



**HAL**  
open science

# Influence de l'environnement sur la propagation des fissures dans un superalliage base nickel : l'inconel 718

Éric Andrieu

► **To cite this version:**

Éric Andrieu. Influence de l'environnement sur la propagation des fissures dans un superalliage base nickel : l'inconel 718. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987. Français. NNT : 1987ENMP002 . pastel-00001862

**HAL Id: pastel-00001862**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00001862>**

Submitted on 24 Aug 2006

**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.

**T H E S E**

présentée à

**L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS**

par

**Eric ANDRIEU**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**en Sciences et Génie des Matériaux**

---

**INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR  
LA PROPAGATION DES FISSURES DANS UN  
SUPERALLIAGE BASE NICKEL : L'INCONEL 718**

---

**Soutenue le 22 Janvier 1987**

**JURY**

<b>MM G. POMEY</b>	<b>Président</b>
<b>G. BERANGER</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>A. PINEAU</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>E. BACHELET</b>	<b>Examineur</b>
<b>J.P. HENON</b>	<b>Examineur</b>



*A Véronique et Antoine*



Avant - PROPOS

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines, dirigé successivement par Gilles POMEY et Jean-Pierre TROTTIER. Je tiens à les remercier tous deux pour l'intérêt et la bienveillance qu'ils ont su manifester à l'égard de mon travail.

Celui-ci a été financé par la SNECMA qui, je l'espère, trouvera dans ce document une rétribution à la mesure de la persévérance dont elle a fait preuve tout au long de cette étude, tant au niveau support financier que soutien moral. Je tiens donc à remercier Yves HONNORAT, Chef du département Matériaux et Procédés, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder.

J'exprime toute ma reconnaissance à Gilles POMEY, Directeur Délégué de l'IRSID (Saint-Germain), qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de thèse.

C'est avec plaisir que je remercie Messieurs Gérard BERANGER, Professeur à l'UTC et André PINEAU, Professeur à l'ENSMP, d'avoir accepté la charge d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Eric BACHELET, Chef du service Mise en Forme à la SNECMA, qui a relu le présent document dans le détail, et enfin Jean-Paul HENON, Chef du groupe de recherche Surface-Corrosion auquel j'appartenais, qui m'a laissé toutes latitudes de recherche dans le cadre de ce sujet et m'a régulièrement encouragé dans ma quête d'idées ou plus exactement d'approches nouvelles des phénomènes d'oxydation sous contraintes.

Je suis reconnaissant vis-à-vis de tous ceux qui, de multiples façons, ont contribué à la poursuite et à l'aboutissement de ce travail, et en particulier l'ensemble du personnel de l'atelier sans qui les idées ne deviendraient pas aisément des réalités physiques.



*Je remercie également Véronique COCQ pour la patience et la persévérance dont elle a fait preuve en assurant la frappe de ce document.*

*Comment ne pas remercier ce fameux tribunal scientifique, devant lequel les idées étaient menées à rude épreuve et qui malheureusement se trouve aujourd'hui éclaté aux quatre coins de France (et de Navarre), je veux nommer :*

- Denis BLANC - Olivier RIVIERE - Allan FREDHOLM -*
- Thierry MASSART - Philippe PAUWELS -*





INTRODUCTION ET PRESENTATION DE L'ETUDE	01
<b>CHAPITRE I</b>	
OXYDATION DE L'INCONEL 718 - ASPECT STATIQUE	05
I.A. PRESENTATION DU MATERIAU	07
I.A.1 L'INCONEL 718 EN GENERAL	07
I.A.2 LE MATERIAU ETUDIE	
I.B. MECANISMES D'OXYDATION ENVISAGEABLES	09
I.B.1 OXYDATION EXTERNE	09
- 1 - Cas des alliages (Ni, Cr)	09
- 2 - Cas des alliages (Ni, Fe, Cr)	12
- 3 - Comportement des carbures NbC - TiC	13
I.B.2 OXYDATION INTERNE	15
- 1 - Oxydation intergranulaire du Nickel	15
- 2 - Oxydation intergranulaire des superalliages base-Nickel	16
I.C. MECANISMES D'OXYDATION OBSERVES	18
I.C.1 OXYDATION EXTERNE DE L'INCO 718	18
- 1 - Etude cinétique	18
- 2 - Observation et analyse des surfaces oxydées	19
- 3 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur nature des oxydes	20
- 4 - Influence de l'état de surface sur la nature des oxydes	22
- 5 - Discussion et Interprétation des résultats obtenus	23



I.C.2 OXYDATION INTERNE	27
- 1 - Effet d'un traitement de préoxydation	27
- étude du dégazage lors de la rupture	28
-réversibilité du phénomène de fragilisation	30
- 2 - Interprétation et discussion des résultats	31
I.D CONCLUSION	35
<b>CHAPITRE II</b>	
OXYDATION SOUS CONTRAINTE DE L'INCO 718 - ASPECT DYNAMIQUE	
II.A. MECANISMES DE DEFORMATION	38
II.A.1 DIFFERENTS MODES DE DEFORMATION ENVISAGEABLES	38
- 1 - Mécanismes élémentaires de franchissement des précipités $\gamma'$	38
- 2 - Mécanismes élémentaires de franchissement des précipités $\gamma''$	40
II.A.2 MODES DE DEFORMATION EN PLASTICITE ETENDUE OU CONFINEE	41
- 1 - Déformation homogène	42
- 2 - Déformation hétérogène	44
II.B EFFET DE L'ENVIRONNEMENT	45
II.B.1. AMORCAGE DES FISSURES	46
- 1 - Caractérisation par l'intermédiaire de paramètres mécaniques	46
- 2 - Sites potentiels d'amorçage de fissure en atmosphère oxydante	48
II.B.2. PROPAGATION DES FISSURES	49



II.C ESSAI DE TRACTION SOUS ATMOSPHERE CONTROLÉE	51
II.C.1 METHODE EXPERIMENTALE	51
II.C.2 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE SUR LE MODE EN TRACTION, A 650°C	52
- 1 - Transition de mode de rupture	52
- 2 - Analyse des surfaces de fracture	53
II.C.3 ESSAI DE TRACTION SOUS MONOXYDE DE CARBONE	54
II.C.4 INFLUENCE DE LA FORMATION D'EAU A LA SURFACE DU MATERIAU, SUR LE MODE DE RUPTURE	55
- 1 - Thermodésorption sur tubes minces	55
- 2 - Essais de traction à 650°C sous $P_{O_2} = 10$ Torr	56
 II.D ANALYSE DE SURFACES DE RUPTURE DE FATIGUE	 57
 II.E INTERPRETATION ET DISCUSSION	 58
II.E.1 PARALLELE ENTRE TRANSITION DE MODE DE RUPTURE ET TRANSITION DE MODE D'OXYDATION	58
II.E.2 RELATIONS ENTRE LE MODE DE DEFORMATION ET LE MODE D'OXYDATION	60
II.E.3 MODELE DYNAMIQUE D'OXYDATION SOUS-CONTRAINTE	62
II.E.4 MODELE DE FRAGILISATION PAR L'OXYGENE DE L'INCO	718 63
II.E.5 IMPLICATIONS DES DIFFERENTS MODELES PROPOSES	67
- 1 - Effet de fréquence ou de vitesse de déformation	67
- 2 - Validité des essais de fluage sous air	68
- 3 - Critère de résistance à l'oxydation sous contrainte	68
- 4 - Possibilités d'amélioration de la résistance à la fragilisation	69



CONCLUSIONS GENERALES

71

BIBLIOGRAPHIE

75

ANNEXES





## INTRODUCTION ET PRESENTATION DE L'ETUDE

Parmi les différentes étapes qui conduisent à la réalisation d'un turboréacteur, le choix des matériaux répond à des impératifs à la fois techniques et économiques bien souvent édictés par le champ d'application - civil ou militaire - du turboréacteur. Il demeure cependant un objectif premier, indépendant du champ d'application et moteur de nombreuses recherches dans le domaine de la métallurgie, il s'agit de l'amélioration du rendement des turbomachines. Cette amélioration des performances est subordonnée à l'élévation de la température des gaz à l'entrée de la turbine; ce qui conduit bien souvent, non pas au choix de matériaux existants, mais à la création de nouveaux matériaux réfractaires. Cette évolution des matériaux affecte aussi bien les aubes de turbine que les disques qui les supportent en respectant toutefois leurs spécifications respectives. Les aubes du distributeur et du premier étage de la turbine sont les pièces les plus sollicitées du point de vue thermomécanique (1100°C) alors que les disques de compresseur et de turbine subissent des températures moins élevées de l'ordre de 650°C mais des contraintes beaucoup plus élevées, en particulier au point d'encastrement des aubes. Dans la pratique, le choix des matériaux est actuellement limité à deux familles - les superalliages base-Cobalt et les superalliages base-Nickel - qui représentent à elle deux plus de 60% du poids total d'un turboréacteur.

L'INCONEL 718 fait partie de la famille des superalliages base-Nickel. C'est un alliage pour disques, utilisé dans la construction du turboréacteur CFM56, qui résulte d'une étroite collaboration entre deux grands motoristes, la SNECMA et GENERAL ELECTRIC. L'utilisation effective de cet alliage atteste de sa conformité vis-à-vis des spécifications techniques requises pour ce type de pièce. De plus, à performances quasi-égales par rapport à d'autres superalliages base-Nickel, l'INCONEL 718 contient 18 % de Fer ce qui induit une réduction non négligeable du prix de revient des disques, à l'échelle de la production industrielle.

Evoquons maintenant la teneur des spécifications techniques qui conduisent au dimensionnement des disques. On se place dans ce cas à

l'échelle du bureau d'étude. Le dimensionnement des disques repose actuellement sur des lois de comportement établies à la suite d'essais de fatigue sur éprouvettes lisses ainsi que sur des critères d'amorçage de fissure en fatigue. En ce qui concerne ce dernier point, on peut raisonnablement imaginer que l'amorçage d'une fissure sur une pièce soumise à la fois à des contraintes mécaniques et à la corrosion par les gaz de combustion, est un phénomène typiquement statistique difficile à maîtriser et à formaliser sous la forme d'une loi. On définit alors des courbes enveloppes, exploitées par le bureau d'étude suivant des critères à deux ou trois écarts types\*, qui sont bien entendu très pénalisants au niveau des dimensions finales de la pièce, compte tenu de la dispersion importante des mesures expérimentales d'amorçage. Un dimensionnement des disques en propagation de fissure serait probablement moins pénalisant car la dispersion des résultats expérimentaux est moins importante en propagation de fissure qu'en amorçage de fissure.

Dans les études de propagation de fissure, la situation physique prise comme idée de base est la suivante :

On suppose l'existence d'une amorce de fissure dans une zone de forte concentration de contrainte ; il s'agit alors, de déterminer expérimentalement quels sont les paramètres mécaniques et chimiques requis pour engendrer la propagation de la fissure et, parallèlement, de mesurer sa vitesse de propagation.

Nous disposons actuellement, à ce sujet, de nombreux éléments de réponse mais aussi de questions. Ainsi, il ressort des études concernant la propagation des fissures dans l'INCONEL 718, un phénomène intéressant - pour l'instant encore inexplicable - : la fragilisation par l'oxygène de l'INCONEL 718. Ce phénomène apparaît également inexplicable puisque la majorité des travaux mentionnent la bonne résistance à l'oxydation de cet alliage, dûe à sa teneur élevée en chrome (proche de 20 % en poids).

\* En supposant une fonction de répartition de la loi normale réduite, un critère à  $2\sigma$  ou  $3\sigma$  correspond respectivement à 3,3 % ou 0,13 % de chance d'amorçer prématurément une fissure avant d'atteindre 40 000 cycles de fatigue.

Notre étude porte sur la propagation des fissures et plus précisément sur le phénomène de fragilisation dont nous allons rappeler les principales caractéristiques. La fragilisation de l'INCO 718 par l'oxygène se manifeste de deux façons précises :

- D'une part, on constate une accélération considérable de la vitesse de propagation des fissures (en fatigue lente ou en fluage sur éprouvettes entaillées et préfissurées), lorsqu'on fait évoluer la nature chimique de l'environnement d'un milieu neutre (Ar, He, vide) à un milieu oxydant (Air ambiant).

- D'autre part, l'accélération de la propagation des fissures s'accompagne d'une modification du chemin de propagation. Les fissures passent d'un mode de propagation transgranulaire, lorsque les essais sont conduits sous vide, à un mode de propagation intergranulaire fragile lorsqu'ils sont menés sous air.

Ces deux manifestations constituent la base de notre étude, au cours de laquelle nous nous efforçons d'apporter des réponses aux questions suivantes :

1° - Dans quelle mesure peut-on extrapoler le comportement de l'INCONEL 718 en oxydation statique à son comportement vis-à-vis de l'oxydation dans le cas de la propagation d'une fissure ?

2° - Quelle est l'influence des premiers stades de l'oxydation sur le mode de propagation des fissures ?

3° - Existe-t-il une relation entre le mode d'oxydation et le mode de propagation des fissures ?

4° - Existe-t-il une relation entre le caractère homogène ou hétérogène de la déformation et le mode d'oxydation ?

5° - Dans quelles circonstances chimiques et mécaniques peut-on engendrer un mode de propagation intergranulaire fragile ?

6° - Peut-on définir un critère de résistance à l'oxydation sous contrainte ?

7° - Peut-on améliorer la résistance à l'oxydation sous contrainte de l'INCO 718 ?

Une atténuation importante du phénomène de fragilisation par l'oxygène de l'INCO 718 pourrait conduire à un dimensionnement des disques sur des données de propagation qui aurait probablement pour conséquence de diminuer le poids du moteur. Il s'agit là d'une autre façon d'améliorer son rendement total.

## CHAPITRE I

### OXYDATION DE L'INCONEL 718

#### ASPECT STATIQUE

Avant de s'intéresser aux phénomènes d'oxydation sous contrainte et plus particulièrement au mécanisme de fragilisation par l'oxygène, il nous a paru nécessaire d'étudier le comportement de ce superalliage en oxydation statique. Plusieurs raisons justifient la nécessité de cette approche :

1 - Le manque de données concernant le comportement de l'INCONEL 718 en atmosphère oxydante. En effet, l'oxydation statique est une notion très générale qui recouvre plusieurs types de phénomènes d'oxydation.

- l'oxydation externe du métal, dont l'étude conduit en général à évaluer la cinétique d'oxydation du métal et, par là même, à estimer l'aptitude du métal à se protéger du milieu oxydant.

- l'oxydation interne qui peut se manifester sous plusieurs formes. Ce type d'oxydation peut affecter aussi bien les joints de grains que les grains ou les carbures. C'est essentiellement dans ce domaine que les données concernant l'INCONEL 718 sont relativement rares.

2 - Les phénomènes d'oxydation, aussi bien en matière de cinétique de réaction que de produits formés, dépendent de nombreux paramètres autres que la composition chimique de l'alliage. On peut citer, à titre d'exemple, l'effet des contraintes résiduelles, des déformations résiduelles ou encore l'effet de la pression partielle d'oxygène.

3 - La nécessité de caractériser le comportement vis-à-vis de l'oxydation de la microstructure utilisée tout au long de cette étude.



4 - Le manque de données concernant les premiers stades de l'oxydation de ce superalliage. Cette étape peut jouer un rôle important dans le phénomène de propagation de fissure.

Il existe bien entendu de nombreuses études intéressantes, concernant le comportement vis-à-vis de l'oxydation d'alliages du type Ni, Cr ou Ni, Cr, Fe. Ces études, qui ont été effectuées à des températures supérieures à 800°C, ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes d'oxydation de ces alliages. La validité de l'extrapolation de leurs résultats vers des températures plus basses (650°C), pour un alliage polyphasé, tel que l'INCO 718, mérite néanmoins d'être examinée. C'est ce que nous nous proposons de faire tout au long de ce chapitre.



Nom de l'alliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Fe	Nb	Ti	Al	C	Divers
<u>ALLIAGES FORGÉS</u>											
A 286	26	15,0	-	1,3	-	BAL	-	2,0	0,2	0,05	
NIMONIC 75	BAL	19,5	-	-	-	5,0	-	0,5	-	0,12	
NIMONIC 80 A	BAL	19,5	1,1	-	-	-	-	2,5	1,3	0,06	
NIMONIC 90	BAL	19,5	18,0	-	-	-	-	2,4	1,4	0,07	
NIMONIC 115	BAL	15,0	15,0	3,5	-	-	-	4,0	5,0	0,15	
WASPALOY	BAL	19,5	13,5	4,3	-	-	-	3,0	1,3	0,08	
UDIMET 500	BAL	18,0	18,5	4,0	-	-	-	2,9	2,9	0,08	
UDIMET 700	BAL	15	18,5	5,2	-	-	-	3,5	4,3	0,08	
RENE 41	BAL	19,0	11,0	10,0	-	-	-	3,1	1,5	0,09	
INCONEL X 750	BAL	15,0	-	-	-	6,8	0,9	2,5	0,8	0,04	
INCONEL 718	BAL	18,6	-	3,1	-	18,5	5,0	0,9	0,4	0,04	
<u>ALLIAGES COULÉS</u>											
B 1900	BAL	8,0	10,0	6,0	-	-	-	1,0	6,0	0,10	4,0 Ta
IN 100	BAL	10,0	15,0	3,0	-	-	-	4,7	5,5	0,18	1,0 V
MAR M 246	BAL	9,0	10,0	2,5	10,0	-	-	1,5	5,5	-	1,5 Ta
TRW 1900	BAL	10,3	10,0	-	9,0	-	1,5	1,0	6,3	-	-
X 40	10,5	25,5	BAL	-	7,5	-	-	-	-	-	-

TABLEAU 1: Quelques superalliages baseNickel.

## I.A. PRESENTATION DU MATERIAU

### I.A.1. CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'INCO 718

L'Inconel 718 est un superalliage base Nickel, forgeable, qui du point de vue de sa composition chimique se différencie des autres superalliages base Nickel par sa teneur en Nb (5 %) et en Fer (18 %) (Tableau 1). Cet alliage présente deux modes de durcissement : 1 - Un durcissement de solution solide dû à la distorsion du réseau de base du Nickel (CFC) par des éléments de rayon atomique plus élevé que celui du Nickel (Cr, Fe, Mo) placés en substitution dans le réseau. 2 - Un durcissement structural assuré par la précipitation homogène de phases intermétalliques, cohérentes avec la matrice austénitique, appelées  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ , phase stable de maille cubique simple de type  $\text{L1}_2$ , et  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) phase métastable de maille quadratique centrée de type  $\text{DO}_{22}$ . Du point de vue de leur morphologie ces précipités sont différents. En effet, les précipités  $\gamma'$  sont quasi sphériques ( $200 \text{ \AA} < \phi < 600 \text{ \AA}$ ) alors que les précipités  $\gamma''$  se présentent sous la forme de disques minces parallèles aux plans (100) de la matrice ( $150 \text{ \AA} < \phi < 600 \text{ \AA}$ ) (1-3). En raison de la faible teneur en Ti + Al dans cet alliage, la majeure partie de la précipitation est assurée par les précipités  $\gamma''$ . Dans tous les cas, la fraction totale des précipités durcissants ne dépasse pas 20 % en poids de la masse totale de l'alliage, ce qui lui confère l'aptitude au forgeage. On rencontre également dans ce superalliage d'autres phases qui précipitent de façon hétérogène à l'intérieur des grains et dans les joints de grains. L'existence de ces phases étant bien sur conditionnée par les traitements thermiques et thermomécaniques que l'alliage subit durant son élaboration. On trouve des carbures primaires de type  $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$  de structure CFC et de forme globulaire, aussi bien dans les joints de grains que dans le coeur des grains. Ces carbures apparaissent très tôt lors de la solidification de l'alliage. Ils ont pour rôle majeur d'ancrer les joints afin d'éviter les phénomènes de recristallisation. Des carbures secondaires de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , des phases de Lave  $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$  ou des plaquettes de phase stable  $\beta(\text{Ni}_3\text{Nb})$  peuvent également précipiter dans les joints de grains.

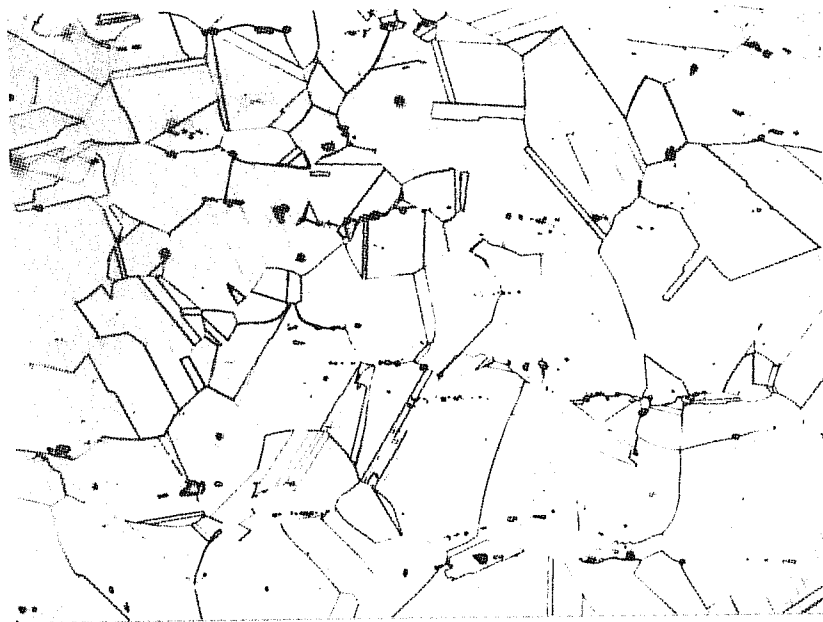
## I.A.2. MATERIAU ETUDIE

Les différentes éprouvettes utilisées dans la plus grande partie de cette étude ont été extraites d'une barre forgée de 200 mm de diamètre, qui a subi avant le prélèvement des éprouvettes, le traitement thermique suivant :

- 1 - Remise en solution à 955°C pendant 1h et suivi d'une trempe à l'air,
- 2 - Revenu étagé permettant la précipitation des phases durcissantes et la stabilisation de la microstructure à 720°C pendant 8h, puis refroidissement 50°C/h jusqu'à 620°C, 8h de maintien à 620°C - Trempe à l'air.

Les caractéristiques microstructurales sont, pour l'essentiel, présentées sur les planches I et II. La taille moyenne de grain a été estimée à 150µm; il s'agit donc d'un matériau à gros grains. On peut remarquer sur la micrographie optique I.a, des alignements de carbures primaires qui résultent de l'opération de corroyage de la barre. L'examen de la microstructure de l'alliage en microscopie électronique à transmission (MET) a permis d'évaluer la taille des précipités  $\gamma''$  (épaisseur  $\approx 50\text{Å}$  - diamètre  $\approx 200\text{Å}$ ) et celle des précipités  $\gamma'$  (diamètre  $\approx 200\text{Å}$ ).

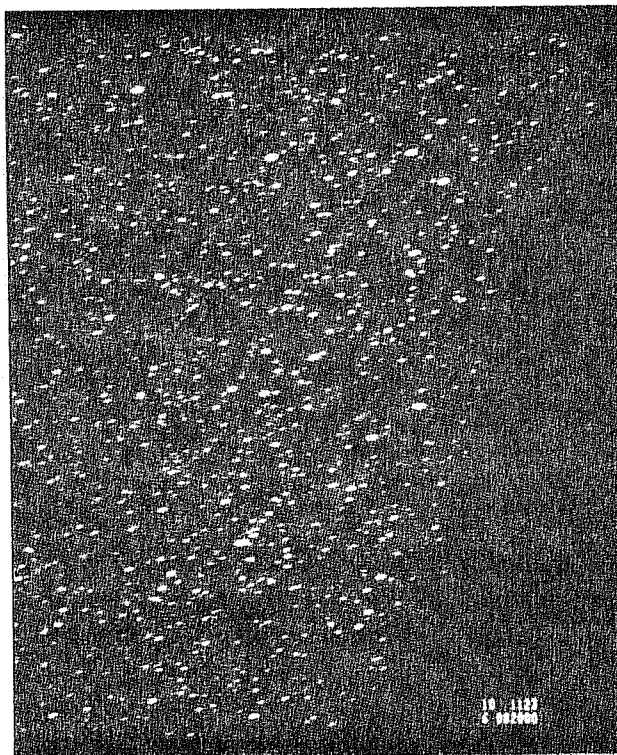
On constate par ailleurs, que la précipitation des phases  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  dans le grain est assez homogène (micrographie I.b). Par contre à plus fort grossissement ( $\times 235\ 000$ ), on constate la présence d'une zone appauvrie en précipités durcissants aux abords du joint de grain (micrographie I.C.). Cet appauvrissement en phase durcissante est plus marqué sur les micrographies II.A et II.B. Il semble associé à la présence de phases intergranulaires que nous n'avons pas identifiées, mais qui pourraient être, du fait de leur morphologie nodulaire, des carbures primaires de type NbC ou des carbures secondaires  $M_{23}C_6$ . Ces précipités intergranulaires ne sont probablement pas constitués de phase stable  $\beta(\text{Ni}_3\text{Nb})$  car celle-ci se présente habituellement sous la forme de fines plaquettes allongées dans le plan du joint. Dans tous les cas, la majorité des joints de grains ne présente pas ce phénomène d'appauvrissement, car la précipitation des phases intergranulaires qui y est associée n'est présente que dans quelques joints de grains.



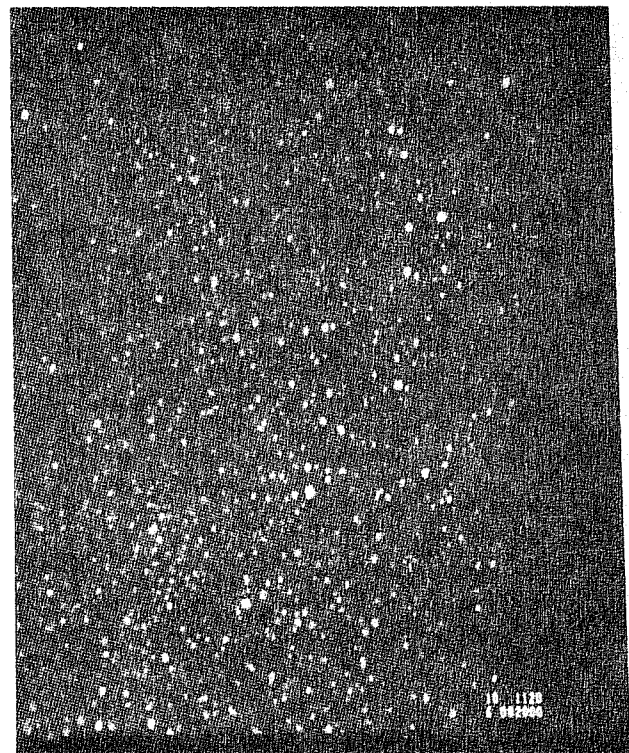
100  $\mu\text{m}$

PLANCHE Ia: Micrographie optique illustrant:

- Taille de grain de l'alliage étudié.
- Alignements de carbures primaires.
- Les nombreuses macles de recuit.



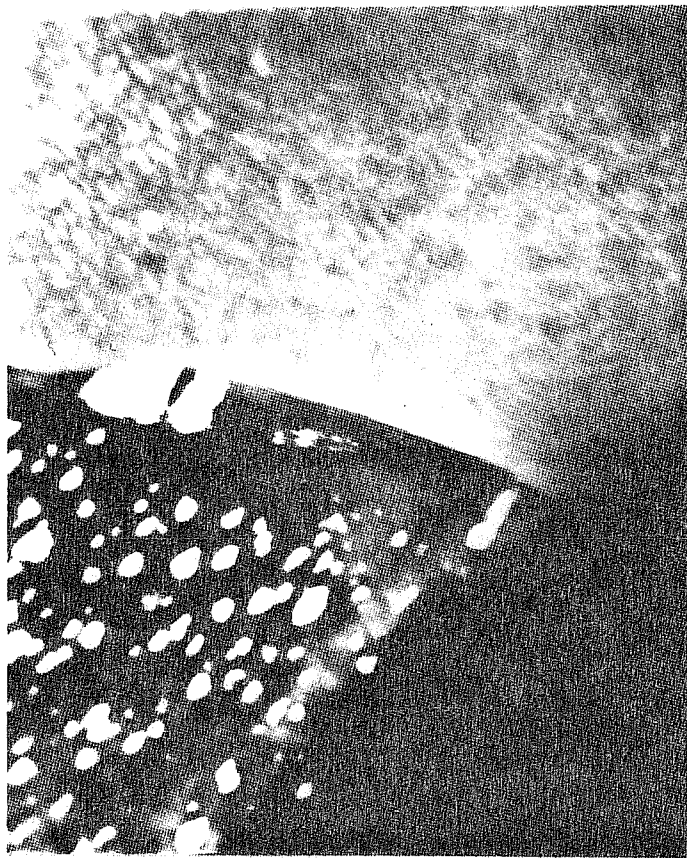
0.25  $\mu\text{m}$



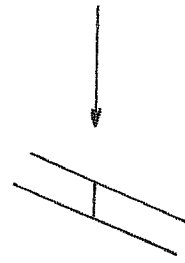
0.25  $\mu\text{m}$

Ib, Ic: MET-Champs sombres illustrant l'homogénéité de la précipitation  
des phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  au coeur des grains.





Faisceau primaire  
d'électrons



← Bord de lame mince

0.1  $\mu\text{m}$

PLANCHE 2a: Champ sombre sur un joint de grain debout, illustrant l'appauvrissement en précipités durcissants près du joint de grain.  
(conditions de diffraction imposées par la position du joint).



0.1  $\mu\text{m}$

PLANCHE

2b: MET Champ sombre sur un joint de grain debout, illustrant à la fois, la relation entre l'appauvrissement en précipités  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  et la présence de nodules intergranulaires ainsi que l'ancrage des joints par ces mêmes nodules.

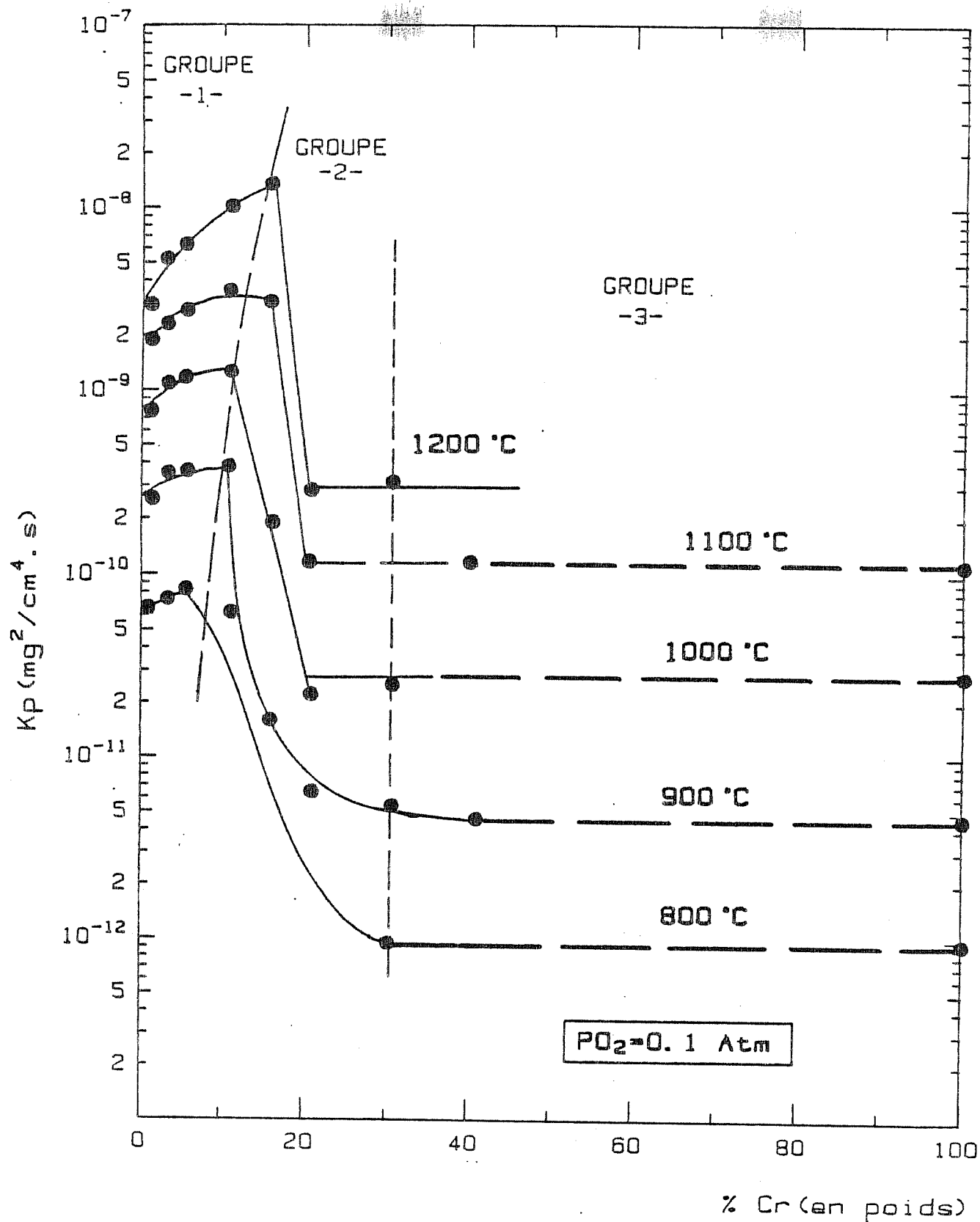


FIGURE I1: Variation de la constante parabolique d'oxydation en fonction de la teneur en chrome et pour différentes températures. (d'après Giggins et Pettit - (4) -)

## I.B. MECANISMES D'OXYDATION ENVISAGEABLES

Avec une teneur de 18 % de Chrome, et bien que les essais réalisés dans le cadre de notre étude se situent à une température de 650°C, on peut supposer que les phénomènes d'oxydation statique rencontrés sur l'Inconel 718 s'apparentent à ceux rencontrés à plus haute température sur des alliages du type (Ni, Cr) ou (Ni, Cr, Fe); du moins, en ce qui concerne l'oxydation de la matrice. L'oxydation des phases TiC, NbC sera traitée dans le dernier paragraphe.

### I.B.1. OXYDATION EXTERNE

#### - 1 - Cas des alliages (Ni, Cr).

La grande variété des paramètres, agissant sur les cinétiques d'oxydation, sur les morphologies ou les compositions des oxydes explique en grande partie la quantité d'études portant sur ce sujet (4 - 11). Il est cependant possible de dégager de ces travaux les principaux paramètres qui régissent les processus d'oxydation des alliages (Ni, Cr), aux températures supérieures à 800°C.

Il s'agit, tout d'abord, de la teneur en chrome. La figure I.1 présente les variations de la constante parabolique d'oxydation en fonction de la teneur en chrome des alliages (Ni, Cr). L'examen de ces courbes permet de définir trois catégories d'alliages, pour lesquelles les cinétiques, aussi bien que les produits d'oxydation, diffèrent. Cependant, seules trois phases sont thermodynamiquement envisageables, il s'agit de NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Pour les alliages dont la teneur en chrome est inférieure à 10 % en poids, la couche d'oxyde qui se développe en surface de l'alliage, se décompose en deux strates. Une strate externe constituée de NiO, dont la croissance, contrôlée par la diffusion des cations Ni<sup>2+</sup>, s'effectue vers l'extérieur de l'échantillon, et une strate interne constituée d'une matrice de NiO dans laquelle sont dispersées des particules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de



Figure 1.2: -MECANISMES D' OXYDATION DES ALLIAGES Ni, Cr

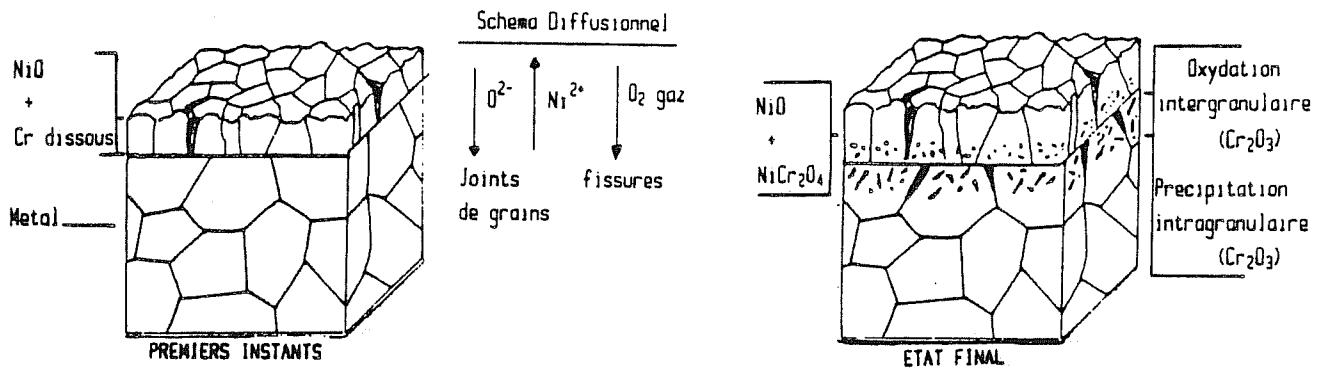


Figure 2a: % Cr < 10 % (Groupe 1)

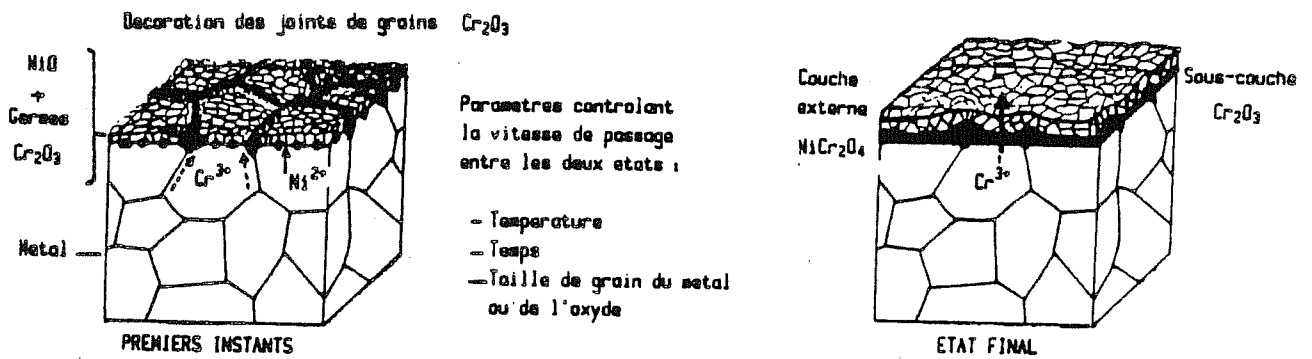


Figure 2b: 10% < Cr < 30% (Groupe 2)

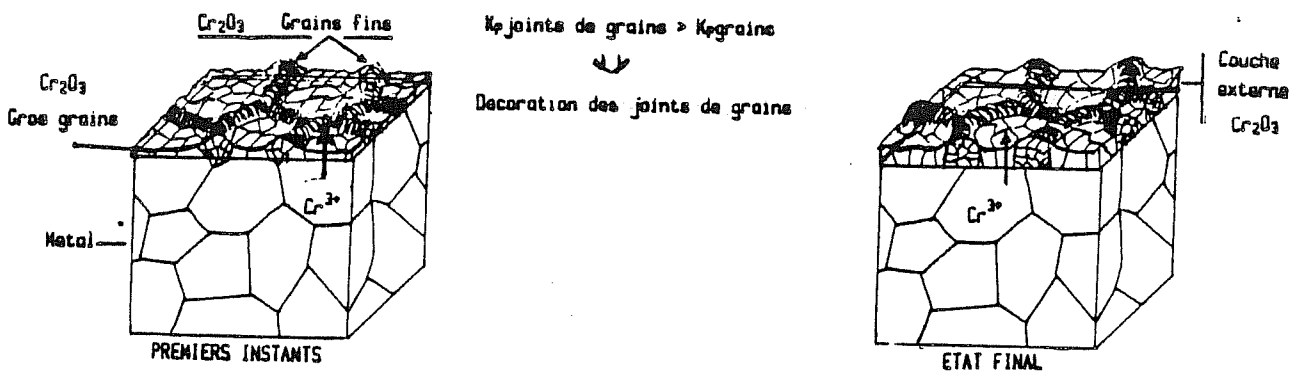


Figure 2c: %Cr > 30% (Groupe 3)

$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . La croissance de cette sous couche est contrôlée par la diffusion de l'oxygène ionique ou gazeux au travers de défauts (joints de grain, dislocations, microfissures) présents dans la strate externe d'oxyde de Nickel (fig. I.2.a) (5, 12). On peut également mentionner que pour ces alliages, la constante parabolique d'oxydation est supérieure à celle du nickel pur (4). En ce qui concerne l'oxydation à l'aplomb des joints de grains, Giggins et Pettit ont montré que les joints de grains se recouvrent aux tout premiers instants de l'oxydation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dès que la teneur en chrome est de l'ordre de 5 %, dans les joints de grains.

Pour les alliages dont la teneur en chrome croît de 10 % à 30 % en poids, la cinétique d'oxydation décroît progressivement (fig. I.1). Le mécanisme d'oxydation de ces alliages se décompose généralement en deux phases :

Au tout début de l'oxydation,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  germent sur toute la surface de l'alliage, à l'exception des joints de grains qui se recouvrent très tôt d'oxyde de chrome. Par la suite  $\text{NiO}$ , dont la croissance est plus rapide que celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se développe sur la surface des grains, enveloppant ainsi les autres phases. L'établissement d'une sous couche continue d'oxyde de chrome, qui correspond à la fin du 1er stade d'oxydation, s'effectue suivant un processus de croissance latérale du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ayant pour origine les joints de grains du métal. L'extension latérale du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est contrôlée par la diffusion du chrome depuis les joints de grain via l'interface Métal-oxyde. Les joints de grains du métal jouent alors le rôle de court circuit de diffusion. Ce n'est qu'à la suite du recouvrement total de la surface du métal par une sous couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que la cinétique d'oxydation devient parabolique et, dans ce cas, contrôlée par la diffusion des cations  $\text{Cr}^{3+}$  à travers la couche d'oxyde de chrome (fig. 1.2.b).

Les alliages pour lesquels la teneur en chrome excède 30 % en poids ont un comportement vis-à-vis de l'oxydation qui s'apparente à celui du chrome pur, c'est-à-dire, formation d'une seule couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la totalité de l'alliage. Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des cations  $\text{Cr}^{3+}$  à travers la couche d'oxyde (13) du moins entre 900°C et 1300°C (fig. 1.2.c).

Cette brève description des mécanismes d'oxydation des alliages (Ni, Cr), témoigne de l'importance des phénomènes diffusionnels sur leur cinétique d'oxydation.

Parmi les paramètres qui agissent sur les phénomènes de diffusion, certains peuvent être déterminants pour la cinétique d'oxydation. Dans le cas des alliages Ni, Cr (80/20), la taille de grain de l'alliage joue un rôle prépondérant sur la cinétique d'oxydation et plus précisément sur l'établissement d'une sous couche, protectrice, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Plus la taille moyenne de grain est faible, plus la durée du 1er stade d'oxydation est raccourcie (6).

L'approvisionnement en chrome s'effectuant par l'intermédiaire des joints de grains du métal on comprend pourquoi, la composition et la microstructure des joints de grains peuvent également influencer sur la cinétique d'oxydation d'un alliage Ni, Cr. C'est le cas, par exemple, du carbone (10) qui lorsque il est à l'état dissout dans l'alliage et, en particulier, au joint de grain diminue la diffusivité apparente du chrome. Par contre, lorsqu'il est à l'état précipité ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), la diffusivité apparente du chrome dans les joints de grains est plus importante.

Si les caractéristiques microstructurales du substrat métallique ont une importance parfois décisive sur l'aptitude d'un matériau à se protéger de l'oxydation, il ne faut pas négliger pour autant l'influence de la microstructure des oxydes et plus particulièrement la taille de grain, l'existence de porosités, ou de microfissures qui peuvent engendrer des modifications notables de la cinétique d'oxydation. D'une façon générale, la réduction de la taille des grains d'oxydes - qu'elle soit engendrée par de faible pression partielle d'oxygène, un écrouissage à froid de la surface à oxyder, ou l'addition d'éléments actifs comme l'Yttrium - accélère la cinétique d'oxydation des alliages NiCr (80/20) en augmentant la densité des court-circuits de diffusion (5, 7) que constituent les joints de grains d'oxyde. L'établissement d'une sous couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est également plus rapide dans ces conditions. Du point de vue mécanique, la plasticité des couches d'oxydes ainsi que leur adhérence sur le substrat métallique peuvent être conditionnées par de nombreux

paramètres comme, en particulier, la teneur en vapeur d'eau dans le milieu oxydant qui - lorsqu'elle est accrue - semble aggraver les phénomènes d'écaillage responsables du réamorçage des phénomènes d'oxydation et qui, par extension, conduisent à la ruine de l'alliage Ni - Cr (80/20) (8, 14). Par contre l'addition d'éléments très actifs comme l'Aluminium et le Silicium (teneur proche 0,7 % en poids) semble atténuer les phénomènes d'écaillage rencontrés à haute température (>900°C) sur les alliages Ni, Cr 80/20, grâce à la formation d'une sous couche d'alumine ou de silice (11).

Cette approche, bien qu'incomplète, des phénomènes d'oxydation rencontrés sur les alliages Ni, Cr permet de recenser les différents éléments à prendre en considération avant de traiter l'oxydation de l'Inco 718. Cependant, compte tenu de la température utilisée au cours de nos essais (650°C), et par conséquent des faibles épaisseurs d'oxyde mises en jeu, on peut s'attendre à une réduction du nombre des phénomènes impliqués dans l'oxydation statique de ce superalliage et en particulier de ceux liés aux couches épaisses (perte d'adhérence - fissuration - réamorçage des processus d'oxydation)

## - 2 - Cas des alliages (Ni, Fe, Cr).

Afin de se rapprocher de la composition réelle de la matrice de l'Inco 718, il est nécessaire de s'intéresser au cas des alliages (Ni, Fe, Cr) et en particulier à leur comportement en atmosphère oxydante. Nous ne passerons pas en revue, comme dans le cas des alliages (Ni, Cr), l'ensemble des paramètres intervenant dans les processus d'oxydation. Nous nous intéressons uniquement à un alliage  $Ni_{45} Fe_{30} Cr_{25}$  (7) dont la composition est proche de celle de la matrice de l'Inco 718.

Du point de vue de la dépendance de la cinétique d'oxydation vis-à-vis de la température, la figure I.3a présente à titre comparatif les cinétiques obtenues pour des alliages  $Ni_{80} Cr_{20}$  et  $Fe_{30} Ni_{45} Cr_{35}$ . On constate, d'une part, une similitude de comportement entre les deux types d'alliage en ce qui concerne l'énergie d'activation du processus de croissance et, d'autre part, une diminution de l'effet de la taille de grain sur la cinétique d'oxydation pour les alliages Ni, Cr Fe, du moins pour des températures inférieures à 1000°C. Cette dernière remarque suggère

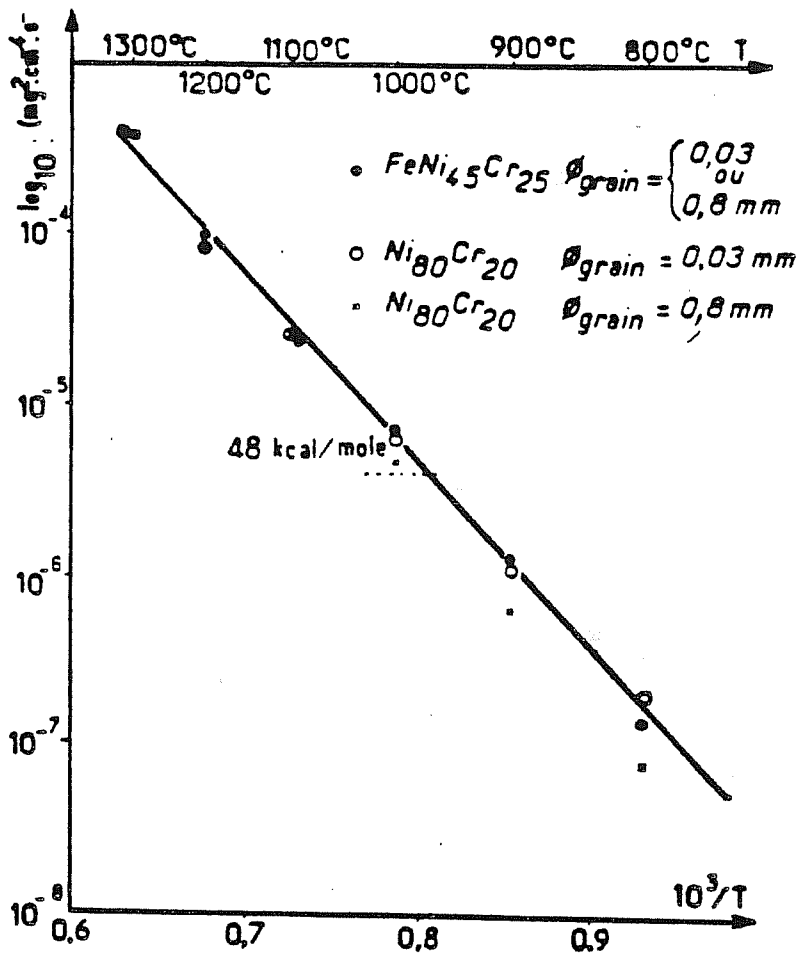


FIGURE I.3a : Evolution de la constante cinétique d'oxydation  $K_p''$  (i.e  $K_p$  corrigée des effets de volatilisation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et du retard à l'apparition du stade parabolique) en fonction de l'inverse de la température absolue. (d'après Pivin et Al-(7)-).

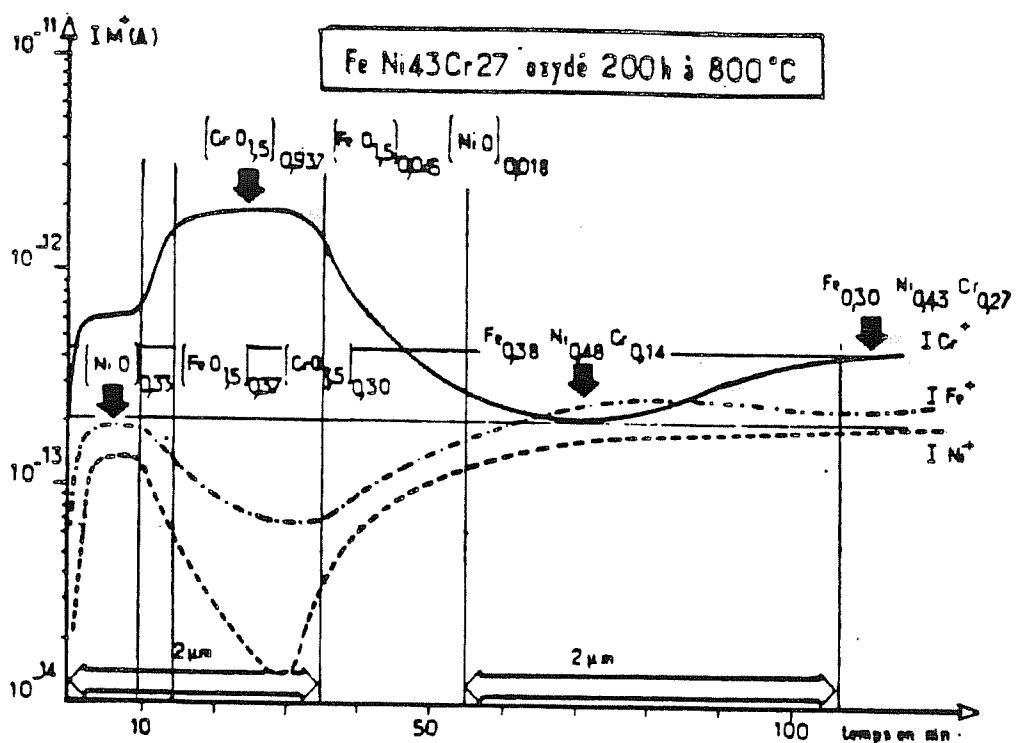


FIGURE I.3b: Profil d'érosion de la couche d'oxyde formée sur l'alliage FeNi<sub>45</sub>Cr<sub>25</sub>

un mécanisme d'oxydation différent de celui rencontré pour  $Ni_{80}Cr_{20}$ . En effet, l'analyse (SIMS) des couches d'oxydes formées à  $800^{\circ}C$  révèle la présence de deux strates. Une strate externe formée du spinelle  $Ni(Fe_{1-\alpha}Cr_{\alpha})_2O_4$  et une strate interne formée essentiellement de  $Cr_2O_3$  (fig.I.3b). Il apparait, à la suite de cette étude (7) que les alliages ternaires  $NiCr_{25}Fe_{30}$  se recouvrent rapidement (quelques heures à  $800^{\circ}C$ ) d'une sous-couche protectrice de  $Cr_2O_3$  dont la croissance est contrôlée par la diffusion du Cr dans l'alliage. La présence de cette sous-couche est favorable à une bonne résistance à l'oxydation externe. Par contre, les oxydes de chrome qui se développent dès les premiers instants de l'oxydation à l'aplomb des joints de grains ne semblent pas très adhérents au substrat. Cette faiblesse en matière de protection contre l'oxydation semble être évitée par l'addition d'Yttrium (300 ppm).

### - 3 - Comportement des carbures NbC - TiC.

L'oxydation des carbures primaires ne contribue peut être pas de façon appréciable à la cinétique d'oxydation globale de l'Inconel 718. Cependant elle peut avoir de telles implications dans les processus d'oxydation sous contrainte, qu'elle mérite d'être traitée ici dans le cadre de l'oxydation externe. Niobium et Titane sont des métaux de transition qui connaissent des processus d'oxydation à haute température conduisant généralement à la ruine du matériau (feuilletage des couches d'oxydes avec réamorçage des processus d'oxydation). Qu'en est-il de leurs carbures respectifs ?

En ce qui concerne les carbures de Niobium (15), dans l'intervalle de température  $550^{\circ}C - 850^{\circ}C$ , on assiste à l'oxydation simultanée des deux éléments, c'est-à-dire formation de  $Nb_2O_5$  et formation de  $CO_2-CO$ . Cette oxydation catastrophique s'accompagne d'une importante augmentation de volume qui peut, en raison des contraintes qu'elle génère, initier des fissures à la surface de l'alliage à proximité des carbures et, parallèlement, décoller localement la couche d'oxyde qui protège le métal.

Dans le cas des carbures de Titane (16) le processus d'oxydation parait aussi destructif que pour NbC. En effet, l'oxydation du TiC conduit à la formation d'oxycarbures de titane au sein desquels précipitent des

inclusions de Titane métal. Cette réaction d'oxydation s'accompagne d'une libération de  $\text{CO}_2$ , provoquant l'éclatement des couches d'oxydes, rendu responsable - pour une large part - des pertes en poids enregistrées en thermogravimétrie.

### 1.B.2. OXYDATION INTERNE

L'oxydation interne recouvre aussi bien les phénomènes d'oxydation discrets se déroulant dans le grain sous-jacent à la couche d'oxyde que les phénomènes d'oxydation intergranulaire. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'au phénomène d'oxydation intergranulaire.

Bon nombre d'alliages et de métaux subissent à haute température des phénomènes d'oxydation intergranulaire. Nous limiterons ce paragraphe à l'étude du Nickel et des superalliages base Nickel. Deux raisons majeures justifient ce choix : d'une part, le fait qu'il existe d'étranges similitudes de comportement vis-à-vis de l'oxydation, entre le nickel et les superalliages base Nickel et d'autre part, l'étude de l'oxydation interne du nickel offre l'avantage de recenser simplement les différents paramètres et processus impliqués dans les phénomènes d'oxydation intergranulaire.

#### - 1 - Oxydation intergranulaire du Nickel

Parmi toutes les techniques d'étude de l'oxydation intergranulaire, les essais de traction sous atmosphère neutre sur des éprouvettes préalablement oxydées constituent un moyen original de mettre en évidence les phénomènes d'oxydation intergranulaire les plus insidieux. En effet, l'oxydation des joints de grains s'accompagne généralement d'un affaiblissement de la tenue mécanique de ceux-ci. Cet affaiblissement des caractéristiques mécaniques du joint entraîne l'apparition d'un mode de rupture intergranulaire fragile au cours des essais de traction. L'évaluation de la taille de la zone fragile par observation au MEB fournit des données quant à la profondeur de pénétration de l'oxygène le long des joints de grains pendant le traitement de préoxydation. Bricknell et Woodford ont largement utilisé cette technique pour apporter des éléments d'explication sur les phénomènes d'oxydation intergranulaire rencontrés dans le cas du Nickel et des superalliages base Nickel (17 - 20).



ALLIAGES	Température de préoxydation. (°C)	Durée de préoxydation. (heures)	Taille de zone fragilisée. (µm)	Diffusivité apparente. (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
INCO 718 .	650 °C	200h	100	2. 10 <sup>-10</sup>
ASTROLOY LC .	704 °C	100h	84	1. 96. 10 <sup>-10</sup>
MERL-76 .	704 °C	100h.	310	2. 76. 10 <sup>-9</sup>
IN-100 LC .	704 °C	100h	720	1. 44. 10 <sup>-8</sup>
RENE-95 .	704 °C	100h	840	1. 96. 10 <sup>-8</sup>

t

X<sub>C</sub>

D

$$X_C = \sqrt{D \cdot t}$$

TABLEAU 2: Evaluation de la diffusivité apparente de l'oxygène dans différents alliages base-Nickel.

(d'après PEDRON (21) et BAIN (22) )

Il ressort de leurs études plusieurs faits intéressants :

La diffusion de l'oxygène dans les joints de grains induit à la fois la formation d'oxydes stables et la ségrégation d'oxygène dans les joints. Ces deux phénomènes vont généralement de pair dans le nickel contenant des impuretés (>150 ppm) et contribuent à la fragilisation du joint. Par contre, pour le nickel très pur, seule la ségrégation d'oxygène dans les joints existe; cette forme d'oxydation intergranulaire a un caractère réversible (20); il est par conséquent possible de défragiliser un échantillon de Nickel pur. Par opposition, dès qu'il y a formation d'oxydes la défragilisation du joint de grain est, semble-t-il impossible. En ce qui concerne les phénomènes de cavitation intergranulaire, Brickuell et Woodford ont montré que dans le cas du nickel, cette cavitation était provoquée par l'expansion de poches de CO - CO<sub>2</sub> dans les joints de grains, résultant de l'oxydation de carbures ou du carbone dissout dans le métal. Ils n'ont pas infirmé pour autant les mécanismes de condensation de lacune souvent invoqués pour expliquer les phénomènes de cavitation intergranulaire. Dans tous les cas, il semble que le carbone présent au joint de grain, a la possibilité de réagir avec l'oxygène pour former des poches de gaz (26). Ces résultats très controversés, attestent des difficultés de modélisation des phénomènes d'oxydation intergranulaire par la thermodynamique classique; il est par exemple difficile de définir une pression partielle d'oxygène ou une activité dans un joint de grain et donc, à fortiori, délicat de prévoir les différentes réactions chimiques possibles qui peuvent s'y dérouler.

## - 2 - Oxydation intergranulaire des superalliages base Nickel.

La méthodologie d'étude des phénomènes d'oxydation intergranulaire présentée dans le paragraphe précédent est applicable aux superalliages. Cependant, les températures de préoxydation qui ont été utilisées sont adaptées de façon à ne pas induire la modification de la microstructure de l'alliage. Elles sont donc en général beaucoup moins élevées que celle utilisée pour le nickel pur (1000°C).

Quelques superalliages ont été étudiés suivant cette méthodologie (21 -24). A titre d'exemple, le tableau 2 résume les profondeurs de pénétration de l'oxygène mesurées sur divers superalliages. L'estimation de

la profondeur de pénétration permet de calculer - moyennant certaines hypothèses très restrictives - la diffusivité apparente de l'oxygène dans les joints de grains (Tableau 2). Il semble donc établi, à la suite de ces études, que l'oxygène diffuse dans les joints de grains pendant le traitement de préoxydation sans charge. Ceci malgré la formation d'oxydes dit protecteurs à l'aplomb des joints de grains du métal.

En ce qui concerne le phénomène de cavitation rencontré dans le nickel, c'est-à-dire les interactions carbone-oxygène, Dyson (25) a montré à la suite de calculs basés sur la thermodynamique des processus à l'équilibre, qu'il ne pouvait pas se produire de cavitation dans les alliages base-Nickel car le potentiel d'oxygène est gouverné par la pression de dissociation de l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). On ne dispose pas actuellement de données expérimentales suffisantes pour juger de la validité de ces calculs. Existe-t-il un moyen pour atténuer les phénomènes d'oxydation intergranulaire ? L'adjonction d'éléments tels que le Bore et le Zirconium (27) diminue notablement la diffusivité de l'oxygène dans les joints de grains, alors que d'autres éléments d'addition comme l'Yttrium ou le soufre augmentent la susceptibilité de l'alliage à l'oxydation intergranulaire. Si les effets macroscopiques dus à la présence de certains éléments d'addition sont indiscutables, il n'en est pas de même en ce qui concerne leur rôle effectif dans les processus d'oxydation intergranulaire. On connaît assez mal, d'une part, les effets des phénomènes de ségrégation et, d'autre part, les effets liés à la désorientation entre grains, sur le rôle joué par les interfaces en matière de diffusion. Ce problème n'est pas insoluble car le développement de techniques d'analyse telles que celles qui sont liées à la microscopie électronique à transmission à haute tension (pertes d'énergie, analyse X, haute résolution) associé aux méthodes de simulation des phénomènes de diffusion (dynamique moléculaire) devrait conduire à une meilleure compréhension du rôle de la microstructure et de la composition chimique des interfaces sur les phénomènes diffusionnels.

## I.C. MECANISMES D'OXYDATION OBSERVES

### I.C.1. OXYDATION EXTERNE DE L'INCO 718

#### - 1 - Etude cinétique

Dans le but d'estimer les cinétiques d'oxydation de l'Inconel 718 à 650°C sous  $P_{O_2} = 1 \text{ Atm}$ , des essais de thermogravimétrie ont été réalisés.

Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de rondelles d'épaisseur 1mm, de diamètre extérieur 10mm, percées d'un trou central de 3mm de diamètre. Tous les échantillons ont subi une séquence de polissage (papier SiC 180  $\Rightarrow$  diamant 1 $\mu$ m). Comme les couches d'oxydes qui se développent à 650°C sur la surface du matériau sont peu épaisses ( $< 1\mu$ m), la surface totale exposée à l'atmosphère oxydante doit être supérieure à 10cm<sup>2</sup>, afin que l'augmentation totale de poids en cours d'oxydation soit mesurable.

Les courbes présentées sur la figure (I.4a) traduisent les variations de poids, rapportées à la surface totale des échantillons. A titre comparatif, deux types d'échantillons de tailles de grains différentes (150  $\mu$ m - 30 $\mu$ m) ont été testés. Contrairement aux alliages Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>, les courbes  $\Delta m/S = f(t)$ , relatives à l'Inco 718, ne font pas apparaître l'effet de la taille de grain sur la prise au poids dans le premier stade d'oxydation. Le deuxième stade d'oxydation correspond pour les deux types d'échantillons à une diminution importante de la vitesse de croissance des oxydes. Les constantes paraboliques d'oxydation ont été calculées. On note une légère diminution de la cinétique de croissance des oxydes pour les échantillons à gros grains.

Des essais complémentaires ont été réalisés à 1000°C, pour évaluer la persistance de l'effet de taille de grain sur la cinétique de croissance des oxydes dans le deuxième stade d'oxydation (croissance lente) (fig. I4b). A cette température, il ne semble pas y avoir de différence notable entre les constantes paraboliques d'oxydation ( $K_p$ ).



$$(\Delta M/S)^2 : (\text{mg}^2/\text{cm}^4) \cdot 10^{-3}$$

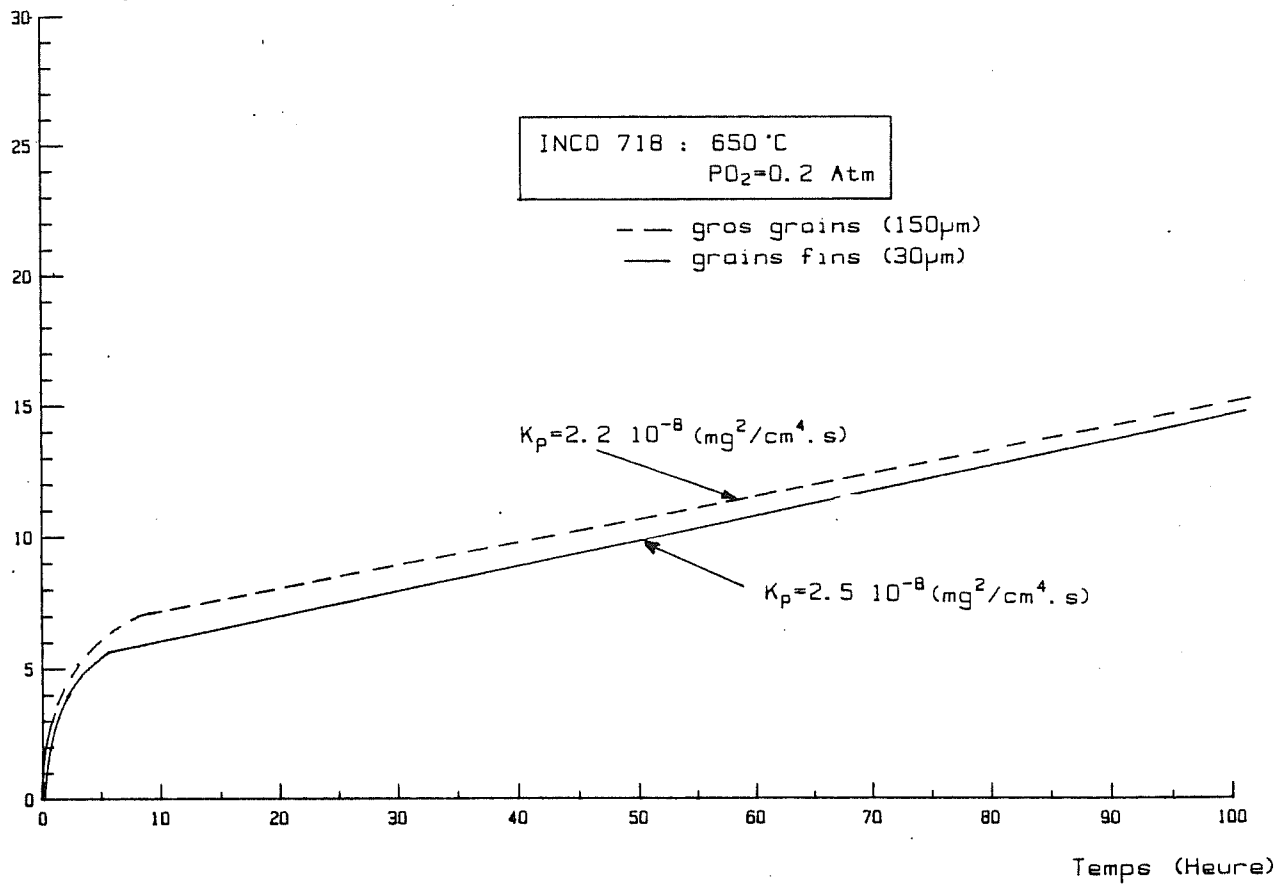


FIGURE I. 4a: Influence de la taille de grain sur la cinétique d'oxydation a 650 °C, de l'Inco 718.

$$(\Delta M/S)^2 : (\text{mg}^2/\text{cm}^4) \cdot 10^{-3}$$

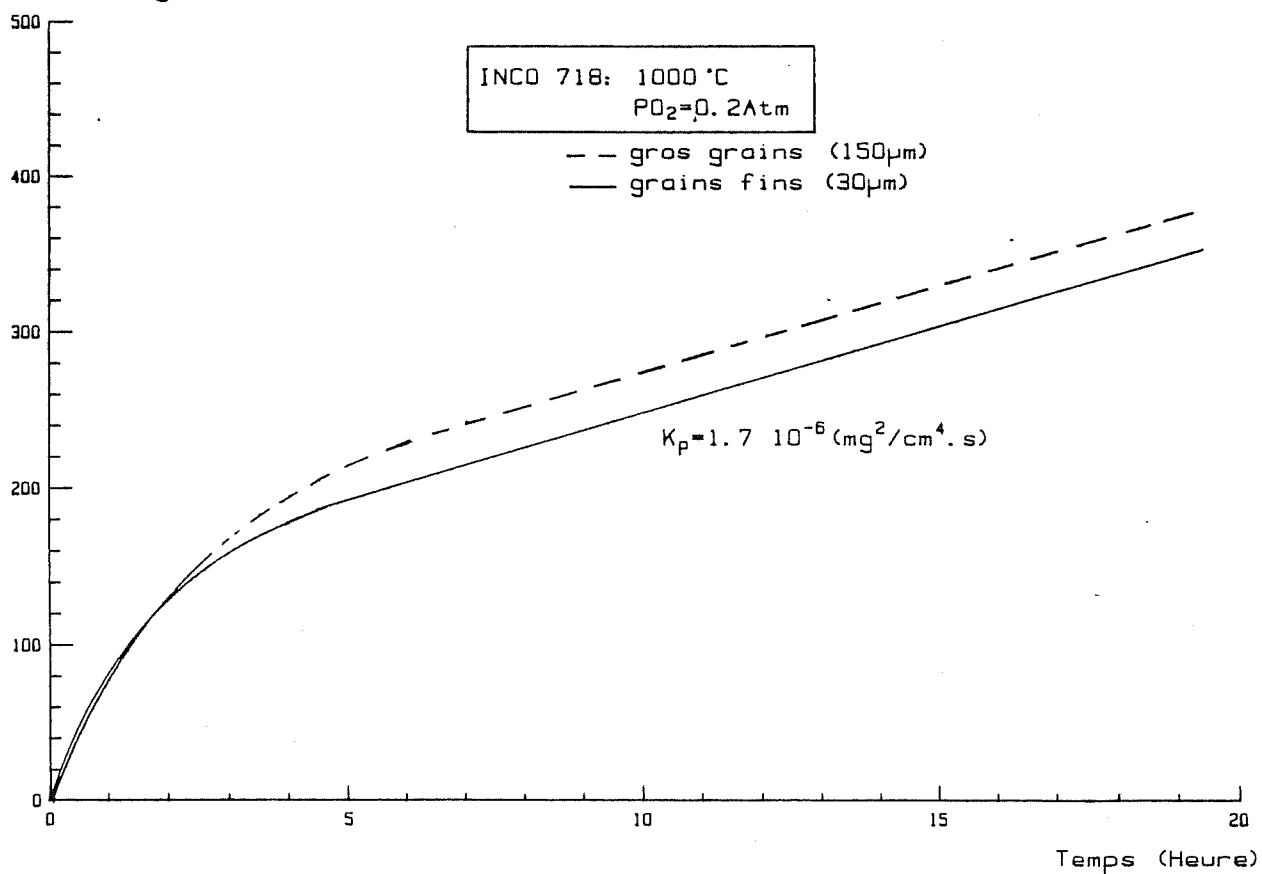


FIGURE I. 4b: Influence de la taille de grain sur la cinétique d'oxydation a 1000 °C de l'Inco 718

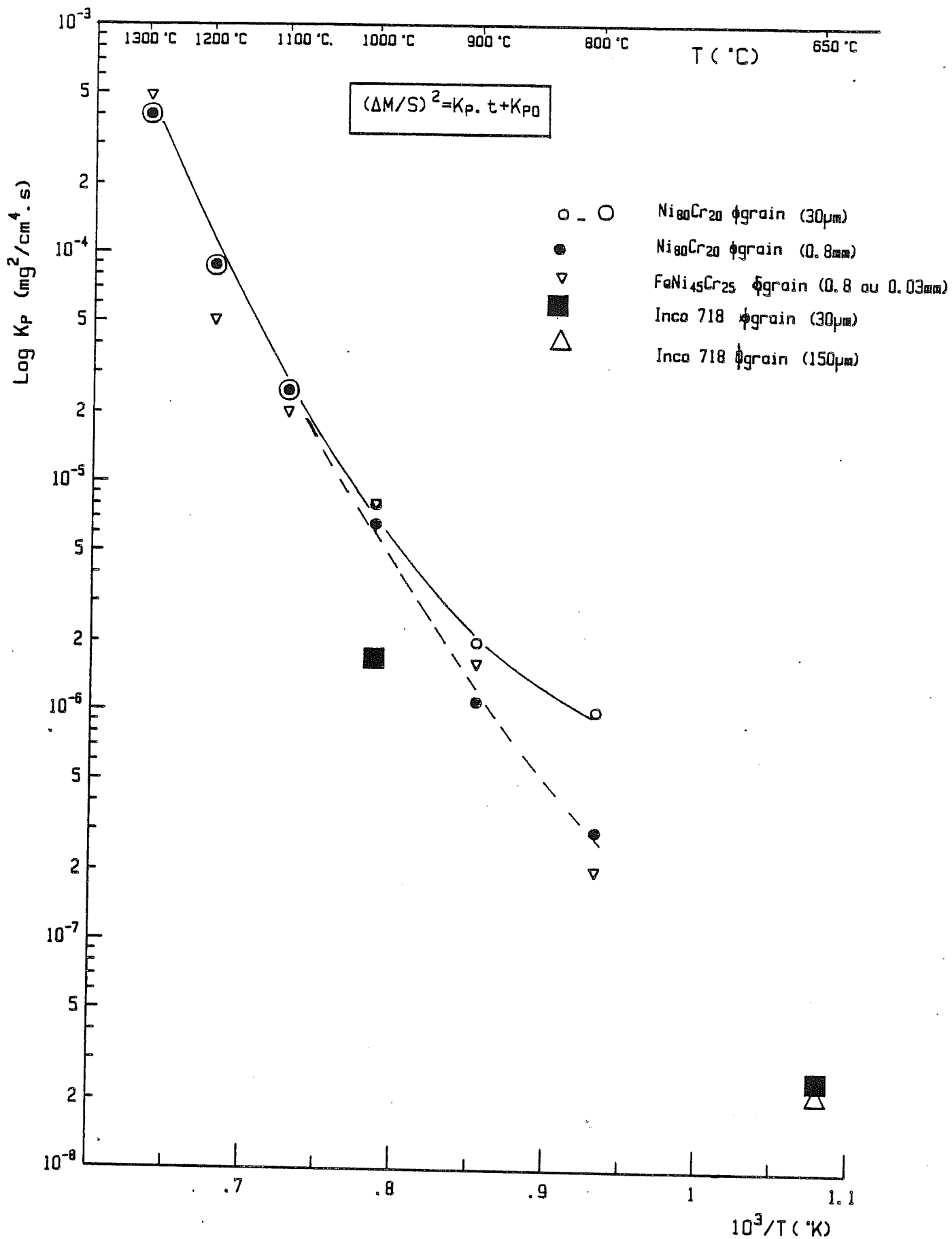


FIGURE I.5: Evolution du logarithme de la constante cinétique d'oxydation en fonction de l'inverse de la température pour l'Inco 718, Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>, Ni<sub>45</sub>FeCr<sub>25</sub>. (d'après (6, 7))

Pour situer le comportement de l'INCO 718 vis-à-vis de l'oxydation, par rapport au comportement des alliages  $Ni_{80}Cr_{20}$  et  $Ni_{45}FeCr_{25}$ , les Kp ont été reportées en fonction de l'inverse de la température absolue sur la figure (I.5). L'extrapolation directe vers les basses températures des constantes mesurées dans le domaine de température ( $800^{\circ}C < T < 1200^{\circ}C$ ) sur des alliages  $Ni_{80}$ ,  $Cr_{20}$  et  $Ni_{45}Cr_{25}Fe_{30}$  prévoit des constantes d'oxydation à  $650^{\circ}C$  plus faibles que celles mesurées sur l'INCO 718. Cependant, cet écart n'est pas très important, et les Kp mesurées traduisent bien l'aptitude de ce superalliage à se protéger de l'oxydation généralisée.

## - 2 - Observation et analyse des surfaces oxydées.

La morphologie de la surface des échantillons utilisés lors des essais de thermogravimétrie a été examinée au MEB. Pour les deux tailles de grains étudiées ( $150\mu m - 30\mu m$ ) il n'y a pas de différence notable au niveau de la morphologie des surfaces. On constate tout d'abord une décoration des joints de grains de l'alliage par la formation d'un bourrelet d'oxyde (planche 3.a). Ces excroissances à l'aplomb des joints de grains du substrat sont constituées de grains d'oxydes dont la taille est généralement plus faible que celle des grains d'oxydes rencontrés au-dessus des grains du métal (planche 3b.3c).

Des phénomènes d'écaillage et de décollement des couches d'oxydes survenus probablement lors du refroidissement de l'échantillon sont également visibles sur la surface de l'échantillon (planche 4a. 4b). Ces écaillages apparaissent aussi bien à l'aplomb des joints de grains que sur les grains. Des analyses X par dispersion d'énergie, effectuées sur des empilements d'écaillés - afin d'éviter les effets du substrat - traduisent la composition globale des couches d'oxydes sur le joint de grain ou sur le grain (figure I.6). Il apparait une modification de la composition de ces couches au droit du joint.

L'enrichissement en Cr de ces zones est également révélé par le profil X en Cr présenté sur la planche 5. Dans tous les cas la couche d'oxyde est composée des trois éléments Fe, Ni, Cr. Dans le cas de



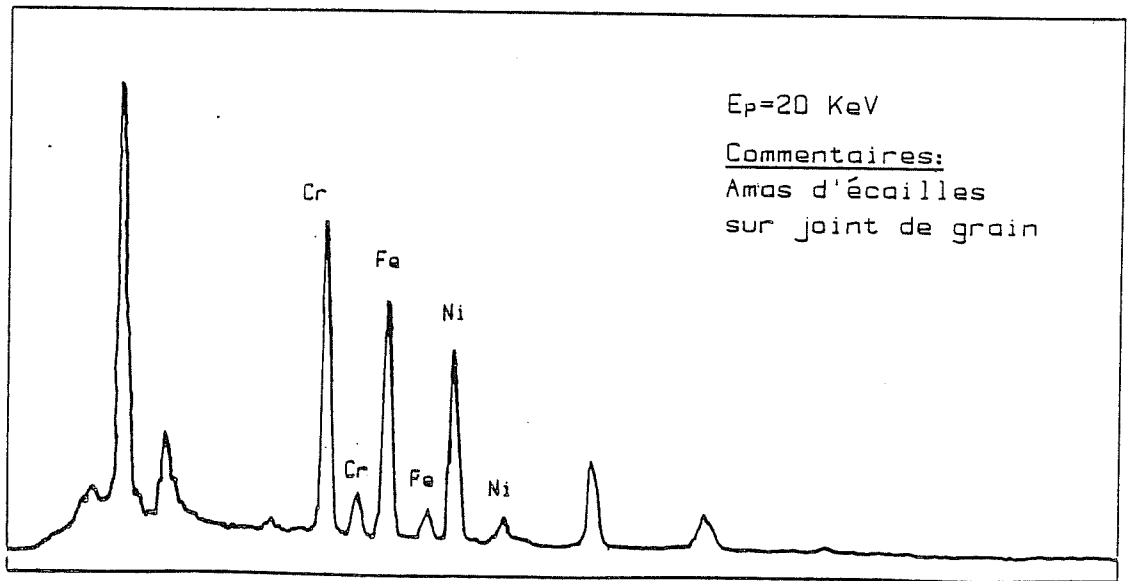


FIGURE I 6a: Analyse X, par dispersion d'énergie, de la composition des oxydes qui decorent les joints de grains du metal.

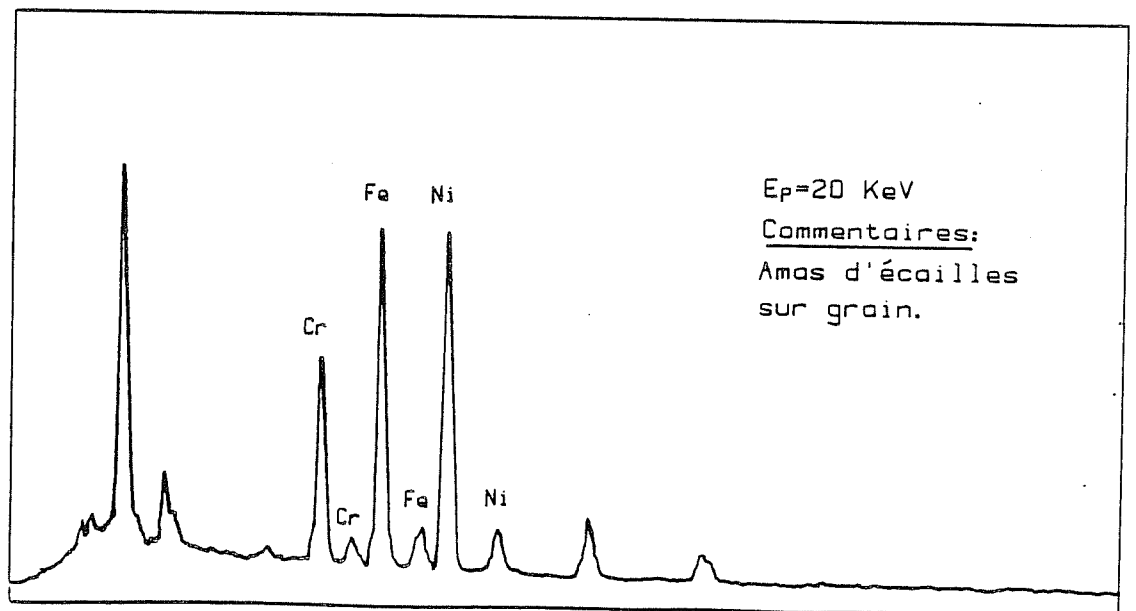


FIGURE I 6b: Analyse X, par dispersion d'énergie, de la composition des oxydes qui recouvrent les grains du metal.

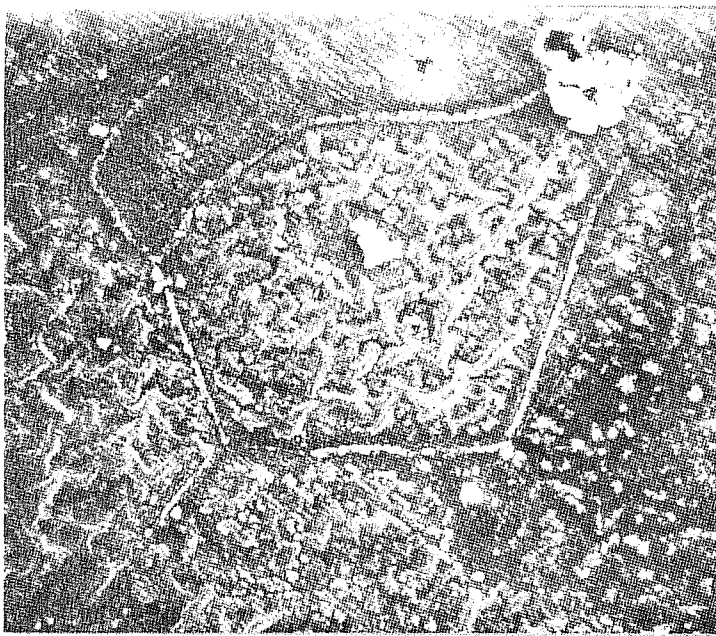


PLANCHE 3a:  
Décoration des joints de grains  
du métal, par une excroissance d'oxyde.

100  $\mu\text{m}$

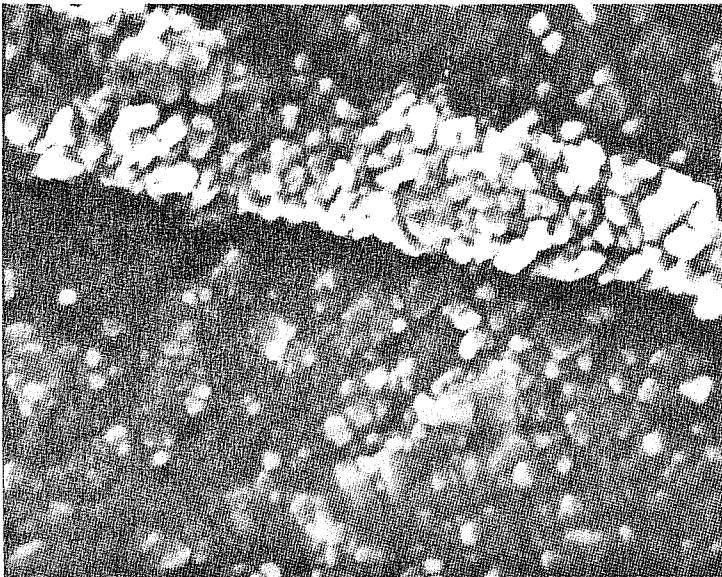


PLANCHE 3b:  
Taille de grain de l'oxyde recouvrant  
les joints de grains du métal

2  $\mu\text{m}$

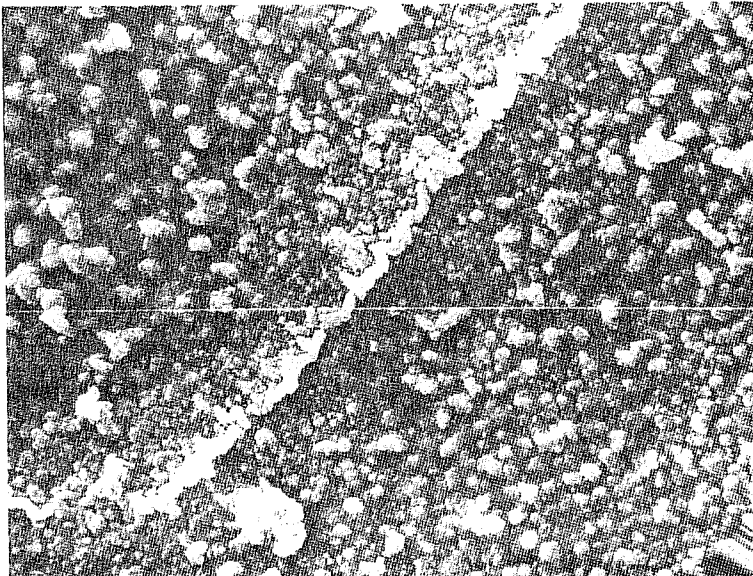


PLANCHE 3c:  
Modification de la taille de grain d'oxyde  
entre grain et joint de grain du métal.

10  $\mu\text{m}$

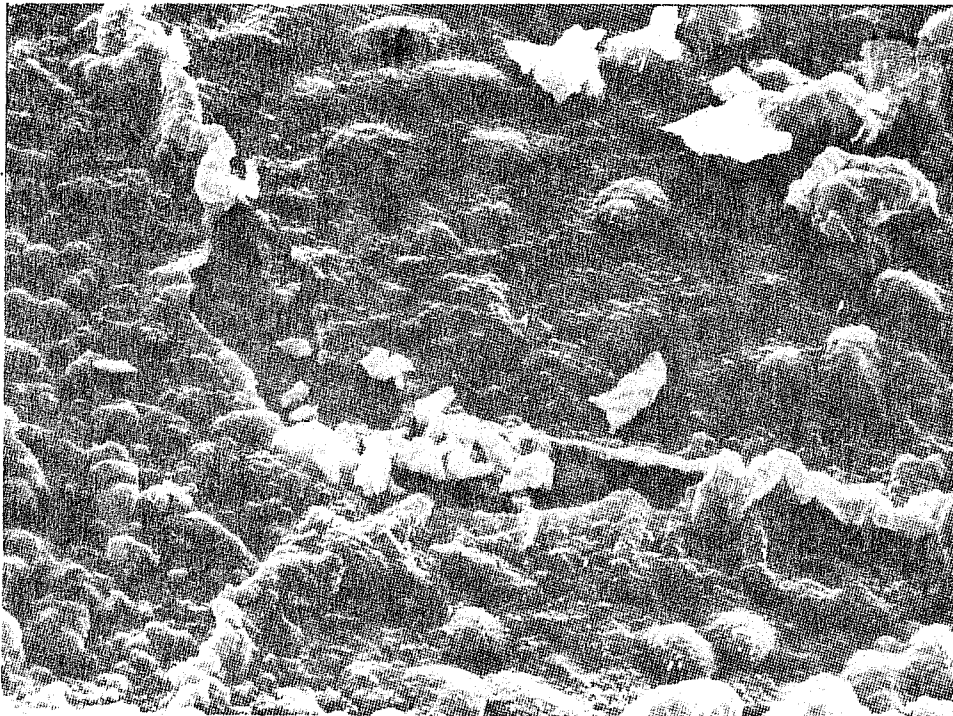


PLANCHE 4A:

Écaillage de la couche d'oxyde à l'aplomb des joints de grains.

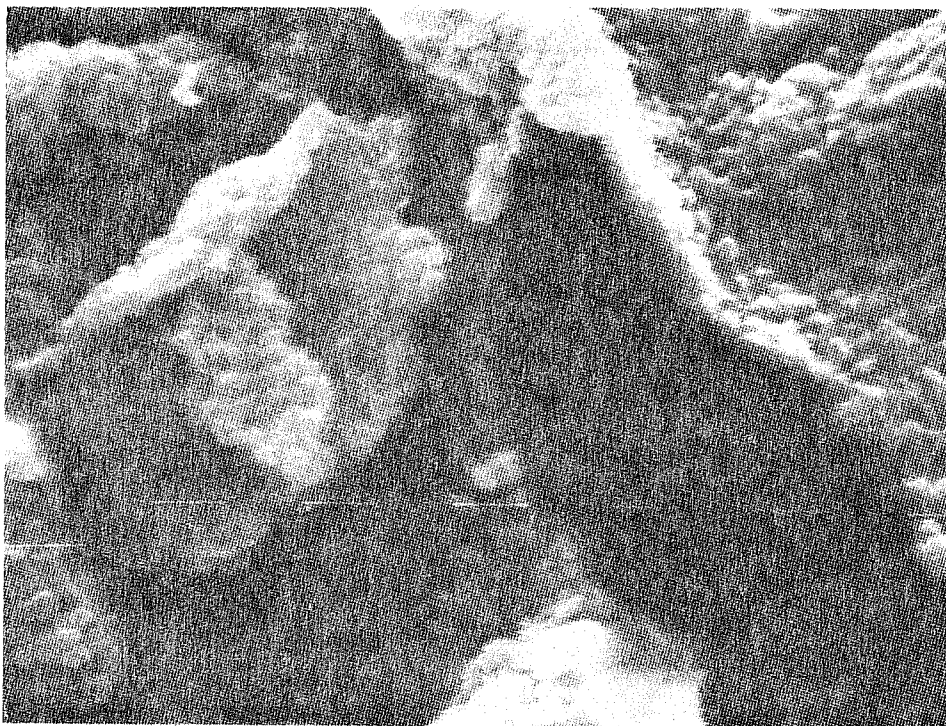
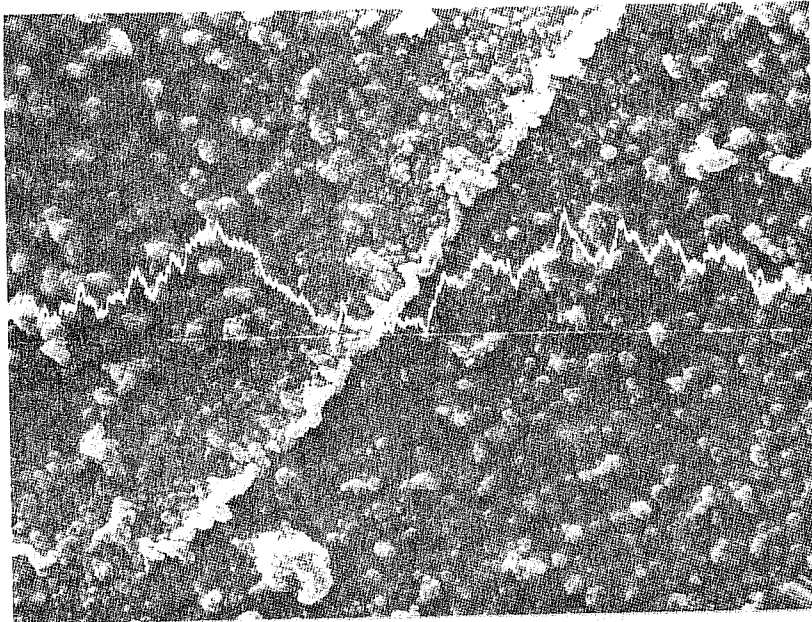
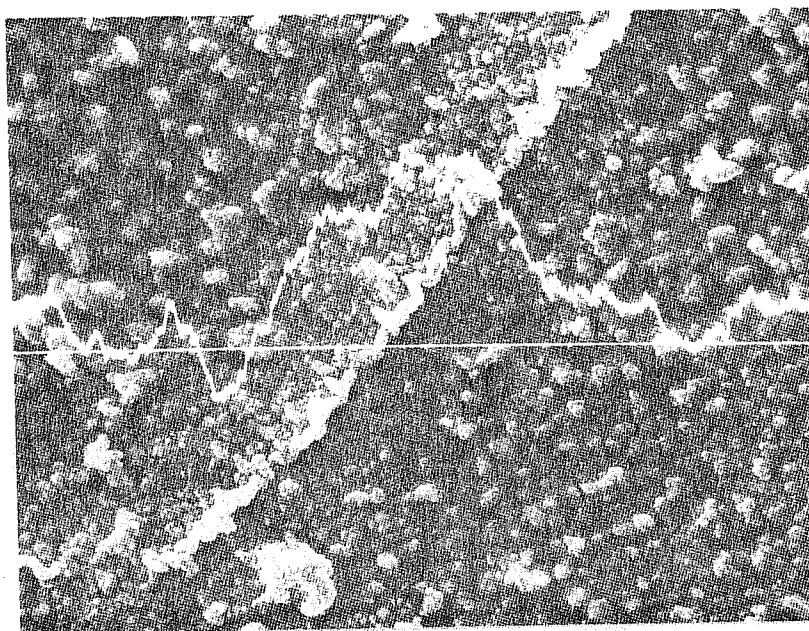


PLANCHE 4B:

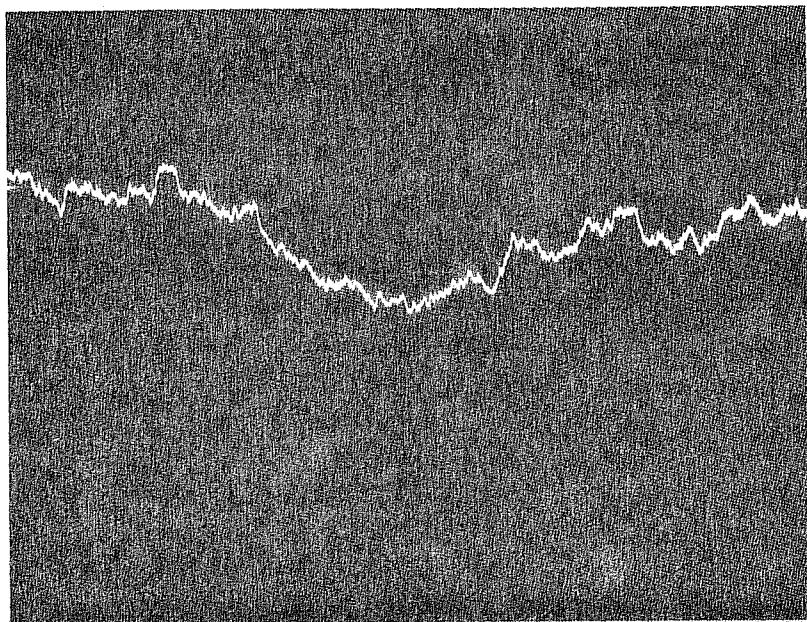
Écaillage de la couche d'oxyde qui recouvre les grains du métal.



PROFIL X  
EN FER

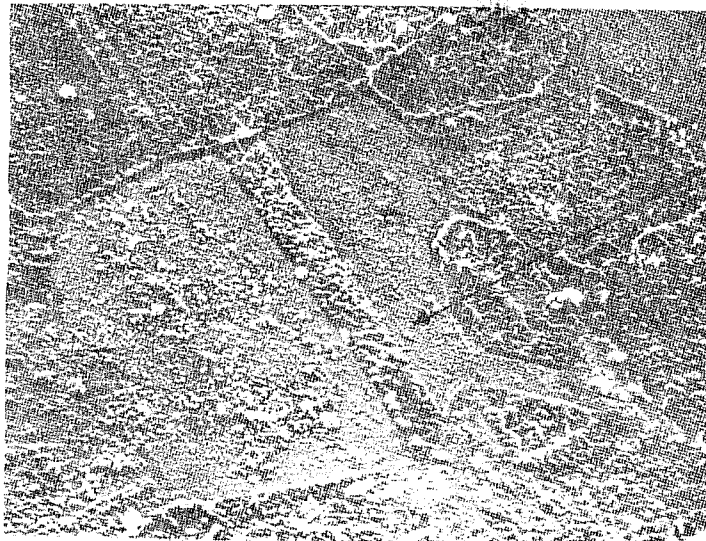


PROFIL X  
EN CHROME

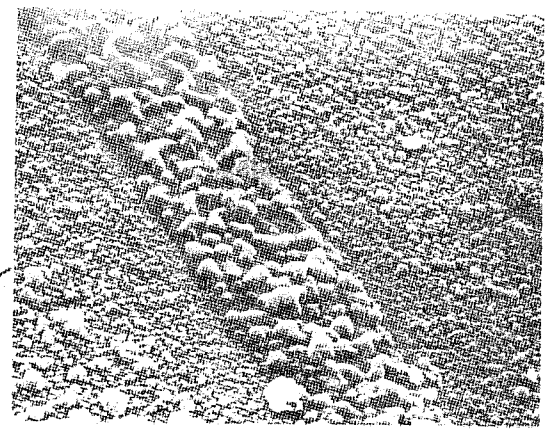


PROFIL X  
EN NICKEL

PLANCHE 5: Profil x en dispersion d'énergie dans une direction à 60° par rapport à l'axe du joint de grain du metal.

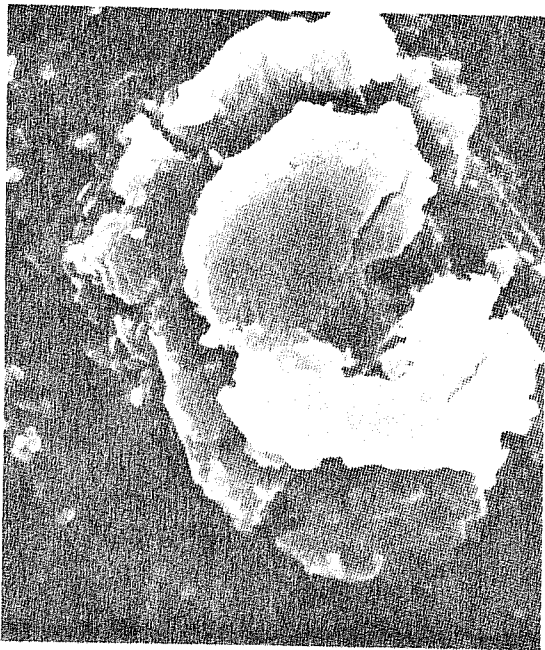


50µm

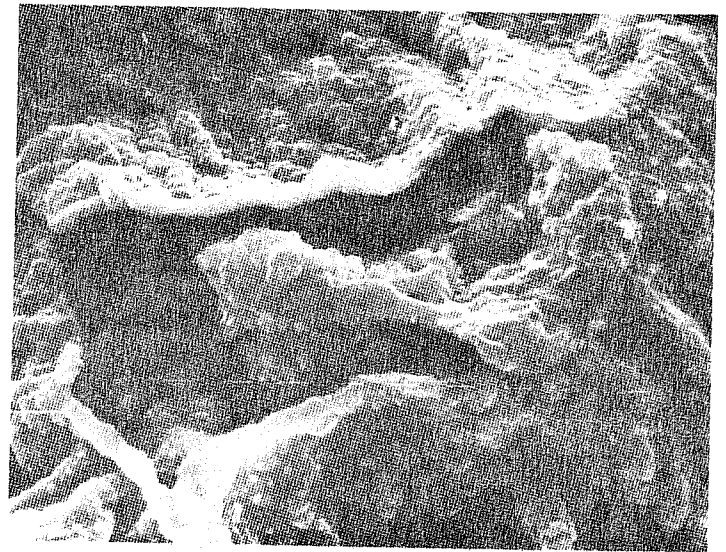


10µm

PLANCHE 6a: Effet de l'orientation cristallographique du métal sous jacent sur la taille des grains d'oxyde. (illustration pour une macle de recuit).



1 1µm



2 5µm

PLANCHE 6b: Oxydation catastrophique des carbures de niobium.

-1-Expansion et fragmentation.

-2-Expansion provoquant le décollement de la couche d'oxyde adjacente.

l'INCO 718, et malgré sa teneur élevée en chrome (18 %), il ne semble donc pas qu'à 650°C les excroissances décorant les joints de grains soient exclusivement composées de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

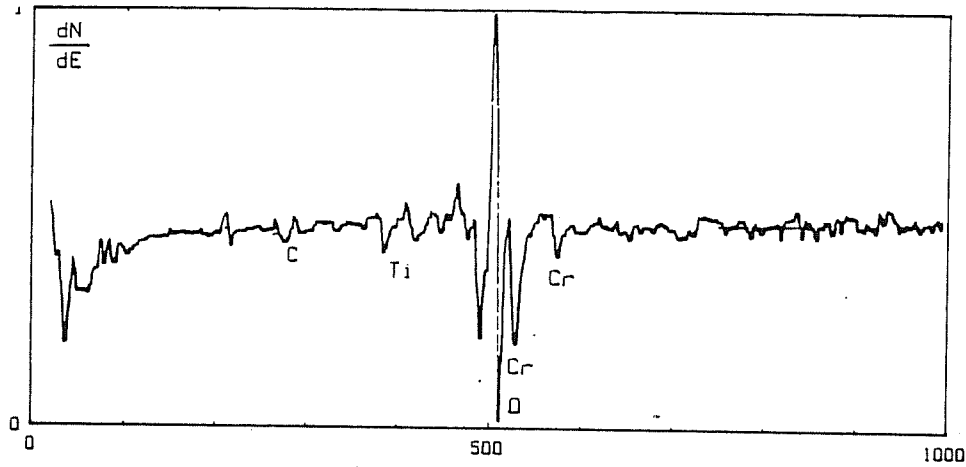
Comme les joints de grains, les macles de recuit sont, elles aussi, révélées lors de l'oxydation à 650°C de ce superalliage. Dans ce cas, c'est l'orientation du cristal sous-jacent qui joue un rôle déterminant sur la microstructure de l'oxyde s'y développant (planche 6a).

L'oxydation des carbures de niobium donne lieu à des figures d'oxydation spectaculaires - (planche 6b 6c) -, caractéristiques d'un mauvais comportement vis-à-vis de l'oxydation pouvant engendrer des perturbations locales dans l'établissement du film d'oxyde protecteur. Comparativement, les carbures de Titane ne présentent pas de dégradation catastrophique du point de vue morphologique.

### - 3 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur la nature des oxydes.

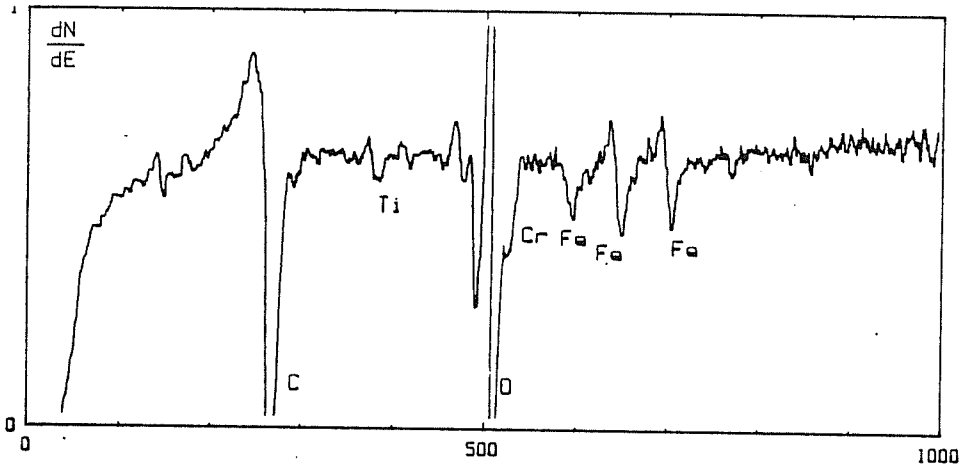
Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette étude est présenté en annexe (1) ; il allie une installation ultra-vide à un spectromètre de masse pour ce qui concerne les traitements d'oxydation. L'analyse des surfaces a été effectuée par l'intermédiaire d'un spectromètre Auger, équipé d'un canon à ions ( $\text{Ar}^t$ ) permettant une abrasion progressive des couches d'oxyde à analyser et par-là même l'établissement de profils de concentration en éléments (vitesse moyenne d'abrasion 150 Å). Les échantillons utilisés pour cette étude se présentent sous la forme de cylindres de 20 mm de diamètre et 3 mm de hauteur. Tous les échantillons ont subi un polissage mécanique jusqu'au grade de 1µm (diamant) suivi d'un polissage électrolytique\* La durée du traitement d'oxydation a été fixée à 8 mn de façon à ce que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface demeure faible (domaine interférentiel) même pour les pressions partielles d'oxygène élevées. Les pressions partielles d'oxygène utilisées s'échelonnent entre  $10^{-5}$  Torr et 1 Torr.

\* Bains électrolytique : 25gr( $\text{CrO}_3$ ) + 7ml( $\text{H}_2\text{O}$ ) + 130ml( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) - 40V =, 10s, Tamk



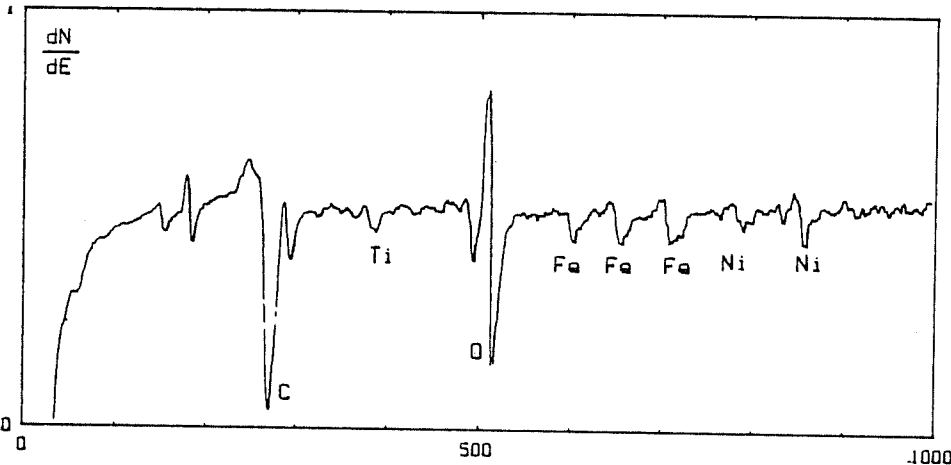
$PO_2 = 10^{-5}$  Torr

Conditions d'analyse:  
 $E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$   
 $V_{bal} = 35$   $C_{tamps} = 0.3 \text{ S}$   
 $P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr  
 Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



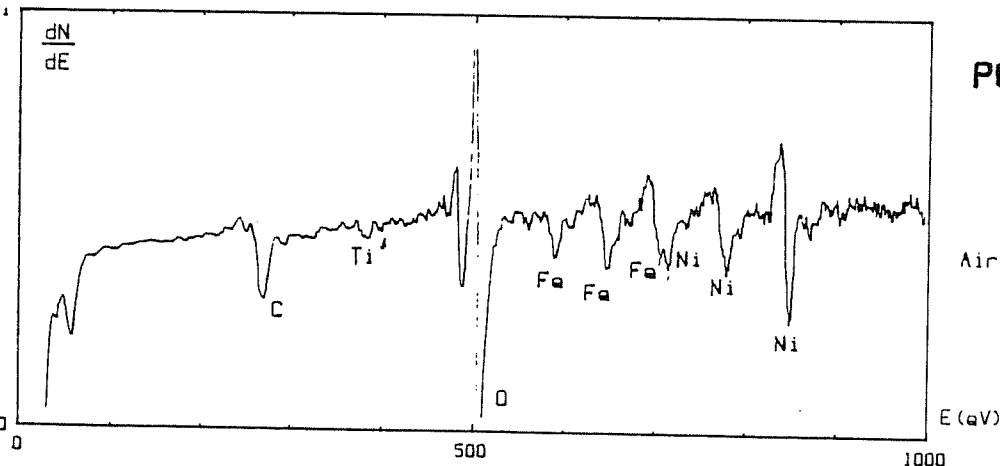
$PO_2 = 10^{-4}$  Torr

Conditions d'analyse:  
 $E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$   
 $V_{bal} = 35$   $C_{tamps} = 0.3 \text{ S}$   
 $P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr  
 Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



$PO_2 = 2.10^{-2}$  Torr

Conditions d'analyse:  
 $E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$   
 $V_{bal} = 35$   $C_{tamps} = 0.3 \text{ S}$   
 $P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr  
 Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



$PO_2 = 3.10^{-1}$  Torr

Conditions d'analyse:  
 $E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$   
 $V_{bal} = 35$   $C_{tamps} = 0.3 \text{ S}$   
 $P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr  
 Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

FIGURE I.7: Spectres d'electrons AUGER enregistres avant abrasion ionique, sur des surfaces prealablement polies (polissage electrolytique) et oxydees sous differentes pressions.

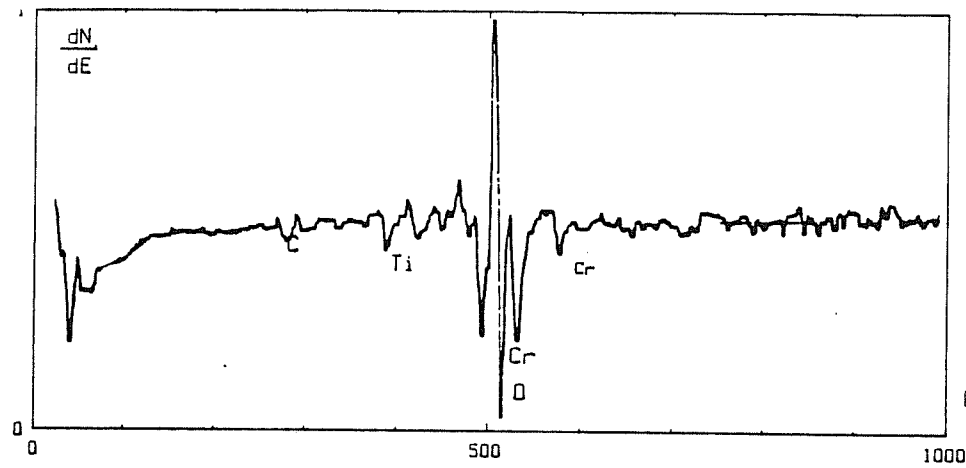
La procédure expérimentale adoptée consiste tout d'abord à maintenir des échantillons sous ultra-vide à la température ambiante. Les échantillons sont ensuite chauffés par l'intermédiaire d'un four à lampe jusqu'à stabilisation de la température de l'échantillon à 650°C. Par la suite, la pression partielle d'oxygène choisie est établie à l'aide d'une microfuite et maintenue pendant toute la durée de l'essai (8 mn). En fin d'essai, le pompage rapide de l'oxygène dans l'enceinte de manipulation est assuré par une réserve de vide ainsi que par la pompe turbomoléculaire. A titre d'exemple, la pression partielle d'oxygène passe de 1 Torr à  $10^{-5}$  Torr en 20 secondes. Tous les essais ont été doublés afin de s'assurer de la reproductibilité des processus d'oxydation observés.

La figure I.7 présente une série de spectres Auger - enregistrés avant de débiter l'abrasion ionique - correspondant à la composition chimique des oxydes présents à la surface d'échantillons oxydés sous différentes pressions d'oxygène. On peut constater sur cette figure, la modification sensible de la composition chimique des premières couches d'oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène utilisée lors de la préparation des échantillons. En effet le chrome, qui est l'élément majeur pour les pressions de  $10^{-5}$  Torr et  $10^{-4}$  Torr, disparaît totalement aux pressions de  $10^{-2}$  Torr et  $5.10^{-1}$  Torr pour lesquelles seuls les éléments Fer et Nickel apparaissent.

La figure I.8 représente une série de spectres similaire à celle présentée précédemment mais obtenue après 30 minute d'abrasion ionique. Là encore la différence de composition chimique est très nette entre les échantillons oxydés à basse pression et ceux oxydés à haute pression.

Après 90 mn d'abrasion, les couches d'oxydes les plus fines i.e celles obtenues aux basses pressions ( $10^{-5}$  Torr  $10^{-4}$  Torr) sont totalement abrasées. La figure I.9 présente une série de spectres traduisant la fin de l'abrasion pour les échantillons oxydés sous faible pression. Ce n'est qu'au bout de 6 heures d'abrasion que le substrat apparaît dans le cas des échantillons oxydés aux pressions élevées. La figure I.10 présente les profils d'abrasion pour les différents échantillons. On constate d'ores et déjà la modification notable de la composition chimique des couches d'oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène utilisée. Les échantillons





$PO_2 = 10^{-5}$  Torr

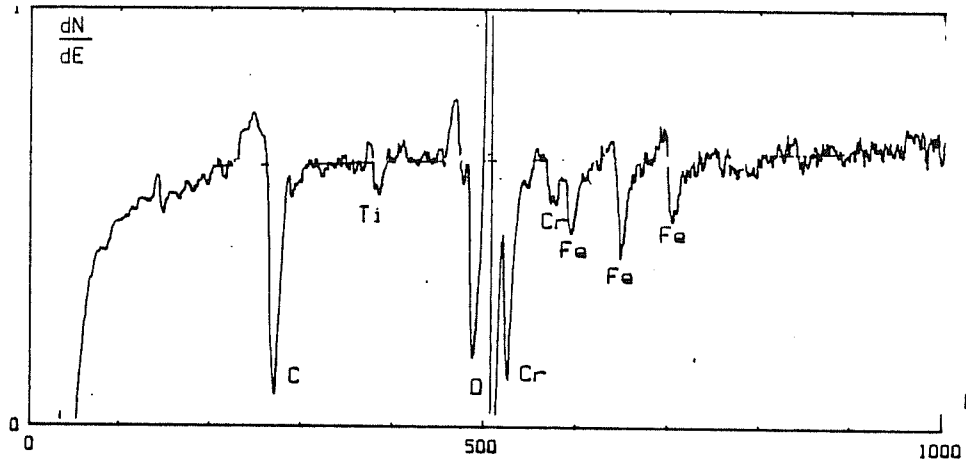
Conditions d'analyse:

$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temps} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



$PO_2 = 10^{-4}$  Torr

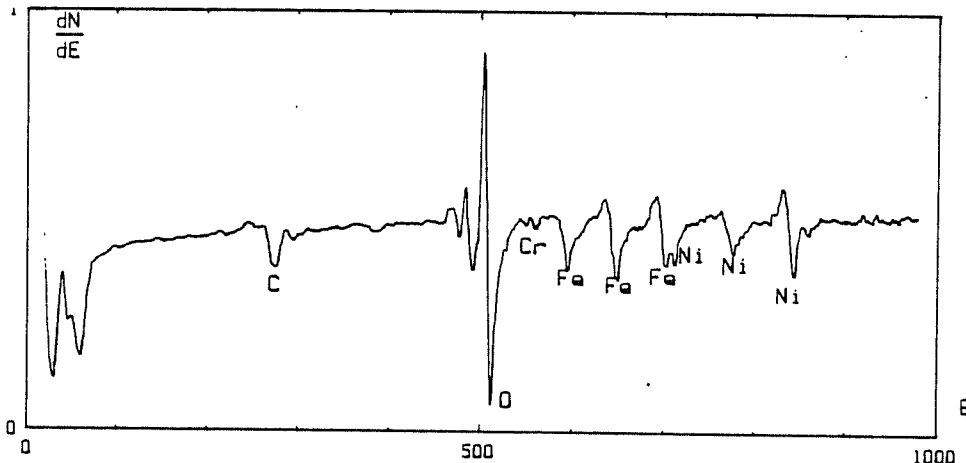
Conditions d'analyse:

$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temps} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



$PO_2 = 2.10^{-2}$  Torr

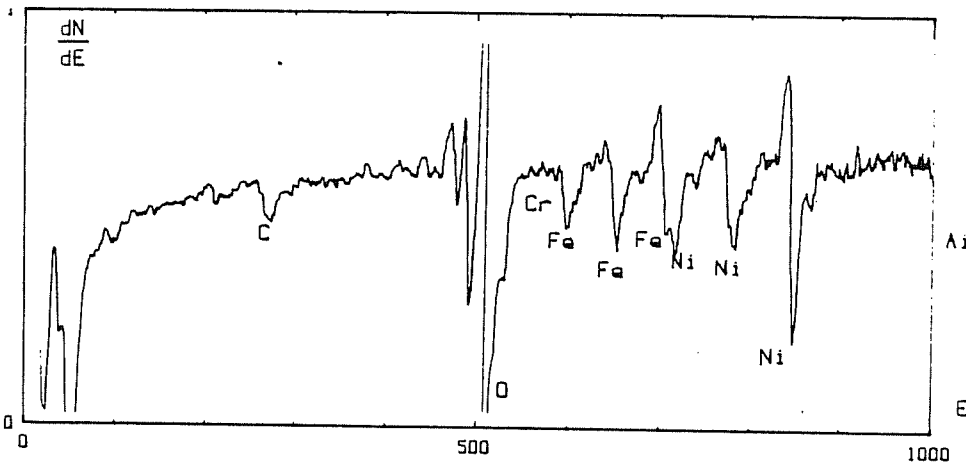
Conditions d'analyse:

$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temps} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$



$PO_2 = 3.10^{-1}$  Torr

Conditions d'analyse:

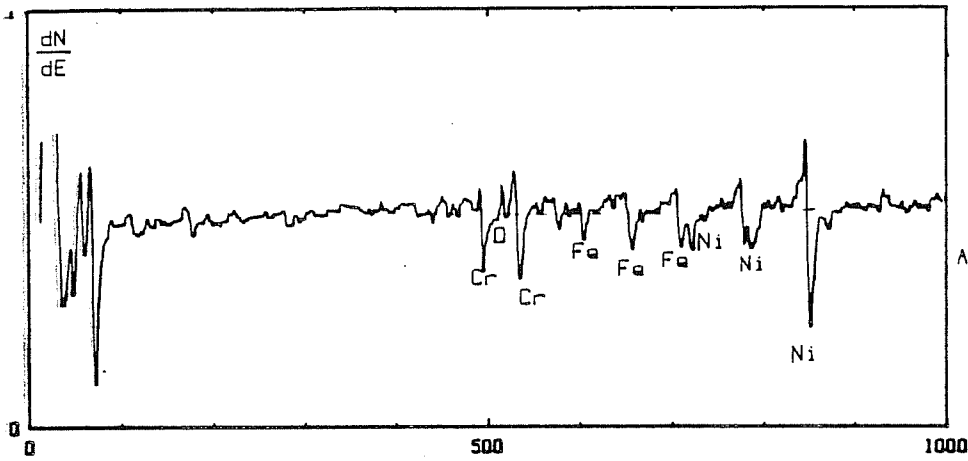
$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temps} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5.10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

FIGURE I. 8: Spectres d'électrons AUGER enregistrés après 30mn d'abrasion ionique sur des surfaces préalablement polies (polissage électrolytique) et oxydées sous différentes pressions d'oxygène.



$PO_2 = 10^{-5}$  Torr

Conditions d'analyse:

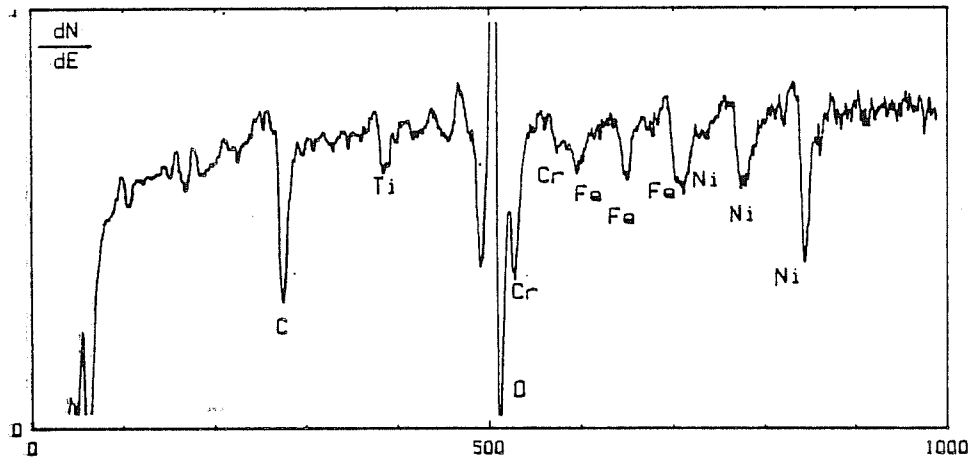
$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temp} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5 \cdot 10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

E (eV)



$PO_2 = 10^{-4}$  Torr

Conditions d'analyse:

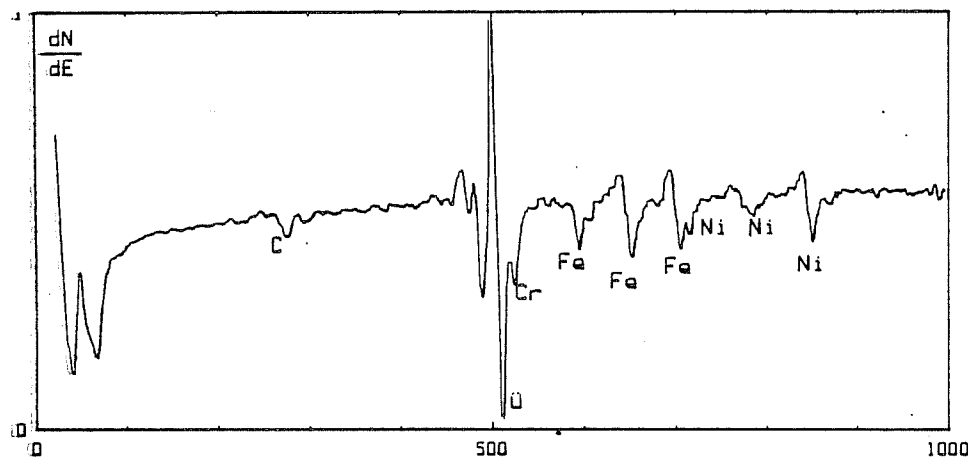
$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temp} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5 \cdot 10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

E (eV)



$PO_2 = 2 \cdot 10^{-2}$  Torr

Conditions d'analyse:

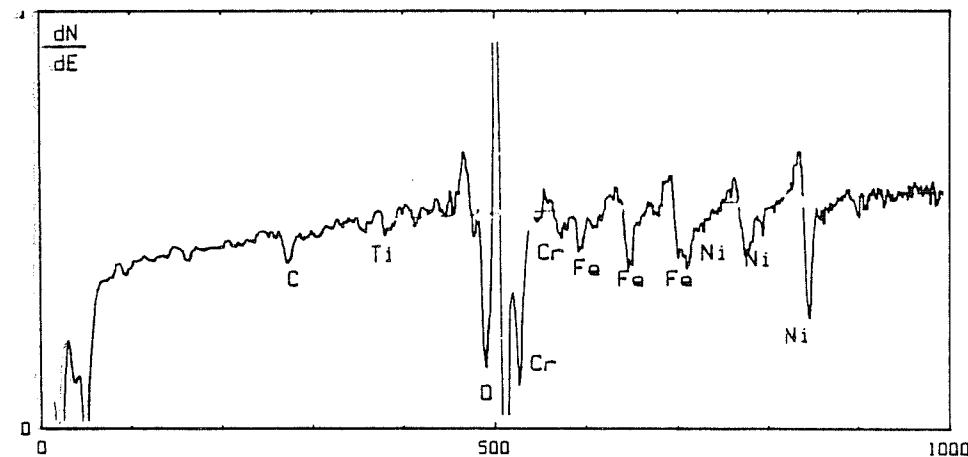
$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temp} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5 \cdot 10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

E (eV)



$PO_2 = 3 \cdot 10^{-1}$  Torr

Conditions d'analyse:

$E_p = 3 \text{ KeV}$   $I_p = 0.1 \mu\text{A}$

$V_{bal} = 35$   $C_{temp} = 0.3 \text{ S}$

$P_{argon} = 5 \cdot 10^{-5}$  Torr

Aire d'analyse:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$

E (eV)

FIGURE I.9: Spectres d'électrons AUGER enregistrés après 90mn d'abrasion ionique sur des surfaces préalablement polies (polissage électrolytique) et oxydées sous différentes pressions d'oxygène.

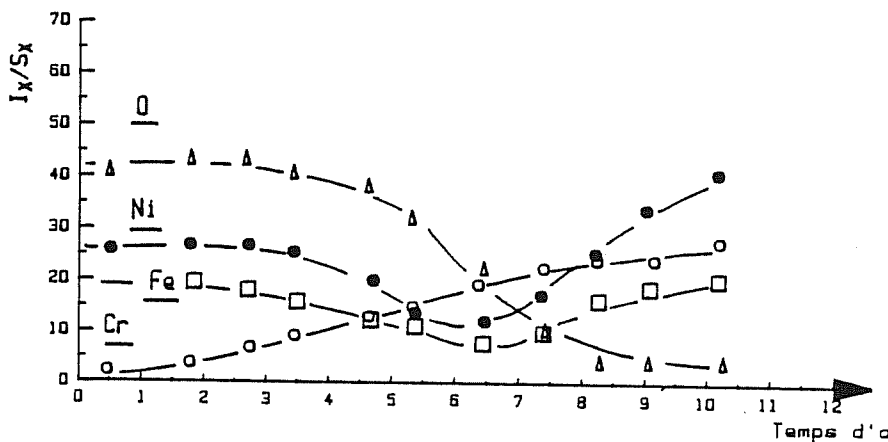
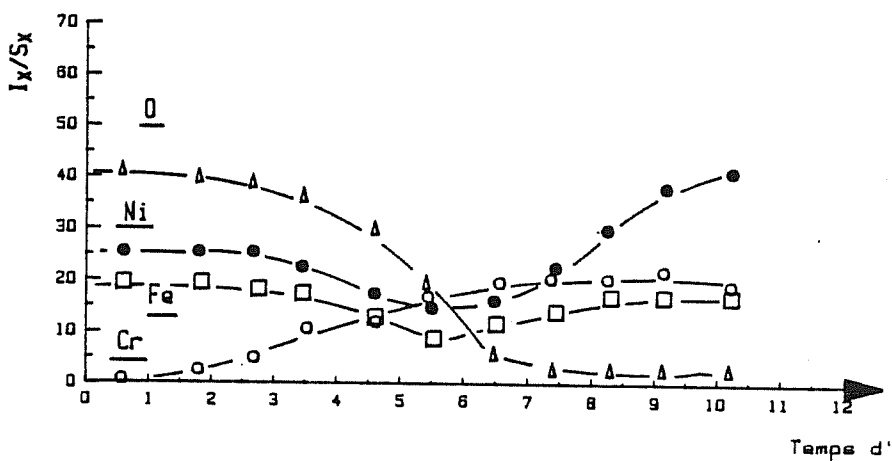
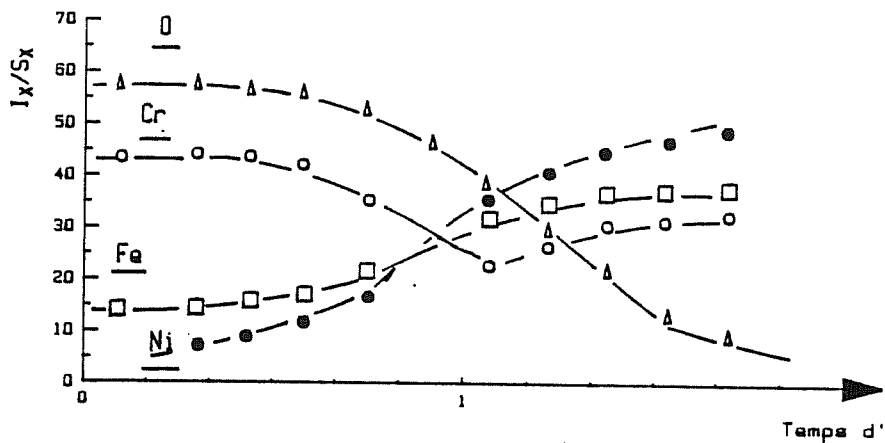
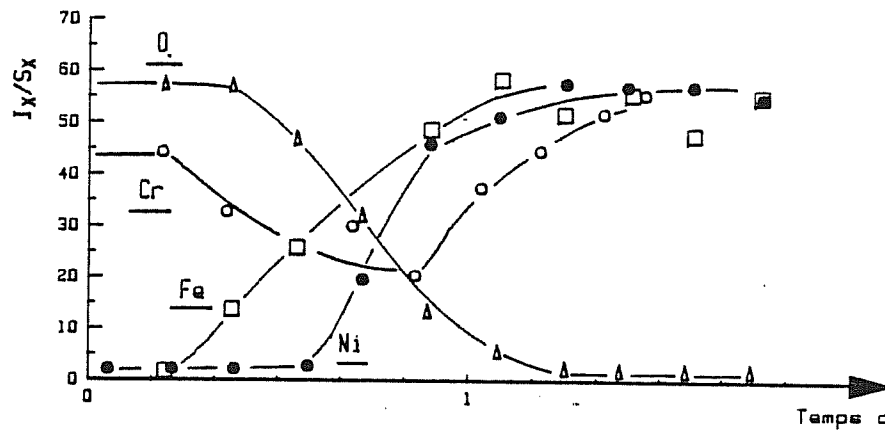


FIGURE I.10: Profils d'abrasion AUGER relevés sur des surfaces préalablement polies (polissage électrolytique) puis oxydées sous différentes pressions d'oxygène.

oxydés sous faible pression sont recouverts d'une couche d'oxyde de chrome, alors que ceux oxydés sous des pressions plus élevées présentent une couche externe constituée d'un oxyde de Nickel et de Fer, qui s'enrichit petit-à-petit en chrome à mesure que l'on se rapproche de l'interface métal-oxyde pour atteindre vraisemblablement dans cette zone, la composition d'un spinelle  $Ni(Fe_{1-x}Cr_x)O_4$ . Nous n'avons pas effectué d'analyse quantitative précise, faute de données concernant les facteurs correctifs ( $S_x$ ) que l'on doit appliquer à chaque type de transition Auger (KLL LMM, MNN). Ces termes correctifs qui affectent l'amplitude des pics, dépendent en particulier de l'état de liaison chimique entre les éléments. Il faut donc les déterminer pour chaque type d'oxyde. Les facteurs correctifs utilisés pour établir les profils d'abrasion présentés sur la figure I.10, sont ceux correspondants aux éléments purs.

#### - 4 - Influence de l'état de surface sur la nature des oxydes.

Deux états de surface ont été choisis. Un état fortement écroui, avec un profil de surface perturbé, résultant d'une opération de sablage à froid, et un état beaucoup moins écroui résultant d'un polissage mécanique jusqu'au grade ( $1\mu m$ ). Seules deux pressions partielles d'oxygène ont été utilisées dans le cadre de ces essais ( $10^{-2}$  Torr -  $7 \cdot 10^{-1}$  Torr). La procédure expérimentale adoptée pour le traitement d'oxydation est identique à celle présentée dans le paragraphe précédent.

L'analyse de la surface des échantillons a également été effectuée à l'aide du spectromètre Auger. La figure I.11 présente les profils d'abrasion obtenus pour les différents échantillons. On constate qu'il existe une étroite similitude de comportement vis-à-vis de l'oxydation entre les échantillons polis mécaniquement et ceux polis électrolytiquement oxydés sous des pressions partielles d'oxygène très voisines. Par contre les échantillons sablés présentent durant l'abrasion une seule couche d'oxydes essentiellement composée de chrome et d'oxygène.

Spectre AUGER  
en début d'abrasion

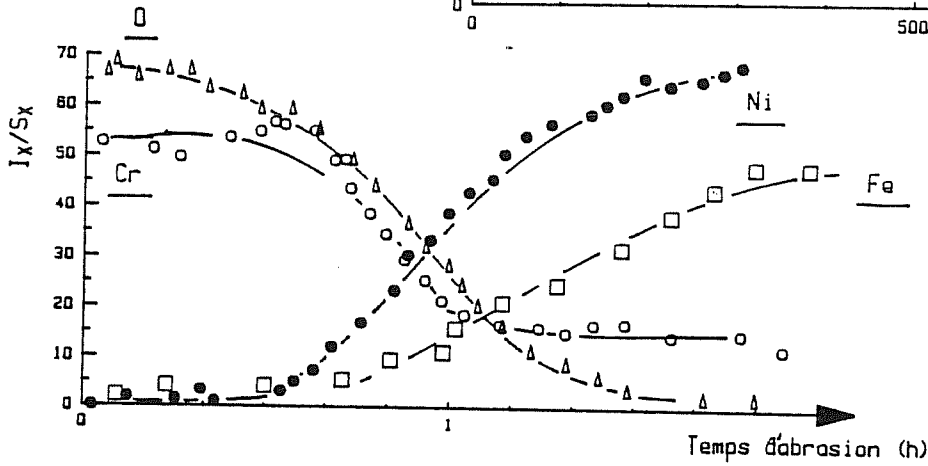
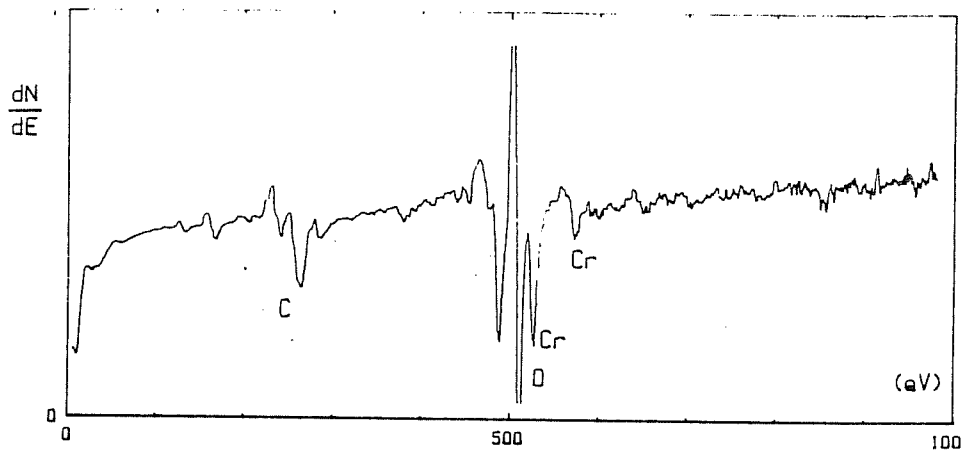


FIGURE I.12a: Profil d'abrasion relevé sur une surface sablée puis oxydée a  $650^\circ\text{C}$  sous  $p_{\text{O}_2}=10^{-2}$ Torr pendant 8mn.

Spectre AUGER  
en début d'abrasion

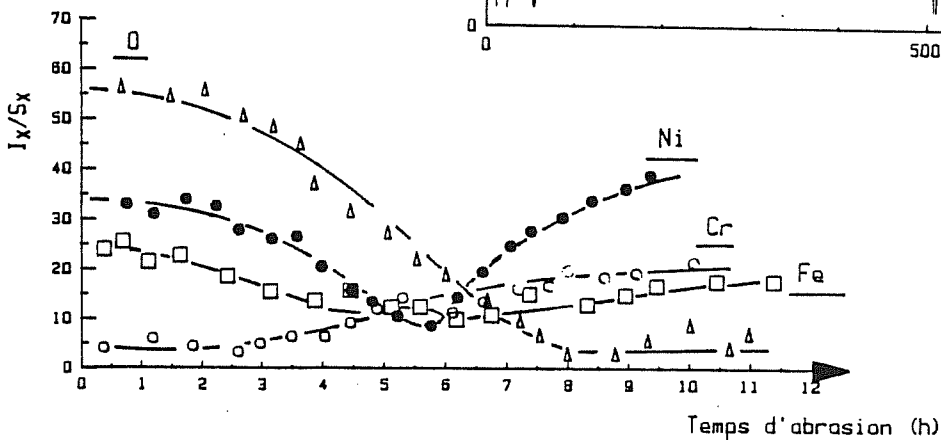
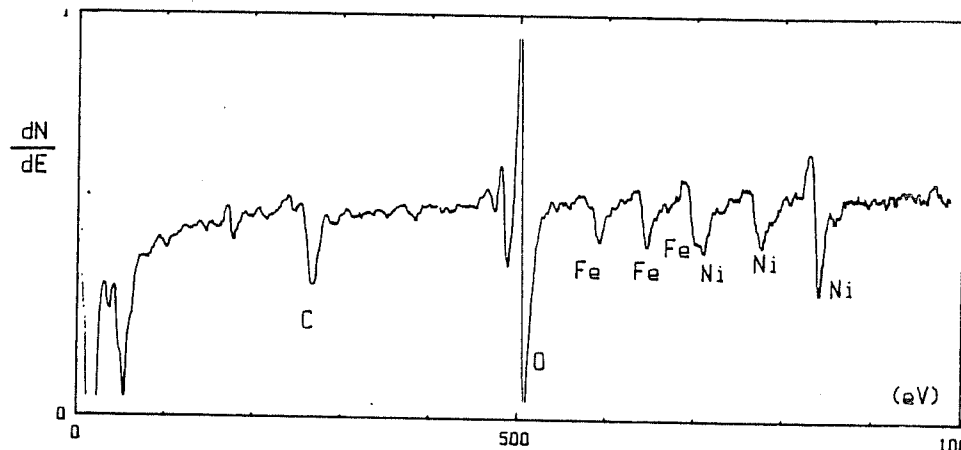


FIGURE I.12b: Profil d'abrasion relevé sur une surface polie mécaniquement (grade 1 $\mu\text{m}$ ) puis oxydée a  $650^\circ\text{C}$  sous  $p_{\text{O}_2}=10^{-2}$ Torr pendant 8mn.

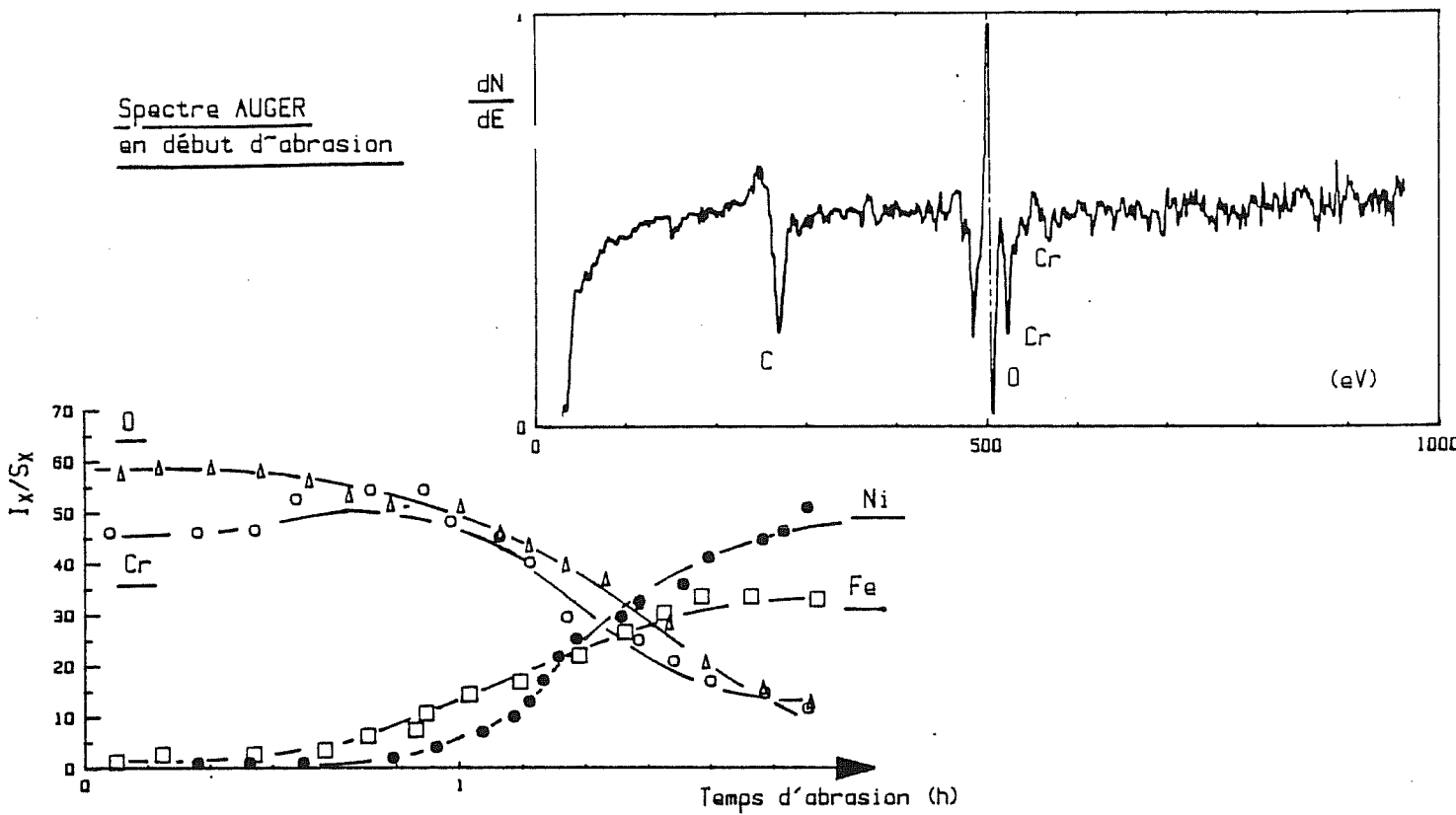


FIGURE I.11a: Profil d'abrasion relevé sur une surface sablée puis oxydée à 650 °c sous  $p_{O_2}=10^{-1}$  Torr pendant 8mn.

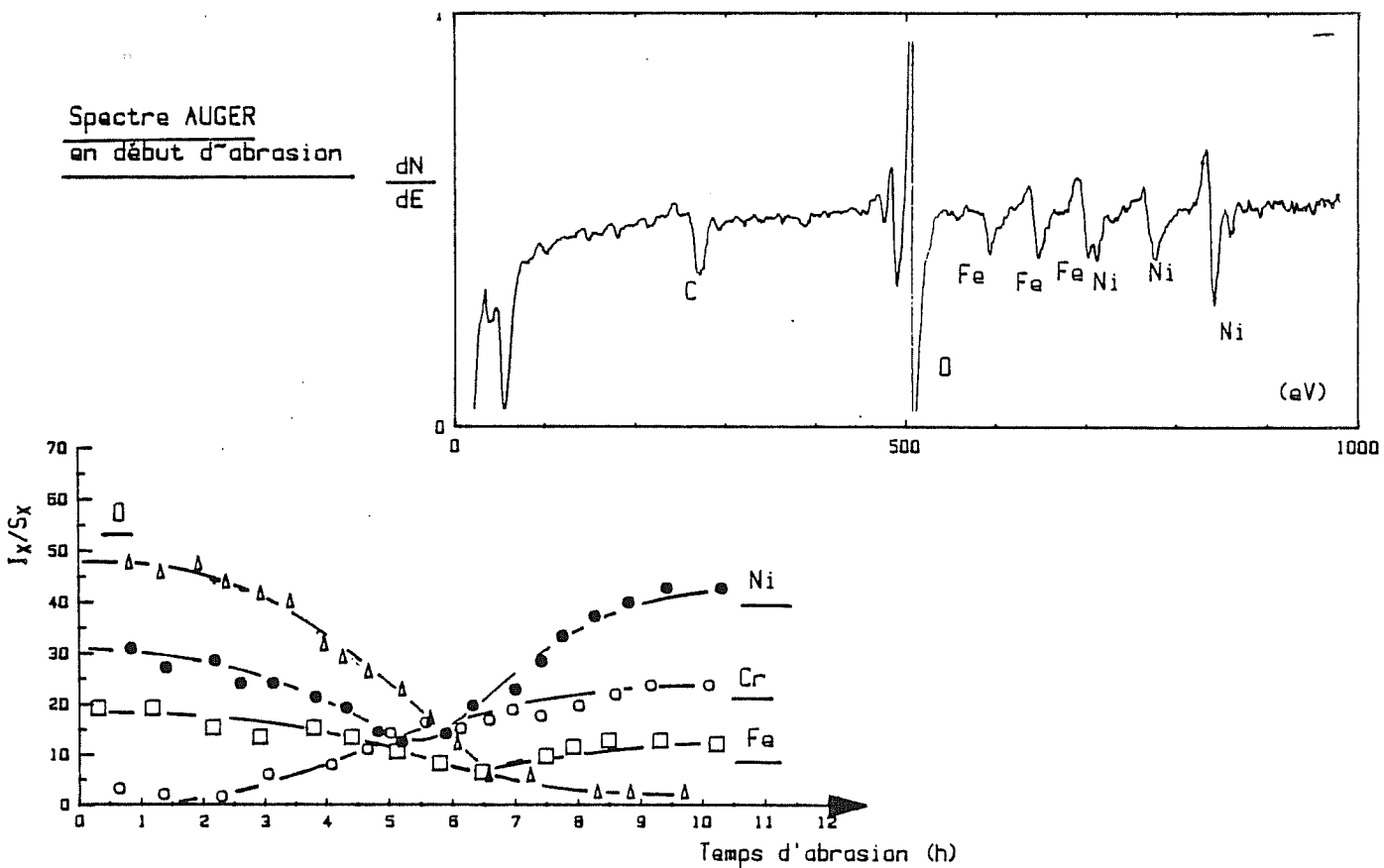


FIGURE I.11b: Profil d'abrasion relevé sur une surface polie mécaniquement (grade 1µm) puis oxydée à 650 °c sous  $p_{O_2}=10^{-1}$  Torr pendant 8mn.



## - 5 - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

## × Approche globale des mécanismes d'oxydation

Les essais de thermogravimétrie constituent une approche globale des phénomènes d'oxydation. En effet, les courbes de prise en poids enregistrées intègrent différents processus d'oxydation pour lesquels les vitesses d'avancement de réaction ainsi que les produits formés dépendent étroitement du site sur lequel se déroule la réaction chimique (joint de grain ou grain). Néanmoins, pour les températures supérieures à 800°C, dans le cas des alliages Ni, Cr ou Ni, Cr, Fe, les relations entre l'allure des courbes thermogravimétriques et les mécanismes d'oxydation ainsi que les processus de croissance semblent acquises (6, 7). Ces auteurs associent à la courbe de prise en poids [ $\Delta m/S = f(t)$ ] deux régimes d'oxydation.

Le premier stade d'oxydation, non parabolique, correspond à l'établissement d'une sous-couche continue d'oxyde de chrome sur la surface de l'échantillon, dont l'établissement dans le cas des  $Ni_{80}Cr_{20}$  est assuré par un mécanisme de croissance latérale de l'oxyde de chrome, ayant pour origine les joints de grain; On comprend alors aisément que pour ces alliages, le premier stade d'oxydation est d'autant plus écourté que la taille de grain du métal est faible.

Le deuxième stade, parabolique, correspond à la croissance normale de la sous-couche d'oxyde de chrome. Le processus de croissance peut alors être, soit contrôlé par la diffusion des cations  $Cr^{3+}$  à travers la couche d'oxyde dans la mesure où il n'y a pas d'appauvrissement en chrome près de l'interface métal - oxyde, soit contrôlé par la diffusion en volume du chrome dans le métal dans le cas où la proximité de l'interface métal - oxyde est appauvrie en chrome. Dans ces deux modèles diffusionnels, la taille de grain du métal peut influencer sur la cinétique de croissance de la couche de  $Cr_2O_3$ . En effet, dans le cas où il n'y a pas d'appauvrissement en chrome à l'interface métal-oxyde et en admettant que les joints de grain d'oxyde sont des court-circuits de diffusion pour les cations  $Cr^{3+}$ , la cinétique de croissance sera d'autant plus élevée que la taille de grain d'oxyde sera diminuée. Si l'on suppose que les joints de grain du métal constituent des sites préférentiels de germination pour les oxydes de chrome, une diminution de la taille de grain du métal s'accompagne alors d'une augmentation de la densité surfacique de germes de



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  et par-là même d'une taille de grain d'oxyde plus faible qui facilite la diffusion des cations  $\text{Cr}^{3+}$ . Par conséquent lorsque la taille de grain du métal diminue, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde de chrome est accrue.

Dans le cas où l'on constate, pour une taille de grain du métal élevée, un appauvrissement en chrome dans le substrat métallique proche de l'interface métal-oxyde, il est tout à fait possible de penser qu'il existe une taille critique de grain du métal en-dessous de laquelle toutes conditions égales par ailleurs, l'appauvrissement en chrome disparaît.

L'interprétation des effets de taille de grain constatés dans le stade parabolique d'oxydation n'est donc réalisable que dans la mesure où la composition chimique du substrat proche de l'interface métal-oxyde est connue.

Pour les alliages  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{45}\text{Cr}_{25}$ , le stade parabolique correspondant à la croissance de la sous-couche d'oxyde de chrome s'apparente à celui décrit précédemment pour les alliages  $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ . Par contre, le 1er stade, correspondant à l'établissement d'une sous-couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , est différent de celui rencontré sur les alliages  $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ , dans la mesure où la taille de grain du métal n'a pas d'influence sur la prise en poids aux premiers instants de l'oxydation. Ce phénomène est semble-t-il, lié à une germination plus homogène de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la surface du matériau, favorisée par une forte concentration en cations trivalents  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (7).

En conséquence, le premier stade de l'oxydation apparaît comme le domaine où l'on peut trancher sur le comportement de l'INCO 718 vis-à-vis de l'oxydation; c'est-à-dire, savoir si ce comportement se rapproche plus de celui de l'alliage  $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$  ou de l'alliage  $\text{Fe Ni}_{45}\text{Cr}_{25}$ . Dans ce cas, compte-tenu de l'absence d'effet de taille de grain sur le premier stade d'oxydation à  $650^\circ\text{C}$  de ce superalliage, on peut penser que son comportement vis-à-vis de l'oxydation s'apparente à celui de l'alliage ternaire  $\text{Fe Ni}_{45}\text{Cr}_{25}$ .

Il ne faut pas perdre de vue les applications mécaniques potentielles de ce superalliage. En effet, dans l'hypothèse d'une propagation de fissure, on peut déjà mentionner l'importance que revêt la durée du premier stade d'oxydation puisqu'elle définit l'aptitude d'un alliage à se protéger rapidement par formation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nous n'avons pas pu estimer très précisément - à partir des courbes de thermogravimétrie - le retard à l'apparition du stade parabolique pour l'oxydation à  $650^\circ\text{C}$  de l'INCONEL 718 mais il semble, dans notre cas, être de l'ordre d'une dizaine de minutes. Le premier stade de l'oxydation a d'autant plus d'importance que pour un alliage  $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$ , ou  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{45}\text{Cr}_{25}$ , oxydé à plus haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ), la couche d'oxyde qui se développe pendant le 1er stade d'oxydation - pas nécessairement protectrice - peut atteindre jusqu'à 70 % de l'épaisseur qu'elle aura 100 heures plus tard. C'est une des raisons pour lesquelles nous nous sommes intéressés au premier stade de l'oxydation.

#### × Approche locale des phénomènes d'oxydation

La spectrométrie Auger est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes d'oxydation, puisque elle permet d'évaluer, au moins qualitativement, la composition chimique des toutes premières couches atomiques. L'analyse quantitative précise ainsi que la détermination de l'état de liaison chimique entre les éléments sont délicates à mettre en oeuvre. Elles supposent des séries d'étalonnages ainsi que le contrôle des conditions expérimentales en matière de détection et d'excitation des électrons Auger. Si ces problèmes ne sont pas insurmontables, par contre ceux liés à l'orientation des surfaces à analyser par rapport au faisceau primaire d'électrons ou par rapport au point focal de l'analyseur à miroir cylindrique sont plus difficiles à maîtriser; les nombreuses études relatives à ce domaine de l'analyse des surfaces en témoignent (28 - 34). Nous nous sommes limités dans notre cas à une approche qualitative des phénomènes d'oxydation. Il est couramment admis qu'au delà de 5 % de Cr dans les joints de grains pour des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  et des pressions d'oxygène voisines de 1 Atm, il se forme au tout début de l'oxydation une pellicule de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'aplomb des joints de grains. L'étude par spectrométrie Auger des surfaces faiblement oxydées ne met pas en évidence ce type de phénomène dans l'INCO 718 n'ayant pas subi un

Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> ou Ni<sub>45</sub>Fe<sub>30</sub>Cr<sub>25</sub>

D'après P. MOULIN et Al (6)  
J. C PIVIN et Al (7)

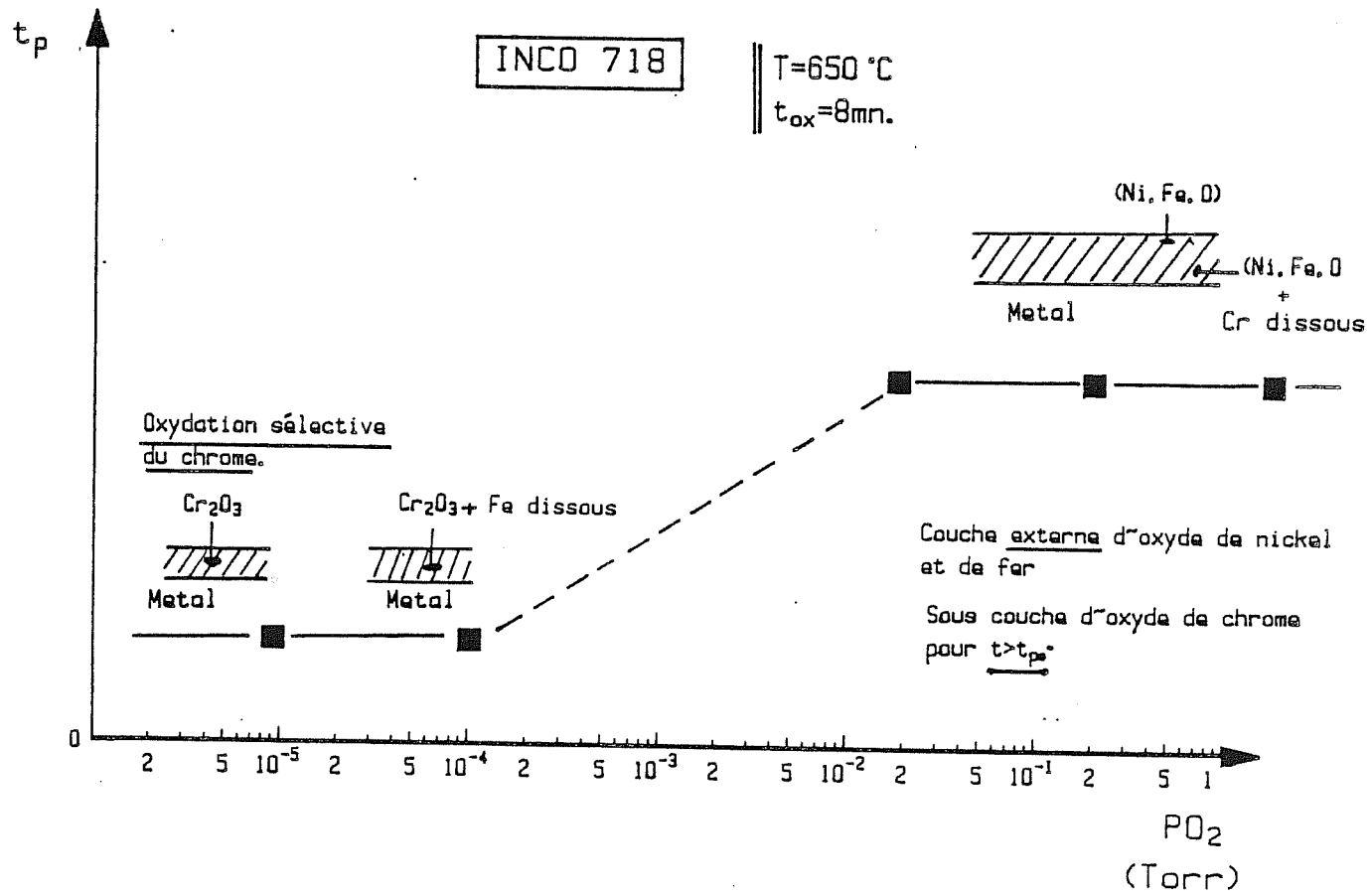
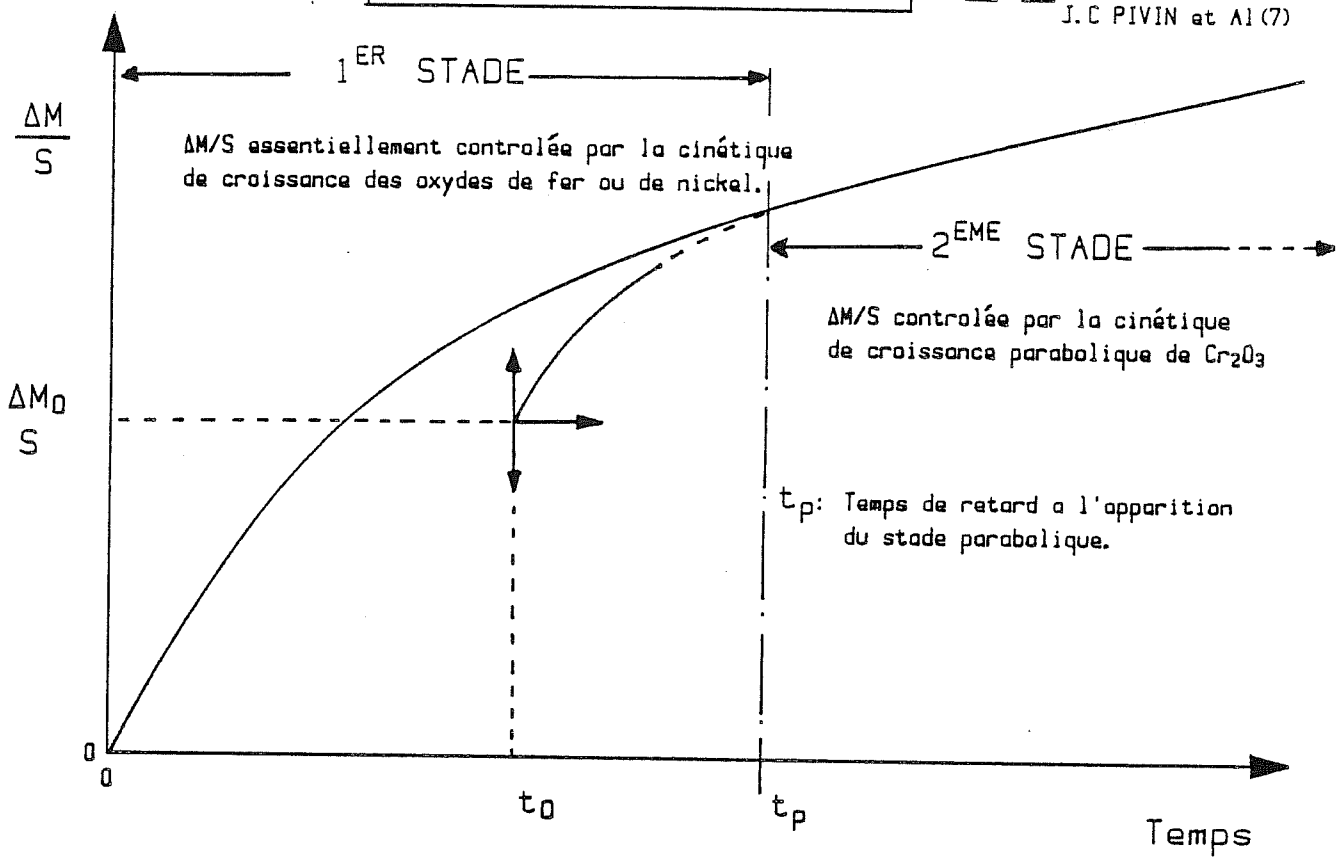


FIGURE I.13a: Transition de mécanisme d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène pour des échantillons préalablement polis (polissage électrolytique).

écrouissage de surface par sablage à froid. Ceci peut-être dû à l'action conjointe de la température, relativement basse ( $650^{\circ}\text{C}$ ), et d'un appauvrissement en chrome des joints de grain lié à la microstructure du joint et aux traitements thermiques que subit l'alliage ; ces deux paramètres peuvent engendrer une diminution de l'efficacité du joint de grain en terme de site préférentiel de germination des oxydes de chrome. Dans tous les cas, il y a très probablement une compétition entre les processus de germination et de croissance des différents oxydes. Manifestement, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, les oxydes de Fe et de Ni se développent plus rapidement que ceux de chrome, sur la totalité de la surface.

Aux pressions partielles d'oxygène plus basses, la situation s'inverse, et l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  recouvre la totalité de la surface de l'échantillon. Ces mécanismes sont schématisés sur la figure I.13a. Nous verrons par la suite les implications de cette transition de mode d'oxydation sur les mécanismes de rupture.

L'écrouissage homogène de la surface avant oxydation induit des mécanismes d'oxydation sensiblement différents fig.13.b, comparables à ceux observés par Giggins et Pettit (35) sur des alliages Ni Cr. On assiste à un phénomène d'oxydation selective du chrome sur la totalité de la surface de l'échantillon. Dans notre cas ce phénomène est indépendant de la pression partielle d'oxygène ; si aux premiers instants de l'oxydation la formation d'un film d'oxyde de chrome est possible, alors la cinétique d'oxydation devient au même moment parabolique. La première étape, correspondant alors à la formation d'un film de NiO pour des alliages Ni-Cr (35) ou d'un spinelle ( $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$ ) pour l'INCO 718, est évitée. Le phénomène est explicable à haute température ( $900^{\circ}\text{C}$  -  $1100^{\circ}\text{C}$ ) par l'apparition d'un processus de recristallisation en surface de l'échantillon impliquant une diminution de la taille de grain du métal. Par contre, dans nos conditions expérimentales on ne peut pas invoquer ce type de phénomène car la température est beaucoup trop basse. Une explication possible réside dans l'augmentation du nombre de sites potentiels de germination que constituent les émergences de dislocations. Les mécanismes de transport sont également étroitement liés à la densité de dislocation en surface et aux contraintes résiduelles. Ces deux phénomènes contribuent à l'augmentation de l'activité

INCO 718

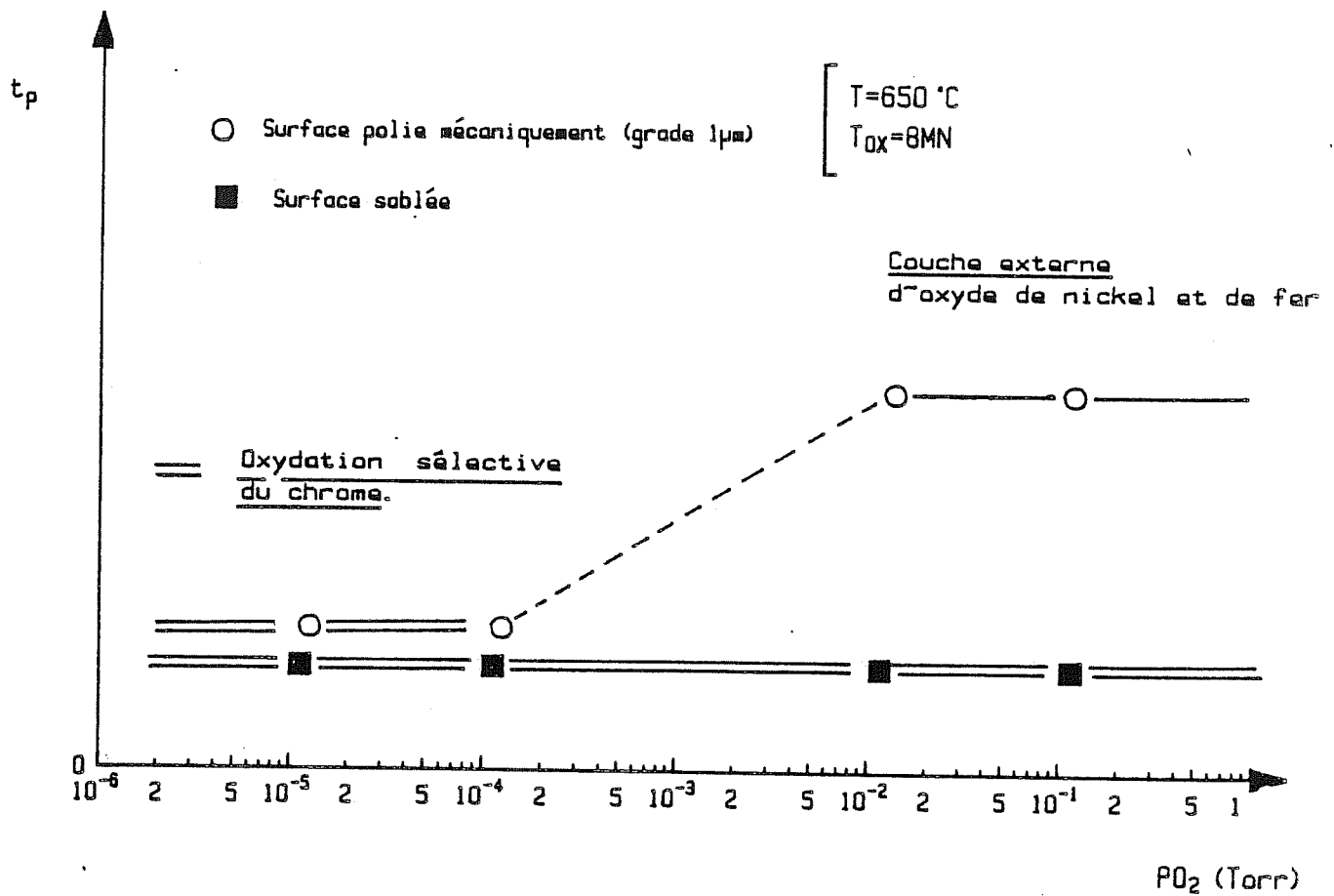


FIGURE I.13b: Influence de l'état d'érouissage en surface sur l'existence de la transition de mécanisme d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène.

du Cr en surface de l'alliage.

En résumé, il existe donc deux moyens équivalents pour provoquer l'oxydation selective du chrome. On peut, soit abaisser la pression partielle d'oxygène à  $10^{-5}$  Torr, soit écrouir la surface de l'échantillon de façon homogène. Dans les deux cas une couche continue d'oxyde de chrome recouvre la surface de ce superalliage base - Nickel.

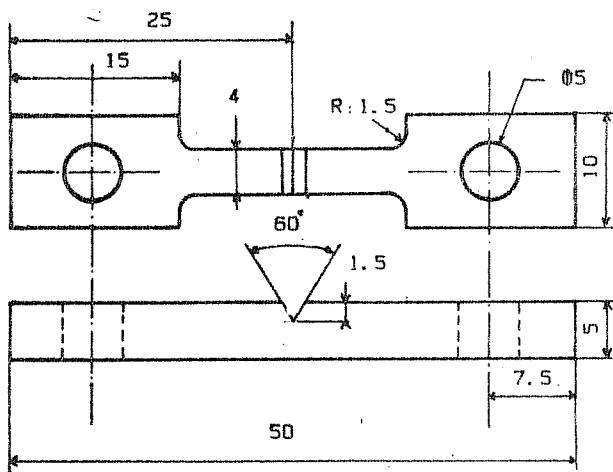
### I.C.2. OXYDATION INTERNE

Des essais de traction, à 650°C, sous argon ou sous vide secondaire, effectués sur des éprouvettes entaillées, préfiissurées à froid et ayant subi un traitement de préoxydation sans charge sous air à 650°C, ont révélé l'existence d'un phénomène d'oxydation intergranulaire, survenant pendant le traitement de préoxydation et se traduisant par l'apparition d'un mode de rupture intergranulaire fragile (21, 36) lors de l'essai mécanique à 650°C sous atmosphère neutre. Les différents essais rapportés dans les paragraphes qui suivent avaient comme but initial de déterminer la nature des oxydes développés dans les joints de grains lors de l'oxydation intergranulaire de l'INCONEL 178.

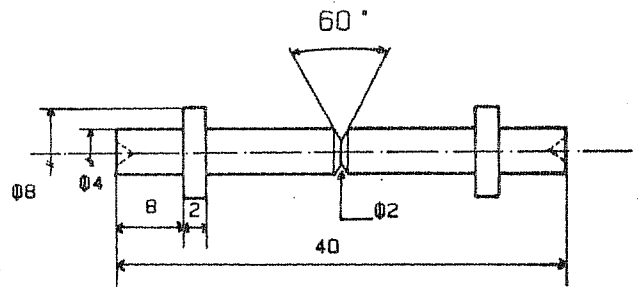
#### - 1 - Effet d'un traitement de préoxydation.

En ce qui concerne la préparation des éprouvettes, la méthodologie que nous avons adoptée est très comparable à celle utilisée dans les études mentionnées précédemment (21, 36). Par contre la géométrie des éprouvettes que nous avons utilisées est axisymétrique entaillée et, par conséquent, différente de celle utilisée par JP Pedron (21). A titre de comparaison, les deux géométries sont présentées sur la figure (I.14.a). Les éprouvettes sont préfiissurées à froid, en flexion rotative. L'utilisation de la mesure de résistance aux bornes de l'entaille, nous a permis de limiter la longueur de fissure à 200  $\mu\text{m}$  (Fig.I.14.b). Les éprouvettes sont par la suite oxydées 200 heures à 650°C, sans charge, sous air sec. Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer l'essai mécanique et l'analyse des surfaces est quant à lui assez lourd. Nous avons





-1-



Echelle 1.5

-2-

FIGURE I.14a: Différentes géométries d'éprouvette utilisées pour l'étude des effets de préoxydation.

- 1-géométrie adoptée par J.P PEDRON, A DIBOINE (21,36)
- 2-géométrie adoptée dans notre étude.

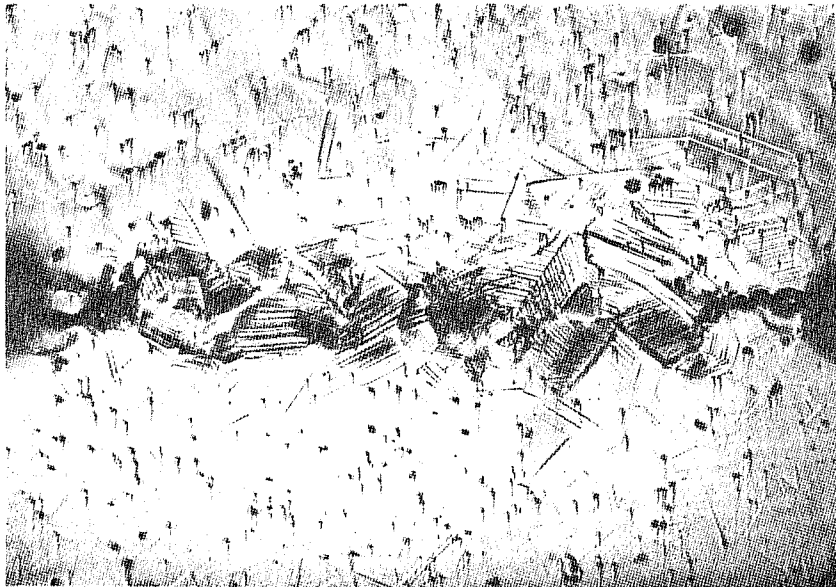


FIGURE I.14b: Micrographie illustrant les effets de la préfissuration à froid (en flexion rotative) des éprouvettes -2-

- a- existence d'une fissure annulaire.
- b- plastification de la section restante de l'éprouvette.





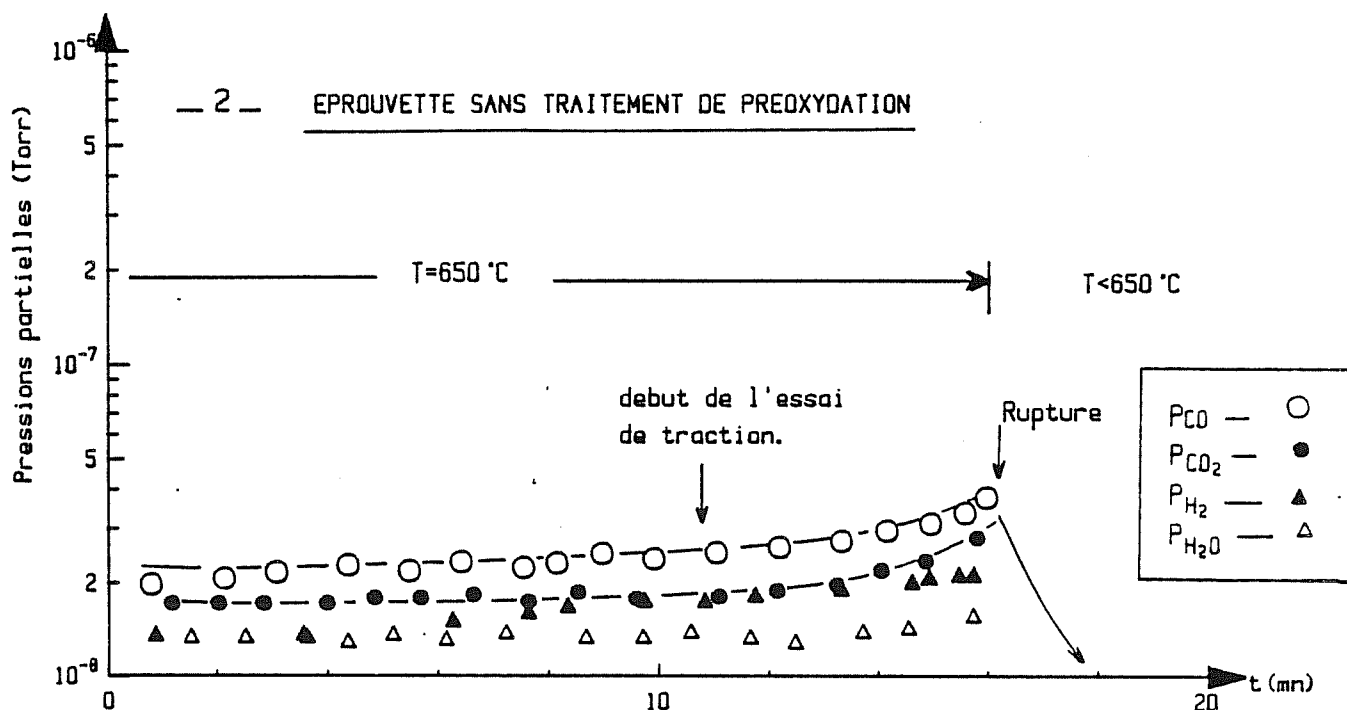
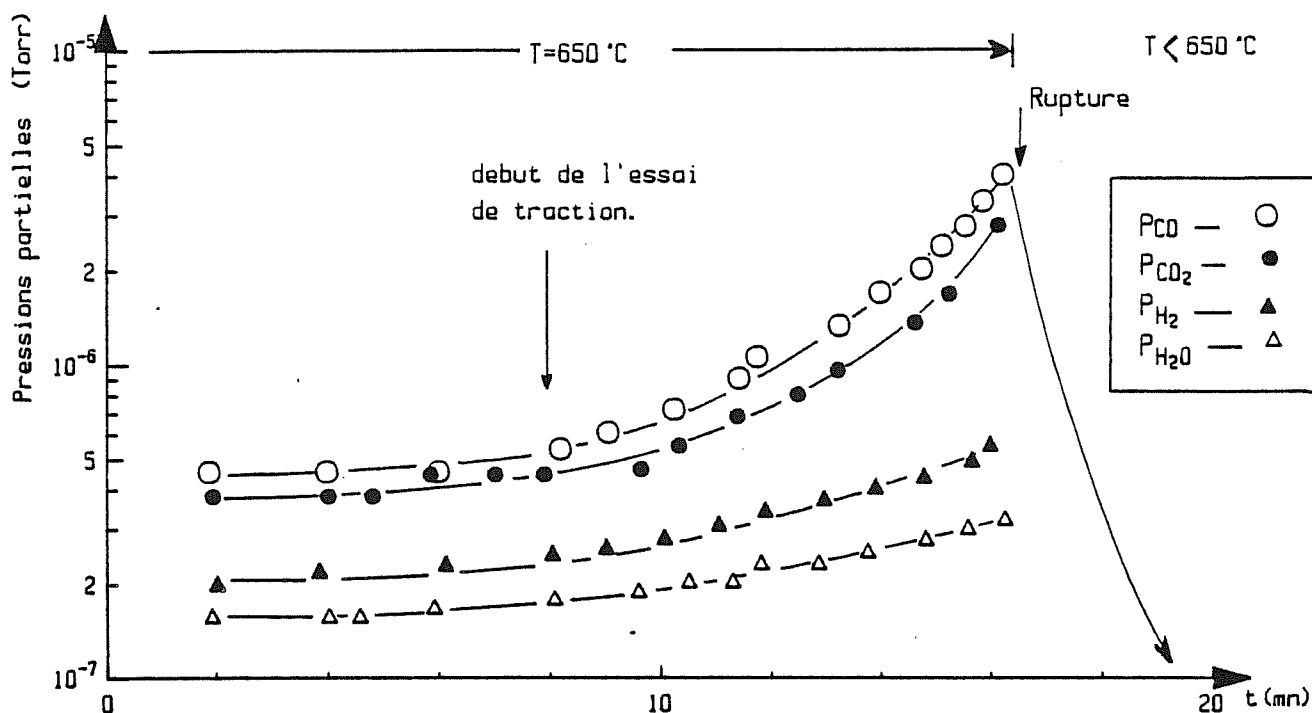


FIGURE I. 15: Evolution des pressions partielles de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> enregistrée durant des essais de traction à 650 °C sous ultra.vide.

- 1-éprouvette préoxydée (200h, 650 °C, air sec)
- 2-éprouvette sans traitement.

conçu et réalisé une mini machine de traction, pouvant opérer dans une enceinte ultra-vide, équipée d'un spectromètre Auger, d'un spectromètre de masse et d'un détecteur d'électrons secondaires permettant de visualiser et de positionner les surfaces à analyser. Les essais de traction peuvent aussi bien être réalisés à très basse température (refroidissement par circulation d'azote liquide) qu'à haute température (chauffage des éprouvettes par effet Joule). L'ensemble de l'appareillage, ainsi que le schéma de la machine de traction, sont présentés en annexe (IIIa, b)×

× Etude du dégazage à rupture.

Nous avons effectué une série d'essais de traction à 650°C dans une enceinte ultra-vide, dans des conditions de vide dynamique stabilisé à  $10^{-6}$  Torr. Durant toute la durée des essais, la composition chimique de l'atmosphère résiduelle a été suivie par l'intermédiaire du spectromètre de masse. Les éprouvettes testées ont préalablement subi, soit un traitement de préoxydation de 200h à 650°C sous air, soit un maintien sous ultra-vide, à 650°C, durant 2 h. Les profils de dégazage relatifs aux espèces (CO - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O) correspondant aux deux types de traitement sont reportés sur la figure I.15. L'allure de ces profils traduit la différence notable de comportement qui existe entre les deux variétés d'éprouvettes. Les éprouvettes préoxydées présentent un dégazage croissant des espèces (CO - CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) pendant le déroulement de l'essai de traction ; ce dégazage chute brutalement au moment de la rupture. Ceci est probablement dû, d'une part au refroidissement de l'éprouvette et d'autre part, au piégeage des espèces sur la surface de fracture nouvellement créée. Les éprouvettes non oxydées ont quant à elles, un comportement assez différent dans la mesure où aucun dégazage notable ne se produit pendant l'essai de traction mais, par contre, au moment de la rupture on constate une légère augmentation des pressions partielles de CO - CO<sub>2</sub>.

L'examen des surfaces de rupture a permis d'une part, de constater l'absence de rupture intergranulaire pour les deux variétés d'éprouvettes et d'autre part, d'expliquer en partie les différences de comportement au dégazage mentionnées précédemment.

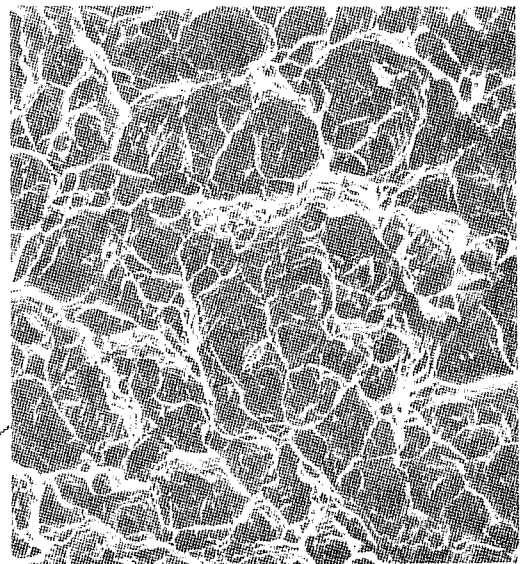
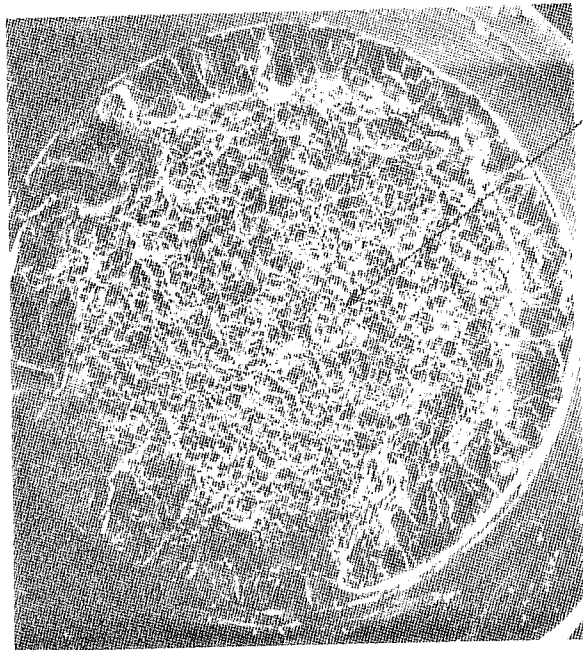


PLANCHE 7a: Fractographie illustrant la rupture ductile à cupules.

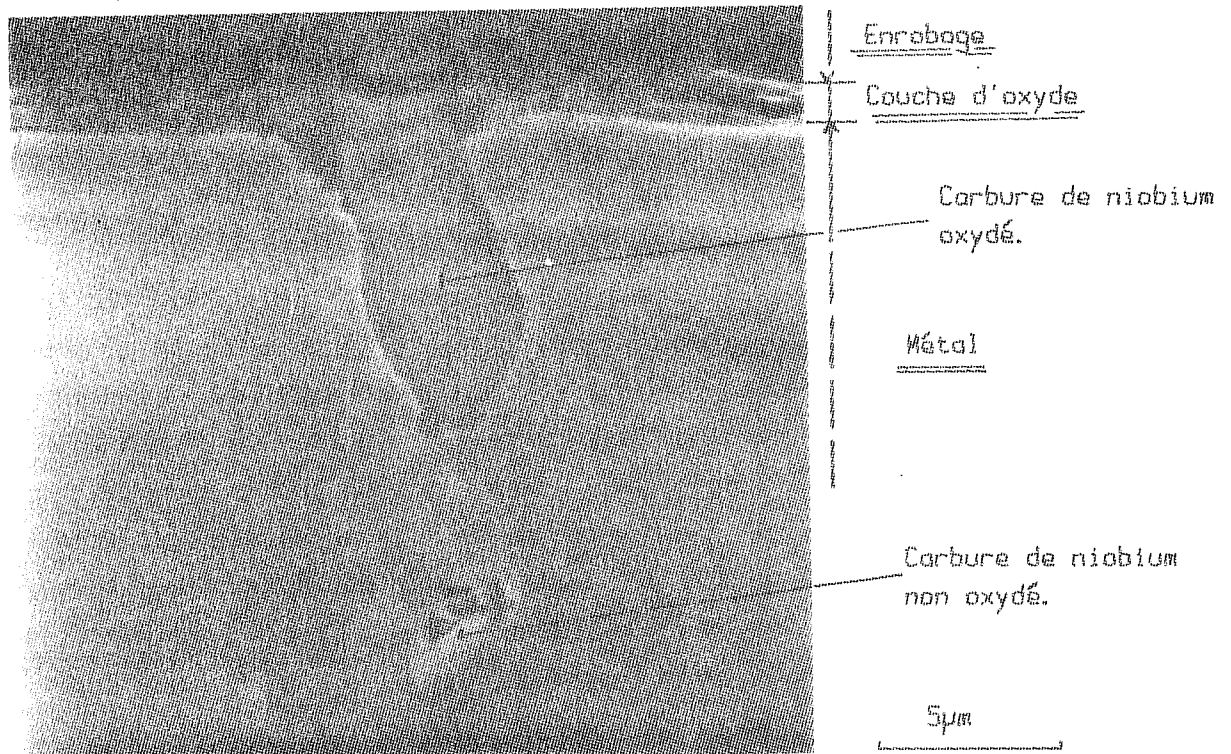


PLANCHE 7b: Image en électrons rétrodiffusés obtenue sur une coupe transversale d'un échantillon d'INCO 718 oxydé sous  $p_{O_2}=1\text{atm}$  à  $650\text{ }^\circ\text{C.}(100\text{h})$ . On remarquera l'oxydation interne du carbure de niobium

Le faciès de rupture est caractéristique de la rupture ductile à cupules rencontrée habituellement dans cet alliage (planche 7). D'un point de vue chronologique, ce mode de rupture est associé à l'amorçage dans la totalité du volume sollicité, d'une grande quantité de petites fissures dûes à la rupture fragile des carbures primaires de niobium ou de titane et par la suite, à une rupture ductile des ligaments de métal entourant les carbures. Ceci explique la présence de carbures fragmentés dans le fond des cupules. Par conséquent, après la rupture finale, la surface créée présente une très forte densité de carbures qui réagissent avec l'oxygène résiduel avant que le refroidissement de l'éprouvette n'affecte efficacement les cinétiques de réaction. Cette hypothèse nous semble plausible quant au comportement, au moment de la rupture des éprouvettes non oxydées.

Par contre, pour les éprouvettes préoxydées, l'augmentation conjointe du dégazage des différentes espèces ne peut pas être imputée au mécanisme développé plus haut. Une amorce d'explication peut-être avancée grâce à l'exploitation des images d'électrons rétrodiffusés, réalisées sur des coupes d'échantillons oxydés pendant 200h à 650°C sous air sec. Ces images témoignent de l'oxydation interne des carbures de niobium situés en surface du métal (planche 7.b).

Comme nous l'avons vu au cours de l'approche bibliographique de l'oxydation des carbures de Niobium, ces carbures subissent à 650°C, un processus d'oxydation produisant à la fois, un mélange CO - CO<sub>2</sub> et de l'oxyde de niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'oxydation interne induit une grande fragilité de ces carbures qui, suivant le cas, peut-être soit révélée au cours du processus d'oxydation (planche 6) soit non révélée et susceptible de se manifester lors d'une sollicitation mécanique. Cet éclatement des carbures de surface en cours de l'essai de traction, peut expliquer l'augmentation des pressions partielles de CO - CO<sub>2</sub> rencontrée sur les éprouvettes préoxydées. Quant à l'évolution de la pression partielle d'eau, elle est à relier à celle de l'hydrogène. Nous verrons ultérieurement que ce superalliage contient de l'hydrogène dissout, susceptible de diffuser vers l'extérieur du métal lorsque celui-ci est maintenu sous ultra-vide à haute température. Cet hydrogène peut réagir avec l'oxygène résiduel, ou bien réduire l'oxyde de Nickel pour former de l'eau.

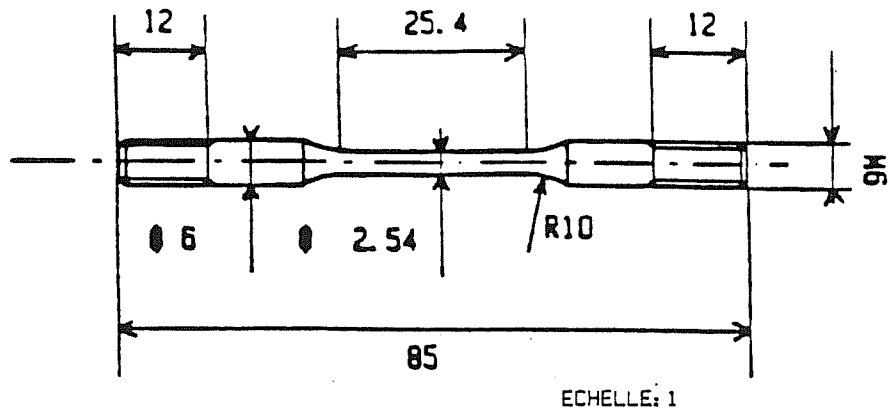


FIGURE I.16a: Eprouvette lisse de traction .

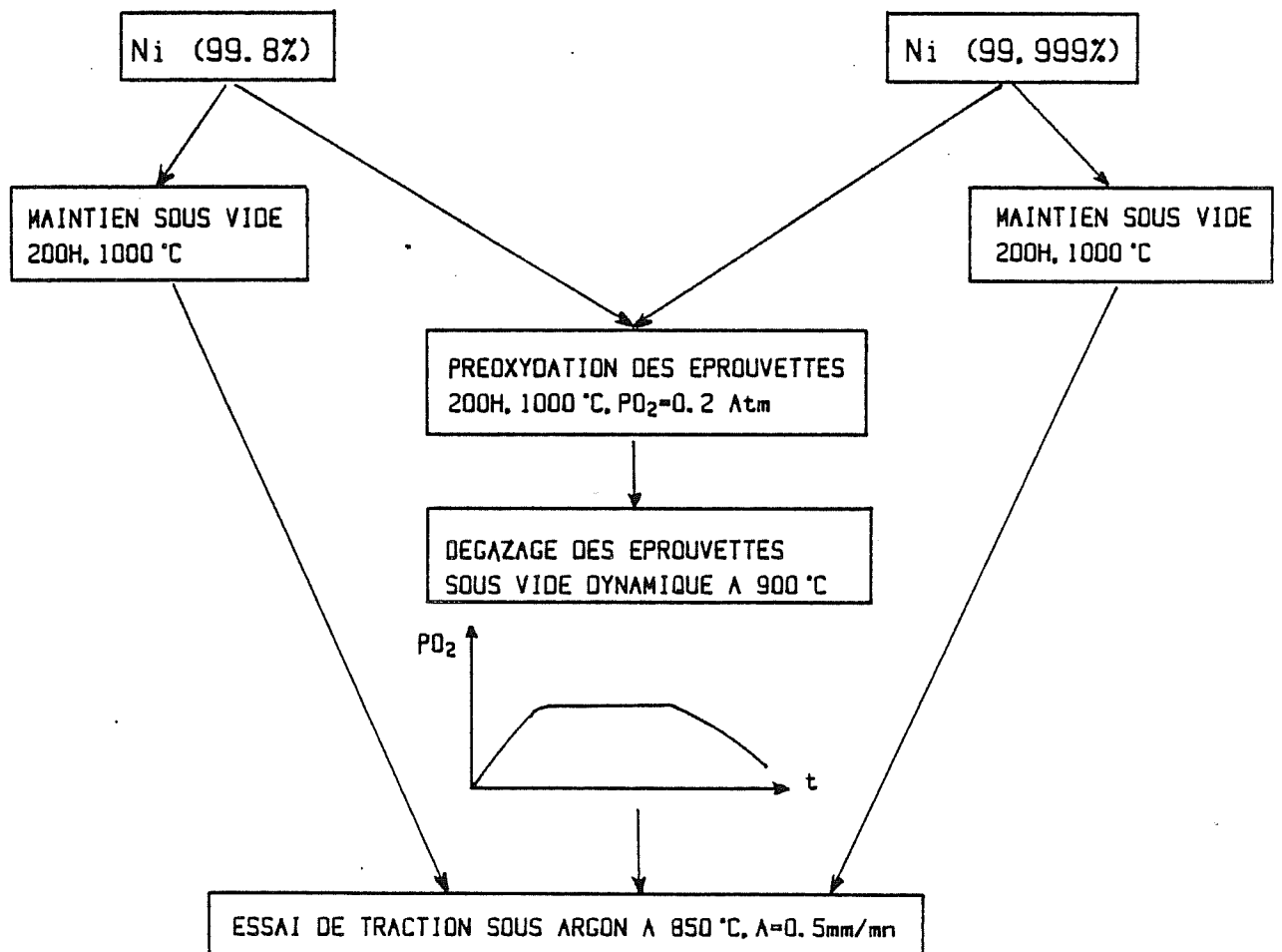


FIGURE I.16b: Méthodologie d'étude de la réversibilité de la fragilisation du nickel.

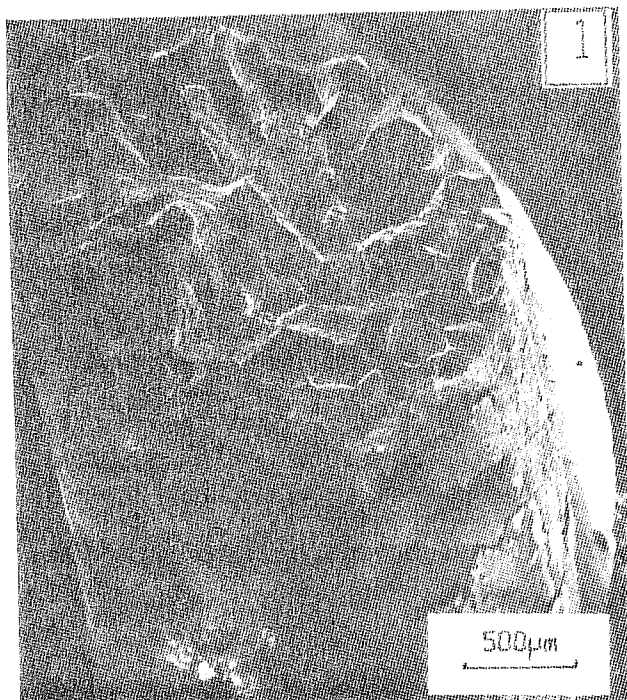
Dans tous les cas, le point le plus marquant de cette étude, concerne l'absence de rupture intergranulaire fragile. Afin de conforter cet important résultat, nous nous sommes intéressés à la réversibilité du phénomène de fragilisation, c'est-à-dire à la diffusion de l'oxygène depuis les joints de grain du métal vers l'extérieur de l'échantillon. Cette rétrodiffusion pouvant-être activée pendant le maintien à chaud des éprouvettes sous ultra-vide. Bien que ce type de phénomène ait été rencontré par Bricknell et Woodford à plus haute température, sur du nickel pur, il semble difficilement applicable au cas de l'INCO718. Nous avons tout de même essayé d'évaluer la vraisemblance de ce type d'hypothèse.

#### × Reversibilité du phénomène de fragilisation

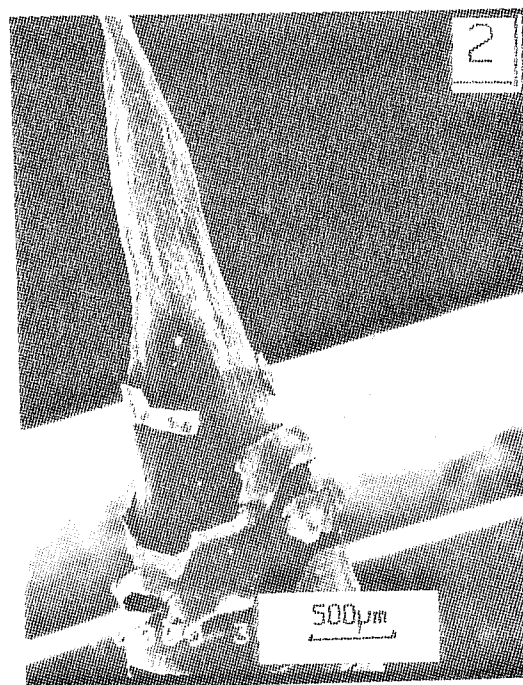
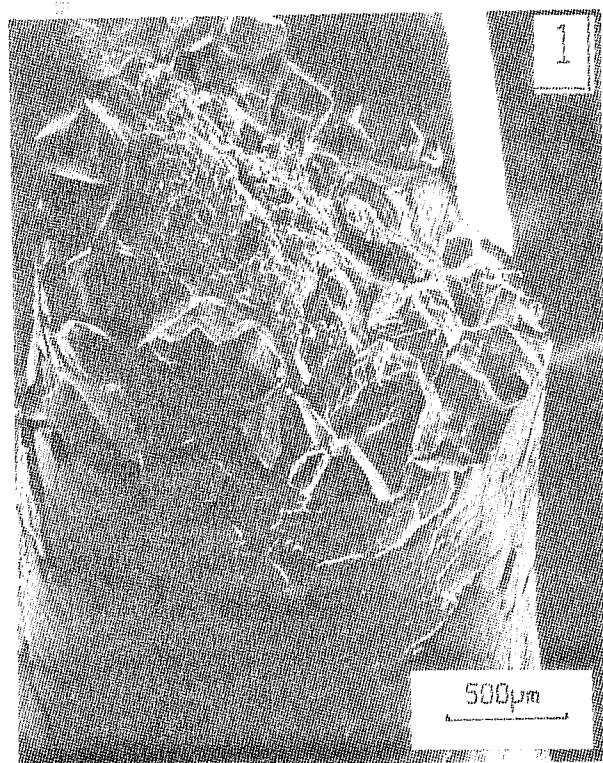
Dans un premier temps nous avons étudié ce phénomène sur deux nuances de Nickel (Ni (99,8 %) - Ni (99,999 %)) dans le seul but de cerner les limites de détection de notre dispositif expérimental. (Annexe I).

Les éprouvettes de Nickel utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées figure (I.16a). Elles subissent tout d'abord un traitement de préoxydation à 1000°C pendant 200h, sous 0,1 atm d'oxygène N45 (99,999 %). A la suite de ce traitement, la moitié du lot subit un maintien à 900°C sous ultra-vide ( $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  torr) pendant le temps nécessaire pour que la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte (qui croît au moment du chauffage) retourne à un niveau normal proche de celui qui existait avant le chauffage. Nous avons été contraints d'effectuer ces essais dans des conditions de vide dynamique compte tenu de l'importance du dégazage d'oxygène (l'amplitude de ce phénomène de dégazage était totalement imprévue). Par la suite toutes les éprouvettes sont rompues en traction lente  $\dot{\epsilon} = 3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 850°C sous argon. La méthodologie de ces essais est schématisée fig (I.16.b).

L'ensemble des faciés de rupture est présenté sur la planche 8. L'examen de ces fractographies fait apparaître d'une part, l'irréversibilité des phénomènes d'oxydation intergranulaire dans le cas où des oxydes peuvent se former (Ni 99,8 %) et d'autre part, la réversibilité totale de ces mêmes phénomènes d'oxydation intergranulaire (ductilité 100 %) dans le cas où la fragilisation du joint se limite à une simple



Essai de traction à 800 °C effectué après le traitement de préoxydation  
(Traitement : 200 h à 1000 °C sous  $p_{O_2}=0.2\text{Atm}$ )



Essai de traction à 800 °C effectué après le traitement de dégazage  
à 900 °C sous ultra.vide.

(Traitement global: préoxydation + dégazage)

PLANCHE B: Faciès de rupture résultants d'essais de traction à 800 °C  
sous Argon pour deux nuances de nickel.

- 1— Ni (99,8%) Irréversibilité de la fragilisation.
- 2— Ni (99,999%) Réversibilité de la fragilisation.



ségrégation d'oxygène. Dans tous les cas, ces essais mettent en évidence l'aptitude de notre dispositif expérimental à détecter la "rétrodiffusion" de l'espèce fragilisante depuis les joints de grain via l'enceinte à vide. Dans le cas de l'INCO 718, les éprouvettes que nous avons utilisées, (présentées (fig 14 a)) ont subi un traitement de 300 h ou 400 h à 650°C sous air sec, elles ont été ensuite polies mécaniquement (grade 1µm) dans le but d'évincer la majeure partie de l'oxyde présent à la surface. Nous nous sommes efforcés de travailler dans des conditions de vide statique extrême  $10^{-9}$  Torr. Dans ces conditions de vide, aucun dégazage d'oxygène n'est apparu pendant le maintien à 650°C. Par conséquent, l'hypothèse d'une réversibilité de la fragilisation ne peut pas expliquer l'absence de rupture intergranulaire fragile. Il semble donc bien établi qu'un traitement de préoxydation sur des éprouvettes entaillées et préfissurées, n'affecte pas d'une façon notable leur comportement mécanique ultérieur.

## - 2 - Interprétation et discussion des résultats.

Au vu des résultats que nous avons obtenus concernant l'effet de la préoxydation, il est nécessaire de donner quelques éléments d'explication sur la divergence de nos résultats par rapport à ceux obtenus dans des études similaires (21, 36).

Il est en effet possible de discuter dans un premier temps des effets de géométrie et de taille d'éprouvettes sur l'existence ou la non-existence d'un effet de la préoxydation. La taille des éprouvettes utilisées dans le cadre de notre étude est relativement petite comparée à celle des éprouvettes souvent utilisées dans des études semblables (21, 22, 36). Dans notre cas, lors de la préfissuration à froid en flexion rotative, la totalité de la section minimale de l'éprouvette est plastifiée (fig.14.b). Ceci signifie que, lors du déchargement mécanique en fin de préfissuration, la fissure ne se referme pas totalement. On minimise ainsi la probabilité d'avoir un levier par défaut de fermeture et par là même les chances de laisser localement la fissure sous contrainte de tension. Dans le cas idéal d'une fermeture parfaite des fissures après déchargement mécanique, cet effet de taille et de géométrie d'éprouvette n'aurait pas lieu d'être soulevé car, lors du déchargement mécanique, la zone plastique en tête de fissure subit des contraintes de compression. Toutefois, on peut

avancer que pour des éprouvettes à entaille dissymétrique et dans le cas où la plasticité est simplement confinée en avant du front de fissuration, la fissure a tendance à se refermer presque totalement lors du déchargement mécanique survenant à l'issue du traitement de préfissuration. Par conséquent les risques de laisser localement la fissure sous contrainte de tension par contact prématuré des lèvres de la fissure sont beaucoup plus grands et la fissure peut alors se propager pendant le traitement de préoxydation sans charge mécanique extérieure. Si tel était le cas, les essais de traction réalisés à basse température, sur éprouvettes entaillées, préfissurées, et préoxydées révéleraient une zone de décohésion intergranulaire fragile, mais ce n'est apparemment pas le cas (21).

A cette interrogation, il faut relier le problème suivant : pourquoi - dans la double hypothèse où il n'y a pas d'effet de levier dû à un défaut de fermeture et qu'un mécanisme d'oxydation intergranulaire se développe pendant le traitement de préoxydation (200h - 650°C sous air) - la décohésion intergranulaire ne peut-elle pas être révélée par un essai de traction à froid ?

En effet, comme nous l'avons vu dans le cas du Nickel, la diffusion d'oxygène dans les joints de grain s'accompagne de la formation d'oxydes dès que le Nickel contient 200 ppm d'impuretés. A fortiori dans l'INCO 718, la formation d'oxyde dans les joints de grain consécutive à la diffusion de l'oxygène induirait une fragilité de ces interfaces même à basse température.

Dans tous les cas, l'obtention d'une zone de décohésion intergranulaire lors d'un essai de traction à basse température pour des géométries d'éprouvette similaires à celle utilisée par J.P. Pedron ne constituerait pas une preuve suffisante pour trancher de façon non équivoque entre les deux éventualités développées précédemment, à savoir :

y-a t-il effectivement un phénomène d'oxydation intergranulaire ?

ou

y-a t-il propagation locale de la fissure pendant le traitement de préoxydation ?

Il existe peut-être une solution pour lever l'indétermination, qui consisterait à réuser l'entaille jusqu'au front de fissuration avant d'effectuer le traitement de préoxydation (peut-être par électro-érosion ?

- Par ailleurs, nous verrons ultérieurement que la composition de l'atmosphère "neutre" utilisée au cours de l'essai de traction à 650°C doit être exempte de traces d'oxygène pour ne pas participer elle-même au processus de fragilisation de ce superalliage.

- La méthodologie des essais, concernant l'étude des effets d'une préoxydation sans charge sur le comportement mécanique ultérieur d'une éprouvette, s'applique plus aisément à haute température c'est-à-dire  $T > 900^\circ\text{C}$ .

Dans ces conditions, s'il y a diffusion intergranulaire de l'oxygène, elle opère sur une distance respectable même pour des durées de traitement assez réduites (50h-200h). Si, dans cette situation, les phénomènes sont aisément visibles, ils sont par contre assez délicats à modéliser, du moins pour les superalliages. La détermination du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans les joints de grain, consécutive aux mesures de longueur de zone fragilisée n'est pas immédiate. En effet, si on s'intéresse aux différentes méthodes de résolution des problèmes de diffusion proposées par R.A. RAPP (37) ou J.Philipert (38) et appliquées aux phénomènes d'oxydation, on constate que les solutions proposées paraissent bien établies dans seulement quelques cas précis et, notamment, le cas de l'oxydation interne en l'absence d'oxydation externe.

Ceci explique en partie, les raisons qui ont poussé Bricknell et Woodford (17), dans leur étude sur le Nickel, à travailler dans des atmosphères où la pression partielle d'oxygène est réglée par l'équilibre Ni - NiO. Car dans ces conditions les calculs de diffusion sont beaucoup plus aisés. Mais ces conditions expérimentales sont difficiles à mettre en oeuvre pour les superalliages base Nickel, car dans tous les cas - si NiO ne peut pas se former, c'est  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui se forme. On voit donc que dans le cas des superalliages, on doit considérer un système où oxydation externe et interne sont couplées. La résolution de ces problèmes de diffusion fait intervenir des conditions aux limites que l'on domine très mal ; en particulier, la concentration en oxygène à l'interface métal-oxyde qui, théoriquement, est donnée par la pression de dissociation de l'oxyde considéré.

La comparaison des résultats expérimentaux et des calculs effectués sur des alliages binaires met en évidence les difficultés de modélisation de ces phénomènes d'oxydation interne. Les systèmes d'équation mis en jeu dans ces modèles ne peuvent pas prendre en compte les effets de microstructure c'est-à-dire l'existence de court-circuits de diffusion qui, bien souvent, règlent les cinétiques d'oxydation. Nous pensons que dans le cas des superalliages, les essais de préoxydation ont, avant tout, un intérêt qualitatif dans la mesure où ils permettent de déterminer si l'alliage est sensible à l'oxydation interne et/ou intergranulaire. L'extrapolation des résultats de ces essais à des phénomènes dynamiques d'oxydation sous contrainte est d'autant plus délicate que, comme nous l'avons montré dans l'étude sur l'oxydation externe, des modifications radicales de processus d'oxydation peuvent être engendrées par divers paramètres tels que la pression partielle d'oxygène ou l'état de déformation en surface. Dans le cas d'une propagation de fissure sous sollicitation mécanique, les changements de processus d'oxydation peuvent avoir des conséquences déterminantes sur la vitesse et le mode de propagation de la fissure.

## I.D. CONCLUSION

Nous avons vu, tout au long de ce chapitre, différentes approches de l'oxydation statique.

En matière d'oxydation externe, la thermogravimétrie nous a permis de montrer que le comportement vis-à-vis de l'oxydation à 650°C de l'INCO 718 s'apparente plus à celui d'alliages ternaires  $Ni_{45}Fe_{30}Cr_{25}$  qu'à celui des alliages binaires  $Ni_{80}Cr_{20}$ . Cette similitude du comportement global est particulièrement évidente dans le premier stade de l'oxydation; elle se traduit par l'absence d'un effet notable de la taille de grain de l'alliage sur la prise en poids au début du processus d'oxydation. L'apparition d'un régime parabolique, correspondant à l'établissement et à la croissance d'une sous-couche protectrice d'oxyde de chrome, ne survient qu'au bout de quelques minutes, lorsque la surface du métal est exempte de déformation résiduelle.

La spectrométrie d'électrons Auger, bien adaptée à l'étude du premier stade d'oxydation, a permis d'établir que la formation immédiate d'une couche d'oxyde de chrome, liée à un processus d'oxydation sélective, est réalisable de deux façons précises. Pour les surfaces non écrouies, il suffit d'abaisser la pression partielle d'oxygène à  $10^{-5}$  Torr, alors que pour les surfaces écrouies par sablage à froid l'oxyde de chrome apparaît dès les premiers instants dans tout le domaine des pressions partielles d'oxygène étudié. Pour les surfaces non écrouies, oxydées à des pressions partielles d'oxygène supérieures à  $10^{-4}$  Torr, le premier stade de l'oxydation correspond à la croissance d'un oxyde mixte de Nickel et de Fer très pauvre en chrome.

En ce qui concerne l'oxydation interne, les différents essais réalisés montrent qu'elle n'affecte que les carbures de Niobium débouchant à la surface des échantillons. Le processus d'oxydation rencontré sur ces carbures est complètement destructif et se manifeste par une augmentation importante de leur volume. Ils constituent ainsi des sites potentiels d'amorçage de fissures. Dans les conditions expérimentales adoptées, nous n'avons pas décelé un effet des traitements de préoxydation sur le

comportement mécanique ultérieur de l'INCO 718. En particulier, l'observation des faciès de rupture obtenus à la suite d'essai de traction à 650°C sous ultra-vide, sur des éprouvettes entaillées, préfiessurées et préoxydées n'a relevé, dans aucun cas, l'existence de zone de décohesion intergranulaire. Les résultats indiquent que l'INCO 718 ne semble pas sujet à des phénomènes d'oxydation intergranulaire à longue distance (c'est à dire supérieure à quelques microns) à 650°C.



## CHAPITRE II

## OXYDATION SOUS CONTRAINTE DE L'INCONEL 718

## - ASPECT DYNAMIQUE -

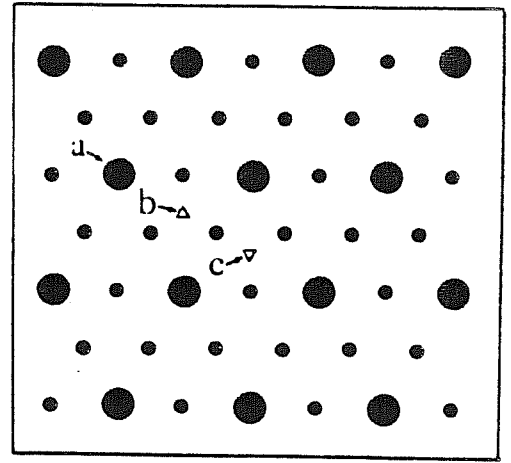
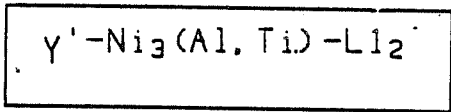
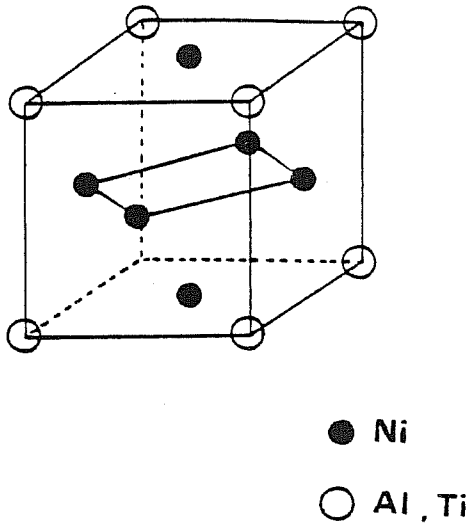
Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les contraintes résiduelles et plus exactement la déformation plastique associée, interagissent avec les phénomènes d'oxydation. Cette interaction ne se limite ni au réamorçage de processus d'oxydation ayant atteint un équilibre (rupture des couches d'oxydes) ni à la capacité de révéler des phénomènes d'oxydation intergranulaire quelquefois difficiles à mettre en évidence par l'intermédiaire des méthodes d'analyse chimique, mais c'est une réelle symbiose qui existe entre mécanismes de déformation et mécanismes d'oxydation.

En effet, les déformations ayant la capacité de modifier radicalement la nature même des produits d'oxydation, il est difficile - lorsqu'on s'intéresse à des phénomènes de propagation de fissure - de ne pas considérer l'influence du caractère de la déformation (homogène ou hétérogène) sur la nature des produits d'oxydation qui se développent en fond de fissure.

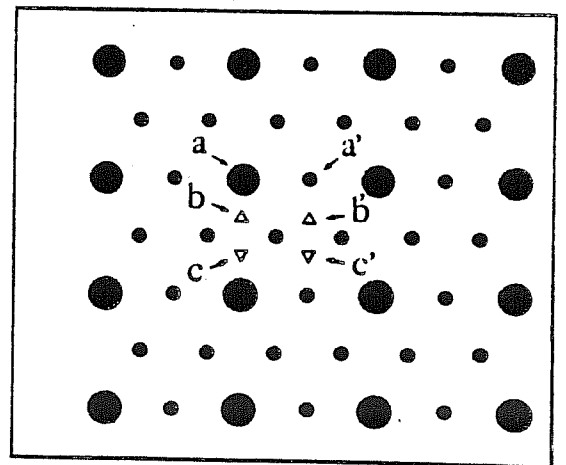
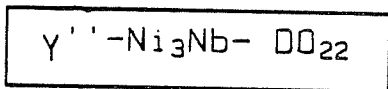
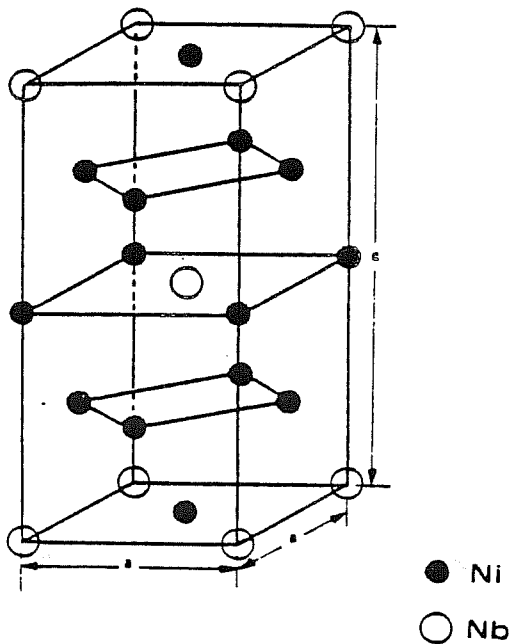
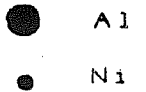
Compte-tenu des nombreux travaux concernant l'étude des mécanismes de déformation des superalliages, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des modes de déformation possibles et/ou observés dans l'INCONEL 718 ainsi qu'à la définition des circonstances (température - mode de sollicitation) dans lesquelles apparaît soit la déformation homogène soit la déformation hétérogène. L'approche macroscopique des aspects dynamiques, liés aux interactions entre environnement chimique et mode de sollicitation, sera abordée par la suite.

Nous exposerons enfin notre contribution concernant l'étude et la compréhension des phénomènes d'oxydation sous contrainte propres à cet alliage.





Séquence d'empilement des plans (111).  
a, b, c représentent les différentes positions des atomes d'Aluminium.



Séquence d'empilement des plans (111).  
a, b, c, a', b', c' représentent les différentes positions des atomes de Niobium.

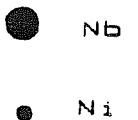


FIGURE II.1: Mailles cristallines et empilements des plans denses pour les précipités  $\gamma'$  et  $\gamma''$ .

## II.A. MECANISMES DE DEFORMATION

L'ensemble des mécanismes de déformation envisageables pour les superalliages base Nickel est bien recensé (39 - 40). Les conditions expérimentales pour lesquelles ils apparaissent sont avant tout liées à la température, à la microstructure, à la composition chimique de l'alliage et au type de sollicitation mécanique adopté. Ainsi, dans des conditions de sollicitation mécanique fixées, la taille, la nature et la fraction volumique des précipités durcissants jouent un rôle déterminant sur l'obtention de tel ou tel mécanisme de déformation. C'est la raison pour laquelle nous nous limiterons ici au cas de l'INCONEL 718.

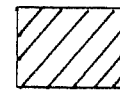
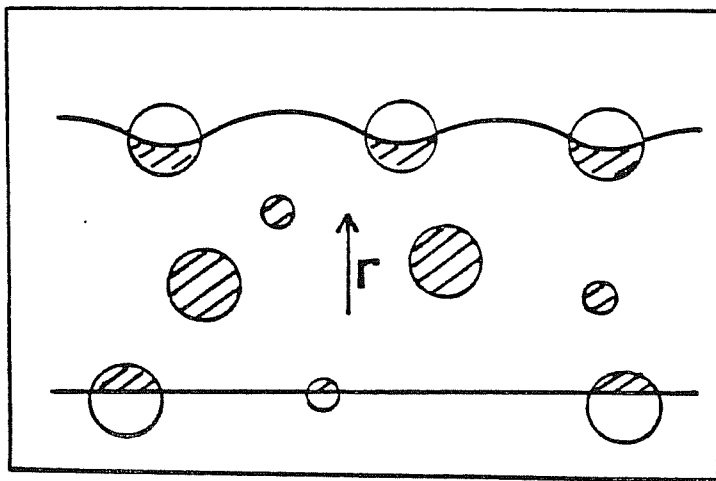
### II.A.1. DIFFERENTS MODES DE DEFORMATION ENVISAGEABLES

L'INCONEL 718 contient deux variétés de précipités durcissants  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>(Ti, Al)) +  $\gamma''$ (Ni<sub>3</sub> Nb) qui diffèrent par leur structure (fig II.1) et par leur taille. La fraction volumique des précipités  $\gamma''$ , étant trois à quatre fois supérieure à celle des précipités  $\gamma'$ , on peut penser que le mode de déformation de l'alliage sera largement influencé par les processus de cisaillement des précipités  $\gamma''$ . Nous nous efforcerons malgré tout de décrire, très sommairement, les mécanismes de déformation liés aux deux variétés de précipités.

La structure ordonnée des phases durcissantes  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  entraîne une difficulté de franchissement pour les dislocations simples de la matrice CFC, dont le vecteur de Burgers s'exprime d'une façon générale par  $a/2 \langle 100 \rangle$ . C'est cette situation, responsable du durcissement des superalliages, que nous nous proposons d'analyser.

#### - 1 - Mécanismes élémentaires de franchissement des précipités $\gamma'$ .

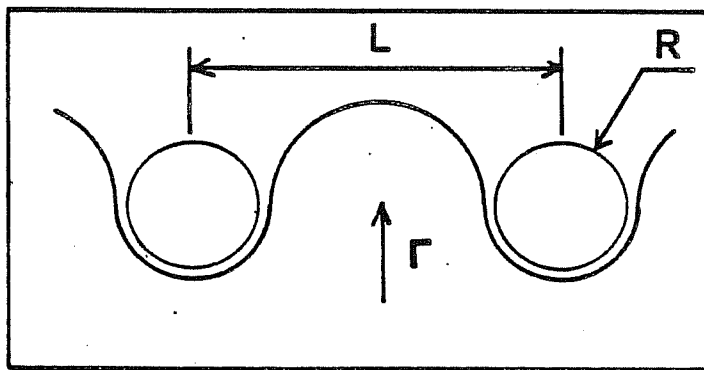
Pour les précipités  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>(Ti, Al)) les contraintes internes dûes à la différence de module d'élasticité entre les précipités et la matrice, ainsi qu'aux effets chimiques ne semblent pas participer au durcissement de l'alliage qui est essentiellement contrôlé par l'ordre des précipités.



Défaut  
d'ordre

$\Gamma$ : Contrainte  
appliquée

FIGURE II. 2a: Cisaillement des précipités par une paire de dislocations parfaites-également appelées superdislocation.

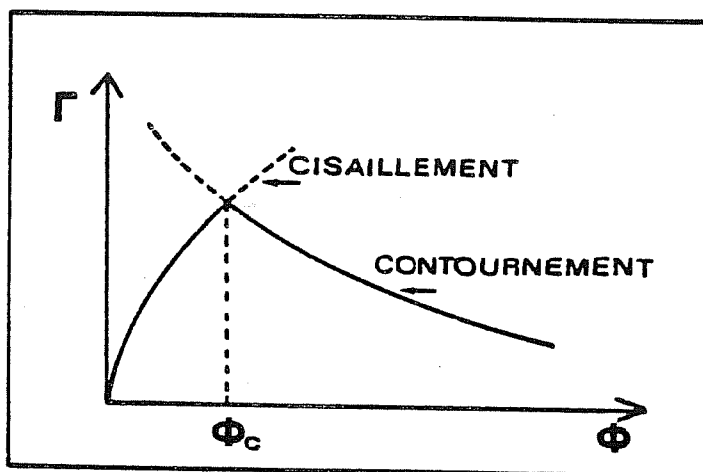


R: rayon des  
précipités

L: espacement  
entre précipités

$\Gamma$ : contrainte  
appliquée

FIGURE II. 2b: Franchissement des précipités par contournement suivant le processus d'OROWAN



$\Phi > \Phi_c$   
contournement  
 $\Gamma_0 = f(1/R)$

$\Phi < \Phi_c$   
cisaillement  
 $\Gamma_0 = f(R^{1/2})$

FIGURE II. 2c: Variation de la contrainte d'écoulement en fonction du diamètre des précipités.

Si l'on s'intéresse au mode de franchissement des précipités  $\gamma'$  par des dislocations parfaites, seuls deux modes sont possibles :

- Il s'agit tout d'abord du cisaillement par une paire de dislocations parfaite glissant dans plan (111) et bordant un défaut d'ordre (fig. II.2.a). Le regroupement des dislocations par paire est énergiquement très favorable car l'énergie des défauts d'ordre dans  $\gamma'$  est très élevée 200  $\langle \gamma \rangle$  350 mJ/m<sup>2</sup> (41, 42, 43). A la suite de leur passage, l'ordre est rétabli, et le précipité cisailé. Il s'en suit que les précipités cisailés ont dans leur plan de cisaillement un diamètre apparent plus faible et constituent alors un chemin de glissement plus facile pour les dislocations suivantes. Cette dernière remarque est d'autant plus plausible que le calcul de la contrainte de cisaillement pour un précipité de rayon R varie comme  $\sqrt{R}$

Ce mécanisme de cisaillement est à l'origine de la formation de bandes de glissement intense dans lesquelles les paires de dislocations simples se succèdent.

- Le deuxième mode de franchissement est généralement associé à des précipités de taille élevée. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement étant très élevée, les dislocations contournent les précipités et s'échappent en laissant dans leur plan de glissement une boucle autour du précipité (fig.II.2.b).

La contrainte d'écoulement donnée par le modèle d'OROWAN, varie en  $1/R$ . Sur la figure II.2.C est représentée la variation de contrainte d'écoulement en fonction du diamètre des précipités  $\gamma'$  pour les deux modes de déformation présentés ci-dessus. On peut également ajouter que l'apparition du contournement dépend également de la fraction volumique en précipité  $\gamma'$ . Lorsqu'elle dépasse 50 %, le mécanisme de contournement ne peut pas opérer car les précipités sont trop proches.

D'une façon générale, le cisaillement est associé à une déformation hétérogène, localisée dans les bandes de glissement intense, alors que le contournement conduit à une répartition beaucoup plus homogène de la déformation. Il existe par ailleurs des modèles de cisaillement de  $\gamma'$  ne mettant en jeu que des défauts d'empilement de surstructure (44 - 46). Ces défauts résultent de cisaillement des plans (111), ne modifiant pas la

nature des liaisons entre premiers voisins. Le fait que l'énergie des défauts de surstructure est plus faible que celle des défauts d'ordre entraîne une réduction des contraintes de cisaillement et par-là même l'existence probable de tels mécanismes. Toutefois, dans les différents modèles proposés, des réarrangements atomiques sont nécessaires pour éviter la formation de double défauts d'ordre. Par conséquent, ces mécanismes particuliers de cisaillement de  $\gamma'$  seront facilités par des températures élevées et des vitesses de déformation lentes.

## - 2 - Mécanisme élémentaire de franchissement des précipités $\gamma''$

Compte tenu de la petite taille des  $\gamma''$  ( $200 \text{ \AA}$ ) nous nous limiterons, dans ce paragraphe, au franchissement par cisaillement. Les précipités  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) diffèrent des  $\gamma'$  avant tout par leur structure, tétragonale centrée. Contrairement au  $\gamma'$ , la distorsion de réseau entre la matrice et les précipités  $\gamma''$  est importante. Cet écart à la cohérence induit des contraintes internes qui participent au durcissement de l'alliage (47, 48).

Comme pour les  $\gamma'$ , on peut imaginer deux modes de cisaillement.

- Le cisaillement par les dislocation parfaites est beaucoup plus complexe que pour la structure  $L_{12}(\gamma')$ . En effet le nombre de dislocations nécessaires pour éviter la création d'un défaut d'ordre dépend du plan de glissement considéré. Alors que pour les systèmes de glissement  $[001]$ , une paire de dislocations  $a/2 \langle 110 \rangle$  suffit, pour les systèmes  $[100]$  et  $[010]$  il faut un quadruplet de dislocations parfaites  $a/2 \langle 110 \rangle$ . L'activation de tels mécanismes de franchissement de précipités est peu favorable. Il est cependant possible d'éviter la création de défaut d'ordre, en combinant là encore des dislocations partielles; ceci constitue le deuxième mode de déformation, présenté ci-dessous.

KIRMAN et WARRINGTON (49) ont mis en évidence la germination de la phase stable  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ( $\text{D0a}$ ) consécutive au cisaillement de  $\gamma''$ . Le passage de dislocations dans les plans denses de la structure  $\text{D0}_{22}$  crée une faute d'empilement dans la séquence associée à la structure  $\text{D0}_{22}$ . Localement, la séquence d'empilement correspond alors à une structure  $\text{D0a}$  et dans ce cas une cellule de phase stable  $\beta$  est créée.

FOURNIER (50) a étudié, du point de vue géométrique, le cisaillement de  $\gamma'$  par des dislocations partielles. Cette étude a conduit à distinguer deux effets du cisaillement, liés à la nature des dislocations partielles et à leurs plans de glissement successifs, c'est-à-dire aux séquences d'empilement des plans (111) résultant du passage des dislocation. L'un correspondant à un maclage de la structure  $DO_{22}$ , l'autre correspondant à la germination de la phase  $\beta$  (DOa). Comme dans le cas des précipités  $\gamma'$ , le cisaillement a pour effet de diminuer le diamètre effectif des précipités et induit par conséquent un phénomène d'adoucissement du matériau dû à l'abaissement de la contrainte de franchissement. Par contre, le maclage peut conduire - dans le cas où les macles sont régulièrement réparties dans le grain - à un renforcement de la structure. Nous allons maintenant regarder, dans quelles conditions de sollicitation mécanique et thermique, l'association des processus de déformation décrits précédemment conduit suivant les cas à l'obtention de mode de déformation à caractère homogène ou hétérogène. Ce point est évidemment important, dans la mesure où le caractère de la déformation a non seulement un influence directe sur le comportement mécanique global du matériau mais également, comme nous le verrons par la suite, sur le rôle de l'environnement dans les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissure. Il convient donc de connaître, pour chaque type d'essai mécanique, le caractère et le mode de déformation rencontrés afin de pouvoir estimer quel rôle on peut attribuer à l'environnement sur le comportement global de l'alliage.

#### II.A.2. MODES DE DEFORMATION RENCONTRES EN PLASTICITE ETENDUE OU CONFINEE

Avant toute chose, il est nécessaire de définir ce que l'on entend par plasticité étendue ou plasticité confinée. La plasticité étendue se rencontre généralement sur les éprouvettes lisses soumises à des essais de traction, de fluage ou de fatigue plastique. La plasticité confinée est associée à des phénomènes de concentration de contraintes. On la rencontre donc sur les éprouvettes fortement entaillées et/ou fissurées soumises à des essais mécaniques comme le fluage, la traction ou la fatigue.



Les objectifs visés en plasticité étendue concernent les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau, depuis les caractéristiques mécaniques définissant les limites d'élasticité ou les contraintes et l'allongement à rupture en traction, jusqu'aux lois de comportement en fluage ou les courbes de Wöhler, de MANSON - COFFIN, et d'érouissage cyclique obtenues en fatigue plastique. De façon complémentaire, les objectifs visés en plasticité confinée concernent les lois de propagation de fissure, fonction du coefficient d'intensité de contrainte en régime élasto-plastique. En général, l'exploitation mécanique des résultats obtenus en propagation de fissure suppose la connaissance préalable des caractéristiques mécaniques intrinsèques du matériau, déterminées en plasticité étendue.

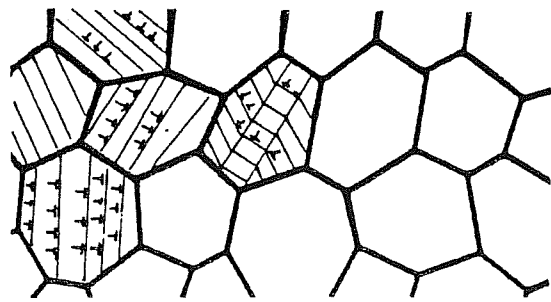
L'analogie entre les deux types d'essais est réalisable en utilisant un paramètre commun aux deux types de plasticité, mesurable par microscopie optique ou microscopie électronique à transmission : il s'agit de l'espacement entre bandes de glissement ou entre micromacles. Ce paramètre possède d'autres attributions et, en particulier, il permet de préciser le caractère - homogène ou hétérogène - de la déformation.

En ce qui concerne maintenant les conditions expérimentales, pour lesquelles apparaissent les deux types de déformation, les travaux de CLAVEL et FOURNIER (51, 50) sur l'INCONEL 718, mettent en évidence trois paramètres qui semblent gouverner l'apparition des différents modes de déformation. Il s'agit de la température, de la vitesse de déformation et de l'amplitude de la déformation cyclique. Nous allons maintenant regarder les différentes combinaisons de ces paramètres qui conduisent à l'obtention de déformation "homogène" ou "hétérogène".

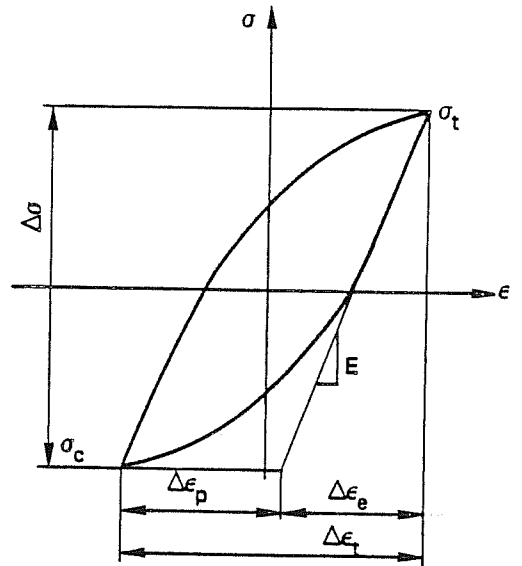
#### - 1 - Déformation homogène

La déformation est qualifiée d'homogène, lorsque les macles sont fines et régulièrement réparties dans les grains ou de manière équivalente, lorsque les bandes de glissement sont proches et correspondent à l'activation de plusieurs systèmes de glissement.





Mesure de la distance entre bandes de glissement intense.  
(microscopie optique ou MEB, ou MET).



Courbe  $\sigma, \epsilon$  caractéristique de la fatigue plastique.

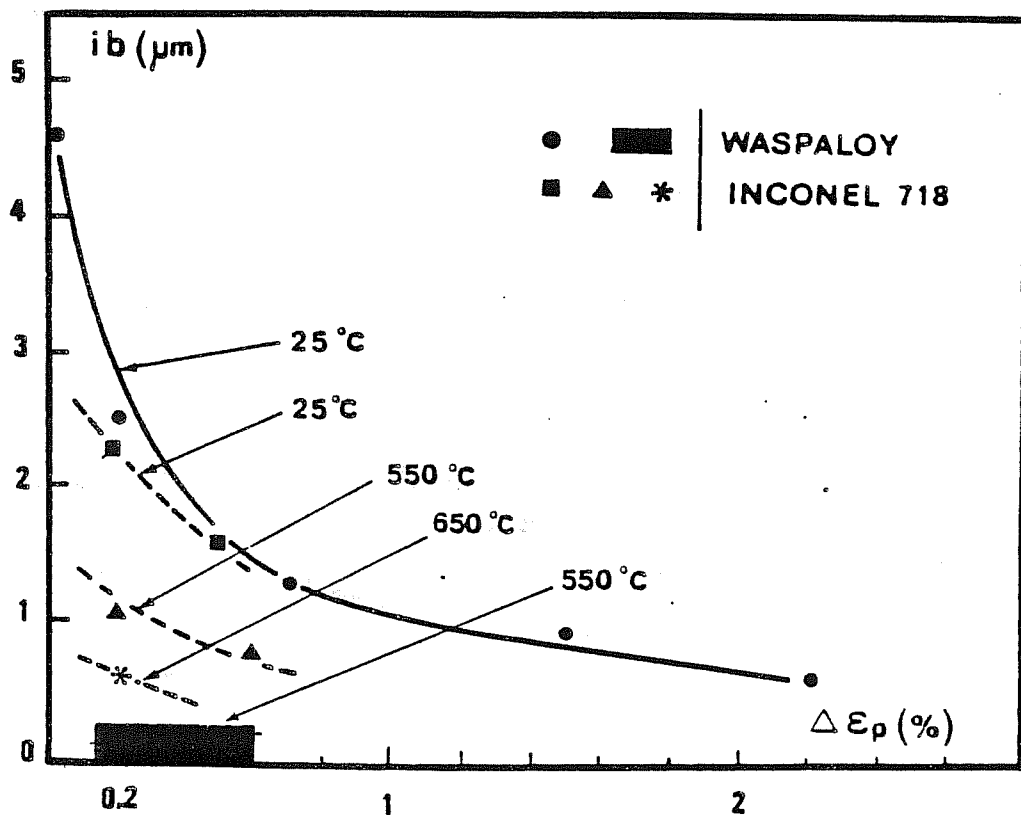


FIGURE II.3: Distance moyenne entre bandes de glissement intense ( $i_b$ ) mesurée en microscopie optique, fonction de la déformation plastique imposée ( $\Delta\epsilon_p$ ) pour différentes températures. (d'après CLAVEL (51) )

Dans le cas de l'INCONEL 718, on rencontre assez rarement ce type de déformation.

× En plasticité étendue, pour obtenir un mode de déformation homogène il faut le cumul de températures élevées (550°C - 650°C) et de vitesse de déformation en traction importantes ( $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Ce qui équivaut, en fatigue plastique, à l'utilisation de fréquences de sollicitation supérieures à 3 Hz, à condition toutefois que l'amplitude de la déformation plastique cyclique ne soit pas trop faible. La figure (II.3) extraite des travaux de CLAVEL (51) est très édifiante à cet égard. Elle représente l'espacement entre bandes de glissement (ib), en fonction de la température et de l'amplitude de déformation cyclique plastique ( $\Delta\epsilon_p$ ) pour deux superalliages base Nickel : l'INCO 718 et le WASPALOY. On peut remarquer que contrairement au WASPALOY, l'INCO 718 conserve, malgré l'élévation de température une certaine hétérogénéité de déformation qui est, malgré tout, assimilable à de la déformation homogène. En effet, les observations au MET mentionnent l'existence de nombreuses fautes d'empilement dans l'espace interbande de glissement et par-là même l'existence d'une déformation intense.

× En plasticité confinée les conditions expérimentales associées à l'apparition de la déformation à caractère homogène sont obtenues lors des essais de fatigue à haute température (550°C - 650°C), pour des valeurs élevées du coefficient d'intensité de contrainte et pour des fréquences de sollicitation élevées ( $1\text{Hz} < \nu < 20\text{Hz}$ ). Par ailleurs, on peut montrer pour établir l'analogie entre plasticité confinée et plasticité étendue, que les fortes valeurs de  $\Delta K$  sont assimilables à des valeurs élevées de  $\Delta\epsilon_p/2$  qui est, dans ce cas, l'amplitude de déformation cyclique équivalente régnant en avant du front de fissuration. Cette équivalence entre  $\Delta K$  et  $\Delta\epsilon_p/2$  est établie en combinant les relations  $\Delta\epsilon_p/2 = f(\text{ib})$  obtenues en fatigue plastique sur éprouvette lisse et les mesures d'interbandes en avant du front de fissuration pour un  $\Delta K$  donné.

En ce qui concerne les modes de ruptures rencontrés dans les deux cas de plasticité, ils sont essentiellement transgranulaires de type cristallographique pour les faibles  $\Delta K$  et de type ductile à stries pour les  $\Delta K$  plus élevés.

## - 2 - Déformation hétérogène

La déformation hétérogène est associée aux valeurs élevées du paramètre (ib) qui définit la distance interbande de glissement ou intermacles. Physiquement, ce type de déformation correspond à la localisation des bandes de glissement dans seulement quelques plans atomiques pour chaque grain, ou encore à l'apparition de macles épaisses qui peuvent traverser le grain de part en part.

La déformation hétérogène laisse la majeure partie du volume du grain c'est-à-dire les espaces interbandes de glissement ou intermacles, sans trace de déformation intense.

Dans l'INCONEL 718, on rencontre ce type de déformation à basse température quelque soit le mode de sollicitation. Les faciès de rupture associés sont alors similaires à ceux obtenus à haute température lorsque la déformation est homogène.

Par contre à haute température (550°C - 650°C) il convient de distinguer deux cas :

× En plasticité étendue, la déformation hétérogène est obtenue pour les faibles vitesses de déformation ( $\dot{\epsilon} < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). C'est le cas de la traction lente ou du fluage; le faciès de rupture associé est alors intergranulaire ductile. Il est dans ce cas possible d'expliquer l'obtention de ce faciès de rupture en faisant appel aux mécanismes d'endommagement généralement invoqués pour le fluage.

Les faibles vitesses de déformation utilisées dans les essais monotones correspondent à des fréquences de sollicitation en fatigue plastique inférieures à 0,5 Hz. Dans ce cas, et quelque soit l'amplitude de déformation cyclique, la déformation garde un caractère très hétérogène. Le mode de rupture associé à ces essais mécaniques est intergranulaire fragile. L'obtention un tel faciès de rupture n'est plus explicable par des mécanismes d'un fluage. Elle se limite, dans le cadre d'une interprétation purement mécanique, à la détérioration des joints engendrée par les concentrations de contrainte existant en tête des empilements de dislocations se situant aux intersections entre bandes de glissement intense et joint de grain.

× En plasticité confinée, la zone de forte déformation qui existe près de la pointe d'une fissure conserve son caractère hétérogène même pour les coefficients d'intensité de contrainte élevés, que l'on soit en fatigue à basse fréquence ( $\nu < 10^{-1}$  Hz), en traction, ou en fluage sur éprouvette entaillée à faible vitesse de déformation.

Dans ces conditions mécaniques, les fissures se propagent essentiellement dans les joints de grains. Là encore, on ne peut pas invoquer des mécanismes d'endommagement proches de ceux rencontrés en fluage. On doit donc convenir que la déformation hétérogène est impliquée dans le phénomène de propagation de fissure suivant un mode inter cristallin.

Mais dans ce cas, la déformation hétérogène est-elle le seul paramètre moteur de la rupture intergranulaire ?

Nous en arrivons naturellement à considérer les effets de l'environnement sur le comportement mécanique des superalliages et en particulier de l'INCONEL 718.

## **II.B EFFET DE L'ENVIRONNEMENT**

Parmi les phénomènes les plus manquants concernant les interactions entre mécanisme de déformation et environnement chimique, il y a celui qui est associé à ce que l'on nomme habituellement le "trou" de ductilité des superalliages base Nickel. Cette diminution de ductilité apparaît dans le domaine de température compris entre 500°C et 700°C, lorsque l'alliage est sollicité en traction lente ou en fluage. Le phénomène est commun à de nombreux superalliages base Nickel polycristallins ainsi qu'au Nickel pur. On a longtemps pensé qu'il était seulement attribuable à l'existence de modes de déformation fortement hétérogènes qui endommageaient considérablement les joints de grain et, par-là même, diminuaient leur tenue mécanique.

C'est à la lumière des résultats des essais réalisés sous atmosphère neutre, dans les mêmes conditions thermiques et mécaniques, et traduisant une atténuation notable de la diminution de ductilité que les effets de l'environnement ont été pris en considération.

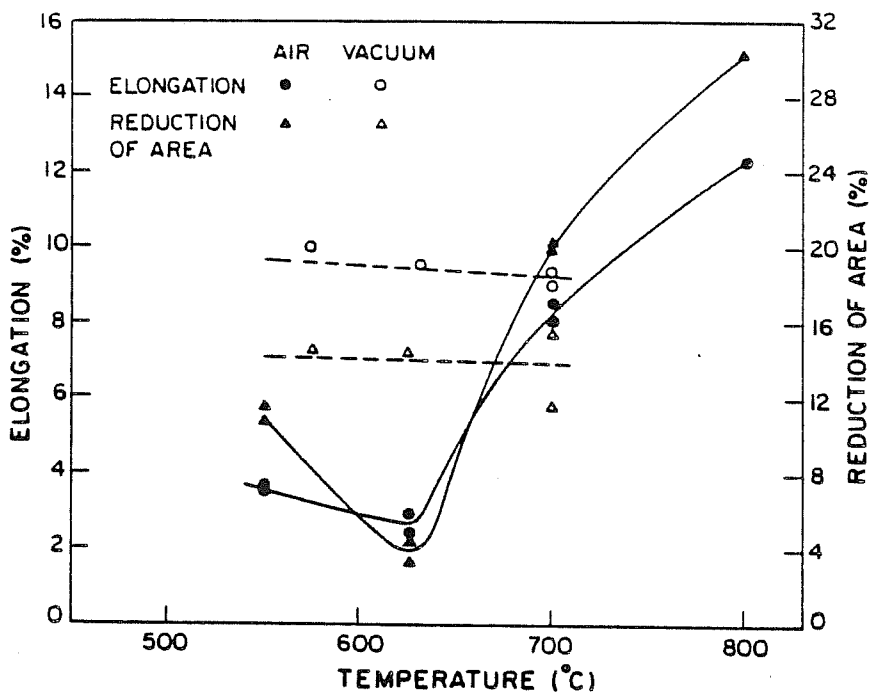


FIGURE II 4a: Ductilité en fluage en fonction de la température pour des éprouvettes d'Inconel X750 testées sous vide ou sous air à une vitesse de déformation de  $6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . (d'après PANDEY et Al (52) )

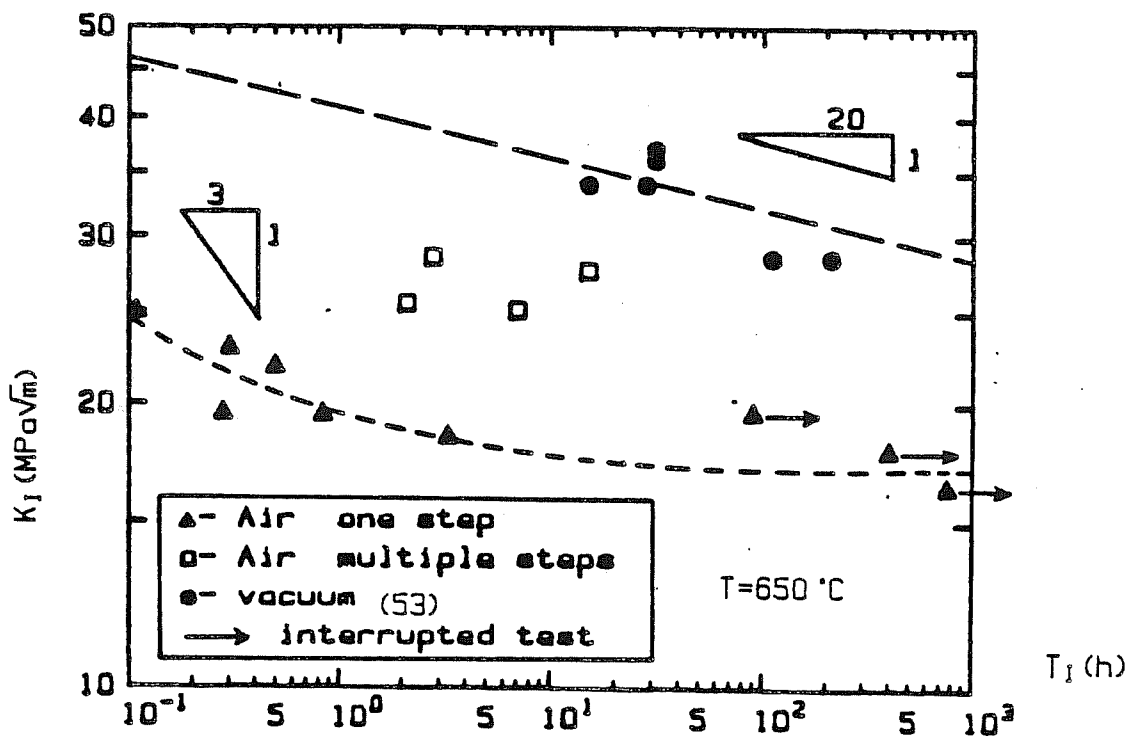


FIGURE II 4b: Variation du temps d'incubation ( $T_i$ ) en fonction du facteur d'intensité de contrainte ( $K_i$ ) pour la propagation de fissure dans l'Inconel 718. (d'après DIBOINE et Al (54) )

Un exemple remarquable est présenté sur la figure (II.4.a) ; c'est le cas de l'alliage INCONEL - X 750 (52). Pour cet alliage, comme pour le Nickel pur, les faciès de rupture obtenus à la suite d'essai de fluage sous air ou sous vide sont très comparables. Dans les deux cas , il s'agit d'un faciès de rupture intergranulaire, probablement plus ductile pour les essais conduits sous vide. Par contre, les allongements à rupture sont très différents. Pour l'alliage X. 750 par exemple, l'allongement à rupture à 650°C est de l'ordre de 10 % sous vide alors qu'il n'est que de 2 % sous air. Cet exemple illustre clairement que les effets de l'environnement sur le comportement des superalliages base Nickel ne se traduisent pas nécessairement par une modification notable de l'allure du faciès de rupture.

Dans ce phénomène de rupture, associé aux essais de fluage ou de traction lente sous air, de nombreux phénomènes physiques se superposent. Il s'agit, entr'autre, de l'endommagement intergranulaire dû au mécanisme de fluage, de l'amorçage et de la propagation de fissure dûs aux mécanismes d'oxydation sous contrainte. Dans le but de simplifier notre approche des phénomènes d'oxydation sous contrainte et afin de mieux cerner les effets de l'environnement sur le comportement mécanique des superalliages, nous allons traiter séparément dans les paragraphes qui suivent, les phénomènes d'amorçage de fissure et les phénomènes de propagation de fissure.

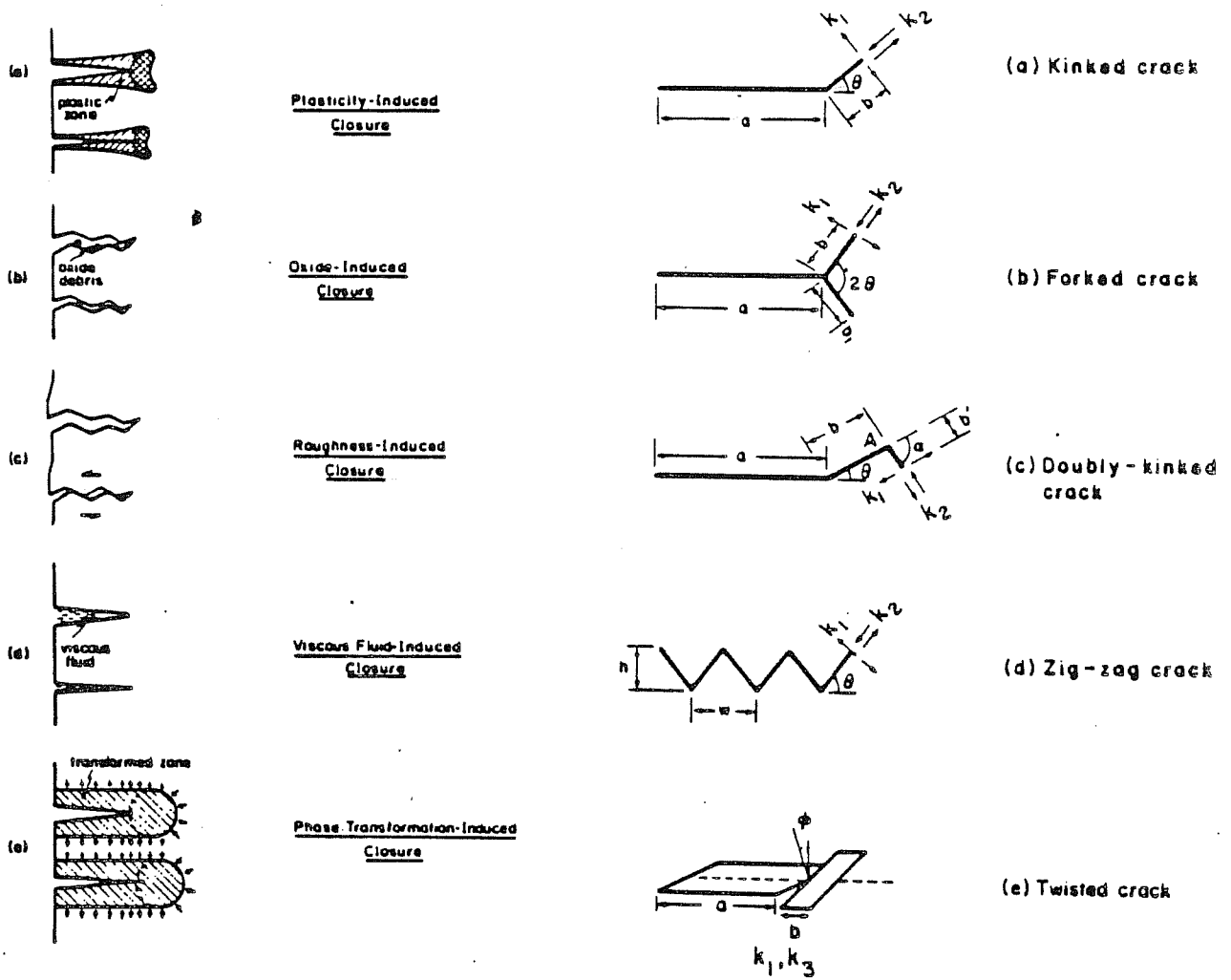
### II.B.1. AMORCAGE DES FISSURES

#### - 1 - Caractérisation par l'intermédiaire de paramètres mécaniques

L'amorçage de fissure dû à l'oxydation sous contrainte est un phénomène physique facile à imaginer ; par contre, il est assez délicat à caractériser sans ambiguïté en utilisant des paramètres mécaniques.

× Pour des éprouvettes entaillées et préfissurées, on définit des paramètres mécaniques relatifs à l'initiation de la propagation de fissure ou bien relatifs à un seuil de non-propagation de la fissure.

Dans le cas des essais de fluage sur éprouvette entaillée et préfissurée on définit, dans un environnement et à une température donnés,



Description phénoménologique des différents mécanismes de fermeture de fissure.

Modélisation des différents types de fissure et définition des paramètres à prendre en compte pour le calcul des facteurs d'intensité de contrainte.

FIGURE II 5a: Illustration des effets de fermeture.  
(d'après RITCHIE (56) )

des couples de valeurs (coefficient d'intensité de contrainte ( $K_i$ ) et temps à l'amorçage de la fissure ( $t_i$ )). La détermination du temps à l'amorçage, dépend des moyens de mesure utilisés pour détecter une avancée de fissure et également, comme cela a été montré, (54); du trajet de chargement emprunté pour atteindre le coefficient d'intensité de contrainte désiré. On peut néanmoins établir des courbes ( $K_i$ ,  $t_i$ ) en milieu neutre (53) ou en milieu oxydant (54) pour un trajet de chargement donné. Les courbes présentées sur la figure (II.4.b), relatives à l'initiation de la propagation de fissure dans l'INCONEL 718 à 650°C, traduisent l'effet néfaste d'un milieu oxydant. Dans ce genre d'essai, les interactions entre mécanismes d'oxydation et mécanismes de déformation sont approchées de manière globale par l'intermédiaire des enveloppes ( $K_i$ ,  $t_i$ ).

La situation est beaucoup plus complexe pour des essais de fatigue sur éprouvettes entaillées et préfissurées. On s'intéresse alors aux très basses vitesses de propagation ( $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  m/cycle). Le paramètre mécanique sélectionné pour caractériser ce seuil de non-propagation est appelé  $\Delta K$  seuil; c'est-à-dire, amplitude de la variation du coefficient d'intensité de contrainte à partir de laquelle on ne détecte plus la propagation de la fissure.

Pour un rapport de charge donné (classiquement  $R = \sigma_{ax}/\sigma_{min} = 0,1$ ) et une fréquence de sollicitation élevée ( $> 1\text{Hz}$ ), on constate habituellement, pour les essais conduits à haute température, un effet bénéfique de l'oxydation du matériau qui a pour conséquence d'élever la valeur du  $\Delta K$  seuil sous air par rapport au  $\Delta K$  seuil sous vide. Cet effet bénéfique est associé au phénomène de fermeture, dont une illustration est présentée sur la figure (II.5.a,b) (55, 56).

L'effet de fermeture constitue probablement le problème majeur qui limite l'étude précise des phénomènes de propagation aux très basses vitesses. A haute température ce phénomène englobe à la fois un effet mécanique (existence potentielle de leviers) et un effet des produits d'oxydation (rebouchage de la fissure). Il a pour conséquences essentielles de rendre délicat le calcul du  $\Delta K$  effectif appliqué à la pointe de fissure et de surestimer la résistance réelle du matériau. C'est donc avec beaucoup de précautions que l'on doit utiliser les données de  $\Delta K$  seuil.



da/dN (m/cycle)

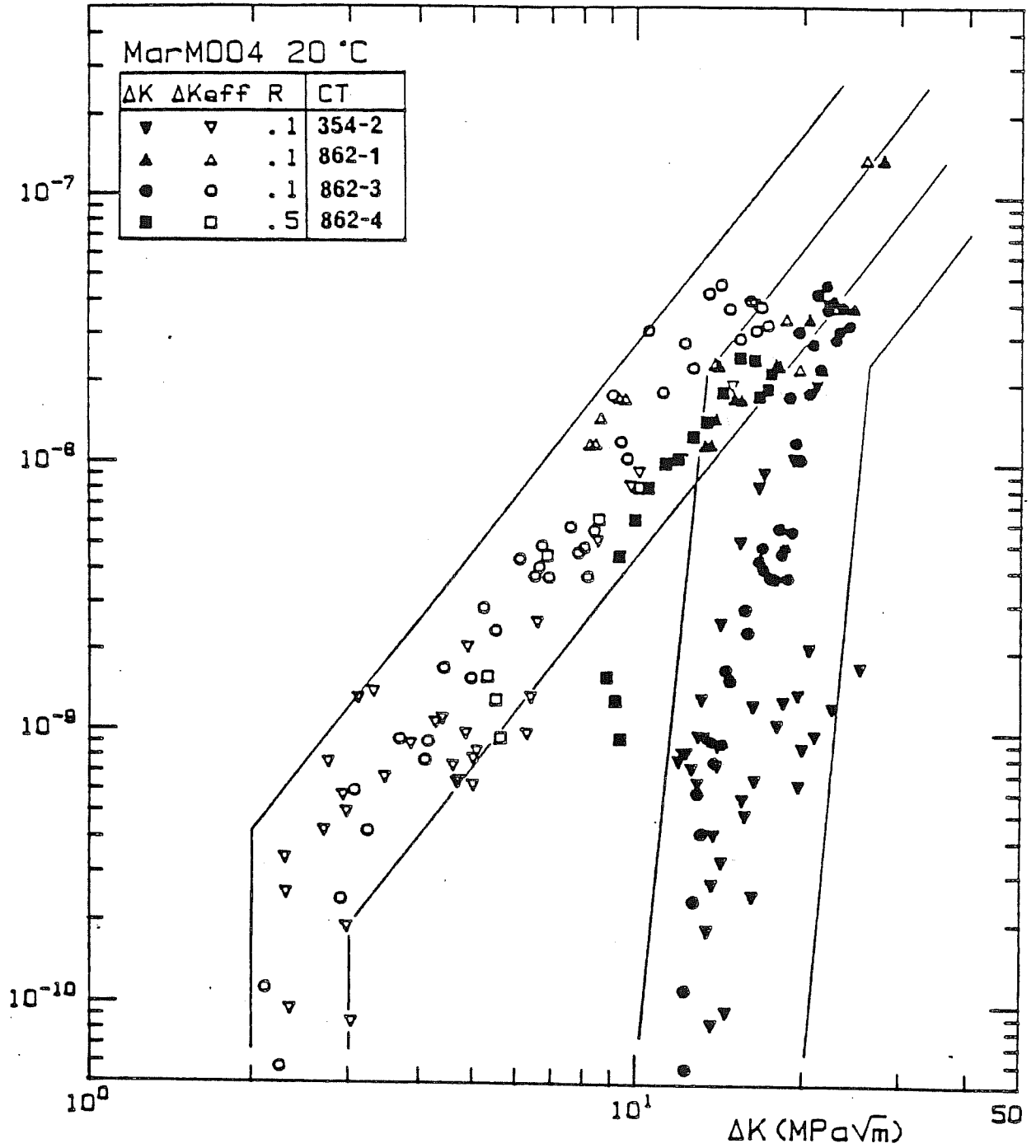


FIGURE II 5b: Variation de la vitesse d'avancée de fissure en fonction des facteurs d'intensité de contrainte appliqué ( $\Delta K$ ) et efficace ( $\Delta K_{eff}$ ): (d'après VINCENT (77) )

× Les éprouvettes lisses paraissent mieux adaptées que les éprouvettes préfissurées à l'étude de l'amorçage de fissure. La détection de l'amorçage n'est matériellement possible que dans certaines conditions et souvent limitée par les techniques disponibles. Les techniques utilisées sont très variées : méthode de suivi électrique (détection continue), méthode de réplique plastique ou observation par microscopie optique, d'électrons secondaires. Dans les conditions expérimentales où l'oxydation se déroule, l'exploitation de ces techniques est souvent complexe. C'est peut-être une des raisons pour laquelle on dispose de peu de données dans ce domaine. Toutefois, quelque soit le critère d'amorçage choisi, les phénomènes d'oxydation jouent un rôle important sur l'amorçage des fissures. REGER (57) trouve dans le cas de l'IN 100 testé à 1000°C en fatigue sous vide, des durées de vie supérieures d'un facteur 10 à 30, selon le niveau de déformation appliqué, à celles des éprouvettes soumises aux mêmes essais mais conduits sous air. L'observation en microscopie des éprouvettes lisses permet, d'une part, d'appréhender l'aspect statistique des phénomènes d'amorçage de fissure et, d'autre part, de recenser les sites potentiels d'amorçage.

## - 2 - Sites potentiels d'amorçage de fissure en atmosphère oxydante

Ils sont assez aisés à recenser. On trouve en premier lieu les carbures qui, soit par effet de coin soit par désolidarisation de la matrice consécutive à leur augmentation de volume ou à leur désintégration due aux phénomènes d'oxydation, constituent des sites de concentration de contrainte favorables à l'amorçage de fissure.

On trouve ensuite les joints de grains qui peuvent être victimes d'un phénomène d'oxydation intergranulaire, particulièrement lorsque leur surface est tapissée de carbures secondaires ou primaires. C'est par exemple le cas de l'INCO X 750 (58), où la précipitation de carbures secondaires  $Cr_{23}C_6$  s'accompagne d'une déchromisation du joint qui le rend beaucoup plus sensible au phénomène d'oxydation intergranulaire. Dans l'alliage 800 (59), par exemple, la déchromisation est telle, que l'on passe d'une teneur en chrome de 22 % en poids dans la matrice à une teneur de 7 % en poids dans le joint de grain.

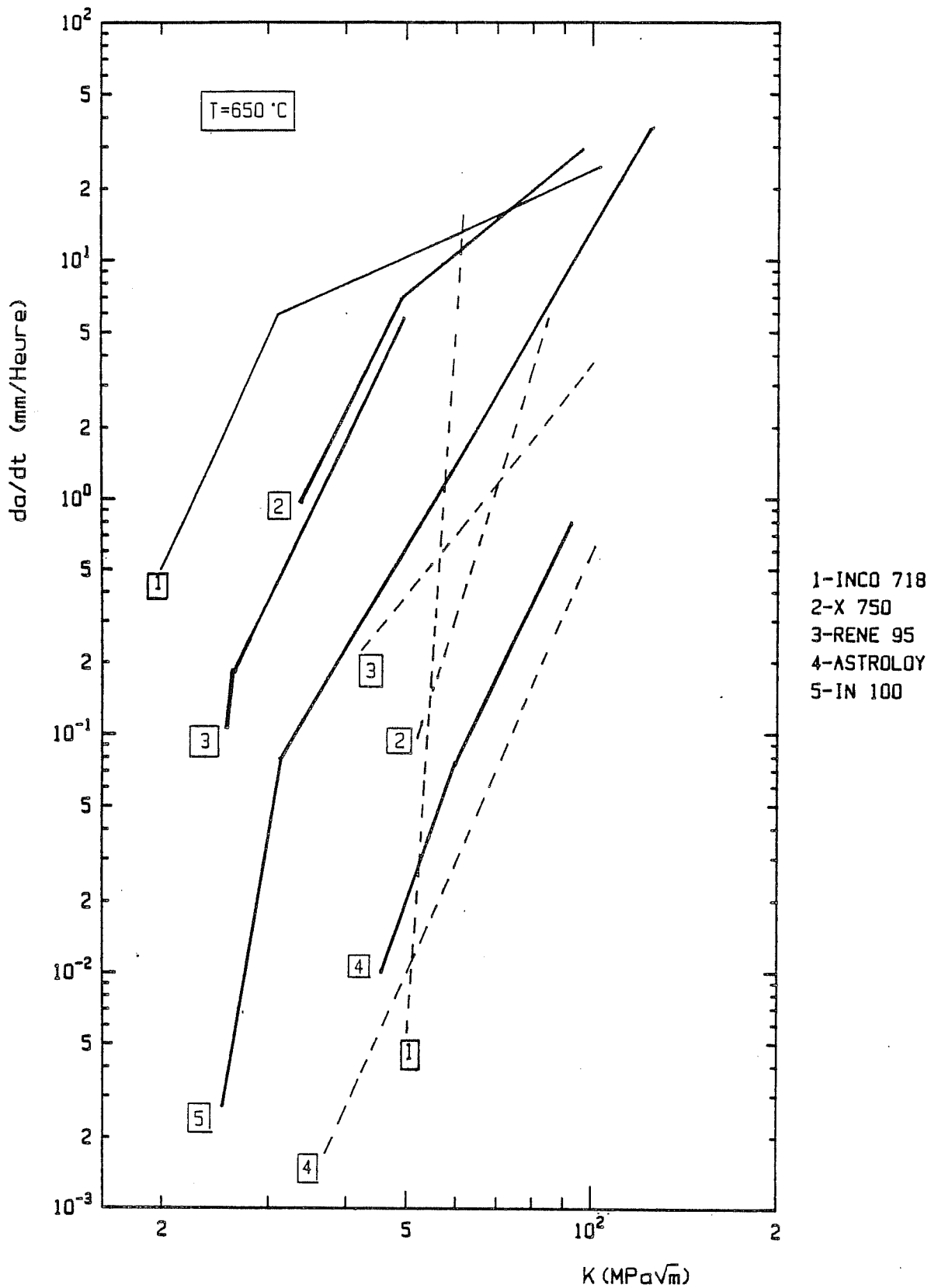


FIGURE II 6: Vitesse de propagation de fissure en fluage pour différents superalliages base-Nickel.  
 — sous air  
 --- sous vide  
 (d'après BAIN (22) )

Les émergences de bande de glissement peuvent également servir de site d'amorçage, dans la mesure où la marche produite en surface est suffisamment haute pour qu'il y ait localement une rupture de la couche d'oxyde. Ce phénomène bien connu aux basses températures dans le cadre de la corrosion dans les liquides (60), ne semble par être très fréquent à haute température.

### II.B.2. PROPAGATION DES FISSURES

La majorité des études concernant l'influence de la nature chimique de l'environnement sur la propagation des fissures en fatigue ou en fluage à haute température se limite à la comparaison des essais sous deux types d'environnement : l'air et le vide (21, 36, 53, 54, 61 - 63). Quelques études seulement portent sur les effets d'environnements de nature chimique très différente de celle correspondant à l'air ambiant (64 - 65).

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux effets de l'oxygène sur la propagation des fissures en fluage ou en fatigue. Lorsqu'on compare les résultats des essais de fluage ou de fatigue sous air à ceux obtenus sous vide, trois situations peuvent se présenter :

- 1 - La présence d'oxygène induit une accélération de la vitesse de propagation de fissure sans changement radical du faciès de rupture par rapport aux essais réalisés sous vide. C'est, par exemple, le cas du fluage sur éprouvette lisse, rencontré sur le IN X 750 ou le Nickel qui se traduit seulement par une diminution de l'allongement à rupture.

- 2 - La présence d'oxygène induit un ralentissement de la vitesse de fissuration sans modification du faciès de rupture. C'est le cas, aux faibles vitesses de propagation, lorsque le matériau est soumis à une sollicitation cyclique, à fréquence élevée, pour un rapport de charge  $R = 0,1$ . En général, ces effets sont imputables au phénomène de fermeture.

- 3 - La présence d'oxygène induit à la fois une accélération de la vitesse de propagation et une modification notable de l'allure du faciès de rupture, qui évolue de transgranulaire sous vide à intergranulaire fragile sous air. C'est le sort de l'INCONEL 718 lorsqu'il est testé en

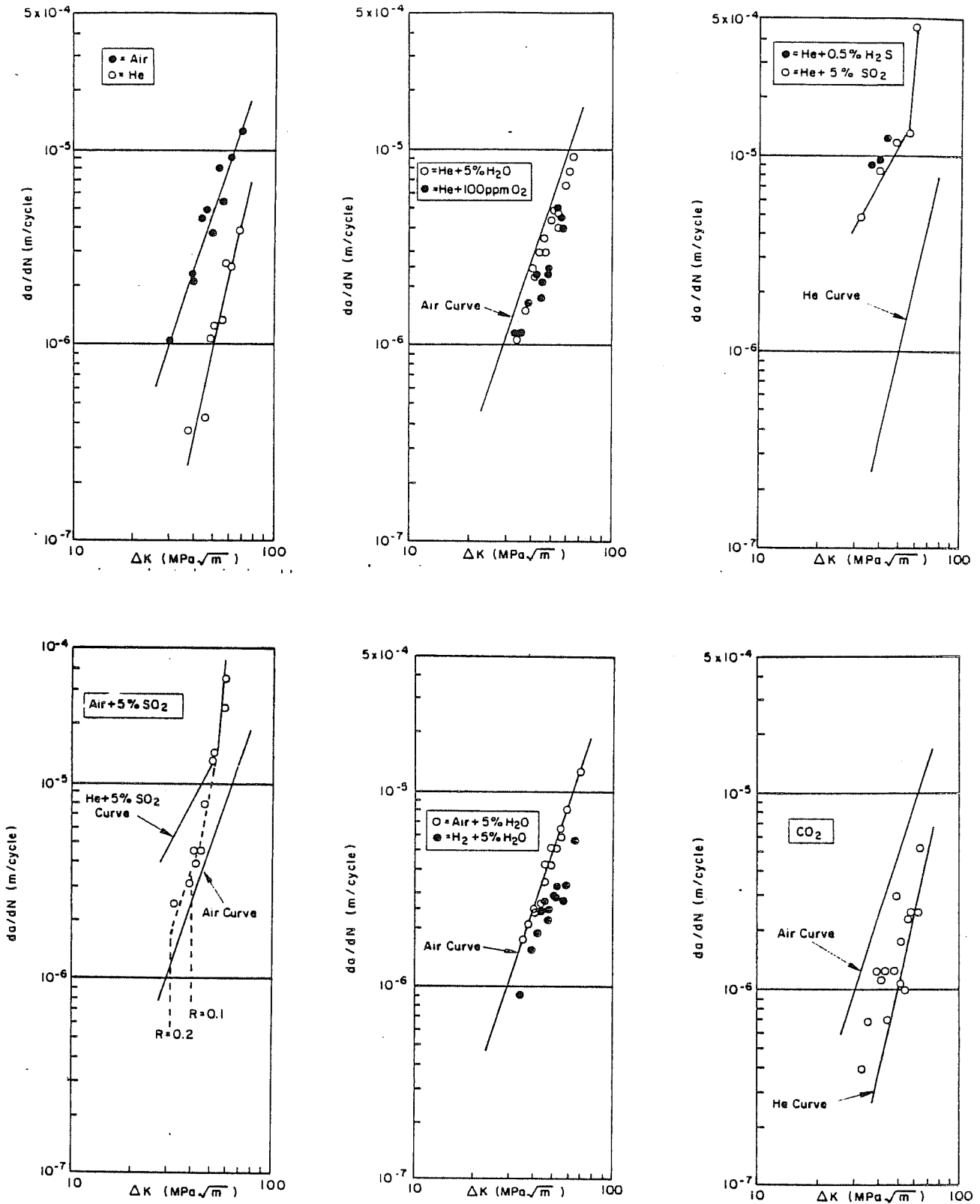


FIGURE II.7: Modification de la vitesse de propagation de fissure dans l'Inco 718 testé en fatigue à basse fréquence ( $\nu=0.1$ HZ,  $R=0.1$ ), à 650 °C, dans différents environnements chimiques. L'Hélium étant utilisé comme atmosphère neutre de référence. (d'après FLOREEN et Al (64) ).

fatigue à basse fréquence ( $\nu < 1\text{Hz}$ ), ou en fluage et traction sur éprouvettes entaillées, pré-fissurées. Ce phénomène mérite bien le qualificatif de fragilisation par l'oxygène, car le comportement mécanique de l'alliage est grandement affecté par la présence de l'oxygène; d'autres superalliages base Nickel y sont également sensibles comme l'IN X 750, l'UDIMET 700, le Nimonic, PE.16 (27).

La figure II. 6 témoigne de ces effets. On remarque que dans le cas de l'INCO 718, la vitesse de fissuration sous air peut être cent fois supérieure à celle mesurée sous vide, dans les mêmes conditions thermiques et mécaniques. Nous discuterons ultérieurement des modèles physico-chimiques et mécaniques habituellement invoqués pour expliquer les différents comportements résumés ci-dessus.

L'oxygène est un élément généralement nocif pour la tenue mécanique des structures soumises à des sollicitations mécaniques à haute température, mais il n'est pas le seul à posséder de telles capacités. Sur les quatorze environnements utilisés par FLOREEN et KANE, sur l'INCO 718 testé à  $650^{\circ}\text{C}$  en fatigue à basse fréquence ( $0,1\text{Hz}$ ), les plus néfastes sont par ordre croissant  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ .

L'ensemble de leurs résultats est consigné sur la figure II. 7. Le soufre semble être un élément très nocif; sa nocivité étant liée à l'existence d'un eutectique Ni -  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  à bas point de fusion ( $637^{\circ}\text{C}$ ). Par contre, ce superalliage n'est pas sensible à la carburation à  $650^{\circ}\text{C}$ , comme en témoignent les courbes de propagation relevées sous 1 bar de  $\text{CO}_2$  (fig II. 7).



## II.C. ESSAI DE TRACTION A 650°C SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

### II.C.1. METHODE EXPERIMENTALE

Nous avons réalisé un dispositif expérimental permettant d'effectuer des essais de traction à chaud (650°C) sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Ce dispositif, présenté en annexe III, se réduit à l'association d'une mini-machine d'essai mécanique et d'une installation d'ultra-vide équipée d'un spectromètre de masse (BALZERS modèle QMG 511). Les différentes atmosphères utilisées au cours de nos essais sont d'une grande pureté O<sub>2</sub> (99,995 %) - CO (99,995 %) - H<sub>2</sub> (99,9995 %). Leur composition au moment des essais mécaniques a toujours été contrôlée par l'intermédiaire du spectromètre de masse.

Les éprouvettes utilisées dans le cadre de ces essais sont identiques à celles présentées antérieurement (fig. I.14.a) aussi bien au niveau de leur géométrie que de leur préparation (pré-fissuration en flexion rotative). La vitesse de traction adoptée pour la majorité des essais a été fixée à 0,5 mm/mn.

En ce qui concerne la méthodologie d'essai, nous avons établi avant chaque essai de traction des conditions de vide voisines de 10<sup>-9</sup> Torr en étuvant tout le dispositif expérimental à 400°C pendant 8 heures. L'admission de gaz (O<sub>2</sub> ou CO) survient après la mise en température des éprouvettes et 1 minute avant que l'essai de traction ne débute. Le chauffage des éprouvettes est assuré par le passage d'un courant de forte intensité. A titre d'exemple, pour une température de 650°C, l'intensité du courant est de l'ordre de 40 à 50 Ampères. La température des éprouvettes est mesurée grâce à un thermocouple Chromel - Alumel, de 100µm de diamètre soudé au fond de l'entaille en utilisant une microsoudieuse par point. Le régulateur de température agit sur l'intensité du courant de telle sorte que la température de l'éprouvette ne varie pas de plus de 3°C autour de la température de consigne, du moins avant la rupture finale des éprouvettes où elle chute du fait de la coupure du circuit électrique.



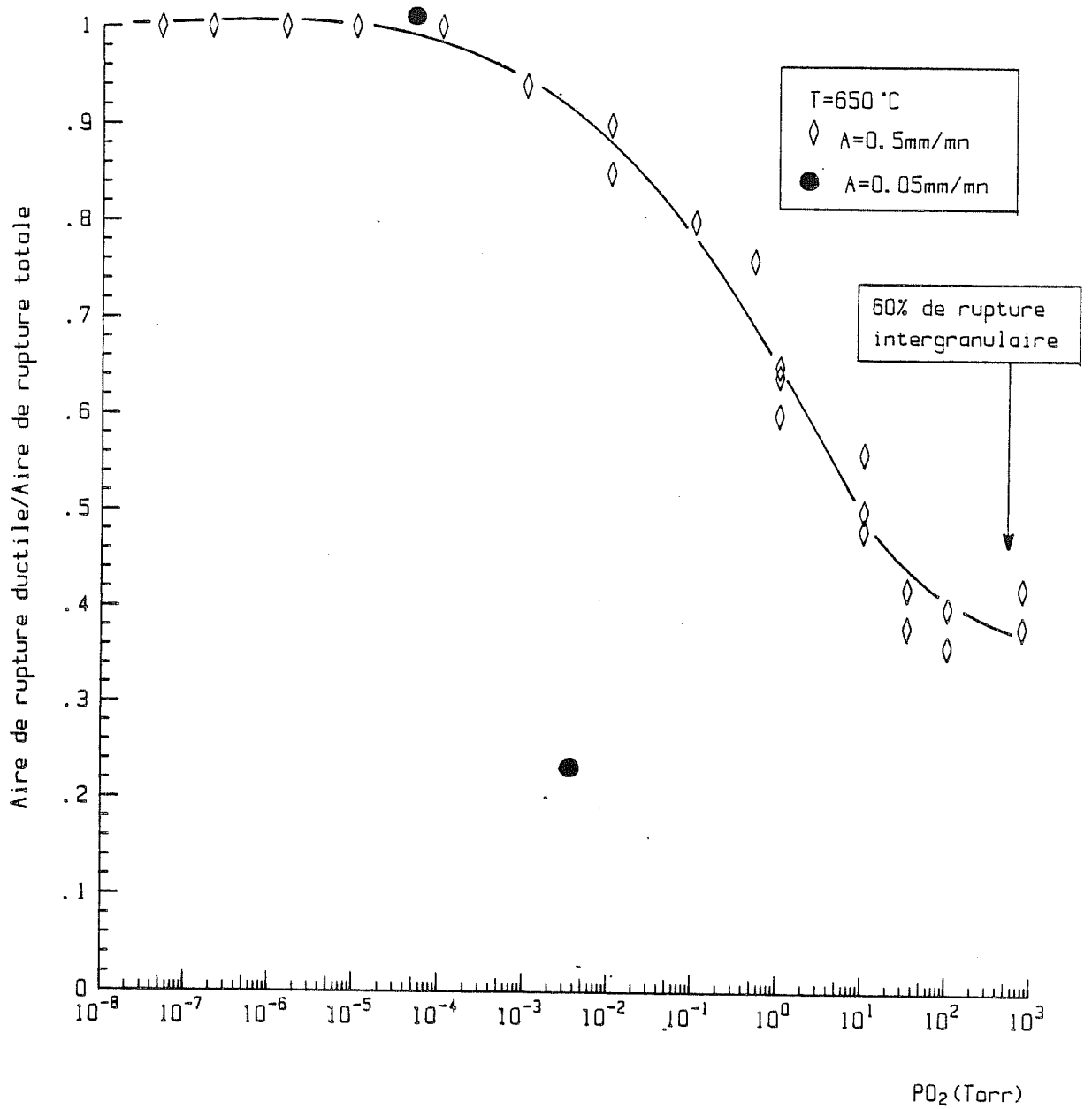


FIGURE II.8: Variation du rapport entre l'aire de rupture ductile et l'aire de rupture totale, en fonction de la pression d'Oxygène utilisée lors des essais de traction à 650 °C sur des éprouvettes entaillées et préfiissurées.

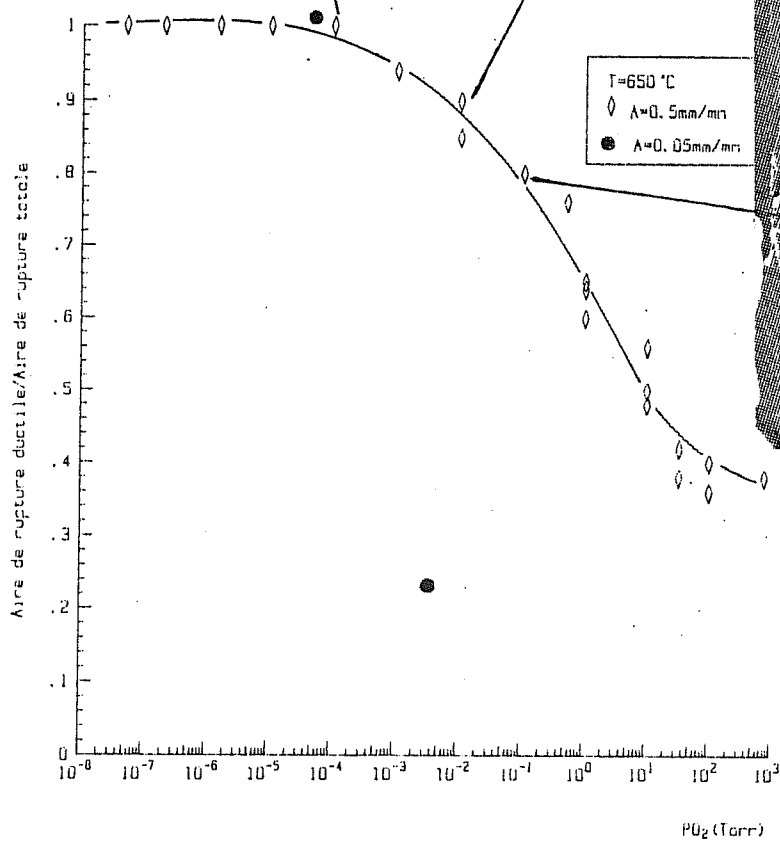
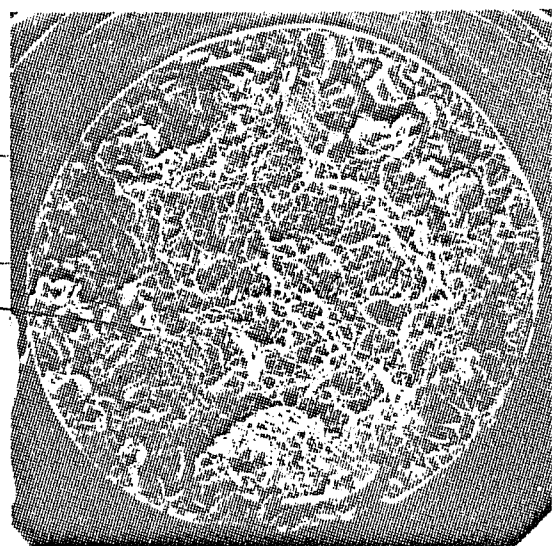
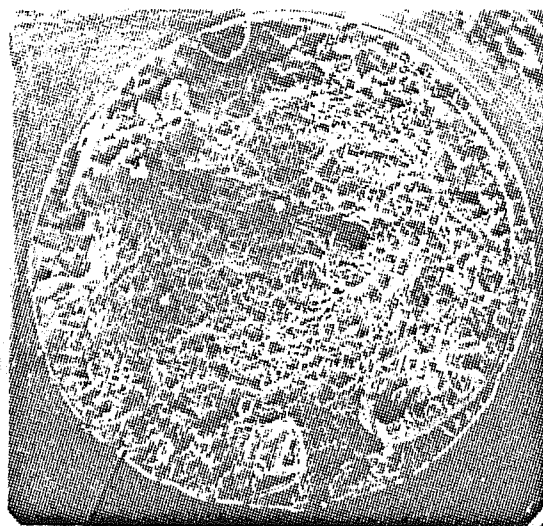
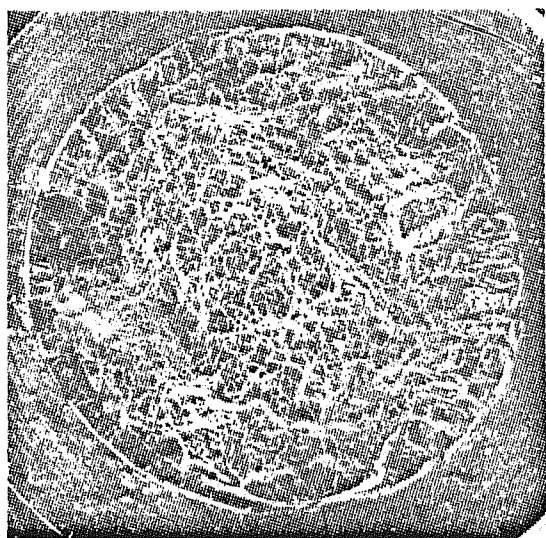
## II.C.2. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE SUR LE MODE DE RUPTURE EN TRACTION A 650°C

### - 1 - Transition de mode de rupture

Nous avons effectué une série d'essais de traction à chaud, en balayant un large domaine de pressions partielles d'oxygène. A la suite de chaque essai, les surfaces de rupture ont été observées au microscope électronique à balayage. Nous avons pu ainsi établir, pour des conditions mécaniques données, le pourcentage de rupture ductile en fonction de la pression partielle d'oxygène imposée pendant l'essai de traction. L'ensemble de ces résultats est consigné sur la figure II.8. La courbe présentée sur cette planche a l'allure d'une courbe de transition. Elle illustre la compétition entre deux modes de rupture, un mode de rupture transgranulaire ductile à cupules pour les pressions partielles d'oxygène inférieures à  $10^{-3}$  Torr et un mode de rupture intergranulaire fragile pour les pressions partielles d'oxygène supérieures à  $10^{-3}$  Torr (planche 9). A titre exploratoire, nous avons également effectué deux essais de traction à vitesse beaucoup plus lente ( $v = 0,05$  mm/mn) pour des pressions partielles d'oxygène qui encadrent le seuil de fragilisation défini précédemment. Les pourcentages de rupture ductile évalués pour ces deux essais sont reportés sur la figure II.8. On constate que la pression de transition correspondant au changement de mode de rupture ne semble pas évoluer; par contre, le pourcentage de rupture intergranulaire pour l'éprouvette testée sous une pression partielle d'oxygène supérieure à celle du seuil, augmente considérablement quand la vitesse de traction diminue. Ce résultat induit deux remarques :

- dans un premier temps, la compétition qui existe entre le mécanisme de déformation et le mécanisme d'oxydation à l'extrémité de la fissure.

- dans un deuxième temps, le fait que la valeur du seuil de pression partielle d'oxygène n'évolue pas notablement avec la vitesse de traction semble indiquer que le phénomène d'oxydation sous contrainte responsable de l'apparition d'un mode de rupture intergranulaire ne dépend que de la pression partielle d'oxygène, du moins dans le domaine des basses vitesses de déformation. D'un point de vue plus pratique, le fait que la transition de mode de rupture apparaisse pour une pression partielle



**PLANCHE 9:** Evolution de la fraction surfacique de rupture intergranulaire en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant les essais de traction à 650 °C.

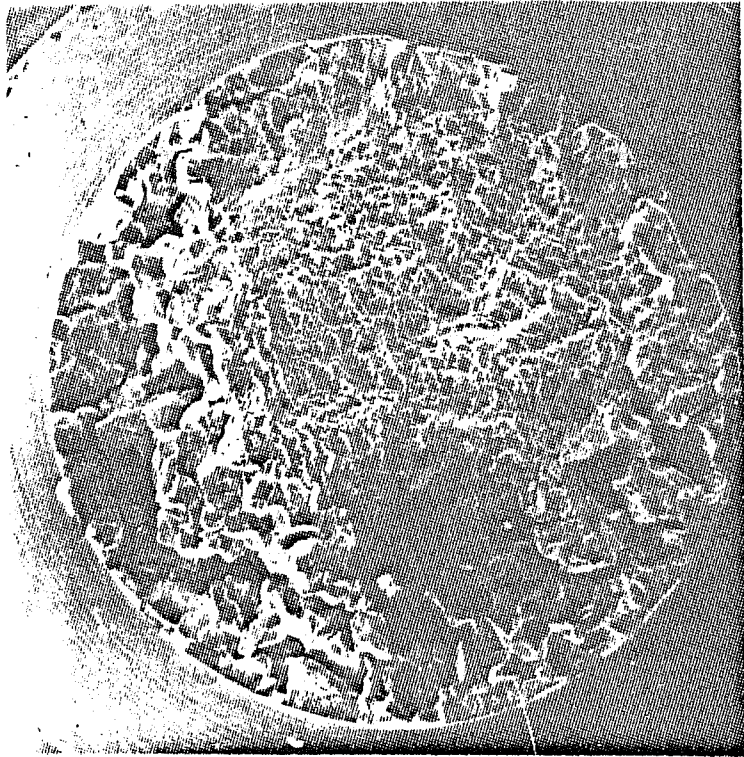
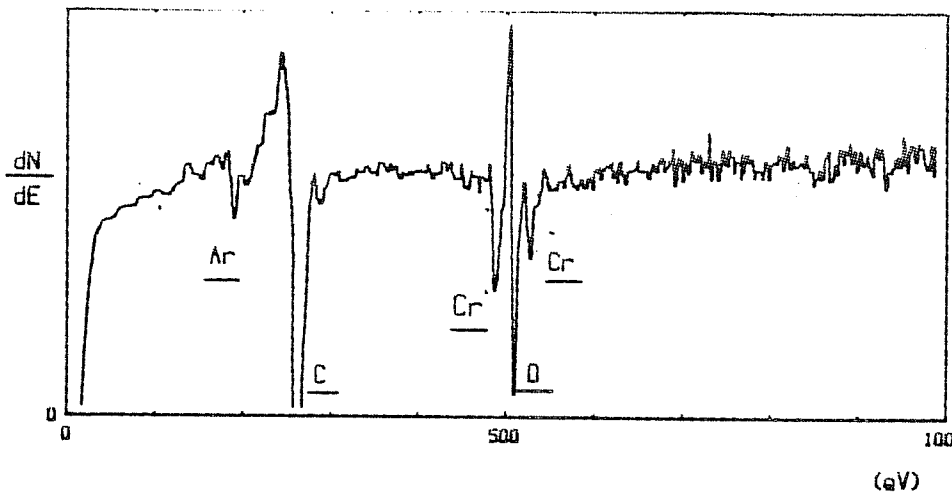
d'oxygène aussi basse que  $10^{-3}$  Torr, indique que dans le cas où les matériaux testés sont très sensibles aux phénomènes d'oxydation sous contrainte, une atmosphère neutre de type Argon ou Helium ne permet pas de s'affranchir des effets de l'oxydation puisque quelques ppm d'oxygène suffisent pour provoquer une dégradation du comportement mécanique global de l'alliage. Il est donc préférable d'effectuer les essais mécaniques dans une enceinte à vide secondaire.

## - 2 - Analyse des surfaces de rupture

Nous avons sélectionné parmi les éprouvettes utilisées dans les essais précédents, deux éprouvettes présentant sur leur faciès de rupture une zone suffisamment importante de décohésion intergranulaire. Il s'agit, plus précisément, d'éprouvettes ayant subi un essai de traction sous  $p_{O_2} = 1$  Torr et  $p_{O_2} = 10^{-1}$  Torr. Dans ces deux cas, les faciès de rupture faiblement oxydés se prêtent plus facilement à une analyse par spectrométrie Auger. Nous avons donc établi des profils d'abrasion sur plusieurs joints de grain. La reproductibilité des profils relevés sur les différentes zones intergranulaire est parfaite du point de vue qualitatif. Toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, cette méthode d'analyse, bien adaptée à l'étude des surfaces planes, l'est beaucoup moins pour des surfaces aussi tourmentées que les surfaces de rupture. Il est par exemple difficile de connaître le rendement d'abrasion ionique et par conséquent difficile d'évaluer l'épaisseur de la couche abrasée en fonction du temps d'abrasion. Nous avons néanmoins reporté sur la planche 10 un profil d'abrasion représentatif de l'ensemble des profils obtenus lors de l'analyse de plusieurs zones de décohésion intergranulaire.

L'analyse de la composition chimique des surfaces de rupture intergranulaire constitue un bon moyen pour connaître la séquence d'oxydation qui se déroule à l'aplomb d'un joint de grain pendant un essai dynamique d'oxydation sous contrainte. Sur le profil d'abrasion présenté sur la planche 10, le fait le plus marquant est constitué par l'absence d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  sur la partie externe de la couche d'oxyde. Comme nous l'avons suspecté lors de l'étude concernant l'oxydation statique à  $650^\circ C$  de l'INCO 718, les joints de grains ne se recouvrent pas instantanément d'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) lorsque la pression partielle

Spectre AUGER relevé dans l'entaille de l'éprouvette.



Eprouvette rompue en traction à 650 °C sous  $pO_2=1$  Torr.

500 μm

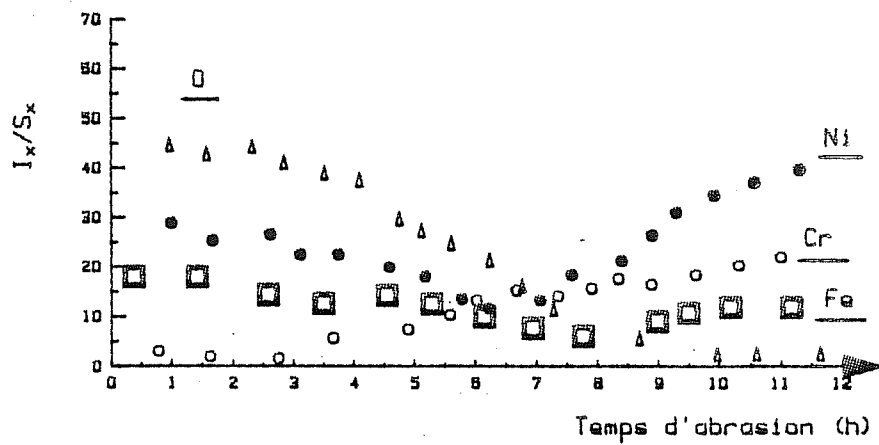


PLANCHE 10: Profil d'abrasion relevé sur une surface de rupture intergranulaire faiblement oxydée ( $pO_2=1$  Torr pendant l'essai de traction).

d'oxygène est supérieure à celle provoquant un mécanisme d'oxydation sélective. La séquence de formation des couches d'oxydes qui se développent sur les joints de grains s'apparente, dans le cas de ce superalliage base Nickel, à celle présentée à la fig (I.13.a.), c'est-à-dire formation d'un spinelle  $Ni Fe_2 O_4$  qui s'enrichit petit à petit en chrome lorsque l'oxyde croît et que l'on se rapproche de l'interface métal-oxyde, jusqu'à atteindre immédiatement au-dessus du substrat la composition de l'oxyde de chrome; à condition, bien entendu, que l'alliage ait été oxydé durant une période supérieure à celle correspondant à l'apparition du stade de croissance à caractère parabolique associé à la croissance de  $Cr_2O_3$ . Dans nos conditions expérimentales, les essais de traction durent au maximum 4 à 5 minutes; ceci explique pourquoi la couche d'oxyde de chrome massive n'a pas été détectée durant l'abrasion ionique.

### II.C.3. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE MONOXYDE DE CARBONE SUR LE MODE DE RUPTURE

Nous avons effectué une série d'essais de traction à 650°C en balayant le domaine des pressions partielles de monoxyde de carbone (CO) allant de  $10^{-6}$  Torr à 760 Torr. L'exploitation grossière des diagrammes d'équilibre d'oxyde (figure II.9), à une température de 650°C, indique que le monoxyde de carbone utilisé comme atmosphère de test pour l'alliage INCONEL 718 joue un double rôle. Il peut être considéré, dans un premier temps, comme gaz oxydant pour les éléments d'alliages tels que le chrome, le niobium, l'aluminium, le titane et dans un deuxième temps, considéré comme gaz réducteur pour la formation d'oxydes de Nickel, de Fer et de carbone. Grâce à ce double rôle chimique, le monoxyde de carbone choisi comme atmosphère de test, constitue un moyen grossier de sélectionner les éléments d'alliage éventuellement impliqués dans le processus de fragilisation par l'oxygène de l'INCONEL 718; à condition toutefois, que l'alliage ne soit pas sensible à la carburation. Les conditions mécaniques adoptées au cours de ces essais correspondent à des vitesses de traction de 0,5 mm/mn et 0,05 mm/mn. Durant la totalité des essais nous avons analysé la composition chimique de l'atmosphère de test par l'intermédiaire du spectromètre de masse. L'examen fractographique de l'ensemble des

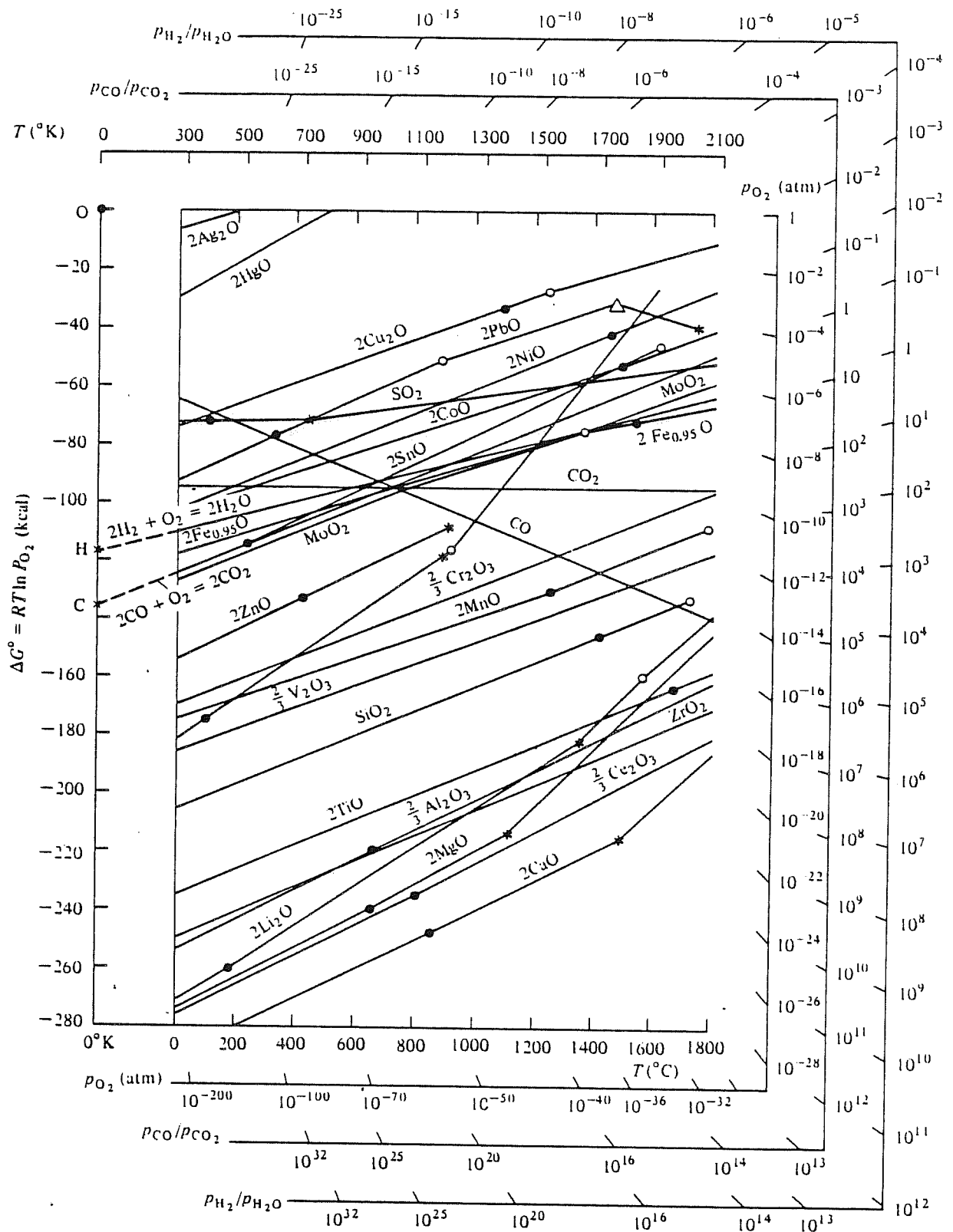
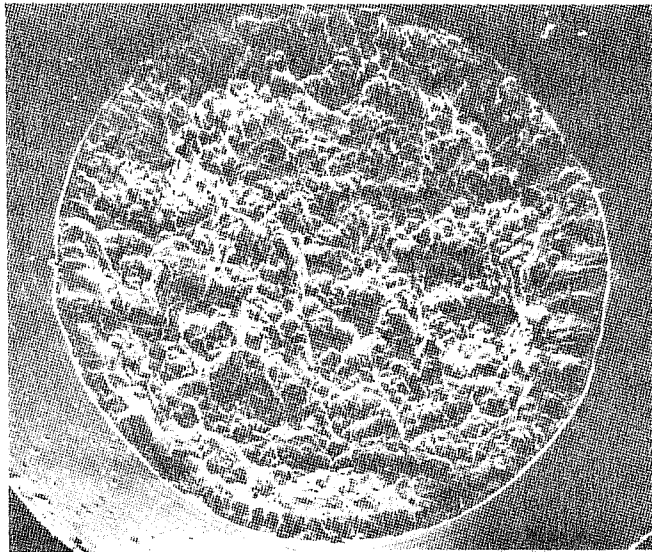


FIGURE II.9: Energie libre standard de formation de quelques oxydes.

Le  $\Delta G_0$  correspond aux réactions du type:  
 $(2x/y)M + O_2 = (2/y)M_xO_y$ .

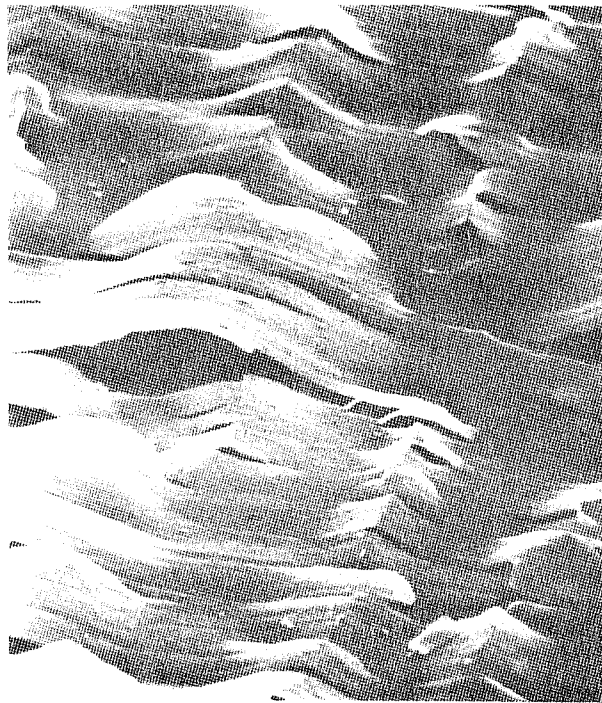
● \*  
○ △

et indiquent respectivement les points de fusion et d'ébullition des métaux (symboles pleins) et des oxydes.



500 $\mu$ m

PLANCHE 11a: Fractographie caractéristique des faciès de rupture obtenus à la suite d'essai de traction à 650°C sous monoxyde de carbone.



5 $\mu$ m

PLANCHE 11b: Presence d'un film de carbone à la surface de l'entaille des éprouvettes rompues sous  $p_{CO} > 10$ Torr



éprouvettes, effectué en microscopie électronique à balayage, n'a pas permis de déceler la moindre trace de rupture intergranulaire fragile. Nous n'avons pas non plus détecté de modification sensible de la composition chimique de l'atmosphère de test, si ce n'est une faible diminution de la pression partielle de monoxyde de carbone, correspondant probablement à une consommation de ce gaz suite aux réactions chimiques se déroulant en surface des éprouvettes. L'allure générale des faciès de rupture obtenus est présentée sur la planche 11a; on peut constater que le mode de rupture engendré par le monoxyde de carbone est transgranulaire ductile à cupules et, par conséquent, comparable à celui obtenu lorsque les essais de traction sont conduits sous ultra-vide. Par contre, à l'issue des essais de traction effectués pour des pressions de monoxyde de carbone élevées, ( $P_{Co} > 100$  Torr), on constate la présence d'un film de carbone sur la surface de l'entaille des éprouvettes (planche 11.b). L'origine de la présence de ce film de carbone sera discutée ultérieurement.

#### II.C.4. INFLUENCE DE LA FORMATION D'EAU A LA SURFACE DES EPROUVETTES SUR LE MODE DE RUPTURE

La finalité de cet essai n'est pas l'évaluation du pouvoir oxydant de la vapeur d'eau. En effet, la présence d'eau, dans notre cas, est due à la réaction chimique entre l'hydrogène dissouts dans l'alliage et l'oxygène extérieur contenu dans l'atmosphère de test. La réaction s'effectuant à la surface du métal. Cette étude à pour but d'estimer dans quelle mesure ce type de réaction chimique peut être impliqué dans le processus de fragilisation par l'oxygène de l'INCONEL 718.

#### **- 1 - Thermodésorption sur tubes minces - Caractérisation du matériau de base**

Nous avons réalisé des essais de thermodésorption sur des échantillons d'INCONEL 718 brut de traitement thermique (T.R). Les éprouvettes utilisées se présentent sous la forme de tubes à paroi mince (d'épaisseur  $100\mu\text{m}$ ); la surface totale est voisine de  $12\text{ cm}^2$ . Les éprouvettes maintenues sous ultra-vide ( $10^{-6}$  Torr), subissent une élévation

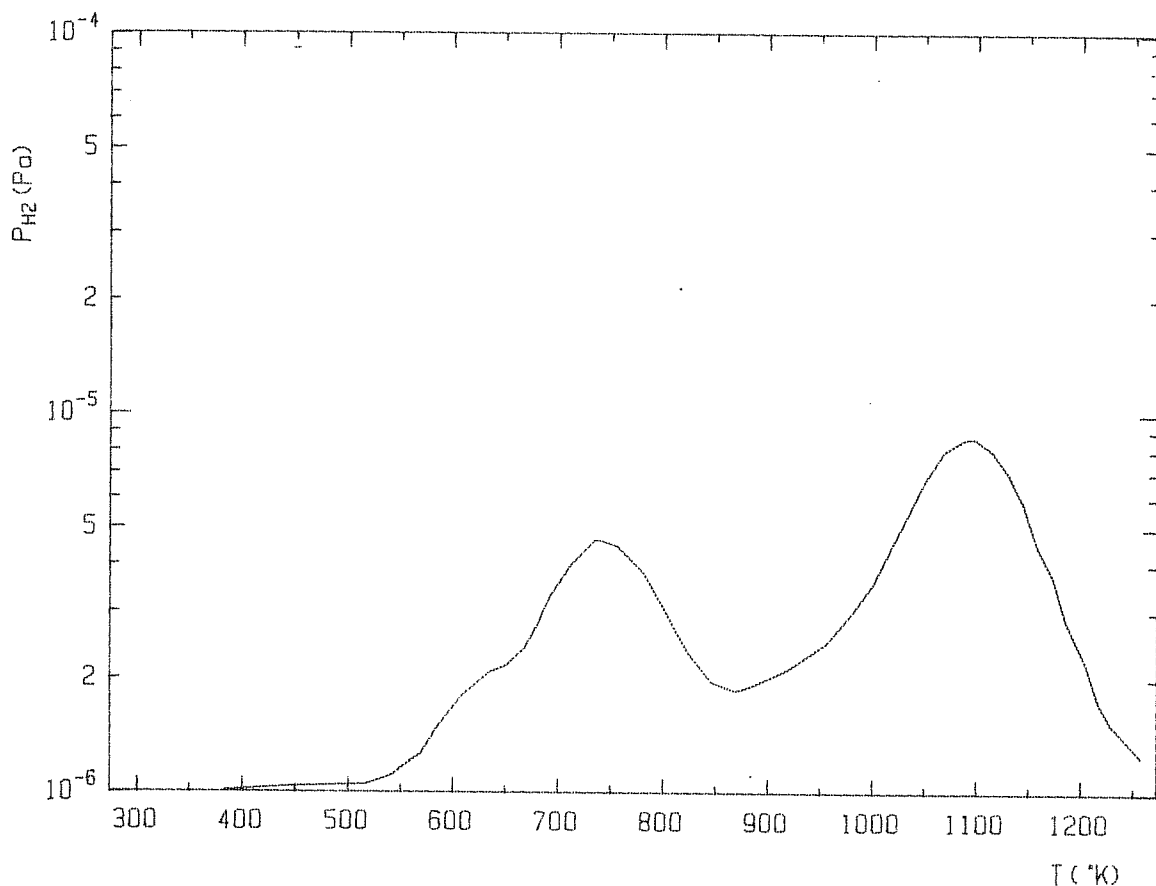
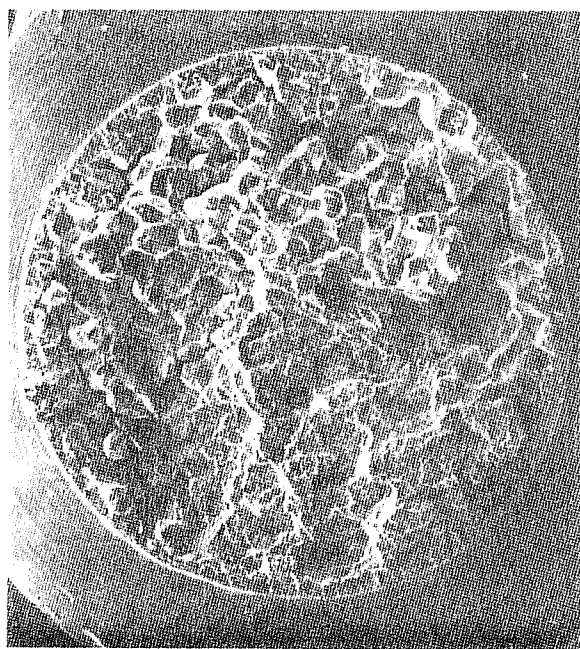
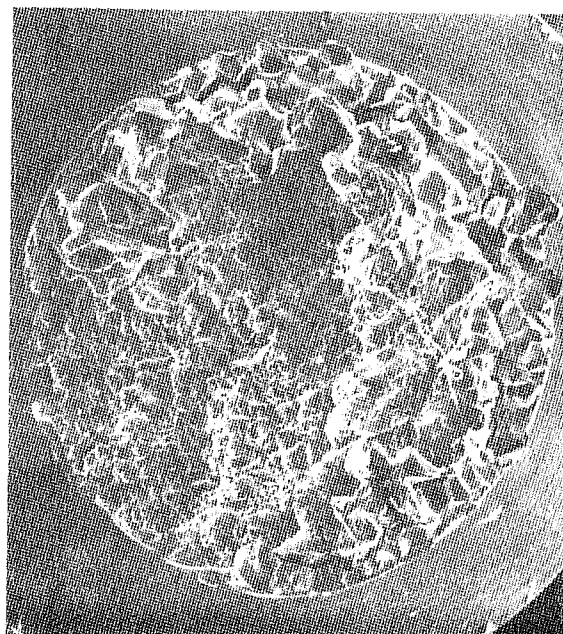


FIGURE II. 10a: Spectre de dégazage en Hydrogene obtenu sur un tube mince d'Inconel 718 chauffé sous ultra-vide à une vitesse de 3°K/mn.



— b —



— c —

FIGURE II. 10b, c: Faciès de rupture d'éprouvettes de traction hydrogénée (b) ou deshydrogénée (c) rompues à 650 °C sous  $p_{O_2} = 10$  Torr.



de température (3°C/min) depuis la température ambiante (20°C) jusqu'à 1000°C. Parallèlement, nous avons enregistré par l'intermédiaire d'un spectromètre de masse callé sur le rapport masse sur charge électrique égal à 2, la variation de l'amplitude du pic correspondant à l'hydrogène ( $H_2^+$ ) en fonction de la température de l'éprouvette. Le spectre caractéristique présenté sur la figure (II.10.a), montre avant tout que l'alliage brut de traitement thermique contient de l'hydrogène dissouts. L'allure du spectre indique deux types de piégeage. L'identification des pièges ainsi que la détermination de leurs énergies respectives n'a pas été réalisée. On peut simplement envisager un piégeage de l'hydrogène par la matrice  $\gamma$  de l'alliage devenant réversible vers 500°C; ce piégeage de l'hydrogène dans la matrice CFC sous la forme interstitielle est couramment rencontré dans le Nickel (66) ou d'autres alliages à base de Nickel (67). Quant au deuxième pic, apparaissant à plus haute température, nous n'avons pas pu l'interpréter, faute de données bibliographiques.

#### - 2 - Essai de traction à 650°C sous $P_{O_2} = 10$ Torr

Nous avons effectué une série d'essais de traction à 650°C sous une pression partielle d'oxygène de 10 Torr, supérieure à celle correspondant à la transition de mode de rupture pour l'alliage brut de traitement thermique T.R. La vitesse de traction choisie pour ces essais est de 0,5 mm/mn. Les éprouvettes de traction que nous avons utilisées, ont subi soit un chargement à l'hydrogène à haute température ( $P_{H_2} = 760$  Torr - 650°C - 3h) soit un dégazage complet de l'hydrogène dissout dans l'alliage (traitement thermique TR sous ultra vide). Pour les deux types de traitement, les faciès de rupture obtenus à la suite des essais de traction sont comparables (fig. II.10.b). La seule différence constatée entre les deux traitements se limite à l'aspect de la surface du fût des différentes éprouvettes. En effet, les échantillons chargés d'hydrogène présentent sur leur fût, à la suite de l'essai de traction, des couches d'oxydes très fines restant dans le domaine interférentiel alors que les échantillons dépourvus d'hydrogène sont recouverts d'une couche d'oxyde épaisse, opaque à la lumière. Par ailleurs, en utilisant le spectromètre de masse nous avons suivi en continu l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère de test pendant les différents essais. Il ressort de ces analyses que, lorsque les éprouvettes sont chargées d'hydrogène, il y a formation d'eau par

réaction entre l'oxygène extérieur et l'hydrogène désorbé. Cette réaction chimique ne semble pas jouer un rôle important dans le processus de fragilisation par l'oxygène de l'INCONEL 718. Par contre, elle réduit la cinétique de croissance des couches d'oxydes à la surface du métal.

## **II.D. ANALYSE DE SURFACES DE RUPTURE DE FATIGUE**

Avant de présenter ces résultats, il nous a paru important de définir dans quelles conditions expérimentales ce type de surface de rupture a été obtenue. Les conditions expérimentales qui ont conduit à l'obtention d'une telle surface de fracture (planche 12) résultent d'un essai de fatigue à 20Hz, à une température de 650°C, mis oeuvre pour établir une corrélation entre le suivi électrique de la propagation de la fissure et la longueur réelle de fissure mesurée en cours d'essai par l'intermédiaire d'une lunette de visée. La propagation de la fissure étant momentanément stoppée au moment de la mesure. L'objectif est donc de faire propager rapidement la fissure entre deux points de mesure. La solution pour obtenir une vitesse de propagation rapide consiste à travailler à  $\Delta K$  élevé. Lorsque la fissure atteint une longueur totale suffisante pour l'étalonnage, l'éprouvette est refroidie puis rompue en traction. Ceci explique la présence de bandes de couleurs différentes sur la surface de rupture, qui résultent de temps d'oxydation différents. Par ailleurs, chaque frontière entre deux couleurs correspond à un arrêt de propagation c'est-à-dire à une mesure de longueur de fissure. Le faciès de rupture associé aux conditions d'essai décrites précédemment, est entièrement transgranulaire. Près de la zone correspondant à la rupture finale, le temps d'oxydation est de l'ordre de 10 minutes. Les couches d'oxydes sont peu épaisses et se prêtent aisément à l'analyse par spectrométrie Auger. Nous avons donc effectué plusieurs profils d'abrasion à différents endroits de la surface de rupture. La seule modification notable enregistrée sur les différents profils d'abrasion concerne l'épaisseur de la couche d'oxyde. Par contre, dans tous les cas, nous avons obtenu des profils identiques à celui présenté sur la planche 12, qui traduit l'existence exclusive d'oxyde de chrome sur la surface de rupture.

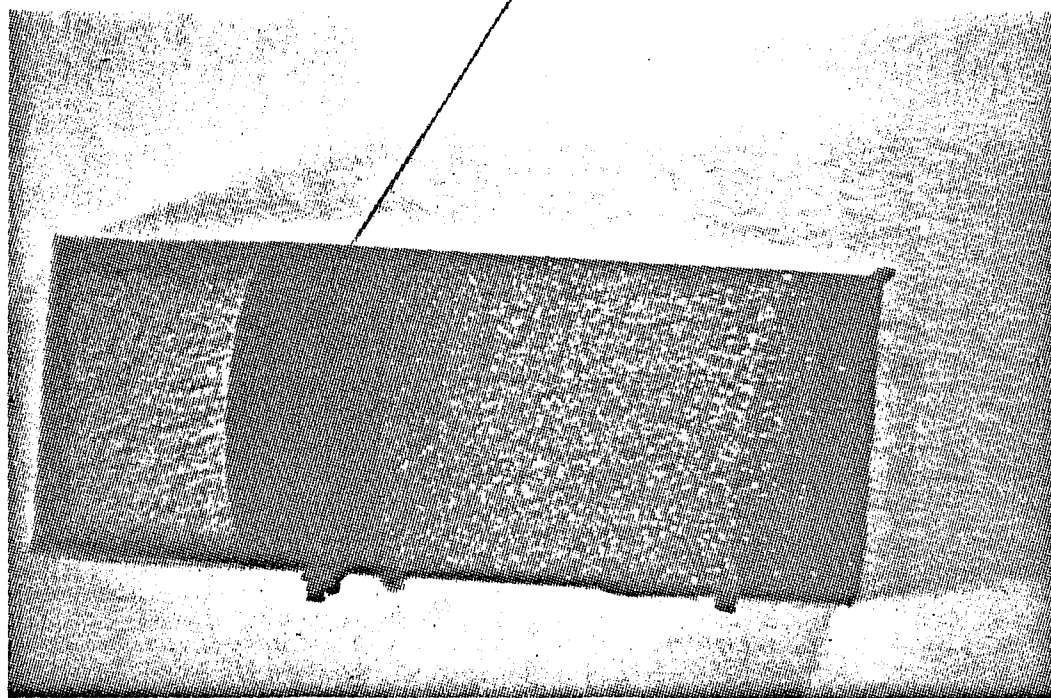
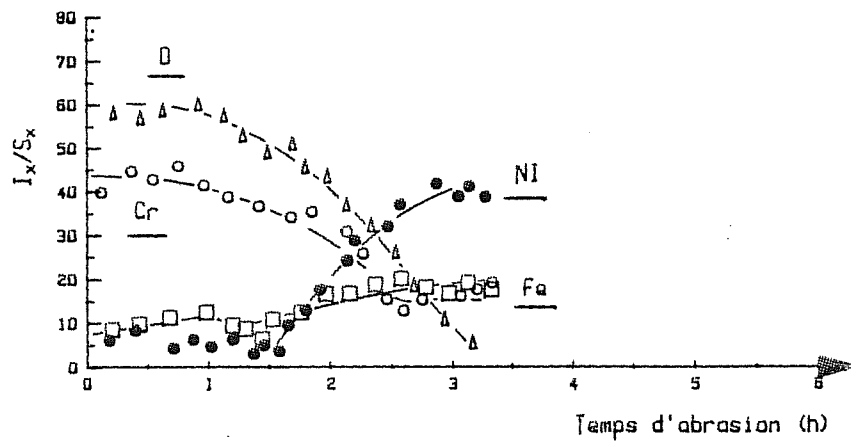


PLANCHE 12: Profil d'abrasion relevé sur une surface de rupture de fatigue.



## II.E. INTERPRETATION ET DISCUSSION

### II.E.1 PARALLELE ENTRE TRANSITION DE MODE DE RUPTURE ET TRANSITION DE MODE D'OXYDATION

Pour les basses vitesses de déformation et dans l'intervalle de température allant de 500°C à 700°C, les superalliages base Nickel accusent en général une baisse de ductilité. Cette anomalie de comportement mécanique est habituellement associée à l'existence d'un mode de déformation hétérogène. L'INCONEL 718 (51) semble également se plier à cette règle. Cependant, à la lumière des résultats que nous avons obtenu concernant la modification du mode de rupture en traction, à 650°C, dûe à l'abaissement de la pression partielle d'oxygène, il convient de compléter la règle énoncée plus haut afin de mieux comprendre le cas de l'INCONEL 718.

L'analyse des modes de déformation de l'INCONEL 718 effectuée par CLAVEL (51) ainsi que les travaux concernant les effets de prédéformation à froid sur le comportement à 650°C du WASPALOY (68) nous permettent d'affirmer que dans les conditions expérimentales adoptées pour établir la courbe transition de mode de rupture déjà présentée à la figure (II.8), le mode de déformation associé à la zone plastique proche de l'extrémité de la fissure, a un caractère fortement hétérogène. Dans ce cas, la transition de mode de rupture obtenue pour une pression partielle d'oxygène proche de  $10^{-3}$  Torr indique que la perte de ductilité est associée à l'interaction entre un mécanisme de déformation hétérogène et un mécanisme d'oxydation du métal. Cette constatation concorde avec les résultats obtenus sur l'INCONEL X 750 et sur le Nickel par différents auteurs (17, 52).

Dans le domaine des basses vitesses de déformation, il apparaît également - à la suite d'essais complémentaires effectués à plus basse vitesse dans un domaine de pression proche de la pression partielle d'oxygène pour laquelle apparaît le mode de rupture intergranulaire - que cette pression seuil est indépendante de la vitesse de déformation. L'INCONEL 718 n'est pas le seul alliage pour lequel, au-delà d'une pression



% DE RUPTURE  
DUCTILE

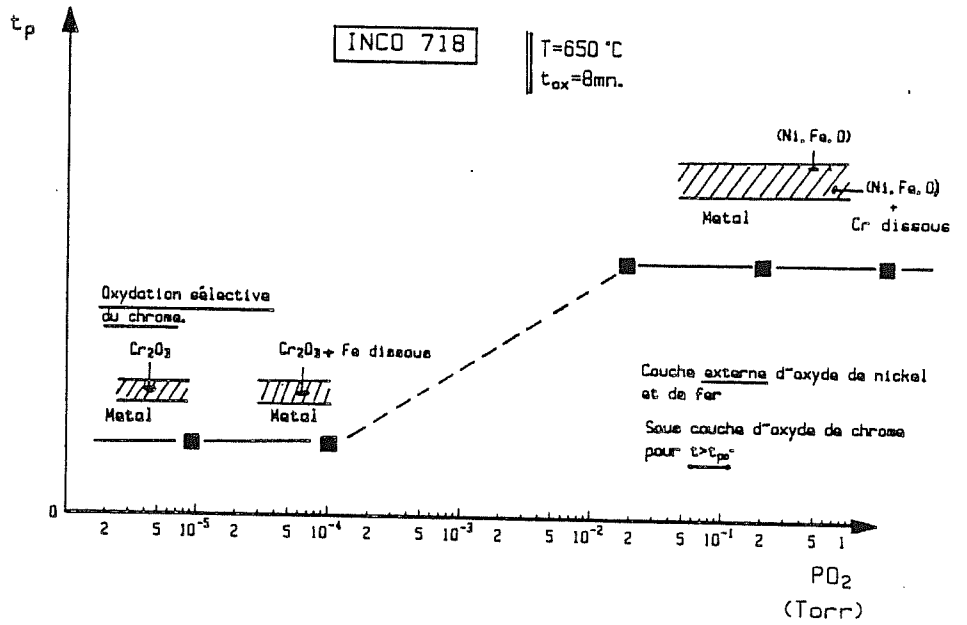
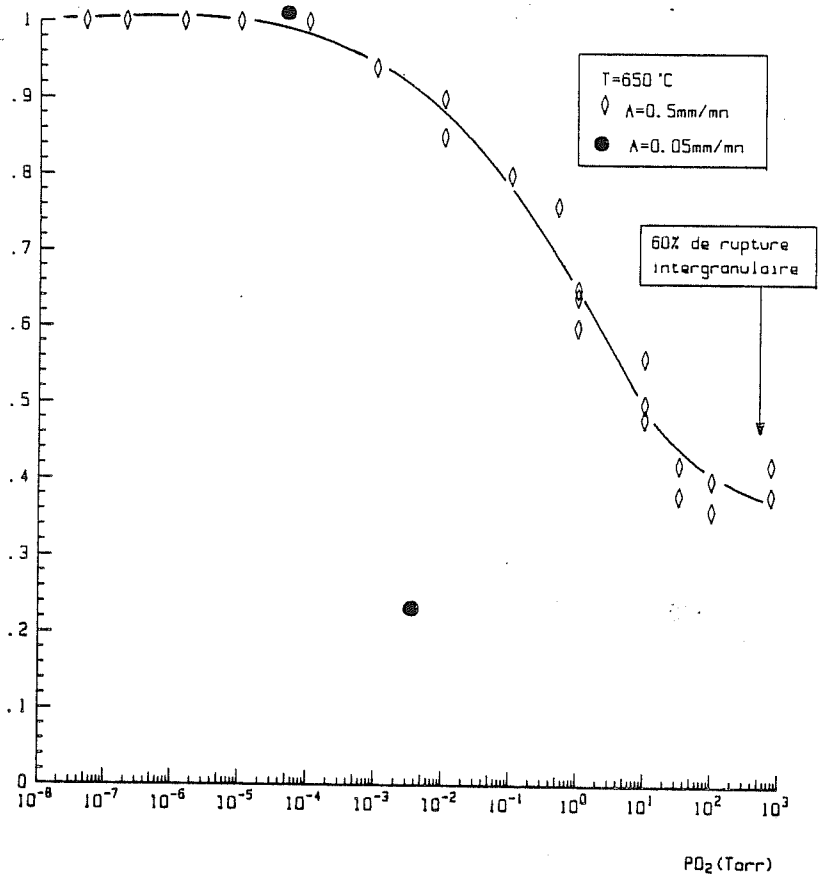


FIGURE II.11: Parallèle entre la transition de mode de rupture et la transition de mode d'oxydation.

partielle d'oxygène, le comportement mécanique global évolue sensiblement. Cet effet de la pression partielle d'oxygène est également mentionné pour le cas du Nickel testé en fluage à 600°C (69) ou de l'acier inoxydable 316L testé en fatigue à 500°C (70). Ces auteurs - auxquels il est fait référence - attribuent au seuil de pression une signification particulière; en effet, dans l'hypothèse d'une compétition entre la création de surface fraîche de métal et l'absorption d'oxygène à la surface du métal, le seuil de pression correspondrait à un équilibre tel que la vitesse à laquelle la surface est recouverte d'oxygène serait égale à la vitesse à laquelle la surface fraîche de métal est créée par la propagation de la fissure. Il ne semble pas que ce modèle de fragilisation par absorption d'oxygène puisse s'appliquer au cas de l'INCO 718. Nous préférons, dans notre cas, associer au seuil de pression un changement de mécanisme d'oxydation, tel que celui qui est mentionné dans la première partie de notre étude, relative au comportement de l'INCONEL 718 en oxydation statique. Le parallèle entre les deux types de transition, schématisé sur la figure (II.11) est conforté par plusieurs résultats. Citons avant tout, le fait que la pression d'oxygène seuil est indépendante de la vitesse de déformation, dans le domaine des basses vitesses. Par ailleurs la déformation à caractère hétérogène est un cas de déformation qui du point de vue des surfaces exposées à l'oxygène, est intermédiaire entre une surface polie mécaniquement et une surface ayant subi un sablage à froid. L'analyse par spectrométrie Auger des surfaces de joints de grains oxydés indique que la déformation hétérogène ne suffit pas à provoquer, comme c'est le cas pour le sablage à froid, un processus d'oxydation sélective du chrome, pour les pressions partielles d'oxygène proches de celle correspondant à la composition de l'air ambiant. L'analogie entre ces deux types de transition est renforcée par la coïncidence entre la pression de transition de mode de rupture et la pression de transition de processus d'oxydation relevée pour des échantillons d'INCO 718 dépourvus de contrainte résiduelle en surface (polissage mécanique ou polissage électrolytique). Il est par conséquent possible d'expliquer l'apparition de rupture intergranulaire fragile par l'action conjointe d'un mode de déformation à caractère hétérogène et d'un processus d'oxydation conduisant à la formation d'oxyde de Nickel et de Fer dans les premiers instant de l'oxydation.

Pour  $P_{O_2} < 10^{-3}$  Torr, l'alliage subit un processus d'oxydation sélective qui conduit à la formation exclusive d'oxyde de chrome  $Cr_2 O_3$ . Ce processus d'oxydation n'engendre pas, malgré le caractère hétérogène de la déformation, une fragilisation des joints de grains. Ces constatations concordent avec les résultats des essais de traction à  $650^\circ C$ , sous pression élevée (760 Torr) de monoxyde de carbone.

Le dépôt de carbone présent à la surface des échantillons (planche 11.b) peut être interprété comme le résultat de la réduction du monoxyde de carbone par la formation de  $Cr_2 O_3$  (71). Les travaux de HUSSEY et al (72) sur l'étude comparative des cinétiques d'oxydation du Fer à  $500^\circ C$ , pour différentes pressions d'oxygène ou pour différentes pressions de dioxyde de carbone, soulignent la difficulté de prévoir par les calculs de thermodynamique des processus à l'équilibre, le pouvoir oxydant réel d'une espèce chimique comme le dioxyde de carbone. Ces travaux indiquent que la pression partielle d'oxygène réellement équivalente est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle prévue par les calculs thermodynamiques. Par conséquent, dans notre cas, l'exploitation des essais de traction à  $650^\circ C$  sous monoxyde de carbone en termes de sélection des espèces chimiques impliquées dans le processus de fragilisation des joints de grains n'est pas aberrante. Là encore, l'absence de zone de rupture intergranulaire indique, d'une part, que la formation d'oxyde de Nickel ou de Fer est nécessaire pour provoquer la fragilisation des joints de grains et, d'autre part, que l'alliage n'est pas sensible à la carburation à la température de  $650^\circ C$ . Cette dernière constatation est en accord avec les résultats obtenus en fatigue lente à  $650^\circ C$  sur l'INCO 718 (64) dans un environnement de dioxyde de carbone ( $P_{CO_2} = 1$  bar).

## II.E.2. RELATIONS ENTRE LE MODE DE DEFORMATION ET LE MODE D'OXYDATION

Dans la première partie de notre étude, nous avons déjà montré que les processus d'oxydation statique se déroulant à la surface de ce superalliage base Nickel dépendent étroitement de l'état de déformation de la surface du métal. Néanmoins, il paraissait a priori difficile d'établir alors, une correspondance directe entre le comportement vis-à-vis de

l'oxydation d'une surface sablée à froid et d'une surface de rupture résultant de la propagation d'une fissure. Cependant, cette indétermination relative à l'établissement d'analogies de comportement vis à vis des phénomènes d'oxydation, peut être quasiment levée grâce aux résultats d'analyse de surface obtenus sur une surface de rupture de fatigue. En effet, si on se réfère aux travaux de CLAVEL (51), la détermination du mode de déformation associé aux conditions mécaniques qui ont donné lieu à l'obtention de la surface de rupture analysée, est tout à fait possible. Ces travaux précisent que, à haute température, pour des fréquences de sollicitation de 20Hz et pour une variation importante de l'amplitude du coefficient d'intensité de contrainte, la déformation dans l'INCONEL 718 revêt un caractère homogène. Les profils d'abrasion relevés sur ce type de surface de rupture indiquent que, même pour des pressions partielles d'oxygène équivalentes à celle régnant dans l'air ambiant, l'INCONEL 718 connaît un processus d'oxydation sélective du chrome conduisant à la formation instantanée d'oxyde de chrome à la surface de la fissure. Dans ce cas, le rôle de l'environnement se limite à une contribution aux effets de fermeture, couramment constatés en fatigue à chaud, à haute fréquence, pour un rapport de charge ( $R = 0,1$ ). On comprend alors aisément que, suivant les conditions mécaniques imposées pour étudier la propagation de fissure, le caractère de la déformation : homogène ou hétérogène : joue un rôle prépondérant sur le mécanisme d'oxydation se déroulant près de la pointe de fissure. Lorsque la déformation est hétérogène, il faut abaisser la pression d'oxygène dans l'enceinte de manipulation pour éviter la formation d'oxydes de Nickel et de Fer sur les joints de grains qui, comme nous l'avons précédemment montré, a des conséquences désastreuses sur la tenue mécanique du joint de grain. Par contre, lorsque la déformation est homogène, la tenue mécanique des joints de grains n'est pas affectée par les processus d'oxydation, quelque soit la pression partielle d'oxygène régnant dans l'enceinte de manipulation.

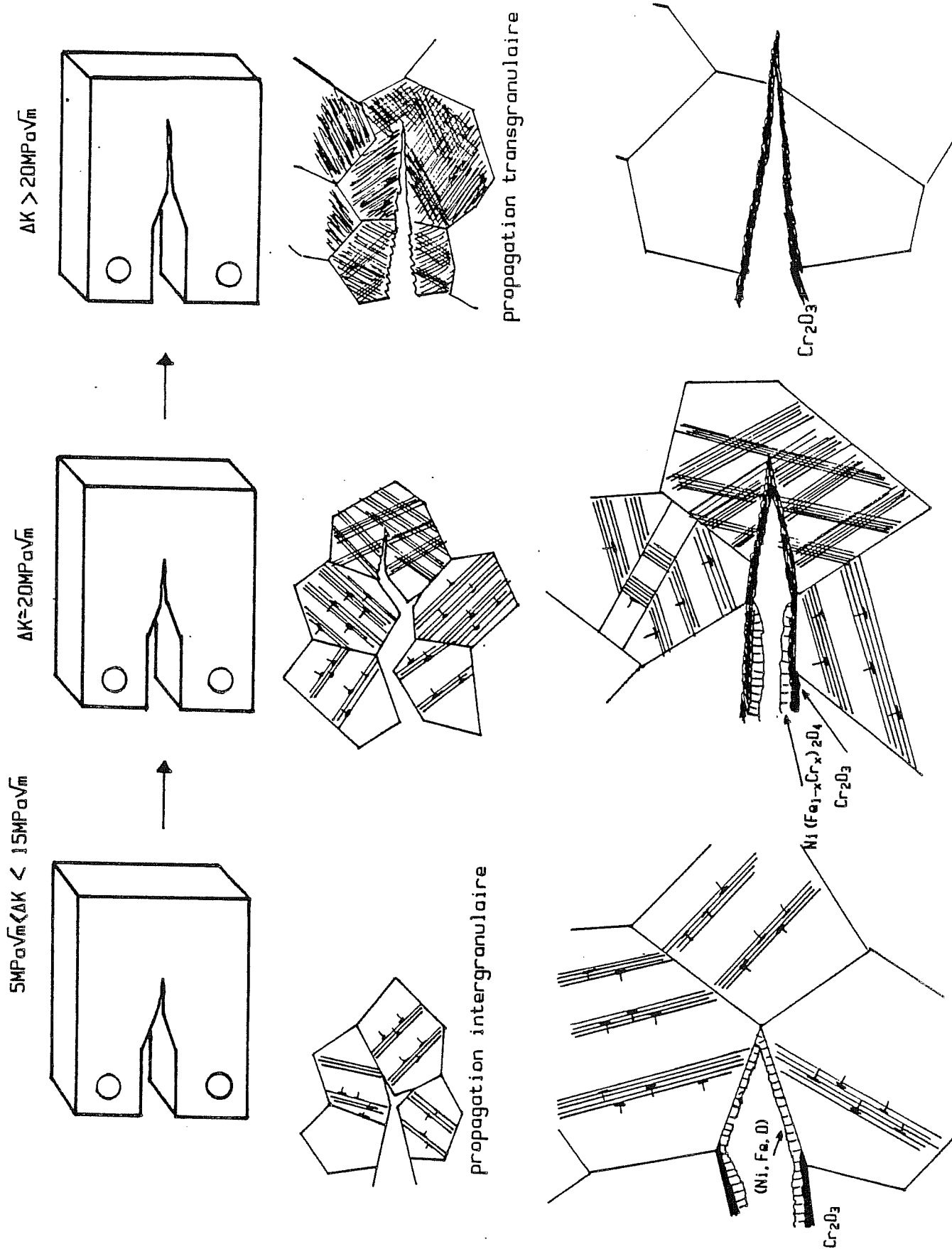


FIGURE II.12: Schématisation de la propagation d'une fissure au cours d'un essai de fatigue à 20hz, à 650 °C sous air . (cas de l'Inco 718)

### II.E.3. MODELE DYNAMIQUE D'OXYDATION SOUS CONTRAINTE

Nous ne disposons pas actuellement de données suffisantes pour modéliser les phénomènes de propagation de fissure. sous la forme d'une loi, intégrant à la fois les effets mécaniques et les effets d'environnement. Cependant, il est possible d'imaginer un modèle phénoménologique qui devrait permettre, entr'autres choses de recenser les principaux paramètres impliqués dans les phénomènes de propagation de fissure. Nous avons essayé de schématiser sur la fig.II.12, la propagation d'une fissure durant un essai de fatigue à 20Hz à 650°C. Ce modèle indique que, pour les faibles  $\Delta K$ , la déformation est fortement hétérogène, et le processus d'oxydation associé induit la fragilisation des joints de grains. Le mode de propagation est donc intergranulaire fragile. Lorsque  $\Delta K$  augmente en cours de propagation, la déformation tend à s'homogénéiser et le processus d'oxydation associé correspond à l'oxydation sélective du chrome. Dans ce cas, le mode de propagation devient mixte c'est-à-dire intergranulaire fragile à certains endroits et transgranulaire à d'autres endroits. Par contre, pour les  $\Delta K$  plus élevés, la déformation est homogène en tous points et dans, ce cas, la fissure progresse essentiellement sous l'effet de l'endommagement mécanique. Nous voyons donc, à partir de cette simple modélisation, que les paramètres à prendre en compte pour arriver à caractériser le comportement de l'INCO 718 en fissuration sont la distance interbande de glissement ou la distance intermacle et la pression partielle d'oxygène. Clavel a montré (51) que l'on peut dans certaines conditions, corrélérer la variation d'amplitude du facteur d'intensité de contrainte à la taille de la zone plastique en tête de fissure. A partir des mesures réalisées en fatigue plastique, il a également montré que l'on pouvait établir une corrélation entre l'amplitude de la déformation plastique cyclique  $(\Delta\epsilon_p)/2$  et l'espacement entre bandes de glissement ( $ib$ ). Connaissant la taille de zone plastique en tête d'une fissure se propageant dans une éprouvette entaillée, on peut accéder à la déformation plastique cyclique équivalente proche de l'extrémité de la fissure et, par-là même compte tenu de la relation  $ib = f(\Delta\epsilon_p)/2$  à la distance interbande de glissement, c'est-à-dire au caractère même de la déformation proche de l'extrémité de la fissure. Il ne manque donc que des données de cinétique d'oxydation pour établir un modèle de propagation. Ces données de cinétique

ne peuvent être établies qu'en effectuant quelques essais mécaniques sous des pressions partielles d'oxygène différentes. On devrait, dans ce, cas pouvoir déterminer dans quels termes s'effectue l'interaction entre endommagement mécanique et endommagement dû à l'oxydation.

#### II.E.4. MODELE DE FRAGILISATION PAR L'OXYGENE DE L'INCONEL 718

Les modèles de fragilisation proposés dans la littérature sont essentiellement de trois types. Une excellente revue des différents mécanismes est proposée par FLOREEN et RAJ (73) qui distinguent, pour des raisons de commodité pédagogique, les différents types par (A, B, C). Etant entendu que, dans la pratique, les différents mécanismes peuvent se superposer.

##### - Type A -

Ce modèle repose sur les phénomènes d'absorption des molécules d'oxygène à la pointe de la fissure. En utilisant les lois de la théorie cinétique des gaz, on peut calculer - pour une pression partielle d'oxygène donnée - la vitesse à laquelle les molécules d'oxygène arrivent à tapisser par absorption l'extrémité de la fissure. Dans cette situation, on suppose que la fissure avance plan atomique par plan atomique, à une vitesse qui dépend de la cinétique du phénomène d'absorption. Si cette hypothèse est vraie, il est alors possible de définir une pression partielle d'oxygène en dessous de laquelle la contribution de l'endommagement lié à la cinétique d'absorption des molécules d'oxygène est faible par rapport à l'endommagement engendré par la sollicitation mécanique. Ce modèle théorique s'affranchit d'un certain nombre de problèmes tels que ceux liés à la cinétique hétérogène applicable probablement à l'écoulement des gaz dans une fissure auquel se greffe dans les essais de fatigue des phénomènes de pompage ou de refoulement des gaz dûs à l'ouverture et la fermeture cyclique de la fissure. Il n'explique pas non plus le changement de mode de propagation des fissures.

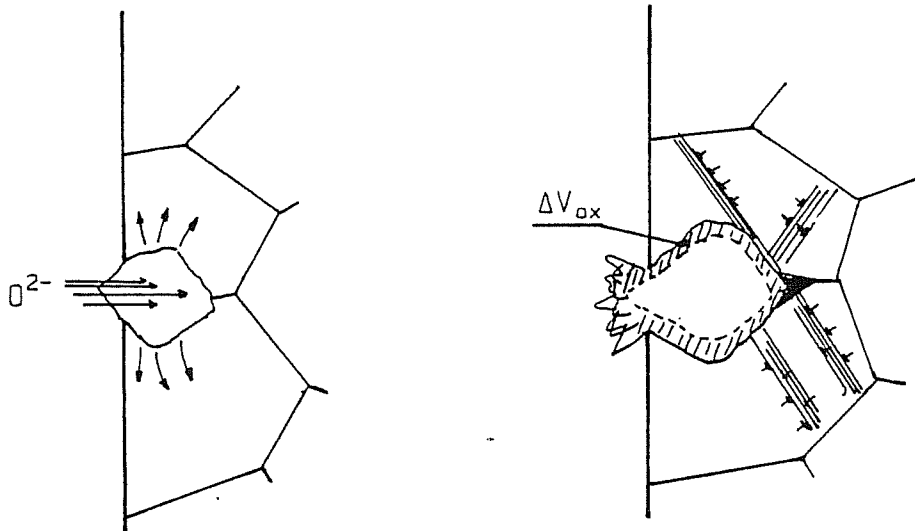


FIGURE II.13a: Amorçage de fissure dû à l'oxydation d'un carbure. (accroissement de volume)

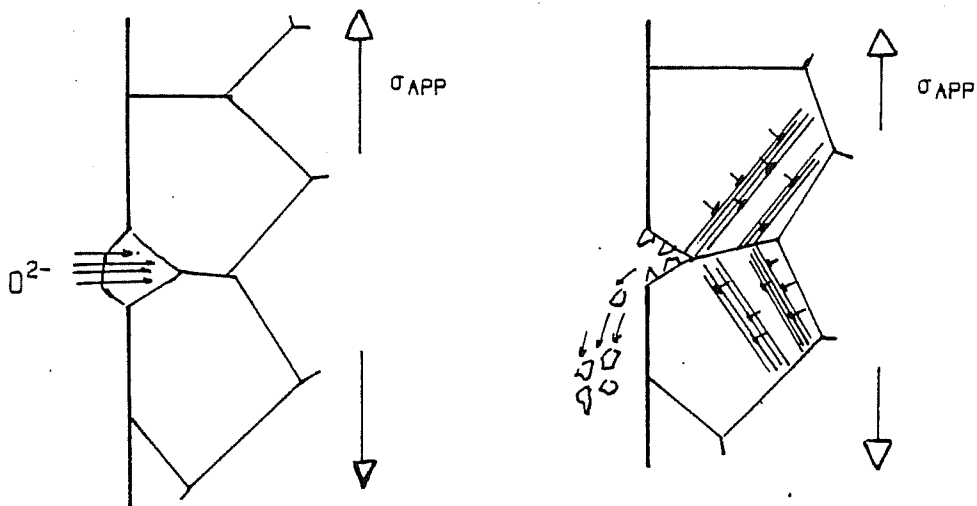


FIGURE II.13b: Amorçage de fissure dû à la décohésion d'un carbure consécutive à son oxydation. (effet d'entaille).

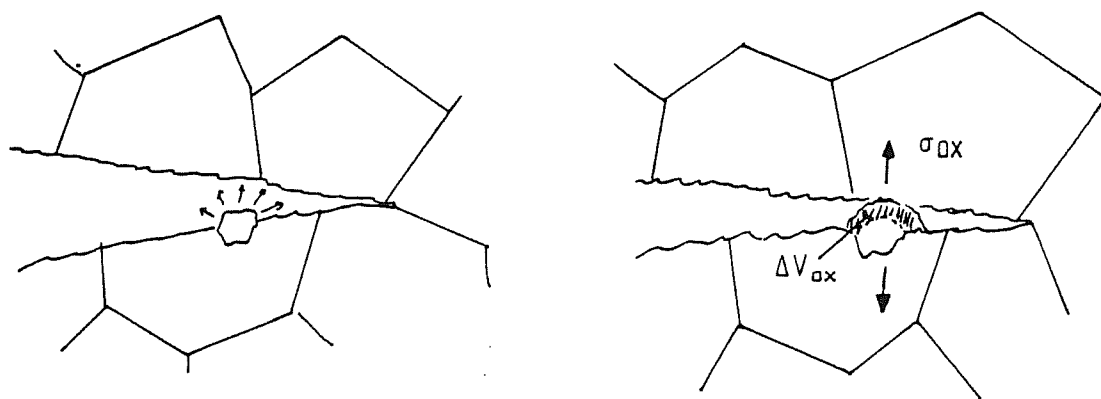


FIGURE II.13c: Ouverture de la fissure par effet de coin. (changement de volume dû à l'oxydation du carbure)



Dans tous les cas, ce modèle n'est raisonnablement pas applicable à la fragilisation de l'INCONEL 718, car nous avons montré qu'il existe effectivement un seuil de pression partielle d'oxygène en-dessous duquel l'endommagement mécanique prend le pas sur celui lié au phénomène d'oxydation, qui est directement imputable à un changement de mode d'oxydation. Il n'est pas impossible que l'on puisse trouver un autre seuil aux plus basses pressions (voisines de celles correspondant à l'ultra vide) pour lequel la cinétique d'absorption de l'oxygène joue un rôle non plus sur le mode de rupture mais sur la vitesse de propagation de la fissure.

- Type B -

Cette forme de fragilisation est liée à des effets de coin dûs à la croissance de couche d'oxyde ou à l'oxydation interne de phases dont le coefficient de Pilling et Bedworth est important, qui ont pour effet essentiel d'empêcher la fermeture parfaite de la fissure en fatigue ou encore d'amorcer des fissures sur les parties lisses des éprouvettes de fatigue oligocyclique ou de fluage. On peut rencontrer ce type d'endommagement dans le cas de l'INCO 718. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, cet alliage contient des carbures primaires de type Nbc; leur oxydation conduit à un accroissement catastrophique de leur volume (facteur 2) qui peut donner lieu à des concentrations locales de contraintes d'origines différentes suivant la position du carbure par rapport à la surface oxydée. Nous avons représenté sur la figure II.13, les 3 cas de figure possibles.

Ce modèle ne peut pas expliquer la fragilisation des joints de grains lorsque l'éprouvette subit un essai de traction, pour des raisons d'incompatibilité entre les cinétiques de croissance d'oxyde et la célérité du phénomène de fragilisation du joint de grain par l'oxygène. De plus, ce modèle de fragilisation n'induit pas nécessairement un mode de rupture intergranulaire.

- Type C -

Il s'agit dans ce cas de phénomènes de fragilisation liés à la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains. Nous avons résumé dans le

premier chapitre, les effets liés au mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le métal, Evidemment, les effets consécutifs à la diffusion de l'oxygène dans le matériau sont nombreux. Il dépendent essentiellement de sa microstructure et de sa composition chimique. On peut néanmoins dégager deux phénomènes majeurs liés à la diffusion intergranulaire de l'oxygène. Il s'agit de l'oxydation des joints de grains et de l'oxydation des précipités présents dans les joints de grains, le premier minimise l'énergie de cohésion du joint de grain, alors que le second phénomène facilite la croissance de cavités.

Pour le cas de l'INCONEL 718 testé à 650°C, la température d'essai est beaucoup trop faible pour que l'on puisse assister à des phénomènes d'oxydation spectaculaires associés à une diffusion à longue distance de l'oxygène. Aussi, émettrons-nous quelques réserves quant à la classification du modèle choisi pour illustrer la fragilisation de l'INCO 718 par l'oxygène :

La courbe  $\frac{a_{Tm}^o}{a_o^o} = f(Tm)$  établie par DIBOINE (36), présentée à la figure II.14.a. correspond à des essais de fatigue avec temps de maintien à charge minimale. Elle donne, en fonction du temps de maintien, la variation du rapport entre la vitesse de propagation d'une fissure pour un temps de maintien  $Tm$  et la vitesse de propagation de la fissure sans temps de maintien. Cette courbe intègre donc à la fois les phénomènes d'oxydation statique se déroulant pendant le maintien sans charge et les phénomènes de redistribution de contrainte et de déformation en tête de fissure opérant au même moment. En supposant néanmoins que cette courbe atteint effectivement un palier de saturation au-delà d'un certain temps de maintien, on peut alors affirmer que durant le temps de maintien sans charge, les joints de grains subissent un processus d'oxydation créant un dommage permanent. De plus, compte tenu de la saturation de cette courbe au-delà d'un temps de maintien de l'ordre de 10 minutes, on peut imaginer une sorte de passivation du matériau vis-à-vis de la dégradation intergranulaire.

En se référant au modèle d'oxydation statique que nous avons proposé dans le cas de l'INCONEL 718, et en utilisant la courbe  $\frac{a_{Tm}^o}{a_o^o} = f(Tm)$  précédemment décrite, nous proposons un modèle de

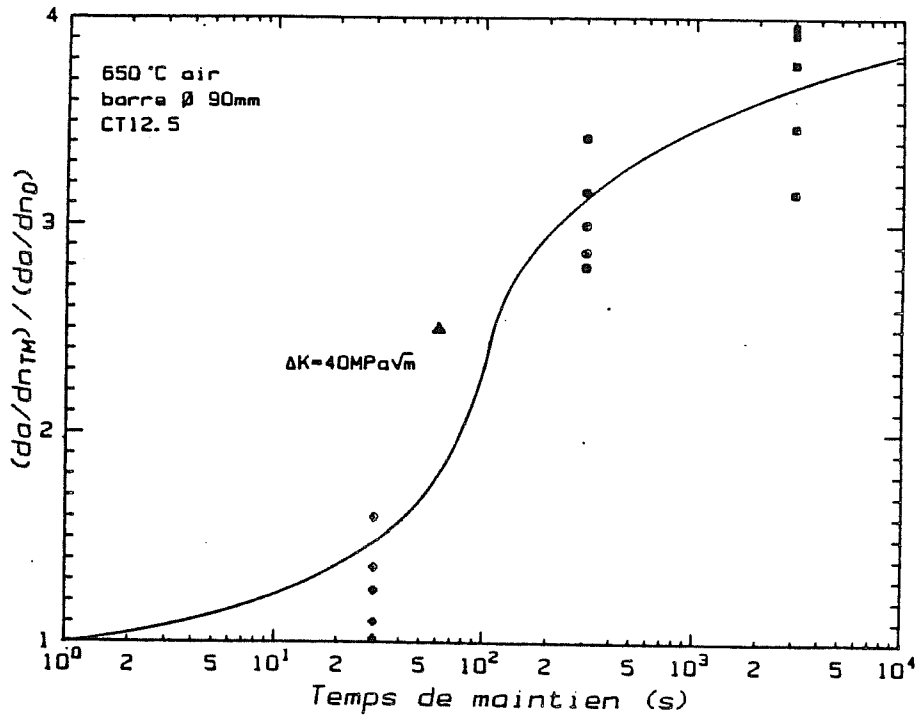
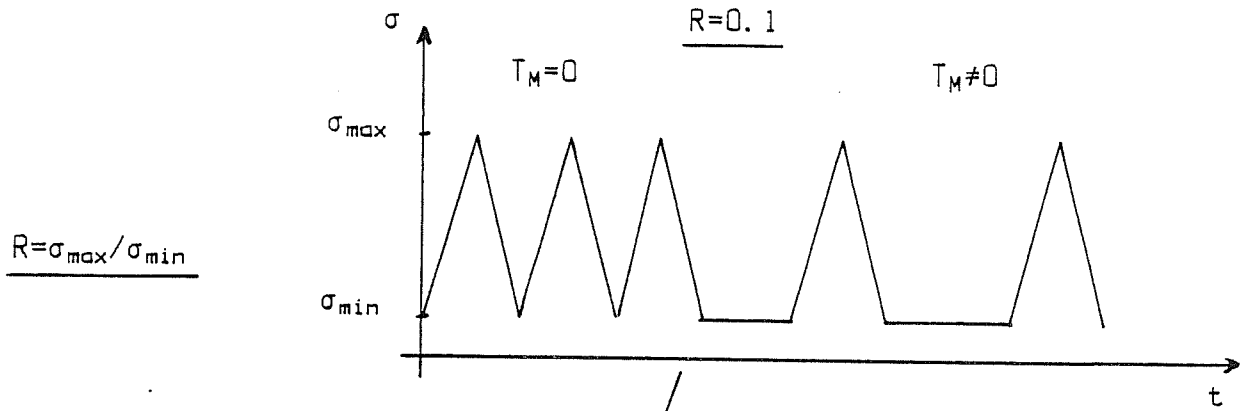


FIGURE II.14a: Variation de la vitesse de propagation de fissure en fonction du temps de maintien à charge minimale. ( d'après DIBOINE (54) ).

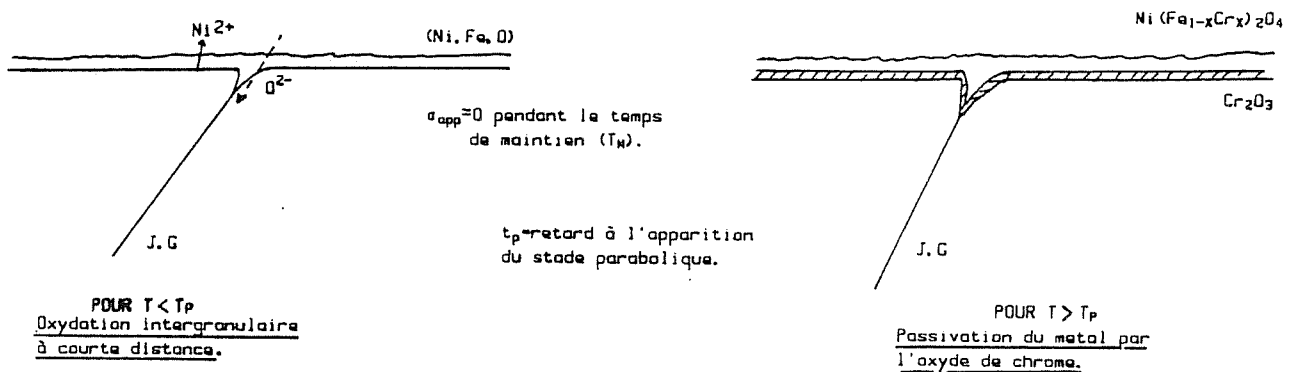


FIGURE II.14b: Modèle de fragilisation des joints de grains.

fragilisation qui implique un phénomène d'indentation des joints de grains par oxydation intergranulaire se déroulant pendant le premier stade d'oxydation qui précède la passivation du métal grâce à la formation d'une sous-couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce modèle est présenté à la figure II.14.b. Le temps de maintien correspondant à la saturation de la courbe présentée à la figure II.14.a peut effectivement être assimilé au temps qu'il faut pour la formation d'une sous couche protectrice d'oxyde de chrome. En effet, une étude complémentaire des phénomènes d'oxydation statique par spectrométrie Auger, dans laquelle, l'échantillon (poli mécaniquement jusqu'au grade  $1\mu\text{m}$ ) a subi à  $650^\circ\text{C}$  une durée d'oxydation de 20 mn sous une pression partielle d'oxygène de 10 Torr conforte l'hypothèse de passivation du métal. Le profil d'abrasion correspondant est reporté à la figure II.15.a. Ce profil d'abrasion indique que la formation d'une sous-couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est possible dès que la durée d'oxydation est proche de 20 mn.

Nous avons par ailleurs, essayé d'évaluer la validité d'une hypothèse telle que celle liée à la déchromisation du joint de grain, qui aurait été bienvenue pour expliquer l'absence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'aplomb des joints de grains dès les premiers instants d'oxydation. A cette fin, des analyses de composition de joint de grain sur lame mince d'INCO 718 ont été réalisées par J.C. VAN DUYSSEN, sur un microscope électronique à transmission, à haute tension (300 KV), équipé d'un détecteur de rayons X. Sur l'ensemble des joints de grains analysés, la reproductibilité des analyses est quasi-parfaite. Ces analyses témoignent de l'absence de déchromisation au droit du joint de grain (fig.II.15.b.c.). Il faut savoir que dans ce type d'analyse, la résolution est de l'ordre de la taille du faisceau d'électrons primaire, c'est-à-dire de l'ordre  $50\text{ \AA}$  à  $100\text{ \AA}$  suivant l'épaisseur de la zone analysée et qu'il s'agit, par conséquent, d'une analyse très locale de la composition du matériau.

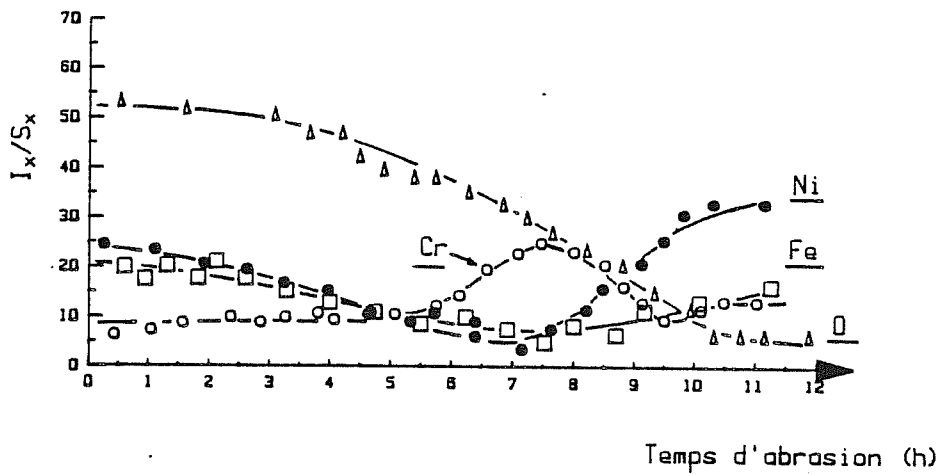
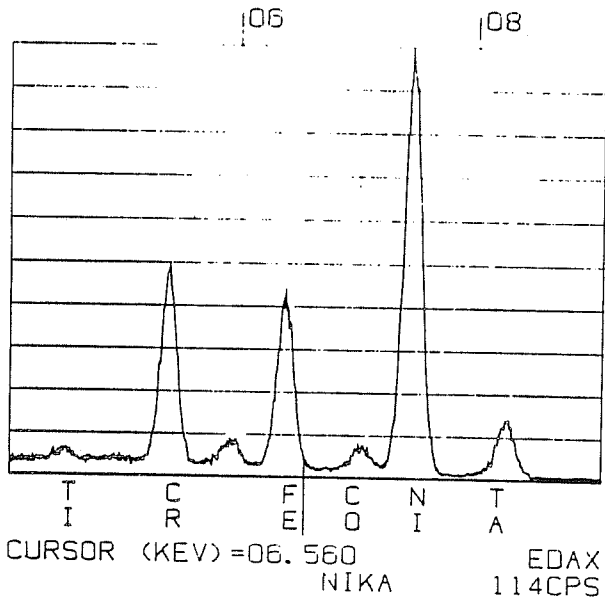


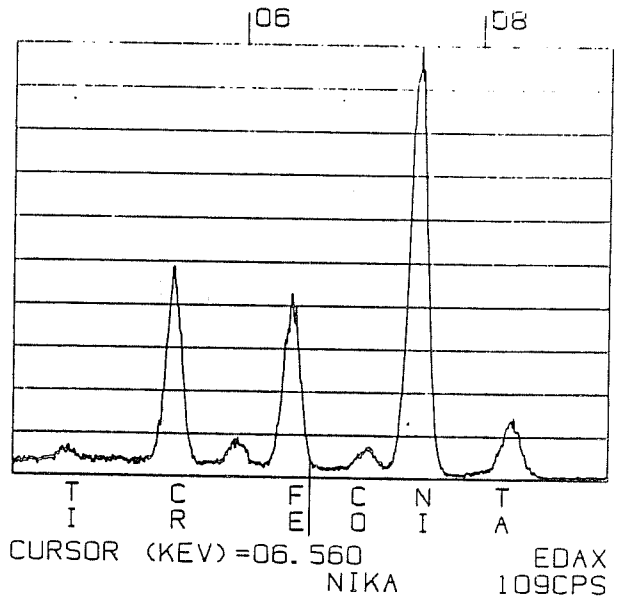
FIGURE II. 15a: Profil d'abrasion relevé sur une surface polie mécaniquement (grade 1µm) puis oxydée à 650°C pendant 20mn sous  $p_{O_2}=10$  Torr.

17-SEP-86 00:02:50  
 RATE: CPS TIME 200LSEC  
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF  
 A: JOINT B:  
 FS= 1530 MEM: A FS= 200



-b-

17-SEP-86 03:55:01  
 RATE: CPS TIME 208LSEC  
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF  
 A: MATRICE B:  
 FS= 1505 MEM: A FS= 200



-c-

FIGURE II. 15b, c: Analyse X par dispersion d'énergie sur lame mince.

b- Composition des joints de grains.

c- Composition de la matrice pres du joint

## II.E.5. IMPLICATIONS DES DIFFERENTS MODELES PROPOSES

### - 1 - Effet de fréquence ou de vitesses de déformation

A partir des modèles proposés dans les paragraphes précédents, qui établissent les relations entre mode d'oxydation et mode de déformation ainsi que celles liant le mode d'oxydation à la fragilisation des joints de grains, il est possible de donner une interprétation des effets de fréquence de cyclage sur la vitesse de propagation des fissures. Les figures II.16.a,b. indiquent clairement qu'une diminution de la fréquence de cyclage aussi bien à 550°C qu'à 650°C se traduit par une augmentation notable de la vitesse de propagation de la fissure. Parallèlement à cette augmentation de la vitesse de propagation de fissure, on assiste à une modification du chemin de propagation qui passe d'un mode trangranulaire à haute fréquence, à un mode intergranulaire fragile à basse fréquence. L'interprétation phénoménologique de ces différentes observations est présentée sur la figure II.17. Elle précise que les effets de fréquence ne sont pas simplement attribuables à la compétition entre un mécanisme d'endommagement par oxydation du matériau et un mécanisme d'endommagement purement mécanique, mais au contraire, à la compétition entre - d'une part - deux formes d'endommagement engendrées par deux mécanismes d'oxydation différents dont l'existence dépend du mode de déformation et - d'autre part - deux mécanismes d'endommagement mécanique liés au caractère homogène ou hétérogène de la déformation.

### - 2 - Validité des essais de fluage sous air

Compte-tenu des idées que nous avons développées tout au long de ce chapitre, il semble nécessaire de s'interroger sur la validité des essais de fluage, lorsqu'on étudie un matériau dont le comportement mécanique est autant influencé par la nature de l'environnement chimique que peut l'être l'INCONEL 718. Si les phénomènes d'oxydation n'ont probablement pas une grosse influence sur l'exposant de contrainte des lois de fluage, par contre ils interviennent très probablement sur les caractéristiques de ductilité et de durée de vie en fluage des éprouvettes lisses en introduisant une dispersion au niveau de ces caractéristiques, liée au caractère assez aléatoire de l'amorçage des fissures sur le fût des

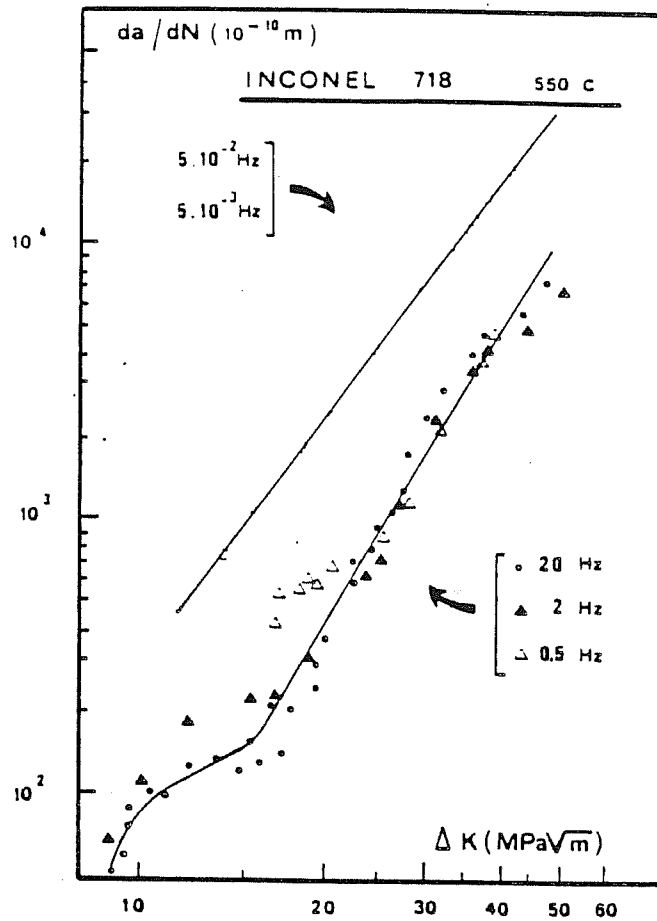


FIGURE II.16a: Effet de la fréquence de sollicitation sur la propagation de fissure dans l'Inconel 718 à 550 °C. (d'après CLAVEL (51) )

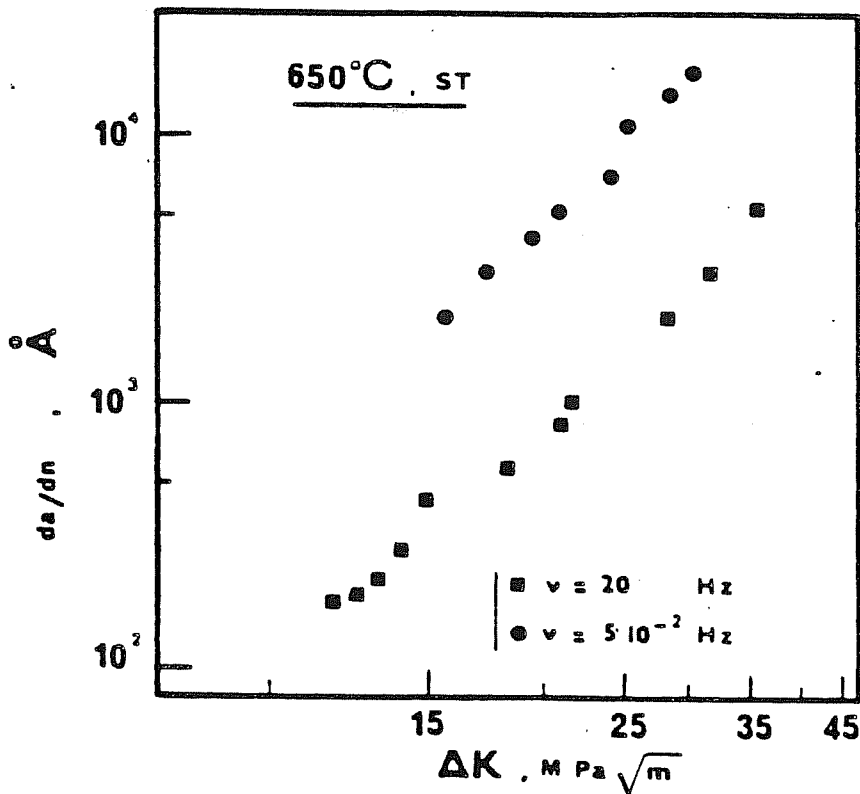
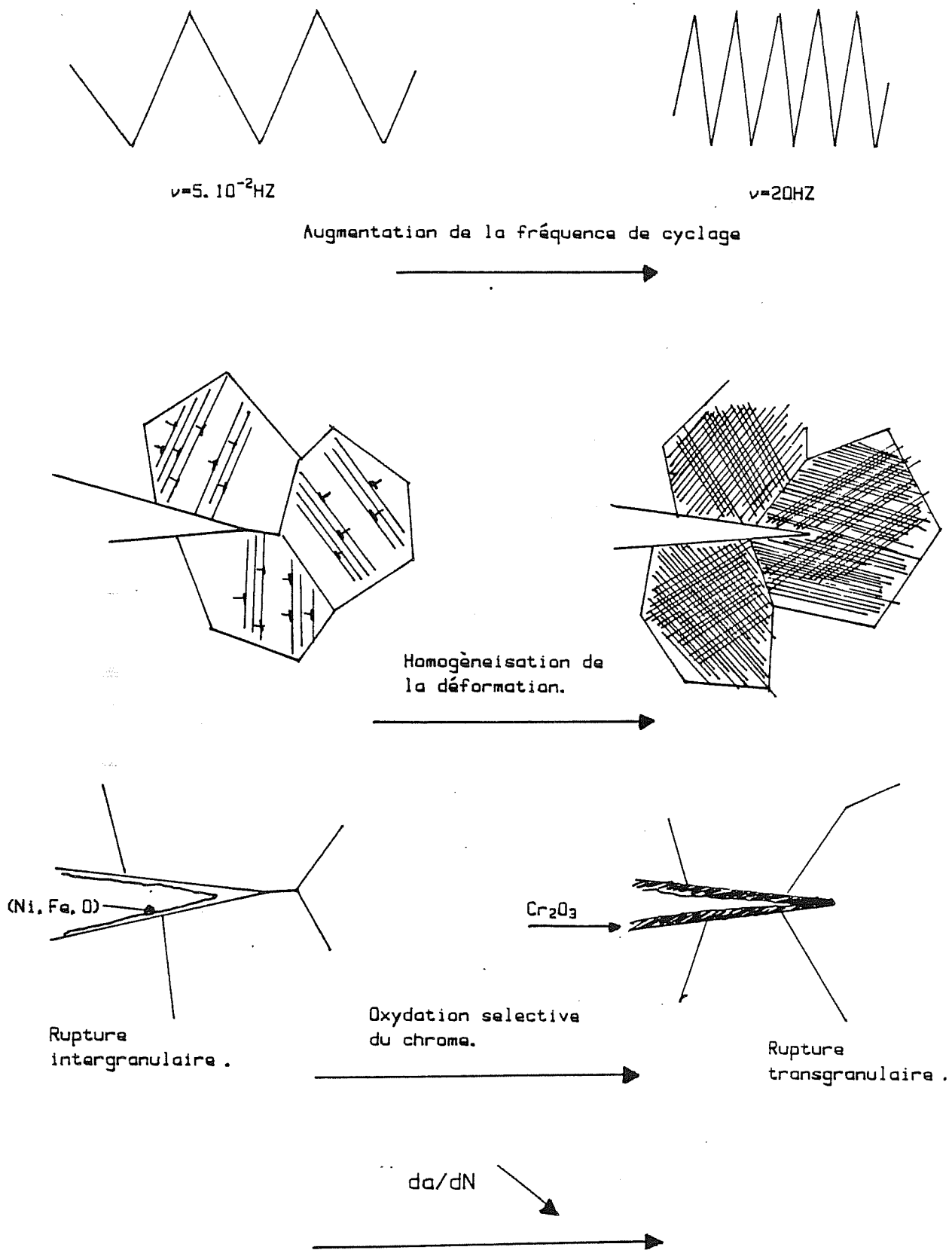


FIGURE II.16b: Effet de la fréquence de sollicitation sur la propagation de fissure dans l'Inconel 718 à 650 °C. (d'après CLAVEL (51) )



**FIGURE II.17:** Interprétation de l'effet de la fréquence de cyclage sur la vitesse et le mode de propagation des fissures.



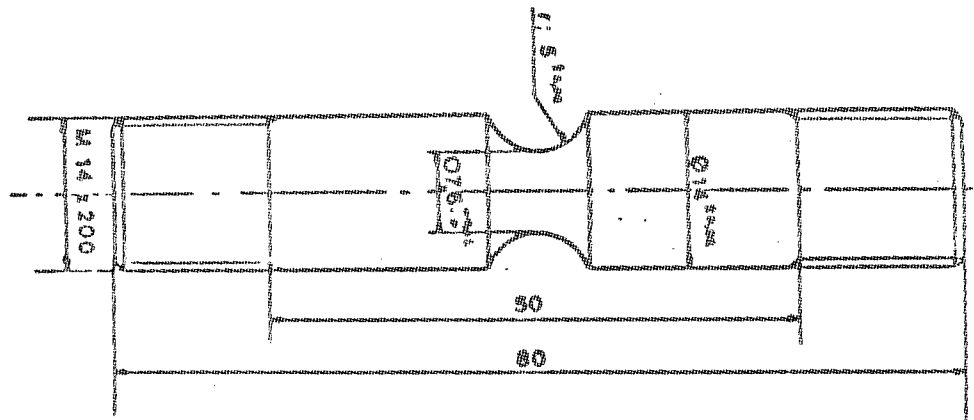
éprouvettes. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, le caractère fortement hétérogène de la déformation en fluage induit une forte propension à la propagation rapide des fissures amorçées en surface suivant un chemin intergranulaire. Dans ce cas, il est alors difficile de trancher entre endommagement mécanique des joints de grains dû aux mécanismes de fluage et endommagement dû à la propagation de fissures en oxydation sous contrainte.

Ainsi, dans la mesure où l'on ne dispose pas d'installation de fluage sous vide, il est très intéressant de travailler sur des éprouvettes à évidement circulaire du type de celle présentée sur la figure II.18.a., puisque, outre les effets de renforcement dûs à la triaxialité des contraintes, les éprouvettes fluent par le coeur alors que les bords d'entaille sont peu sollicités. On peut donc s'affranchir des effets de l'environnement et déterminer des caractéristiques mécaniques intrinsèques au matériau comme, par exemple, la loi d'endommagement en fluage.

Sur la figure II.18.b. nous présentons un faciès de la rupture d'éprouvette entaillé qui a péri par le coeur. Par rapport à des essais effectués sur éprouvette lisse pour la même contrainte nominale, le temps à rupture de l'éprouvette présenté à la fig.II.18.b. est multiplié par un facteur 10. Cette modification de la durée de vie est, entr'autre chose, imputable à l'absence d'effet d'environnement et au renforcement dû à l'entaille de section circulaire à grand rayon (5 mm).

### - 3 - Critères de résistance à l'oxydation sous contrainte

Les critères de résistance à l'oxydation couramment utilisés émanent d'essais macroscopiques (thermogravimétrie), d'observation et d'analyse de coupes transversales d'échantillons oxydés. Les premiers définissent une constante parabolique d'oxydation et dans certains cas un temps de retard à l'apparition du régime parabolique. Les analyses et les observations de coupe transversale permettent de définir la nature et la morphologie des oxydes qui se développent en surface du matériau. On définit donc à partir de ces données des critères de résistance à l'oxydation qui, en pratique, conduisent à fixer des teneurs en chrome qui assurent l'établissement d'une couche externe ou d'une sous couche d'oxyde de chrome à court ou moyen



Eprouvette type FLE 5

Echelle 1.5

FIGURE II.18a: Schéma d'une éprouvette de fluage faiblement entaillée.

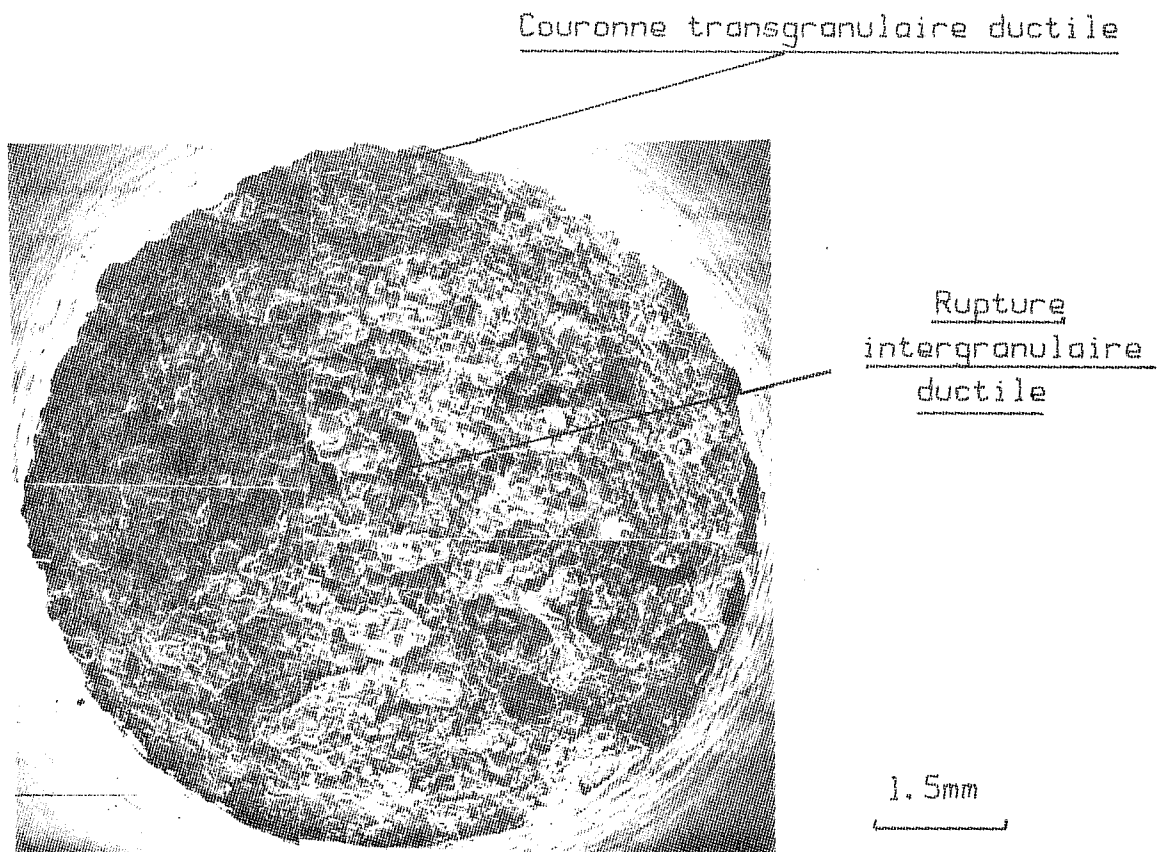
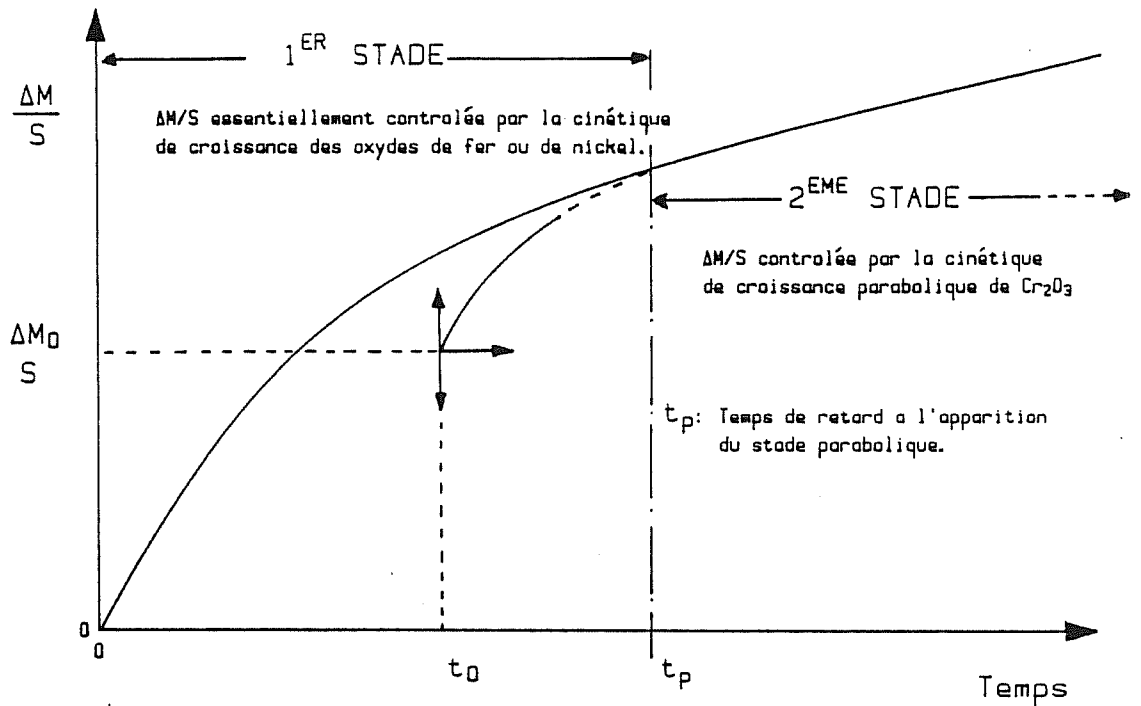


FIGURE II.18b: Faciès de rupture d'une éprouvette de type FLE 5 résultant d'un essai de fluage sous air, à 650 °C pour une nominale de 800MPa.

(on remarquera que l'éprouvette a péri par le coeur)





$T_p$  déterminé: — par l'exploitation des courbes de thermogravimétrie.

— par analyse de surfaces faiblement oxydées (AES, ESCA, SIMS)

$T_p \approx 0$  - bonne résistance à la fragilisation des joints de grains par l'oxygène.

$T_p > 0$  - Forte dépendance de la résistance à la fragilisation des joints de grains par l'oxygène vis à vis du caractère de la déformation -homogène ou hétérogène-.

$T_p \gg 0$  - Forte propension à subir des phénomènes d'oxydation intergranulaire impliquant un mauvais comportement du matériau en oxydation sous contrainte.

FIGURE II.19: Critère (simple) de résistance à la fragilisation des joints de grains par l'oxygène, aux températures moyennes (500 °C-800 °C).

terme. Ces critères sont valables dans le cadre de l'optimisation de la résistance à l'oxydation statique. Par contre, leur application est beaucoup plus discutable dans le cadre de l'oxydation sous contrainte. En effet, nous avons essayé de montrer tout au long de notre étude que l'élément essentiel dans les essais dynamiques de propagation de fissure est constitué par le premier stade d'oxydation. Nous proposons donc un critère simple de résistance à l'oxydation sous contrainte qui fait appel à la notion de retard à l'apparition du stade parabolique, brièvement résumée sur la figure II.19.. Pour l'étude du retard à l'apparition du stade parabolique, on peut utiliser les courbes de thermogravimétrie lorsque les prises en poids sont suffisamment importantes. Par contre, pour les couches d'oxyde minces, une étude plus systématique par des méthodes fines d'analyse de surface est préférable (AES - SIMS - ESCA).

Ainsi, dans la mesure où un matériau non écroui en surface se protège instantanément par une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , on peut raisonnablement penser que durant les essais mécaniques la situation vis-à-vis de l'oxydation ne peut pas se dégrader et conduire à une fragilisation du joint de grain par l'oxygène, comme c'est le cas dans l'INCO 718.

Toutefois, on se doit de pondérer ce critère de résistance à l'oxydation par des considérations d'épaisseur, d'adhérence et de plasticité des couches d'oxyde qui revêtent une importance considérable dans la propagation des fissures en fatigue.

Néanmoins, à partir d'un tel critère, il semble possible de comparer les aptitudes à la fragilisation par l'oxygène des différents superalliages base Nickel et par-là même d'inscrire ce critère dans le cahier des charges techniques qui conduit généralement au choix ou à l'élaboration de tel ou tel superalliage.

#### - 4 - Possibilité d'amélioration de la résistance à la fragilisation par l'oxygène de l'INCONEL 718.

L'objectif à atteindre peut être défini en terme de réduction du domaine d'existence du phénomène de fragilisation par l'oxygène de l'INCO 718. Ce domaine est schématisé dans un diagramme à trois dimensions

présenté sur la figure II.20.a.. Nous avançons plusieurs solutions, plus ou moins réalistes, sous-tendues par deux idées majeures, l'une étant de provoquer le plus tôt possible l'oxydation sélective du chrome en oxydation statique et l'autre de réduire le domaine des vitesses de déformation pour lequel la déformation a un caractère fortement hétérogène.

Une solution simple consisterait à augmenter la teneur en chrome de l'alliage, mais cette solution n'est pas très réaliste dans la mesure où l'on risque alors de précipiter des phases  $\delta$  de laves, et des phases  $\sigma$  ou  $\mu$  dans les plans denses de la matrice. Cette modification de composition aurait donc pour conséquences d'induire une fragilisation intrinsèque du matériau, associée à la présence des plaquettes de phases topologiquement compactes.

On peut également avancer l'idée d'une modification de la microstructure qui consisterait à augmenter la taille des précipités durcissants, en donnant la priorité au mécanisme de déformation par contournement des précipités suivant le modèle d'Orowan et en limitant autant que faire se peut l'abaissement des caractéristiques mécaniques classiques de l'alliage. Ce mécanisme de déformation permet en général d'homogénéiser la déformation.

Dans le même ordre d'idée, l'utilisation des alliages à morphologie compacte pourrait conduire non seulement à l'amélioration de la stabilité thermique de la microstructure mais également devrait conférer à l'alliage une meilleure aptitude à l'homogénéisation de la déformation. Ces microstructures, (fig. II.20.b.) mises au point par R. COZAR et A. PINEAU (2, 3) sont actuellement au stade de l'élaboration industrielle (métal IMPHY) sous forme de microcoulées.

On peut enfin penser à l'addition d'éléments comme le Bore ou le Zirconium qui, en faible teneur ( $< 0,005$  % en poids) semble améliorer considérablement la résistance à l'oxydation sous contrainte (27). Ces éléments sont connus pour leur propriétés d'activation des phénomènes de diffusion. Peut-être favoriseraient-ils l'apparition instantanée d'un processus d'oxydation sélective du chrome dans l'INCONEL 718 ?

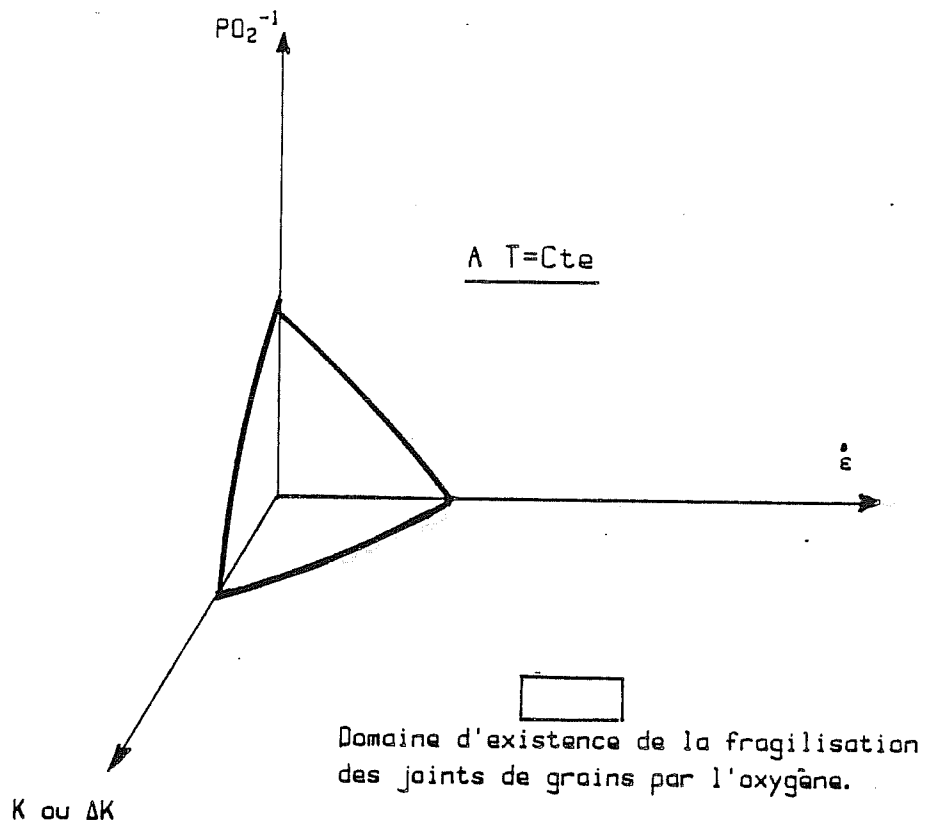
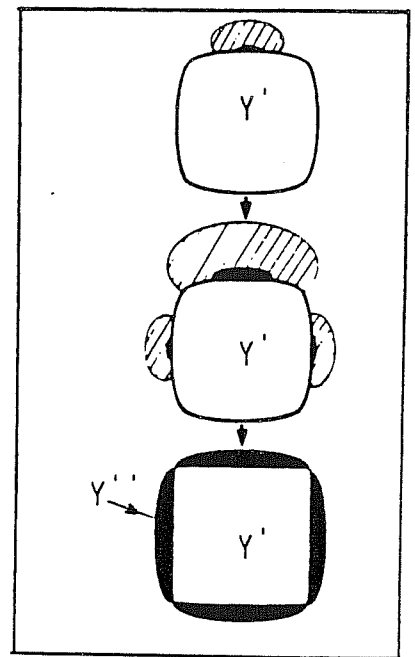


FIGURE II. 20a: Schéma définissant les différents paramètres à prendre en compte pour représenter la résistance à l'oxydation de l'INCO 718.



- A -



- B -

FIGURE II. 20b: A—Micrographie illustrant la morphologie compacte. (MET)

B—Schématisation de la formation de la morphologie compacte.

(d'après COZAR (3) )

- CONCLUSIONS GENERALES -

Tout au long de ce travail, nous avons essayé d'élucider le phénomène de fragilisation par l'oxygène d'un superalliage base Nickel, en étudiant un à un les différents paramètres impliqués dans ce phénomène complexe et en profitant des nombreux travaux déjà existants, concernant à la fois les mécanismes d'oxydation statique, les mécanismes relatifs à l'oxydation sous contrainte et enfin les mécanismes de déformation de cet alliage. Nous rappellerons les différentes conclusions auxquelles nous avons abouti en respectant, non pas l'ordre chronologique d'acquisition des résultats mais plutôt, un ordre constructif reflétant la méthodologie suivant laquelle il nous paraît préférable d'aborder les phénomènes d'oxydation sous contrainte.

Les phénomènes d'oxydation statique ont été abordés de deux façons différentes

× Une approche globale par l'intermédiaire de la thermogravimétrie nous a permis de montrer que le comportement vis-à-vis de l'oxydation, à 650°C, de l'INCO 718, s'apparente à celui d'alliages ternaires du type  $Ni_{45}Fe_{30}Cr_{25}$  dans la mesure où nous n'avons pas remarqué d'effet notable de la taille de grain de l'alliage sur la cinétique d'oxydation durant le premier stade de son oxydation de cet alliage. Par ailleurs, au vu des valeurs des constantes paraboliques d'oxydation que nous avons estimées, on peut dire que ce superalliage possède une bonne résistance à l'oxydation statique.

Compte-tenu de l'importance du premier stade de l'oxydation dans les phénomènes dynamiques de propagation des fissures, nous nous sommes intéressés au premier stade de l'oxydation. Ceci constitue notre deuxième approche des phénomènes d'oxydation statique.

Cette approche, réalisée par l'intermédiaire de la spectrométrie Auger, nous a permis de déterminer une pression partielle d'oxygène seuil ( $P_{O_2} = 10^{-4}T$ ) en-dessous de laquelle l'INCO 718 subit, dans le cas où l'état de surface est dépourvue de contraintes ou de déformation



résiduelles, un processus d'oxydation sélective du chrome conduisant à l'établissement d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dès les premiers instants de l'oxydation. Par contre pour les pressions d'oxygène supérieures à  $10^{-3}$  Torr, il se développe en surface de ce superalliage une couche d'oxyde de Nickel et de Fer. Parallèlement, nous avons également montré que lorsque la surface de ce superalliage est écaillée de façon homogène (par sablage à froid), l'oxydation sélective du chrome opère sur toute la gamme de pression d'oxygène étudiée ( $10^{-6}$  Torr  $< \text{PO}_2 < 760$  Torr) dès les premiers instants de l'oxydation.

En ce qui concerne les phénomènes d'oxydation interne, nous avons également montré qu'il n'affecte que les carbures de niobium ou de titane émergeant en surface des échantillons. Nous n'avons pas décelé d'oxydation intergranulaire à longue distance, c'est-à-dire supérieure à quelques microns, que ce soit par le biais d'essais de traction à  $650^\circ\text{C}$  sous ultravide sur des éprouvettes entaillées, pré-fissurées et pré-oxydées ou bien par le biais d'analyses X par dispersion d'énergie.

L'aspect dynamique associé aux essais d'oxydation sous contrainte a été approché par l'intermédiaire d'essais de tractions à chaud sous différentes atmosphères et pour différentes pressions.

Nous avons montré qu'il existe une transition de mode de rupture en traction, pour une pression partielle d'oxygène de  $10^{-3}$  Torr. Pour les pressions supérieures à  $10^{-3}$  Torr, une partie du faciès de rupture est intergranulaire fragile. Pour les pressions inférieures le faciès de rupture est transgranulaire ductile à cupules. Ce seuil de pression est indépendant de la vitesse de déformation, du moins dans le domaine des basses vitesses de déformation.

L'analyse des surfaces de rupture par spectrométrie Auger nous a permis d'établir une analogie entre la transition de mode de rupture et le processus d'oxydation de l'alliage. La rupture intergranulaire fragile étant associée à l'action conjointe d'un mode de déformation à caractère hétérogène et d'un processus d'oxydation qui correspond dans les premiers instants d'oxydation à la croissance d'oxydes de Fer et de Nickel aussi bien sur le grain qu'à l'aplomb des joints de grains.

L'analyse par spectrométrie Auger du faciès de rupture d'une éprouvette de fatigue nous a permis d'élaborer un modèle phénoménologique liant les modes de déformation et les modes d'oxydation. Lorsque les essais sont conduits sous air, la déformation homogène engendre dès les premiers instants, un processus d'oxydation sélective du chrome alors que la déformation hétérogène favorise l'existence d'un retard à l'apparition du stade parabolique d'oxydation responsable de la fragilisation des joints de grains.

Le mécanisme de fragilisation des joints de grains par l'oxygène est associé à une indentation du joint sur une longueur de l'ordre du micron, opérant durant les premiers instants de l'oxydation, et limitée dans le temps par la formation d'une sous-couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La formation de cette sous-couche s'apparente à un phénomène de passivation de l'alliage vis-à-vis des phénomènes d'oxydation intergranulaire.

Compte-tenu de ces résultats, nous avons pu expliquer, en grande partie, les effets de la fréquence de sollicitation en fatigue sur la vitesse de propagation des fissures ainsi que sur leurs modes de propagation. Nous avons également proposé un critère de résistance à l'oxydation sous contrainte prenant en compte les premiers instants d'oxydation qui apparaissent comme essentiels pour comprendre le comportement de l'INCONEL 718 en oxydation sous contrainte. Ce critère devrait permettre d'estimer la sensibilité d'autres superalliages base-Nickel vis-à-vis des phénomènes de fragilisation de joints de grains.

Nous pouvons également ajouter que le dispositif expérimental que nous avons développé, ainsi que la méthodologie d'étude qui y est attachée, ont été utilisés dans le cadre de diverses études relatives aux alliages d'aluminium élaborés par métallurgie des poudres (74, 75) ou aux phénomènes de diffusion de l'hydrogène dans le Nickel (76).

L'enseignement majeur que l'on peut tirer de notre étude est le suivant :

Aux températures moyennes, l'utilisation de critères de résistance à l'oxydation statique, basés sur des mesures de constante parabolique d'oxydation ou d'aptitude à l'écaillage des couches d'oxydes,

est inadaptée au cas des alliages intervenant dans des structures mécaniques soumises à la fois à des efforts mécaniques et à la corrosion. Dans ce type de situation il est impératif d'effectuer une approche à plus petite échelle, c'est-à-dire celle liée aux différentes méthodes d'analyse de surface et d'interface et d'intégrer dans cette approche les aspects liés à la synergie entre mécanismes de déformation du métal et mécanismes d'oxydation.

Cette conclusion ouvre considérablement le champ des perspectives d'amélioration de la résistance à l'oxydation sous contrainte des superalliages.

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1 - D.F. PAULONIS, J.M. OBLAK, D.S. DUVALL, TRANS. ASM 62 (1969), p. 611
- 2 - R. COZAR, A. PINEAU, Met. Trans. (1973), vol 4, p.47-59
- 3 - R. COZAR - Thèse docteur - ingénieur - Univ. Nancy 1 - 1973  
N° ordre : AO-8520
- 4 - C.S. GIGGINS F.S., PETIT, Trans. Met. Soc. of AIME vol 245,  
(Déc. 1969), P.2495
- 5 - H.V. ATKINSON Oxid - Met, vol 24 Nos 3/4, (1985) pp.177-197
- 6 - P. MOULIN, F. ARMANET, G.BERANGER, P. LACOMBE Mem. Sci. Rev. Met.,  
(Mars 1977), p.143
- 7 - J.C. PIVIN, C. ROQUES-CARMES, P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE,  
Mem. Scient - Rev - Metall, (Nov 78), p 63a
- 8 - F ARMANET, G. BERANGER, D. DAVID, Metal. Corr. 8th Int. Cong. Metal.  
Corr. (6-11 sept. 1981), pp.735-753
- 9 - D.P. WHITTLE, D.J. EVANS, D.B. SCULLY, G.C. WOOD, Acta. Met., vol.15,  
(Sept 1967), pp.1421-1430
- 10 - P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, Acta. Met., vol. 27, (1979),  
pp.1431-1443
- 11 - H NAGAI, M. OKABAYASHI, H. MITANI, Trans. JIM, vol. 21, (1980),  
pp.341-348



- 12 - A. ATKINSON, R.I. TAYLOR, P.D. GOODE, *Oxid. Met.*, vol. 13, N°6, (1979), pp.519-543
- 13 - P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, *Acta. Met*, Vol 28, (1980), pp.745-756
- 14 - F. ARMANET, Thèse docteur 3ème cycle, UTC, Dec. 1976
- 15 - A.S. SHEVCHENKO, R.A. LYUTIKOV, R.A. ANDRIEVSKII, V.A. TEREKHOVA, *Sov. Powder Met. - Met. Ceram.* (Janv. 1980), pp.64-69
- 16 - R.F. VOITOVICH, E.I. GOLOVKO, *Sov. Powder Met. - Met. Ceram.* n°3, (Mars 1978) - pp.55-61
- 17 - R.H. BRICKNELL, D.A. WOODFORD, *Met. Trans.A.*, vol. 12 A, (Mars 1981), pp.425-432
- 18 - R.H. BRICKNELL, D.A. WOODFORD, *Acta. Met.*, vol. 30, (1982), pp.257-264
- 19 - R.H. BRICKNELL, D.A. WOODFORD, *Met. Trans.A.*, vol. 12A, (1981), pp.1467-1475
- 20 - R.H. BRICKNELL, D.A. WOODFORD, *Met. Science*, vol. 18, (1984), pp.265-271
- 21 - J.P. PEDRON, A. PINEAU, *Mém. Scient. Rev. Met.*, (Déc. 1983), pp.665-674
- 22 - K.R. BAIN, P.H.D., (Sept. 1983), M.I.T.
- 23 - R.H. BRICKNELL. et Al, *Met. Trans.A.* - vol 13A, (1982), pp.1223-1232
- 24 - F. REZAI-ARIA, Thèse Docteur es Sciences physiques, Univer. Paris Sud, (Mars 1986)
- 25 - B.F. DYSON, *Acta Met.*, vol. 30, (1982), pp.1639-1646



- 26 - R. RAJ, Acta Met., vol. 30, (1982), pp.1259-1268
- 27 - S. FLOREEN, J.M. DAVIDSON Met. Trans.A., Vol. 14A, (1983), pp.895-901
- 28 - M. GUTTMANN, Métaux Corrosion Industrie (Nov. 1977), n° 627 (1983), pp.35-56
- 29 - G.C. ALLEN, R.K. WILD, Can J. Spectrosc., Vol. 28, n° 2, (1983), pp.35-36,
- 30 - C. LEA, Met. Science, vol. 17, (Août 1983), p.357
- 31 - J.E. HOUSTON, R.L. PARK, Rev. Scient. Inst., vol. 43, N°10 (1972) pp.1437-1443
- 32 - K. ISHIGURO, T. HOMMA, J. Japan. Inst. Metals, vol. 45, N°4 (1981), pp.360-367
- 33 - E.N. SICKAFUS, D.M. HOLLOWAY, Surf. Science 51 (1975) pp. 131-139
- 34 - R. RIWAN, Le vide les couches minces, N° spécial-Mars (1979) Spectrométrie Auger, (19-23 Mars 1979 les ARCS), pp.199-219
- 35 - C.S. GIGGINS, F.S. PETTIT, Trans. Met. Soc. AIME, vol. 245, (Déc. 1969), pp. 2509-2514
- 36 - A. DIBOINE, Thèse docteur Ingénieur ENSMP (Janv. 1986)
- 37 - R.A. RAPP, Corrosion, (Déc. 1965), pp. 382-401
- 38 - J. PHILIBERT, Diffusion et Transport de Matière dans les Solides Edition de Physique 1985
- 39 - J.L. STRUDEL, Colloque INSTN, (Juillet 1977)
- 40 - D.P. POPE, S.S. EZZ, Int. Met. Rev., vol. 29, n°3, (1984), pp.136-167





- 41 - J. CASTAGNE, A. PINEAU, M. SINDZINGRE, C.R.S.A. Paris 263 C (1966), p.1465
- 42 - D. RAYNOR, J. SILLOCK, Metal Science J, (Juillet 1970), 4, pp.121-130
- 43 - R.J. TAUNT, B. RALPH, Phil. Mag. (Dec. 1974), 30, (6), pp.1379-1394
- 44 - B.H. KEAR, A.F. GIAMET, G.R. LEVERANT, J.M. OBLACK, Scripta. Met., 3, (1969), p.455
- 45 - J.P. HIRTH, J. Appl. Phys, 32, (1961), p.700
- 46 - A. GUIMIER, Thèse Doct. es Science, Univ. Nancy I, (1972), N° ordre : A.O. 7160
- 47 - J. OBLAK, D. DUVALL, D. PAULONIS, Met. Sci. Eng., 13, (1974), p.51
- 48 - J. OBLAK, D. PAULONIS, D. DUVALL, Met. Trans., 5, (1974), p.143
- 49 - I. KIRMAN, H. WARRINGTON, Met. Trans., vol. 1, (1970), pp. 2667
- 50 - D. FOURNIER, Thèse doctorat d'état, Univ. Poitiers (1977), N° ordre : 260
- 51 - M. CLAVEL, Thèse doctorat d'état, Univ. Poitier (1980), N° ordre : 324
- 52 - M.C. PANDLEY, D.M.R. TAPLIN, A.K. MUKERJEE, Met. Trans.A., vol. 15A, (Sept 84) pp. 1763-1767
- 53 - J. CHARPIGNY, Thèse docteur Ingénieur ENSMP (Nov. 1981)
- 54 - A. DIBOINE, A. PINEAU, à publier dans Fat and Fract of Eng Mat and Struct, (1986) ou (1987) 55 - J.L. YVEN, P. ROY, W.D. NIX, Met. 55 -



- 55 - J.L. YVEN, P. ROY, W.D. NIX, Met. Trans.A, vol. 15A (Sept 1984), pp.1769-1775
- 56 - R.O. RITCHIE dans "Advances in Fracture research 84", Proceed - ICF6, New Dehli, Inde, 4-10 Dec 1984, ed. SR Valluri et col, Pergamon Press, vol. I, pp.235-260
- 57 - M. REGER, Thèse docteur Ingénieur ENSMP (1984)
- 58 - J.C. VAN DUYSEN Communication privée EDF
- 59 - Rapport EDF, J.C. VAN DUYSEN, (diffusion restreinte) HT/PV D 619 MAT/T 41
- 60 - R.N. STAEHLE, Fundamental Aspects of stress corrosion Cracking, (Proc. of Conf. OHIO State University), (1969)
- 61 - M.L. SESSIONS, C.J. MC MAHON (J.R.), J.L. WALKER, Mat. Science Eng. 27 (1977), pp.17-24
- 62 - K. SADANANDA, P. SHAHINIAN, Mat. Science Eng., 43 (1980) pp.159-168
- 63 - H.H. SMITH, D.J. MICHEL, Met. Trans. A, vol. 17 A (Fev. 1986) pp.370-374
- 64 - S. FLOREEN, R.H. KANE, Met. Trans. A, vol. 10 A (Nov. 1979), pp.1745-1751
- 65 - S. FLOREEN, C.J. WHITE, Met. Trans. A, vol. 12 A, (Nov. 1981), pp.1973-1979
- 66 - J. DUPLESSIS, E. ANDRIEU, Rapport Interne, (1984)
- 67 - F. REITER, J. CAMPOSILVAN, VACUUM, vol. 32, n°5, (1982), pp.227-232
- 68 - M. CLAVEL, A. PINEAU, Scripta Met., vol. 16, (1982), pp. 361-364 69 -



- 69 - R.L. STEGMAN, P. SHAHINIAN, M.R. ACHTER, Trans. Met. Soc. AIME vol. 245, (Aout 1969), pp. 1759-1762 70 - H.H. SMITH, P. SHAHINIAN,
- 70 - H.H. SMITH, P. SHAHINIAN, M.R. ACHTER, Trans. Met. Soc. AIME, vol. 245 (Mai 1969), pp.947-953
- 71 - E. ANDRIEU, J.P. HENON, Publication dans Mat. Sci. Eng. (1987), Colloque International sur la corrosion à haute température, Marseille (12 - 17 Juillet 1986)
- 72 - R.J. HUSSEY, G.I. SPROULE, D. CAPLAN, M.J. CRAHAM, Oxid. Met. vol. 11, n° 2, (1977), pp.65-78
- 73 - S. FLOREEN, R. RAJ, Environmental effects in Ni-based-alloys, dans Flow and Fracture at elevated temperatures, édité par Rishi RAJ, American Society for Metals, Metals Park OHIO 44073
- 74 - J. C. LE FLOUR, E. ANDRIEU, Y. BIENVENU, 6ème Cong. Int. Progrés dans les Méthodes d'investigations des métaux et nouveaux matériaux, (19-20 Nov. 1986), St-Etienne
- 75 - J.C. LE FLOUR, E. ANDRIEU, Y. BIENVENU, Horizons of Pow. Met., (1986), ed. Verlag Schmid - GMBH Freiburg/Germany
- 76 - J. DU PLESSIS, E. ANDRIEU, J.P. HENON, Scripta. Met., vol. 20, (1986) pp.163-166
- 77 - J.N. VINCENT, Thèse de doctorat es. Science Physique, Univ. Paris-Sud (Orsay), (1986), N° ordre : 3121



## ANNEXE 1

Le dispositif expérimental présenté sur la figure A1 est composé de 3 modules.

- 1 - Un ensemble de pompage associant une pompe turbomoléculaire et une pompe ionique. La souplesse d'utilisation de la pompe turbomoléculaire (amorçage à la pression atmosphérique) ainsi que son efficacité permettent d'atteindre en quelques minutes des conditions de vide proche de  $10^{-7}$  Torr.

Le pompage des espèces chimiques les plus légères est assuré par la pompe ionique.

Malgré l'association des deux pompes, le vide limite sans étuvage de l'installation ne dépasse pas  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr. Pour atteindre un vide limite de  $10^{-10}$  Torr on doit impérativement étuver la totalité de l'installation pendant 8 à 12 heures à une température comprise entre  $300^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ .

- 2 - Un ensemble de mesure de pression et d'analyse de gaz composé comme suit :

- Pour les pressions comprises entre 1 Torr et  $10^{-3}$  Torr nous avons utilisé une jauge thermocouple.

- Pour les pressions comprises entre  $10^{-4}$  Torr et  $10^{-10}$  Torr l'utilisation d'une jauge Bayard-Alpert s'impose. Le type de jauge est couramment utilisé dans les installations où les conditions de vide extrême sont nécessaires.

- Un spectromètre de masse (BALZERS - QMG.511) qui permet à la fois de vérifier la qualité de l'étuvage (atténuation sensible de la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) et d'analyser, à tout moment, la composition chimique des gaz présents dans l'enceinte réactionnelle.

- 3 - Le dernier module comprend l'enceinte réactionnelle ainsi qu'un dispositif d'introduction des gaz.

Les échantillons sont chauffés par l'intermédiaire d'un four à lampe. Bien évidemment, l'enceinte réactionnelle doit alors être transparente à l'infrarouge. La géométrie du four impose le centrage



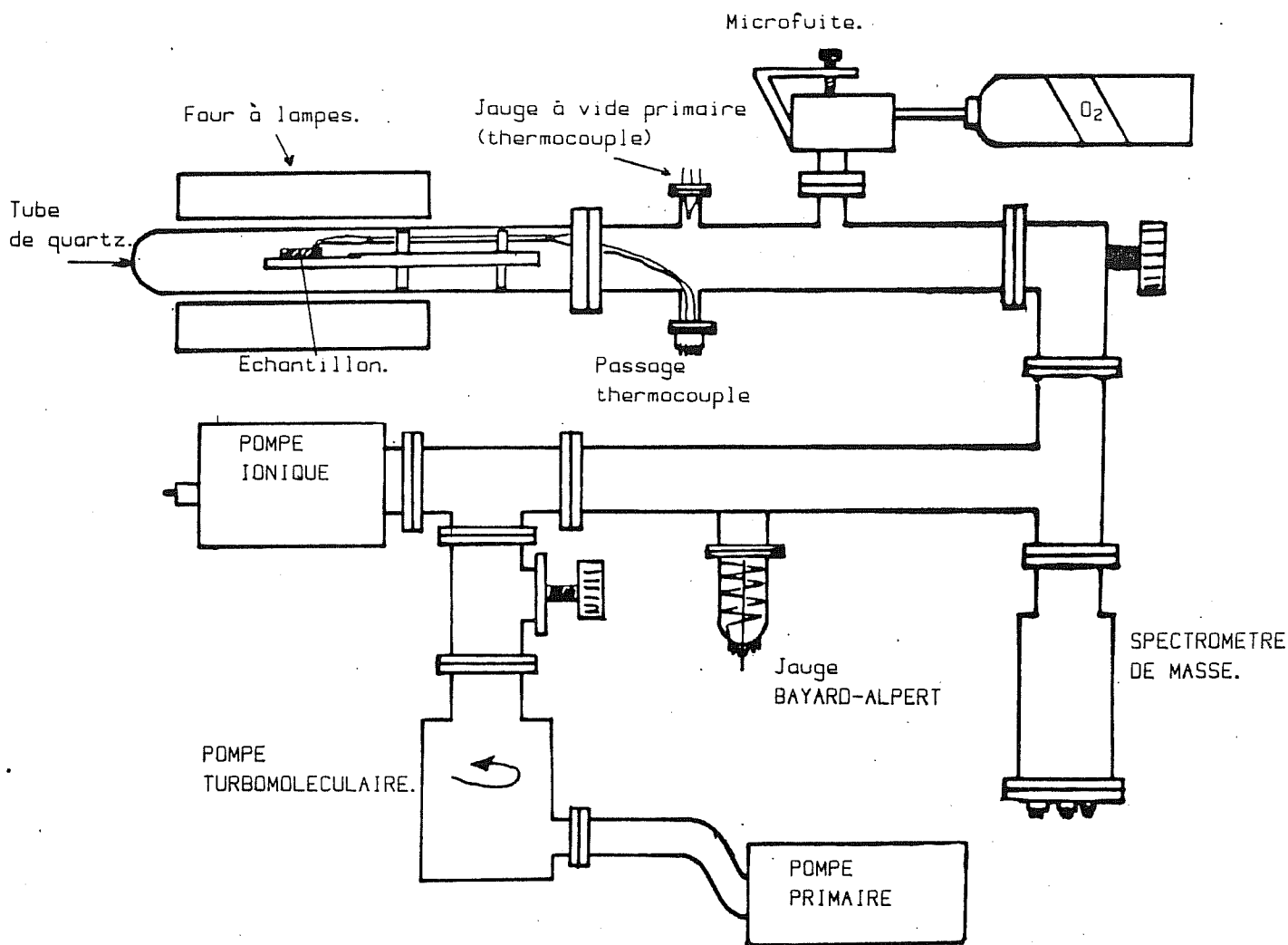


FIGURE A1: Dispositif expérimental permettant d'effectuer des essais d'oxydation sous faible pression d'oxygène.

de l'échantillon dans le doigt de gant en quartz. En effet, le four est constitué de deux lobes à section elliptique ayant un foyer commun. L'échantillon se trouve sur l'axe focal commun aux deux lobes. Deux lampes de 1200 watt occupent les deux autres axes focaux. Les avantages de ce type de four résident dans sa faible inertie thermique ainsi que dans la localisation du chauffage sur l'échantillon.

Ce module dispose enfin d'une vanne microfuite permettant d'introduire de très petites quantités de gaz. On peut par exemple fixer des pressions partielles d'oxygène de  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  Torr en utilisant le spectromètre de masse pour la mesure de pression (sensibilité maximum  $10^{-14}$  Torr).



## ANNEXE II

Dans la mesure ou un traitement de préoxydation sans charge sur une éprouvette de mécanique engendre effectivement un phénomène de fragilisation du joint de grain du métal, consécutif à un processus d'oxydation intergranulaire à longue distance, il semble alors tout à fait intéressant de mettre en oeuvre une installation permettant d'effectuer des essais de traction dans des conditions de vide extrême à l'intérieur d'une enceinte équipée d'un appareillage d'analyse et d'observation suffisamment performant. C'est l'idée qui a motivé l'installation d'une mini-machine de traction dans l'enceinte du spectromètre Auger.

Afin de limiter le coût de ce type d'expérience nous avons profité, dans la mesure du possible, du matériel existant.

Le cahier des charges techniques était le suivant :

- réaliser des essais de traction à haute température sur des éprouvettes entaillées, pré-fissurées et préoxydées.

- pouvoir tester plusieurs éprouvettes pour la même mise sous vide de l'installation.

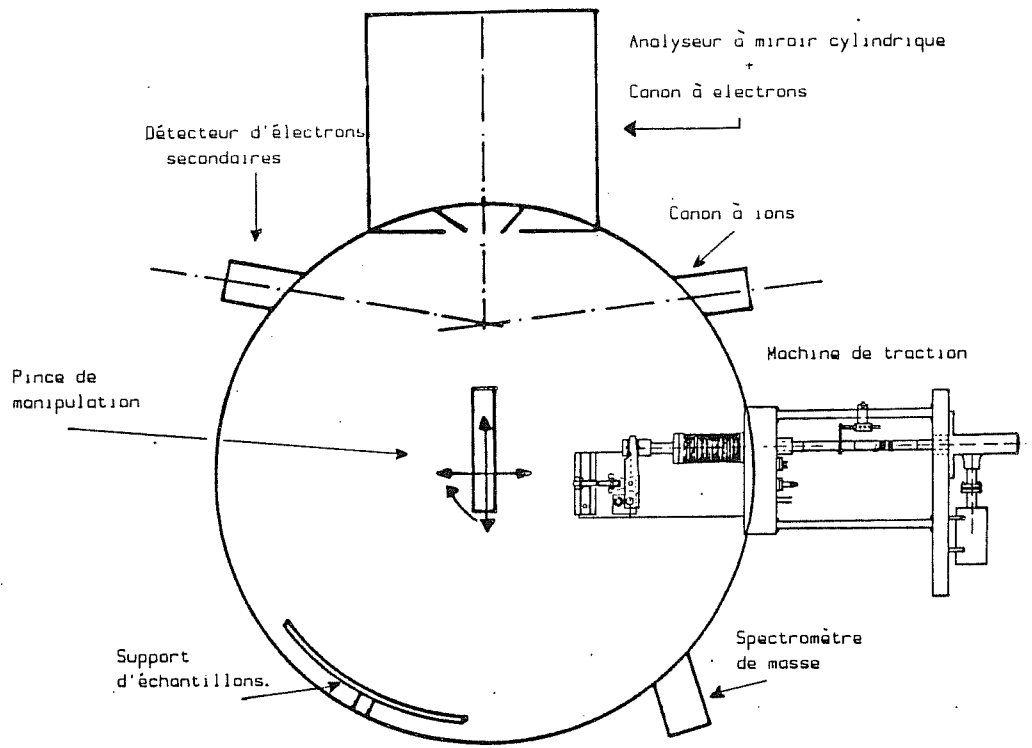
- pouvoir prélever les éprouvettes rompues à l'aide d'une pince de manipulation, et les présenter dans une position correcte au dispositif d'analyse.

- pouvoir analyser la composition chimique des gazs éventuellement libérés au moment de la rupture.

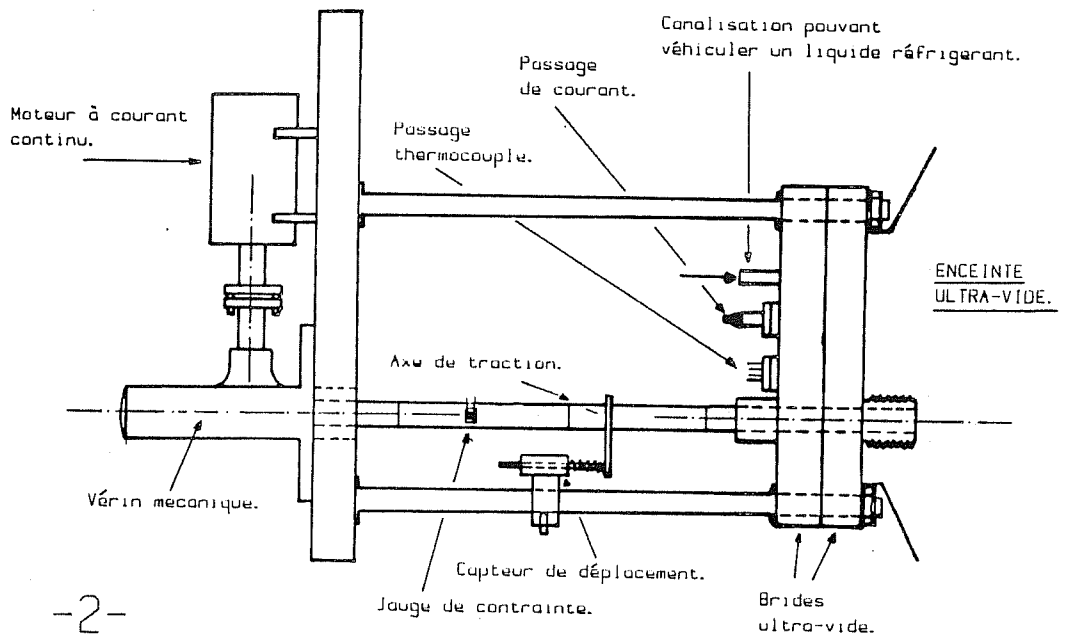
- limiter la pollution de l'enceinte.

Cette dernière recommandation a considérablement limité le choix des matériaux devant constituer la machine.

L'implantation de la machine sur l'enceinte du spectromètre Auger est brièvement schématisée sur la figure A2a.1. En ce qui concerne la machine de traction, nous avons profité d'une bride ultra-vide équipée d'un passage en translation, sur laquelle nous avons adapté un vérin mécanique. La vitesse de déplacement de la tige de vérin est directement liée à la vitesse de rotation d'un moteur à courant continu. La gamme des vitesses de traction réalisable s'étend de  $10^{-2}$  mm/mn à 20 mm/mn.



- 1 -



- 2 -

FIGURE A2 a: -1-Schéma d'ensemble de l'enceinte du spectromètre AUGER.

-2-Partie externe de la mini-machine de traction.

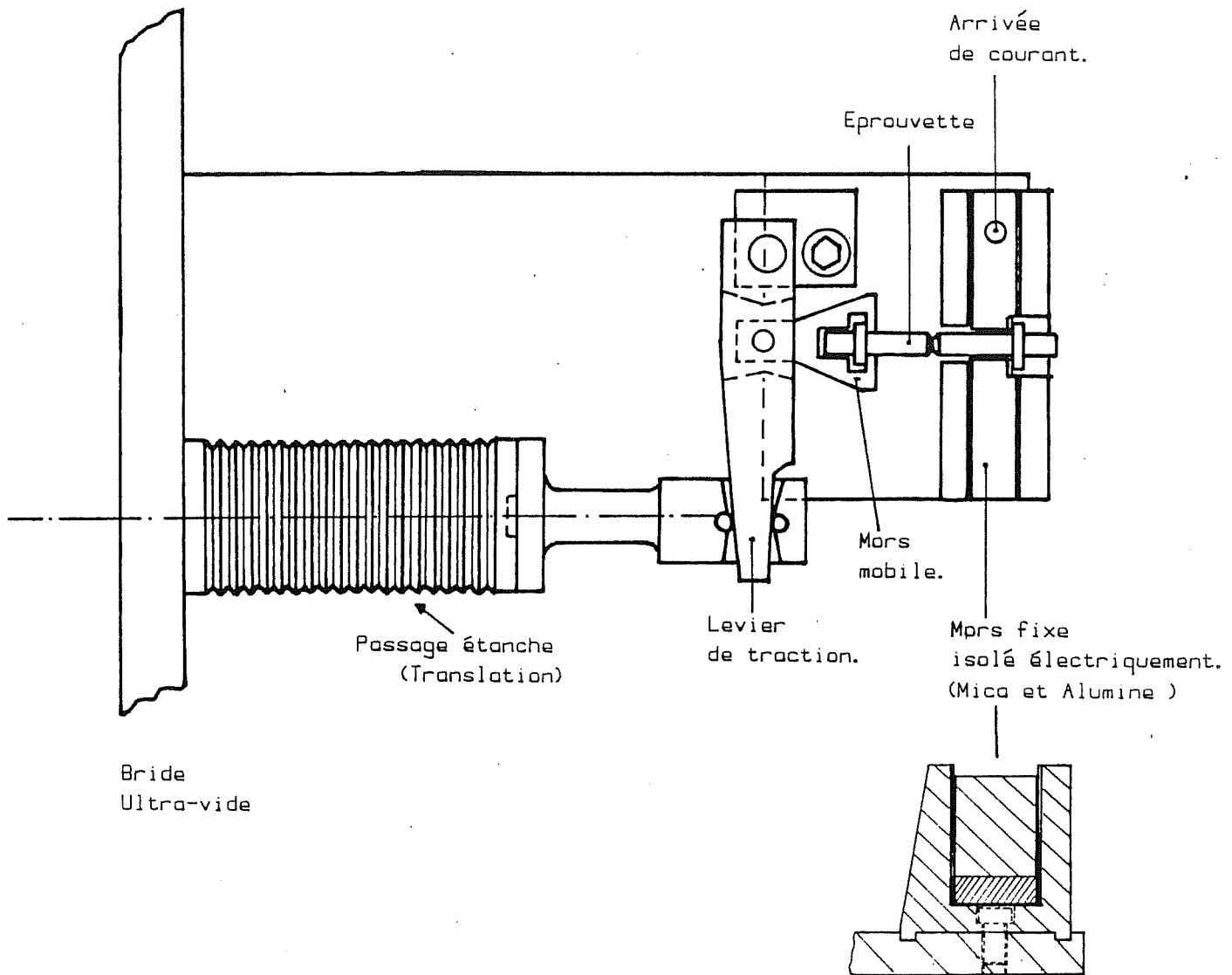


FIGURE A2 b: Partie interne de la mini-machine  
 de traction.

L'axe de traction est guidé en translation au niveau de la bride et instrumenté de façon à pouvoir enregistrer la charge appliquée à l'éprouvette ainsi que la vitesse de déplacement de la tige de vérin. La partie externe de la même machine de traction est présentée sur la figure A2a.2.

En ce qui concerne la partie de la machine incluse dans l'enceinte du spectromètre un schéma détaillé est présenté sur la figure A2b. L'Inconel 718 a été choisi pour réaliser la majorité des pièces soumises à des efforts mécaniques importants.

La partie la plus délicate de cette machine concerne le chauffage de l'éprouvette. Le choix d'un chauffage par effet joule impose l'isolation électrique d'un des deux mors. Nous avons obtenu une bonne isolation électrique du mors fixe grâce à l'utilisation de feuilles de mica et d'une plaque d'alumine préalablement dégazée.

Le problème du contact électrique entre les mors (matériau dur) et l'éprouvette (matériau dur) a été solutionné en intercalant entre la tête d'éprouvette et le mors, une entretoise de platine. De cette façon l'éprouvette ne chauffe efficacement qu'au niveau de l'entaille, c'est à dire à l'endroit où la section conductrice est minimale. A titre d'exemple, la température des têtes d'éprouvette ne dépasse pas 200°C en cours d'essai alors que l'entaille est à 650°C.

On peut également ajouter que l'ensemble des pièces mécaniques constituant la machine a été recouvert d'une fine pellicule d'or afin de minimiser le dégazage et la pollution des surfaces.

La capacité de cette machine est limitée à 1500 daN en tenant compte du bras de levier.

### ANNEXE III

Le schéma présenté sur la figure A3 résulte de l'adaptation de la mini-machine de traction décrite en annexe II sur les deux premiers modules de l'installation décrite en annexe I.

ce dispositif expérimental permet d'effectuer des essais de traction dans des atmosphères de composition chimique connue. Il permet en outre de suivre l'évolution chimique éventuelle de l'environnement utilisé, durant l'essai de traction.



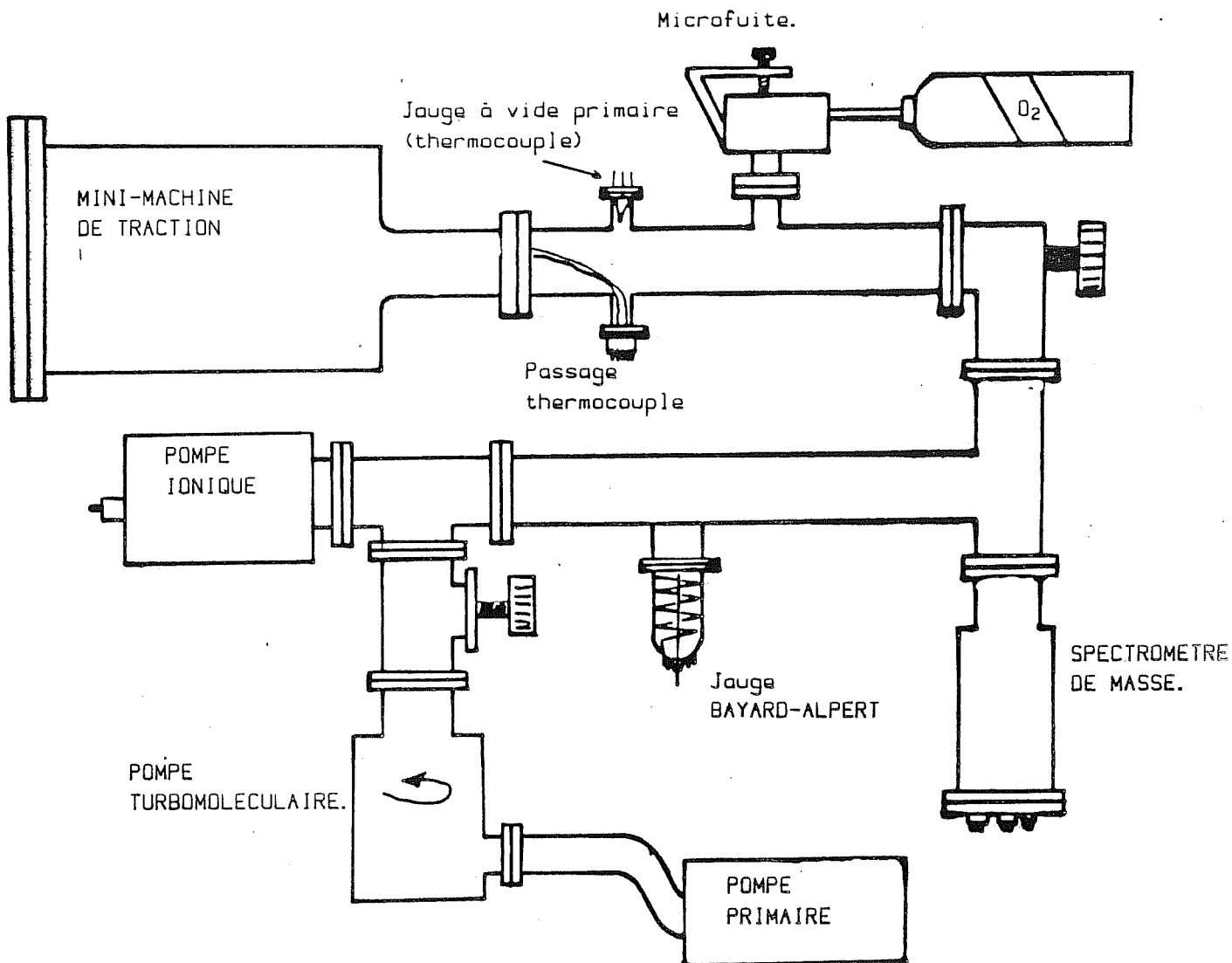


FIGURE A3: Dispositif expérimental permettant d'effectuer des essais de traction à chaud ou à froid sous atmosphère contrôlée.