

Ma profonde reconnaissance à Catherine Guerre et Jacques Chêne. Ils n'ont jamais cessé de m'impressionner par leur disponibilité, leur gentillesse, et leurs conseils éclairés. Ils ont constitué un pilier sur lequel je pouvais compter au quotidien.

Je tiens à remercier Régine Molins, mon directeur de thèse, pour son soutien scientifique, son pragmatisme et son dynamisme qui furent indispensables à la construction de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à Francois Vaillant et Ian de Curières, respectivement, à EDF et Areva, qui par leurs remarques judicieuses ont su alimenter la matière de cette thèse.

Je remercie vivement Gérard Moulin, d'avoir assuré la présidence du jury.

Je souhaite également témoigner ma reconnaissance à Éric Andrieu et Krzysztof Wolski pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions enrichissantes qui ont eut lieu lors de la soutenance.

Je voudrais témoigner mon immense gratitude à Pierre Combrade, Peter Scott et Gérard Santarini, pour m'avoir fait partager une partie de leur immense culture scientifique de la corrosion sous contrainte.

Je souhaite aussi remercier Cécile Richet et Olivier Raquet du CEA/Saclay, pour m'avoir accueilli respectivement au sein du SCCME et au LECA.

La diversité des techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse a nécessité l'aide de spécialistes. Je tiens à leur rendre hommage :

Pour les équipements sous pression : Pierre Vigier, Christophe Dufour, Frédéric Datcharry, Lionel Séjourné.

Pour les observations MEB et MEB-FEG : Daniel Besnard et Patrick Bonnaille.

Pour les analyses MET : Mohamed Sennour et Cécilie Duhamel.

Pour les analyses SIMS et Nano-SIMS : Claude Armand, Francois Jomard et Nathalie Vallé.

Pour les dosages d'hydrogène : Fanny Jambon.

Et finalement, pour leurs opinions et remarques qui ont, elles aussi, contribuées à l'édification de cette thèse, je remercie Loic Marchetti, Stéphane Perrin, Emmanuel Herms, Fabien Rouillard, Damien Féron, Clara Desgranges, Laure Martinelli, Christian Bataillon, Frantz Martin (Frizou), Alex Didot (Captain cavern), et Greg Odemer (Le millionnaire, Flash...).

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont »

Aristote

TABLE DES MATIÈRES

1.	INTRODUCTION	2
2.	CONTEXTE INDUSTRIEL	6
2.1.	Le Réacteur à Eau Pressurisée (REP)	6
2.2.	La corrosion sous contrainte de l'Alliage 600	8
3.	ÉTAT DE L'ART	12
3.1.	La corrosion généralisée des alliages de nickel en milieu REP	12
3.1.1.	Morphologie, structure et nature	12
3.1.2.	Influence des paramètres et cinétique	13
3.1.2.1.	Influence du milieu	13
3.1.2.2.	Influence du matériau	15
3.1.2.3.	Cinétique	17
3.1.3.	Mécanismes	17
3.2.	La corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu REP	18
3.2.1.	Étude paramétrique	19
3.2.1.1.	Influence du milieu	19
3.2.1.2.	Influence du matériau	22
3.2.1.3.	Influence de la mécanique	25
3.2.2.	Caractérisation des oxydes dans les fissures	26
3.2.3.	Mécanismes	27
3.2.3.1.	Dissolution anodique	28
3.2.3.2.	Oxydation interne	28
3.2.3.3.	Action de l'hydrogène	29
3.2.3.4.	Clivage induit par rupture de film d'oxyde	32
3.2.3.5.	Endommagement par déformation-fluage et glissement intergranulaire	32
3.2.3.6.	Modèle de Jones	33
3.2.3.7.	Fluage-injection de lacunes	34
3.3.	Analyse critique	35
3.3.1.	Revue des différents modèles	35
3.3.2.	Modèle d'oxydation interne	37
3.3.3.	Modèles basés sur l'action de l'hydrogène	39
3.3.4.	Modèles basés sur l'action des lacunes	40
3.4.	Conclusion	41
4.	MATÉRIAUX ET TECHNIQUES	44

4.1. Matériaux	44
4.1.1. Compositions	44
4.1.2. Forme des éprouvettes	46
4.1.2.1. Les éprouvettes de type « U-bend »	46
4.1.2.2. Les éprouvettes sous forme de plaquettes	46
4.1.3. Microstructures	48
4.1.3.1. Coulées utilisées sous forme de « U-bends »	48
4.1.3.2. Coulée et microstructures « Modèles » utilisées sous forme de plaquette	50
4.2. Déroulement des essais	54
4.2.1. Essai visant à caractériser la fissuration	54
4.2.1.1. Objectifs	54
4.2.1.2. Déroulement de l'essai dans la boucle POLLUX	54
4.2.1.3. Déroulement de l'essai avec les marqueurs isotopiques (D et 18O)	54
4.2.2. Essai visant à caractériser les pénétrations d'oxyde aux joints de grain en l'absence de contrainte appliquée	56
4.2.2.1. Objectifs	56
4.2.2.2. Déroulement de l'essai	57
4.3. Techniques de caractérisation	58
4.3.1. Microscopie	58
4.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
4.3.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	58
4.3.2. Dosage de l'hydrogène	60
4.3.3. Spectrométrie de masse	60
4.3.3.1. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	60
4.3.3.2. Nano-SIMS	62
4.4. Bilan	63
5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	66
5.1. Résultats des essais réalisés sur les éprouvettes de type « U-bend »	66
5.1.1. Observations MEB	67
5.1.2. Dosage d'hydrogène	68
5.1.3. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène	69
5.1.3.1. Méthode de Whipple Le Claire	69
5.1.3.2. Résultats	71
5.1.4. Cartographie SIMS inverse	74
5.1.5. Cartographie Nano-SIMS	79
5.1.5.1. Zones d'analyse	79
5.1.5.2. Résultats pour les isotopes de l'hydrogène	81
5.1.5.3. Résultats pour les isotopes de l'oxygène	84
5.1.5.4. Bilan des cartographies Nano-SIMS	87
5.1.6. Caractérisations des fissures par Microscopie Électronique en Transmission	87
5.1.6.1. Introduction	87
5.1.6.2. Caractérisation de la fissuration	87
5.1.6.3. Effet de la précipitation intergranulaire	104
5.1.6.4. Conclusions des analyses MET	110

5.2. Synthèse et discussion des résultats des essais réalisés sur les éprouvettes de type « U-bend »	112
5.3. Résultats des essais réalisés sur les plaquettes aux microstructures « modèles »	115
5.3.1. Dosage d'hydrogène	115
5.3.2. MEB	116
5.3.2.1. Caractérisation de l'oxyde de surface	116
5.3.2.2. Caractérisation des oxydes aux joints de grain	123
5.3.2.3. Bilan des caractérisations MEB	129
5.3.3. Nano-SIMS	129
5.3.3.1. Microstructure SA	130
5.3.3.2. Microstructure SA laminée	133
5.3.3.3. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire	136
5.3.3.4. Bilan des caractérisations Nano-SIMS	139
5.3.4. MET	140
5.3.4.1. Microstructure SA	140
5.3.4.2. Microstructure SA laminée	149
5.3.4.3. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire	151
5.3.4.4. Bilan des caractérisations MET	156
5.4. Synthèse et discussion des résultats des essais réalisés sur les plaquettes aux microstructures « modèles »	158
5.4.1. Dosage d'hydrogène	158
5.4.2. Oxydes de surface	158
5.4.3. Pénétrations d'oxyde intergranulaire	159
5.4.4. Transport de l'oxygène et de l'hydrogène	159
6. DISCUSSION	162
6.1. Domaines de stabilité thermodynamique des oxydes	162
6.1.1. Hypothèses	162
6.1.2. Calculs	163
6.1.3. Bilan	169
6.2. Discussion finale	170
6.2.1. Stabilité thermodynamique des oxydes et mode de croissance	170
6.2.2. Nature continue/discontinue de la fissuration	171
6.2.3. Rôle de la déformation	174
6.2.3.1. Propagation	174
6.2.3.2. Amorçage	174
6.2.4. Rôle des carbures de chrome	176
6.2.5. Rôle de l'hydrogène	177
6.2.6. Proposition d'un modèle	177
6.2.6.1. Propagation	177
6.2.6.2. Amorçage	178
6.2.7. Cinétique et étape limitante du modèle	179
7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	184

Introduction

1. INTRODUCTION

A l'heure du développement durable, de l'épuisement des réserves de pétrole, du réchauffement climatique planétaire, de l'émergence des pays en voie de développement, l'énergie constitue probablement, à elle seule, le plus important challenge de ce nouveau siècle. Comme l'illustre la figure 1.1 la consommation totale d'énergie ne cesse de croître. Elle devra donc être la plus abondante et la plus propre possible. Dans ce contexte, l'énergie nucléaire présente les avantages d'être très productive et de ne pas émettre de gaz à effet de serre.

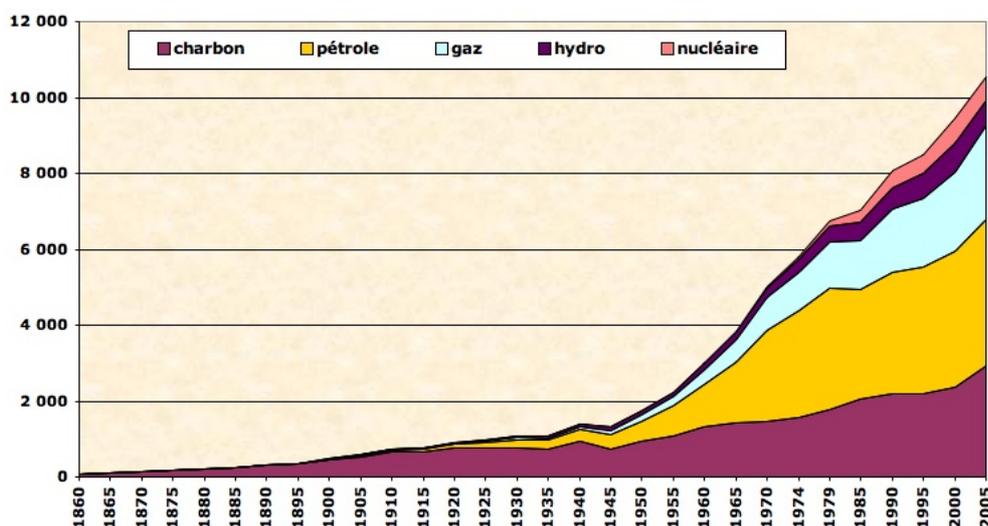


Figure 1.1 : Évolution de la consommation totale d'énergie commerciale (c'est à dire hors bois, dont une large part échappe aux circuits commerciaux), depuis 1860, en millions de tonnes équivalent pétrole (une tonne équivalent pétrole = 11600 kWh) [SCH77].

L'originalité de la France tient à la forte proportion d'énergie électrique d'origine nucléaire qui s'élève à 84%. En effet, elle s'est dotée au cours des 40 dernières années, d'un parc nucléaire conséquent, et d'un important savoir faire dans le domaine. Le CEA, AREVA, et EDF sont les trois principaux acteurs de cette réussite.

Cette étude se place dans le contexte de l'augmentation des rendements économiques et de la durée de vie des installations électronucléaires existantes.

La corrosion sous contrainte est une forme de corrosion localisée qui entraîne la ruine prématurée des composants et affecte quasiment toutes les branches de l'industrie lourde. L'industrie de production d'énergie électronucléaire n'échappe malheureusement pas à cette forme de corrosion. La sensibilité connue de certains matériaux à la CSC implique un programme de surveillance et, parfois des arrêts d'exploitations supplémentaires. Il en résulte, en plus du coût de remplacement des pièces détériorées, un coût d'arrêt d'exploitation qui avoisine 0,5 millions d'euros par jour. L'optimisation des arrêts d'exploitation passe par une meilleure compréhension de ce phénomène.

La Corrosion Sous Contrainte se manifeste par une fissuration des composants et résulte de l'action synergique sur un matériau d'un milieu corrosif et d'une contrainte ou d'une déformation imposée (figure 1.2).

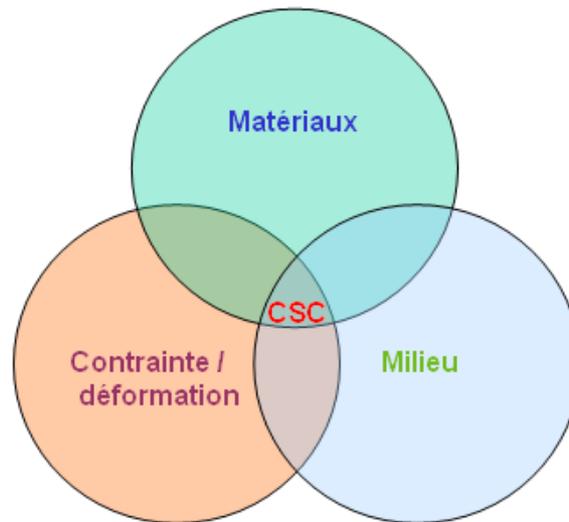


Figure 1.2 : Diagramme de Venn de la Corrosion Sous Contrainte

Dans le cas présent, le matériau concerné est l'Alliage 600. C'est un alliage de nickel contenant 15% de chrome qui équipe ou a équipé de nombreux composants de centrales. Le milieu est le fluide au contact du cœur du réacteur appelé milieu primaire. Le retour d'expérience a montré l'apparition de fissures de corrosion sous contrainte sur ces composants au contact du milieu primaire.

La dégradation prématurée des installations par ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études depuis sa découverte par Coriou en 1959 [COR59]. Un traitement thermique initialement élaboré pour détentionner le matériau, à 700°C pendant 16 h a permis d'améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte [DAR03], puis plus récemment l'utilisation d'un alliage avec une teneur plus forte en chrome, l'Alliage 690, a montré une forte résistance à la CSC. Malgré l'intense effort mené, et les solutions trouvées, les mécanismes à l'origine de cette fissuration restent encore mal compris.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de cette fissuration par CSC.

Une présentation plus complète du contexte industriel fait l'objet du chapitre 2. Ensuite un point sur l'état de l'art est proposé dans le chapitre 3, à savoir une compilation des principaux résultats obtenus dans le cadre de la corrosion généralisée des alliages de nickel en milieu primaire et la corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire. Cette partie permet de justifier la démarche adoptée. Le chapitre 4 détaille les diverses techniques de caractérisation utilisées et les matériaux testés. Ensuite le chapitre 5 présente les résultats obtenus pour deux types d'essai en milieu primaire. Le chapitre 6 est consacré à la discussion des résultats expérimentaux confrontés aux domaines de stabilité thermodynamique des oxydes rencontrés puis à la proposition d'un modèle de fissuration par CSC pour l'Alliage 600 en milieu primaire. Finalement le chapitre 7 constitue la conclusion et les perspectives de ce travail.

Contexte industriel

2. CONTEXTE INDUSTRIEL

La plupart des réacteurs construits en France sont des réacteurs à eau pressurisée.

2.1. Le Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Les centrales thermonucléaires sont composées d'une unité génératrice de vapeur et d'une unité destinée à la production d'électricité à partir de cette vapeur (figure 2.1).

Une centrale thermonucléaire à réacteur à eau pressurisée tire son nom du fait que l'eau du circuit primaire est maintenue à l'état liquide grâce à un pressuriseur. L'unité génératrice de vapeur est composée de trois circuits : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement/condensation.

Dans le réacteur, la réaction de fission nucléaire libère de l'énergie que l'eau récupère sous forme de chaleur. L'eau du circuit primaire circule à l'aide d'une pompe et pénètre dans un générateur de vapeur. Le générateur de vapeur est l'échangeur de chaleur qui a deux fonctions : transférer la chaleur de l'eau du circuit primaire à l'eau du circuit secondaire pour former de la vapeur et isoler physiquement le circuit primaire en contact avec des éléments radioactifs du circuit secondaire, il constitue donc une barrière de confinement.

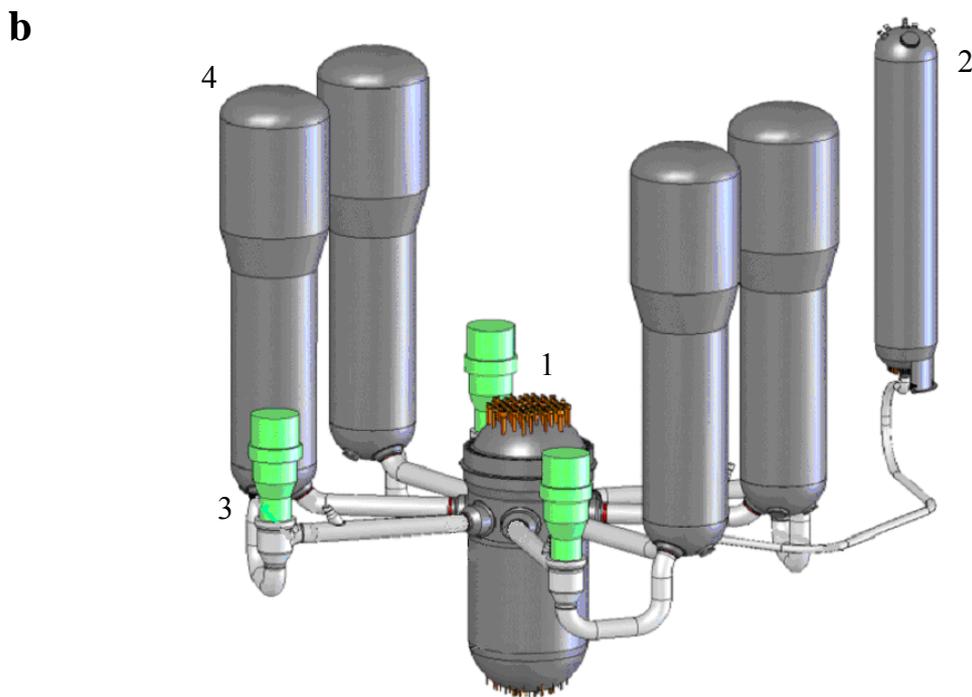
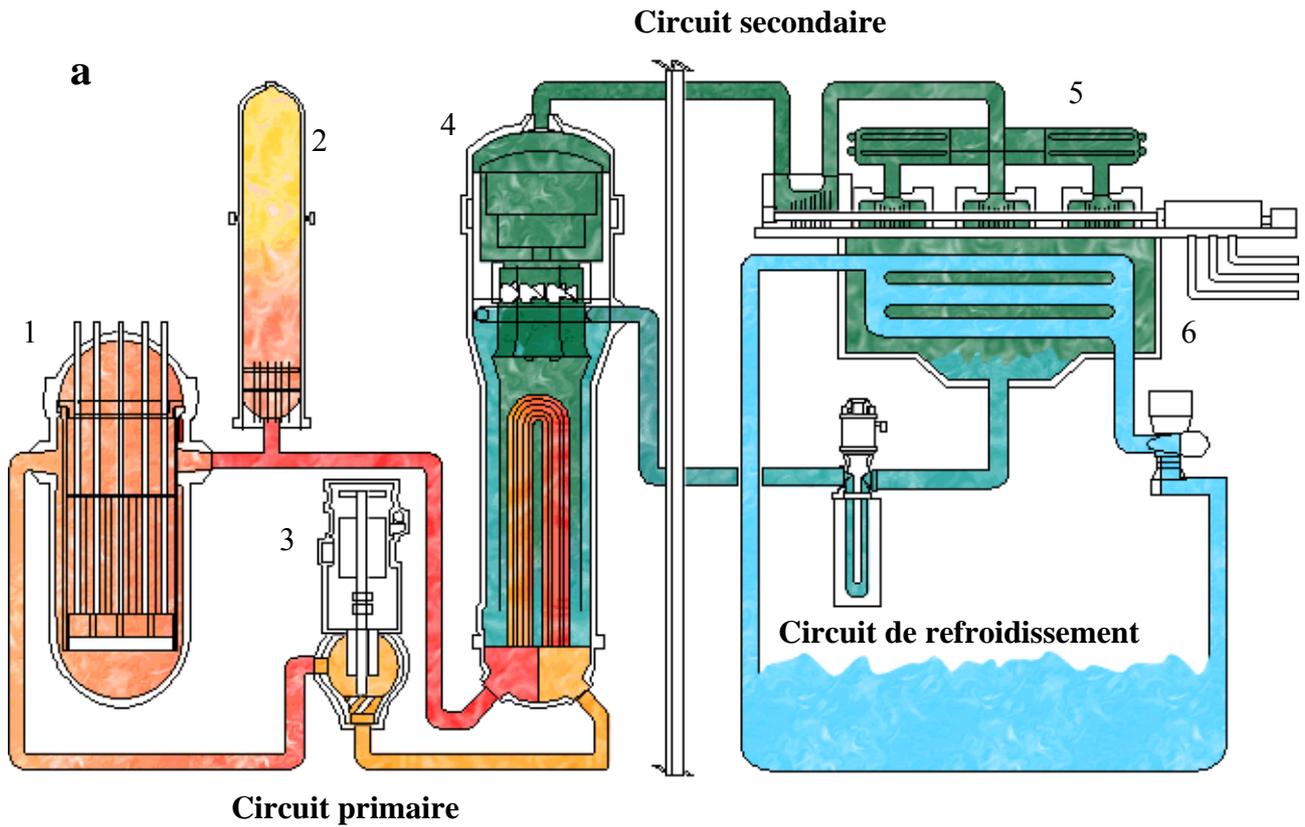


Figure 2.1: (a) Vue en coupe des trois circuits d'un réacteur de centrale nucléaire ;
 (b) vue en perspective du circuit primaire d'un réacteur de type REP. [IRS07]
 1 : cuve du réacteur ; 2 : pressuriseur ; 3 : pompe primaire ; 4 : générateur de vapeur ; 5 :
 alternateur/générateur ; 6 : condenseur.

La vapeur formée dans le générateur de vapeur circule dans le circuit secondaire et actionne les aubes des turbines reliées aux alternateurs. La vapeur qui sort des turbines est condensée dans un condenseur. L'eau ainsi formée est ensuite réintroduite par une pompe dans les générateurs de vapeur.

Le fluide primaire est de l'eau pure dont les principales caractéristiques sont détaillées dans le tableau 2.1. Cette eau est désoxygénée et déminéralisée. Du bore y est ajouté en raison de sa grande section utile de capture des neutrons. Il contribue ainsi à la temporisation de la réaction de fission nucléaire. Le bore étant ajouté sous forme d'acide borique, le pH est légèrement basique (pH=7 à 300°C). Le pH est corrigé par l'ajout de lithium sous forme de lithine. Les teneurs en chlorures, oxygène, sulfate, et fluorure, sont notamment contrôlées et maintenues en deçà des valeurs précisées dans le tableau. Des spécifications sont aussi établies pour d'autres éléments ainsi que pour la quantité de particules solides.

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire

Température	285 à 340°C
Pression	155 bars
Débit	16500 t.h ⁻¹
Bore (H ₃ BO ₃)	10 à 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 à 2,2 ppm
Hydrogène (valeur attendue)	25 à 35 ml.kg ⁻¹
Oxygène (valeur attendue)	< 0,01 ppm
Chlorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Sulfate (valeur attendue)	< 0,05 ppm
Fluorure (valeur attendue)	< 0,05 ppm
pH (300°C)	≈7

Environ 80% de la surface métallique du circuit primaire est composée d'alliages inoxydables de type Fe-Ni-Cr ; utilisés en raison de leur aptitude à résister à la corrosion. L'Alliage 600 est un de ces alliages présents sous forme tubulaire ou massive.

2.2. La corrosion sous contrainte de l'Alliage 600

Initialement, l'acier inoxydable 18-10 était utilisé pour certains composants du circuit primaire et, en particulier, pour les composants des générateurs de vapeur. Cependant, cet alliage s'est avéré sensible à la fissuration par corrosion sous contrainte notamment en milieu chloruré et oxygéné ce qui peut être le cas dans les zones confinées du circuit secondaire. De ce fait, il a été choisi d'utiliser un alliage de nickel : l'Alliage 600. Le tableau 2.2 donne les spécifications de composition de l'Alliage 600 pour les tubes et les manchons d'adaptateurs.

Tableau 2.2 : Spécification de la composition de l'Alliage 600 (% massique)

coulée	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Cu	Co	Ti	Al	Si	S	P
Spécif RCC- M4101 (tube)	>72,0	14,0- 17,0	6,0- 10,0	0,01- 0,05	<1,0	<0,5	<0,2	<0,6	<0,6	<0,5	<0,015	<0,025
Spécif (Adaptateurs)	>72,0	14,0- 17,0	6,0- 10,0	<0,1	<1,0	<0,5	<0,2	<0,5	<0,6	<0,5	<0,010	-

L'Alliage 600 a été initialement utilisé en France dès les années 70 à l'état métallurgique dit « Mill Annealed » (MA). Rapidement, le retour d'expérience a montré l'apparition de fissures de corrosion sous contrainte sur les composants au contact du milieu primaire. Ce problème constitue toujours la première cause de bouchage de tube de générateur de vapeur lors des contrôles de maintenance. À partir d'un certain taux de tubes bouchés, le rendement est sérieusement affecté et le changement du générateur de vapeur devient nécessaire. Compte tenu du coût de remplacement de ces pièces, et de l'importance d'avoir une barrière de confinement entre circuits primaire et secondaire, il devient nécessaire d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte de ces composants.

Pour remédier aux problèmes de corrosion sous contrainte, l'action peut porter sur trois paramètres :

-le matériau

Dans un premier temps, le changement de la microstructure du matériau a été utilisé. En effet, le traitement thermique dit « TT » pendant 16h à 700°C qui avait pour objectif initial de réduire les contraintes résiduelles du matériau s'est révélé avoir un effet bénéfique vis-à-vis de la résistance à la CSC. Depuis 1990, un changement de composition a été proposé. L'Alliage 690 est utilisé en remplacement de l'Alliage 600. Il contient plus de chrome (30% contre 15%) et il est réputé insensible à la corrosion sous contrainte en milieu primaire. En Allemagne, le choix s'est porté sur l'Alliage 800 (base fer, 30-35% Ni et 19-23% Cr).

-la contrainte

Les zones de fissuration sont situées dans les zones fortement sollicitées et apparaissent après quelques milliers d'heures de fonctionnement. Des traitements thermiques sous vide et des traitements de surface par grenailage ont permis, en diminuant les contraintes résiduelles ou en favorisant les contraintes de compression à la surface des matériaux, d'améliorer sensiblement la résistance de ces zones.

-le milieu

Sa composition a déjà été détaillée précédemment. L'action sur ce paramètre est très limitée, puisque les spécifications en terme de composition et son pH sont le résultat de compromis pour diminuer la dégradation des composants.

État de l'art

3. ÉTAT DE L'ART

La corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire s'intéresse aux mécanismes opérant en pointe de fissure et à la caractérisation des oxydes en fond de fissure. Au préalable, un point sur la corrosion généralisée des alliages de nickel permet de mieux appréhender les mécanismes de formation de ces oxydes.

3.1. La corrosion généralisée des alliages de nickel en milieu REP

3.1.1. Morphologie, structure et nature

La couche d'oxyde se formant en surface des alliages de nickel (Alliages 600 et 690) est souvent décrite comme étant duplex, composée d'une couche interne continue et d'une couche externe discontinue [GAR98 ; SOU99 ; PAN02 ; CAR02 ; DEL04 ; MAR07]. La morphologie de la couche de surface diffère selon les auteurs :

- D'après certains auteurs [GAR98 ; SOU99 ; PAN02 ; CAR02 ; DEL04 ; MAR07], elle est constituée de cristallites de forme octaédrique ou tétraédrique de quelques dizaines de nanomètres de diamètre associées à des cristallites plus gros de quelques microns de diamètre,

- parfois il est observé des plaquettes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, [CAR02]

- enfin Delabrouille [DEL04] mentionne la présence de filaments d'une largeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et d'une longueur de l'ordre de quelques dizaines de microns.

La couche interne est décrite comme étant riche en chrome, et parfois associée à des chromites mixtes de fer et nickel. Les auteurs [PAN02 ; CAR02 ; DEL04 ; MAR07] donnent une description plus complète de la couche interne. De manière générale, l'existence d'une couche de spinelle de type $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ est mentionnée avec parfois des nodules de Cr_2O_3 à l'interface entre l'alliage et le spinelle [MAR07]. Parfois, la présence d'une couche déchromée dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde a également été remarquée. Elle semble être associée à la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , [CAL98].

Les analyses réalisées sur la couche externe formée, le plus souvent, de cristallites ou de filaments montrent qu'il s'agit de ferrites de nickel [GAR98 ; SOU99 ; PAN02 ; CAR02 ; DEL04 ; MAR07]. Les plaquettes sont plutôt identifiées comme étant de l'hydroxyde de nickel [ANG93].

Marchetti et Carette [MAR07 ; CAR02] montrent que la présence de cristallites de ferrite de nickel en surface des échantillons est associée à un milieu saturé en fer et nickel. Pour cette raison ces auteurs émettent l'hypothèse que la couche de surface est attribuée à des phénomènes de précipitation [GAR98 ; MAR07].

L'origine des plaquettes d'hydroxyde de nickel reste à déterminer. Une des hypothèses est que les plaquettes se forment lors du refroidissement du milieu.

La figure 3.1 présente sous forme de schéma une synthèse des oxydes qui ont été observés en surface d'un alliage de nickel exposé au milieu primaire.

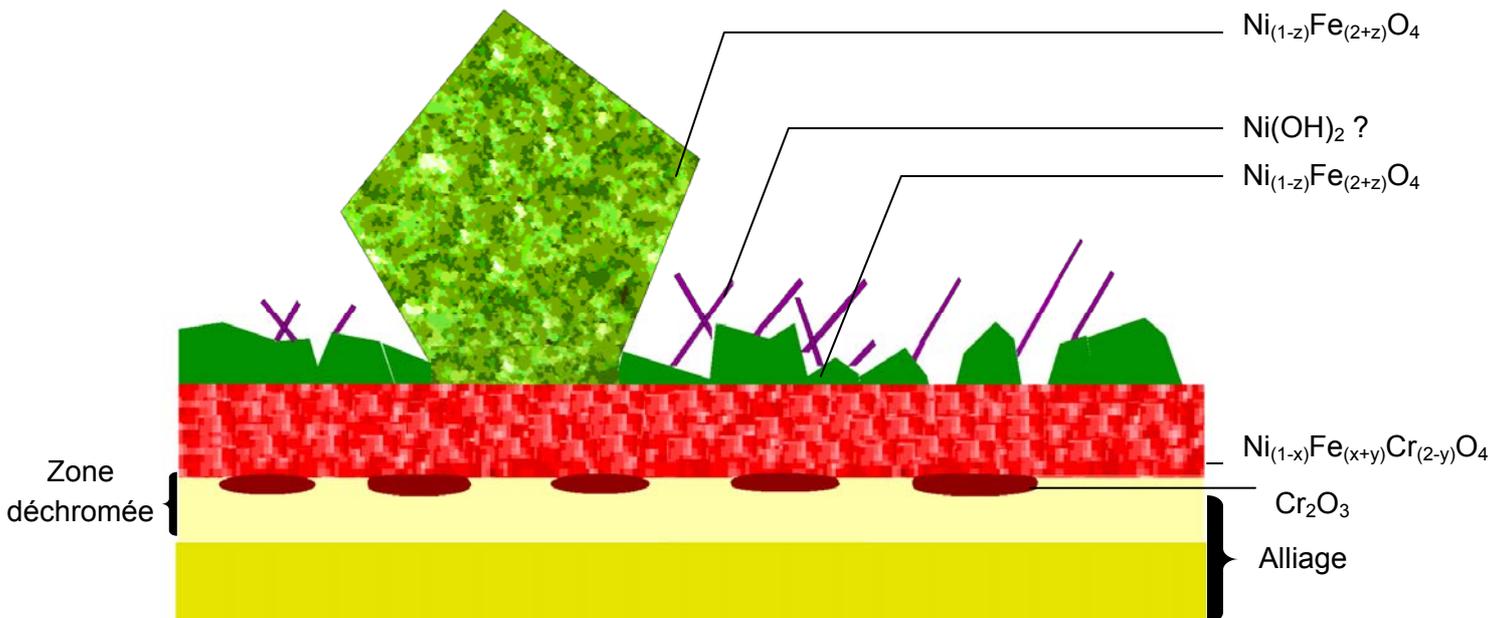


Figure 3.1: Vue schématique en coupe de la couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage de nickel (Alliage 600, Alliage 690) au contact du milieu REP.

La morphologie des oxydes et leur cinétique de formation dépendent d'un certain nombre de paramètres dont ceux liés au matériau et au milieu.

3.1.2. Influence des paramètres et cinétique

3.1.2.1. Influence du milieu

3.1.2.1.1. Influence de la concentration en cations métalliques

Dans le cas où les essais sont réalisés en milieu saturé en cations métalliques (en autoclave statique par exemple) [GAR98 ; PAN02 ; SOU99 ; CAR02], il est observé une grande quantité de cristallites de ferrite de nickel à la surface de la couche d'oxyde. A l'opposé, lorsque le milieu est non saturé (la chimie du milieu contrôlée par résines échangeuses d'ions par exemple) [MAR07], très peu de cristallites sont observés à la surface de l'échantillon.

3.1.2.1.2. Influence de la température

L'influence de la température sur la morphologie des oxydes de surface ne semble pas évidente. En effet, selon Gardey [GAR98], la hausse de température favoriserait la formation de plaquettes tandis que certains auteurs observent des plaquettes à 325°C [SOU98] et des cristallites avec des filaments à 360°C [DEL04]. L'augmentation de température peut entraîner la modification de certains paramètres tel que le pH qui ne sont pas aisés à maîtriser et qui peuvent influencer sur la stabilité des oxydes. Toutefois, Szklarska-Smialowska a montré que lorsque la température augmente (de 25°C à 350°C) l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente [SZK90]. Par conséquent, la croissance de la couche d'oxyde semble être un processus thermiquement activé.

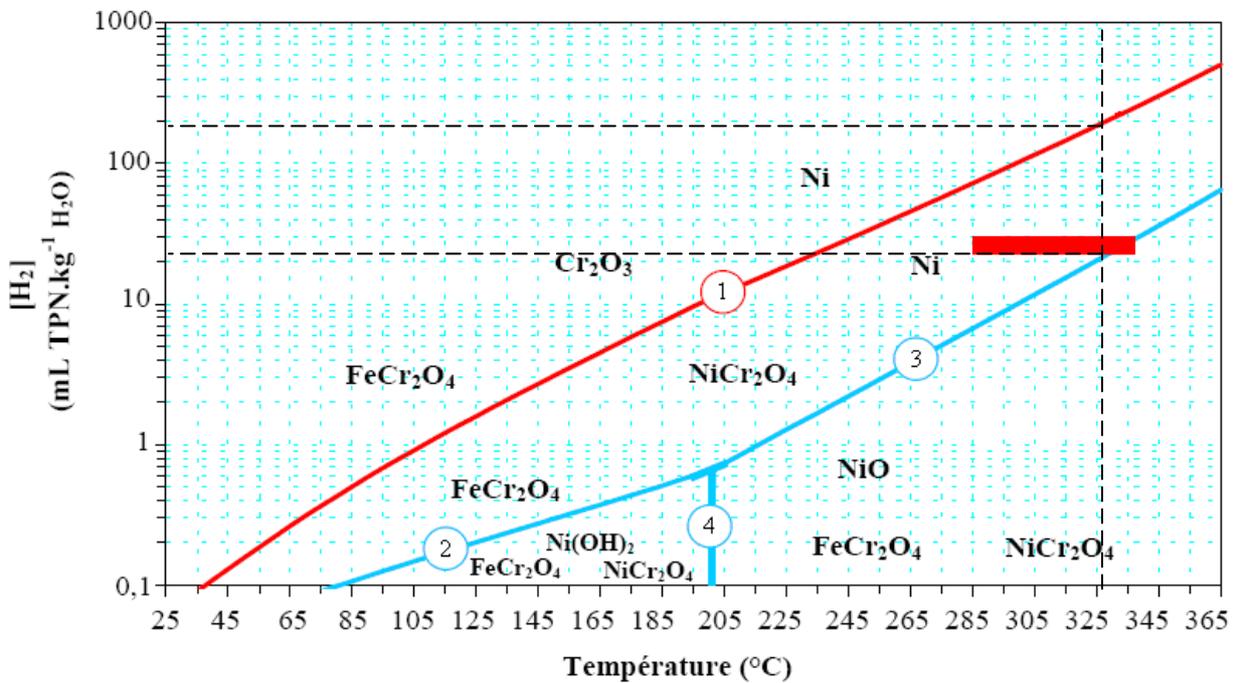
Les calculs thermodynamiques de Caron [CAR00] (figure 3.2) montrent que NiO est stable à 360°C en milieu primaire de REP et devient instable à 300°C. La présence de NiO semble donc dépendante de la température.

3.1.2.1.3. Influence de la teneur en hydrogène dissous

Les calculs thermodynamiques de Caron [CAR00] montrent que la nature de la couche d'oxyde peut varier également en fonction de la concentration en hydrogène dissous du milieu. Ainsi pour une température de fonctionnement de 325°C pour des teneurs en hydrogène comprises entre 0.1 et 25 mL TPN.kg⁻¹, les oxydes NiO, FeCr₂O₄, NiCr₂O₄ sont stables. De 25 à 200 mL TPN.kg⁻¹ les oxydes FeCr₂O₄, NiCr₂O₄, et Ni sont stables et au delà de 200 mL TPN.kg⁻¹, FeCr₂O₄, Cr₂O₃ et Ni sont stables. (figure 3.2)

Les observations de Soustelle [SOU98] réalisées pour de fortes teneurs en hydrogène (supérieures à 200 mL TPN.kg⁻¹) confirment la présence de FeCr₂O₄ et Cr₂O₃. Pour de faibles teneurs en hydrogène (inférieur à 25 mL TPN.kg⁻¹), la présence de NiO est également vérifiée.

Il convient de noter que l'ensemble des réactions implique un dégagement d'hydrogène à la surface du matériau (avec une fugacité variable selon la réaction). Une absorption de l'hydrogène associé au processus de corrosion est donc possible.



Équilibres illustrés :

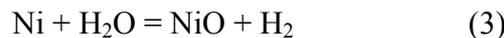
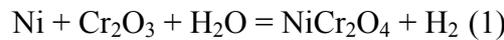


Figure 3.2: Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O dans le cas où $x_{\text{Ni}} \gg x_{\text{Cr}} \gg x_{\text{Fe}}$ d'après Caron [CAR00], la zone rouge matérialise les conditions visées pour le milieu primaire des REP.

De plus, la teneur en hydrogène du milieu pilote le pH de la solution et modifie la limite de solubilité de certaines espèces, en particulier les ferrites de nickel. Ceci explique l'absence de cristallites pour les faibles teneurs en hydrogène pour lesquelles la limite de solubilité de ces espèces est plus élevée [CHU90].

3.1.2.2. Influence du matériau

3.1.2.2.1. Influence de la nature de l'alliage

La nature de l'alliage semble influencer sur la nature et l'épaisseur des oxydes. Soustelle [SOU99] montre que l'Alliage 690 présente une couche d'oxyde plus riche en chrome que l'Alliage 600 dans les mêmes conditions d'essai. Plus l'alliage est riche en chrome, plus il est susceptible de former un oxyde riche en chrome. Par ailleurs, l'oxyde formé sur l'Alliage 600 est plus épais que celui formé sur l'Alliage 690 dans les mêmes conditions (150 nm en moyenne contre 40 nm, 300 h, 360°C, 30kPa [H₂]).

3.1.2.2.2. Influence de la rugosité et de l'orientation cristallographique

L'état de surface du matériau influence la morphologie de la couche d'oxyde externe. Delabrouille [DEL04] montre que la densité de cristallites en surface des échantillons testés en milieu primaire est plus élevée pour les échantillons présentant une forte rugosité de surface.

La formation des cristallites semble aussi sensible à l'orientation cristallographique du grain de l'alliage sous-jacent à la surface. En effet, Gardey [GAR98] et Marchetti [MAR07] (figure 3.3) mettent en évidence ce phénomène en milieu primaire sur des échantillons préalablement polis. L'orientation cristallographique favorable pourrait diminuer l'énergie d'activation de formation de ces cristallites, et ainsi, présenter un plus grand nombre de sites de germination. De plus, elle pourrait accélérer les phénomènes de diffusion et par conséquent accélérer la cinétique de croissance des cristallites.

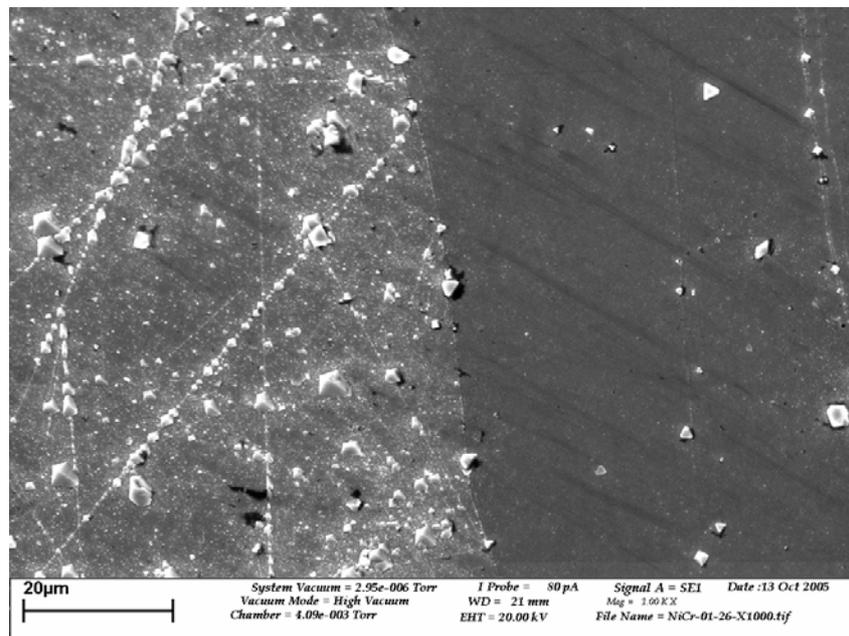


Figure 3.3 : Image MEB en électrons secondaires de la surface de la couche d'oxydes formée lors d'un essai de 858 heures en milieu primaire à 325 °C sur une plaquette en alliage Ni-30Cr [MAR07].

3.1.2.2.3. Influence de l'écrouissage

Certains travaux [PAN02 ; DEL04 ; MAR07] montrent l'existence d'une zone déchromée sous-jacente à l'oxyde. Cette zone coïnciderait avec une couche d'alliage avec une petite taille de grain et un fort taux de dislocations proche de la surface. Les courts-circuits de diffusion que constituent les défauts de l'alliage, associés à la formation de l'oxyde de chrome, seraient à l'origine de cette zone déchromée. D'après les résultats de Marchetti [MAR07], la germination et la croissance de Cr_2O_3 seraient favorisées par une forte quantité de défauts (Figure 3.4) présents à la surface de l'alliage. Par ailleurs, il montre que l'oxyde formé sur une zone riche en défauts est lui-même perturbé et (Figure 3.5) peu protecteur. L'écrouissage semble influencer la morphologie et la nature des oxydes se formant à l'interface oxyde/métal mais également la couche d'alliage sous-jacente.

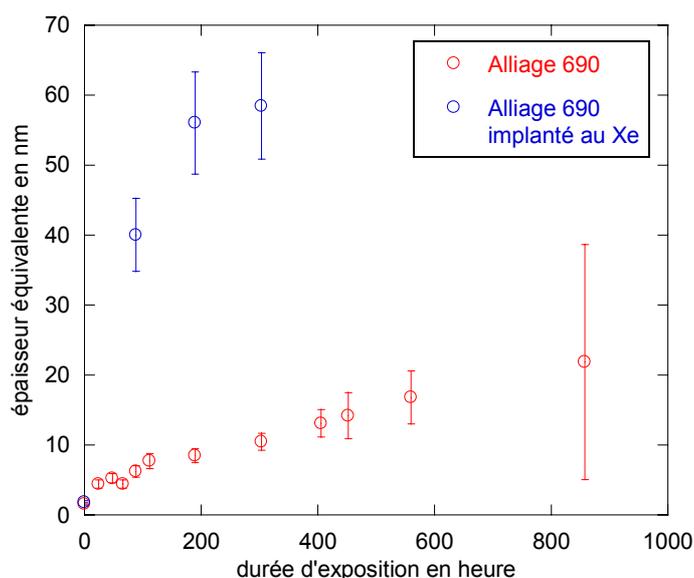


Figure 3.4 : Épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'exposition en milieu REP mesuré par NRA sur échantillon irradié ou non [MAR07].

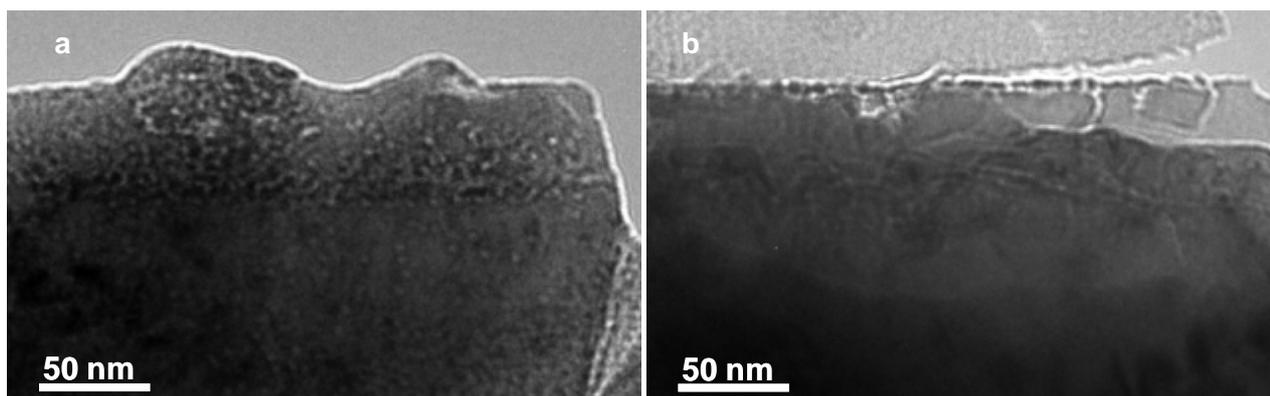


Figure 3.5 : Image MET sous focalisée de la couche d'oxydes formée lors d'essai en milieu primaire à 325 °C sur alliage 690 irradié au Xénon (a) et non irradié (b) [MAR07].

3.1.2.3. Cinétique

La figure 3.6 illustre la cinétique caractéristique de formation de l'oxyde à la surface d'un alliage de nickel. La vitesse de croissance de l'oxyde est rapide puis décroît avec le temps. Certains auteurs [MAC04 ; CAR02 ; MAR07] montrent que la loi parabolique s'applique mal aux mesures expérimentales. Par conséquent, la formation d'une couche protectrice associée à un régime de diffusion pur ne permet pas d'expliquer cette tendance [WAG33].

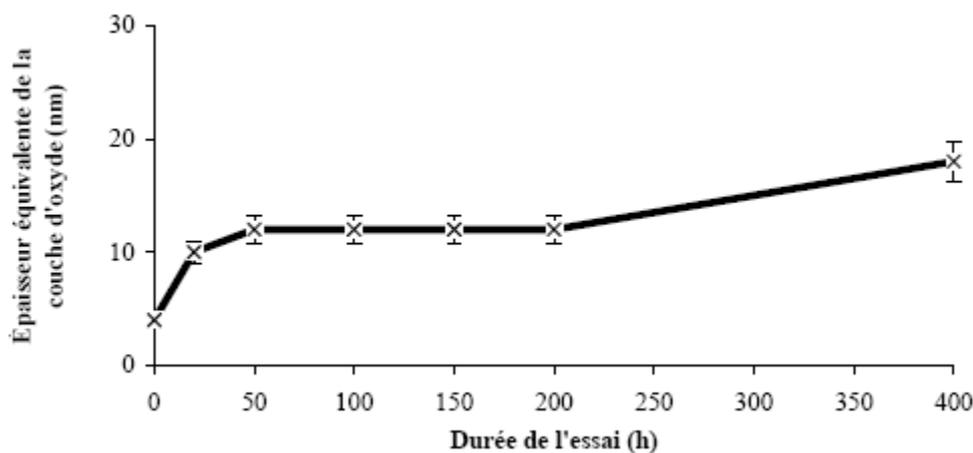


Figure 3.6 : Cinétique de formation d'oxyde à la surface de l'Alliage 600 en milieu REP, mesuré par NRA [MAC04]

3.1.3. Mécanismes

Un certain nombre de modèles ont été proposés dans la littérature. Suivant leur degré de complexité, ils prennent en compte la formation d'une couche d'oxyde simple ou la formation d'une couche duplex ou la formation d'une couche externe avec relâchement associé ou bien finalement la formation d'une couche duplex avec relâchement associé [GAR98 ; CAR02 ; MAR07]. Seul le mécanisme le plus récemment proposé par Marchetti [MAR07] sera détaillé.

Ce dernier a montré, grâce à l'association de diverses techniques (RBS, SIMS, utilisation de marqueurs isotopiques), que l'oxyde se forme par diffusion anionique via des courts-circuits (probablement des joints de grains) présents dans l'oxyde.

Le mécanisme proposé intègre l'influence des défauts de l'alliage (dislocations par exemple) sur la cinétique de formation de l'oxyde. Selon cet auteur, un alliage contenant une forte quantité de défauts engendrerait la formation d'une couche de chromite riche en courts-circuits de diffusion propice au transport de l'oxygène. Ainsi l'édification de l'oxyde à l'interface oxyde/métal serait plus rapide que si la couche de chromite n'avait pas de défauts et donc pas de courts-circuits de diffusion. Parallèlement à cet effet accélérateur, les défauts de l'alliage favoriseraient la formation de nodules de Cr_2O_3 à l'interface entre l'alliage et la chromite. Ces nodules joueraient le rôle de « frein » au transport des cations de Fe et Ni nécessaires à l'édification du réseau de la chromite mixte, et ralentiraient sa croissance (figure 3.7).

Ainsi la cinétique de formation d'un oxyde sur un alliage riche en défauts est très rapide au début puis décroît pour se stabiliser à une vitesse très lente. (figure 3.4).

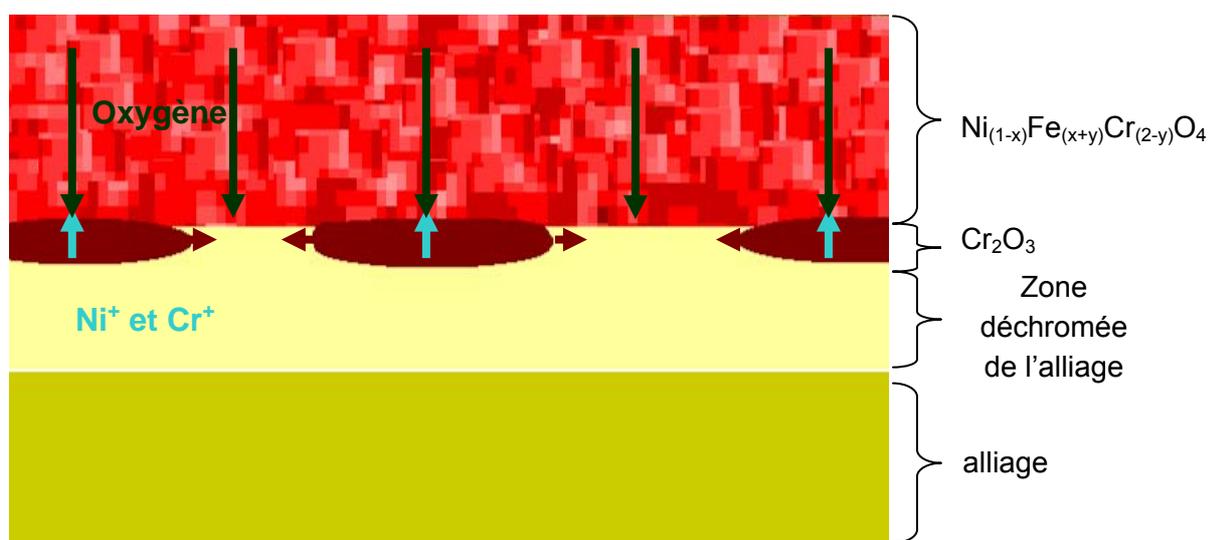


Figure 3.7 : Schéma illustrant le transport des espèces nécessaires à l'édification du réseau de chromite mixte sur un alliage 690 en milieu REP selon Marchetti [MAR07].

3.2. La corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu REP

La corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP se manifeste par une fissuration intergranulaire comme l'illustre la figure 3.8. Le temps d'amorçage de la CSC est souvent défini comme étant le temps nécessaire à l'initiation d'une fissure. Dans les faits, la détection d'une fissure est conditionnée par la résolution de la technique d'observation (microscopie optique ou microscopie à balayage par exemple). Ainsi le temps nécessaire à l'apparition d'un défaut détectable est considéré comme le temps d'amorçage de la CSC.

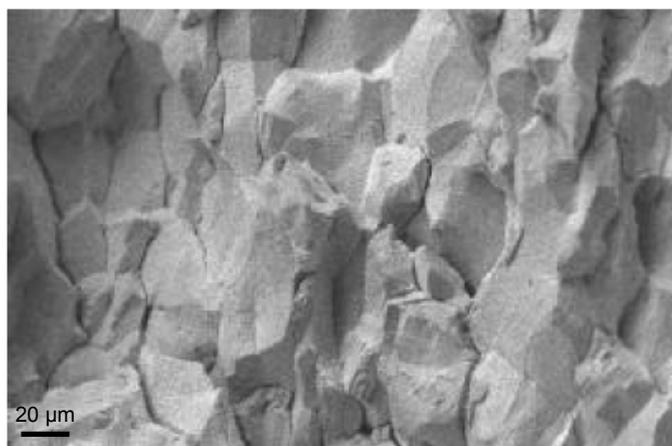


Figure 3.8 : Micrographie MEB d'une fracture intergranulaire de CSC de l'Alliage 600 en milieu REP [GUE04]

Une fois la fissure amorcée, il existe une étape de propagation lente parfois suivie d'une étape de propagation rapide [SAN99] (figure 3.9).

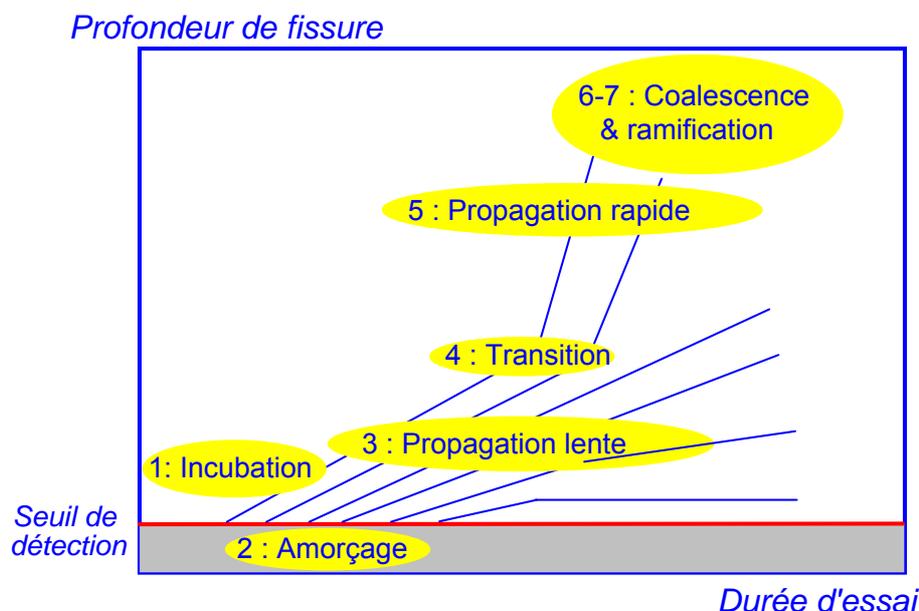


Figure 3.9 : Étapes de la fissuration par CSC en milieu primaire

De nombreuses études ont été consacrées à l'influence des différents paramètres (milieu, matériau et mécanique) sur la sensibilité à l'amorçage et à la propagation des fissures de CSC. Le paragraphe 3.2.1 explicite ces effets.

3.2.1. Étude paramétrique

3.2.1.1. Influence du milieu

3.2.1.1.1. Influence de la température

En augmentant la température, le développement de la CSC entre 280°C et 360°C est favorisé. La corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP est un phénomène thermiquement activé. L'influence de la température a surtout été étudiée pour l'amorçage de la CSC. La sensibilité à l'amorçage peut être exprimée selon une loi de type Arrhenius :

$$S\left(\frac{1}{t_a}\right) = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

S est la sensibilité à l'amorçage proportionnelle à l'inverse du temps d'amorçage t_a

Q est l'énergie d'activation apparente de l'amorçage

T est la température absolue

Le bilan des résultats expérimentaux rapporte une valeur moyenne de 180 kJ.mol⁻¹ [ECO87, BAN85] pour l'énergie d'activation apparente de l'amorçage. Toutefois, l'effet de la température est variable suivant la coulée de l'alliage avec une forte dispersion de 36 kJ.mol⁻¹ à 217 kJ.mol⁻¹ [ROU85]. Les auteurs suggèrent un effet de la teneur en carbone des alliages.

Une élévation de la température du milieu de 10°C entraîne une diminution du temps à l'amorçage d'un facteur 2. Ceci explique que certains composants sont affectés plus rapidement par la CSC.

Concernant la propagation des fissures de CSC, certains auteurs [BAN84, BAN85, BAN87,

BUL81] proposent d'après des résultats d'essai de traction lente que la vitesse de propagation suit également une loi d'Arrhenius. On peut déduire de la synthèse des résultats obtenus [TOT87, SAN89, PRO88, HIC02, THE83, VAI02] une énergie d'activation de 110-125 kJ.mol⁻¹ pour la propagation des fissures de CSC.

Les auteurs s'accordent sur le fait que l'énergie d'activation apparente d'amorçage diffère de celle liée à la propagation, ce qui suggère que les mécanismes mis en jeu sont différents.

3.2.1.1.2. Influence de la teneur en hydrogène

Dès 1983, Airey et Van Rooyen [AIR83, BAN84] ont montré que l'hydrogène dissous dans le milieu pouvait avoir un rôle aggravant. Depuis, l'effet de l'hydrogène a été étudié par de nombreux auteurs [ECO87, NOR90, RIO93, CAS97, FOC99].

A l'amorçage (figure 3.9 (a)), la sensibilité maximale a été constatée pour une pression partielle de 35 kPa, [ECO87] et entre 10 et 100 kPa [RIOS93]. Cette gamme de concentration en hydrogène est proche du potentiel d'équilibre thermodynamique Ni/NiO.

Quand à la sensibilité à la propagation, Totsuka [TOT86, TOT87] a été le premier à l'étudier en fonction de la teneur en hydrogène. Il a montré à l'aide d'essais de traction lente à 350°C en milieu primaire, que pour une surpression de 100kPa, la vitesse de fissuration était plus faible qu'à 5kPa. Depuis, Rios, Abadie, Soustelle, Cassagne et Caron [RIO93; CAR00 ; CAS92 ; SOU98 ; ABA98 ; VAI97] ont montré que la vitesse de fissuration atteignait un maximum pour une teneur en hydrogène de 20 à 40kPa proche du potentiel d'équilibre thermodynamique du couple Ni/NiO (figure 3.9 (b)). Il est à noter que Vaillant [VAI97] ne remarque pas de diminution de vitesse de fissuration pour les faibles teneurs en hydrogène.

Ces résultats montrent qu'à l'amorçage et à la propagation il existe un maximum de sensibilité à la CSC en fonction de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu.

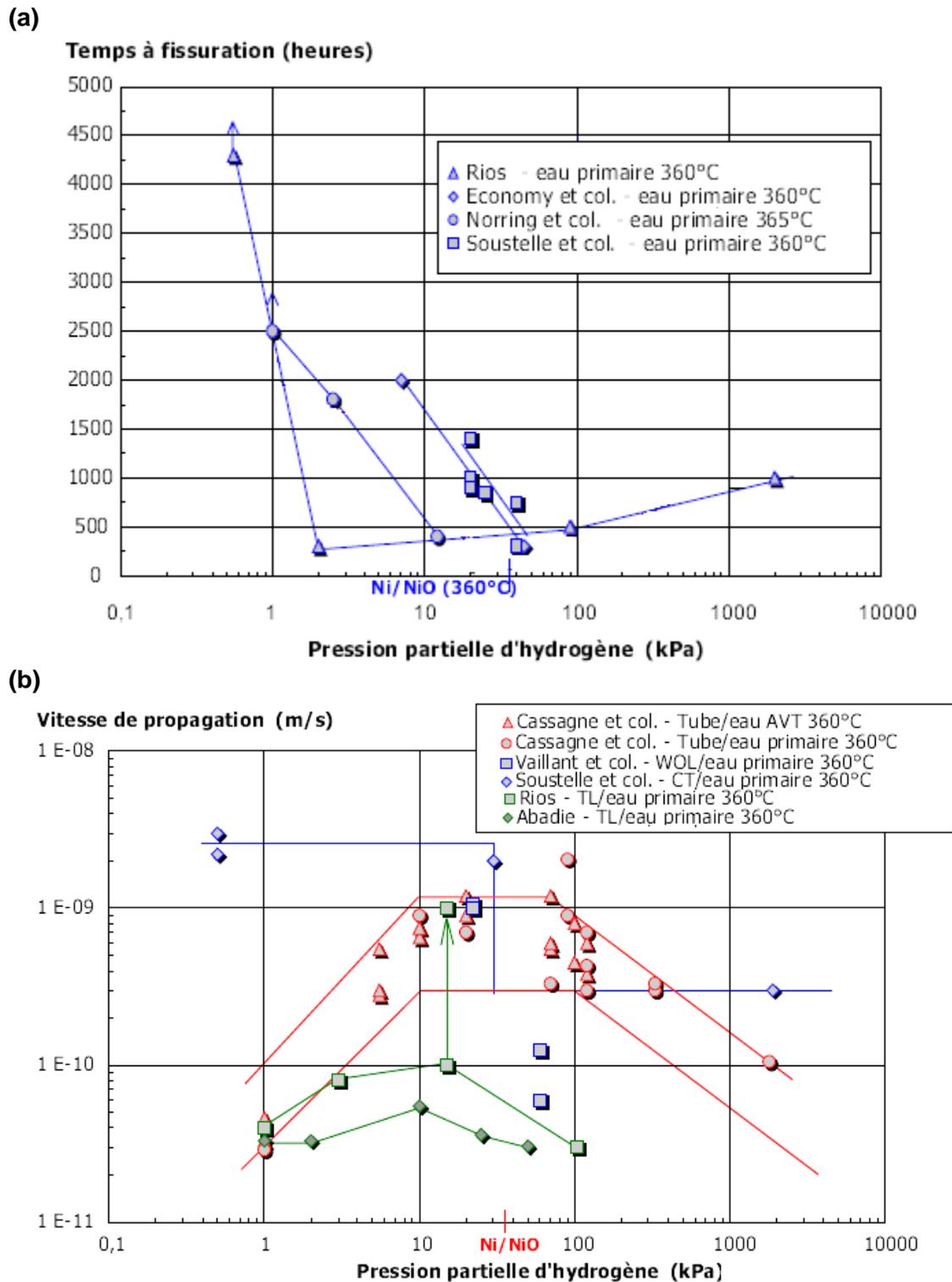


Figure 3.9: Influence de la pression partielle d'hydrogène sur le temps d'amorçage des fissures (a) [RIO93 ; ECO87 ; NOR90 ; SOU98] et sur la vitesse de propagation des fissures (b) [RIO93 ; CAS92 ; SOU98 ; ABA98 ; VAI97]

Sous polarisation cathodique, le comportement diffère de celui observé en présence d'hydrogène dissous. En effet, sous une forte polarisation cathodique, il n'est pas observé de diminution de la sensibilité comme c'est le cas pour de fortes pressions partielles d'hydrogène (figure 3.10).

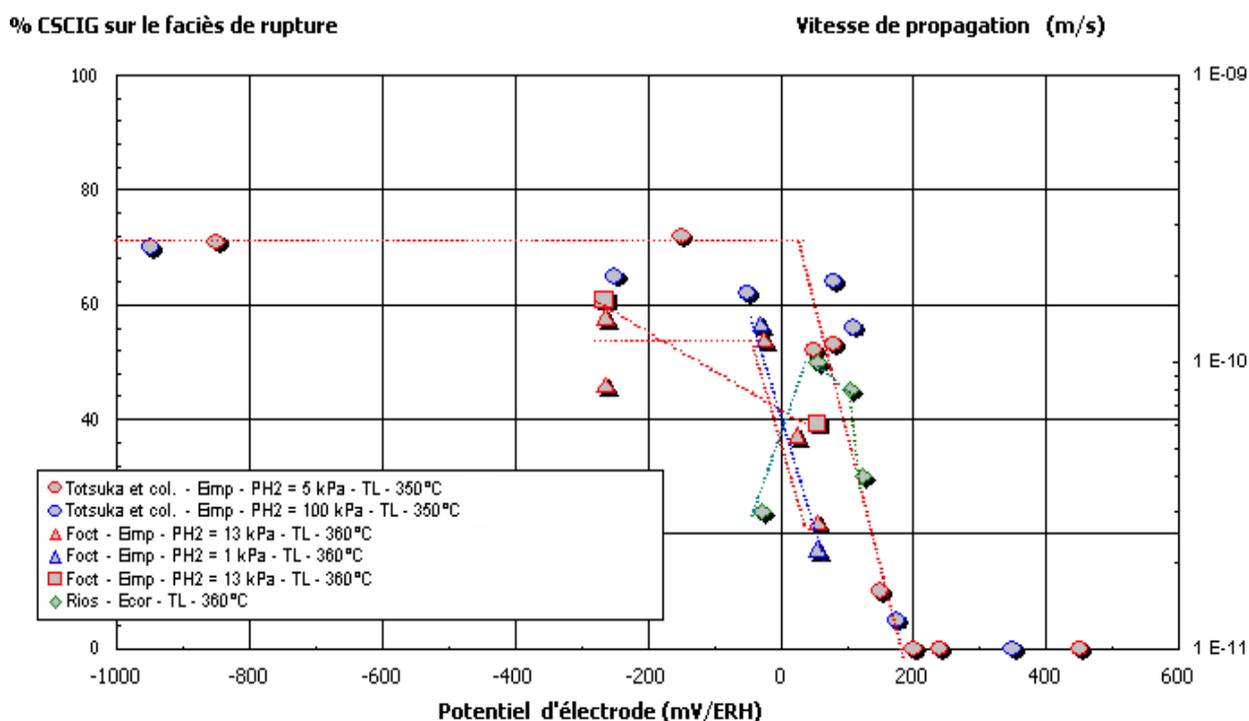


Figure 3.10: Sensibilité à la CSC de l'Alliage 600 en fonction du potentiel d'électrode. La courbe verte matérialise l'ensemble des résultats obtenus en vitesse de propagation (figure 3.9).

Ces résultats montrent qu'une décharge cathodique sur la surface du matériau amplifie considérablement la fissuration intergranulaire en milieu REP. Toutefois, son mode d'action reste mal connu.

3.2.1.1.3. Influence de la composition chimique du milieu

L'étude de l'influence du milieu chimique sur la CSC en milieu REP est difficile, dans la mesure où certains composants du milieu n'ont pas une influence indépendante sur la CSC. Le pH du milieu primaire dépend des teneurs respectives en acide borique et en lithine. Toutefois, certaines tendances ont été dégagées.

L'augmentation du pH ou de la teneur en lithium semble diminuer la résistance à la CSC de l'Alliage 600 en milieu REP [ROC88 ; BER89].

3.2.1.2. Influence du matériau

3.2.1.2.1. Influence de la composition chimique

Was [WAS93] a montré que le chrome avait un effet bénéfique sur la résistance à la CSC avec des alliages ayant des teneurs en chrome variant de 5% à 30%. Angeliu [ANG93] a étudié la nature des oxydes formés en surface dans de l'eau pure à 360°C. Il remarque que pour une teneur de 17% de chrome dans l'alliage, il se forme du Cr_2O_3 alors que pour 5% de chrome dans l'alliage, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ moins protecteur, se forme préférentiellement. Cependant, entre 17% et 30% la nature de la couche d'oxyde et par conséquent ses propriétés protectrices ne changent pas beaucoup. Par ailleurs, Mithieux [MIT97] a montré que, dans cette gamme, lorsque la teneur en chrome augmente la vitesse de repassivation augmente également. Pour expliquer l'influence du chrome sur la résistance de l'alliage à la CSC, plusieurs hypothèses ont été émises. Parmi lesquelles, la nature protectrice de la couche d'oxyde formée en surface est associée à une vitesse de repassivation plus rapide.

Was et Vaillant [VAI99] ont étudié l'influence de la teneur en chrome de l'alliage sur la résistance au fluage. Ils ont montré que plus la teneur en chrome est élevée (jusqu'à 30%), plus la vitesse de fluage est faible (figure 3.11). D'après ces auteurs, le chrome en position de substitution dans le réseau cristallographique favoriserait l'ancrage des dislocations et ralentirait ainsi leur mouvement.

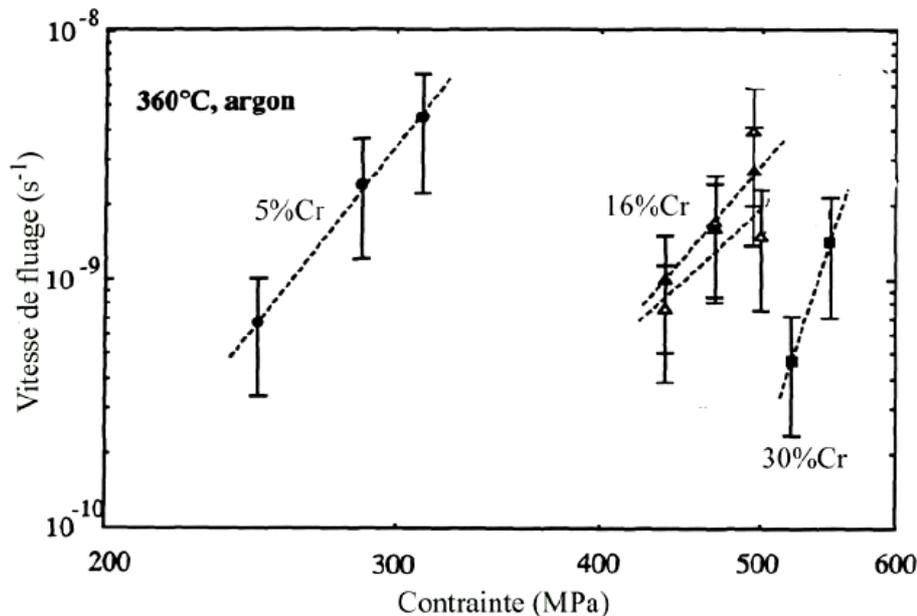


Figure 3.11: Influence de la teneur en chrome sur la vitesse de fluage sous l'argon à 360°C [WAS93]

Rosecrans [ROS01] a montré que l'augmentation de la teneur en chrome améliore la tenue mécanique de l'oxyde. En effet, pour une augmentation de 5 à 30%, la déformation à rupture de l'oxyde déterminée expérimentalement vaut respectivement 0,1% et 0,25%.

L'influence de la teneur en carbone sur la résistance à la CSC de l'Alliage 600, a été étudiée par Was [WAS93]. Au delà de 0,03 %, l'alliage devient sensible. En deçà de cette limite, les études ne permettent pas de conclure sur l'influence de la teneur en carbone.

3.2.1.2.2. Influence de la précipitation des carbures

Le carbone et des éléments d'alliage en solution peuvent s'associer lors des traitements thermiques d'élaboration de l'alliage pour former des carbures de chrome ou des carbonitrides de titane. Deux types de carbures sont fréquemment rencontrés dans l'Alliage 600: les carbures de type Cr_7C_3 et ceux de type Cr_{23}C_6 . La fraction volumique de précipités et le type de carbure dépendent de la teneur en carbone de l'alliage et de la température du dernier traitement thermique de remise en solution. Si la température du dernier traitement thermique de remise en solution n'est pas suffisamment élevée, l'alliage sera riche en carbures intragranulaires figure 3.12 (a). Dans le cas contraire il sera riche en carbures intergranulaires figure 3.12 (b).

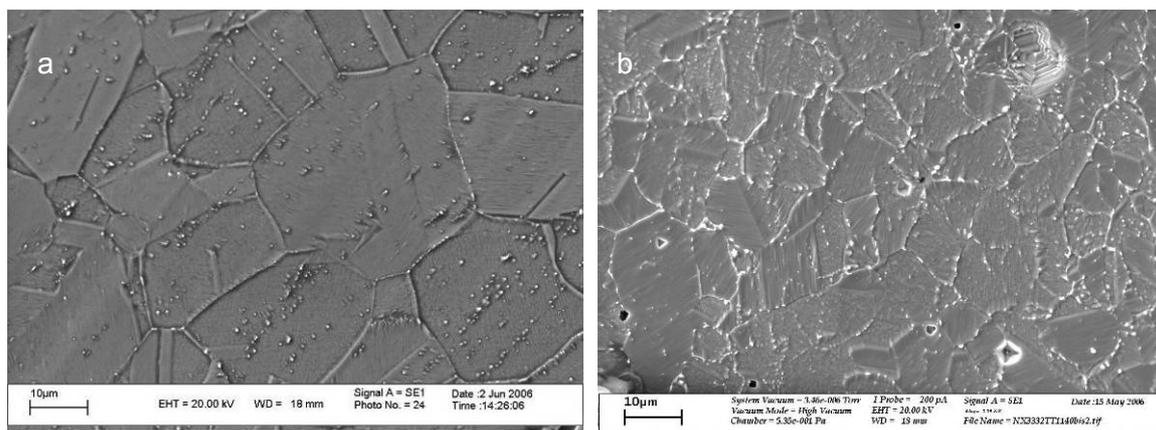


Figure 3.12: Micrographie MEB après attaque chimique brome/méthanol (a) NX2609 MA ; (b) NX3332 MA

Un Alliage 600 riche en carbures intergranulaires est généralement peu sensible à la CSC, tandis que s'il est riche en précipités intragranulaires il est très sensible à la CSC [GAR93].

Pour expliquer cette différence en fonction de la localisation des carbures, l'influence des précipités est interprétée différemment selon les auteurs. Les précipités joueraient le rôle d'ancrage des dislocations aux joints de grain et ainsi ralentiraient le fluage ou le glissement intergranulaire [KER96]. Bruemmer et Thomas [THO00] proposent également une interaction entre les dislocations et les carbures qui diminuerait la localisation de la déformation et donc améliorerait la résistance à la propagation. Selon Panter [PAN02], les précipités pourraient jouer le rôle d'obstacle à la diffusion de l'oxygène en avant du fond de fissure dans le joint de grain et ralentiraient ainsi la progression de l'oxyde.

3.2.1.2.3. Influence de l'érouissage

Gardey montre que l'érouissage superficiel favorise la multiplication des fissures de CSC et la vitesse de fissuration. Boursier [BOU93] montre que la phase de propagation rapide est favorisée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche érouie au dépend de la phase de propagation lente.

L'érouissage a un effet néfaste sur la résistance à la CSC.

3.2.1.2.4. Influence des types de joints de grain

Les études de Watanabe [WAT84] et de Palumbo [PAL91] portent sur l'influence des propriétés des joints de grains sur la CSC.

Deux paramètres caractérisent les joints de grains : une grandeur notée Σ , défini par le rapport du nombre de sites de coïncidence et du nombre de sites réels dans le plan du joint et une autre grandeur notée $\Delta\theta$, défini par l'écart angulaire à la coïncidence

Pour comprendre ces paramètres, il faut se représenter 2 réseaux superposés, dans ce cas la coïncidence est parfaite. Si l'un des deux réseaux subit une rotation ($\Delta\theta$) par rapport à un axe dans le plan du joint, certains sites seront en coïncidences dans le plan, et d'autres pas. Σ rend compte de la fraction de site en coïncidence dans le plan du joint [PHI97].

Ainsi, il existe trois familles de joints de grains :

- les joints quelconques (High Angle Boundaries : HAB),
- les joints de coïncidences (Coincidence Site Lattice boundaries : CSL), Σ_3 à Σ_{49} ,
- les joints à petits angles (Low Angle Boundaries : LAB) Σ_1 .

Les joints de coïncidences sont considérés comme « spéciaux » [PRI89] et possèdent de meilleures propriétés : ils sont plus résistants au fluage [WAS96a, THA97], à la corrosion intergranulaire [LIN95] et à la fissuration par CSC [PAN96]. Le type de joint de grain peut également influencer sur les cinétiques de transport intergranulaire.

Crawford [CRA92] confirme que les joints de coïncidence des Alliages 600 en milieu primaire sont résistants à la CSC mais pas totalement insensibles. Par contre, les joints quelconques sont très sensibles. L'Alliage 690 contient plus de joints de coïncidence que l'Alliage 600. Ceci pourrait expliquer sa meilleure résistance à la CSC. La composition de l'Alliage 690 serait à l'origine de la forte quantité de joints de coïncidence [SAR95]. Cependant, la genèse des joints de coïncidence n'est pas simple à contrôler dans la mesure où elle dépend de paramètres thermodynamiques et cinétiques lors de l'élaboration [WAT93].

3.2.1.3. Influence de la mécanique

3.2.1.3.1. Influence de la contrainte

La propagation de fissures de CSC de l'Alliage 600 se manifeste au-delà d'un seuil de contrainte. Le facteur d'intensité de contrainte critique noté K_{Ic} correspond à ce seuil. Sa valeur varie de 5 à 15MPa \sqrt{m} pour des essais effectués à charge constante de 325°C à 360°C en milieu primaire [REB92, VAI02] (figure 3.13).

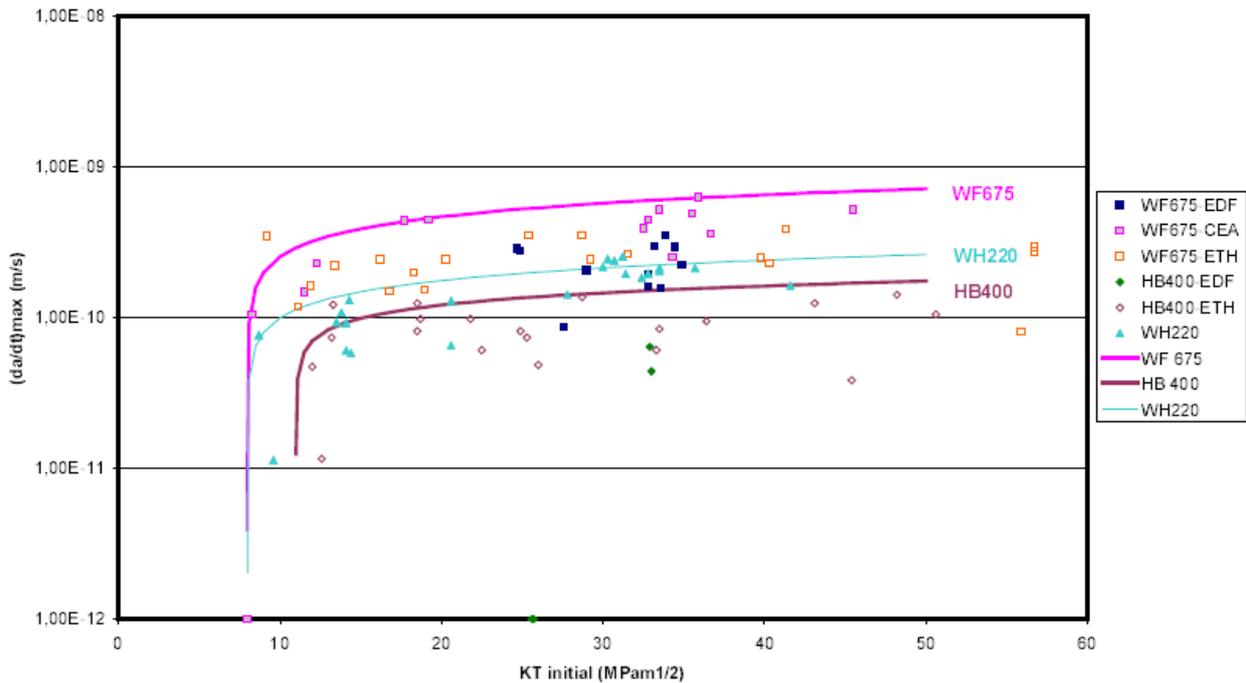


Figure 3.13: courbes enveloppes à 325°C sur 3 adaptateurs étudiés par EDF, CEA et ETH-Zürich [VAI02]

Le temps d'amorçage dépend de la contrainte selon une loi phénoménologique du type σ^{-4} . Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'amorçage sera court. La contrainte a un effet accélérateur.

3.2.1.3.2. Influence de la déformation

Mithieux [MIT97] a montré expérimentalement que la vitesse de fissuration dépendait de la vitesse de déformation.

Par conséquent, la vitesse de déformation en fond de fissure pilote la propagation des fissures de CSC.

3.2.2. Caractérisation des oxydes dans les fissures

Les fissures étant très fines, et l'échelle des mécanismes mis en jeu étant en deçà de la résolution de la microscopie électronique à balayage, un certain nombre d'auteurs [THO00 ; THO05 ; DEL04 ; LOZ03] ont été amenés à utiliser la microscopie électronique en transmission.

Thomas et Bruemmer [THO00] ont étudié des fissures de CSC sur des U-bends en Alliage 600 exposés en milieu primaire à 330°C dans la boucle Pollux (CEA, La Hague). Les fissures qu'ils observent sont très ramifiées. Ils remarquent que la fissure se propage surtout dans les joints de forte désorientation. L'analyse au MET révèle deux types de dégradations : des fissures intergranulaires et des pénétrations intergranulaires. Ces attaques intergranulaires (figure 3.14) ont été observées dans des joints de grain à proximité d'une fissure. D'après les auteurs, elles joueraient un rôle prépondérant dans le mécanisme de fissuration.

Les attaques intergranulaires sont des pénétrations d'oxyde dans les joints de grains. Comme l'illustre la figure 3.14, la nature de l'oxyde n'est pas homogène dans le joint attaqué. Le joint attaqué contient un oxyde poreux de structure NiO avec la composition de l'alliage, des oxydes riches en chrome et des zones riches en nickel. A la pointe de l'attaque, les auteurs montrent la présence de Cr_2O_3 et d'une zone poreuse en avant de l'attaque. La largeur de ces pénétrations est de 10 à 20 nm et la longueur peut varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns.

Thomas et Bruemmer [THO05] montrent également que les carbures de chrome intergranulaires s'oxydent au passage de la fissure. En effet l'oxyde de chrome Cr_2O_3 se forme en épitaxie sur la paroi du carbure (Cr_7C_3 ici) figure 3.15.

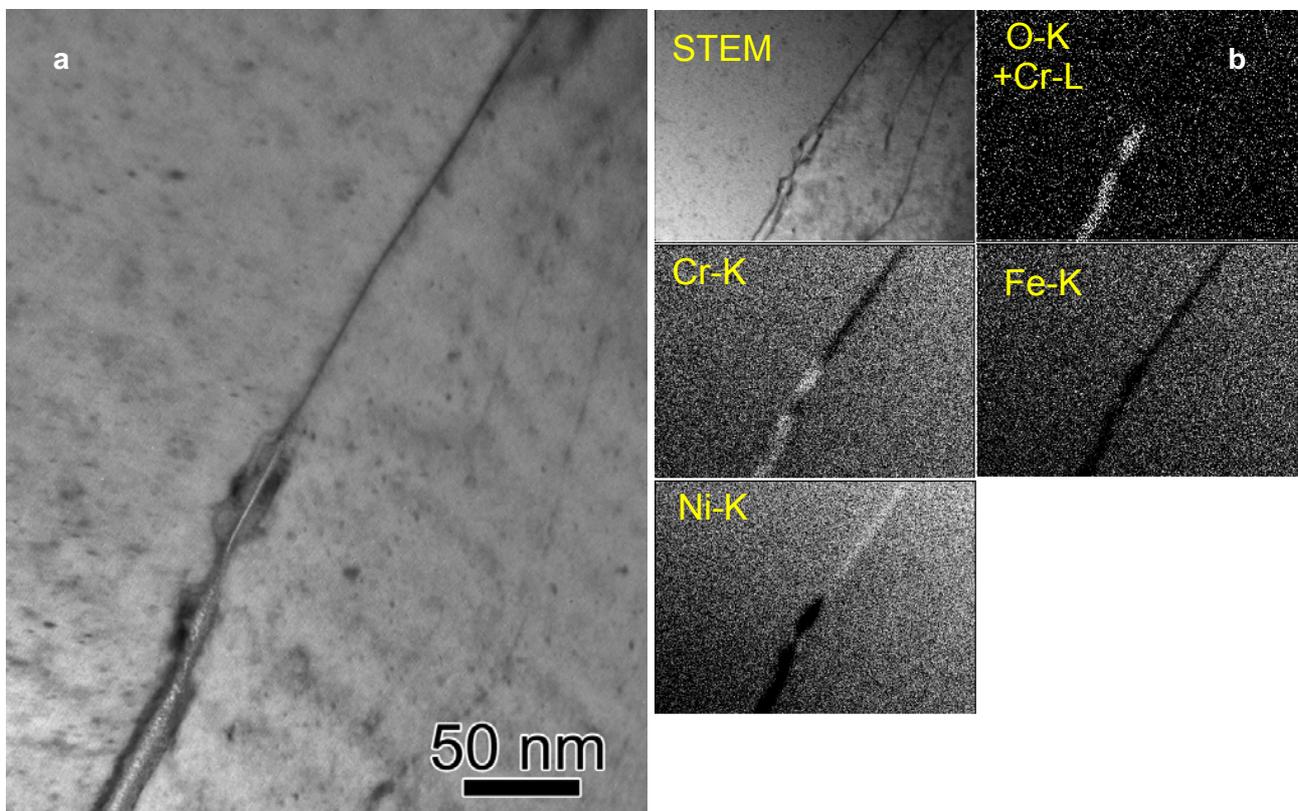


Figure 3.14 : Pénétration intergranulaire dans un Alliage 600 fissuré coté primaire [THO05], image en champ clair (a) et cartographies EDX correspondantes (b).

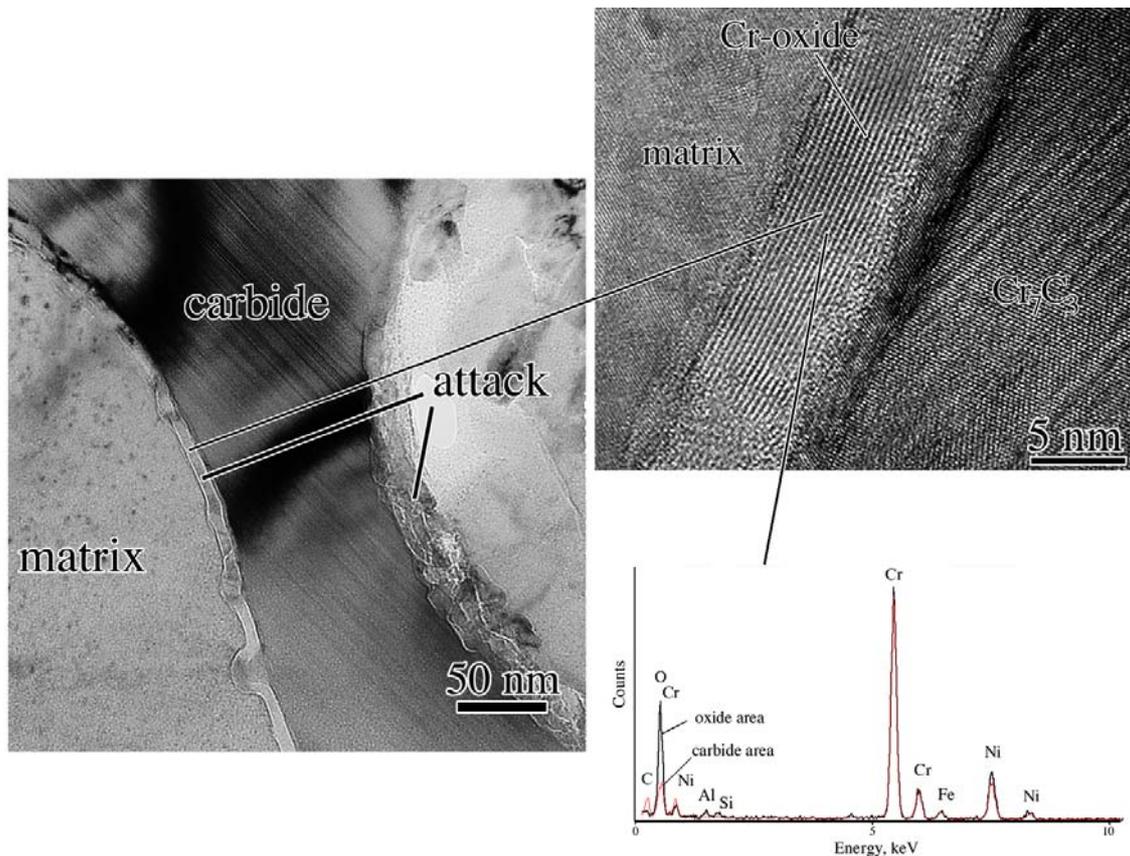


Figure 3.15 : Image en champ clair d'un carbure de chrome Cr_7C_3 oxydé dans un joint de grains attaqué [THO05].

Lozano-Perez et Titchmarsh [LOZ03] ont également examiné par MET des fissures de CSC d'Alliage 600 formées en milieu REP. Ils montrent que les fissures sont remplies par de l'oxyde de nickel NiO sous forme de petits cristallites de quelques dizaines de nanomètres. Ils remarquent également la présence de nodules de NiCr_2O_4 de quelques centaines de nanomètres associés à l'oxydation de petits carbures de chrome (Cr_7C_3). Leurs travaux révèlent la présence de pénétrations intergranulaires contenant de l'oxyde de chrome sous forme cristalline ou amorphe. Des nodules riches en nickel sont également détectés dans ces pénétrations intergranulaires. Tout comme Thomas et Bruemmer [THO00], ils concluent sur le caractère poreux de cet oxyde. Ils montrent par ailleurs la présence d'attaques intragranulaires de quelques centaines de nanomètre. Les auteurs les attribuent à des bandes de glissement oxydées situées de part et d'autres d'une fissure.

Cette revue des principaux résultats expérimentaux concernant la CSC des alliages de nickel illustre l'influence de nombreux paramètres, la nature des oxydes en fond de fissure ou en fond de pénétration intergranulaire. Les nombreux paramètres influençant la CSC ne facilitent pas la compréhension des mécanismes à l'origine de cette fissuration. Ainsi, de nombreux mécanismes ont été proposés.

3.2.3. Mécanismes

Ce paragraphe a pour but de résumer les divers mécanismes qui ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer la CSC de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP. Des synthèses bibliographiques proposées par certains auteurs [PAN03 ; DEL04 ; DEL07] ont déjà été réalisées ; une revue est proposée. Enfin une discussion sur ces modèles fera l'objet du dernier paragraphe.

3.2.3.1. Dissolution anodique

Le modèle de dissolution anodique initialement proposé par Logan [LOG52] a été repris et développé par Ford [FOR82, FOR84, FOR90, FOR96]. Il a été complété par Newman [NEW94]. Ce modèle se base sur la dissolution anodique de la surface de métal mis à nu lors de la rupture discontinue du film d'oxyde. Cette rupture serait provoquée par une déformation en pointe de fissure supérieure à l'allongement à rupture de l'oxyde. La cinétique d'avancée de la fissure dépendrait de la quantité de métal dissous.

Staehele [STA71] illustre la compétition entre vitesse de repassivation et déformation (figure 3.15). Si la vitesse de repassivation est trop rapide ou trop lente, les conditions de fissuration ne sont pas satisfaites.

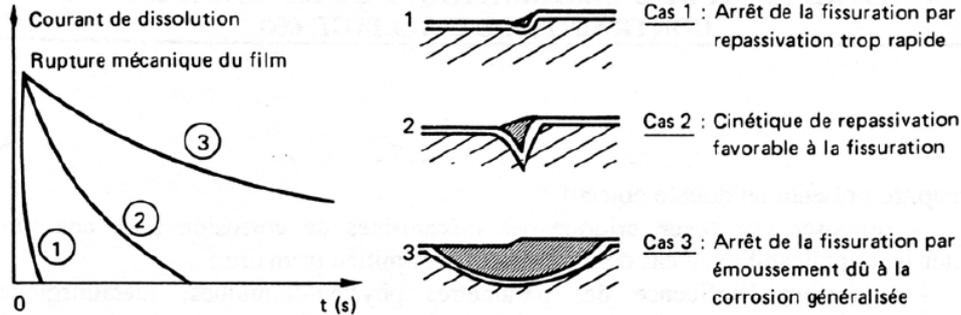


Figure 3.15: Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration, selon le modèle de dissolution de Staehele [STA71].

3.2.3.2. Oxydation interne

Ce mécanisme a été proposé par Scott [SCO93, SCO96]. Il est issu de l'adaptation d'un modèle développé initialement pour expliquer la dégradation des alliages de nickel à haute température ($T > 800^{\circ}\text{C}$). Il repose sur l'action fragilisante de l'oxygène issu de la dissociation de l'eau aux joints de grains de l'alliage. Plusieurs modes de fragilisation sont envisageables :

- l'affaiblissement des liaisons métalliques aux joints de grain par ségrégation d'atomes d'oxygène [WOO83]
- la formation d'oxyde riche en chrome [SHE91] (figure 3.16)
- la formation de bulles de gaz (CO/CO_2) suite à l'oxydation du carbone dissous dans l'alliage [SCO93]

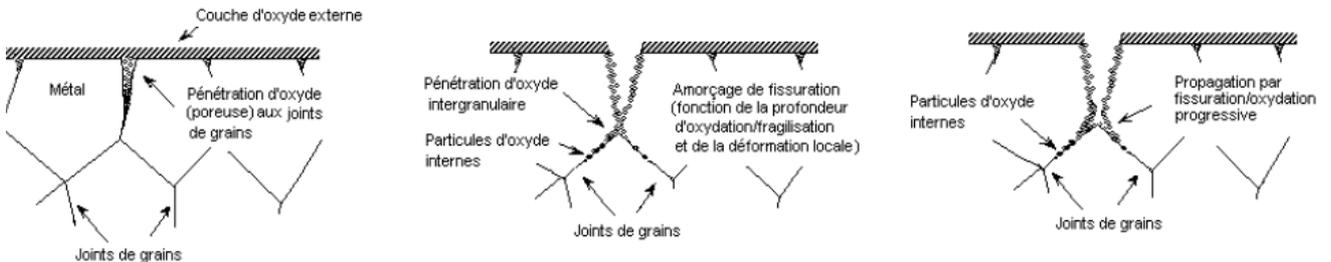


Figure 3.16: Représentation schématique du modèle d'oxydation interne proposé par Scott [SCO93] pour la fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire

3.2.3.3. Action de l'hydrogène

L'hydrogène provient soit du milieu primaire, soit de la réaction de corrosion. Les modèles basés sur une action de l'hydrogène reposent sur son aptitude à pénétrer facilement dans le matériau (adsorption, absorption et diffusion). Les modèles diffèrent par le mode de fragilisation de l'hydrogène.

3.2.3.3.1. Fragilisation par l'hydrogène

Ainsi Zapffe [ZAP41] a proposé le modèle de la *pression interne*. Il repose sur la fragilisation du joint de grains par recombinaison de l'hydrogène en solution dans l'alliage. Des cavités intergranulaires de dihydrogène se formeraient et provoqueraient la rupture du joint de grain.

Le modèle d'*adsorption* proposé par Petch [PET56] suppose l'adsorption de l'hydrogène en pointe de fissure. La présence d'hydrogène en pointe de fissure diminue l'énergie de liaison des atomes de l'alliage et provoque une diminution de la contrainte à rupture.

Par ailleurs, le modèle de *décohésion* de Troiano [TRO60] repose sur l'hypothèse que la diffusion de l'hydrogène a lieu dans les régions de l'alliage où il existe de fortes contraintes de triaxialité. Par conséquent, la contrainte hydrostatique piloterait la concentration en hydrogène dissous dans l'alliage. L'hydrogène abaisserait l'énergie de cohésion du réseau cristallin de l'alliage et provoquerait une diminution de la contrainte à rupture. Les zones de fortes contraintes triaxiales sont en avant du fond de fissure. C'est donc dans ces zones que l'hydrogène devrait se retrouver en forte concentration et provoquer la fissuration. Le modèle a été repris par Oriani [ORI74] et complète la description de ce modèle en prenant en compte une réorganisation de la plasticité en fond de fissure après clivage.

3.2.3.3.2. Modèles de CSC basés sur l'interaction hydrogène/plasticité

La déformation du matériau peut favoriser l'absorption et le transport de l'hydrogène. Le champ de contrainte hydrostatique peut influencer la cinétique de transport d'espèce diffusante [PHI97] et provoquer dans le cas de la diffusion interstitielle de l'hydrogène des ségrégations dans les zones dilatées du réseau cristallin. Par ailleurs, l'interaction possible entre l'hydrogène et les dislocations (ou défauts du matériau) a été proposée initialement par Bastien et Azou [BAS51]. Le transport de l'hydrogène assisté par les dislocations nécessite des conditions de température et de vitesse de déformation compatible avec un fort taux d'occupation de la dislocation et une vitesse commune entre la dislocation et son atmosphère d'hydrogène. Un transport de l'hydrogène par les dislocations a été mis en évidence à température ambiante sur l'Alliage 600 [CHE02].

Les modèles suivants se basent sur la possibilité d'interaction hydrogène/plasticité.

Lynch [LYN88] a proposé un modèle basé sur la diminution de l'énergie de liaisons interatomiques provoquées par l'hydrogène adsorbé en fond de fissure (figure 3.17). Il peut se résumer en trois étapes :

- 1) diminution de l'énergie de liaison par l'hydrogène adsorbé en fond de fissure
- 2) formation de dislocations et cisaillement en pointe de fissure
- 3) les dislocations formées sur le plan D1 puis sur le plan D2 provoquent la propagation de la fissure
- 4) l'activité des dislocations en avant du fond de fissure pour accommoder la déformation provoque la formation de cavités. La coalescence de ces cavités associée à l'étape 3 peut provoquer la propagation de la fissure.

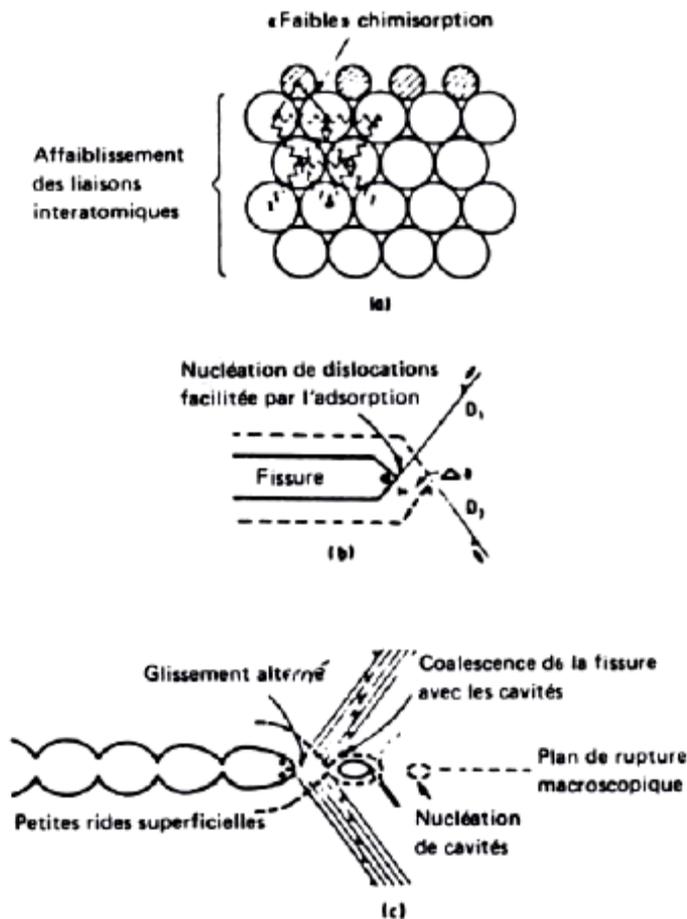


Figure 3.17: Effet de l'adsorption sur les mécanismes de plasticité et de rupture d'après Lynch [LYN88]

Birnbaum [BIR94] a proposé un modèle plus complet nommé « Hydrogen Enhanced Localized Plasticity ». Il suppose un phénomène d'écrantage du champ de contrainte des dislocations par la présence d'hydrogène. Ainsi la mobilité des dislocations est plus importante et provoque la localisation de la déformation.

Le modèle proposé par Magnin [MAG90] nommé CEPM (Corrosion Enhanced Plasticity Model) se base sur l'interaction hydrogène/dislocation proposé par Birnbaum. Cependant son modèle a été initialement développé pour expliquer la fissuration transgranulaire par CSC des alliages passivables, de structure cubique à faces centrées. Des développements plus récents de l'auteur [MAG99] permettent l'application de ce modèle à la fissuration intergranulaire par CSC (figure 3.18). Il peut se résumer en 6 étapes :

- 1) la déformation provoque la formation de bandes de glissement le long des plans (111). L'émergence de ces bandes de glissement provoque la dégradation du film d'oxyde en fond de fissure et la dissolution anodique de l'alliage à l'aplomb de ces plans.
- 2) La dissolution anodique provoque l'injection de lacunes et l'adsorption d'hydrogène formé par réaction cathodique sur ces plans de glissement. l'hydrogène provoque l'écrantage des champs de contraintes des dislocations et provoque un adouccissement.
- 3) Les dislocations issues de la zone adoucie s'empile sur des obstacles, tels que des précipités ou des obstacles mobiles comme l'interface entre la zone adoucie et le reste de l'alliage. La concentration de contrainte augmente.

- 4) Lorsque le K_{Ic} est atteint, une amorce de fissure se forme sur l'obstacle.
- 5) L'hydrogène facilite la formation de microfissures par clivage sur l'obstacle mais également sur les plans denses (111) en diminuant l'énergie de cohésion. Ainsi la fissure se propage entre la fissure principale et l'embryon de fissure le long des plans denses (111).
- 6) Afin d'accommoder la déformation plastique en pointe de fissure, de nouvelles sources de dislocations s'activent dans le plan de glissement symétrique. Le processus se répétant, la fissure se propage selon un tracé en « zigzag »

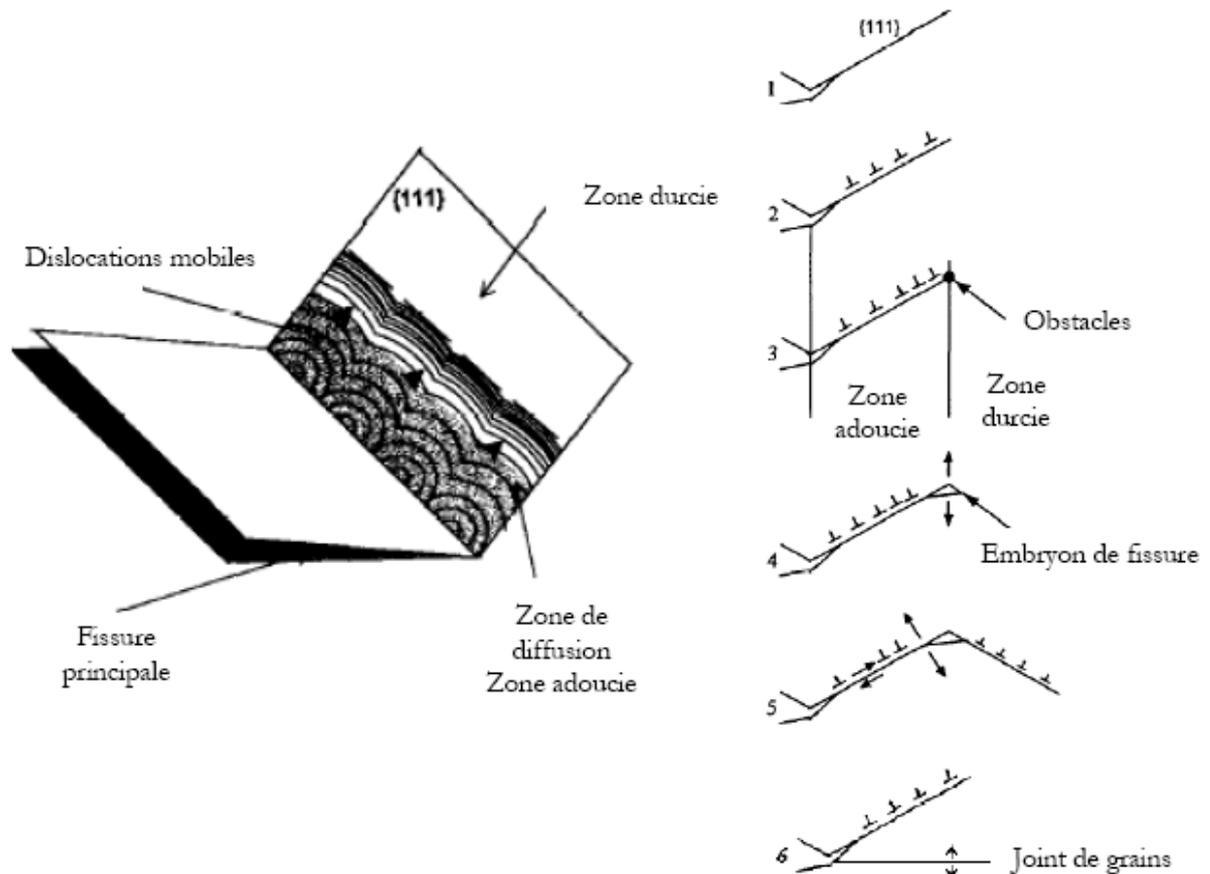


Figure 3.18: Représentation schématique des différentes étapes du modèle de « Corrosion Enhanced Plasticity » proposé par Magnin [MAG99]

Les travaux de Foct [FOC99] montrent que sur un faciès de rupture majoritairement intergranulaire, il existe des zones qualifiées de fissuration « pseudo-intergranulaires » dont la morphologie en « zigzag » est caractéristique du modèle de Magnin (figure 3.19).

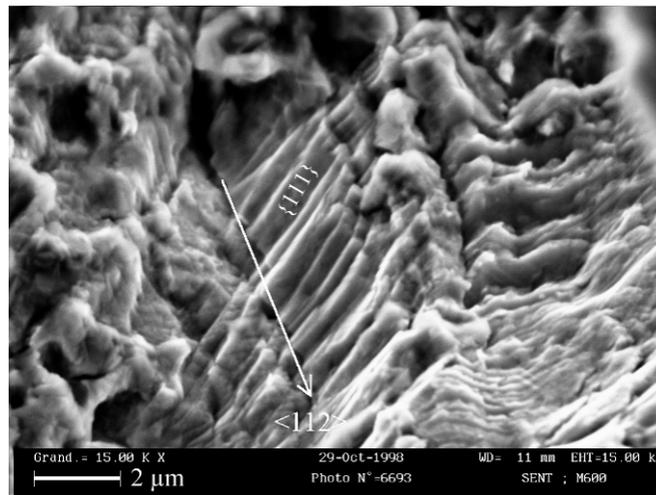


Figure 3.19: Surface de rupture de l'alliage 600 polycristallin obtenue en traction lente à 360°C dans l'eau primaire : rupture intergranulaire et pseudo-intergranulaire [FOC99]

3.2.3.4. Clivage induit par rupture de film d'oxyde

Sieradzki et Newman [SIE85] ont proposé un modèle basé sur l'hypothèse qu'une fissure formée à la surface du film d'oxyde peut atteindre une vitesse suffisamment élevée pour pénétrer dans l'alliage sous-jacent. Cette pénétration peut atteindre 0,5µm et s'arrêter dans l'alliage. Cet arrêt peut s'expliquer par la rencontre de défauts ou par la diminution momentanée du facteur d'intensité de contrainte. L'oxyde peut se reformer sur le métal mis à nu et le cycle passivation/rupture peut reprendre. Ce modèle rend bien compte de la CSC transgranulaire des matériaux cubiques à faces centrées. Toutefois, la nature discontinue du modèle semble aussi en bon accord avec les observations des faciès de rupture pseudo-intergranulaire. De plus, les résultats obtenus sur l'Alliage Ag-20Au en solution molaire de HClO_4 à température ambiante par Saito [SAI93] semblent montrer que ce modèle peut rendre compte de certains cas de fissuration intergranulaire par CSC.

3.2.3.5. Endommagement par déformation-fluage et glissement intergranulaire

Angeliu [ANG90] et Was [WAS96b] proposent un modèle basé sur l'endommagement par fluage du matériau. En effet, les cartes de déformation d'Ashby [ASH82] pour l'alliage à 80% de nickel et 20% de chrome, montre que pour des contraintes supérieures à 450MPa, le fluage peut être observable. C'est le cas des zones où il existe de fortes contraintes internes comme les cintres et les zones de transition de dudgeonnage.

Ce modèle appliqué aux alliages pur Ni-16Cr-9Fe, pour un taux de carbone inférieur à 50 ppm, est, d'après Sung [SUN92], applicable à l'Alliage 600. En effet, le carbone constitue un obstacle au fluage, mais le milieu primaire pourrait compenser ce phénomène, en augmentant la vitesse de fluage [WAS96b]. Cependant, l'Alliage 690 et l'Alliage 600 ont des vitesses de fluage trop proches, ce qui ne permet pas d'expliquer leur différence de comportement vis-à-vis de la CSC en milieu primaire. Le lien entre fluage et CSC n'est donc pas évident.

Par ailleurs, Kergaravat [KER96] a proposé un modèle basé sur le glissement intergranulaire. Ce modèle résulte de l'observation du glissement intergranulaire sur des éprouvettes fissurées par CSC en corrélation avec la sensibilité des coulées à la CSC. Mithieux [MIT97] confirme ces observations et remarque une corrélation entre la viscosité intergranulaire et la vitesse de fissuration (figure 3.20).

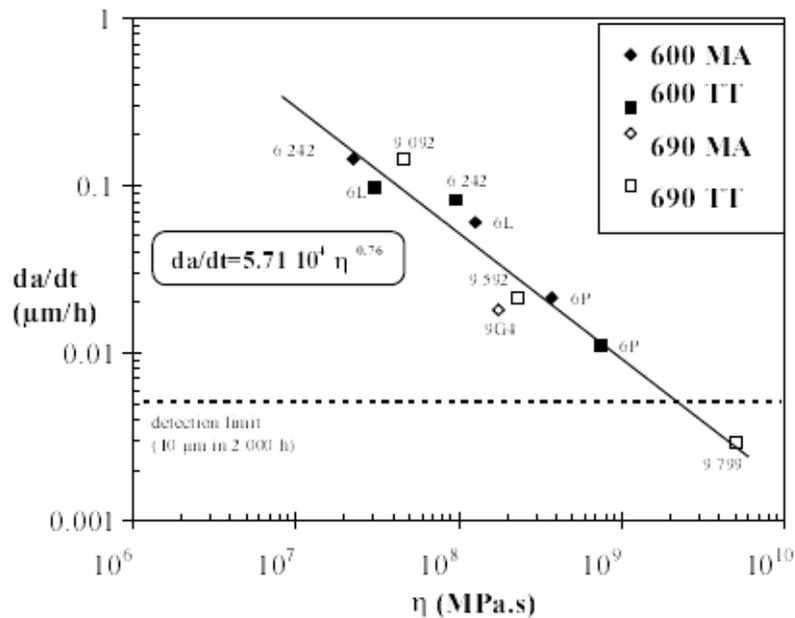


Figure 3.20: Mise en évidence de la corrélation existant entre la viscosité intergranulaire η et la vitesse de propagation en phase lente obtenues lors d'essais de traction lente en milieu primaire à 360°C sur divers tubes en Alliage 600 et 690 d'après Mithieux [MIT97]

3.2.3.6. Modèle de Jones

Ce modèle proposé par Jones [JON96] repose sur l'action adoucissante de lacunes injectées lors de la dissolution du métal. En effet une partie des lacunes injectées en fond de fissure favorise la montée des dislocations et l'autre partie se recombine pour former des bi-lacunes. Ce processus conduit à l'amorçage de fissures le long des bandes de glissement. La fissure se propage alors par micro-clivage. Le processus de fissuration se résume en 7 étapes (figure 3.21):

- 1) rupture du film d'oxyde,
- 2) dissolution anodique de l'alliage par couplage galvanique avec l'oxyde résiduel,
- 3) retard de la repassivation par adsorption d'espèces critiques (Cl^- ...),
- 4) adoucissement et formation de bandes de glissement,
- 5) amorçage de la fissure sur les plans denses (111) soumis à de fortes contraintes,
- 6) propagation par micro-clivage et arrêt dans le métal « sain »,
- 7) répétition du cycle.

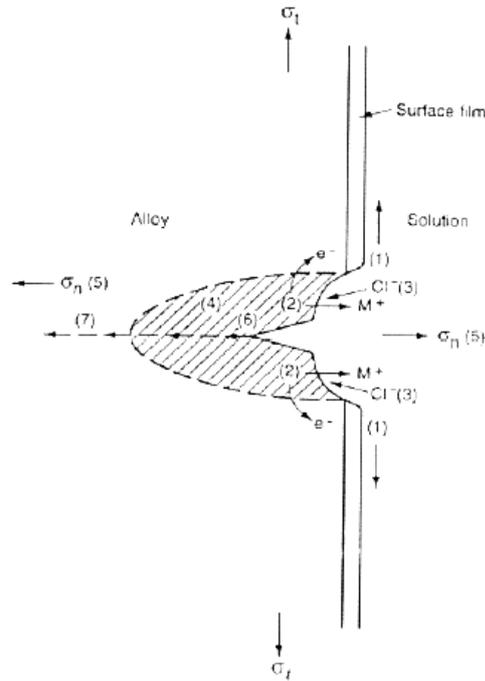


Figure 3.21: Représentation schématique des différentes étapes du modèle de Jones [JON96]

3.2.3.7. Fluage-injection de lacunes

Ce mécanisme proposé par Andrieu et Molins [AND92 ; AND96] et repris par Gourgues [GOU97] est basé sur l'action fragilisante de lacunes formées à partir de la croissance cationique d'un oxyde. En effet, les auteurs ont remarqué l'existence d'un seuil de pression partielle en oxygène au delà duquel la fissuration par fatigue d'un alliage de nickel à 650°C est plus rapide. Ils ont également remarqué que ce seuil correspondait à la formation de NiO sur les surfaces d'alliage mis à nu par la fissuration. La croissance cationique de NiO [KOF88] les a conduit à proposer ce mécanisme. Le devenir des lacunes est la clef de la compréhension du modèle :

-soit les lacunes sont consommées par le déplacement de l'interface oxyde/métal qui est libre (figure 3.22 (a)),

-soit l'interface oxyde/métal n'est pas libre en raison de la formation d'îlots de Cr_2O_3 à l'aplomb des joints de grains, ou lorsque l'oxyde se forme en pointe de fissure (effet géométrique). Dans ce cas, les lacunes sont injectées dans le substrat et provoquent une fragilisation (figure 3.22 (b) et (c)).

Gourgues se base sur cette deuxième hypothèse et suppose que les lacunes interagissent avec les joints de grains et provoquent une accélération du fluage.

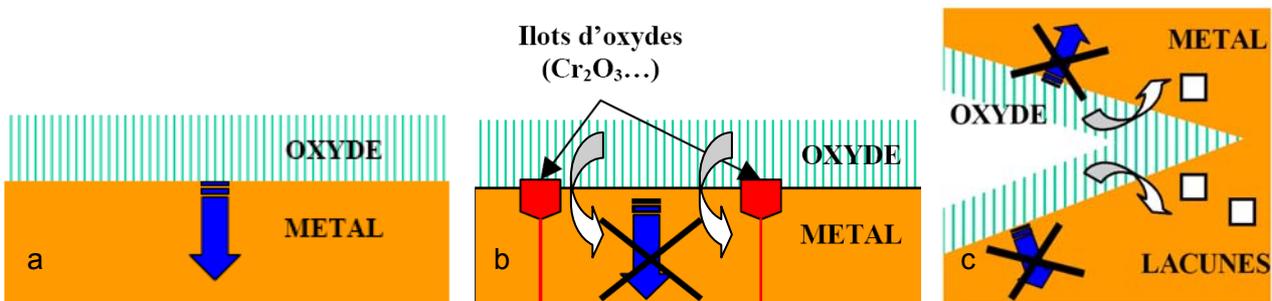


Figure 3.22: (a) consommation des lacunes formées lors de la croissance cationique de l'oxyde par mouvement de l'interface, (b) injection de lacunes par ancrage de l'interface métal-oxyde ou (c) nécessité géométrique d'après Panter [PAN02].

3.3. Analyse critique

3.3.1. Revue des différents modèles

La discussion de la validité d'un modèle est basée sur l'existence de preuves expérimentales et sur sa capacité à rendre compte de l'influence des paramètres cités précédemment.

Le tableau 3.1 synthétise les observations et les analyses susceptibles de soutenir les modèles énoncés dans le paragraphe précédent. En gris apparaît les modèles possibles.

Tableau 3.1 : synthèse des principaux modèles proposés et discussion de leur validité

Modèles ou familles de modèle	Observations et analyses		Viabilité
	Favorables	Défavorables	
Dissolution anodique (§ 3.2.3.1)	Essai de dépassivation en corrélation avec la sensibilité à la CSC [COM87]	Fissuration accélérée sous potentiel cathodique (dans ces conditions la dissolution est diminuée) [TOT86, TOT87] Ne fait pas de distinction entre fissuration intergranulaire et transgranulaire	Application de ce modèle fortement mis en doute
Oxydation interne (§ 3.2.3.2)	Observations de pénétrations intergranulaires [PAN02 ; DEL04 ; DEL07] et IGA [THO00]	Aucune observation de bulles de gaz ni cavitation en avant des fissures [GEN98] fissuration accélérée sous potentiel cathodique (dans ces conditions l'activité de l'oxygène est réduite)	Possible mais la fragilisation a lieu par la formation d'oxyde et non par la formation de bulle de gaz en avant du fond de fissure Toutefois l'influence du potentiel cathodique reste à approfondir
Pression interne (§ 3.2.3.3)		Présence de cavités en avant du fond de fissure rarement observé [GEN98]	Peu probable
Adsorption (§ 3.2.3.3)			Peu probable Absence de prise en compte de la couche barrière que représente la couche d'oxyde

Décohésion (§ 3.2.3.3)		Des zones de décohésion en avant du fond de fissure ont rarement été observées [GEN98]	Peu probable
Lynch (§ 3.2.3.3)		Présence de cavités en avant du fond de fissure rarement observée [GEN98]	Peu probable Rôle du film d'oxyde sur l'adsorption de l'hydrogène non explicité
CEPM (Magnin) (§ 3.2.3.3)	Fissuration pseudo-intergranulaire [FOC99]	Fissuration majoritairement intergranulaire [THO05 ; LOZ03]	Possible Toutefois la faible quantité de fissuration pseudo-intergranulaire ou l'absence de fissuration transgranulaire pose problème
Interaction hydrogène/plasticité (§ 3.2.3.3)	Fissuration accélérée sous potentiel cathodique [TOT86, TOT87]		Possible mais la réalité des interactions hydrogène/dislocation dans les conditions du milieu REP doit être discutée
Rupture de film (Sieradsky) (§ 3.2.3.4)		Absence d'alliage mis à nu sans oxyde en fond de fissure [THO00, LOZ03]	Peu probable
Déformation fluage (§ 3.2.3.5)	Milieu REP favorise fluage [WAS96b] Corrélation entre fluage et sensibilité à la CSC pour une nuance donnée	Écart de vitesse de fluage/ glissement intergranulaire entre Alliages 600 et 690 trop faible [MIT97]	Influence possible mais ce modèle ne pilote pas la CSC Peu probable
Glissement intergranulaire (§ 3.2.3.5)	Glissement observé aux joints de grains Relation directe entre viscosité intergranulaire et vitesse de fissuration [MIT97]	Écart de vitesse de fluage/glissement intergranulaire entre Alliages 600 et 690 trop faible [MIT97]	Influence possible mais ce modèle ne pilote pas la CSC Peu probable

Injection de lacunes (Jones) (§ 3.2.3.6)		Absence de zone de dissolution visible [THO00, LOZ03]	Peu probable mais les lacunes peuvent avoir une influence sur les cinétiques de diffusion dans l'alliage
Fluage/injection lacunes (§ 3.2.3.7)	Augmentation de la vitesse de fissuration associée à la croissance cationique de NiO [AND96]	Observation de NiO non systématique en fond de fissure [THO00]	Probable mais doit prendre en compte la nature des oxydes rencontrés en fond de fissure

Le tableau montre que de nombreux modèles de fissuration proposés sont peu probables en raison du manque de preuves expérimentales : Pression interne, Décohésion, Lynch. En effet, les cavités supposées apparaître en avant du fond de fissures sont rarement observées. De plus, le modèle de Ford ne prend pas en compte le mode de fissuration. De ce fait, son action peut être fortement mise en doute. Par ailleurs le modèle de rupture de film peut également être sérieusement mis en doute. En effet, il suggère la présence d'une partie d'alliage mis à nu, tandis que les fonds de fissures sont systématiquement oxydés (observations MET).

Les modèles jugés possibles sont sur fond grisé.

Parmi les modèles susceptibles d'être moteur dans la fissuration par CSC de l'Alliage 600, il convient de souligner le rôle de plusieurs éléments :

- l'oxygène (oxydation interne)
- l'hydrogène (interaction hydrogène/plasticité : CEPM...)
- les lacunes (Fluage/injection de lacune, injection de lacune/Jones)

3.3.2. Modèle d'oxydation interne

En l'absence d'observation de cavité en avant du fond de fissure, le modèle d'oxydation interne, dans sa forme la plus probable, repose sur l'action fragilisante de l'oxygène par formation d'oxyde aux joints de grain. Certaines observations tendent à confirmer cette hypothèse. En effet, des oxydes ont été observés au joints de grains d'alliage de nickel non contraints plusieurs microns sous la surface, après quelques milliers d'heures d'exposition en milieu REP (figures 3.23 ; 3.24 ; 3.25) par [PAN02 ; DEL04 ; DEL07].

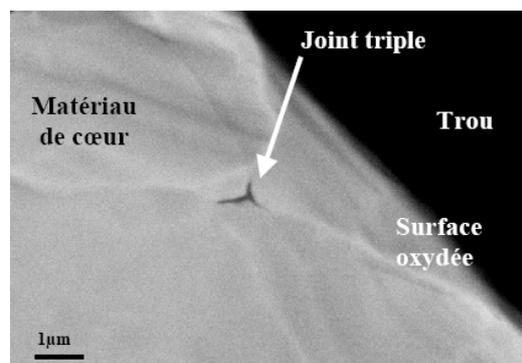


Figure 3.23: Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'une lame MET en coupe transverse d'Alliage 600 oxydé en condition REP. Mise en évidence d'un joint triple oxydé [PAN02].

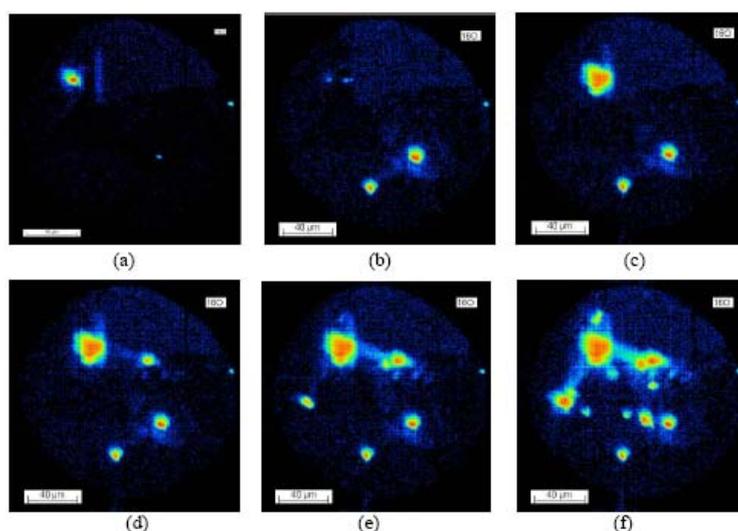


Figure 3.24: Image SIMS avec les ions $^{16}\text{O}^-$ à différentes profondeurs sous la surface de l'alliage à 20% de chrome oxydé en milieu primaire : (a) $4\mu\text{m}$; (b) $1,9\mu\text{m}$; (c) $1,1\mu\text{m}$; (d) $0,7\mu\text{m}$; (e) $0,5\mu\text{m}$; (f) $0,3\mu\text{m}$ [DEL04]

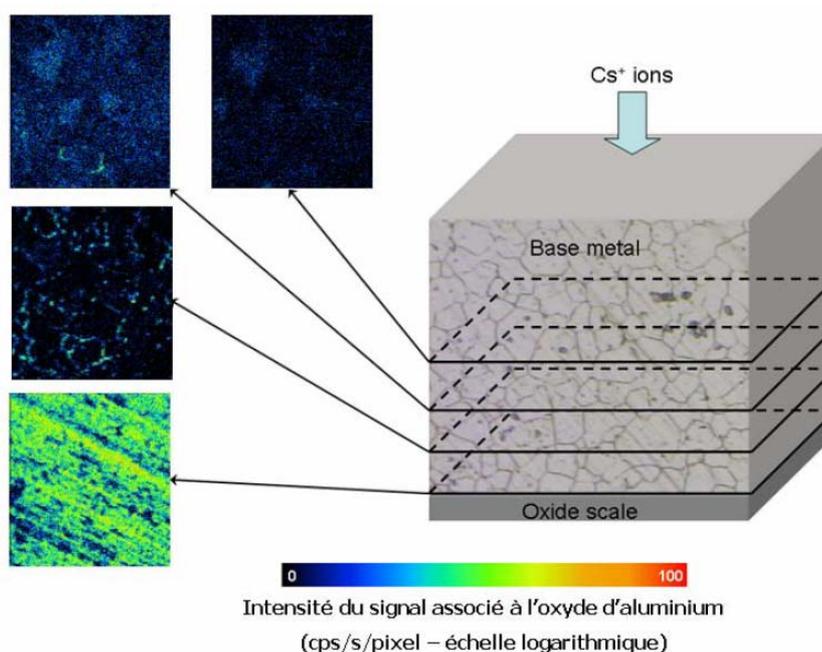


Figure 3.25: Mise en évidence par SIMS inverse de pénétrations d'oxyde intergranulaire dans l'Alliage 718 jusqu'à $3\mu\text{m}$ de profondeur sous la surface après exposition en milieu primaire REP simulé [DEL07].

Cependant, la valeur des coefficients de diffusion intergranulaire apparents de l'oxygène dans l'alliage reste sujette à discussion. Les valeurs déterminées expérimentalement concernent des températures supérieures à 900°C . Des extrapolations sont proposées, mais supposent que l'énergie d'activation établie à haute température soit aussi valable dans la gamme de température du milieu primaire (280°C à 360°C). L'extrapolation de la valeur des coefficients de diffusion à haute température ($T > 900^\circ\text{C}$) pour évaluer le coefficient de diffusion de l'oxygène à 360°C donne une valeur bien inférieure à celle nécessaire pour expliquer la profondeur des pénétrations d'oxygène. Par conséquent, Scott a émis l'hypothèse d'un changement de pente de la droite représentant le

coefficient de diffusion en fonction de la température (Figures 3.26). La diffusion de l'oxygène assistée par les lacunes pourrait accélérer son transport et expliquer ces pénétrations d'oxygène à des profondeurs non prévues par les coefficients de diffusion de l'oxygène apparent proposés dans la littérature [PAN02]. Toutefois, les travaux de Bricknell et Woodford [BRI81] (Figure 3.26) ne font pas état de cette hypothèse et de ce changement de pente.

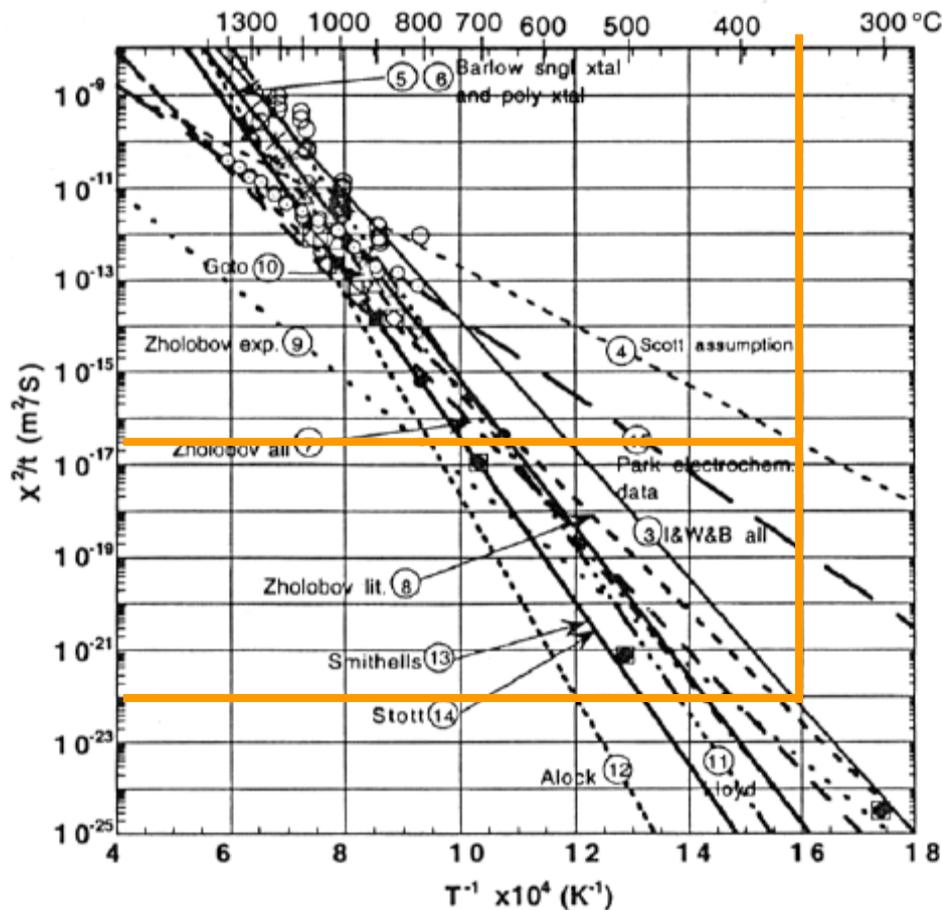


Figure 3.26 : Compilation des données de diffusion de l'oxygène dans le nickel établie par Staehle [STA99]

(4) changement de pente proposé par Scott

L'analyse de ce modèle associée aux résultats récents montre qu'il existe un manque de données fiables concernant la diffusion intergranulaire de l'oxygène aux températures du milieu REP. L'obtention de ces valeurs devrait permettre de statuer sur la validité de ce modèle.

3.3.3. Modèles basés sur l'action de l'hydrogène

Le rôle de l'hydrogène est largement suggéré par la mise en évidence d'une augmentation de la sensibilité à la fissuration intergranulaire en milieu REP à potentiel cathodique imposé (figure 3.10) et par de nombreux modèles (pression interne, adsorption, décohesion, Lynch, HELP, CEPM). La validité de ces modèles implique une forte activité d'hydrogène en surface du matériau.

En effet, Chene et Brass [CHE04] ont montré l'existence d'interaction hydrogène/déformation lors de la déformation plastique de l'Alliage 600 à température ambiante. Par conséquent, la

compatibilité de mobilités de l'hydrogène et des dislocations est possible à la température du milieu REP (285-340°C). Par ailleurs, l'étude paramétrique du taux d'occupation des dislocations qui contrôle les interactions hydrogène/dislocation (figure 3.27) montre que dans les conditions de température du milieu REP les interactions hydrogène/dislocations imposent une forte activité en hydrogène.

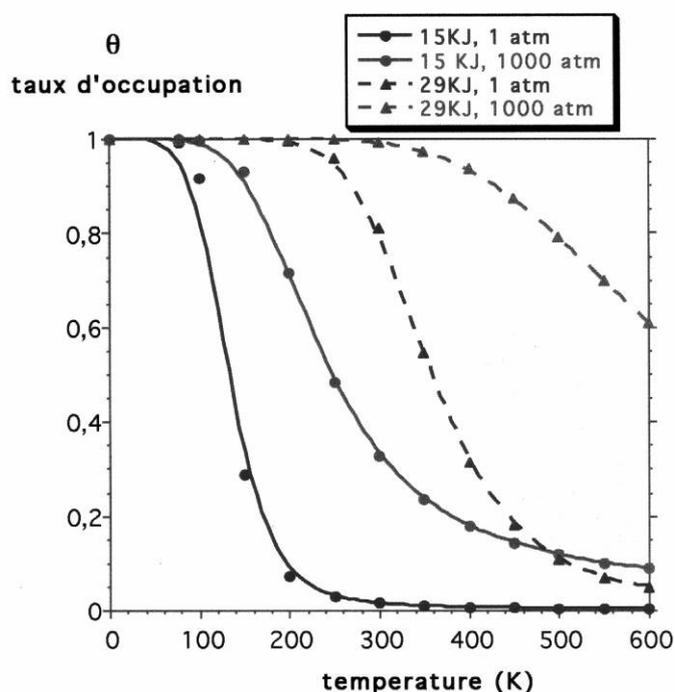


Figure 3.27: Influence de la température, l'activité de l'hydrogène et l'énergie de piégeage sur le taux d'occupation des dislocations dans l'alliage 600 (système ouvert) [CHE04]

De manière générale, il ressort de l'étude de cette famille de modèles qu'une quantité importante d'hydrogène dans le matériau est une condition nécessaire pour l'existence d'interactions avec les dislocations du matériau. Devant le peu de données concernant la quantité d'hydrogène présent dans le matériau en milieu REP, Santarini [SAN05] a proposé une méthode pour calculer la quantité d'hydrogène dans le matériau aux abords de la pointe de fissure. Le calcul se base sur la quantité maximale d'hydrogène pouvant être injecté dans le matériau à partir de la réaction cathodique de corrosion. De ce fait il relie la quantité d'hydrogène à une épaisseur d'oxyde. Un complément de calcul a été effectué (Annexe 1) pour divers cas de figure plus complexes. Ces calculs montrent que la présence d'une forte quantité d'hydrogène (>10ppm massique) n'est pas évidente.

Des incertitudes demeurent encore quand à la quantité d'hydrogène présent dans l'alliage et les interactions possibles dans le cadre de la CSC de l'Alliage 600. Des mesures de teneurs en hydrogène dans le matériau devraient permettre de discuter la validité de cette famille de modèles.

3.3.4. Modèles basés sur l'action des lacunes

Le rôle des lacunes est également proposé dans un certain nombre de modèles (fluage/injection de lacunes, injection de lacune/Jones). Elles peuvent contribuer à la fissuration en se ségrégeant sous forme de cavités aux joints de grains (hypothèse peu probable) ou bien en activant les phénomènes de diffusion (hypothèse possible), ou encore en interagissant avec les défauts de l'alliage comme les dislocations pour favoriser leur mouvement (hypothèse possible). Ce dernier cas est celui proposé dans les travaux de Gourgues qui rapporte que le fluage intergranulaire est favorisé par l'injection de lacunes. Par ailleurs, Mithieux relie la viscosité intergranulaire à la

sensibilité à la CSC. Par conséquent, le lien entre sensibilité à la CSC et injection de lacunes semble possible. Toutefois, une importante quantité de lacunes est une condition nécessaire à l'application de ces modèles. La croissance cationique de l'oxyde en fond de fissure conditionne la quantité de lacunes injectées dans l'alliage. Or, l'étude de Marchetti [MA07] sur les oxydes formés en surface montre plutôt qu'ils croissent selon un processus majoritairement anionique ne mettant pas en jeu l'injection de lacunes. Cependant, la déformation plastique et l'écrouissage préexistant peuvent être des sources de lacunes. L'observation fine de la nature des oxydes formés en fond de fissure devrait permettre de discuter ce point.

3.4. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que certaines données manquent pour discuter la validité des modèles, en particulier :

- la cinétique de diffusion de l'oxygène dans les joints de grain de l'alliage en milieu REP dans la gamme de température de 280°C à 360°C,
- la teneur en hydrogène dans l'alliage en conditions REP,
- la nature exacte des oxydes en fond de fissure en conditions REP.

Matériaux et techniques

4. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES

L'objectif de la présente étude est d'apporter des connaissances nouvelles sur les mécanismes de CSC de l'Alliage 600 en milieu REP. Pour cela, les expérimentations réalisées visent à mieux approcher trois paramètres essentiels : la cinétique de diffusion de l'oxygène dans les joints de grain de l'alliage, la teneur en hydrogène dans l'alliage et finalement la nature des oxydes en fond de fissure ou dans les pénétrations d'oxyde.

Des essais avec des marqueurs isotopiques (D et ^{18}O), associés à des techniques d'analyse complémentaires visent à approfondir nos connaissances de ces trois paramètres pour la propagation des fissures et la formation d'oxyde intergranulaire en l'absence de contrainte appliquée.

Pour cela, deux campagnes d'essai ont été réalisées : la première a été réalisée à l'aide de « U-bends » préalablement fissurés, la deuxième a été réalisée à l'aide de plaquettes issues de coulées ayant des microstructures « modèles ».

La première partie de ce chapitre traite des différents matériaux, de leur microstructure, de l'état de surface et de la forme des éprouvettes utilisées pour les deux campagnes d'essai.

La seconde partie vise à détailler les conditions et le déroulement des deux essais,

Finalement, la dernière partie est consacrée aux techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de cette étude.

4.1. Matériaux

Cette partie décrit les principales caractéristiques des matériaux employés dans cette étude. La composition, la microstructure, la géométrie et la préparation des éprouvettes sont détaillées.

4.1.1. Compositions

Les compositions chimiques des différentes coulées sont données dans les tableaux 4.1 et 4.2. Les teneurs en chrome des coulées utilisées dans cette étude varient entre 15,05 et 16,1% en poids. Parmi les matériaux testés, il existe des produits tubulaires et des produits massifs qui ne possèdent pas la même histoire thermomécanique. En effet, les matériaux tubulaires suivent un processus d'élaboration qui consiste en une succession de traitements thermiques et d'écrouissages (figure 4.1). Dans cette gamme de produit tubulaire, il existe 2 états métallurgiques, les matériaux à l'état dit « MA » (Mill Annealed) et ceux à l'état dit « TT » (Thermally Treated). L'état MA correspond à un produit ayant subi un traitement de 900°C à 1100°C pendant 1 à 2 heures, suivi d'un traitement de dressage puis de traitements de surface. Les derniers traitements génèrent de fortes contraintes résiduelles. C'est notamment pour cette raison qu'un second traitement thermique dit « TT » réalisé à 700°C pendant 16h a été développé afin de détensionner le matériau.

Un exemple de gamme de fabrication (gamme Valinox) est reporté sur la figure 4.1.

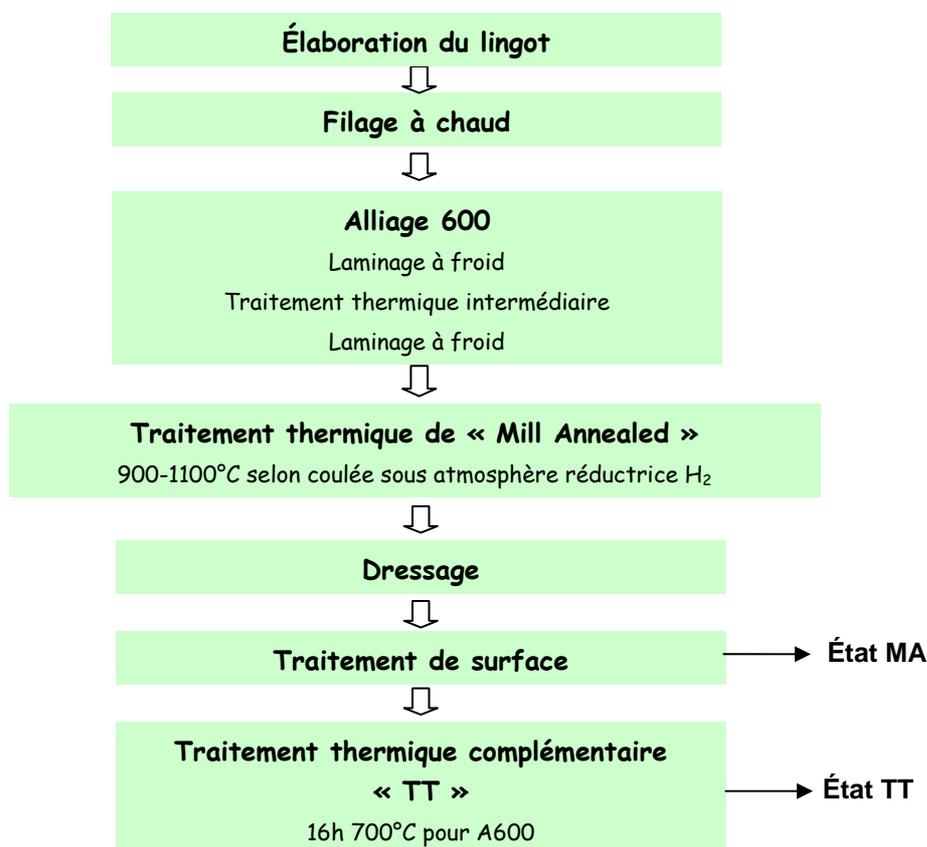


Figure 4.1 : Exemple de gamme utilisée par Valinox pour la fabrication des tubes en Alliage 600. [MIT97]

La composition chimique (% en poids) des coulées d'Alliage 600 utilisées dans cette étude ainsi que les spécifications requises par le RCC-M sont données dans les tableaux 4.1 et 4.2 respectivement pour les éprouvettes de type « U-bends » et les éprouvettes sous forme de plaquettes.

Tableau 4.1 : Composition chimique (% en poids) des coulées d'Alliage 600 testées sous forme de « U-bends »

coulée	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Cu	Co	Ti	Al	Si	S	P
Spécif RCC-M4101 (tube)	>72,0	14,0-17,0	6,0-10,0	0,01-0,05	<1,0	<0,5	<0,2	<0,6	<0,6	<0,5	<0,015	<0,025
NX 2650	74,83	15,06	9,27	0,038	0,3	0,29	0,05	0,22	0,24	0,21	0,001	0,008
NX 3332	74,48	16,10	8,63	0,032	0,26	0,125	0,033	0,10	0,10	0,12	0,005	0,009
NX 2609	73,94	15,84	9,42	0,028	0,27	0,27	0,06	0,22	0,24	0,23	0,002	0,01
WB 807	73,77	15,75	8,82	0,039	0,8	0,007	0,012	0,14	0,337	0,30	<0,005	0,012

Tableau 4.2 : Composition chimique (% en poids) de l'Alliage 600 testé sous forme de plaquettes

coulée	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Cu	Co	Ti	Al	Si	S	P
Spécif (Adaptateurs)	>72,0	14,0- 17,0	6,0- 10,0	<0,1	<1,0	<0,5	<0,2	<0,5	<0,6	<0,5	<0,010	-
WF 675	Bal	16,05	8,8	0,058	0,81	-	-	-	-	0,45	-	0,070

4.1.2. Forme des éprouvettes

Deux types d'éprouvette ont été utilisés au cours de cette étude : des éprouvettes à déformation imposée de type « U-bends » et des éprouvettes sans contraintes imposées sous forme de plaquettes

4.1.2.1. Les éprouvettes de type « U-bend »

Des éprouvettes de type « U-bends » (figure 4.2) ont été utilisées pour étudier la propagation des fissures. Elles ont été exclusivement utilisées lors d'essais visant à caractériser la fissuration. Elles sont fabriquées à partir de tubes découpés longitudinalement en quatre secteurs. Les secteurs sont ensuite découpés en languettes de 60 mm et aplatis sous presse hydraulique. Les languettes sont ensuite pliées dans un dispositif de sorte qu'après suppression de la charge les jambes des éprouvettes forment un angle de 45°. Les jambes sont ensuite amenées parallèles par serrage d'un système vis-écrou. Les éprouvettes de type « U-bends » sont réalisées de manière à ce que la surface interne des tubes forme l'extrados de l'éprouvette. Le rayon de cintrage étant de 5 mm, la déformation totale à l'apex des U-bends devrait être de 13%. Des analyses par diffraction des rayons X montrent que les contraintes principales sont de 970 MPa et 660 MPa selon l'axe longitudinal et transversal avec un écart type de 150 MPa.

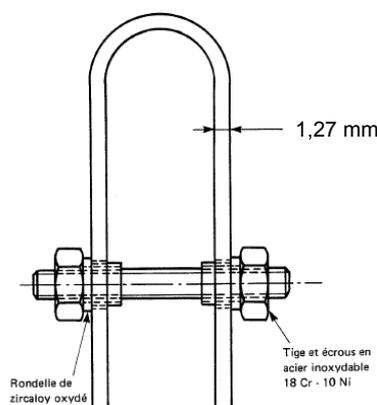


Figure 4.2 : Vue en coupe d'une éprouvette de type « U-bend »

4.1.2.2. Les éprouvettes sous forme de plaquettes

Des plaquettes ont également été utilisées afin d'étudier l'influence de la microstructure et du laminage sur les pénétrations intergranulaires d'oxyde et sur la teneur en hydrogène des matériaux en l'absence de contrainte appliquée. Elles ont été utilisées exclusivement lors de la deuxième campagne d'essai.

Les éprouvettes ont été prélevées dans un morceau de tube d'adaptateur en Alliage 600 (coulée WF675) (figures 4.3 et 4.4) fourni par EDF. La dureté moyenne du matériau est de 260 Hv avec un écart type de 20 Hv.

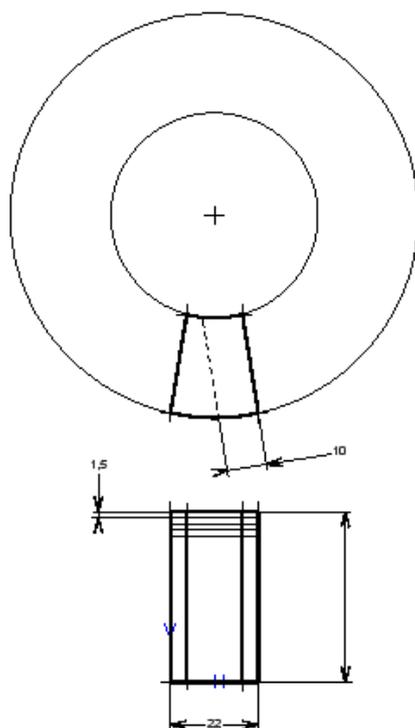


Figure 4.3 : Schéma d'extraction des éprouvettes dans le tube d'adaptateur

Une partie du bloc a été utilisée pour usiner des éprouvettes destinées aux traitements thermiques (paragraphe « coulée modèle »). Les éprouvettes sont sous forme de plaquettes d'épaisseur 1,5 mm et de forme variable selon la localisation du prélèvement (Figure 4.4).

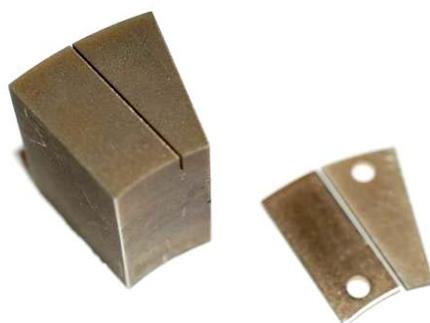


Figure 4.4 : Morceau de tube d'adaptateur et éprouvettes extraites par usinage

Certaines éprouvettes ont été laminées avec une réduction d'épaisseur de 50%. La dureté moyenne de ces éprouvettes est de 390 Hv avec un écart type de 20 Hv, soit une augmentation de 50% de la dureté par rapport au matériau non laminé.

Toutes les plaquettes ont, pour traitement final, un traitement de polissage. Toutes les faces des éprouvettes sont polies du grade 1200 sur papier SiC jusqu'au grade 1 μ m avec pâte diamantée. Le traitement final au gel d'alumine $\frac{1}{4}$ de micron (type OPA, marque : Struers) assure une finition garantissant une très faible rugosité de surface. Les plaquettes sont ensuite nettoyées au bain à ultrasons successivement dans de l'eau millipore, de l'acétone et de l'éthanol.

4.1.3. Microstructures

Un polissage final à l'OPA suivi d'une attaque chimique brome/méthanol permet de révéler la microstructure des coulées utilisées dans cette étude. Toutes les micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

4.1.3.1. Coulées utilisées sous forme de « U-bends »

Les microstructures des différentes coulées utilisées dans cette étude sont présentées sur la figure 4.5.

Comme l'illustre la figure 4.5, la coulée NX3332 (MA et TT) possède des carbures essentiellement intergranulaires, tandis que les coulées WB807 MA, NX2650 MA et NX2609 MA possèdent des carbures essentiellement intragranulaires

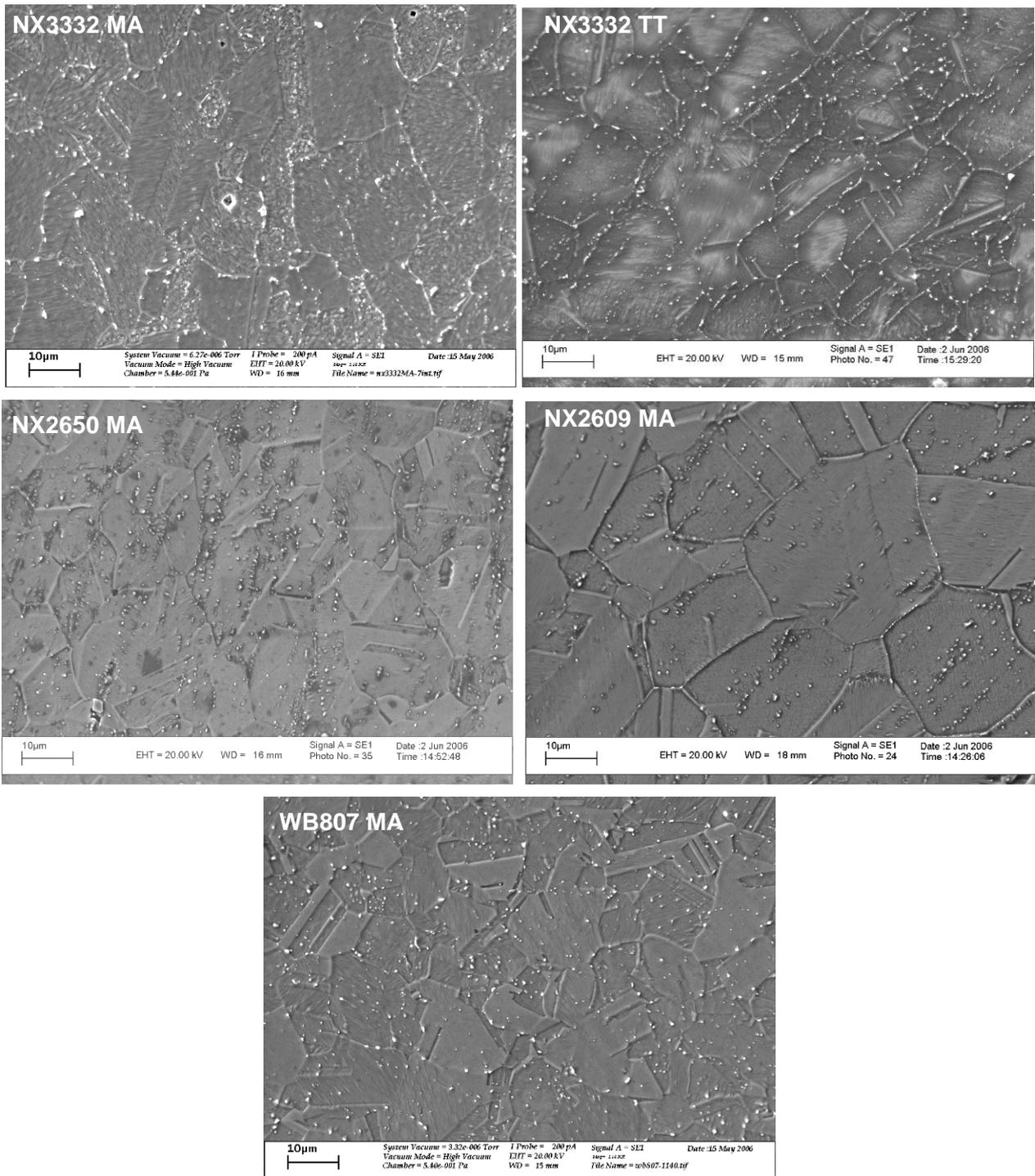


Figure 4.5 : Micrographies des microstructures des coulées d'Alliage 600 utilisées (attaque brome/méthanol, MEB même grandissement)

4.1.3.2. Coulée et microstructures « Modèles » utilisées sous forme de plaquette

Afin d'obtenir des éprouvettes d'Alliage 600 avec des microstructures modèles, des traitements thermiques sous vide ont été réalisés sur des plaquettes prélevées dans un morceau de tube d'adaptateur en Alliage 600 de la coulée WF675 (paragraphe 4.1.2.2).

La microstructure de la coulée WF675 MA présente initialement une forte précipitation de carbures intragranulaires avec la présence d'un « réseau fantôme » de carbures de chrome caractéristique de cette coulée avec une taille de grain $G=14-15$ (25 μm environ) selon la norme ISO 643 (figure 4.6). On note la présence de nombreux joints de macle. De nombreuses études ont porté sur cette coulée [LEC97]. Elle est réputée très sensible à la CSC. Cette sensibilité a été attribuée à la présence du réseau dense de carbures de chrome qui suit l'ancien réseau de joints de grain.

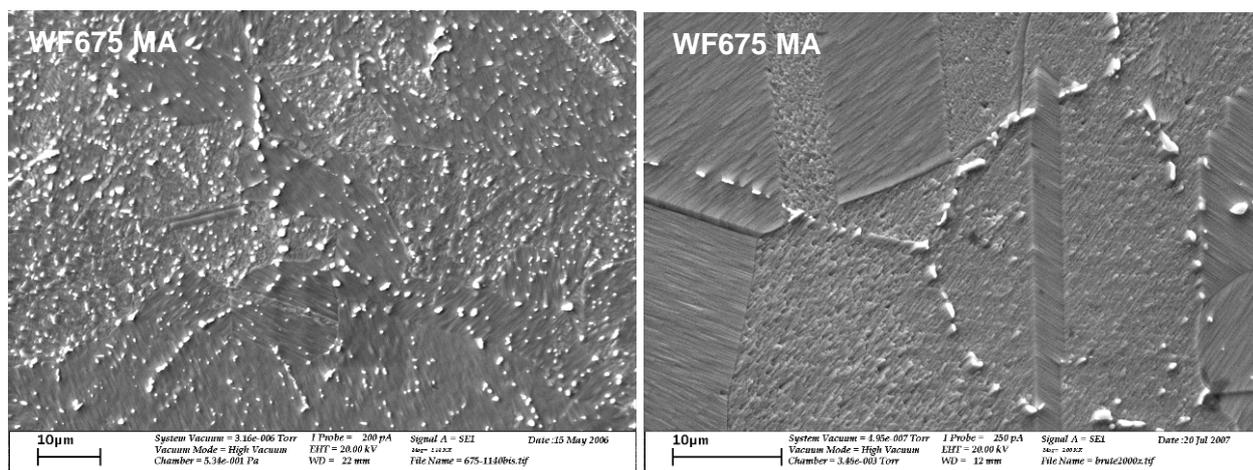


Figure 4.6 : Micrographies de la microstructure de la coulée d'Alliage 600 WF675 utilisée (attaque brome/méthanol, MEB)

Afin de procéder au traitement thermique, chaque éprouvette est encapsulée dans du quartz (figure 4.7). L'opération a été réalisée en plusieurs étapes afin d'obtenir des capsules sous vide dépourvues d'oxygène :

- Mise en place des éprouvettes dans la capsule en quartz,
- Création d'un retrait au milieu et mise en place des copeaux de zirconium,
- Mise sous vide primaire des deux parties de la capsule,
- Fermeture de la capsule,
- Chauffage du zirconium pour éliminer l'oxygène de l'atmosphère dans la capsule par la formation de la zircone,
- Puis fermeture de la partie de la capsule contenant les éprouvettes et séparation des deux parties.

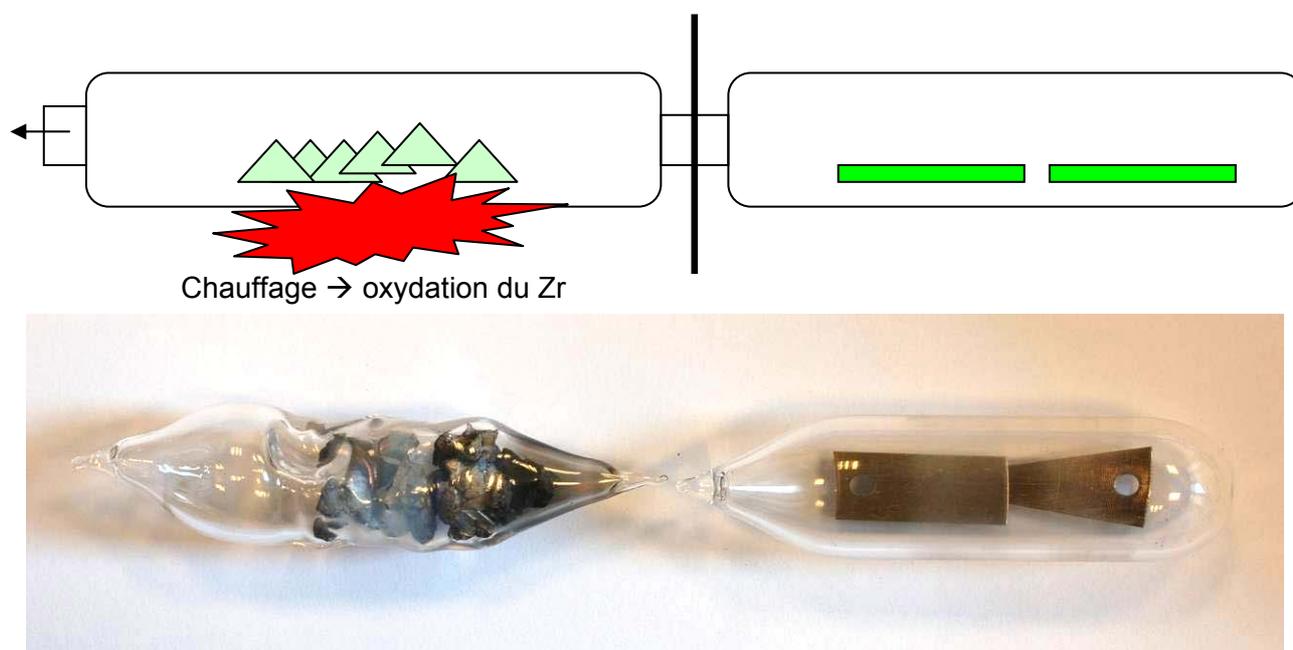


Figure 4.7 : Schéma de montage d'encapsulation des échantillons et photographie de capsules contenant le zirconium oxydé et les échantillons.

Les traitements thermiques ont alors été réalisés sur les échantillons encapsulés dans un four à moufle. Ce four permet d'atteindre la température de remise en solution des carbures qui est de 1050°C pour cet alliage.

Les traitements thermiques ont été réalisés sur des plaquettes préparées selon le protocole décrit précédemment. Le tableau 4.3 détaille les procédés d'élaboration des 4 nuances aux microstructures « modèles ».

Tableau 4.3 : Récapitulatif des procédés d'élaboration des microstructures « modèles »

Procédé d'élaboration	Objectifs
1050°C pendant 1h + trempe à l'eau	Microstructure sans carbure « Solution Annealed »
1050°C pendant 1h + trempe à l'eau + laminage avec réduction d'épaisseur de 50%	Microstructure sans carbure avec un fort taux d'écrouissage
1050°C pendant 1h + refroidissement à l'air	Microstructure avec une faible précipitation intergranulaire
1050°C pendant 1h + trempe à l'eau + revenu 16h à 700°C	Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire

4.1.3.2.1. Microstructure « Solution Annealed » (SA)

Ce premier traitement thermique a pour objectif l'obtention d'un alliage exempt de carbure tout en gardant une taille de grain compatible avec les techniques d'observations utilisées dans cette étude. Dans cet objectif, la taille de grain doit être au maximum de l'ordre de 100 μm . Pour cela les conditions de remise en solution sont les suivantes : traitement thermique à 1050°C pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'eau qui doit être suffisamment rapide pour figer l'état métallurgique à haute

température. La taille de grain obtenue dans ce cas est de $G=13$ ($39 \mu\text{m}$ environ) et, comme le montrent les images MEB (Figure 4.8), la plupart des carbures ont bien été dissous.

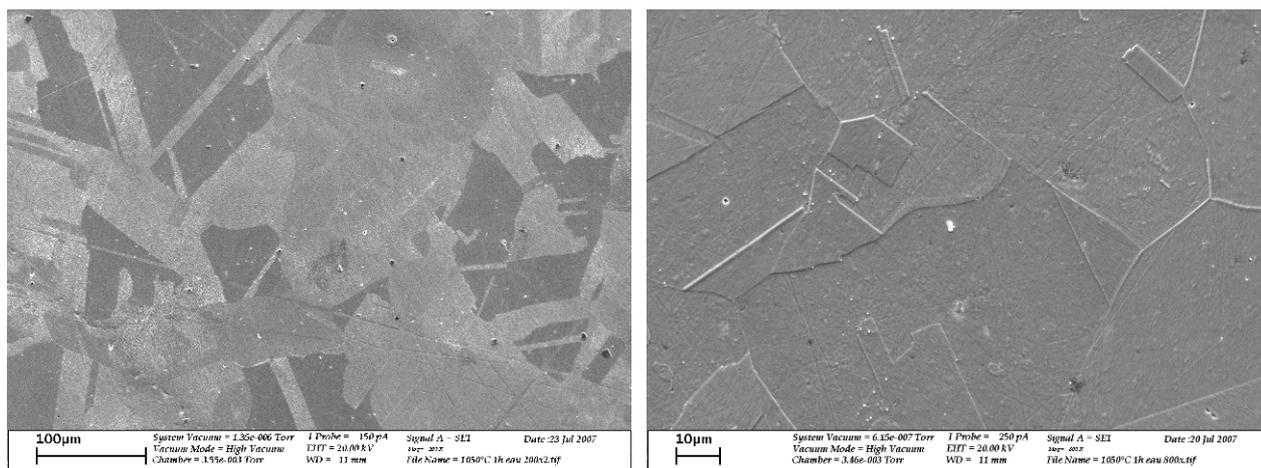


Figure 4.8 : Micrographie MEB de la coulée WF675 ayant subi un traitement thermique à 1050°C pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'eau, à divers grossissements (attaque brome/méthanol).

4.1.3.2.2. Microstructure SA et laminage 50%

Afin d'étudier l'influence de l'écroutissage, des plaquettes ayant subi un traitement « SA » ont été laminées avec une réduction d'épaisseur de 50%. L'échantillon écrouti montre une microstructure fortement perturbée. En effet, les grains apparaissent allongés dans le sens du laminage et les bandes de glissement émergentes sont visibles sur le cliché MEB (figure 4.9).

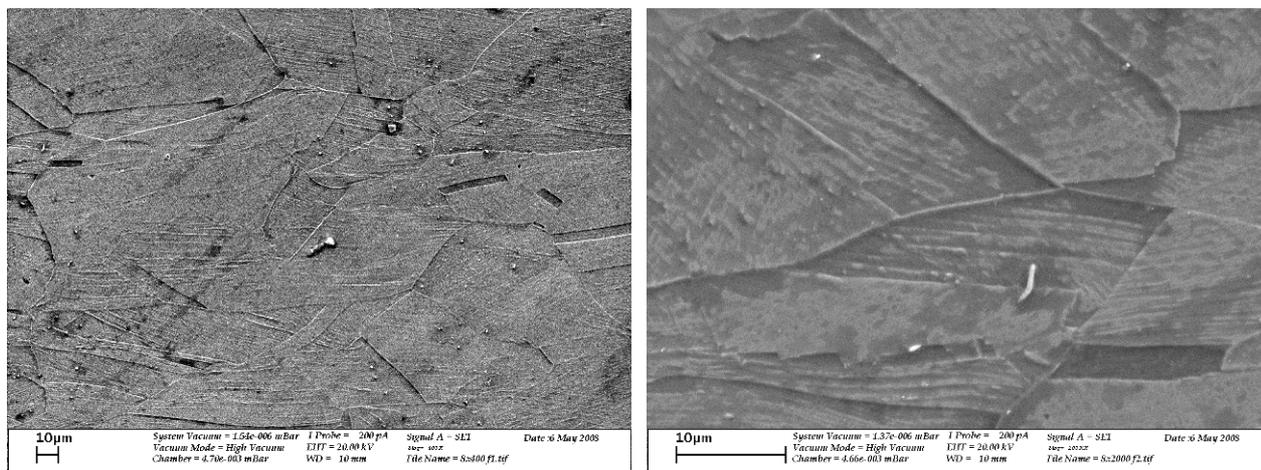


Figure 4.9 : Micrographie MEB de la coulée WF675 à l'état « SA » suivi d'un laminage à froid de 50% de réduction d'épaisseur, à divers grossissements (attaque brome/méthanol).

4.1.3.2.3. Microstructure avec une faible précipitation intergranulaire

L'objectif de ce traitement thermique est d'obtenir une faible précipitation intergranulaire. Pour cela, le mode de refroidissement consécutif au traitement de remise en solution doit permettre de faire précipiter une partie du carbone mis en solution. Le traitement thermique de remise en solution du carbone éliminant la plupart des sites de germination potentiels à l'intérieur des grains (plus particulièrement les dislocations), la précipitation interviendra essentiellement aux joints de grains. Un refroidissement lent à l'air permet un retour partiel à l'équilibre thermodynamique pour le carbone en solution dans la matrice et permet ainsi la précipitation de carbures de chrome. Les images MEB à fort grossissement (Figure 4.10) montrent la présence de quelques nodules de

carbure aux joints de grains qui apparaissent en contraste clair. Ce traitement a donc été retenu pour obtenir l'état dit « à faible précipitation intergranulaire ».

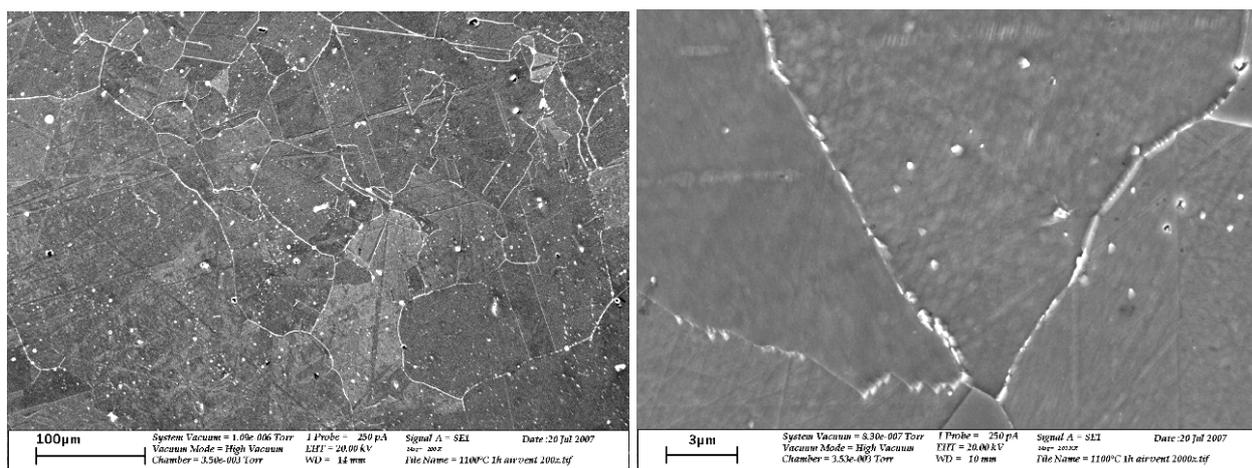


Figure 4.10 : Micrographie MEB de la coulée WF675 ayant subi un traitement thermique à 1050°C pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'air, à divers grandissements (attaque brome/méthanol).

4.1.3.2.4. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire

L'objectif ici est d'obtenir le maximum de précipitation intergranulaire. Pour cela, il suffit de réaliser un traitement thermique permettant la précipitation du carbone qui a été remis en solution lors du traitement thermique à 1050°C. En s'inspirant des procédés industriels de fabrication (TT), il été choisi de réaliser un traitement de 16h à 700°C à la suite du traitement de remise en solution. Ce traitement va permettre le retour à l'équilibre d'une bonne partie du carbone remis en solution. Les sites de germination étant essentiellement les joints de grain, la précipitation devrait être localisée massivement aux joints de grain et aux joints de macle. C'est ce qui est observé sur les images MEB (Figure 4.11). En effet, les carbures de chrome apparaissent en contraste clair sur les joints de grain et les joints de macle.

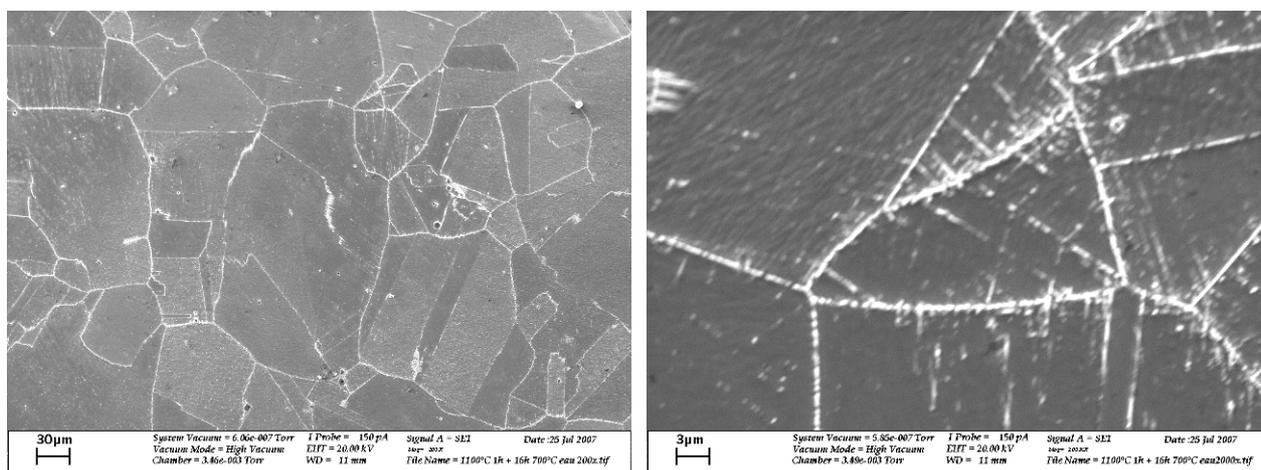


Figure 4.11 : Micrographie MEB de la coulée WF675 ayant subi un traitement thermique à 1050°C pendant 1 heure suivi d'un traitement à 700°C pendant 16 heures, à divers grandissements (attaque brome/méthanol).

4.2. Déroulement des essais

Deux principaux essais ont été réalisés : le premier visant à caractériser la fissuration et le deuxième visant à caractériser les pénétrations d'oxyde aux joints de grain en l'absence de contrainte appliquée. Cette partie détaille les objectifs, la préparation et le déroulement de ces essais.

4.2.1. Essai visant à caractériser la fissuration

4.2.1.1. Objectifs

L'objectif est d'apporter des connaissances sur les mécanismes de transport de l'oxygène dans le matériau mais également sur les mécanismes d'action de l'hydrogène dans le cas de la propagation des fissures. Dans cet objectif, des éprouvettes préalablement testées en milieu REP et déjà fissurées ont été testées dans un milieu représentatif du milieu primaire avec des marqueurs isotopiques. Ainsi, la nature, la morphologie des oxydes en fond de fissure, et la répartition des marqueurs isotopiques (^{18}O et D) sur les éprouvettes fissurées ont été caractérisées.

Les échantillons utilisés dans cet essai proviennent d'échantillons pré-testés au LETC/ La Hague dans la boucle POLLUX [DAR03]. Les U-bends présentent l'avantage d'être pré-testés pour des temps d'essai parfois longs : plus de 35803h pour la nuance NX3332TT.

4.2.1.2. Déroulement de l'essai dans la boucle POLLUX

La boucle POLLUX [DAR03] est un circuit isotherme entièrement constitué d'acier inoxydable 316L. Les essais ont été menés à 330°C avec un débit de circulation de 25 à 28 m³.h⁻¹, dont 0,1% sont purifiés et régénérés en continu sur des résines échangeuses d'ions. Le fluide simule le milieu primaire de REP et est conditionné en acide borique (1000 ppm massique de Bore), lithine (2 ppm massique de Lithium) et hydrogène dissous (30 mL (TPN)/kg). Les échantillons ont été immergés pour des temps compris entre 1538 h et 35803 h (Tableau 4.3). L'écart entre les temps d'essai vient du protocole expérimental utilisé. En effet, ces échantillons ont fait l'objet d'essais interrompus. Ils étaient observés à chaque arrêt de l'essai (au moins un tous les 1000 à 1500 h) par microscopie optique. Lorsque des fissures étaient identifiées à leur apex, les échantillons étaient retirés de la boucle. Ceci signifie que le temps indiqué pour chaque échantillon correspond à la fois au temps d'immersion mais également au temps d'amorçage apparent.

Parmi les éprouvettes prétestées au LETC/La Hague certaines sont directement analysées (par MET notamment) tandis que d'autres sont testées à nouveau, dans un milieu contenant des marqueurs isotopiques.

4.2.1.3. Déroulement de l'essai avec les marqueurs isotopiques (D et ^{18}O)

Lors des essais au LETC/La Hague, l'écart initial des extrémités des U-bends était de 10 mm. Avant leur immersion pour la seconde étape, au cours de cette étude un serrage supplémentaire de 4 mm a été appliqué afin de réactiver la fissuration.

Les essais sont réalisés dans un autoclave en acier inoxydable de contenance 0,39 L. Les éprouvettes sont immergées dans un milieu simulant le milieu primaire des REP à la température de 340°C. Les spécifications du milieu d'essai sont les suivantes : eau de qualité Millipore© contenant 1000 ppm de bore sous forme d'acide borique et 2 ppm de lithium sous forme de lithine avec une conductivité d'environ 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Des marqueurs ont été introduits dans le milieu. Il s'agit du deutérium contenu dans de l'eau

deutéree (D₂O) et de l'oxygène ¹⁸O sous forme d'H₂¹⁸O. Le milieu contient 26% de D₂O et 16% de H₂¹⁸O (pourcentage massique).

Le milieu est désaéré puis conditionné en hydrogène. La concentration en hydrogène est mesurée en continu par une sonde palladium – argent. La pression partielle en hydrogène est stable au cours de l'essai et vaut 150 mbar, ce qui correspond à cette température à une concentration de 30 ml (TPN)/kg.

Avant essai, l'autoclave est préparé au moyen de rinçages successifs avec de l'eau de qualité Millipore à froid et à chaud, puis des passivations ont été réalisées aux températures de 150°C et 340°C. Après essai, des prélèvements ont été effectués afin de quantifier par chromatographie ionique les teneurs en chlorures, sulfates et fluorures. Les concentrations suivantes ont été mesurées:

[SO⁴⁻] = 283 ppb +/- 30 ppb

[Cl⁻] = 20 ppb +/- 20 ppb

[F] = 20 ppb +/- 20 ppb

La pollution en sulfate provient probablement d'espèces adsorbées sur les parois de l'autoclave et qui se sont dissoutes lors de l'essai. Elle n'a pas a priori de conséquence significative sur les résultats de l'essai.

La durée de l'essai est de 1010 heures.

Le détail des analyses faites sur les échantillons est indiqué dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des caractérisations sur les U-bends du LETC/La Hague testés.

Coulée	Temps d'essai (LETC/La Hague)	Fissuration	Observations MEB	Observations MET	Profil SIMS	Carto SIMS	Nano-SIMS transverse	Dosage hydrogène
NX 2650 MA	1538h	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui		Oui
NX 2609 MA	5002h	Oui	Oui				Oui	Oui
WB 807 MA	8874h	Oui	Oui					Oui
NX 3332 MA	13964h	Oui	Oui	Oui				Oui
NX 3332 TT	35803h	Non	Oui					Oui

4.2.2. Essai visant à caractériser les pénétrations d'oxyde aux joints de grain en l'absence de contrainte appliquée

4.2.2.1. Objectifs

L'essai vise à isoler l'effet de la microstructure, notamment de la distribution des carbures, et de l'érouissage sur les pénétrations d'oxydes dans le métal et sur la teneur en hydrogène du matériau en l'absence de contrainte appliquée. Dans ce but, il a été proposé d'élaborer des microstructures-type avec une répartition contrôlée des carbures intergranulaires et intragranulaires à partir d'une coulée industrielle sur laquelle sont réalisés des traitements thermiques spécifiques. Des traitements thermiques sur la coulée WF675 ont permis d'obtenir les microstructures « modèles ». Les éprouvettes sous forme de plaquettes sont testées en deux sessions : la première session en milieu primaire nominal ayant pour but de former l'oxyde ; la seconde en milieu primaire avec des marqueurs isotopiques (^{18}O et D) ayant pour but de faire diffuser les marqueurs isotopiques. Après l'essai, la nature et la morphologie des oxydes aux joints de grain et en surface ainsi que la répartition des marqueurs isotopiques (^{18}O et D) ont été caractérisées.

4.2.2.2. Déroulement de l'essai

Avant essai, l'autoclave est nettoyé par des rinçages successifs avec de l'eau de qualité Millipore à froid et à chaud, puis des passivations ont été réalisées aux températures de 150°C puis 340°C.

L'essai s'est déroulé en deux étapes :

- La première a été réalisée dans un milieu simulant le milieu primaire nominal REP pendant 1340 heures,
- La deuxième étape a été réalisée dans un milieu simulant le milieu primaire et contenant des marqueurs. La durée de cette seconde étape est de 67 heures. Les marqueurs utilisés sont du deutérium contenu dans de l'eau deutérée (D_2O) et de l'oxygène ^{18}O sous forme d' $H_2^{18}O$. Le milieu contient 60% de D_2O et 26% de $H_2^{18}O$ (en pourcentage massique).

Les spécifications du milieu d'essai sont les suivantes : eau de qualité Millipore contenant 1000 ppm de bore sous forme d'acide borique et 2 ppm de lithium sous forme de lithine.

Le milieu est conditionné en hydrogène. La concentration en hydrogène est mesurée en continu par une sonde palladium /argent. La concentration en hydrogène a été choisie à 30 ml (TPN)/kg ce qui correspond à 200 mbar à 325°C (loi de Henry [FER03]). Après essai, des prélèvements ont été effectués afin de quantifier par chromatographie ionique les teneurs éventuelles en chlorures, sulfates et fluorures. Les concentrations suivantes ont été mesurées à l'issue de la première étape :

$$[SO_4^{4-}] = 20 \text{ ppb } \pm 20 \text{ ppb}$$

$$[Cl^-] = 500 \text{ ppb } \pm 50 \text{ ppb}$$

$$[F^-] = 20 \text{ ppb } \pm 20 \text{ ppb}$$

Les teneurs en sulfates et en fluorures sont inférieures aux spécifications. Les teneurs en chlorure sont supérieures aux spécifications. Les chlorures pourraient provenir :

- soit d'espèces présentes dans les tubes d'alimentation en eau primaire utilisés lors du remplissage de l'autoclave,
- soit d'espèces adsorbées sur les parois de l'autoclave et qui se sont dissoutes lors de l'essai,
- ou bien d'espèces présentes dans les tubes ayant servi au prélèvement.

La pollution n'a pas a priori de conséquence significative sur les résultats de l'essai.

Le détail des analyses faites sur les échantillons est indiqué dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Récapitulatif des caractérisations sur les plaquettes avec des microstructures « modèles » réalisées après essai.

Microstructures « modèles »	Observations MEB surface	Observations MEB transverse	Observations MET	Nano-SIMS transverse	Dosage hydrogène
SA	oui	oui	oui	oui	oui
SA + laminage 50%	oui	oui	oui	oui	oui
Faible précipitation intergranulaire	oui	oui	-	-	oui
Forte précipitation intergranulaire	oui	oui	oui	oui	oui

4.3. Techniques de caractérisation

Ce paragraphe précise les caractéristiques techniques des méthodes d'analyses employées. Elles se classent en trois catégories :

- la microscopie électronique, qui vise à caractériser la structure et la nature des oxydes, des fissures et la microstructure des coulées,
- le dosage de l'hydrogène utilisé pour déterminer la quantité d'hydrogène dans le matériau,
- la spectrométrie de masse pour accroître nos connaissances sur les cinétiques de transport de l'hydrogène et de l'oxygène.

4.3.1. Microscopie

4.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux microscopes électroniques à balayage (MEB) ont été utilisés au cours de cette étude. Un microscope électronique à balayage de type LEO 1450 VP, équipé d'un dispositif d'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisé pour observer la présence de fissures et la morphologie des oxydes, en surface et en coupe. Les analyses EDS ont été réalisées avec une tension d'accélération de 20 keV. Dans ces conditions, le volume de la poire d'interaction entre le faisceau d'électron et le matériau avoisine $1\mu\text{m}^3$. Lorsque les observations ont nécessité une meilleure résolution ($< 1\mu\text{m}$), un appareil de type Karl Zeiss 1525 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) a été utilisé.

4.3.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La caractérisation fine en coupe transverse de la nature et de la morphologie des oxydes formés

dans les fissures ou dans les joints de grains et à la surface des échantillons a nécessité l'utilisation d'un microscope électronique en transmission (MET) équipé de techniques d'analyses

4.3.1.2.1. Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons a été une étape importante du travail afin de préserver les oxydes de toute altération ou contamination.

Les échantillons U-bends encore sous contrainte ont été imprégnés sous vide dans une résine à faible viscosité. L'échantillon obtenu est ensuite coupé en tranche de 0,4 à 0,5 mm d'épaisseur. La tranche présentant le plus d'intérêt est sélectionnée et montée sur un dispositif de polissage appelé tripode. Ce polissage permet d'amincir l'échantillon jusqu'à 10-15 μm d'épaisseur tout en conservant les deux surfaces de l'échantillon parallèles. L'échantillon est ensuite placé sur une grille en cuivre pour procéder à l'amincissement ionique. L'amincissement ionique (Gatan© Precision Ion Polishing System : PIPS) permet de réduire l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Pour cela le faisceau d'ions d'argon utilisé a d'abord un angle de 7° et une énergie de 8 keV puis un angle d'incidence de 4° et une énergie de 4 keV afin de réduire les altérations issues du bombardement ionique. L'amincissement ionique a été alterné avec les observations MET afin d'obtenir l'amincissement souhaité dans les zones d'intérêts.

La caractérisation des pénétrations intergranulaires d'oxyde sur les plaquettes a été réalisée sur des lames préparées par FIB (Focused Ion Beam) sur des zones préalablement marquées à l'indenteur à la surface des échantillons. La société NanoScope Services Ltd s'est chargée de la préparation de ces lames.

4.3.1.2.2. Techniques d'analyses

Les observations en MET ont été réalisées avec un microscope TECNAI F20 de 200 kV à effet de champ équipé d'un système de détection EDX (Energy Dispersive X-ray), d'un système d'observation en transmission STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et d'un détecteur annulaire à grand angle en champ sombre HAADF (High Angle Annular Dark-Field). Associées à l'excellente résolution de l'appareil ($< 1 \text{ nm}$), ces différentes techniques de caractérisation permettent des analyses fines très locales.

L'analyse HAADF permet d'obtenir des clichés en contraste chimique : plus l'élément est lourd plus il apparaît en clair, plus il est léger plus il apparaît en sombre. Cette technique permet de différencier en imagerie les zones oxydées et les zones métalliques, ainsi que des variations élémentaires. Ceci est utile pour localiser les zones attaquées ou enrichies, plus particulièrement lorsque l'épaisseur de l'échantillon ne permet pas d'observations en transmission. Le mode HAADF combiné avec les analyses EDX permet d'étudier les variations de composition chimique à travers et en avant du fond de fissure.

La microscopie en transmission à haute résolution (HRTEM) a été obtenue à l'aide d'une caméra CCD. Les transformées de Fourier (équivalent aux clichés de diffraction) des zones de l'image obtenue en haute résolution sont analysées pour extraire la structure cristallographique des oxydes en fond de fissure et sur les parois de la fissure.

La combinaison systématique des techniques d'imagerie (HRTEM et HAADF) et d'analyses (EDX) permet d'améliorer la qualité et la fiabilité des informations obtenues à partir des zones analysées.

Ces analyses ont été conduites par M. Sennour et Mlle Duhamel (Centre des Matériaux des Mines de Paris)

4.3.2. Dosage de l'hydrogène

Le matériel utilisé est un doseur H-mat 2500 (figure 4.12).

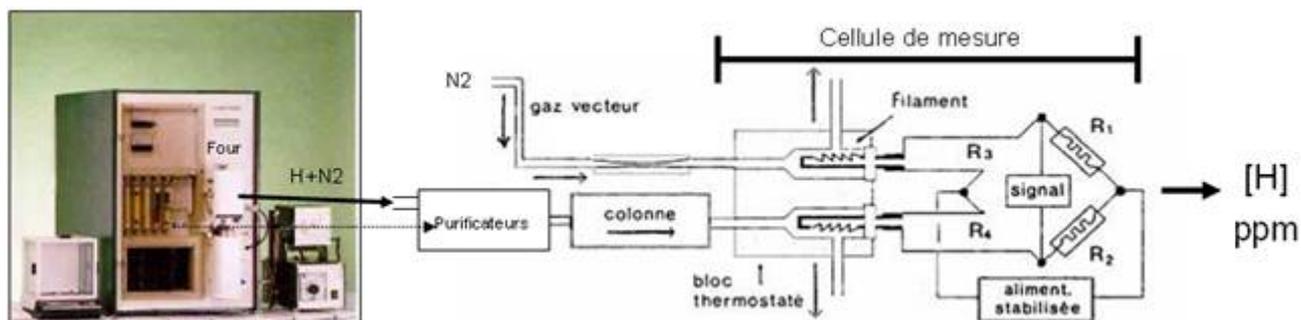


Figure 4.12: Vue et schéma de principe du doseur à hydrogène H-mat 2500 (Strohlein Instruments©)

Il s'agit d'exams destructifs. En effet le dosage de l'hydrogène contenu dans le matériau est réalisé par extraction par fusion sous azote très pur. Le talon de dosage récupéré sur l'éprouvette est porté à température de fusion. La fusion de l'échantillon permet de faire désorber l'hydrogène qui est alors entraîné par l'azote à travers plusieurs filtres jusqu'au catharomètre.

Le catharomètre est une cellule de conductibilité comportant deux thermistors montés en pont de Wheatstone. La présence d'hydrogène va déséquilibrer ce pont et faire apparaître une tension qui est mesurée et transformée en ppm d'hydrogène (la masse du talon étant mesurée auparavant).

Dans le cas des éprouvettes de type « U-bend », les dosages ont été réalisés sur des découpes prélevées dans une zone de l'éprouvette où il n'y a pas de déformation ni de contrainte (base des U-bends). Dans cette zone, il n'y a pas non plus de fissures.

Les morceaux prélevés ont été polis afin d'ôter la couche d'oxyde qui peut contenir beaucoup d'hydrogène.

La teneur en hydrogène mesurée correspond à la contribution à la fois de l'hydrogène en solution solide (calcul de désorption en Annexe 2), et de l'hydrogène piégé probablement en grande part. Effectivement, une fraction importante d'hydrogène en solution solide peut s'échapper de l'échantillon lors du refroidissement « lent » de l'autoclave à la fin de l'essai (annexe 2).

4.3.3. Spectrométrie de masse

4.3.3.1. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le SIMS est une technique d'analyse utilisée pour caractériser chimiquement la surface d'un échantillon ou une zone en profondeur proche de la surface jusqu'à 10 μm . Cette technique consiste à bombarder avec des ions lourds de faible énergie (ions primaires) la surface de l'échantillon dans le but de pulvériser les couches d'atomes de surface et ainsi provoquer l'émission d'ions secondaires. Ces ions secondaires sont analysés par un spectromètre de masse en fonction de leur rapport masse sur charge.

Cette technique permet la réalisation de profil ou de cartographie de composition chimique et isotopique en profondeur. La haute résolution en masse en termes de caractérisation isotopique en fait l'outil idéal pour analyser des échantillons issus d'essais séquentiels avec des marqueurs

isotopiques (D et ^{18}O dans notre cas). L'analyse des profils et des cartographies en surface et en coupe d'échantillons permet d'obtenir des informations sur les cinétiques de transport de l'hydrogène et de l'oxygène dans la couche d'oxyde de surface, dans l'alliage sous-jacent et dans les fissures.

Le SIMS possède une excellente limite de détection de l'ordre du ppb et une résolution en profondeur de l'ordre de 20nm.

Outre ces grandes qualités en sensibilité, cette technique présente l'inconvénient d'avoir une vitesse d'abrasion hétérogène suivant les grains. En effet, la vitesse d'abrasion dépend de l'orientation cristallographique des grains par rapport à l'angle d'incidence du faisceau d'ions primaires. Cet effet s'accroît au fur et à mesure que le cratère d'abrasion se creuse. Un dispositif sur support tournant permet de limiter ce phénomène sans toutefois pouvoir l'éliminer. Outre les effets de grain, la rugosité de la surface initiale d'analyse (abrasion) conditionne la résolution des analyses en profondeur par « effet mémoire ».

Pour s'affranchir de ces soucis d'analyse, une technique d'analyse par la face arrière développée initialement au CIRIMAT [PAN03] à Toulouse a été utilisée. Cette technique consiste à commencer l'analyse SIMS par le matériau à cœur et ensuite à abraser l'alliage jusqu'à la couche d'oxyde de surface. Une bonne préparation de la surface initiale d'abrasion garantit une bonne résolution en profondeur. Cependant l'épaisseur d'abrasion doit être impérativement inférieure à 10 μm pour limiter la rugosité de fond de cratère d'abrasion.

Ces analyses nécessitent une préparation spécifique des échantillons qui ont été réalisée dans cette étude. Une des faces oxydées de l'échantillon a été collée sur un support en Alliage 600 avec une résine à froid pour éviter tout risque de perte d'hydrogène provoquée par l'échauffement d'une résine à chaud. Le polissage a été effectué en plusieurs étapes successives jusqu'à l'obtention d'un feuillard de moins de 10 μm d'épaisseur. Le traitement de finition à l'alumine au grain de $\frac{1}{4}$ μm permet d'obtenir une surface de qualité « poli miroir ». La figure 4.13 présente un schéma de l'échantillon ainsi obtenu.

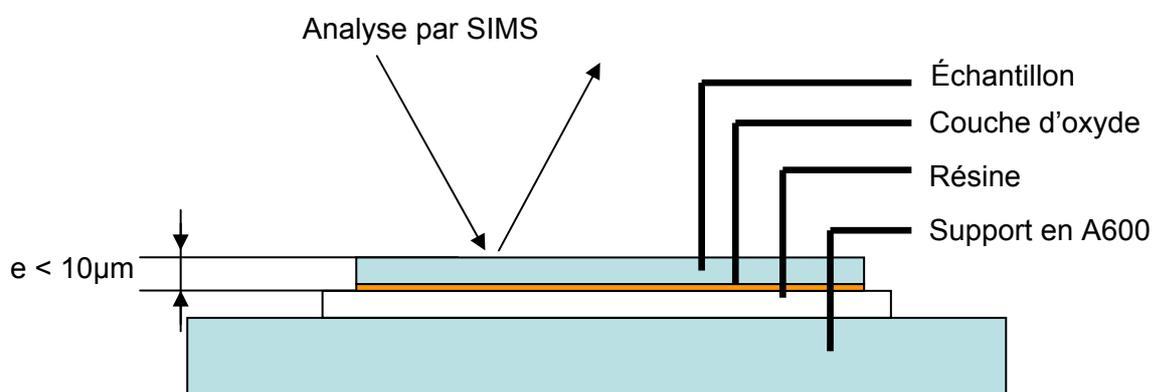


Figure 4.13: Schéma de la préparation de l'échantillon pour l'analyse SIMS par la face arrière

Toutefois la rugosité en fond de cratère reste relativement élevée malgré toutes les précautions prises, comme l'illustre la figure 4.14

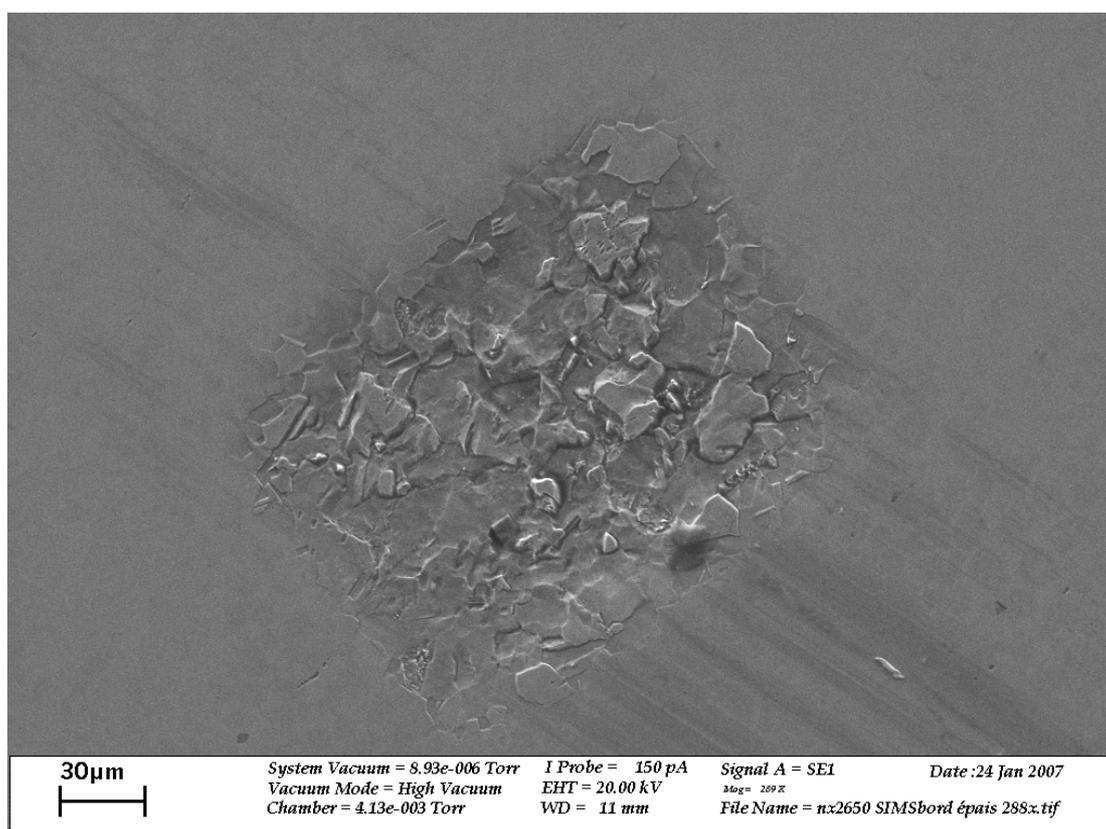


Figure 4.14 : Micrographie MEB du fond de cratère d'abrasion en SIMS inverse sur la coulée NX2650MA

C'est pourquoi, certains échantillons ont été analysés directement sur la face avant et d'autres par la face arrière.

Les analyses SIMS ont été réalisées à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse par M. Armand sur un appareil de type CAMECA IMS 4F. Des ions Cs^+ de (0.5 à 20 keV) constituent le faisceau d'ions primaires. Dans le cas d'une analyse par profil, la surface balayée correspond à un carré de 150 μm de côté tandis que le diaphragme d'analyse de forme circulaire possède un diamètre de 30 μm . La résolution en masse est de 300.

4.3.3.2. Nano-SIMS

L'échelle réduite des phénomènes en jeu a nécessité l'utilisation d'un Nano-SIMS lorsque la résolution latérale du SIMS classique (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) en mode cartographie ne suffisait plus.

Le Nano-SIMS est basé sur le même principe d'analyse qu'un SIMS classique. Il présente l'avantage d'être particulièrement bien adapté aux cartographies chimiques ou isotopiques nécessitant une bonne résolution latérale. Celle-ci avoisine les 50 nanomètres dans les meilleures conditions.

Les analyses Nano-SIMS ont été réalisées au centre de Recherche Public Gabriel Lippmann au Luxembourg par Mme Valle sur un appareil de type Nano-SIMS 50. Comme pour le SIMS classique les ions Cs^+ constituent le faisceau d'ions primaires. La tension d'accélération est de 8kV et l'intensité de 25 nA à 30 nA. Il a été utilisé un diaphragme de 300 μm avec une résolution latérale de 200 nm pour les isotopes de l'hydrogène et un diaphragme de 200 μm avec une résolution latérale de 100 à 50 nm pour les isotopes de l'oxygène. La résolution en masse est de 3000.

4.4. Bilan

Ce chapitre a permis de présenter en premier lieu les matériaux qui ont été utilisés. La géométrie et la préparation des éprouvettes spécifiques des objectifs des essais ont également été détaillées.

Ensuite l'objet et le déroulement des essais ont été décrits.

Finalement l'ensemble des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans le cadre de l'étude a été présenté :

- MEB/MEB-FEG
- MET
- Doseur d'hydrogène
- SIMS
- Nano-SIMS

Résultats expérimentaux

5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'objectif de l'étude est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP. Comme l'a montré l'étude bibliographique, plusieurs modèles sont proposés dans la littérature. Pour confirmer leur validité, des points doivent être approfondis, notamment :

- la cinétique de diffusion de l'oxygène dans les joints de grain de l'alliage en milieu REP dans la gamme de températures 280°C - 360°C,
- la teneur en hydrogène dans l'alliage en condition REP,
- la nature exacte des oxydes présents en fond de fissure en condition REP.

Afin de discriminer les modèles de la littérature et d'obtenir de nouvelles données, deux types d'essais ciblés ont été réalisés :

- des essais de fissuration en milieu REP avec des marqueurs isotopiques (^2H et ^{18}O) sur des U-bends pré-fissurés en milieu REP. Les résultats et leurs analyses présentés dans les paragraphes 5.1 et 5.2
- des essais avec des microstructures modèles ayant pour objectif de comprendre l'influence de certains paramètres : contrainte, déformation et précipitation intergranulaire. Ainsi, les paragraphes 5.2 et 5.3 présentent et commentent les résultats du second essai réalisé en 2 séquences en milieu REP sur des plaquettes ayant des microstructures contrôlées.

5.1. Résultats des essais réalisés sur les éprouvettes de type « U-bend »

Cette première partie du chapitre traite des résultats des essais menés sur les U-bends. Le premier objectif de cette partie est d'apporter des connaissances nouvelles sur les cinétiques de transport de l'oxygène, le mode d'action de l'hydrogène dans les zones sous contraintes appliquées et sans contrainte appliquée. Le second objectif est d'aboutir à une description fine des oxydes présents dans les fissures.

Le premier paragraphe présente l'évolution de la fissuration observée lors de l'exposition au milieu REP avec les marqueurs isotopiques pendant 1010 h.

Le deuxième paragraphe présente les résultats des dosages d'hydrogène en corrélation avec la sensibilité respective à la CSC de chacune des coulées testées.

Le troisième paragraphe présente une méthode de calcul du coefficient de diffusion intergranulaire à partir de profils SIMS. L'application de cette méthode pour le calcul du coefficient de diffusion intergranulaire de l'oxygène dans l'Alliage 600 est détaillée.

Afin d'identifier la géométrie et la profondeur des pénétrations d'oxyde dans les zones sans contrainte appliquée, les cartographies en SIMS-inverse sont présentées dans le quatrième paragraphe.

Les résultats des cartographies Nano-SIMS des fonds de fissures pour les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène font l'objet du cinquième paragraphe.

Finalement, la caractérisation par MET de la nature et de la structure des oxydes dans les fissures est décrite dans le dernier paragraphe.

Les paragraphes 5.1.2, 5.1.3 et 5.1.4 traitent des caractérisations effectuées sur les zones sans contrainte appliquée des U-bends (« les jambes » des U-bends). Les paragraphes 5.1.1, 5.1.5 et 5.1.6 détaillent les analyses et observations réalisées sur les zones fissurées des U-bends (à l'apex des U-bends, qui est la zone où la déformation est la plus importante).

5.1.1. Observations MEB

A l'issue de l'essai, tous les échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage.

Les résultats des observations sont les suivants :

Les éprouvettes préalablement testées au LETC / la Hague et remises en essai présentent une évolution de leur état de fissuration : de nouvelles fissures sont apparues et les fissures existantes se sont propagées. C'est le cas pour toutes les coulées testées (NX3332 MA, NX2650 MA, WB807 MA, NX2609 MA). La figure 5.1 montre la propagation de la fissuration avant et après essai à l'apex du U-bend dans le cas de la coulée NX2650 MA. La figure 5.2 illustre la profondeur de fissuration sur une coupe transverse de l'apex du même U-bend.

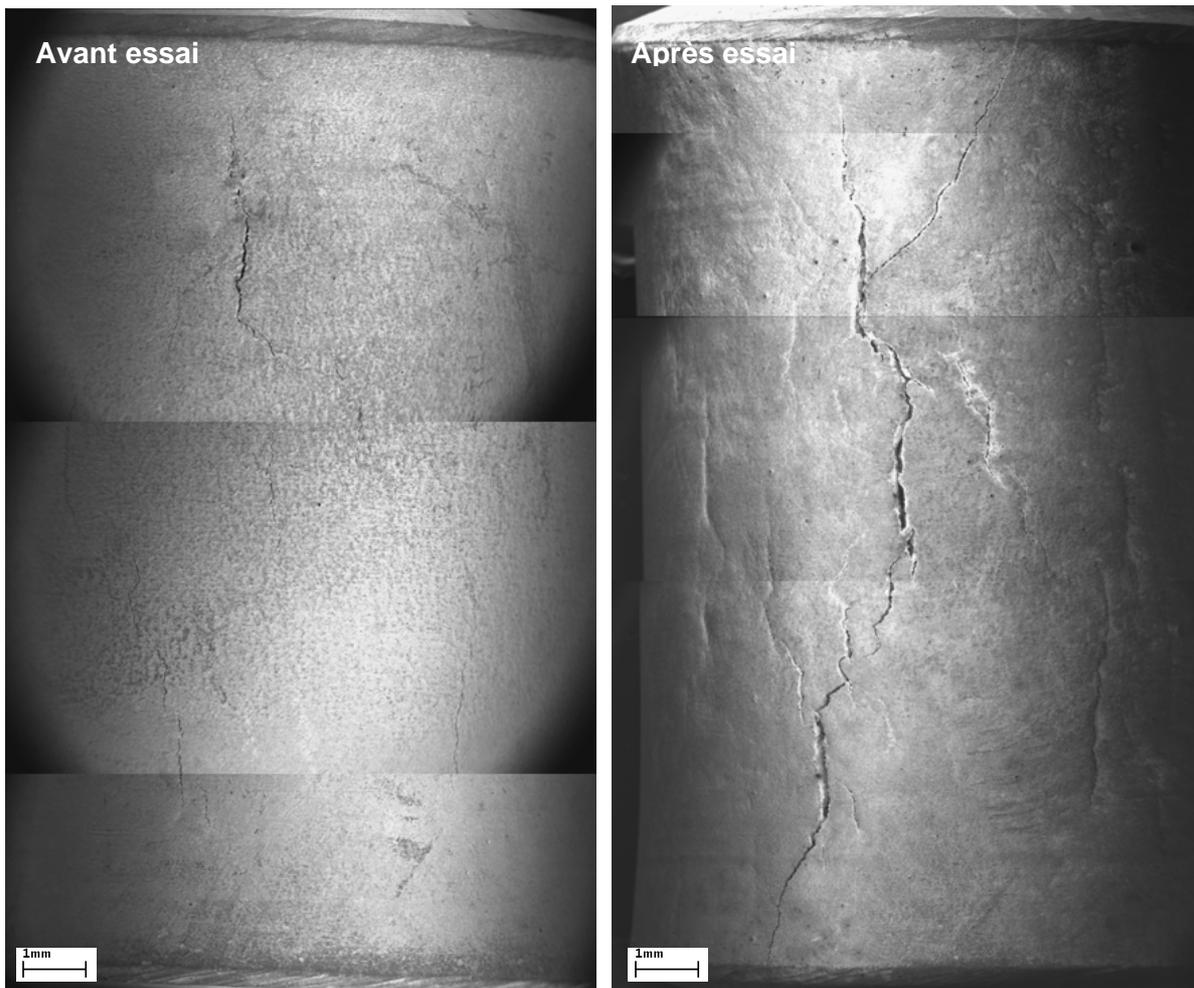


Figure 5.1 : Micrographie MEB de la surface de l'apex d'une éprouvette U-bend prélevé dans la coulée NX2650MA avant essai après serrage et après essai.

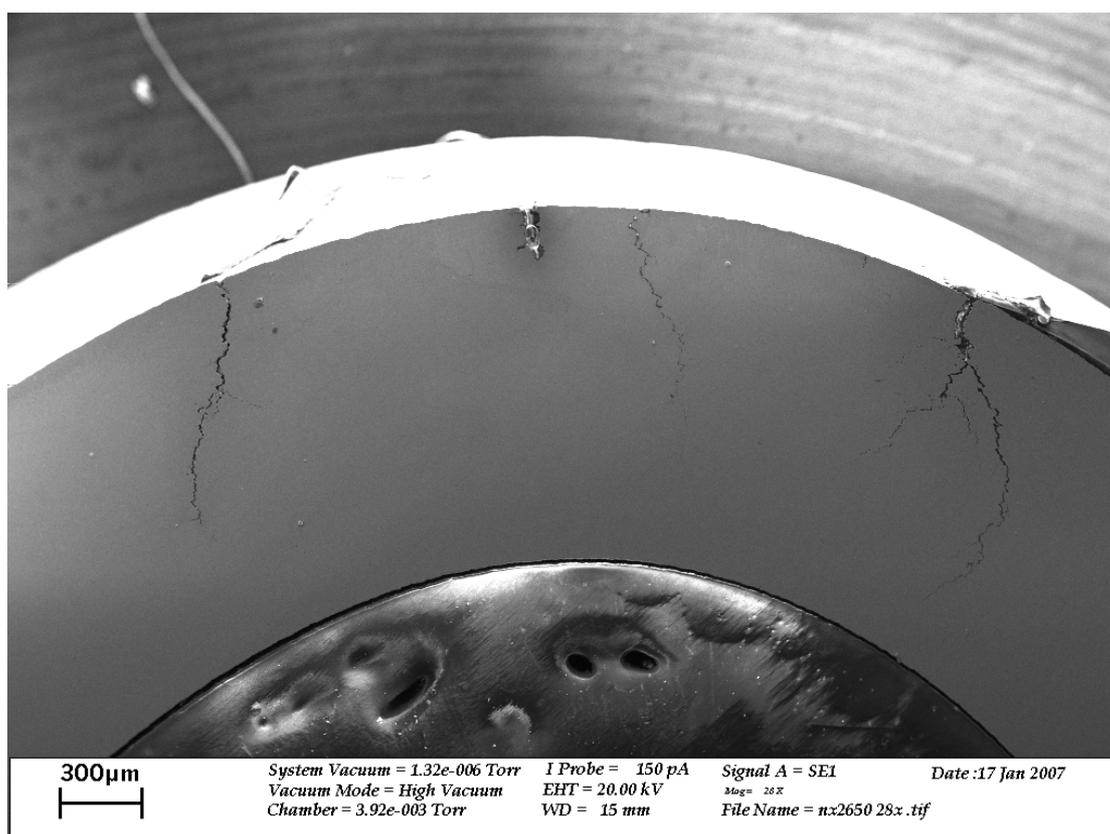


Figure 5.2 : Micrographie MEB en coupe transverse de l'apex du U-bend de la coulée NX2650MA après essai.

L'éprouvette U-bend de la coulée NX3332 TT n'était pas fissurée avant sa mise en essai dans le milieu avec marqueurs. Après essai, aucune fissure n'a été détectée.

5.1.2. Dosage d'hydrogène

Les films d'oxyde présent à la surface des échantillons ont été éliminés par polissage avant dosage. Les résultats des mesures sont présentés sur la figure 5.3. Chaque point correspond à un échantillon. Le temps d'amorçage (durée des essais menés au LETC / la Hague) est représenté en ordonnée et la teneur en hydrogène mesurée en abscisse.

Ce graphe montre les résultats suivants :

- Les teneurs en hydrogène mesurées sont comprises entre 2 ppm et 4,5 ppm. Ces valeurs sont très inférieures à celles mesurées par [RIO93] dans des échantillons soumis à une forte déformation plastique in situ et pour lesquels des teneurs jusqu'à 36 ppm ont été mesurées ;

- Il n'y a pas de corrélation entre le temps d'immersion et la teneur en hydrogène. Ce résultat est cohérent avec les calculs réalisés en Annexe 2, qui montrent que la saturation de la teneur en hydrogène est atteinte dès 4 heures d'immersion dans le milieu hydrogéné (sans prise en compte de l'éventuel effet barrière du film d'oxyde);

- Si l'on compare entre elles les éprouvettes provenant de la coulée NX3332, on constate que celles à l'état MA présentent une plus forte teneur en hydrogène dissous que celles à l'état TT. La coulée la plus sensible (temps d'amorçage plus court) présente donc une plus forte teneur en hydrogène.

- Si l'on compare les trois autres coulées à l'état MA, il semble y avoir une corrélation entre leur temps à l'amorçage et la teneur en hydrogène mesurée : les coulées les plus sensibles à l'amorçage de fissures de CSC sont celles présentant les plus fortes teneurs en hydrogène.

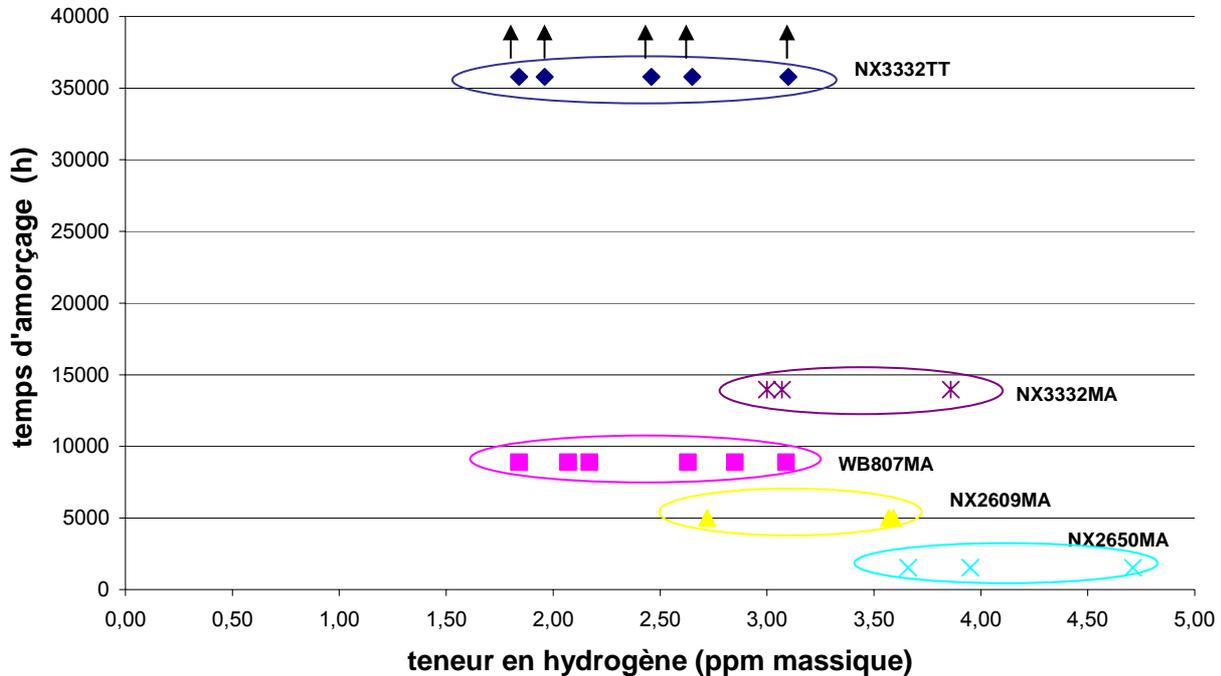


Figure 5.3 : résultats des dosages en hydrogène (dosage par fusion) des extrémités (non déformées) d'éprouvettes U-bends testées en milieu primaire REP : comparaison des coulées NX3332 TT, NX3332 MA, WB807 MA, NX2609 MA et NX2650 MA

5.1.3. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène

5.1.3.1. Méthode de Whipple Le Claire

La méthode de Whipple Le Claire [PHI85] permet d'évaluer les cinétiques de diffusion dans les courts-circuits de diffusion (joint de grains, dislocation) par rapport à la diffusion en volume. Il s'agit en particulier d'une méthode qui permet de déterminer le coefficient de diffusion intergranulaire à partir d'un profil de concentration d'une espèce diffusant à partir de la surface du matériau.

La méthode de Whipple Le Claire est basée sur deux principales hypothèses : une géométrie unidimensionnelle à partir de la surface et une concentration de l'espèce diffusante constante en surface.

Le profil obtenu expérimentalement donne la valeur de la concentration moyenne pour une profondeur donnée. Cette concentration moyenne est le résultat de la contribution de la concentration dans les courts-circuits (joints de grain dans notre cas) et de la concentration dans le réseau. L'exploitation du profil de concentration ainsi obtenu donne la valeur du coefficient de diffusion apparent D_{app} . En effet, la solution des équations de Fick dans ces conditions vaut :

$$\frac{C(x) - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(D_{app} \times t)^{1/2}}\right) \quad (1)$$

avec C = concentration de l'espèce à une distance x de la surface,
 C_s = concentration en surface à $t = 0$,
 et C_0 = concentration de l'espèce dans le volume à $t = 0$.

Ce coefficient de diffusion apparent est le résultat de la contribution du transport dans le réseau D_R et aux joints de grains D_{JDG} .

L'équation de Hart met en relation les trois coefficients de diffusion :

$$D_{APP} = (1 - f)D_R + fD_{JDG} \quad (2)$$

avec

$$f = \frac{3\delta}{\Phi}$$

δ = épaisseur du joint de grain

Φ = taille de grain

La figure 5.4 représente les trois régimes diffusionnels qui ont été définis suivant des conditions de diffusion (température, temps) [HAR61]. Le régime A correspond à une diffusion essentiellement volumique qui intervient à des températures élevées. A l'opposé, le régime C correspond à une diffusion exclusivement intergranulaire ou par courts-circuits à des températures basses. Le régime B est mixte. Il comprend une diffusion par le réseau et par les courts-circuits (joints de grain de l'alliage dans notre cas) pour des températures intermédiaires.

Le régime B est défini par la relation :

$$\delta \ll (D_R t)^{1/2} \ll g$$

Par ailleurs, la solution de Whipple et Le Claire est applicable lorsque que $\beta > 10$ et $\alpha < 0,1$ [MIS97].

$$\text{Avec } \beta = \frac{\delta D_{JDG}}{2D_R (D_R t)^{1/2}} \quad \text{et } \alpha = \frac{\delta}{2(D_R t)^{1/2}} \gg 1$$

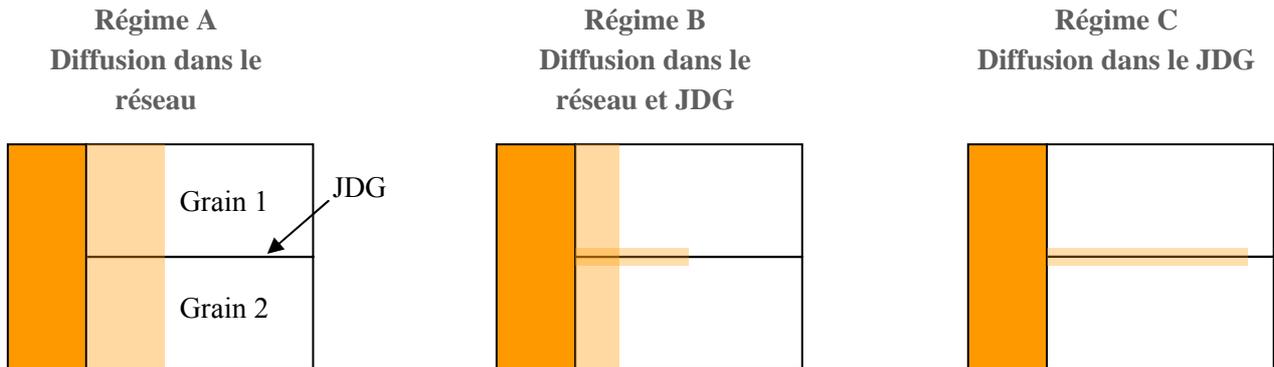


Figure 5.4 : 3 régimes de diffusion

Dans le cas du régime B (figure 5.4), Whipple Le Claire propose la relation suivante :

$$D_{JDG} \times \delta = 0.661(-P_{JDG})^{-5/3} \left(\frac{4D_R}{t}\right)^{1/2} \quad (3)$$

En combinant les équations (2) et (3), on obtient :

$$(1 - f)D_R + (1.332 \times 10^7) f(-P_{JDG})^{-5/3} (t)^{-1/2} (D_R)^{1/2} - D_{APP} = 0 \quad (4)$$

P_{JDG} est la pente de la droite (équation 5) tracée pour la zone 2 de la courbe correspondant à la contribution des joints de grain (figure 5.5).

$$\ln(c) = f(x^{6/5}) \quad (5)$$

Le coefficient de diffusion dans le réseau peut être ainsi déterminé à partir de l'équation (4). Puis le coefficient de diffusion aux joints de grain à l'aide de l'équation (2).

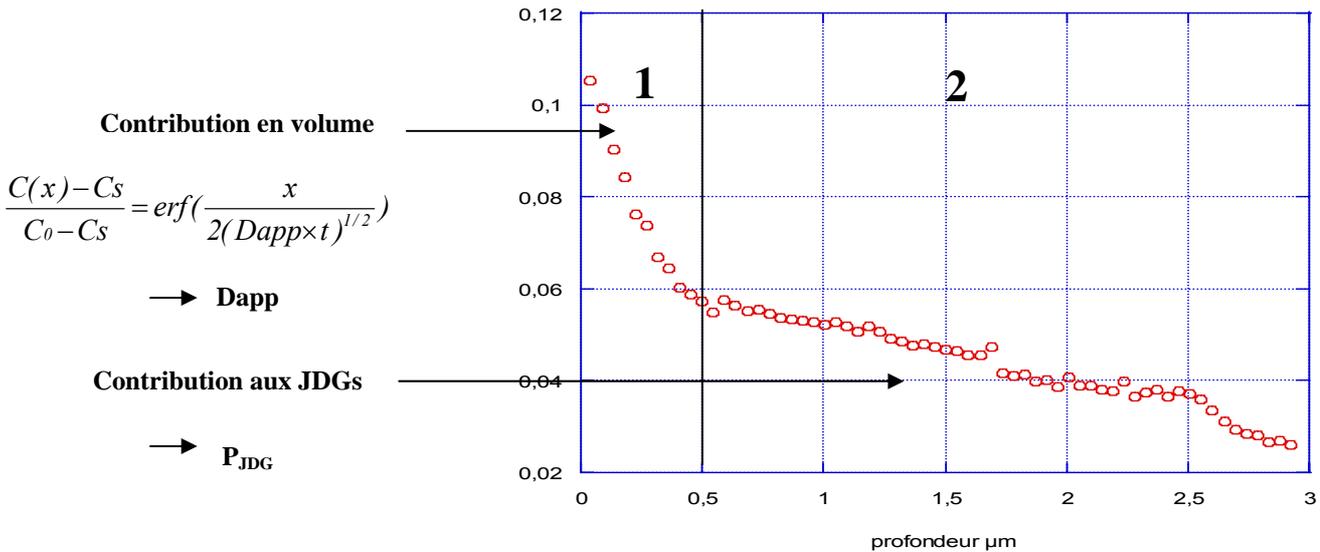


Figure 5.5 : profil de concentration du rapport $[O^{18}]/([O^{18}] + [O^{16}])$ en fonction de la profondeur par rapport à interface oxyde/métal.
Contribution en volume et aux joints de grain

5.1.3.2. Résultats

L'échantillon analysé provient d'une zone non déformée du U-bend NX2650 MA.

La zone de balayage est de $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$, la zone analysée centrée dans la zone de balayage est de $30 \mu\text{m}$ de diamètre et la taille des grains de la coulée NX2650 MA est de $10 \mu\text{m}$. Par conséquent la zone analysée couvre aisément plusieurs joints de grain. Le signal ^{18}O est corrigé du bruit de fond associé à la présence de ^{16}O .

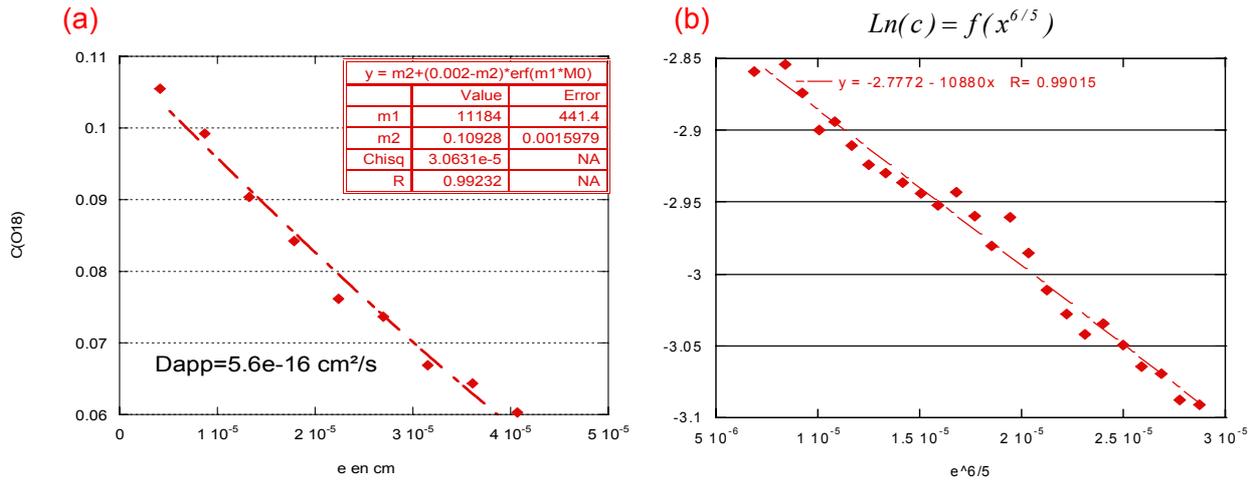


Figure 5.6 : (a) Détermination de D_{app} : exploitation de la zone 1 (figure 5.5) pour l'obtention du coefficient de diffusion apparent D_{app}

(b) Détermination de D_r : exploitation de la zone 2 (Figure 5.5) pour l'obtention du P_{JDG}

D'après le profil SIMS déterminé expérimentalement, on obtient $P_{JDG} = 10880$.

La résolution de l'équation (4) puis de l'équation (2) permet de déterminer les valeurs du coefficient de diffusion dans le réseau (D_r) et au joint de grain (D_{JDG}):

$$D_r = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{JDG} = 1,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta = 17600$$

$$\alpha = 0,04$$

Les valeurs de β et α calculées à partir des résultats montrent que les conditions nécessaires à l'application de la méthode de Whipple et Le Claire sont vérifiées.

Ces valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène déterminées d'après la théorie de Whipple Le Claire à partir d'un profil SIMS ont été comparées aux données bibliographiques compilées par Staehle [STA99] (figure 5.7). Les résultats semblent en accord avec le changement de pente proposé par Scott [SCO99] pour expliquer la fissuration par corrosion sous contrainte avec le modèle d'oxydation interne. Toutefois, l'importante rugosité de surface (qualité industrielle) de l'échantillon engendre une forte incertitude sur ce résultat et nécessite confirmation. Ce résultat sera discuté dans le paragraphe 5.2.

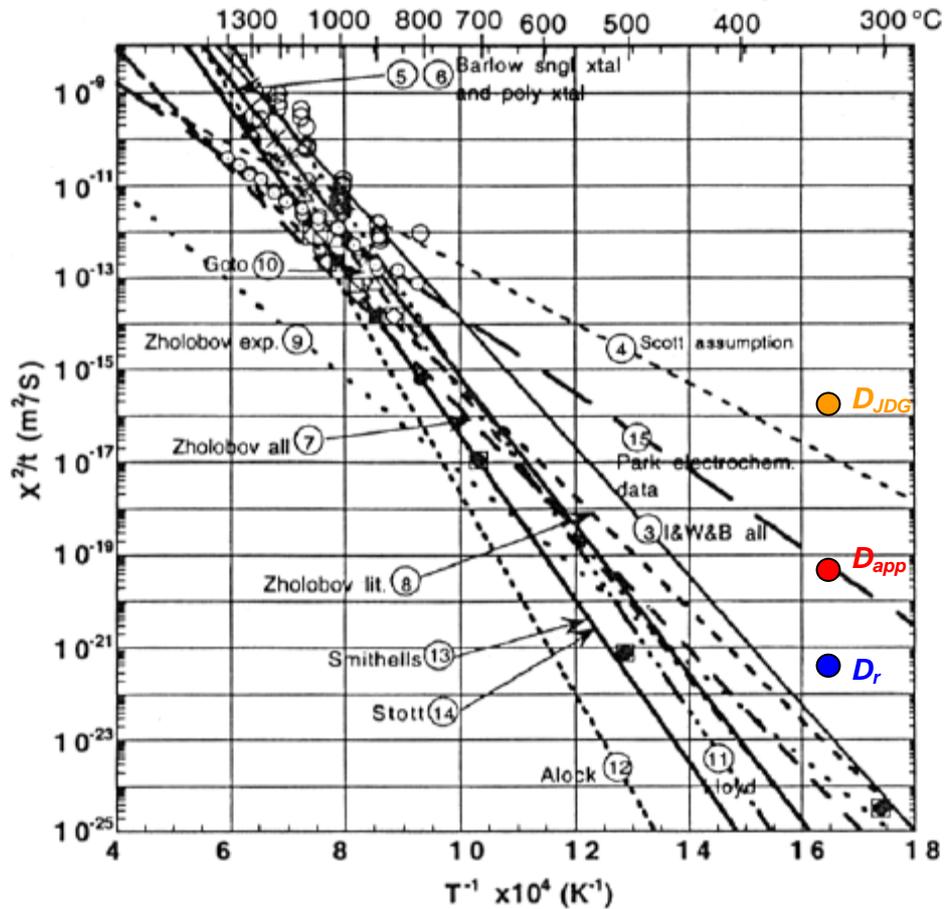


Figure 5.7 : Compilation des données sur la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le nickel [STA88] avec les valeurs des coefficients de diffusion obtenus par les calculs précédents (D_{JDG} , D_{app} , D_R)

Les analyses SIMS ont permis d'obtenir des informations concernant les cinétiques de transport de l'oxygène au joint de grain en conditions REP dans l'Alliage 600 en l'absence de fortes déformations plastiques. Les cartographies nano-SIMS permettent d'identifier la répartition de l'oxygène et de l'hydrogène dans des zones contraintes, et plus précisément dans les fissures, en fond de fissure et en avant du fond de fissure.

5.1.4. Cartographie SIMS inverse

L'échantillon analysé provient d'une zone sans déformation ni contrainte imposée d'un U-bend prélevé dans la coulée NX2650 MA.

Des profils de concentration en fonction de la profondeur ont été réalisés en plusieurs endroits de l'échantillon poli. Ils sont présentés sur la figure 5.8. Les profils révèlent que l'épaisseur de l'échantillon avoisine 10 μm . L'interface oxyde/résine est située respectivement à 9 μm et 11 μm sur les profils a et b. Cette interface est marquée par l'augmentation rapide des teneurs en carbone. Les profils montrent également qu'il existe une zone située à quelques microns sous la surface oxydée qui est enrichie en isotope de l'oxygène. Cet enrichissement n'est pas associé à un enrichissement en isotopes de l'hydrogène. Le graphe 5.8 (c) montre que l'oxygène 16 et l'oxygène 18 sont tous deux présents dans ces zones dans des proportions semblables. Afin de comprendre si l'oxygène 18 provient de la composante naturelle existant dans l'oxygène 16 ou réellement d'un enrichissement en oxygène 18 à cet endroit, le rapport isotopique des intensités oxygène 18 sur oxygène 16 a été tracé en fonction de la profondeur d'abrasion (figure 5.8). Ce graphe montre que le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mesuré ne présente pas d'enrichissement et sa valeur est proche du rapport isotopique naturel. Ceci montre que l'intensité du signal de l'oxygène 18 mesurée provient sûrement du bruit de fond naturel en oxygène 18 dans l'oxygène 16. De plus, l'analyse du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ montre un enrichissement en oxygène 18 à l'interface oxyde/métal.

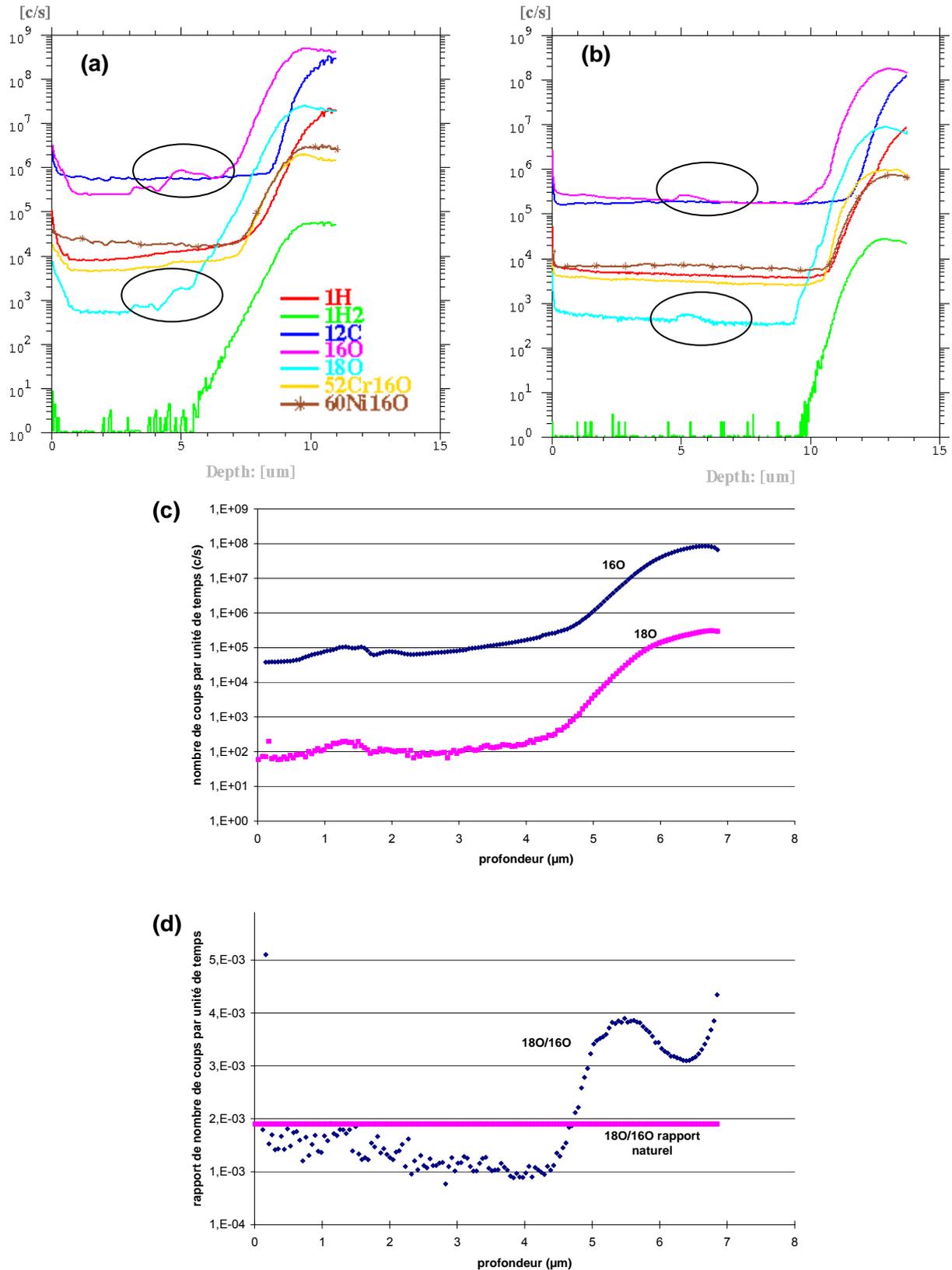


Figure 5.8 : (a), (b) Profils de concentration en fonction de la profondeur d'abrasion (SIMS par l'envers, $x = 0 \mu\text{m}$ correspond à l'alliage) (c) Profil de concentration par SIMS des isotopes oxygène 16 et oxygène 18, en fonction de la profondeur d'abrasion (d) rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ comparé au rapport isotopique naturel de 2×10^{-3}

Des cartographies SIMS ont été réalisées afin de caractériser la morphologie de ces enrichissements en isotope de l'oxygène.

Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 montrent les cartographies de l'hydrogène puis de l'oxygène obtenues à plusieurs profondeurs dans l'alliage (de 2 μm à 0,3 μm pour les isotopes de l'hydrogène, de 4 μm à 0,3 μm pour les isotopes de l'oxygène)

Les cartographies des isotopes de l'hydrogène (figure 5.9) montrent que cet élément est peu présent dans l'alliage. Par contre, une forte quantité d'hydrogène est détectée à proximité de la surface oxydée. La dernière cartographie à -0,3 μm montre que cet élément se présente sous la forme de larges nodules.

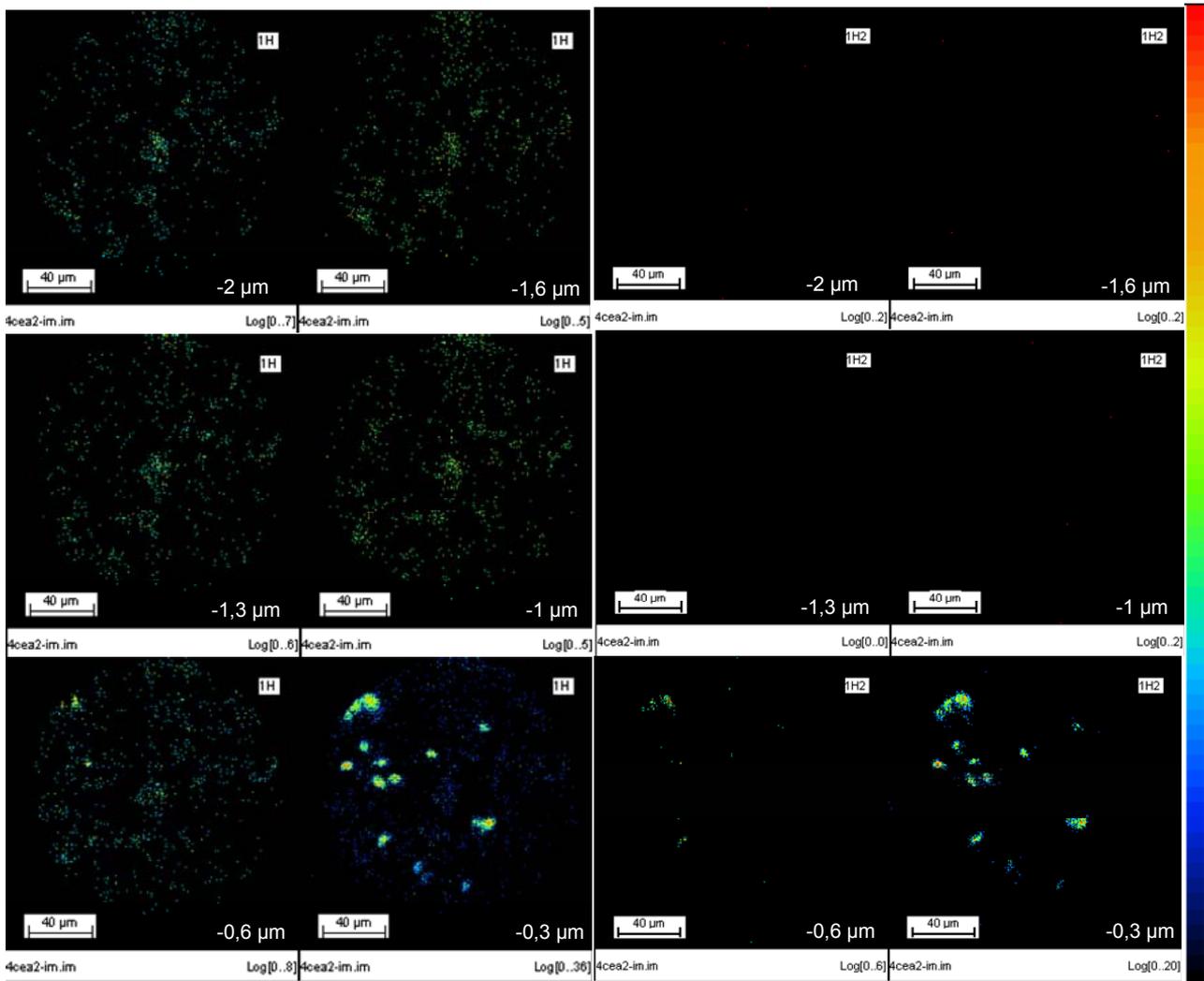


Figure 5.9 : Cartographie SIMS inverse de l'hydrogène et du deutérium à différentes profondeurs comprises entre 2 μm et 0,3 μm sous la surface (signaux deutérium non corrigés du bruit de fond associé à l'hydrogène).

Les cartographies de l'oxygène (figures 5.10 et 5.11) montrent la présence de nodules de quelques microns sous la surface oxydée. Ces nodules semblent déconnectés latéralement et également en profondeur.

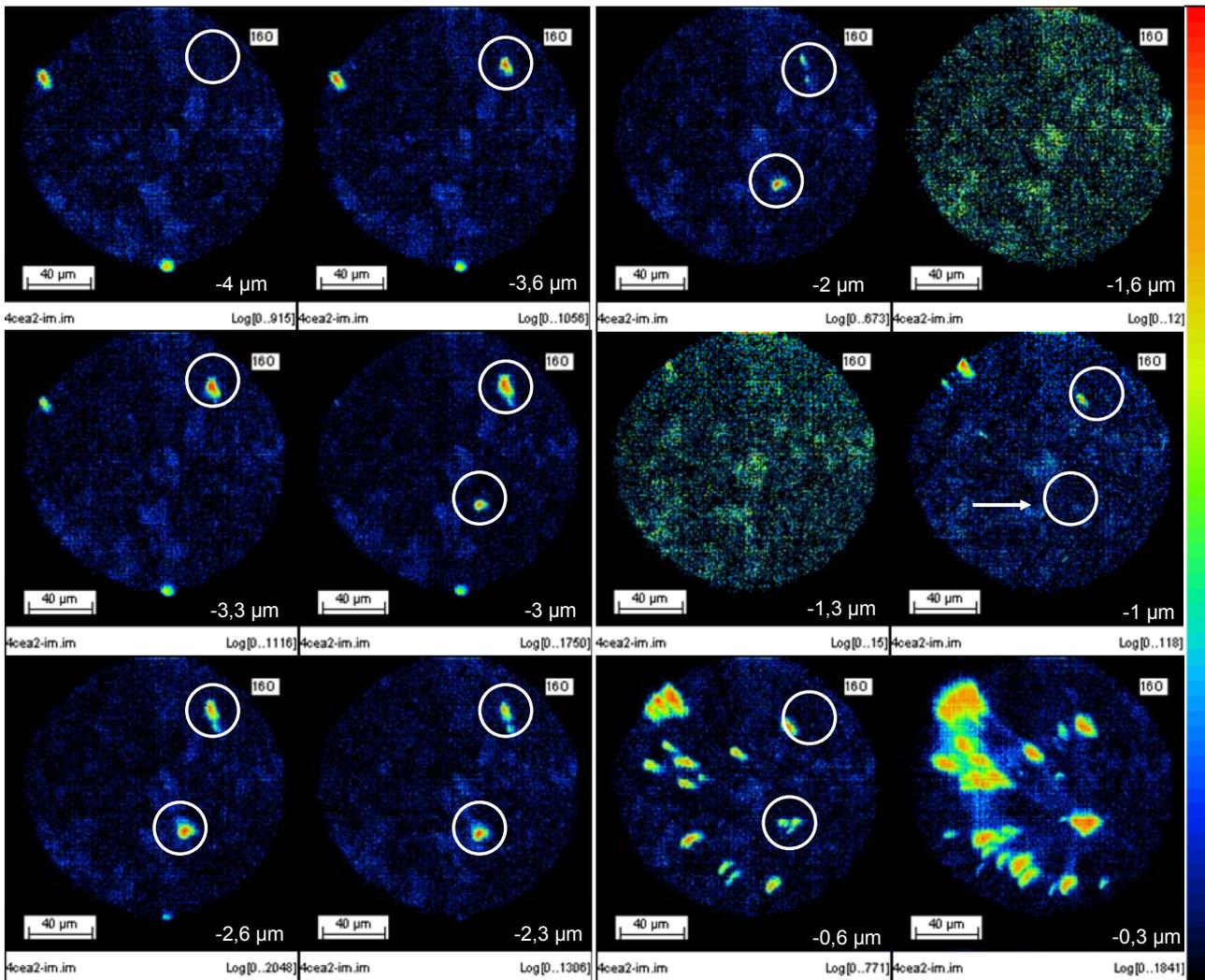


Figure 5.10 : Cartographie SIMS inverse de l'oxygène 16 à différentes profondeurs comprises entre 4 μm et 0,3 μm sous la surface.

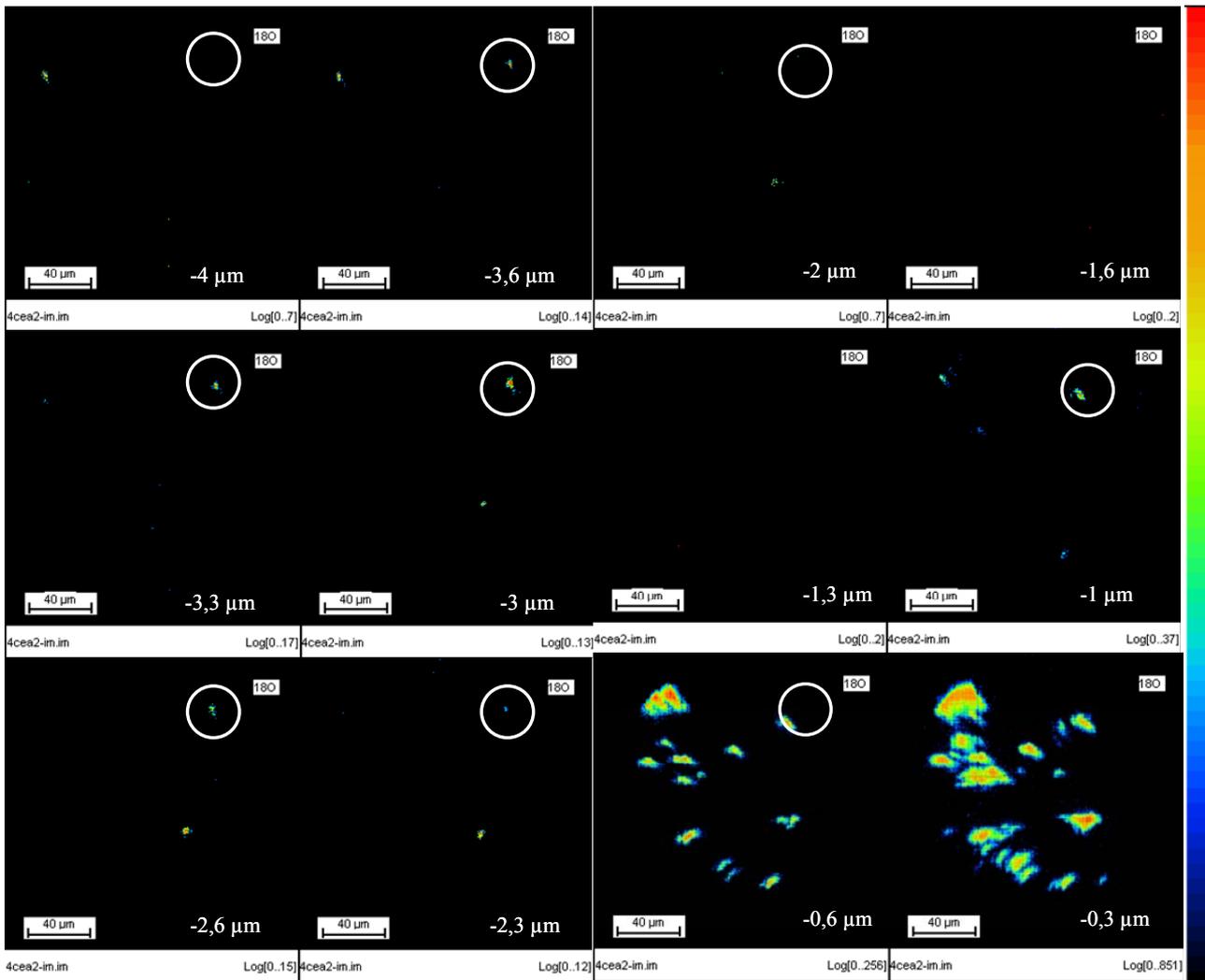


Figure 5.11 : Cartographie SIMS inverse de l’oxygène 18 à différentes profondeurs comprises entre 4 μm et 0,3 μm sous la surface (signaux de l’oxygène 18 non corrigés du bruit de fond associé à l’oxygène 16).

5.1.5. Cartographie Nano-SIMS

5.1.5.1. Zones d’analyse

Les zones analysées sont des pointes de fissures à l’apex d’une éprouvette U-bend usinée dans un tube de coulée NX2609 MA et testée 5002 heures au LETC/La Hague puis 1010 heures lors de l’essai avec marqueurs. L’apex de l’U-bend a été découpé (figure 5.12) et poli avec une finition optimisée pour obtenir la surface la plus plane possible ($R < 0,25 \mu\text{m}$), qui est une condition nécessaire pour la réalisation de cartographies Nano-SIMS fiables.

Les cartographies ont été réalisées à la pointe de deux fissures différentes visibles sur les figures 5.13 et 5.14.

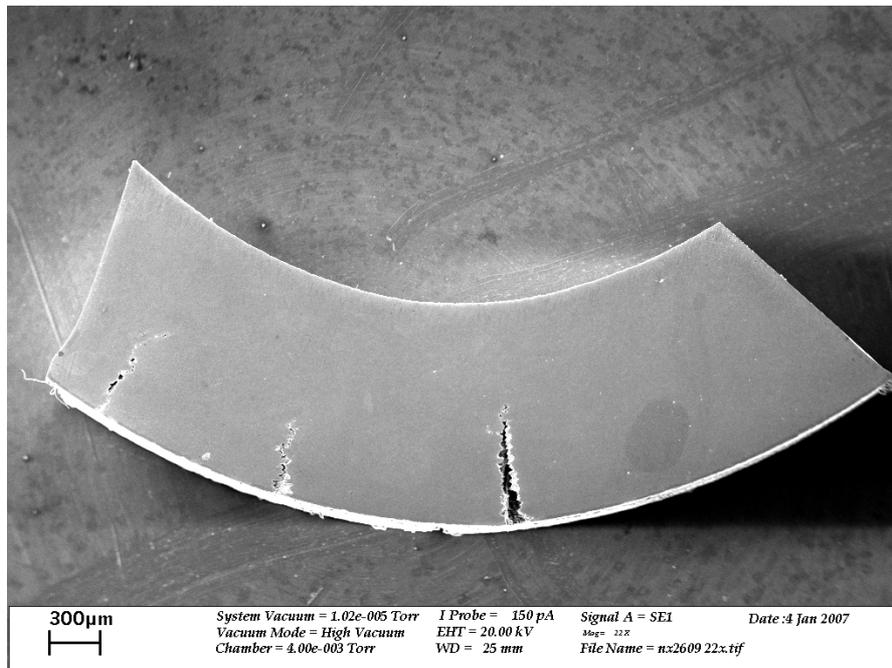


Figure 5.12 : Vue en coupe des fissures à l'apex du U-bend NX2650 MA

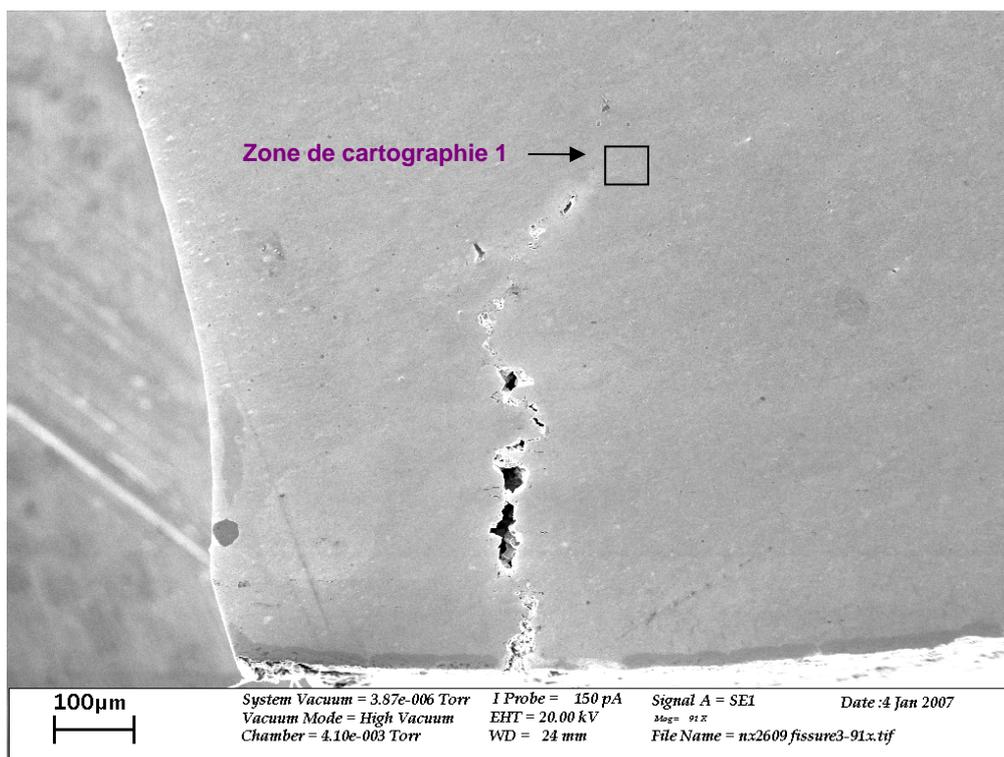


Figure 5.13 : Vue MEB en coupe d'une éprouvette U-bend, coulée NX2609, vue de la zone 1 observée en cartographie Nano-SIMS.

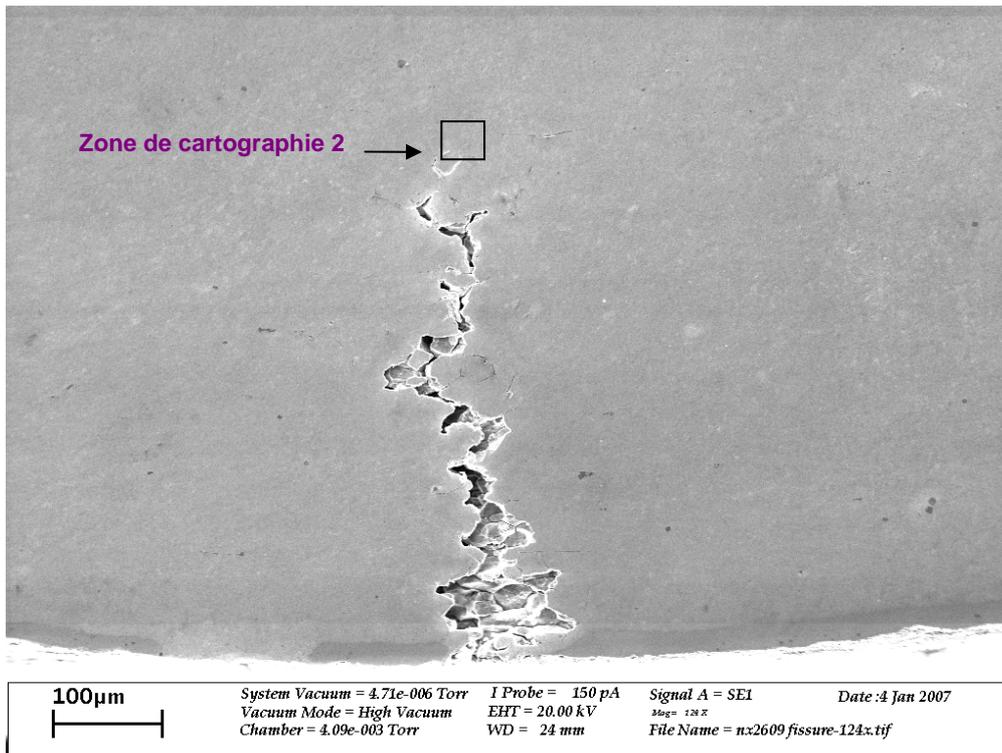


Figure 5.14 : Vue MEB en coupe d'une éprouvette U-bend, coulée NX2609, vue de la zone 2 observée en cartographie Nano-SIMS

Les éléments correspondant aux masses analysées sont les suivants : ^{16}O , ^{18}O , H, D, CrO, Ni et C. il convient de préciser que les intensités des signaux ne sont pas corrigés.

5.1.5.2. Résultats pour les isotopes de l'hydrogène

Les cartographies obtenues sont présentées sur les figures 5.15 et 5.17 avec les zones correspondantes vues par MEB (figure 5.16 et 5.18)

Il est important de noter dans la seconde zone cartographiée qu'un grain a été arraché lors de la préparation de l'échantillon et les joints de grain oxydés sous-jacents apparaissent en contraste clair sur les cartographies nano-SIMS des isotopes de l'hydrogène mais également des isotopes de l'oxygène (figure 5.17, 5.21).

Les mêmes conclusions peuvent être déduites des deux analyses :

- Il a été observé la présence des isotopes de l'hydrogène dans les parties oxydées des fissures (« zone ouverte » visible sur la photographie MEB) ;

- Avec les conditions d'analyse utilisées, il n'a pas été permis d'identifier la présence éventuelle d'hydrogène dans le matériau en avant du fond de fissure dans les grains. Cependant, dans la seconde zone cartographiée, des pénétrations d'hydrogène d'une profondeur inférieure au micron sont visibles sur les joints triples (flèches blanches figure 5.17).

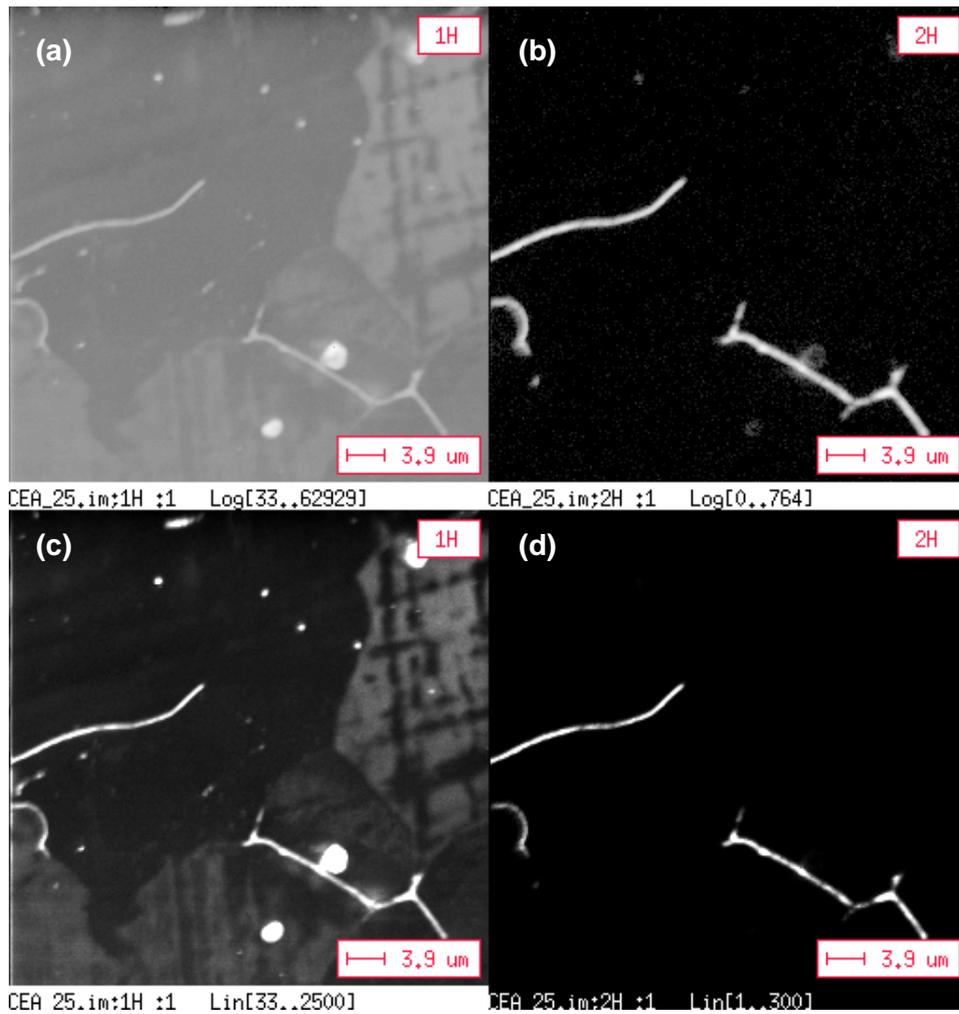


Figure 5.15 : Cartographies Nano-SIMS Zone 1 de ^1H ; ^2H
(a), (b) échelles logarithmiques et (c), (d) échelles linéaires
Champ imagé : $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.
Temps d'acquisition : 1 heure. Résolution latérale $\sim 200 \text{ nm}$

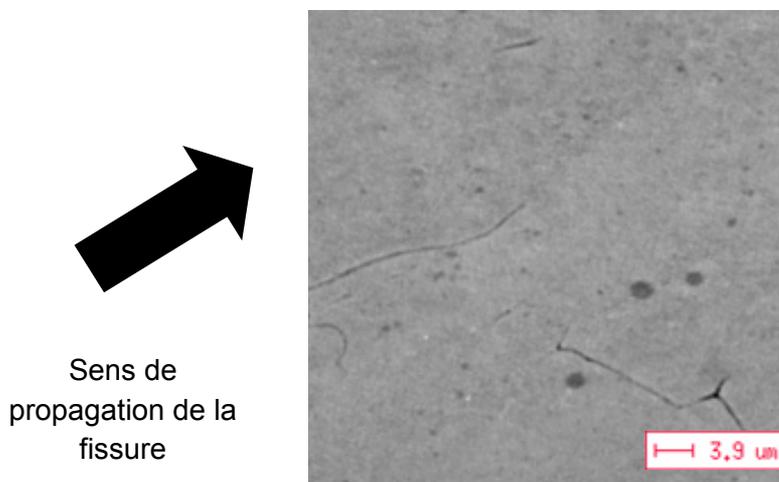


Figure 5.16 : Micrographie MEB de la zone 1

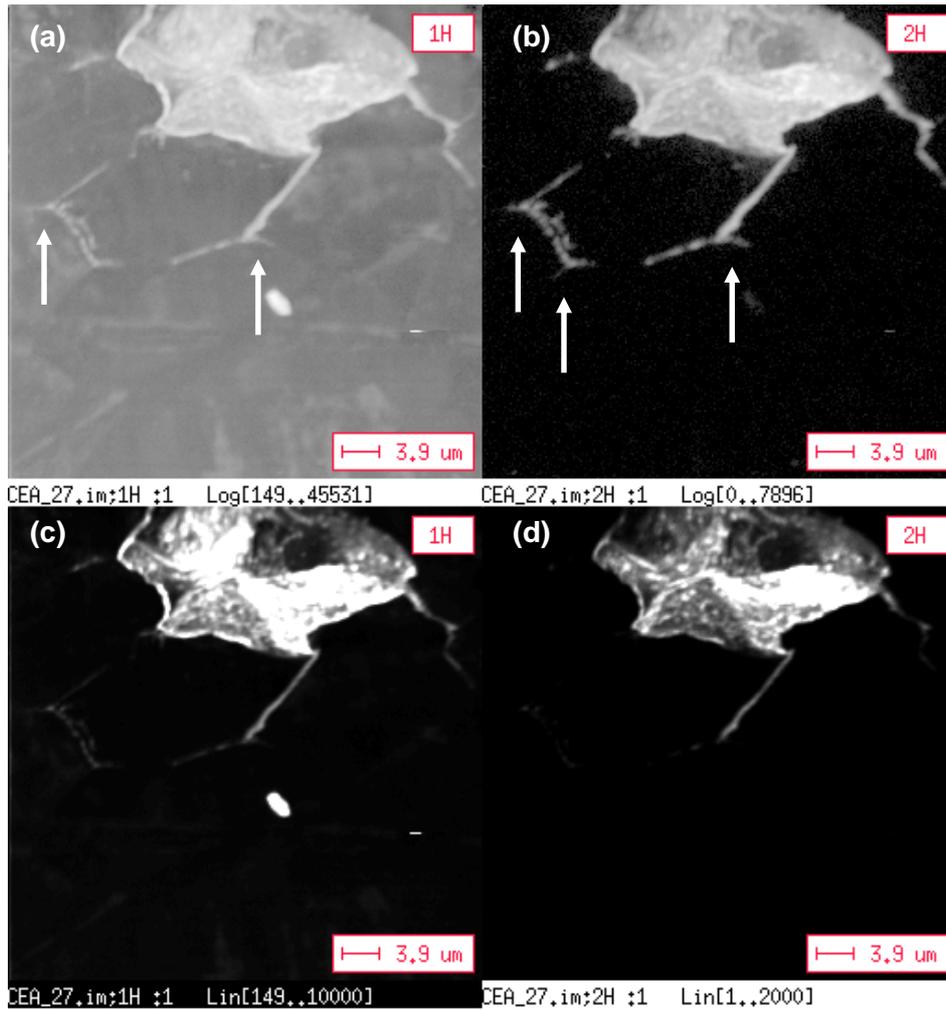
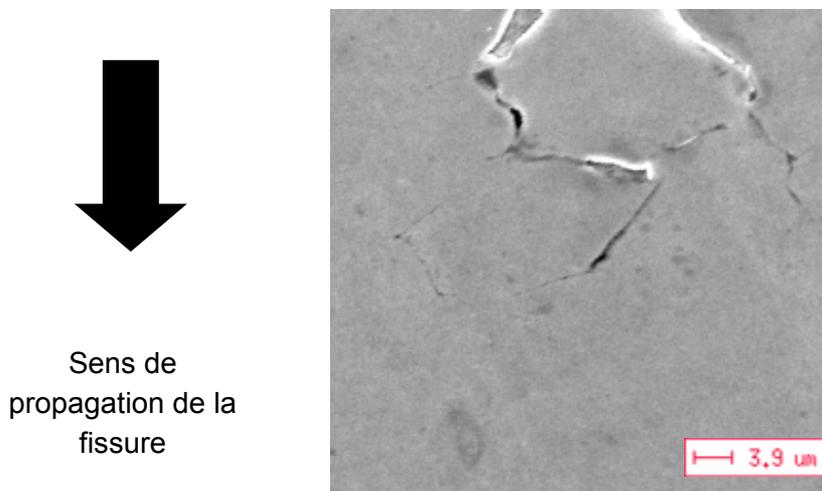


Figure 5.17 : Cartographies Nano-SIMS Zone 2 de ^1H ; ^2H
(a), (b) échelles logarithmiques et (c), (d) échelles linéaires

Champ imagé : $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.

Temps d'acquisition : 1 heure. Résolution latérale $\sim 200 \text{ nm}$



Sens de
propagation de la
fissure

Figure 5.18 : Micrographie MEB de la zone 2

5.1.5.3. Résultats pour les isotopes de l'oxygène

La cartographie Nano-SIMS a été effectuée sur les zones détaillées dans le paragraphe précédent consacré à l'action de l'hydrogène.

Les cartographies obtenues sont présentées sur les figures 5.19 et 5.21.

Des conclusions identiques peuvent être déduites des deux zones :

- La première zone cartographiée (figure 5.20) montre des segments de joints de grains riches en oxygène apparemment discontinus. Ces segments apparents sur la surface de l'échantillon indiquent probablement la présence d'un réseau de fissures passant en dessous ou au dessus de la surface de l'échantillon observé. De ce fait, on peut en déduire que l'attaque se produit préférentiellement dans les joints de grains favorablement orientés.

- Dans la seconde zone cartographiée, des pénétrations d'oxygène d'une profondeur inférieure au micron sont visibles sur les joints triples (flèches blanches).

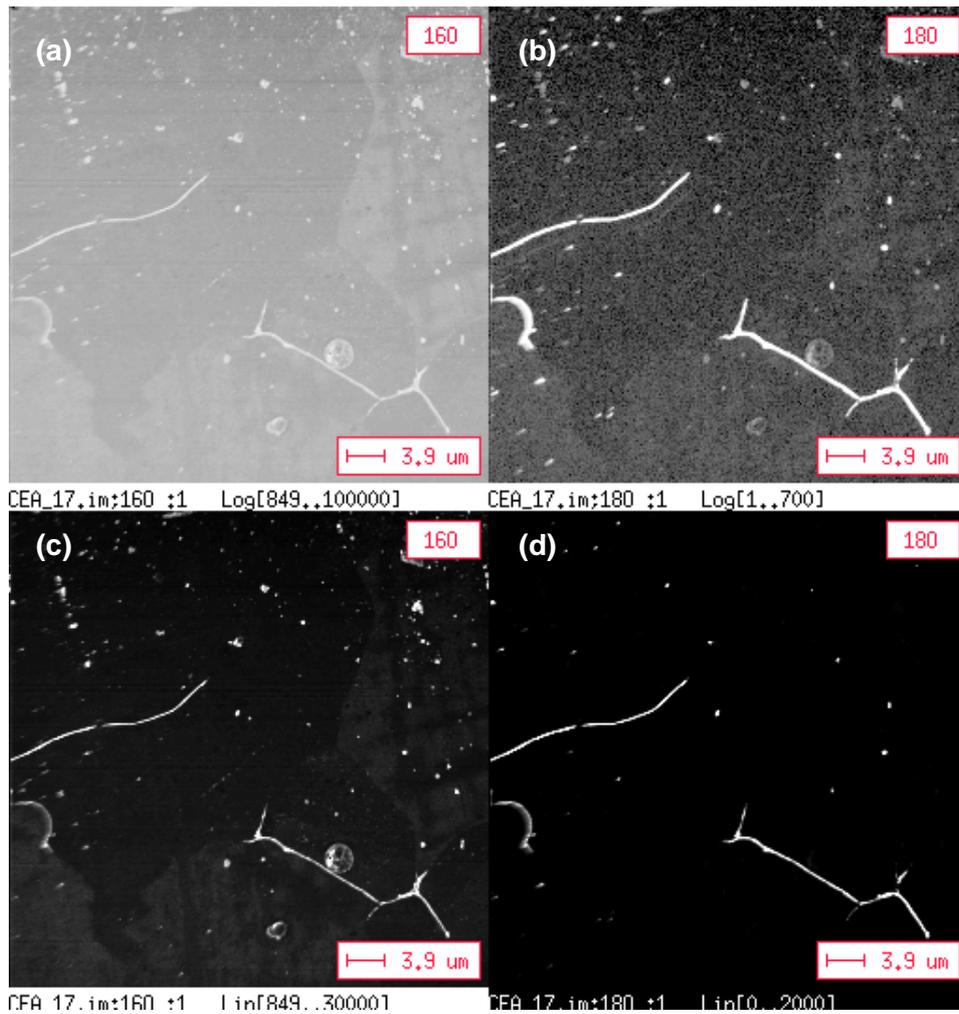


Figure 5.19 : Cartographies Nano-SIMS Zone 1 de ^{16}O ; ^{18}O
(a), (b) échelles logarithmiques et (c), (d) échelles linéaires

Champ imagé : $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.

Temps d'acquisition : 1 heure. Résolution latérale $\sim 100 \text{ nm}$

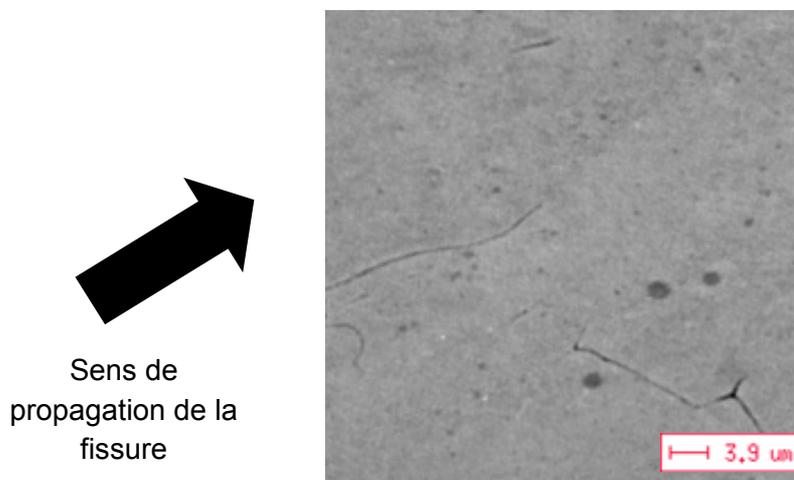


Figure 5.20 : Micrographie MEB de la zone 1

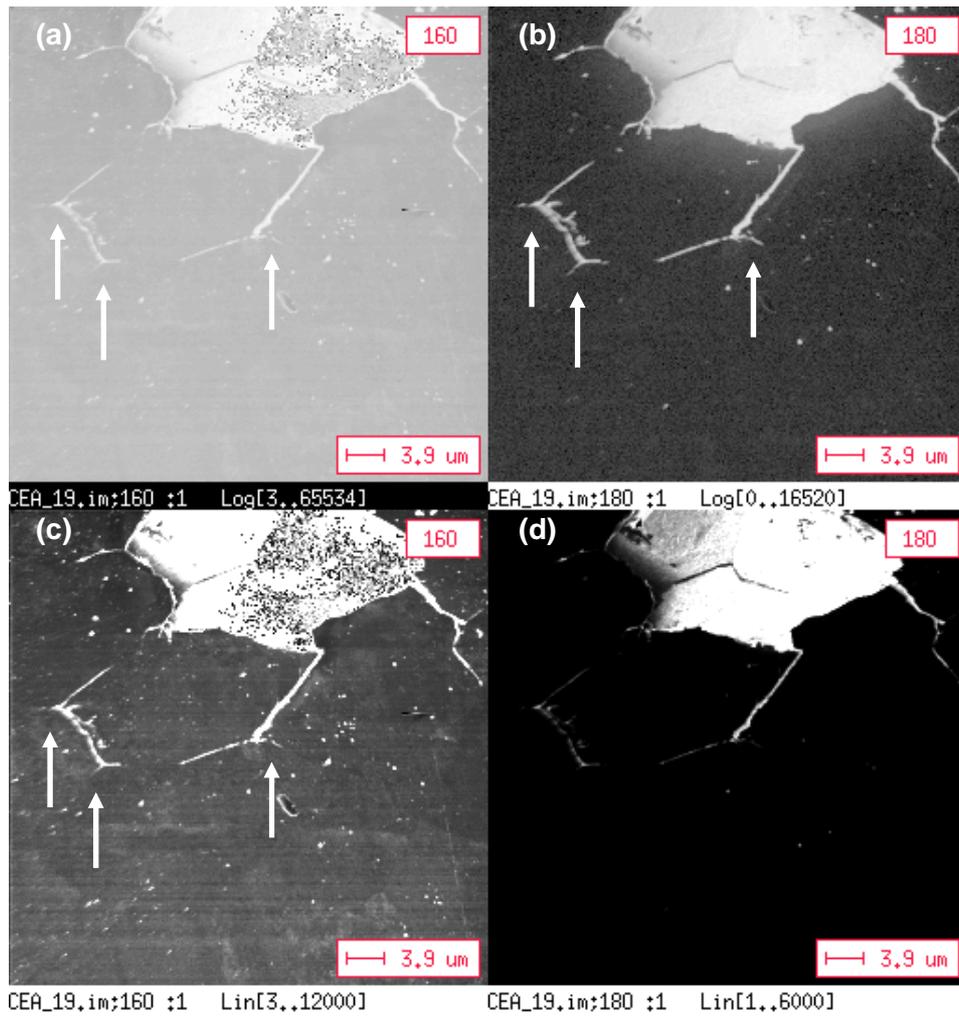


Figure 5.21 : Cartographies Nano-SIMS zone 2 de ^{16}O ; ^{18}O
 (a), (b) échelles logarithmiques et (c), (d) échelles linéaires

Champ imagé : $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.

Temps d'acquisition : 1 heure. Résolution latérale $\sim 100 \text{ nm}$

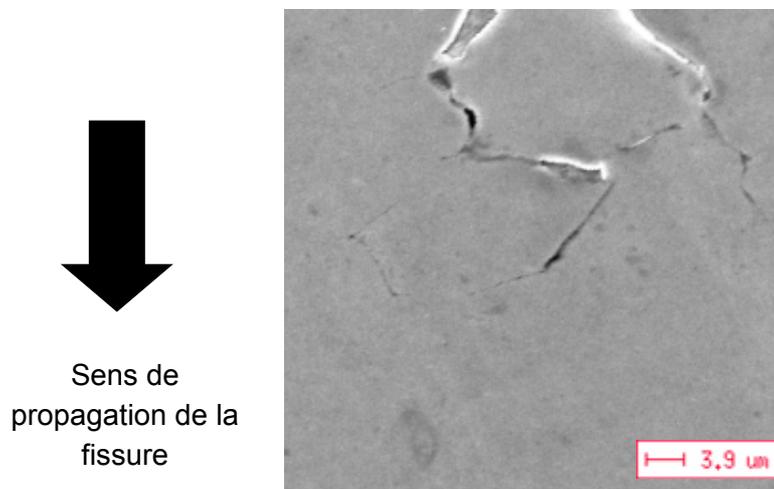


Figure 5.22 : Micrographie MEB de la zone 2

5.1.5.4. *Bilan des cartographies Nano-SIMS*

Les cartographies Nano-SIMS de coupes transverses de fond de fissure des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène ont permis de montrer que les isotopes d'hydrogène et ceux de l'oxygène sont observés dans les mêmes zones.

De plus, les cartographies des isotopes de l'hydrogène ne montrent pas de pénétration, ni d'enrichissement en hydrogène dans le matériau en avant du fond de fissure sans qu'il soit associé à la présence d'oxygène.

Les cartographies des isotopes de l'oxygène montrent des pénétrations d'oxygène relativement faibles ($< 1\mu\text{m}$) par rapport à l'échelle de la cartographie (champ de $50 \times 50 \mu\text{m}$). Ce résultat est différent de la profondeur de pénétration d'oxygène ou d'oxyde de plusieurs microns constatée dans la littérature sur des zones non contraintes d'alliage de nickel exposées en milieu primaire [PAN03, DEL05, DEL07].

Par ailleurs, il a également été remarqué que des segments de joints de grain oxydés apparaissaient déconnectés.

Malgré la résolution latérale du Nano-SIMS, ces résultats montrent la difficulté d'étudier la cinétique de pénétration intergranulaire de l'oxygène dans les fonds de fissure. Par ailleurs le Nano-SIMS ne permet pas d'identifier sous quelle forme est l'oxygène en fond de fissure. Les caractérisations par MET des fissures de CSC vont permettre d'identifier les oxydes en présence.

5.1.6. *Caractérisations des fissures par Microscopie Électronique en Transmission*

5.1.6.1. *Introduction*

Les observations MET ont été réalisées afin de mieux connaître la nature et la répartition des oxydes dans les fissures de CSC. La nature et la répartition des oxydes pourront être corrélées au pouvoir oxydant en différents points de la fissure et aux modes d'oxydation. L'observation du joint de grains en avant du fond de fissure apporte des informations sur les mécanismes de fissuration.

L'échantillon choisi pour la caractérisation des oxydes dans les fissures est issu d'une coulée d'Alliage 600 très sensible (NX2650), qui contient de nombreux carbures intragranulaires.

5.1.6.2. *Caractérisation de la fissuration*

5.1.6.2.1. *Caractéristiques générales de la fissuration*

L'observation au microscope optique de la coulée NX2650 après essai montre une forte fissuration ramifiée avec de nombreuses amorces de fissures sur la partie externe (figure 5.23a). Sur la fissure principale (la plus profonde), de nombreuses fissures secondaires plus ou moins étendues se sont développées. De plus des segments de fissuration apparemment isolés et probablement liés par des fissures passant hors du plan d'observation ont été identifiés.

La forte ramification des fissures a permis de nombreuses analyses de fond de fissure. Cependant, la faible taille des oxydes formés dans les fissures a imposé l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses. Ainsi, différents types d'oxydes à la pointe de la fissure ont pu être caractérisés. Il a été montré qu'il existe un lien entre la nature et la composition des oxydes et la morphologie de la fissure (intergranulaire, intragranulaire, propagation au joint triple, etc...) La figure 5.23b schématise les différents types de fissures observées et joints de grain attaqués. Les résultats des investigations sont détaillés dans les paragraphes suivants.

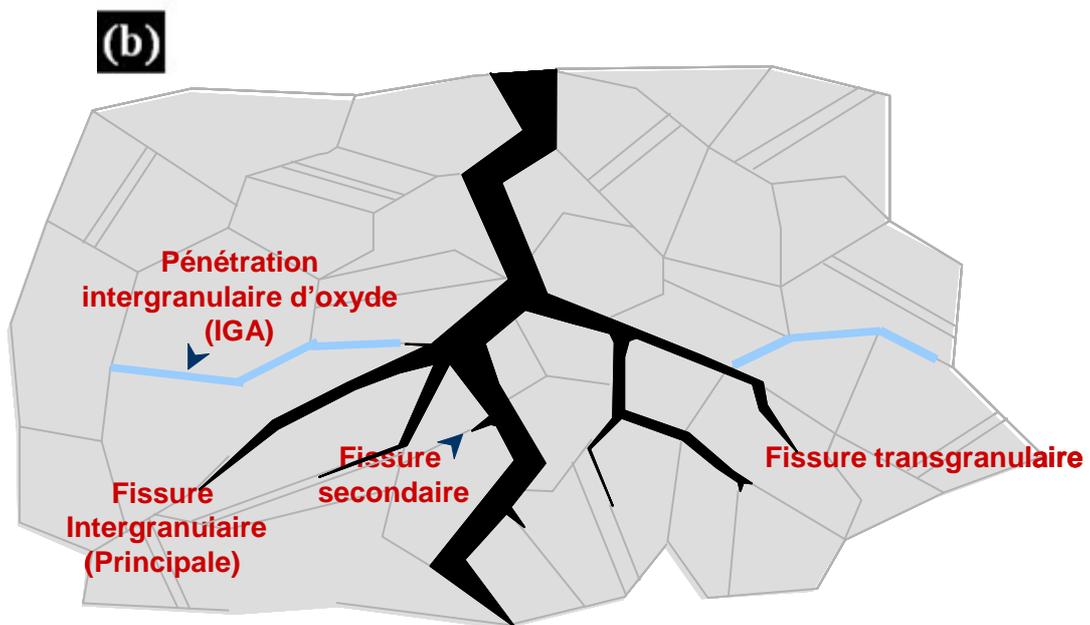
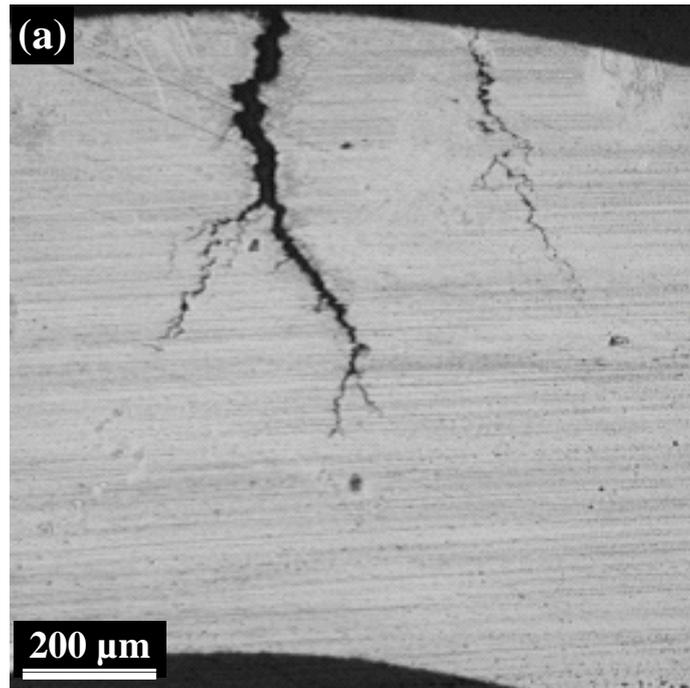


Figure 5.23: (a) Micrographie optique obtenue sur la section de l'apex d'un U-bend de la coulée NX2650 montrant une forte ramification des fissures,
(b) Représentation schématique des différents types de fissure et joints de grains atteints.

5.1.6.2.2. Attaques intergranulaires (IGA)

Les attaques intergranulaires (IGA) sont de minces (10-15 nm de largeur) et profondes pénétrations d'oxyde dans les joints de grain en l'absence de fissuration ouverte. Un exemple d'utilisation de la technique HAADF moins sensible à la morphologie des interfaces que le mode transmission est illustré figure 5.24. Ainsi, il est important de noter l'aspect discontinu des zones attaquées (contraste sombre) séparées par un joint de grains intact. Par ailleurs l'enrichissement en chrome (contraste sombre) semble prédominant tout le long des zones attaquées et pas seulement en quelques zones localisées. En effet, aucune différence notable n'a été constatée entre la composition chimique du milieu de l'attaque et de celle de la pointe. De plus, aucun oxyde de structure NiO n'a été clairement identifié. En fait, la plupart des profils réalisés en différents points à travers la zone attaquée en utilisant l'analyse EDX révèle des enrichissements en chrome et oxygène (28 % massique, et 10 % massique, respectivement) au-delà de la concentration de la matrice adjacente (figure 5.24b). Ces oxydes riches en chrome sont systématiquement adjacents à une région métallique très riche en nickel (85 % massique) et dépourvue de chrome et de fer.

Les profils indiquent que la phase oxyde et la phase métal se côtoient de chaque côté de la fissure. Ceci est clairement illustré par la cartographie EDX (figure 5.24c) réalisée en pointe d'attaque (zone encadrée figure 5.24a). Les cartographies révèlent un enrichissement en nickel (appauvrissement en chrome et fer) sur une région s'étendant sur 150 à 200 nm en avant de la pointe de l'attaque. Encore en avant, le joint de grain possède la même composition que l'alliage.

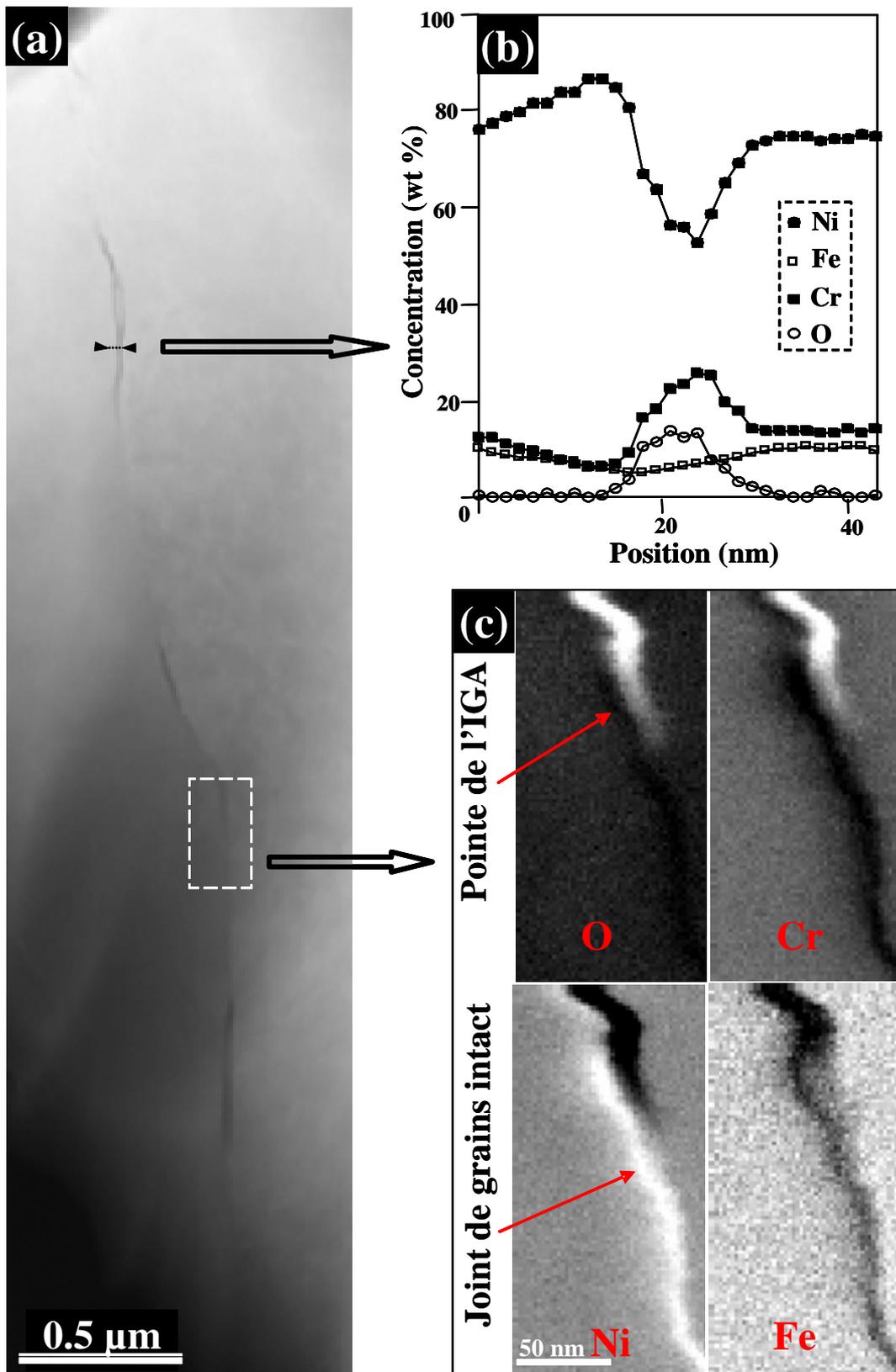


Figure 5.24: (a) Image HAADF d'une pénétration intergranulaire (IGA). Les parties en contraste foncées sont riches en chrome et oxygène (partie oxydée) et sont séparées par des zones riches en nickel,

(b) profils de composition obtenus en utilisant l'analyse EDX au travers la zone oxydée,

(c) cartographie chimique EDX réalisée à la pointe de l'attaque.

L'étude de la microstructure des pénétrations intergranulaires d'oxyde montre une fine structure de 10-15 nm d'épaisseur à 2-3 nm d'épaisseur à la pointe (figure 5.25a). Aucune investigation n'a été menée pour évaluer la présence de porosité dans la zone attaquée. Cependant, l'imagerie Fresnel des zones attaquées montre des points de dimension nanométrique dont la taille ne change pas en défocalisant le faisceau. Thomas et Bruemmer attribuent ce phénomène à la présence de nanopores [THO00].

Pour la détermination de la structure des oxydes, des observations en haute résolution ont été réalisées en différents points de l'attaque intergranulaire (figure 5.25b). Les diffractogrammes de la transformée de Fourier pour de petites zones (10 nm x 10 nm) ont été indexés, permettant ainsi l'identification des zones enrichies en chrome au milieu et à la pointe des attaques comme étant l'oxyde Cr_2O_3 (figure 5.25b). L'imagerie à haute résolution a permis d'identifier l'oxyde Cr_2O_3 associé sur un bord de l'attaque, à une zone métallique très riche en nickel. De plus, comme montré précédemment par l'analyse EDX, aucun oxyde de structure NiO n'a été observé.

La représentation schématique figure 5.26 synthétise les observations et caractérisations réalisées sur les pénétrations d'oxyde intergranulaire (IGA) dans le cadre de cette étude.

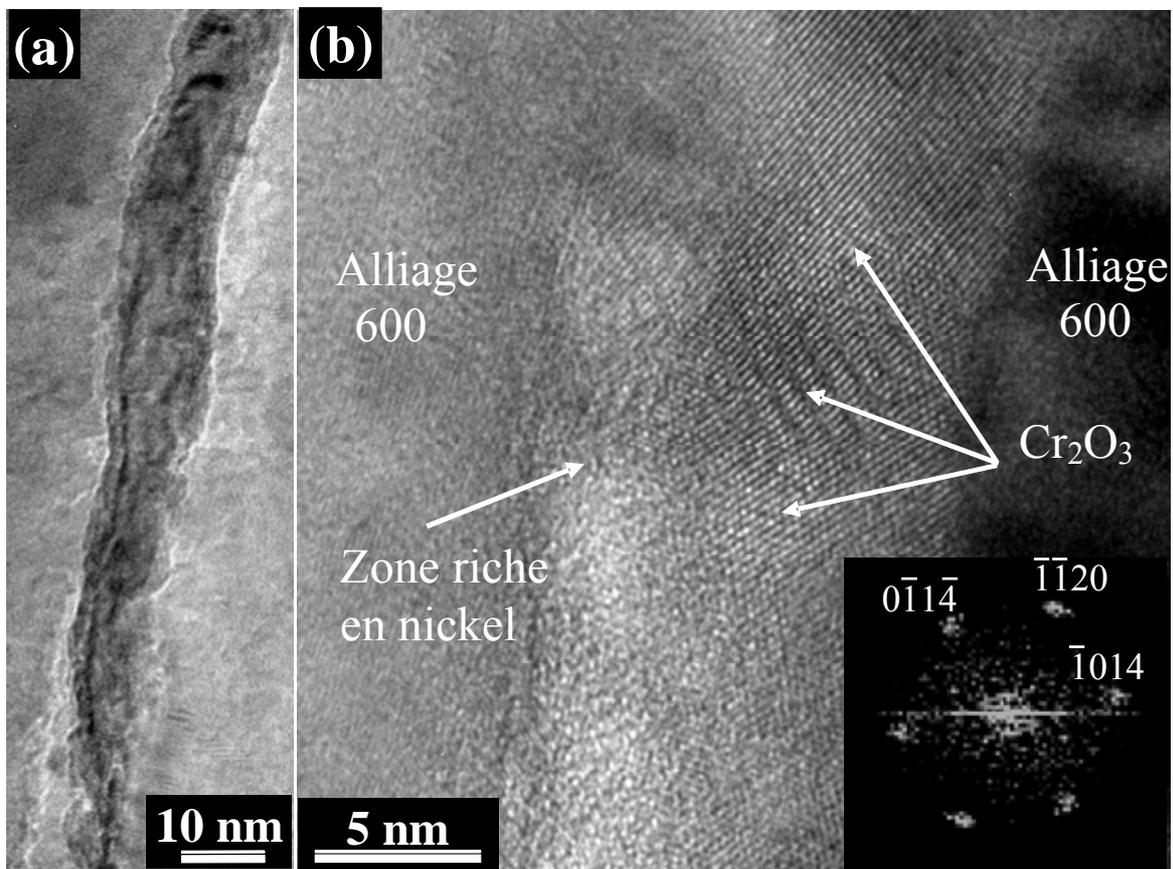


Figure 5.25: (a) Cliché MET montrant une attaque intergranulaire (IGA), (b) observations en haute résolution (HRTEM) montrent la présence de Cr_2O_3 associée d'un côté de la fissure à une zone riche en nickel. Transformée de Fourier (FT) (Diffractogramme correspondant à un cliché de diffraction optique) montrant la structure Cr_2O_3 .

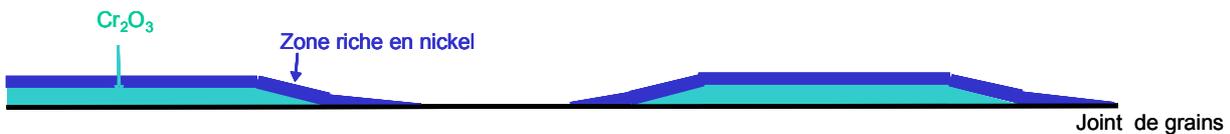


Figure 5.26 : Représentation schématique de l'IGA

5.1.6.2.3. Fissures de corrosion sous contrainte

Les observations MET ont concerné exclusivement les fissures où la résine protectrice est restée intacte après le polissage mécanique et l'amincissement ionique afin de s'affranchir des artefacts de préparation. Plusieurs dizaines de fissures ont été examinées permettant l'identification de plusieurs catégories de fissures suivant leur morphologie et la composition chimique du métal de base à leur proximité.

5.1.6.2.3.1. Fissure principale

Les analyses de la fissure principale (la fissure la plus profonde) ont été difficiles à mener. En effet, la fissure est largement ouverte et la résine protectrice n'a pas résisté à la préparation de la lame mince, causant la destruction de l'oxyde pendant l'amincissement ionique. Cependant, dans certaines fissures profondes mais moins ouvertes, issues de la fissure principale, la résine protectrice est restée intacte. Ces fissures appelées fissures principales sont distinguées des fissures très peu profondes appelées secondaires qui seront détaillées dans le paragraphe suivant.

Les figures 5.27a et 5.28b montrent deux des fissures principales analysées dans ce travail. Des cristallites sont visibles sur les bords de la fissure. De plus, un certain nombre de fissures semble s'arrêter sur le premier joint de grain triple rencontré comme illustré sur la figure 5.27b.

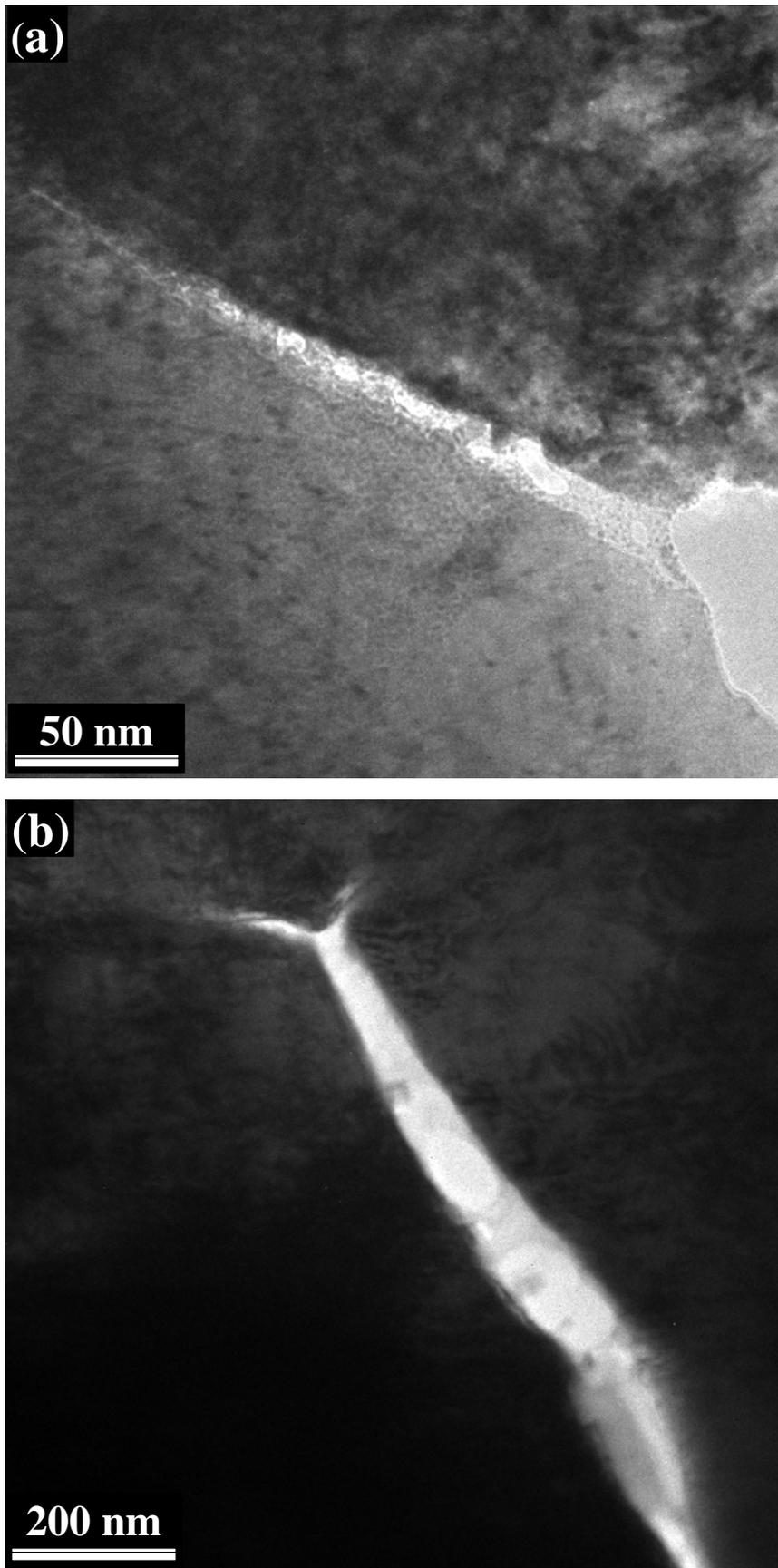


Figure 5.27: (a) Micrographie MET montrant une fissure principale intergranulaire de CSC, (b) vue MET d'une fissure principale arrêtée à un joint triple (champ clair).

Les techniques HAADF et EDX ont été combinées pour étudier la composition chimique des oxydes le long de ces fissures. La figure 5.28 présente un exemple de ce type d'analyse menée sur la fissure de la figure 5.27a. Dans un premier temps, l'imagerie HAADF (figure 5.28a) révèle la présence d'une phase différente de l'alliage dans la fissure, sans toutefois pouvoir déterminer sa nature exacte. L'analyse EDX réalisée en pointe de fissure révèle la présence d'oxydes de mêmes compositions chimiques que ceux observés dans le cas des pointes des attaques intergranulaires (IGA). En effet, il a été observé une zone riche en nickel (85% massique) (appauvrie en Cr et Fe) sur environ 100 nm en avant du fond de fissure (figure 5.28b). De plus, à la pointe de la fissure, les profils de composition chimique montrent la présence de zone d'oxyde riche en chrome associée à une zone riche en Ni comme observée sur les attaques intergranulaires (figure 5.28c). Cependant, contrairement aux pénétrations intergranulaires, l'oxyde prédominant à l'intérieur de la fissure ouverte est NiO avec un ratio d'atomes métalliques similaire à celui de l'alliage (figure 5.28d). Des traces de S, Si et Al ont été détectées dans un certain nombre d'analyses. Ces éléments proviennent probablement des produits de polissage utilisés pendant la préparation de l'échantillon. Concernant les précipités formés le long des parois de la fissure, les analyses EDX montrent qu'il s'agit d'oxydes riches en fer et chrome.

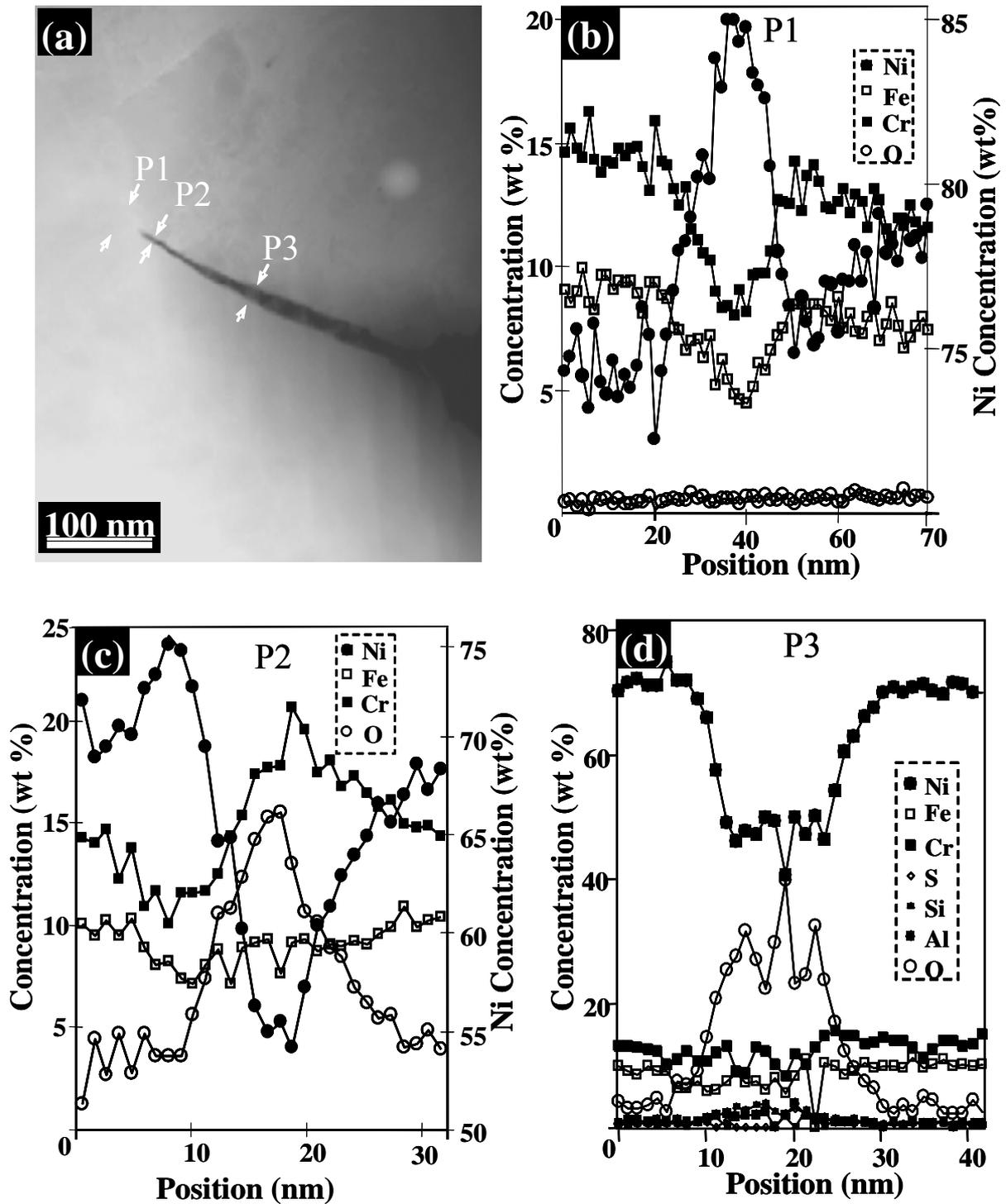


Figure 5.28 : (a) image HAADF obtenue sur la fissure principale de CSC de la figure 32a ,
 (b) profils EDX obtenus en avant du fond de fissure,
 (c) en fond de fissure,
 (d) et dans la fissure.

La caractérisation de la cristallographie des différentes phases cristallines a été menée en utilisant l'imagerie haute résolution combinée aux analyses des transformées de Fourier. La figure 5.29a montre un cliché haute résolution obtenu en fond de fissure d'une fissure principale de la figure 5.27a. Les oxydes riches en chrome et les zones métalliques riches en nickel qui leur sont associées peuvent être distingués. D'une part, l'analyse des transformées de Fourier (diffractogrammes) correspondants aux zones imagées en HRTEM révèle la présence d'un oxyde de structure Cr_2O_3 sans relation d'épitaxie avec la matrice. D'autre part, le joint de grain en avant du fond de fissure ne semble pas être dégradé, restant intact.

La figure 5.29b montre la présence de pores le long d'une des interfaces oxyde de chrome/matrice.

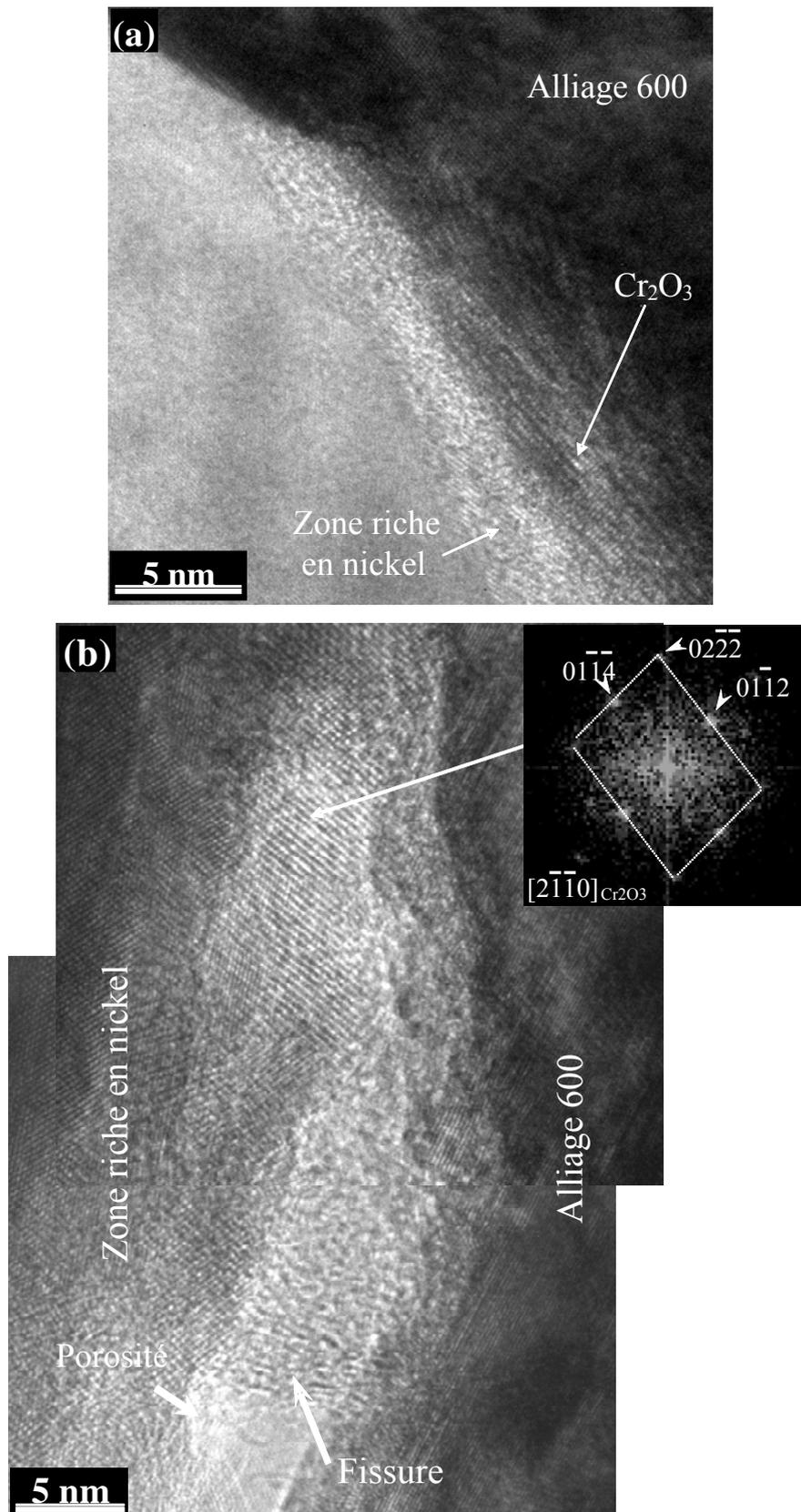


Figure 5.29: Images HRTEM obtenues sur l'axe de zone $\langle 1-10 \rangle$ à la pointe d'une fissure principale montrant; (a) la présence de Cr_2O_3 et d'une zone riche en nickel associée ; (b) de porosité le long de l'interface Cr_2O_3 – matrice. Diffractogramme associé à l'oxyde de chrome Cr_2O_3

Loin du fond de fissure, la fissure est comblée par un oxyde polycristallin identifié comme étant majoritairement un oxyde de structure NiO (figure 5.30a). De plus, les observations HRTEM révèlent la formation d'une fine couche d'oxyde (3-4 nm) de structure NiO ayant une orientation en épitaxie avec la matrice adjacente. Finalement, l'imagerie haute résolution a permis de mettre en évidence que les cristallites riches en fer et chrome ont une structure de type $\text{Ni(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$ (figure 5.30b). Ils sont parfois localisés à l'intérieur d'une couche d'oxyde de structure NiO.

La représentation schématique figure 5.31 synthétise les observations et caractérisations réalisées sur les fissures principales dans le cadre de cette étude.

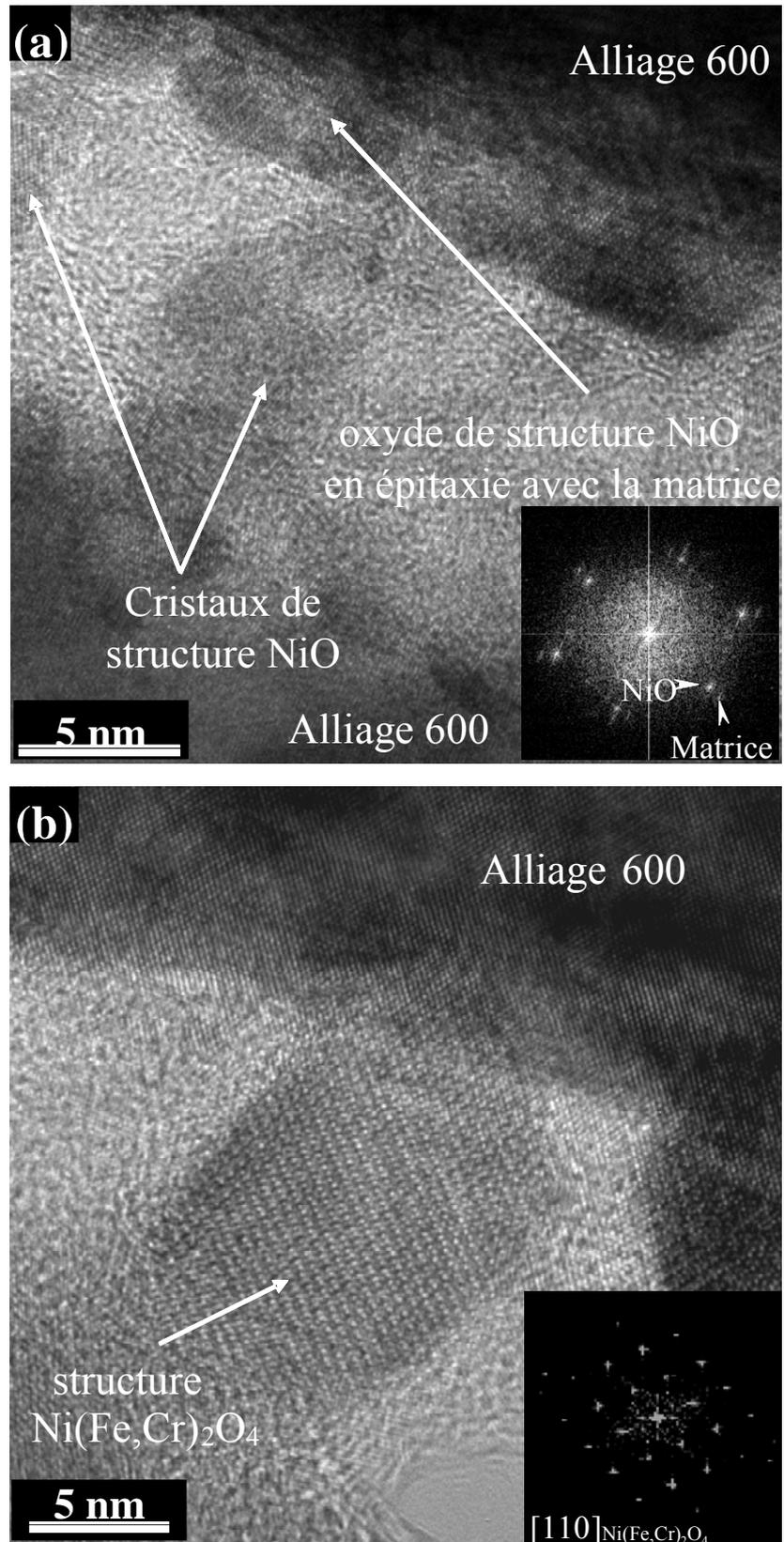


Figure 5.30: Images HRTEM obtenues dans une fissure montrant: (a) de l'oxyde finement cristallisé de structure NiO dans la fissure et une couche d'oxyde NiO en épitaxie sur les bords ; (b) des cristallites de structure NiFe₂O₄ sur les bords et diffractogrammes correspondants.

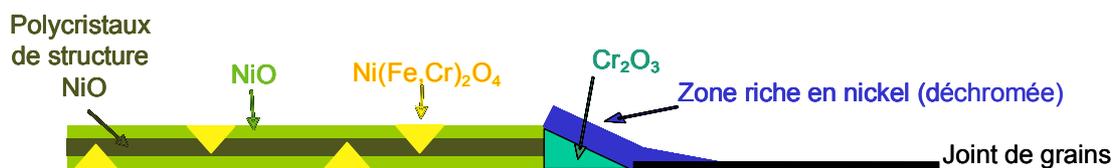


Figure 5.31: Représentation schématique des fissures principales caractérisées par MET

5.1.6.2.3.2. Fissures secondaires

Il s'agit de fissures peu profondes ($< 0.5 \mu\text{m}$) formées à partir de la fissure principale (figure 5.32a). Observées en mode HAADF, ces fissures sont facilement reconnaissables par la présence d'un contraste sombre en fond de fissure (100-200 nm) (figure 5.32b). Cette différence de contraste indique probablement un enrichissement en Cr et en Fe (appauvrissement en Ni) du joint de grain dans cette zone. D'autre part, des observations révèlent la présence de couches de contraste sombre ayant des épaisseurs variables le long des parois de la fissure ouverte. En fait, la largeur des couches sur le côté opposé varie de manière complémentaire, l'épaisseur d'une des deux couches augmente quand l'autre diminue. L'observation à un grandissement plus élevé révèle qu'elles sont constituées de fines cristallites de plusieurs dizaines de nanomètres. A partir de ces observations, il semble, que la fissure s'est propagée à travers ces couches de microcristaux.

Des analyses EDX réalisées en fond de fissure à travers la zone de contraste sombre révèlent un enrichissement en chrome et oxygène (20 % massique et 7 % massique, respectivement) par rapport à la concentration de ces éléments dans la matrice, indiquant la présence d'une zone oxydée (figure 5.32c). Le profil EDX montre que cette zone oxydée est encore associée à une zone adjacente enrichie en Ni comparable à ce qui a été observé dans le cas des IGA et des fissures principales. Cependant, contrairement aux cas précédents, aucun enrichissement en nickel n'est observé dans le joint de grain en avant du fond de fissure. Les profils de composition chimique obtenus en travers de la fissure ouverte révèlent la présence d'un oxyde riche en fer contenant du chrome et du nickel (figure 5.32d). Il s'agit probablement d'un oxyde de structure NiFe_2O_4 (avec la substitution du fer par le Cr ou le Ni) comme observé précédemment sur les parois des fissures principales. L'imagerie HAADF et les profils EDX indiquent la présence d'une couche de cristallites d'oxyde riche en chrome le long des parois de la fissure. Cependant, aucun changement de composition de la matrice aux abords de la fissure n'a été observé.

La représentation schématique figure 5.33 synthétise les observations et caractérisations réalisées sur les fissures secondaires dans le cadre de cette étude.

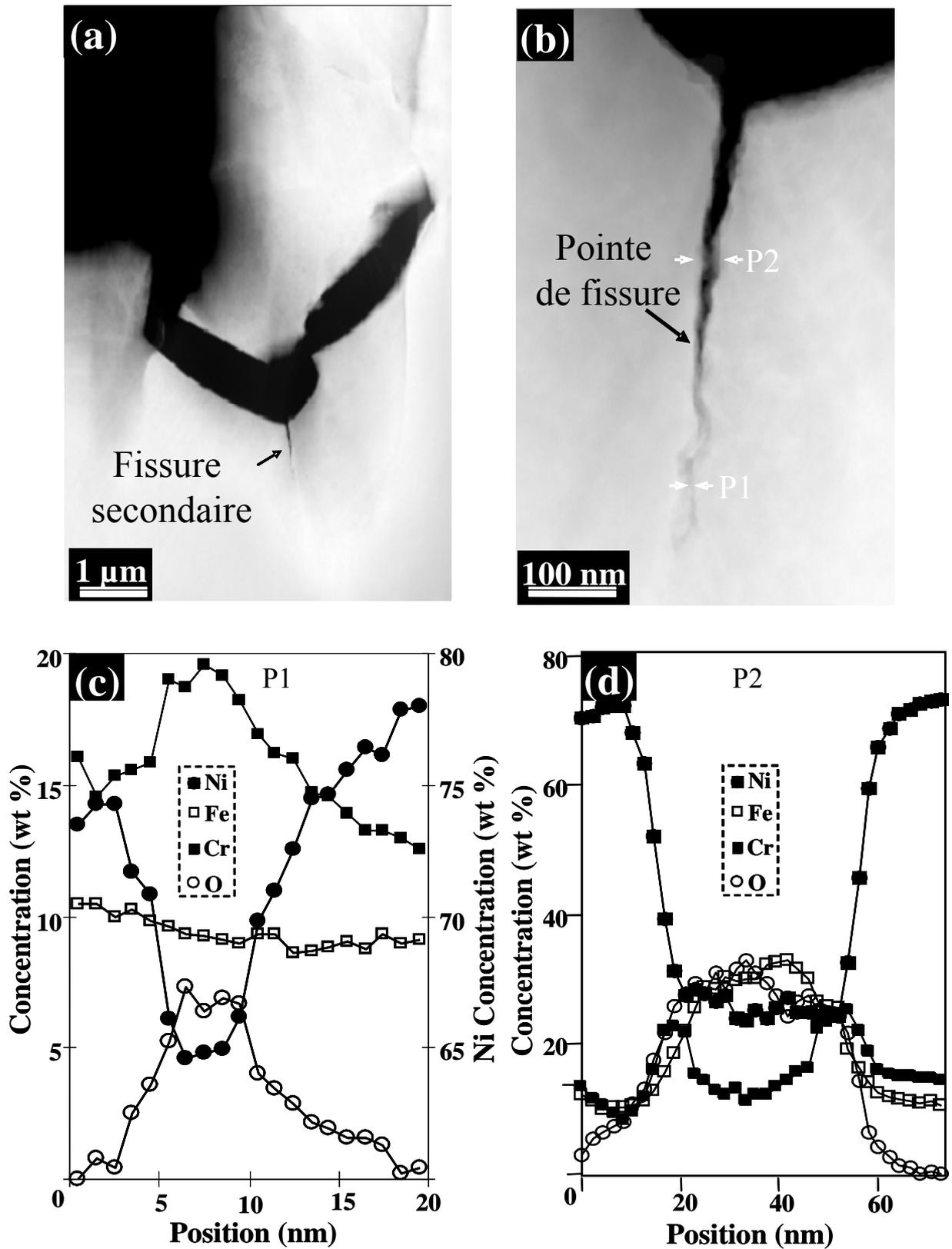


Figure 5.32: (a) cliché HAADF obtenu sur une fissure secondaire formée à partir d'une fissure principale,
 (b) agrandissement de la fissure secondaire.
 (c) Profils EDX réalisés en avant du fond de fissure et
 (d) a travers la fissure ouverte.



Figure 5.33: Représentation schématique des fissures secondaires caractérisées par MET

5.1.6.2.3.3. Fissure dans un joint de macle

Le matériau contenait initialement de nombreux joints de macle. Les fissures dans les joints de macle sont peu ouvertes (figure 5.34a). L'observation de la pointe de fissure en HRTEM montre une zone fine et poreuse de 100 nm environ avant le joint de grain intact (figure 5.34b). L'analyse EDX montre la présence exclusive de nickel et d'oxygène dans cette région (figure 5.34c). Aucun enrichissement en chrome dans la matrice adjacente n'a été détecté. Ces observations semblent indiquer qu'il s'agit d'un oxyde de structure NiO. Les transformées de Fourier obtenues en mode HRTEM indiquent que les oxydes formés le long des parois de la fissure ouverte sont principalement composés de nanocristaux de structure NiO (figure 5.34d). Il est également important de remarquer l'absence de cristallites riches en fer comme cela est fréquemment observé sur les parois de la fissure principale. Les fissures dans les joints de macle s'arrêtent parfois à l'intérieur des grains. Il a été remarqué que ces fissures se propagent dans les joints de grain de faible désorientation. Les observations MET et les analyses EDX des fissures intragranulaires révèlent les mêmes caractéristiques chimiques et structurales que les fissures dans les joints de macle, à savoir un oxyde de structure NiO en fond de fissure et une couche de petits cristallites d'oxyde de structure NiO sur les parois.

La représentation schématique figure 5.35 synthétise les observations et caractérisations réalisées sur les fissures intragranulaires dans le cadre de cette étude.

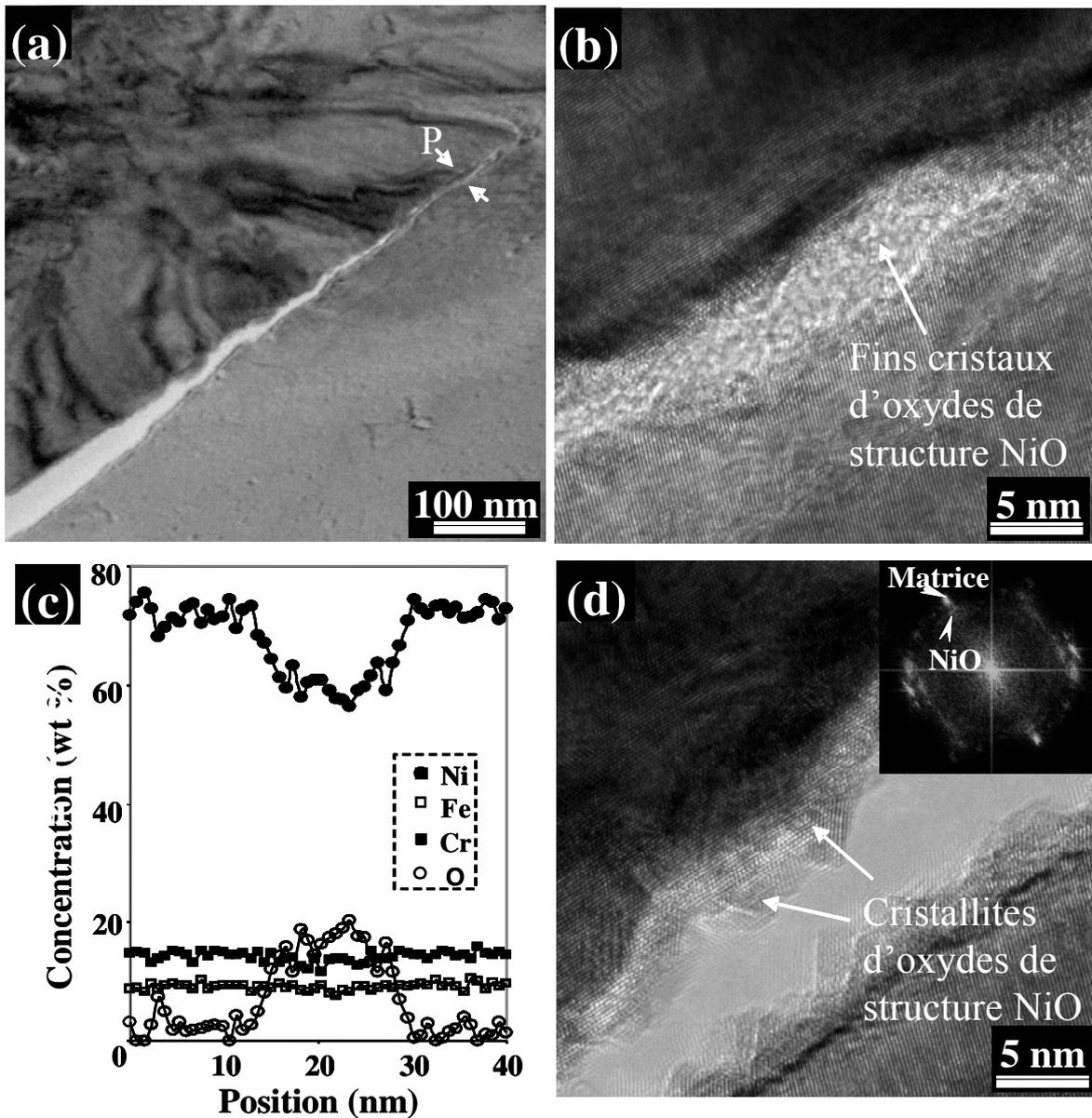


Figure 5.34: (a) images MET d'une fissure dans un joint de macles, (b) Agrandissement de la pointe de fissure montrant une zone finement cristallisée et poreuse, (c) profils EDX obtenus à travers la zone poreuse indiquant la présence d'oxyde de nickel, (d) image HRTEM montrant les nano-cristaux de structure NiO formés le long des parois de la fissure, avec le diffractogramme associé.



Figure 5.35: Représentation schématique des fissures intragranulaires caractérisées par MET

5.1.6.3. Effet de la précipitation intergranulaire

5.1.6.3.1. Introduction

Le traitement thermique « TT » (16h 700°C), initialement destiné à diminuer les contraintes résiduelles permet de réduire la sensibilité de l'Alliage 600 à la CSC. Ce traitement provoque également la précipitation de carbures de chrome et l'augmentation de la densité de carbures. Pour ce cas particulier, il a été remarqué que, la précipitation intergranulaire ne s'accompagnait pas d'une « dé-sensibilisation » du matériau. Ce constat peut être associé à la formation d'un certain type de carbure : Cr_{23}C_6 et non Cr_7C_3 . Les carbures Cr_7C_3 semblent être responsables de la meilleure résistance des joints de grains [PAY87].

Ainsi, pour comprendre l'influence de la précipitation intergranulaire sur la vitesse de fissuration et la sensibilité de l'Alliage 600, des observations ciblées sur les carbures aux abords des fissures ont été entreprises.

Pour ce faire, il a été étudié une coulée contenant de nombreux carbures intergranulaires et présentant une bonne résistance à l'amorçage de la CSC. Cette coulée (NX3332 MA) a subi le même essai de corrosion que la coulée NX2650 MA présentée précédemment.

5.1.6.3.2. Caractérisation générale

La figure 5.36 montre une image réalisée au microscope optique sur une section de l'apex d'un U-bend de la coulée NX3332. En comparaison de la coulée NX2650 où les carbures sont majoritairement intragranulaires, la coulée NX3332 présente une forte précipitation intergranulaire. De plus, cette coulée présente une meilleure résistance à l'amorçage de fissures de CSC.

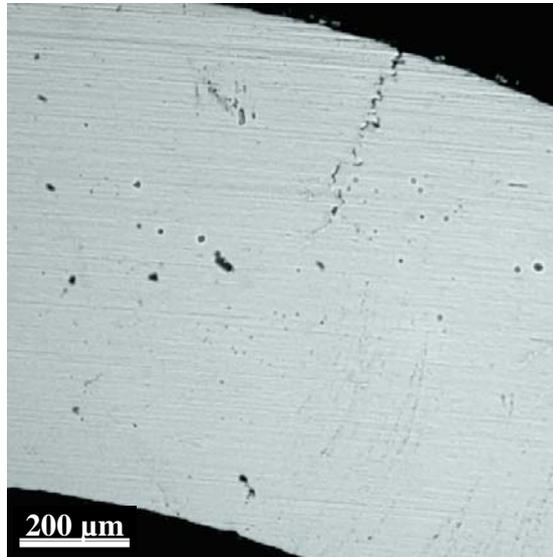


Figure 5.36 : Micrographie de microscopie optique de la section transverse du U-bend de la coulée NX3332 MA.

A l'apex de l'échantillon observé par MET, sur une coupe, seulement une seule fissure a été observée sur la partie externe de l'apex de ce U-bend et la ramification de la fissuration apparaît limitée.

Les analyses MET et HAADF ont été menées sur plusieurs ramifications de fissures qui se propagent près de carbures intergranulaires.

Dans la majorité des cas, les fissures semblent s'arrêter sur des carbures comme illustré sur la

figure 5.37. Cependant, dans certains cas, l'attaque initiale se prolonge parfois le long de la surface du carbure et la fissure tend à se propager au delà de ce dernier (figure 5.38).

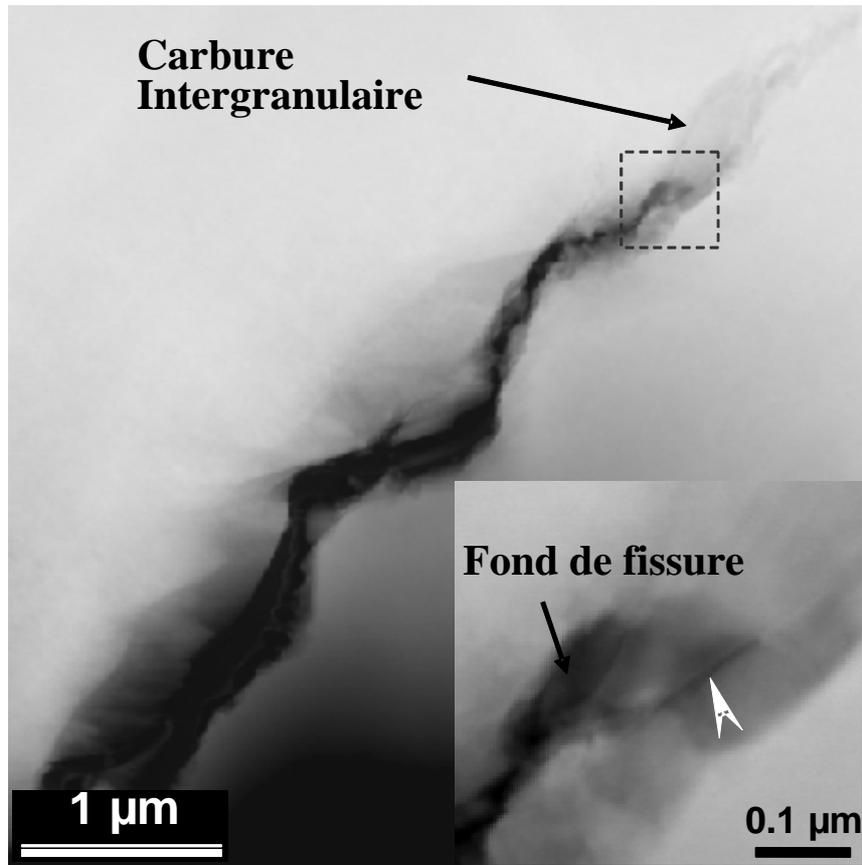


Figure 5.37 : Image HAADF d'une fissure se propageant aux abords d'un carbure intergranulaire.

L'imagerie HAADF associée à l'analyse EDX a permis de constater que l'épaisseur de la zone oxydée située de part et d'autre du carbure est de 5-10 nm environ et qu'elle contient une forte teneur en chrome. Ceci est illustré sur le cliché HAADF par la fine bande de contraste sombre le long de l'interface métal/oxyde signalée par une flèche blanche (figure 5.37).

A proximité de la zone oxydée, dans la matrice adjacente, il a également été remarqué une bande en contraste sombre plus large (80 nm). L'analyse EDX révèle que cette bande contient également une forte quantité de chrome, en l'absence d'oxygène.

En ce qui concerne les fissures formées dans les joints de grain exempts de carbure, les analyses MET montrent que la structure et la composition des oxydes sont similaires à celles observées dans le cas de la coulée NX2650.

5.1.6.3.3. Carbures intergranulaires attaqués

Bien que dans la majorité des cas l'attaque semble avoir été arrêtée au niveau d'un carbure intergranulaire, parfois elle se prolonge au delà (figure 5.38).

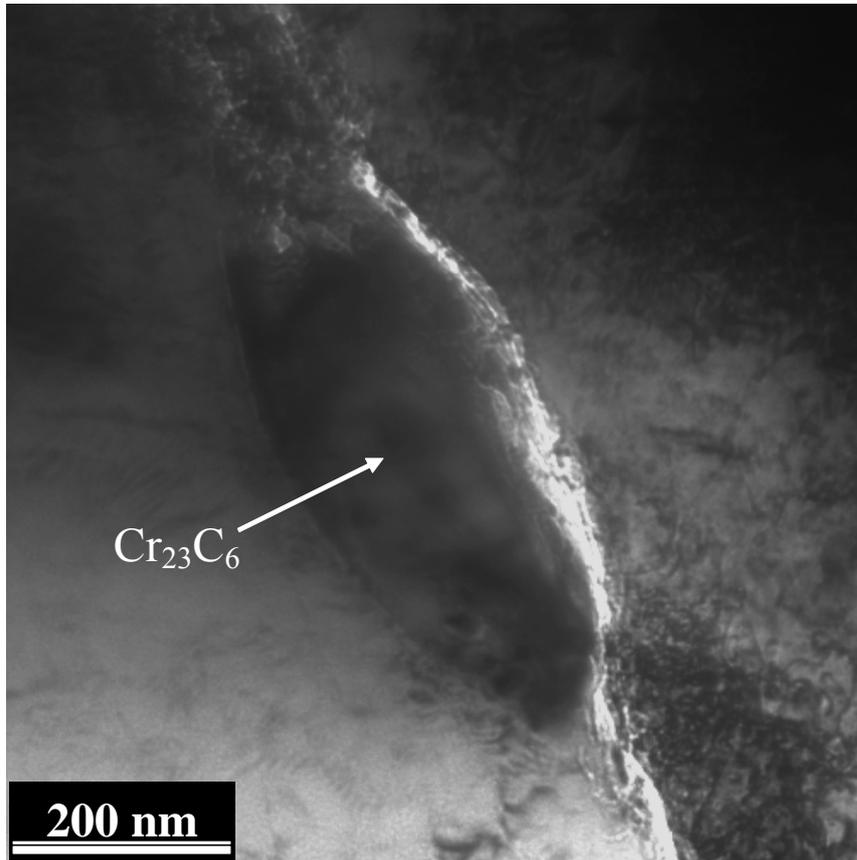


Figure 5.38 : Micrographie MET d'un carbure intergranulaire attaqué montrant la fine structure des zones oxydées.

Un oxyde finement cristallisé est observé à l'extrême pointe de la fissure. La fissure semble comblée par des oxydes nanoporeux. Les analyses HAADF montrent que certains carbures sont oxydés en surface alors que d'autres sont entièrement oxydés. L'exemple d'un carbure partiellement oxydé est illustré par la figure 5.39a. La couche d'oxyde apparaît en contraste sombre comme une bande de 10 nm d'épaisseur délimitant le carbure attaqué. Dans certaines zones, l'oxyde pénètre dans la matrice sur plusieurs dizaines de nm. Par ailleurs, il est important de noter la présence d'une bande en contraste clair entre le carbure et la zone oxydée.

Des profils de composition EDX réalisés à travers le carbure attaqué et à travers la zone oxydée sont reportés dans la figure 5.39b.

Des problèmes de contamination et des effets d'absorption ne permettent pas de présenter le profil de carbone. Ces analyses montrent que la zone oxydée est riche en chrome (43%) et est probablement de l'oxyde Cr_2O_3 . La forte teneur en nickel dans le carbure provient probablement de la matrice traversée par le faisceau d'électrons. Les profils révèlent la présence d'une zone intermédiaire riche en nickel située entre le carbure et la zone oxydée. Ceci est en accord avec la bande en contraste clair observée sur les images HAADF séparant la couche d'oxyde du carbure.

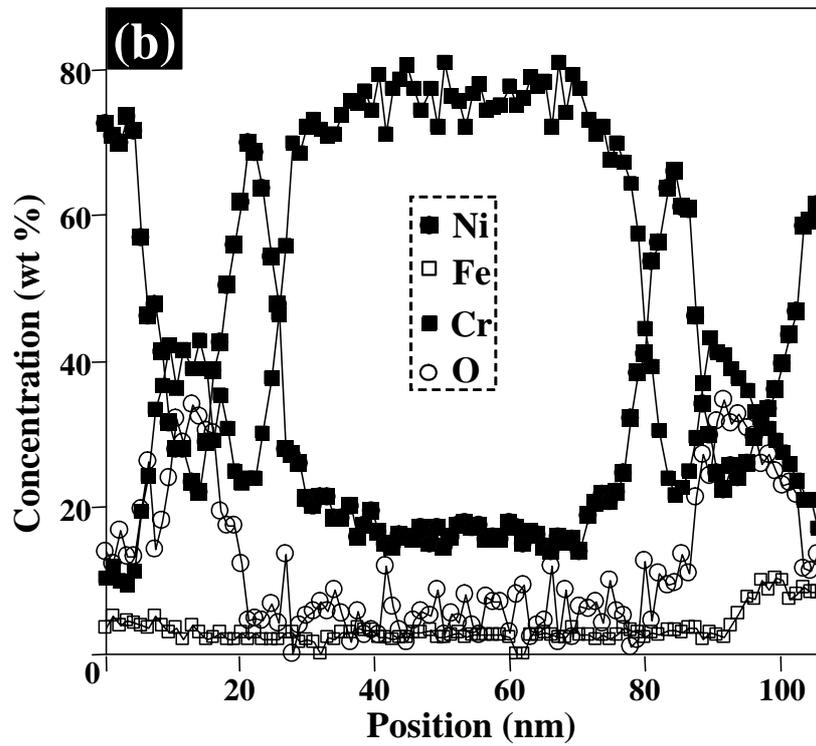
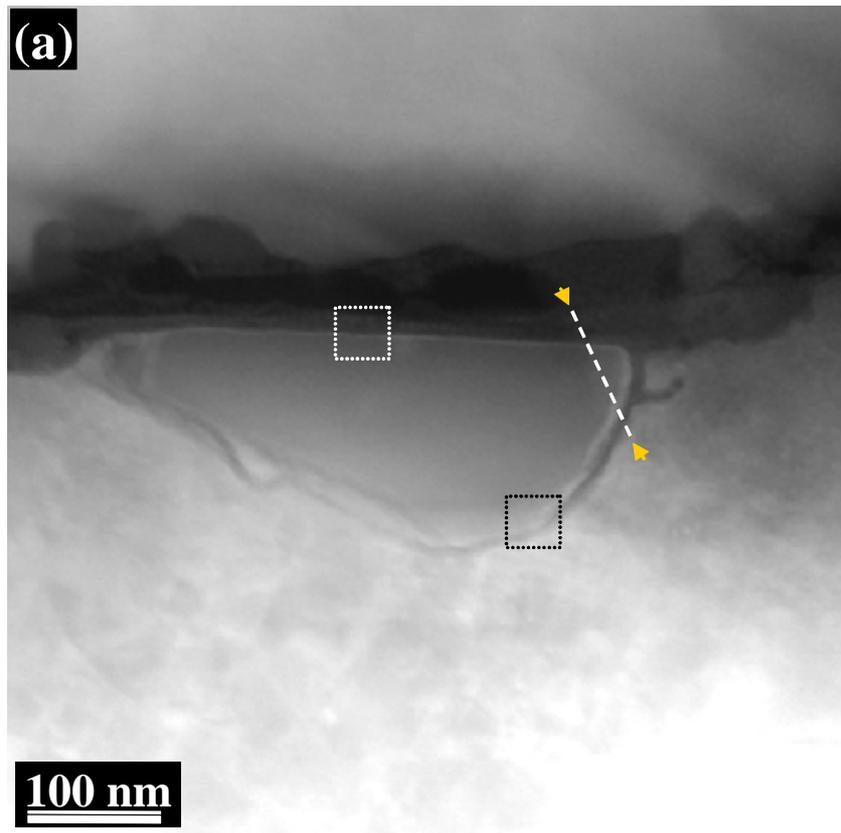


Figure 5.39 : (a) image HAADF d'un carbure intergranulaire attaqué dans une fissure; (b) Profils EDX réalisés à travers le carbure et les zones oxydées autour du carbure.

Les images haute résolution couplées aux transformées de Fourier confirment la présence de la structure cristallographique de l'oxyde Cr_2O_3 autour du carbure oxydé (figure 5.40). Par ailleurs, l'analyse de la transformée de Fourier correspondant aux zones intermédiaires entre l'oxyde et le carbure permet d'identifier clairement des distances interatomiques en accord avec la structure du nickel pur.

La représentation schématique de la figure 5.41 synthétise les observations et caractérisations réalisées sur un carbure de chrome intergranulaire oxydé au passage d'une fissure.

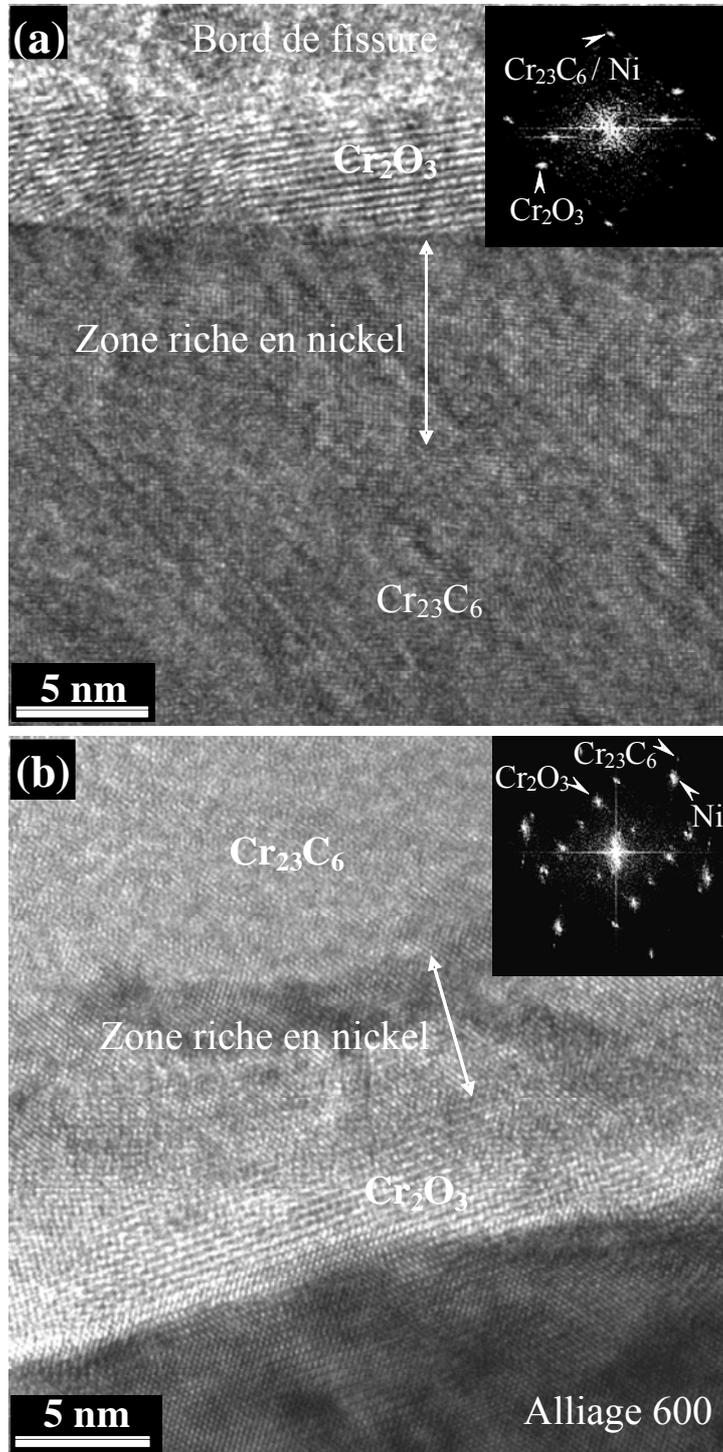


Figure 5.40 : Images HRTEM obtenues sur le carbure intergranulaire attaqué montrant la structure Cr_2O_3 de l'oxyde formé autour du carbure et la zone intermédiaire enrichie en nickel : a) du côté de la fissure; b) côté matrice. Diffractogrammes associés.

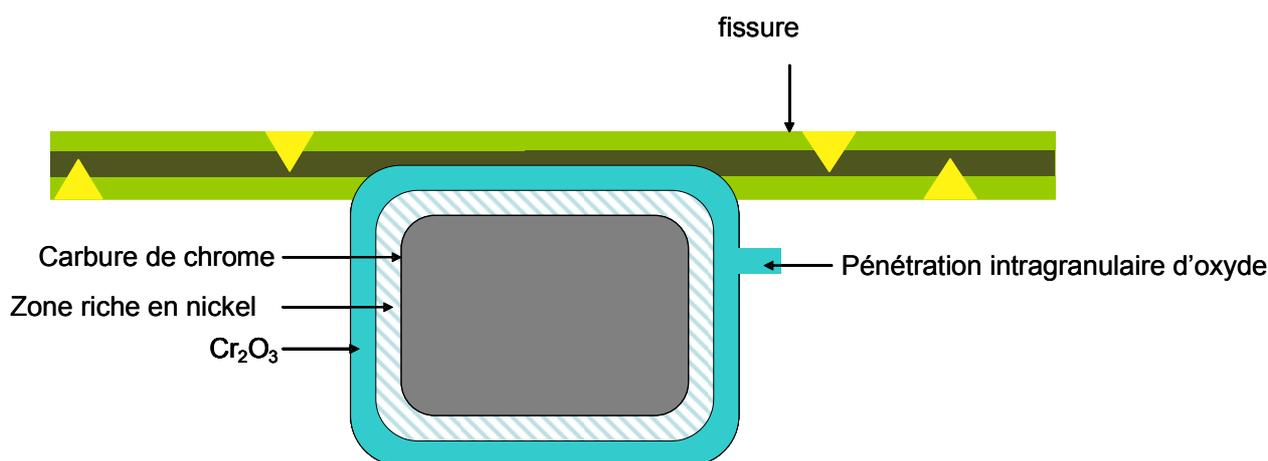


Figure 5.41 : Représentation schématique d'un carbure intergranulaire oxydé au passage d'une fissure.

Il est important de noter que tous les carbures étudiés sur cette coulée ont été identifiés comme étant de structure Cr₂₃C₆.

5.1.6.4. Conclusions des analyses MET

Les techniques d'observation et d'analyses HRTEM, EDX et HAADF ont été utilisées pour caractériser les fissures de corrosion sous contrainte d'une coulée très sensible riche en carbures intragranulaires (NX2650) et une coulée moins sensible riche en carbure intergranulaire (NX3332).

Ainsi une fine et profonde attaque intergranulaire a été caractérisée. Elle est composée de zones oxydées riches en chrome séparées par des zones contenant presque uniquement du nickel. Aucun pore n'a été détecté dans l'alliage. Ces attaques intergranulaires ont été étudiées de nombreuses fois par MET par Thomas et Bruemmer [THO00] sur des U-bends en Alliage 600 testées à 330°C en milieu primaire. Les auteurs montrent que l'oxyde poreux et finement cristallisé de structure NiO est la principale phase observée dans les joints dégradés. Cependant, l'oxyde Cr₂O₃ est prédominant à la pointe de l'attaque avec la présence de pores à l'avant de l'attaque. Malgré la similitude de la composition des matériaux utilisés et des conditions d'essai avec l'étude précédente de Thomas et Bruemmer, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude diffèrent quelque peu.

Les fissures principales ont été observées. Elles sont caractérisées par la présence :

- en avant du fond de fissure d'une zone riche en nickel (appauvrie en chrome),
- en fond de fissure de l'oxyde Cr₂O₃ associé à une zone enrichie en nickel (appauvrie en chrome) dans l'un des grains adjacent au joint,
- dans les fissures un oxyde de structure NiO et sur les parois un oxyde riche en fer.

L'aspect dissymétrique de la répartition de la zone déchromée en fond de fissure est à souligner. De plus, les fissures semblent se propager entre l'oxyde Cr₂O₃ et la matrice.

Les fissures secondaires de plus petites dimensions présentent quand à elles une zone oxydée riche en chrome en fond de fissure et de l'oxyde Cr₂O₃ dans la fissure.

Les fissures dans les joints de macles et les fissures transgranulaires présentent une prédominance d'oxyde de structure NiO en fond de fissure et sur les bords.

Le taux de fissuration est plus faible pour la coulée riche en carbure intergranulaire NX3332 ce qui est en accord avec les propriétés bénéfiques de la précipitation intergranulaire vis-à-vis de la CSC des alliages de nickel en milieu primaire. Par ailleurs, il a été remarqué dans la fissure la présence intéressante d'une zone riche en nickel entre le carbure attaqué et la zone oxydée riche en

chrome entourant le carbure.

Le tableau 5.1 récapitule les principales observations pour chaque type de fissure ou d'attaque intergranulaire.

Tableau 5.1 : Structure et composition caractéristiques des oxydes présents dans les divers types de fissures

	Dans la fissure	Sur les bords de la fissure	En fond de fissure	En avant du fond de fissure
IGA	Cr ₂ O ₃ + zone enrichie en Ni	-	Cr ₂ O ₃ + zone enrichie en Ni	Zone enrichie en Ni (~ 150-200 nm)
Fissure principale	Oxyde de structure NiO	Cristallites de Ni(Cr,Fe) ₂ O ₄ NiO en épitaxie	Cr ₂ O ₃ + zone enrichie en Ni	Zone enrichie en Ni (~ 100 nm)
Fissure secondaire	Cristallites de Ni(Cr,Fe) ₂ O ₄	Couche d'oxyde riche en Cr	Oxyde riche en Cr + zone enrichie en Ni	-
Fissure dans les joints de macle	-	Nanocristaux d'oxyde de structure NiO	Oxyde nanoporeux finement cristallisé de structure NiO	-
Fissure transgranulaire	-	Nanocristaux d'oxyde de structure NiO	Oxyde nanoporeux finement cristallisé de structure NiO	-

5.2. Synthèse et discussion des résultats des essais réalisés sur les éprouvettes de type « U-bend »

Ce paragraphe a permis de présenter les résultats des essais menés sur les éprouvettes de type « U-Bends ». Des caractérisations par MEB, SIMS, et des dosages d'hydrogène ont pu être effectuées sur les zones sans contraintes appliquées des U-bends (« les jambes » des U-bends). Par ailleurs, les zones fissurées des U-bends (sous contraintes appliquées : l'apex des U-bends) ont été analysées par Nano-SIMS et MET.

L'évolution de la fissuration lors de l'essai en milieu REP avec les marqueurs isotopiques pendant 1010 h a pu être constatée par MEB.

Les résultats des dosages d'hydrogène montrent une corrélation avec la sensibilité respective à la CSC de chacune des éprouvettes testées. Par ailleurs, les éprouvettes étant fissurées, et l'hydrogène ayant un coefficient de diffusion élevé à la température d'essai de 340°C, l'hydrogène détecté lors des mesures peut provenir de l'hydrogène ayant pénétré dans l'alliage par les fissures. Ainsi l'interprétation des résultats reste délicate et nécessite d'être confirmé par la réalisation de dosages sur des éprouvettes non fissurées.

Une méthode de calcul du coefficient de diffusion intergranulaire à partir de profils SIMS a été illustrée avec le calcul du coefficient de diffusion intergranulaire de l'oxygène dans l'Alliage 600. Ainsi le coefficient de diffusion intergranulaire de l'oxygène à 340°C serait de $1,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur paraît en accord avec les cinétiques de transport de l'oxygène dans l'alliage nécessaire au modèle d'oxydation interne. Toutefois, ces résultats doivent être confirmés par d'autres analyses. En effet, le profil SIMS a été réalisé sur une zone non contrainte d'une éprouvette U-bend (NX 2650 MA) testée à la Hague 1538 h puis 1010 h dans un milieu avec le marqueur ^{18}O . Cette éprouvette présente une rugosité de surface non négligeable qui peut affecter la valeur du coefficient de diffusion apparent. En effet, un point de mesure peut donc être le résultat d'analyses dans la couche d'oxyde et dans le substrat. De plus, l'oxydation interne probable provoque la formation d'oxyde au joint de grains qui peut influencer sur les valeurs des coefficients de diffusion. La valeur obtenue pour le coefficient de diffusion aux joints de grains correspond en réalité à un coefficient de diffusion apparent aux joints de grains qui prend en compte la contribution des joints de grains oxydés mais également celle des joints de grains non oxydés (figure 5.42). Toutefois ce coefficient semble être un bon indicateur de la cinétique d'oxydation des joints de grains.

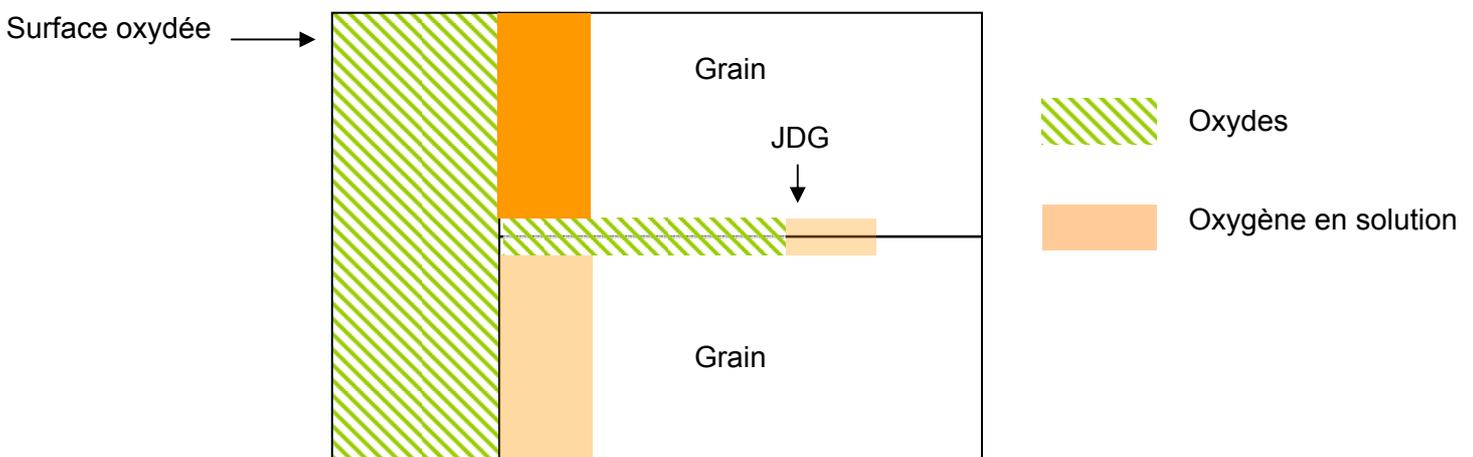


Figure 5.42 : représentation schématique de la répartition probable des oxydes et de l'oxygène en solution dans le matériau et au joint de grains lors de l'analyse (échelle arbitraire)

La géométrie et la profondeur des pénétrations d'oxyde dans les zones sans contraintes appliquées, ont été caractérisées à l'aide de cartographies en SIMS-inverse. Ces analyses ont permis de détecter la présence de zones riches en oxygène apparemment déconnectées les unes des autres jusqu'à 4 μm sous l'interface alliage/oxyde de surface. Ces nodules d'oxygène ont déjà été caractérisés par certains auteurs [PAN02, DEL04, DEL07] et ont été attribués à la présence d'oxyde aux joints triples, sans toutefois identifier leur origine. L'usage de marqueurs isotopiques dans le milieu d'essai a permis à la présente étude de compléter ce point. L'analyse des graphes représentant le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en fonction de la profondeur d'abrasion (figure 5.8 d) révèle l'absence d'enrichissement en oxygène 18 dans ces nodules et montre que le signal de l'oxygène 18 provient de la composante naturelle existant dans l'oxygène 16. Ceci montre que l'oxygène 18 présent dans le milieu d'essai n'a pas pénétré dans ces nodules. De ce fait, la formation de ces nodules est probablement antérieure à l'essai avec les marqueurs isotopiques. Elle est liée à une phase de pénétration d'oxygène dans l'alliage pendant la première exposition au milieu primaire (Boucle Pollux) ou bien liée à leur formation pendant l'élaboration du matériau. Par ailleurs, l'enrichissement en oxygène 18 à l'interface oxyde/métal suggère une croissance anionique de la couche d'oxyde de surface. Ceci est en bon accord avec les conclusions de Marchetti sur des alliages de nickel en milieu primaire [MAR07]. De plus, nos observations montrent que l'hydrogène est très concentré dans la couche d'oxyde de surface et ne semble pas associé aux pénétrations d'oxygène. En effet, l'origine de l'oxygène présent dans l'alliage étant probablement antérieure à l'essai avec les marqueurs isotopiques, l'hydrogène n'a par conséquent, aucune raison d'être présent dans ces zones. Par ailleurs, la résolution de l'appareil ne permet pas de conclure sur l'aspect discontinu de ces pénétrations d'oxyde. En effet, l'aspect flou de certains nodules peut s'expliquer par l'échelle logarithmique choisie qui augmente l'effet d'étalement mais également par l'abrasion qui n'est pas parfaitement homogène en profondeur (figure 4.14, paragraphe 4.3.3.1) et peut biaiser les mesures.

Les cartographies Nano-SIMS des fonds de fissures pour les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène montrent des pénétrations d'oxygène et d'hydrogène aux joints de grains en fond de fissure. La présence simultanée de ces deux éléments pourrait s'expliquer par l'hypothèse selon laquelle ces deux éléments coexistent dans la couche d'oxyde sous une forme qui reste à déterminer. La profondeur de pénétration d'oxygène au joint de grain en avant du fond de fissure est bien plus faible que la profondeur de pénétration d'oxygène ou d'oxyde de plusieurs microns constatée dans la littérature sur des zones non contraintes [PAN03, DEL05, DEL07]. Ceci pourrait être expliqué par un processus de pénétration d'oxygène différent lorsque le matériau est sous contrainte ou sans contrainte, ou bien d'un processus de fissuration dont le pas n'excède pas le micron. En effet, dans les zones déformées et sous contrainte analysées par nano-SIMS, les joints de grains semble fragilisés par l'oxydation et peuvent fissurer sous l'effet de la contrainte. Ces fissures ouvertes permettraient ensuite la pénétration du milieu primaire jusqu'au fond de la fissure. La taille des pénétrations d'oxygène/oxyde observée en avant du fond de fissure par nano-SIMS suggère que la cinétique de diffusion de l'oxygène et la vitesse de fissuration sont liées et peuvent être associées soit à un incrément de fissuration inférieur au micron soit à un mode de fissuration continu. Par ailleurs, les segments de joints de grain oxydés apparemment déconnectés montrent que la fissuration ou la diffusion de l'oxygène suit un chemin particulier probablement dépendant du type et de l'orientation des joints de grain vis-à-vis de la contrainte principale.

Finalement, les caractérisations par MET ont permis la description de la nature et de la structure des oxydes dans les fissures. Les pénétrations intergranulaires d'oxyde (IGA) présent à l'aplomb des fissures montrent la présence de fines bandes déconnectées d'oxyde de chrome de type Cr_2O_3 associées à des zones riches en nickel. Ainsi les observations des pénétrations d'oxyde intergranulaire réalisées dans le cadre de cette étude diffèrent de celles réalisées par Bruemmer et Thomas [THO00]. En effet ces auteurs observent la présence d'oxydes de structure NiO à l'intérieur des pénétrations et à la pointe, la présence de Cr_2O_3 . L'irrégularité du front d'oxydation pourrait expliquer cette différence. En effet, la figure 5.43 montre une représentation schématique

d'une pénétration d'oxyde intergranulaire vue par ces auteurs et en rouge est matérialisée la probable direction de la lame MET utilisée dans la présente caractérisation des pénétrations intergranulaires. Ainsi, le front irrégulier de pénétration intergranulaire est vu en coupe.

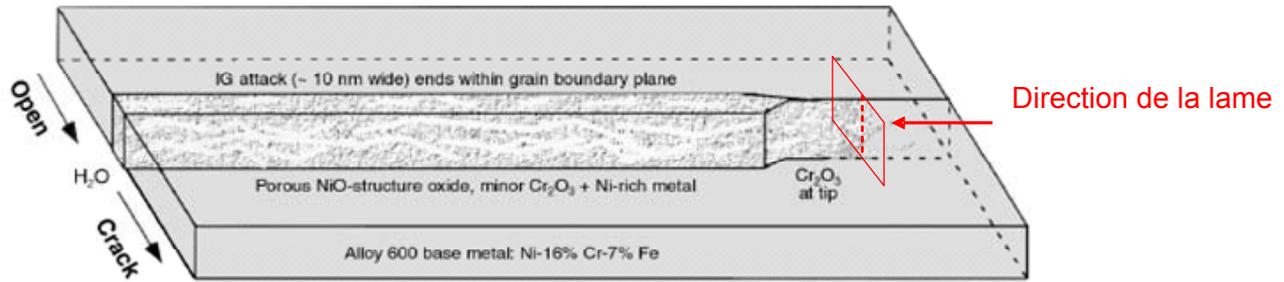


Figure 5.43 : Représentation schématique des oxydes présents dans les pénétrations d'oxydes intergranulaires [THO00], en rouge : direction possible de la lame MET observée pour les caractérisations de la pénétration d'oxyde intergranulaire lors de cette étude.

Les fissures principales montrent la présence en pointe d'un oxyde riche en chrome (souvent Cr_2O_3) associé à une zone riche en nickel dans l'un des grains adjacents aux joints et en avant du fond de fissure. La présence de cette zone déchromée n'est observée que sur les fissures principales et l'IGA. Les fissures secondaires et les fissures transgranulaires jouant probablement un rôle secondaire dans le processus de fissuration, ceci suggère que la présence de cette zone déchromée est le signe d'un mécanisme actif à la source de la fissuration. Comme cela a déjà été constaté sur des plaquettes sans contrainte imposée, une zone déchromée peut être observée lors de la formation de Cr_2O_3 lorsque le matériau est riche en défauts [MAR07]. Les défauts pourraient jouer le rôle de courts-circuits de diffusion du chrome lors de la formation du Cr_2O_3 . L'aspect dissymétrique de la répartition de la zone déchromée peut être expliqué par le fait que l'orientation des grains adjacents à la fissure n'est pas similaire. Ainsi, vis-à-vis de la contrainte macroscopique, le facteur de Schmid n'est pas équivalent pour les deux grains. Il en résulte une déformation plus marquée sur l'un des grains. La déformation étant plus importante, il en va de même du taux de défauts.

Les observations MET des carbures de chrome intergranulaires oxydés au passage d'une fissure montrent qu'il existe une fine zone riche en nickel autour du carbure oxydé entre l'oxyde et le carbure. L'absence de zone déchromée dans l'alliage autour des carbures de chrome non oxydés indique que cette zone riche en nickel est apparue après oxydation. La relation d'épitaxie entre cette zone enrichie en nickel et le carbure semble indiquer qu'il s'agit probablement de nickel contenu dans le carbure comme déjà observé dans la littérature [CAC89].

Les résultats d'analyse des éprouvettes de type « U-bend » ont permis d'établir un constat des processus d'oxydation intervenant à la fois dans les zones contraintes fissurées et les zones sans contraintes imposées. Toutefois, l'influence des carbures de chrome intergranulaires et l'influence de la déformation sur le processus de fissuration restent à comprendre. Pour cela, il a été choisi de réaliser des essais sur des échantillons sans contrainte imposée afin de découpler l'influence de ce paramètre des autres. Les microstructures « modèles » choisies ont une précipitation de carbure de chrome contrôlée. Leur élaboration est décrite dans le chapitre matériaux et techniques. Les résultats des essais menés sur ces éprouvettes sont décrits dans la partie suivante.

5.3. Résultats des essais réalisés sur les plaquettes aux microstructures « modèles »

Cette deuxième partie traite des résultats des essais menés sur les plaquettes de microstructures « modèles » (§ 4.1.3.2). L'essai vise à isoler l'effet de la microstructure, notamment de la distribution des carbures, et de l'écroutissage sur les pénétrations d'oxydes dans le métal et sur la teneur en hydrogène du matériau en l'absence de contrainte appliquée. Les éprouvettes sous forme de plaquettes sont testées en deux étapes : la première étape en milieu primaire nominal (1340 h) ayant pour but de former l'oxyde ; la seconde en milieu primaire avec des marqueurs isotopiques (^{18}O et D ; 67 h) ayant pour but de faire diffuser les marqueurs isotopiques.

Dans un premier paragraphe, les résultats des dosages d'hydrogène sont présentés

La caractérisation par MEB et MEB-FEG associée aux analyses EDX de la nature et la morphologie des oxydes aux joints de grain et en surface, est présentée dans un second paragraphe.

Le troisième paragraphe est consacré à la caractérisation par Nano-SIMS en coupe transverse de la répartition des marqueurs isotopiques (^{18}O et D) dans les joints de grains oxydés.

Enfin, les observations par MET de lames FIB prélevées aux joints de grains font l'objet du dernier paragraphe.

5.3.1. Dosage d'hydrogène

Les dosages de l'hydrogène présent dans les plaquettes aux microstructures contrôlées ont pour but d'évaluer l'influence que peut avoir la précipitation intergranulaire et le laminage sur la quantité d'hydrogène présent dans l'alliage. Les résultats pourront ensuite être corrélés aux sensibilités respectives de chaque microstructure caractérisée aux MEB, MEB-FEG, Nano-SIMS puis au MET.

La figure 5.43 présente sur un graphe les teneurs en ppm massique d'hydrogène des échantillons de chaque microstructure exposés au milieu primaire pendant 1407 h (1340 h + 67 h) à 325°C. Pour chaque microstructure deux échantillons ont été analysés, à l'exception de la microstructure SA. Pour des raisons de manque de matière, seulement une analyse a pu être réalisée pour cette microstructure.

Les teneurs en hydrogène mesurées varient entre 4,6 ppm et 0,9 ppm. Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les éprouvettes de type « U-bends ».

La microstructure exempte de carbure et laminée présente la plus forte teneur moyenne en hydrogène à 4,2 ppm, ensuite vient la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire avec 2,5 ppm en moyenne puis la microstructure avec une faible précipitation intergranulaire avec 2 ppm en moyenne. Finalement, la microstructure ayant la plus faible teneur en hydrogène est la microstructure exempte de carbure avec 1,7 ppm d'hydrogène proche de la microstructure n'ayant pas subi de traitement thermique avec 1,5 ppm d'hydrogène en moyenne.

Ces résultats suggèrent un effet prédominant du laminage sur la teneur en hydrogène. En effet la multiplication des défauts générés par le laminage, génère une forte quantité de pièges à hydrogène [CHE02] susceptible d'augmenter la teneur moyenne en hydrogène du matériau.

De même, l'effet de la forte précipitation intergranulaire sur la teneur en hydrogène semble montrer que les carbures intergranulaires peuvent également constituer des pièges à hydrogène.

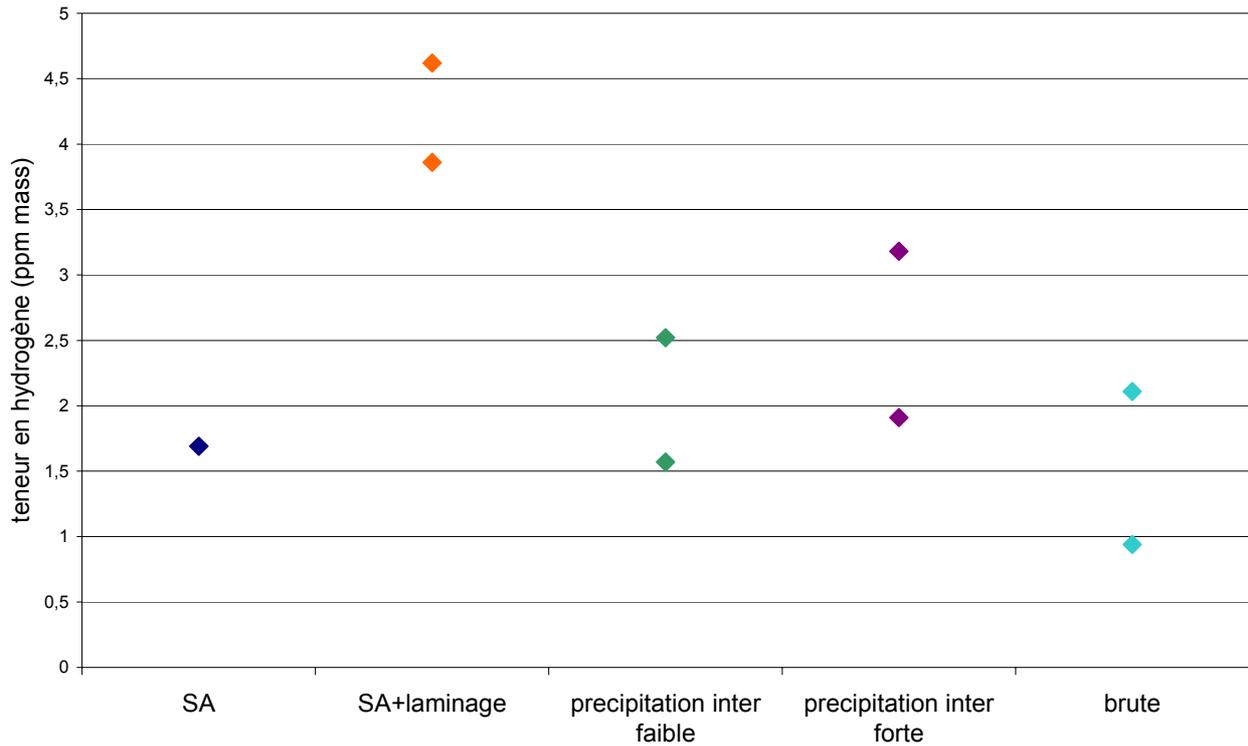


Figure 5.43 : Mesure de teneur en hydrogène (ppm massique) pour chaque microstructure exposée en milieu primaire à 325°C pendant 1407 h

5.3.2. MEB

Le microscope électronique à balayage a permis de caractériser à l'échelle du micron les oxydes formés en surface et aux joints de grain des échantillons. L'objectif est d'obtenir des informations sur la morphologie, la taille et la nature des oxydes. Les résultats sont présentés en deux volets. Le premier volet traite des caractérisations de l'oxyde de surface vue de dessus et le deuxième volet traite de la caractérisation de l'oxyde formé aux joints de grain vu en coupe transverse.

5.3.2.1. Caractérisation de l'oxyde de surface

La caractérisation de l'oxyde de surface a été réalisée pour chaque microstructure « modèle » : SA, SA avec laminage et avec une forte précipitation intergranulaire. Le MEB et le MEB-FEG en contraste « électrons secondaires » ont été utilisés pour obtenir des informations topographiques telles que la morphologie et la taille des oxydes formés en surface. Par ailleurs le MEB-FEG en mode « électrons rétrodiffusés » a été utilisé pour obtenir des informations sur la répartition des grains, et la largeur des attaques d'oxydes aux joints de grains. Ainsi pour chaque microstructure « modèle », les figures 5.44, 5.45, 5.46 a et b montrent des micrographies MEB de la couche d'oxyde de surface. Les figures c et d sont des micrographies de la couche d'oxyde de surface obtenues avec un MEB-FEG. Les figures e et f sont des micrographies MEB-FEG obtenues en contraste d'électrons rétrodiffusés. Par souci de comparaison, chaque grandissement est identique d'une microstructure à l'autre.

5.3.2.1.1. Microstructure SA

La morphologie de la couche d'oxyde externe formée à la surface de l'éprouvette de la microstructure « modèle » SA exposée en milieu de type primaire est présentée sur la figure 5.44.

La couche d'oxyde est formée de cristallites d'oxydes de 4-5 μm pour les plus gros et de 200-300 nm pour les moins gros. Leurs nombres et leurs tailles sont en relation avec le grain sous-jacent. La germination et/ou la croissance de ces cristallites sont dépendantes de l'orientation cristallographique du grain sous-jacent. Ces observations sont en bon accord avec les cristallites de ferrites de nickel déjà mis en évidence par de nombreux auteurs [MAR07, SOU99, CAR02] à la surface d'alliages de nickel. Ces auteurs expliquent la présence de cristallites par le fait que la corrosion du dispositif d'essai en acier inoxydable et des éprouvettes mènent au relâchement de cations de fer et de nickel dans le milieu, qui précipitent sous forme de cristallites de ferrite de nickel.

Les observations en électrons rétrodiffusés (figures 5.44 e et f) permettent de distinguer clairement les grains et les oxydes. Ainsi elles confirment l'influence de l'orientation des grains sur la taille et le nombre des cristallites. Ces observations montrent aussi l'existence d'un contraste foncé aux joints de grains qui peut être attribué à des pénétrations d'oxydes.

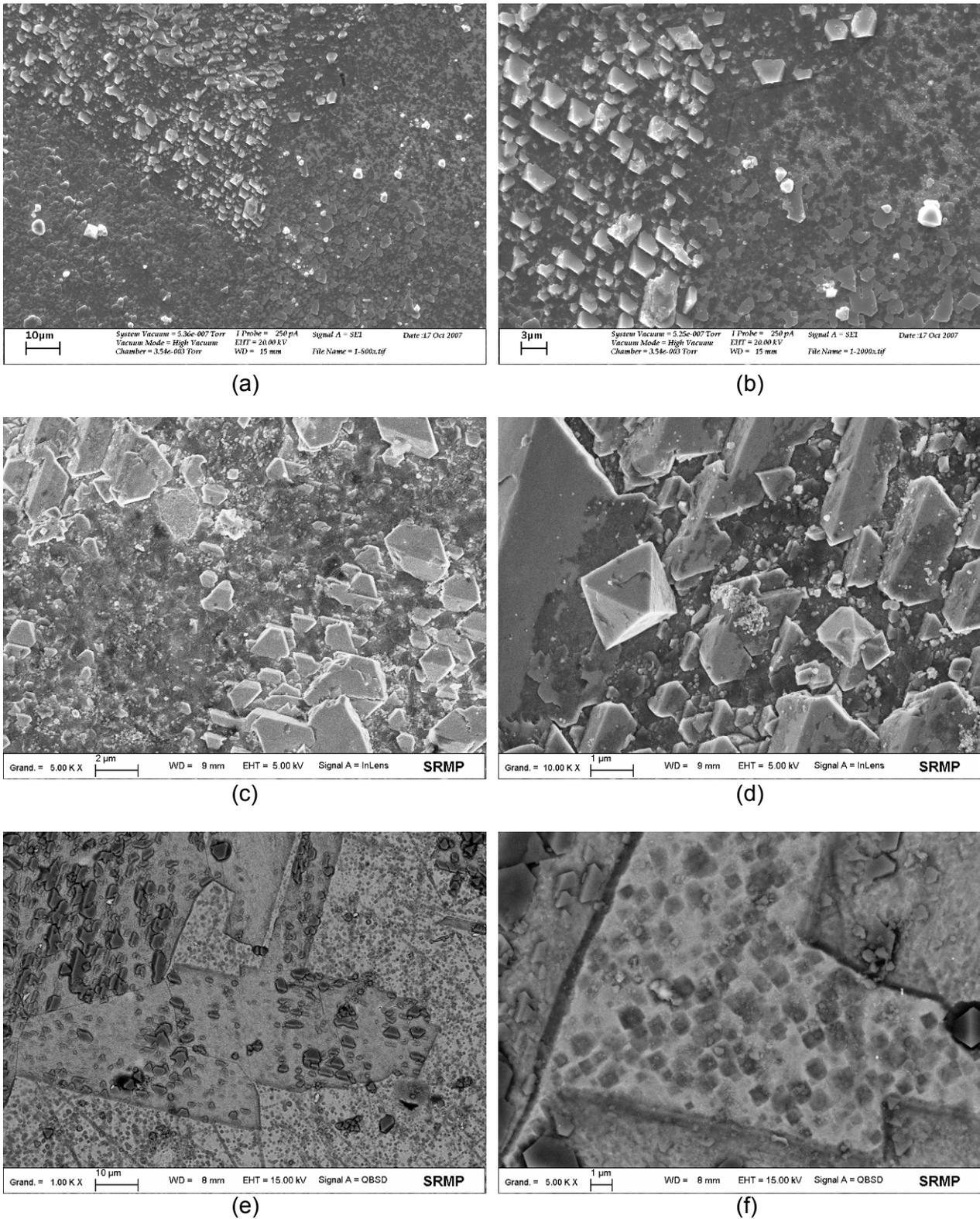


Figure 5.44 : Micrographies de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB en électrons secondaires (a) et (b), au MEB-FEG en électrons secondaires (c) et (d) et au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (e) et (f)

5.3.2.1.2. Microstructure SA et écrouissage

La morphologie de la couche d'oxyde externe se formant à la surface de l'éprouvette de la microstructure « modèle » SA laminée exposée en milieu de type primaire est présentée sur la figure 5.45.

La couche d'oxyde externe est hétérogène. Sur certaines zones, comme le montrent les figures c et d, les cristallites d'oxydes sont du même ordre de grandeur de taille et de répartition à la surface que la microstructure « modèle » SA. Par ailleurs, d'autres zones montrent une couche d'oxyde externe compacte et très perturbée. Un grain très déformé riche en défauts va présenter plus de sites de germination et favorisera la croissance par rapport à un grain « sain » non déformé. Ainsi la perturbation du réseau et le grand nombre de sites de germination résultant de la déformation peut expliquer l'aspect très perturbé et compact de cette couche d'oxyde. L'orientation cristallographique et le taux de défauts des grains semblent influencer sur la croissance et/ou la germination de la couche d'oxyde externe.

Les observations en électrons rétrodiffusés (figures 5.45 e et f) permettent de distinguer clairement les grains et les oxydes. Ainsi elles confirment l'influence de l'orientation des grains sur la taille et le nombre des cristallites. Ces observations montrent aussi l'existence d'un contraste foncé aux joints de grains qui peut être attribué à des pénétrations d'oxydes aux joints de grains.

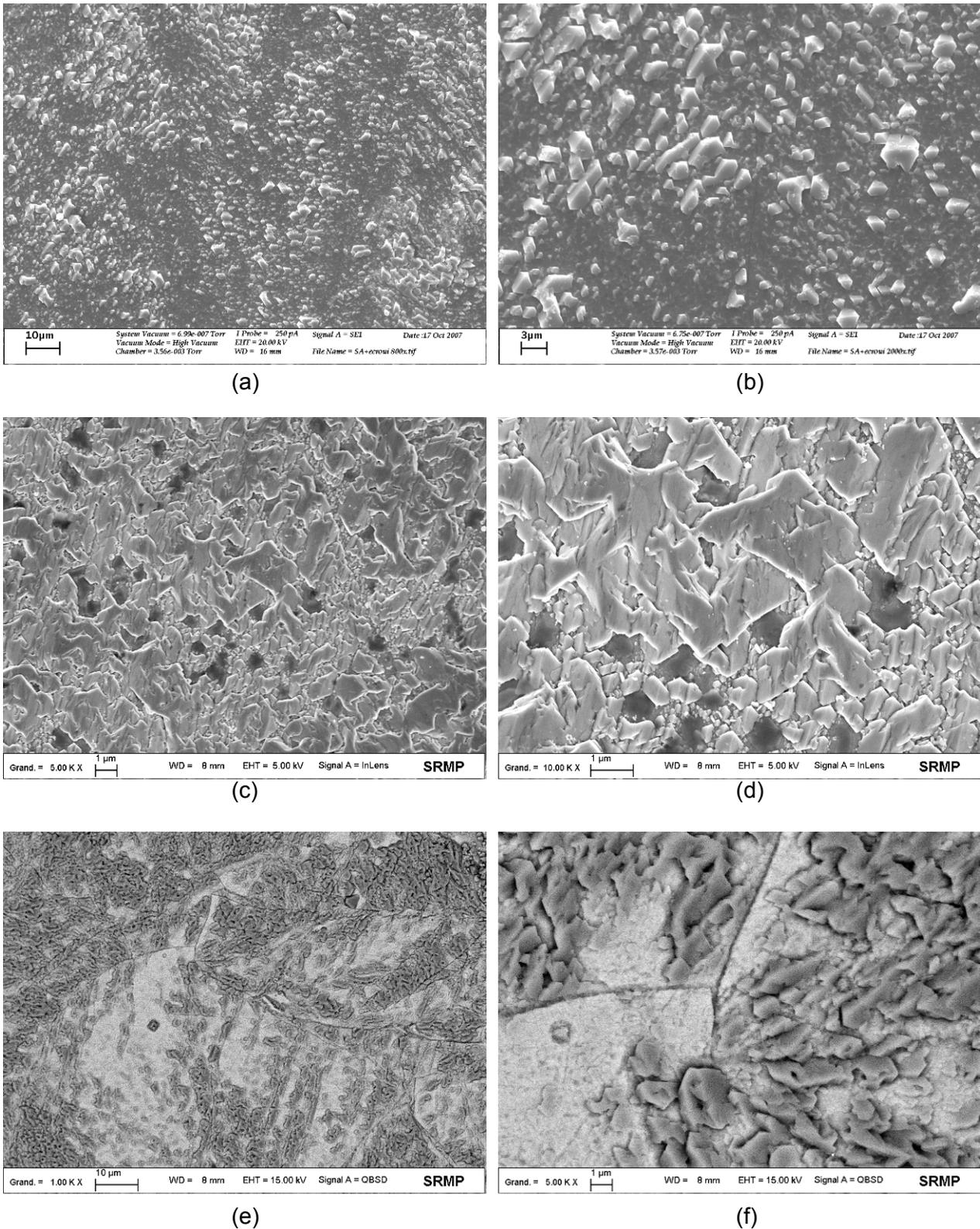


Figure 5.45 : Micrographies de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA laminée exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB en électrons secondaires (a) et (b), au MEB-FEG en électrons secondaires (c) et (d) et au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (e) et (f)

5.3.2.1.3. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire

Des vues MEB de la couche d'oxyde externe se formant à la surface de l'éprouvette de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire en milieu de type primaire sont présentées sur la figure 5.46.

La couche d'oxyde externe est hétérogène. Sur certaines zones, comme le montrent les figures a, b et c, très peu de cristallites sont observés. Par ailleurs, certaines zones montrent une couche d'oxyde externe compacte et très perturbée mais moins intensément que pour la microstructure « SA laminée ». Dans ce cas aussi, l'orientation cristallographique et le taux de défauts des grains semblent influencer sur la croissance et/ou la germination de cette couche d'oxyde externe.

Sur la figure (d), il est possible de remarquer un joint de grains émergeant à la surface (flèches blanches). Des nodules de précipités sont observés sur le joint de grains. La présence de cavités autour des précipités indique qu'ils sont attaqués en périphérie.

Les observations en électrons rétrodiffusés (figures 5. 46 e et f) permettent de distinguer clairement les grains et les oxydes. Ainsi elles révèlent le long des joints de grains, en contraste foncé, des attaques intergranulaires associées aux joints de grains contenant des précipités. Ces micrographies montrent également que les joints de grains dépourvus de précipités semblent moins attaqués.

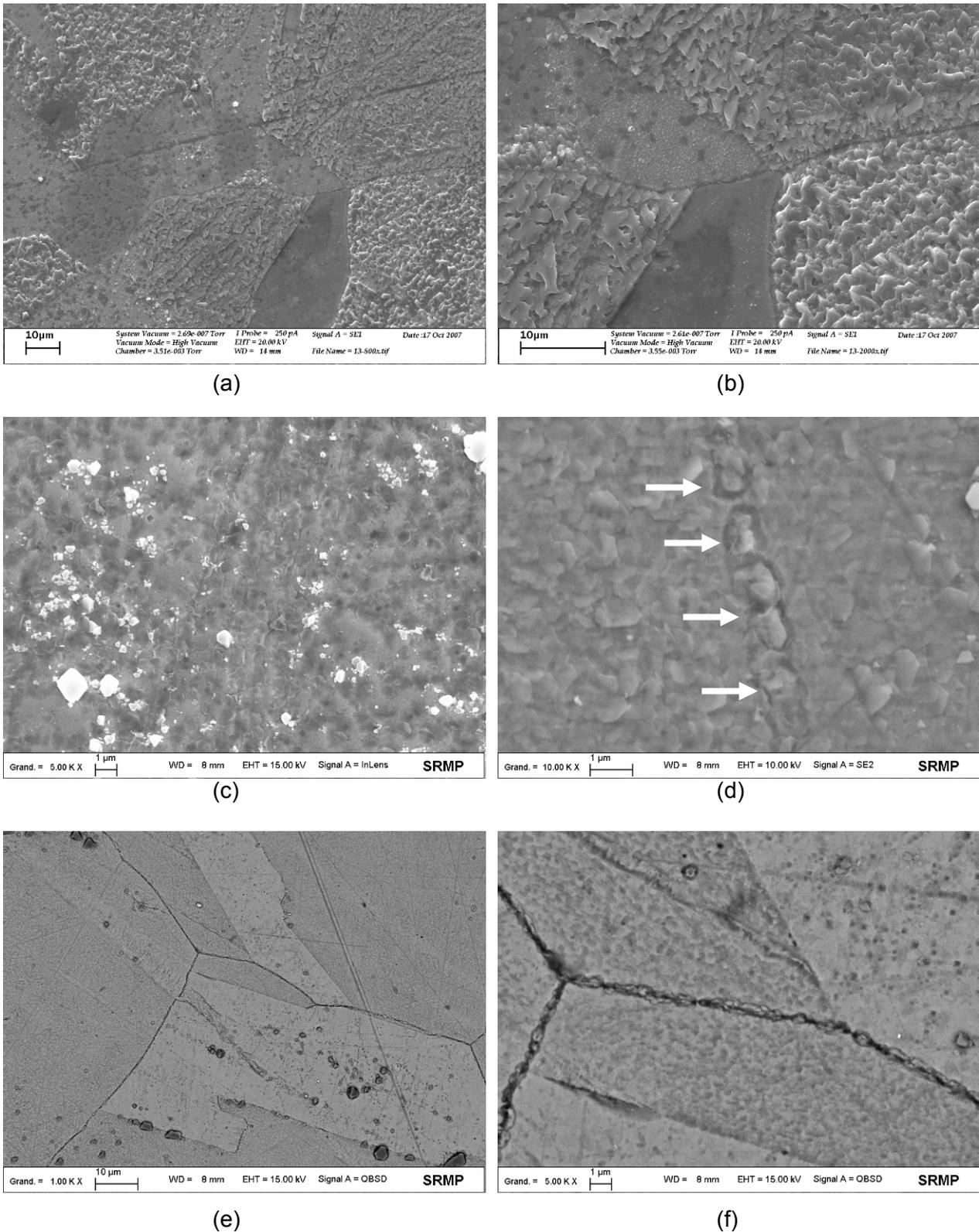


Figure 5.46 : Micrographies de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » ayant une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB en électrons secondaires (a) et (b), au MEB-FEG en électrons secondaires (c) et (d) et au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (e) et (f)

5.3.2.2. Caractérisation des oxydes aux joints de grain

Afin de protéger la couche d'oxyde de surface lors de la préparation des coupes transverses, une couche d'or d'environ 400 nm a été déposée par PVD. Cette couche apparaît en contraste clair sur les micrographies.

La caractérisation des pénétrations d'oxyde aux joints de grains a été réalisée pour chaque microstructure « modèle » : SA, SA avec laminage et celle avec une forte précipitation intergranulaire. Le MEB-FEG en mode « électrons rétrodiffusés » a été utilisé pour obtenir des informations sur la morphologie et la profondeur des pénétrations d'oxydes intergranulaires. Pour compléter ces observations et obtenir des informations sur la nature des oxydes, des cartographies EDX ont été réalisées à l'aide du MEB-FEG.

5.3.2.2.1. Microstructure SA

La morphologie des pénétrations d'oxyde aux joints de grains de l'éprouvette de la microstructure « modèle » SA exposée en milieu de type primaire est présentée sur la figure 5.47.

La couche d'oxyde de surface est constituée de cristallites d'environ 2-3 μm de largeur et de 1 μm de hauteur. La présence de ces cristallites est en bon accord avec les caractérisations MEB de l'oxyde de surface (paragraphe 5.2.2.1). Par ailleurs, les micrographies révèlent la présence d'une pénétration d'oxyde d'environ 2-3 μm de profondeur et de 200 nm de largeur à la surface.

La figure 5.48 présente des cartographies EDX réalisées aux abords d'une pénétration d'oxyde à un joint de grains. L'analyse de ces cartographies montre la présence d'oxygène dans 3 zones différentes :

- L'oxygène est présent à la surface de l'échantillon où il est associé au fer. Cette constatation suggère la présence d'un oxyde riche en fer à la surface.
- Dans la zone interne de la couche d'oxyde de surface, les cartographies montrent également la présence d'oxygène associée au chrome. L'analyse de la figure 5.48a montre la présence de deux phases dans cette zone. Il s'agit probablement d'un précipité riche en chrome qui s'est oxydé.
- Enfin, la pénétration d'oxyde au joint de grain est riche en oxygène et en chrome, pouvant correspondre à de l'oxyde de chrome dans le joint de grains.

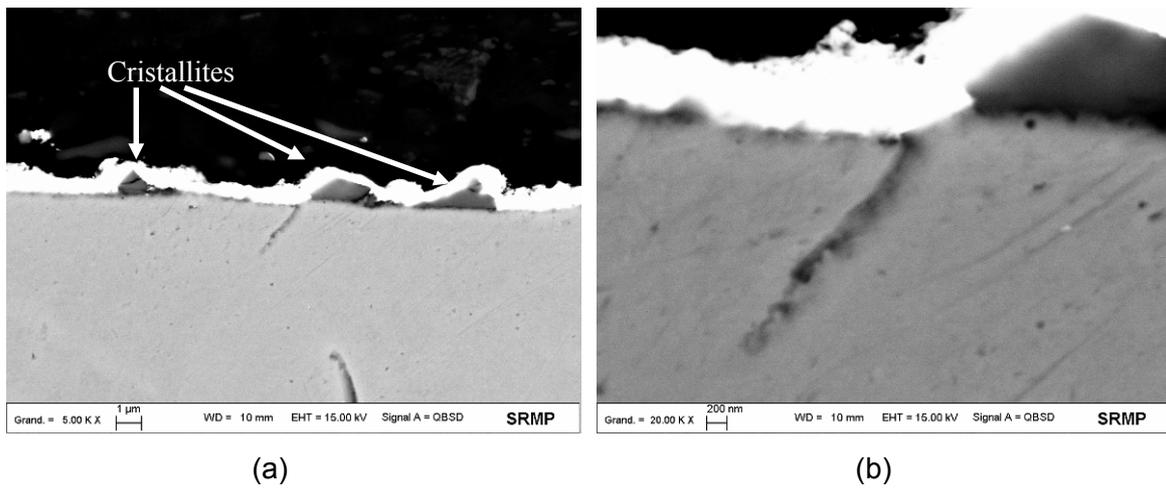


Figure 5.47 : Micrographie en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (a) et (b)

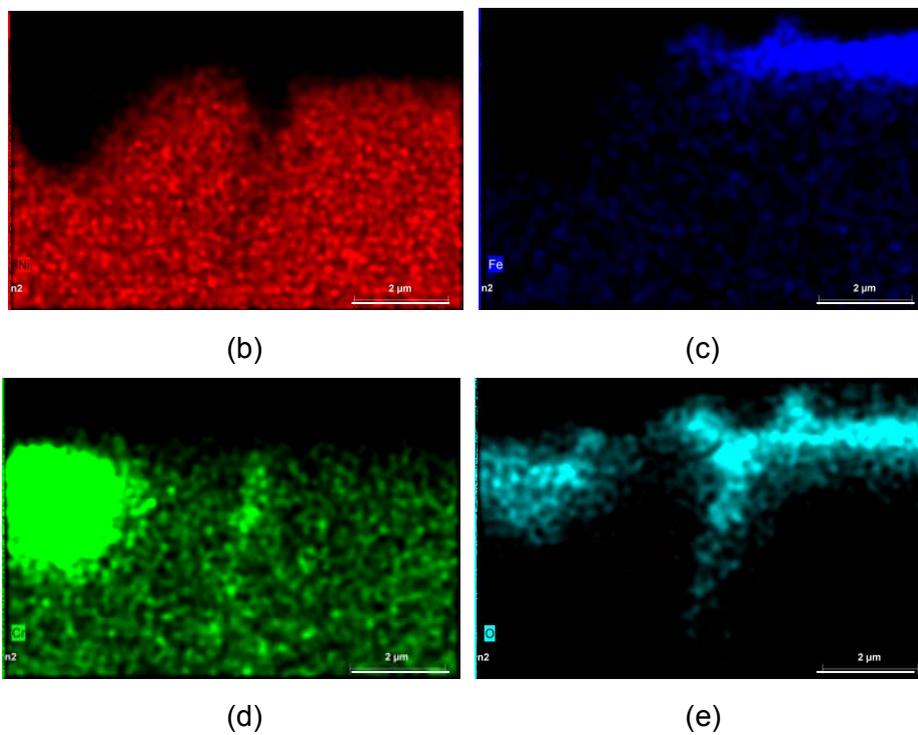
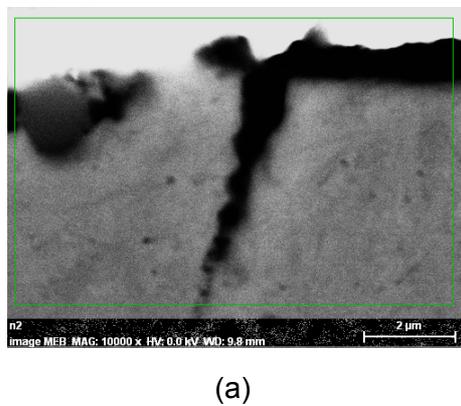


Figure 5.48 : Cartographie EDX en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG. Zone correspondante en mode « électrons rétrodiffusés » (a), cartographies de l'élément Ni (b), Fe (c), Cr (d), O (e).

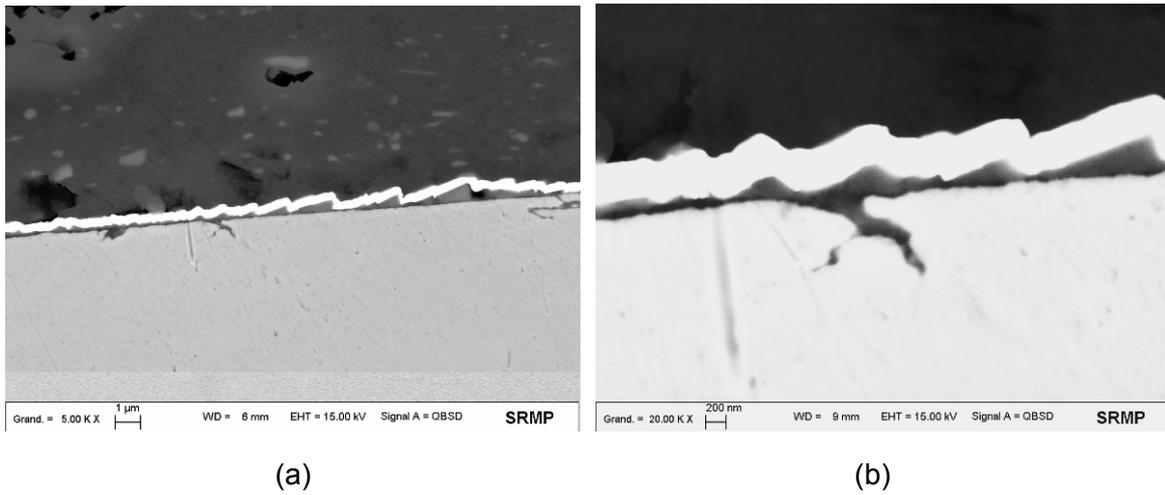
5.3.2.2.2. Microstructure SA et écrouissage

La morphologie des pénétrations d'oxyde aux joints de grains de l'éprouvette de la microstructure « modèle » SA laminée exposée en milieu de type primaire est présentée sur la figure 5.49.

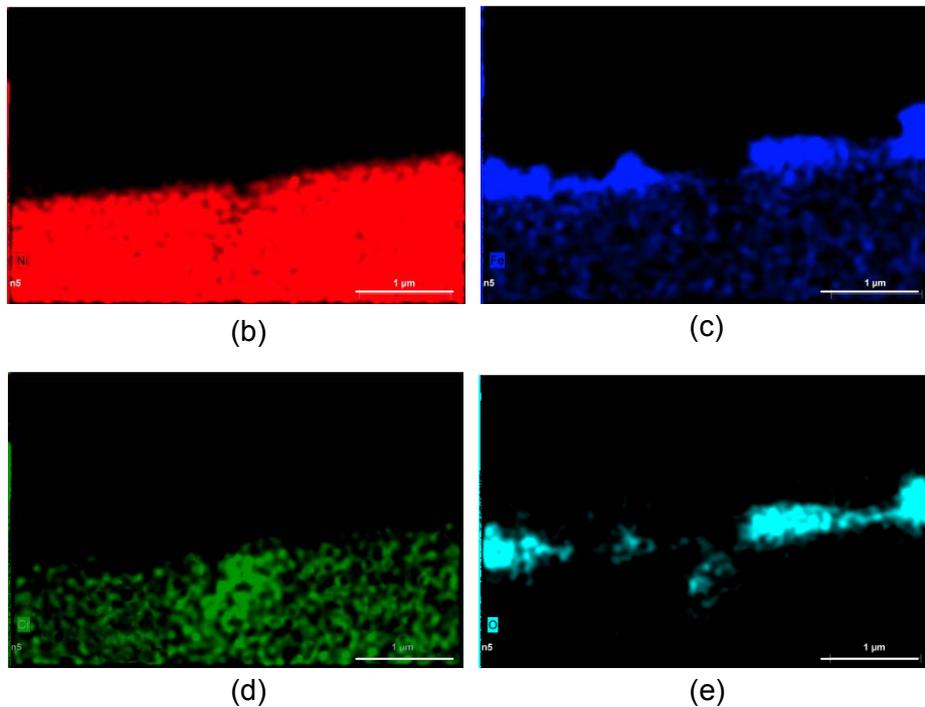
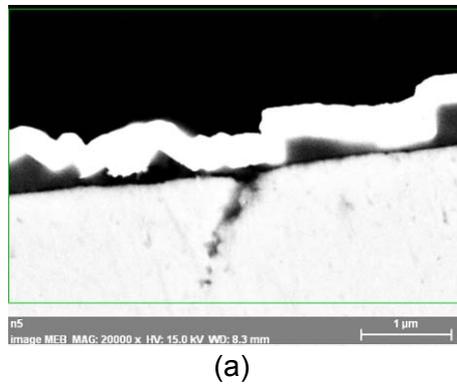
La couche d'oxyde de surface est constituée de cristallites d'environ 2 μm de largeur et de 1 μm de hauteur. La présence de ces cristallites est en bon accord avec les caractérisations MEB de l'oxyde de surface (paragraphe 5.2.2.1). Par ailleurs, les micrographies révèlent la présence d'une pénétration d'oxyde d'environ 1-2 μm de profondeur de trace. Celle-ci est tortueuse et perturbée par comparaison avec les pénétrations d'oxyde observées pour la microstructure SA.

La figure 5.50 présente les cartographies EDX réalisées aux abords d'une pénétration d'oxyde à un joint de grains. L'analyse de ces cartographies montre la présence d'oxygène dans deux zones différentes :

- L'oxygène est présent à la surface de l'échantillon et est associé au fer. Cette constatation suggère encore une fois la présence d'un oxyde riche en fer à la surface.
- L'oxygène est présent dans la pénétration au joint de grain et est associé au chrome, suggérant la présence d'oxyde de chrome dans le joint de grains.



(a) (b)
 Figure 5.49 : Micrographie en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA avec laminage exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (a) et (b)



(b) (c)
 (d) (e)
 Figure 5.50 : Cartographie EDX en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA avec laminage exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG. Zone correspondante en mode « électrons rétrodiffusés » (a), cartographies de l'élément Ni (b), Fe (c), Cr (d), O (e).

5.3.2.2.3. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire

La morphologie des pénétrations d'oxyde aux joints de grains de l'éprouvette de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposée en milieu de type primaire est présentée sur la figure 5.51.

La couche d'oxyde de surface est constituée de cristallites d'environ 1 μm de largeur et de 1 μm de hauteur. Par ailleurs, les micrographies révèlent la présence d'une pénétration d'oxyde d'environ 400 nm de profondeur de trace. L'ensemble des observations des pénétrations intergranulaires aux joints de grain riches en précipités montre que les pénétrations d'oxyde sont peu profondes et larges par rapport aux deux microstructures précédentes.

La figure 5.52 présente les cartographies EDX réalisées aux abords d'une pénétration d'oxyde située à un joint de grains. L'analyse de ces cartographies montre la présence d'oxygène à la surface associé au fer. Dans le joint de grains, l'oxygène est associé au chrome.

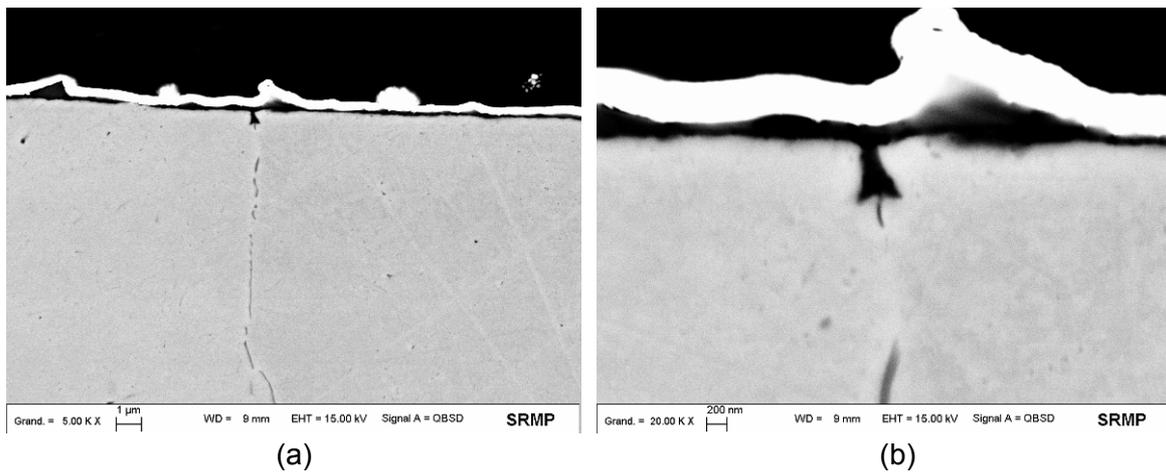


Figure 5.51 : Micrographie en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA avec laminage exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG en électrons rétrodiffusés (a) et (b)

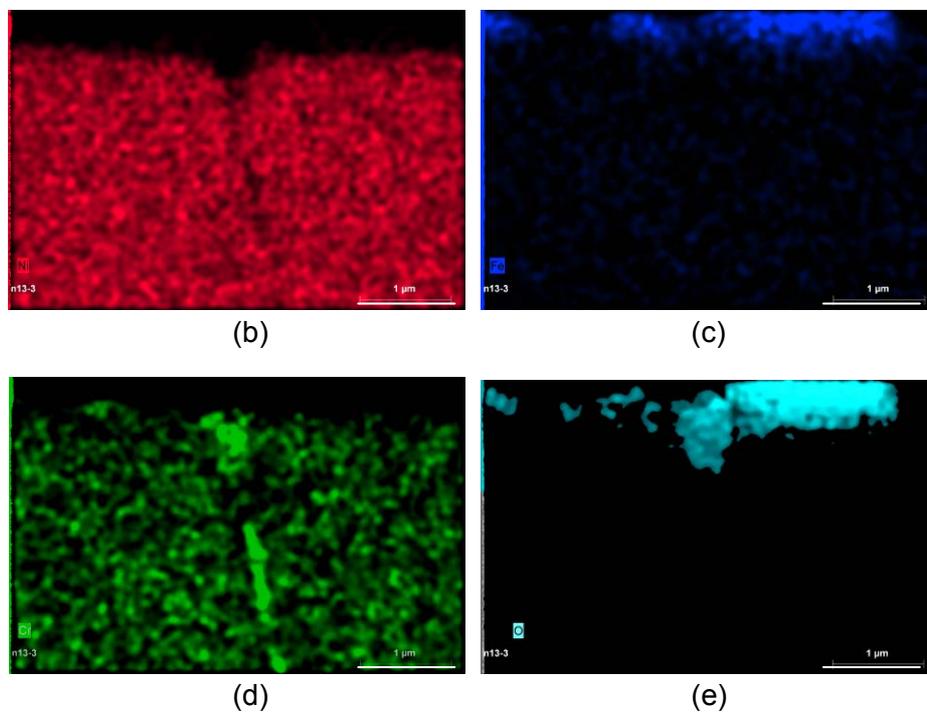
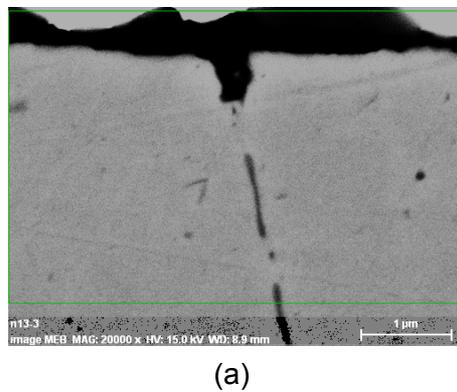


Figure 5.52 : Cartographie EDX en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu de type primaire à 325°C pendant 1407h, au MEB-FEG. Zone correspondante en mode « électrons rétrodiffusés » (a), cartographies de l'élément Ni (b), Fe (c), Cr (d), O (e).

5.3.2.3. Bilan des caractérisations MEB

Les trois microstructures possèdent une couche d'oxyde externe sous forme de cristallites de l'ordre de quelques microns. La microstructure SA laminée et celle avec une forte précipitation intergranulaire présentent sur certaines zones une couche d'oxyde externe, très perturbée et compacte. La répartition et la taille des cristallites sont hétérogènes. Ce résultat confirme l'influence de l'orientation cristallographique et du taux de défauts des grains sur la germination et/ou la croissance de ces oxydes. Les cartographies EDX révèlent qu'il s'agit d'oxyde riche en fer. Ces cristallites peuvent correspondre à des ferrites de nickel comme cela a été mis en évidence dans la littérature [CAR02, PAN02, DEL04, MAR07].

La géométrie des pénétrations d'oxydes aux joints de grains diffère d'une microstructure à l'autre. La microstructure SA présente des pénétrations plus profondes et longilignes que celles de la microstructure SA laminée. En ce qui concerne la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire, les joints de grains riches en carbures présentent des pénétrations peu profondes et larges par rapport à celles observées sur les autres microstructures. Par ailleurs, les oxydes identifiés dans ces pénétrations intergranulaires sont riches en chrome, quelle que soit la coulée.

5.3.3. Nano-SIMS

Un des objectifs de l'essai mené sur les plaquettes aux microstructures contrôlées est d'obtenir des informations sur le transport de l'hydrogène et de l'oxygène dans les pénétrations d'oxyde intergranulaire. Pour cela l'essai est mené en deux séquences. Une première séquence en milieu primaire nominal pendant 1340 h est réalisée pour faire croître les oxydes. La seconde séquence en milieu primaire avec des marqueurs isotopiques de l'hydrogène (D_2O , 60% massique) et de l'oxygène ($H_2^{18}O$, 26% massique) pendant 67 h permet de faire diffuser les marqueurs dans les oxydes formés lors de la première séquence. Des cartographies Nano-SIMS réalisées sur des coupes transverses de pénétrations d'oxyde intergranulaire permettent de caractériser la répartition des marqueurs isotopiques ayant diffusé pendant 67 h.

Les cartographies Nano-SIMS ont été réalisées pour les microstructures SA, SA avec laminage et celle avec une forte précipitation intergranulaire.

Il convient de préciser que les signaux mesurés ne sont pas corrigés.

Pour chaque microstructure, des cartographies de rapports isotopiques pour les isotopes de l'hydrogène et pour les isotopes de l'oxygène ont été réalisées. Ces dernières permettent de localiser les enrichissements tout en s'affranchissant des problèmes d'interprétation liés aux bruits de fond isotopiques.

La résolution latérale des cartographies est de 50 nm pour les isotopes de l'oxygène avec une échelle de 2 μm et de 100 nm pour les isotopes l'hydrogène avec une échelle de 6 μm .

5.3.3.1. Microstructure SA

La figure 5.53 présente les cartographies Nano-SIMS correspondant aux isotopes de l'oxygène et du carbone pour la microstructure SA. La cartographie correspondant à l'oxygène 16, montre en contraste de couleurs chaudes une forte présence d'oxygène à la surface de l'échantillon et dans un joint de grain sur environ 2 μm de profondeur. Cet oxygène confirme la présence de l'oxyde de surface et la pénétration d'oxyde intergranulaire. Cette cartographie montre également, en contraste de couleur froide, donc en plus faible quantité, la présence d'oxygène dans l'alliage et dans l'enrobage de l'échantillon. Cet oxygène peut provenir de l'oxyde formé à la surface de l'échantillon lors de sa préparation. Par contre, il n'est pas mis en évidence d'oxygène 18 dans l'alliage, ni dans l'enrobage. La cartographie de l'oxygène 18 permet de dissocier l'oxygène provenant du milieu d'essai de celui formé pendant la préparation de l'échantillon après essai et ainsi de confirmer que l'oxygène 16 détecté dans l'alliage est probablement apparu après l'essai. Il est important de noter que l'oxygène 18 pénètre aussi profondément dans la pénétration d'oxyde intergranulaire que l'oxygène 16. La cartographie du carbone révèle la présence de cet élément dans certaines zones de l'enrobage, ce qui peut être attribué à des artefacts de préparation (résidus de produits d'abrasion). Par ailleurs, il n'est pas mis en évidence de carbure dans l'alliage ni dans le joint de grain.

Les cartographies de rapport isotopiques ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) sont représentées figure 5.54. Elles montrent un enrichissement en oxygène 18 dans certaines zones très localisées : dans la zone la plus externe de la couche d'oxyde de surface et à la pointe de la pénétration d'oxyde intergranulaire. Ces enrichissements correspondent aux zones de croissances des oxydes pendant les 67 h d'essai en présence des marqueurs.

Les cartographies des isotopes de l'hydrogène sont présentées figure 5.55. La comparaison des cartographies de l'hydrogène et du deutérium montre l'intérêt de l'utilisation des marqueurs et, notamment, du deutérium. En effet, la cartographie de l'hydrogène montre qu'il en existe une forte quantité dans l'enrobage. Au contraire, la cartographie du deutérium montre qu'il en existe une forte quantité à la surface de l'alliage et dans le joint de grain sur environ 2 μm de profondeur. La présence de deutérium est associée à celui qui a été introduit dans le milieu d'essai, alors que l'hydrogène peut être associé à des pollutions, des artefacts en plus de celui provenant du milieu d'essai. L'analyse des cartographies du rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$ (figure 5.56) montre une présence relativement homogène d'hydrogène en surface de l'alliage et dans le joint de grain. Toutefois, il est possible de remarquer un léger enrichissement en deutérium à la pointe de la pénétration intergranulaire.

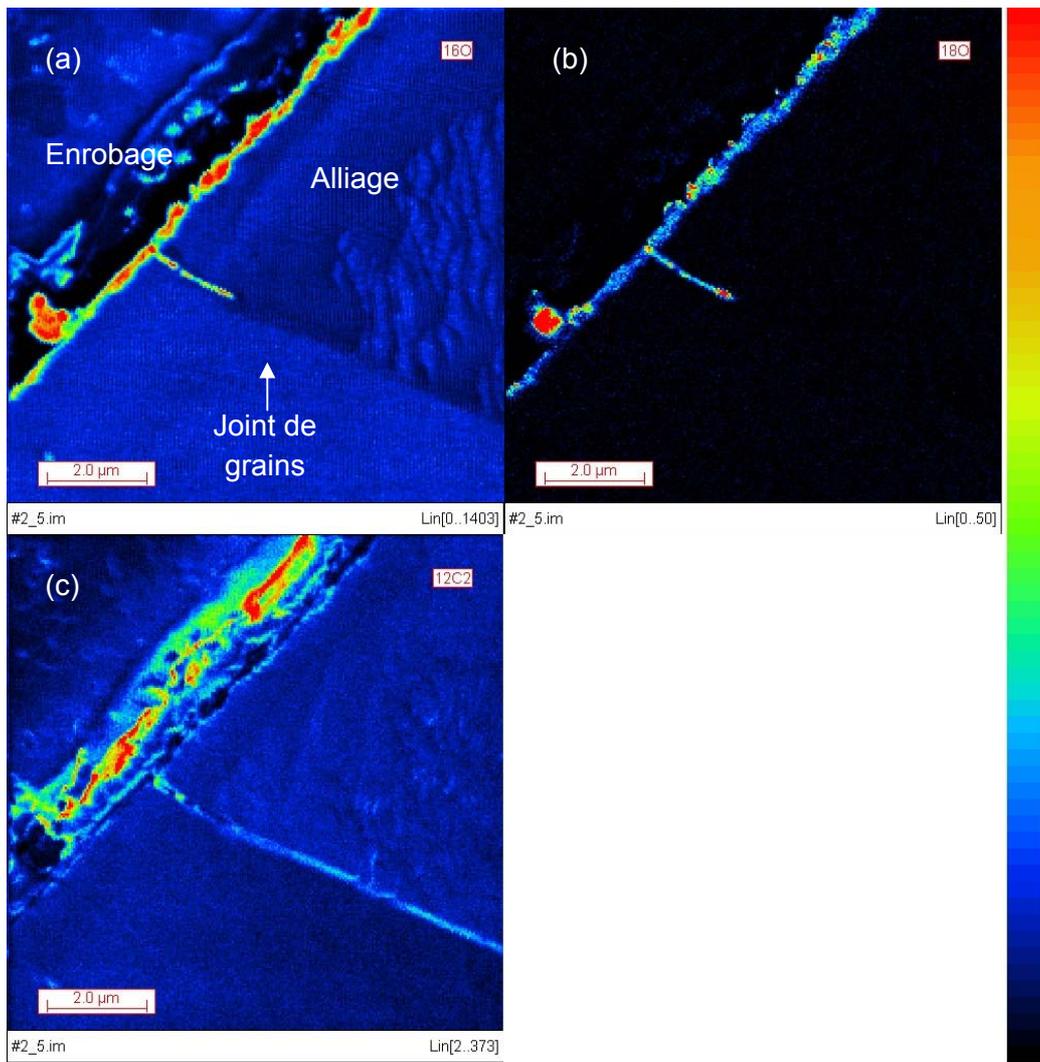


Figure 5.53 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^{16}O (a), ^{18}O (b) et carbone (c) ; échelle linéaire

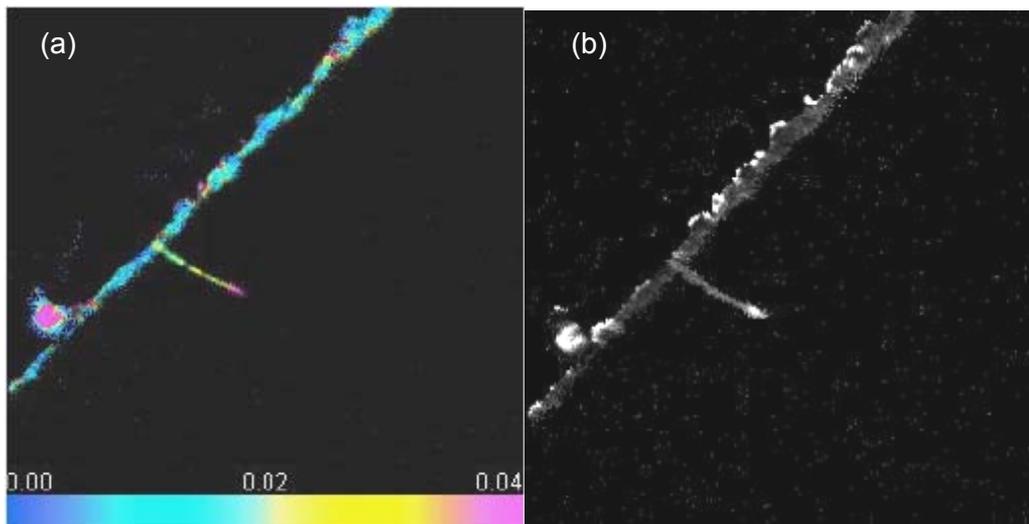


Figure 5.54 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ contraste coloré (a), nuance de gris (b)

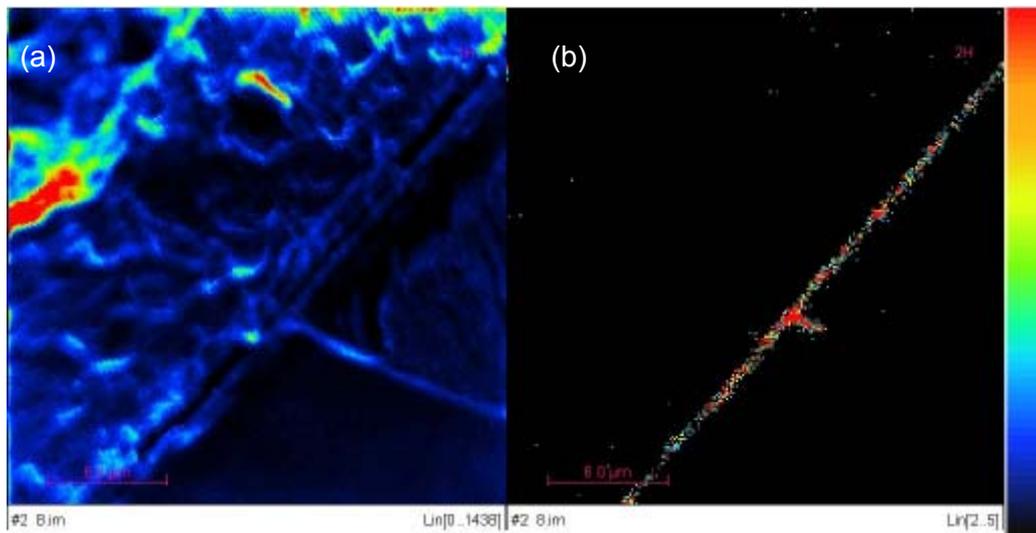


Figure 5.55 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^1H (a), ^2H (b); échelle linéaire

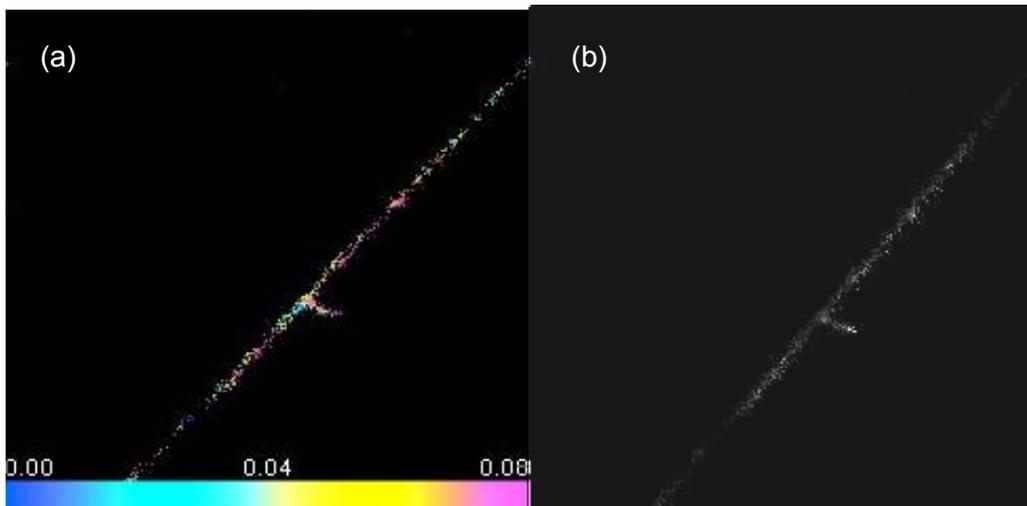


Figure 5.56 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$, contraste coloré (a), nuance de gris (b)

5.3.3.2. Microstructure SA laminée

La figure 5.57 présente les cartographies Nano-SIMS correspondant aux isotopes de l'oxygène et du carbone pour la microstructure SA laminée. La cartographie correspondant à l'oxygène 16 montre en contraste de couleurs chaudes une forte présence d'oxygène à la surface de l'échantillon et dans un joint de grain sur environ 1,5 μm de profondeur. Cet oxygène révèle la présence de l'oxyde de surface et la pénétration d'oxyde intergranulaire. La pénétration présente une morphologie en nodules connectés le long du joint de grain. Il est possible de remarquer comme pour les cartographies de la microstructure SA, la présence d'oxygène dans l'alliage et dans l'enrobage de l'échantillon. Par contre, il n'est pas mis en évidence d'oxygène 18 dans l'alliage, ni dans l'enrobage. La cartographie de l'oxygène 18 permet de dissocier l'oxygène provenant du milieu d'essai de celui formé pendant la préparation de l'échantillon après essai et ainsi de confirmer que l'oxygène 16 détecté dans l'alliage est probablement apparu après l'essai. Il est important de noter que l'oxygène 18 pénètre aussi profondément dans la pénétration d'oxyde intergranulaire que l'oxygène 16. La cartographie du carbone révèle la présence de cet élément dans certaines zones de l'enrobage, ce qui peut être attribué à des artefacts de préparation (résidus de produits d'abrasion). Par ailleurs, il n'est pas mis en évidence de carbure dans l'alliage ni dans le joint de grain.

Les cartographies du rapport isotopique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) sont présentées figure 5.58. Elles montrent un rapport relativement homogène à la surface de la couche d'oxyde externe de l'alliage et un léger enrichissement à la pointe de la pénétration d'oxyde intergranulaire.

Les cartographies des isotopes de l'hydrogène sont présentées figure 5.59. La comparaison des cartographies de l'hydrogène et du deutérium montre l'intérêt de l'utilisation des marqueurs et, notamment, du deutérium. Il n'est pas possible de dissocier l'hydrogène provenant du milieu d'essai, de celui associé aux artefacts de préparation de l'échantillon. En effet, la cartographie de l'hydrogène montre qu'il en existe une forte quantité dans l'enrobage. Au contraire, la cartographie du deutérium montre qu'il en existe une forte quantité à la surface de l'alliage et dans le joint de grain sur 1 à 2 μm de profondeur. L'analyse des cartographies du rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$ (figure 5.60) montre une présence relativement homogène d'hydrogène en surface de l'alliage et dans le joint de grain. Toutefois, il est possible de remarquer un léger enrichissement en deutérium à la pointe et à l'embouchure de la pénétration intergranulaire.

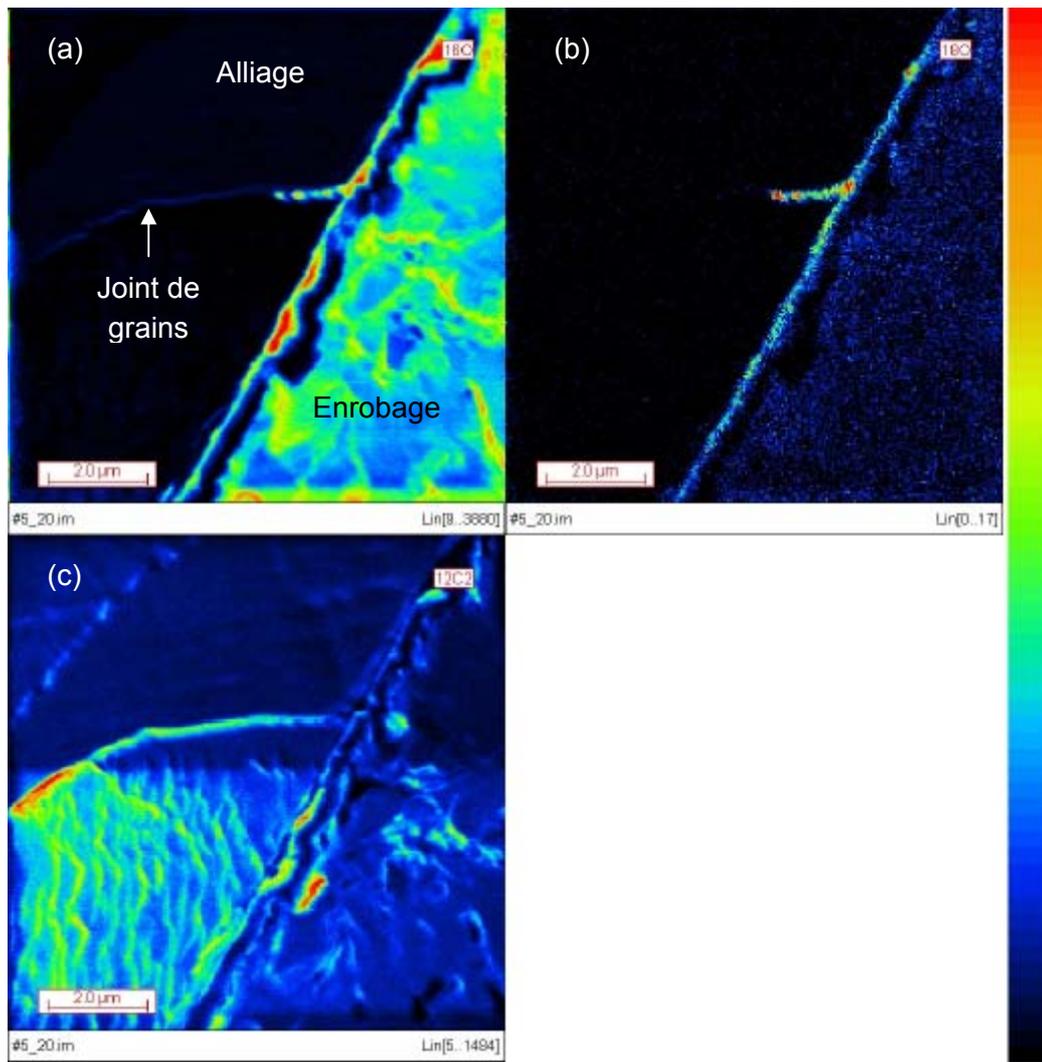


Figure 5.57 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA laminée exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^{16}O (a), ^{18}O (b) et carbone (c) ; échelle linéaire

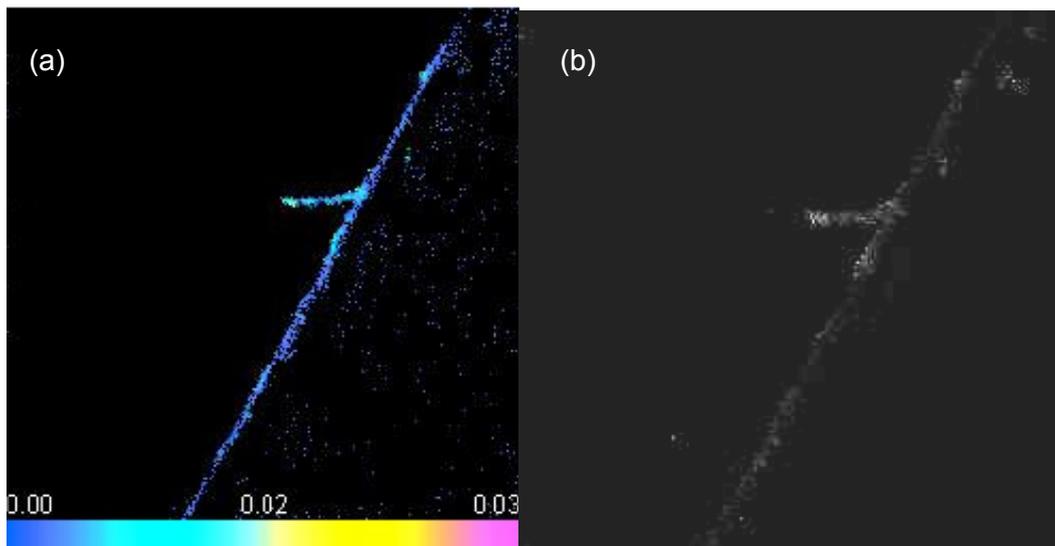


Figure 5.58 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA laminée exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ contraste coloré (a), nuance de gris (b)

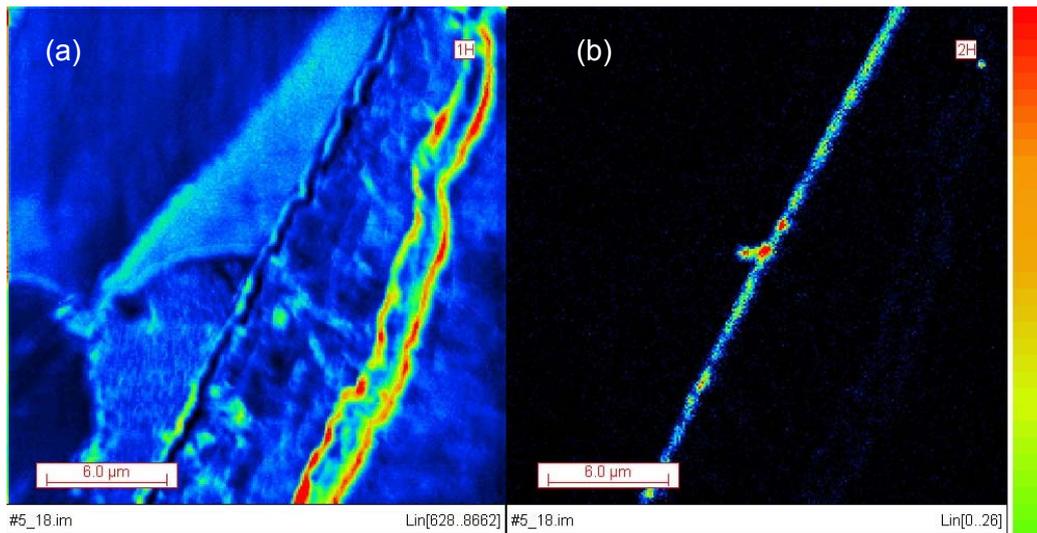


Figure 5.59 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA laminée exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^1H (a), ^2H (b); échelle linéaire

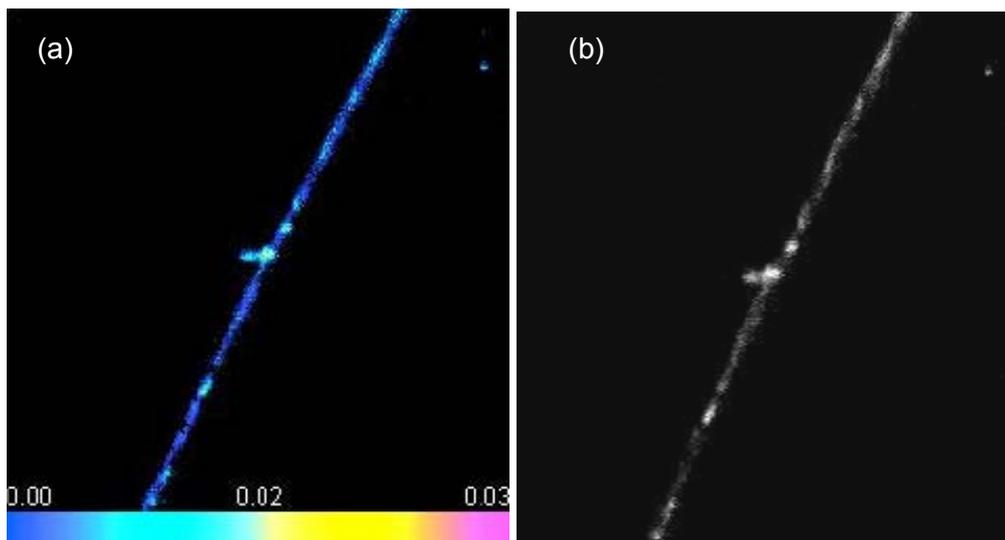


Figure 5.60 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » SA laminée exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$, contraste coloré (a), nuance de gris (b)

5.3.3.3. *Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire*

La figure 5.61 présente les cartographies Nano-SIMS correspondant aux isotopes de l'oxygène et du carbone pour la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire. La cartographie correspondant à l'oxygène montre en contraste de couleurs chaudes une forte présence d'oxygène à la surface de l'échantillon et à l'émergence d'un joint de grain à la surface de l'alliage sur environ 500 nm de profondeur. Cet oxygène révèle la présence de l'oxyde de surface et la pénétration d'oxyde intergranulaire. La pénétration présente une morphologie sous forme d'un gros nodule. Les examens révèlent également la présence d'oxygène dans l'enrobage et dans l'alliage correspondant à l'emplacement des carbures intergranulaires. Par contre, il n'est pas mis en évidence d'oxygène 18 dans l'alliage, ni dans l'enrobage. Il est important de noter la encore que l'oxygène 18 pénètre aussi profondément dans la pénétration d'oxyde intergranulaire que l'oxygène 16. La cartographie du carbone confirme la présence de carbures intergranulaires sous forme de nodules allongés de plusieurs centaines de nanomètres.

Les cartographies du rapport isotopique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) sont présentées figure 5.62 Elles montrent un fort enrichissement en oxygène 18 dans la pénétration intergranulaire.

Les cartographies des isotopes de l'hydrogène sont présentées figure 5.63. Comme pour les deux microstructures précédentes, la comparaison des cartographies de l'hydrogène et du deutérium montre l'intérêt de l'utilisation des marqueurs et, notamment, du deutérium. Il n'est pas possible de dissocier l'hydrogène provenant du milieu d'essai, de celui associé aux artefacts de préparation de l'échantillon. En effet, la cartographie de l'hydrogène montre qu'il en existe une forte quantité dans l'enrobage. Au contraire, la cartographie du deutérium montre une forte quantité de deutérium à la surface de l'alliage. Il est possible de remarquer se qui semble être deux couches riches en deutérium. Un décollement de l'enrobage, séparant la couche d'oxyde de surface lors de la préparation de l'échantillon pourrait expliquer cette observation. L'analyse des cartographies du rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$ (figure 5.64) montre une présence inhomogène en surface de l'alliage. Par ailleurs, il est difficile de distinguer une pénétration d'hydrogène dans le joint de grains. Ceci peut s'expliquer par le fait que la taille de la pénétration d'oxyde intergranulaire (500 nm) est faible par rapport à l'échelle des cartographies des isotopes de l'hydrogène (2 μm).

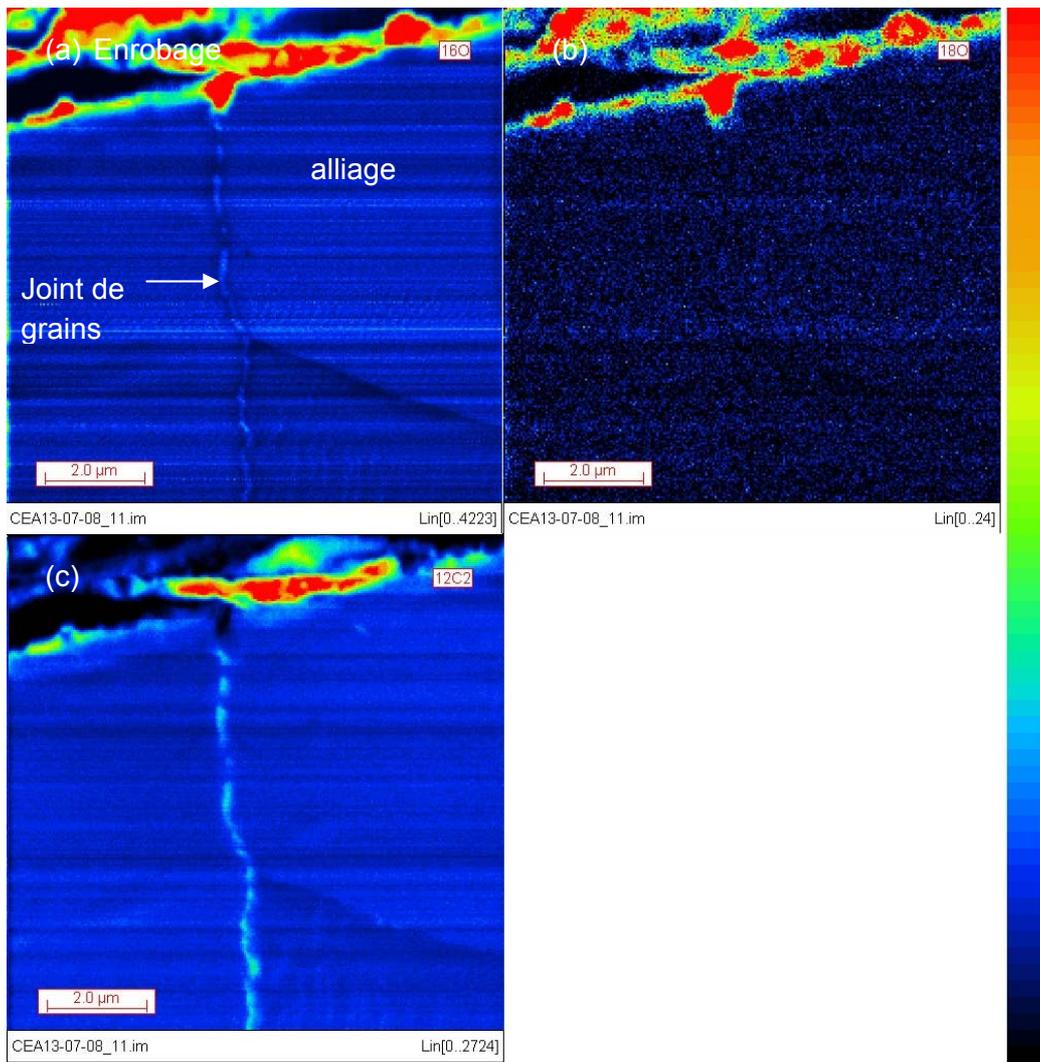


Figure 5.61 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^{16}O (a), ^{18}O (b) et carbone (c) ; échelle linéaire

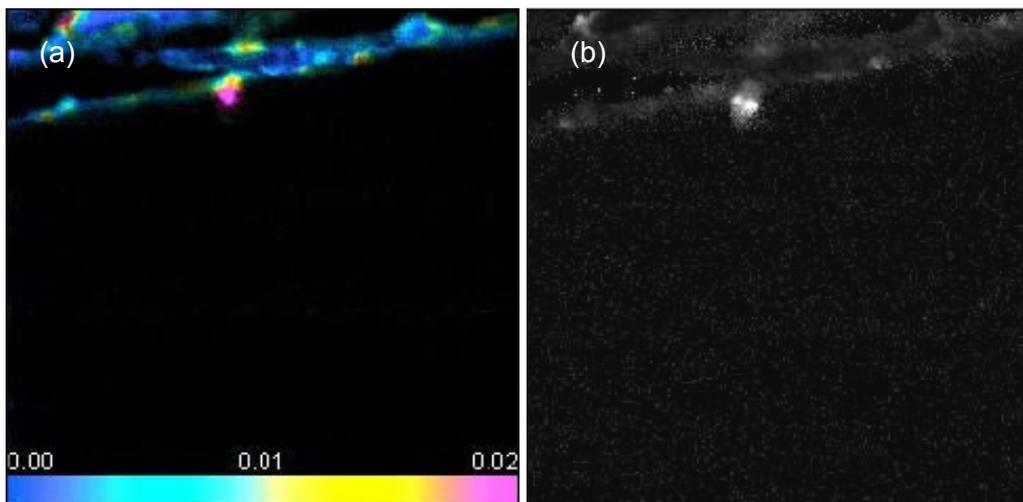


Figure 5.62 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ contraste coloré (a), nuance de gris (b)

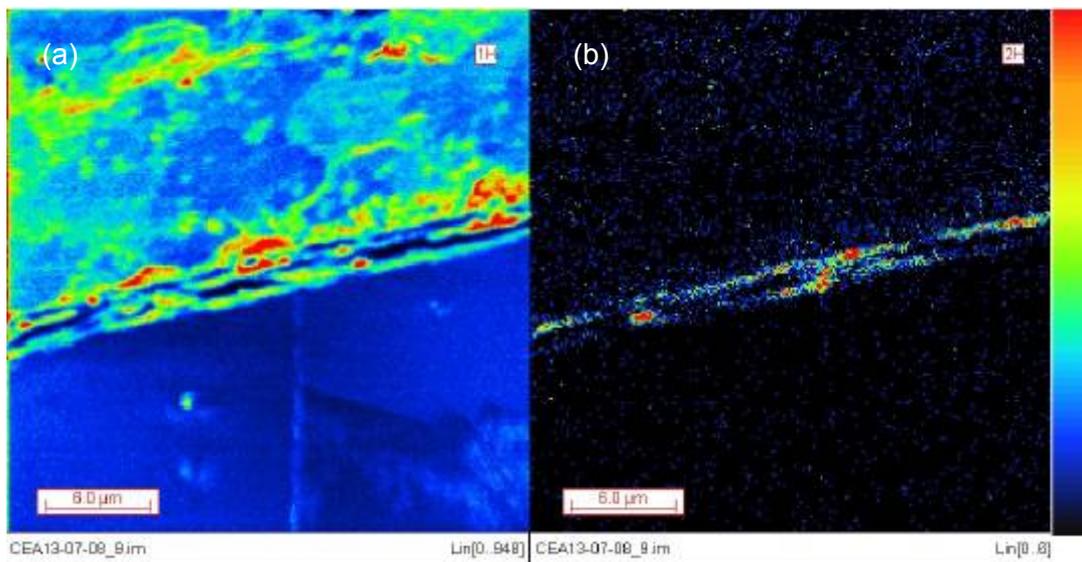


Figure 5.63 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , cartographie de l'élément ^1H (a), ^2H (b); échelle linéaire

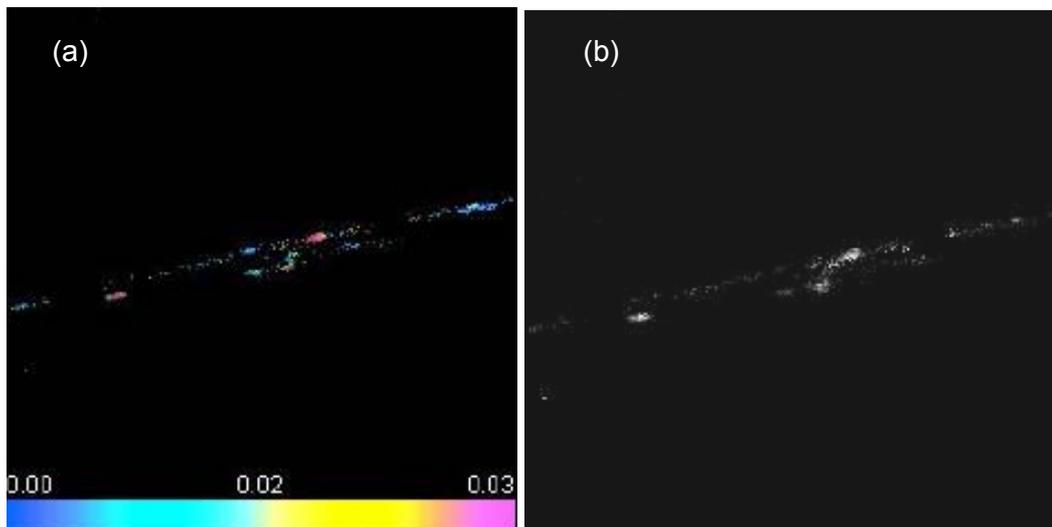


Figure 5.64 : Cartographies Nano-SIMS en coupe transverse de la surface de l'échantillon de la microstructure « modèle » avec une forte précipitation intergranulaire exposé au milieu primaire à 325°C pendant 1340h et 67h avec marqueurs D et ^{18}O , rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H}$, contraste coloré (a), nuance de gris (b)

5.3.3.4. Bilan des caractérisations Nano-SIMS

Les cartographies Nano-SIMS ont permis de montrer que les trois microstructures présentaient des pénétrations intergranulaires.

En effet, l'oxygène pénètre dans les joints de grains observés à une profondeur maximale de 2 μm pour la microstructure SA. Les cartographies de rapport isotopique de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) permettent de montrer un enrichissement dans la zone la plus externe de la couche d'oxyde de surface et à la pointe de la pénétration d'oxyde intergranulaire. Ceci met en évidence que la croissance de l'oxyde pendant les 67 h d'exposition au milieu avec marqueurs a lieu sur les cristallites d'oxyde de surface et à la pointe des pénétrations intergranulaire. Par conséquent, le transport de l'oxygène 18 au travers de l'oxyde formé dans le joint de grain pendant les 1340h d'exposition s'est produit en moins de 67 h. Les pénétrations d'oxyde sur la microstructure laminée se présentent sous forme de nodules connectés jusqu'à 1,5 μm . Par ailleurs la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire montre une pénétration plus large mais de plus faible profondeur (500 nm).

L'analyse des cartographies des isotopes de l'hydrogène montre que l'hydrogène est concentré dans les zones également riches en oxygène. L'hydrogène est concentré dans la couche d'oxyde de surface et dans les pénétrations d'oxyde intergranulaires.

5.3.4. MET

L'objectif des caractérisations par microscopie électronique en transmission est de proposer une description de la nature de la couche d'oxyde de surface et des pénétrations d'oxyde intergranulaires pour les 3 microstructures : SA, SA laminée et la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire. Dans cet objectif, des lames FIB ont été extraites de la surface des plaquettes après essai.

La figure 5.65 présente les zones d'extraction des lames à la surface des échantillons. Les joints de grains apparaissent comme des lignes de contraste foncées. Les lames ont été prélevées de façon à avoir au mieux deux joints de grains présents. Puis, les différentes techniques de MET (imagerie en champ clair et sombre, EDX, HAADF) ont été utilisées. Toutefois, des difficultés d'extraction associées aux fortes contraintes internes ont parfois perturbé la qualité et l'épaisseur des lames. Ainsi, la caractérisation de la structure cristalline de certaines phases en microscopie haute résolution, nécessitant une lame d'épaisseur très fine (100 nm environ), n'a été possible que pour la microstructure SA.

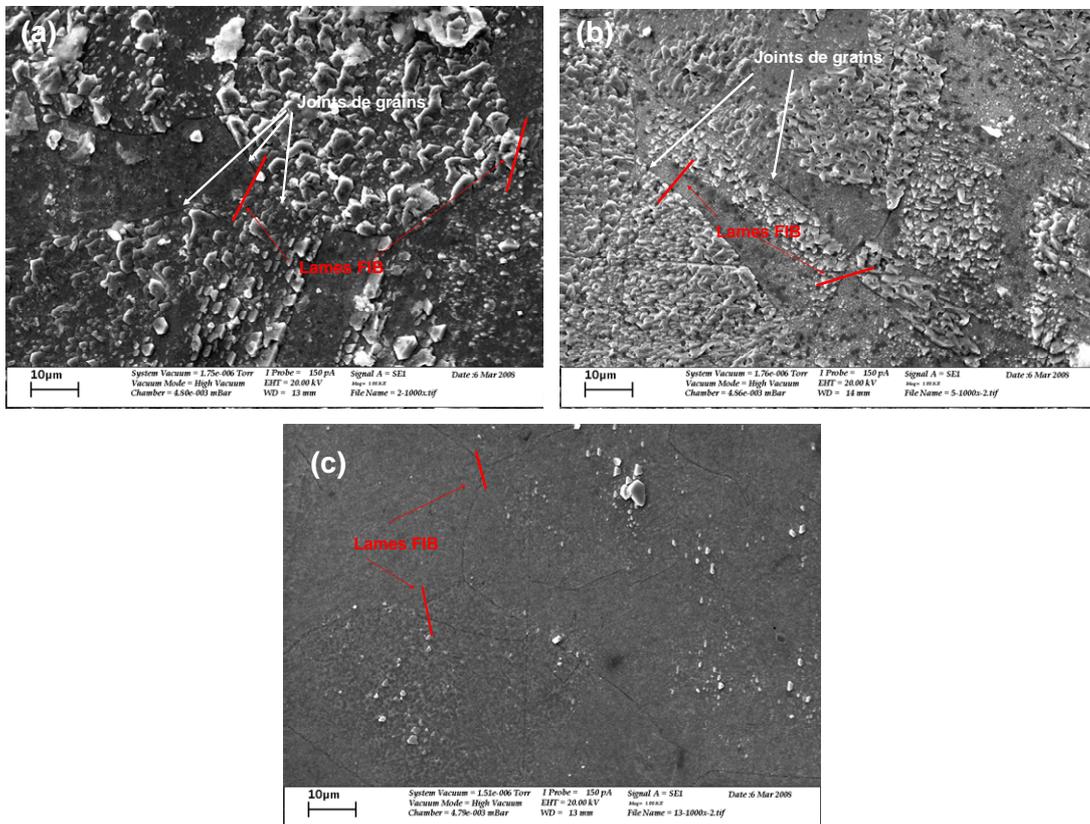


Figure 5.65 : Micrographies MEB de la surface des plaquettes des microstructures SA (a), SA laminée (b), avec une forte précipitation intergranulaire (c) après 1407 h d'exposition au milieu primaire de REP à 325°C. En rouge : zones de prélèvement des lames FIB.

5.3.4.1. Microstructure SA

La figure 5.66 présente la surface de l'échantillon de la microstructure SA en coupe transverse. Cette image obtenue en champ clair montre dans l'alliage une zone riche en dislocations sur environ 1 µm de profondeur. Ceci a aussi été observé sur toutes les plaquettes des autres microstructures. Le polissage mécanique utilisé pour la préparation des plaquettes avant exposition au milieu primaire est probablement à l'origine de cette couche de surface fortement déformée. La couche d'oxyde de

surface apparaît en contraste clair au bas de l'image.

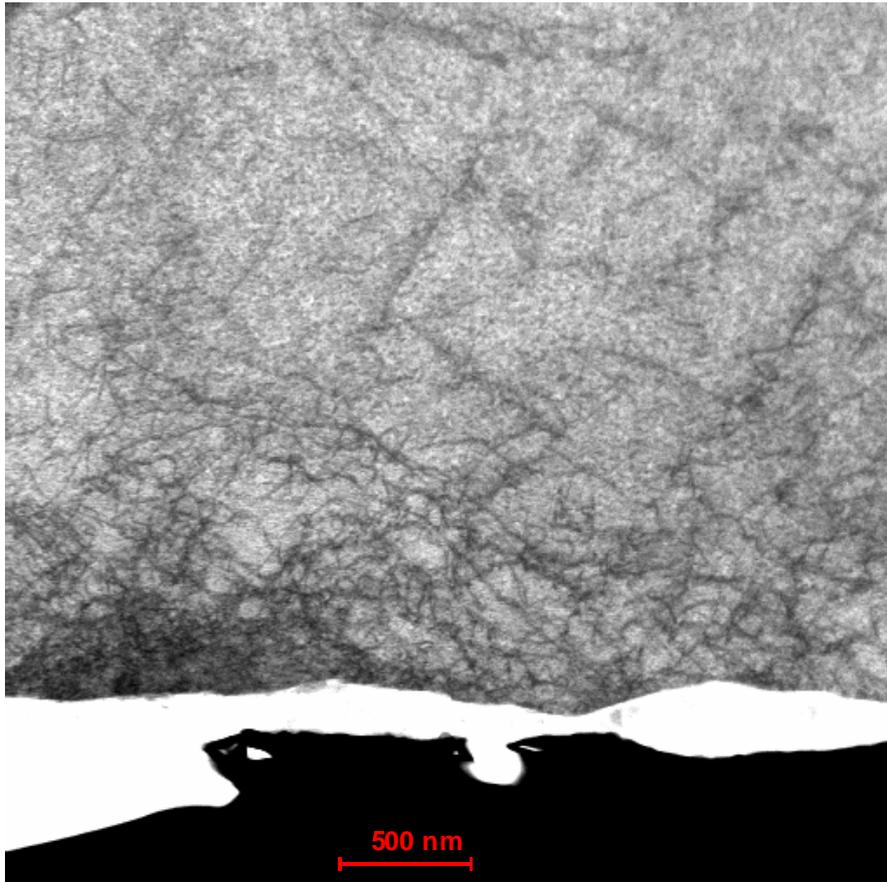


Figure 5.66 : Micrographie MET en champ clair de la surface de l'échantillon de la microstructure SA en coupe transverse

5.3.4.1.1. Couche d'oxyde de surface

Sur la figure 5.67 sont présentées les observations réalisées en coupe transverse sur un échantillon de la microstructure modèle SA exposé au milieu primaire REP pendant 1407h à 325°C. L'image en mode STEM HAADF (figure 5.67a) associée au profil EDX (figure 5.67b) montre l'existence de deux couches d'oxyde. La couche externe est constituée d'un cristallite et mesure environ 400 nm d'épaisseur. Elle est riche en fer et en nickel avec une composition atomique proche d'un spinelle riche en fer. La couche interne mesure environ 250-300 nm d'épaisseur. Sa composition est variable le long de son épaisseur. En effet les teneurs en nickel et en fer augmentent lorsque la teneur en chrome diminue et inversement sur quelques dizaines de manomètres. Par ailleurs, il est possible de remarquer en contraste sombre la présence de porosités à l'interface oxyde/métal.

La figure 5.67c associée au profil EDX (figure 5.67d) confirme la présence de deux couches d'oxyde. Le profil de composition présente une couche interne riche en fer, nickel et chrome et une couche externe sous forme de cristallite riche en nickel et en fer.

La figure 5.67e présente une autre coupe transverse de la couche d'oxyde de surface sur le même échantillon. Il est possible de remarquer la présence d'une couche de 100-150 nm d'épaisseur surmontée par un feuillet de contraste plus foncé de 50 nm d'épaisseur. La figure 5.67f correspond au profil EDX associé à cette micrographie. Sur ce profil apparaît clairement une couche d'oxyde interne riche en chrome, en nickel et en fer. Par ailleurs, le profil montre que le feuillet est riche en oxygène et en nickel. La composition atomique de ce feuillet semble indiquer qu'il s'agit d'un

hydroxyde de nickel comme cela a déjà été observé par de nombreux auteurs [GAR98, CAR02, MAC 04, MAR07].

L'imagerie en haute résolution réalisée sur la couche d'oxyde de surface et les diffractogrammes obtenus par la transformée de Fourier associée aux zones encadrées en rouge et vert sont présentés figure 5.68. Les diffractogrammes montrent que les cristallites comme la couche d'oxyde interne ont une structure cristallographique de type spinelle.

La représentation schématique (figure 5.69) des oxydes présents en surface résume les observations.

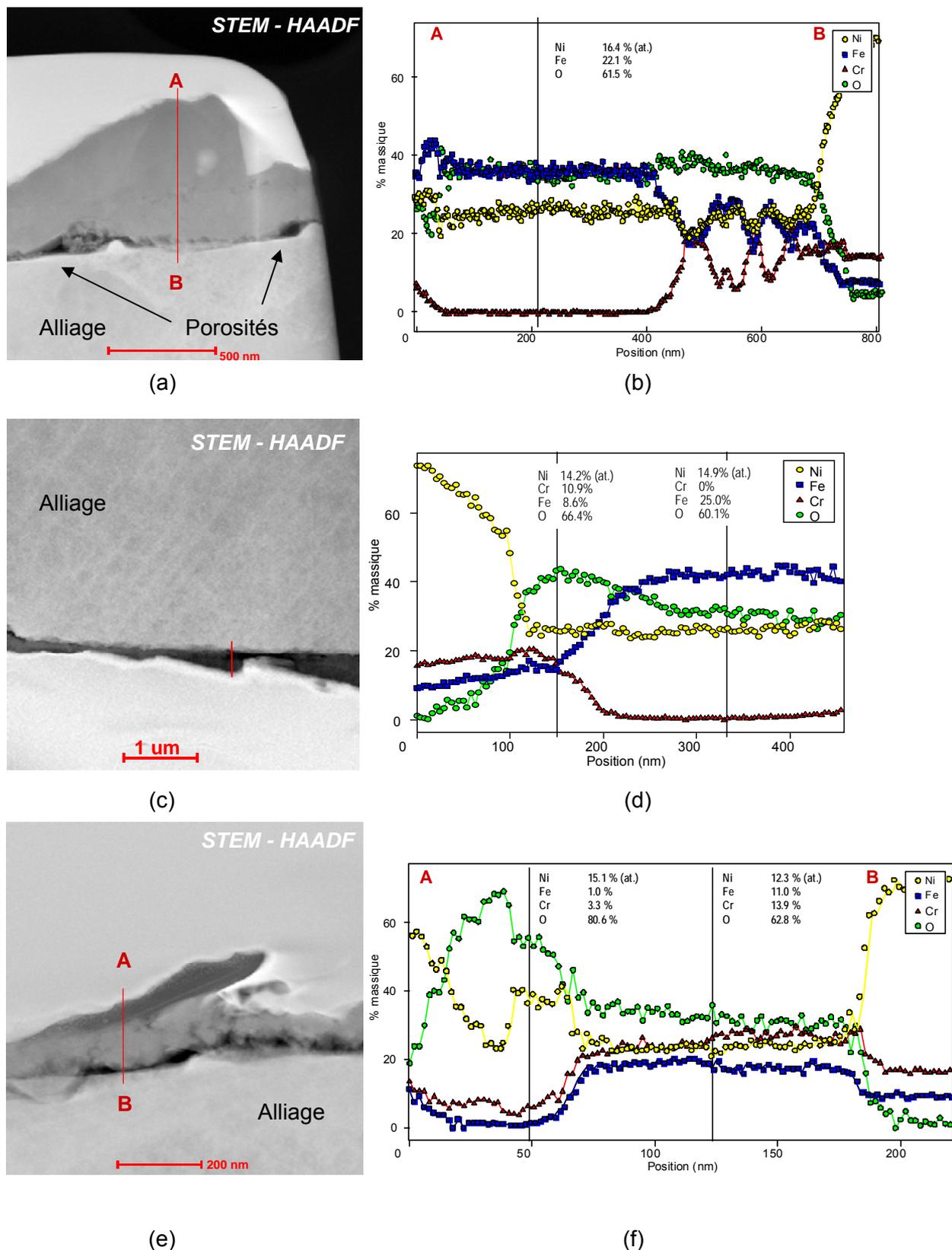


Figure 5.67 : Observation par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b), (d) et (f) profil de composition par EDX associé respectivement aux images en mode STEM-HAADF (a), (c) et (e).

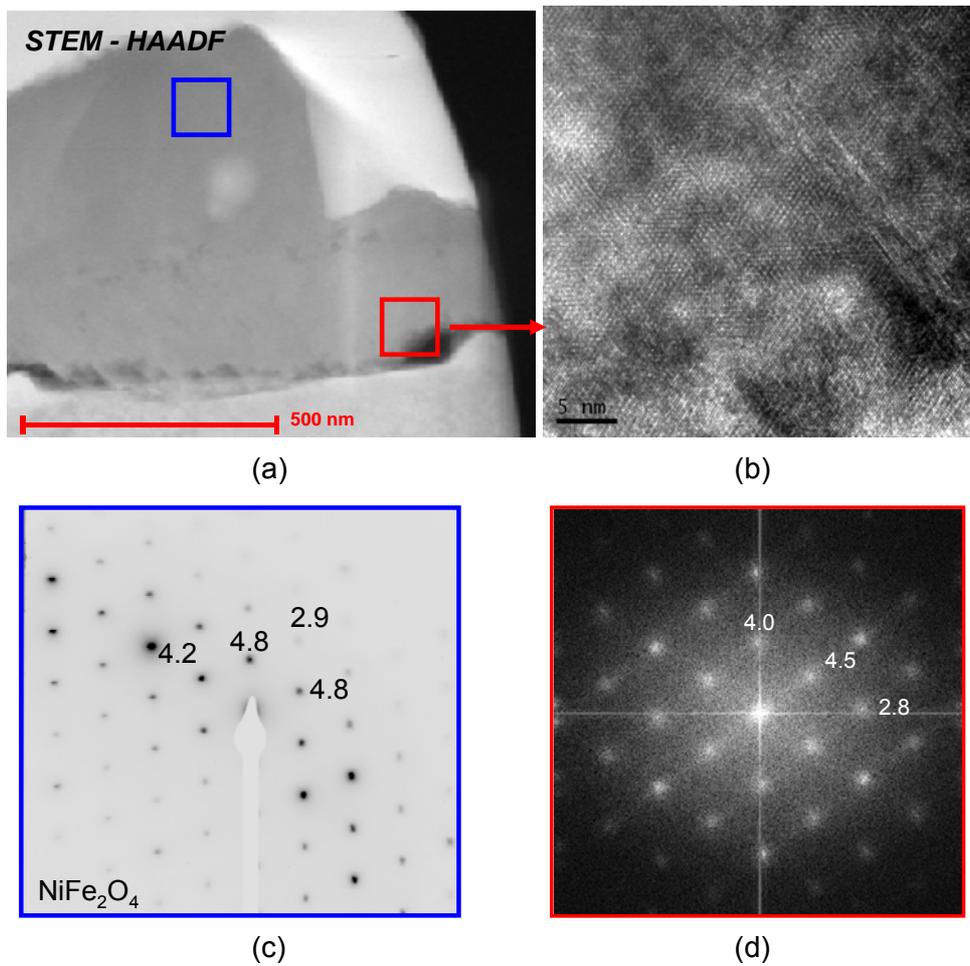


Figure 5.68 : Observation par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a) images en mode STEM-HAADF, (b) imagerie HRTEM de la couche d'oxyde interne matérialisée par la zone rouge, (c) et (d) diffractogrammes de transformée de Fourier associés respectivement aux zones bleue et rouge.

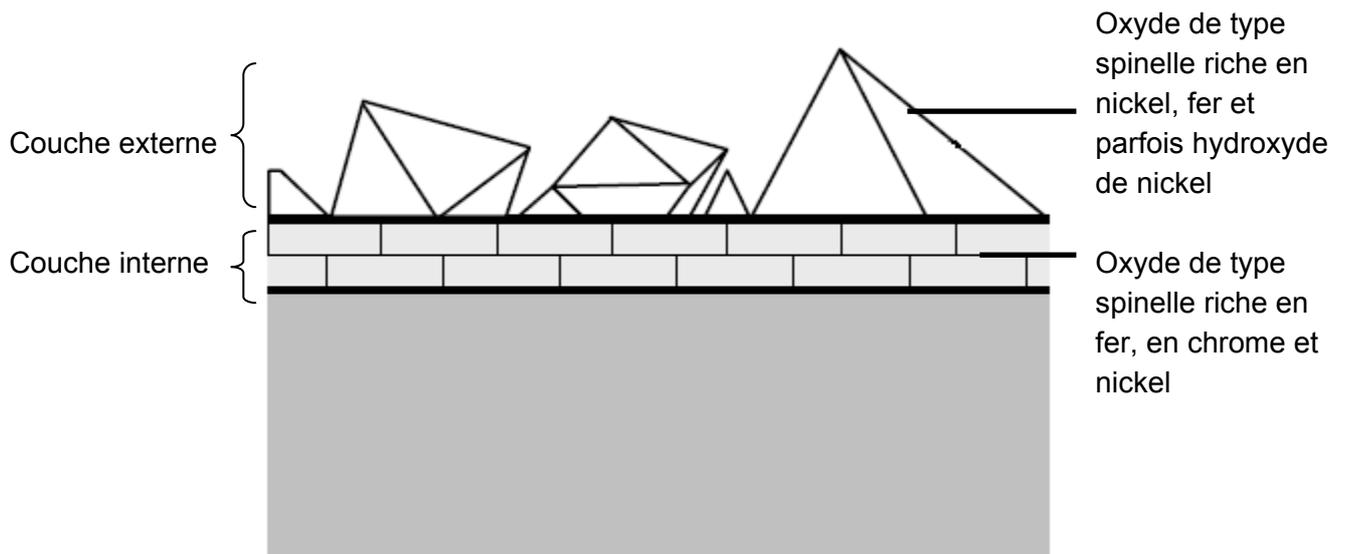


Figure 5.69 : Représentation schématique des oxydes observés en surface.

5.3.4.1.2. Pénétration intergranulaire d'oxyde

Les joints de grains présents dans les lames FIB prélevées dans la microstructure SA ont été observés en coupe transverse (figure 5.70).

Certains joints de grains apparaissent non oxydés alors que d'autres sont oxydés sur environ 2 μm de profondeur. Il est également possible de noter l'absence de zone de contraste foncé (mode HAADF), et donc d'oxyde, aux joints triples observés sur la figure 5.70a et b à respectivement 8 μm et 2 μm sous la surface.

Sur la figure 5.71 sont présentées les observations réalisées en coupe transverse de joints de grain sur un échantillon de la microstructure modèle SA exposé au milieu de type primaire de REP pendant 1407h à 325°C. Le profil EDX (b) montre l'absence d'enrichissement en oxygène dans le joint de grains indiquant que le joint de grain présenté sur la figure (a) n'est pas oxydé. Les figures (c) (d) et (e) (f) montrent les micrographies HAADF et les profils EDX correspondants pour un autre joint de grain. Ces caractérisations mettent en évidence la présence d'un oxyde riche en fer, nickel et chrome correspondant à la couche interne de l'oxyde de surface. Par ailleurs, il est possible de remarquer sur la figure (f) un enrichissement en soufre dans le joint de grain.

Un exemple de micrographie de joint de grains oxydé est présenté figure 5.72. Cette image montre en contraste foncé la présence d'une zone riche en dislocations sur 1 à 2 μm de profondeur dans l'alliage. Par ailleurs, la pénétration d'oxyde intergranulaire s'étend sur 2 μm de profondeur et 400 nm dans la zone la plus large. Elle présente une morphologie en nodules anguleux connectés. Cette géométrie est confirmée par la figure 5.73a. L'émergence de bandes de glissement sur le joint de grain semble influencer la germination et/ou la croissance de l'oxyde dans le joint de grains.

Comme le montre la figure 5.73, des profils de composition par EDX ont été réalisés en divers endroits d'une pénétration intergranulaire d'oxyde. Ceux-ci révèlent la présence d'un oxyde riche en chrome.

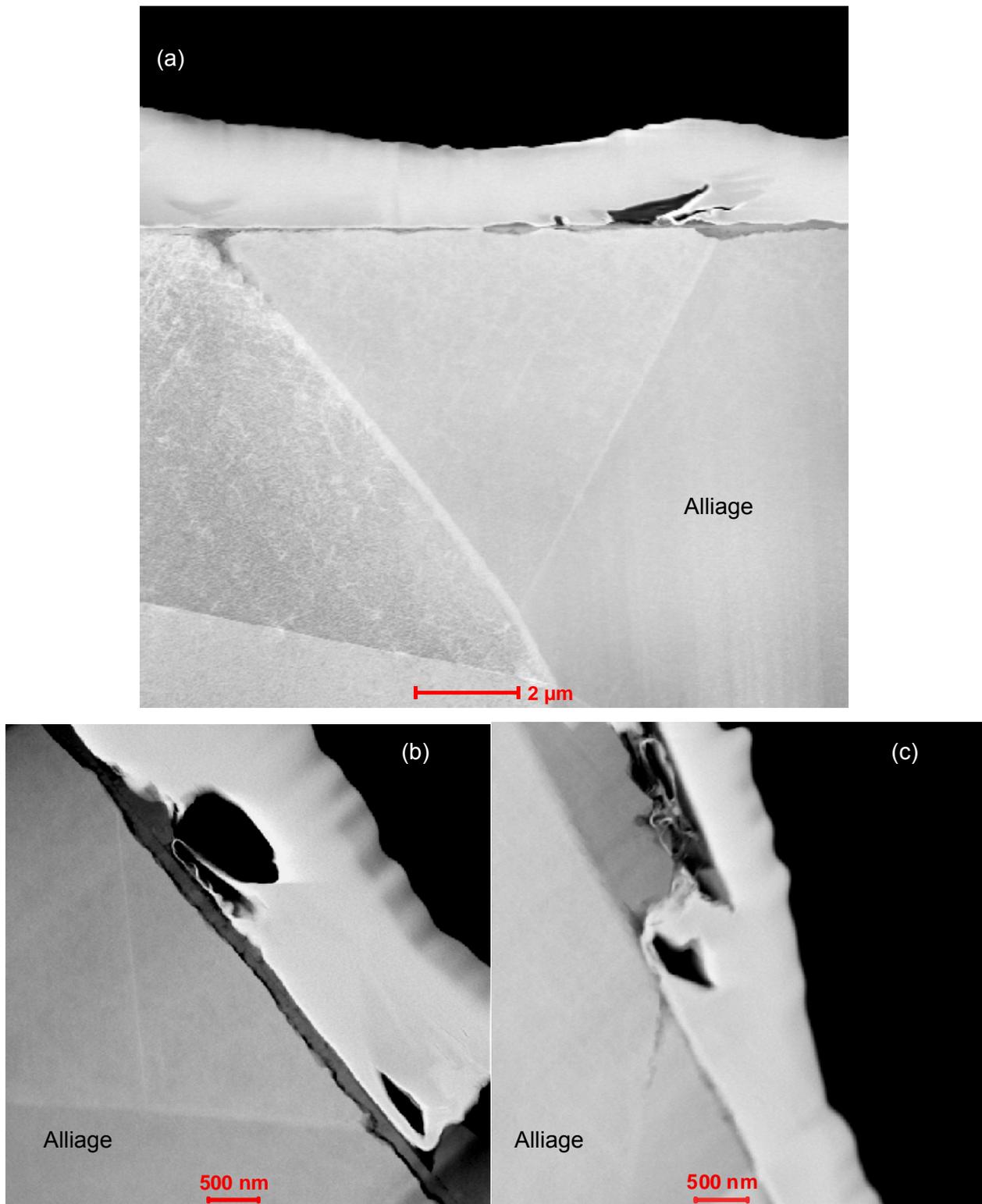
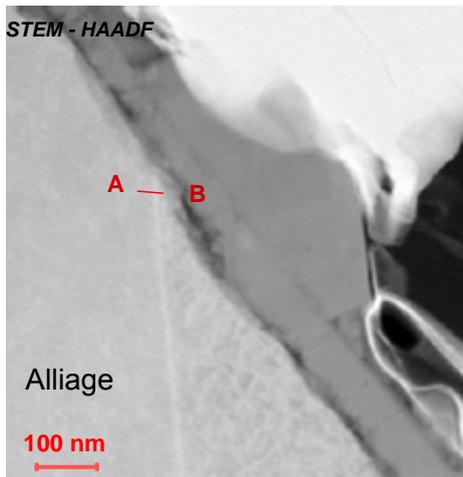
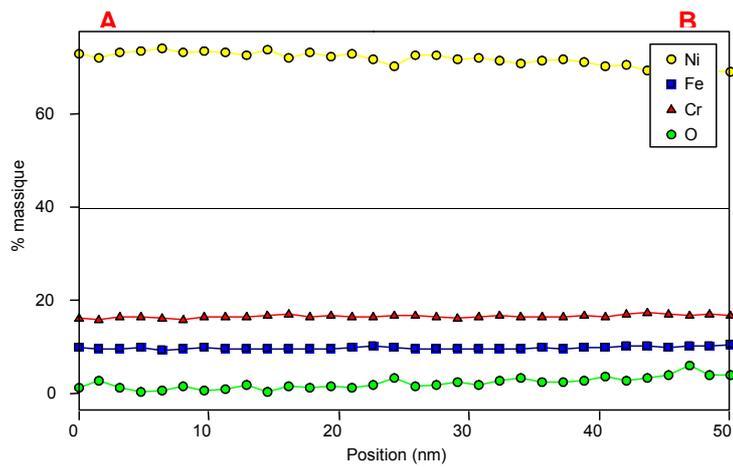


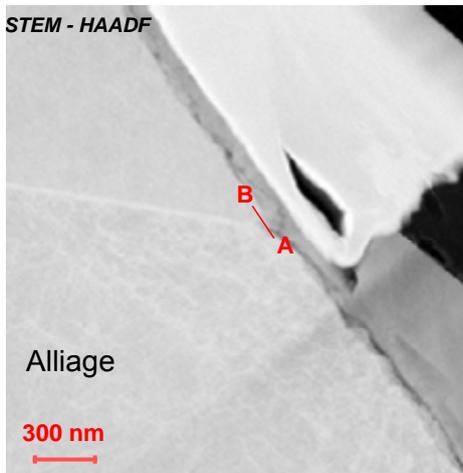
Figure 5.70 : Observations par MET (mode HAADF) de coupes transverses de joints de grains sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a), (b) et (c).



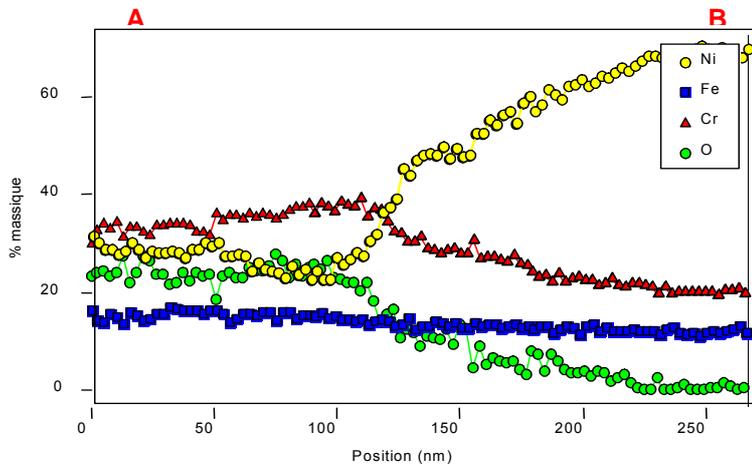
(a)



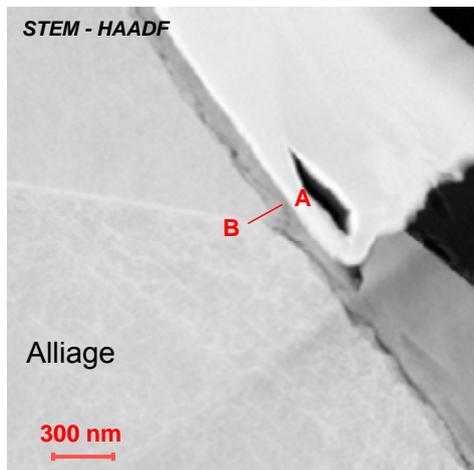
(b)



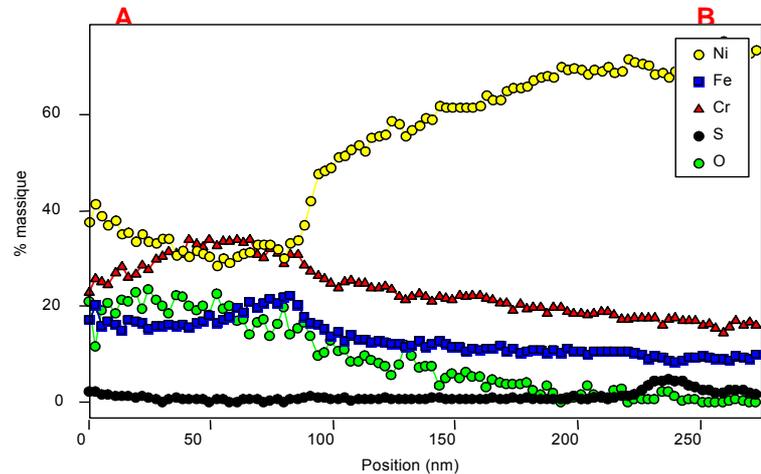
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 5.71: Observation par MET d'une coupe transverse de joints de grain sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b), (d) et (f) profil de composition par EDX associé respectivement aux images en mode STEM-HAADF (a), (c) et (e).

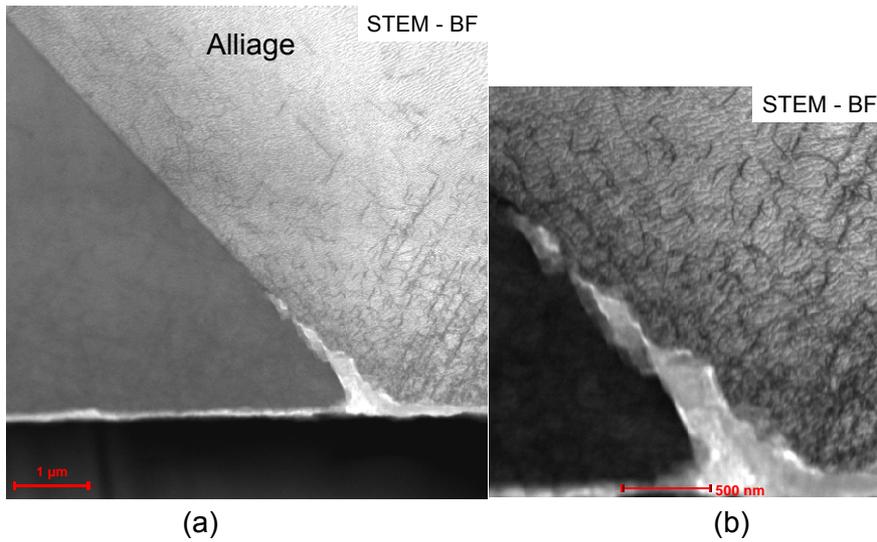


Figure 5.72: Observation par MET d'une coupe transverse d'un joint de grain sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a) imagerie en champ clair (b) grandissement du joint de grains oxydé

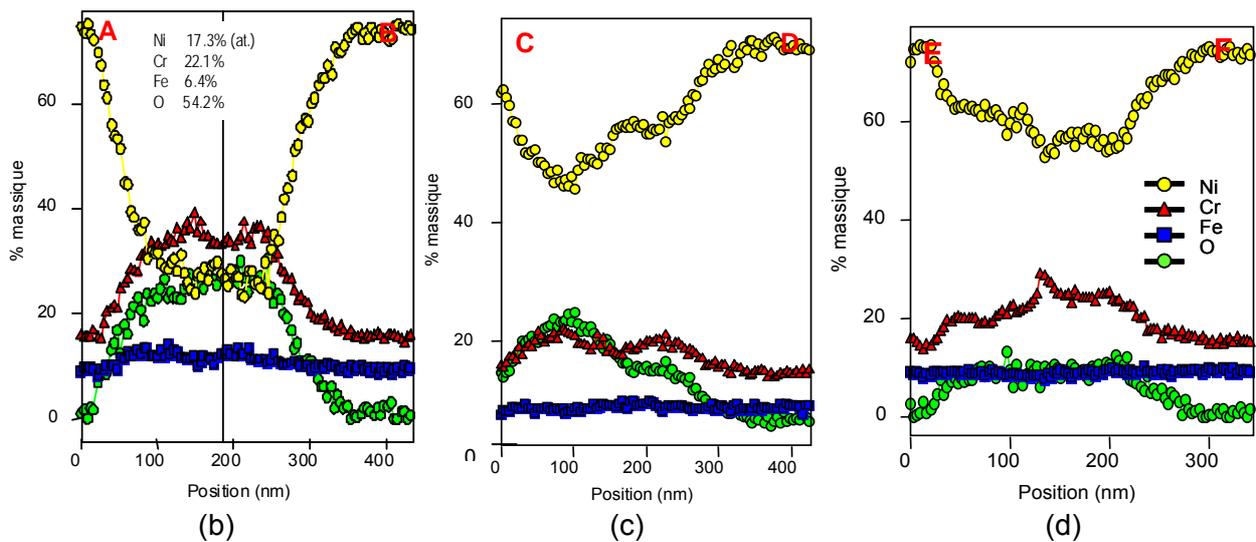
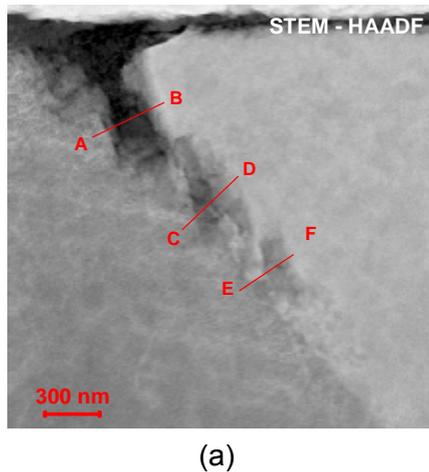


Figure 5.73 : Observation par MET d'une coupe transverse d'un joint de grain oxydé sur une plaquette de la microstructure modèle SA exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b), (c) et (d) profil de composition par EDX associé à l'image en mode STEM-HAADF (a)

5.3.4.2. Microstructure SA laminée

La figure 5.74 présente une coupe transverse de l'interface oxyde/métal pour une plaquette prélevée dans la microstructure SA. La couche d'oxyde de surface apparaît en contraste foncé. Comme pour les autres microstructures, elle se présente sous forme de cristallites et d'une couche interne sous-jacente qui apparaît de manière irrégulière en contraste plus foncé. L'échelle de la micrographie ne permet pas d'évaluer précisément d'épaisseur de cette couche d'oxyde interne. Par ailleurs, il est possible de remarquer une pénétration intergranulaire de 3 μm de profondeur de trace le long d'un joint de grains.



Figure 5.74 : Observation par MET en mode HAADF de la coupe transverse d'une plaquette de la microstructure modèle SA laminée exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C

5.3.4.2.1. Couche d'oxyde de surface

Sur la figure 5.75 sont présentées les observations réalisées en coupe transverse de la surface proche d'un joint de grain d'un échantillon de la microstructure modèle SA laminée exposé au milieu primaire de REP pendant 1407h à 325°C. L'image en mode STEM HAADF figure (a) montre en contraste gris foncé la présence de cristallites d'environ 400 nm d'épaisseur en surface. Leur géométrie est comparable à celle des cristallites observés sur les autres échantillons. Sous ces cristallites apparaît en contraste plus foncé une couche discontinue de quelques nanomètres d'épaisseur.

Le profil EDX (b) et les pointés d'analyse atomique révèlent qu'il s'agit d'une couche d'oxyde riche en chrome. L'épaisseur de cette couche est de 75 nm à l'endroit de l'analyse. Toutefois, comme le montre la micrographie en mode HAADF, celle-ci semble bien plus fine et apparaît discontinue sur les autres zones de l'échantillon.

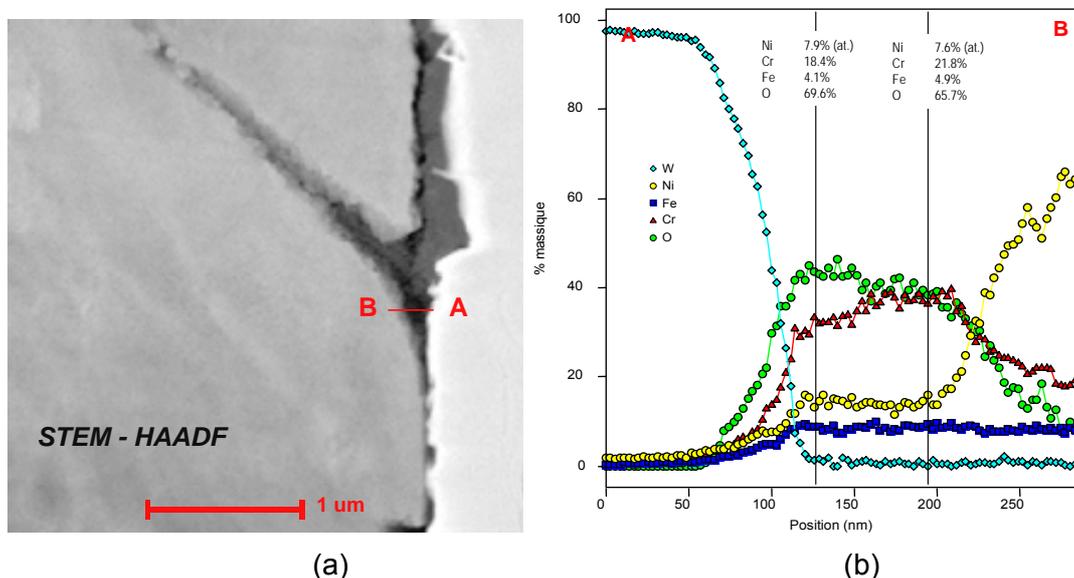


Figure 5.75 : Observation par MET d'une coupe transverse de l'interface oxyde/métal et d'un joint de grains d'une plaquette de la microstructure modèle SA laminée exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b) profil de composition par EDX associé à l'image en mode STEM-HAADF (a)

5.3.4.2.2. Pénétration intergranulaire

Un exemple de micrographie de joints de grains oxydés est présenté sur la figure 5.76. Sur cette observation, la pénétration intergranulaire mesure environ 3 μm en profondeur le long du joint de grains.

Comme le montre la figure 5.76 des profils de composition par EDX ont été réalisés à travers cette pénétration intergranulaire. Ceux-ci révèlent la présence d'un oxyde riche en chrome. Le profil EF correspondant à un profil EDX réalisé à 2,5 μm de la surface dans la pénétration d'oxyde montre également la présence d'un oxyde riche en chrome, mais il révèle aussi la présence d'une zone légèrement déchromée sur un des cotés du joint de grain. Le profil AB réalisé en avant du fond de pénétration intergranulaire montre aussi l'existence d'une zone faiblement déchromée. Ainsi le joint de grain contient un oxyde riche en chrome, qui est parfois associé à des zones déchromées d'un coté du joint de grain dans l'alliage et en avant du fond de pénétration.

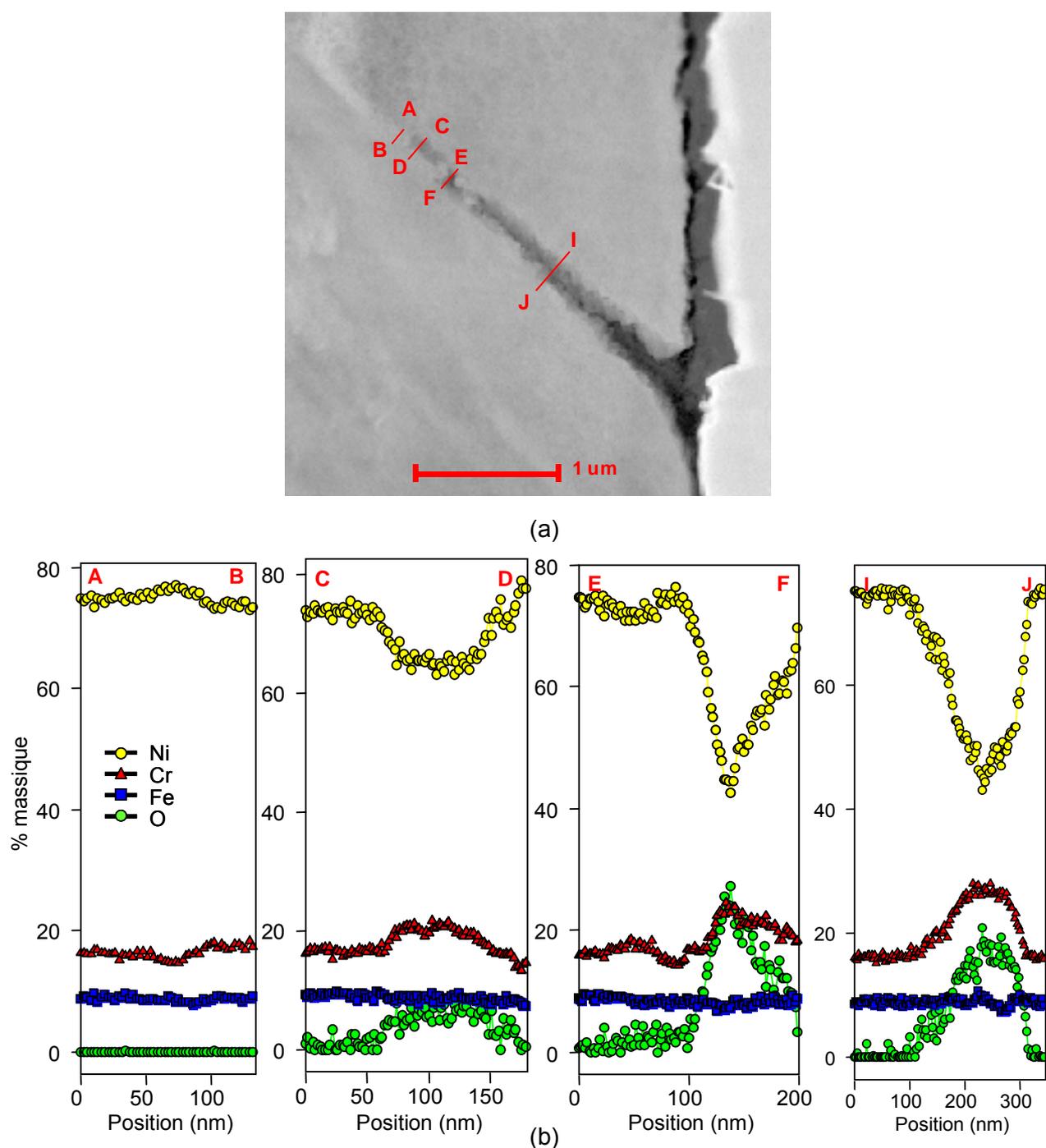


Figure 5.76 : Observation par MET d'une coupe transverse d'un joint de grain oxydé sur une plaquette de la microstructure modèle SA laminée exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b) profils de composition par EDX associés à l'image en mode STEM-HAADF (a)

5.3.4.3. Microstructure avec une forte précipitation intergranulaire

La figure 5.77 présente la lame FIB prélevée dans la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire en coupe transverse. Les précipités apparaissent en champ clair sur les joints de grain. Ils présentent une géométrie allongée dans le sens du joint de grains. L'image montre aussi la présence de précipités de plus grandes tailles et de formes géométriques dans l'alliage, probablement des nitrures ou de carbonitrures de titane.

Par ailleurs, la lame présente un fort endommagement proche de la surface. Par conséquent, peu

de zones proches de la surface ont pu être caractérisées. Cette lame illustre la difficulté de préparer les lames FIB sur ce matériau.

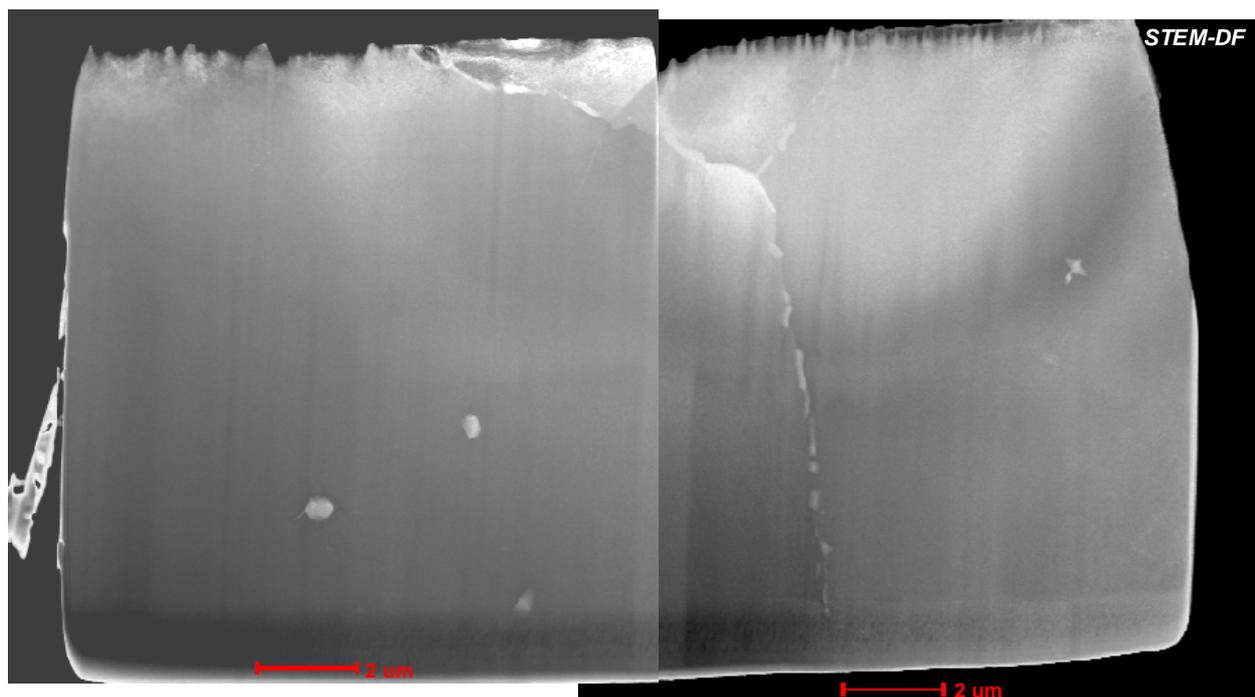


Figure 5.77 : Observation par MET en champ sombre d'une lame FIB prélevée dans une plaquette de la microstructure modèle avec une forte précipitation intergranulaire et exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C

5.3.4.3.1. Couche d'oxyde de surface

Malgré les difficultés inhérentes à la préparation des lames minces, certaines zones proches de la surface ont pu être analysées. La figure 5.78a montre un cliché MET de la surface de l'échantillon avec une forte précipitation intergranulaire. Une couche de 70-100 nm apparaît en contraste clair. Le profil associé présenté sur la figure 5.78b révèle qu'il s'agit d'une couche riche en oxygène, nickel, fer et chrome. Cette couche est probablement un oxyde mixte de type spinelle riche en chrome, fer et nickel, comme ceux déjà observés sur la microstructure SA.

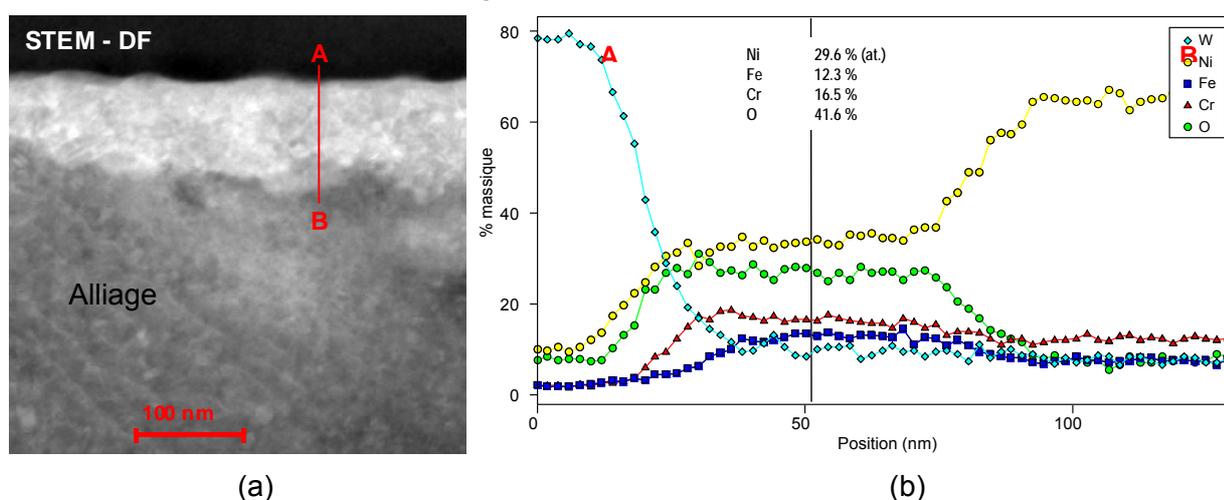


Figure 5.78 : Observation par MET d'une coupe transverse de la surface oxydée d'une plaquette de la microstructure modèle avec une forte précipitation intergranulaire exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (b) profil de composition par EDX associés à l'image en champ sombre

5.3.4.3.2. Pénétration intergranulaire d'oxyde

Les coupes transverses de trois joints de grains contenant des précipités sont présentées sur la figure 5.79. Les clichés sont présentés à la fois en champ sombre et en champ clair. Les clichés en champ clair révèlent la présence des joints de grains et les défauts des grains, tandis que les clichés en champ sombre permettent de mettre en évidence la présence des précipités intergranulaires qui ne sont pas visible sur les clichés en champ clair.

Comme pour les lames précédentes, une forte quantité de dislocations est visible sur 2 μm de profondeur. La géométrie des carbures présents sur l'image d est semblable à celle des précipités observés sur la lame présentée en début de paragraphe (figure 5.77). Au contraire, les clichés b et f de la figure 5.79 montrent des précipités allongés et larges (1000 nm x 300 nm pour le cliché b et 500 nm x 200 nm pour le cliché f). Une orientation non perpendiculaire de la lame FIB par rapport au plan du joint de grains contenant les carbures peut expliquer cette différence d'observation de taille et de morphologie. Les précipités sont donc très allongés et fin lorsqu'ils sont sectionnés perpendiculairement. Et lorsqu'ils sont sectionnés dans une orientation proche du plan du joint, ils apparaissent plus larges. Pour conclure, les précipités ont une épaisseur d'environ 100 nm et s'étalent largement de parfois plusieurs microns dans le plan du joint de grains.

La figure 5.80b montre un profil EDX réalisé au travers d'un précipité (figure 5.80a). Celui-ci montre qu'il s'agit d'un précipité riche en chrome. L'absence d'oxygène sur le profil indique que l'oxyde n'est pas parvenu à pénétrer à 300 nm de profondeur. Il est intéressant de remarquer l'absence de zone déchromée autour de ce carbure montrant que la durée du traitement thermique de précipitation de 16h à 700°C est suffisante pour ré-homogénéiser la teneur en chrome lors de la formation du précipité. Le pointé d'analyse réalisé sur un carbure figure 5.80c indique une composition atomique proche d'un carbure de chrome de type Cr_7C_3 . Le diffractogramme (d) confirme la structure orthorhombique de type Cr_7C_3 .

Les pénétrations intergranulaires sont visibles sur les trois joints de grains présentés figure 5.79. Elles apparaissent en contraste clair sur les clichés en champ clair et sur ceux en champ sombre. Les pénétrations sont peu profondes (500 nm maximum).

La figure 5.81 permet de connaître la composition chimique des oxydes formés dans une pénétration intergranulaire. Le profil AB (figure 5.81b) montre l'existence de deux couches. La couche proche de la surface de 25 nm d'épaisseur est riche en oxygène, chrome et nickel. La seconde couche sous-jacente mesure 100 nm d'épaisseur. Elle est riche en oxygène et en chrome. Les deux autres profils réalisés à environ 200 nm de la surface indiquent également des zones riches en oxygène et en chrome. Ainsi un oxyde mixte riche en chrome et en nickel est présent à la surface. Plus profondément dans la pénétration d'oxyde, un oxyde riche en chrome a été mis en évidence.

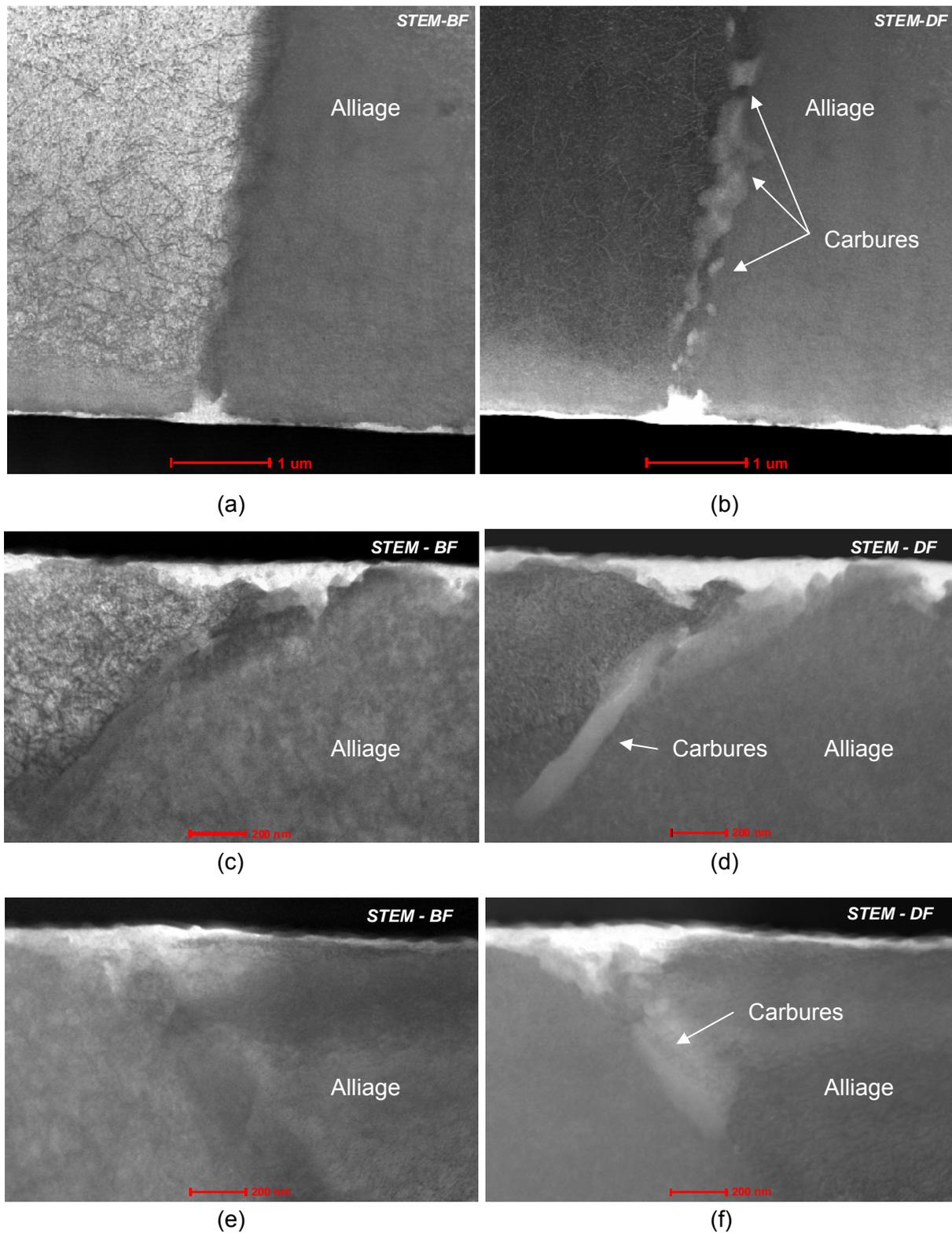


Figure 5.79 : Observations par MET de coupes transverses de joints de grains sur une plaquette de la microstructure modèle avec une forte précipitation intergranulaire exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a), (c) et (e) images en champ clair et respectivement (b), (c) et (d) images en champ sombre

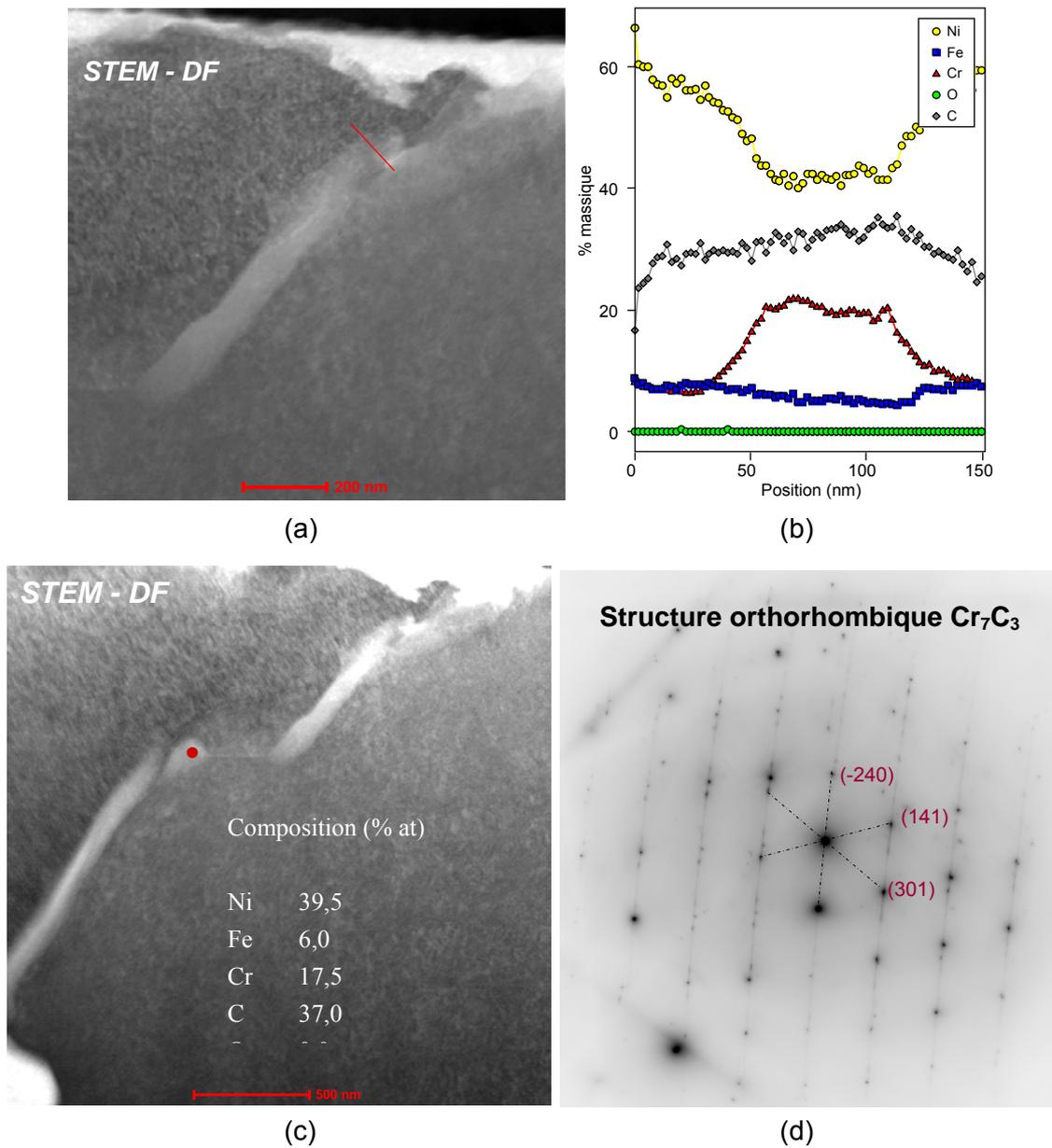


Figure 5.80 : Observation par MET de coupes transverses de joints de grains sur une plaquette de la microstructure modèle avec une forte précipitation intergranulaire exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a) et (c) images en champ sombre et (b) profil EDX au travers d'un précipité (a), (d) diffractogramme associé à un carbure intergranulaire.

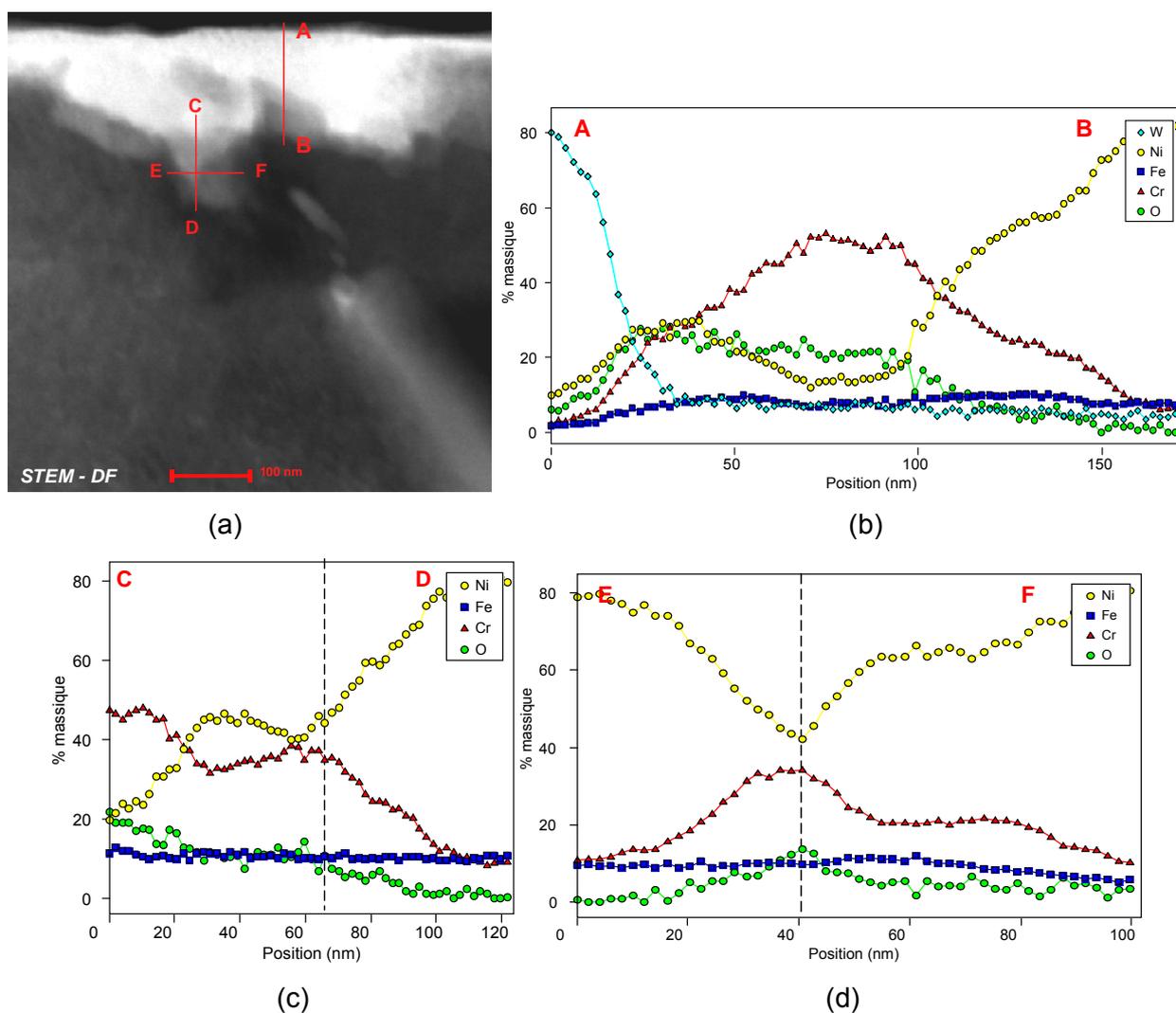


Figure 5.81 : Observation par MET de coupes transverses d'un joint de grains oxydé sur une plaquette de la microstructure modèle avec une forte précipitation intergranulaire exposée 1407 h en milieu primaire de REP à 325°C, (a) images en champ sombre ; (b) (c) et (d) profil de composition par EDX

5.3.4.4. Bilan des caractérisations MET

L'étude par MET des échantillons prélevés dans les plaquettes aux microstructures contrôlées a permis de caractériser localement les oxydes formés en 1407 h en milieu primaire de REP en surface et dans les joints de grains.

Ceci a été possible grâce au couplage de l'imagerie HAADF, de profils EDX et parfois de l'imagerie en haute résolution associé aux diffractogrammes des transformées de Fourier.

Ainsi, il a été possible de montrer qu'à la surface de l'éprouvette de la microstructure SA, la couche d'oxyde est constituée de deux zones. La couche d'oxyde externe est formée de cristallites riches en fer et en nickel, avec la structure cristallographique d'un spinelle du type NiFe_2O_4 . La couche d'oxyde sous-jacente est polycristalline. Elle est plus fine, et a une composition variable dans son épaisseur. Elle contient des quantités variables en chrome, en fer et en nickel. Il s'agit probablement d'un spinelle de type $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$, comme cela a déjà été mis en évidence sur des alliages de nickel par Marchetti [MAR07]. La présence d'hydroxydes de nickel a déjà été observée à la surface d'alliage de nickel par plusieurs auteurs [CAR02, MAC04, MAR07] et est confirmée dans cette étude.

Pour la microstructure SA laminée la couche d'oxyde de surface est également multicouche. Mais la couche interne est plus riche en chrome.

La microstructure avec une forte précipitation intergranulaire présente une couche d'oxyde mixte probablement de la même nature que la couche d'oxyde interne de la microstructure SA, de type $Ni_{(1-x)}Fe_{(x+y)}Cr_{(2-y)}O_4$.

En ce qui concerne les joints de grains, tous les oxydes observés sont des oxydes de chrome.

La microstructure SA présente des oxydes sous forme de nodules anguleux connectés. La formation de ces oxydes semble corrélée aux bandes de glissement émergentes sur le joint de grains. Ce type d'observation a déjà été constatée par Lozano-perez[LOZ03].

Dans un joint de grain oxydé de la microstructure SA laminée, il a été mis en évidence une zone déchromée en avant du fond de pénétration d'oxyde mais également localement dans un des grains adjacents au joint. La présence de courts circuits de diffusion du chrome par les dislocations générées dans la matrice par le laminage pourrait expliquer cette observation.

Les précipités présents dans les joints de grain de la microstructure traitée 16h à 700°C ont été identifiés comme étant des carbures de chrome de type Cr_7C_3 . Par ailleurs, les pénétrations d'oxyde intergranulaire sont moins profondes que pour les autres microstructures. Ceci est cohérent avec le fait que les carbures de chrome Cr_7C_3 pourrait ralentir la progression de l'oxydation comme cela a été proposé par Payne et Mc Intyre [PAY87].

Ainsi le laminage semble favoriser la formation d'un oxyde de surface plus riche en chrome. Le laminage semble également favoriser la formation de zones déchromées aux abords des joints de grains oxydés. Ceci est en bon accord avec les résultats de Marchetti [MAR07] qui montrent qu'une formation plus intense d'oxyde de chrome est associée à une zone déchromée lorsque l'alliage est riche en défauts.

La précipitation intergranulaire, quant à elle, ne semble pas influencer la nature et la morphologie de la couche d'oxyde de surface. Par contre, elle limiterait la pénétration d'oxyde intergranulaire.

5.4. Synthèse et discussion des résultats des essais réalisés sur les plaquettes aux microstructures « modèles »

Les résultats des caractérisations par microscopie électronique (MEB et MET), des cartographies Nano-SIMS, et des dosages d'hydrogène permettent de discuter l'influence du laminage et de la précipitation intergranulaire sur la teneur en hydrogène de l'alliage, la nature et la morphologie des oxydes de surface et de ceux situés aux joints de grains.

5.4.1. Dosage d'hydrogène

Les résultats des dosages d'hydrogène montrent que la microstructure exempte de carbure de chrome et laminée contient le plus d'hydrogène suivie par la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire. Ceci suggère un effet prédominant du laminage sur la teneur en hydrogène. En effet, le laminage multiplie la formation de défauts qui peuvent constituer des pièges à hydrogène [CHE03]. Le fait que la microstructure ayant une forte précipitation intergranulaire possède une teneur significative en hydrogène montre que les carbures intergranulaires peuvent constituer également des pièges. Toutefois, l'effet est moins marqué que pour la microstructure laminée. Par ailleurs, les caractérisations MEB montrent des pénétrations intergranulaires plus profondes pour la microstructure exempte de carbures et celle laminée que pour la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire. Ceci suggère un rôle de l'hydrogène moins probable avec les précipités. Pour conclure, l'action de l'hydrogène est possible en interaction avec les défauts générés par le laminage. Il pourrait s'agir d'interactions avec les défauts mobiles ou non et contribuer à l'endommagement du matériau comme le suggère certains modèles proposés dans la littérature [BAS51 ; LYN88; BIR94 ; MAG99].

5.4.2. Oxydes de surface

Les caractérisations par MEB et MEB-FEG ont permis d'étudier la morphologie de la couche d'oxyde de surface. Ces résultats montrent un lien entre l'orientation cristallographique des grains et la quantité et la taille des cristallites formées par redéposition à la surface, confirmant les observations déjà faites par d'autres auteurs [MAR07 ; SOU99 ; CAR02]. La formation des cristallites est associée à un processus de précipitation des cations de fer et nickel venant du milieu. La taille et la répartition des cristallites ne diffèrent pas d'une microstructure à l'autre exceptée pour la microstructure SA laminée. En effet, tandis que la microstructure SA et la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire présentent des cristallites avec une forme géométrique régulière, la microstructure SA laminée montre une couche externe parfois très perturbée et compacte. Le laminage multiplie le taux de défauts dans l'alliage. La surface des grains déformée présenterait alors une plus forte quantité de sites de germination répartis de façon irrégulière à la surface des grains. La formation des cristallites sur ces sites serait dans ce cas également perturbée et pourrait expliquer ces observations.

Les cartographies EDX montrent que les cristallites en surface sont des oxydes riches en fer.

Les analyses MET en coupe transverse montrent que la couche d'oxyde de surface a une structure duplex. La zone externe est constituée de cristallites de quelques microns composés de ferrite de nickel NiFe_2O_4 . Sous ces cristallites, la couche interne d'environ 200 nm d'épaisseur est composée probablement de cristaux de quelques dizaines de nanomètres ayant la structure d'un spinelle et la composition d'un oxyde du type $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$. Pour la microstructure SA et celle avec une forte précipitation intergranulaire, il n'a pas été remarqué de différence particulière quant à la nature des oxydes de surface. Par contre, la couche interne de la microstructure SA laminée semble plus riche en chrome. L'érouissage favoriserait donc la formation d'oxydes riches en chrome.

5.4.3. Pénétrations d'oxyde intergranulaire

Les caractérisations par MEB et MEB-FEG ont permis d'étudier la morphologie des pénétrations d'oxydes formées dans les joints de grains. Il apparaît que les pénétrations d'oxydes intergranulaires de la microstructure SA sont relativement fines et profondes (2 µm environ) et celles de la microstructure SA laminée sont plus perturbées. Celles de la microstructure avec une forte pénétration intergranulaire sont larges et peu profondes (500 nm maximum).

Les cartographies EDX montrent que les oxydes formés dans les pénétrations intergranulaires d'oxyde sont riches en chrome pour toutes les microstructures testées.

Les analyses MET en coupe transverse des pénétrations d'oxydes confirment ces premières observations. Il a été remarqué sur la microstructure SA une morphologie de pénétration d'oxyde intergranulaire en forme de « marches d'escalier » ayant probablement un lien avec les bandes de glissement émergentes au joint de grains. Ceci suggère une interaction entre l'oxydation et les défauts tels que les dislocations comme cela a été déjà proposé par Lozano-Perez [LOZ03]. Pour toutes les microstructures, les profils EDX montrent que l'oxyde formé dans les pénétrations intergranulaires est très riche en chrome. Il apparaît pour la microstructure SA laminée une zone déchromée en avant du fond de fissure ainsi que sur un des cotés du joint de grains. La présence de cette zone déchromée confirme les observations de Marchetti [MAR07] sur des alliages de nickel riches en défauts. Par ailleurs, les pénétrations d'oxyde intergranulaires dans la microstructure ayant une forte précipitation intergranulaire sont très peu profondes. Ce résultat confirme les observations MEB réalisées dans le cadre de cette étude.

Ainsi, il ressort de ces résultats que l'érouissage favorise :

- la croissance et la germination de cristallites de ferrite de nickel,
- la présence de chrome dans la zone interne de l'oxyde de surface
- et dans certains cas, l'apparition d'une zone déchromée à l'aplomb des pénétrations d'oxyde intergranulaire.

La comparaison des microstructures avec et sans carbures de chrome intergranulaires a permis de montrer que les carbures Cr₇C₃ semblent ralentir la propagation en profondeur de l'oxyde intergranulaire.

5.4.4. Transport de l'oxygène et de l'hydrogène

Les cartographies Nano-SIMS montrent l'absence de deutérium et d'oxygène 18 dans le matériau. Par contre il a été observé une forte quantité de ces isotopes dans les oxydes. La présence simultanée des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans les pénétrations intergranulaires suggère un transport associé de ces deux éléments à l'intérieur de l'oxyde formé dans le joint de grains. Les cartographies des rapports isotopiques ont permis de mettre en évidence un enrichissement en oxygène 18 à la surface des cristallites et au fond de la pénétration intergranulaire d'oxyde. Ceci montre que la croissance de l'oxyde pendant les 67h d'exposition au milieu primaire avec les marqueurs est localisée principalement à la surface des cristallites et en fond de fissure. Ceci montre également que l'oxygène 18 diffuse très rapidement probablement par des courts-circuits de diffusion dans l'oxyde formé dans le joint de grains de l'alliage jusqu'en pointe de pénétration. Ainsi, pour la microstructure SA, l'oxygène 18 a parcouru environ 2 µm en 67h. D'après les lois de Fick le front de diffusion avance selon une loi proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$d \approx \sqrt{Dxt}$$

d = distance de pénétration

D = coefficient de diffusion

t = temps d'exposition

D'après la relation précédente, le coefficient de diffusion de l'oxygène 18 serait d'au moins $1,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour parvenir à $2 \mu\text{m}$ de profondeur en 67 h.

La morphologie des oxydes formés aux joints de grains cartographiés de la microstructure SA laminée montre un aspect en nodules connectés similaire aux observations MET de la microstructure SA. Ceci peut être associé à des interactions avec des bandes de glissement. Finalement, les cartographies des rapports isotopiques réalisées sur la microstructure avec une forte précipitation intergranulaire montrent que la pénétration est moins profonde que pour les autres microstructures et que la croissance de l'oxyde pendant les 67h se produit autour des carbures de chrome intergranulaires. Ceci montre que les carbures de chrome ne bloquent pas la formation de l'oxyde mais freinent sa progression en profondeur dans le joint de grains. En faisant l'hypothèse que le carbure de chrome s'oxyde préférentiellement à l'alliage, il joue probablement le rôle d'un réservoir de chrome que l'oxygène met du temps à consommer.

Discussion

6. DISCUSSION

Les caractérisations MEB, MEB-FEG et MET ont permis la caractérisation de la nature, la géométrie et la répartition des oxydes en fond de fissure pour les éprouvettes de type « U-bend » et en surface ou dans les joints de grains oxydés pour les éprouvettes sous forme de plaquettes.

Ces résultats peuvent être confrontés à des diagrammes de stabilité thermodynamique afin de mieux comprendre les processus d'oxydation.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux domaines de stabilité thermodynamique des oxydes rencontrés.

La discussion finale fait l'objet de la seconde partie

6.1. Domaines de stabilité thermodynamique des oxydes

Les diagrammes de stabilité thermodynamique sont souvent représentés en fonction de la température et pour les oxydes se formant en milieu primaire en fonction de la teneur en hydrogène dissous [CAR02]. En toute rigueur, et compte tenu du fait qu'il n'est pas fait état de la valeur de l'activité de l'eau au contact de l'alliage, il est proposé de reconstruire des diagrammes en représentant la valeur du rapport d'activité de l'eau et de l'hydrogène dissous en fonction de la température. Le milieu primaire étant maintenu sous une pression élevée, le potentiel chimique de l'hydrogène dissous, du dioxyde de carbone et celui de l'eau doivent tenir compte de la pression et de la température.

6.1.1. Hypothèses

Les applications numériques ont été réalisées en tenant compte des hypothèses suivantes :

Il a été choisi pour l'activité des principaux composants de l'Alliage 600 les rapports atomiques : $a_{Ni}=0,74$; $a_{Cr}=0,17$; $a_{Fe}=0,09$;

Bien qu'il ait été montré par ailleurs que l'activité des composants d'un alliage n'est pas tout à fait égale aux rapports atomiques, la construction des diagrammes montre qu'une variation de cette activité n'a qu'une influence minime sur leur allure [MAR07].

Les oxydes et les carbures de chrome sont considérés comme purs dans leur phase et leur activité est prise égale à l'unité. Les potentiels chimiques standards de ces solides sont calculés à partir des données publiées par Knacke [KNA91].

Le potentiel chimique standard de l'eau liquide est calculé en fonction de la température et de la pression, à partir des données proposées par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) [WAG00]. Pour chaque température, la pression considérée est celle de l'équilibre liquide-vapeur.

Les potentiels chimiques standards de l'hydrogène et du dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse sont calculés en fonction de la température et de la pression, à partir du modèle HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers) révisé [TAN88, SHO88, SHO89]. L'activité de l'hydrogène et du dioxyde de carbone dissous, en tant que soluté, sont prises égales à leur concentration en solution lorsque qu'une valeur de celle-ci est nécessaire dans les calculs effectués. Cette concentration est calculée à partir de la pression partielle en équilibre avec la phase aqueuse et de l'expression, recommandée par l'IAPWS, de l'évolution de la constante de Henry de ce gaz avec la température et la pression [FER03]. La valeur de 30 ppm volumique ($1,1 \times 10^{-4}$ mol/L dissous (loi de Henry [FER03])) a été prise à la température ambiante pour la teneur en dioxyde de carbone de départ. Cette valeur correspond à la teneur en dioxyde de carbone présente dans le gaz utilisé pour réaliser

le chargement en hydrogène de l'autoclave avant essai.

6.1.2. Calculs

Ainsi une base de données de près de 10000 valeurs a été développée et a permis la construction des diagrammes suivants. Les calculs ont été réalisés pour les réactions de formation des oxydes stœchiométriques à partir de l'Alliage 600 et des carbures pour une gamme de température allant de 200°C à 360°C.

Un oxyde $A_aB_bO_c$ se forme en milieu aqueux à haute température à partir d'un alliage binaire A-B selon la réaction :



avec l'enthalpie libre correspondante :

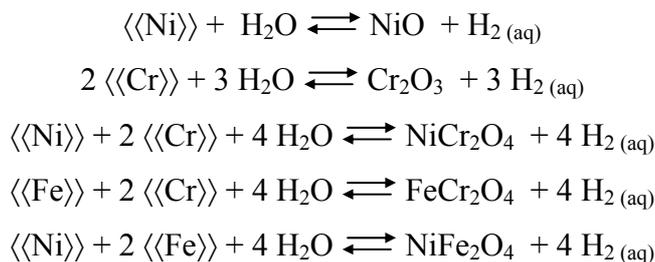
$$\Delta G(T,P) = \Delta G^0(T,P) + RT \times \ln \frac{a_{H_2(aq)}^c}{a_{\langle\langle A \rangle\rangle}^a \times a_{\langle\langle B \rangle\rangle}^b \times a_{H_2O}^c}$$

La pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température considérée fixe la pression totale. Obtenu à partir de l'équation précédente, le pouvoir oxydant d'équilibre de formation de l'oxyde en fonction de la température a pour expression :

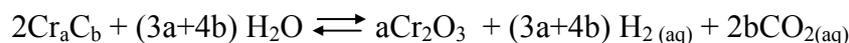
$$\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2(aq)}} = \left(a_{\langle\langle A \rangle\rangle}^a \times a_{\langle\langle B \rangle\rangle}^b \times e^{-\frac{\Delta G^0(T,P)}{RT}} \right)^{-\frac{1}{c}}$$

Les diagrammes de stabilité des différents oxydes susceptibles de se former en milieu aqueux hydrogéné (aux températures du milieu primaire) ont été établis pour l'Alliage 600 à partir de cette démarche et des hypothèses établies au paragraphe 6.1 de ce chapitre.

Les réactions de formation des oxydes suivants ont été prises en compte pour l'Alliage 600 :



Dans le cas de la formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir des carbures de chrome Cr_aC_b :



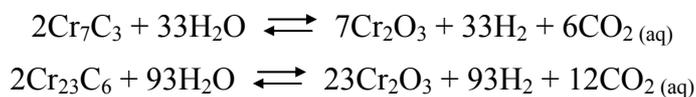
l'enthalpie libre a pour expression :

$$\Delta G(T,P) = \Delta G^0(T,P) + RT \times \ln \frac{a_{H_2(aq)}^{(3a+4b)} \times a_{CO_2(aq)}^{2b}}{a_{H_2O}^{(3a+4b)}}$$

La pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température considérée fixe la pression totale. Obtenu à partir de l'équation précédente, le pouvoir oxydant d'équilibre de formation de l'oxyde en fonction de la température a pour expression :

$$\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2^{(aq)}}} = \left(a_{CO_2}^{-2b} \times e^{\frac{\Delta G^0(T,P)}{RT}} \right)^{\frac{1}{(3a+4b)}}$$

Les réactions de formation des oxydes à partir des carbures ont été prises en compte :



Le pouvoir oxydant ($a_{H_2O}/a_{H_2(aq)}$) d'équilibre de chacune des réactions présentées précédemment est représenté en fonction de la température sur la figure 6.1. Le pouvoir oxydant du milieu primaire est matérialisé par 2 courbes grises, une limite basse pour la concentration de 35 ml/kg (TPN) d'hydrogène dissous et une limite haute pour la concentration de 25 ml/kg (TPN) d'hydrogène dissous de 280 à 340°C.

Le diagramme montre la présence de 8 domaines de stabilité des oxydes :

Domaine 1 : NiO, NiFe₂O₄, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ et Cr₂O₃ à partir de l'alliage et des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃

Domaine 2 : NiFe₂O₄, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ et Cr₂O₃ à partir de l'alliage et des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃

Domaine 3 : NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ et Cr₂O₃ à partir de l'alliage et des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃

Domaine 4 : FeCr₂O₄ et Cr₂O₃ à partir de l'alliage et des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃

Domaine 5 : Cr₂O₃ à partir de l'alliage et des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃

Domaine 6 : Cr₂O₃ à partir des carbures Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃, alliage stable

Domaine 7 : Cr₂O₃ à partir du Cr₂₃C₆, alliage stable

Domaine 8 : alliage et carbures stables

Il est possible de remarquer que le pouvoir oxydant du milieu primaire est situé dans le domaine de stabilité de presque tous les oxydes. Le pouvoir oxydant d'équilibre de la réaction de formation de l'oxyde NiO se situe dans la gamme du pouvoir oxydant du milieu primaire en conditions nominales. Ceci indique que selon la température et la concentration en hydrogène dissous l'oxyde peut exister ou non. En effet, lorsque la température augmente le pouvoir oxydant d'équilibre de formation du NiO à partir de l'alliage diminue, ainsi le pouvoir oxydant du milieu primaire pénètre dans le domaine de stabilité du NiO et de tous les autres oxydes considérés (domaine 1 sur la figure 6.1). Il est donc aisé de passer d'un domaine de stabilité à l'autre par simple variation de température. Par ailleurs une augmentation de la teneur en hydrogène diminue la valeur du pouvoir oxydant du milieu et ainsi a tendance à empêcher la formation du NiO (domaine 2 figure 6.1).

En excluant toutes considérations cinétiques, l'existence de certains oxydes implique une très forte activité en hydrogène. En effet, pour la formation de Cr₂O₃ le rapport a_{H_2O}/a_{H_2} vaut 10^{-9} à 325°C.

Ces résultats montrent aussi que les carbures de type Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃ s'oxydent sous la forme de Cr₂O₃ plus facilement que l'alliage. En effet, le pouvoir oxydant d'équilibre de réaction d'oxydation des carbures (courbes violette et marron) est largement inférieur à celui de la réaction d'oxydation de l'alliage en oxyde de chrome Cr₂O₃ (courbe rouge). Par ailleurs, les calculs thermodynamiques montrent que Cr₂₃C₆ s'oxyde préférentiellement à Cr₇C₃.

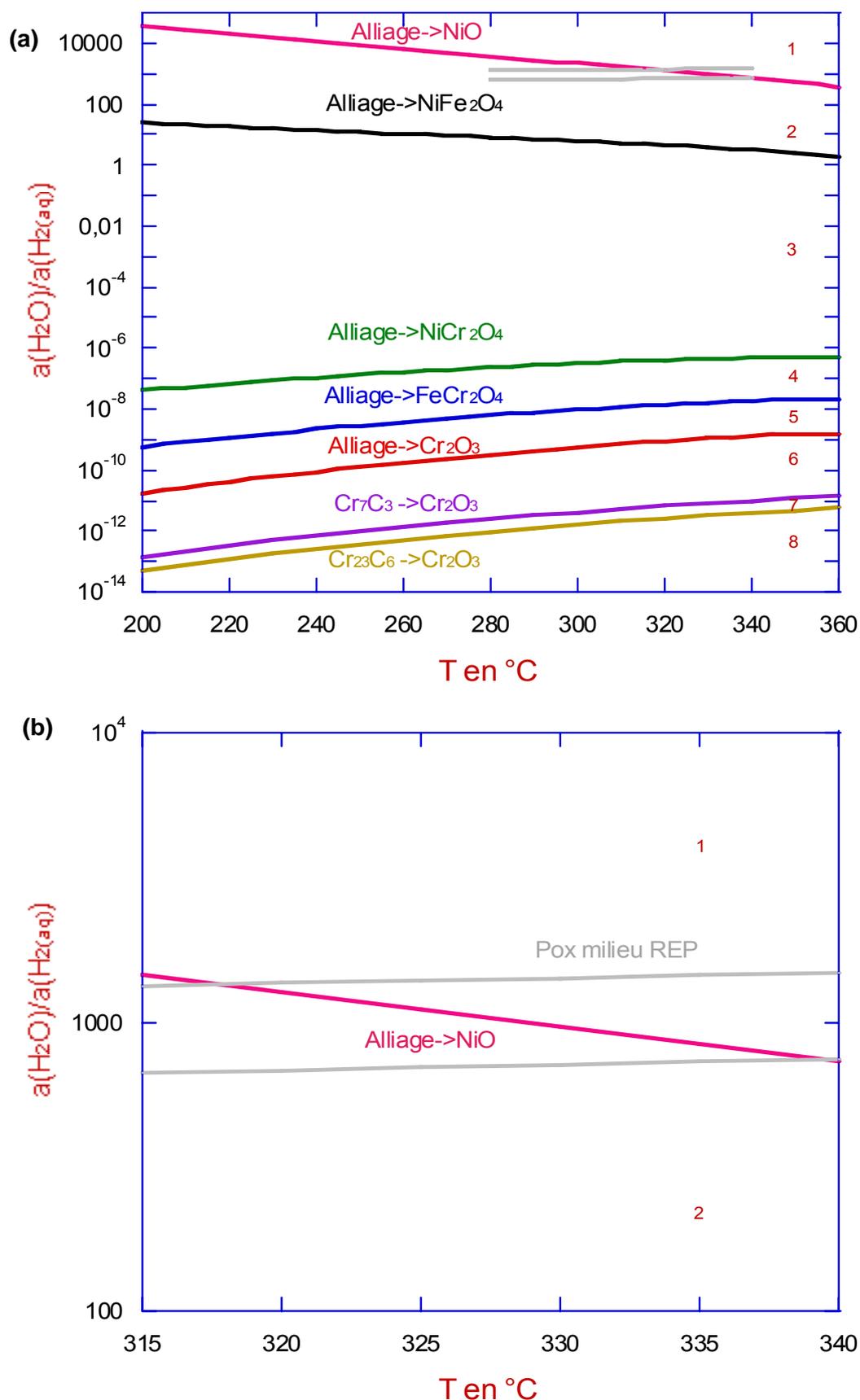


Figure 6.1 : (a) Diagramme de stabilité des oxydes à partir de l'Alliage 600 et des carbures susceptibles de se former lors de l'exposition de l'Alliage 600 en milieu de type primaire, en fonction de la température. En gris : pouvoir oxydant du milieu primaire en conditions nominales. Teneur en CO₂ à température ambiante : 30 ppm volumique ($1,1 \times 10^{-4}$ mol/L dissous (loi de Henry [FER03])). (b) zoom dans les conditions du milieu primaire.

Le seul paramètre variable influençant les résultats des calculs du pouvoir oxydant d'équilibre des réactions d'oxydation des carbures de chrome est la détermination de l'activité du CO_2 dissous. Dans le cas présent, il a été calculé à partir de la concentration en CO_2 contenu dans le gaz destiné au chargement en hydrogène à température ambiante. Afin de confirmer les résultats précédents, il est proposé une étude de l'influence de la concentration en CO_2 dissous sur le pouvoir oxydant d'équilibre des réactions de formation du Cr_2O_3 à partir de l'alliage et des carbures à une température donnée.

Le diagramme de la figure 6.2 montre l'évolution du pouvoir oxydant d'équilibre des réactions de formation des oxydes à partir des carbures et de l'alliage en fonction de la concentration en CO_2 dissous à 325°C .

Ce diagramme montre que la réaction de formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir de l'alliage devient favorable par rapport à la formation de ce même oxyde à partir d'un carbure Cr_7C_3 pour une concentration en CO_2 dissous avoisinant 10^8 mol/L, ce qui correspond à une pression partielle de $7,29 \times 10^9$ bars. De même, la réaction de formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir de l'alliage devient favorable par rapport à la formation de ce même oxyde à partir d'un carbure Cr_{23}C_6 pour une concentration en CO_2 dissous avoisinant 10^{16} mol/L, ce qui correspond à une pression partielle de $7,29 \times 10^{17}$ bars.

Compte tenu de ces valeurs très élevées, et de la faible quantité de CO_2 dissous dans le milieu primaire, la réaction de formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir des carbures de chrome est toujours plus favorable que la réaction de formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir de l'alliage.

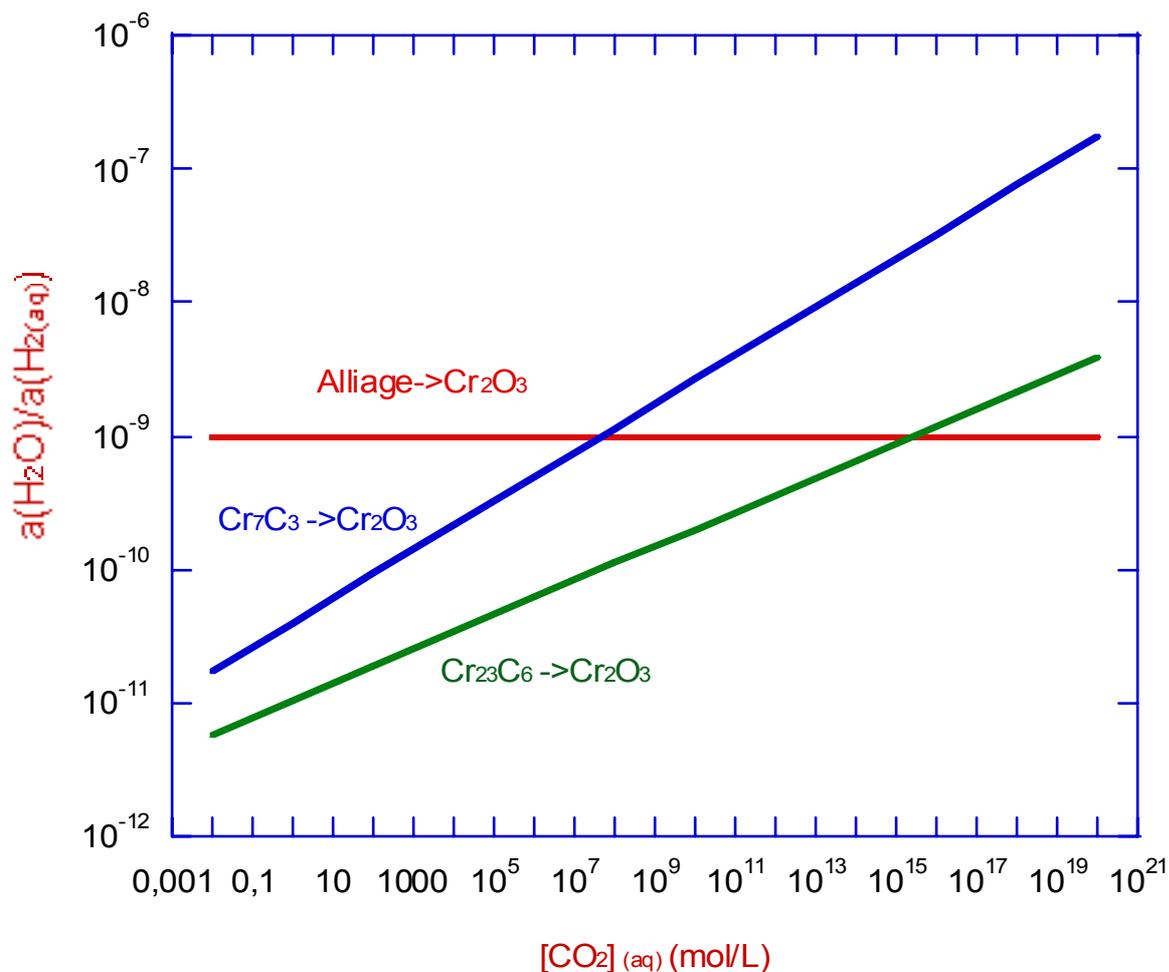
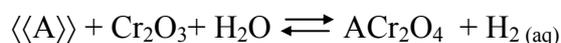


Figure 6.2 : Évolution du pouvoir oxydant d'équilibre des réactions de formation des oxydes à partir des carbures et de l'alliage en fonction de la concentration en CO_2 dissous à 325°C .

Les caractérisations MET des fissures principales ont montré que de l'oxyde Cr_2O_3 se formait en fond de fissure. Cependant, les caractérisations montrent son absence dans le reste de la fissure. La question du devenir de cet oxyde lors de la progression de la fissure demeure. Suite à l'observation MET de cristallites d'oxyde riche en chrome de type spinelle sur des bords des fissures, l'hypothèse de la formation d'un oxyde de type spinelle à partir du Cr_2O_3 a été proposée.

Dans le cas de la formation d'un spinelle de type ACr_2O_4 à partir du Cr_2O_3 :



l'enthalpie libre a pour expression :

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^0(T, P) + RT \times \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{aq})}}{a_{\langle\langle A \rangle\rangle} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température considérée fixe la pression totale. Obtenu à partir de l'équation précédente, le pouvoir oxydant d'équilibre de formation de l'oxyde en fonction de la température a pour expression :

$$\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2^{(aq)}}} = \left(a_{\langle\langle A \rangle\rangle} \times e^{-\frac{\Delta G^0(T,P)}{RT}} \right)^{-1}$$

Le diagramme (figure 6.3) montre les domaines de stabilité des oxydes de type spinelle ACr_2O_4 susceptibles de se former à partir de l'oxyde Cr_2O_3 lors de l'exposition de l'Alliage 600 en milieu de type primaire en fonction de la température. Il révèle que le pouvoir oxydant du milieu primaire est dans le domaine de stabilité des deux oxydes de type spinelle ACr_2O_4 . Ainsi il montre qu'en considérant ces réactions, Cr_2O_3 n'est pas stable alors que les spinelles sont bien stables dans les conditions du milieu primaire. Ces réactions sont donc possibles.

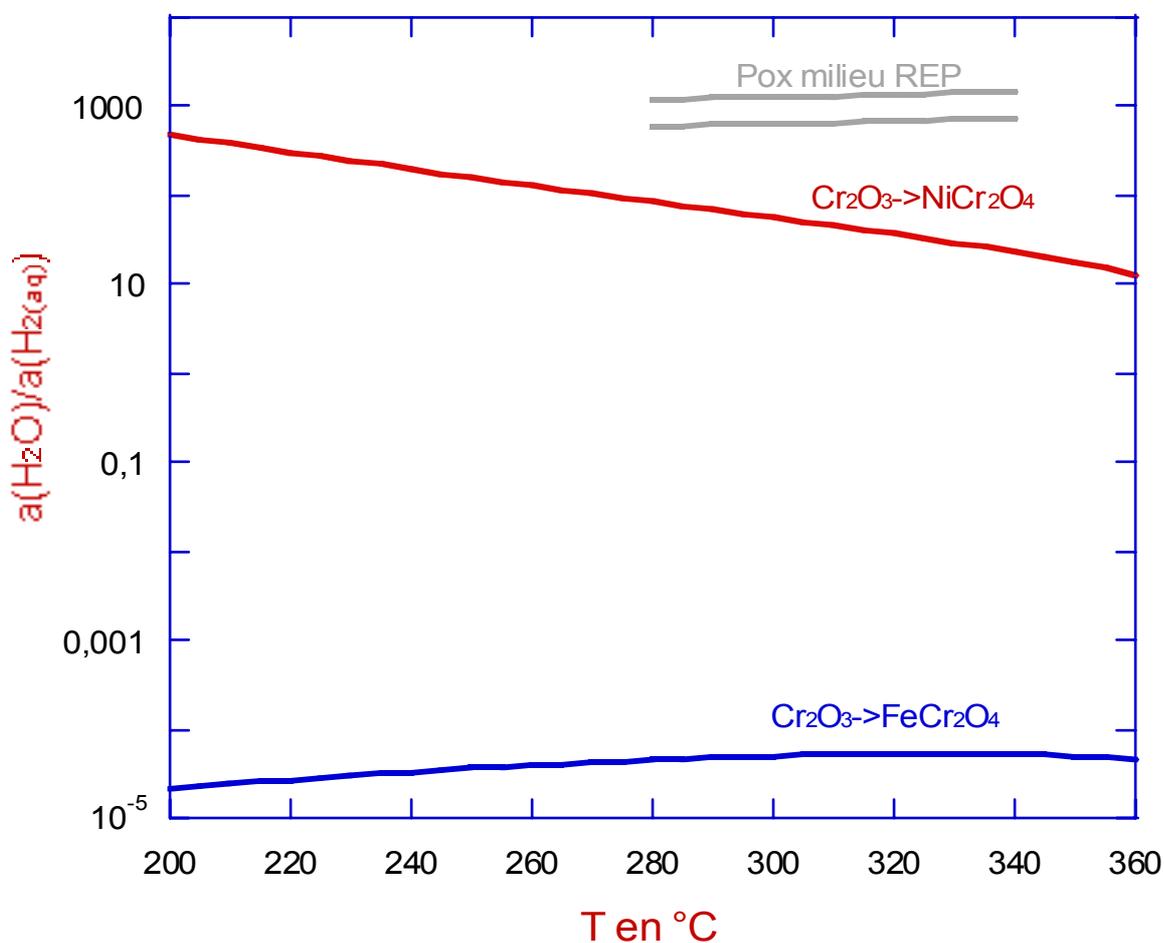


Figure 6.3 : Diagramme de stabilité des oxydes de type spinelle ACr_2O_4 susceptibles de se former à partir de l'oxyde Cr_2O_3 lors de l'exposition de l'Alliage 600 en milieu de type primaire, en fonction de la température. En gris : pouvoir oxydant du milieu primaire en conditions nominales.

6.1.3. Bilan

En considérant les réactions de formation des oxydes à partir de l'alliage, il apparaît clairement que tous les oxydes sont stables en milieu primaire à l'exception de l'oxyde NiO dont la formation dépend à la fois de la température et de la teneur en hydrogène dissous.

Il a été montré qu'en milieu primaire les réactions de formation de l'oxyde Cr_2O_3 à partir du Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 sont thermodynamiquement plus favorables que la formation de ce même oxyde à partir de l'alliage et ceci même pour de grandes variations de la teneur en CO_2 dissous.

Enfin, il a été montré que la réaction de formation des spinelles de type ACr_2O_4 à partir du Cr_2O_3 est possible en milieu primaire.

6.2. Discussion finale

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP. Comme l'a montré l'étude bibliographique, un certain nombre de modèles existe mais pour confirmer leur validité manquait un certain nombre de données. Des premiers essais ont été réalisés en milieu primaire avec des marqueurs isotopiques sur des éprouvettes de type « U-bend » pré-fissurées en milieu primaire. Les résultats des analyses SIMS, MET, et les dosages d'hydrogène ont permis de compléter ces données en particulier sur les cinétiques de transport de l'oxygène aux joints de grains, la quantité d'hydrogène dans le matériau et une description fine des oxydes présents dans les fissures. Ces premiers résultats ont toutefois révélés l'importance de réaliser d'autres essais afin de mieux comprendre l'effet de la contrainte, de la déformation et de la précipitation intergranulaire. Pour cela des essais sur des plaquettes ayant des microstructures contrôlées laminées ou non ont été réalisés en milieu primaire en deux séquences. Par ailleurs, les données thermodynamiques concernant la stabilité des oxydes stœchiométriques confrontés aux caractérisations des oxydes en fond de fissure permettent de compléter l'approche du modèle de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire de REP.

De ce travail, il ressort que plusieurs points importants méritent d'être discutés. À l'issue de la discussion, un nouveau modèle est proposé.

6.2.1. Stabilité thermodynamique des oxydes et mode de croissance

Les observations MET montrent pour les fissures principales, de l'oxyde de chrome en fond de fissure, puis, des cristallites de $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$, et du NiO en épitaxie un peu plus loin de la pointe (figure 6.4). En fond de fissure, c'est donc le chrome, le composé le plus réactif de l'alliage qui s'oxyde. D'après les calculs thermodynamiques et en négligeant les aspects cinétiques, ce résultat suggère la présence d'un potentiel réducteur à la pointe de la fissure. Ce potentiel augmenterait au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la pointe de la fissure. Lorsque ce potentiel atteint la valeur de celui du milieu, la formation de NiO devient possible. Ceci indiquerait donc que soit le pouvoir oxydant du milieu dans la fissure est égal à celui du milieu extérieur à la fissure et dans ce cas cela voudrait dire que le milieu pénétrerait profondément dans les fissures, ou bien le milieu dans la fissure est bien plus oxydant. Quoi qu'il en soit, la similitude entre la nature des oxydes caractérisés dans la fissure et les oxydes caractérisés en surface sur des alliages de nickel en milieu primaire [MAR07] semble indiquer que les conditions thermodynamiques sont proches dans les deux cas de figure.

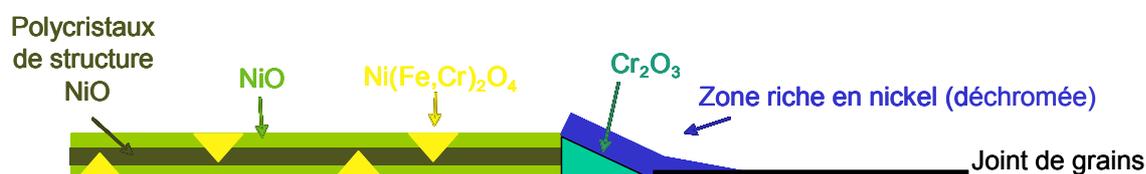


Figure 6.4: Représentation schématique des fissures principales caractérisées par MET

Alors que les analyses MET (§ 5.1.6) montrent que les fissures principales et les IGA contiennent en fond de fissure de l'oxyde Cr_2O_3 associé à des zones appauvries en chrome et fer, les fissures localisées dans les joints de macles et les fissures transgranulaires présentent de l'oxyde NiO jusqu'en fond de fissure sans zone de déplétion associée. De ce fait, il semble que la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 associée à une zone de déplétion en chrome (et fer) serait représentative de zones actives et donc serait représentative du mécanisme de corrosion sous

contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP. Lorsque le phénomène n'est pas actif (cas des fissures transgranulaires et aux joints de macles), on n'observerait ni oxyde de chrome ni zone appauvrie en chrome.

Par ailleurs, il a été montré sur des plaquettes en alliage de nickel [MAR07] que l'oxyde Cr_2O_3 a une croissance anionique en milieu primaire de REP. La croissance de l'oxyde Cr_2O_3 s'effectue donc à l'interface oxyde/alliage.

Pour la suite de la discussion, on fera l'hypothèse que la formation de l'oxyde Cr_2O_3 provoque une fragilisation du joint de grain par un mode qui reste à définir.

6.2.2. Nature continue/discontinue de la fissuration

Pour comprendre les étapes de la propagation d'une fissure en partant de l'hypothèse d'une fragilisation par formation de l'oxyde, plusieurs hypothèses peuvent être proposées :

- La première suppose un mécanisme discontinu :
 - La formation d'oxyde au joint de grain entraîne une fragilisation, puis une décohésion du joint de grain au delà de la zone de déplétion en chrome. Ainsi, l'oxyde se reforme sur la surface mise à nue.

L'oxyde pourrait alors se former soit à l'interface milieu/oxyde, dans ce cas, les contraintes de tension provoquées par la formation de l'oxyde sur les parois de la fissure pourraient générer une progression brutale de la fissure. Dans un autre cas, l'oxyde pourrait se former à l'interface oxyde/métal et provoquer la fragilisation du joint de grain en dégradant les propriétés mécaniques du joint.
- La seconde suppose un mécanisme continu selon les deux mécanismes suivants :
 - Soit l'oxygène migre sous forme atomique dans le joint de grain et permet la formation de Cr_2O_3 à son passage. Dans ce cas la formation de nodules d'oxyde Cr_2O_3 en avant du fond de fissure devrait être possible.
 - Soit le chrome vient à travers le joint de grain jusqu'à la zone d'attaque (à l'interface oxyde/métal) pour permettre la formation de l'oxyde Cr_2O_3 .

Pour tenter de mieux comprendre le mécanisme, le devenir du Cr_2O_3 dans la fissure lorsqu'elle se propage est une question clef. En effet, il n'est pas observé de couche continue ou discontinue d'oxyde de chrome dans la fissure, ce qui montre que cet oxyde de chrome s'est modifié. C'est pourquoi, la répartition continue ou discontinue des espèces issues de la transformation probable de cet oxyde sur les bords de la fissure peut donner des informations sur le mode de fissuration et, notamment, sur son caractère discontinu ou continu. Or, dans les fissures principales (§ 5.1.6), il a été observé par endroit des cristallites de $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ espacés de quelques centaines de nanomètres sur les bords de la fissure. Ces cristallites pourraient être anciennement de l'oxyde Cr_2O_3 qui s'est transformé. En effet, au fur et à mesure que la fissure avance, l'environnement local change, le pouvoir oxydant augmente et l'oxyde Cr_2O_3 peut alors se transformer. Les calculs thermodynamiques confirment la possibilité de cette réaction.

Les observations MET des fissures ne permettent pas de confirmer le transport de l'oxygène dans le joint de grain en avant du fond de fissure. En effet, aucun nodule d'oxyde de chrome Cr_2O_3 en avant du fond de fissure n'a été observé.

Un mécanisme continu basé sur l'oxydation continue à l'interface oxyde/alliage du chrome provenant du joint de grain semble également possible. Les fines et profondes pénétrations intergranulaires d'oxyde Cr_2O_3 (IGA) tendent à supporter cette hypothèse.

Cependant l'absence de couche continue d'oxyde de chrome dans la fissure ne permet pas de justifier l'hypothèse selon laquelle il s'agit d'un mécanisme continu. Le tableau 6.1 résume les

hypothèses, notamment le lieu de la formation de l'oxyde, le mode de formation de cet oxyde ainsi que le mode de fissuration. Les hypothèses les plus probables apparaissent en gris.

Compte tenu de toutes ces observations et ces hypothèses, il semble que la formation de l'oxyde Cr_2O_3 en fond de fissure, à l'interface oxyde/métal, se fasse selon un mécanisme de fissuration discontinue.

Tableau 6.1 : Synthèse des hypothèses discutées

		Caractérisations en accord	Caractérisations en désaccord
Lieu de formation de l'oxyde	Fond de fissure	Caractérisations MET oxyde Cr ₂ O ₃	-
	En avant du fond de fissure	Caractérisations Nano-SIMS (§ 5.1.5) Évaluation difficile liée à la résolution de l'appareil Caractérisations MET (§ 5.1.6) Présence d'IGA Caractérisations SIMS (§5.1.4) Présence de petits nodules d'oxyde sous la surface ; toutefois, leur origine reste à préciser	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Dans les fissures principales, présence d'aucun oxyde en avant du fond de fissure
Mode de formation de l'oxyde	Interface métal/oxyde	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Présence d'IGA, oxyde en fond de fissure	-
	Interface oxyde/milieu	Observations MET (§ 5.1.6) Oxyde en fond de fissure	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Présence d'IGA
Mode de fissuration	discontinue	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Observation de Cristallites de (Ni,Cr)Fe ₂ O ₄ sur les parois de la fissure Caractérisations NanoSIMS (§ 5.1.5) Pas de fissuration inférieure au micron	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Présence d'IGA contenant <u>une couche continue</u> d'oxyde Cr ₂ O ₃
	continue	Caractérisations MET (§ 5.1.6) Présence d'IGA contenant <u>une couche continue</u> d'oxyde Cr ₂ O ₃	Caractérisations MET (§ 5.1.6) <u>Absence de couche continue</u> d'oxyde Cr ₂ O ₃ ou d'oxyde (Ni,Cr)Fe ₂ O ₄ sur les parois de la fissure en dehors de la pointe

6.2.3. Rôle de la déformation

6.2.3.1. Propagation

Les analyses sur les plaquettes déformées ont montré que la déformation favorisait la formation d'un oxyde externe très perturbé (§ 5.3.2.1), une couche interne riche en chrome et parfois la présence d'une zone déchromé dans l'alliage (§ 5.3.4.2). De plus, il a été observé des oxydes riches en chrome se formant en « marche d'escalier » dans les joints de grains, indiquant un rôle probable des bandes de glissement sur la germination et la croissance de l'oxyde (§ 5.3.4.1). Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Marchetti [MAR07] qui montrent qu'une forte concentration en défauts de surface favorise la formation de Cr_2O_3 et une couche d'oxyde riche en défauts susceptible d'accélérer la diffusion de l'oxygène, par conséquent la cinétique d'oxydation.

Par ailleurs, les analyses MET montrent que les fissures principales et les IGA contiennent en fond de fissure de l'oxyde Cr_2O_3 associé à des zones appauvries en chrome et fer. Ceci constitue probablement la signature du mécanisme de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu REP (§ 5.1.6).

Il semble donc que cette zone de déplétion soit associée à la formation de l'oxyde et la présence probable d'une zone riche en défauts. En effet, les observations MET (§ 5.1.6) montrent le caractère dissymétrique de la pointe de fissure qui se traduit par la présence de la zone appauvrie en chrome d'un seul côté de la fissure. Cette dissymétrie pourrait s'expliquer par un processus d'oxydation préférentiel du grain qui est plus dense en défauts ponctuels ou linéaires (type dislocations) que le grain adjacent. En effet, lors de la déformation macroscopique d'un polycristal, il résulte localement, suivant l'orientation cristallographique de chaque grain (facteur de Schmid), une accumulation de défauts aux abords des joints de grains qui diffère d'un grain à l'autre. La présence d'une forte densité locale en défauts au voisinage du joint de grains associé à la déformation pourrait donc jouer un rôle déterminant dans l'accélération de la cinétique de corrosion intergranulaire.

6.2.3.2. Amorçage

En analysant les résultats des essais menés par Daret [DAR03] sur des « U-bend » d'Alliage 600 MA en fonction de certains éléments d'alliage, quelques tendances ont pu être dégagées. La figure 6.5 représente la sensibilité à l'amorçage (mesures du temps d'amorçage prises dans les mêmes conditions que les « U-bends » de cette étude : voir partie matériaux) en fonction de la teneur en chrome.

Il est possible de dégager une tendance générale qui indique que plus la teneur en chrome augmente plus la résistance à l'amorçage est accrue. Cependant il apparaît clairement que deux familles de coulées font exception à cette observation. La famille de coulées apparaissant en jaune représente les coulées qui sont très sensibles compte tenu de leur forte teneur en chrome et à l'opposé la famille de coulées apparaissant en vert représente les coulées qui sont très résistantes compte tenu de leur faible teneur en chrome. En étudiant la composition des éléments de chacune de ces deux familles, il apparaît que la famille jaune contient 0,31 % d'éléments interstitiels (C, Si, S, P) avec un écart type de 0,03% et la famille verte contient 0,19 % d'éléments interstitiels (C, Si, S, P) avec un écart type de 0,01%. Ainsi une forte teneur en éléments d'alliage interstitiels (C, Si, S, P) semble être défavorable à une bonne résistance à l'amorçage.

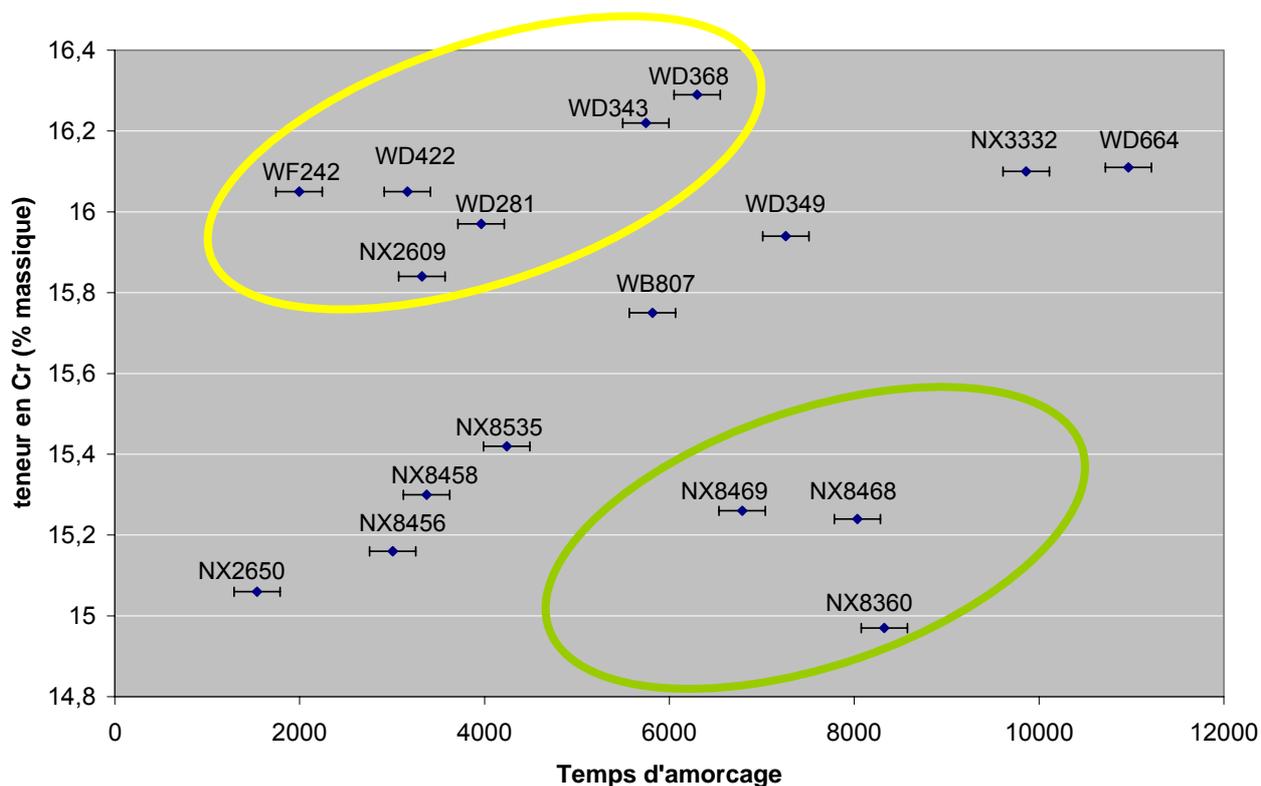


Figure 6.5 : Temps d'amorçage de la fissuration pour des coulées d'Alliage 600 MA testées sous forme de « U-bends » [DAR03] en fonction de leur teneur en chrome.

Par ailleurs Deleume [DEL07] a montré que lorsque des alliages de nickel sont déformés macroscopiquement, ceux contenant une forte quantité en éléments interstitiels (carbone, azote et oxygène) étaient plus susceptibles de générer des inhomogénéités de déformation aux joints de grains que ceux contenant moins d'éléments interstitiels (figure 6.6).

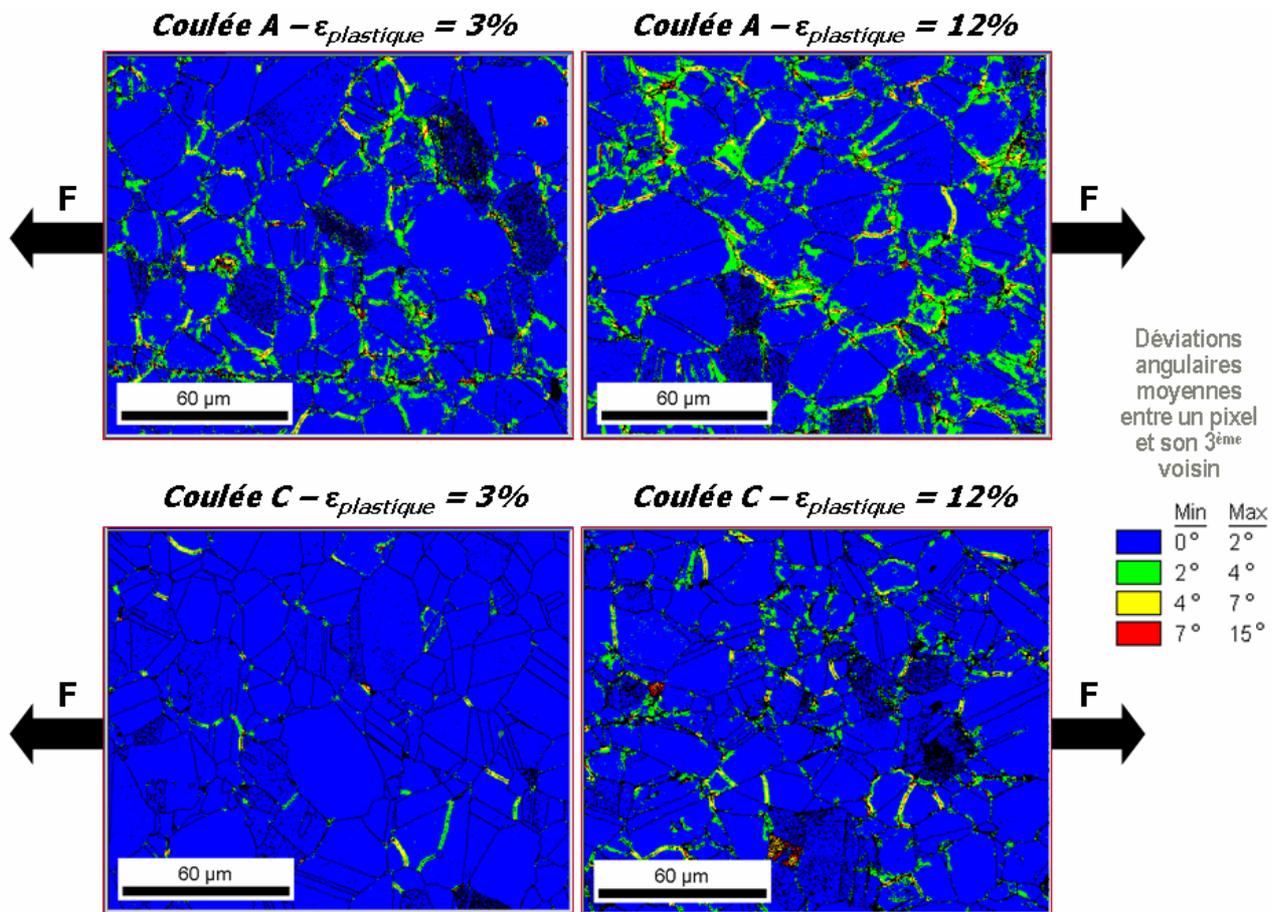


Figure 6.6: Représentations de Kernel pour des éprouvettes issues d'une coulée contenant de fortes teneurs en espèces interstitielles (carbone, azote et oxygène) A et d'une coulée contenant une faible teneur en espèces interstitielles C tractionnées à taux de déformation macroscopique imposé (3 et 12%) [DEL07].

De l'analyse des résultats de Daret et de Deleume, il semble que la sensibilité parfois anormale de certaines coulées compte tenu de leur forte teneur en chrome peut s'expliquer par la présence d'une forte quantité d'éléments interstitiels qui provoque de fortes inhomogénéités de déformation aux joints de grains lorsque l'on applique une déformation macroscopique. Le taux de défauts proche du joint de grains serait alors bien plus élevé que dans une coulée avec moins d'éléments interstitiels. L'oxyde se formant sur cette zone serait alors plus riche en défauts [MAR07] et moins protecteur.

6.2.4. Rôle des carbures de chrome

La plupart des carbures de chrome observés dans les fissures caractérisées dans le cadre de cette étude (§ 5.1.6) sont des carbures de type Cr_{23}C_6 . Ceci est en accord avec les observations de Payne et McIntyre [PAY87]. Selon ces auteurs, les carbures de chrome intergranulaires de type Cr_{23}C_6 ne confèrent pas une meilleure résistance au matériau vis-à-vis de la CSC contrairement aux carbures de chromes intergranulaires de type Cr_7C_3 . D'autre part, les calculs thermodynamiques montrent que les carbures Cr_{23}C_6 s'oxydent préférentiellement aux carbures Cr_7C_3 . Cependant les calculs thermodynamiques (§ 6.2) indiquent également que les deux types de carbures s'oxydent préférentiellement par rapport à la matrice de l'alliage, ce qui serait, dans ce cas, défavorable aux coulées riches en carbures intergranulaires quel que soit leur type (Cr_{23}C_6 ou Cr_7C_3). Ce dernier point ne permet pas d'expliquer les observations. Une cinétique d'oxydation plus lente des carbures Cr_7C_3 que les carbures Cr_{23}C_6 pourrait expliquer cette différence de comportement vis-à-vis de la CSC.

Certains auteurs [THO00] ont proposé que les carbures de chrome intergranulaires puissent sous l'action d'une déformation macroscopique générer une zone déformée locale proche du carbure et ainsi perturber le champ de déformation aux joints de grains. Ainsi la géométrie particulière d'un type de carbure pourrait influencer différemment sur la vitesse de propagation de la fissure. D'autres auteurs [PAN03] ont proposé un rôle d'obstacle à la progression de l'oxygène dans le joint de grain. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation du carbure de chrome devrait conditionner la vitesse de propagation de la fissure.

Les analyses MET (§ 5.1.6) sur les carbures de chrome aux abords des fissures montrent qu'ils s'oxydent pour former de l'oxyde Cr_2O_3 . Ceci confirme les calculs thermodynamiques. La géométrie de cet oxyde autour du carbure montre parfois des pénétrations intragranulaires. En effet, une forte densité de défauts dans l'alliage pourrait favoriser la formation d'oxyde sur quelques nanomètres à l'intérieur du grain. La relation proposée par Lozano-Perez [LOZ03] entre les bandes de glissement émergentes aux joints de grains oxydés et les pénétrations d'oxyde dans le grain corroborerait cette constatation.

Par ailleurs, les analyses Nano-SIMS faites sur des plaquettes de la coulée avec une forte précipitation intergranulaire (§ 5.3.3.3) montrent que les carbures de type Cr_7C_3 en contact avec l'oxygène (sous une forme à déterminer) s'oxydent et constituent des freins à la progression en profondeur de l'oxyde dans le joint de grain. Une cinétique lente d'oxydation du carbure par rapport à la cinétique d'oxydation d'un joint de grain de l'alliage sans carbure semble expliquer ce résultat.

Ainsi, il est probable qu'il existe un effet à la fois de la répartition de la zone plastique autour du carbure et de la cinétique d'oxydation du carbure sur le ralentissement de la propagation de la fissure.

6.2.5. Rôle de l'hydrogène

Les analyses SIMS de deutérium montrent une absorption importante d'hydrogène associée au processus d'oxydation (§ 5.1.4, § 5.1.5, § 5.3.3).

Les analyses montrent qu'une quantité importante d'hydrogène se situe dans la couche d'oxyde. La similitude des cartographies des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène suggère que l'hydrogène pourrait être associé à l'oxygène sous la forme d'hydroxyde.

Les dosages par fusion de l'hydrogène contenu en volume dans l'alliage sous forme de « U-bend » (la couche d'oxyde de surface étant éliminée par polissage) montrent que la sensibilité du matériau pourrait être liée à sa teneur en hydrogène résiduel (§ 5.1.2). Les dosages effectués sur les plaquettes aux microstructures « modèles » montrent que l'écrouissage généré par le laminage favorise une augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'alliage (§ 5.3.1). Ce dernier point montre qu'une interaction entre les dislocations et l'hydrogène est possible. Comme le proposent certains auteurs [BIR94 ; MAG99 ; LYN88], une localisation de la plasticité provoquée par l'adoucissement lié à l'interaction hydrogène/dislocation est envisageable.

L'hydrogène présent dans l'oxyde pourrait également jouer un rôle en activant le transport de l'oxygène dans l'oxyde. De plus, via des interactions avec les lacunes, l'hydrogène pourrait activer le transport du chrome dans l'alliage, dans les zones riches en dislocations aux abords des joints de grain.

6.2.6. Proposition d'un modèle

6.2.6.1. Propagation

Compte-tenu de ces résultats et de ces analyses, il est possible de proposer un modèle de propagation basé sur une action fragilisante de la formation d'un oxyde riche en chrome en pointe

de fissure. La cinétique de formation de l'oxyde riche en chrome (Cr_2O_3) est dépendante de l'apport en oxygène et en chrome. Marchetti [MAR07] a montré que dans des conditions proches, la croissance de cet oxyde est anionique. De ce fait, l'oxyde se formerait à l'interface oxyde/métal. La cinétique de croissance serait alors dépendante de la diffusion de l'oxygène au travers de cet oxyde et de la diffusion du chrome dans l'alliage jusqu'à l'interface. Comme déjà énoncé, un fort taux de défauts (type dislocations, lacunes) lié à la déformation pourrait activer le transport du chrome par courts-circuits de diffusion et créer des sites de germination pour la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La formation de Cr_2O_3 provoquerait alors la formation d'une zone déchromée dans la zone riche en courts-circuits de diffusion. L'oxygène quand à lui diffuserait aux joints de grains de l'oxyde comme cela a déjà été proposé dans le cas de la corrosion généralisée du même type d'alliage [MAR07].

Ce modèle est basé sur une forte influence du taux de défauts dans l'alliage qui piloterait à la fois la diffusion du chrome dans l'alliage mais également la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. En effet il a été montré qu'un oxyde se formant sur un alliage riche en défauts est lui-même riche en défauts et permettrait alors une diffusion par courts-circuits plus rapide de l'oxygène.

Conformément à la précédente discussion, un mécanisme discontinu est retenu. De ce fait, la fragilisation provoquée par la formation de l'oxyde entraînerait des pas de fissuration du même ordre de grandeur que l'espacement des spinelles dans la fissure. La taille de la zone déchromée étant du même ordre de grandeur (150-200 nm), le modèle suggère un arrêt de la fissure au bout de la zone déchromée. La figure 6.7 illustre un pas de fissuration dans le cadre du modèle de fissuration proposé. En faisant l'hypothèse qu'un joint de grains oxydé est fragilisé, la taille critique de défaut nécessaire à la propagation serait dépendante de la vitesse de croissance des pénétrations d'oxydes intergranulaires, elles-mêmes dépendantes de paramètres du milieu (concentration en hydrogène, température) et du matériau (type de joint de grain, éléments d'alliage, taux de déformation).

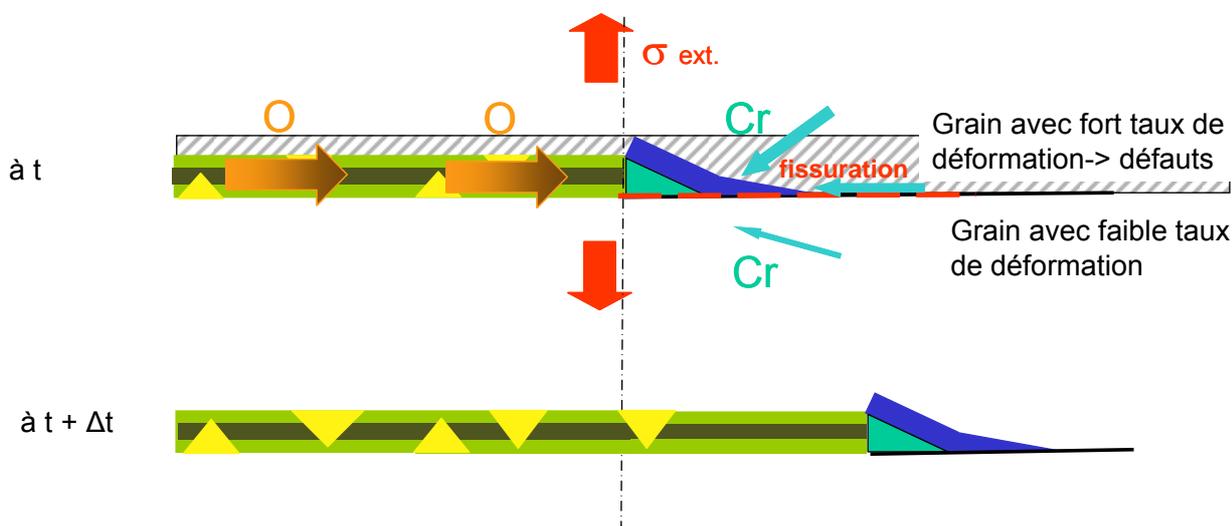


Figure 6.7: Représentation schématique d'un pas de fissuration selon le modèle proposé.

Ce modèle n'exclut pas l'influence de l'hydrogène et des lacunes sur les cinétiques de diffusion du chrome comme cela a déjà été proposé par certains auteurs [PAN03, PER 04, DEL07] mais pour l'oxygène dans l'alliage.

6.2.6.2. Amorçage

Dans le cas de l'amorçage de la fissuration par CSC, un modèle de ce type ne permet pas de rendre compte de la présence de nodules riches en oxygène de plusieurs microns apparemment déconnectés mis en évidence sous la surface par SIMS par certains auteurs [PAN03, DEL04, DEL07] et l'étude présente, sur des échantillons sans contrainte imposée ni déformation imposée.

Toutefois, l'analyse des rapports isotopiques par SIMS semble montrer que la formation de ces zones riches en oxygène est antérieure à l'exposition de l'échantillon en milieu primaire avec les marqueurs. Ainsi la formation de ces nodules n'est peut-être pas la conséquence de l'exposition au milieu primaire. De plus, en faisant l'hypothèse que leur formation est la conséquence de l'exposition au milieu primaire, les données existantes de coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage ne sont pas en accord avec les cinétiques de diffusion nécessaires à l'apparition de ces nodules à plusieurs microns sous la surface en 1000 h d'exposition au milieu primaire. Ainsi, l'accélération de la diffusion de l'oxygène dans l'alliage par la présence de bi-lacunes a été proposée par Deleume en se basant sur les travaux de Perusin [PER04] effectués à haute température sur des alliages de nickel. Le modèle proposé par Perusin suppose une forte injection de lacunes par un processus de formation cationique du NiO. Par ailleurs, en condition REP, les analyses SIMS montrent un enrichissement en oxygène 18 à l'interface oxyde/métal. Ceci suggère, comme Marchetti [MAR07] l'a montré, un mécanisme de croissance anionique de l'oxyde de surface. Ce mécanisme de croissance est moins favorable qu'un mécanisme de croissance cationique à l'injection de lacunes.

De plus, les caractérisations MEB et MET en coupe transverse de la surface des plaquettes étudiées jusqu'à 8 μm sous la surface montrent l'absence de ces nodules d'oxyde et montrent plutôt la présence de pénétrations d'oxyde en « marche d'escalier » sur plusieurs microns (§ 5.3.4.1).

Par conséquent, la présence de ces nodules ne semble pas toujours systématique et leur présence ne semble pas forcément une conséquence du processus d'amorçage de la CSC.

Ainsi, le mécanisme d'amorçage, pourrait donc être de la même nature que celui proposé pour la propagation.

6.2.7. Cinétique et étape limitante du modèle

Le modèle proposé est basé, d'une part, sur une influence des paramètres mécaniques (dislocations, champ de contrainte) et matériau (lacunes, composition) sur la diffusion du chrome dans l'alliage et la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, et d'autre part, sur une influence des paramètres du milieu (pouvoir oxydant dépendant de la teneur en hydrogène et de la température) sur la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Il a été montré dans la littérature que la teneur en hydrogène du milieu influençait la nature des oxydes formés en surface [SOU99, CAR00] et pouvait participer à la sensibilité à la CSC. Cette influence de la nature des oxydes sur le processus de CSC pourrait exister également en fond de fissure.

Le tableau 6.2 donne le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans l'oxyde aux joints de grains de l'alliage évalué dans le cadre de cette étude et les coefficients de diffusion de l'oxygène aux joints de grains des deux principaux oxydes rencontrés : Cr_2O_3 et le spinelle mixte. L'analyse de ces données indique que l'évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde formé aux joints de grains à partir des cartographies Nano-SIMS de la présente étude est beaucoup plus élevée que les valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire de l'oxygène mesurées par ailleurs. Il convient de préciser que les valeurs issues de la littérature [TSA96 ; HUN97 ; MAR07] correspondent à des coefficients de diffusion intergranulaire de l'oxygène dans des oxydes avec à priori un faible taux de défauts. Par ailleurs, les analyses MET en fond de fissure [THO00] montrent que des pores existent parfois dans l'oxyde. Il est fort probable que cet écart de valeur de coefficient de diffusion s'explique par la présence de courts-circuits de diffusion d'une autre nature que des joints de grains. En effet, l'oxyde se formant sur un substrat riche en défauts est moins protecteur [MAR07] donc probablement riche en défauts d'une nature différente d'un joint de grain.

La valeur du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains de l'alliage (tableau 6.3) est beaucoup plus faible que la valeur évaluée du coefficient de diffusion apparent dans l'oxyde de la présente étude. Ceci indiquerait que l'étape limitante dans la formation de l'oxyde est l'apport en

chrome du joint de grain de l'alliage vers le lieu de formation de l'oxyde. Toutefois, il a été remarqué une différence importante entre les valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire de l'oxygène issues de la littérature et la cinétique de diffusion de l'oxygène évaluée à partir des cartographies Nano-SIMS dont l'origine serait probablement une forte présence de défauts dans l'oxyde ; il n'est pas impossible qu'il en soit de même pour la valeur du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains lorsque le matériau est déformé. De plus, la valeur du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains de l'Alliage 600 [PRU76] est discutée par certains auteurs [YOU07 ; WAS85]. Ces derniers estiment que cette valeur du coefficient de diffusion intergranulaire du chrome dans l'alliage est sous-évaluée.

Par conséquent, il conviendrait de réaliser des mesures complémentaires permettant de préciser les valeurs de ces coefficients dans des conditions de la CSC. Ainsi, l'étude des cinétiques de diffusion de l'oxygène dans des oxydes formés aux joints de grains d'un Alliage 600 et l'étude de la cinétique de diffusion du chrome dans les joints de grains de l'Alliage 600 permettraient de valider ou invalider les hypothèses du modèle.

Il a été remarqué dans la littérature une influence de la teneur en hydrogène du milieu sur la sensibilité à la CSC en milieu primaire. En effet, un maximum de sensibilité est constaté entre 10 et 100 kPa à l'amorçage [RIOS93] et entre 20 et 40 kPa à la propagation [RIO93; CAR00 ; CAS92 ; SOU98 ; ABA98 ; VAI97]. D'après le modèle proposé, deux cas peuvent être envisagés : Lorsque la teneur en hydrogène dissous du milieu se situe dans la gamme de sensibilité maximum du matériau, le processus limitant au développement serait l'apport en chrome (cas des essais de l'étude présente) ; lorsque la teneur en hydrogène dissous du milieu est inférieure ou supérieure à cette gamme, le processus limitant devrait être la diffusion de l'oxygène au travers de l'oxyde du joint de grains de l'alliage.

Pour tester la validité du modèle, il faudrait étudier l'influence de la teneur en hydrogène du milieu sur la cinétique de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde aux joints de grains de l'alliage et étudier l'influence de la déformation (taux de défauts) sur la cinétique de diffusion du chrome aux joints de grains de l'alliage. Quelle que soit la microstructure étudiée et malgré les différences de sensibilité, un oxyde riche en chrome est systématiquement caractérisé dans les pénétrations intergranulaires. Par conséquent, l'étude de l'influence de l'écart de stœchiométrie de l'oxyde formé aux joints de grain sur la cinétique de diffusion de l'oxygène serait également un point à approfondir.

Tableau 6.2 : Valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire de l'oxygène, à travers des couches de chromite ou de Cr_2O_3 , évaluées à partir de résultats expérimentaux.

Température (en °C)	natures de l'oxyde	espèces diffusantes	$D_{\text{court-circuit}}$	natures des données	références
			(en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
325	Oxyde riche en chrome aux joints de grains	O	$> 1,7 \times 10^{-13}$	Évaluation à partir de cartographies Nano-SIMS	Étude présente (§ 5.3.3.1) et (§ 5.4)
	Cr_2O_3	O	5×10^{-17}	extrapolation à partir de mesures réalisées entre 700 et 900 °C	[TSA96] [HUN97]
	chromite mixte de Ni et Fe	O	$10^{-18} - 10^{-17}$	évaluation à partir d'analyses SIMS	[MAR07]

Tableau 6.3 : Valeur du coefficient de diffusion intergranulaire du chrome dans l'Alliage 600, évaluée à partir de résultats expérimentaux

température (en °C)	espèce diffusante	$D_{\text{court-circuit}}$	natures des données	références
		(en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
325	Cr	$8,7 \times 10^{-17}$	extrapolation à partir de mesures réalisées entre 400 et 800 °C	[PRU76] [BOR81]

Conclusions et perspectives

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'obtention d'un modèle mécaniste intégrant les paramètres influençant la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire de REP est une étape préliminaire à tout développement mathématique sur la base duquel une prévision précise de la fissuration pourra être établie. A cette fin, un certain nombre de modèles ont été développés et proposés dans la littérature, mais peu d'entre eux arrivent à intégrer l'influence de tous les paramètres. Le mécanisme d'oxydation interne et la famille de modèles basés sur l'action de l'hydrogène ont paru les plus prometteurs. Dans la présente étude, il a été choisi de cibler les expérimentations de façon à sélectionner les mécanismes les plus pertinents. Pour cela, des essais dans un milieu simulant le milieu primaire avec des marqueurs isotopiques ont été menés sur deux types d'éprouvettes. Des éprouvettes à déformation imposée de type « U-bend » ont été utilisées dans un premier temps et des éprouvettes ayant des microstructures contrôlées ont été utilisées dans un second temps.

Les résultats d'analyses MEB, MET, SIMS et des dosages d'hydrogène des éprouvettes de type « U-bend » ont permis d'établir un constat des processus d'oxydation intervenant dans les zones contraintes fissurées et les zones sans contrainte imposée des échantillons. La formation de l'oxyde Cr_2O_3 en pointe de fissure associée à une zone déchromée dans un des grains d'alliage adjacent au joint de grain semble caractéristique des fissures principales et probablement du mécanisme de CSC impliqué. Un aspect dissymétrique de la répartition de l'oxyde Cr_2O_3 à la pointe de la fissure et de la zone déchromée dans l'alliage a été mis en évidence. Pour expliquer cela, une hétérogénéité de la déformation résultant de la différence du facteur de Schmid existant d'un grain à l'autre vis-à-vis de la contrainte macroscopique entraînant la formation d'une zone plus riche en défauts d'un côté du joint de grain a été proposée.

Les analyses SIMS par l'envers, montrent la présence de nodules riches en oxygène. L'analyse du rapport des marqueurs isotopiques introduits dans le milieu d'exposition semble indiquer qu'il s'agit de nodules préexistants à l'essai.

Les résultats des caractérisations par microscopie électronique (MEB et MET), des cartographies Nano-SIMS, et des dosages d'hydrogène ont permis de discuter l'influence du laminage et de la précipitation intergranulaire sur la teneur en hydrogène de l'alliage, la nature et la morphologie des oxydes de surface et aux joints de grains. L'oxyde de surface est constitué de deux couches : une couche externe composée de cristallites de spinelle riches en fer et une couche interne composée d'un spinelle mixte riche en fer et chrome, tandis que les pénétrations intergranulaires d'oxyde de plusieurs microns de profondeur de trace sont très riches en chrome.

La caractérisation par MET de l'échantillon laminé semble indiquer que le laminage favorise la formation d'un oxyde plus riche en chrome à l'interface alliage/spinelle mixte. La déformation provoquerait une concentration locale importante en défauts susceptibles d'être des courts-circuits de diffusion pour le chrome dans l'alliage et des sites de germination pour la formation de l'oxyde Cr_2O_3 .

L'échantillon laminé présente la plus forte teneur en hydrogène indiquant un piégeage de l'hydrogène sur les dislocations et par conséquent un rôle possible de l'hydrogène sur la plasticité du matériau.

Il a été permis de confirmer le caractère bloquant des carbures de chrome vis-à-vis de la progression en profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde.

Par ailleurs, les cartographies ont révélé des enrichissements en oxygène 18 à la pointe de la pénétration intergranulaire d'oxyde révélant ainsi un probable transport de l'oxygène par courts-circuits de diffusion au travers de l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/métal. Ce résultat est cohérent avec les observations de Marchetti [MAR07] indiquant une croissance anionique des oxydes en milieu primaire de REP sur des alliages de nickel.

Il est apparu que des adaptations aux modèles existants devaient être proposées pour expliquer

l'ensemble des résultats et parfois leur adaptation devenait difficile sans dénaturer le modèle lui-même. En effet, l'absence de nodules d'oxyde en avant du fond de fissure dans le cas de la fissuration et la formation de nodules riches en oxygène non associés aux milieux d'essai dans le cas de l'amorçage, rendent difficile l'application du modèle d'oxydation interne. Par ailleurs, il a été montré [CAR00] que l'action de l'hydrogène ne permet pas à lui seul d'expliquer la sensibilité à la corrosion sous contrainte.

Il a donc été proposé un nouveau modèle de propagation. Ce modèle est basé sur la formation d'un oxyde en fond de fissure qui fragilise le joint de grain de l'alliage par un mode qui reste à déterminer (augmentation du volume par formation de l'oxyde ou diminution des caractéristiques mécaniques du joint de grain). La croissance anionique de cet oxyde, Cr_2O_3 , est alors dépendante des cinétiques de transport du chrome dans l'alliage et de l'oxygène dans l'oxyde. L'intégration des paramètres milieu (concentration en hydrogène, température) et matériau (déformation, type de joint de grains) influent sur les cinétiques de transport de ces deux éléments.

Néanmoins, en raison du manque de données sur les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les oxydes se formant en milieu REP, des incertitudes demeurent. Il serait intéressant d'étudier la diffusion intergranulaire du chrome et la diffusion par courts-circuits de l'oxygène dans l'oxyde Cr_2O_3 dans le cas de l'Alliage 600 déformé. Une étude de l'influence de la stœchiométrie de cet oxyde sur la cinétique de diffusion de l'oxygène serait intéressante. Pour cela l'utilisation de marqueurs isotopiques du chrome dans l'alliage et ^{18}O en milieu primaire pourrait renseigner les mécanismes de transport impliqués.

De plus, il serait intéressant d'étudier l'influence de la teneur en hydrogène du milieu sur la cinétique de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde se formant aux joints de grains de l'alliage. Pour cela, tout comme dans la présente étude, de l'oxygène 18 pourrait être utilisé comme marqueur dans le milieu primaire, avec deux séquences d'exposition : La première pour faire croître l'oxyde dans le joint de grain et la seconde pour faire diffuser l'oxygène 18 dans l'oxyde. Ainsi la première séquence serait menée en milieu primaire sur des temps suffisamment longs pour faire croître une pénétration d'oxyde d'environ 1 à 2 μm . Puis, la deuxième séquence en milieu primaire avec de l'oxygène 18 serait suffisamment courte pour que l'oxygène 18 ne parvienne pas au fond de la pénétration. La figure 7.1 illustre l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la sensibilité à l'amorçage et la propagation de fissures de CSC sur des Alliages 600. Sur cette figure a été rajouté le domaine de teneur en hydrogène du milieu associé à une forte sensibilité nommé A et des domaines de plus faible sensibilité nommés B. D'après le modèle, la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde aux joints de grains serait plus lente dans les domaines B que dans le domaine A.

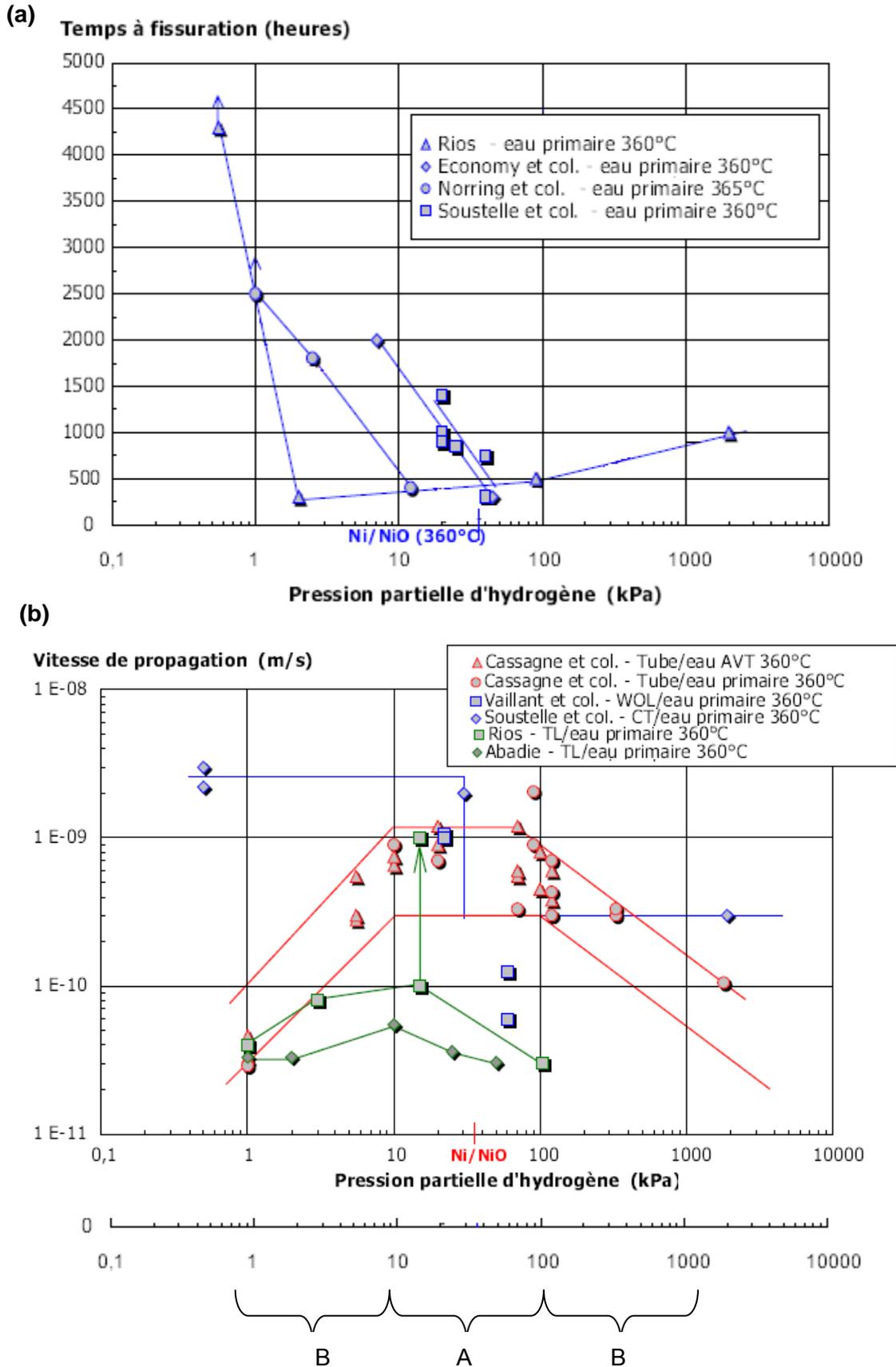


Figure 7.1: influence de la pression partielle d'hydrogène sur le temps d'amorçage des fissures (a) [RIO93 ; ECO87 ; NOR90 ; SOU98] et sur la vitesse de propagation des fissures (b) [RIO93 ; CAS92 ; SOU98 ; ABA98 ; VAI97]

De plus, il serait intéressant de réaliser des essais complémentaires afin d'affiner les caractérisations des nodules riches en oxygène apparemment déconnectés de la couche d'oxyde de surface. En particulier, il s'agit de déterminer l'origine exacte de ces nodules. Une analyse en SIMS par l'envers dans l'alliage sur un échantillon non exposé au milieu primaire serait intéressante. Cette analyse révélerait la présence ou non de ces nodules riches en oxygène et par conséquent leur origine.

Références bibliographiques

- [ABA98] ABADIE P., «Fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 dans l'eau à haute température : contribution d'une approche phénoménologique à la compréhension des mécanismes », thèse de l'École des Mines de Saint-Etienne, 1998
- [AIR83] AIREY G. P., "Optimization of metallurgical variables to improve corrosion resistance of Inconel 600", Rapport NP-3051, EPRI, 1983
- [AND92] ANDRIEU E, R. Molins, H. Ghonem, A. Pineau, "intergranular crack tip oxidation mechanism in a nickel-based superalloy", Material Science and Engineering, vol. A154, p.21, 1992
- [AND96] ANDRIEU E., P. Pieraggi, "Oxidation-deformation interactions and effect of environment in the crack growth resistance of Ni-base superalloys", CDI'96, Nice, eds T.Magnin et J.M. Gras, les Editions de Physiques, p.295, 1996
- [ANG90] ANGELIU T.M., G.S. Was, "Creep and intergranular cracking of Ni-Cr-Fe-C in 360°C argon, Metallurgical and Materials Transactions A, 25, pp 1169-1183, 1990
- [ANG93] ANGELIU T.M., G.S. Was, The effect of chromium, carbon, and titanium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature Water, Journal of the Electrochemical Society, 140 (7), p. 1877-1883, 1993.
- [ASH82] ASHBY M.F., H.J. Frost, "Deformation-mechanism-maps : the plasticity and creep of metals and ceramics", Pergamon Press, 1982
- [BAN84] BANDY R., Van Rooyen D. (BNL) « Stress corrosion cracking of Inconel 600 in high temperature water. An update », Congrès Corrosion Nace 83, communication n°139, Anaheim, 18-22 avril 1983; 2ème source : Corrosion 40, 425, 1984
- [BAN85] BANDY R., Van Rooyen D. (BNL) « Mechanisms of stress corrosion cracking and intergranular attack in Alloy 600 in high temperature caustic and pure water », J. Materials for Energy System 7, n°3, 237, 1985
- [BAN87] BANDY R., Van Rooyen D. (BNL) « Quantitative examination of stress corrosion cracking of Alloy 600 in high temperature water . Work during 1983 », EPRI workshop on primary side SCC of PWR steam generator tubing, Clearwater Beach, 28-29 novembre 1983 ; rapport EPRI NP-5498, novembre, 1987
- [BAS51] BASTIEN P., P. Azou, « influence de l'amplitude et de la vitesse des déformations plastiques sur la ségrégation de l'hydrogène dans le fer et les aciers », compte rendu de l'Académie des Sciences, 232, pp 1845-1848, 1951
- [BER89] BERGE Ph., (EDF), Steam generator Reliability Projet, Senior Representatives Meeting, Palo Alto, 16-17 juin 1988
- [BIR94] BIRNBAUM H. K., Sofronis P., "hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture", Material Science and Engineering A, 176, pp 191-202, 1994
- [BOR81] BORELLO A., S. Casadio, Saltelli A., Scibona G., Susceptibility to the intergranular corrosion of Alloy 800, Corrosion 37, No.9, 498-505, September 1981
- [BOU93] BOURSIER J.M., "Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages Fer-Nickel-Chrome en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression », thèse, Université Bordeaux I, 1993
- [BRI81] BRICKNELL R.H., D.A. Woodford, "The mechanism of cavity formation during high temperature air exposure", Metallurgical Transactions A, 12, pp 425-433, 1981

- [BUL81] BULISCHECK T.S., Van Rooyen D. (BNL) "Stress corrosion cracking of Alloy 600 using the constant strain rate test", *Corrosion* 37, 597, 1981
- [CAC89] CACERES P.G., Ralph B. « Sensitization of inconel 600 », *Philosophical Magazine A*, Vol. 59, No. 6, 1119-1136, 1989
- [CAR00] CARON D., « Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression », thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000
- [CAR02] CARETTE F., Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002
- [CAS92] CASSAGNE T., P. Combrade, M.A. Foucault, A. Gelpi, « Crack growth rate measurements on alloy 600 steam generators tubing in primary water and hydrogenated AVT water », *Proc. Of the 12th Scandinavian corrosion congress and Eurocorr'92*, Vol. 2, Espoo, Finland, pp.55-67, 1992
- [CAS97] CASSAGNE T., B. Fleury, F. Vaillant, O. De Bouvier, P. Combrade, « An update on the influence of hydrogen on the PWSCC of nickel base alloys in high temperature water », *Proc. Of the 8th Int. Symp. On Env. Degr. Of Mat. In Nucl. Pow. Syst-Wat. Reactors*, La Grande Park, Illinois, pp 307-319, 1997
- [CHE02] CHENE J., A.M. Brass, "Interactions hydrogène with moving dislocations in nickel base alloys- consequences on the intergranular rupture, in proceedings of the conference H-CDI, 2002
- [CHE04] CHENE J., A.M. Brass, "Role of temperature and strain rate on the hydrogen-induced intergranular rupture in Alloy 600", *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 35 A, pp 457-464, February 2004
- [CHU90] CHUNG J. Y., K. J. Lee, The solubility of magnetite and nickel ferrite in high temperature aqueous solutions, *High temperature science*, 30 (1), p. 51-67, 1990
- [COM87] COMBRADE P., O. Cayla, M. Foucault, D. Vancon, A. Gelpi, G. Slama, "About the role of surface films on alloy 600 corrosion in high temperature deaerated environments, Proceedings 3rd International Symposium On Environmental Degradation of Material in Nuclear System-Water Reactors, Traverse City, Michigan, 1987
- [COR59] CORIOU H., L. Grall, Y. Legall, S. Vettier, SCC of Inconel in high temperature water, 3^{ème} colloque de métallurgie, Saclay (France), 1959
- [CRA92] CRAWFORD D.C., G.S. Was, "The role of grain boundary misorientation in intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360°C Argon and high-purity water", *Metallurgica transactions*, vol.23A,p.1195, 1992
- [DAR03] DARET J. "Bilan des essais de corrosion sous contrainte menés en milieu primaire de REP dans la boucle POLLUX sur des tubes de générateur de vapeur", rapport technique CEA, RT DPC/SCCME 03-648-A, 2003
- [DEL04] DELABROUILLE F. « caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu » thèse, EDF, 2004
- [DEL07] DELEUME J. « Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression », thèse, INP Toulouse, 2007

- [ECO87] ECONOMY G., Jacko R.J., Begley J.A., Pement F.W. (Westinghouse) "influence of hydrogen partial pressure on the IGSCC behaviour of Alloy 600 tubing in 360°C water or 400°C steam", Congrès Corrosion Nace 87, communication n°92, San Francisco, 9-13 mars 1987; 2 ième source : Corrosion 43, 727, 1987
- [FER03] FERNANDEZ-PRINI R., Alvarez J. L., A. H. Harvey, Henry's Constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 32 (2), p. 903-916, 2003
- [FOC99] FOCT F., "Mécanismes de la CSC de l'Alliage 600 monocristallin et polycristallin en milieu primaire: rôle de l'hydrogène dans le fer et les aciers », thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1999
- [FOR82] FORD F. P., "Mechanism of environmental cracking in systems peculiar to the power generation industry", Rapport de Electric Power Research Institute, EPRI NP-2589, p.22, 1982
- [FOR84] FORD F. P., "Current understanding of the mechanism of stress corrosion and corrosion fatigue in environment sensitive fracture : evaluation and comparison of test methods", ASTM STP 821, p22, 1984
- [FOR90] FORD F. P., "Slip dissolution model", corrosion sous contrainte : Phénoménologie et mécanisme, Eds, D. Desjardins et R. Oltra, Éditions de physique, Bombannes (France), 23-28 Septembre 1990
- [FOR96] FORD F. P., "Quantitative prediction of environmentally assisted cracking", Corrosion Science, 52, pp 375-395, 1996
- [GAR93] GARRIGA-MAJO D., "Étude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieux aqueux de l'Alliage 600", thèse, Université d'Orsay, 1993
- [GAR98] GARDEY S., « étude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes », Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998
- [GEN98] GENDRON T.S., P. Scott, S.M. Bruemmer, L.E. Thomas, « internal oxidation as a mechanism for steam generator tube degradation », Proceedings 3rd International Steam Generator and Heat Exchanger Conference, Toronto, Ontario, p 389, 1998
- [GOU97] GOURGUES A. F., "Interaction mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600 : Application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression", thèse, 1997
- [GUE04] GUERRE C., Raquet O., Duisabeau L., Turluer G., "Effect of cycling loadings on the stress corrosion crack growth rate in Alloy 600 in PWR primary water", eurocorr 2004, Nice 12-16 septembre 2004
- [HIC02] HICKLING J., A. Mc Ilree, R. Pathania, " Materials Reliability Program (MRP) : Crack Growth Rates for Evaluating Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) of Thick-Wall Alloy 600 Materials (MRP-55) Revision 1", Rapport EPRI 1006695, final report, November 2002
- [HUN97] HUNTZ A. M., S. C. Tsai, J. Balmain, K. Messaoudi, B. Lesage, C. Dolin, "Atomic transport in Cr₂O₃ and Al₂O₃ scales: growth mechanism and effect of yttrium", Materials science Forum, 251-254, p. 313-324, 1997.
- [IRS07] IRSN, présentation R&D métaux déposés 2007
- [JON96] JONES D.A., "Localized surface plasticity during stress corrosion cracking", Corrosion Science, 52, pp 356-362, 1996

- [KER96] KERGARAVAT J.F., "Influence de la microstructure sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression », thèse, INP Grenoble, 1996
- [KOF88] KOFSTAD P., « High Temperature Corrosion », Elsevier Applied Science, London and New York, 1988
- [KNA91] KNACKE O., O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Spinger-Verlag, "Thermochemical properties of Inorganic substances", Ed. O. Knacke, Berlin (Allemagne), 1991
- [LEC97] LECOESTER F. « Interactions hydrogène-Alliage 600 (NC15Fe) : application au cas des tubes de générateur de vapeur des réacteurs à eau pressurisée, soumis au milieu primaire », thèse, Paris XI Orsay, 1997
- [LIN95] LIN P., G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust, « influence of grain boundary character distribution on sensitisation and intergranular corrosion of alloy 600 », Scripta Metallurgica and Materiala, vol. 33, n°9, p.1397, 1995
- [LOG52] LOGAN H.L., "Film rupture of stress corrosion", Journal of Research of the National Bureau of Standard, vol.48, p.99,1952
- [LOZ03] LOZANO-PEREZ S., J.M. Titchmarsh, "TEM investigations of intergranular stress corrosion cracking in austenitic alloys in PWR environmental conditions", Materials at high temperatures 20(4) 573-579, 2003
- [LYN88] LYNCH S.P., "Environmentally assisted cracking of evidence for an adsorption-induced localised-slip process", Acta Metallurgica, vol.36, n°10, p.2639, 1988.
- [MAC04] MACHET A., « Étude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température », thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- [MAG90] MAGNIN T., R. Chierragatti, R. Oltra, « Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion » Acta Metallurgica, vol.38, n°7, p.1313, 1990
- [MAG99] MAGNIN T., F. Foct, O. de Bouvier, "hydrogen effects on PWR SCC Mechanisms in Monocrystalline Alloy 600", Proc. Of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Material in Nuclear Power System-Water Reactors, p.27, Newport Beach, 1999
- [MAR07] MARCHETTI-SILLANS L. « Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes », thèse, Mines de Saint-Etienne, 2007
- [MIT97] MITHIEUX J. D. « influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée » thèse, INP Grenoble, 1997
- [NEW94] NEWMAN R.C., « Developments in the slip-dissolution model of stress corrosion cracking », Corrosion, 50, pp 682-686, 1994
- [NOR90] NORRING K., B. Rosborg, J. Engstrom, "Influence of LiOH and H₂ on primary side IGSCC of alloy 600 steam generator tubes", International symposium of Fontevraud II, SFEN, 1990
- [ORI74] ORIANI R.A., P.H. Josephic, « Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels », Acta metallurgica, vol.22, p.1065, 1974
- [PAL91] PALUMBO G., P.J. King, K.T. Aust, U. Erb, P.C. Lichtenberger, "Grain boundary design and control for intergranular stress corrosion resistance", Scripta Metallurgica, vol.25, p.1775, 1991

- [PAN02] PANTER J. « étude de la corrosion sous contrainte des Alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage » thèse, INP Toulouse, 2002
- [PAN96] PAN Y., B.L. Adams, T. Olson, N. Panayotou, "Grain boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of Alloy X-750, Acta Metallurgica, 44, pp 4685-4695, 1996
- [PAY87] PAYNE S. M. McINTYRE P. « Influence of grain boundary microstructure on susceptibility of Alloy 600 to intergranular attack and stress corrosion cracking» NACE 1987, Corrosion vol. 44 No. 5, May (1988)
- [PER04] PERUSIN S. « conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques » thèse, INP Toulouse, 2004
- [PET56] PETCH N.J., « The lowering of fracture-stress due to surface adsorption », philosophical Magazine, 1, p 331, 1956
- [PHI85] PHILIBERT J., Diffusion et transport de matière dans les solides, 1985 : Les éditions de physique, les Ulis
- [PHI97] PHILIBERT J., A. Vignes, Y. Brechet, P. Combrade, « Métallurgie du minerai au matériau », Edition MASSON, Paris, 1997
- [PRI89] PRIESTER L., « Geometrical speciality and special properties of grain boundaries », revue Phys. Appl., vol.24, p.419, 1989
- [PRO88] Proceedings 1987 EPRI Workshop on mechanisms of primary water intergranular stress corrosion cracking, Alexandrie, Virginie, 29 avril 1 mai 1987 ; Rapport EPRI NP-5987M, septembre 1988
- [PRU76] PRUTHI D. D., Anand M. S., Agarwala R. P., Diffusion of chromium in Inconel-600, Journal of nuclear materials, 64, p. 206-210, 1976
- [REB92] REBAK R.B., Z. Xia, Z. Szklarcka-Smialowska, "Effect of temperature and cold work growth rate in alloy 600 in lithiated + borated water at high temperature", 5th International Symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, p.511, 1992
- [RIO93] RIOS R. « étude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 (NC15Fe) dans l'eau à haute température » thèse, université des sciences et technique de Lille, 1993
- [ROC88] ROCHER M., O. Menet, P. Pitner, T. RIFFARD (EDF), « Influence of various chemical factors on corrosion risk of Alloy 600 », Rapport EDF/GDL n° RB89 0633 juin 1989 ; 2^{ième} source : EPRI-EDF-CEA-FRAMATOME meeting, Saint-Denis, 27 juin 1988
- [ROS01] ROSECRANS P.M., D.J. Duquette, "Formation kinetics and rupture strain of Ni-Cr-Fe alloy corrosion films formed in high temperature water", Metallurgical and Materials transactions, vol.32A, p.3015, 2001
- [ROU85] ROUILLON Y. (EDF) « essai de corrosion sous contrainte en eau pure et en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée sur tubes de générateurs de vapeur en Alliage 600 et 690 », Procès-verbal EMA n° D 588 du 10 Mai 1985
- [SAI93] SAITO M., G.S. Smith, R.C. Newman, « Testing the film-induced cleavage model of stress corrosion cracking », Corrosion Science, 35, pp 411-417, 1993

- [SAN89] SANTARINI G. « caractérisation et prévision de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire », Point de la fiche T135, 23 juin 1988 ; 2^{ème} source : « Comprehensive interpretation of CERTs : a method for the characterization and the prediction of IGSCC », Corrosion 45, 369, 1989
- [SAN99] SANTARINI G. « Initiation and propagation kinetics in stress corrosion cracking », EDEM'99 Environmental Degradation of Engineering Materials, Gdansk-Jurata, Poland, 1999
- [SAN05] SANTARINI G. Document interne CEA non publié
- [SAR95] SARVER J.M., P.E. Doherty, D.M. Doyle, G. Palumbo, "the influence of manufacturing processes and SCC behaviour of alloy 690 steam generator tubing", Brechenbridge, Aout 1995
- [SCO93] SCOTT P., M. Le Calvar, "Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water", 6th Int. Symposium on environmental degradation of materials in nuclear power system-water reactors, San Diego, USA, 1993
- [SCO96] SCOTT P., M. Le Calvar, "On the role of oxygen in stress corrosion cracking as a function of temperature" CDF'96, Nice, eds T. Magnin et J.M. Gras, Les éditions de physiques, p.384, 1996
- [SCO99] SCOTT P.M., « An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular SCC of alloy 600 in PWRS » Proc. 9th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, pp 3, Newport Beach, (1999)
- [SHE91] SHEN Y., P.G. Shewmon, "Intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 and X-750 in high temperature deaerated water/steam, Metallurgical Transactions A, 22, pp 1857-1864, 1991
- [SCH77] SCHILLING, IEA, Observatoire de l'énergie, 1977
- [SHO88] SHOCK E. L., Helgeson H. C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, p. 2009-2036, 1988
- [SHO89] SHOCK E. L., Helgeson H. C., Sverjensky D. A., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species, Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, p. 2157-2183, 1989
- [SIE85] SIERADSKI K., R.C. Newman, "brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking, Philosophical Magazine A, 51, p 95, 1985
- [SOU98] SOUSTELLE C, P. Combrade, M. Foucault, A. Gelpi, T. Magnin, A parametric study of PWSCC of alloy 600, Eurocorr 98: Solutions to corrosion problems, Utrecht (Pays Bas), 1998.
- [SOU99] SOUSTELLE C., M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski and T. Magnin, PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects, Proceeding of Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach (USA), 1999
- [STA71] STAEHLE R.W., "Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system", the theory of the stress corrosion cracking in alloys, eds J.C. Scully, OTAN, p223, 1971
- [STA99] STAEHLE R.W., FANG Z., « Comments on a proposed mechanism of internal oxidation for alloy 600 as applied to low potential SCC » Proc. 9th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, pp 69, Newport Beach, 1999
- [SUN92] SUNG J.K., J.W. Jones, G.S. Was, "Effect of carbon on the low-temperature creep behaviour of Ni-16Cr-9Fe", Metallurgical Transactions A, 23, pp 1033-1037, 1992

- [SZK90] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., W.-K. Lai, Z. Xia, Oxide films formed on alloy 600 in lithiated water at 25°C to 350°C, Corrosion, 46 (10), p. 853-860, 1990.
- [THA97] THAVEEPRUNGSRIPIORN V., G.S. WAS, "The role of coincidence-Site-Lattice Boundaries in creep of alloy Ni-16Cr-9Fe at 360°C", Metallurgical Transaction, vol.28A, p.2101, 1997
- [THE83] THEUS G.J., R.H. Emanuelson (Badcock and Wilcox), "Stress corrosion cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in all volatile treated water at elevated temperatures", Rapport EPRI NP-3061, mai 1983
- [THO00] THOMAS L.E., S.M. Bruemmer, « High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water » NACE 2000, Corrosion vol. 56 No. 6, 2000
- [THO05] THOMAS L.E., B. Jonhson, S.M. Bruemmer, "Preliminary Examinations of Alloy 600 IGSCC from PWR Primary-Water Service: Sulfur at Crack tips", Anvers, 2005
- [TOT86] TOTSUKA N., E. Lunarska, G. Gragnolino, Z. Skzlarska-smialowska, "A sensitive technique for evaluating susceptibility to IGSCC of alloy 600 in high temperature water", vol.31, p.571, 2001
- [TOT87] TOTSUKA N., Z. Skzlarska-smialowska « Hydrogen induced IGSCC of Ni-containing FCC alloys in high temperature water » 3rd Int. Symposium on environmental degradation of materials in nuclear power system-water reactors, Traverse City, p 691, 30 aout-3 septembre 1987
- [TRO60] TROIANO A.R., "The role of hydrogen and others interstitials in the mechanical behaviour of metals", trans.ASM, vol.52, p.54, 1960
- [TSA96] TSAI S. C., A. M. Huntz, C. Dolin, "Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium", Materials science and engineering, A212, p. 6-13, 1996.
- [VAI97] VAILLANT F., S. Lehong, "Evaluation des vitesses de propagation en milieu primaire de matériaux traverses de cuve en alliage 600 et de métaux deposees en alliage 182 », Note EDF HT-44/96/024/A, 02 avril 1997
- [VAI99] VAILLANT F., J.D. Mithieux, O. De Bouvier, D. Vancon, G. Zacharie, «Influence of chromium content and microstructure an creep an PWSCC resistance of nickel base alloys », Proceedings 9th Symposium on environmental degradation of materials in nuclear power system, 1999
- [VAI02] VAILLANT F., Ph. Moulart, "Evaluation en laboratoire des vitesses de propagation par corrosion sous contrainte en milieu primaire de matériaux massifs en alliage 600", Note EDF HT-29/02/002/A, Janvier 2002
- [WAG00] WAGNER W., Cooper J. R., Dittmann A., Kijima J., Kretzschmar H. J., Kruse A., Mareš R., Oguchi K., Sato H., Stöcker J., Sifner O., Takaishi Y., Tanishita I., Trubenbach J., Willkommen T., The IAPWS Industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam, Journal of engineering for gas turbines and power, 122 (1), p. 150-182, 2000
- [WAG33] WAGNER C., Beitrag zur theory des anlaufvorgangs, Zeitschrift fur physikalische chemie. Abteilung B, 21, p. 25, 1933.
- [WAS85] WAS G.S., R.M. Kruger, "A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys", Acta metallurgica, Vol. 33, No. 5, pp. 841-854, 1985
- [WAS93] WAS G.S., T.M. Angeliu, J.K. Sung, « Deformation and intergranular cracking behavior of Ni-Cr-Fe alloys at high temperature », Proceedings of an EPRI Airlie Workshop, Warrenton, USA, 1993

- [WAS96a] WAS G.S., J.L. Hertzberg, V. Thaveprungsriporn, “ Effect of grain boundary composition and structure on IGSCC of Alloy 600”, Control of corrosion on the secondary side of stream generators, NACE, Houston, 1996
- [WAS96b] WAS G.S., D.J. Paraventi, J.L. Hertzberg, « Mechanism of environmentally-enhanced deformation and intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe”, Corrosion-Deformation Interactions CDI'96, Nice, eds. T. Magnin et J.M. Gras, les éditions de physique, pp. 410-420, 1996
- [WAT93] WATANABE T., “Grain boundary design and control for high temperature materials”, Material Science and Engineering, vol.19, p.227, 1971
- [WOO83] WOODFORD D.A., R.H. Bricknell, « Embrittlement of high temperature alloys by oxygen », treatise on material science and technology, vol.25, p.157, 1983
- [YOU07] YOU F.Y., Roy G. Faulkner, “Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690”, Corrosion Science, Vol. 49, Issue 5, pp. 2177-2197, mai 2007
- [ZAP41] ZAPPFE C.A., C.E. Sims, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, vol.145, p.255, 1941

Annexe 1

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Mathematica©

1. QUANTIFICATION DES MODÈLES BASÉS SUR UN EFFET FRAGILISANT DE L'HYDROGÈNE

Afin de cribler les différents modèles de CSC, des travaux de quantification ont été réalisés. Dans ce paragraphe, les calculs portant sur les modèles basés sur un effet fragilisant de l'hydrogène sont présentés.

1.1. Travaux antérieurs

Les travaux de quantification proposés par Santarini [SAN05] sont basés sur l'hypothèse selon laquelle le matériau est considéré comme fragilisé lorsque la teneur en hydrogène en avant du fond de fissure atteint une concentration de l'ordre de 10 ppm (massique) [RIO93]. Par conséquent, il a été proposé de choisir comme paramètre critique de fragilisation du matériau la concentration en hydrogène. Cette concentration en hydrogène formé par réaction cathodique est corrélée à l'épaisseur de métal oxydé d'après la loi de Faraday. Ainsi, l'épaisseur de métal oxydé nécessaire à la fragilisation du matériau est calculée et sa valeur est comparée aux épaisseurs d'oxyde déterminées expérimentalement.

1.1.1. Hypothèses générales

Les hypothèses suivantes sont considérées :

- avancée de la fissure dès que la concentration en hydrogène dissous dans le métal c_H atteint une valeur critique c^* à une distance r_0 fixe de la pointe de fissure (Figure 11) ;
- hydrogène en solution (pas de piégeage) ; transport par diffusion (lois de Fick) ;
- vitesse de corrosion uniforme négligeable devant la vitesse de propagation de la fissure.

1.1.2. Calculs préliminaires

Entre les instants t_d et $t_d + t_0$, t_0 étant l'intervalle de temps entre deux avancées successives de la fissure, une surface $2 L r_0$ d'alliage (Figure 11) est mise à nu. Sur cette surface, l'alliage s'oxyde et se repassive.

La profondeur δ d'alliage oxydé est reliée à la quantité maximale d'hydrogène n disponible formée par la réaction cathodique selon l'équation suivante :

$$n = (4 L r_0 \delta \rho) / M.$$

avec δ : profondeur d'attaque de l'alliage

r_0 : incrément d'avancée de fissure

ρ : masse volumique de l'alliage

M : masse molaire de l'alliage

L : largeur de fissure

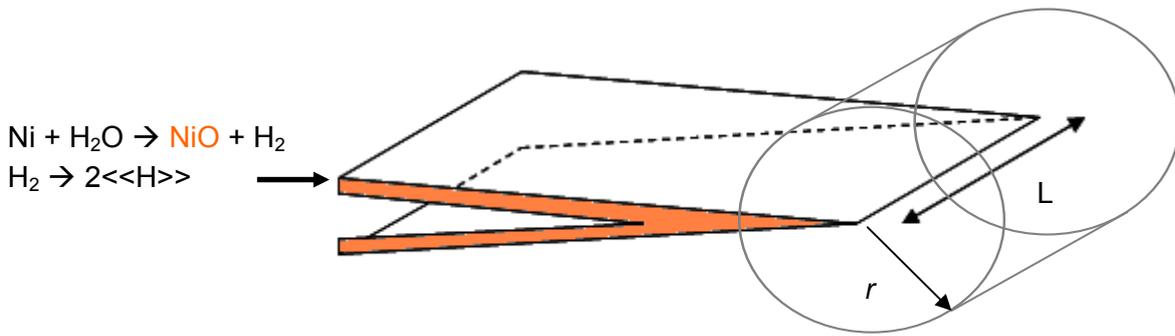


Figure 11 : représentation schématique d'une fissure et de l'oxyde sur les lèvres de la fissure ; calcul de concentration en géométrie cylindrique en fonction de la distance du fond de fissure (r)

D étant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage.

Si, à $t=t_d$, l'alliage ne contient pas d'hydrogène et si l'on admet comme approximation que la diffusion se produit dans un cylindre (de hauteur L) infini, la solution de la 2^{ème} équation de Fick est :

$$C(t,r) = \frac{n}{4\pi DLt} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

Pour le cas de l'Alliage 600 dans l'eau à 360°C, l'application numérique est basée sur les paramètres suivants : $r_0^* = 1 \mu\text{m}$, $t_0^* = 1\text{h}$, $D = 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $M = 55 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 8 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et en supposant $c^* > 10 \text{ppm}$ (* massique [RIO93], $1 \mu\text{m}/\text{h}$: ordre de grandeur de la vitesse de fissuration par CSC observée).

Les hypothèses de calcul suivantes ont été appliquées successivement :

- l'hydrogène est disponible instantanément en pointe de fissure ;
- l'hydrogène est disponible progressivement en pointe de fissure ;
- l'hydrogène est disponible progressivement sur les bords de la fissure ;
- prise en compte de l'hydrogène diffusé dans le matériau lors des phases d'arrêts de la fissure précédant celle considérée pour le calcul.

A l'issue de ses calculs, Santarini [SAN05] a montré qu'une épaisseur d'oxyde minimale de $3 \mu\text{m}$ est nécessaire pour avoir une quantité d'hydrogène suffisante pour conduire à la fissuration du matériau. Ce résultat, bien que prometteur, est très supérieur aux épaisseurs des films d'oxydes observés (100nm maximum).

C'est pourquoi les calculs réalisés dans cette étude s'appuient sur des hypothèses nouvelles. Leur objectif est d'accroître la représentativité des calculs dans le but de tester la fiabilité des modèles basés sur l'action de l'hydrogène issu de la réaction cathodique dans la fissure.

1.2. Calculs

1.2.1. Objectifs

Sachant que l'*Alliage 600* est considéré comme fragilisé lorsqu'il contient 10 ppm d'hydrogène [RIO93], est-il possible, en considérant uniquement l'hydrogène formé par réaction cathodique, d'obtenir cette teneur seuil en avant du fond de fissure ? En d'autres termes, la question se pose de savoir si l'on peut envisager une fissuration basée sur l'action de l'hydrogène formé par réaction cathodique.

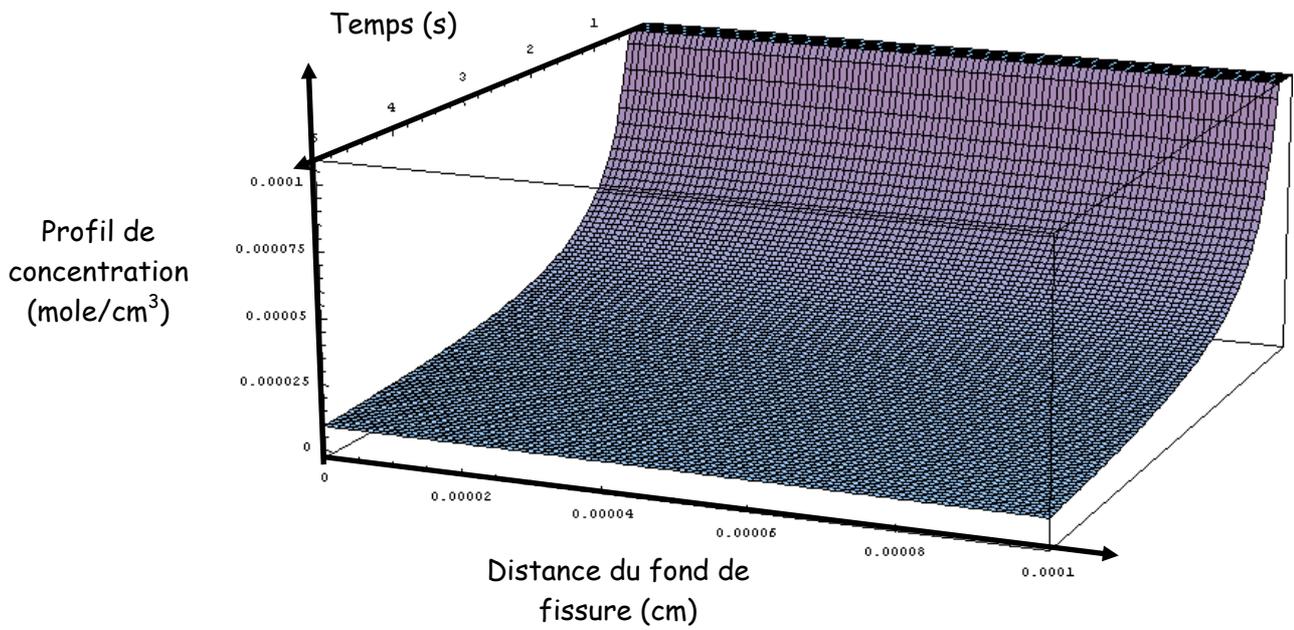
Pour répondre à cette question, l'épaisseur d'oxyde a été fixée à 0,1 μm et la teneur en hydrogène absorbée a été calculée en prenant en compte diverses hypothèses explicitées dans les paragraphes suivants. En se basant sur le fait que l'ordre de grandeur de la vitesse de fissuration par CSC observée est de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$; l'objectif des calculs est de vérifier si la concentration critique c^* est supérieure ou égale à 10 ppm [RIO93] soit $80 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ dans le matériau à une distance de 1 μm de la pointe de la fissure, pour une durée maximale d'une heure.

1.2.2. Hypothèse : hydrogène disponible instantanément en pointe de fissure

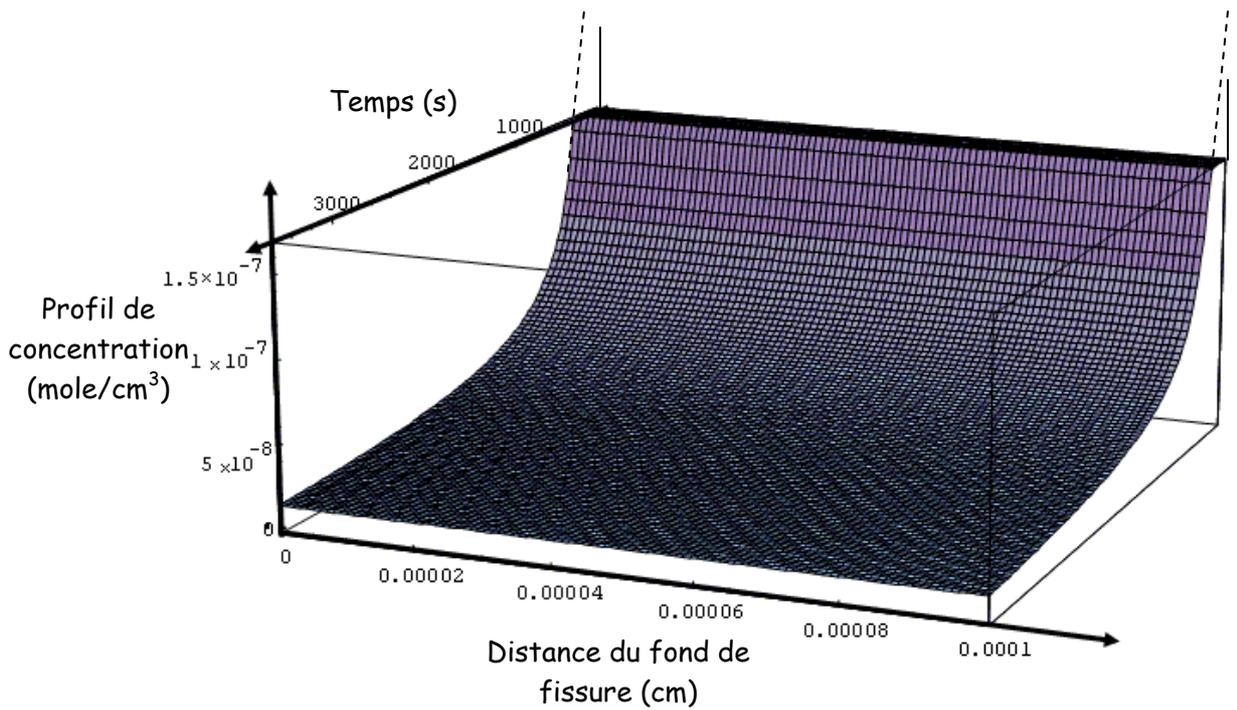
En considérant toute la quantité d'hydrogène n (correspondant à une heure d'oxydation) disponible instantanément en pointe de fissure, la concentration en hydrogène à un temps t et à une distance r de la pointe de la fissure vaut :

$$C(r,t) = \frac{n}{4\pi DLt} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

Dans ces conditions, une très forte teneur en hydrogène est observée aux premiers instants (Graphe 1). En effet, pour $t < 1$ seconde, la teneur en hydrogène est au-delà du seuil de $80 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$, puis l'hydrogène diffuse rapidement dans le matériau et la teneur en hydrogène diminue progressivement au cours du temps (Graphe 2).



Graphe 1 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération l'hydrogène disponible en fond de fissure instantanément pour des temps courts



Graphe 2 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération l'hydrogène disponible en fond de fissure instantanément pour des temps longs

Cependant, considérer tout l'hydrogène en fond de fissure instantanément disponible est une hypothèse forte qu'il convient d'affiner pour se rapprocher de la réalité.

1.2.3. Hypothèse : hydrogène disponible progressivement en pointe de fissure

Il est donc proposé de prendre en compte une disponibilité progressive de l'hydrogène en fond de fissure ($N(t) = (n \cdot t)/3600$; $N(t)$ teneur cumulative); en d'autres termes une quantité $n/3600$ d'hydrogène diffuse par unité de temps en pointe de fissure.

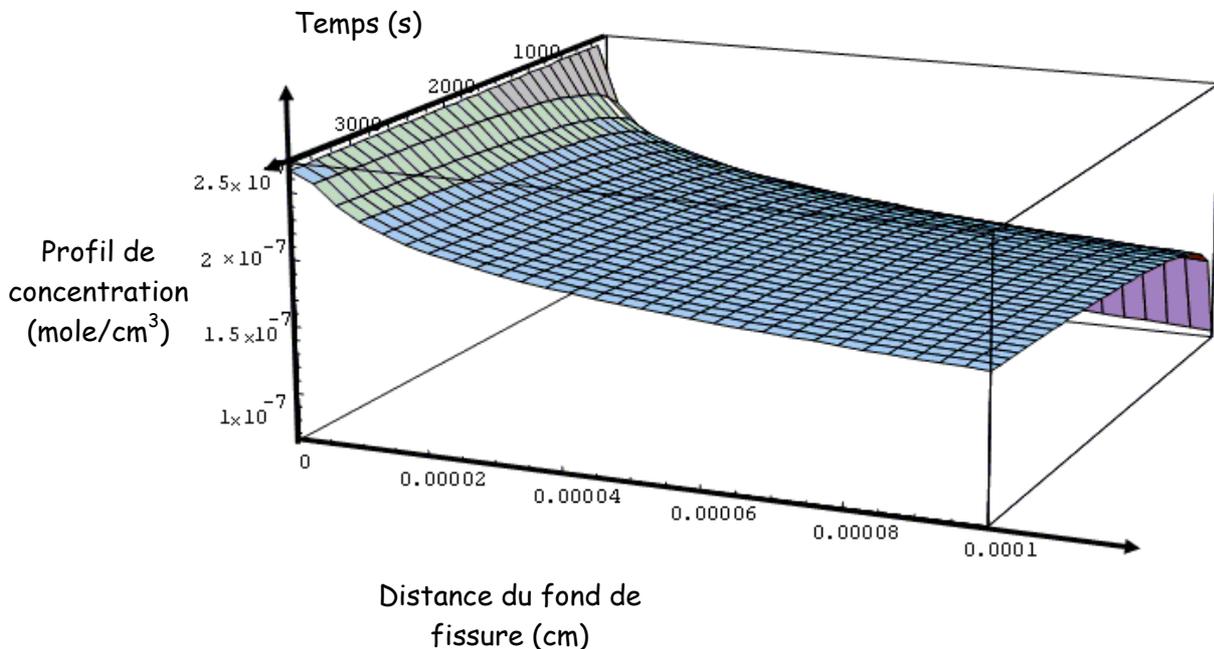
En posant :

$$F(r,t) = \frac{1}{4\pi DLt} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

La concentration C_e à l'instant t_1 et à la distance r s'obtient par intégration de toutes les concentrations élémentaires produites par les quantités dN transférées entre l'instant initial 0 et t_1 :

$$C_e(r,t_1) = \int_{t=0}^{t=t_1} \frac{dN(t)}{dt} \cdot F(r,t_1-t) dt \quad (4)$$

Dans ce cas (Graphe 3), la teneur en hydrogène augmente progressivement au cours du temps et décroît lorsque la distance du fond de fissure augmente. Les calculs montrent que la teneur en hydrogène ne dépasse jamais le seuil de $80 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$.



Graph 3 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération une disponibilité constante en fonction du temps ($N/3600$ mole/s) en fond de fissure

Par conséquent, il a été pris en compte une diffusion de l'hydrogène, non seulement du fond de

fissure, mais également sur les bords de la fissure afin de se rapprocher de la réalité.

1.2.4. Hypothèse : hydrogène disponible progressivement sur les bords de la fissure

Pour réaliser le calcul, la fissure est considérée peu ouverte. Le calcul est réalisé sur un seul axe dans le prolongement de la fissure (Figure 12).

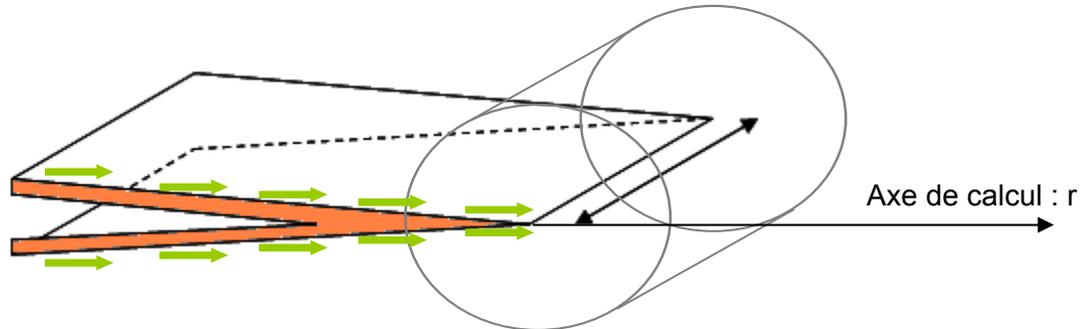


Figure 12 : représentation schématique d'une fissure et de l'oxyde sur les lèvres de la fissure, calcul de concentration sur l'axe dans le prolongement de la fissure en prenant en compte l'hydrogène se formant sur les 2 bords de la fissure, distance du fond de fissure (r)

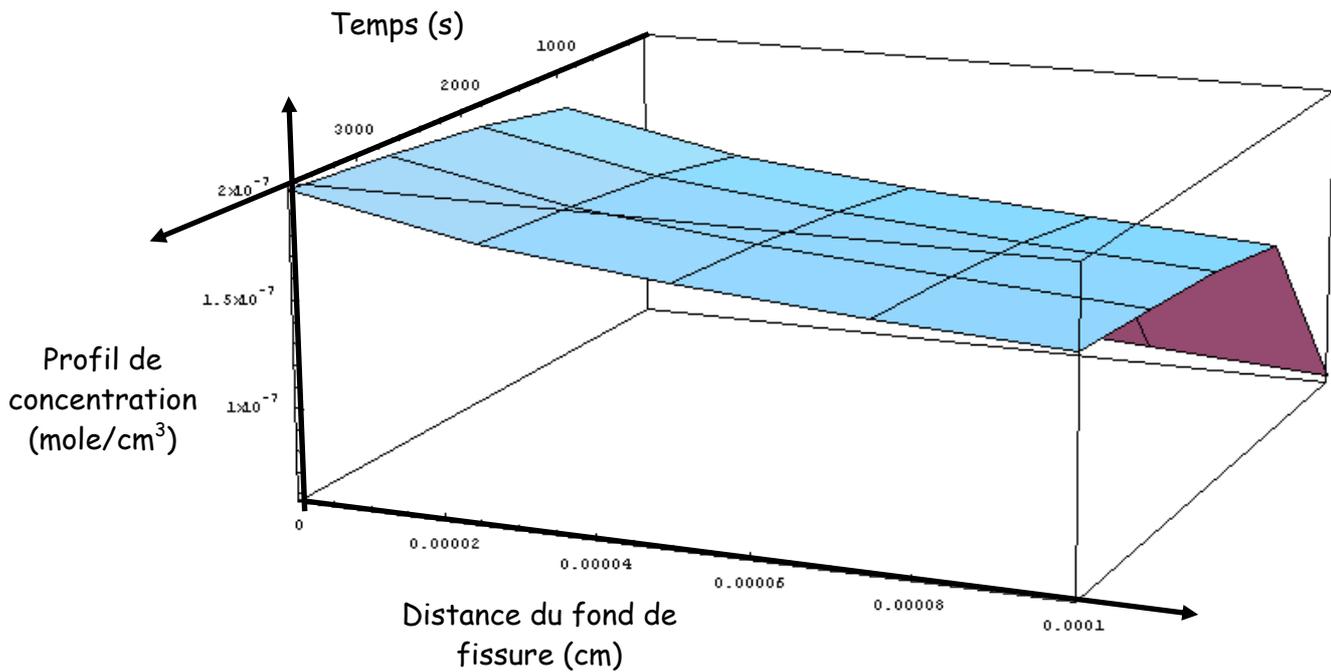
En posant :

$$E(r, t_1) = \int_{t=0}^{t=t_1} \frac{dN(t)}{dt} \cdot F(r, t_1 - t) dt \quad (5)$$

La concentration C_f à la distance r et à l'instant t_1 s'obtient par intégration de toutes les sources de concentrations élémentaires dN transférées entre l'instant initial 0 et t_1 , produites le long des bords de la fissure entre l'abscisse 0 et $-r_0$:

$$C_f(r, t_1) = \frac{1}{r_0} \int_{x=-r_0}^{x=0} E(r - x, t_1) dx \quad (6)$$

Afin de limiter les temps de calcul, le nombre de points de calcul a été réduit (Graphe 4). Comme précédemment, la teneur en hydrogène augmente en fonction du temps et diminue en fonction de la distance au fond de fissure. La teneur en hydrogène est globalement moins forte que lorsque l'hydrogène diffuse seulement à partir du fond de fissure (Graphe 4). En effet, la même quantité d'hydrogène diffusante est répartie sur les bords de la fissure. Dans ces conditions, la teneur seuil n'est toujours pas atteinte.



Graphe 4 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération une disponibilité constante en fonction du temps ($N/3600$ mole/s) en fond de fissure et aux bords de la fissure.

Après avoir testé différentes hypothèses de calcul, la plus favorable à la fissuration semble être celle prenant en compte l'hydrogène résiduel accumulé lors des avancées successives de la fissure précédant celle considérée pour le calcul.

1.2.5. Hypothèse : prise en compte de l'hydrogène diffusé lors des phases d'arrêts de la fissure précédant celle considérée pour le calcul

En effet, lors des phases d'arrêts de la fissure, l'hydrogène diffuse dans le matériau en avant de la fissure. Lorsque la fissure avance de nouveau, il faut prendre en compte l'hydrogène résiduel présent dans l'alliage issu de la phase d'arrêt précédente. Les calculs suivants prennent également en compte l'hypothèse que l'hydrogène est disponible progressivement en pointe de fissure.

En posant :

$$F(r,t) = \frac{I}{4\pi DLt} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

Dans le cas d'un seul incrément de propagation (soit une seule fissure) et dans l'hypothèse d'hydrogène disponible progressivement qu'en fond de fissure, la concentration vaut :

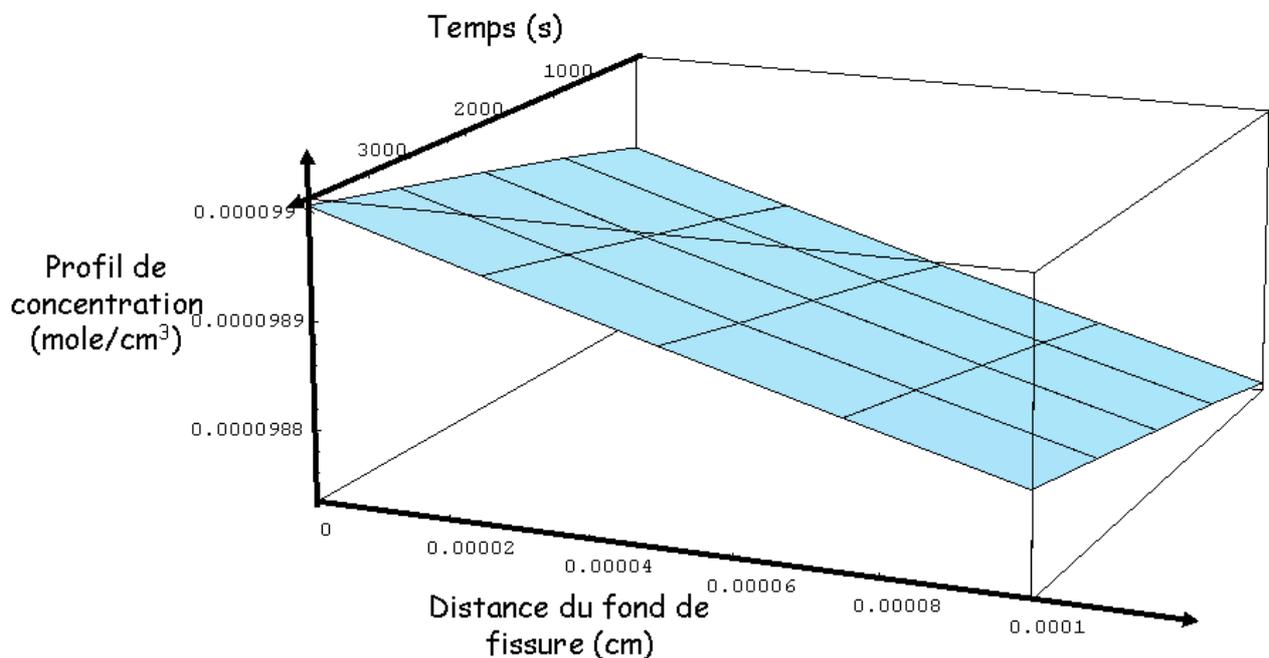
$$C_e(r,t_1) = \int_{t=0}^{t=t_1} \frac{dN(t)}{dt} \cdot F(r,t_1-t) dt \quad (8)$$

Pour n incréments de propagation de fissure, la concentration en hydrogène vaut :

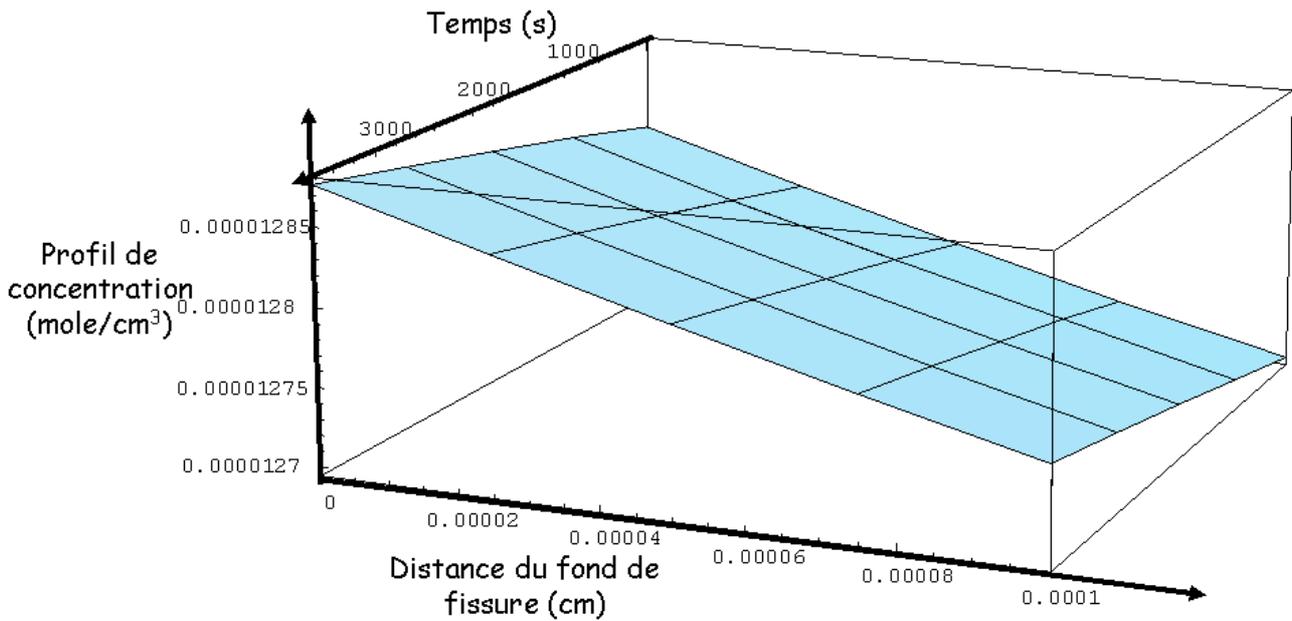
$$C_g(r, t_l) = \sum_{i=0}^n \int_{t=0}^{t=t_l+i \times 3600} \frac{dN(t)}{dt} \cdot F(r + i \times 0.0001, (t_l + i \times 3600) - t) dt \quad (9)$$

Pour 1000 avancées de fissure de 1 μm (soit une fissure résultante de 1 mm), le calcul montre une concentration en hydrogène en avant du fond de fissure nettement supérieure au seuil fixé à $80 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$. Dans ces conditions, le critère de propagation (concentration critique en hydrogène) est satisfait (Graphe 5).

Un calcul effectué pour 100 avancées de fissure de 1 μm (soit un défaut de 0,1mm) donne un encadrement de cette valeur (Graphe 6). La taille critique calculée vaut 800 μm .



Graphe 5 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération 1000 avancées de fissure précédant celle considérée (soit une fissure de 1 mm)



Graph 6 : profil de concentration de l'hydrogène en prenant en considération 100 avancées de fissure précédant celle considérée (soit une fissure de 0,1 mm)

1.2.6. Conclusion

Ces calculs montrent qu'il faut que la fissure atteigne la taille critique de 800 μm pour que l'hydrogène généré par la réaction cathodique fragilise la zone en avant du fond de fissure et permette la propagation de la fissure. Le critère de propagation est donc atteint par un mécanisme mettant en jeu l'action de l'hydrogène lorsque la fissure atteint 800 μm .

Cette longueur est bien supérieure à la taille des plus petites fissures observées, ce qui signifie que le calcul ne permet pas de reproduire le mécanisme à l'origine de la propagation de la fissure.

1.3. Perspectives

Les résultats des calculs présentés ci-avant soulignent l'insuffisance de certaines hypothèses. Pour se rapprocher du cas réel il faudrait prendre en compte dans les calculs, les points suivants :

- l'hydrogène absorbé dans le matériau provenant du milieu ;
- la variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène (D_H) en fonction du champ de contrainte (prise en compte des conditions de la CSC) ;
- la variation du D_H en fonction des zones de piégeage (« nuages » de dislocations, joint de grains) ;
- une épaisseur d'oxyde plus proche de la réalité (10 nm à 20 nm au lieu de 100 nm) ;

Annexe 2

2. QUANTIFICATION DU TRANSPORT DE L'HYDROGÈNE

2.1. Absorption de l'hydrogène

Les résultats des calculs présentés dans la partie précédente montrent que la prise en compte seule de l'hydrogène formé par réaction cathodique dans les fissures ne permet pas de rendre compte d'un effet de fragilisation par l'hydrogène issu de la réaction cathodique dans la fissure. Pour cette raison, il est proposé d'évaluer les cinétiques de « chargement » en hydrogène provenant du milieu afin de comparer l'influence respective de l'hydrogène provenant du milieu et de l'hydrogène formé par la réaction cathodique dans la fissure.

Les calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

- la cinétique de diffusion de l'hydrogène suit les lois de Fick ;
- l'hydrogène est en solution dans le matériau et il n'y a aucun piégeage ;
- à $t = 0$, la concentration de l'hydrogène dans le matériau est égale à 0 ;
- l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température suit la loi

$$\text{suivante : } D_H = 3,2 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-44170}{RT}\right) \text{ en cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ [LEC97].}$$

Les autres données d'entrée sont les suivantes :

- la température est de 340°C ;
- l'épaisseur de l'échantillon est prise égale à 1,5 mm.

Les résultats des calculs sont présentés sur les Graphes 7 et 8. Sur le Graphe 7, l'abscisse représente l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats sont présentés jusqu'à un temps de 4 heures.

Nous pouvons constater que la teneur en hydrogène augmente très rapidement et que l'échantillon est à saturation au bout de 4 heures. Par conséquent, nous pouvons en conclure les points suivants :

- la saturation en hydrogène dans le matériau est atteinte pour des temps très courts au regard des durées des expérimentations habituellement pratiquées en CSC ;
- lors de la fissuration, la cinétique de diffusion de l'hydrogène est suffisamment rapide pour que l'hydrogène provenant du milieu ne soit pas négligeable.

Toutefois, d'autres paramètres sont à prendre en compte si l'on veut affiner les calculs. Il s'agit des points suivants :

- la solubilité de l'hydrogène dans le matériau et, par conséquent sa valeur à saturation, dépendent de la fugacité de l'hydrogène à sa surface [LEC97] ;

$$S = 0,386 \times \sqrt{P_{H_2}} \times \exp\left(\frac{-4682}{RT}\right) \text{ [LEC97]}$$

$$\text{Avec } R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

P_{H_2} = fugacité en hydrogène exprimée en atm

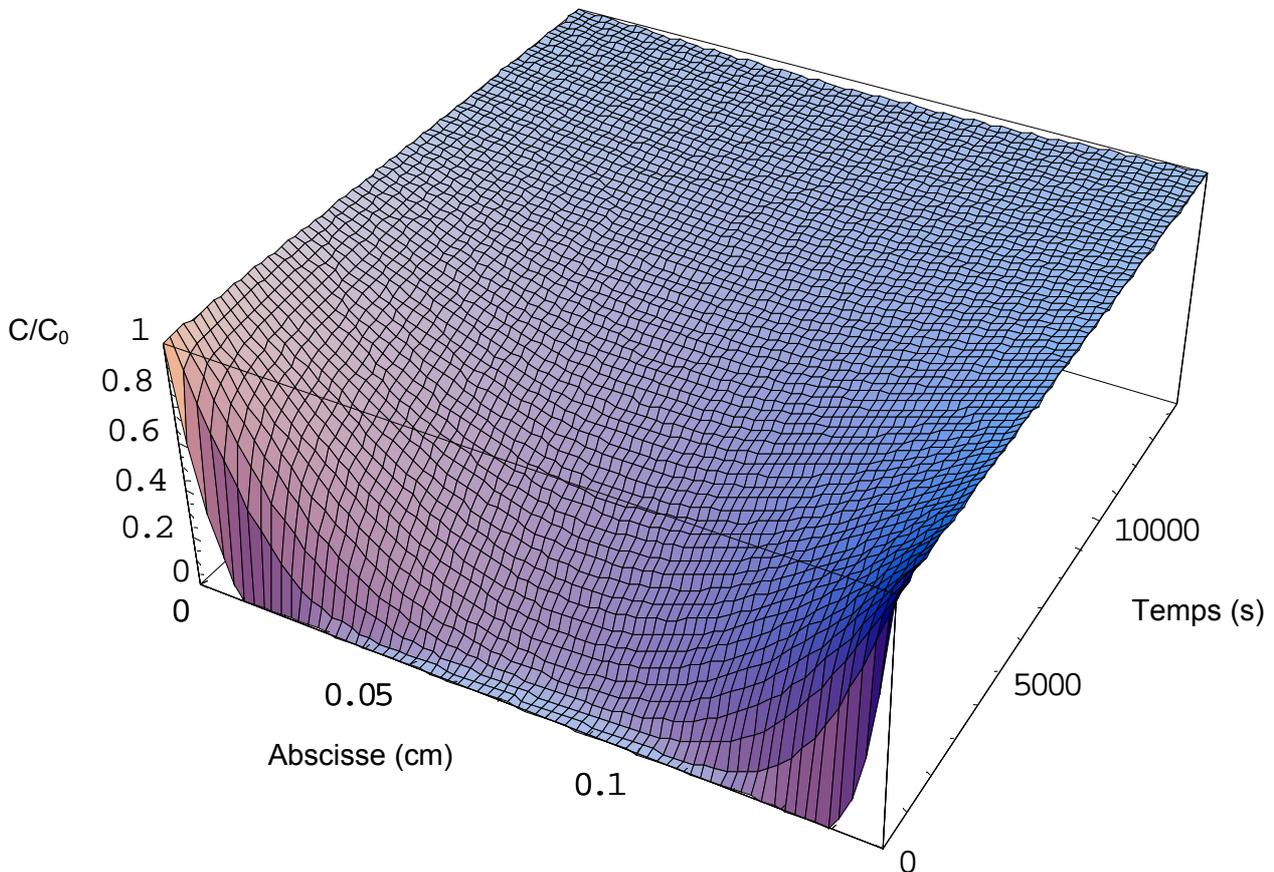
T = température en Kelvin

S = solubilité de l'hydrogène exprimée en cm^3/cm^3

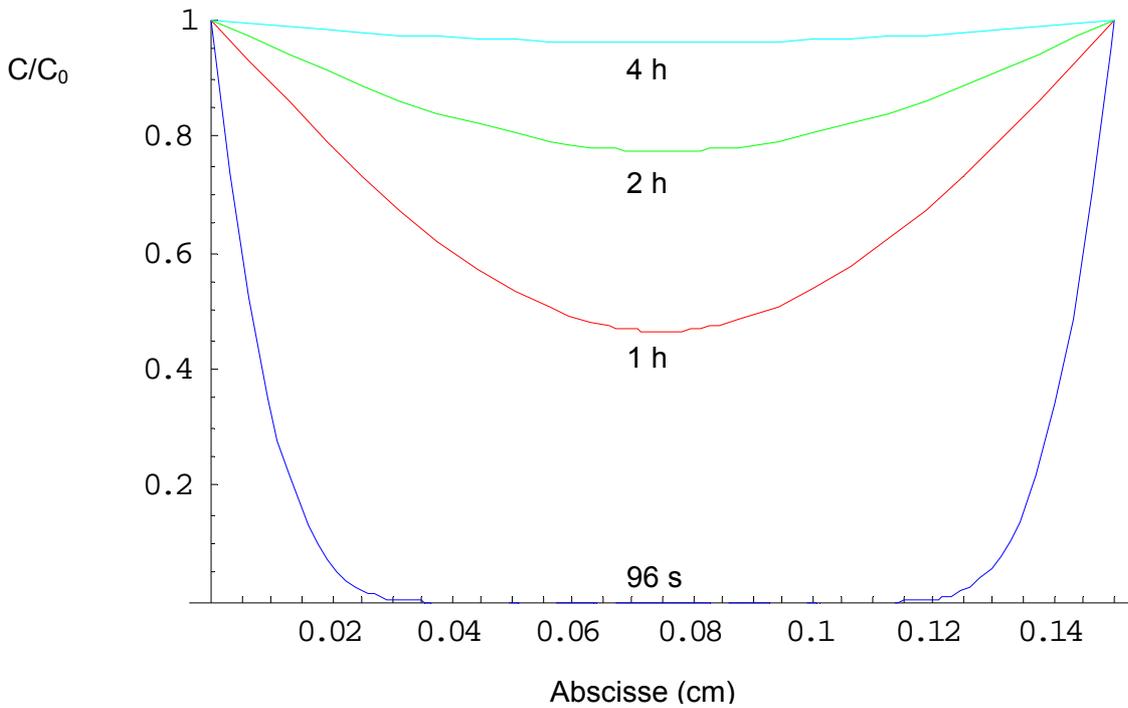
Les valeurs de fugacité feront l'objet de discussion suivant que l'hydrogène provient du milieu ou de réactions cathodiques.

- le calcul ne prend pas en compte l'effet barrière de l'oxyde formé en surface du matériau qui pourrait jouer un rôle non négligeable sur les cinétiques de transport de l'hydrogène provenant du milieu.

Ces deux points seront traités dans les prochains calculs.



Graphe 7 : profil de concentration de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur du matériau et du temps



Graph 8 : profil de concentration de l'hydrogène provenant du milieu en fonction de l'abscisse (épaisseur) après 96 s, 1h, 2h et 4 h.

2.2. Calcul de la désorption de l'hydrogène

Dans la plage de températures des essais de CSC, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est très élevé ($D_H = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 340°C). Par conséquent, une forte quantité d'hydrogène peut diffuser du matériau vers le milieu lors d'un arrêt d'essai. Dans ce contexte, l'objectif des calculs présentés ici est de quantifier la perte d'hydrogène dissous dans le matériau lors de l'arrêt d'un essai.

Les calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

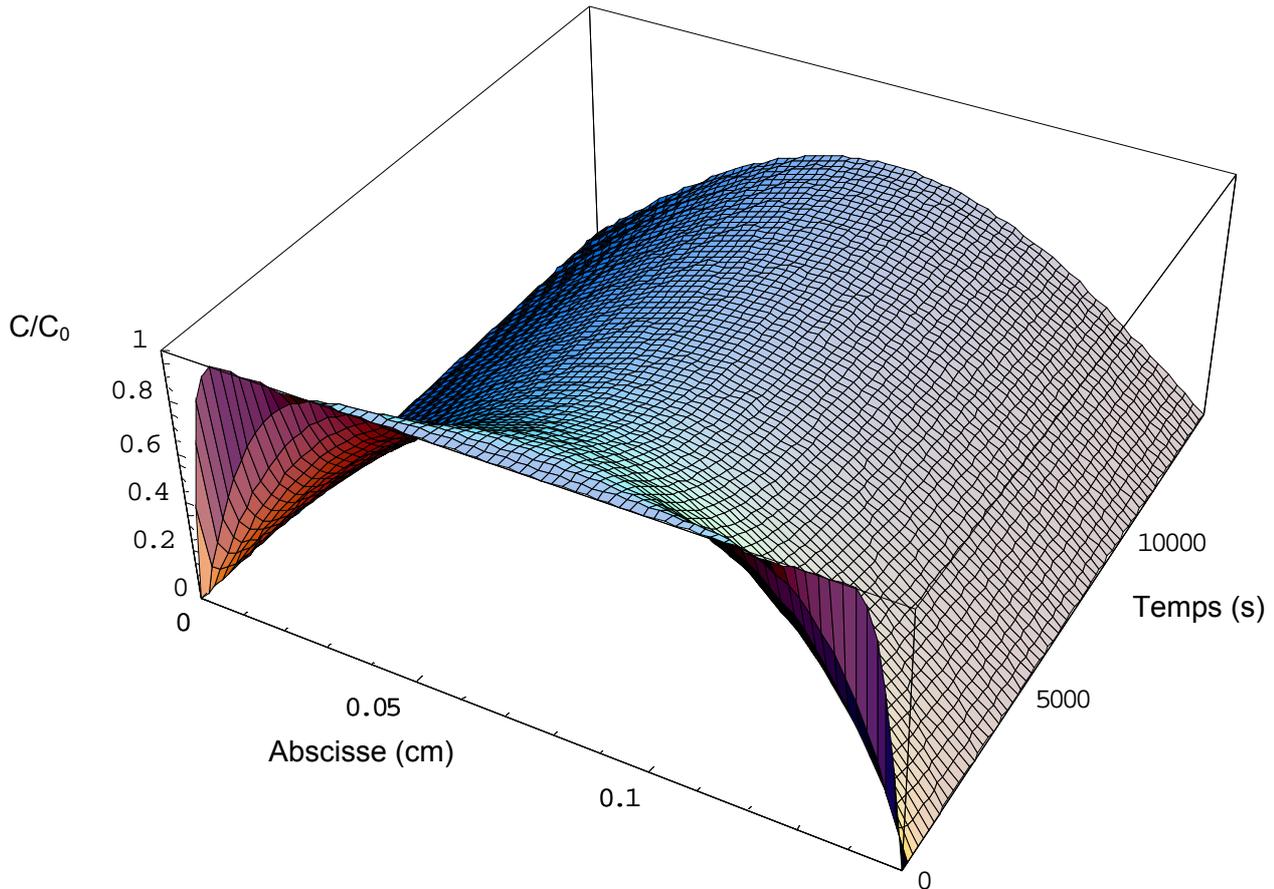
- la diffusion de l'hydrogène suit les lois de diffusion de Fick ;
- l'hydrogène est en solution dans le matériau et il n'y a aucun piégeage ;
- à t (temps)=0, le matériau est saturé en hydrogène ;
- la concentration en hydrogène dans le milieu est nulle ;
- l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène (D_H) en fonction de la température suit

la loi suivante : $D_H = 3,2 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-44170}{RT}\right)$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [LEC97].

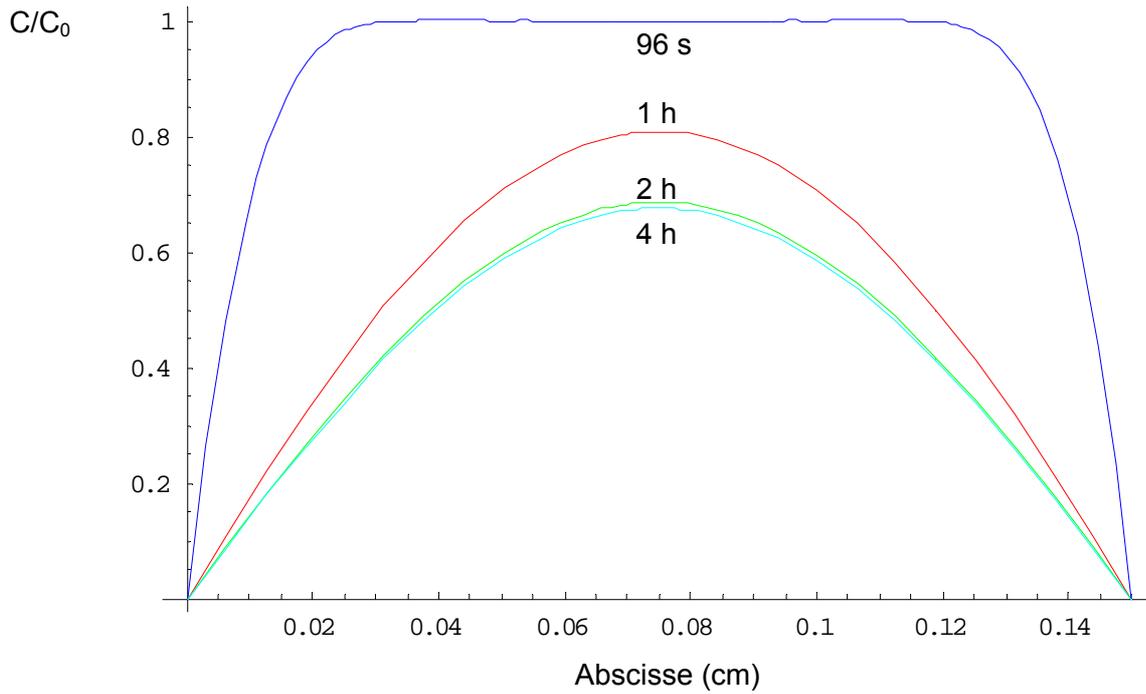
Les données d'entrée sont les suivantes :

- l'épaisseur de l'échantillon est prise égale à 1.5 mm ;
- le refroidissement suit une loi linéaire (de 340°C à 20°C en 4 heures).

Les résultats des calculs sont présentés sur les Graphes 9 et 10. La concentration dans le matériau décroît très rapidement, puis semble se stabiliser vers 160°C (2h). Cependant, le calcul montre une perte de 56% de l'hydrogène en solution initialement dans le matériau. Ceci montre qu'il est important de refroidir le plus rapidement possible l'échantillon afin de limiter la perte en hydrogène et ainsi d'obtenir des mesures fiables lors des analyses. Afin d'améliorer la représentativité des calculs, il faudrait prendre en compte l'hydrogène du milieu. En effet, la teneur en hydrogène en surface du matériau n'est pas instantanément nulle lors de l'arrêt d'un essai et, dans la plupart des cas, le matériau reste en immersion dans un milieu hydrogéné pendant le refroidissement.



Graphe 9 : profil de concentration de l'hydrogène diffusant du matériau vers le milieu en fonction de l'abscisse et du temps (jusqu'à 4 heures)



Graphe 10 : profil de concentration de l'hydrogène diffusant du matériau vers le milieu en fonction de l'abscisse pour divers temps

Résumé

De nombreuses études ont été réalisées par la communauté scientifique internationale sur la Corrosion Sous Contrainte (CSC) de l'Alliage 600 en milieu primaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Néanmoins, les mécanismes à l'origine de cette fissuration sont encore mal compris. Un certain nombre de modèles ont été développés et proposés, cependant peu d'entre eux arrivent à intégrer l'influence de tous les paramètres. Le mécanisme d'oxydation interne et la famille de modèles basés sur l'action de l'hydrogène ont paru les plus prometteurs. L'objectif de l'étude était d'apporter des connaissances nouvelles sur le/les mécanisme/s de CSC. Il a été choisi de cibler les expérimentations de façon à sélectionner les modèles les plus pertinents. Pour cela des essais dans un milieu simulant le milieu primaire avec des marqueurs isotopiques (oxygène 18 et deutérium) ont été menés sur deux types d'éprouvettes. Des éprouvettes à déformation imposée de type « U-bend » ont été utilisées dans un premier temps et des éprouvettes sous forme de plaquette ayant des microstructures contrôlées ont été utilisées dans un second temps. Les caractérisations des fissures et des pénétrations d'oxyde intergranulaire par MEB, MET, SIMS, Nano-SIMS et des dosages d'hydrogène, ont permis une nouvelle analyse de la CSC de l'Alliage 600 en milieu REP, concernant plus particulièrement les points suivants : la stabilité thermodynamique des phases, la répartition et la morphologie des oxydes observés dans les fissures, le rôle de l'hydrogène, la nature des carbures de chrome et le caractère continu/discontinu du mécanisme de fissuration.

A partir des résultats obtenus à l'aide du traçage isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène couplé à l'utilisation de différentes techniques d'analyse complémentaires, il a été proposé un nouveau modèle de mécanisme de fissuration basé sur la formation d'oxyde de chrome aux joints de grains de l'alliage. Ce modèle permet de prendre en compte le rôle des paramètres liés au matériau (taux de défauts, déformation, type de joint de grain) et au milieu (teneur en hydrogène, température) qui influeraient sur les cinétiques de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde aux joints de grains de l'alliage et du chrome aux joints de grains de l'alliage.

Mots clés : alliage de nickel, corrosion sous contrainte, milieu primaire, MET, Nano-SIMS, marqueurs isotopiques, mécanismes.

Abstract

Alloy 600, a nickel base alloy (containing 15 wt% Cr), is susceptible to intergranular stress corrosion cracking in hydrogenated PWR primary water. Despite the fact that many laboratory studies have been performed and that many models have been proposed in the literature, the SCC mechanisms involved are still not well understood. Among others models, the internal oxidation model and models based on hydrogen/material interactions appear likely to explain this phenomenon. Therefore, the aim of this study is to improve our knowledge of Alloy 600 SCC mechanisms in PWR primary water. Experimental tests and calculations were performed in order to select models. Imposed strain specimens ("U-bend") and without imposed strain specimens (coupon) were tested in simulated PWR primary water containing tracers (18 oxygen and deuterium).

After testing, crack tips and intergranular oxide penetrations were characterized by SEM, TEM, SIMS, Nano-SIMS, and hydrogen titration permit to discuss oxide thermodynamic stability, oxide geometry and nature in crack tip, hydrogen role, intergranular chromium carbide role and cracking mode.

Thus, a new model of cracking has been proposed. This model is based upon chromium oxide formation in the grain boundary. Material parameters (defect rate, strain, grain boundary type) and environmental parameters (hydrogen content, temperature) would affect oxygen diffusion kinetic across the oxide formed in the grain boundary and chromium diffusion kinetic in the grain boundary of the alloy.

Key words : nickel alloy, stress corrosion cracking, primary water, TEM, Nano-SIMS, isotopic tracers, mechanisms.