous permet d'estimer une distribution des contraintes avec 531 MPa comme pic de la courbe de Gauss et un écart-type déterminé à partir de l'équation 36. La Figure 178 représente la distribution des contraintes à la surface de l'éprouvette pour une contrainte moyenne macroscopique appliquée de 531 MPa et un écart-type de 361 MPa. La contrainte à rupture est supposée être la contrainte pour laquelle l'aire sous la gaussienne est égale à 87% (100% - 13%) de l'aire totale. Ceci repose sur l'hypothèse que les joints de grains qui rompent sont ceux qui sont les plus contraints.

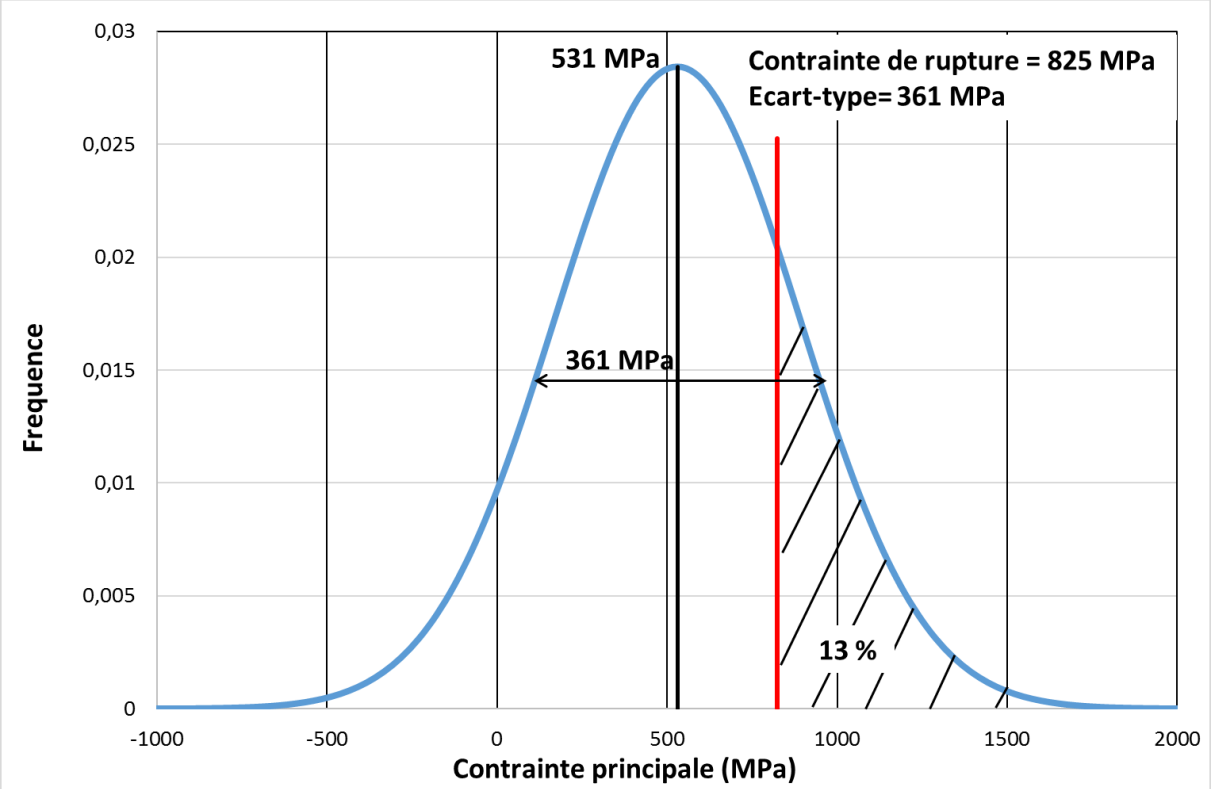


Figure 178 – Distribution des contraintes principales à la surface de l'éprouvette testée et critère de rupture des joints des grains oxydés à 360°C pour une contrainte macroscopique appliquée de 531 MPa. Le critère de rupture a été estimé à partir d'une fraction linéique des joints de grains oxydés de 13%

3.2. Détermination de la profondeur d'oxydation intergranulaire critique

Le but est de déterminer la profondeur d'oxydation requise pour que la rupture soit possible. Pour la détermination de la profondeur d'oxydation intergranulaire critique, nous avons utilisé les données des profondeurs d'oxydation observées en coupe transverse sur l'éprouvette sollicitée en traction jusqu'à une contrainte de 531 MPa (2,5% d'allongement). Sur la Figure 179, les distributions des profondeurs d'oxydation intergranulaire observées sur des joints des grains fissurés et non fissurés sont représentées. Les lignes noires en pointillés représentent les profondeurs d'oxydation retenues comme seuil de non fissuration et de fissuration systématique des joints de grains oxydés.

Nous pouvons constater que pour une profondeur d'oxydation inférieure à 300 nm aucun joint de grains n'a fissuré. A l'inverse, pour une profondeur d'oxydation supérieure à 2400 nm, le seul joint de grains observé a fissuré.

Sur la base de ces résultats, une profondeur d'oxydation intergranulaire critique a été estimée égale à 300 nm. Cela signifie que pour les profondeurs d'oxydation supérieures à 300 nm, la fissuration est possible.

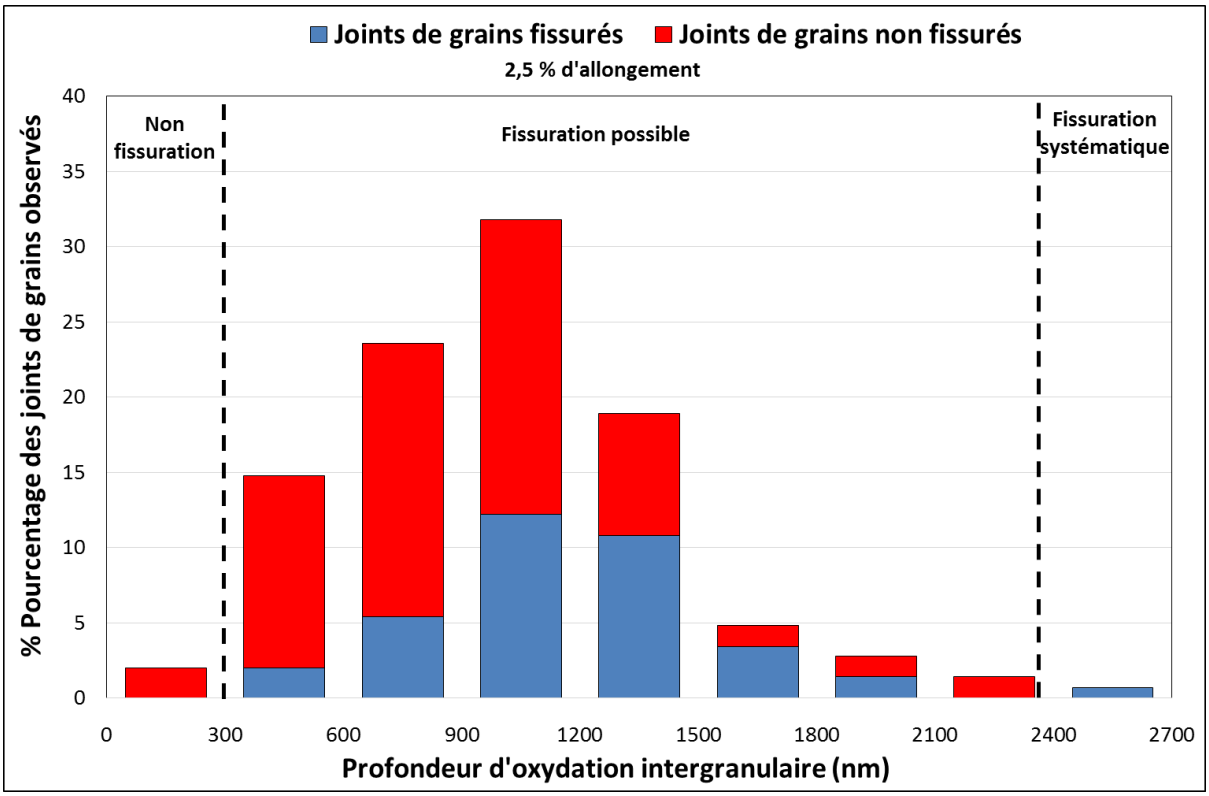


Figure 179 – Distribution de la profondeur d'oxydation intergranulaire observée sur des joints de grains fissurés et non fissurés pour une contrainte moyenne de 531 MPa

A partir de ces résultats, le double critère de rupture des joints des grains affaiblis par l'oxydation choisi est une profondeur d'oxydation intergranulaire supérieure ou égale à 300 nm et un niveau de contrainte locale supérieur ou égal à 825 MPa.

4. Discussion

L'objectif de ce chapitre a consisté à étudier expérimentalement la résistance à la rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation en vue d'estimer un critère de rupture. Différents essais de traction in situ à 360°C au MEB ont été réalisés pour des contraintes macroscopiques appliquées allant de 531 MPa à 734 MPa. Les premiers essais, réalisés sans décapage de la surface oxydée, ne nous ont pas permis de détecter les premières ouvertures de joints de grains du fait de l'épaisseur de la couche externe. Par conséquent, une procédure de retrait de cette couche a été mise au point afin de faciliter l'observation des premières fissures

Sur le matériau U589 pour une contrainte appliquée de 531 MPa et un allongement de 12,5%, la fraction linéique de fissuration mesurée en surface est de 13%. De plus, sur ce même matériau, lorsque le niveau de contrainte et de déformation augmente, le nombre et la fraction linéique des joints de grains fissurés augmentent. De plus, les analyses EBSD réalises sur une surface de 400 µm x 400 µm montrent que 60% des joints de grains fissurés sont des HAGB. Des résultats similaires sont obtenus sur les autres matériaux testés. Ceci confirme les résultats d'Alexandreanu [ALAXANDREANU05] qui montrent que les joints de grains fortement désorientés d'un alliage 600 sont plus sensibles à la fissuration par CSC que les joints de grains de coïncidence et les joints de grains faiblement désorientés. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus sur l'oxydation intergranulaire de 3 matériaux en alliage 600 : les HAGB sont plus sensibles à l'oxydation intergranulaire que les CSL (Chapitre 2).

Des observations MEB en coupe transverse montrent que les fissures s'amorcent préférentiellement à

l'interface métal/oxyde (65% des 90 joints fissurés inspectés issus des matériaux T265, B356 et U589). Cette observation est cohérente avec les résultats de Dohr [DOHR15] et Wehbi [WEHBI14]. Pour des contraintes supérieures à 600 MPa, les cristallites observées à la surface peuvent fissurer et dans certains cas, la couche d'oxyde interne de surface fissure également.

L'étude des profondeurs d'oxydation intergranulaire en coupe transverse nous a permis de mettre en évidence une profondeur d'oxydation en-deçà de laquelle aucune fissure n'est observée. La profondeur seuil de non fissuration des joints de grains oxydés retenue est égale ou inférieure à 300 nm. A l'inverse, pour des profondeurs supérieures à 2400 nm, la fissuration est systématique dans les conditions d'essai testées (matériau U539, 531MPa, 2,5% de déformation).

Afin de déterminer la contrainte conduisant à la rupture des joints de grains oxydés, la distribution des contraintes calculée par éléments finis sur un agrégat polycristallin soumis à un essai de traction jusqu'à 2,5% de déformation à 360°C a été analysée. Connaissant la fraction linéique des joints de grains fissurés pour ces conditions de chargement (13%), la contrainte critique de rupture est estimée à 825 MPa.

Pour conclure, les essais de traction in-situ à 360°C sur un matériau pré-oxydé ont permis de mettre en évidence que la fissuration est possible si la profondeur d'oxydation intergranulaire est supérieure à 300 nm et la contrainte locale supérieure à 825 MPa.

Le critère de rupture des joints de grains ainsi établi sera indispensable pour maîtriser l'amorçage des fissures au niveau de joints de grains oxydés dans le modèle local de la CSC qui sera présenté au chapitre 6.

Chapitre 5 : Essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire

Si dans les chapitres 3 et 4, nous avons vu le modèle et le critère mis en place pour définir les étapes d'incubation et d'amorçage de la CSC, une des étapes du modèle local de la CSC concerne aussi la propagation des fissures.

Les différentes étapes du modèle local sont définies sur la Figure 180.

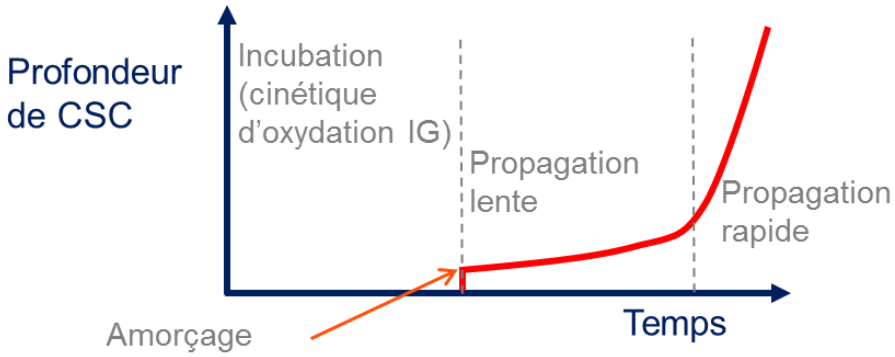


Figure 180 – Etapes de fissuration par CSC prises en compte dans le modèle local

Le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire nous a permis d'établir un temps nécessaire pour atteindre une profondeur d'oxydation critique. Cette cinétique d'affaiblissement des joints de grains nous a permis de décrire l'étape d'incubation des fissures, la formation des pénétrations d'oxyde aux joints de grains étant considérée comme le point de départ du modèle.

Ensuite, un critère d'amorçage a été déterminé en couplant contrainte locale et profondeur d'oxydation intergranulaire critique pour provoquer la rupture de l'oxyde intergranulaire et donner suite à la formation des amorces.

L'objectif principal de ce chapitre consiste alors à réaliser des essais de CSC pour étudier la phase de propagation des fissures à considérer dans le modèle local de CSC et valider les paramètres de la cinétique de propagation. Pour cela, nous allons évaluer la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en fonction de différents paramètres liés au matériau (mode de fabrication, traitements thermiques), au chargement mécanique et aux conditions du milieu.

Ces essais de CSC vont permettre de bâtir une base de données contenant la contrainte finale d'essai (après relaxation des contraintes), la profondeur de fissuration maximale et le temps nécessaire pour l'atteindre. Cette base de données servira à valider le modèle local de la CSC. La méthodologie consistera à mesurer la profondeur maximale de fissuration sur chaque éprouvette pour un temps d'essai donné. Les éprouvettes seront retirées du milieu primaire dès que la surface interne de l'éprouvette présentera des indications de fissuration.

1. Présentation générale des matériaux étudiés pour les essais de CSC

Cinq matériaux en alliage 600 avec différents GBC ont été utilisés pour les essais de CSC. Il s'agit des matériaux U509, U510, U511, U589, B369. Les GBC de ces matériaux varient entre 15% et 58%. Les matériaux U589 et B369 ont déjà été présentés dans le Chapitre 2 (Section 1.2). Dans cette partie, seuls les matériaux U509, U510 et U511 seront détaillés. Il s'agit de trois barres laminées à chaud représentatives des pénétrations de fond de cuve.

Le Tableau 24 décrit les caractéristiques associées aux matériaux étudiés.

Tableau 24 – Caractéristiques des matériaux utilisés pendant les essais de CSC

Repère	Dimensions (mm)	Traitement thermique final	Taille de grain (µm)	GBC (%)
U509	Φ=45 T=15	-	44 – 22	46
U510	Φ=45	1 h à 820°C	31	40
U511	Φ=45 T=15	20 min à 825°C	44 – 31	48

T=épaisseur, Φ= diamètre

Les compositions chimiques de chaque matériau sont données dans le Tableau 25 et sont comparées aux spécifications RCC-M 4102.

Tableau 25 – Compositions chimiques des matériaux utilisés (% en masse)

Repère	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)	Co (%)	Al (%)	Ti (%)	Fe (%)
U509	0,021	0,81	0,43	<0,001	0,012	71,70	16,05	0,02	0,07	0,19	0,22	10,5
U510	0,033	0,65	0,27	<0,001	0,008	74,31	14,40	0,04	0,02	0,13	0,17	10
U511	0,024	0,81	0,43	<0,001	0,013	73,06	16,15	0,01	0,01	0,09	0,25	9,2
RCC-M 4102	<0,10	<1,0	<0,5	<0,010	<0,015	>72,0	14,0-17,0	<0,5	-	<0,5	<0,5	6,0-10,0

Les principales caractéristiques microstructurales de ces matériaux sont les suivantes :

U509 : ce matériau n'a pas été traité thermiquement. Il présente une forte précipitation intergranulaire ainsi qu'une absence de précipitation intragranulaire. Aucune macle n'est observée dans sa microstructure. Le GBC est égal à 46% [BUISINE94].

U510 : cette barre laminée à chaud a subi un traitement thermique final à 820°C pendant 1 h. La microstructure présente une forte précipitation intergranulaire y compris sur les parois de macles ainsi que des précipités intragranulaires répartis de façon homogène. Son GBC s'élève à 40% et la taille moyenne de grains est d'environ 31 µm [BUISINE94].

U511 : ce matériau présente une très forte précipitation intergranulaire et une précipitation intragranulaire dans les macles uniquement. Le GBC est égal à 48% et la taille de grains varie entre 31µm et 44µm [BUISINE94].

Les propriétés mécaniques à température ambiante et à 325°C sont résumées dans le Tableau 26.

Tableau 26 – Propriétés mécaniques des matériaux utilisés

Repère	20 °C		
	$Rp_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
U509	270	666	51
U510	474	684	35,6
U511	459	719	37,55
RCC-M-4103	>240	>550	>30

2. Démarche expérimentale

2.1. Eprouvettes de CSC : C-ring ouverts

Une cinquantaine d'éprouvettes de type C-ring ouverts (OCR pour open C-Ring) a été prélevée dans des maquettes de barres forées et laminées à chaud. 36 éprouvettes ont été prélevées dans la barre B369, 5 dans la barre U510, 4 dans chacune des barres U509 et U511 et seulement une éprouvette correspond à la barre U589.

La plupart des éprouvettes a été prélevée de manière à tester la surface percée des barres, en conservant l'état de surface issu de l'usinage (Figure 181a). Cependant, quelques OCR ont également été prélevés au cœur de la barre (Figure 181b).

Ces types d'éprouvettes ont été utilisés dans le but de déformer en compression puis en traction le matériau avant la mise en essai dans le milieu primaire et ainsi accélérer le processus de fissuration par CSC. De plus, ce type d'éprouvettes nous permet de tester en essai la paroi interne forée. Les dimensions des éprouvettes sont données sur la Figure 182.

(a)

(b)

Figure 181 – Prélèvement des éprouvettes O-Cring utilisées pour les essais de CSC

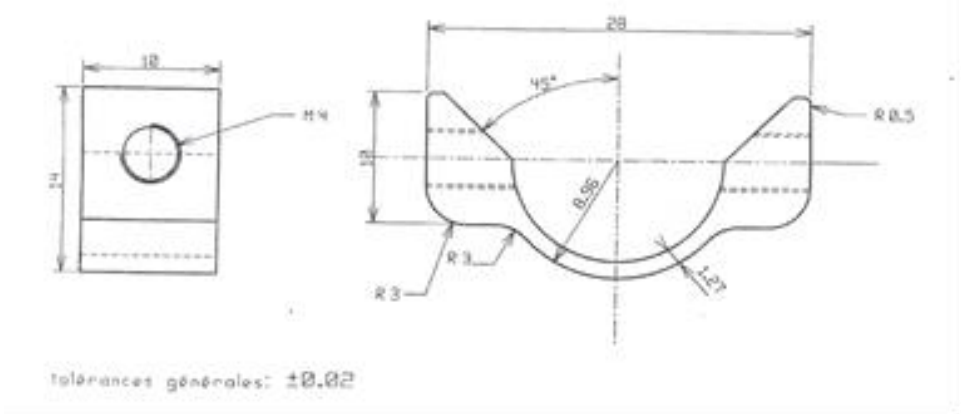


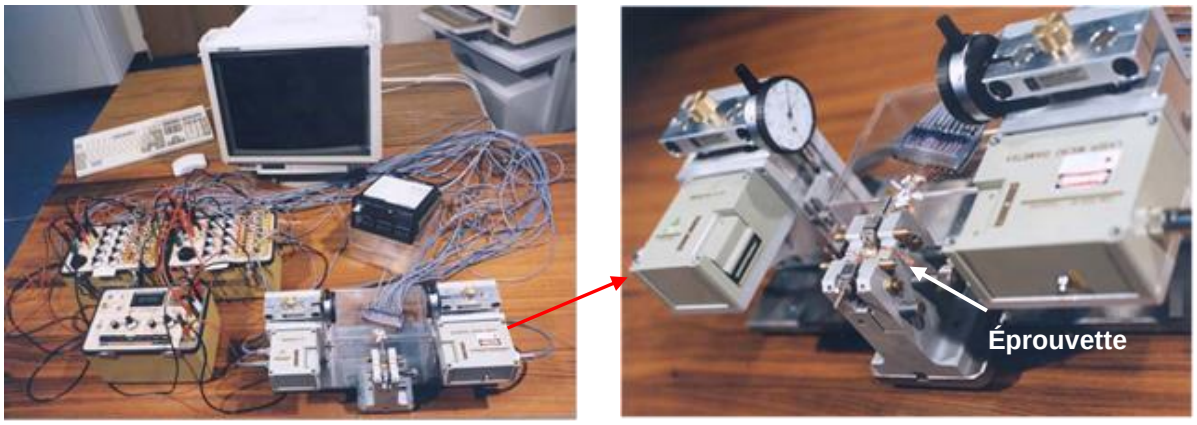
Figure 182 – Dimensions des éprouvettes OCR (en mm)

2.2. Etape de chargement des éprouvettes OCR

2.2.1. Mise en compression des éprouvettes à l'air ambiant

Le chargement des éprouvettes consiste en un chargement par déformation imposée ce qui est souvent le cas dans des composants en service.

Les échantillons ont d'abord subi une pré-déformation à l'air ambiant de manière à générer une contrainte de compression au niveau de l'apex. Cette pré-déformation est appliquée via le déplacement négatif d'une des branches de l'éprouvette. L'écart négatif entre les branches est mesuré à l'aide d'un laser (Figure 183), ce qui permet de remonter à la déformation appliquée à l'apex de l'éprouvette.



(a) (b)

Figure 183 – (a) Dispositif développé pour calibrer la déformation des éprouvettes OCR en fonction de l'écartement des branches et (b) laser pour mesurer l'écartement des branches pendant le chargement des OCR [COUVANT10]

Une courbe de calibration contrainte/déplacement a été construite à partir d'une mesure de déformation par des jauges placées à la surface des éprouvettes et par la mesure des contraintes circonférentielles par DRX au niveau de l'apex de l'éprouvette après la fin de l'étape de compression mais toujours en charge (Figure 184). Par exemple, une contrainte de -400 MPa est atteinte lorsque l'écartement est de -0,72 mm.

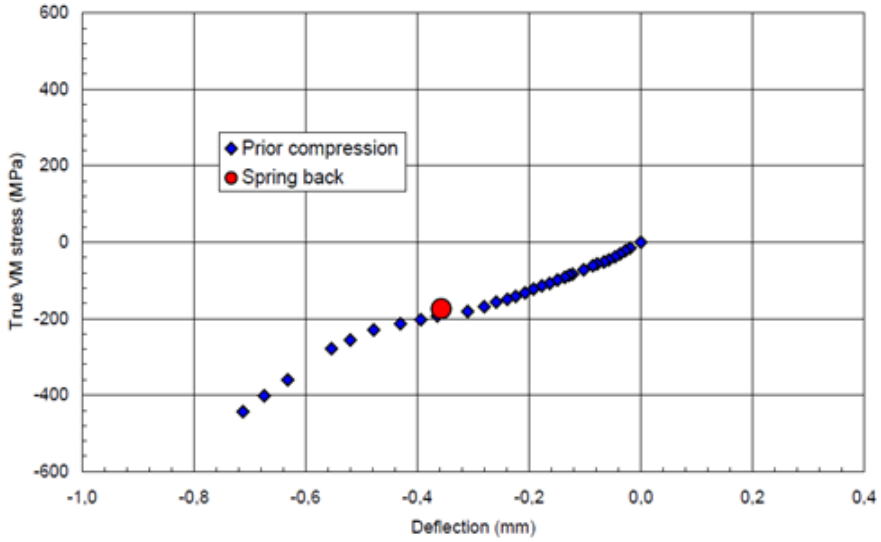


Figure 184 – Courbe de calibration contrainte/déplacement imposé pour la phase de compression. La contrainte reportée correspond à la contrainte moyenne mesurée par DRX en surface interne de l'éprouvettes OCR [COUVANT10]

2.2.2. Mise en tension des éprouvettes à l'air ambiant

Après la déformation par compression de l'éprouvette, un déplacement positif à l'air ambiant est appliqué afin de mettre en tension la surface interne de l'apex. Le niveau de contrainte a été ajusté en utilisant une courbe de calibration qui prend en compte la contrainte macroscopique appliquée en fonction de l'écartement des branches de l'éprouvette (Figure 185). La Figure 185 représente la courbe de calibration en considérant la phase de compression et de tension. D'après la Figure 185, une contrainte macroscopique de 600 MPa est atteinte à la fin de la phase de tension pour un déplacement positif de 0,4 mm.

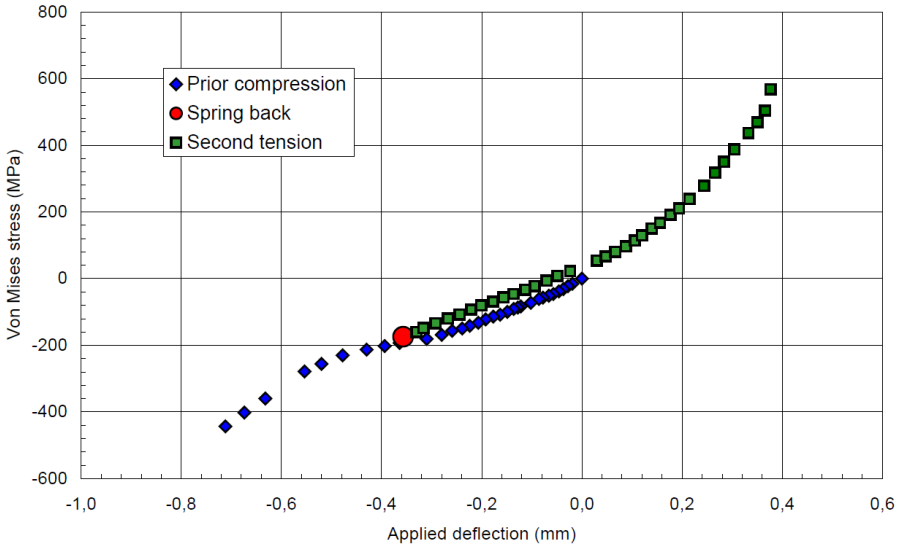


Figure 185 – Courbe de calibration contrainte/déplacement imposé pour la phase de tension. La contrainte moyenne est mesurée par DRX en surface interne de l'éprouvette OCR

Des mesures par DRX réalisées dans le passé sur vingt éprouvettes OCR prélevées dans la barre B369 ont montré une variabilité de la contrainte résiduelle entre -275 MPa et -359 MPa due au forage réalisé sur les éprouvettes[LEHONG96]. La valeur moyenne est de -317 MPa avec un écart-type de 32 MPa. Sur la Figure 186, les contraintes résiduelles sont représentées par les carrés verts. Ce sont les contraintes initiales des éprouvettes avant chargement.

De plus, il a été constaté, dans cette même étude, qu'après un chargement monotone de l'éprouvette, il existait une forte dispersion de la contrainte effective mesurée par DRX à l'apex de l'éprouvette (Figure 186). L'incertitude de mesure par DRX a été estimée à ± 50 MPa. Les losanges en bleu représentent les contraintes effectives mesurées par DRX à l'apex de l'éprouvette. Nous pouvons constater une forte dispersion des valeurs pour un trajet de chargement supposé identique.

Compte-tenu de la mauvaise prévision de la contrainte mesurée par DRX, due à la dispersion des valeurs et à la géométrie complexe de l'éprouvette qui rend difficile la mesure des contraintes par DRX, la valeur de la contrainte effective des éprouvettes OCR sera déterminée à partir de calculs par éléments finis réalisés en utilisant le Code_Aster et en reproduisant les déplacements imposés aux éprouvettes. Une bonne maitrise de la contrainte appliquée est importante pour calculer le temps de fissuration des éprouvettes.

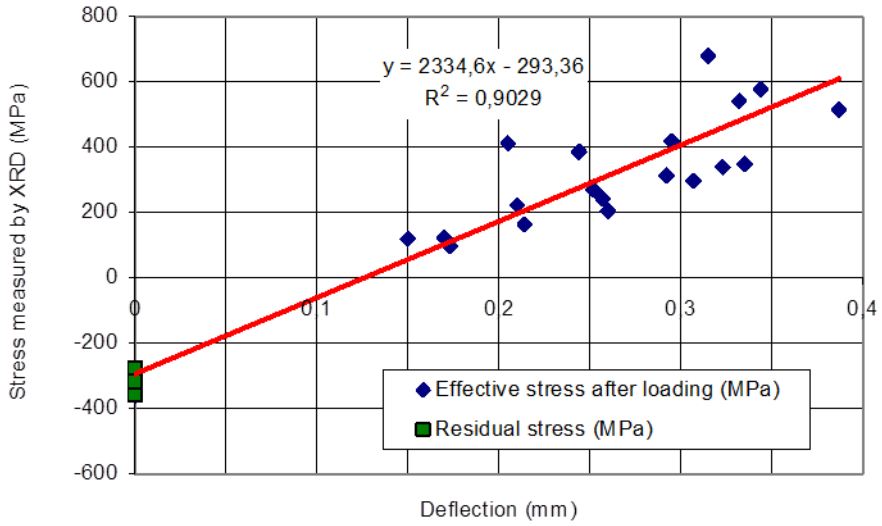


Figure 186 – Mesures de contrainte par DRX en fonction de l'écartement des branches de l'éprouvette

Les chargements subis par les éprouvettes pendant les phases de compression et de tension ainsi que les valeurs des diamètres à l'état initial et après la mise en tension sont regroupés dans l'Annexe D (Tableau 40). Certaines éprouvettes ont suivi deux cycles de chargement. Ceci est dû au fait que l'éprouvette n'a pas atteint la contrainte visée au cours du premier cycle de chargement. Cette contrainte est de -400 MPa après l'étape de compression et 800 MPa après la traction.

3. Estimation des contraintes appliquées sur les éprouvettes OCR avant essai de CSC

Afin d'avoir une meilleure estimation des contraintes appliquées aux éprouvettes OCR, celles-ci seront modélisées à l'aide de la plateforme de simulation Salome_Meca disponible à EDF R&D.

Un quart de l'éprouvette O-Cring ainsi que la vis de chargement seront modélisés en 3D. Cette modélisation des éprouvettes a été réalisée avec la collaboration de Takaharu MAEGUCHI (MHI/EDF R&D)

3.1. Maillage

La géométrie des éprouvettes OCR et le maillage ont été créés en 3D à l'aide du logiciel Salome_Meca en utilisant des éléments quadratiques type TETRA10 (tétraèdres à 10 nœuds). Il existe 44000 éléments tetra10 dans le maillage.

3.2. Lois de comportement

Compte-tenu du fait que les éprouvettes ont subi un trajet de déformation complexe (dans certains cas deux cycles ont été réalisés sur une même éprouvette), une loi de comportement élasto-visco-plastique de type Mises à écrouissage cinématique 'VMIS_CIN2_MEMO' [PROIX11] a été utilisée dans Code_Aster. Les paramètres de la loi de comportement mécanique de l'alliage 600 sont rassemblés dans le Tableau 27 et ont été identifiés par EDF R&D sur une nuance d'alliage 600 [LATOURTE14]. Toutefois, pour les matériaux étudiés lors des essais de CSC, certaines valeurs de la loi seront ré-attribuées à partir d'un simple recalage de paramètres dû à la similarité des propriétés mécaniques entre matériaux.

Tableau 27 – Paramètres de la loi de comportement mécanique utilisée à 20°C

Matériau	E (GPa)	NU	R_0 (MPa)	R_I (MPa)	C1_I (GPa)	C2_I (GPa)	G1_0	G2_0	MU	Q_M	Q_0	N	1/K (MPa^{-1})
B369	202	0,3	250	250	105	10	518	100	15	400	0	20	0,1
U510	208	0,3	430	300	3,9	2,4	100	4	15	400	0	20	0,1

La loi VMIS_CIN2_MEMO comporte un terme d'élasticité, d'écrouissage isotrope, de mémoire d'écrouissage maximal, d'écrouissage cinématique et de viscosité. Le système d'équations s'écrit :

Elasticité : $\overset{\approx}{\sigma} = 2\mu(\overset{\approx}{\varepsilon} - \varepsilon^p)$ Équation 37

Ecrouissage isotrope : $R(p) = R_{\inf} + (R_0 - R_{\inf})\exp(-bp)$ Équation 38

Mémoire d'écrouissage maximal : $Q = Q_0 + (Q_m - Q_0)(1 - e^{-2\mu q})$ Équation 39

Ecrouissage cinématique : $X_i = \frac{2}{3} C_i \alpha_i$ Équation 40

Viscosité : $\dot{p} = \left(\frac{\langle F \rangle}{K} \right)^N$ Équation 41

La loi sélectionnée fait intervenir 20 paramètres : E est le module de Young, ν représente le coefficient de Poisson, ε^p la déformation plastique et p est la déformation plastique cumulée. Les paramètres N, K et μ sont les coefficients matériau, R_0, b, Q et C_i sont respectivement la limite d'écoulement plastique, la vitesse, la capacité d'écrouissage isotrope et le coefficient cinématique.

3.3. Conditions aux limites imposées

Pour des raisons de symétries, certaines composantes du champ de déplacement sur les faces de symétrie seront nulles à savoir :

- dZ = 0 sur les faces avant et arrière d'un quart de l'éprouvette

- dX = 0 sur la ligne de symétrie.

Les éprouvettes OCR (Figure 187) sont chargées à partir d'un mouvement de translation de la vis suivant la direction X, et conduisant suivant le sens du mouvement, soit à de la compression soit à de la traction. Dans une première approche, nous ne prenons pas en compte le jeu potentiellement présent. La vis sera donc modélisée en interdisant un déplacement en Y (Figure 187).

Pour les chargements en compression et traction, nous avons donc :

- dX = f(t) et dY = 0 sur la vis de l'éprouvette avec t décrit comme un instant du temps

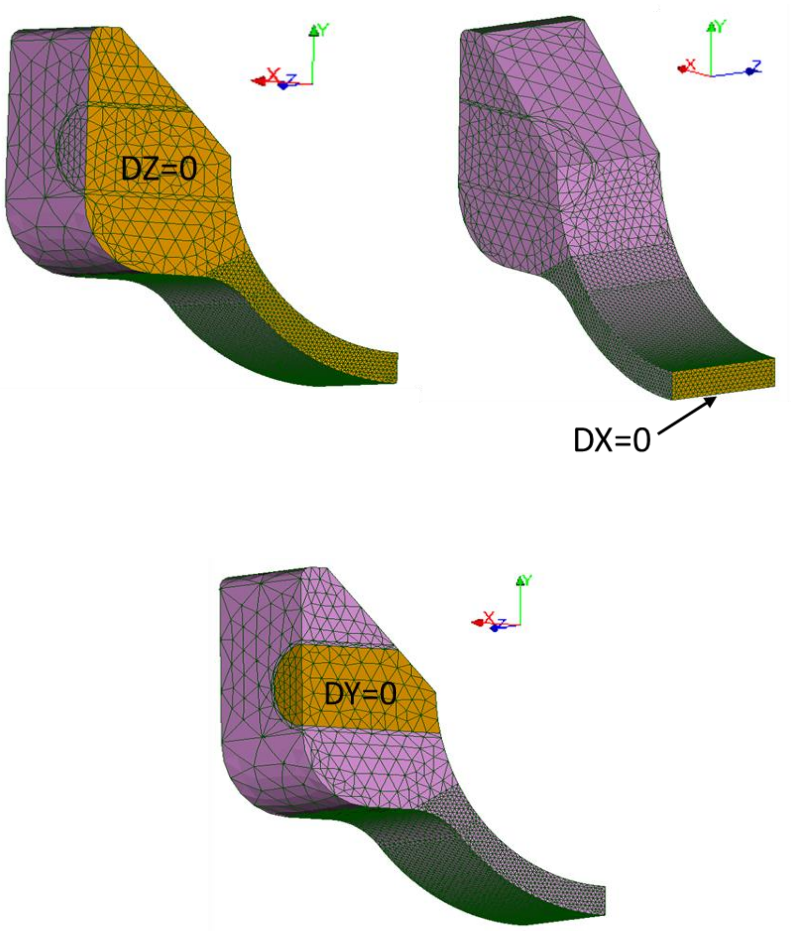


Figure 187 – Conditions aux limites imposées aux éprouvettes OCR

Un cycle de déplacement est imposé à la vis pour reproduire les champs de contrainte et de déformation observés expérimentalement :

- t = 0 : le déplacement vaut 0 dans toute le modèle.
- t = 10 : étape de fin de compression.
- t = 20 : étape de fin de traction.

Concernant les éprouvettes qui ont suivi un deuxième cycle de chargement, deux instants ont été ajoutés au modèle :

- t = 20 à 30 : relâchement de la déformation sans contrainte mécanique ce qui reflète la procédure expérimentale.
- t = 40 : étape de fin de la deuxième compression.
- t = 50 : étape de fin de la deuxième traction.

Une dépendance linéaire du déplacement en fonction du temps a été supposée pour la modélisation.

3.4. Contraintes simulées

Les contraintes et déformations imposées aux éprouvettes sont extraites via les options SIEF_NOEU et EPSI_NOEU de l'opérateur CALC_CHAMP, respectivement. Les Figure 188 et Figure 189illustrent les champs de déformation et de contraintes circonférentielles simulés dans une éprouvette à la fin de chaque cycle de chargement. Le centre de l'éprouvette est considéré comme l'origine du repère. Les Figure 190 et Figure 191 représentent les contraintes circonférentielles et la déformation plastique cumulée, respectivement, observées à la surface interne des éprouvettes après un cycle de chargement. Sur la Figure 190, nous pouvons observer que la distribution des contraintes à la surface interne des éprouvettes présente une même tendance bien que le matériau et le chargement appliqués à l'éprouvette (compression puis traction) soient différents. De plus, la surface interne des éprouvettes est chargée en traction jusqu'à un angle égal à 37° (en considérant un angle égal à 0° à l'apex de l'éprouvette). A partir de 37° de l'apex, l'éprouvette est chargée en compression.

Par contre, la Figure 191 montre que la déformation plastique cumulée varie le long de la surface interne de l'éprouvette. Le niveau de déformation varie en fonction du chargement subi par l'éprouvette lors des étapes de compression et de traction. Le profil de déformation cumulée montre une différence notable à l'apex de l'éprouvette en fonction des conditions de chargement de cette dernière.

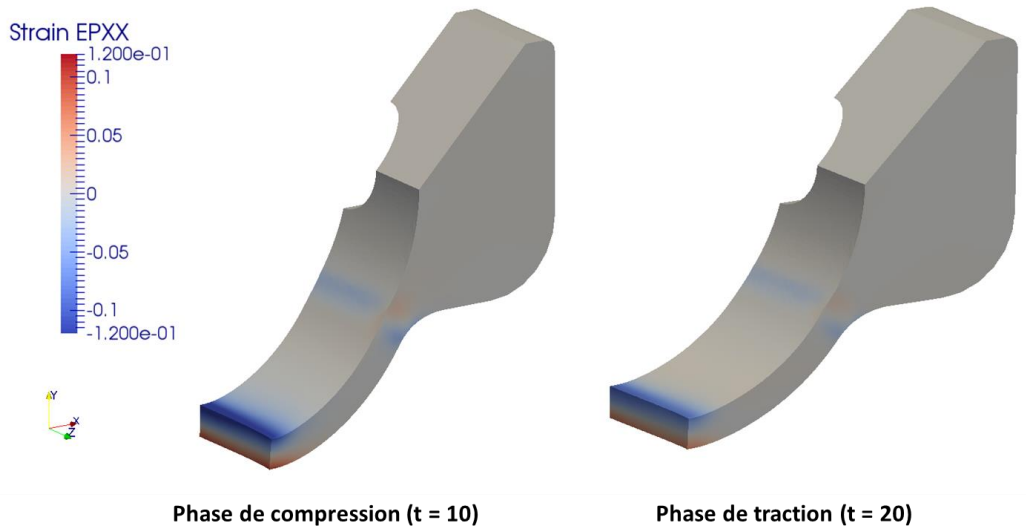


Figure 188 – Champs de déformation à la fin des phases de compression et traction

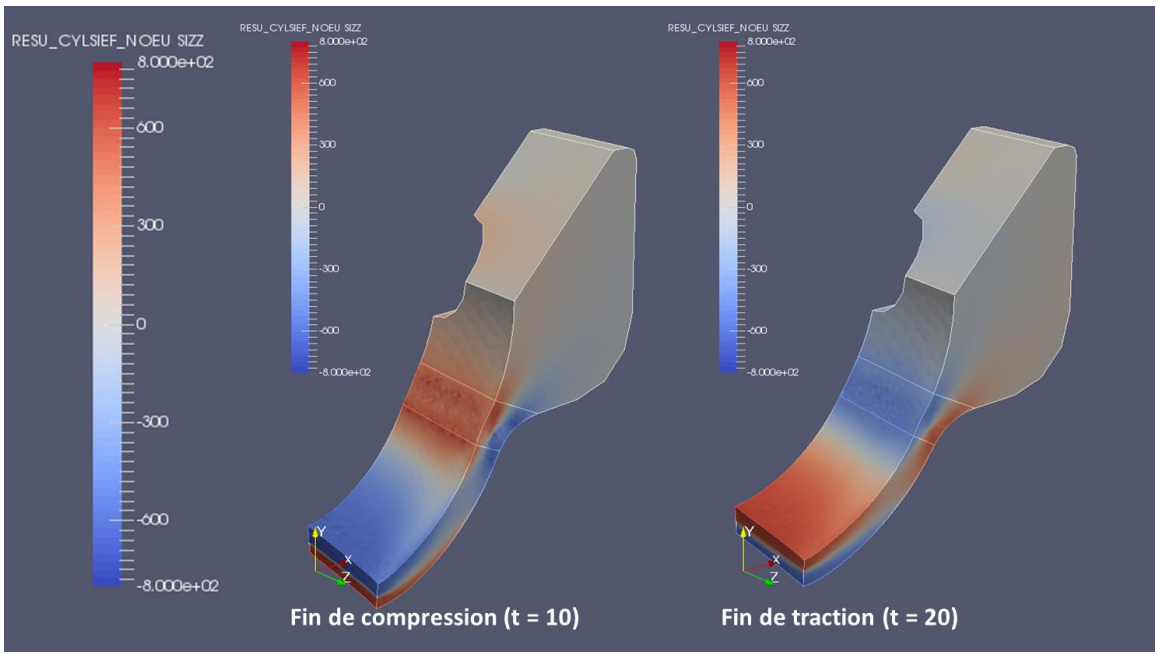


Figure 189 – Champs de contraintes à la fin des phases de compression et traction

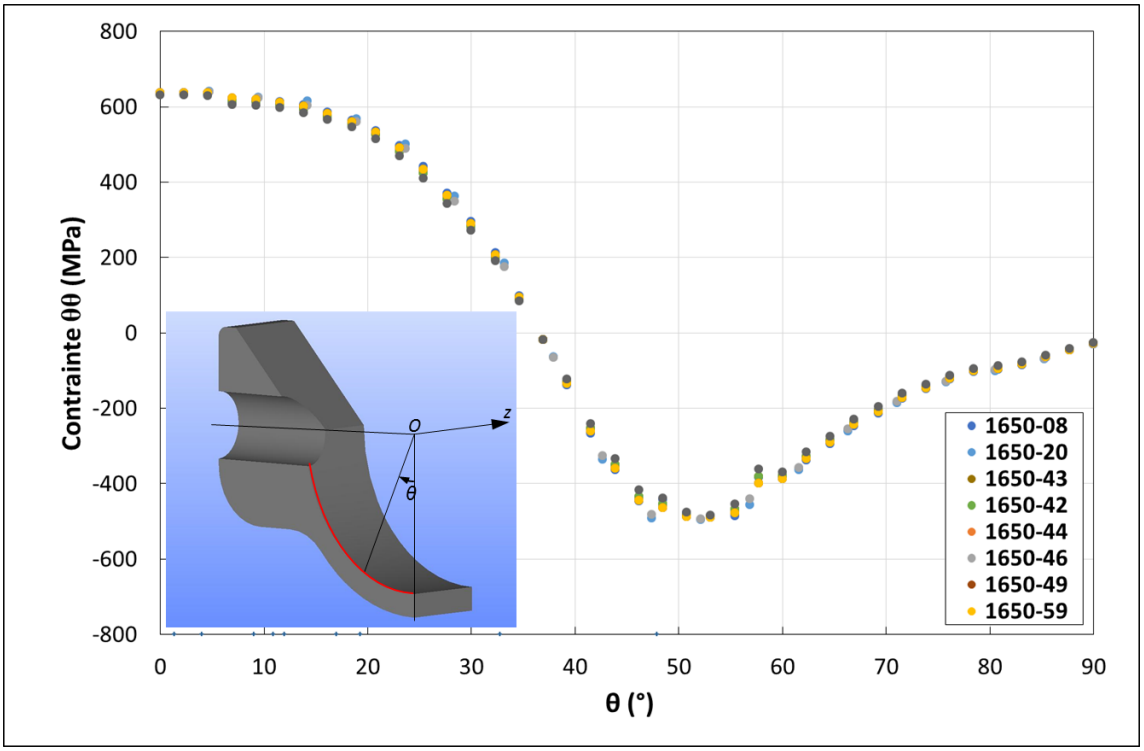


Figure 190 – Profil de contraintes circonférentielles à la surface interne des OCR lors du dernier chargement

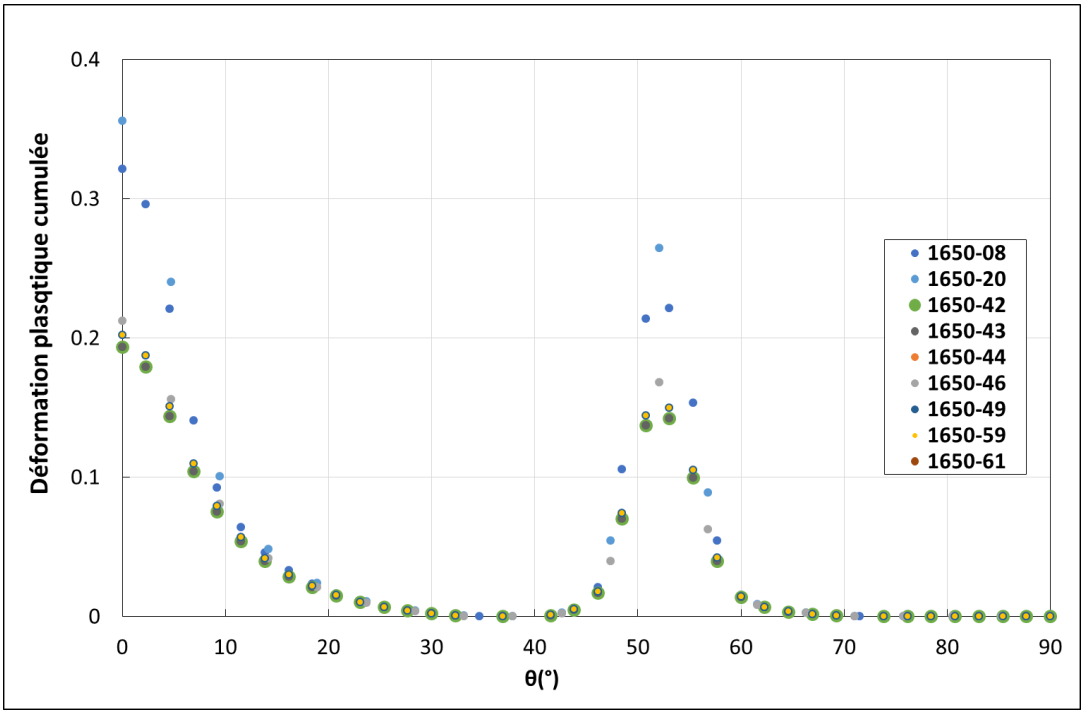


Figure 191 – Profil de la déformation plastique cumulée à la surface interne des éprouvettes OCR

3.5. Comparaison entre les contraintes calculées par éléments finis et les contraintes mesurées par DRX

Les contraintes axiales (zz) et circonférentielles (θθ) ont été mesurées par DRX à la surface interne de l'éprouvette (Annexe D -Tableau 41). L'estimation de l'incertitude est de l'ordre de 50 MPa. Des mesures de contrainte par DRX ont été réalisées avant les essais de CSC sur dix-sept éprouvettes ainsi qu'après 1000h en milieu primaire à 360°C.

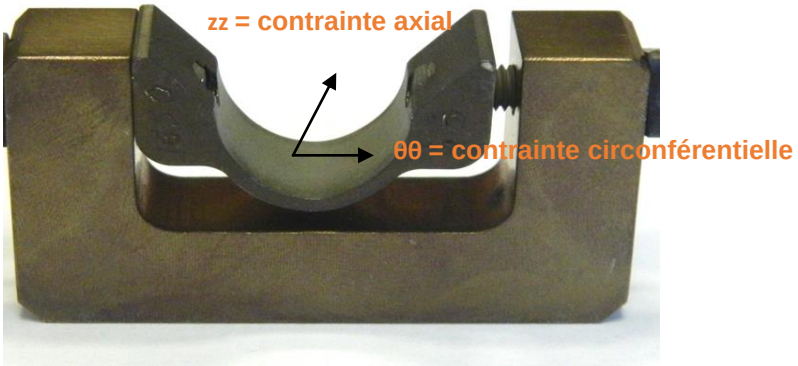


Figure 192 – Dispositif de mise en charge et définition des contraintes axiale et circonférentielle mesurées dans l'éprouvette O-Cring sur la surface interne

Les contraintes calculées par éléments finis à l'apex de l'éprouvette sont confrontées aux contraintes mesurées par DRX. Le Tableau 28 montre que les deux méthodes de détermination de la contrainte circonférentielle donnent une dispersion des résultats qui varie entre 6 MPa et 165 MPa. De plus, les mesures par DRX sur un même matériau ayant subi le même trajet de déformation (éprouvettes 1650-42 à 45 et éprouvettes 1650-57 et 58, respectivement) montrent une dispersion des résultats bien que la mesure soit supposée être faite à l'apex de l'éprouvette à chaque fois.

Nous pouvons observer que, pour un chargement en compression de -1,50 mm puis en traction de 1,20 mm sur le matériau U510, l'écart entre les deux mesures de contraintes par DRX est de 198 MPa. Cependant, pour ce même matériau avec ce même chargement, les contraintes calculées par éléments finis à l'apex de l'éprouvette présentent un écart de seulement de 1 MPa.

De plus, pour un matériau donné, les contraintes calculées par éléments finis augmentent lorsque le chargement augmente. Cette tendance n'est pas observée sur les mesures des contraintes par DRX.

A la lumière de ces remarques et de la dispersion des mesures des contraintes par DRX sur un même matériau qui a subi un même chargement, nous allons prendre en compte la contrainte calculée par éléments finis comme étant la contrainte appliquée avant essai de CSC.

Tableau 28 – Comparaison entre les contraintes calculées par éléments finis et les contraintes mesurées par DRX à l'apex de l'éprouvette

Matériaux	Eprouvette	Déplacement (mm)		$\sigma_{\theta\theta}$ initiale mesurée avant essai par DRX (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ initiale calculée par éléments finis (MPa)
		Compression	Traction		
B369	1650-42	-1,50	1,00	658	604
	1650-43	-1,50	1,00	524	604
	1650-44	-1,50	1,10	621	627
	1650-45	-1,50	1,10	569	626
U510	1650-57	-1,50	1,20	615	561
	1650-58	-1,50	1,20	417	560
	1650-59	-1,50	1,10	533	540
	1650-60	-1,50	1,34	519	581
	1650-61	-1,50	0,50	673	508

4. Evaluation expérimentale de l'état de contrainte après relaxation à 360°C

Une fois le cycle compression – traction réalisé, les éprouvettes sont ensuite mise en autoclave en milieu primaire à 360°C.

Deux types de relaxation peuvent avoir lieu dans l'alliage 600 :

- une relaxation anisotherme due à la montée en température. Elle est de l'ordre de 18 – 20% pour une déformation appliquée correspondant à $Rp_{0,2}$
- une relaxation isotherme vers 350°C, qui est voisine de 1 et 2% sous une déformation correspondant à $Rp_{0,2}$ [LEHONG98A]. Elle est due au maintien de la température pendant l'essai,

Il est donc important de corriger le niveau de contrainte lors des essais de déformation imposée, de manière à prendre en compte la relaxation des contraintes.

Le Tableau 29 donne les valeurs des contraintes circonférentielles mesurées par DRX à température ambiante à l'apex des éprouvettes O-Cring avant essai et après 1000 h en autoclave à 360°C. Nous pouvons observer une relaxation de toutes les éprouvettes ayant séjourné 1000 h en milieu primaire.

De plus, il semble que la relaxation de la contrainte soit d'autant plus importante que la contrainte initiale est élevée (Figure 193). Une diminution de près de 30% de la valeur de la contrainte initiale a été constatée après 1000 h d'essai.

Tableau 29 – Evolution de la contrainte circonférentielle ($\sigma_{\theta\theta}$) mesurée par DRX à température ambiante avant et après essai de CSC

Matériaux	Eprouvette	$\sigma_{\theta\theta}$ initiale mesurée à 20°C avant essai (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ mesurée à 20°C après 1000h d'essai de CSC (MPa)	$\Delta\sigma_{\theta\theta}$ après 1000h d'essai de CSC (MPa)
B369	1650-42	658 ± 50	564 ± 50	-94 ± 50
	1650-43	524 ± 50	463 ± 50	-61 ± 50
	1650-44	621 ± 50	386 ± 50	-235 ± 50
	1650-45	569 ± 50	435 ± 50	-134 ± 50
U509	1650-53	631 ± 50	530 ± 50	-101 ± 50
	1650-54	469 ± 50	433 ± 50	-36 ± 50
	1650-55	586 ± 50	462 ± 50	-124 ± 50
	1650-56	522 ± 50	442 ± 50	-80 ± 50
U510	1650-57	615 ± 50	435 ± 50	-180 ± 50
	1650-58	417 ± 50	323 ± 50	-94 ± 50
	1650-59	533 ± 50	416 ± 50	-117 ± 50
	1650-60	519 ± 50	421 ± 50	-98 ± 50
	1650-61	673 ± 50	447 ± 50	-226 ± 50
U511	1650-62	549 ± 50	444 ± 50	-105 ± 50
	1650-63	584 ± 50	452 ± 50	-132 ± 50
	1650-64	579 ± 50	449 ± 50	-130 ± 50
	1650-65	562 ± 50	394 ± 50	-168 ± 50

La valeur moyenne apparente de relaxation après 1000 h d'essai est donnée par l'équation 43. Elle est déterminée à partir de la Figure 193 :

$$\rho_{20°C}(t) = \sigma_{r,20°C}(t) - \sigma_{r,20°C}(0) \qquad \text{Équation 42}$$

$$\rho_{20°C}(1000) = -\sigma_{r,20°C}(0) + 417 \qquad \text{Équation 43}$$

Où ρ est la variation de contrainte après relaxation, t est le temps d'essai à 360°C, $\sigma_{r,20°C,}$ (t) est la contrainte mesurée à 20°C après un temps t et $\sigma_{r,20°C,}$ (0) est la contrainte mesurée à 20°C avant essai.

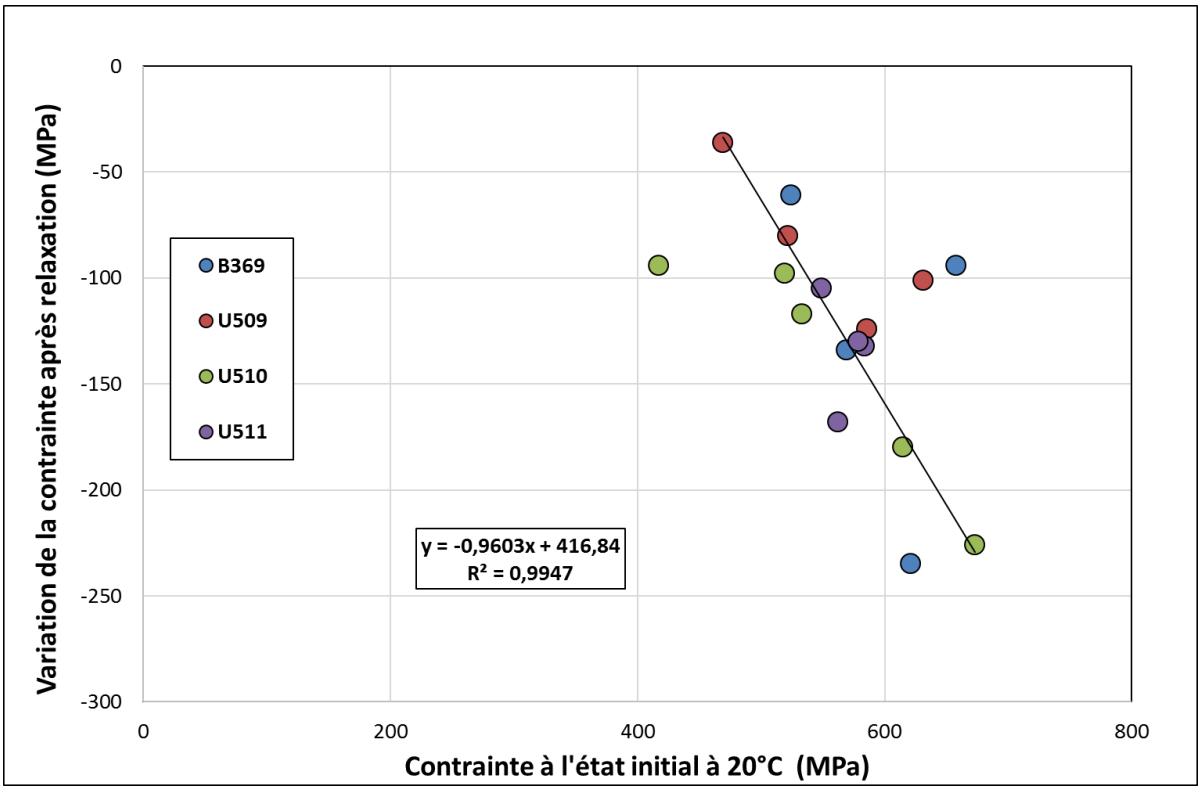


Figure 193 – Variation de la contrainte après relaxation, mesurée à 20°C en surface des éprouvettes O-Cring après 1000h en milieu primaire à 360°C

Pour prendre en compte l'effet de la relaxation en milieu primaire à 360°C, des mesures par DRX à température ambiante ont été réalisées sur des éprouvettes de type selle de cheval avant essai, ainsi que sur des éprouvettes non fissurées ayant séjourné en autoclave afin de suivre l'évolution des contraintes au cours du temps [VANCON95]. Sur la Figure 194, à un temps égal à 0, le rapport entre la contrainte finale et la contrainte initiale est d'environ 0,87. Cette chute de contrainte d'environ 15% est due à la relaxation anisotherme de l'alliage 600 entre la mise en forme à température ambiante et la mise en autoclave à 360°C. La Figure 194 montre également que la diminution de la contrainte du fait de la relaxation isotherme évolue proportionnellement au temps d'essai (pour un temps inférieur à 10000 h). Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$\frac{\sigma_{r,20°C}(t)}{\sigma_{r,20°C}(0)} = -3\times10^{-5}\times t + 0{,}87 \qquad \text{Équation 44}$$

Sur la Figure 194, le rapport moyen entre la contrainte mesurée après 1000 h d'essai en milieu primaire à 360°C et la contrainte initiale avant essai mesurée sur les éprouvettes OCR est représenté par un carré rouge. Cette valeur est inférieure au rapport mesuré sur des éprouvettes selles de cheval pour un temps de 1000 h. Cette différence traduit la difficulté de transcrire un chargement qualifié sur une géométrie d'éprouvette à une autre géométrie d'éprouvette.

En première approximation, l'effet de la relaxation anisotherme entre 20°C et 360°C sera pris en compte via une diminution de 20% de la contrainte mesurée à 20°C. Cette valeur est par ailleurs en accord avec les résultats de Vaillant [VAILLANT08].

L'estimation de la contrainte finale d'essai à 360°C sera donc déterminée par l'équation 45 :

$$\sigma_{r,360°C}(t) = 0{,}8\times\sigma_{r,20°C}(t) \qquad \text{Équation 45}$$

Nous utiliserons les équations 44 et 45 pour évaluer la contrainte effective $\sigma_{\theta\theta}$ à la surface des éprouvettes en fonction du temps de séjour dans le milieu primaire. Cette valeur de contrainte finale servira de donnée d'entrée au modèle local de CSC.

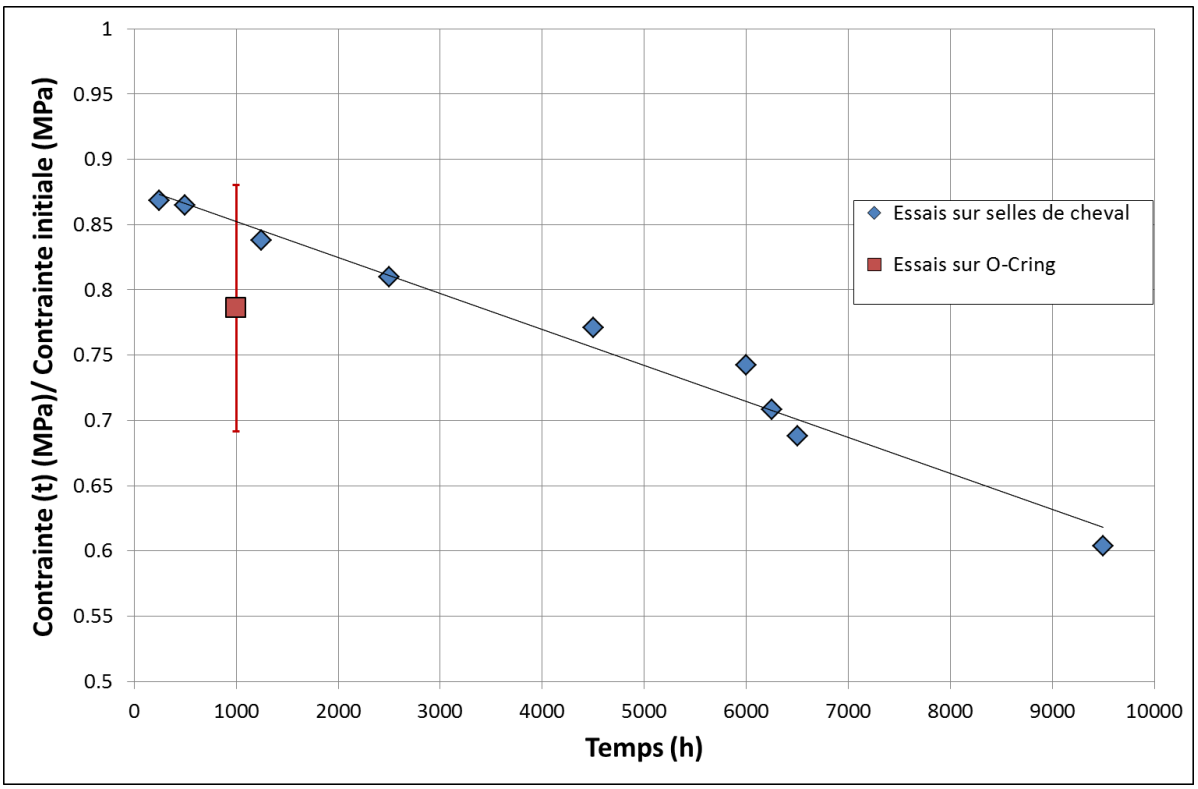


Figure 194 – Rapport $\frac{\sigma_{r,20°C}(t)}{\sigma_{r,20°C}(0)}$ mesuré par DRX à 20°C en fonction de la durée d'essai à 360°C sur la surface des éprouvettes selles de cheval [VANCON95]

5. Résultats des essais de fissuration par CSC

Les essais de CSC ont été effectués à 360°C dans une boucle à recirculation en acier inoxydable détaillée dans le Chapitre 2 (Section 2.2). Le milieu simulant le milieu primaire des REP contient 1000 ppm de bore, 2 ppm de lithium et une teneur en hydrogène dissous de 30 mL H_2/kg H_2O. La teneur en hydrogène a été contrôlée pendant l'essai en utilisant une sonde en Ag-Pd. La chimie de l'eau a été analysée avant et après chaque essai (B, Li, Cl-, SO_4^{-2}, F^-). Au total, 50 éprouvettes OCR ont été testées. Toutes les 1000 h, la surface interne de l'éprouvette a été observée au MEB afin de détecter les premiers signes de fissuration. Lorsqu'une éprouvette est fissurée, elle n'est pas remise en autoclave et des examens destructifs sont réalisés afin de déterminer la profondeur de fissuration maximale en coupe transverse. Si l'éprouvette ne présente pas de fissuration visible en surface, elle est remise dans l'autoclave.

5.1. Observation en surface interne des éprouvettes testées en milieu primaire

Le Tableau 30 montre le nombre d'éprouvettes non fissurées, fissurées et rompues pour chaque coulée testée en milieu primaire à 360°C. Des fissures intergranulaires ont été observées dès 1000 h

d'essai sur des éprouvettes avec des faibles GBC. Le Tableau 30 nous permet, également, de constater que la sensibilité à la CSC augmentait quand le GBC diminuait.

Tableau 30 – Sensibilité à la CSC des éprouvettes OCR

Taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC) en %				
15 (U589)	33 (B369)	40 (U510)	46 (U509)	48 (511)
1/1 éprouvette fissurée	6/36 éprouvettes fissurées 5/36 éprouvettes rompues	2/ 5 éprouvettes fissurées	0/4 éprouvette fissurée	0/ 4 éprouvette fissurée 1/4 éprouvette rompue

Les Figure 195 au Figure 197 représentent le nombre d'éprouvettes non fissurées, fissurées et rompues après essais de CSC en fonction du temps et pour chaque coulée testée. Le Tableau 42 (Annexe D) détaille les résultats obtenus lors des essais de CSC.

A partir de ces résultats, nous pouvons observer que :

- Sur le matériau U511 (48% GBC), aucun signe de fissuration n'a été constaté en surface interne. Par contre une éprouvette a rompue après 4010 h d'exposition
- Le matériau B369 (33% GBC) présente 6 éprouvettes rompues (durée d'essai entre 2000h et 9000 h) et 6 éprouvettes fissurées (durée d'essai entre 1000 h et 8705 h) sur un total de 36 éprouvettes testées.
- La seule éprouvette du matériau U589 testée en milieu primaire a fissuré après 1000 h d'essai.
- Le matériau U510 (40% GBC) présente 2 éprouvettes fissurées après 4010 h d'essai sur un total de 5 éprouvettes testées.
- Pour le matériau U511 (48%GBC), une seule éprouvette a rompu sur un total de 4 après 4010h d'essai
- Les éprouvettes à faible GBC sont fissurées ou rompues aux temps courts d'essai (≤ 4000 h), sauf pour une éprouvette (33%GBC)
- Les éprouvettes à GBC élevé fissurent à des temps supérieurs à 4000 h.
- La sensibilité à la fissuration augmente lorsque le GBC diminue

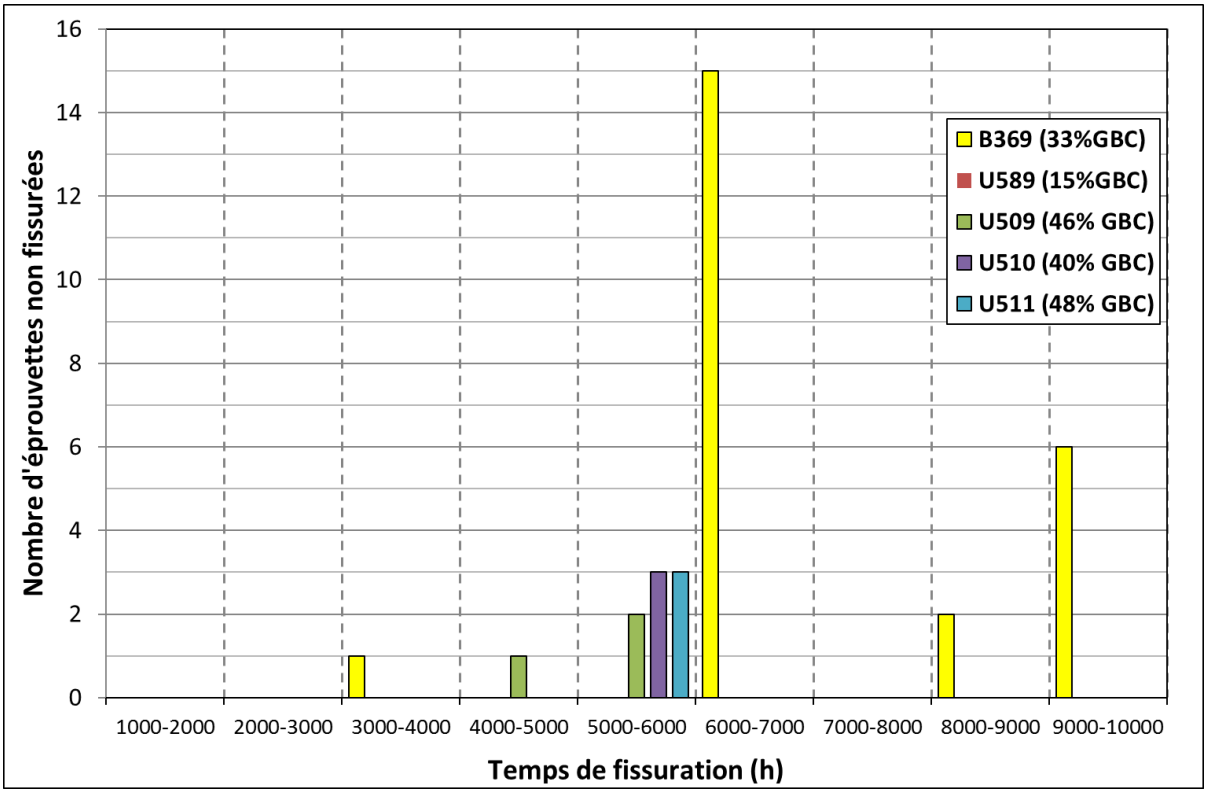


Figure 195 – Nombre d'éprouvettes non fissurées en fonction du temps pour chaque matériau testé en milieu primaire à 360°C

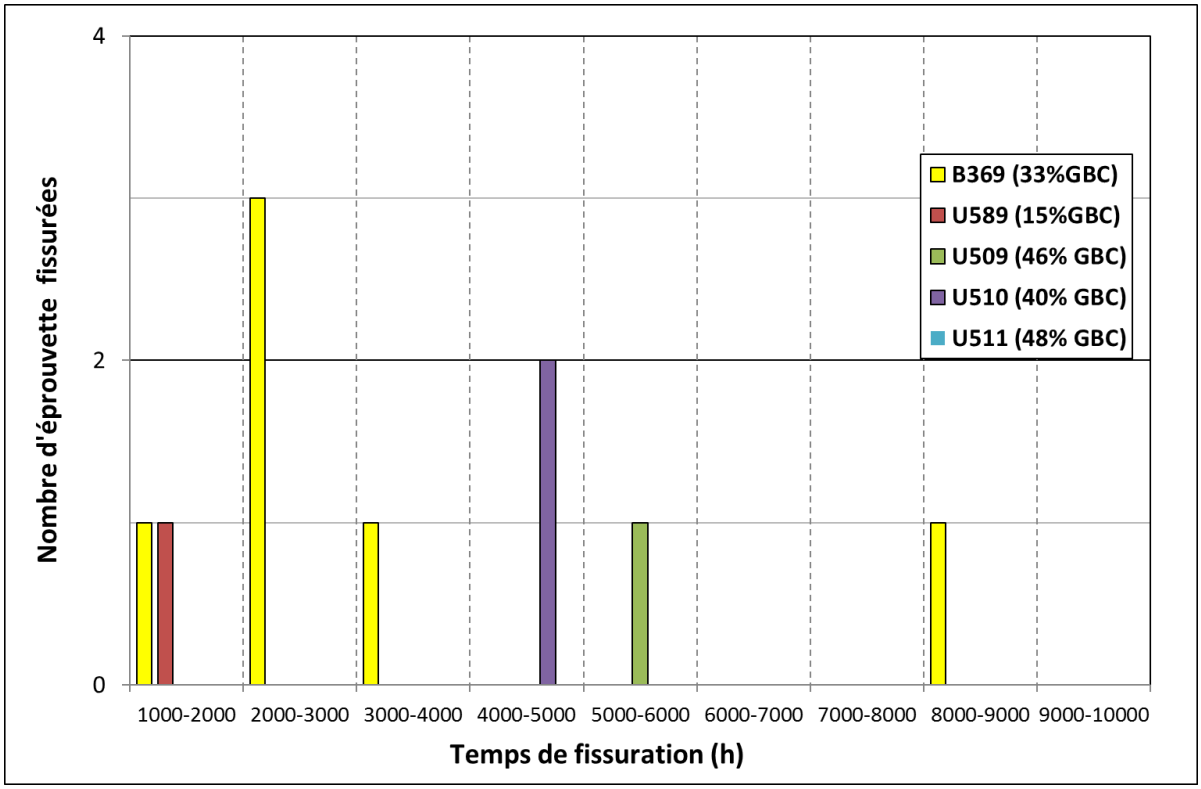


Figure 196 - Nombre d'éprouvettes fissurées en fonction du temps pour chaque matériau testé en milieu primaire à 360°C

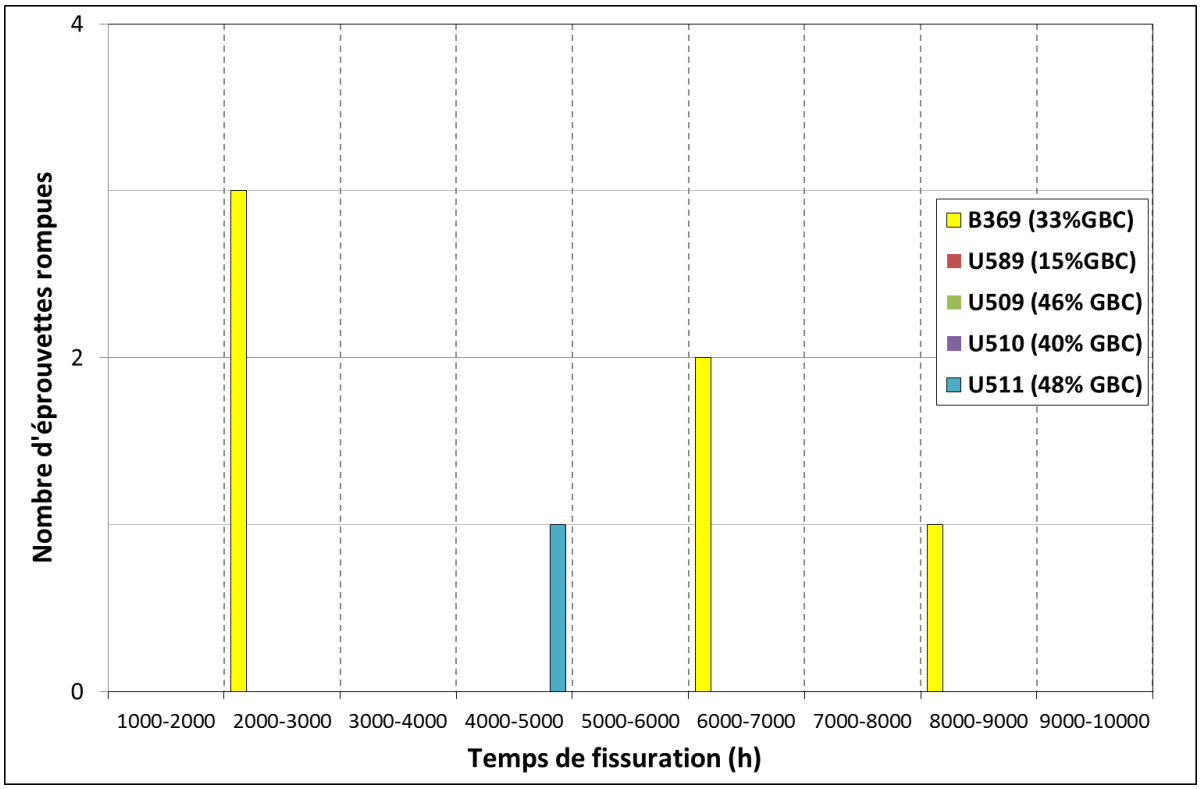


Figure 197 - Nombre d'éprouvettes rompues en fonction du temps pour chaque matériau testé en milieu primaire à 360°C

Dans le Tableau 31 sont détaillés le GBC, le temps de fissuration, le nombre de fissures observées et la longueur maximale observée en surface interne des éprouvettes fissurées. Dans certains cas, la formation d'une couche d'oxyde épaisse rendait difficile l'observation de fissures à la surface interne des éprouvettes (Figure 198). La Figure 199 représente une des fissures les plus longues observées à la surface interne des éprouvettes. Ces éprouvettes sont ensuite coupées pour évaluer la profondeur de fissuration dans leur épaisseur. On remarque que le nombre de fissures observées augmentent lorsque le GBC diminue.

Tableau 31 – Eprouvettes fissurées après essai de CSC à 360°C en milieu primaire

Eprouvette	Matériaux	GBC (%)	Temps cumulé (h)	Nombre de fissures observées en surface	Longueur de fissure maximale (µm)
1650-08	B369	33	3000	2	308
1650-20			8705	5	229
1650-42			2005	3	4015
1650-43			2005	2	8867
1650-44			2005	1	10000
1650-46			1000	5	1166
1650-49	U589	15	1000	9	256
1650-59	U510	40	4010	1	2367
1650-61			4010	1	847

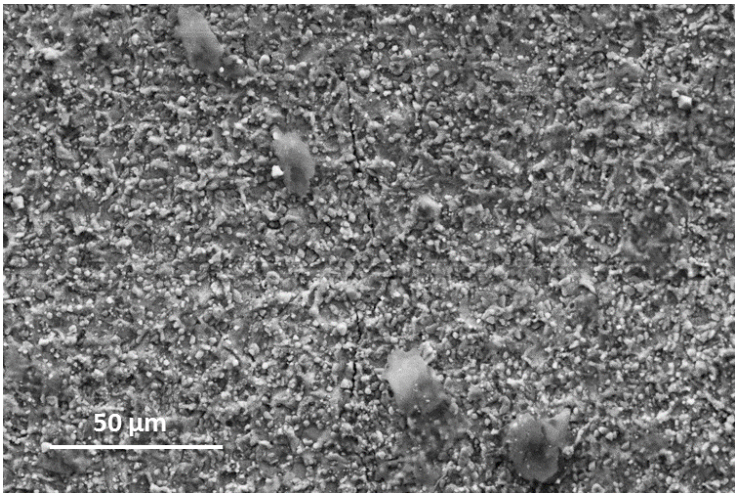


Figure 198 – Fissure observée à la surface interne de l'éprouvette 1650-08 après 3000 h en milieu primaire

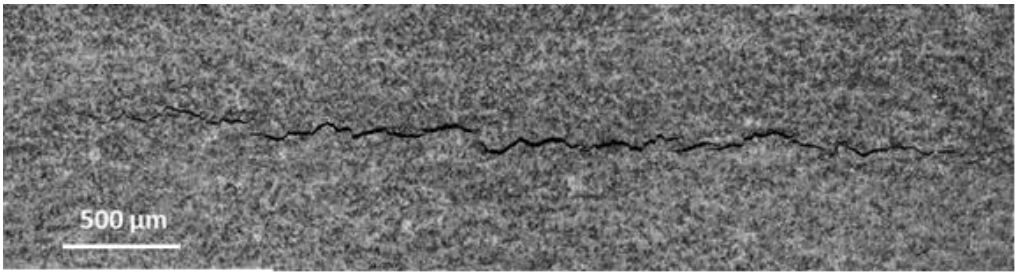


Figure 199 - Fissure observée à la surface interne de l'éprouvette 1650-44 après 2005 h en milieu primaire

5.2. Observations des faciès de rupture

Lorsque les éprouvettes sont rompues, leur faciès de rupture est observé au MEB. Des 50 éprouvettes testées en milieu primaire, sept ont rompu. Parmi les éprouvettes du matériau B369, cinq sont rompues. Trois éprouvettes ont rompu après 2000h essai et deux éprouvettes après 6010 h et une seule éprouvette après 8705 h. Une seule éprouvette du matériau U511 a rompu après 4010h d'essai en milieu primaire. La Figure 200 représente deux éprouvettes du matériau B369 après 2000 h d'essai. La morphologie du faciès de rupture est principalement intergranulaire (Figure 201). Cependant, certaines éprouvettes présentent de zones de fissuration intragranulaires (Figure 202).

Figure 200 – Eprouvettes OCR rompues après 2000h en milieu primaire à 360°C et 30 mL H_2/kg H_2O (B369)

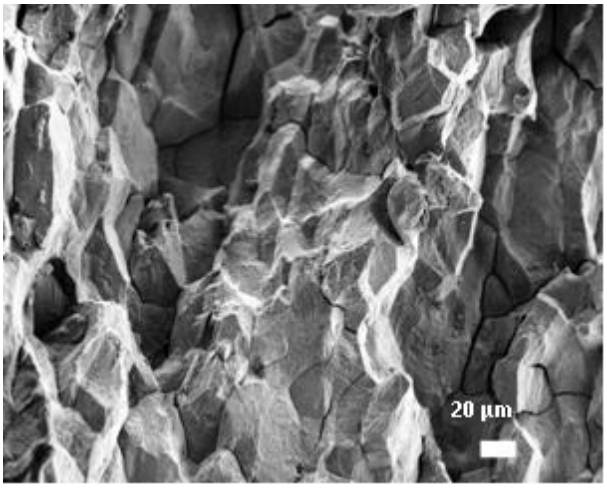


Figure 201 – Faciès de rupture intergranulaire observé sur l'éprouvette OCR 1650-09 (B359) après 2000h en milieu primaire à 360°C et 30 mL H_2/kg H_2O

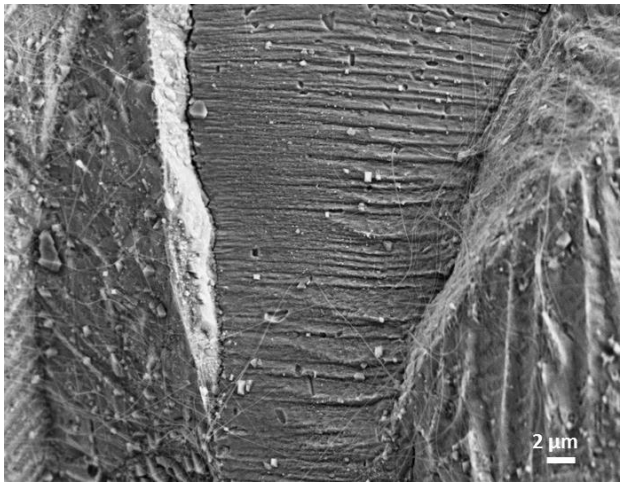


Figure 202 – Fissuration intragranulaire observée sur le faciès de rupture de l'éprouvette OCR 1650-09 (B359) après 2000h en milieu primaire à 360°C et 30 mL H_2/kg H_2O

5.3. Observations en coupe transverse des éprouvettes fissurées

5.3.1. Préparation des coupes transverses

Des coupes transverses sont préparées à partir des éprouvettes OCR fissurées. Avant de découper les éprouvettes, une résine thermodurcissable est déposée à la surface afin de ne pas abimer les fissures pendant l'étape de découpe. Cette résine a pour but de pénétrer dans les fissures. L'éprouvette est découpée en deux morceaux à l'aide de la scie à fil diamantée perpendiculairement à la fissure qui présente la longueur maximale observée en surface (Figure 203).

La fissure observée au MEB en coupe transverse correspond alors à la fissure présentant la longueur maximale observée en surface.

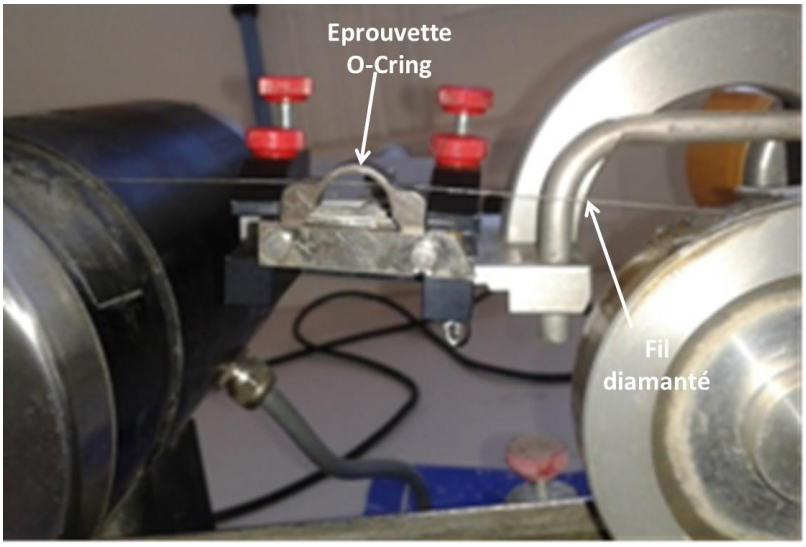


Figure 203 – Découpage à la scie à fil diamantée des éprouvettes OCR

Après la découpe transverse de l'éprouvette OCR, la tranche avec la fissure de longueur maximale observée en surface est enrobée à chaud et polie en utilisant la gamme de polissage détaillée au Chapitre 2 (Section 1.3).

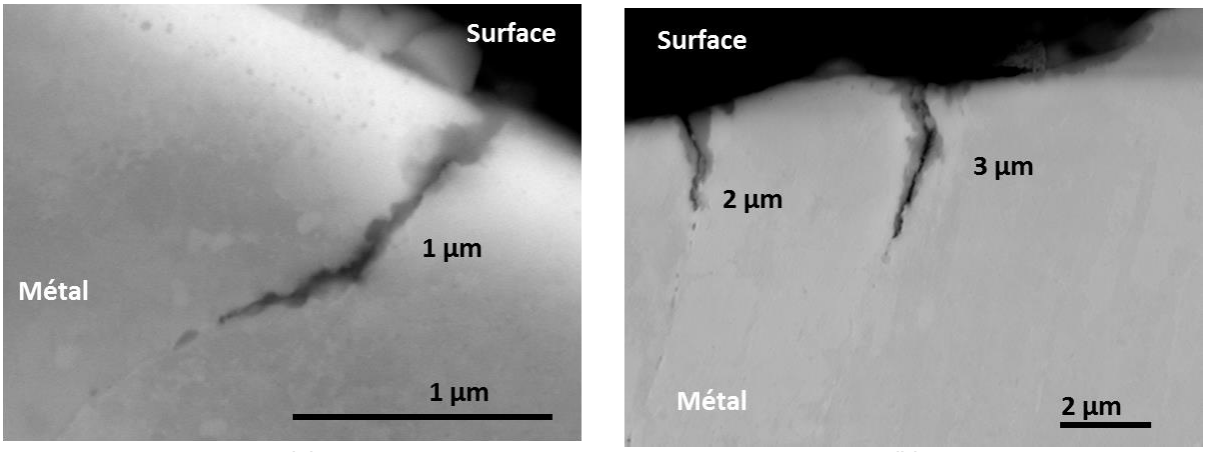
5.3.2. Profondeur des fissures de CSC

La préparation des échantillons en coupe transverse décrite précédemment a pour objectif la détermination de la profondeur de la fissure principale. Cependant, d'autres fissures peuvent être également observées en coupe transverse. L'observation au MEB des fissures les plus courtes (quelques micromètres de profondeur) est facilitée par la présence d'oxyde le long et en avant du défaut.

L'ouverture des fissures sera également un facteur à prendre en compte. Lorsque les fissures atteignent quelques micromètres de profondeur, elles doivent être peu ouvertes. Tous les défauts observés en surface ayant une profondeur de quelques micromètres et présentant une ouverture très importante ne seront pas considérés comme des amorces de CSC mais comme des défauts de surface (usinage).

En plus, la localisation d'un défaut sur le joint de grains est une validation de la présence d'une fissure de CSC. Pour cela, un polissage jusqu'à la silice colloïdale est effectué afin d'observer correctement les joints de grains.

A partir des observations réalisées au MEB, la profondeur de fissure minimale identifiée est de 1 µm. Des exemples de petites amorces observées en coupe transverse sont montrés sur la Figure 204.



(a) (b)

Figure 204 – Profondeur minimale de fissuration observée en coupe transverse sur les matériaux (a) 1650-49 (U589) après 1000h en milieu primaire et (b) 1650-08 (B369) après 3000h en milieu primaire

Après avoir défini les critères d'identification des fissures, nous pouvons déterminer la densité réelle de fissures et la profondeur maximale de fissuration. La détermination de la profondeur maximale de fissuration nous intéresse car elle sera utilisée comme une donnée d'entrée dans le modèle local de la CSC.

La densité linéique de fissuration d_{amorce}, exprimé en μm^{-1}, a été calculée par l'équation suivante :

$$d_{amorce} = \frac{n}{L_{arc}} \qquad \text{Équation 46}$$

où, *n* est le nombre de fissures de profondeur supérieure à 1 µm observées en coupe transverse et L_{arc} est la longueur d'arc observée en µm. L_{arc} est déterminée par l'équation 47 :

$$L_{arc} = \Pi \times r \qquad \text{Équation 47}$$

où, r est le rayon de courbure de l'éprouvette en µm.

Le Tableau 32 montre les résultats obtenus à partir des coupes transverses des éprouvettes OCR fissurées en milieu primaire. Deux éprouvettes ont une profondeur maximale de fissure supérieure à 1000 µm (1650-43 et 1650-44). Ces fissures ont presque traversé l'éprouvette, l'épaisseur de celle-ci étant d'environ 1,25 mm.

Tableau 32 – Densité linéique, nombre et profondeur des fissures observées en coupe transverse des éprouvettes OCR

	Eprouvettes								
	U589	**B369**	**B369**	**B369**	**B369**	**B369**	**B369**	**U510**	**U510**
	1650-49	**1650-46**	**1650-08**	**1650-42**	**1650-43**	**1650-44**	**1650-20**	**1650-61**	**1650-59**
Densité linéique (μm^{-1})	0,0015	0,0004	0,0005	0,0011	0,0005	0,0009	0,0007	0,0003	0,0010
Nombre de fissures	40	8	12	30	14	23	16	8	32
Temps (h)	1000	1000	3000	2005	2005	2005	8705	4010	4010
Profondeur moyenne (µm)	14	46	16	41	125	56	5	67	43
Profondeur maximale (µm)	63	323	140	913	1226	1187	13	466	720
Profondeur minimale (µm)	1	1	2	3	2	2	2	4	3

La Figure 205 présente la distribution de la profondeur de fissuration maximale et moyenne de fissuration en fonction de la densité linéique. La densité linéique de fissuration ne semble pas être affectée ni par la profondeur moyenne ni par la profondeur maximale de fissuration. Elle va dépendre seulement du nombre de fissures observées en coupe. Cependant, la sensibilité à la fissuration d'un matériau peut être quantifiée à partir de la densité de fissuration, de la profondeur de fissuration maximale et moyenne.

Trois éprouvettes du matériau B369 ayant fissuré après 2005 h présentent des densités linéiques élevés. De plus, ces éprouvettes ont les profondeurs de fissures maximales et moyennes les plus élevées par rapport aux autres éprouvettes. Ceci peut suggérer qu'il existe une durée critique de fissuration pour ce matériau qui serait égal à 2000 h, une durée de fissuration optimal couplé avec un niveau de contrainte suffisant pour fissurer le matériau.

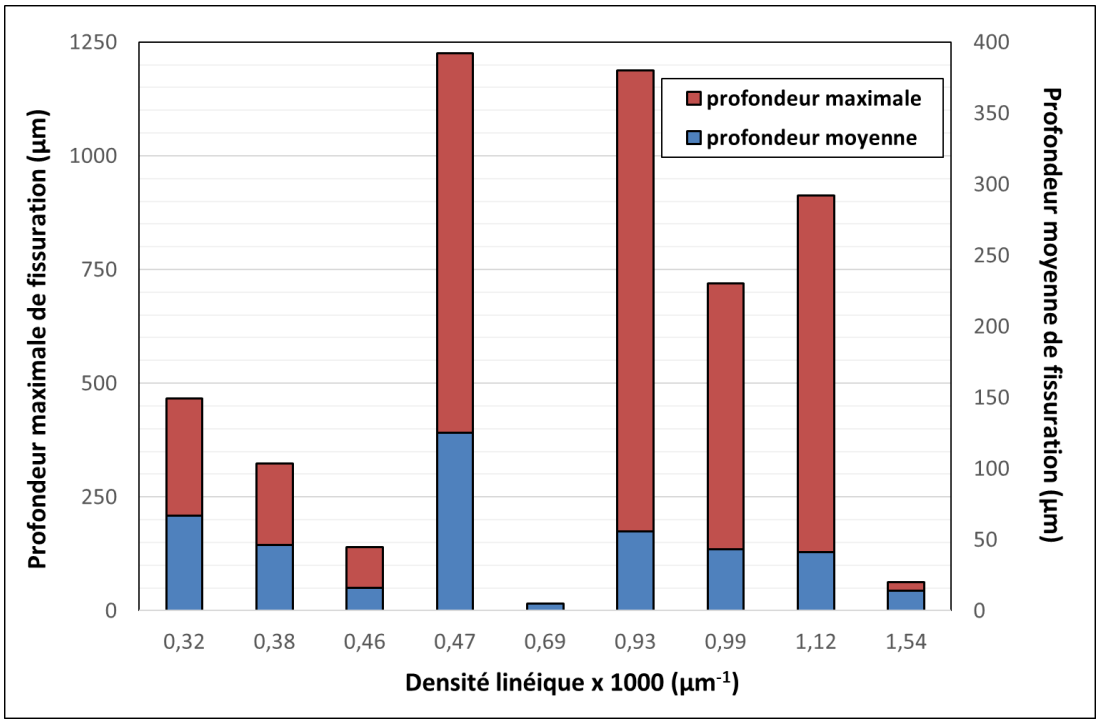


Figure 205 – Profondeur de fissuration moyenne et maximale en fonction de la densité de fissuration

La Figure 206 montre la distribution des profondeurs mesurées pour chacune des éprouvettes. Nous pouvons constater que toutes les éprouvettes exceptée l'éprouvette 1650-20 (B369), présentent des profondeurs de fissuration maximales supérieures à 60 µm. De plus, chacune de ces éprouvettes présente une fissure principale (celle qui a la profondeur de fissuration maximale) qui se propage. Les autres fissures évoluent peu et sont toutes inférieures à 50 µm. A partir des études réalisées par Boursier, la profondeur critique de fissuration de l'alliage 600, dans l'étape de propagation lente, varie entre 50 et 80 µm avant de passer à un régime rapide de fissuration [BOURSIER93]. Nous pouvons alors déduire que les fissures, les plus profondes, ont atteint le régime de propagation rapide des fissures.

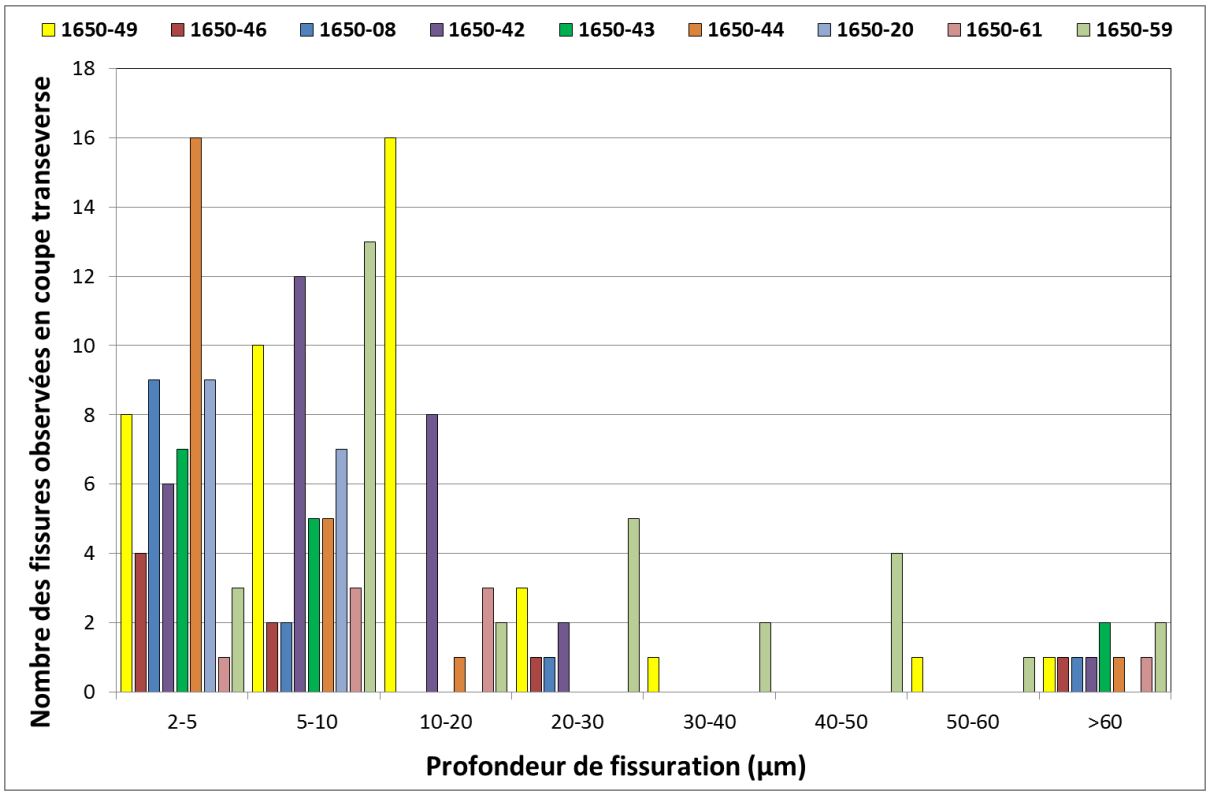


Figure 206 – Distribution des profondeurs de fissures des éprouvettes OCR fissurées

5.4. Détermination de la contrainte d'amorçage de la CSC dans les éprouvettes

La contrainte appliquée en fin d'essai de CSC à l'apex et en surface interne des éprouvettes fissurées par CSC en milieu primaire a été estimée à partir de la contrainte initiale avant essai calculée par éléments finis et en considérant (en post-traitement) la relaxation anisotherme induite par la montée de température entre 20°C et 360°C (équation 39) puis la relaxation isotherme à 360°C (équation 38). Ces équations sont rappelées ci-dessous :

$$\sigma_{r,360°C}(t) = 0{,}8 \times \sigma_{r,20°C}(t)$$

$$\frac{\sigma_{r,20°C}(t)}{\sigma_{r,20°C}} = -3 \times 10^5 \times t + 0{,}87$$

Les contraintes circonférentielles ont été extraites à partir d'une position repérée par l'angle α qui représente l'endroit où la fissure, la plus longue a été observée en surface des éprouvettes OCR (Figure 207). Cet angle varie entre 1° et 11° selon les éprouvettes. Si nous prenons les profils de niveaux de contraintes initiales calculés par éléments finis (Figure 190), nous pouvons observer que le niveau des contraintes évolue très peu dans cette gamme d'angles dans laquelle se trouve toutes les fissures principales (Annexe D- Tableau 43) alors que la valeur de la déformation varie beaucoup sur cette même plage d'angles (Figure 191). Ceci suggère que c'est la contrainte et non la déformation qui pilote la fissuration des éprouvettes.

Sur les éprouvettes non fissurées, l'angle α est pris égal à 0 puisque cela correspond à l'endroit où la contrainte est maximale. Dans l'Annexe D, les Tableau 43 et Tableau 44 montrent les contraintes initiales avant essai déterminées par éléments finis.

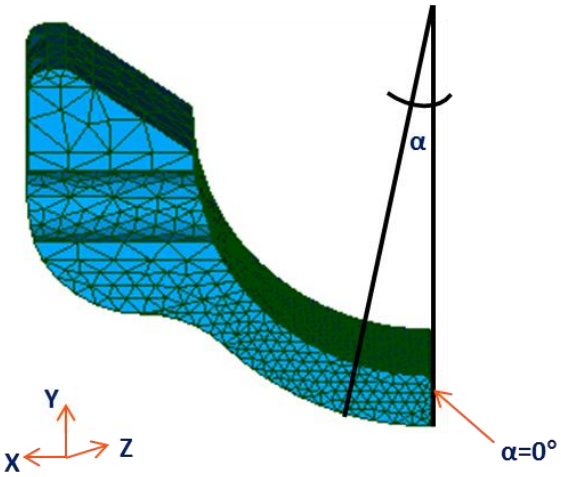


Figure 207 – Représentation de l'angle α dans l'éprouvette OCR

Le Tableau 33 et Tableau 34 donnent les valeurs des contraintes circonférentielles obtenues après essais de CSC à 360°C. Le Tableau 33 correspond à la contrainte circonférentielle prélevée dans la zone de la fissure principale (α non nul) et le Tableau 34 donne la contrainte circonférentielle prise à l'apex des éprouvettes non fissurées (α = 0). Ces contraintes seront utilisées pour valider le modèle local de la CSC.

Tableau 33 – Contrainte d'ouverture des éprouvettes fissurées

Matériaux	Eprouvette	$\sigma_{initiale,20°C}$ (MPa)	temps d'essai (h)	$\sigma_{initiale,360°C}$ (MPa)	$\sigma_{finale,360°C}$/ $\sigma_{initiale,360°C}$ (MPa)	$\sigma_{finale,360°C}$ (MPa)
B369	1650-08	518	3000	414	0,78	323
	1650-20	556	8705	445	0,61	271
	1650-43	583	2005	466	0,81	378
	1650-42	557	2005	446	0,81	361
	1650-44	599	2005	479	0,81	388
	1650-46	644	1000	515	0,84	433
U589	1650-49	538	1000	430	0,84	362
U510	1650-61	463	4010	370	0,75	278

Tableau 34 - Contrainte circonférentielle maximale à l'apex et en surface interne des éprouvettes non fissurées

Matériaux	Eprouvette	$\sigma_{initiale,20°C}$ (MPa)	temps d'essai (h)	$\sigma_{initiale,360°C}$ (MPa)	$\sigma_{finale,360°C}/\sigma_{initiale,360°C}$ (MPa)	$\sigma_{finale,360°C}$ (MPa)
B369	1650-01	466	6010	322	0,69	258
	1650-03	463	6010	320	0,69	256
	1650-04	531	6010	367	0,69	293
	1650-05	511	6010	353	0,69	282
	1650-07	513	6010	354	0,69	284
	1650-15	457	9710	265	0,58	212
	1650-16	444	9710	257	0,58	206
	1650-17	504	9710	292	0,58	234
	1650-21	522	9710	303	0,58	242
	1650-22	500	8710	305	0,61	244
	1650-23	501	8705	306	0,61	244
	1650-34	684	6010	473	0,69	378
	1650-35	658	6010	455	0,69	364

La Figure 208 montre la contrainte finale à 360°C en fonction du temps d'exposition en milieu primaire calculée sur les éprouvettes fissurées et non fissurées du matériau B369. Dans le cas des éprouvettes fissurées (cercles en couleur bleu), la contrainte finale diminue lorsque le temps d'exposition augmente. Cette tendance reflète bien l'effet de relaxation des contraintes avec le temps d'essai. A partir de ces résultats, nous pouvons déduire qu'une éprouvette peut fissurer lorsque la contrainte relaxée est égale ou supérieure à 270 MPa, sauf que cette éprouvette a une seule fissure de 13 µm de profondeur. Par contre, les éprouvettes non fissurées (cercles en couleur rouge) présentes des contraintes relaxées qui vont de 206 MPa à 378 MPa. Si nous prenons en compte la conclusion obtenue à partir des éprouvettes fissurées, il devrait avoir alors certaines éprouvettes non fissurées (surtout les éprouvettes avec un temps d'essai cumulé égal à 6000 h) qui auraient dû fissurer. Il faut noter également que l'observation des fissures à la surface interne des éprouvettes est rendue difficile par la présence d'une couche épaisse d'oxyde en surface. Cette couche d'oxyde empêche d'observer les fissures présentes en surface. Pour bien confirmer la présence de fissures, les éprouvettes non fissurées devront être découpées pour les observer en coupe transverse. Une autre alternative peut être de réaliser un décapage de la surface oxydée des éprouvettes. Par contre, cette démarche peut s'avérer compliquée due à la géométrie de l'éprouvette.

Un point à retenir est que toutes les éprouvettes rompues, de cette nuance, l'ont été entre 2000 h et 8705 h d'essai De plus, nous pouvons supposer que les éprouvettes non fissurées avec une contrainte relaxée inférieure à 270 MPa ne fissureront ni ne rompront jamais car le niveau de contrainte est assez trop faible pour provoquer la ruine de l'éprouvette.

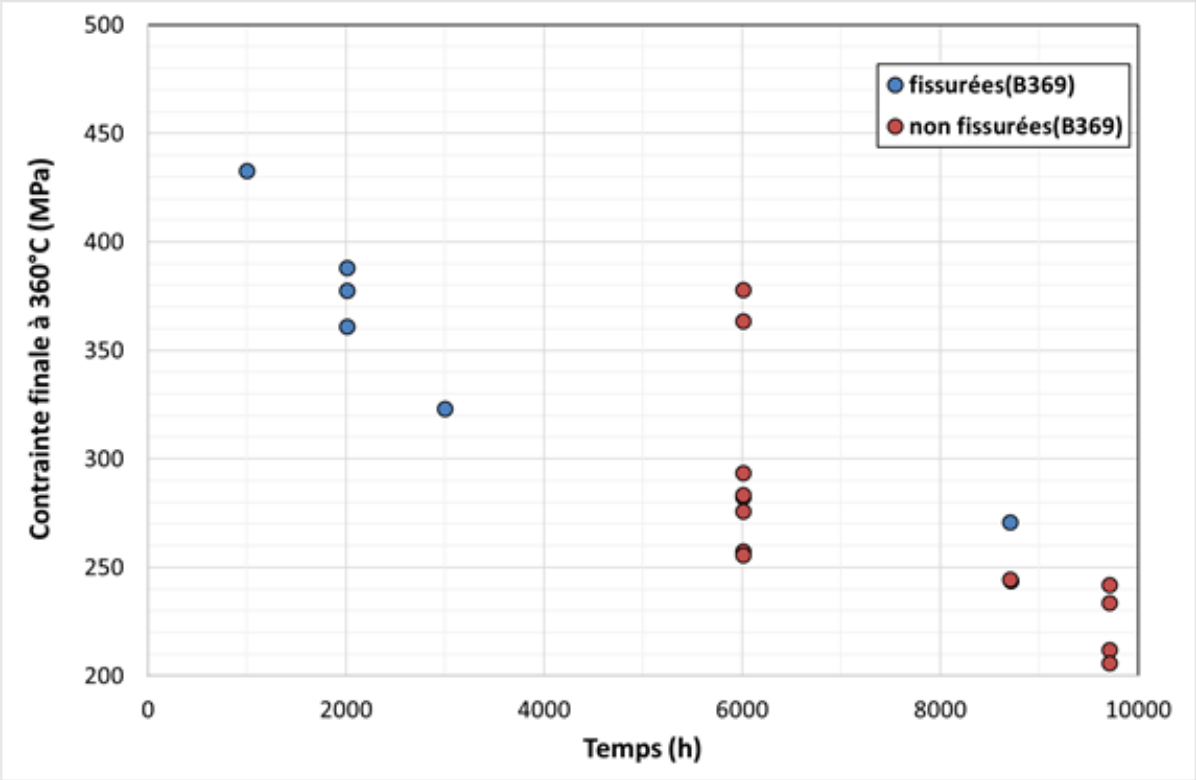


Figure 208 – Contrainte finale à 360°C en fonction du temps pour le matériau B369

La Figure 209 montre l'effet de la durée des essais et de la contrainte sur la densité linéique des fissures observées en coupe transverse sur le matériau B356. Sur la Figure 209, l'évolution de la densité linéique de fissures est évaluée pour quatre durées différentes d'essai de CSC. Nous pouvons constater que la quantité des fissures observées en coupe augmente avec la durée d'essai, sauf pour l'essai à 8705 h où la profondeur maximale de fissuration est de 13 µm (fissuration la moins profonde observée dans ce matériau). Pour une durée d'essai de 2005 h, la densité linéique des fissures augmente avec une augmentation du niveau de la contrainte. Ceci suggère qu'à une même durée d'essai, lorsque la contrainte appliquée augmente, le matériau est plus sensible à la fissuration. Pour sa part, la Figure 210 montre l'évolution de la profondeur maximale de fissuration en fonction de la contrainte finale à 360°C pour quatre durées différentes d'essai. A partir de la Figure 210, nous pouvons constater que la profondeur maximale de fissuration augmente avec le niveau de contrainte, sauf pour le cas d'une durée d'essai de 1000 h où la profondeur de fissuration (323 µm) est inférieure à la profondeur de fissuration observée à 2005 h (environ 1000 µm). Pour une durée d'essai de 2005 h, la profondeur de fissuration semble augmenter avec le niveau de contrainte.

Nous pouvons retenir que la durée d'essai a un effet sur la densité linéique de fissuration (quantité de fissures observée en coupe transverse) et que le niveau de contrainte a un effet sur la densité linéique des fissures et sur la profondeur maximale de fissuration.

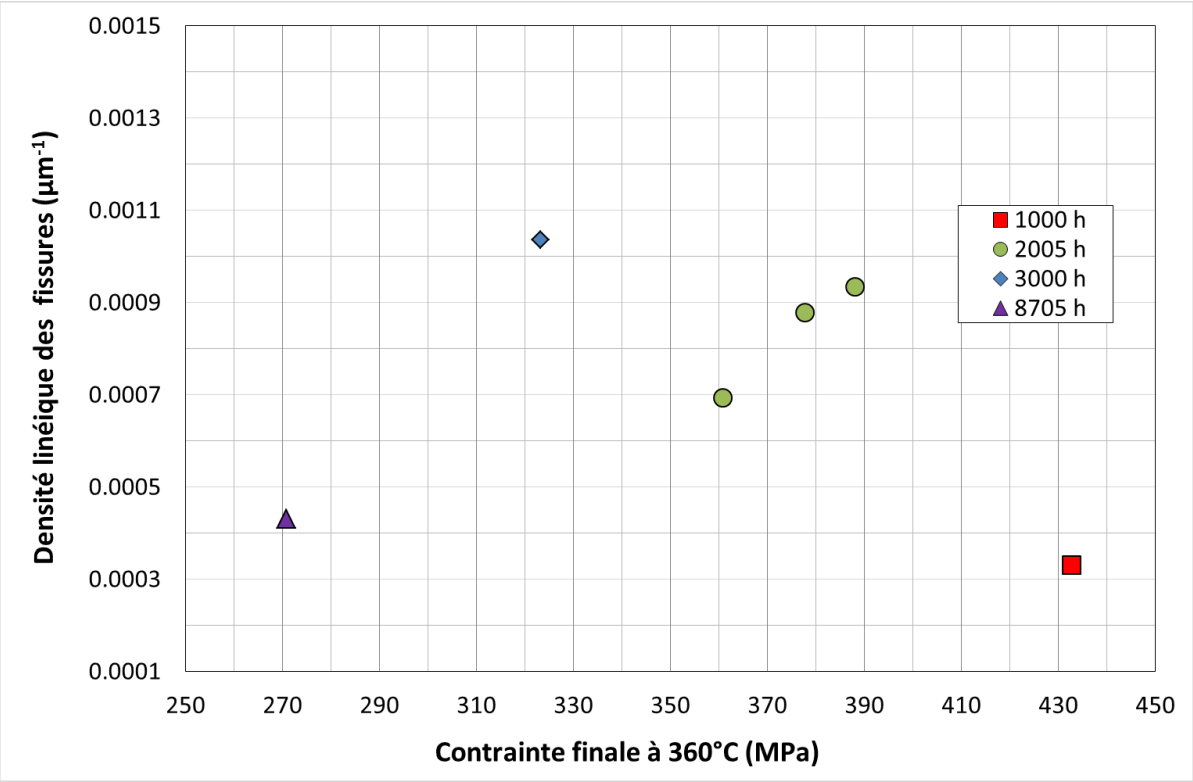


Figure 209 – Densité linéique des fissures en fonction de la contrainte finale d'essai à 360°C pour quatre durées différentes d'essai

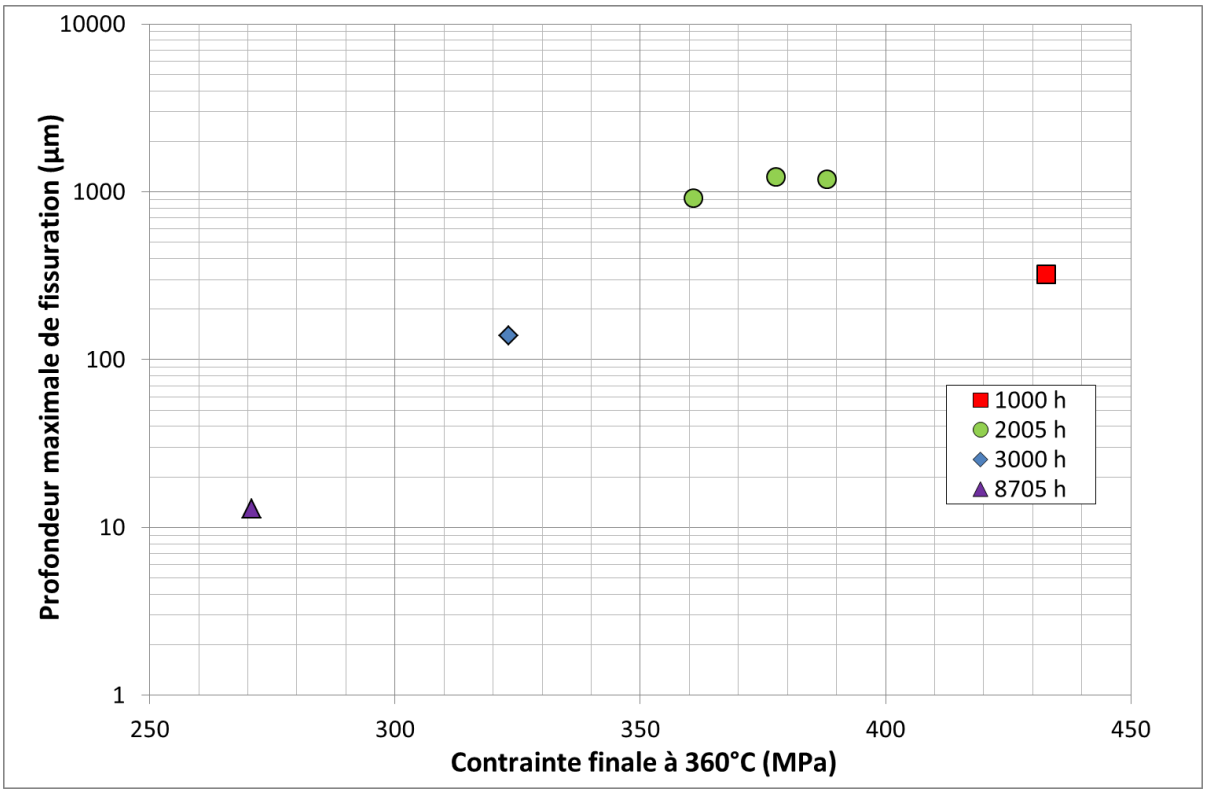


Figure 210 – Profondeur maximale de fissuration en fonction de la contrainte finale d'essai à 360°C pour quatre durées différentes d'essai

6. Discussion

Afin de mieux prévoir la fissuration qui affecte les barres laminées à chaud représentatives des pénétrations de fond de cuve et d'aider la maintenance des réacteurs, des essais de CSC ont été réalisés à 360°C sur des éprouvettes OCR, en suivant un chargement complexe de déformation.

Des inspections de la surface interne de ces éprouvettes ont été réalisées toutes les 1000 h d'exposition en milieu primaire. Dès qu'une amorce de fissure est observée à la surface interne, l'éprouvette est retirée pour réaliser des examens destructifs. Des fissures intergranulaires ont été observées dès 1000 h d'essai sur des éprouvettes avec des faibles GBC. Nous avons constaté que la sensibilité à la CSC augmentait quand le GBC diminuait.

Pour bien modéliser le phénomène de la CSC, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de tous les paramètres qui ont une influence sur la fissuration. Pour bien déterminer les contraintes appliquées à l'éprouvette lors des étapes compression et traction, un quart de l'éprouvette a été modélisée par éléments finis (Salome_Meca pour le maillage et Code_Aster pour le calcul). Cette modélisation nous a permis d'avoir une meilleure estimation des contraintes en tenant compte des cycles de chargement suivis par l'éprouvette avant essai car les analyses par DRX sont peu reproductibles du fait de la géométrie complexe de l'éprouvette. De plus, la relaxation thermique des contraintes a été prise en compte en utilisant une étude réalisée à EDF [BOUDOT92] sur des éprouvettes de type selles de cheval. A l'avenir, pour avoir une approximation de la valeur de la contrainte, la relaxation des contraintes devrait être introduite au comportement.

Nous avons constaté l'effet de la durée d'essai et de la contrainte finale sur la fissuration par CSC. La durée d'essai a un effet sur l'augmentation de la densité des fissures. Pour sa part, la contrainte a un effet sur la densité de fissures et sur la profondeur maximale de fissuration. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées par Huguenin [HUGUENIN12] sur l'amorçage de fissures de CSC sur les aciers inoxydables.

La profondeur de fissuration des éprouvettes a été observée en coupe transverse au MEB. Sur la Figure 211, les profondeurs de fissuration maximales sont représentées en fonction de la longueur maximale observée en surface des éprouvettes. Les résultats montrent que les fissures les plus longues observées en surface sont aussi les fissures les plus profondes observées en coupe transverse. Le but de ces observations en coupe transverse est de mesurer les profondeurs de fissure car elles seront utilisées pour valider le modèle local de la CSC (voire ajuster les paramètres).

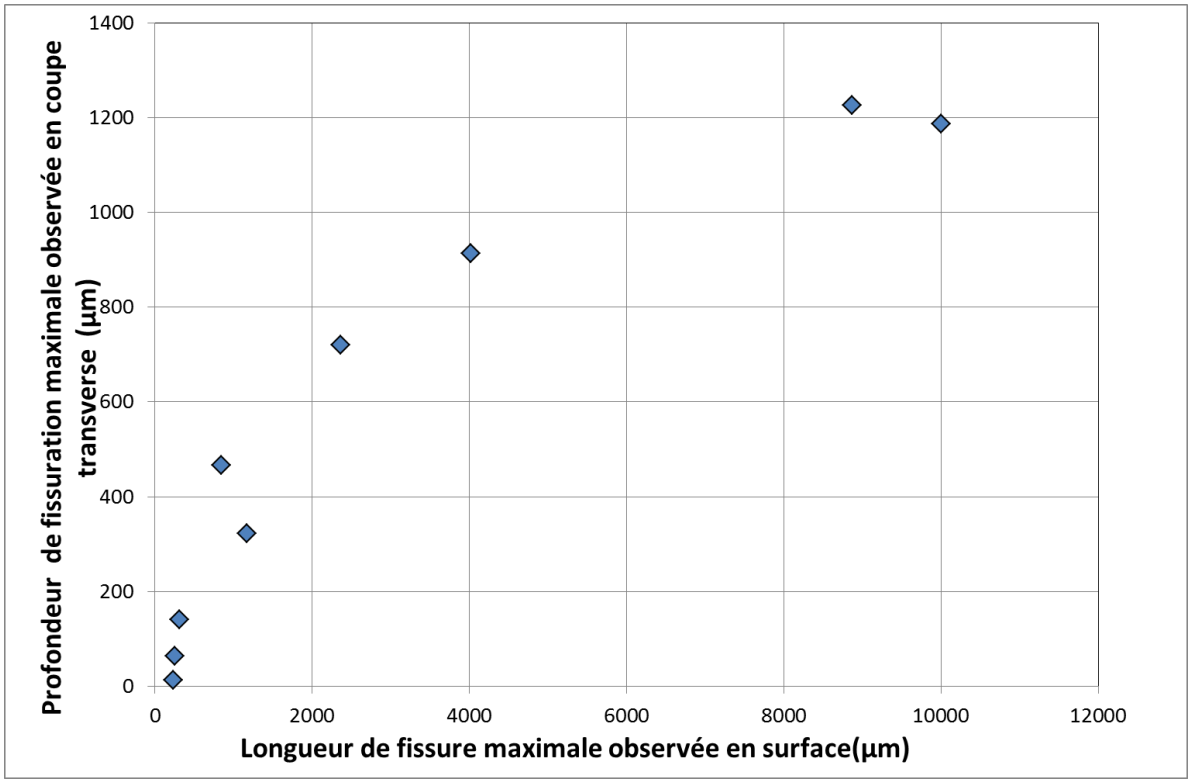


Figure 211 – Profondeur de fissuration en fonction de la longueur de fissure observée en surface

Un modèle local de la CSC sera alors établi en tenant compte des paramètres locaux plutôt que macroscopiques. Ce modèle enchainera les étapes de fissuration en s'appuyant sur ces paramètres locaux. En effet, ce modèle va permettre de déterminer le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissuration donnée. Ceci ouvre de nouvelles perspectives car actuellement le modèle utilisé pour prévoir le temps à la fissuration (modèle des indices) se limite à fournir un temps à l'amorçage sans donner d'information sur la profondeur de fissuration. Ce modèle local de la CSC sera expliqué dans le chapitre suivant.

Chapitre 6 : Modèle local de la CSC

L'objectif de ce chapitre est de proposer un modèle local de la CSC basé sur des mécanismes et grandeurs physiques associées et en enchainant les différentes étapes de la fissuration (incubation, amorçage et propagation).

Pour construire ce modèle, nous avons considéré la formation de pénétrations d'oxyde aux joints de grains comme une étape-clé dans l'amorçage des fissures de CSC. Pour cela, une cinétique d'oxydation intergranulaire pour l'alliage 600 a été identifiée en fonction des paramètres liés au matériau et à l'environnement (Chapitre 3). De plus, des observations MEB effectuées sur des coupes transverses d'éprouvettes ayant subi une oxydation puis un essai de traction à 360°C, nous ont permis de constater que la fissuration intergranulaire est possible si la profondeur d'oxydation atteint une profondeur critique et si la contrainte locale aux joints de grains est supérieure à une valeur critique. Le couplage profondeur/contrainte critiques sera considéré comme un critère de rupture des joints de grains oxydés (Chapitre 4).

Lorsqu'une fissure s'amorce, elle est susceptible de se propager. Les essais de CSC (Chapitre 5), nous ont permis de constituer une base de données rassemblant les profondeurs de fissuration atteintes en fonction du temps d'essai pour différentes conditions expérimentales (matériau, environnement et chargement). Cette base de données va nous servir à valider le modèle local de la CSC.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le modèle local de la CSC. Ce modèle prend en compte les différentes étapes de la fissuration mentionnées ci-dessus, à savoir : l'incubation, l'amorçage et la propagation des fissures. Le modèle local lui-même ainsi que les étapes utilisées pour sa validation seront détaillés dans ce chapitre.

1. Présentation du modèle

Le modèle local est un modèle qui permet de calculer le temps au bout duquel une fissure d'une profondeur donnée est observée. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que les joints de grains s'oxydent lorsque l'alliage 600 est exposé au milieu primaire. Cette première étape est considérée comme l'**étape d'incubation**. Au cours de cette étape, l'oxydation intergranulaire suit une cinétique donnée qui dépend de différents facteurs microstructuraux, environnementaux et mécaniques. Les paramètres pris en compte dans le modèle sont le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome, la teneur en hydrogène dissous et la température. Elle détermine le temps nécessaire pour atteindre une profondeur d'oxydation critique.

Lorsque la profondeur d'oxydation atteint une profondeur critique (déterminée expérimentalement) et lorsque la contrainte locale au voisinage de ce même joint de grains est supérieure à une valeur critique (déterminée à partir d'essais mécaniques et de simulations numériques effectuées sur un agrégat pollycristallin), la fissure s'amorce. Cette deuxième étape est considérée comme **l'étape d'amorçage.** Le temps d'amorçage sera déterminé comme le temps minimal nécessaire pour rompre un joint de grains oxydé parmi une population de joints de grains jugée représentative.

Dès que la fissuration se produit, elle est susceptible de se propager au sein du matériau. La propagation de la fissure va se faire selon deux étapes qui correspondent à deux vitesses de propagation différentes : un régime de propagation lente puis un régime de propagation rapide.

L'étape de propagation de fissures sera modélisée par une fonction sigmoïde [COUVANT15A]. Cette fonction permet de bien décrire les deux régimes de propagation des fissures ainsi que leur continuité. La loi de propagation sera validée à partir des essais de CSC réalisés sur des éprouvettes OCR et présentées au chapitre précédent.

La Figure 212 détaille les différentes étapes du modèle local de la CSC intergranulaire.

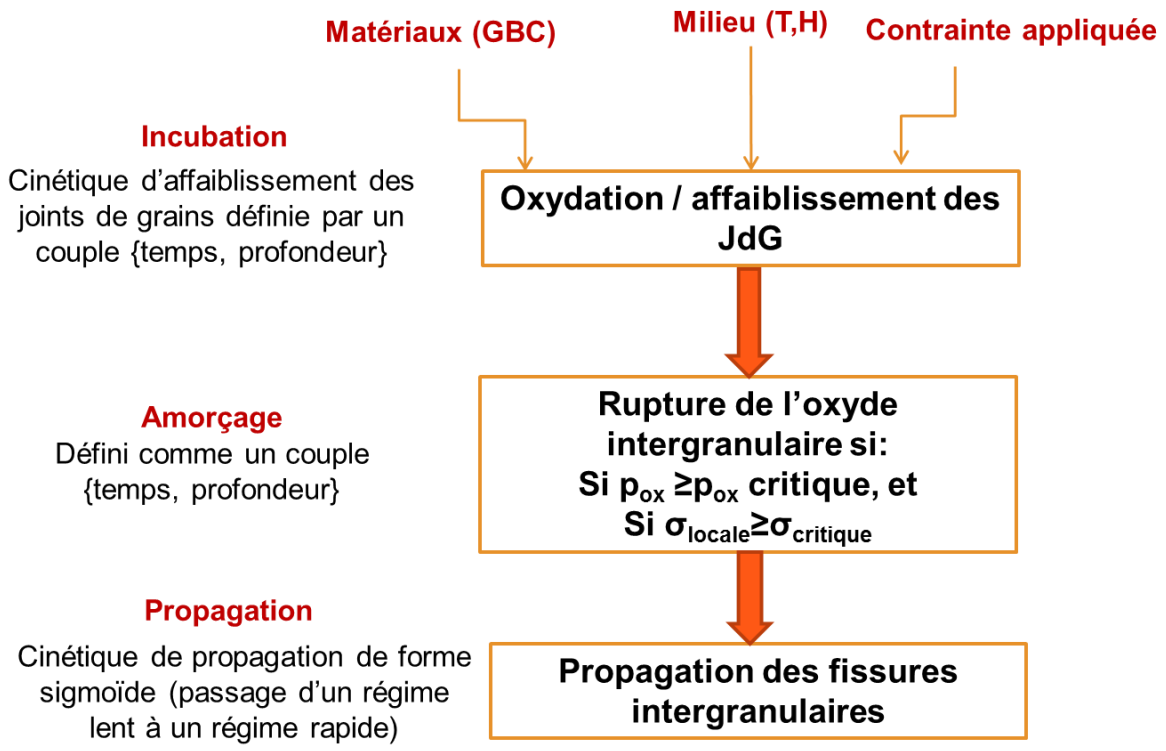


Figure 212 – Schéma du fonctionnement du modèle local de la CSC intergranulaire

2. Algorithme du modèle

L'algorithme du modèle local de la CSC intergranulaire développé par EDF [COUVANT15] prend en compte 4 étapes : la collecte d'une base de données, l'étape d'incubation, l'étape d'amorçage et l'étape de propagation.

Les données d'entrées sont : le nombre de joints de grains simulés, le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC), la température d'essai (°C), la teneur en hydrogène dissous (mLH_2/kgH_2O), la contrainte macroscopique appliquée à l'éprouvette après relaxation à 360°C (MPa), la durée d'essai (h) et la profondeur maximale de fissuration (µm). Cette base de données est obtenue à partir des essais de CSC.

La première étape consiste à déterminer le temps d'incubation défini comme le temps nécessaire pour atteindre une profondeur d'oxydation critique pour chaque joint de grains. Le temps d'incubation est déterminé à partir du modèle décrivant la cinétique d'oxydation intergranulaire présenté au Chapitre 3.

Concernant l'amorçage des fissures, une distribution des contraintes est générée à partir de la contrainte finale d'essai de CSC en utilisant l'écart-type (sd) déterminé par la simulation du critère de rupture des joints de grains. Un tirage aléatoire est réalisé à partir d'une distribution gaussienne. Une valeur de contrainte est assignée à chaque joint de grains puis une évaluation du critère d'amorçage est réalisée : lorsque, pour un même joint de grains, la profondeur d'oxydation atteint la profondeur d'oxydation critique ($p_{ox} \geq$ 300 nm) et si la contrainte est supérieure ou égale à la contrainte critique (≥ 825 MPa), l'amorçage d'une fissure a lieu. Le modèle local détermine le temps à l'amorçage comme le temps minimal pour rompre un joint de grains.

Une fois la fissure amorcée, elle se propage suivant un régime lent puis rapide. A chaque extension de fissure correspond ainsi un incrément de temps.

Pour chaque profondeur de fissure, la valeur du facteur d'intensité des contraintes (K en MPa√m) est déterminée à partir de l'équation 48 :

$$K = \alpha \times \sigma \times \sqrt{\frac{\Pi \times p}{1000}}$$ Équation 48

où σ est la contrainte macroscopique (en MPa), p est la profondeur de fissure (mm) calculée à un temps donné par le modèle, α est une constante égale à 1,3 et recalée à partir des calculs par éléments finis sur éprouvettes OCR avec fissure. K (en MPa.m$^{1/2}$) a été déduit du calcul du taux de restitution de l'énergie en pointe de fissure.

A l'instant initial, σ et p sont respectivement la contrainte macroscopique et la profondeur d'oxydation critique (égale à 300 nm) et α = 1,3.

La Figure 213 présente l'évolution de K_ocr (déterminé à partir des calculs par éléments finis et des équations de la mécanique linéaire de la rupture) et de K_simple (déterminé à partir de l'équation 53) en fonction de la profondeur de fissuration. Pour une valeur de α = 1,3 ; l'estimation de K_simple reproduit bien l'évolution de K_ocr jusqu'à une profondeur de fissure égale à 0,6 mm.

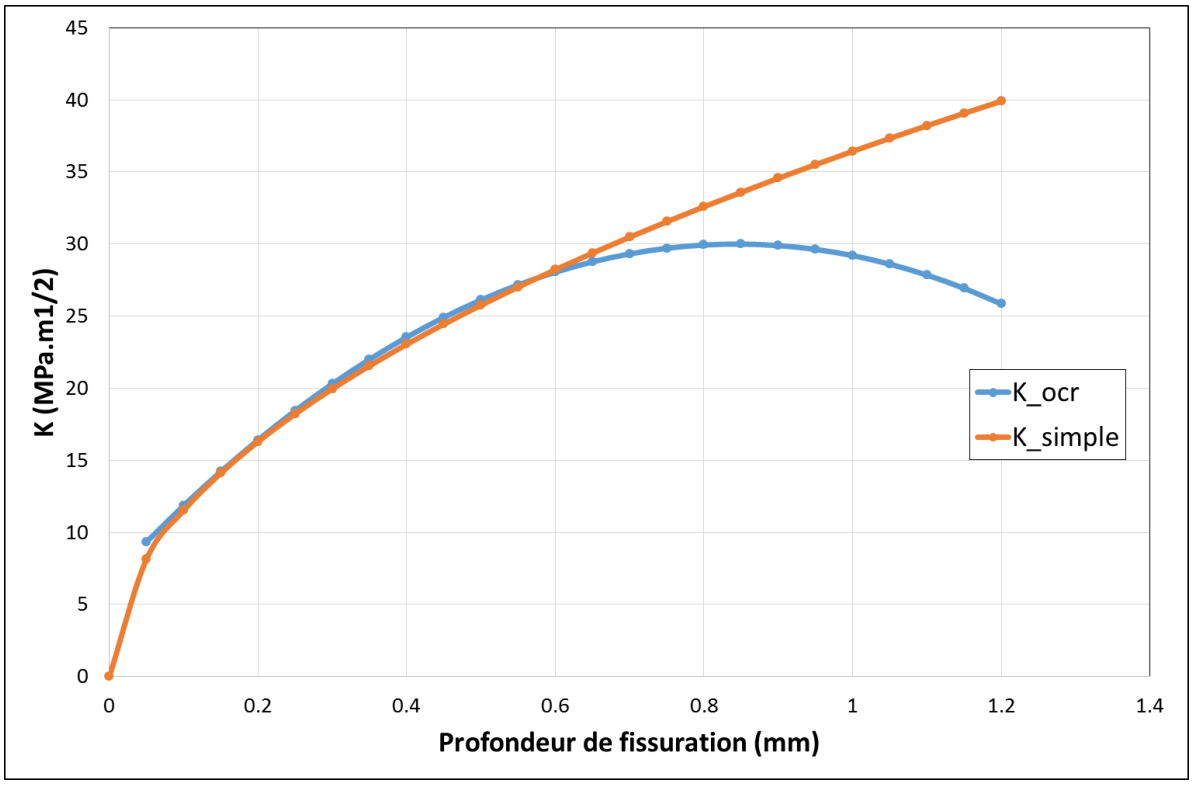


Figure 213 - Evolution de K en fonction de la profondeur de fissure pour une valeur de α égale à 1,3

La loi de vitesse de propagation (cgr) des fissures utilisée a été développée par EDF R&D. Elle est déterminée par l'équation 49 :

$$cgr(\mu m/h) = A \times K^n / (1 + \exp(-\lambda \times (K - K_0)) \times (\exp(-Q/R \times (T + 273)))$$ Équation 49

où A, λ et n sont des paramètres à identifier, Q est l'énergie d'activation choisie égale à 130 kJ/mol, R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 K.mol^{-1}.K^{-1}, T est la température en °C, K est le facteur d'intensité des contraintes en MPa $\sqrt{m}$ et K_0= 9 MPa $\sqrt{m}$, valeur seuil retenue pour les alliages à base nickel [SCOTT91].

Le modèle local prévoit le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissure donnée. Tant

que la profondeur de fissure calculée est inférieure à la profondeur de fissure critique, l'incrément de temps (dt) nécessaire pour étendre la fissure de 1 µm (d_{SCC}) est calculé.

Les incréments de temps (dt) sont obtenus à partir des longueurs d'extension de fissure (d_{SCC}) en utilisant l'équation 50 :

$$dt(h) = dscc(\mu m) / cgr(\mu m / h) \qquad \text{Équation 50}$$

La simulation s'arrête lorsque la profondeur de fissure simulée est égale à la profondeur de fissure observée (ou si le temps simulé est supérieur à un temps limite imposé).

3. Evaluation du modèle

Au cours de l'étude, nous avons identifié les divers paramètres correspondant à chaque étape du modèle local de la CSC. Les paramètres du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire utilisés ont été donnés dans le Chapitre 3. Le critère de rupture a été identifié dans le Chapitre 4. Ils sont rappelés dans le Tableau 35.

Pour cette première prévision, les paramètres utilisés dans la loi de propagation sigmoïde tels que α et n sont les paramètres identifiés pour le matériau B369 par EDF R&D [CABANAS15]. Le paramètre A est une valeur ajustée pour une première prévision. La valeur du facteur d'intensité des contraintes (K_0) est la valeur retenue par EDF R&D [SCOTT91] pour les alliages à base nickel. L'ensemble des paramètres retenus est détaillé dans Tableau 35.

Tableau 35 – Paramètres retenus pour le modèle local de la CSC

Stade	Paramètre	Valeur
Incubation (Cinétique d'oxydation intergranulaire)	b nominal (nm^{-1})	0,0041
	C nominal (h^{-1})	3,3519
	b carbures de chrome (nm^{-1})	0,0515
	C carbures de chrome (h^{-1})	7,58
	g_1	0,5
	g_2	0,65
	g_3 (mV^{-1})	0,02
	Ea ($J.mol^{-1}$)	139000
Amorçage (Critère de rupture)	Profondeur critique (nm)	≥ 300
	Contrainte critique (MPa)	≥ 825
	sd	0,68
Propagation (Loi sigmoïde de propagation des fissures)	Q (J.mol-1)	130000
	K_0 (MPa√m)	9
	A (µm/h)	$2x10^{11}$
	n	0,5
	λ	1
	R (J.mol-1.K-1)	8,314

Les essais de CSC effectués concernant les éprouvettes OCR et présentés dans le Chapitre 5 vont servir comme données d'entrée du modèle. Compte-tenu du fait que les surfaces des éprouvettes ont été inspectées toutes les 1000 h, le temps de fissuration ne peut pas être rigoureusement maitrisé. Par conséquent, deux niveaux de contraintes seront déterminés pour chaque essai, l'un pour un temps égal au temps (t) pour lequel les fissures ont été observées expérimentalement et l'autre pour un temps t_0 = t -1000 h. Ceci permettra d'encadrer le temps à fissuration calculé par le modèle local.

Le Tableau 36 détaillé les données d'entrée pris en compte dans le modèle local.

Tableau 36 – Données d'entrée du modèle local de CSC. (*) Eprouvette rompue lors de la dernière séquence d'essai

Matériaux	Eprouvette	GBC (%)	DH ($mLH_2/kg\ H_2O$)	σ_{finale} à 360°C pour t – 1000h (MPa)	σ_{finale} à 360°C pour t_{final} (MPa)	Profondeur de fissuration maximale (µm)
B369	1650-08	33	30	336	323	140
	1650-20			284	271	13
	1650-43			392	378	1226
	1650-46			448	433	323
	1650-42			374	361	913
	1650-44			402	388	1187 (*)
U589	1650-49	15		374	362	63
U510	1650-61	40		289	278	466

Les données retenues pour la calibration du modèle sont celles obtenues pour le matériau B369 car nous n'avons pas suffisamment de données pour identifier les paramètres de la loi de propagation (à savoir A, λ et n) pour les deux autres matériaux.

La contrainte macroscopique finale à 360°C considérée dans la base de données est celle calculée par éléments finis selon la méthodologie décrite au Chapitre 5 en prenant en compte la relaxation de contraintes sur des éprouvettes selles de cheval testées à 360°C.

Le modèle local sera validé lorsque le temps de fissuration calculé reproduira bien les temps de fissuration observés expérimentalement.

4. Prévisions du modèle local

Une première validation du modèle local a été réalisée en utilisant un nombre de joints de grains simulés égal à 10000 et un GBC de 33%, correspondant au matériau B369.

Sur la Figure 214, les temps de fissuration simulés par le modèle local de CSC sont confrontés aux temps de fissuration observés expérimentalement. Nous rappelons que le temps simulé correspond au temps nécessaire pour atteindre la profondeur de fissuration observée expérimentalement. Les croix en rouge représentent les temps simulés et observés à un temps égal à t_{final} correspondant au temps pour lequel les fissures ont été observées expérimentalement. La ligne jaune en pointillés représente la bissectrice du graphique et correspond à l'équivalence entre les temps calculés et observés.

A partir de la Figure 214, nous pouvons constater que les temps de fissuration maximaux simulés sont supérieurs aux temps maximaux de fissuration observés sauf pour un cas. Ce cas représente le temps de fissuration le plus long observé expérimentalement (8705 h) et correspond également à la

fissure la moins profonde (Figure 215). Dans ce cas, nous constations une augmentation d'un facteur 1,5 entre le temps observé et temps simulée.

Lorsque le temps de fissuration maximal simulé est supérieur au temps de fissuration observé, l'écart entre les deux varie entre 1775 h et 2689 h. L'écart maximal est constaté pour le temps de fissuration de 3000 h qui correspond à une profondeur de 140 µm (Figure 215).

La Figure 216 montre que les temps de fissuration maximaux simulés et observés diminuent avec l'augmentation de la contrainte macroscopique à 360°C. Cet effet de la contrainte sur la fissuration est cohérent avec une plus grande probabilité d'atteindre le critère de rupture lorsque les contraintes appliquées sont plus élevées.

Ces résultats sont issus d'une première prévision du modèle sans ajustement ni optimisation des paramètres. Pour réduire les écarts entre les temps simulés et observés, une optimisation des paramètres doit donc être réalisée, en particulier les paramètres contrôlant la cinétique de propagation lente (identification actuellement peu robuste compte-tenu de la base expérimentale disponible qui est inadaptée).

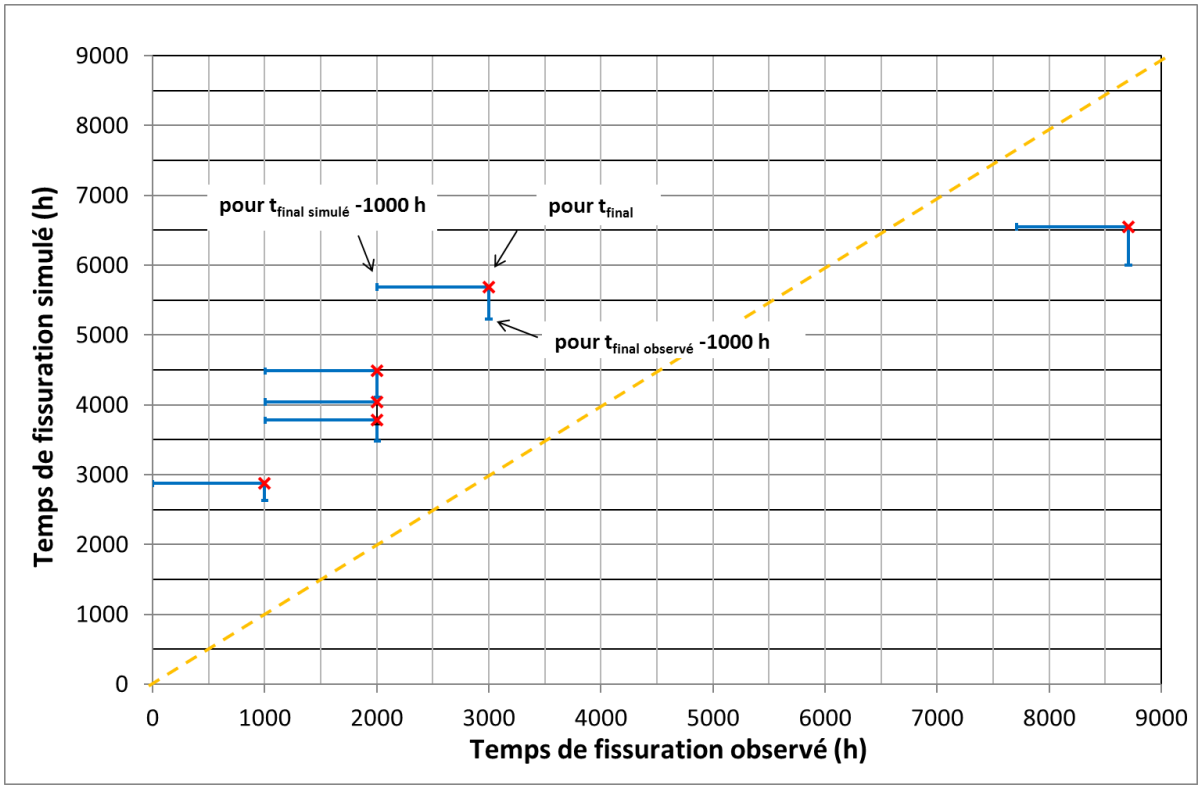


Figure 214 – Comparaison des temps de fissuration maximaux simulés et observés en utilisant le jeu de paramètres du tableau 35

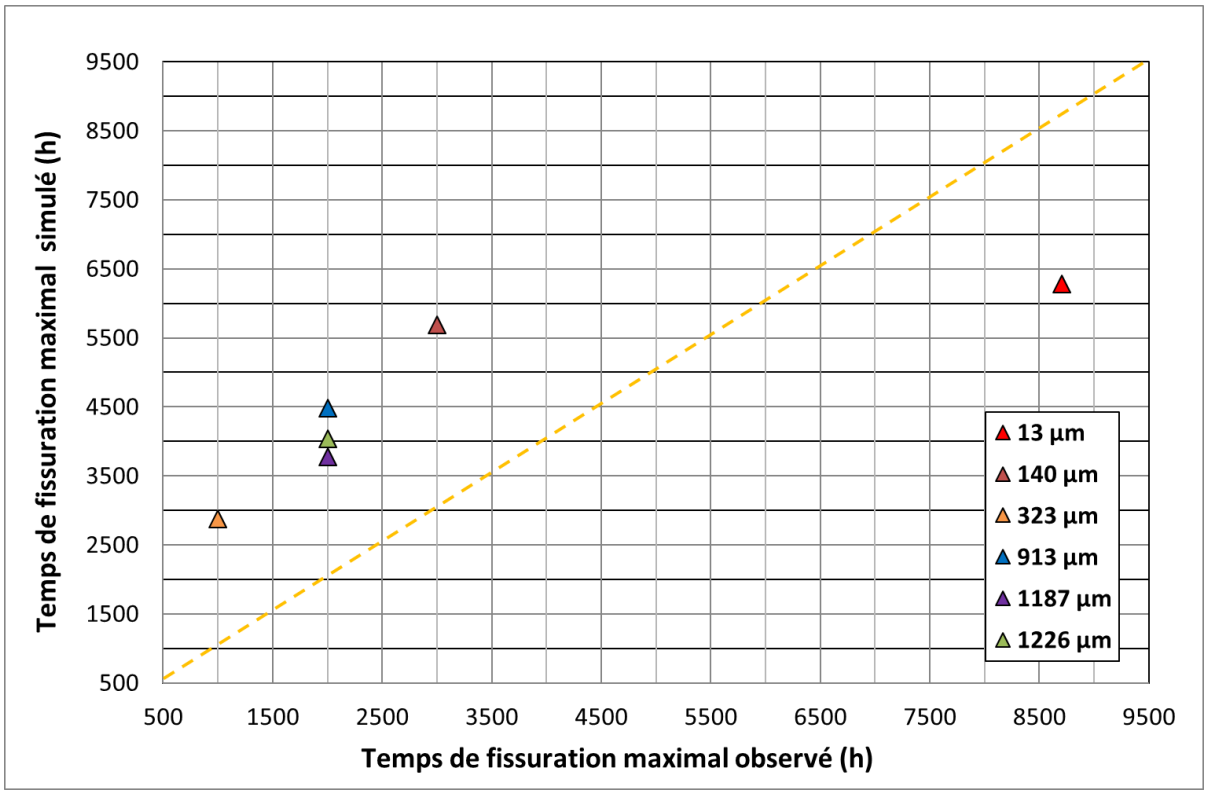


Figure 215 - Comparaison des temps de fissuration maximaux simulés et observés

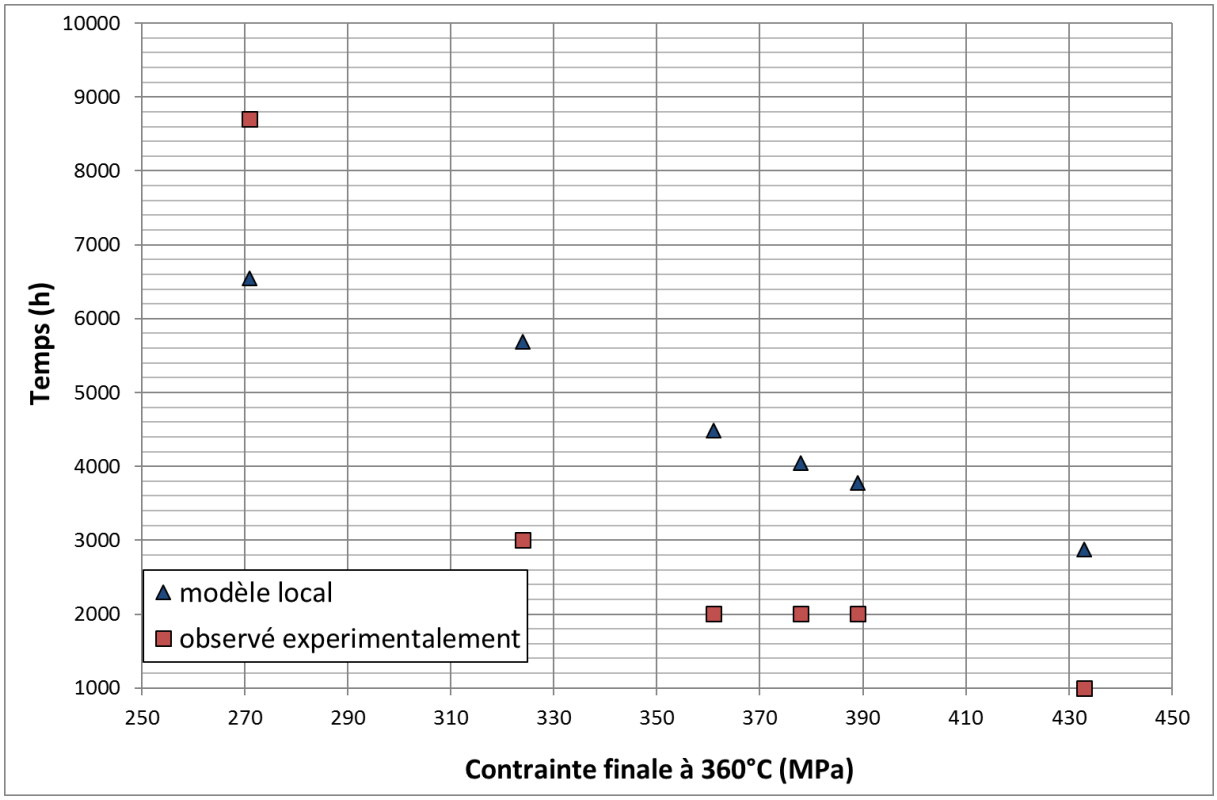


Figure 216 - Temps de fissuration maximaux simulés et observés en fonction de la contrainte macroscopique appliquée après la prise en compte de l'effet de la relaxation à 360°C

5. Apports du modèle local

Le modèle local décrit un scenario de fissuration en chaînant des étapes-clés : l'incubation, l'amorçage et la propagation des fissures avec passage d'un régime lent à un régime rapide. Ce modèle s'appuie sur des phénomènes physiques observés à l'échelle du joint de grains : oxydation intergranulaire, rupture de l'oxyde intergranulaire puis propagation de la fissure. Cependant, ce modèle est également statistique : la prévision du temps de fissuration est établie à partir de la simulation de 10 000 joints de grains où les carbures de chrome sont tirés aléatoirement en respectant le taux de couverture moyen des joints de grains mesuré expérimentalement. De la même manière, le niveau de contrainte vu par chaque joint de grains est tiré aléatoirement parmi une distribution gaussienne centrée sur la contrainte macroscopique appliquée.

L'étape d'incubation est simulée via une cinétique d'oxydation intergranulaire du matériau prenant en compte divers paramètres qui ont une influence sur la formation des pénétrations d'oxydes. Cette étape est considérée comme une étape-clé dans l'amorçage des fissures. Un critère d'amorçage des fissures a été défini par la donnée d'un couple profondeur/contrainte. Dans cette étape, le temps d'amorçage correspond au temps nécessaire pour que la pénétration d'oxyde intergranulaire atteigne une profondeur critique dans un joint de grains pour lequel la contrainte locale est supérieure à la contrainte critique. Le critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation déterminé dans le Chapitre 4, nous permet d'établir le critère d'amorçage (profondeur et contrainte critiques). Ce critère d'amorçage a été identifié à partir des observations expérimentales et par simulation. Ensuite, lorsque les fissures sont amorcées, leur vitesse de propagation suit une loi sigmoïde, loi qui permet de décrire le régime lent puis rapide ce qui traduit le passage des fissures courtes (quelques centaines de nanomètres de profondeur) à des fissures longues (profondeur supérieure à 1 µm). La détermination de la valeur de K a été ajustée à partir des calculs par éléments finis et reproduisant les essais de CSC réalisés sur des éprouvettes OCR [MAEGUCHI16].

A partir de l'intégration des différentes étapes de fissuration, le modèle permet de prévoir un temps de fissuration pour une profondeur de fissuration donnée. Malgré les écarts constatés entre simulations et observations, ce point constitue le grand apport du modèle local en comparaison au modèle des indices qui permet simplement de calculer un temps d'amorçage mais sans aucune notion de profondeur de fissure.

6. Voies d'amélioration du modèle local

Le modèle local décrit ici permet de coupler le temps de fissuration d'un matériau en alliage 600 à une profondeur de fissuration. Bien que ce modèle puisse être encore optimisé en considérant une base de données des essais de CSC plus large et en faisant varier les paramètres de la loi de propagation, il nous permet déjà de prendre en compte l'aspect non déterministe de la CSC.

Parmi les améliorations à effectuer sur la détermination de la cinétique d'oxydation intergranulaire, nous pouvons citer la prise en compte de l'effet de la contrainte/déformation sur l'oxydation et de la nature des joints de grains. Bien que l'étude de la nature des joints de grains sur l'oxydation intergranulaire ait été entreprise au cours de la thèse, son effet n'a pas été considéré dans le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire. L'étude de la nature des joints de grains a mis en évidence un effet défavorable des joints HAGB vis-à-vis de l'oxydation. Cette étude a également montré que les joints CSL, en particulier les joints Σ3, sont plus résistants à l'oxydation. De plus, un tirage aléatoire du taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome réalisé dans une distribution représentative du matériau étudié permettrait de mieux rendre compte de la microstructure réelle du matériau considéré.

Une amélioration pourrait être effectuée dans la détermination du critère de rupture. La contrainte critique a été estimée à partir de calculs par éléments finis réalisés sur un agrégat pollycristallin en pilotant en déformation. Pour ne pas sur-estimer les distributions des contraintes calculées, il serait préférable de piloter l'essai de traction en contrainte plutôt qu'en déformation.

Pour bien valider le modèle local, il est toutefois nécessaire de disposer d'une base de données expérimentales plus large pour chaque matériau. De plus, lorsqu'un chargement est appliqué à une

éprouvette et qu'ensuite elle est mise dans un milieu à haute température, les contraintes sont relaxées. Dans notre cas, nous avons utilisé une estimation de la relaxation des contraintes (estimée par DRX) sur des éprouvettes selles de cheval. Dans l'avenir, pour avoir une bonne estimation des contraintes relaxées sur des éprouvettes avec une géométrie complexe, elles devront être calculée par éléments finis en ajoutant l'effet d'une relaxation anisotherme.

Enfin, l'effet de l'hydrogène dissous est seulement considéré dans la modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire et non dans l'estimation de la vitesse de propagation des fissures. Or, des résultats expérimentaux montrent la dépendance de la vitesse de propagation des fissures avec l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et donc avec l'hydrogène dissous. Actuellement, EDF R&D dispose d'une loi sigmoïde de propagation des fissures dépendant de l'effet de l'hydrogène et associée au ΔEcP [COUVANT15A]. Les paramètres liés à la dépendance à l'hydrogène dissous sont intégrés aux paramètres proposés par Young [YOUNG05]. Young [YOUNG05] considère que le mécanisme de propagation de fissures peut dépendre de la fragilisation par l'hydrogène et peut être limité par un taux d'alimentation de l'hydrogène en pointe de fissure. Il propose une équation basée sur des paramètres mécaniques qui font intervenir le ΔEcP. Ces paramètres pourront être intégrés à la loi sigmoïde de l'alliage 600 afin d'améliorer le modèle local de la CSC.

7. Discussion

Le principal objectif de la thèse était de proposer un modèle alternatif au modèle existant (modèle des indices) en se basant sur des paramètres physiques locaux (associés aux joints de grains) et des conditions environnementales (température, ΔEcP) influençant la CSC. Ce modèle appelé modèle local de la CSC a été construit en chainant les différentes étapes de fissuration par CSC.

Cette discussion présentera un retour sur des observations en accord ou en contradiction avec la modélisation adoptée pour prévoir le temps de fissuration des matériaux en alliage 600.

7.1. Mécanisme de CSC prise en compte dans le modèle local de la CSC

Le développement du modèle local de la CSC consiste à proposer un scénario de dégradation et d'enchainer les différentes étapes du processus de fissuration telles que l'incubation des fissures via l'identification d'une cinétique d'oxydation intergranulaire, l'amorçage des fissures en établissant un critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation, et la propagation des fissures à deux régimes, donc suivant une dépendance au K de type sigmoïde. Ce modèle va permettre de couvrir aisément une large gamme de tailles de fissures allant de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres de profondeur.

Le mécanisme de CSC pris en compte est basé sur une oxydation sélective des joints de grains comme prérequis à l'amorçage de la CSC.

Ce scénario postule que lorsqu'un alliage à base nickel est soumis à un environnement simulant le milieu primaire des REP (Figure 217a), l'oxygène diffuse préférentiellement le long des joints de grains donnant lieu à la formation d'oxyde (Figure 217b). La profondeur de ces pénétrations dépendra des conditions d'essai, de la nature de joints de grains et de la précipitation intergranulaire. Ceci produit l'affaiblissement mécanique des joints des grains (diminution de la résistance à la rupture) par l'oxydation (Figure 217c).

L'amorçage des microfissures est donc a fortiori intergranulaire. Le temps d'amorçage est le temps minimal à rupture d'une population de joints de grains dont la répartition des phases (nominale et carbures de chrome) est tirée aléatoirement et dont la contrainte normale au joint de grains est également tirée aléatoirement dans une distribution gaussienne centrée sur la contrainte moyenne. La Figure 217 schématise le mécanisme d'oxydation pris en compte pour le modèle local de la CSC.

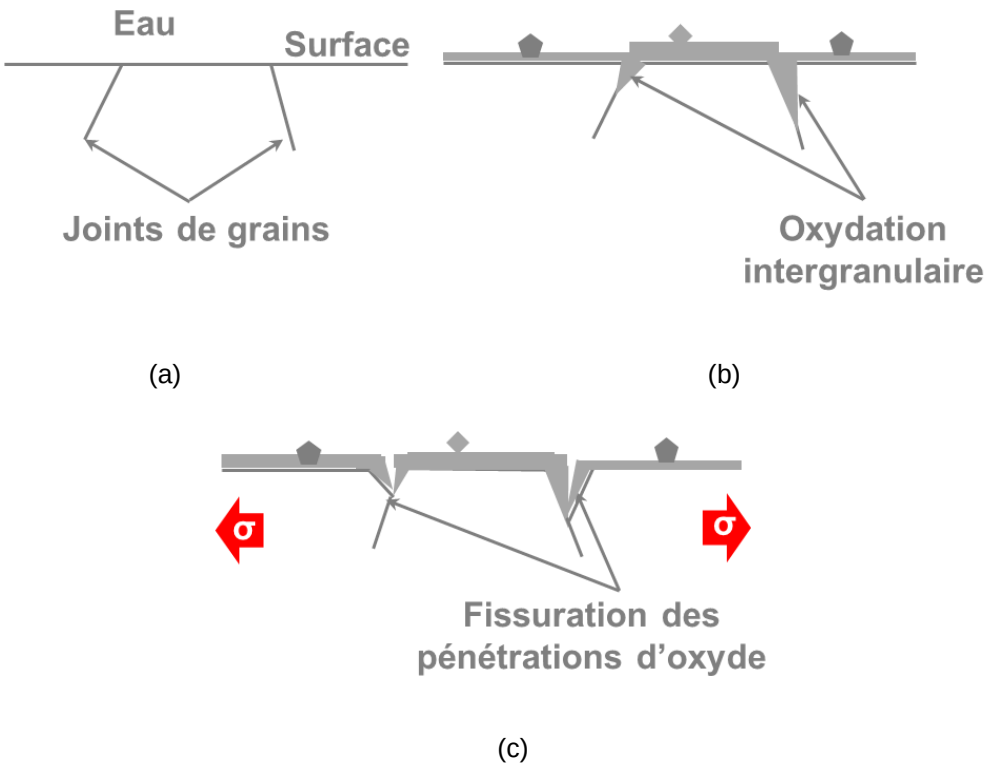


Figure 217 – Scénario d'amorçage de la CSC [WEHBI14]

Ce scénario d'amorçage intergranulaire est en accord avec les études de Rios [RIOS93], Abadie [ABADIE98] et Foct [FOCT99], qui ont constaté, à partir des essais de traction lente en milieu primaire, que les éprouvettes présentent des amorces de fissures aux joints de grains alors qu'aucune amorce intragranulaire n'est observée. Des études réalisées par Foct [FOCT99] sur des monocristaux et polycristaux en alliage 600 montrent d'ailleurs que l'amorçage est probablement impossible sur les monocristaux.

Divers mécanismes de la CSC ont été proposés dans la littérature. Seulement deux décrivent qualitativement les étapes d'amorçage et de propagation des fissures : le mécanisme d'oxydation interne [SCOTT93] basé sur la fragilisation des joints de grains par l'oxydation et le mécanisme de Magnin basé sur les interactions corrosion – plasticité localisée [MAGNIN96].

Le mécanisme d'oxydation interne présente comme étape clé de l'amorçage de la CSC la diffusion d'oxygène aux joints de grains. La fragilisation du joint de grains résulterait soit de la formation d'un oxyde intergranulaire, soit de la formation de bulles de gaz par oxydation du carbone dissous, soit de l'adsorption d'oxygène atomique dans le joint. Des pénétrations aux joints de grains ont été observées par plusieurs auteurs [PANTER02, DELABROUILLE04, DELEUME07, WEBHI14]. Par contre, à ce jour aucune bulle de gaz (due à l'oxydation du carbone) n'a été observée en avant de pointes de fissures [GENDRON98]. De plus, si le potentiel du milieu est très cathodique, l'oxydation interne et sélective est possible mais l'activité de l'oxygène est fortement réduite, ce qui réduit les concentrations d'oxygène qui pourraient diffuser vers les joints de grains ainsi que la quantité d'oxydes formés.

Pour sa part, le mécanisme de Magnin a été initialement conçu pour décrire la propagation intragranulaire. Il est basé sur les interactions entre corrosion et déformation localisée en fond de fissure et sur l'effet des lacunes et de l'hydrogène sur la plasticité [FOCT99].

Des travaux réalisés par Foct [FOCT99] n'ont pas permis d'écarter un effet de l'hydrogène absorbé sur la fragilisation des joints de grains. Il a constaté que pour une teneur en hydrogène dissous de 25 mL H_2/ kg de H_2O, il n'existe pas d'effet du potentiel cathodique sur l'amorçage même si une quantité importante d'hydrogène est produite en surface. Il suggère donc qu'une concentration seuil en hydrogène absorbé est nécessaire pour l'amorçage. Pour lui, deux origines peuvent être envisagées pour l'amorçage : une fragilisation des joints de grains par l'oxydation ou par l'hydrogène.

Pour sa part, Jambon [JAMBON12] considère qu'aux temps courts d'oxydation, l'hydrogène absorbé proviendrait principalement de la dissociation de la molécule d'eau au cours du processus de croissance de la couche d'oxyde. Morton [MORTON01], quant à lui, montre qu'aux temps longs d'oxydation, l'hydrogène absorbé dans le métal provient principalement de l'hydrogène gazeux en surpression dans l'eau.

Des études récentes réalisées par Hurley [HURLEY15] montrent que pendant le processus d'oxydation, l'hydrogène absorbé (à partir de l'hydrogène dissous ou par dissociation de l'eau) peut diffuser dans le métal. L'interaction entre l'hydrogène absorbé et l'alliage peut être ralentie par la diffusion de l'hydrogène dans les sites interstitiels du réseau cristallin et par le piégeage par des défauts locaux tels que dislocations et précipités. Ceci peut provoquer une accumulation de l'hydrogène dans le métal. Cette accumulation pourrait modifier les propriétés mécaniques du métal et contribuer à sa dégradation. Hurley a quantifié les paramètres intervenant dans le piégeage et dépiégeage de l'hydrogène par des précipités (carbures de chrome inter et intragranulaires) et les dislocations pour l'alliage 600.

Tous les auteurs cités précédemment [FOCT09, JAMBON12, MORTON01, HURLEY15] s'accordent sur le fait qu'il existe un lien fort entre l'oxydation et l'absorption de l'hydrogène dans le métal. Lorsque le film d'oxyde est rompu une absorption importante d'hydrogène peut avoir lieu en pointe de fissure.

Le mécanisme d'amorçage proposé dans le cadre du modèle local de la CSC est un mécanisme d'oxydation sélective aux joints de grains. Nous considérons que la phase fragile formée est continue contrairement au modèle de Scott [SCOTT93] qui considère une formation de nodules d'oxyde discontinus.

Lorsqu'un matériau est exposé au milieu primaire, une pénétration d'oxyde est observée aux joints de grains. La profondeur de pénétration dépend fortement des paramètres retenus dans le modèle d'oxydation intergranulaire tels que : la précipitation intergranulaire, la température et la teneur en hydrogène dissous. De plus, un argument favorable à l'utilisation de ce mécanisme local est le fait que lorsque le potentiel de l'alliage 600 devient inférieur au potentiel d'équilibre Ni/NiO, les joints de grains sont plus susceptibles de s'oxyder.

Lorsqu'une éprouvette en alliage 600 oxydée est soumise à une sollicitation mécanique, l'amorçage peut se produire par rupture de l'oxyde intergranulaire. Les paramètres qui ont une influence sur la rupture de la couche d'oxyde sont la profondeur de pénétration d'oxyde et la contrainte appliquée. Nous avons observé que les premières ouvertures de joints de grains ont lieu dès le début du domaine de déformation plastique. De plus, nous avons constaté que la fraction linéique des joints de grains rompus dépendait de la contrainte appliquée et de la nature des joints de grains. Dans notre cas, les premières ouvertures de joints de grains oxydés sont observées après 2,5% de déformation et pour une contrainte macroscopique applique de l'ordre de 520 MPa.

Des observations en coupe transverse des matériaux oxydés et sollicités mécaniquement montrent une gamme de profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires pour lesquelles un joint de grains est susceptible de fissurer. Des domaines de fissuration ont été déterminés en associant le niveau de contraintes aux joints de grains (identifiées à partir de calculs par éléments finis effectués sur un agrégat polycristallin) et la profondeur d'oxydation intergranulaire.

Une fois les amorces formées, la propagation des fissures se produit. Dans le mécanisme de la CSC, une fissure se propage par l'alternance des phases oxydation/fragilisation des joints de grains et par la rupture de l'oxyde. Cette rupture dépend du facteur d'intensité des contraintes. Le mécanisme local de CSC utilise une valeur de K_{ISCC} égale à 9 MPa√m pour la transition d'un régime lent à rapide de propagation des fissures. Cette valeur a été déterminée sur plusieurs coulées d'alliage 600 en milieu primaire sur des éprouvettes entaillées [SCOTT91]. Le K_{ISCC} serait défini comme la valeur minimale pour laquelle une fissure peut engendrer elle-même un état de contrainte nécessaire pour sa propagation [FOCT99]. Dans le modèle local de CSC, K_{ISCC} est le seuil correspondant à la transition d'un régime de propagation lente à un régime de propagation rapide. La valeur de profondeur de fissure pour laquelle cette transition est observée dépend de la contrainte. Le passage d'un régime de propagation lente à rapide a donc une forme sigmoïde. Cette loi dépend du facteur d'intensité des contraintes mais aussi de la température via l'énergie d'activation et de la teneur en hydrogène dissous.

Nous avons observé que la nature de joints de grains a une influence sur l'oxydation. Cet effet n'est pas pris en compte dans le scénario de la CSC. De plus, la diffusion intergranulaire est plus facile dans des joints des grains généraux [PRIESTER89] ce qui favoriserait une diffusion de l'oxygène

dans ce type de joints de grains.

Un paramètre qui n'est pas pris en compte dans la globalité du scénario de fissuration est l'influence d'une couche écrouie en surface. Divers auteurs [BOURSIER95, CASSAGNE91] ont constaté que la couche écrouie facilitait l'amorçage des fissures du fait de l'existence de contraintes résiduelles en surface. En effet, la couche écrouie de surface multiplie par 5 la vitesse de propagation lente [BOURSIER95]. Cette augmentation de la vitesse de propagation peut permettre aux fissures les plus longues d'atteindre le K_{ISCC} et de dégrader plus rapidement le matériau. De plus, dans une première approche, l'effet de la teneur en hydrogène dissous n'est pas pris en compte dans la propagation des fissures. Foct [FOCT99] a constaté qu'après la rupture du film d'oxyde, la cinétique de repassivation diminuait lorsque la teneur en hydrogène augmentait.

Pour la phase d'incubation et d'amorçage des fissures, il serait important de quantifier l'effet de la contrainte sur l'oxydation et d'inclure l'effet de la nature des joints de grains et de l'hydrogène absorbé dans le modèle. Pour la phase de propagation des fissures, des améliorations peuvent être effectuées en considérant l'effet de l'écrouissage et la teneur en hydrogène sur la propagation de fissures. Récemment, une loi sigmoïde de propagation des fissures intégrant l'effet de la teneur en hydrogène dissous a été calibrée par EDF en prenant en compte des paramètres identifiées par Young [YOUNG05].

7.2. Modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire

L'oxydation intergranulaire étant considérée comme un facteur clé dans la formation des fissures de CSC, un modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 a été identifié en découplant l'effet des paramètres influençant la CSC tels que ceux liés au matériau et au milieu. Deux phases ont été définies dans le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire : une phase correspondant au joint de grains avec une composition nominale et une phase associée à la présence des carbures de chrome.

La phase « carbures de chrome » a une cinétique d'oxydation plus lente que la phase « nominale en chrome ». Laghoutaris [LAGHOUTARIS09] a réalisé des calculs thermodynamiques montrant d'une part que les carbures $Cr_{23}C_6$ peuvent être plus facilement oxydés que les carbures de type Cr_7C_3. De plus, Laghoutaris a montré à partir d'analyses par nano-SIMS réalisées sur des plaquettes avec une forte précipitation intergranulaire, que les carbures s'oxydent et freinent la progression de l'oxyde le long du joint de grains. Cette observation est en accord avec nos résultats. Nous avons constaté que lorsque la pénétration intergranulaire d'oxyde atteint un carbure de chrome, de l'oxyde Cr_2O_3 est formé autour du carbure. De plus, à partir des essais d'oxydation de longue durée, nous avons constaté que lorsque des carbures de chrome sont présents à la surface de l'alliage, la profondeur des pénétrations d'oxyde à l'interface métal/carbure est inférieure à celles des pénétrations d'oxyde observées dans des joints de grains sans présence de carbures.

Des observations réalisées par Sahlaoui [SAHLAOUI02] montrent que la formation des carbures $Cr_{23}C_6$ peut conduire à la formation de zones appauvries en chrome ce qui pourrait augmenter la sensibilité à la CSC. De plus, Tang [TANG13] a observé que les carbures $C_{23}C_6$ sont préférentiellement formés dans les joints de grains généraux. Dans notre étude, aucune zone appauvrie en chrome n'a été constatée près des carbures de chrome.

De plus, Garriga-Majo [GARRIGA-MAJO93] propose, sur la base d'observations réalisées par MET, que les carbures de chrome facilitent l'émission des dislocations ce qui rend plus difficile la rupture des joints de grains. Ce phénomène pourrait provoquer une relaxation des contraintes dans le joint et ralentir la fissuration intergranulaire [BRUEMMER88].

Au vu de ces résultats, il est important de réaliser d'autres essais pour identifier le rôle des carbures de chrome sur la résistance à l'oxydation. En particulier, il conviendra d'étudier la stabilité des carbures lorsque le front de pénétration d'oxyde intergranulaire est en contact avec ces derniers. De plus, afin de bien identifier la cinétique d'oxydation de la phase « carbures de chrome », des microstructures modèles avec une précipitation quasi-continue de carbures de chrome intergranulaires (et sans formation de zones appauvries en chrome) doivent être testées.

Le modèle d'oxydation a été identifié sans prendre en compte l'effet de la contrainte sur la croissance

de l'oxyde intergranulaire. En effet, dans un processus de CSC, l'oxydation se produit sous contrainte. Des études ont été réalisées sur des aciers inoxydables écrouis et mis en tension dans un milieu simulant le milieu primaire pendant 1500 h à 360°C. Ces études montrent qu'un pré-écrouissage favorise l'oxydation le long des joints des grains et des bandes de glissement du fait d'une diffusion de l'oxygène accélérée par la présence de dislocations. De plus, la contrainte appliquée lors de l'essai amplifie l'effet de l'écrouissage et accélère la cinétique d'oxydation. A partir de ces essais, Lozano-Perez [LOZANO12] a constaté que les pénétrations d'oxyde, les plus profondes sont observées à l'intersection de bandes de glissement (sur des matériaux non pré-écrouis et mis en tension en milieu primaire) et le long des joints de grains (pour les matériaux écrouis et mis en tension en milieu primaire). De plus, une étude récente réalisée par Wehbi [WEHBI14] sur des soudures en alliage 182, montre que lorsque la déformation est homogène de part et d'autre d'un joint des grains, aucun effet accélérateur de la déformation n'est observé sur la cinétique d'oxydation. Par contre, la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires augmente d'un facteur 2 au niveau des joints de grains qui présentent une forte hétérogénéité de déformation entre grains. Ces observations suggèrent que la concentration des contraintes associée à des incompatibilités de déformation aux joints de grains peut promouvoir l'oxydation intergranulaire. Une étude plus récente réalisée par Poulain [POULAIN15] sur une plaquette en alliage 600 mise en compression dans une cellule de charge dans la chambre d'un ToF-SIMS à 300°C sous une atmosphère oxygénée, montre que la vitesse de croissance de la couche d'oxyde de surface observée sur l'alliage 600 serait trois fois supérieure à celle observée sur un matériau sans contrainte imposée. L'action de la contrainte se traduirait également par la formation de pénétrations d'oxyde ou tout du moins, d'une couche d'oxyde discontinue, sous cette couche de surface. Ces études montrent que contrainte et/ou déformation plastique ont une influence sur l'oxydation en surface et sur l'oxydation intergranulaire.

Dans le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire, nous avons fait le choix d'utiliser une loi de type logarithmique pour rendre compte de la cinétique de chacune des phases. Ce choix repose sur la cinétique de croissance des couches d'oxyde duplex en milieu aqueux proposée par MacDonald [MACDONALD99] qui permet de transcrire l'état stationnaire. Elle permet de décrire une vitesse de croissance des oxydes très rapide aux premiers instants puis plus faible aux temps longs.

Pour modéliser l'effet des paramètres liés à la microstructure et au milieu, le type de loi retenu doit rendre compte des résultats expérimentaux. Seyeux [SEYEUX09] a comparé des modèles de croissance des couches d'oxyde sur les données de cinétique d'oxydation en surface obtenues sur l'alliage 600. Il a constaté qu'une loi parabolique (Modèle de Cabrera-Mott) et une loi logarithmique (Modèle des défauts ponctuels de MacDonald) reproduisent bien les données expérimentales aux temps courts d'oxydation et les coefficients ajustés ont des valeurs physiquement acceptables. Dans le cas, d'une loi parabolique, les coefficients sont du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion du chrome dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 dans l'eau à 300°C.

Par contre, pour des temps longs d'oxydation, la loi parabolique reproduit moins bien les données expérimentales, car elle tend à sur estimer l'épaisseur des couches d'oxyde. Les travaux de Seyeux [SEYEUX09] concluent qu'une loi de type logarithmique permet de mieux décrire l'ensemble des données expérimentales. Bien que la loi logarithmique décrive bien la croissance des oxydes en surface, nous avons utilisé le même type de loi pour décrire l'oxydation intergranulaire.

La Figure 218 présente l'ensemble des données expérimentales des profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire à 320°C/325°C ainsi que les meilleurs ajustements obtenus en utilisant une loi logarithmique et parabolique. Sur la Figure 218, nous pouvons constater que l'ajustement logarithmique et parabolique peuvent reproduire convenablement les données expérimentales d'oxydation jusqu'à un temps de 100 h. Pour des temps plus longs (t = 1000 h), une loi logarithmique décrit mieux la dispersion des résultats. Ceci suggère que les lois applicables en surface sont également valables aux joints de grains. Toutefois, des essais d'oxydation avec des durées plus longues seraient nécessaires pour valider ces résultats.

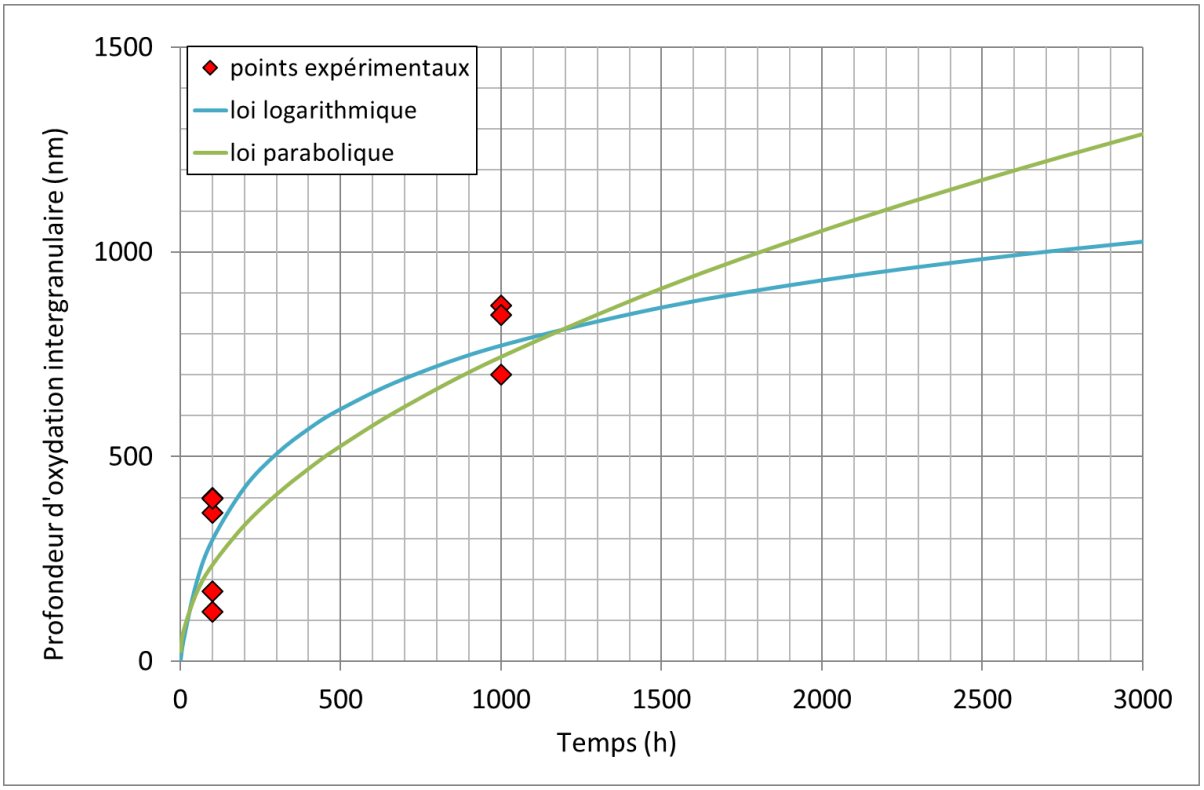


Figure 218 - Ajustement parabolique et logarithmique des données expérimentales de cinétique d'oxydation intergranulaire

7.3. Limites du modèle local

Le modèle local de CSC développé au cours de la thèse permet d'enchainer les étapes d'amorçage et de propagation des fissures. Chaque étape du modèle s'appuie sur des mécanismes physiques observés à l'échelle du joint de grains.

Des choix de comportements et des hypothèses simplificatrices ont été réalisés pour les différentes étapes du modèle tels que les choix d'une loi d'oxydation, d'une cinétique d'oxydation des carbures de chrome plus lente par rapport à la phase nominale, d'un critère de rupture résultant d'un couplage profondeur/contrainte locale et le choix d'une loi sigmoïde pour le passage d'un régime de propagation lent à rapide. Le choix de la loi d'oxydation et l'hypothèse d'une cinétique d'oxydation lente dans la phase carbure de chrome a été détaillé dans la Section 7.2 de cette discussion.

A l'heure actuelle, la détermination du critère de rupture de joints affaiblis par l'oxydation présentée dans le Chapitre 4 Section 3 dépend de la bonne détection des premières ouvertures des joints de grains au MEB lors d'essai de traction in-situ et de la bonne prévision des contraintes intergranulaires.

La contrainte de rupture des joints de grains oxydés a été étudiée par différentes auteurs. Des études réalisées par EDF [COUVANT11] montrent que les contraintes à rupture déterminées à partir des essais de traction dans un MEB à 20°C restent très proches pour des matériaux présentant différentes sensibilités à la CSC. Par exemple, pour un matériau avec un GBC de 15 %, la contrainte à rupture des joints de grains oxydés est de 980 MPa et pour un matériau avec un GBC de 60%, la contrainte à rupture est de 924 MPa. Ceci suggère que la rupture de l'oxyde est indépendante de la microstructure du matériau. L'effet de la microstructure (précipitation) sera donc important pour prévoir la cinétique d'oxydation mais pas vis-à-vis du critère de rupture. Les résultats de cette thèse montrent que la contrainte à rupture déterminée lors des essais in situ à 360°C sur des matériaux ayant des GBC différents est de l'ordre de 825MPa (déterminée pour un matériau avec GBC de 15%).

Fuji [FUJI11] a réalisé des essais de traction in situ dans un FIB (Focused Ion Beam) sur des

échantillons oxydés en milieu primaire. Il a constaté que la contrainte à rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation est d'environ 180 MPa pour un matériau oxydé pendant 1500 h et 300 MPa pour un matériau oxydé pendant 2700 h, tandis que pour un joint de grains non oxydé, la contrainte à rupture peut atteindre un niveau de contrainte supérieur à 1000 MPa. De plus, la rupture du joint de grains se fait à l'interface métal/oxyde. Pour sa part, Dohr [DOHR15] a déterminé la contrainte à rupture des joints de grains oxydés sur le même matériau (U589) et pour les mêmes conditions d'oxydation utilisées au cours de la thèse. A partir des essais mécaniques effectués sur des micro-échantillons préparés au FIB et des calculs par éléments finis, Dohr a déterminé que la contrainte à rupture des joints de grains (sans l'influence de la couche épaisse d'oxyde formée en surface) est comprise entre 300 et 500 MPa.

La contrainte à rupture déterminée au cours de la thèse est de 825 MPa pour ce même matériau. En comparaison avec les travaux de Dohr, notre contrainte à rupture est presque deux fois plus importante. Même si Dohr a identifié la contrainte à rupture sur un matériau avec la surface oxydée décapée, ses essais sont réalisés à température ambiante. La différence entre les contraintes à rupture évalués sur ce même matériau peut être due au mode de sollicitation utilisé. La contrainte à rupture déterminé au cours de la thèse a été évaluée à partir d'un essai de traction dans un MEB et à partir de l'observation d'environ 40 joints de grains oxydés. Au contraire, Dohr a utilisé la technique des cantilevers pour provoquer la fissure d'un seul joint de grains sur lequel une contrainte à rupture a été estimé par simulation numérique. Le critère à rupture estimé au cours de la thèse a une approche statistique alors que celui estimé par Dohr est estimé à partir d'un seul joint de grains.

Le critère de rupture établi dans la thèse peut être remis en question car il ne prend compte qu'une seule profondeur d'oxydation associée à une seule contrainte locale. Nous avons constaté à partir des observations expérimentales réalisées en coupe transverse des éprouvettes, qu'il existe une multiplicité de couples profondeur/contrainte pouvant conduire à la fissuration. De plus, des observations en coupe transverse des échantillons montrent que la probabilité d'observer un joint de grains fissuré augmente lorsque la profondeur d'oxydation intergranulaire augmente (Figure 219). Par conséquent, dans la démarche adoptée pour la détermination de la contrainte à rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation, la contrainte critique de rupture diminue lorsque la profondeur d'oxydation augmente [COUVANT15]. Nous avons déterminé que pour une profondeur d'oxydation comprise entre 300 à 600 nm, la contrainte à rupture était égale à 825 MPa. A partir de la Figure 219, une fraction cumulée des joints de grains fissurés de 20% atteint une profondeur d'oxydation de 1 µm tandis qu'une fraction cumulée de 100% atteint 2,7 µm. Ceci suggère que la ténacité des joints de grains pourrait être plus pertinent pour prévoir l'amorçage.

Une perspective d'amélioration du modèle local consisterait à définir une plage de valeurs de ténacité à partir des couples contrainte/profondeur d'oxydation observés sur les joints de grains fissurés. Ensuite, l'amorçage aurait lieu lorsque la profondeur d'oxydation atteindrait une valeur définie par la ténacité et la contrainte locale.

Un autre point à améliorer dans le modèle local de CSC concerne la pertinence des valeurs des paramètres décrivant la cinétique de propagation lente. A l'heure actuelle ces paramètres (α, A_0 et n) sont identifiés manuellement à partir de la base de données des essais de CSC. Pour sa part, Wehbi [WEHBI14] a constaté une augmentation du temps de fissuration prévu lorsque la valeur de n diminuait et la valeur de α augmentait. La propagation lente des fissures n'est pas bien connue, donc des efforts doivent être faits pour réaliser des essais à faibles valeurs de K sur l'alliage 600.

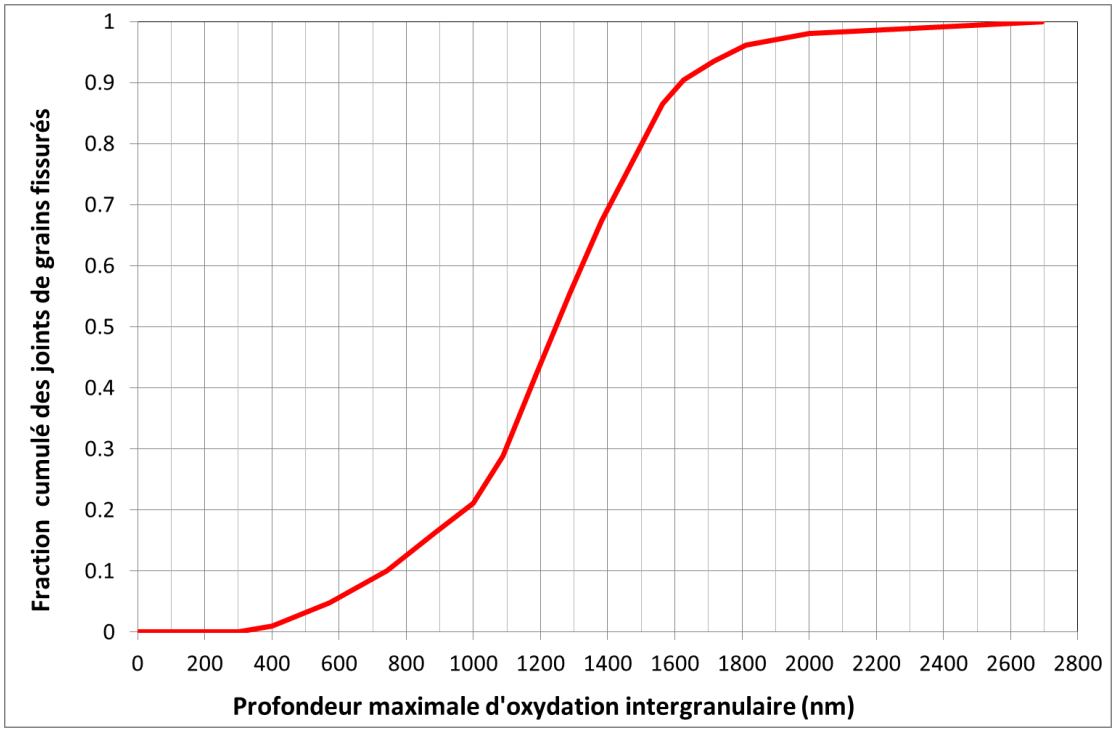


Figure 219 – Corrélation entre la fraction des joints de grains fissurés et la profondeur maximale d'oxydation intergranulaire observée en coupe transverse après essais de traction in situ au MEB à 360°C du matériau U589 oxydé en milieu primaire à 20 mLH_2/kg $H_2$0 pendant 1000 h

7.4. Comparaison entre le modèle local et le modèle des indices

Actuellement, l'évaluation du temps d'amorçage de la CSC repose sur le modèle des indices. Ce modèle prend en compte l'effet de la contrainte macroscopique (mais les relaxations anisotherme et isotherme sont généralement très mal prises en compte), la température et le matériau. L'indice matériau est identifié à partir des essais de CSC mais l'expérience montre que sa valeur dépend fortement de la géométrie de l'éprouvette et du chemin de chargement mécanique appliqué. Le modèle des indices est un modèle qui doit être utilisé en deux fois pour déterminer le temps à fissuration des matériaux. La première fois, il est utilisé pour identifier l'indice matériau à partir du temps à fissuration obtenu sur une série d'essais de laboratoire. Ensuite, il est utilisé pour évaluer le temps à fissuration à partir d'un indice matériau moyen. Le critère d'amorçage est défini comme le temps nécessaire pour atteindre une profondeur arbitraire de fissuration imposée à 100 µm. Bien que le critère d'amorçage ne soit pas défini, l'énergie d'activation utilisée pour le modèle des indices est d'environ 185 kJ.mol^{-1} soit l'énergie d'activation identifiée pour l'amorçage.

Le grand avantage du modèle des indices est d'être opérationnel. Il permet de classer les matériaux par rapport à leur sensibilité à la CSC.

Dans cette partie, nous allons confronter le modèle local au modèle des indices en tenant compte des résultats obtenus lors des essais de CSC au cours de la thèse. Les indices matériau et contrainte à utiliser seront alors identifiés à partir des essais de CSC sur des éprouvettes OCR. La démarche d'identification des indices pour le modèle empirique est détaillée dans l'Annexe E – Modèle des indices.

De plus, dans l'Annexe E - Section 2, nous avons déterminé le temps de fissuration en utilisant l'indice matériau déterminé dans le passé sur le même matériau utilisé lors de la thèse (im=0,36) et l'indice

matériau ajusté à partir des essais de CSC sur les éprouvettes OCR (im=0,14). Cette comparaison nous a permis de constater que l'utilisation d'un indice matériau ajusté sur un type diffèrent d'éprouvettes de CSC peut entrainer une surestimation du temps à l'amorçage sur des éprouvettes OCR. Un facteur multiplicateur de 3,3 sur le temps de fissuration observé expérimentalement (Figure 234) est constaté. Le fait d'avoir identifié des indices matériaux avec une meilleure évaluation de la contrainte nous permet certainement de mieux prévoir le temps à l'amorçage (Figure 234). Compte-tenu qu'une bonne détermination de l'indice matériau est indispensable pour une bonne maitrise du temps de fissuration, le modèle des indices est difficile à utiliser car il faudra compter avec les bons indices matériaux associés à la géométrie des éprouvettes testées. Ceci est un des points faibles du modèle des indices : la connaissance de l'indice matériau, ce qui rend difficile une extrapolation des sensibilités à la CSC à partir de ce modèle.

Maintenant, si nous faisons une comparaison entre le temps moyen de fissuration simulé par le modèle local et celui obtenu par le modèle des indices sans ajustement des paramètres, à savoir en utilisant im=0,36 (Figure 220), nous constatons que le temps de fissuration estimé par le modèle des indices et par le modèle local tendent à être supérieurs aux temps observés expérimentalement. Pour un temps observé de 8700 h, le temps moyen de fissuration calculé par le modèle des indices est presque 3 fois supérieur au temps observé. Au contraire, dans le modèle local, pour ce même cas, le temps de fissuration moyen simulé est 0,7 fois inférieur au temps observé.

Le modèle local semble mieux reproduire les temps de fissuration observés par rapport au modèle des indices. L'écart entre le temps obtenu par le modèle des indices et celui obtenu par le modèle local varie entre 2422 h et 18715 h.

Alors qu'une bonne détermination de l'indice matériau dépend fortement de la géométrie des éprouvettes testées, le modèle local ne fait pas intervenir cette notion de géométrie des éprouvettes et aucun paramètre n'en dépend. De plus, l'identification de l'indice matériau n'est pas simple, tant il dépend de la relaxation des contraintes au cours du temps et de la géométrie de l'éprouvette (donc probablement de la concentration des contraintes dans l'éprouvette).

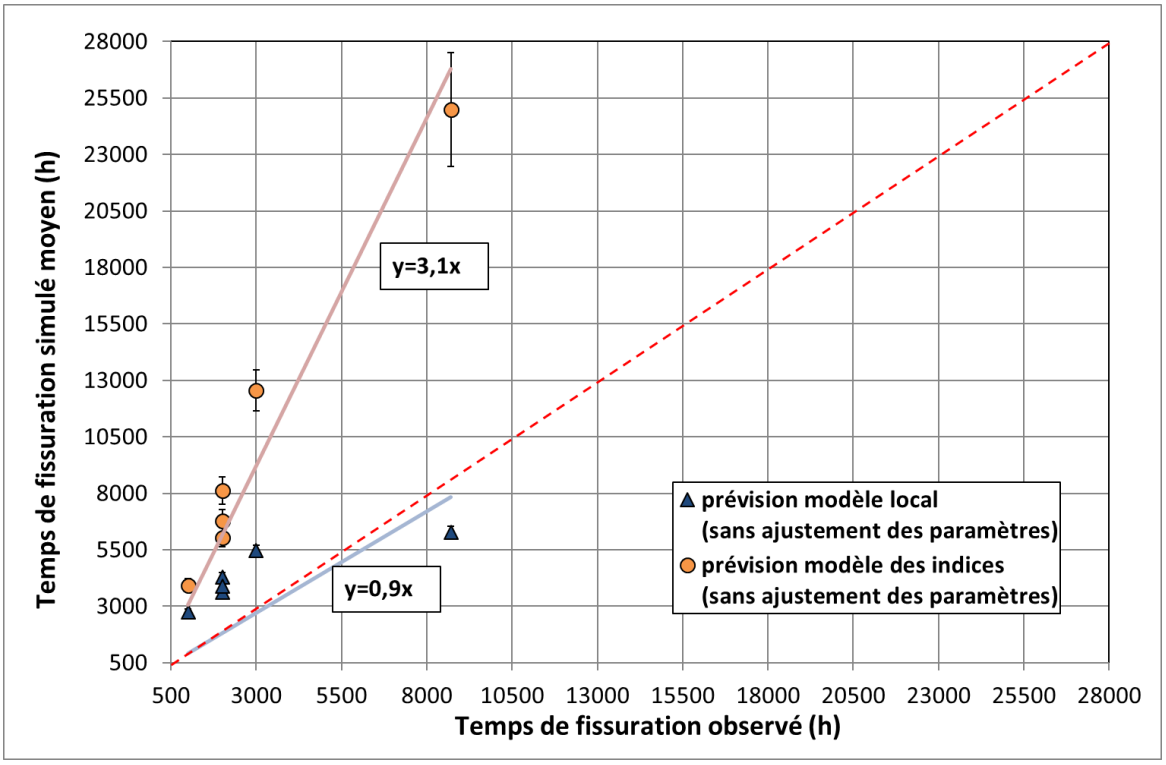


Figure 220 – Comparaison des temps de fissuration obtenus par le modèle local et par le modèle des indices

Les profondeurs de fissuration observées en coupe transverse des OCR varient entre 10 µm et 1,2 mm (pour le matériau B369) pour des temps de fissuration variant entre 1000 h et 8705 h.

Nous avons constaté que lorsque nous utilisons la valeur de im déterminée dans le passé (im = 0,36) pour le matériau B369, le temps de fissuration calculé est 3 fois plus long que le temps de fissuration observé expérimentalement. Cet écart entre les temps de fissuration peut être dû à des paramètres que ne sont pas pris en compte par le modèle des indices tels que la déformation plastique et les contraintes résiduelles existantes en surface des éprouvettes avant le chargement. Un autre paramètre qui n'est pas pris en compte dans le modèle concerne la relaxation des contraintes due à la montée en température (relaxation anisotherme) et au maintien de la température d'essai en milieu primaire (relaxation isotherme). Pour quantifier la contribution de ces paramètres, d'une part, il serait nécessaire de modéliser l'état de surface des éprouvettes avant le chargement des éprouvettes et d'autre part, de mieux modéliser le comportement mécanique de l'alliage 600 pour calculer la contrainte relaxée finale. De plus, les contraintes appliquées au matériau ont été déterminées par calcul par éléments finis en considérant le cycle de chargement imposé. Même si l'effet de chargement macroscopique a été pris en compte, la concentration des contraintes aux joints de grains n'a pas été explicitement calculée (impossible à l'échelle d'une éprouvette). Dans le passé, des études réalisés par Couvant à partir des calculs par éléments finis sur un agrégat d'acier inoxydable ont montré que la concentration des contraintes aux joints de grains augmentait lorsque le trajet de déformation était complexe, ce qui favorise la propagation des fissures le long des joints affaiblis par l'oxydation [COUVANT11]. Donc, pour bien prévoir le temps de fissuration des composants, une approche locale devrait être développée pour mieux appréhender ce phénomène.

A partir des essais de CSC réalisés au cours de la thèse sur des éprouvettes OCR, nous avons constaté que l'indice matériau dépendait fortement du type d'éprouvette utilisé. Ceci affaiblit la prédictibilité du modèle et montre qu'une extrapolation des sensibilités à la CSC sera difficile en utilisant ce modèle.

Dans le modèle des indices le critère d'amorçage est défini comme le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissure imposée et égale à 100 µm alors que le modèle local permet de prédire le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissure donnée. Ceci est le principal apport du modèle local en comparaison du modèle des indices : prévoir un temps de fissuration pour une profondeur de fissuration donnée et relier les différentes étapes de fissuration. La Figure 221 représente le critère d'amorçage utilisé par le modèle des indices confronté à la représentation schématique du modèle local.

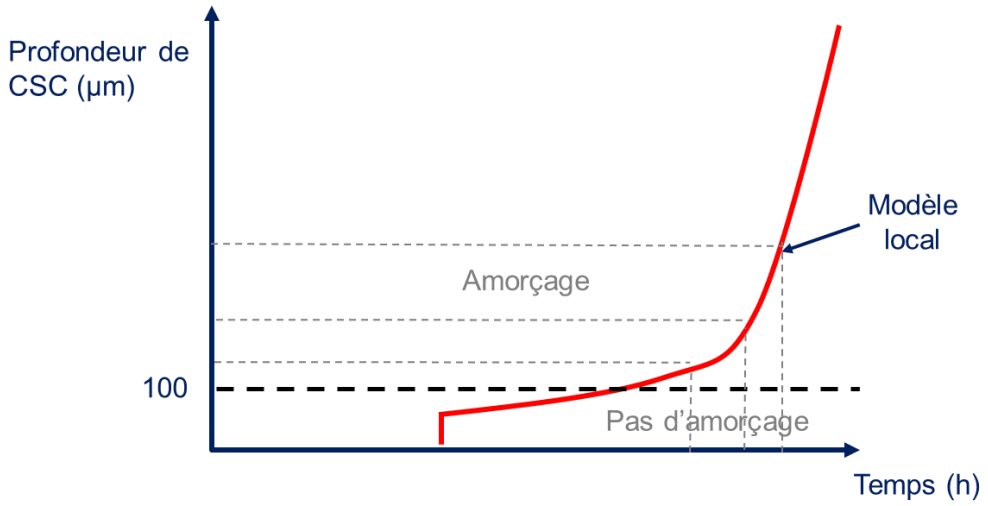


Figure 221 – Représentation schématique du modèle des indices et du modèle local

Conclusion finale et perspectives

L'objectif principal de la thèse était de développer un modèle local d'amorçage de la CSC alternatif au modèle existant, le modèle des indices. Le modèle des indices est un modèle déterministe qui intègre des effets liés à la microstructure, à la température et à la contrainte macroscopique et qui permet principalement de classer les matériaux en fonction de leur sensibilité à la CSC. Le modèle local s'appui, quant à lui, d'avantage sur des mécanismes physiques identifiés ainsi que sur des propriétés « locales » du matériau, du chargement mécanique et du milieu (température, potentiel électrochimique). De plus, il enchaine les différents scenarios de fissuration tels que l'incubation, l'amorçage et la propagation des fissures.

L'étape d'incubation correspond à l'étape d'oxydation des joints de grains. Pour la prendre en compte dans le modèle, il est nécessaire de déterminer une cinétique d'oxydation intergranulaire. Pour cela, des observations en coupe transverse au MEB et MET ont été réalisées sur des échantillons oxydés. Elles nous ont permis de montrer que la présence des carbures de chrome aux joints de grains ralentissait la cinétique d'oxydation. Pour sa part, la teneur en hydrogène dissous a un effet sur l'écart au potentiel à l'équilibre Ni/NiO (ΔEcP). Des observations réalisées en faisant varier la teneur en hydrogène dissous et à température constante, montrent qu'une augmentation du ΔEcP réduit la cinétique d'oxydation observée aux joints. A l'inverse, pour une teneur en hydrogène constante, la température a un fort effet sur la profondeur d'oxydation : des pénétrations intergranulaires deux fois plus profondes (en moyenne et maximales) sont constatées lorsque la température passe de 290°C à 320°C et de 320°C à 360°C. Une énergie d'activation pour la cinétique d'oxydation intergranulaire a été estimée égale à 139000 $J.mol^{-1}$.

Un modèle d'oxydation intergranulaire pour l'alliage 600 a été développé en se basant sur des résultats obtenus lors des essais d'oxydation. Ce modèle prend en compte la précipitation intergranulaire, de la teneur en hydrogène dissous et la température sur la cinétique d'oxydation intergranulaire. Il sera considéré comme la phase d'incubation de la CSC (point de départ du modèle de CSC). Ce modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire nous permet de présenter l'évolution des profondeurs d'oxydation à partir des tirages aléatoires réalisés pendant la simulation. L'effet de l'hydrogène dissous a été intégré au modèle via le ΔEcP. Les pénétrations d'oxyde les plus importantes sont observées pour les ΔEcP négatifs, ce qui traduit bien les résultats expérimentaux obtenus. De plus, le modèle inclut une dépendance à la température via l'énergie d'activation. La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation estimée pour l'amorçage (180000 $J.mol^{-1}$) et très proche de l'énergie d'activation pour la propagation (130000 $J.mol^{-1}$).

Des améliorations au modèle de cinétique d'oxydation ont été proposées. La base de données doit être enrichie afin d'obtenir une bonne identification des paramètres de départ et des matériaux modèles devraient être utilisés pour la détermination des cinétiques dans le cas de joints de grains présentant une teneur nominale en chrome. Il serait également nécessaire de mieux connaitre la cinétique d'oxydation des carbures de chrome en utilisant des matériaux modèles avec carbures de chrome quasi-continus (sans la formation des zones appauvries en chrome). De plus, dans un même matériau, les joints de grains ne présentaient pas tous le même GBC. Il serait donc important de pouvoir intégrer cette variabilité du GBC dans le tirage aléatoire des carbures de chrome intergranulaires dans une distribution représentative du matériau étudié. De plus, pour bien prévoir le temps d'oxydation d'un matériau, il serait nécessaire d'améliorer le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire en prenant en compte des paramètres liés à la sollicitation mécanique. Dans ce but, il serait nécessaire de réaliser des essais d'oxydation sur un milieu simulant le milieu primaire en imposant une contrainte sur le matériau lors de l'essai. Par contre, la contribution de l'effet de la contrainte et de la déformation sur l'oxydation devra être bien quantifiée à l'aide d'une loi élastoplastique.

Une analyse en coupe transverse des éprouvettes oxydées puis sollicitées en traction sous MEB couplée à des simulations par calculs par éléments finis sur un agrégat polycristallin représentatif du matériau, nous a permis d'identifier un critère de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation. Ce critère de rupture résulte d'un couplage profondeur/contrainte locale critique. Lorsque les pénétrations d'oxydes sont formées aux joints de grains, les fissures seront amorcées si et seulement si la profondeur d'oxydation intergranulaire et la contrainte locale sont respectivement supérieures à 300 nm et 825 MPa. Ce critère de rupture constitue l'étape d'amorçage dans le modèle local de la

CSC. L'étape d'amorçage dans le modèle local de la CSC est définie comme un processus physique et non comme un seuil de détection. Cette étape d'amorçage pourrait être améliorée en considérant un critère de ténacité des joints de grains ce qui ferait gagner en temps de calcul et permettrait enfin de réaliser des simulations à l'échelle du composant.

Au cours de la thèse, après l'observation de 90 joints de grains oxydés, il a été constaté que 65% des joints de grains présentaient une fissuration à l'interface métal/oxyde contre 35% qui présentaient une fissuration passant au sein de l'oxyde. Le modèle d'oxydation interne suppose que la fissure se propage au sein de l'oxyde et non à l'interface métal/oxyde. Les observations de divers auteurs [DUGDALE13, FUJI11, DOHR15, STRATULAT16] ne montrent pas d'accord sur le chemin de rupture des joints de grains affaiblis par l'oxydation. Alors que Dugdale, Fuji et Dohr ont observé un chemin de fissuration à l'interface métal/oxyde, Stratulat a observé que la fissuration avait lieu au sein de l'oxyde.

Finalement, le passage d'un régime lent à un régime rapide de propagation des fissures par CSC est intégré via une loi sigmoïde alors que dans le modèle des indices, la notion d'extension des fissures était implicite. Le principal apport de ce modèle est de prévoir le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissuration donnée sans prendre en compte la géométrie de l'éprouvette car chaque étape du modèle est basée sur des mécanismes physiques. Par contre, les paramètres de la loi de propagation ont été déterminés manuellement. Cette identification des paramètres dispose à l'heure actuelle que de peu de données expérimentales pertinentes pour valider d'une manière robuste tous les paramètres. Dans l'avenir des essais de propagation lente devraient être réalisés pour bien maitriser l'effet des paramètres pour des faibles valeurs de K.

Une comparaison des résultats fournis par le modèle local et le modèle des indices montre que le modèle local est plus fidèle aux observations expérimentales. Des améliorations du modèle des indices pourraient être réalisées en ajoutant de nouveaux termes dans le modèle tels que l'effet du chemin de déformation et l'effet de l'hydrogène dissous sur l'amorçage. Il est su qu'un chargement compression-traction ou complexe favorise les incompatibilités de déformations aux joints de grains et augmente la vitesse de propagation [COUVANT11]. Pour sa part, un indice hydrogène devrait permettre de reproduire la sensibilité à l'amorçage par CSC observée en laboratoire : constatation d'une augmentation du temps à l'amorçage lorsque la teneur en hydrogène dissous diminue [RIOS93]. Le modèle des indices pourrait être représenté comme suit :

$$T_f = \frac{10000}{i_m \times i_T \times i_\sigma \times i_\beta \times i_H} \qquad \text{Équation 51}$$

Où i_β représente l'indice lié au chemin de déformation et i_H associé à l'effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'amorçage.

Couvant [COUVANT15A] propose de prendre en compte l'indice hydrogène comme suit :

$$i_H = \frac{20}{f(\Delta EcP) \times g(\Delta EcP)}$$

$$f(\Delta EcP) = (\Delta EcP + 90)^{0.7}$$

$$g(\Delta EcP) = 20 + 7 \times 10^{-5} \times exp(-0.2 \times \Delta EcP)$$

$$\Delta EcP = 4.3 \times 10^{-5} T \times Ln\left(\frac{DH}{DH_{Ni/NiO}}\right)$$

$$DH_{Ni/NiO} = 2 \times 10^{-6} \exp(0.0256T)$$

Où ΔEcP dépend de la température (en K) et de la teneur en hydrogène dissous d'essai et à l'équilibre Ni/NiO (mlH_2/kg H_2O).

La Figure 222 représente l'évolution du temps à l'amorçage de l'alliage 600 qui peut être prise en compte pour déterminer l'indice hydrogène. La courbe en rouge est le meilleur ajustement prenant en compte les paramètres de l'indice hydrogène.

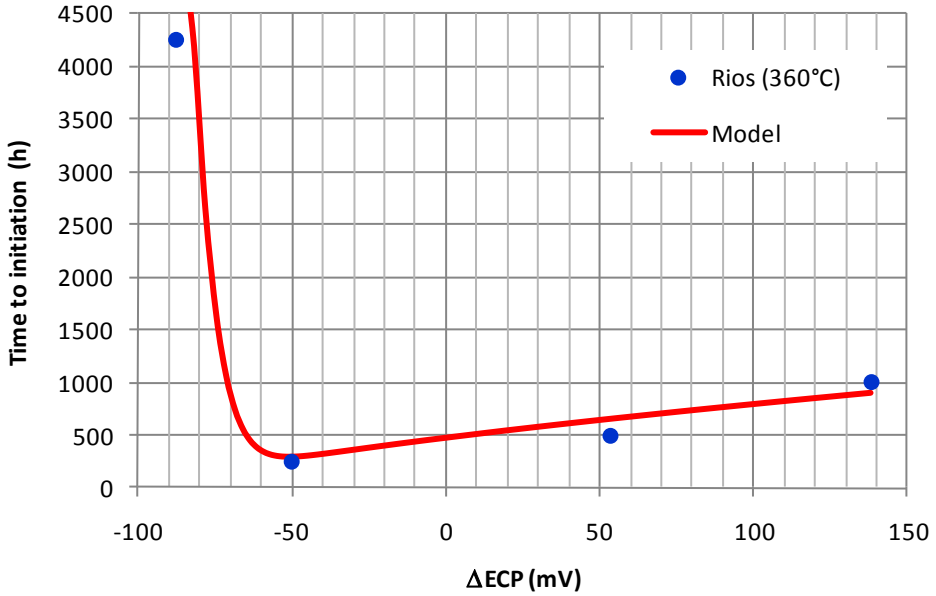


Figure 222 – Evolution du temps à l'amorçage sur l'alliage 600 à 360°C. Les points en bleu représentent les données déterminées par Rios [RIOS93] et la courbe en rouge est le meilleur ajustement des données expérimentales en utilisant les paramètres identifiés par Couvant [COUVANT14]

Références bibliographiques

[ABADIE98] P. ABADIE, “Fissuration par corrosion sous contrainte de l’alliage 600 dans l’eau à haute température : contribution d’une approche phénoménologique à la compréhension des mécanismes”, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.

[ANDRESEN97] P. ANDRESEN, T. ANGELIU, M. POLLICK, “Repassivation and crack propagation of Alloy 600 in 288°C water ”, Corrosion, 53, 1997.

[AGUILAR07] A. AGUILAR, J.L. ALBARRAN, H.F. LOPEZ, L. MARTINEZ, “Microstructural response on the cracking resistance of alloy 600”, Materials letters, 2007, p. 274-277.

[ALEXANDREANU05] B. ALEXANDREANU, O.K. CHOPRA, W.J. SHACK, “The effect of grain orientation on the cracking behavior of Alloy182 in PWR environment”, Twelve International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ed. T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson, 2005, p.579-587.

[BAMFORD97] V.H. BAMFORD, J.P. FOSTER, “Crack growth and microstructural characterization of alloy 600 PWR vessel head penetration materials”, EPRI rapport TR-109136, 1997, p. 271.

[BANDY84] R. BANDY, D. Van ROOYEN, “Stress Corrosion Cracking of Inconel 600 in high temperature water – An update”, Corrosion, 40, Août 1984, p. 425-430.

[BANDY85] R. BANDY, D. VAN ROOYEN, “Mechanisms of stress corrosion cracking and intergranular attack in alloy 600 in high temperature caustic and pure water”, Journal Materials for Energy Systems, 7, 1985, p.237-245.

[BENHAMOU08] C. BENHAMOU, C. AMZALLAG, “Use of Monte-Carlo methodology to predict stress corrosion initiation time of alloy 600 PWR component”, in: Workshop on detection, avoidance, mechanisms, modelling and prediction of SCC initiation in water-cooled nuclear reactor plants, Beaune, 2008.

[BOUDOT92] R. BOUDOT, “Méthode d’évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu primaire REP de pièces métalliques de nickel”, note EDF H-T40/NEQ 1554D, 1992.

[BOURSIER93] J.M. BOURSIER, “Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages Fer-Nickel-Chrome en milieu primaire de réacteur à eau sous pression”, Thèse, Université Bordeaux I, 1993.

[BOURSIER95] J.M. BOURSIER, D. DESJARDINS, F. VAILLANT, “The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature primary water”, Corrosion Science, 37, 1995, p.493-508.

[BRUEMMER88] S. M. BRUEMMER, L. A. CHARLOT, C. H. HENAGGER, “Microstructure and microdeformation effects on IGSCC of alloy 600 steam generator tubing”, Corrosion, 44, 1988, p.782-788.

[BRUEMMER94] S. M. BRUEMMER, G. S. WAS, “Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light-water-reactor systems”, Journal of Nuclear Materials, 216, 1994, p.348-363.

[BUISINE94] D. BUISINE, P. LEBEC, J.P. MASSOUD, “Caractérisation métallurgique et résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire de matériaux d’adaptateurs et de traversées de fond de cuve en alliage 600”, Point des essais en mars 1994, note EDF R&D HT-44/94/006/A, 1994.

[CARON00] D. CARON, “Influence de l’hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression”, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

[CARRETTE02] F. CARRETTE, “Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée”, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.

[CASSAGNE91] T. CASSAGNE, A. GELPI, “Crack growth rate measurements on Alloy 600 steam generator tubing in steam and primary water”, in: Fifth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, American nuclear society, Monterrey 1991, p.518-524.

[CASSAGNE92] T.B. CASSAGNE, P. COMBRADE, M.A. FOUCAULT, A. GELPI “The influence of mechanical and environmental parameters on the crack growth behavior of alloy 600 in PWR primary water”, in: 12 th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr ’92, Espoo (Finlande),1992.

[CASSAGNE93] T. CASSAGNE, A. GELPI, “Crack growth rate measurements on Alloy 600 steam generator tubing in primary and hydrogenated AVT water”, in: Sixth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, ed. R.E. Gold, E.P. Simonen, San Diego, 1993, p. 679-685.

[CASSAGNE97] T. CASSAGNE, T. FLEURY, B. VAILLANT, F. DE BOUVIER, O. COMBRADE “An update on the influence of hydrogen on the PWSCC of nickel base alloys in high temperature water”, in: Eight International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Amelia Island Plantation, Florida, 1997, p. 307-315.

[COUVANT09] T. COUVANT, “Vitesse de propagation par corrosion sous contrainte dans l’alliage 600 laminé exposé au milieu primaire des REP”, Note EDF H-T29-2008-03515-FR, 2009.

[COUVANT09A] T. COUVANT, F. VAILLANT, O. DE BOUVIER, D. DEFORGE, “Effect of a high Li chemistry on Alloy 600 PWSCC susceptibility”, in: Fourteenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Virginia Beach, August 2009, p.295-305.

[COUVANT10] T. COUVANT, S. MILOUDI, F. VAILLANT, D. DEFORGE, Y. THEBAULT, “PWSCC of steam generator divider plates in alloy 600: coupling field characterizations with R&D studies”, in: International symposium FONTEVRAUD 7, Avignon, 26-30 septembre, 2010.

[COUVANT10A] T. COUVANT, T. KAZUYA, C. COSSANGE, “Susceptibility to IGSCC of alloy 600 rolled basrs for BMIs-interim progress report”, Note EDF, 2010.

[COUVANT10B] T. COUVANT, T. M. PROIX, G. ILEVBARE, P. ROY, “Effect of crystal plasticity on IGSCC susceptibility of Ni-base alloys and austenitic stainless steels”, in: Quantitative Micro-Nano (QMN) approach to predicting SCC of Fe-Cr-Ni Alloys, Idaho, 2010.

[COUVANT11] T. COUVANT, L. LEGRAS, T. GHYS, P. GAMBIER, N. HUIN, G. ILEVBARE, “Strain path effect on IGSCC initiation and oxidation of alloy 182 exposed to PWR primary water”, in: Fifteenth International Conference on Environmental Degradation, ed J.T. Busby, G. Ilevbare, P.L. Andresen, Wiley-TMS, 2011.

[COUVANT12] T. COUVANT, L. LEGRAS, T. GHYS, “Interaction between strain localization and SCC in austenitic alloys exposed to PWR primary environment – Final report”, rapport technique EDF R&D, 2012.

[COUVANT13] T. COUVANT, A. BESCOND, “Effect of a pollution of the primary loop by anionic resins, on the SCC susceptibility of alloy 600 and AISI 304L”, note EDF H-T29-2008-02372-FR, 2008.

[COUVANT14] T. COUVANT, M. WEHBI, J. CABALLERO, “Hydrogen effect on SCC kinetics”, in: Workshop on the effect of hydrogen on SCC, Material Ageing Institute, Moret-sur-Loing, France, mai 2014.

[COUVANT15] T. COUVANT, M. WEHBI, C. DUHAMEL, J. CREPIN, R. MUNIER, “Development of a ‘local’ model to predict IGSCC: preliminary calibration of parameters for nickel alloys exposed to primary water”, in: Seventeenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Ottawa, aout 2015, p. 20

[COUVANT15A] T. COUVANT, Note EDF en cours, 2015.

[CRAWFORD92] 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, 23A, 1992, p.1195-1206.

[CUNAT00] P.-J. CUNAT, “Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion”, Technique de l’ingénieur, M 4541, 2000.

[DE CURIERES08] I. DE CURIERES, M.-C. MEUNIER, “Prediction of PWR initiation in steam generator alloy 600 tubes by the Index Model : comparison between model and experience”, in : Workshop on detection, avoidance, mechanisms, modelling and prediction of SCC initiation in water-cooled nuclear reactor plants, Beaune, 2008.

[DEFORGE10] D. DEFORGE, L. DUISABEAU, S. MILOUDI, Y. THEBAULT, T. COUVANT, F. VAILLANT, E. LEMAIRE, “Learnings from EDF investigations on SG divider plates and vessel head nozzles. Evidence of prior deformation effect on stress corrosion cracking”, in: International symposium Fontevraud 7, Avignon, 26-30 septembre 2010, p. 14.

[DELABROUILLE04] F. DELABROUILLE, “Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d’alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu”, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[DELEUME07] J. DELEUME, “Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l’amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l’alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression”, Thèse, Institute National Polytechnique de Toulouse, 2007.

[DESJARDINS90] D. DESJARDINS, R. OLTRA, “Introduction à la corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes”, in : Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes, Les éditions de physique, 1990.

[DOHR15] J. DOHR, E. TARLETON, D. E.J. ARMSTRONG, T. COUVANT, S. LOZANO-PEREZ, “Recent insights in the deformation and fracture of oxidized grain boundaries in austenitic alloys: a synergistic experimental and finite element study”, in: Seventeenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 9-13 aout 2015, Ottawa.

[DOZAKI10] K. DOZAKI, D. AKUTAGAWA, N. NAGATA, H. TAKIGUCHI, K. NORRING, “Effects of dissolved hydrogen content in PWR primary water on PWSCC initiation property”, E-Journal of Advance Maintenance, 2, 2010, p. 65-76.

[DUGDALE13] H. DUGDALE, D. E. J. ARMSTRONG, E. TARLETON, S. G. ROBERTS, S. LOZANO-PEREZ, “How oxidized grain boundaries fail”, Acta Materialia, 61, 2013, p. 4707-4713.

[ECONOMY87] G. ECONOMY, R.J. JACKO, J.A. BEGLEY, F.W. PEMENT, “Influence of hydrogen partial pressure on the IGSCC behavior of alloy 600 tubing in 360°C water or 400°C steam”, in: Corrosion’87, San Francisco 1987.

[EPRI02] “Materials Reliability Program (MRP) Crack growth rates of evaluating primary water stress corrosion cracking (PWSCC) of thick-wall alloy 600 materials”, Final report, November 2002.

[EPRI14] “Program on Innovative Technology: Experimental study of the influence of dissolved hydrogen content on damage processes prior to crack initiation in Alloy 600 in PWR Primary Water”, Final report, December 2014, p. 128.

[EPRI90] EPRI (Electronic Power Research Institute), “Alloy 690 for Steam Generator Tubing Applications”, Final Report ,1990.

[FOCT99] F. FOCT, “Mécanismes de corrosion sous contrainte de l’alliage 600 polycristallin et monocristallin en milieu primaire : rôle de l’hydrogène”, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

[FOSTER95] J. FOSTER, W. BAMFORD, R. PATHANIA, “Initial results of Alloy 600 crack growth rate testing in a PWR environment”, in: Seventh International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, ed. G. Airey, P. Andresen, J. Brown, Breckenridge, 1995.

[FOURNIER11] L. FOURNIER, O. CALONNE, P. COMBRADE, P. SCOTT, P. CHOU, R. PATHANIA, “Grain boundary oxidation and embrittlement prior to crack initiation in alloy 600 in PWR primary water”, in: Fifteen International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Colorado Springs, 2011, p. 25-39.

[FUJI11] K. FUJI, T. MIURA, H. NISHIOKA, K. FUKUYA, “Degradation of grain boundary strength by oxidation in alloy 600”, in: Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Colorado Spring, 2011.

[GARDEY98] S. GARDEY, “Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes”, Thèse, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 1998.

[GARRIGA-MAJO93] D. GARRIGA-MAJO, “Etude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieu aqueux de l’alliage 600 (NC15Fe) ”, Thèse, Université de Paris-Sud, 1983.

[GENDRON98] T. S. GENDRON, P. SCOTT, S. M. BRUEMMER, L. E. THOMAS, “Internal oxidation as a mechanism for steam generator tube degradation”, in: Third International Steam Generator and Heat Exchanger Conference, Canadian Nuclear Society, Toronto, 1998, p. 389-403.

[GOMES94] D. GOMES BRICENO, J. LAPENA, F. BLASQUEZ, “Crack growth rates in vessel head penetration materials”, in: International Symposium on the Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors, Fontevraud, 12-16 Sep 1994, p. 209-214.

[GRAS91] J.M. GRAS, J.C. VAN DUYSEN, D. NOEL, D. CROUZET, “La corrosion sous contrainte de l’alliage 600 dans l’eau”, Note H-T40-1990-01684-FR, 1991.

[HALL01] M. M. HALL, D. M. SYMONS, “Hydrogen assisted fracture model for low potential stress corrosion cracking of Ni-Cr-Fe Alloys”, in: Chemistry and Electrochemistry of Stress Corrosion Cracking, Ed. R. H. Jones, TMS, 2001, P. 447-466.

[HERBELIN09] A. HERBELIN, T. COUVANT, L. LEGRAS, D. DELAFOSSE, “Oxidation of austenitic stainless stainless steels in PWR primary water”, in: European Corrosion Congress Eurocorr, Nice, 2009, p. 17.

[HOANG98] P. H. HOANG, A. GANGADHARAN, S. C. RAMALINGAM, “Primary water stress corrosion cracking inspection ranking scheme for alloy 600 components”, Nuclear Engineering and Design,181, 1998, p. 209-219.

[HUGUENIN12] 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, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

[HURLEY15] C. HURLEY, “Kinetic study of hydrogen-material interactions in nickel base alloy 600 and stainless steel 316L through coupled experimental and numerical analysis”, Thèse, Institute National Polytechnique de Toulouse, 2015.

[HWANG13] S. SIK HWANG, Y. SOO LIMM, S. WOO KIM, D. JIN KIM, H. PYO KIM, “Role of grain boundary carbides in cracking behavior of Ni Base alloys”, Nuclear Materials Research Division, 2013, p. 73-80.

[JACKO91] R. JACKO, G. ECONOMY, F. PEMENT, “The influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking of alloy 600 at PWR steam generator operating temperatures”, in: Proceedings of the fifth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - water reactors, 1991, p. 613-620.

[JAMBON12] F. JAMBON**,** “Mécanismes d’absorption d’hydrogène et interactions hydrogène – défauts : Implications en corrosion sous contrainte des alliages à base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée”, Thèse, Université d’Evry Val d’Essonne, 2012.

[KUNTOFF] S. KUNTOFF, http://www.helfirez.de/web/referate/inhalte/Physik_Energie.htm

[LATOURTE14] F. LATOURTE, “Loi de comportement de l’Alliage 600”, Présentation du projet CORIOLIS, Moret-sur-Loing, 2014.

[LAGHOUTARIS09] 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, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.

[LEHONG96] S. LEHONG, “Evaluation des contraintes résiduelles de fabrication sur des maquettes de traverses de fond de cuve”, Note EDF R&D HT-44/96/027/B, 1996.

[LEHONG98] S. LE HONG, “Modélisation de l’amorçage de la fissuration sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire REP”, Note EDF H-T40-1998-0447-FR.

[LEHONG98A] S. LEHONG, “Caractérisation métallurgique et résistance à la corrosion sous contrainte des alliages 182 et 82 en milieu primaire des REP – Synthèse des connaissances en 1998”, Note EDF, 1998.

[LEONARD10] F. LEONARD, “Study of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature high pressure water”, Thesis, University of Manchester, 2010.

[LINDSAY14] J. LINDSAY “Stress corrosion cracking and internal oxidation of Alloy 600 in high temperature hydrogenated steam water”, Thesis, University of Manchester, 2014.

[LIU95] H. LIU, M. GAO, D. HARLOW, R. WEI, “Grain boundary character and carbide size and spatial distribution in ternary nickel alloy”, Scripta Metallurgical and Materialia, 32, 1995, p. 1807-1812.

[LORHO14] N. LORHO, “Stress corrosion cracking susceptibility in Alloy 600 with different strain histories”, Thesis, University of Manchester, 2014.

[LOUCIF13] A. LOUCIF, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS, “Semiconducting behavior and bandgap energies of oxide films grown on alloy 600 under PWR simulated primary water conditions with different dissolved hydrogen contents”, Journal of Nuclear Materials, 443, 2013, p. 222-229.

[LOZANO12] 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, p. 78-85.

[MACDONALD11] D.D. MACDONALD, “The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects”, Electrochimica Acta, 56, 2011, p. 1761-1772.

[MACDONALD99] D.D. MACDONALD, “The key to our metals-based civilization”, Pure Applied Chemistry, 71,1999, p. 951-978.

[MACHET04] 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, p. 3957-3964.

[MAEGUCHI16] T. MAEGUCHI, Note EDF en cours de préparation.

[MAGNIN96] T. MAGNIN, A. CHAMBREUIL, B. BAYLE, “The corrosion – enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys”, Acta Materialia, 44, 1996, p. 1457-1470.

[MARCHETTI07] L. MARCHETTI-SILLANS, “Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes”, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne, 2007.

[MARTIN-CABANAS15] B. MARTIN,-CABANAS, Note EDF, 2015.

[McINTYRE79] N. S. McINTYRE, D. G. ZETARUK, D. OWEN, “X-ray photoelectron studies of the aqueous oxidation of Inconel-600 alloy”, Journal Electrochemical. Society, 126, Mai 1979, p. 750-760.

[MILOUDI09] “Dossier Zone Inconel – Expertise des Cloisons des GV1&2 déposés de Chinon B1 – Caractérisation des matériaux d'Attente de Plaque et Plaque de Partition – Caractérisation de l'endommagement”, note EDF CEIDRE n°EDLMEM090761, 2009.

[MITHIEUX97] J.D. MITHIEUX, “Influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des REP”, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.

[MOLANDER08] A. MOLANDER et al., “Comparison of PWSCC initiation crack growth data for alloy 600”, in: Water Chemistry of Nuclear Reactor System, Berlin, 2008.

[MONCHECOURT11] “CNPE de GOLFECH – Tranche 2, Synthèse de caractérisation télévisuelle d’indications relevées sur la plaque de partition côté branche chaude du GV 2 (GV n°200)”, note EDF CEIDRE EDIAT110606, 2011.

[MORTON01] D.S. MORTON, S.A. ATTANASIO et G.A. YOUNG, “Primary water SCC understanding and characterization through fundamental testing in the vicinity of the Nickel/Nickel Oxide phase transition”, in: Tenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Nevada, 2001

[MOULIN79] P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, “Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l’alliage Ni-Cr 80/20”, Acta Metallurgica, 27, 1979, p. 1431-1443.

[NAKAGAWA03] T. NAKAGAWA, N. TOTSUKA, T. TERACHI, N. NAKAJIMA, “Influence of dissolved hydrogen on oxide film and PWSCC of Alloy 600 in PWR primary water”, Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 2003, p. 39-43.

[NickelInstitute01] Nickel Institute, 'The nickel advantage', Février 2001. http://www.nickelinstitute.org/Standard_Items/~/link.aspx

[NORMAND04] B. NORMAND, N. PEBERE, C. RICHARD, M. WERY, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.

[NORRING88] D. NORRING, J. ENGSTROM, P. NORBERG, "Intergranular stress corrosion cracking in steam testing of Alloy 690 and Alloy 600 tubes", in: Thirst International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Pennsylvania, 1998.

[NORRING90] K. NORRING, B. ROSBORG, J. ENGSTROM, J. SVENSON, "Influence of LiOH and H2 on primary side IGSCC of alloy 600 steam generator tubes", in: International Symposium of Fontevraud II, SFEN, Paris, 1990.

[PANTER02] J. PANTER, "Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de REP. Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage", Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.

[PANTER06] J. PANTER, B. VIGUIER, J.-M. CLOUE, 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, p. 213-221.

[PAY87] S.M. PAY, M. P. McINTYRE, 'Influence of grain boundary microstructure on susceptibility pf Alloy 600 to intergranular attack and stress corrosion cracking", Corrosion, 44, 1988, p. 314-319.

[POTTER61] E.C.POTTER, G.M.W. MANN, "Oxidation of mild steel in high-temperature aqueous systems", in : 1st International Congress of Metallic Corrosion, Butterworth-London, 1961, p. 417-426.

[POULAIN15] T. COUVANT, C. POULAIN, A. SEYEUX, C. DUHAMEL, P. MARCUS, J. CREPIN, "Effet d'une contrainte sur l'oxydation : mise au point d'un dispositif d'oxydation sous contrainte et d'une méthodologie", Note EDF, 2015.

[PRIESTER89] L. PRIESTER, "Geometrical speciality and special properties of grain boundaries", Revue Physique Appliquée, 24, 1989, p. 419-438.

[PROIX11] J-M. PROIX, Code_Aster : Comportements non linéaires. U4.51.11, 2011.

[RADETZY94] S. RADETZKY, C. BENHAMOU, "Caractérisation métallurgique de traversées en alliage 600", Note FRAMATOME.

[REBAK91] R. REBAK, A. McILREE, Z. SZKLARZHA-SMIALOWSKA, "Effects of ph and stress intensity on crack growth rate in Alloy 600 in lithiated + borated water at high temperatures", in: Fifth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Monterrey 1991, American nuclear society, p. 511-517.

[RIOS93] R. RIOS, "Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600(NC15Fe) dans l'eau à haute température", Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1993.

[SAHLAOUI02] H. SAHLAOUI, H. SIDHOM, J. PHILIBERT, "Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys", Acta Materialia, 50, 2002, p. 1383-1392.

[SCENINI06] F. SCENINI, "The effect of surface preparation on the oxidation and SCC behavior of alloy 600 and 690 in hydrogenated steam", University of Manchester, 2006.

[SCOTT11, COMBRADE11, FORD11] Environmentally – assisted degradation of nickel-base alloys in LWRs, Advanced Nuclear Technology International, 2011.

[SCOTT01] P.M. SCOTT, C. BENHAMOU, "An overview of recent observations and interpretations of IGSCC in nickel base alloys in PWR primary water", in: Tenth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Lake Tahoe-Nevada, 2011.

[SCOTT04] P.M. SCOTT, "An overview of materials degradation by stress corrosion in PWRs", in: Eurocorr 2004, Nice, 12-16 septembre 2004, p. 18.

[SCOTT07] P.M. SCOTT, "An overview of materials degradation by stress corrosion in PWRs", in: Corrossion Issues in Light Water Reactors: Stress Corrosion Cracking, ed. D. Féron, J.M. Olive,

Woodhead pub, 2007, p. 3-24.

[SCOTT91] P. M. SCOTT, “An analysis of primary water stress corrosion cracking in PWR steam generator”, in: Proceedings NEA/CSNI-UNIPEDE specialist meeting on operating experience with steam generators, Bruxelles, 16-20 sept 1991, 1991, p. 442-457.

[SCOTT93] P. SCOTT, M. LE CALVAR, “Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water”, in: Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, 1-5 aout 1993, p. 657-667.

[SCOTT96] P. SCOTT, “Stress corrosion crack growth of nickel alloys in PWR primary coolant”, AEA Technology report 1205, 1996.

[SCOTT99] P. M. SCOTT, “An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWRs”, in: Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ed. P. Ford, S. Bruemmer, G.S. Was, 1999, p. 3-12.

[SENNOUR08] M. SENNOUR, L. MARCHETTI, S. PERRIN, R. MOLINS, M. PIJOLAT, O. RAQUET, “Characterization of the oxide films formed at the surface of Ni-base alloys in pressurized water reactors primary coolant by transmission electron microscopy”, Materials Science Forums, 595– 598, 2008, p. 539-547.

[SEYEUX09] A. SEYEUX, P. MARCUS, “Etude bibliographique des données expérimentales de cinétique de croissance des couches d’oxyde sur les alliages inoxydables inconels 600 et 690 dans l’eau à haute température et test des principaux modèles de croissance”, Rapport ENSCP(LPCS)-EDF(MMC), 2009.

[SMC-027] Special Metals Corporation, 2008 (Sept08), publication number SMC-027. www.specialmetals.com

[SOUSTELLE98] C. SOUSTELLE, P. COMBRADE, M. FOUCAULT, “A parametric study of PWSCC of Alloy 600 i primary water”, Eurocorr, 1998.

[SOUSTELLE99] C. SOUSTELLE, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI, T. MAGNIN, “PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects”, in: Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, ed. S. Bruemmer, P. Ford, G. Was, 1999, p. 105-114.

[STAEHLE09] R.W. STAEHLE, Z. FANG, “Comments on a proposed mechanism of internal oxidation for alloy 600 as applied to low potential SCC”, in: Ninth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, ed. S. Bruemmer, P. Ford, G. Was, 1999, p. 69-78.

[STRATULAT16] A. STRATULAT, D. E. J. ARMSTRONG, S. G. ROBERTS, “Micro-mechanical measurement of fracture behaviour of individual grain boundaries in Ni alloy 600 exposed to a pressurized water reactor environment”, Corrosion Science, 104, 2016, p. 9-16.

[SUI97] G. SUI, J. M. TITCHMARSH, G.B. HEYS, J. CONGLETON, “Stress corrosion cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in hydrogen/steam at 380°C”, Corrosion Science, 39, 1997, p. 565-587.

[TAN06] L. TAN, K. SRIDHARAN, T.R. ALLEN, “The effect of grain boundary engineering on the oxidation behavior of INCOLOY alloy 800H in supercritical water”, Journal Nuclear Materials, 346, 2006, p. 263-271.

[TANG13] B. TANG, L. JIANG, R. HU, Q. LI, “Correlation between grain boundary misorientation and $M_{23}C_6$ precipitation behaviors in wrought Ni-based superalloys”, Materials Characterization, 78, 2013, p. 144-150.

[TERACHI03] T. TERACHI, N. TOTSUKA, T. YAMADA, T. NAKAGAWA, H. DEGUCHI, M. HORIUCHI, M. OSHITANI, “Influence of dissolved hydrogen on structure of oxide film on alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactor”, Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 2003, p. 509-516.

[THEUS83] G.J. THEUS, R.H. EMANUELSON, “Stress corrosion cracking of alloy 600 and alloy 690 in all volatile treated water at elevated temperatures”, EPRI NP-3061, 1983, p. 67.

[THOMAS05] L. THOMAS, B. R. JOHNSON, J. S. VETRANO, S. M. BRUEMMER, “Microstructural and microchemical characterization of primary-side cracks in an alloy 600 nozzle head penetration and its alloy 182 j-weld from the David–Besse reactor vessel”, in: Twelfth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, ed. T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson, Salt Lake City, August 2005, p. 567-578.

[TOTSUKA87] N. TOTSUKA, E. LUNARSKA, G. CRAGNOLINO, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, “Effect of hydrogen on the intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature aqueous environments”, Corrosion, 43, 1987, p. 505-514.

[TRILLO98] E. TRILLO, L. MURR, “A TEM investigation of M23C6 carbide precipitation behavior on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels”, Journal of Materials Science, 33, 1998, p. 1263-1271.

[VAILLANT04] F. VAILLANT, “Projet CAPCOV – Fiche du mécanisme corrosion sous contrainte en milieu primaire des alliages de nickel type 600”, Note EDF HT-29/04/081/A, 2004.

[VAILLANT08] F. VAILLANT, “Revue technique du programme scientifique Zones en Inconel. Apport de la R&D Matériaux”, Note EDF H-T29-2008-03478-FR, 2008.

[VAILLANT13] F. VAILLANT, T. COUVANT, “Vitesses de propagation par corrosion sous contrainte en milieu primaire sur matériaux représentatifs de divers composants en alliage 600 et sur soudures en alliage 182”, Note EDF H-T29-2012-00879-FR, 2013.

[VAILLANT97] F. VAILLANT, S. LE HONG, “Evaluation des vitesses de propagation en milieu primaire de matériaux de traversées de cuve en alliage 600 et de métaux déposes en alliage 182”, Note EDF HT-44/96/024/A, 1997.

[VANCON95] D. VANCON, “Caractérisation métallurgique et résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire de matériaux d’adaptateurs et de traversées de fond de cuve”, Note EDF, 1995.

[WAS91] G.S. WAS, “Micromechanical and microstructural effects on SCC of nickel base alloys”, in: Parkins symposium on fundamental aspects of stress corrosion cracking, Cincinatti, 21-24 octobre,1991.

[WAS98] G.S. WAS, K. LIAN, “Role of carbides in stress corrosion cracking resistance of alloy 600 and controlled-purity Ni-&-Cr-9Fe Alloys in primary water at 360°C”, Corrosion, 1998, p. 675-688.

[WEHBI14] M. WEHBI, “Modélisation de l’amorçage de la Corrosion sous Contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression”, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

[YAMAMOTO06] Y. YAMAMOTO, “Development of crack growth rate curves for stress corrosion cracking of nickel based alloys in a simulated primary water environment”, in: Fontevraud 6th, France, 2006.

[YAMAURA99] S. YAMAURA, Y. IAGARASHI, S. TSUREKAWA, T. WATANABE, “Structure-dependent intergranular intergranular oxidation in Ni-Fe alloy polycrystalline alloy”, Acta Materialia, 47, 1999, p. 1163-1174.

[YONEZAWA88] T. YONEZAWA, K. ONIMURA, “Effect of metallurgical factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-base alloys in high temperature water”, in: International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo, 19-22 avril 1988, p. 490-495.

[YOUNG05] G. YOUNG, W.W. WILKENING, D.S. MORTON, E. RICHEY, N. LEWIS, “The mechanism and modelling of intergranular stress corrosion cracking of nickel-chromium-iron alloys exposed to high purity water”, in: Twelfth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ed. T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson, TMS, 2005, p. 913-922.

ANNEXES

Annexe A : Caractérisation complémentaires des joints de grains inspectés au MET

Des caractérisations complémentaires réalisées au MET sur des joints de grains oxydés pendant 100h en milieu primaire à 325°C et pour différentes teneurs en hydrogène dissous sont présentées sur les Figure 223 à Figure 227.

Les cartographies EFTEM montrent que l'oxyde formé à l'interface alliage / carbure est riche en chrome et les images en haute résolution mettent en évidence la présence de Cr_2O_3.

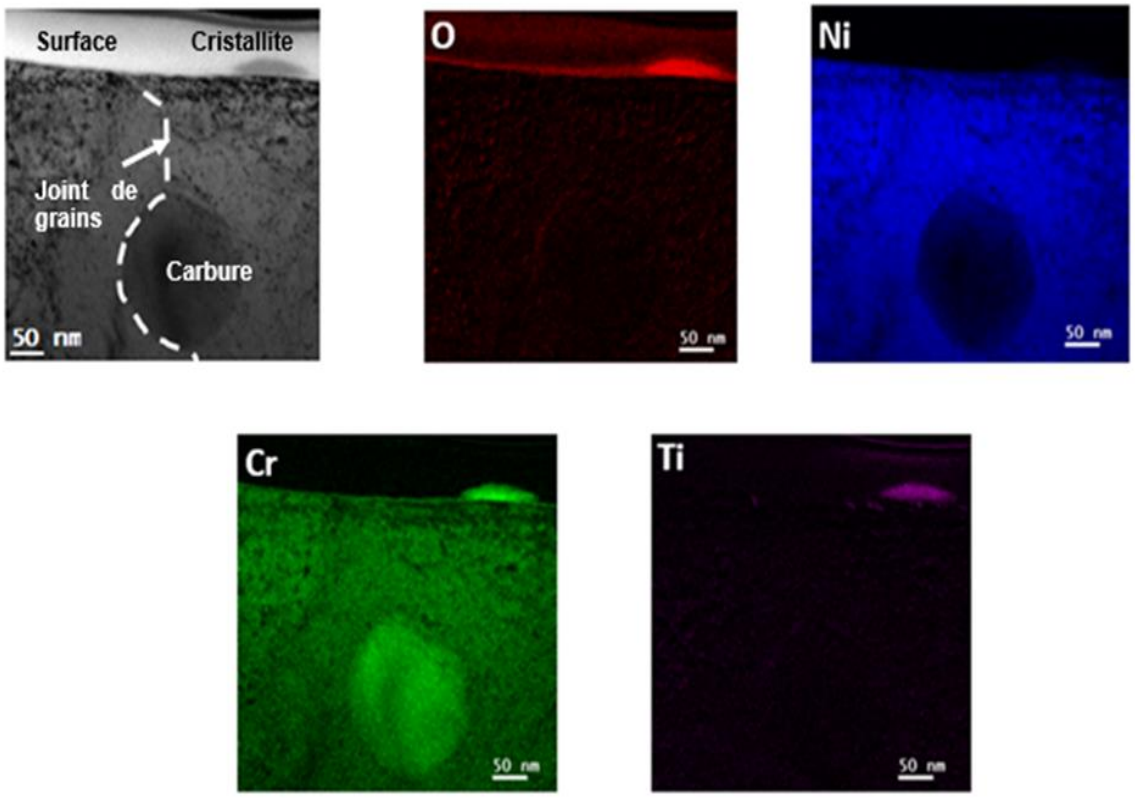


Figure 223 - Cartographies EFTEM de l'oxyde formé en surface du matériau B369 après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 30 mL H_2/ kg H_2O

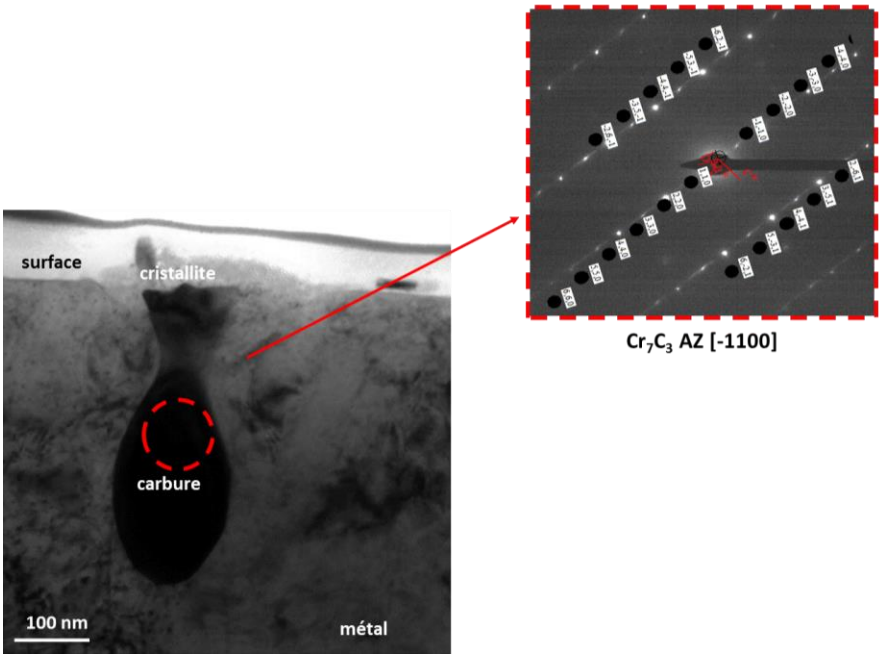
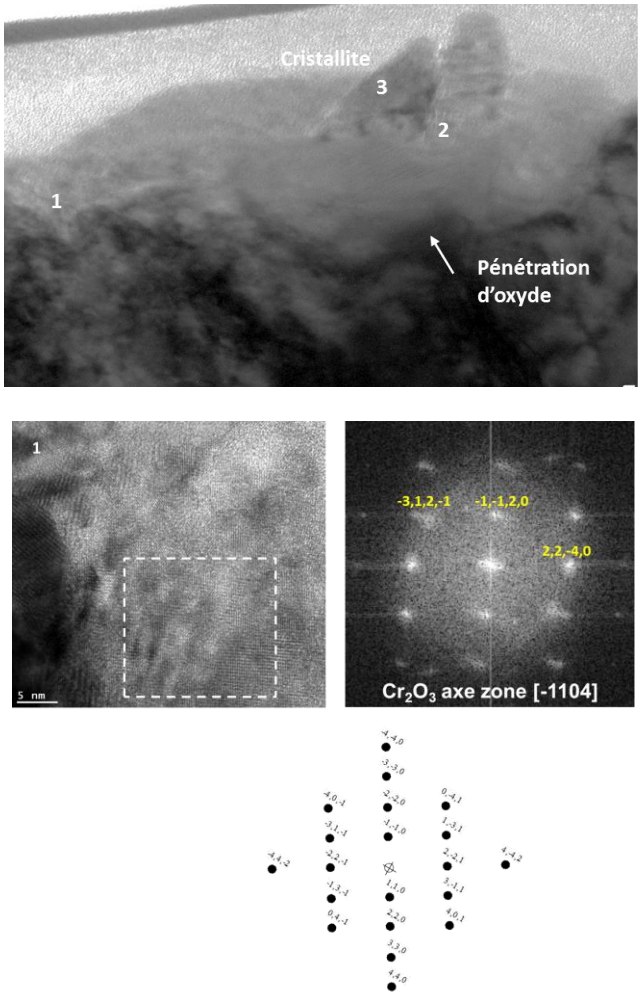


Figure 224 - Micrographie en fond clair et cliché de diffraction du carbure intergranulaire observée sur le matériau B369 à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 mL H_2/kg H_2O. Le carbure de chrome Cr_7C_3 est proche d'un axe de zone [-1100]



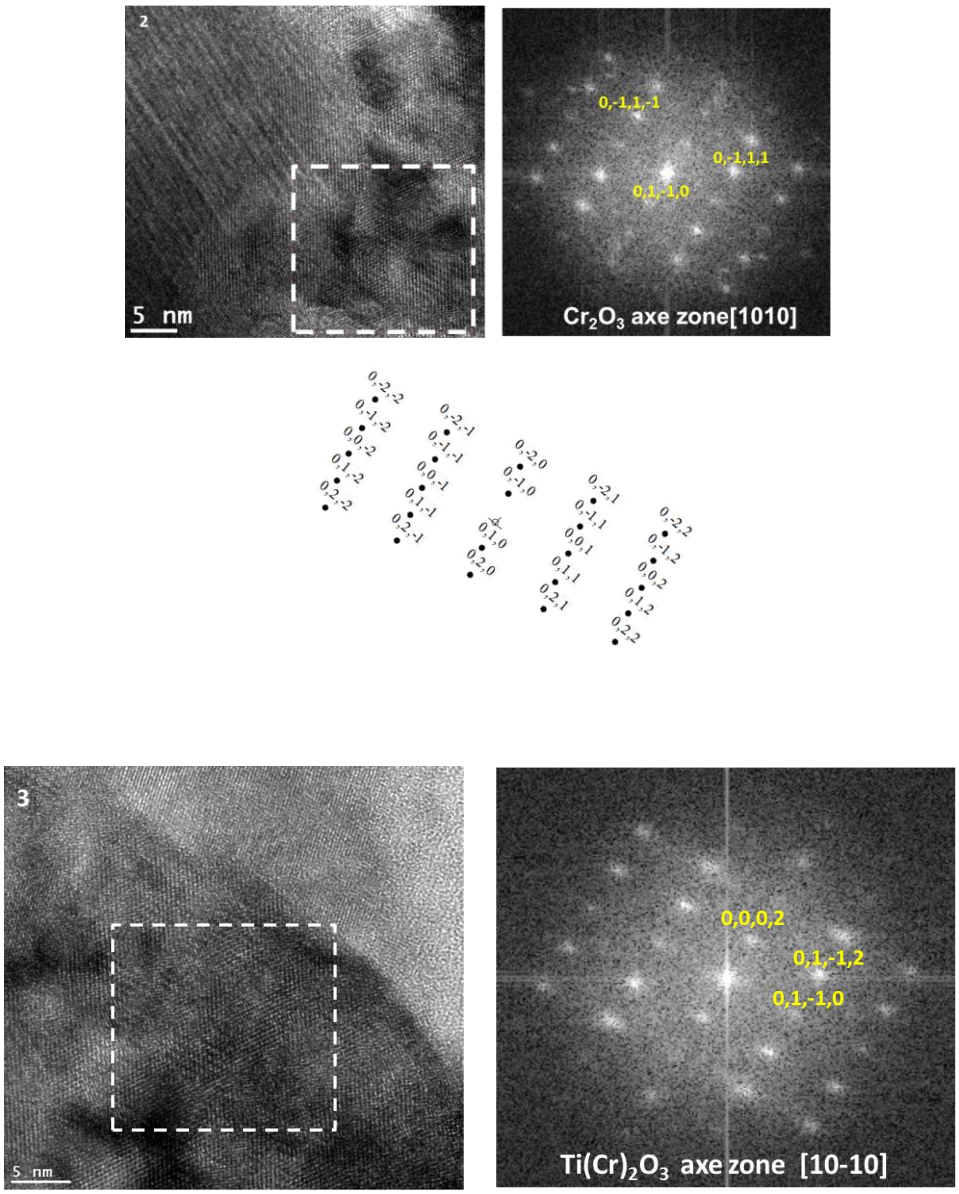


Figure 225 – Images haute résolution et transformées de Fourier associées obtenues dans différentes zones de l'oxyde formé au voisinage du carbure sur le matériau B369 après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 30 mL H_2/ kg H_2O

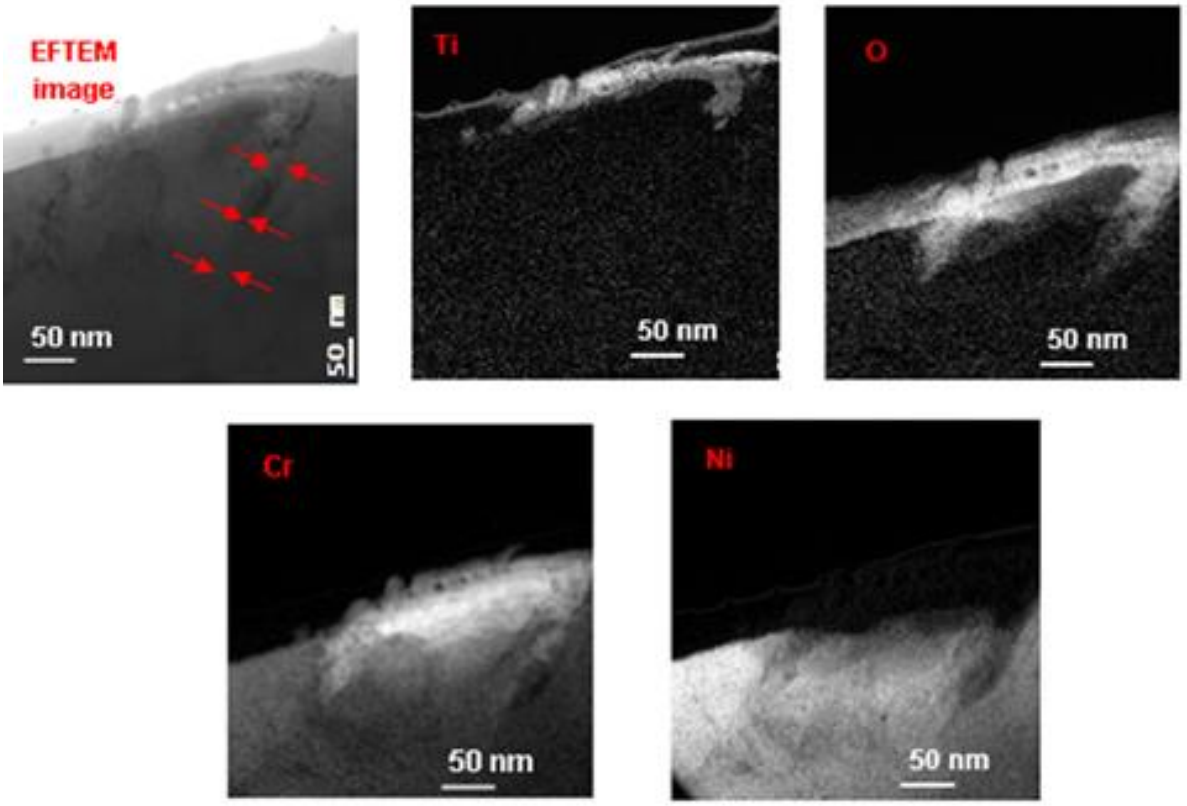


Figure 226 – Cartographies EFTEM de la pénétration d'oxyde observée à l'interface métal/carbure sur le matériau B369 après 100h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/ kg H_2O

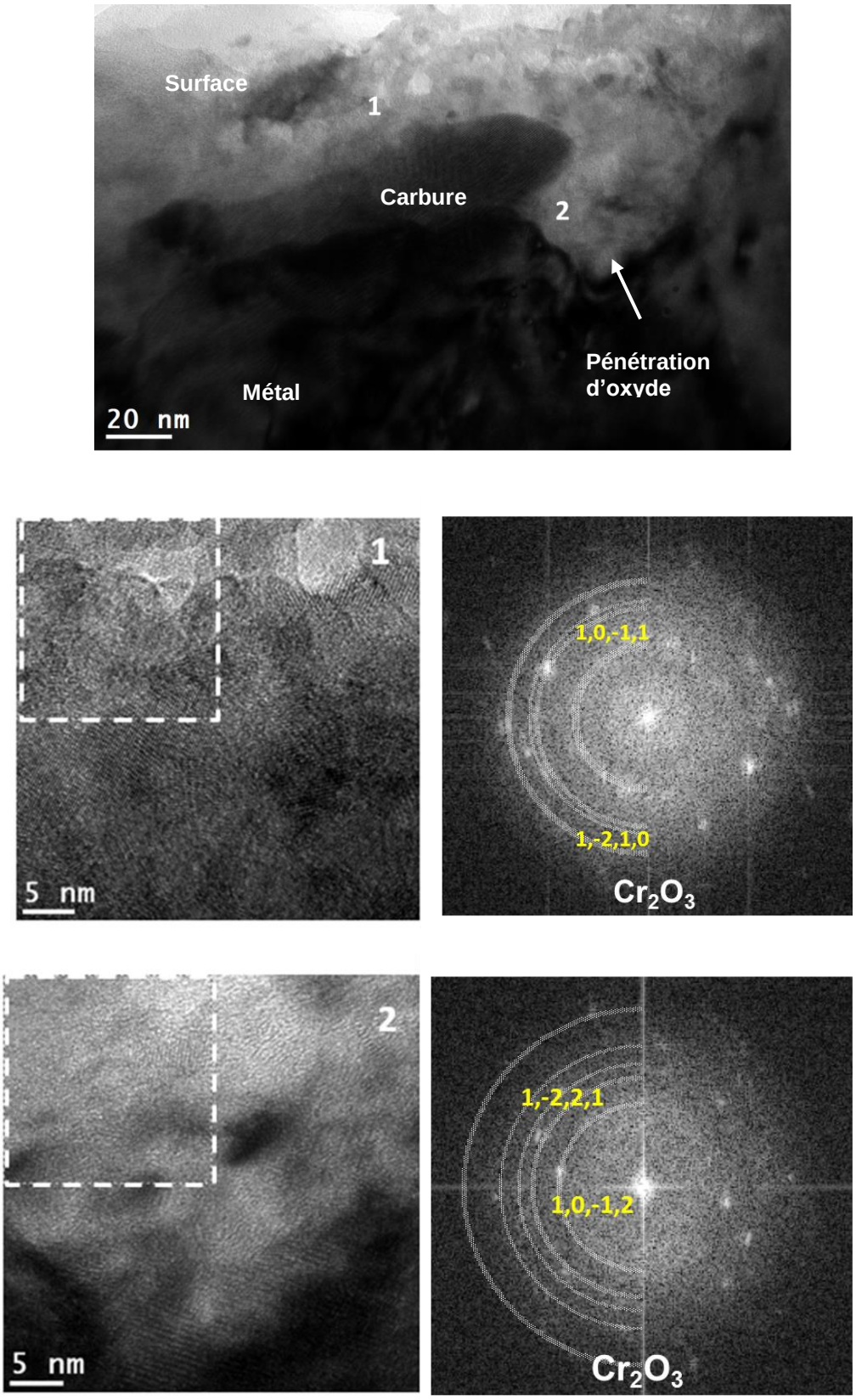


Figure 227 – Images haute résolution et transformées de Fourier associées obtenues dans différentes zones de l'oxyde formé au voisinage du carbure observées sur le matériau B369 après 100 h d'oxydation à 325°C en utilisant 60 mL H_2/kg H_2O

Annexe B : Détermination de la cinétique d'oxydation des carbures de chrome

En première approximation, la dépendance de la cinétique d'oxydation de la phase « carbures de chrome » au ΔEcP et à la température a été prise identique à celle de la phase « nominale ». Dans un souci d'amélioration du modèle, nous avons tenté d'identifer, à partir de nos résultats expérimentaux, les paramètres g_1, g_2 et g_3 de la fonction g(ΔEcP) et A et E_a de la fonction f(T) pour la phase « carbures de chrome ».

1. Effet de la teneur en hydrogène dissous via le ΔEcP

Il a été constaté que la teneur en hydrogène dissous a un effet sur l'oxydation. Les analyses MET et MEB révèlent que la profondeur d'oxydation à l'interface métal/carbure ne semble pas être affectée par la teneur en hydrogène dissous, du moins pour des temps courts d'oxydation.

Les valeurs g_{1carb}, g_{2carb} et g_{3carb} ont été déterminées à partir des observations MEB et MET de la profondeur d'oxydation observée à l'interface entre l'alliage et des carbures de chrome émergeants en surface sur le matériau B369 après 100h d'oxydation en milieu primaire à une température de 325°C en utilisant 4 teneurs en hydrogène dissous : 3, 20, 30 et 60 mL H_2/kg H_2O. Lorsqu'à la fois des observations MEB et MET ont été réalisées, les valeurs de profondeur d'oxydation mesurées par MEB ont été considérées au détriment de celles du MET. En effet, elles permettront d'obtenir une valeur moyenne sur plus qu'un joint de grains inspecté ce qui donne une approche plus représentative de la profondeur d'oxydation observée selon les conditions d'essai utilisés.

Les 4 profondeurs d'oxydation considérées sont : 149, 114, 65 et 75 nm évaluées pour 3, 20, 30 et 60 mL H_2/kg H_2O, respectivement. Les deux premières valeurs ont été mesurées au MEB et les deux dernières au MET. Ces valeurs correspondent à des profondeurs moyennes d'oxydation observées dans des joints de grains présentant une interaction carbure /oxyde.

Des facteurs multiplicateurs ont été calculés à partir des profondeurs d'oxydation lorsqu'on passe de 3 à 20 mL H_2/kg H_2O, de 20 à 30 mL H_2/kg H_2O et de 30 à 60 mL H_2/kg H_2O. Ces facteurs multiplicateurs sont représentés sur la Figure 228 en fonction du ΔEcP à 325°C. La courbe rouge représente l'ajustement effectué en utilisant l'équation 33.

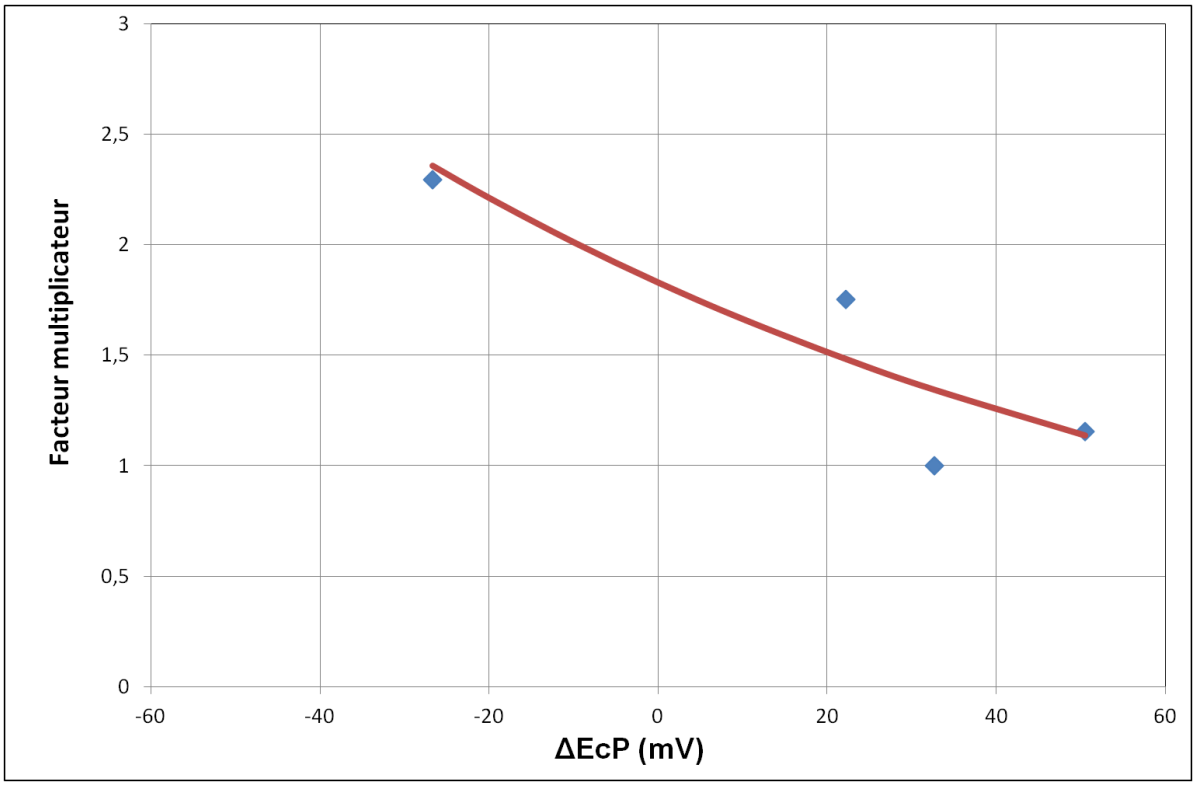


Figure 228 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction du ΔEcP à 325°C. Les cercles en bleu correspondent aux profondeurs moyennes observées sur le matériau B369 après 100h d'oxydation en milieu primaire à 325°C en utilisant quatre teneurs en hydrogène dissous

Les valeurs de g_{1carb}, g_{2carb} et g_{3carb} identifiées sont données dans le Tableau 37.

Tableau 37 – Valeurs des coefficients identifiés pour la dépendance au ΔEcP des profondeurs d'oxyde à l'interface métal/carbure

g_{1carb}(nm)	0,04
g_{2carb}(nm)	1,79
g_{3carb}(m/V)	0,0097

2. Intégration de l'effet de la température via l'énergie d'activation

Une énergie d'activation a été déterminée pour l'oxydation à l'interface métal/carbure. La vitesse d'oxydation est calculée à partir des profondeurs d'oxydation minimales à l'interface métal/carbure obtenues pour les matériaux : B356, T265 et U589. Les données utilisées pour déterminer l'énergie d'activation sont celles présentées dans le Tableau 38.

Tableau 38 – Données pour la détermination de l'énergie d'activation

Matériaux	Pénétration d'oxyde minimale (nm)	Température (°C)	DH (mLH_2/kgH_2O)	Durée (h)	1/T*1000 ($1/K^{-1}$)	K_{oxyde} (m^2/s)
B356	200	320	20	1000	1,69	$1,1x10^{-20}$
	500	360			1,58	$6,9x10^{-20}$
T265	100	320			1,69	$2,8x10^{-21}$
U589	337	360			1,58	$3,5\ x10^{-20}$

La courbe en rouge de la Figure 229 représente le meilleur ajustement de l'équation 26. L'énergie d'activation pour la cinétique d'oxydation des carbures de chrome pour l'alliage 600 est de 165000 $J.mol^{-1}$ avec un écart-type 3266 $J.mol^{-1}$.

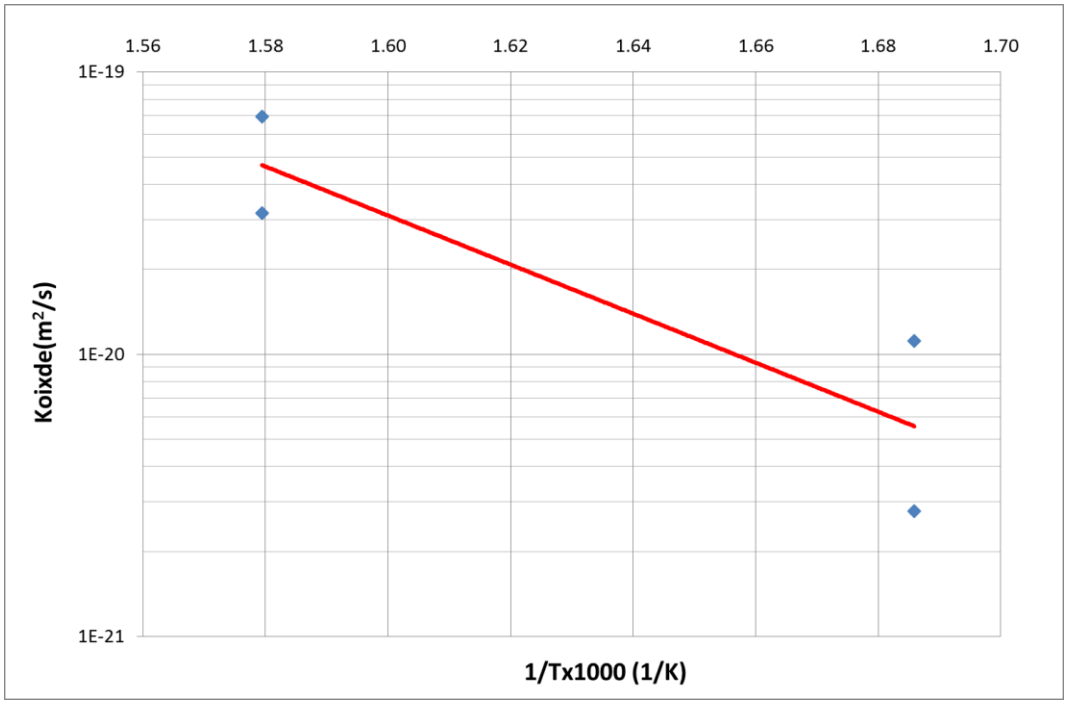


Figure 229 – Evolution de Koxyde pour les pénétrations formées à l'interface métal/carbure en fonction de l'inverse de la température

Le paramètre A a été identifié à partir de la Figure 230. Il est égal à $7x10^{13}$. Il reproduit le facteur 2,5 entre les profondeurs minimales d'oxydation lorsqu'on passe de 320°C à 360°C.

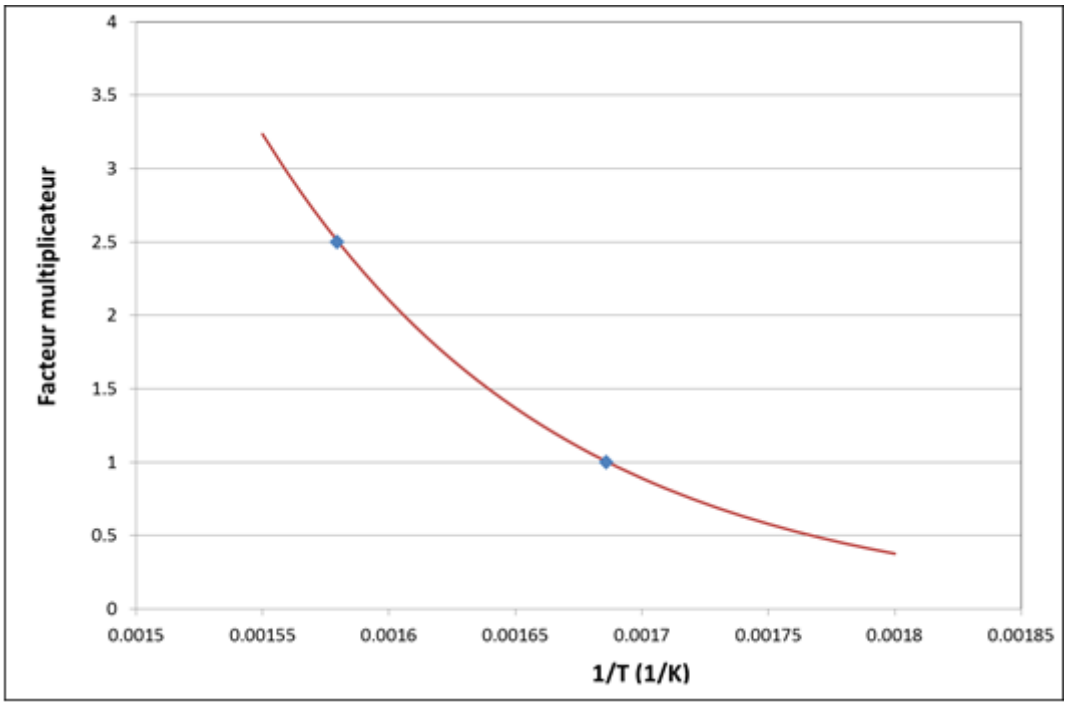


Figure 230 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction de l'inverse de la température. Les losanges en bleu correspondent aux profondeurs minimales observées à l'interface métal/carbure émergeant en surface sur le matériau B356 après 1000h d'oxydation en milieu primaire en utilisant 20 mL H_2/kg H_2O

3. Optimisation du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire : prise en compte des paramètres liées à la teneur en hydrogène dissous et à la température sur la cinétique d'oxydation des carbures de chrome

La base de données utilisée sera celle détaillée dans le Tableau 18. Les paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire de la phase nominale et de la phase de carbures de chrome sont donnés dans le Tableau 39.

Tableau 39 – Paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire pour la phase nominale et la phase de carbures de chrome

Paramètre	Valeur
b nominal (nm^{-1})	0,0041
C nominal (h^{-1})	3,3519
b carbures de chrome (nm^{-1})	0,052
C carbures de chrome (h^{-1})	7,58
$g_{1nominal}$	0,5
$g_{2nominal}$	0,65
$g_{3nominal}$ (mV^{-1})	0,02
Ea nominal ($J.mol^{-1}$)	139000

Paramètre	Valeur
A nominal	$3x10^{12}$
g_{1carb}	0,01
g_{2carb}	1,79
g_{3carb} (mV^{-1})	0,0097
Ea carb ($J.mol^{-1}$)	165000
A carb	$7x10^{13}$

Les Figure 231 et Figure 232 comparent les profondeurs de pénétrations intergranulaires maximales et moyennes issues de la simulation avec celles obtenues par l'expérimentation en utilisant le jeu de paramètres présenté dans le Tableau 39.

Sur la Figure 231, les profondeurs de pénétrations intergranulaires moyennes sur 100 joints simulés sont représentées avec les écarts-types en fonction de la profondeur intergranulaire moyenne observée.

Les valeurs de profondeurs d'oxydation obtenues par simulation montrent un bon accord avec celles observées expérimentalement pour les essais de courte durée (100h). De plus, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne une approche conservative pour tous les cas.

Les points correspondant aux essais de longue durée montrent une mauvaise calibration pour quatre cas sur 9. Ces points correspondent à des matériaux ayant un GBC compris entre 0,04 et 0,25 exposés à des températures de 320°C et 360°C. Cette comparaison entre les profondeurs d'oxydation simulées et expérimentales montrent que les paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire restent encore à optimiser.

A présent, si nous comparons les valeurs des profondeurs d'oxydation intergranulaires maximales obtenues par simulation à ceux obtenus par expérimentation, nous remarquons que les essais de longue durée présentent un bon accord entre les valeurs simulées et observées (Figure 231).

Pour les essais de courte durée, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées ce qui donne un approche conservative (6 cas sur 8). Les points correspondant aux essais de longue durée montrent également une bonne calibration sauf pour deux cas (pour B356 et U589 à 360°C, 20 mL/kg H_2O où l'écart entre la valeur simulée et la valeur expérimentale est de 630 nm et 478 nm, respectivement). Pour les autres cas, l'écart entre la profondeur d'oxydation simulée et observée varie entre 60 et 374 nm. Dans 6 cas sur 9, les profondeurs d'oxydation simulées sont supérieures aux profondeurs d'oxydation observées.

Lorsque nous comparons les graphiques représentant les profondeurs moyennes d'oxydation (Figure 231) et les profondeurs maximales d'oxydation obtenues par l'observation en fonction de la simulation (Figure 232), nous remarquons que la représentation des profondeurs maximales est mieux ajustée car les valeurs simulées restent plus proches de celles observées.

Malgré ces résultats (optimaux pour les valeurs maximales), les paramètres de la cinétique d'oxydation intergranulaire restent encore à optimiser pour essayer de rapprocher les valeurs moyennes et maximales de la bissectrice du graphique

Cette optimisation des paramètres de la cinétique d'oxydation des carbures de chrome est présentée dans la Section 5 du Chapitre 3.

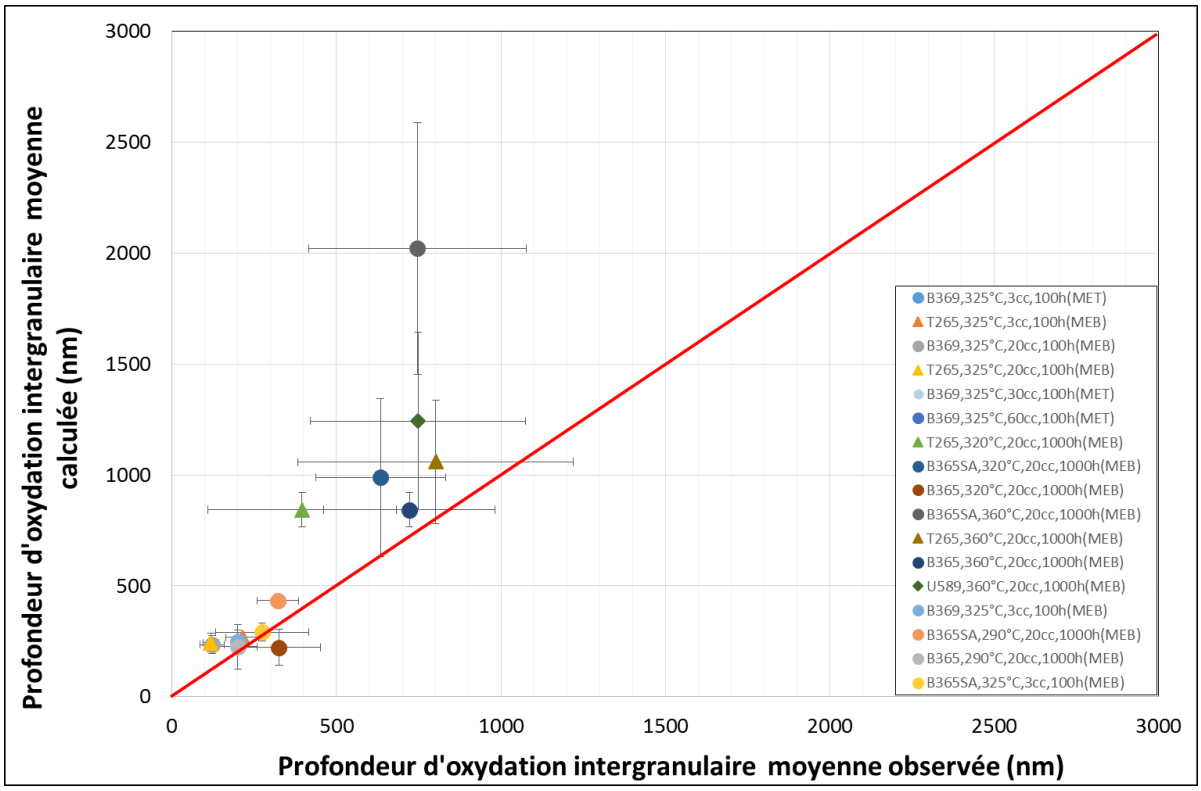


Figure 231 - Profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne observée expérimentalement

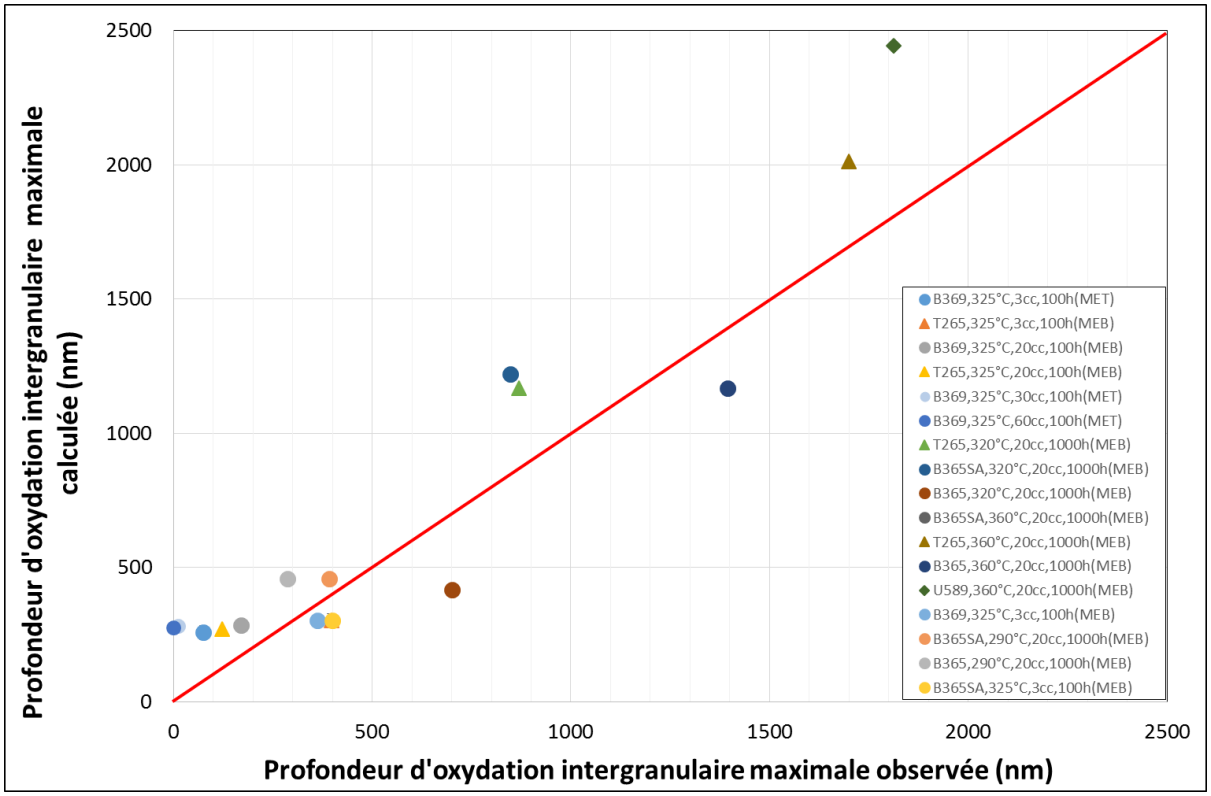


Figure 232 - Profondeur d'oxydation intergranulaire maximale calculée par la simulation en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale observée expérimentalement

Annexe C : Courbes de traction

La Figure 233 présente les courbes force-déplacement obtenues lors des essais de traction in situ dans le MEB à 360°C.

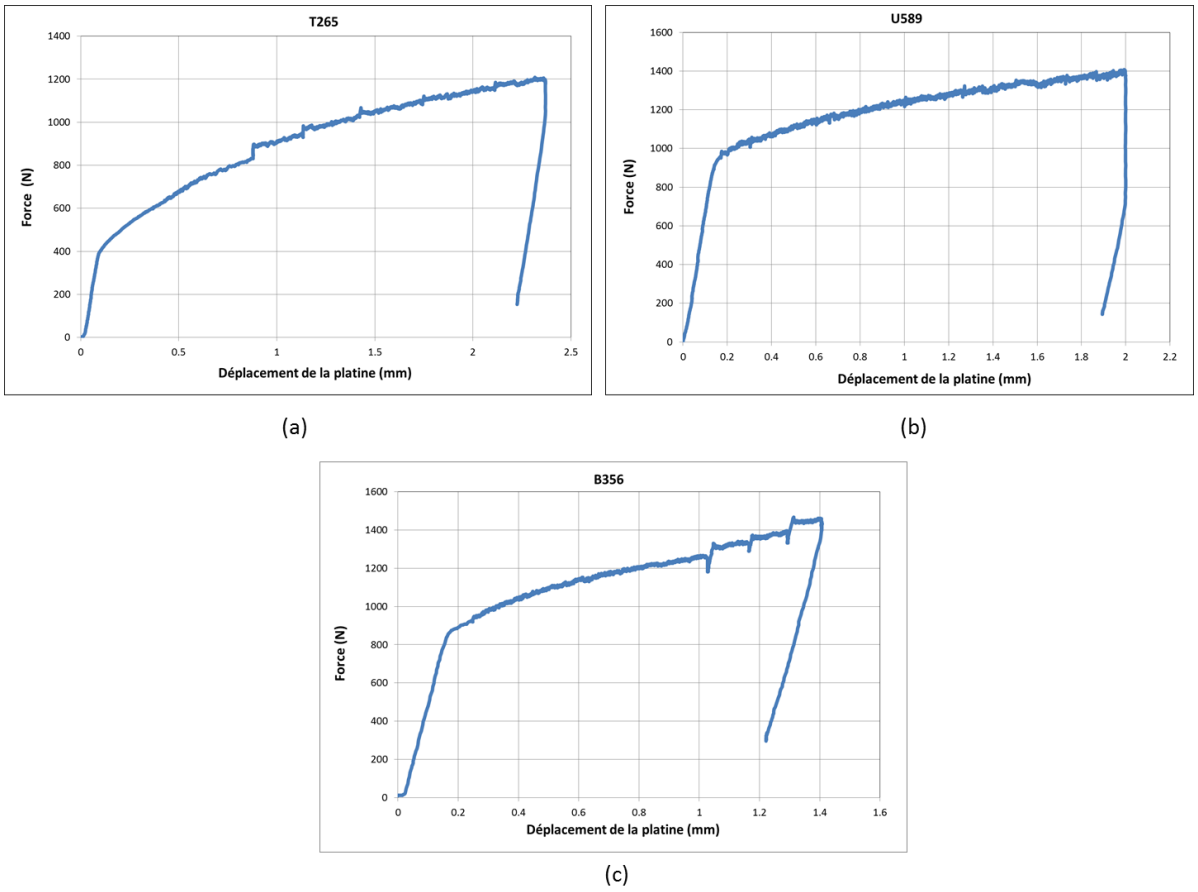


Figure 233 - Courbes force en fonction du déplacement de la platine pour l'essai de traction in situ au MEB à 360°C sur les matériaux (a) T265, (b) U589 et (c) B356

Annexe D : Mesure des contraintes axiales et circonférentielles par DRX

Tableau 40 – Chargement imposé aux éprouvettes à l'air ambiant

Repère	Epaisseur (mm)	ϕ^0 (mm)	Cycle	d^- (mm)	d^+ (mm)	ϕ (mm)
1650-01	1,26	15,52	1	-0,65	0,25	15,756
		15,494	2	-1,50	0,68	14,950
1650-02	1,28	15,518	1	-0,65	0,25	15,785
		15,41	2	-1,50	0,86	15,505
1650-03	1,26	15,425	1	-0,65	0,26	15,720
		15,435	2	-1.50	0,67	15,420
1650-04	1,3	15,455	1	-0,65	0,26	15,720
		15,472	2	-1,50	0,67	15,473
1650-05	1,21	15,496	1	-0,65	0,27	15,770
		15,665	2	-1,50	0,83	15,680
1650-06	1,29	15,302	1	-0,65	0,27	15,582
		15,434	2	-1,50	0,79	15,304
1650-07	1,22	15,445	1	-0,65	0,29	15,770
		15,486	2	-1,50	0,90	1,11436
1650-08	1,28	15,435	1	-0,65	0,29	15,858
		15,486	2	-1,50	0,90	15,156
1650-09	1,22	15,552	1	-0,65	0,30	15,858
		15,641	2	-1,50	1,02	16,017
1650-10	1,11	15,540	1	-1,50	1,114	15,324
1650-14	1,15	15,418	1	-0,65	0,25	15,668
		15,507	2	-1,50	0,55	15,213
1650-15	1,23	15,438	1	-0,65	0,26	15,697
		15,454	2	-1,50	0,65	15,500
1650-16	1,24	15,253	1	-0,65	0,26	15,512
		15,314	2	-1,50	0,61	15,547
1650-17	1.,21	15,346	1	-0,65	0,27	15,615
		15,457	2	-1,50	0,76	15,563
1650-18	1,24	15,400	1	-0,65	0,27	15,670
		15,446	2	-1,50	0,63	15,768
1650-19	1,21	15,442	1	-0,65	0,29	15,73
		15,570	2	-1,50	0,81	15,405
1650-20	1,23	15,325	1	-0,65	0,29	15,615
		15,442	2	-1,50	1,21	15,703
1650-21	1,24	15,200	1	-0,65	0,30	15,503
		15,321	2	-1,50	0,87	15,092
1650-22	1,24	15,394	1	-0,65	0,25	15,642
		15,508	2	-1,50	0,80	15,872
1650-23	1,27	15,755	1	-0,65	0,25	16,003
		15,752	2	-1,50	0,80	15,959
1650-30	1,27	15,392	1	-1,50	0,66	15,485
1650-31	-	15,383	1	-1,50	0,69	15,245
1650-32	1,27	15,373	1	-1,50	0,78	15,3
1650-33	1,28	15,337	1	-1,50	0,97	15,525
1650-34	1,25	15,334	1	-1,50	1,38	15,984
1650-35	1,26	15,372	1	-1,50	1,25	15,630
1650-36	1,27	15,444	1	-1,50	1,18	15,760
1650-37	1,28	15,333	1	-1,50	1,19	15,718
1650-38	1,26	15,417	1	-1,50	1,05	15,675
1650-39	1,27	15,416	1	-1,50	1,05	15,551
1650-40	1,29	15,345	1	-1,50	1,11	15,681
1650-42	1,24	15,274	1	-1,50	1,00	15,271
1650-43	1,25	15,298	1	-1,50	1,00	14,966
1650-44	1,24	15,305	1	-1,50	1,10	15,220
1650-45	1,25	15,352	1	-1,50	1,10	15,220
1650-46	1,29	15,266	1	-1,50	1,20	15,148

Repère	Epaisseur (mm)	ϕ^0 (mm)	Cycle	d^- (mm)	d^+ (mm)	ϕ (mm)
1650-49	1,25	15,214	1	-1,50	1,10	15,291
1650-53	1,16	15,119	1	-1,50	1,00	15,513
1650-54	1,20	15,301	1	-1,50	1,20	15,779
1650-55	1,16	15,340	1	-1,50	1,00	15,513
1650-56	1,17	15,354	1	-1,50	0,90	15,195
1650-57	1,19	15,244	1	-1,50	1,20	15,576
1650-58	1,18	15,303	1	-1,50	1,20	15,810
1650-59	1,26	15,312	1	-1,50	1,10	15,810
1650-60	1,12	15,519	1	-1,50	1,34	16,259
1650-61	1,24	15,341	1	-1,50	0,90	15,655
1650-62	1,19	15,407	1	-1,50	1,20	16,052
1650-63	1,14	15,461	1	-1,50	1,00	15,951
1650-64	1,20	15,390	1	-1,50	1,10	15,793
1650-65	1,17	15,384	1	-1,50	0,90	15,655

Φ° diamètre initial (mm), d^- =déplacement négatif imposé (mm), d^+ = déplacement positif imposé (mm), Φ = diamètre final (mm)

Tableau 41 – Mesure des contraintes à température ambiante par DRX avant et après essais de CSC à 360°C

Matériaux	Eprouvette	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	Après 1000h		Après 3000h		Après 5700h		Après 6700h	
				σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)
B369	1650-01	-	-	-	-	41	104	-	-	-	-
	1650-02	-	-	-	-	74	246	-	-	-	-
	1650-03	-	-	-	-	52	213	-	-	-	-
	1650-04	-	-	-	-	53	192	-	-	-	-
	1650-05	-	-	-	-	42	207	-	-	-	-
	1650-06	-	-	-	-	28	231	-	-	-	-
	1650-07	-	-	-	-	63	274	-	-	-	-
	1650-08	-	-	-	-	176	498	-	-	-	-
	1650-14	-	-	-	-	-	-	-	-	62	262
	1650-15	-	-	-	-	-	-	-	-	54	306
	1650-16	-	-	-	-	-	-	-	-	74	279
	1650-17	-	-	-	-	-	-	-	-	48	269
	1650-18	-	-	-	-	-	-	-	-	10	265
	1650-19	-	-	-	-	-	-	-	-	35	296
	1650-20	-	-	-	-	-	-	-	-	57	250
	1650-21	-	-	-	-	-	-	-	-	15	220
	1650-22	-	-	-	-	-	-	43	230	43	230
	1650-23	-	-	-	-	-	-	-	-	13	189
	1650-30	-	-	-	-	11	254	-	-	-	-
	1650-32	-	-	-	-	-8	250	-	-	-	-
	1650-33	-	-	-	-	23	284	-	-	-	-
	1650-34	-	-	-	-	24	207	-	-	-	-
	1650-35	-	-	-	-	30	303	-	-	-	-
	1650-36	-	-	-	-	45	293	-	-	-	-
	1650-37	-	-	-	-	19	263	-	-	-	-

Matériaux	Eprouvette	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	Après 1000h		Après 3000h		Après 5700h		Après 6700h	
				σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)	σ_{zz} (MPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (MPa)
	1650-38	-	-	-	-	-2	271	-	-	-	-
	1650-39	-	-	-	-	-33	261	-	-	-	-
	1650-40	-	-	-	-	29	289	-	-	-	-
	1650-42	140	658	157	564	-	-	-	-	-	-
	1650-43	169	524	145	463	-	-	-	-	-	-
	1650-44	165	621	126	386	-	-	-	-	-	-
	1650-45	134	569	145	435	-	-	-	-	-	-
	1650-46	157	616	-	-	-	-	-	-	-	-
U589	1650-49	254	714	-	-	-	-	-	-	-	-
U509	1650-53	155	631	166	530	-	-	-	-	-	-
	1650-54	155	469	70	433	-	-	-	-	-	-
	1650-55	58	586	110	462	-	-	-	-	-	-
	1650-56	139	522	56	442	-	-	-	-	-	-
U510	1650-57	61	615	156	435	-	-	-	-	-	-
	1650-58	223	417	96	323	-	-	-	-	-	-
	1650-59	104	533	103	416	-	-	-	-	-	-
	1650-60	77	519	139	421	-	-	-	-	-	-
	1650-61	123	673	114	447	-	-	-	-	-	-
U511	1650-62	179	549	91	444	-	-	-	-	-	-
	1650-63	135	584	70	452	-	-	-	-	-	-
	1650-64	93	579	91	449	-	-	-	-	-	-
	1650-65	108	562	114	394	-	-	-	-	-	-

Tableau 42 – Résultats des essais de CSC en milieu primaire à 360°C sur des éprouvettes OCR

Eprouvette	Matériaux	GBC (%)	Temps cumulé (h)	Résultat
1650-01	B369	33	6010	Pas de fissuration
1650-02			6010	Pas de fissuration
1650-03			6010	Pas de fissuration
1650-04			6010	Pas de fissuration
1650-05			6010	Pas de fissuration
1650-06			**6010**	**Rompue**
1650-07			6010	Pas de fissuration
1650-08			**3000**	**Fissurée**
1650-09			**2000**	**Rompue**
1650-10			**2000**	**Rompue**
1650-14			**8705**	**Rompue**
1650-15			9710	Pas de fissuration
1650-16			9710	Pas de fissuration
1650-17			9710	Pas de fissuration

Eprouvette	Matériaux	GBC (%)	Temps cumulé (h)	Résultat
1650-18			9710	Pas de fissuration
1650-19			9710	Pas de fissuration
1650-20			**8705**	**Fissurée**
1650-21			9710	Pas de fissuration
1650-22			8710	Pas de fissuration
1650-23			8705	Pas de fissuration
1650-30			6010	Pas de fissuration
1650-31			3000	Pas de fissuration
1650-31			6010	Pas de fissuration
1650-33			6010	Pas de fissuration
1650-34			6010	Pas de fissuration
1650-35			6010	Pas de fissuration
1650-36			6010	Pas de fissuration
1650-37			6010	Pas de fissuration
1650-38			**6010**	**Rompue**
1650-39			6010	Pas de fissuration
1650-40			6010	Pas de fissuration
1650-42			**2005**	**Fissurée**
1650-43			**2005**	**Fissurée**
1650-44			**2005**	**Fissurée**
1650-45			**2005**	**Rompue**
1650-46			**1000**	**Fissurée**
1650-49	**U589**	**15**	**1000**	**Fissurée**
1650-53	U509	46	5015	Pas de fissuration
1650-54			5015	Pas de fissuration
1650-55			4010	Pas de fissuration
1650-56			**5015**	**Fissure**
1650-57	U510	40	5015	Pas de fissuration
1650-58			5015	Pas de fissuration
1650-59			**4010**	**Fissurée**
1650-60			5015	Pas de fissuration
1650-61			**4010**	**Fissurée**
1650-62	U511	48	5015	Pas de fissuration
1650-63			**4010**	**Rompue**
1650-64			5015	Pas de fissuration
1650-65			5015	Pas de fissuration

Tableau 43 – Contraintes circonférentielles avant essai calculées par éléments finis sur des éprouvettes fissurées. α est l'angle entre l'apex et la zone où la fissure la plus longue est observée

Matériaux	Eprouvette	Cycle	Déplacement		α (°)	Contrainte circonférentielle à 20°C (MPa)	
			Compression (mm)	Traction (mm)		Fin compression	Fin traction
B369	1650-08	1	-0,5	+0,29	4	-752	+507
		2	-1,5	+0,9		-939	+518
	1650-20	1	-0,65	+0,29	11	-677	+544
		2	-1,5	+0,65		-814	+556
	1650-43	1	-1,5	+1	7	-858	+583
	1650-46	1	-1,5	+1,2	1	-903	+644
U589	1650-49	1	-1,5	-1,1	1,3	-797	+538
U510	1650-61	1	-1,5	-0,9	11	-694	+463

Tableau 44 - Contraintes circonférentielles avant essai calculées par éléments finis sur des éprouvettes non fissurées

Matériaux	Eprouvette	Cycle	Déplacement		α (°)	Contrainte circonférentielle (MPa) à 20°C	
			Compression (mm)	Traction (mm)		Fin compression	Fin traction
B369	1650-01	1	-0,65	+0,25	0	-765	+479
		2	-1,5	+0,68		-953	+466
	1650-03	1	-0,65	0,26	0	-768	+484
		2	-1,5	0,67		-957	+463
	1650-04	1	-0,65	+0,26	0	-765	+499
		2	-1,50	+0,67		-950	+531
	1650-05	1	-0,65	0,27	0	-764	+490
		2	-1,5	0,83		-950	+511
	1650-07	1	-0,65	+0,29	0	-765	+499
		2	-1,5	+0,9		-950	+513
	1650-15	1	-0,65	+0,26	0	-766	+479
		2	-1,50	+0,65		-955	+457
	1650-16	1	-0,65	+0,26	0	-771	+485
		2	-1,50	+0,61		-963	+444
	1650-17	1	-0,65	+0,27	0	-768	+484

Matériaux	Eprouvette	Cycle	Déplacement		α (°)	Contrainte circonférentielle (MPa) à 20°C	
			Compression (mm)	Traction (mm)		Fin compression	Fin traction
		2	-1,50	+0,76		-959	+444
	1650-21	1	-0,65	+0,30	0	-773	+504
		2	-1,50	+0,87		-964	+522
	1650-22	1	-0,65	+0,25	0	-767	+480
		2	-1,50	+0,80		-959	+500
	1650-23	1	-0,65	+0,25	0	-759	+479
		2	-1,50	+0,80		-942	+501
	1650-34	1	-1,50	+1,38	0	-903	+684
	1650-35	1	-1,50	+1,25	0	-903	+658

Annexe E : Modèle des indices

Le modèle des indices est un modèle empirique basé sur la connaissance du matériau, de la contrainte appliquée, de la température et affiné par le retour d'expérience. Ce modèle dépend de trois indices liés à la microstructure du matériau i_m, la température i_T et à la contrainte applique i_σ . L'indice matériau et l'indice contrainte seront calculés à partir des essais de CSC sur des éprouvettes OCR en considérant la contrainte finale d'essai à 360°C.

Le modèle des indices est un modèle qui doit être utilisé en deux fois pour déterminer le temps à fissuration des matériaux. Une première fois, il est utilisé pour identifier l'indice matériau à partir du temps à fissuration (par des essais de laboratoire). Ensuite, il est utilisé pour évaluer le temps à fissuration à partir d'un indice matériau moyen.

1. Calcul des indices matériaux

L'indice matériau sera déterminé à partir des essais de CSC sur des éprouvettes OCR. Il sera déterminé à partir des équations ci-dessous :

$$i_{Matériaux} = \frac{10000}{temps\ \ d'amorçage \times i_{Contrainte} \times i_{Temperature}}$$

$$i_{contrainte} = 2{,}44 \times 10^{11} \sigma^4$$

où σ (en MPa) est la contrainte appliquée

$$i_{température} = 9{,}4910^{15} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Où Q=182930 J.mol^{-1}, T est la température en Kelvin et R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

Pour calculer l'indice matériau, tout d'abord, nous allons déterminer les indices contrainte et température. Le temps à l'amorçage considéré est le temps au bout duquel la fissuration est observée lors des essais de CSC sur des éprouvettes OCR. Nous rappelons que les éprouvettes sont observées environ toutes les 1000 h. L'incertitude sur le temps à l'amorçage est donc de plusieurs centaines d'heures. Sur chaque éprouvette, nous avons déduit une fourchette pour l'indice matériau. Dans le cas où des éprouvettes sont issus d'un même matériau, un indice matériau moyen sera déterminé prenant en compte l'ensemble de ces résultats.

Pour l'évaluation de l'indice contrainte, la valeur de σ tient compte de l'effet de relaxation des contraintes survenant lors de l'essai, considéré comme la contrainte permettant la fissuration par CSC. A l'inverse, l'indice matériau déterminé par le modèle des indices est calculé pour un indice contrainte calculé à partir de la valeur initiale de la contrainte.

Pour les essais sur des éprouvettes non fissurées, la valeur de l'indice matériaux est une borne supérieure car les essais sont encore en cours.

Les valeurs des indices matériau obtenues sont détaillées dans les Tableau 45 et Tableau 46.

Tableau 45 – Evaluation des indices matériau i_m à partir des essais de CSC à 360°C en milieu primaire déterminés sur des éprouvettes fissurées

Matériau	Eprouvette	temps (h)	contrainte (MPa)	i_σ	i_T	im par éprouvette	im moyen
B369	1650-08	3000	324	0,3	7,7	1,6	1,4
	1650-20	8705	271	0,1		1,1	
	1650-42	2005	361	0,4		1,6	
	1650-43	2005	378	0,5		1,3	
	1650-44	2005	389	0,6		1,2	
	1650-46	1000	433	0,9		1,5	
U589	1650-49	1000	362	0,4		3,1	3,1
U510	1650-61	4010	278	0,1		2,2	2,2

Tableau 46 - Evaluation des indices matériau à partir des essais de CSC à 360°C en milieu primaire déterminés sur des éprouvettes non fissurées

Matériau	Eprouvette	temps (h)	contrainte (MPa)	i_σ	i_T	im par éprouvette	im moyen
B369	1650-01	6010	258	0,1	7,7	2,0	0,7
	1650-03	6010	256	0,1		2,1	
	1650-04	6010	294	0,2		1,2	
	1650-05	6010	282	0,2		1,4	
	1650-06	6010	276	0,1		1,5	
	1650-07	6010	283	0,2		1,4	
	1650-15	9710	212	0,05		2,7	
	1650-16	9710	206	0,04		3,1	
	1650-17	9710	234	0,1		1,8	
	1650-21	9710	242	0,1		1,6	
	1650-22	8710	244	0,1		1,7	
	1650-23	8705	245	0,1		1,7	
	1650-34	6010	378	0,5		0,4	
	1650-35	6010	364	0,4		0,5	

Ces valeurs sont à comparer aux indices matériau déterminés sur des éprouvettes de type selles de cheval avec un trajet complexe de déformation sans prendre en compte la relaxation de contraintes à 360°C sur des mêmes coulées étudiées lors de la thèse. Ces valeurs sont :

- Pour B369, im= 0,36 [COUVANT13]:
- Pour U589, im = 2 [COUVANT13]:
- Pour U510, im =0,5 (im évalué par EDF) et im = 0,4 (im évalué par Framatome) [BUISINE94]
- Pour U511, im = 0,3 (im évalué par EDF) et im= 0,25 (im évalué par Framatome) [BUISINE94]

2. Détermination du temps de fissuration pour des indices matériau déterminés dans le passé et dans les essais de CSC sur OCR

Pour sa part, le modèle des indices sera confronté aux résultats expérimentaux. Dans les études précédentes, un indice matériau de im = 0,36 a été identifié par le matériau B369 [COUVANT13] sans prise en compte de la relaxation des contraintes. A partir des essais de CSC sur des éprouvettes OCR, nous avons calculé des indices matériaux en prenant en compte la relaxation des contraintes à

360°C (im ajusté pour des OCR= 1,4).

En utilisant les contraintes finales à 360°C et les indices matériaux déterminés dans le passé et au cours de la thèse pour le matériau B369, des temps de fissuration seront déterminées par le modèle des indices et comparées aux temps de fissuration observés pendant les essais de CSC. Cela constitue une amélioration des indices matériaux car auparavant, l'indice contrainte était basé sur une simple mesure de DRX (température ambiante avant essai) et ne tenait pas compte de la relaxation en cours d'essai.

Les Tableau 47 et Tableau 48 détaillent la détermination du temps de fissuration pour des indices matériaux déterminés dans le passé et au cours de la thèse prenant en compte des contraintes à 360°C.

Tableau 47 - Détermination du temps de fissuration par le modèle des indices en utilisant l'indice matériau identifiée dans le passé sur des éprouvettes RUB et une contrainte macroscopique sans prise en compte de l'effet de relaxation

Matériaux	Eprouvette	Contrainte à 360°C (MPa)	i_σ	i_T	i_m	Temps à l'amorçage (h)
B369	1650-08	324	0,3	7,7	0,36	13461
	1650-20	271	0,1			27502
	1650-42	361	0,4			8734
	1650-43	378	0,5			7266
	1650-44	389	0,6			6478
	1650-46	433	0,9			4220
U589	1650-49	362	0,5		2,0	1555
U510	1650-61	278	0,1		0,5	4470

Tableau 48 - Détermination du temps de fissuration par le modèle des indices en utilisant l'indice matériaux ajusté au cours de la thèse pour chaque éprouvette

Matériaux	Eprouvette	Contrainte à 360°C (MPa)	i_σ	i_T	i_m	Temps à l'amorçage (h)
B369	1650-08	324	0,3	7,7	1,4	3500
	1650-20	271	0,1			7151
	1650-42	361	0,4			2271
	1650-43	378	0,5			1889
	1650-44	389	0,6			1684
	1650-46	433	0,9			1097
U589	1650-49	362	0,5		3,1	1000
U510	1650-61	278	0,1		2,2	4010

Si nous utilisons les valeurs des indices matériau conventionnelles (calibrées dans le passé sur des éprouvettes RUB avec un trajet de déformation complexe) pour calculer le temps de fissuration, nous pouvons observer que le temps de fissuration est surestimé par rapport au temps de fissuration identifié lors des essais de CSC.

A l'inverse, si nous utilisons les valeurs d'indices matériau identifiées au cours de la thèse sur des éprouvettes OCR avec également un trajet de déformation complexe, les temps de fissuration calculés et observés expérimentalement sont en bon accord. Ceci confirme que, pour une bonne estimation du temps de fissuration à partir des modèles des indices, les indices matériau doivent être bien maitrisés et ils dépendent fortement de la géométrie des éprouvettes testées.

Sur la Figure 234, les cercles en couleur orange représentent les temps de fissuration calculés pour un indice matériau constant et égal 0,36 (déterminé sur des RUB) et pour un indice contrainte qui prend en compte la contrainte à 360°C tandis que les cercle en couleur bleu représentent les temps de fissuration calculés par le modèle des indices pour un indice matériau identifié au cours de la thèse

(im = 1,4) et un indice contrainte à 360°C. La ligne rouge en pointillée représente la bissectrice du graphique qui est la correspondance entre les temps calculés et observés.

Avec un indice matériau constant et égal à 0,36, le temps de fissuration calculé est supérieur au temps de fissuration observé. L'écart entre le temps calculé et le temps observé varie entre 460 h et 18797 h. L'écart maximal de temps est constaté pour le temps de fissuration le plus long (8700 h). Le temps de fissuration maximal calculé est presque 3,3 fois supérieur au temps observé.

Au contraire, pour les indices matériaux ajustés au cours de la thèse sur une base expérimentale différente (éprouvettes de types différentes) de celle utilisée dans le passé, l'approche est globalement beaucoup plus conservative ce qui constitue une nette amélioration. Ceci est dû au fait que l'indice matériau a été ajusté en prenant en compte la relaxation de la contrainte calculée par éléments finis à 360°C. Par contre, l'écart entre le temps de fissuration calculé et le temps observé varie entre 500 et 1554 h. L'écart de temps le plus grand est observé pour le temps de fissuration le plus long (8705 h) et l'écart de temps le plus petit est observé pour le temps de fissuration le plus court (1000 h). Par contre, dans les deux cas, il n'est pas possible d'associer une profondeur de fissure au temps de fissuration.

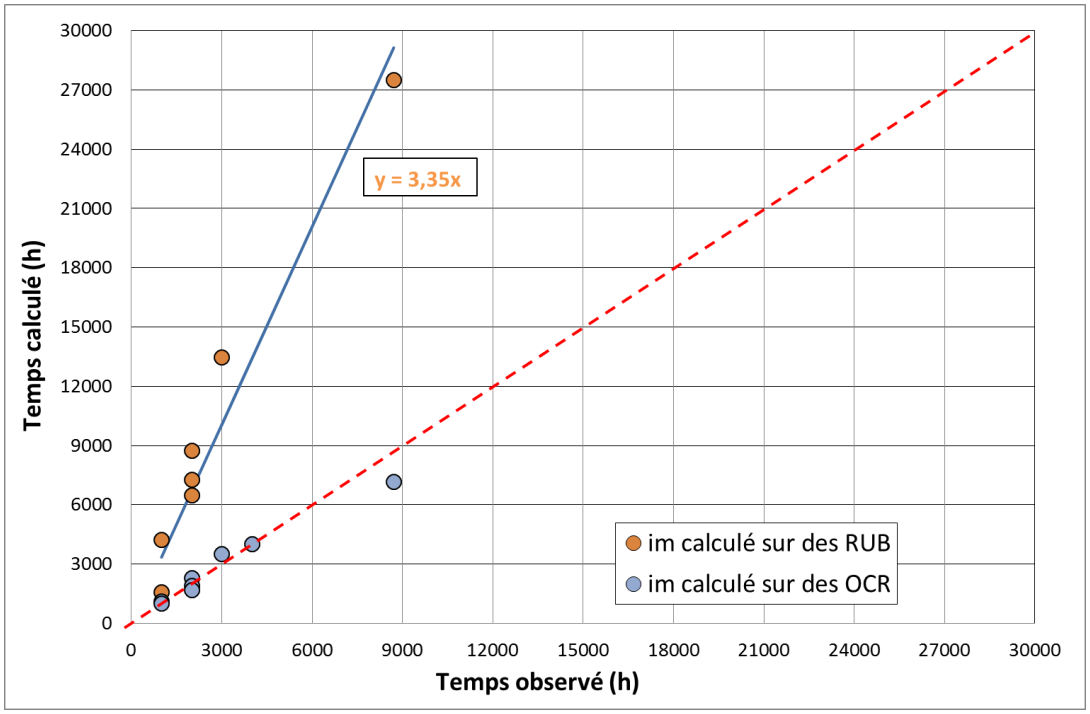


Figure 234 - Temps de fissuration des OCR calculé par le modèle des indices en fonction du temps observé expérimentalement en utilisant deux indices matériaux différents

A partir de ces résultats, nous pouvons constater qu'il n'est pas trivial de bien identifier l'indice matériau, indépendamment de la géométrie de l'éprouvette utilisée.

Si les indices matériau obtenus au cours de la thèse ne tenaient pas compte de la relaxation des contraintes, la valeur de l'indice matériau aurait diminué car l'indice contrainte serait devenu supérieur et des temps de fissuration 5 à 22 fois plus élevés auraient été obtenus par rapport à ceux obtenus avec la prise en compte de la relaxation des contraintes (entre 4 et 8 fois supérieurs pour des temps de fissuration qui varient entre 1000 h et 4000 h et 22 fois supérieurs pour des temps de fissuration de 8700 h).

Ceci met en évidence que le modèle des indices n'est pas un modèle robuste. Lorsque l'indice matériau varie soit du fait de la géométrie de l'éprouvette soit du fait de la prise en compte ou non de la relaxation des contraintes, la prévision du temps de fissuration n'est pas correctement identifiée ce qui peut avoir une influence sur les périodes de maintenance des réacteurs.

Résumé

Plusieurs composants présents dans les réacteurs à eau sous pression (REP) ont été fabriqués en alliage 600, un alliage base nickel contenant environ 16% de chrome. Le retour d'expérience, comme les études de laboratoire, montrent une sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) de cet alliage en milieu primaire.

Des études antérieures ont permis de développer un modèle d'amorçage basé sur une approche macroscopique et dépendant de différents paramètres tels que : la température, la contrainte et la microstructure du matériau. Cependant, ce modèle manque de robustesse car l'effet de la teneur en hydrogène dissous et l'effet de l'histoire de chargement mécanique ne sont pas considérés et les effets microstructuraux ne le sont que partiellement.

Ces travaux de thèse ont comme objectif principal de développer un modèle local prévoyant le temps d'amorçage des fissures de CSC en fonction de paramètres locaux liés à la microstructure du matériau (précipitation intergranulaire), à l'environnement (température, et teneur en hydrogène dissous) et aux contraintes locales aux joints des grains. Cette étude comprend donc la caractérisation des matériaux (analyse chimique, microstructure et comportement mécanique) et la réalisation des essais d'oxydation et de corrosion sous contrainte, ainsi que leur interprétation.

Le modèle local développé est basé sur des grandeurs physiques et enchaine les différentes étapes de CSC à savoir l'incubation, l'amorçage et la propagation des fissures. Pour construire ce modèle, nous avons considéré la formation de pénétrations d'oxyde aux joints de grains comme une étape-clé dans l'amorçage des fissures de CSC. Pour cela, une cinétique d'oxydation intergranulaire pour l'alliage 600 a été identifiée. De plus, un critère d'amorçage des fissures de CSC a été déterminé en couplant contrainte locale et profondeur d'oxydation intergranulaire critique. Enfin, l'étape de propagation des fissures a été modélisée à partir d'une base de données rassemblant les profondeurs de fissure atteintes en fonction du temps d'essai pour différentes conditions expérimentales.

Mots Clés

Corrosion sous contrainte, alliage 600, oxydation, amorçage.

Abstract

Several components present in the primary circuit of Pressurized Water Reactors (PWR) of nuclear power plants were manufactured with Alloy 600, a nickel base alloy containing 16 wt.% chromium. Operating experience of PWRs and laboratory tests showed that Alloy 600 is susceptible to stress corrosion cracking (SCC).

Previous studies have allowed developing an initiation model based on a macroscopic approach and depending on several parameters such as temperature, applied stress and material microstructure. However, this model suffers from a lack of accuracy: dissolved hydrogen content and mechanical loading history effects are not considered and the microstructure effects (such as intergranular precipitation) are only partially taken into account.

The aim of this study is to develop a 'local' model predicting stress corrosion cracking initiation time, based on physical mechanisms and local parameters related to the material microstructure (intergranular precipitation), the environment chemistry (temperature and dissolved hydrogen content) and stress concentration at grain boundaries. The local model relies on a cracking scenario with three main steps: incubation, initiation and crack extension.

The formation of intergranular oxide penetration was assumed to be a key step in SCC initiation. For this purpose, oxidation tests were performed in simulated primary water. The intergranular oxidation kinetics of Alloy 600 was studied and the effects of intergranular carbide precipitation, dissolved hydrogen content and temperature were investigated. In addition, a cracking criterion coupling a critical local stress and a critical intergranular oxide depth was estimated. Finally, a sigmoid crack growth law was used to simulate both the slow and fast propagation steps. The local model was validated using a database built from the results of SCC tests performed on Alloy 600 and gathering the crack depths reached as a function of test duration for different experimental conditions (material microstructure, loading conditions).

Keywords

Stress corrosion cracking, Alloy 600, oxidation, initiation.