



HAL
open science

Modélisation de l'amorçage de la corrosion sous contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression

Mickaël Wehbi

► **To cite this version:**

Mickaël Wehbi. Modélisation de l'amorçage de la corrosion sous contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0056 . tel-01142433

HAL Id: tel-01142433

<https://pastel.hal.science/tel-01142433>

Submitted on 15 Apr 2015

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

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

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Sciences et génie des matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Mickaël WEHBI

Le 14 Novembre 2014

Modélisation de l'amorçage de la Corrosion Sous Contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression

Directeur de thèse : **Jérôme CREPIN**

Co-encadrement de la thèse : **Cécilie DUHAMEL**

Jury

M. Krzysztof WOLSKI, Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

M. Philippe MARCUS, Directeur de recherche, Chimie ParisTech/CNRS

M. Eric ANDRIEU, Professeur, CIRIMAT-ENSIACET

M. Benoît TANGUY, Ingénieur de recherche, CEA Saclay

M. Thierry COUVANT, Ingénieur de recherche, Les Renardières, EDF R&D

M. François VAILLANT, Senior Corrosion, Les Renardières, EDF R&D

M. Jérôme CREPIN, Maître de recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Mme. Cécilie DUHAMEL, Chargée de recherche, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Rapporteur

Rapporteur

Président

Examineur

Examineur

Invité

Directeur de thèse

Maître de thèse

T
H
È
S
E

MINES ParisTech

Centre des Matériaux – UMR CNRS 7633

BP 87 – 91003 Evry Cedex, France

Remerciements

Ce manuscrit de thèse concrétise trois ans de travaux réalisés entre le Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris et le centre de Recherche et Développement EDF Les Renardières.

Afin de conclure cette belle aventure, je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à ceux qui ont tenu un rôle dans la réalisation de ce travail de thèse.

Tout d'abord, je remercie les membres du jury de thèse qui ont accepté d'évaluer mon travail et notamment, Monsieur Eric Andrieu, professeur à l'ENSIACET, pour avoir assuré la présidence du jury de thèse. Je remercie également Messieurs Krzysztof Wolski, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Philippe Marcus, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et Benoit Tanguy, ingénieur de recherche au CEA de Saclay, pour avoir consacré de leur temps et mobilisé leurs compétences afin de relire mon manuscrit. Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à François Vaillant, expert senior à EDF R&D, pour son aide, sa disponibilité et pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement l'équipe encadrante dont l'implication tout au long de la thèse a grandement contribué à la qualité des résultats obtenus et du manuscrit final.

Je remercie Thierry Couvant, ingénieur de recherche à EDF R&D et chef du projet CORIOLIS (dont mes travaux de thèse ne représentent qu'une infime partie), qui a toujours su se rendre disponible, malgré un emploi du temps chargé, pour me faire partager de son expérience sur la Corrosion Sous Contrainte, la modélisation ou encore sur l'insertion professionnelle après thèse. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la grande liberté qu'il m'a accordé au cours de la thèse mais aussi pour avoir tenu à avancer sur plusieurs fronts en même temps ce qui m'a permis d'échanger avec des spécialistes de différents domaines de compétence. Je reste convaincu que ce point constitue une des richesses de cette thèse.

Je suis également reconnaissant à Jérôme Crépin, mon directeur de thèse, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse et pour avoir su répondre présent aux moments clés. La pertinence de ses remarques a fortement contribué à apporter des éléments de compréhension aux mécanismes étudiés au cours de la thèse.

Je remercie Cécilie Duhamel, qui a été d'une grande disponibilité et d'une efficacité redoutable tout au long de la thèse. Son enthousiasme vis-à-vis de mon travail, son aide et ses conseils en microscopie ainsi qu'en corrosion ont participé au bon déroulement de la thèse. Je la remercie également pour ses qualités de relectrice, prêtant aussi bien attention au fond qu'à la forme, ses corrections ont grandement concouru à la qualité finale de la thèse.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Ellen-Mary Pavageau pour m'avoir accueilli en thèse au sein du groupe corrosion et électrochimie, pour son accompagnement, son investissement et ses conseils concernant l'après thèse.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont également le fruit du travail de nombre de personnes m'ayant épaulé pendant ces trois années.

J'exprime ma gratitude à Cécile Vautier et Thierry Ghys qui m'ont accompagné lors de l'utilisation des autoclaves et qui m'ont aidé à surmonter les problèmes rencontrés lors des « quelques » essais de CSC réalisés pendant la thèse. Merci également à Thomas Brossier, Sonia Violier et Aurélien Bescond pour les oxydations longues réalisées sur les boucles à recirculation et pour m'avoir fait partager leur expérience des autoclaves.

Je suis également reconnaissant à Didier « Clovis » Laurent et Thomas Girard pour les nombreux essais lancés sur la boucle TITANE. Et ce, malgré les aléas et des conditions d'essais parfois extrêmes, notamment lorsqu'il était question de faire varier la teneur en hydrogène.

Je remercie aussi Jérôme Jacquin et Willy Vincent pour avoir mis en œuvre les essais mécaniques utilisés dans l'identification des lois de comportement. Merci aussi à Nicolas Rupin, Rémi Munier et Edouard Pouillier pour leur implication dans le volet modélisation mécanique de la thèse ainsi que pour leur disponibilité et la patience de leurs explications.

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en œuvre au cours de cette thèse, j'adresse mes sincères remerciements aux microscopistes qui m'ont transmis un peu de leur savoir-faire et qui m'ont accompagné pendant ces trois ans. Je pense notamment à Mohamed Sennour et Cécilie qui m'ont formé à la microscopie électronique à transmission et qui étaient présents en cas de doute ou de problème (et ils peuvent vite arriver derrière de tels outils !).

Je suis reconnaissant à Karine Rousseau de SERMA Technologies pour la préparation des lames minces et pour les analyses slice-and-view.

Je n'oublie pas Fabrice Gaslain et Maria Betbeder qui ont fait preuve d'une patience à toute épreuve lors des nombreuses heures passées avec moi à traquer les joints de grains et à compter les carbures.

J'exprime toute ma gratitude à Eva Héripé pour son accueil au LMS et pour m'avoir consacré du temps afin de m'initier au dépôt des microgrilles d'or.

Au sein des Renardières, je souhaite remercier Agnès Camps pour les nombreuses analyses à la microsonde de Castaing réalisées, Michel Mahé pour son aide lors de la mise en place du protocole de lithographie et pour ses conseils en microscopie électronique. Merci également à Christian Cossange, Lucie Saintoyant et Nicolas Brynaert pour leur aide avec l'EBS.

Je remercie vivement Hadrien Perron qui m'a accordé de son temps pour m'avoir initié à la plateforme MAP, à l'utilisation des scripts de corrélation d'images, pour m'avoir fait part de ses conseils en Python et pour avoir grandement contribué à l'amélioration du code d'oxydation intergranulaire.

Enfin, je ne peux clôturer ces remerciements sans évoquer les collègues et amis que j'ai côtoyé au cours de ces 3 années.

Je pense notamment à mes collègues doctorants du Centre des Matériaux : Adrien, Samuel, Raphaël (sans oublier Cyriane), Harry, Geoffrey, le trio de Victors (grand Victor, Victor Fabre et Victor Cruise), Arina, Judith, Mouhcine ... je n'oublierai pas les soirées du début de thèse (ni le chemin du Mad Maker) et les 12H (avec les réunions de préparation des activités, les nettoyages de barbecues nocturnes, ...).

J'ai également à cœur de remercier les collègues des Renardières qui ont fait de cette thèse une expérience humaine très riche : Alain, Alexandre, Adrien, Audrey, Benjamin, Bruna, Claire, Clémence, Dominique, Elodie, Emeric Brantus, Emeric Plancher, Frédéric, Gaëlle, Géraud, Guillaume Heisbourg, Guillaume Périllat, Jérôme, Kévin, Laurie, Malik, Marie-Laure, Mouna, Patrick, Régis, Vita, Xavier Girard et Xavier Crozes.

Je souhaite rendre hommage à mes collègues de bureau qui m'ont supporté au quotidien : Nina, Arnaud, Jacqueline, Ricardo (we went too far Richard) et bien entendu Christophe avec qui ce fut un plaisir de débattre de l'actualité cinéma ou de discuter des plus grands morceaux de Robert Charlebois bien souvent au grand désarroi de nos autres co-bureaux.

Je remercie très chaleureusement ceux qui ont rendu le quotidien aux Renardières plus qu'agréable : Cécile J., Carine, Christophe, Sophie, Sharfine, Emilien (merci pour l'ensemble de ton œuvre), Hadrien, Chaveli et Cécile B., merci encore pour votre sympathie, vos conseils et pour les nombreux bons moments passés avec vous.

Enfin, je remercie ma famille qui me soutient depuis bien longtemps et qui est venue en nombre pour m'encourager lors de la soutenance. J'ai notamment une pensée pour mes parents et pour ma sœur sans qui je ne serai pas arrivé là où je suis aujourd'hui.

Sommaire général

Introduction et contexte	1
I) Fonctionnement et dégradation des Réacteurs à Eau sous Pression	1
II) Retour d'Expérience international de la CSC des soudures base nickel	3
III) Enjeux et objectifs de la thèse	5
Chapitre I : Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages base nickel en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP) : synthèse bibliographique	9
I) Paramètres ayant une influence sur l'amorçage de la CSC en milieu primaire REP	9
1) Effet des paramètres matériaux	9
2) Effet de la chimie du milieu primaire REP	21
3) Effet de l'histoire mécanique	26
II) Modèle d'ingénierie de l'amorçage de la CSC dans les alliages base nickel	32
III) Synthèse des paramètres pouvant affecter la Corrosion Sous Contrainte des alliages austénitiques ..	34
Chapitre II : Matériaux	36
I) Description générale d'un moule de soudure et comparaison du soudage à l'électrode enrobée et du procédé Tungsten Inert Gas (TIG)	36
1) Description des moules de soudure étudiés	36
2) Description des procédés de soudage à l'électrode enrobée et TIG	38
3) Influence des différents paramètres de soudage dans les techniques utilisées	40
4) Paramètres de soudage utilisés pour les alliages base nickel 182 et 82 étudiés	42
II) Description des métaux déposés en alliages 182 et 82 étudiés	43
1) Présentation générale des matériaux de l'étude	43
III) Caractérisations microstructurales des soudures étudiées	46
1) Présentation des caractéristiques microstructurales générales des soudures étudiées	47
2) Caractérisation des différents types de joints de grains	50
3) Caractérisation de la chimie locale	52
IV) Synthèse	71
Chapitre III : Rupture des joints de grains oxydés en milieu primaire d'une soudure en alliage base nickel 182 ...	74
I) Rupture des joints de grains oxydés en milieu primaire	74
1) Présentation de l'essai	74
2) Etude de la corrélation entre la déformation locale et l'ouverture des joints de grains	83
3) Analyse de la propension à l'oxydation et à la fissuration des joints de grains	92
II) Synthèse des résultats obtenus	100
Chapitre IV : Oxydation des soudures base nickel 182 et 82 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP)	102
I) Démarche expérimentale	103
1) Géométrie des échantillons et polissage	103
2) Caractérisations avant oxydation	104
3) Oxydation en milieu primaire	105
4) Examens réalisés après essai	107

II)	Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire	109
1)	Cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182.....	110
2)	Effet de la précipitation intergranulaire sur la cinétique d'oxydation des joints	111
3)	Synthèse : effet de la microstructure sur la cinétique d'oxydation intergranulaire	114
II)	Impact de l'écroissage sur la profondeur d'oxydation intergranulaire	116
1)	Effet du pré-écrouissage sur la profondeur d'oxydation intergranulaire	120
2)	Evaluation de la dispersion de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires le long d'un même joint de grains	123
III)	Impact de l'environnement de l'essai sur l'oxydation intergranulaire.....	132
1)	Effet de la température de l'essai	132
2)	Effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'oxydation intergranulaire.....	133
3)	Synthèse : effets d'environnement sur l'oxydation intergranulaire	140
IV)	Synthèse générale	142
Chapitre V : Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire		148
I)	Choix de la loi cinétique d'oxydation	148
II)	Identification du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire.....	149
1)	Rappels des observations expérimentales et principes du modèle	149
2)	Fonctionnement et hypothèses du modèle d'oxydation intergranulaire	151
3)	Identification des paramètres du modèle	152
III)	Optimisation des paramètres du modèle	159
IV)	Limites et perspectives d'amélioration du modèle d'oxydation intergranulaire	164
Chapitre VI : Modèle local de CSC intergranulaire		172
I)	Présentation du modèle local de Corrosion Sous Contrainte	172
1)	Fonctionnement du modèle local de CSC	173
2)	Identification des paramètres de la loi de propagation	178
II)	Résultats du modèle local de CSC.....	181
1)	Confrontation entre les résultats de la simulation et les observations.....	181
2)	Apports et voies de développement du modèle local de Corrosion Sous Contrainte	183
Discussion - Synthèse		186
I)	Description de l'amorçage de la CSC	188
II)	Pénétration de l'oxyde aux joints de grains.....	190
III)	Modélisation de l'oxydation intergranulaire	195
1)	Hypothèses faites sur la définition de la microstructure	195
2)	Hypothèses faites lors de l'identification des paramètres de la simulation de l'oxydation.....	195
3)	Etudes liées à la variation des différents paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire	196
IV)	Modélisation de la CSC.....	198
1)	Apports du modèle local de CSC	198
2)	Comparaison des résultats fournis par le modèle local et le modèle macroscopique.....	198
3)	Voies d'amélioration du modèle local de CSC.....	199
Conclusions et perspectives		202

Références	206
Annexes I : Cartographies élémentaires semi-quantitatives des soudures en alliage 182 repérées D1054 et D1156.....	213
Annexes II : Comparaison des mesures de composition moyenne par fluorescence X et microsonde de Castaing	215
Annexes III : Protocole de dépôt des microgrilles d'or par lithographie électronique	216
Annexes IV : Superposition des champs de déformation (déformation équivalente de von Mises) et des traces des joints de grains	220
Annexes V : Oxydation intergranulaire en fonction de la désorientation des joints de grains	221
Annexes VI : Images des joints de grains oxydés et inspectés en microscopie électronique en transmission	222
Annexes VII : Présentation de la loi de plasticité cristalline et de la simulation sur agrégats polycristallins	226
1) Identification des paramètres d'une loi de plasticité cristalline	226
2) Simulation d'un essai de traction sur un agrégat polycristallin	229
Annexes VIII : Procédure de lancement d'un essai de CSC sous chargement constant.....	234
Annexes IX : Influence de la variation des paramètres n et λ sur la simulation de la CSC	236

Introduction et contexte

I) Fonctionnement et dégradation des Réacteurs à Eau sous Pression

Les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) sont des réacteurs nucléaires de seconde génération principalement utilisés en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. Les principaux composants des circuits primaire, secondaire et de refroidissement sont schématisés sur la Figure 1.

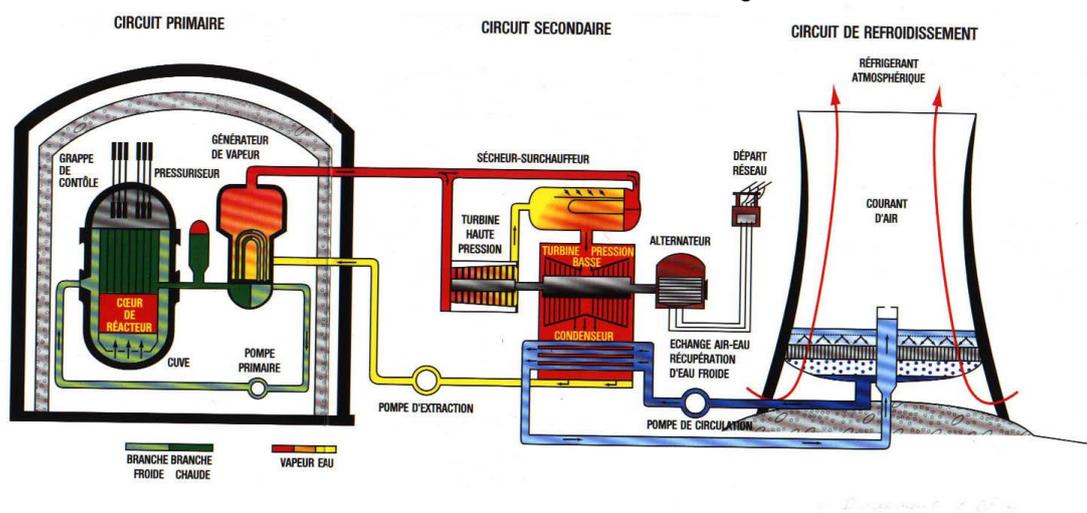


Figure 1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un Réacteur à Eau sous Pression [1]

Dans le cœur du réacteur, sont disposés en grappes les crayons contenant les pastilles de combustible. La réaction de fission nucléaire produit de la chaleur qui est transférée à l'eau du circuit primaire. Le milieu primaire est de l'eau pure désaérée (la teneur en oxygène est inférieure à 10 ppb) maintenue sous pression (155 bars) dans laquelle sont ajoutés du bore (dont la concentration varie entre 1800 ppm et 1 ppm) sous forme d'acide borique et du lithium (la concentration est quant à elle comprise entre 2,2 ppm et 0,5 ppm) sous forme de lithine. L'acide borique est ajouté pour ses propriétés d'absorption des neutrons tandis que l'ajout de lithine permet d'ajuster le pH, qui est d'environ 7,2 (donc légèrement alcalin, ce qui évite la corrosion généralisée des matériaux du circuit primaire) à une température de 300°C. Enfin, une surpression d'hydrogène est ajoutée au milieu afin de neutraliser les produits de radiolyse de l'eau à proximité du cœur et de maintenir l'eau primaire dans des conditions réductrices. L'eau primaire des réacteurs français contient une teneur visée en hydrogène dissous comprise entre 25 et 35 cc/kg d'H₂O (valeur maximale : 50 cc/kg d'H₂O). La température est comprise entre 286°C au niveau de la branche froide et 325°C au niveau de la branche chaude. Les teneurs en impuretés dans le milieu primaire doivent être inférieures aux valeurs indiquées dans le Tableau 1 [2].

Tableau 1 - Teneurs spécifiées (en masse) des impuretés en solution dans le milieu primaire [2]

Elément	Cl	SO ₄	Si	Al	Ca	Na
Teneur (ppm)	< 0,15	< 0,15	< 1	< 0,05	< 0,05	< 0,2

La chaleur du milieu primaire est transférée au milieu du circuit secondaire, contenant également de l'eau très pure, bi-phasique (liquide/vapeur) dont la température s'élève à 275°C. Ce transfert de

chaleur est réalisé sans contact entre les deux milieux, au niveau des tubes des générateurs de vapeur. La vapeur créée passe alors au travers d'une turbine qui provoque la rotation d'un alternateur produisant de l'électricité. La vapeur d'eau est ensuite condensée au niveau du condenseur par de l'eau provenant d'un fleuve, de la mer ou bien d'une tour aéroréfrigérante (circuit tertiaire).

Les matériaux utilisés dans les REP sont soumis à différents modes de dégradation. Une partie de ces modes est représentée sur la Figure 2 pour les tubes de Générateurs de Vapeur (GV), fabriqués en alliage base nickel.

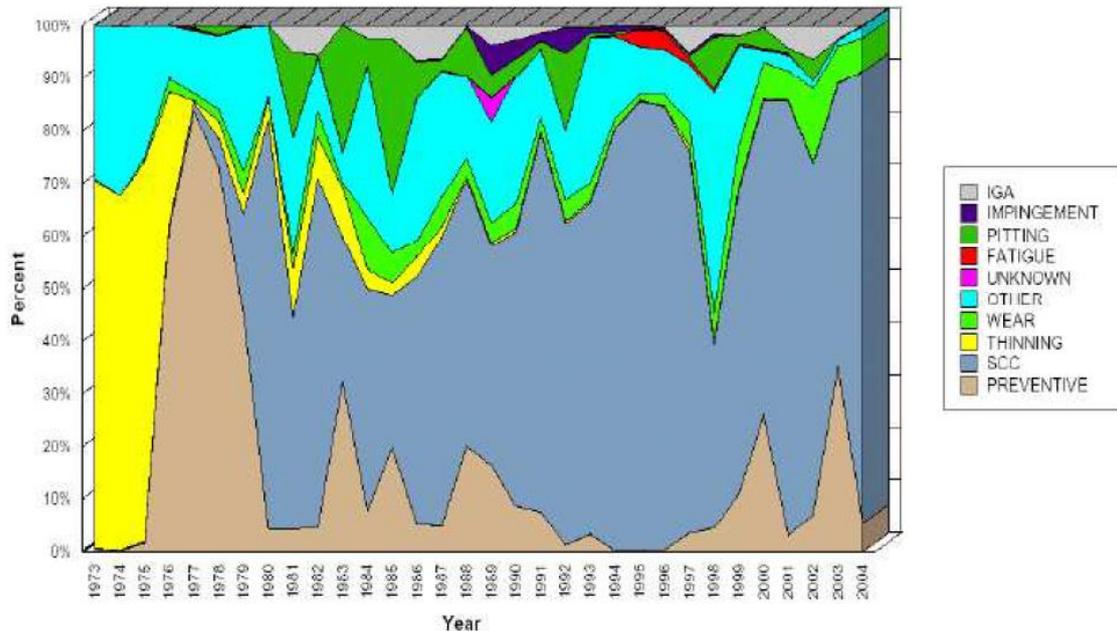


Figure 2 – Causes de réparation des tubes de Générateurs de Vapeurs (GV) à travers le monde [3]

On note qu'à partir des années 80, une grande partie des tubes de GV ont dû être remplacés suite à une dégradation par Corrosion Sous Contrainte (CSC).

La CSC est un phénomène de fissuration assistée par l'environnement affectant les matériaux austénitiques utilisés dans les réacteurs nucléaires, en particulier dans les REP (aciers inoxydables, alliages base nickel et soudures associées). Ce phénomène conduit à une rupture, de type fragile, de matériaux qui sont ductiles dans les gammes de température de fonctionnement des REP, du fait de l'action conjointe de paramètres microstructuraux (type/désorientation des joints de grains, teneur en chrome du matériau, composition chimique locale), de l'environnement corrosif (température, pH, teneur en hydrogène dissous) et de l'histoire thermo-mécanique du composant (traitement thermique, écrouissage, contraintes résiduelles issues de la mise en forme ou de l'assemblage, contraintes en service).

Les cas de fissuration par CSC observés sur les soudures en alliages base nickel sont uniquement intergranulaires. L'amorçage des fissures de CSC se produit en surface; celles-ci peuvent par la suite se propager rapidement le long des joints de grains. Sur la Figure 3 sont schématisées les différentes étapes de la CSC [2].

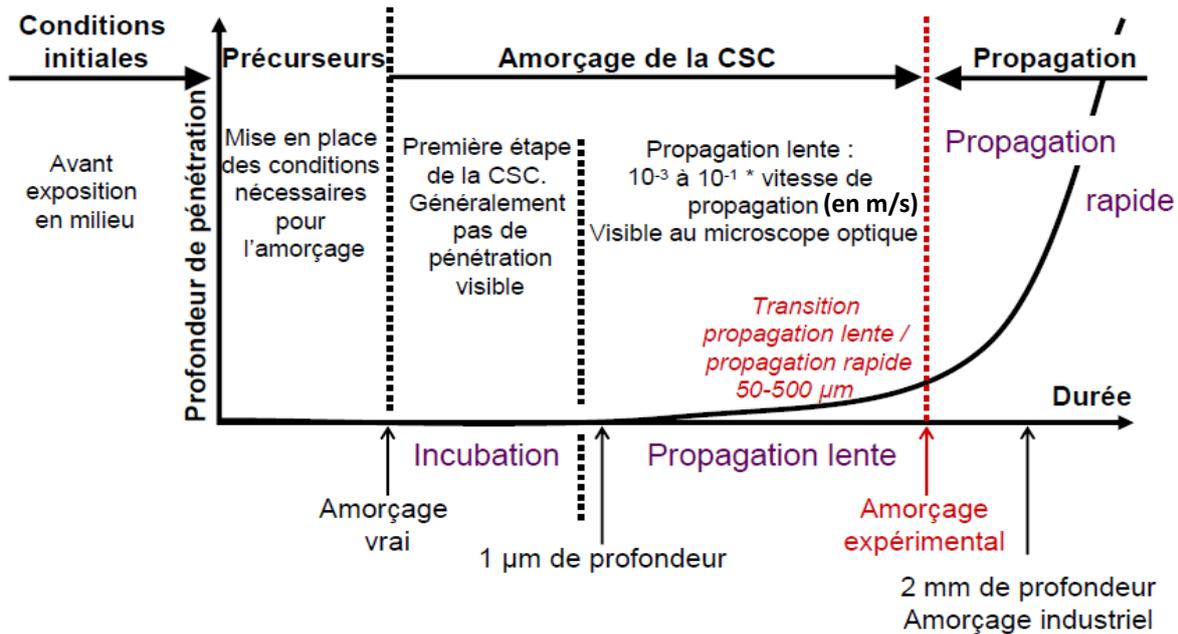


Figure 3 – Graphique représentant les grandes étapes de la CSC [2] (d'après Staehle [4])

La taille de défaut critique nécessaire à la transition entre amorçage et propagation rapide est généralement comprise entre 20 µm et 500 µm [2, 5, 6]. Toutefois, cette valeur peut dépendre de l'état du matériau. Par exemple, pour une même contrainte appliquée, la taille de défaut critique observée sur l'alliage 600 passe de 50 µm sur un matériau à l'état de réception à 20 µm sur le même matériau écroui de 15 % [6].

Enfin, l'amorçage peut-être également considéré comme l'apparition des plus petits défauts observables, qu'il s'agisse de fissures ou de pénétrations d'oxyde intergranulaire (amorçage vrai de la Figure 3). Par la suite, nous considérerons l'oxydation intergranulaire comme prérequis à la fissuration par CSC.

II) Retour d'Expérience international de la CSC des soudures base nickel

Une grande partie des composants utilisés dans les REP du parc mondial sont constitués d'alliages austénitiques (aciers inoxydables, alliages base nickel) qu'il s'agisse des matériaux de structure ou de leurs soudures. Les teneurs moyennes en chrome des alliages base nickel utilisés dans les composants de centrales nucléaires sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Teneurs en chrome des différents alliages base nickel (MB : Métal de Base et S : Soudure) utilisés dans les composants du circuit primaire des REP (d'après les spécifications du code RCC-M [7])

Alliage	Teneur en chrome (% massique)
600 (MB)	14 à 17
690 (MB)	27 à 31
182 (S)	13 à 17
82 (S)	18 à 22
152 (S)	28 – 31,5
52 (S)	28 – 31,5

Par le passé, plusieurs cas de fissuration par CSC en milieu primaire ont été constatés sur l'alliage base nickel 600. Quelques fissures amorcées au niveau de zones fortement écrouies de l'alliage 600 se sont propagées jusqu'à la soudure en alliage 182. C'est en 1994/1995 que les premières fissures de CSC en milieu primaire de REP, affectant les soudures base nickel utilisées au niveau des liaisons bimétalliques, des piquages de pressuriseurs, ont été rapportées [8]. D'autres fissures de CSC dans ces soudures ont ensuite été mises en évidence par des contrôles non destructifs ou par l'existence de fuites révélées par la présence d'un dépôt blanc d'acide borique. Entre 1994 et 2007, plus de 300 soudures en alliages base nickel 182 et 82 réparties dans 30 REP dans le monde ont été affectées par la fissuration par CSC pour des durées de fonctionnement en pleine puissance comprises entre 53 400 heures et 180 000 heures [8].

Sur la Figure 4 sont représentées les positions typiques, dans le circuit primaire, des soudures en alliages base nickel 182 et 82 pour lesquelles des cas de fissuration par CSC ont été rapportés.

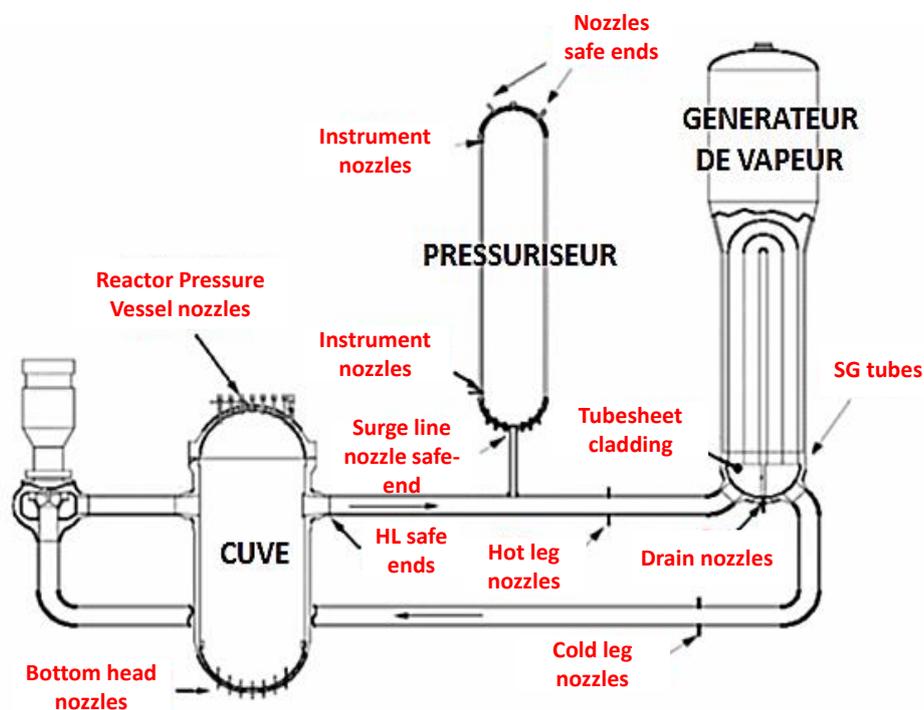


Figure 4 – Localisation des soudures base nickel susceptibles de fissurer par CSC en milieu primaire REP [8]

Ainsi, à la fin de l'année 2000, trois centrales différentes (Ringhals 4, V.C. Summer et Oconee 1) présentaient des fissures de CSC au niveau des soudures en J des grappes de contrôle. De plus, des fissures de CSC affectant les soudures en alliages 182/82 situées au niveau des Générateurs de Vapeur (GV) et des Pénétrations de Fond de Cuve (PFC) ont été mises en évidence.

Dans le parc REP français, ces dernières sont soumises au même traitement thermique de détensionnement que la cuve (6 à 10 heures à 610°C) effectué après soudage des pénétrations. Il a été observé que la fissuration par CSC des soudures base nickel utilisées en milieu primaire REP affecte plus particulièrement les soudures non-détensionnées ou réparées par meulage puis resoudée si des défauts sont observés.

La Figure 5 représente le nombre cumulé de soudures en alliages 182/82 qui ont été affectées par la CSC, tracé en fonction du nombre d'heures de fonctionnement. Mis à part quelques cas de figure (en particulier au niveau du pressuriseur) pour lesquels la fissuration par CSC est apparue rapidement

après la mise en service de la centrale, la Figure 5 montre que le phénomène de fissuration par CSC se produit pour des durées en service supérieures ou égales à 90000 heures pour un fonctionnement en pleine puissance.

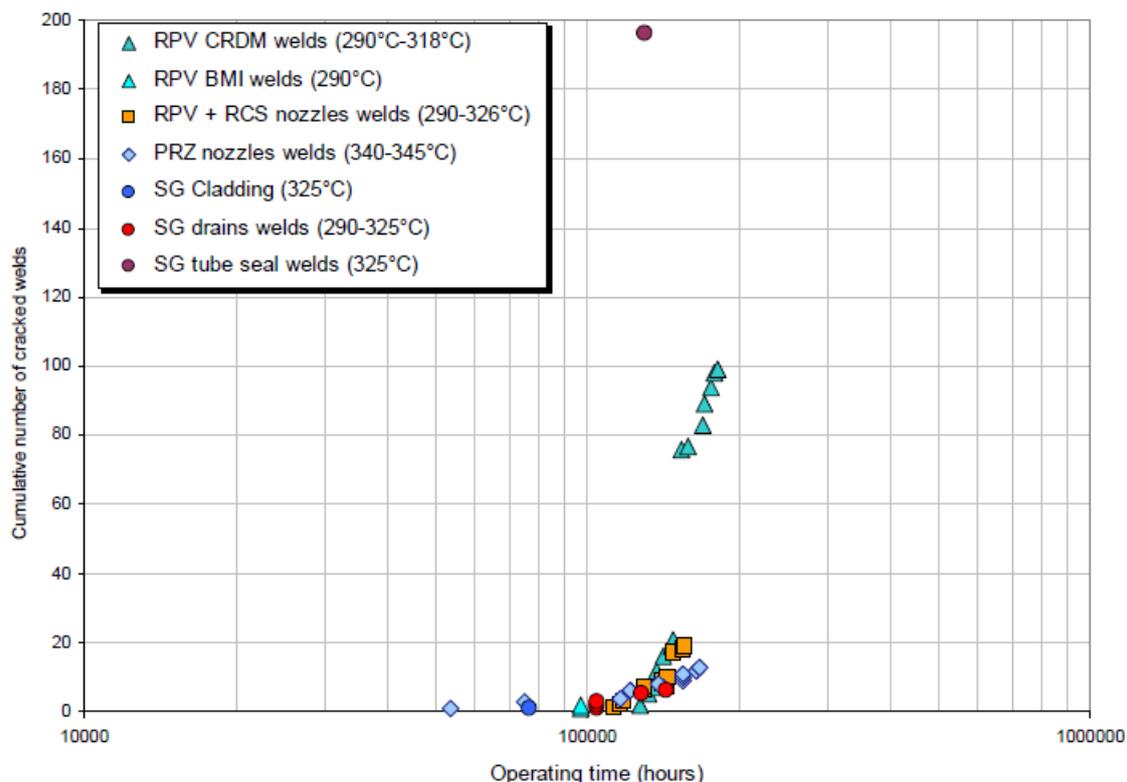


Figure 5 – Nombre de cas cumulés de fissuration par CSC observés sur différentes soudures en alliages base nickel 182/82 en fonction du nombre d’heures en service [8]

Les cas de fissuration rapportés sur la Figure 5 ont été relevés sur des soudures en alliages base nickel 182 et 82 situées à différents endroits du circuit primaire du REP. Ces soudures sont soumises à des températures en service qui varient entre 290°C et 345°C. Cette figure ne permet pas de mettre clairement en évidence un effet de la température sur le temps à l’amorçage des fissures de CSC. En effet, après 100 000 heures de service, un plus grand nombre de fissures a été observé sur des soudures des grappes de contrôle ou des PFC soumises à des températures comprises entre 290°C et 318°C. En comparaison, les soudures du pressuriseur, pourtant soumises à des températures en service comprises entre 340°C et 345°C, semblent être moins affectées par la CSC. Cette observation est toutefois à nuancer par le fait que sur les soudures présentées sur la Figure 5, l’état de surface, le niveau des contraintes résiduelles de soudage ainsi que le niveau des contraintes en service sont inconnus. Ces différents paramètres pourraient également significativement affecter la sensibilité des soudures à la CSC, indépendamment de la température de fonctionnement.

III) Enjeux et objectifs de la thèse

La mise en place de modèles prédictifs d’amorçage et de propagation de la CSC des alliages base nickel 600, 182 et 82 ainsi que des aciers inoxydables est indispensable pour l’évaluation de la durée de vie des composants du circuit primaire qu’il n’est pas prévu de remplacer. De plus, il est primordial de comprendre les mécanismes de dégradation de manière suffisamment précise afin de pouvoir choisir le procédé de mitigation le plus adapté notamment dans le cas d’une prolongation de la durée de vie des centrales à 40 ans voire au-delà comme illustré sur la Figure 6. Rappelons qu’en 2014, l’âge moyen des centrales françaises est de 30 ans.

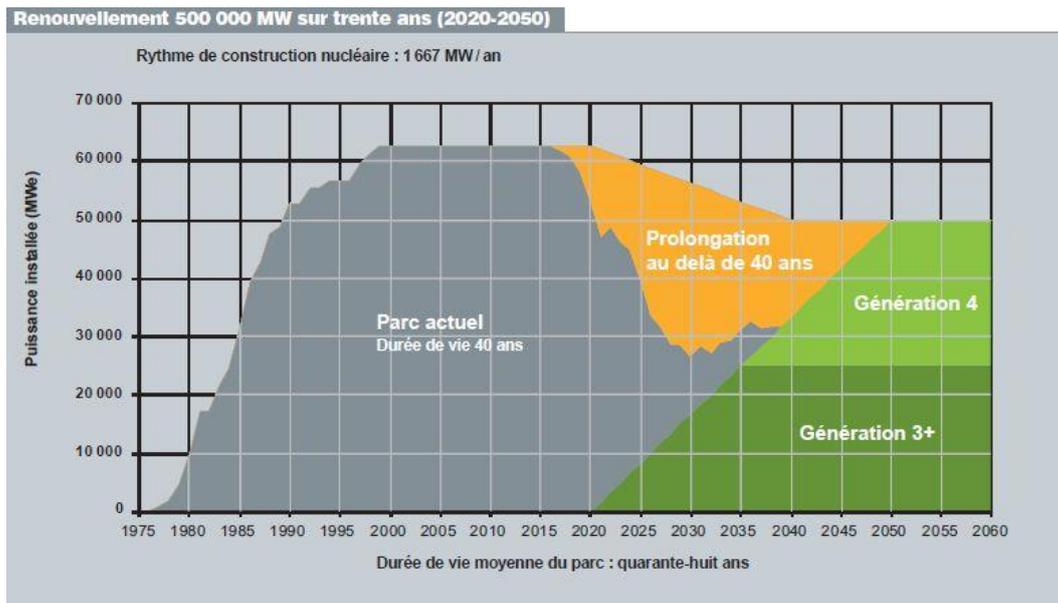


Figure 6 – Prévision de l'évolution de la puissance installée [9]

Ces deux points constituent des problématiques industrielles clefs étudiées depuis de nombreuses années.

Toutefois, l'étude du mécanisme de CSC est complexe du fait de l'intervention de nombreux paramètres pouvant interagir les uns avec les autres. De plus, une prévision fiable du temps à l'amorçage de la CSC est rendue difficile car les soudures étudiées présentent des sensibilités variables à la CSC. Par ailleurs, l'amorçage de la CSC est un phénomène non-déterministe. Enfin, le manque de connaissance de l'état métallurgique des soudures du parc ne facilite pas la construction et l'utilisation de modèles fiables d'amorçage de la CSC.

Actuellement, EDF utilise, pour les alliages base nickel (600 et 182) des modèles d'amorçage de la CSC basés sur l'analyse d'essais macroscopiques dont les variables associées sont la sensibilité intrinsèque du matériau à la CSC, la température et la contrainte appliquée (modèle des indices) [10, 11] qui permet d'établir une relation entre le temps à l'amorçage et trois facteurs macroscopiques.

Une approche sensiblement différente a été adoptée au cours de ce travail. Même si des essais macroscopiques d'amorçage de la CSC ont été poursuivis, une grande partie des efforts se sont concentrés sur la compréhension des mécanismes se produisant à l'échelle des joints de grains, lieu où se produit la fissuration par CSC.

La Figure 7 résume la démarche adoptée au cours de la thèse dont l'objectif final est de proposer un modèle d'amorçage de la CSC inspiré des mécanismes physiques se produisant à proximité des joints de grains. Cette représentation est assez proche du diagramme de Venn [12] et détaille le type d'analyses réalisées et les paramètres étudiés.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une [étude bibliographique](#) des différents facteurs ayant un impact sur la sensibilité à la CSC des alliages base nickel en milieu primaire des REP. L'effet de paramètres liés au matériau, au comportement mécanique et au milieu sera décrit.

Trois métaux déposés en alliage base nickel 182 et 82 présentant des sensibilités à la CSC différentes ont été étudiés au cours de cette thèse. Le [chapitre matériaux](#) présentera les caractérisations microstructurales réalisées sur ces trois matériaux (taille de grains, texture, nature des joints, hétérogénéités chimiques locales, précipitation intergranulaire, ...) dans le but d'identifier les différences de paramètres microstructuraux entre ces derniers, susceptibles d'expliquer les écarts de sensibilités à la CSC observées.

Comme mentionné précédemment, l'oxydation intergranulaire des joints de grains constitue une première étape dans l'amorçage de fissures de CSC.

Afin d'identifier un (ou des) critère(s) de rupture des joints de grains oxydés, la distribution des champs locaux de déformation à la surface d'une éprouvette de traction sera étudiée en utilisant la corrélation d'images numériques lors d'essais de traction in-situ dans un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les informations mécaniques locales ainsi obtenues seront couplées aux informations microstructurales obtenues par EBSD. Ces résultats feront l'objet du [chapitre rupture des joints de grains oxydés](#).

De plus, nous pouvons raisonnablement penser que le temps à l'amorçage de fissures de CSC est directement relié à la cinétique d'oxydation intergranulaire. Dans le [chapitre oxydation des joints de grains](#), les effets de la métallurgie locale, de l'histoire mécanique du matériau et de la chimie du milieu (teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire) sur la cinétique d'oxydation des joints de grains seront étudiés en vue de bâtir un modèle d'oxydation intergranulaire qui sera présenté dans le [chapitre modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire](#).

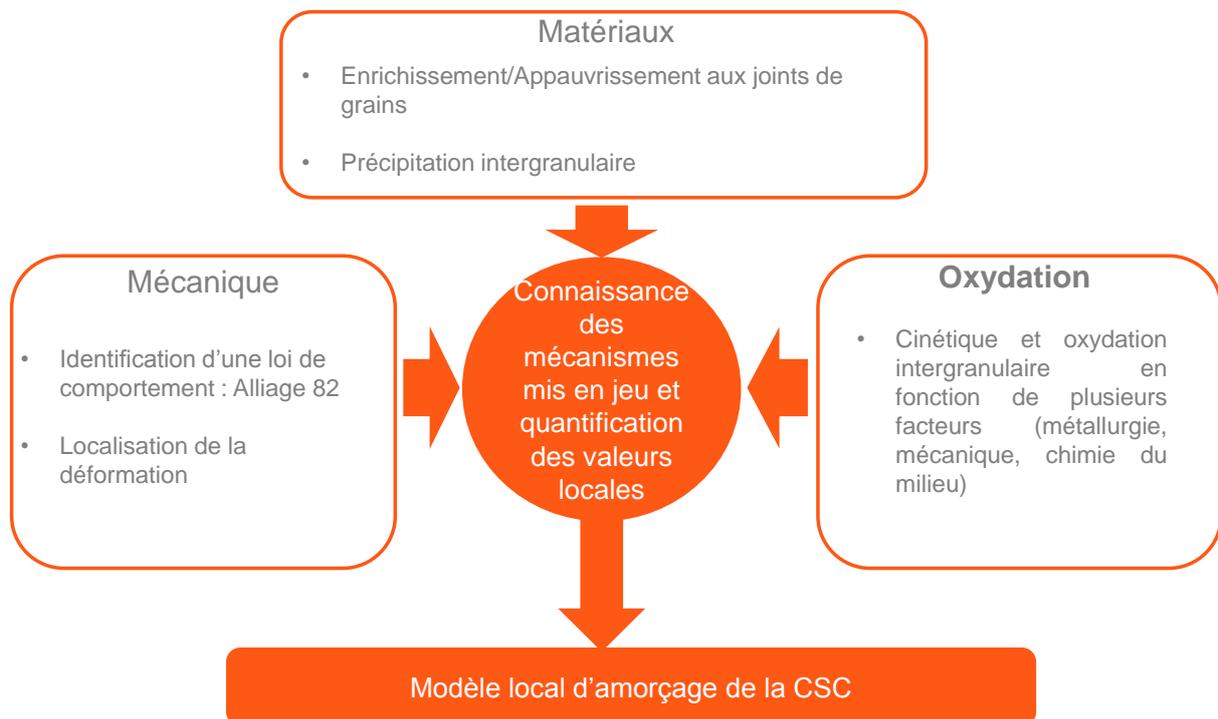


Figure 7 – Démarche adoptée

Enfin, comme schématisé sur la Figure 7, le modèle d'amorçage proposé à l'issue de la thèse s'appuiera sur la compréhension des mécanismes physiques locaux ayant un impact sur la CSC. Ce modèle sera présenté dans le [chapitre modèle local de CSC](#). Il bénéficiera des essais mécaniques macroscopiques réalisés afin d'identifier à 360°C un premier jeu de paramètres pour une loi de comportement mécanique de type élasto-viscoplastique. Les observations microstructurales et les mesures de champs permettront, quant à elles, de quantifier les valeurs locales (niveau de

déformation, taux de couverture des joints de grains) et serviront à paramétrer les différentes lois utilisées dans le modèle.

Chapitre I : Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages base nickel en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP) : synthèse bibliographique

Comme cela a été présenté dans l'introduction, un nombre croissant de soudures en alliages base nickel 182/82 utilisés en milieu primaire des REP présentent des fissures de CSC.

Ce chapitre est dédié à une revue des données de la littérature sur la CSC des alliages base nickel en milieu primaire des REP. Dans une première partie, un état de l'art des différents paramètres matériaux, environnementaux ou mécaniques ayant un effet sur la sensibilité à la CSC de ces alliages en milieu primaire REP sera présenté. Le modèle d'amorçage de la CSC actuellement utilisé par EDF fera brièvement l'objet de la seconde partie.

I) Paramètres ayant une influence sur l'amorçage de la CSC en milieu primaire REP

Cette partie regroupe différents résultats issus de la littérature présentant certains facteurs pouvant affecter, l'oxydation intergranulaire, l'amorçage ou encore la propagation de fissures de CSC.

1) Effet des paramètres matériaux

Les soudures en alliage base nickel 182 peuvent présenter des sensibilités variables au phénomène de CSC. Cette observation semble mettre en exergue le rôle que tiennent les caractéristiques mécaniques, cristallographiques ou chimiques des matériaux testés sur leur comportement en milieu primaire REP.

Les métaux déposés sont caractérisés par une croissance dendritique du fait du passage de l'état liquide à l'état solide ainsi que du gradient thermique issu du procédé de soudage. La microstructure qui en résulte présente une morphologie fortement anisotrope avec des grains allongés selon la direction S, c'est-à-dire la direction correspondant à l'empilement des passes.

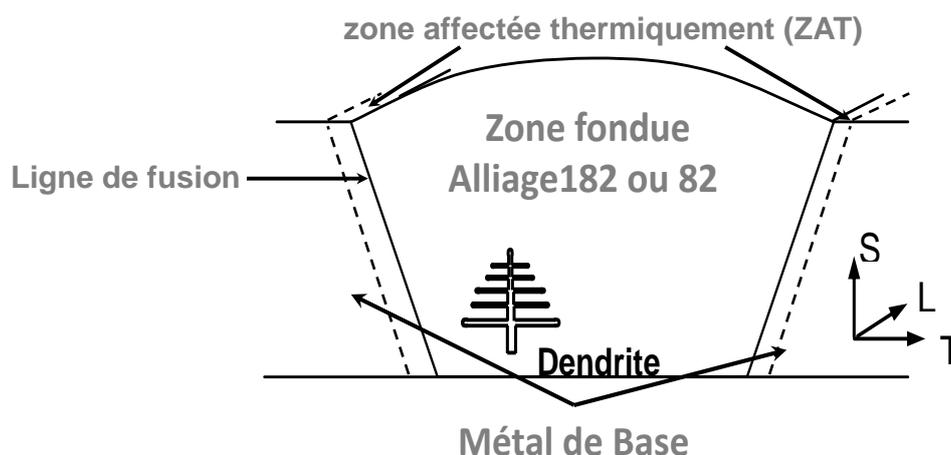


Figure 8 – Notation utilisée pour la description des métaux déposés [10]

Le repère utilisé pour définir les directions caractéristiques des métaux déposés est représenté sur la Figure 8. S est la direction transverse courte, T est la direction transverse et L est la direction longue de la soudure suivant laquelle sont déposés les cordons. Dans la suite du manuscrit, la description

des plans d'observation fera systématiquement référence à cette notation. De plus, on note la présence d'une zone affectée thermiquement dans le métal de base donnant lieu à une augmentation locale, sur quelques millimètres depuis la ligne de fusion, de la taille de grains du métal de base.

a) Effet du type de joints de grains

La CSC des alliages base nickel en milieu primaire REP se manifeste par l'amorçage de fissures intergranulaires en surface suivi d'une propagation intergranulaire de proche en proche comme illustré sur la coupe de la Figure 9 observée après un essai de laboratoire.

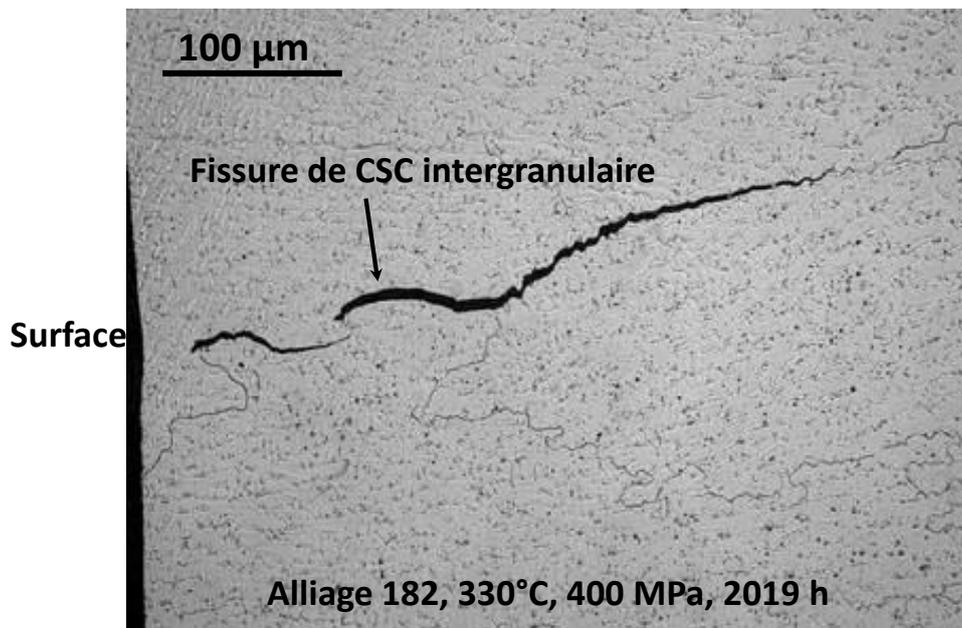


Figure 9 – Micrographie en microscopie optique sur coupe d'une fissure intergranulaire de CSC observée après un essai sur une éprouvette en alliage 182 soumise à une charge constante de 400 MPa en milieu primaire REP simulé à 330°C pendant 2019 heures [10]

De nombreux travaux se sont donc concentrés sur l'étude de la nature des joints de grains sensibles à la fissuration par CSC [13-16].

D'une manière générale, sont distingués les joints de grains généraux des joints spéciaux (ou joints de coïncidence). Ces derniers présentent un réseau de coïncidence formé des nœuds (positions atomiques) communs aux réseaux des deux grains voisins et appelés sites de coïncidence (Coincidence Site Lattice, CSL). Ils sont définis par leur degré de coïncidence noté Σ^1 [17].

Par la suite, les joints de grains généraux seront séparés en deux catégories :

- les joints de grains faiblement désorientés (Low Angle Grain Boundaries, LAGB) pour lesquels la désorientation (notée $\Delta\theta$) est choisie inférieure ou égale à 20°.
- Les joints de grains fortement désorientés (High Angle Grain Boundaries, HAGB) qui présentent une désorientation strictement supérieure à 20°.

D'une manière générale, les joints de coïncidence s'avèrent plus résistants à l'amorçage [18] et à la propagation de la CSC [19] que les HAGB. Cette meilleure résistance à la CSC peut être reliée aux

¹ Le degré de coïncidence est le rapport entre le volume de la maille contenant les sites de coïncidence et le volume de la maille primitive du cristal.

propriétés intrinsèques (énergie de joints) de ce type de joints qui diffèrent de celles des joints généraux. En effet, des travaux ont montré une oxydation plus lente dans ou à l'aplomb des joints de coïncidence [20, 21] ou encore une meilleure résistance au glissement intergranulaire [22, 23].

Résistance à l'oxydation :

Les études de la littérature portant sur la comparaison de l'oxydation des différents types de joints de grains ont été réalisées sous air ou sous O_2 et dans des domaines de températures supérieures à celles pratiquées en milieu primaire REP [21].

L'oxydation à l'aplomb des joints de grains sous air à $650^\circ C$ a été étudiée sur des aciers inoxydables ferritiques pour des durées comprises entre 1 et 130 heures [20]. Des observations MEB couplées à des analyses par EBSD ont permis aux auteurs de suivre l'oxydation des joints de grains estimée à partir de la formation de cristallites en surface.

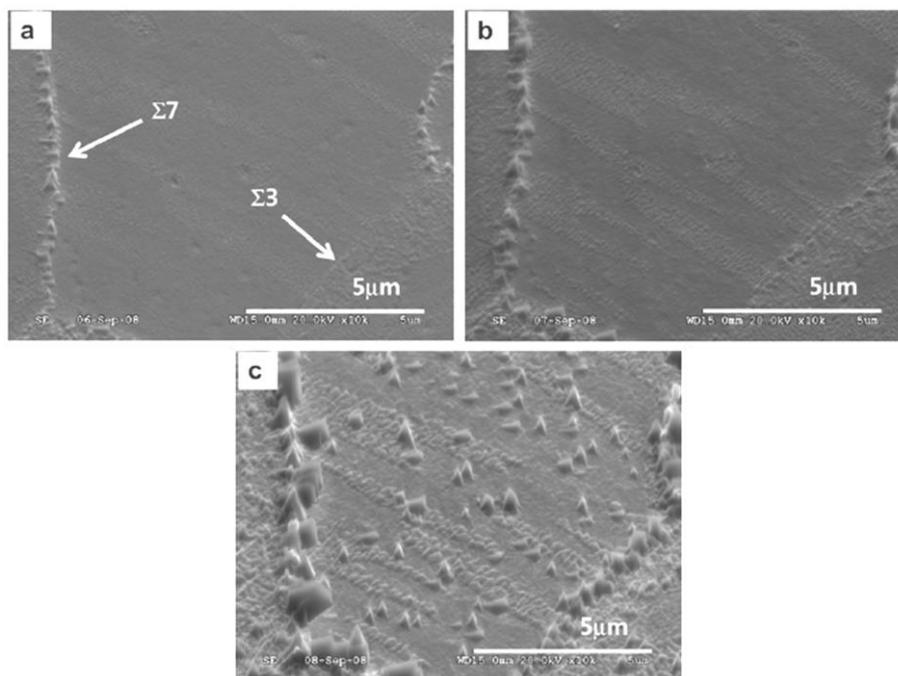


Figure 10 – Micrographies MEB (en électrons secondaires) illustrant l'oxydation sous air à $650^\circ C$ des joints CSL $\Sigma 3$ et $\Sigma 7$ après une durée de (a) 1h, (b) 6h et (c) 24 h [20]

Même si des disparités en termes de tailles de cristallites sont observées à l'aplomb des joints de coïncidence de différents indices (Figure 10), les auteurs observent globalement une oxydation retardée au niveau des CSL par rapport aux HAGB.

De manière similaire, des travaux portant sur l'oxydation intergranulaire d'un alliage Ni-Fe sous atmosphère d' O_2 à $1000^\circ C$ [21] ont mis en évidence une oxydation moins importante des joints généraux faiblement désorientés (LAGB) par rapport aux joints fortement désorientés (HAGB).

Comportement mécanique des différents types de joints de grains :

Outre une moins grande sensibilité des CSL à l'oxydation par rapport aux joints généraux fortement désorientés [21], la plus grande résistance à la fissuration par CSC des joints spéciaux a également été associée à un comportement mécanique qui est différent de celui des joints généraux.

Ainsi, d'après Bruemmer et Was [24], la plus grande résistance des CSL et des LAGB à la fissuration par CSC proviendrait de leur plus grande capacité à transmettre le glissement intragranulaire d'un grain à un autre. En effet, le mécanisme d'absorption et de réémission des dislocations [25, 26] associé aux joints de grains réduit les contraintes au niveau de ces derniers ce qui diminue les risques de fissuration. Des observations similaires ont été réalisées sur des bi-cristaux de Cu-9% at. Al par Yamashita [27].

b) Effet de l'orientation de la trace du joint de grains par rapport au chargement mécanique

Les travaux de Alexandreanu [28] sur les alliages base nickel (Ni-16Cr-9Fe) ont montré une plus grande sensibilité à l'amorçage de fissures en milieu primaire REP des joints de grains dont la trace est quasi-orthogonale à l'axe de chargement. L'analyse d'éprouvettes déformées (vitesse de $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) à 360°C en milieu primaire REP jusqu'à de déformation macroscopiques de 10 % est représentée sur la Figure 11.

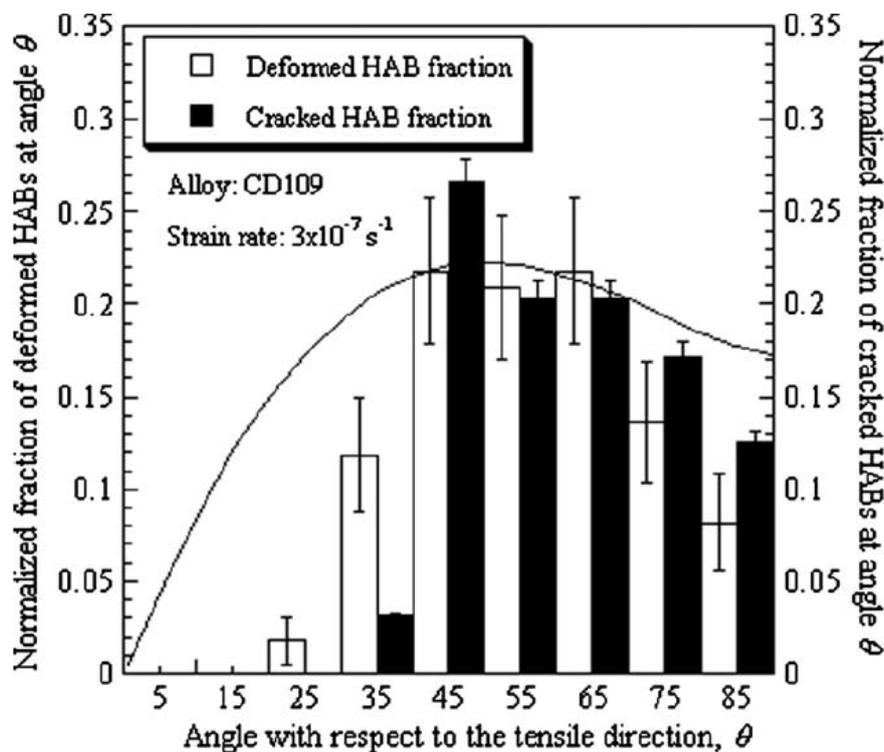


Figure 11 – Distribution de l'orientation des fissures en fonction de l'angle à l'axe de chargement [28]

Pour un niveau de déformation macroscopique en milieu REP de 10 %, la Figure 11 illustre une fissuration des joints de grains qui se fait principalement en mode I (angle entre l'axe du chargement principal et la trace des joints de grains varie entre 45° et 90°).

c) Effet du plan de prélèvement des éprouvettes dans les soudures

Dans les métaux déposés, le sens de prélèvement des éprouvettes semble avoir un impact sur la sensibilité à la CSC. Une étude menée par Daret [29] sur des U-bends en alliage 182 a montré une meilleure résistance à l'amorçage des fissures de CSC sur les éprouvettes prélevées dans le plan d'orientation TS par rapport au plan TL. Pour des conditions d'essais équivalentes, ceci pourrait être

expliqué par la plus grande proportion de sites d'amorçage dans le plan TL : les grains sont plus petits et équiaxes d'où un nombre de joints de grains plus important.

En revanche, les résultats de propagation [30] sur une soudure en alliage 182 sensible à la CSC de composition proche du moule de référence étudié au cours de ce travail (soudure D1054) mettent en évidence une propagation des fissures de CSC plus rapide parallèlement aux dendrites plutôt que perpendiculairement. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Lindström et Bamford sur d'autres alliages 182 [31, 32]. Ceci peut être expliqué par la morphologie des grains dans les métaux déposés avec des grains très allongés suivant la direction S et équiaxes dans le plan TL.

d) Effet de la teneur moyenne en Cr, en C et en Si

Effet du Chrome :

De nombreuses études ont permis d'évaluer l'influence de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC des alliages base nickel [33]. Les essais sur des éprouvettes de type selles de cheval (Reverse U-Bend ou RUB) de la Figure 12 mettent en évidence une plus grande résistance à la CSC des alliages base nickel avec l'augmentation de la teneur en chrome (entre 0 % et 20 %). Pour une teneur en Cr de 30 %, aucune éprouvette n'a montré de signe d'amorçage de fissures de CSC [34].

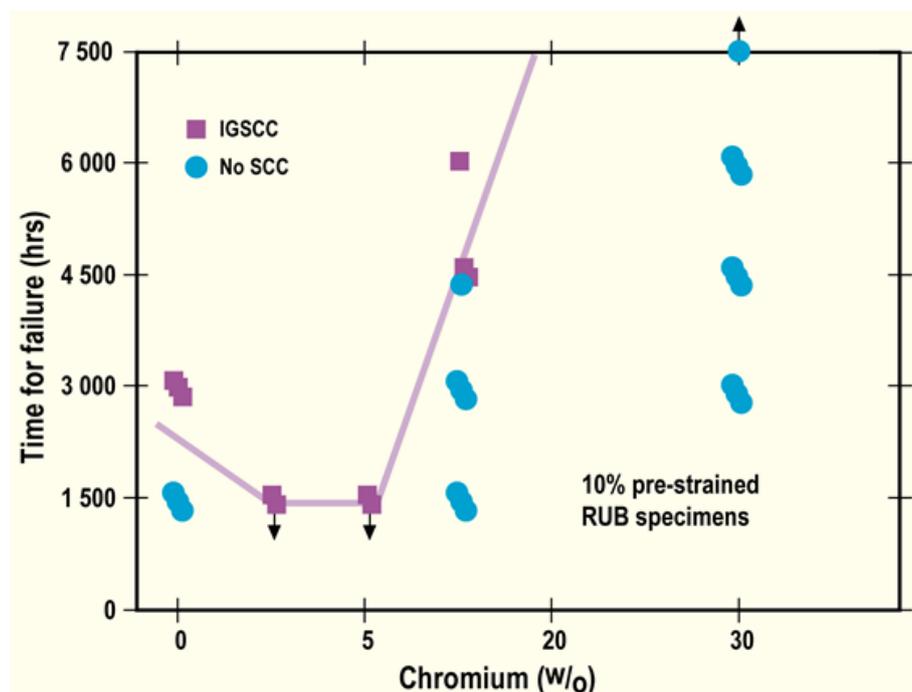


Figure 12 – Effet de la teneur en chrome (% massique) sur le temps à rupture par CSC d'éprouvettes de type RUB testées en milieu primaire à 360°C d'après [34]

Des travaux similaires [35, 36] ont été menés sur des soudures en alliage base nickel 182, 82, 152 et 52. Elles ont permis de vérifier que l'augmentation de la teneur en chrome conduit à des temps à l'amorçage et des temps à rupture par CSC plus longs [37]. La vitesse de propagation des fissures est également plus lente.

Ainsi, les vitesses de propagation évaluées sur des alliages 182 (13 à 17 % massique de Chrome) sont supérieures d'un facteur 2,6 à celles mesurées sur des alliages 82 (18 à 33 % massique de Cr) pour des conditions d'essais équivalentes [36].

La profondeur maximale des fissures de CSC observées sur les éprouvettes après essai de traction lente (vitesse de $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) à 360°C a également été corrélée à la teneur en chrome comme présenté sur la Figure 13.

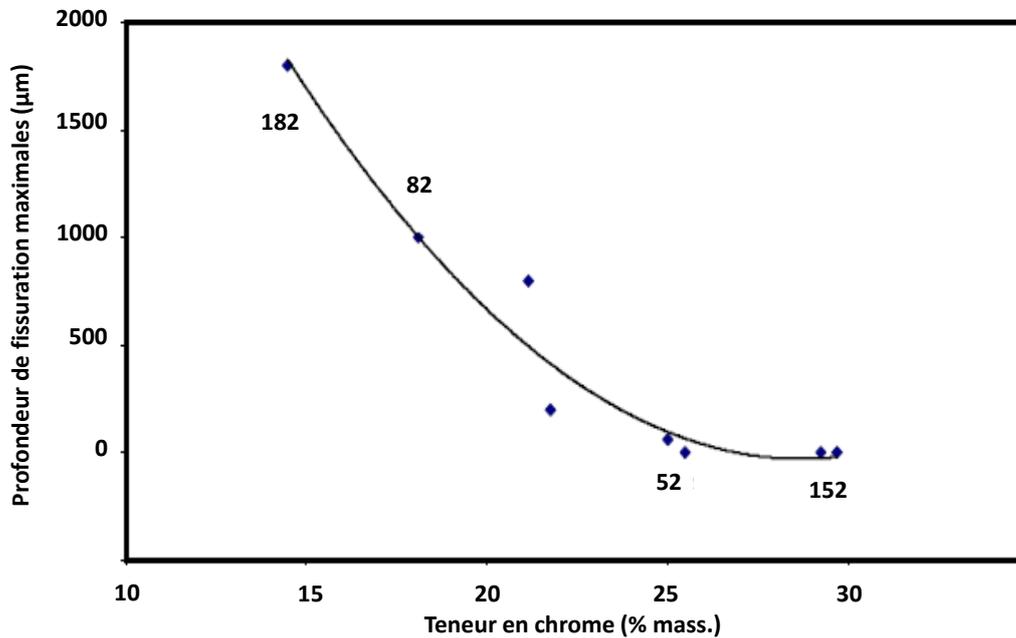


Figure 13 – Profondeur de fissuration maximale en fonction de la teneur en chrome (% mass.) pour différents métaux déposés à base nickel après essai de traction lente ($\dot{\epsilon} = 5 * 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) en milieu primaire REP à 360°C [35]

En dépit des niveaux de déformation plus faibles atteints au cours de l'essai pour les matériaux présentant une plus faible teneur en Cr (3 à 5 % de déformation au final pour les alliages 182 contre 27 % pour les alliages 82), la Figure 13 montre des profondeurs maximales de fissuration plus faibles sur l'alliage 82 par rapport à l'alliage 182. Au-delà d'une teneur en chrome de 25 % massique, aucune fissure de CSC n'a été observée à l'issue de l'essai, les taux de déformation des alliages 52 et 152 ne sont toutefois pas précisés.

Effet du carbone :

L'effet de la teneur en C a été étudié par Vaillant [36] sur différentes nuances d'alliages 182 testées en chargement constant en milieu primaire REP à 330°C [29, 38].

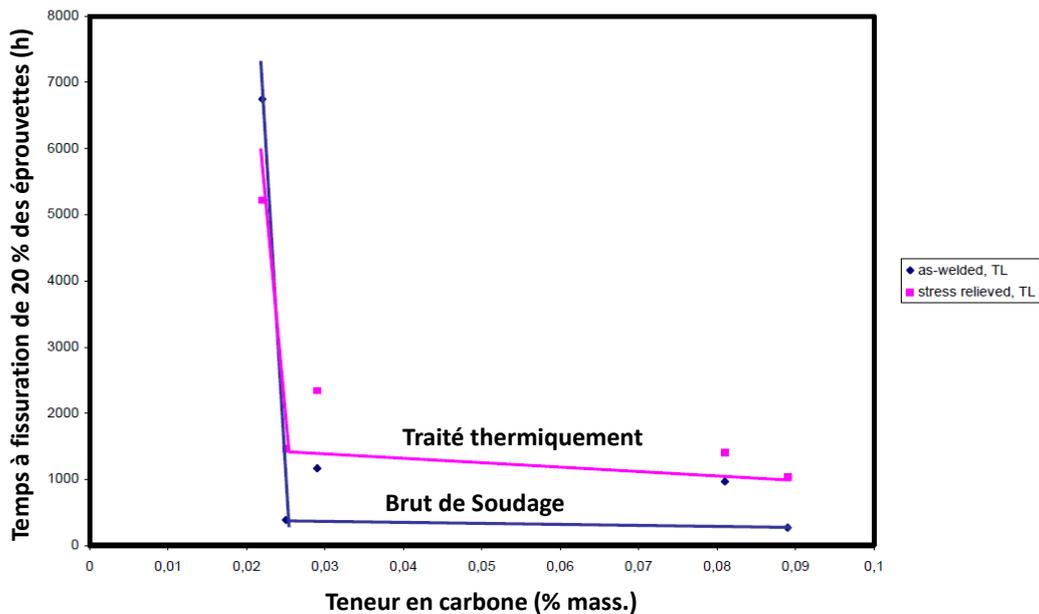


Figure 14 – Influence de la teneur en carbone sur le temps à l’amorçage par CSC de 20 % des U-bends en alliage 182 testés en milieu primaire REP simulé à 330°C [29, 36, 38]

La corrélation entre la teneur globale en C et le temps à l’amorçage des fissures de CSC présentée sur la Figure 14 montre une forte diminution de la résistance à l’amorçage de la CSC pour des teneurs en C supérieures à 0,02 à 0,03 % massiques. Au-delà, la sensibilité à la CSC évolue peu.

Effet du Silicium :

Des essais à déplacement imposé menés par Daret [29, 39] sur différents moules en alliage 182 ont montré, pour des teneurs en C équivalentes, un très léger effet retardateur sur l’amorçage de la CSC de l’augmentation de la teneur en Si. Le temps à l’amorçage moyen passe de 200 h à 800 h entre un moule à bas Si (0,28 % massique) et à haut Si (0,79 % massique).

e) Effet de la ségrégation d’impuretés aux joints de grains

La ségrégation d’impuretés aux joints de grains a surtout fait l’objet d’études dans les alliages 600 et 690. Toutefois aucun résultat de la littérature ne montre clairement de lien entre la composition des joints de grains et la sensibilité à l’amorçage ou à la propagation de fissures de CSC en milieu primaire REP.

Une synthèse des résultats obtenus sur les alliages base nickel et les aciers inoxydables a été proposée par Bruemmer [40]. La principale impureté observée aux joints de grains est le phosphore [40]. La ségrégation d’autres éléments tels que le Mo, S, N, Si ou encore le bore semble être limitée dans ces alliages.

La ségrégation aux joints de grains dépend fortement du procédé utilisé pour son élaboration. De fait, les résultats présentés sur les alliages de base peuvent présenter des disparités avec l’état de la ségrégation des impuretés dans les microstructures de solidification. Une analyse par sonde atomique tomographique réalisée au niveau d’un joint de grains d’un alliage base nickel 182 a montré un léger enrichissement (Figure 15) en Si, B, P et C [41].

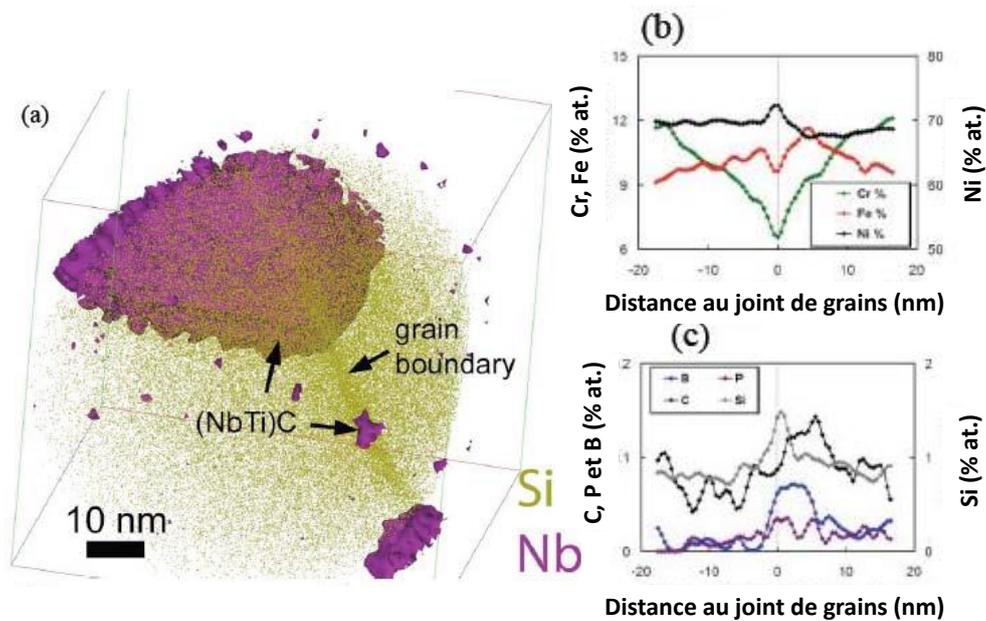


Figure 15 – Analyse par sonde atomique tomographique d’un joint de grains d’un alliage 182 à l’état de réception (a) reconstruction des données en Si et Nb (b-c) profils d’analyse des éléments majeurs et mineurs [41]

La Figure 15 (a) illustre la ségrégation du silicium au niveau du joint. La précipitation d’un carbure enrichi en Nb et Ti est également observée sur cette reconstruction du joint de grains analysé. Le profil de la Figure 15 (c) représente la teneur en éléments mineurs du joint de grains analysé. D’après l’analyse présentée, celui-ci contient du Si (1,5 % at.), du C (0,15 % at.), du B (0,7 % at.) et du P (0,2 % at.). Cependant, pour chaque élément, l’enrichissement du joint de grains par rapport à la matrice est comparable.

La corrélation entre la ségrégation de ces différentes espèces et la sensibilité à la CSC des alliages base nickel n’est toutefois pas établie.

f) Effet de la précipitation intergranulaire et appauvrissement en Cr du joint de grains

Dans les alliages base nickel (alliages de base ou soudures), selon le procédé de mise en forme ou le traitement thermique réalisé, des carbures de type $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 peuvent être formés aux joints de grains.

Bruemmer [40] souligne le rôle bénéfique d’une précipitation quasi-continue de carbures de chrome aux joints de grains de l’alliage 600 sur l’amorçage de fissures de CSC en milieu REP.

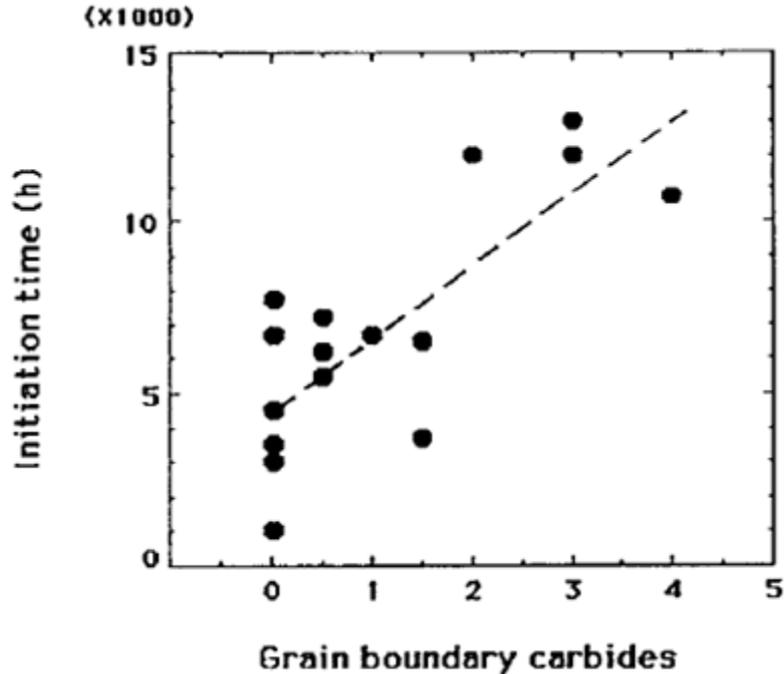


Figure 16 – Influence de la précipitation intergranulaire (0 : pas de précipités intergranulaire ; 5 : couverture continue des joints de grains par les carbures) sur le temps à l'amorçage de fissures de CSC dans un alliage 600 – les essais ont été réalisés sur des éprouvettes RUB à 365°C pour 50 ml H₂/kg H₂O [40]

Sur la Figure 16 sont reportés les résultats d'essais d'amorçage sur des éprouvettes de type selles de cheval prélevées dans un alliage 600 dont le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome varie. L'effet retardateur sur le temps à l'amorçage est observé entre une microstructure présentant une précipitation intergranulaire abondante (4) et une microstructure dénuée de carbures aux joints de grains (0).

Impact des carbures de chrome sur la composition des joints de grains :

La précipitation de carbures de chrome aux joints de grains entraîne cependant un appauvrissement en chrome du joint de grains entre les carbures [40-42]. D'après Was [43], une augmentation de la teneur en carbone conduit à une diminution de la teneur en chrome des interfaces entre carbures de chrome et matrice.

Toutefois, selon Bruemmer [44], cet appauvrissement ne joue pas de rôle néfaste dans la fissuration par CSC en milieu primaire. L'effet bénéfique d'une précipitation quasi-continue de carbures de chrome aux joints de grains ne serait donc pas significativement amoindri par la présence de régions de plus faible teneur en Cr.

Pour expliquer cet effet bénéfique des carbures de chrome intergranulaire sur la fissuration par CSC des alliages base nickel plusieurs mécanismes sont évoqués.

Impact des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire :

Dans la littérature, Laghoutaris [45] évoquent l'impact d'une précipitation intergranulaire abondante sur l'oxydation des joints de grains dans des alliages 600 exposés au milieu primaire REP.

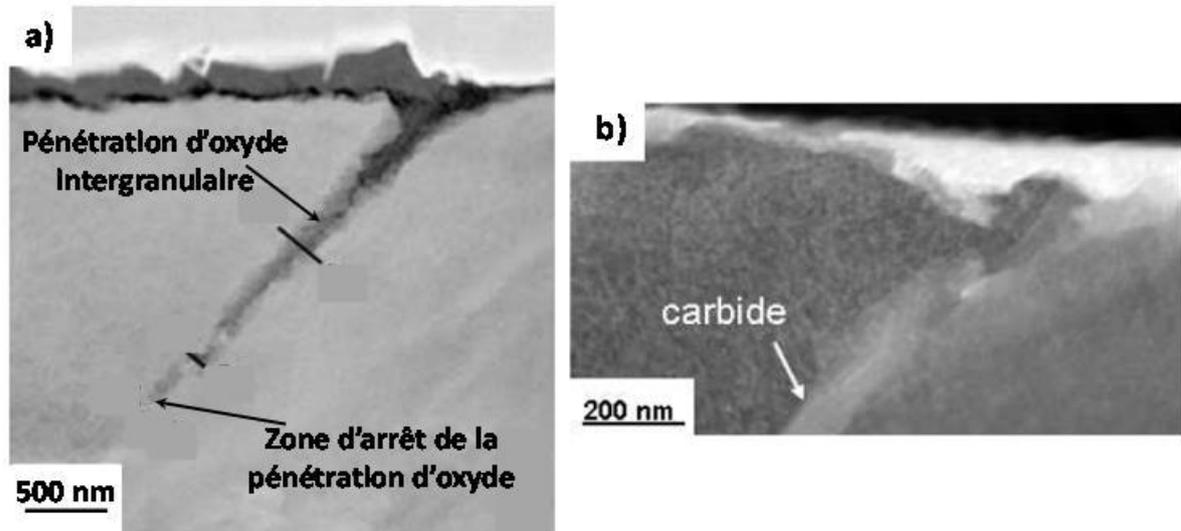


Figure 17 - Illustration du rôle bénéfique des carbures de chrome intergranulaires sur l'oxydation des joints de grains dans un alliage 600 exposé au milieu primaire REP à 325°C pendant 1400 h (d'après Laghoutaris [45])

En milieu primaire REP, les carbures de chrome intergranulaires sont susceptibles de s'oxyder et de former un oxyde stable et à croissance plus lente que celui formé à partir de la matrice, jouant ainsi le rôle d'obstacles à l'oxydation intergranulaire des alliages base nickel en milieu REP comme illustré sur la Figure 17 (b).

D'après les travaux de Rebak [46] et Szkalska-Smialowska [47], l'oxydation des carbures de chrome conduit à la formation d'un film de Cr_2O_3 (Figure 18). Cet oxyde est plus stable thermodynamiquement [48] que les oxydes de type spinelle formés sur la matrice base nickel et se forme préférentiellement sur les carbures de chrome plutôt que sur l'alliage base nickel. De plus, il pourrait se reformer plus rapidement en cas de rupture du film d'oxyde en supposant que la fissure s'arrête à nouveau sur un carbure de chrome.

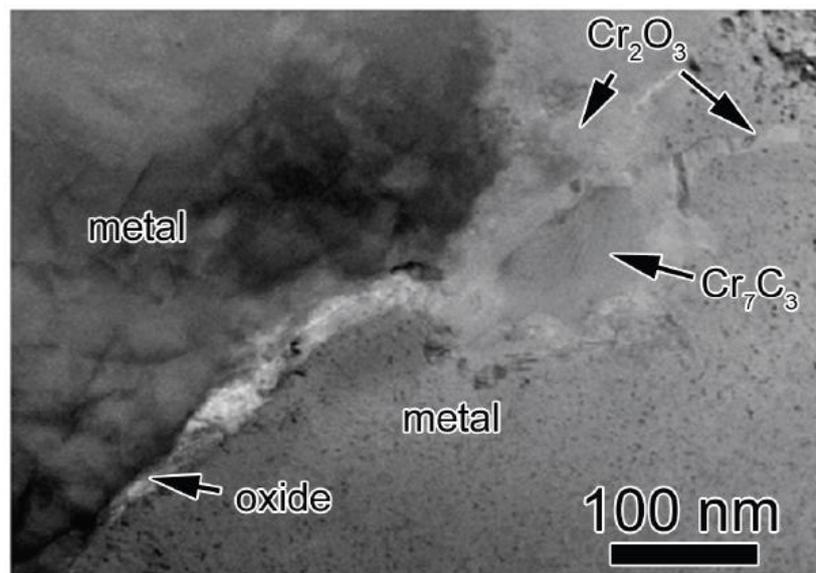


Figure 18 – Observation MET en fond clair de la chromine (Cr_2O_3) formée à proximité de carbures de chrome de type Cr_7C_3 en pointe de fissure intergranulaire dans un alliage 600 [49]

Toutefois comme le montrent les résultats de Laghoutaris sur l'alliage 600 [48], la formation de chromine en pointe de pénétrations d'oxyde intergranulaire n'est pas exclusivement due à la présence de carbures de chrome.

Impact des carbures de chrome sur le comportement mécanique :

Les relations d'orientation qui peuvent exister entre les carbures de chrome intergranulaires et la matrice peuvent jouer un rôle significatif dans les mécanismes de fissuration par CSC [50]. En effet, une diminution de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec l'augmentation de la proportion de précipités intergranulaires cohérents avec matrice a été constatée dans les alliages 600 [51] et 690 [50].

Selon Bruemmer, au cours de la propagation des fissures de CSC le long des joints de grains, les carbures de chrome intergranulaires pourraient jouer le rôle de sources d'émission de dislocations dans les alliages base nickel 600, réduisant localement le niveau de contrainte (Figure 19) [18].

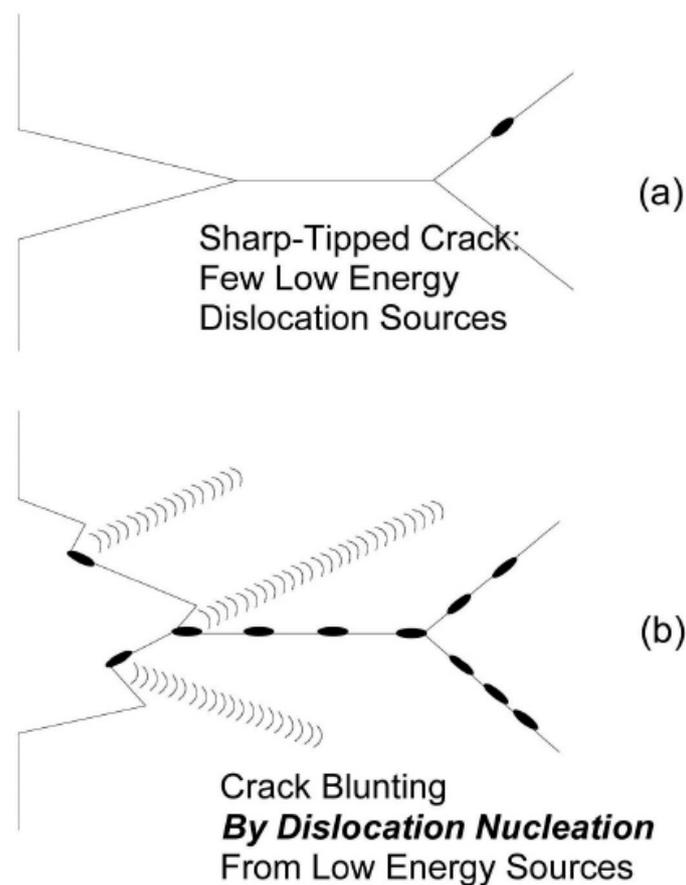


Figure 19 – Illustration de l'effet bénéfique de la précipitation de carbures aux joints de grains sur la fissuration par CSC des alliages base nickel - (a) la progression de la fissuration n'est pas ralentie par l'émission de dislocations (b) les carbures intergranulaires constituent de bonnes source d'émission des dislocations réduisant localement la contrainte conduisant à un arrêt de la fissuration [18]

Des observations MET [52] ont mis en évidence ce mécanisme tandis que des enchevêtrements de dislocations sont plutôt observés le long des joints de grains ne présentant pas de carbures de chrome. Cette configuration conduit quant à elle à une augmentation du niveau de contrainte aux joints de grains et favorise la propagation de fissures de CSC.

g) Effet du traitement thermique de détensionnement

Dans les centrales nucléaires françaises, certaines soudures peuvent être affectées par le traitement thermique de détensionnement (TTD) d'une durée de 6 à 10 h à une température d'environ 610°C réalisé au niveau de la cuve.

L'impact d'un TTD sur la propagation des fissures de CSC dans un alliage 82 a été étudié par Guerre [53].

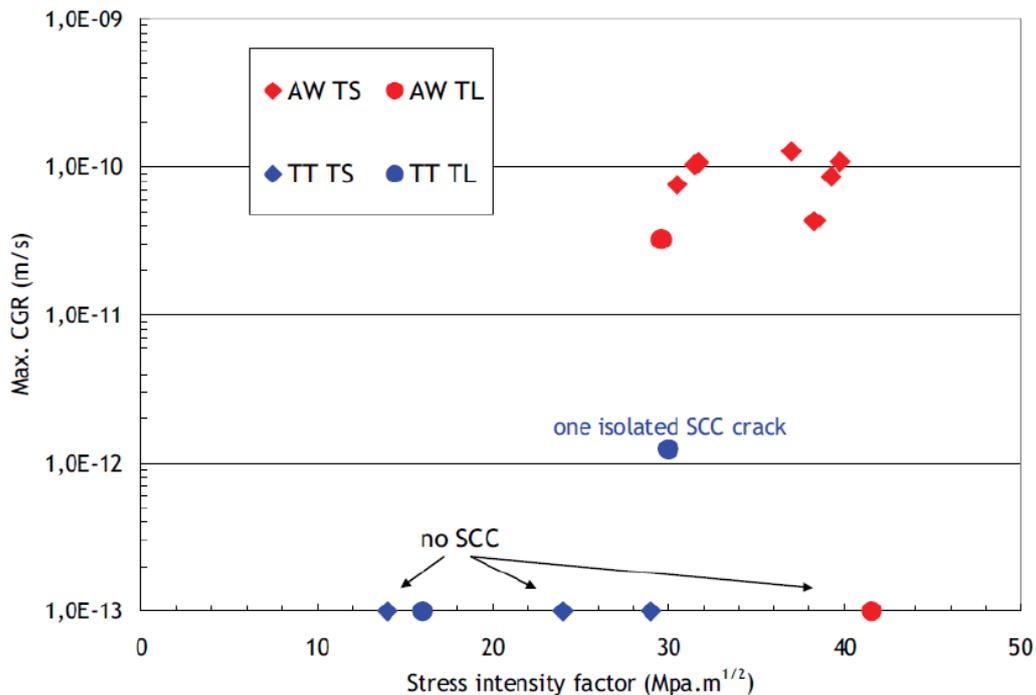


Figure 20 – Comparaison des vitesses de propagation maximales des fissures dans un alliage 82 à l'état BS (ou AW) et TT (d'après [53]) – les éprouvettes pour lesquelles la vitesse de propagation maximale (Max. CGR) reportée est de 10^{-13} m/s correspondent aux éprouvettes n'ayant pas présenté de signes de CSC

Sur la Figure 20 est représentée la vitesse de fissuration maximale en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Parmi les 11 éprouvettes CT testées à l'état brut de soudage (BS), 10 d'entre elles présentent des fissures de CSC de profondeur supérieure à 200 μm . En revanche, seulement 1 éprouvette sur 7 dans l'état TT a fissuré (profondeur égale à 100 μm). De plus, dans une gamme des facteurs d'intensité des contraintes comparable et pour un même plan de prélèvement des éprouvettes (plan TL), les vitesses de propagation maximales mesurées sur des éprouvettes TT et BS sont respectivement égales à $4,0 \cdot 10^{-3}$ mm/an et $1,0 \cdot 10^{-1}$ mm/an. Les essais de laboratoire présentés par Guerre [53] mettent donc en évidence un effet bénéfique d'un TT expliqué par une précipitation de carbures de chrome aux joints de grains plus conséquente.

Les résultats de Vaillant [36] présentés sur la Figure 14 montrent également un effet bénéfique d'un TT (6 à 10 h à environ 610°C) sur l'amorçage des fissures de CSC pour des teneurs en C supérieures à 0,025 % massiques. Toutefois, pour les plus faibles teneurs en C, le traitement thermique ne conduit pas nécessairement à une amélioration de la résistance à la CSC. Dans l'hypothèse où l'effet bénéfique du TT résulte de la favorisation de la précipitation de carbures de chrome [54], une teneur en C trop faible ne conduit pas à une précipitation suffisante de carbures de chrome aux joints de grains.

L'impact du traitement thermique sur la morphologie, la densité et la taille des carbures a été étudié dans le cas de l'alliage 600 [54-57] (Tableau 3).

Tableau 3 – Impact des paramètres du traitement thermique sur le type de précipitation intergranulaire des carbures de chrome dans un alliage 600, d’après [55]

Durée du traitement thermique (heures)	Température de traitement thermique (°C)	Observations
-	-	Précipitation principalement intragranulaire
1 à 7	593 à 650	Précipitation fine et discrète
7 à 100	593 à 650	Précipitation fine et quasi-continue
1 à 10	705	Précipitation fine et continue
24	705	Précipitation plus grossière et quasi-continue
1 à 5	871	Gros précipités quasi-continus

D’après le Tableau 3 (alliage 600), la durée du traitement thermique modifie la densité de carbures de chrome intergranulaires (entre 1 heure et 100 heures) tandis que la température de traitement thermique joue un rôle sur leur taille (de quelques dizaines de nm à plusieurs centaines de nm) [55]. Cette précipitation de carbures de chrome aux joints de grains peut conduire à un appauvrissement local en Cr pouvant descendre localement à 4 % en masse.

2) Effet de la chimie du milieu primaire REP

Les conditions environnementales constituent un autre pan du diagramme de Venn et peuvent jouer un rôle notable dans la résistance à la CSC. Leur effet va être traité dans cette partie.

a) Effet de la température

L’amorçage et la propagation de fissures de CSC sont des mécanismes thermiquement activés. Un travail important reste à fournir pour déterminer une valeur fiable de l’énergie d’activation pour l’amorçage de la CSC de l’alliage 182 qui, à l’heure actuelle, est établie sur peu de points expérimentaux. La valeur retenue est de 185 kJ/mol [36]. Elle est proche de celle déterminée pour l’alliage 600 [6]. Pour la propagation, les valeurs d’énergies d’activation varient entre 117 kJ/mol et 240 kJ/mol [58]. La valeur retenue par Vaillant [36] pour l’alliage 182 est de 130 kJ/mol, valeur identique à celle obtenue sur l’alliage 600 [6].

La Figure 21 montre l’évolution du temps à l’amorçage en fonction de la température d’essai pour l’alliage 600.

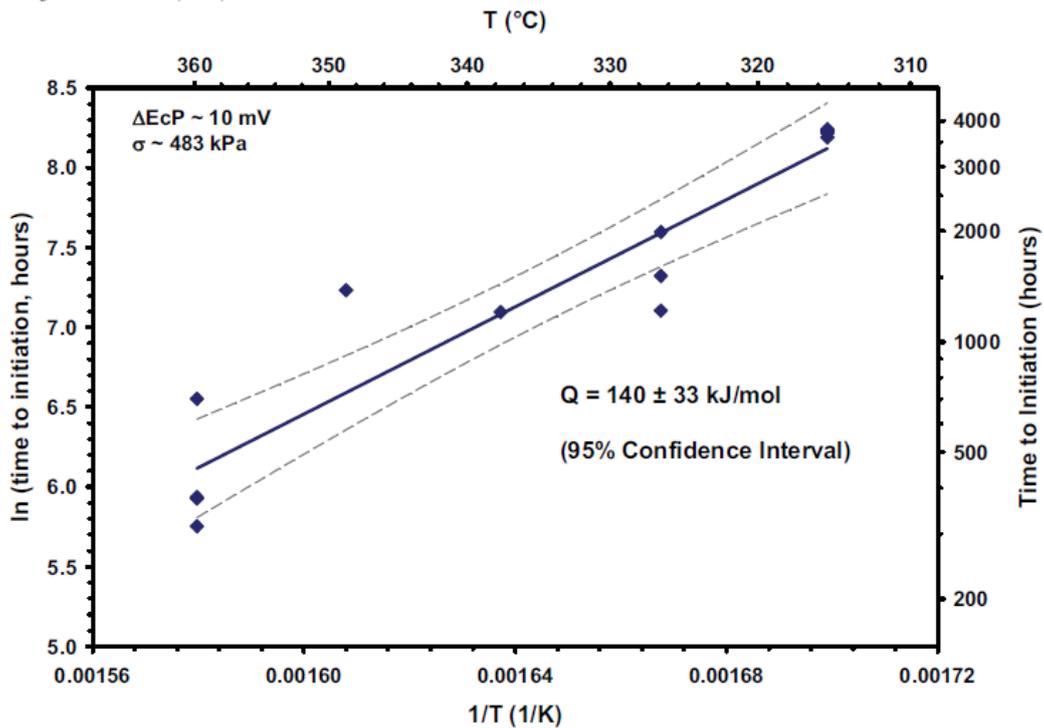


Figure 21 – Influence de la température d’essai sur l’amorçage de la CSC dans un alliage 600 (d’après [59])

Les travaux de Richey [59] montrent une diminution du temps à l’amorçage d’un facteur 6 quand on augmente la température d’essai de 40°C sur l’alliage 600. Ces résultats ont été obtenus lors d’essais de traction monotone réalisés pour des conditions de contrainte et de chimie du milieu équivalentes.

b) Effet de la teneur en hydrogène dissous

Le milieu primaire REP nominal est simulé en laboratoire par de l’eau pure dans laquelle sont ajoutés 1000 ppm de B et 2 ppm de Li. La température est comprise entre 290°C et 360°C. Le pH du milieu REP à 300°C est de 7,2 et une surpression d’hydrogène est injectée. La teneur en hydrogène dissous dans l’eau en milieu de cycle est de 35 cc/kg d’H₂O.

Des études [60-63] ont porté sur l’effet de la teneur en hydrogène dissous dans l’eau primaire sur la CSC des alliages base nickel. En effet, changer ce paramètre revient à modifier l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO. Le potentiel de corrosion des alliages base nickel en milieu désaéré est contrôlé par l’équilibre H₂O/H₂ [62]. Celui-ci est représenté sur le diagramme de Pourbaix du nickel à 300°C (Figure 22) par une droite parallèle à la ligne représentant l’équilibre Ni/NiO.

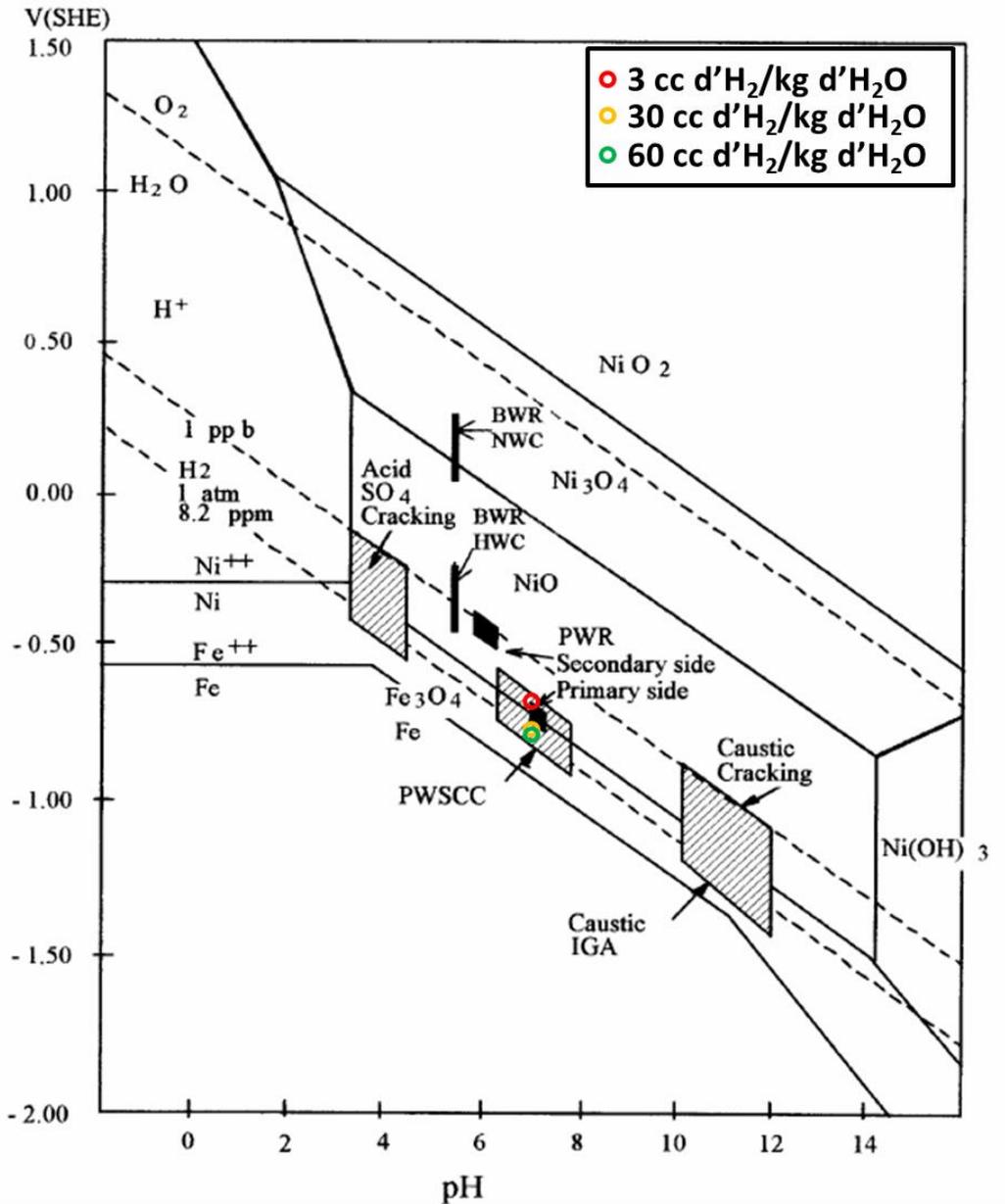


Figure 22 – Diagramme de Pourbaix du système Ni-H₂O à 300°C – les domaines pH-potentiel des modes de dégradation par CSC de l’alliage 600 en milieu primaire et secondaire des REP, en condition eau bouillante normale et hydrogénée des REB (d’après [64])

Sur la Figure 22, on note que les conditions nominales de fonctionnement en milieu primaire REP (pH ~7, potentiel électrochimique ~ -0,70 V à 300°C) sont proches de l’équilibre Ni/NiO. Les potentiels correspondants à différentes valeurs de surpressions d’hydrogène sont également reportés sur la Figure 22.

Les études menées par [60-62, 65] ont mis en évidence une variation de la sensibilité à la CSC des alliages base nickel testés en milieu primaire REP pour différentes conditions en hydrogène dissous dans l’eau primaire.

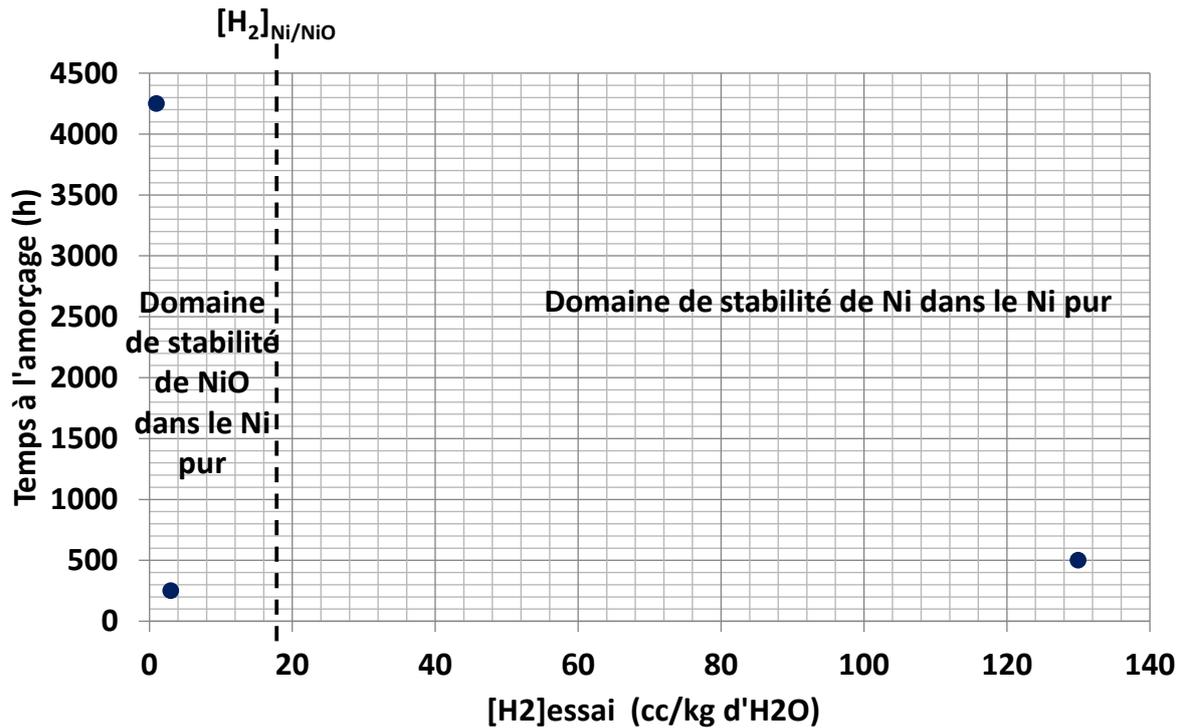


Figure 23 – Evolution du temps à l’amorçage des fissures de CSC dans l’alliage base nickel 600 en fonction de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire REP à 360°C [66]

La Figure 23 montre, sur un nombre réduit d’observation, une nette diminution du temps à l’amorçage accompagnant une augmentation de la teneur en H₂ de 0 à 3 cc /kg d’H₂O. Au-delà, le temps à l’amorçage augmente très légèrement avec la teneur en H₂. Les domaines de stabilité (ou d’existence) de Ni et de NiO dans le nickel pur sont indiqués sur la Figure 23. Une augmentation du temps à l’amorçage observée pour une teneur en hydrogène dissous inférieure à 3 cc d’H₂/kg d’H₂O n’a toutefois pas été expliquée par l’auteur Rios [66].

Les travaux de Attanasio et Morton [61] montrent un pic de sensibilité des alliages base nickel à la propagation de la CSC près de l’équilibre Ni/NiO. Le décalage de ce pic de sensibilité vers les plus petites teneurs en hydrogène dissous est modélisé sur l’alliage 82 par Andresen [67] sur la Figure 24. Celui-ci est une conséquence directe de la diminution de la température.

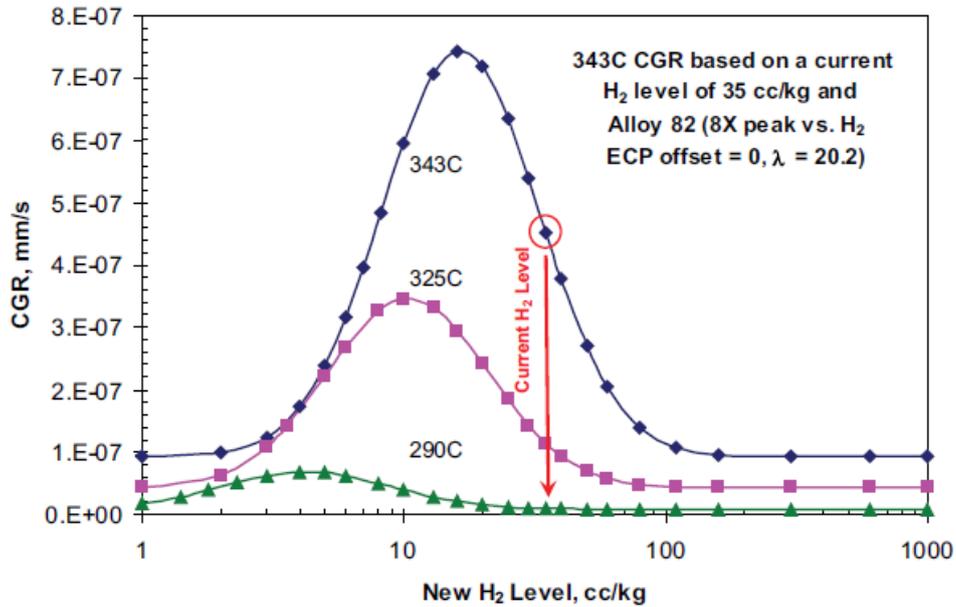


Figure 24 – Effets couplés de la teneur en hydrogène dissous dans l’eau primaire et de la température sur la vitesse de propagation de fissures de CSC dans l’alliage base nickel 82 [67]

Ainsi, à une température de 325°C, la vitesse de propagation maximale est obtenue pour une teneur en hydrogène dissous dans le milieu de 10 cc/kg d’H₂O.

Dans le Tableau 4 sont regroupés les potentiels mesurés [62] et l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO ($\Delta ECP_{Ni/NiO}$) pour différentes teneurs en hydrogène dissous dans l’eau à 325°C et pour un pH de 7,0. L’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO (exprimé en mV) a été calculé à partir de l’Équation 1 [63].

$$\Delta ECP_{Ni/NiO} = ECP_{Ni/NiO} - ECP = 1000 * \frac{RT}{2 * F} * \ln \left(\frac{[H_2]_{test}}{[H_2]_{Ni/NiO}} \right) \quad \text{Équation 1}$$

Dans l’Équation 1, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), T la température (en K), [H₂]_{test} et [H₂]_{Ni/NiO} sont respectivement les concentrations en hydrogène mesurées au cours de l’essai et à l’équilibre Ni/NiO à la température de l’essai.

Tableau 4 – Valeurs de $E_{\text{équilibre Ni/NiO}}$ et de $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ mesurées pour l’alliage 182 en milieu primaire REP à 325°C pour un pH égal à 7,0 [62]

Teneur en hydrogène dissous (en cm ³ H ₂ (STP)/kg H ₂ O)	$E_{\text{équilibre Ni/NiO}}$ (mV)	$\Delta ECP_{Ni/NiO}$ (mV)
2	-717	-18
10	-735	0
25	-756	21
50	-776	41

Des essais de traction lente ($\dot{\epsilon} = 3.10^{-7} s^{-1}$) ont été mis en œuvre en milieu primaire REP pour les différentes valeurs d’hydrogène dissous détaillées dans le Tableau 4. Pour chaque éprouvette, la proportion du faciès de rupture affectée par la CSC a été évaluée par des observations MEB. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Pourcentage du faciès de rupture des éprouvettes de traction affectées par la CSC après les essais de traction à 325°C en milieu primaire REP pour différentes teneurs en hydrogène dissous - comparaison avec un essai sous atmosphère de N₂ [62]

Teneur en hydrogène dissous (en cm ³ H ₂ (STP)/kg H ₂ O)	Pourcentage du faciès de rupture affecté par la CSC	Pourcentage du faciès de rupture rompu de manière ductile
2	14	86
10	33	67
25	20	80
50	6	94
N ₂	0	100

D'après les résultats présentés dans le Tableau 5, la proportion du faciès de rupture de l'éprouvette affectée par la CSC est maximale pour la teneur en hydrogène correspondant à l'équilibre Ni/NiO du nickel pur. Ces observations sont en accord avec les travaux présentés dans [60, 61, 65].

3) Effet de l'histoire mécanique

Les effets de chargement mécanique constituent le dernier pilier du diagramme de Venn et vont être traités dans cette partie. Compte tenu du faible nombre de travaux réalisés sur les alliages base nickel 182 et 82 disponibles dans la littérature, la majorité des résultats présentés par la suite sont issus d'études réalisées à EDF R&D. Celles-ci ont notamment été effectuées sur un alliage 182 (soudure D1054) qui a également été utilisé au cours de la thèse.

a) Effet de l'écrouissage

Dans la littérature, un effet notable d'un pré-écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures de CSC a été observé sur l'alliage 600 [68]. Des études ont montré une multiplication par un facteur 10 de la vitesse de propagation sur des éprouvettes en alliage 600 pré-déformé par traction jusqu'à 5 % d'allongement [69] (traction lente suivant l'axe de pré-écrouissage).

Une augmentation de la vitesse de propagation moyenne a été reportée par Hou [70] sur un alliage 600 pré-écroui de 8 %, 20 % et 40 % d'allongement par rapport au même alliage non pré-écroui comme cela est illustré sur la Figure 25.

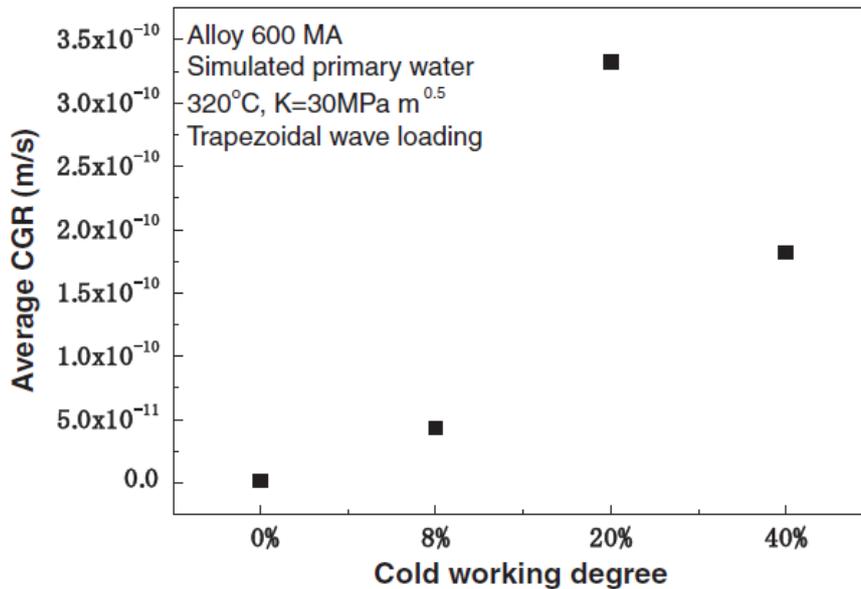


Figure 25 – Evolution de la vitesse de propagation (Crack Growth Rate, CGR) en fonction du taux d'écroissage dans un alliage 600 testé en milieu primaire REP à 320°C (d'après [70])

Au-delà d'un pré-écrouissage de 20 %, une diminution de la vitesse de propagation moyenne est cependant observée. Selon les auteurs, au-delà d'un certain seuil de pré-déformation sont générés des macles de déformation et des grains nanométriques pouvant donner lieu à une répartition de la déformation plus homogène mais propice à la CSC.

b) Effet de la contrainte macroscopique

Des essais sous chargement constant réalisés sur des éprouvettes de traction prélevées suivant l'axe L d'un alliage 182 ont permis de mettre en évidence l'influence du niveau de sollicitation mécanique macroscopique sur l'amorçage de fissures de CSC pour différentes températures d'essai (Figure 27) [10].

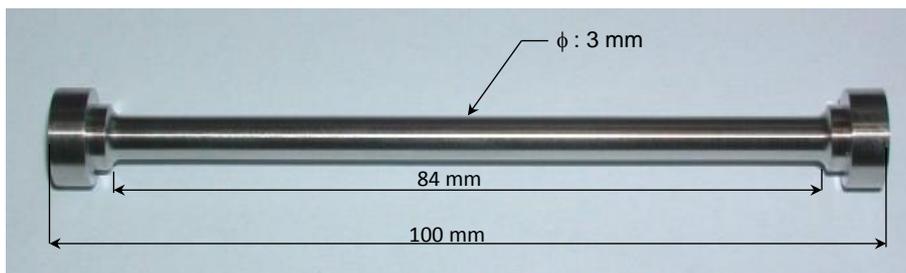


Figure 26 – Eprouvette de type TL-2

A l'issue des essais de CSC, des défauts de profondeur supérieure à 100 μm ont été observés pour certaines conditions. On considère qu'il y a eu amorçage de fissures de CSC dans ce cas (symboles pleins sur la Figure 27). Les symboles vides de la Figure 27 représentent quant à eux les essais pour lesquels l'amorçage des fissures de CSC n'a pas été constaté. Ce dernier cas de figure regroupe les essais où aucun défaut n'a été constaté mais également ceux ayant donné lieu à l'observation de fissures de taille inférieure à 100 μm. Cette taille est considérée comme étant la taille critique de défauts à partir de laquelle la propagation rapide est observée [71].

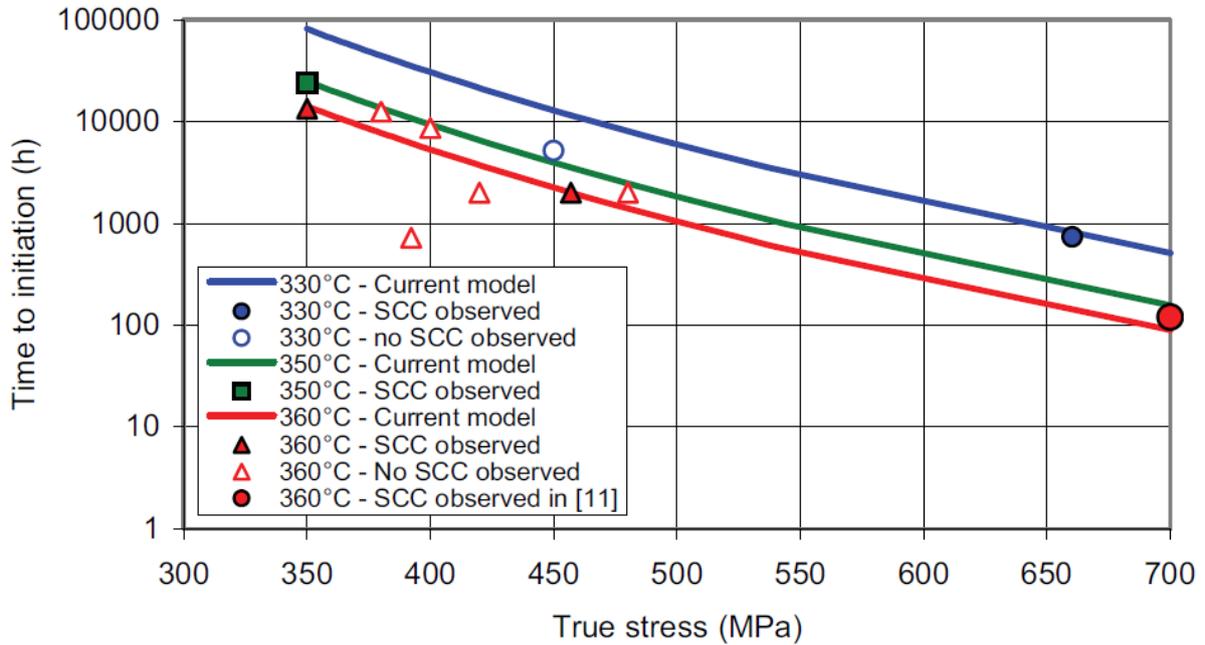


Figure 27 – Synthèse des résultats d’essais d’amorçage de la CSC sur des éprouvettes axisymétriques prélevées dans une soudure en alliage 182 testées en chargement constant dans un milieu primaire REP nominal [10]

A partir des résultats de la Figure 27, il est impossible de clairement définir une contrainte limite en-deçà de laquelle l’amorçage de la CSC n’est pas observé. Ceci est notamment visible sur les essais réalisés à 360°C.

En dépit de cette dispersion dans les résultats obtenus pour une température d’essai identique, une diminution du temps à l’amorçage est observée lorsque la contrainte appliquée augmente. La Figure 28 illustre cette tendance. Les durées d’essais de CSC présentées en Figure 27 ont été extrapolés à 360°C en utilisant une énergie d’activation de 185 kJ/mol [36].

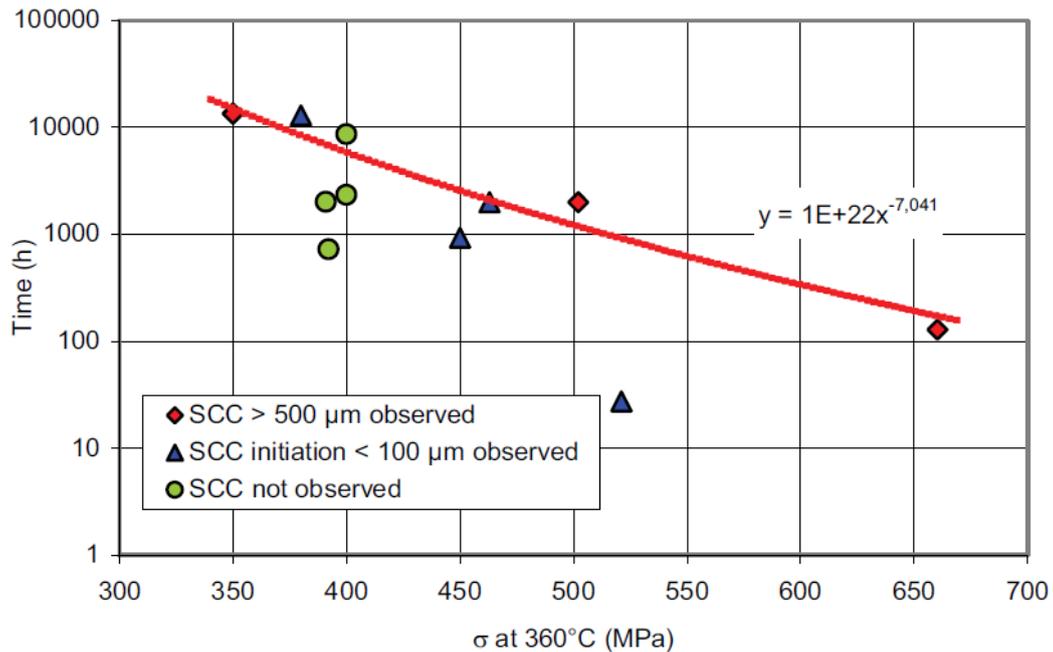


Figure 28 – Dépendance de l’amorçage de la CSC à la contrainte appliquée à une température de 360°C [10]

D’après la Figure 28, pour les fissures de profondeur supérieure à 500 μm, le temps à l’amorçage varie avec la contrainte macroscopique appliquée σ comme il suit :

$$\text{temps à l'amorçage} = A * \sigma^{-7} \quad \text{Équation 2}$$

Cette relation entre temps à l’amorçage et contrainte macroscopique appliquée est en bon accord avec les travaux de Scott [72] sur des éprouvettes de traction et des capsules en alliage 182 testées en milieu REP nominal à 330°C, 350°C et 360°C.

L’Équation 3 exprime le même type de relation identifiée pour l’alliage 600 :

$$\text{temps à l'amorçage} = B * \sigma^{-4} \quad \text{Équation 3}$$

Les relations présentées dans l’Équation 2 et l’Équation 3 mettent en évidence un écart significatif au niveau des exposants identifiés. Cet écart est compensé par les paramètres A et B qui sont respectivement de 10^{22} et de 10^{10} .

Il est possible que ces différences entre les indices matériaux des alliages base nickel 600 et 182 soient liées aux morphologies des grains (équiaxes et colonnaires) pouvant occasionner une répartition des contraintes différentes.

La Figure 29 regroupe plusieurs résultats de travaux sur l’évolution de la vitesse de propagation des fissures de CSC en fonction du facteur d’intensité des contraintes dans différentes soudures en alliage 182.

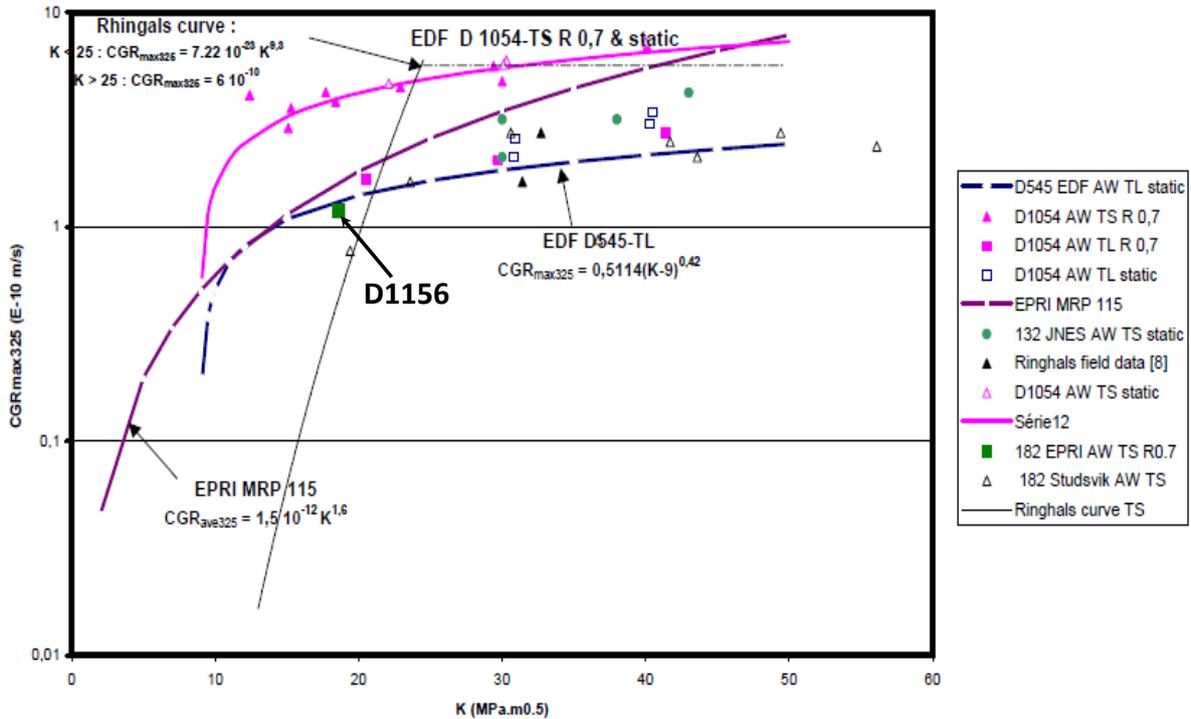


Figure 29 – Evolution de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec le facteur d'intensité des contraintes (noté K) pour plusieurs soudures en alliages base nickel [36] – les points roses et verts ont été obtenus pour des soudures en alliages 182 étudiées au cours de la thèse (respectivement D1054 et D1156)

Les travaux de Vaillant [36] montrent notamment une augmentation de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec le facteur d'intensité de contraintes pour des valeurs supérieures à $12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. La dispersion observée parmi les points de la Figure 29 résulte du fait que différentes soudures en alliages 182 sont étudiées. De plus, les plans de prélèvement TS et TL sont testés pour des niveaux de chargement différents.

c) Effet du type de chargement

Des essais pour des chargements mécaniques dits « trapèze » ont montré qu'une sollicitation pseudo-cyclique peut avoir un effet accélérateur sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC [10].

De manière cyclique, au cours de l'essai, la contrainte appliquée est maintenue à une valeur maximale, notée σ_{max} pendant 57 minutes puis une descente à $\sigma = R * \sigma_{max}$ est effectuée (avec $0,8 \leq R \leq 1$). La comparaison des cinétiques de fissuration obtenues pour les deux types de chargement est représentée sur la Figure 30.

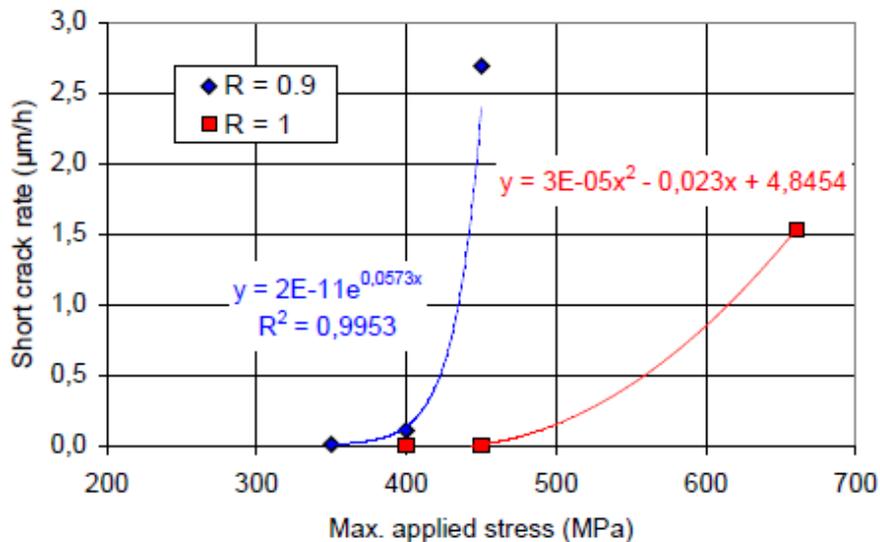


Figure 30 – Influence du type de chargement (trapèze en bleu et charge constante en rouge) sur la fissuration par CSC d’un alliage 182 [10]

Les résultats obtenus sur la Figure 30 montrent que la cinétique de fissuration d’une soudure en alliage 182 est affectée par le type de sollicitation mécanique. Elle est plus rapide pour un chargement trapèze ($R = 0,9$) en comparaison d’un chargement constant ($R = 1$) [10].

d) Effet du trajet de chargement mécanique

Des travaux menés sur les alliages base nickel [6] et sur les aciers inoxydables austénitiques [73] ont montré que le trajet de chargement pouvait favoriser l’amorçage de la CSC en milieu primaire REP.

Les travaux de Lorho [6] sur des éprouvettes en alliage 600 pré-écrouies à 15 % (sous-air à température ambiante) puis sollicitées en milieu primaire suivant trois directions différentes (parallèle, perpendiculaire et à 45° de l’axe de pré-écrouissage) sont présentés sur la Figure 31.

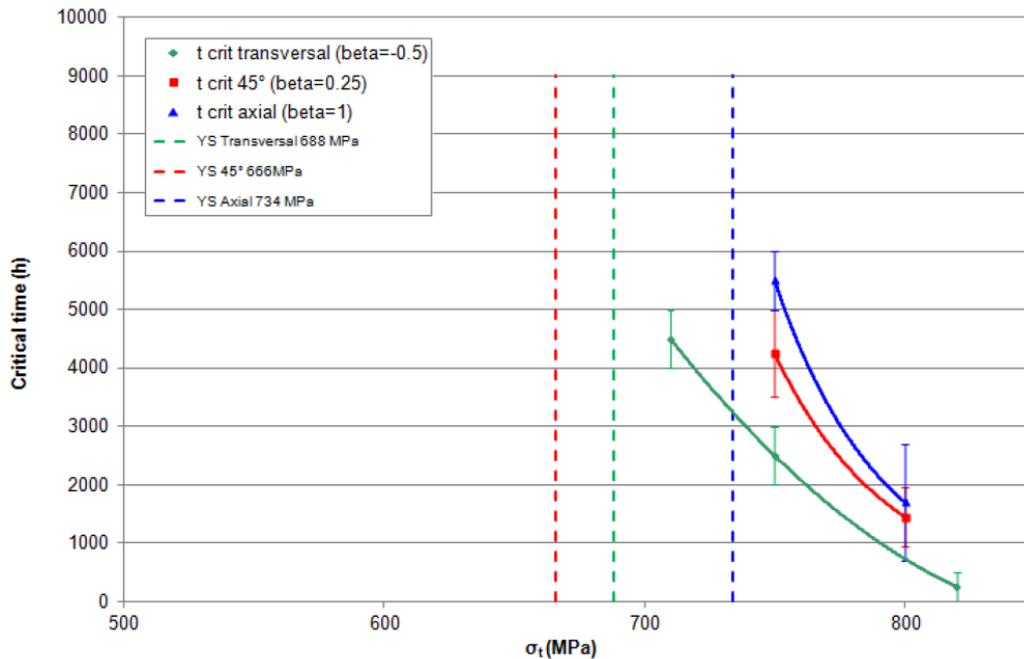


Figure 31 – Evolution du temps à l’amorçage (profondeur critique $\geq 20 \mu\text{m}$) en fonction de la contrainte appliquée pour trois directions de chargement différentes sur des éprouvettes en alliage 600 écrouies de 15 % [6]

Les trois courbes de la Figure 31 mettent en évidence une diminution du temps à l’amorçage (défini pour une profondeur de fissure $\geq 20 \mu\text{m}$) avec l’augmentation de la contrainte appliquée pour un chargement en milieu primaire REP suivant la direction parallèle, perpendiculaire ou à 45° de l’axe de pré-écrouissage.

Un effet du trajet de chargement est mis en exergue sur la Figure 31. En effet, pour une contrainte donnée il apparaît qu’un chargement transversal (perpendiculaire à l’axe de pré-écrouissage) en milieu primaire est le plus néfaste pour l’amorçage de la CSC. Toutefois, en prenant en compte la limite d’écoulement qui est différente pour chaque trajet de chargement (ligne pointillées sur la Figure 31). Le ratio entre le chargement et la limite d’écoulement met en évidence une sensibilité à l’amorçage de la CSC plus importante pour un chargement axial ou transversal par rapport à un chargement à 45°.

D’après les résultats de Couvant sur l’alliage 182 [74], un trajet de chargement complexe favorise la concentration des contraintes aux joints de grains ce qui promeut l’amorçage de fissures de CSC.

Ces résultats mettent en évidence le fait que la description de l’évolution du temps à l’amorçage des fissures de CSC en fonction de la contrainte macroscopique appliquée (Équation 3) n’est pas adaptée à des chargements mécaniques complexes qui favorisent la concentration des contraintes et qui sont plus pénalisants pour la corrosion sous contrainte [5, 74].

II) Modèle d’ingénierie de l’amorçage de la CSC dans les alliages base nickel

Les composants en alliage 600 utilisés dans le parc REP ayant vite présentés des signes de fissuration par CSC, un modèle (Équation 4) initialement proposé par EDF pour prévoir la durée de vie des composants en alliage 600 en fonction de paramètres macroscopiques [75] a été développé. Il s’agit du modèle des indices qui établit une relation entre le temps à l’amorçage des fissures de CSC et trois indices : un indice matériau i_m , un indice mécanique i_σ qui dépend de la contrainte

macroscopique appliquée tel que cela est décrit par l'Équation 3 et un indice traduisant l'effet de l'environnement i_T .

$$t_i = \frac{10000}{i_m * i_T * i_\sigma} \quad \text{Équation 4}$$

Le facteur 10 000 de l'Équation 4 correspond à un temps à fissuration de référence des tubes de générateurs de vapeur à une température de 325°C, pour une contrainte appliquée de 450 MPa et un indice matériau égal à 1. Pour l'alliage 600, plusieurs indices matériau ont été identifiés. Ceux-ci dépendent du procédé de fabrication, de mise en forme et d'un éventuel traitement thermique effectué sur les composants (tubes de générateurs de vapeur, plaques de partition, ...), les valeurs de i_m sont rappelés dans le Tableau 6 [76].

Tableau 6 – Indices matériau utilisés pour l'alliage 600 dans différentes configurations [76]

Alliage 600 non traité sensible	Alliage 600 traité thermiquement (16h à 700°C)	Alliage 600 forgé et laminé
1	0,5	0,5

Les soudures en alliages 182 du parc souffrant également du phénomène de CSC, une approche similaire a été adoptée [10]. Un modèle empirique a été construit à partir des essais de CSC effectués sur des éprouvettes axisymétriques testées sous chargement constant (suivant l'axe L de la soudure) en retenant un critère en profondeur de fissuration de 100 μm .

De manière similaire à ce qui a été présenté pour l'alliage 600, le temps à l'amorçage des fissures de CSC est décrit en fonction de 3 indices qui expriment les effets du chargement macroscopique i_σ , du milieu i_T et de la sensibilité du matériau i_m .

$$t_i = \frac{1}{i_\sigma \cdot i_T \cdot i_m} \quad \text{Équation 5}$$

avec,

$$\begin{cases} i_\sigma = A \cdot \sigma^b \\ i_T = \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \\ i_m \end{cases} \quad \text{Équation 6}$$

L'indice i_T de l'Équation 6 reflète la dépendance à la température de l'amorçage de la CSC. Comme cela a été mentionné précédemment, la valeur de l'énergie d'activation Q qui a été retenue est de 185 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, T est exprimée en Kelvin et R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'indice mécanique i_σ est une fonction puissance de la contrainte macroscopique appliquée. L'identification des paramètres A et b est directement effectuée à partir des données expérimentales d'amorçage de la CSC ramenées à 360°C en utilisant la valeur de Q indiquée précédemment.

La dépendance de l'indice mécanique à la contrainte macroscopique est donc la suivante :

$$i_\sigma = A \cdot \sigma^{6,8} \quad \text{Équation 7}$$

Enfin l'indice matériau i_m est calculé à partir d'un ajustement réalisé sur les données expérimentales d'amorçage obtenues à 330°C, 350°C et 360°C en considérant i_T et i_σ tels que définis précédemment.

Actuellement, cette identification a uniquement été effectuée sur la soudure en alliage 182 repérée D1054 qui est très sensible à l'amorçage de la CSC. La valeur de l'indice i_m qui a été identifiée est de $3,5 \cdot 10^{-8}$ pour le moule D1054 avec un prélèvement des éprouvettes suivant l'axe L de la soudure [10].

Toutefois, le modèle proposé ici est empirique et ne repose sur aucune base physique associée aux mécanismes de fissuration se produisant à proximité des joints de grains. Il présente donc une fiabilité limitée pour prévoir l'amorçage de la CSC.

III) Synthèse des paramètres pouvant affecter la Corrosion Sous Contrainte des alliages austénitiques

L'amorçage et la propagation de fissures de Corrosion Sous Contrainte dans les alliages base nickel en milieu primaire REP dépendent de nombreux paramètres matériaux, mécaniques ou liés à la chimie du milieu. Une synthèse de l'effet des différents paramètres traités dans ce chapitre est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 – Synthèse des paramètres ayant un impact sur la fissuration par corrosion sous contrainte des alliages base nickel

Paramètres	Effet sur la sensibilité à la CSC	Références associées
Teneur en chrome	Teneur en chrome augmente : plus grande résistance à la CSC	[33-36]
Dépendance à la contrainte appliquée	Temps à l'amorçage : varie en σ^{-7} (alliage 182)	[72]
Orientation des joints de grains	La fissuration par CSC plus probable pour une sollicitation à 90° de la trace du joint	[77-79]
Caractéristiques des joints de grains	<p>Joints de coïncidence plus résistants à la CSC que les joints généraux</p> <p>Grande sensibilité des joints de grains généraux à la fissuration par CSC</p>	[13-16, 18, 80]
Température d'essai	T augmente : sensibilité à l'amorçage et à la propagation augmente	[10, 37]
Type de sollicitation	Sollicitation pseudo-cyclique : amorçage et propagation plus rapides que pour un chargement constant	[10]
Pré-écrouissage	Le pré-écrouissage favorise la fissuration	[2, 73, 74]
Teneur en hydrogène dissous	Vitesse de propagation maximale au potentiel d'équilibre Ni/NiO.	[37, 60-63, 65, 81-83]

Paramètres	Effet sur la sensibilité à la CSC	Références associées
	Sensibilité à l'amorçage de la CSC maximale pour de très faibles teneurs en H ₂	
Précipitation intergranulaire	Effet bénéfique de la précipitation de carbures de chrome intergranulaires sur la résistance à la CSC.	[18, 40, 46, 47, 52, 54, 55, 80, 84-86]
Traitement Thermique de Détensionnement (TTD)	Si C > 0,025 % mass. : effet bénéfique du TTD. Si C ≤ 0,025 % mass. : effet néfaste du TTD.	[29, 36, 38, 39]
Trajet de chargement	Trajet de chargement complexe : néfaste pour la CSC	[2, 73, 74, 87]
Ségrégation d'espèces aux joints de grains	Pas de corrélation de la ségrégation intergranulaire sur la CSC claire	[41, 44, 88]

Le Tableau 7 illustre les paramètres pouvant avoir un effet sur la CSC. De plus, ceux-ci peuvent interagir entre eux ce qui complexifie la compréhension de l'implication des différents effets observés dans le phénomène de fissuration par CSC.

A titre d'exemple, la « décoration » des joints de grains par des précipités de type carbures de chrome a un effet bénéfique sur la CSC [40, 80, 85, 86]. Cependant, celle-ci est fortement influencée par la composition chimique du matériau [36, 54] ainsi que par la ségrégation des différentes espèces chimiques aux joints de grains avant précipitation [41, 44, 88]. De plus, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome peut être affecté par la nature des joints de grains [57, 89-91] mais aussi par un éventuel traitement thermique de détensionnement [55]. Cet exemple met en exergue le fait qu'il est difficile d'évaluer l'impact de chaque paramètre pris séparément, sur l'amorçage de la CSC.

Dans cette partie, le modèle des indices proposé par EDF pour prévoir le temps à l'amorçage de fissures de CSC et identifié pour une soudure en alliage 182 a été présenté. Ce modèle empirique est basé sur des paramètres macroscopiques, essentiellement la contrainte appliquée et la température. Or, le Tableau 7 montre que la CSC est un phénomène local, se produisant à l'échelle du joint de grains, et donc sensible à des variables locales, tant microstructurales, environnementales que mécaniques.

La démarche adoptée dans mon étude consiste donc à découpler les mécanismes pouvant conduire à l'amorçage de fissures de CSC, en séparant l'étude de l'oxydation intergranulaire de l'étude de la fissuration des joints de grains oxydés.

Chapitre II : Matériaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter les soudures en alliages base nickel 182 et 82 qui sont utilisées dans le circuit primaire des REP pour assembler les différents composants. Actuellement, celles-ci sont réparées ou remplacées par des soudures en alliages base nickel à plus haute teneur en chrome (52 ou 152) et présentant une meilleure résistance à la CSC.

Différentes techniques de soudage à l'arc sont employées en centrale. De plus les variations de composition chimique du métal d'apport peuvent induire des hétérogénéités de composition (enrichissements ou appauvrissements locaux, précipitation), microstructurales (morphologie des grains, cristallographie).

Dans cette partie, nous allons présenter les techniques de soudage utilisées et voir en quoi elles peuvent avoir un impact sur les caractéristiques des métaux déposés. Dans une seconde partie, seront présentés les moules étudiés ainsi que les différents travaux de caractérisation réalisés.

I) Description générale d'un moule de soudure et comparaison du soudage à l'électrode enrobée et du procédé Tungsten Inert Gas (TIG)

1) Description des moules de soudure étudiés

Dans les REP, le procédé de soudage utilisé est le soudage à l'arc, procédé qui consiste à créer un arc électrique entre la pièce à souder et une électrode. L'énergie calorifique dissipée par l'arc électrique fait fondre le métal d'apport contenu dans l'électrode et crée un bain de fusion.

Le choix de la technique de soudage utilisée dépend de la forme du joint, de sa localisation au sein de la structure et donc de l'espace disponible pour le dispositif de soudage, de l'épaisseur des pièces à souder et du métal d'apport (alliage 182 ou 82). Pour un alliage 82, un soudage par électrode réfractaire (communément appelé TIG pour Tungsten Inert Gas), automatisable est privilégié à la technique de l'électrode enrobée (manuelle) afin de réduire l'exposition aux substances dangereuses potentiellement dégagées pendant l'opération de soudage.

Au cours de ce travail, 3 moules de soudure ont été étudiés : deux moules en alliages 182 (notés D1054 et D1156) et un moule en alliage 82 (noté D1072) soudés respectivement à l'électrode enrobée (manuel) et par TIG (automatique). Dans tous les cas, le métal d'apport a été déposé entre deux plaques en alliage 600 comme illustré sur la Figure 32.

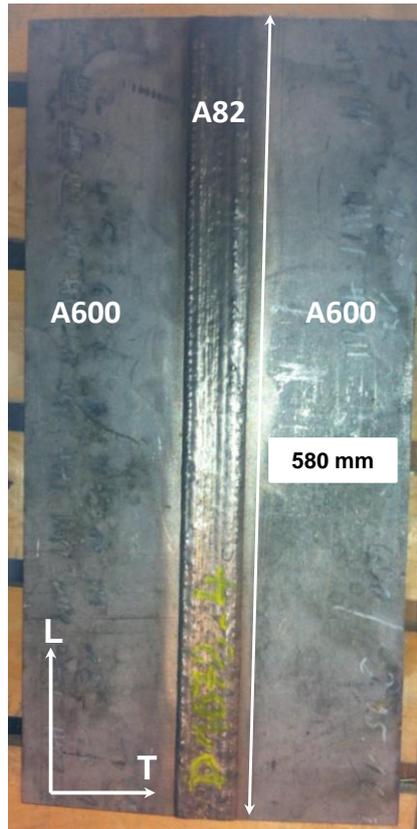


Figure 32 – Vue de dessus d’un moule de soudure étudié (soudure repérée D1072)

Il s’agit de moules en V (Figure 33 (a)) dont les dimensions sont comparables. Le remplissage par le métal d’apport nécessite de réaliser plusieurs passes de soudage, celles-ci n’apparaissent pas sur la Figure 33 (b) mais peuvent être mises en évidence par un polissage miroir suivi d’une attaque électrochimique.

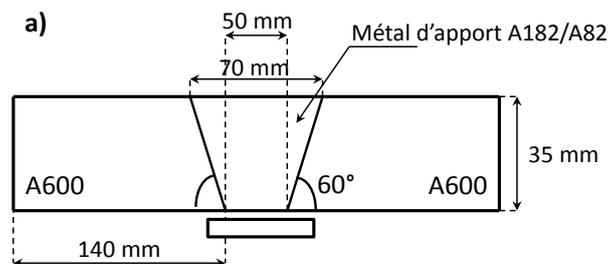


Figure 33 – Coupe dans le plan TS d’une soudure (a) représentation schématique avec indication des dimensions (en mm) et (b) image du moule D1072 étudié

Au cours du soudage, le mouvement des plaques en métal de base peut être autorisé ce qui rend alors possible le retrait des plaques ou encore une distorsion angulaire de l’ordre de 1° à 4° .

Les deux procédés de soudage utilisés pour la fabrication des moules ainsi que l'influence des différents paramètres de soudage sur la microstructure des alliages déposés sont présentés dans la partie suivante.

2) Description des procédés de soudage à l'électrode enrobée et TIG

Le procédé de soudage regroupe toutes les étapes qui sont appliquées à une ou plusieurs pièces métalliques et qui visent à obtenir un assemblage soudé remplissant un certain nombre de critères (bonne liaison avec le métal de base, inclusions et porosités limitées).

Le schéma de principe du soudage à l'électrode enrobée et TIG est représenté sur la Figure 34.

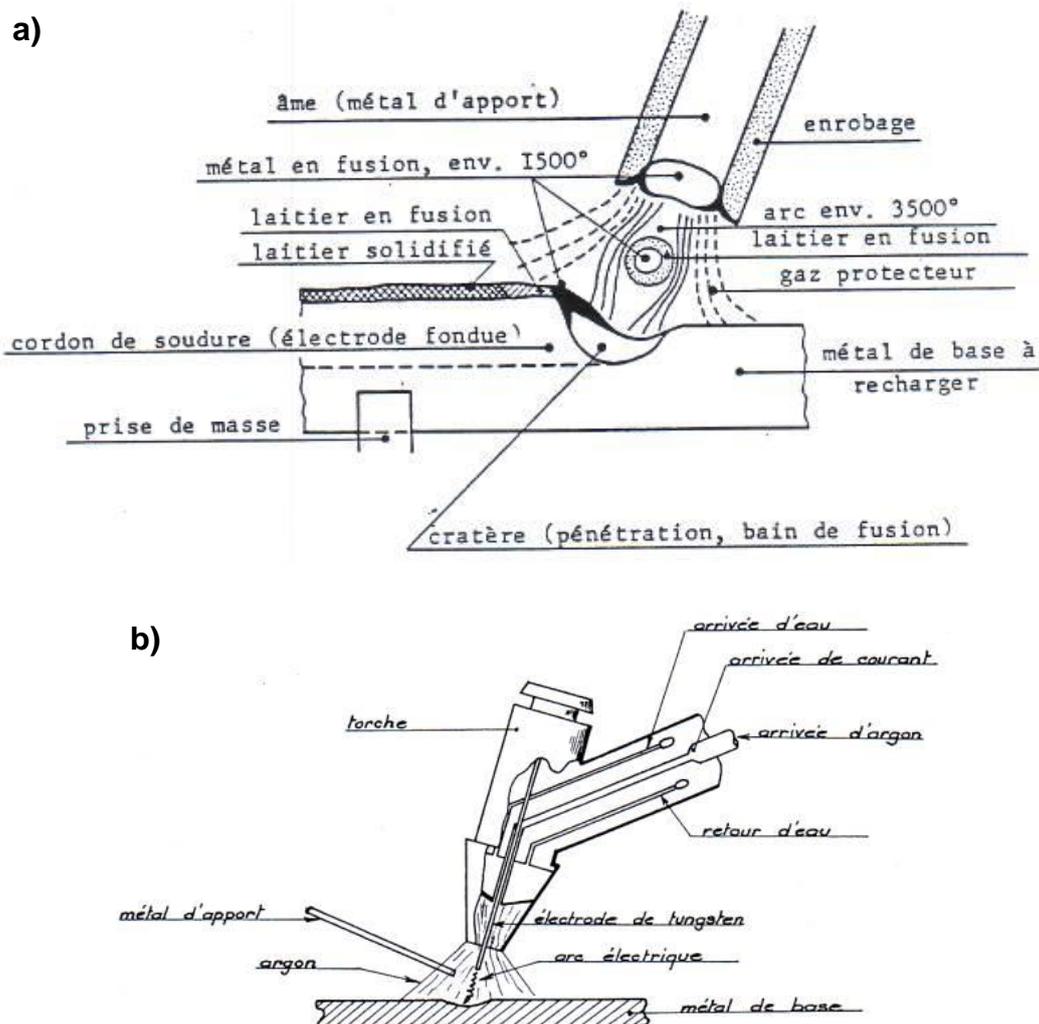


Figure 34 – Schémas de principe des techniques de soudage à l'arc (a) à l'électrode enrobée et (b) Tungsten Inert Gas [92]

La principale différence entre les deux techniques réside dans le fait que le métal d'apport provient directement de l'électrode dans le cas du soudage à l'électrode enrobée (Figure 34 (a)). Lors du soudage TIG, le métal d'apport est amené manuellement par l'intermédiaire d'une baguette ou automatiquement par le biais d'un fil déroulé, l'électrode réfractaire en tungstène étant quant à elle infusible. Le fil contient directement les éléments d'alliage permettant d'obtenir une soudure possédant la microstructure et les propriétés mécaniques souhaitées. Celui-ci peut être recouvert

d'une fine couche de cuivre dans le but de garantir un bon contact électrique lors du soudage, ce qui peut expliquer que du cuivre soit parfois retrouvé dans les soudures [74].

Dans le cas de l'électrode enrobée, la fusion de l'enrobage crée une atmosphère gazeuse et un laitier protégeant la soudure de l'oxydation alors que cette protection est assurée par l'intermédiaire d'un gaz inerte (argon ou mélange argon/hydrogène) lors du soudage TIG.

Un comparatif des deux procédés de soudage à l'arc utilisés dans les cas étudiés, électrode enrobée et TIG est proposé dans le Tableau 8 [93, 94].

Tableau 8 – Comparaison des principales caractéristiques des procédés de soudage à l'arc (électrode enrobée et TIG) [93, 94]

Caractéristique	Electrode enrobée	TIG
Epaisseur des pièces à souder (mm)	5 à 20	0,5 à 10
Procédé	Manuel	Manuel ou automatique
Courant (A)	50 à 250	2 à 400
Protection du bain de fusion	Enrobage	Gaz (argon, argon + hydrogène, ou autres)
Vitesse opératoire (mm/min)	60 à 420 (en fonction de l'électrode)	~ 200
Mise en œuvre	Simple	Compliquée

D'après le Tableau 8, des épaisseurs plus importantes peuvent être soudées avec des électrodes enrobées. Ce procédé est exclusivement manuel tandis que le soudage TIG est automatisable. En revanche, la mise en œuvre du soudage TIG est plus compliquée du fait de l'espace nécessaire puisqu'il requiert un flux de gaz protecteur.

Le choix du diamètre de l'électrode ou du fil déroulé, de la vitesse de soudage, de l'intensité (I) et de la tension (U) de l'arc dépendent de la géométrie de la zone à souder (écartement, régularité de l'espace entre les pièces). Plus l'écartement entre les pièces à souder est faible, plus la vitesse de soudage est élevée [94]. Lors du soudage de deux pièces bout à bout, plusieurs configurations illustrées en Figure 35 peuvent être envisagées.

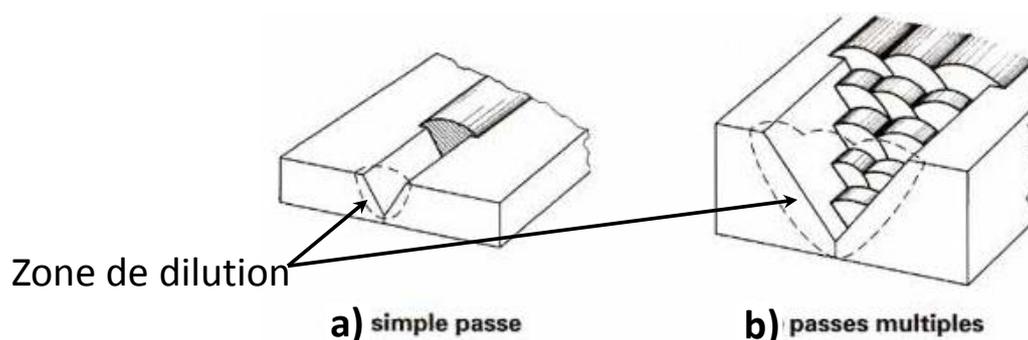


Figure 35 – Illustration de différentes configurations de soudage de deux pièces : (a) simple passe (b) passes multiples [93]

Elles sont fonction de l'épaisseur des pièces à souder, de la forme du joint et de son accessibilité. En Figure 35 (a), la liaison métallique est assurée par une simple passe, un seul cordon est déposé. En revanche, dans la configuration de la Figure 35 (b), le remplissage est garanti au moyen de passes multiples superposées. C'est la configuration de la Figure 35 (b) qui sera étudiée au cours de ce travail. Lors d'un soudage constitué de multiples passes, chaque nouvelle passe agit comme un

« traitement thermique » sur la passe précédente pouvant modifier les propriétés du joint final (caractéristiques mécaniques ou contraintes internes, modifications microstructurales).

3) Influence des différents paramètres de soudage dans les techniques utilisées

Dans cette partie, nous allons présenter différents paramètres de soudage et voir en quoi ceux-ci peuvent affecter la microstructure finale de la soudure.

a) Influence de l'enrobage de l'électrode

Dans le cas du soudage par électrode enrobée, on distingue plusieurs types d'enrobage : cellulosique, basique, rutile. Ceux-ci diffèrent par leur composition chimique. Le type d'enrobage peut conditionner la vitesse de soudage accessible, la quantité d'hydrogène présent dans le bain fondu, ce qui peut modifier la qualité de la soudure et imposer des précautions à prendre lors de l'opération de soudage. Ces conditions sont résumées pour les trois types d'enrobage évoqués dans le Tableau 9.

Tableau 9 – Synthèse des caractéristiques de soudage en fonction de l'enrobage de l'électrode d'après [94]

Enrobage	Vitesses de soudage accessibles (mm/min)	Quantité d'hydrogène diffusant dans le métal déposé
Cellulosique	180 à 420	>10 cm ³ par 100 g de métal fondu
Basique	60 à 120	2 à 10 cm ³ par 100 g de métal fondu en fonction du type d'électrode
Rutile	180	>10 cm ³ par 100 g de métal fondu

La vitesse de soudage influence directement l'énergie calorifique linéique dissipée par l'arc E_a (en kJ/cm). Elle est donnée par l'Équation 8 (U est exprimée en V, I en A et V_{soudage} est donnée en cm/min).

$$E_a = \frac{60 * U * I}{10^3 * V_{\text{soudage}}} \quad \text{Équation 8}$$

Une valeur de E_a élevée peut occasionner une fragilisation de l'assemblage. Par ailleurs, la quantité d'hydrogène susceptible de diffuser dans le métal déposé est plus importante lorsque la vitesse de soudage est élevée. Ceci est aussi indirectement lié à l'enrobage d'après le Tableau 9.

b) Influence de la vitesse de soudage

Différentes gammes de vitesse de soudage sont accessibles. Celles-ci peuvent notamment varier en fonction du procédé de soudage sélectionné, de l'enrobage de l'électrode ou encore de l'écartement entre les pièces à souder. Ce paramètre affecte directement l'énergie calorifique linéique dissipée par l'arc suivant l'Équation 8.

D'un point de vue microstructural, la vitesse de soudage a un impact sur la morphologie des grains dans un cordon comme illustré sur la Figure 36 [95].

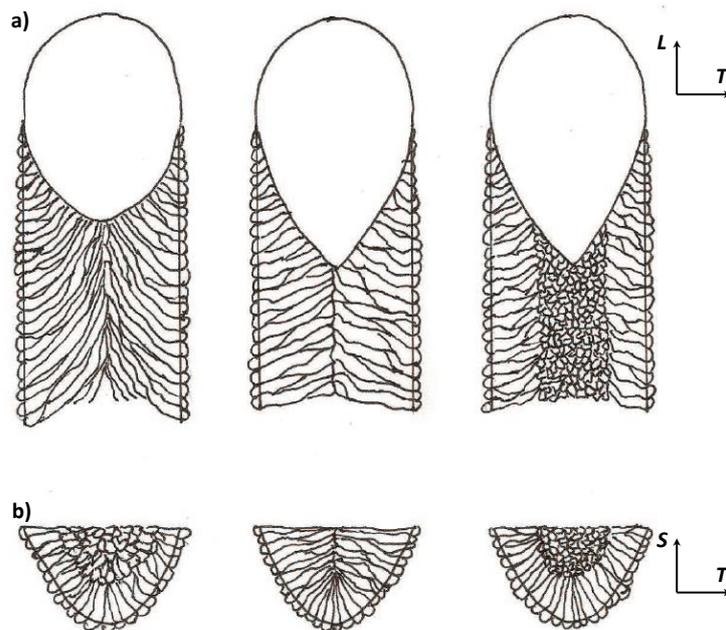


Figure 36 – Vues en coupe (a) longitudinale et (b) transversale de la microstructure de la soudure pour une vitesse de soudage croissante (de la gauche vers la droite) [95]

Quelle que soit la vitesse de soudage (Figure 36), la solidification du bain se fait à partir des grains situés sur la bordure du bain fondu et la croissance des grains se fait en épitaxie depuis la Zone Affectée Thermiquement (suivant le plus fort gradient thermique).

Pour une vitesse de soudage lente (Figure 36, à gauche), les grains ont une morphologie colonnaire et la direction de leur grande orientation est différente en fonction de leur position dans la soudure.

Pour des vitesses de soudage intermédiaires (Figure 36, au centre), les grains colonnaires se rejoignent au centre du cordon qui constitue une zone de ségrégation privilégiée des espèces pendant la solidification. Cette configuration est la plus défavorable vis-à-vis de la fissuration à chaud.

Pour une vitesse de soudage élevée (Figure 36, à droite), une microstructure mixte est observée avec des grains colonnaires sur les bords du cordon et des grains équiaxes dans la partie centrale de la soudure. La germination et la croissance des grains de la zone centrale seraient favorisées par la présence d'impuretés de composition différente ainsi que par les conditions thermiques. Ce type de configuration est à privilégier d'un point de vue mécanique. De plus, la ségrégation au centre du cordon est limitée.

c) Influence du diamètre de l'électrode / du fil

Ce paramètre dépend de la géométrie des pièces à souder, en particulier de leur écartement et de leur épaisseur. Le Tableau 10 indique le diamètre de l'électrode/fil à utiliser en fonction de la dimension du joint à souder suivant l'axe S.

Tableau 10 – Diamètre de l'électrode en fonction de l'épaisseur des pièces à souder [93]

Epaisseur de joint (mm)	Diamètre de l'électrode (mm)
1 à 2	2
2 à 4	2,5 à 3,2
5 à 30	4 à 5
>30	5 à 6,3

La puissance électrique ($U * I$) augmente avec le diamètre de l'électrode ce qui, d'après l'Équation 8 donne lieu à une augmentation de l'énergie de soudage dissipée par l'arc et peut donc abaisser les propriétés (notamment mécaniques) de la soudure.

d) Influence de l'intensité du courant de soudage

La gamme d'intensités utilisées pour le soudage des alliages base nickel doit être relativement faible [96] afin de réduire l'énergie calorifique. L'effet de l'intensité sur la zone ionisée dans la pièce à souder est illustré par la Figure 37.

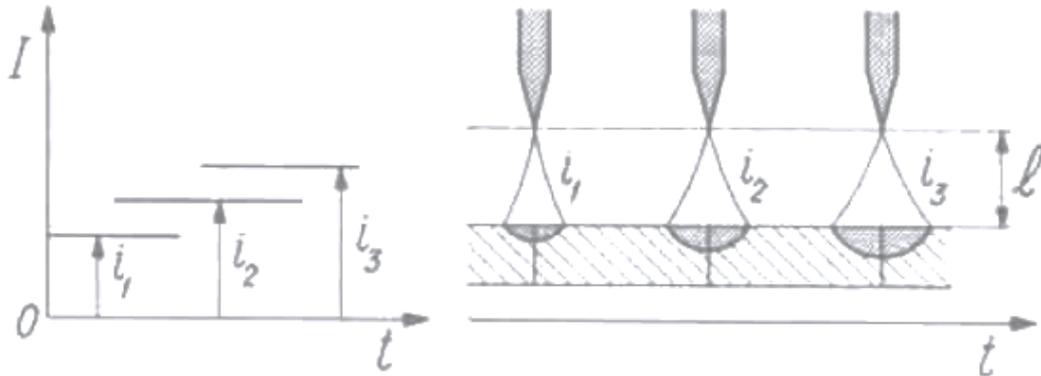


Figure 37 – Effet de l'intensité sur l'espace ionisé [97]

Pour une distance entre l'électrode et la pièce à souder constante, on note sur la Figure 37 que la dimension du bain fondu augmente avec l'intensité de soudage I.

4) Paramètres de soudage utilisés pour les alliages base nickel 182 et 82 étudiés

Dans cette partie, sont présentés les différents paramètres pouvant être modifiés au cours de l'opération de soudage, ceux-ci peuvent avoir une influence sur les propriétés (microstructure, précipitation, présence d'inclusions ou d'impuretés, comportement mécanique) du moule de soudure.

D'après le Tableau 9, les vitesses de soudage pratiquées pour des enrobages basiques sont faibles. Ce type d'enrobage est plus adapté au soudage d'alliages base nickel car il limite l'énergie calorifique linéique dissipée pendant le soudage. Cela évite un grossissement des grains trop important [98] et réduit l'hydrogène pouvant diffuser dans le métal déposé. Il assure également une haute pureté de la soudure (peu de soufre, phosphore, oxygène et d'inclusions solides) et de bonnes caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité, allongement à la rupture, résilience) [94].

D'un point de vue microstructural, la proportion des différents types de joints de grains (CSL, LAGB ou HAGB) peut également être affecté par la vitesse de soudage [99]. Des analyses par Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) réalisées sur différents cordons réalisés avec le même alliage de soudure 182 (D1054) ont mis en évidence une augmentation de la proportion de LAGB lorsque l'on s'éloigne d'une vitesse nominale de 15 cm/min (vitesse nominale pour la soudure D1054 étudiée).

Des électrodes de diamètre 4 mm ont été utilisées pour les soudures en alliage 182 (électrode enrobée) alors que pour l'alliage 82 (TIG), le diamètre du fil est compris entre 1 et 2 mm.

Des analyses EBSD effectuées sur des cordons de soudures réalisés pour différentes intensités de soudage ont montré une augmentation de la proportion de joints de grains faiblement désorientés (LAGB) pour une augmentation de l'intensité de soudage [99].

Pour les trois moules de soudure étudiés pendant la thèse, les paramètres de soudage sont regroupés dans le Tableau 11.

**Tableau 11 – Conditions de soudage des alliages base nickel 182 et 82 étudiés -
* : condition inconnue**

Soudure	I (A)	U (V)	T _{interpasse} (°C)	V _{soudage} (mm/min)	E _a (kJ/mm)	Procédé
D1054 (182)	110	28	128	150 à 170	1,09 à 1,23	Electrode enrobée
D1156 (182)	140	25	*	203 à 229	0,92 à 1,03	
D1072 (82)	*	*	*	*	*	Tungsten Inert Gas (TIG)

D'après les données du Tableau 11, la vitesse de soudage est proche de 15 cm/min pour la soudure D1054 tandis qu'elle est supérieure à 20 cm/min pour la soudure D1156, ce qui peut potentiellement se traduire par une plus forte proportion de joints faiblement désorientés. Toutefois, les gammes d'énergies de soudage développées bien que légèrement plus faible pour la soudure D1156 que pour la soudure D1054 restent assez proches entre les deux soudures en alliage 182. Les paramètres de soudage sont inconnus pour la soudure en alliage 82.

Nous rappelons que les métaux déposés étudiés sont constitués de plusieurs passes de soudage, il est fortement probable que les cycles thermiques occasionnés par le soudage aient un impact sur la microstructure finale ainsi que sur les contraintes résiduelles introduites dans le métal déposé du fait du bridage des pièces à souder ou encore du meulage des soudures. Ces aspects n'ont toutefois pas été analysés au cours de cette étude.

II) Description des métaux déposés en alliages 182 et 82 étudiés

Dans cette partie vont être présentées les résultats des caractérisations réalisées à une échelle plus fine (étude de la chimie locale et de la précipitation intergranulaire).

1) Présentation générale des matériaux de l'étude

Compositions chimiques des soudures :

Les compositions chimiques des métaux déposés repérés D1054, D1156 et D1072 évaluées par fluorescence X sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12 – Composition chimique des métaux déposés étudiés (% mass.) – comparaison avec les spécifications du code RCC-M

Mat.	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Co	Cu	Ti	Nb	Ta	Al	Fe	O
D1054	0,026	0,003	<0,02	0,35	6,2	69,2	15,0	<0,05	0,03	<0,07	<0,05	0,05	2,0		<0,07	6,9	0,035
D1156	0,045	0,013	0,013	0,4	6,4	68,99	14,4	-	0,014	0,08	0,033	0,14	1,7	<0,037	-	7,7	0,037
RCC-M (A182)	≤0,1	≤0,015	≤0,03	≤10,6	5,0 à 9,5	>59	13 à 17	-	-	≤0,1	≤0,5	≤1	1,8		-	6 à 10	-
D1072	<0,005	<0,005	<0,01	0,1	3,2	71,39	20,8	0,02	0,03	<0,01	0,02	0,4	2,8	-	0,1	1,1	<0,01
RCC-M (A82)	≤0,1	≤0,015	≤0,03	≤0,5	2,5 à 3,5	>67	18 à 22	-	-	≤0,1	≤0,5	≤0,75	2 à 3		-	≤3	-

Les soudures étudiées ont des compositions chimiques respectant les spécifications françaises (RCC-M).

La teneur en chrome des matériaux D1054 et D1156 (alliages 182) est d'environ 15 % en masse tandis que la teneur en chrome de l'alliage 82 étudié (D1072) est supérieure à 20 % massique. Ceci est dû à l'utilisation d'un métal d'apport plus riche en chrome dans les alliages 82 par rapport aux alliages 182. Le chrome est un élément d'addition qui augmente la résistance à la corrosion et à l'oxydation des soudures.

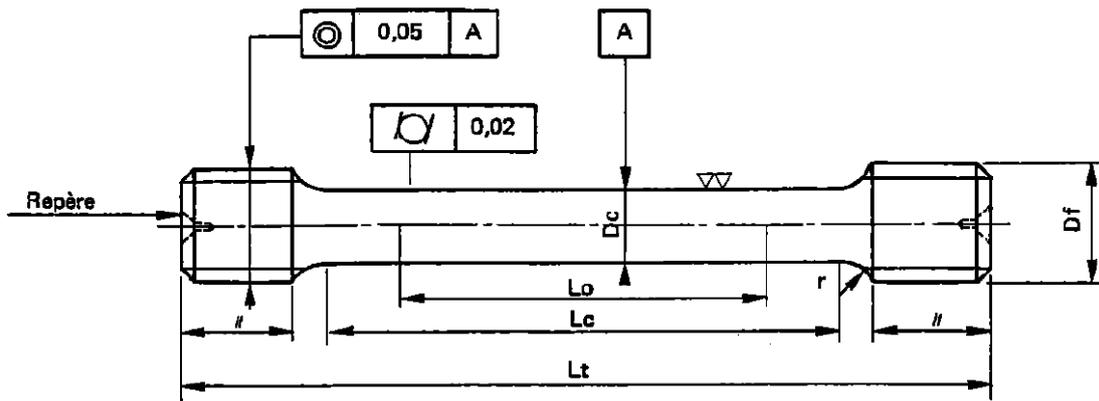
La teneur en carbone des soudures étudiées est de 0,045 % en masse dans la soudure D1156 contre 0,026 et 0,005 % en masse dans les soudures repérées D1054 et D1072. Une augmentation de la teneur en carbone peut favoriser une précipitation de carbures, et notamment de carbures de chrome, ce qui serait bénéfique pour l'amorçage et la propagation de la CSC.

La teneur en silicium est quant à elle de 0,35 et 0,40 % en masse dans les soudures D1054 et D1156 tandis que celle-ci n'est que de 0,1 % en masse sur le matériau repéré D1072. D'après le chapitre précédent, une augmentation de la teneur en silicium peut légèrement retarder l'amorçage de la CSC. Toutefois, l'influence de la variation de la teneur en Si entre l'alliage 82 et les alliages 182 étudiés reste minime devant l'effet de la teneur en chrome.

Le molybdène accroît la résistance à chaud et à l'abrasion et enfin le manganèse permet de neutraliser l'éventuelle fragilisation de la soudure engendrée par le soufre [100].

Propriétés mécaniques des soudures :

Des essais de traction monotone ont été réalisés sur des éprouvettes axisymétriques prélevées dans la partie centrale des moules de soudure (Figure 38).



D_c	L_c	L_0	L_t	r	D_f	Φ	S	Tolérance
6 +/- 0,06	42	30	66	5	M9x125	2,5	28,8	+/- 0,1

Figure 38 – Schéma et dimensions (en mm) des éprouvettes de traction axisymétrique servant à identifier les propriétés mécaniques des matériaux étudiés – M9 x 125 correspond à la référence du filetage des têtes d'éprouvette

Le Tableau 13 regroupe les différentes propriétés mécaniques mesurées au cours des essais de traction réalisés sur les différentes soudures. Celles-ci respectent les spécifications françaises (RCC-M) de l'alliage 182 à température ambiante et à 360°C. A noter qu'il n'existe pas de spécification RCC-M pour l'alliage 82.

Tableau 13 – Propriétés mécaniques en traction des différentes soudures étudiées - * : valeur inconnue – l'état métallurgique des éprouvette est indiqué BS : Brut de Soudage et TTD : Traitement Thermique de Détensionnement

soudure	20 °C				360 °C			
	$Rp_{0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	All. %	E (GPa)	$Rp_{0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	All. %	E (GPa)
D1054 (L) État BS	386	627	33	158	347	568	46	144
D1156 (L) Etat TTD	352	707	35	203	307	653	40	169
RCC-M (182)	≥ 250	≥ 550	≥ 30	*	> 190	*	*	*
D1072 (T) Etat BS	436	646	*	191	377	486	*	177
D1072 (L) Etat BS	421	665	43	172	357	563	44	161

Dans le Tableau 13, $Rp_{0,2}$ est la limite d'écoulement plastique, Rm la contrainte à rupture, All. représente l'allongement final et E le module de Young. Les soudures en alliage 182 ont été testées suivant l'axe L de la soudure tandis que le moule D1072 (alliage 82) a été testé suivant les axes L et T.

Les différences observées, notamment en ce qui concerne l'amplitude de variation des limites d'élasticité peuvent être reliées à l'état métallurgique dans lequel se trouvent les soudures. En effet, la soudure D1054 est dans un état dit brut de soudage et la soudure D1156 a subi un traitement thermique dit de détensionnement, effectué pour éliminer les contraintes résiduelles de l'acier. Les

essais suivant les orientations L, et T de la soudure D1072, laissent apparaître une anisotropie de comportement notamment avec un écrouissage plus important suivant L que suivant T, et cela quel que soit la température d'essai. Aucun essai n'a en revanche pu être réalisé suivant l'axe S étant donné la dimension des moules suivant cet axe, trop petite comparée à la longueur totale des éprouvettes. On peut toutefois suspecter une limite d'élasticité plus faible suivant cet axe de sollicitation du fait des grains plus gros suivant S.

Notons enfin, que la limite d'élasticité à froid est plus élevée dans la soudure repérée D1072.

Compte tenu de la taille de grains qui est millimétrique suivant S et du diamètre des éprouvettes d'environ 4 mm, il est possible que la zone utile de l'éprouvette ne comprenne que quelques grains suivant cette direction et entre 50 et 100 grains dans les deux autres directions en fonction du type de prélèvement choisi. La zone utile de l'éprouvette ne contiendrait donc qu'environ 30000 grains, ce qui reste faible vis-à-vis des hypothèses de volume élémentaire représentatif. On peut toutefois estimer que si le prélèvement des éprouvettes de traction dans le milieu de la soudure permet de caractériser le comportement mécanique, ce dernier ne sera pas représentatif des éventuelles hétérogénéités associées au comportement au niveau de la racine, du sommet ou proche des lignes de fusion.

Résistance à la CSC des alliages base nickel étudiés :

Comme évoqué précédemment, parmi les métaux déposés étudiés, les soudures D1054 et D1072 sont à l'état Brut de Soudage (BS) tandis que la soudure D1156 a subi un Traitement Thermique de Détensionnement (TTD) de 10 h à 610°C (Tableau 14).

Tableau 14 – Soudures étudiées au cours de la thèse [29, 36, 39, 101]

Matériau	N° du moule	Etat	Sensibilité à la CSC (amorçage et propagation)
Alliage 182	D1054	Brut de Soudage	Très sensible à la CSC
	D1156	Traité Thermiquement 10 heures à 610°C puis refroidissement à l'air	Résistant à la CSC
Alliage 82	D1072	Brut de Soudage	

Des essais de laboratoire menés sur des éprouvettes de type U-bends sur les soudures D1054 et D1156 [36, 101] ainsi que des essais de propagation [102] ont mis en évidence une meilleure résistance à la CSC de la soudure D1156 par rapport à la soudure D1054. En revanche, aucun essai d'amorçage ou de propagation de la CSC n'a été mis en œuvre sur la soudure en alliage 82 repérée D1072. Toutefois, le retour d'expérience d'essais de laboratoire et du parc international fait état d'une meilleure résistance à la CSC des soudures en alliages base nickel 82 par rapport aux alliages 182 [8, 36].

III) Caractérisations microstructurales des soudures étudiées

Dans cette partie vont être présentées les différentes caractérisations locales par EBSD, microsonde de Castaing, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Microscopie Electronique en Transmission (MET) qui ont été réalisées sur les trois soudures étudiées. L'objectif est d'étudier en quoi la composition chimique, la technique de soudage ou encore le traitement thermique de détensionnement influent sur la microstructure et affectent potentiellement la résistance à la CSC.

1) Présentation des caractéristiques microstructurales générales des soudures étudiées

La morphologie et la taille des grains dans les plans TS et TL ont été étudiées par EBSD pour chaque soudure (Figure 39).

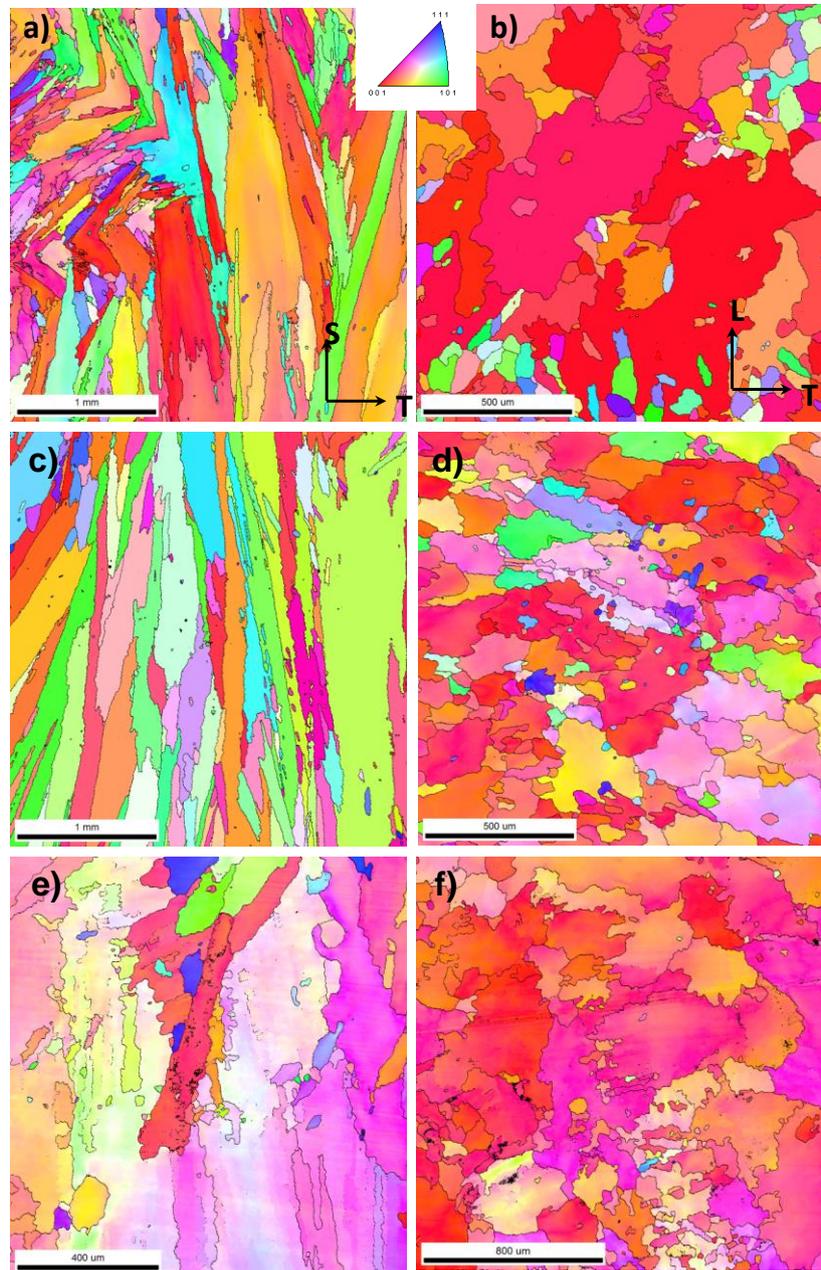


Figure 39 – Figures de pôles inverses obtenues par EBSD dans les soudures repérées D1054 (a) plan d'analyse : TS (axe : L), (b) plan d'analyse : TL (axe : S) ; D1156 (c) plan d'analyse : TS (axe : L), (d) plan d'analyse : TL (axe : S) et D1072 (e) plan d'analyse : TS (axe : L), (f) plan d'analyse : TL (axe : S)

Les cartes d'orientations cristallographiques présentées sur les Figure 39 et Figure 40 ont été tracées à partir du logiciel TSL OIM™. Sur ces images, chaque couleur du triangle standard correspond à une orientation cristallographique précise déterminée par les trois angles d'Euler (φ_1 , Φ et φ_2). Les cartes EBSD réalisées dans les plans TS et TL (Figure 39) mettent également en exergue les hétérogénéités morphologiques et de taille des grains. Dans le plan TS, les grains sont colonnaires (plusieurs

millimètres suivant S et jusqu'à quelques centaines de μm suivant T). En revanche, dans le plan TL, les grains sont relativement équiaxes avec une hétérogénéité dans les tailles des grains, pouvant atteindre plusieurs centaines de μm suivant L et T. A partir des cartographies de la Figure 39, des tailles de grains moyennes (diamètre équivalent au sens de la surface de grains ramenée à celle d'un cercle équivalent) (Tableau 15) ont été évaluées par la méthode des intercepts.

Tableau 15 – Comparaison des tailles de grains estimées par la méthode des intercepts sur les soudures D1054, D1156 et D1072

Soudure	T	L	S
D1054	110 μm	120 μm	430 μm
D1156	120 μm	70 μm	530 μm
D1072	150 μm	170 μm	310 μm

Les dimensions moyennes des grains suivant les directions T et S (Tableau 15) sont équivalentes dans les soudures repérées D1054, D1156 et D1072. En revanche, la taille de grains déterminée suivant la direction L est plus petite dans la soudure repérée D1156 par rapport aux deux autres alliages analysés. Cette observation est très certainement reliée à la forte proportion de petits grains observés sur la figure de pôles inverses de la Figure 39 (d).

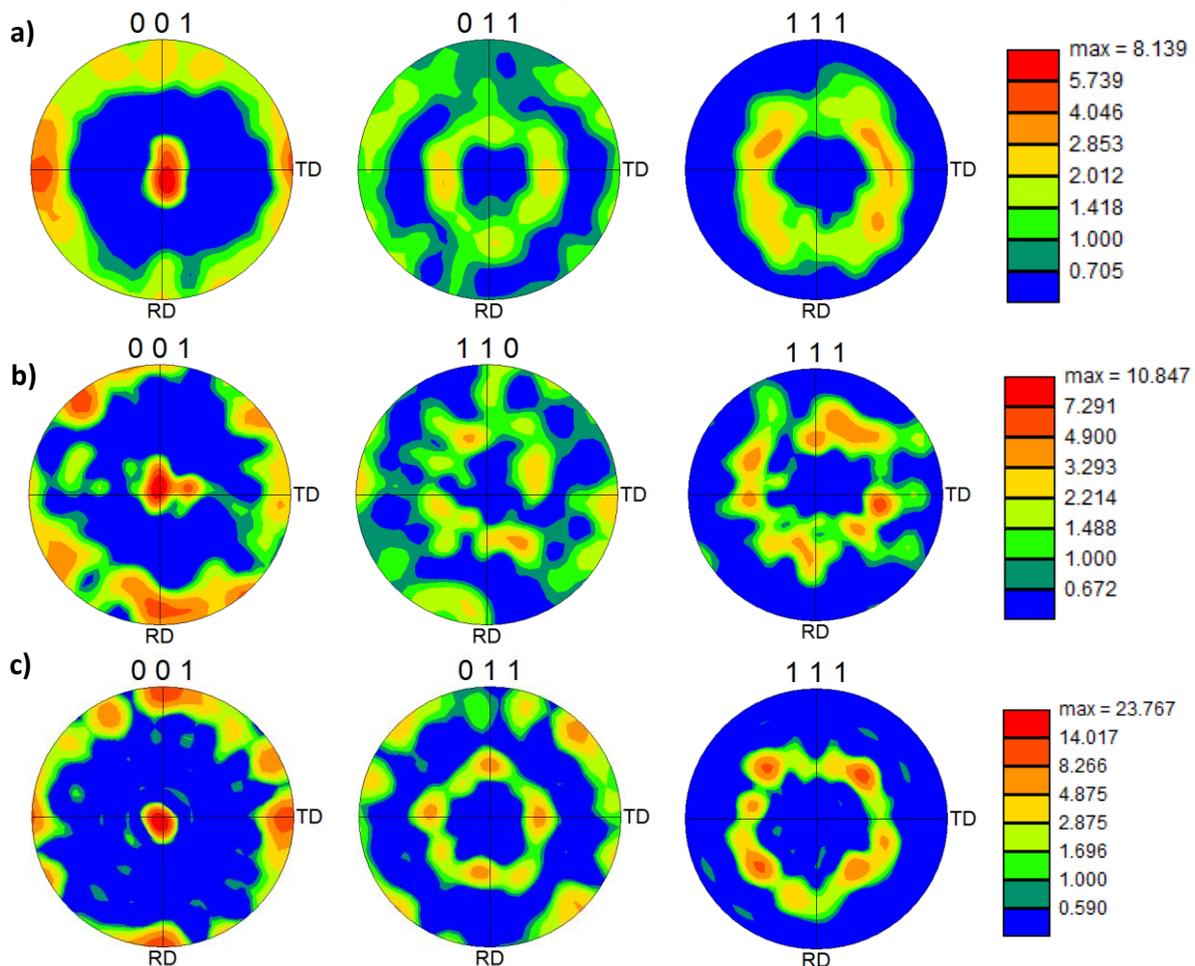


Figure 40 – Figures de pôles obtenues par EBSD dans les soudures (a) D1054 (alliage 182) dans le plan d'analyse TL pour un axe d'analyse S (b) D1156 (alliage 182) dans le plan d'analyse TS pour un axe d'analyse L (c) D1072 (alliage 82) dans le plan d'analyse TL pour un axe d'analyse S

Les Figure 40 (a), (b) et (c) correspondent aux figures de pôles dans le plan TS des soudures D1054, D1156 et D1072. Celles-ci indiquent une orientation préférentielle des directions $\langle 001 \rangle$ suivant l'axe S

de la soudure. La texture semble être plus marquée pour la soudure D1072 et D1156 que pour la soudure D1054.

La morphologie colonnaire des grains rencontrés dans les soudures est issue d'une croissance dendritique. Les dendrites sont mises en évidence par des micrographies en microscopie optique (MO) dans le plan TS de la soudure après un polissage mécanique soigné jusqu'à la pâte diamantée de 1 μm suivi d'une attaque électrolytique à l'acide oxalique (3 minutes à 1,7 V et à température ambiante).

Les micrographies de la Figure 41 ont été prises près de la ligne de fusion entre la soudure (soudure en alliage 182 repérée D1054) et le métal de base (alliage 600). Les axes de croissance des dendrites sont indiqués par des flèches rouges. Il apparaît, de plus, des alignements de précipités le long de ces dendrites. Cette précipitation provient du rejet des solutés tels que le niobium ou le chrome en phase liquide au cours de la solidification de la soudure [103].

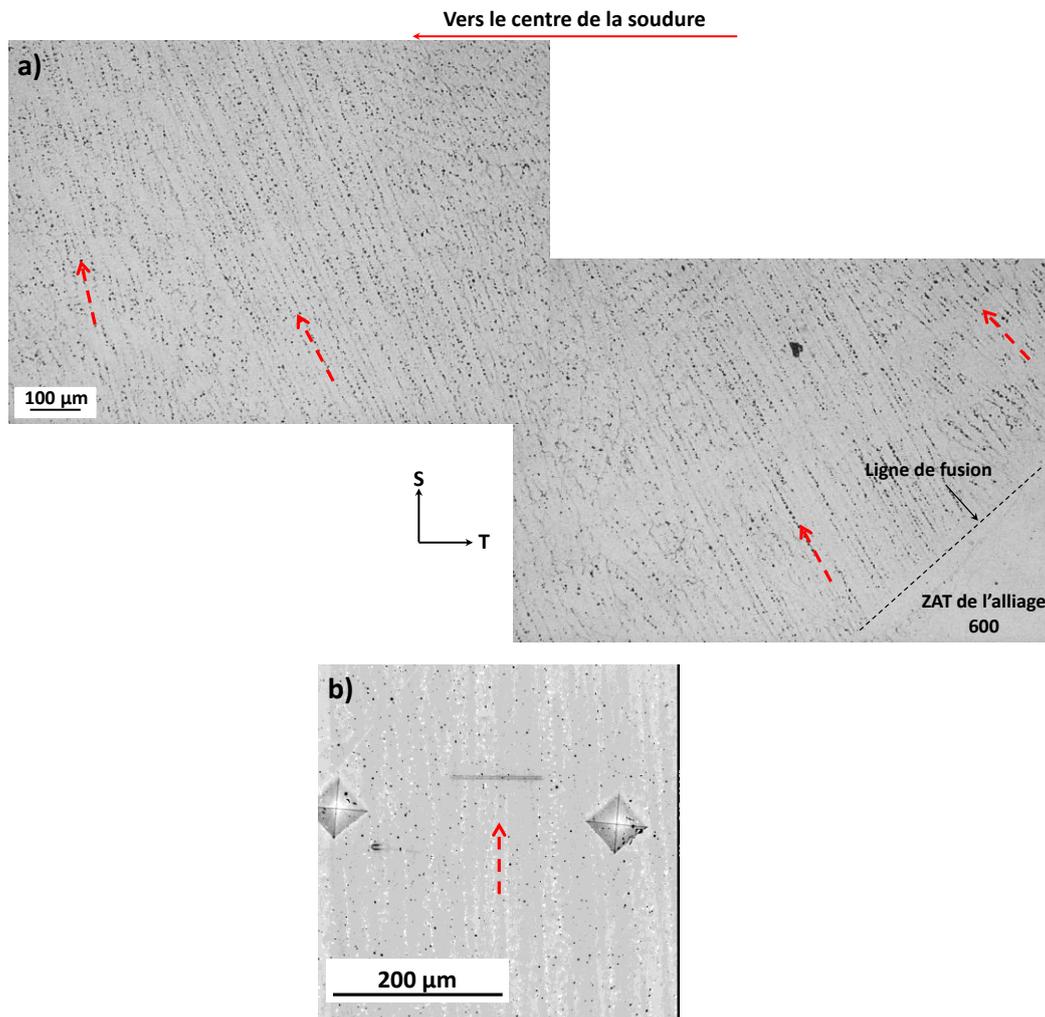


Figure 41 – Micrographies en (a) MO dans le plan ST de l'alliage 182 (noté D1054) et (b) MEB en mode électrons rétrodiffusés – les flèches rouges indiquent les axes de croissance des dendrites

On note qu'à proximité de la ligne de fusion, les dendrites croissent perpendiculairement à celle-ci. Lorsque l'on se dirige vers le centre de la soudure, l'axe de croissance des dendrites devient parallèle à la direction S de la soudure (Figure 41 (b)). L'orientation des dendrites provient des conditions de refroidissement et notamment de l'anisotropie du gradient thermique. Le gradient thermique étant plus

important suivant l'axe S ceci explique que l'on observe des dendrites majoritairement orientées suivant cet axe. Dans le cas des procédés de soudage multi-passes (plusieurs cordons de soudures sont déposés suivant l'axe L), la direction de croissance des dendrites semble être conservée entre deux passes successives dans la plupart des cas [104] et la croissance des dendrites se poursuit d'une passe à l'autre.

2) Caractérisation des différents types de joints de grains

Comme cela a été détaillé dans la partie de [synthèse bibliographique](#). De nombreuses études ont mis en évidence une plus grande résistance des joints de coïncidence à l'amorçage ou à la propagation de la CSC [15, 16, 84]. Ainsi, des analyses EBSD ont été mises en œuvre sur les trois soudures étudiées afin de caractériser la proportion des différents types de joints de grains présents dans nos matériaux.

Etant donné la taille de grains importante, plusieurs cartographies ont été réalisées de manière à couvrir une zone d'analyse englobant un nombre suffisant de grains (supérieur à 100 grains). Les surfaces analysées sur les soudures repérées D1054, D1156 et D1072 sont respectivement de 25 mm², 10 mm² et 10 mm². Les analyses ont été effectuées dans la partie centrale des joints soudés (plans d'analyse TS et TL), la distinction entre les deux plans n'a pas été regardée.

Les fractions linéiques de joints de coïncidence (CSL), faiblement désorientés (LAGB) et fortement désorientés (HAGB) ont été caractérisées dans les trois soudures. Un critère de désorientation de 20° a été utilisé pour distinguer LAGB et HAGB. En comparaison de la fraction en nombres de joints, la fraction linéique permet de mieux traduire le poids sur la sensibilité à la CSC d'un long joint de type HAGB par rapport à un joint de coïncidence plus court.

Les fractions linéiques ont été calculées comme il suit :

$$f_{CSL} = \frac{l_{CSL}}{l_{CSL} + l_{LAGB} + l_{HAGB}} \quad \text{Équation 9}$$

Dans l'Équation 9, la fraction en longueur de joints de coïncidence (f_{CSL}) est exprimée en fonction de la longueur totale de joints de coïncidence (l_{CSL}), de la longueur totale de joints de grains généraux faiblement désorientés (l_{LAGB}) et de la longueur totale de joints de grains généraux fortement désorientés (l_{HAGB}), dans la zone d'analyse.

A noter que nous avons uniquement considéré les joints de coïncidence $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$, $\Sigma 11$ et $\Sigma 27$ dans le calcul de f_{CSL} étant donné la très faible présence des autres joints de coïncidence. Au-delà ($\Sigma > 29$), les joints de grains sont considérés comme appartenant à la catégorie des joints généraux [105].

La Figure 42 représente les fractions en longueurs f_i des CSL, des HAGB et des LAGB dans nos matériaux.

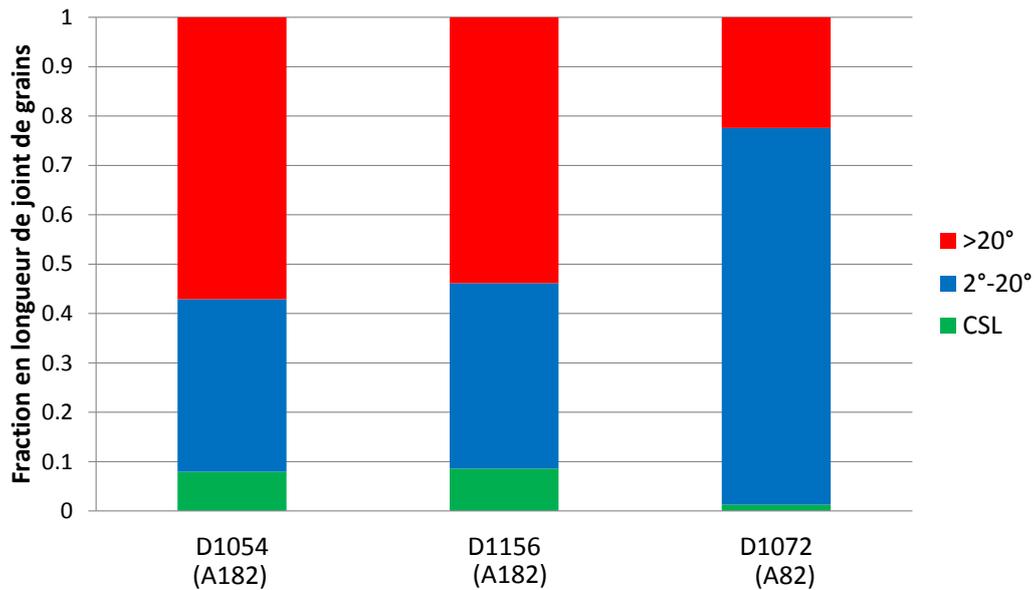


Figure 42 – Fractions linéiques de joints de coïncidence (CSL), de joints de généraux de type LAGB ($\Delta\theta < 20^\circ$) et HAGB ($\Delta\theta > 20^\circ$) dans les matériaux D1054, D1156 et D1072

Il apparaît que les fractions linéiques de CSL, LAGB et HAGB sont similaires dans les soudures D1054 et D1156 (alliages 182). Ces métaux déposés présentent en effet, une forte proportion de joints de grains fortement désorientés (~ 60 %) et une faible quantité de joints de coïncidence (< 10 %). En revanche, les analyses par EBSD du moule de soudure D1072 (alliage 82) montrent une plus forte proportion de joints généraux faiblement désorientés (~ 75 %), réduisant la grandeur f_{HAGB} à 20 % et très peu de joints de coïncidence.

A partir de ces mêmes analyses (Figure 42), il est possible de tracer les distributions détaillées pour les trois matériaux inspectés (Figure 43).

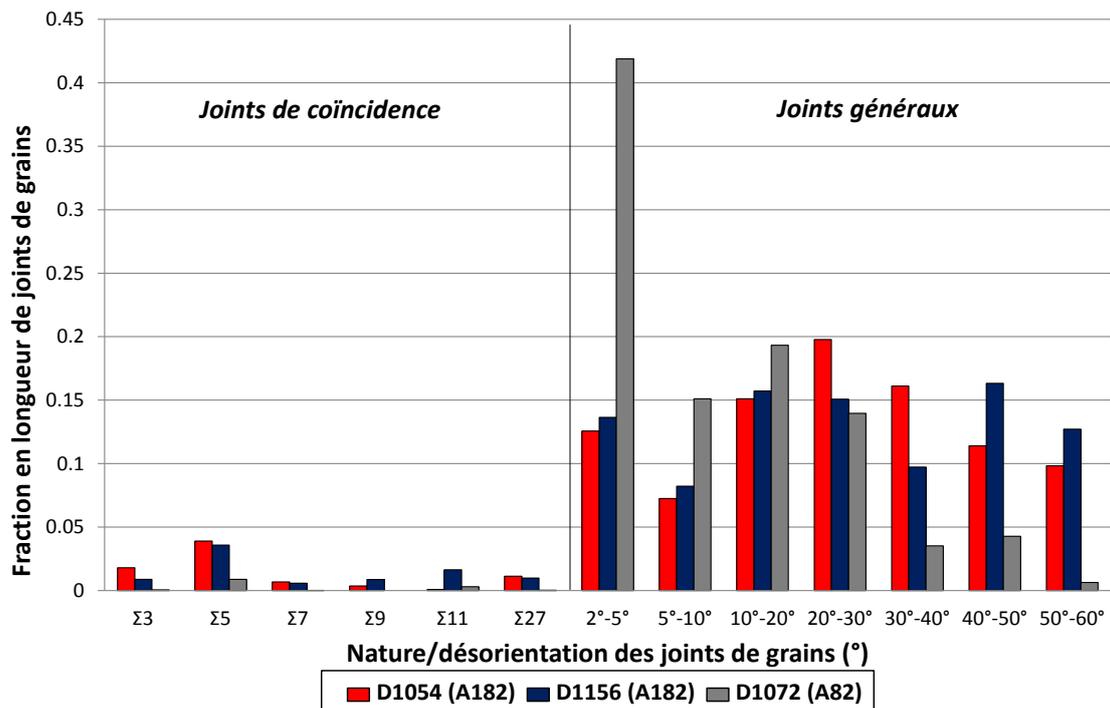


Figure 43 – Distributions détaillées des fractions linéiques des joints de grains en fonction de la nature du joint et de la désorientation (en °) dans les matériaux D1054, D1156 et D1072

D'après les analyses réalisées sur les soudures en alliages 182 (D1054 et D1156), mises en œuvre par des procédés de soudage comparables (soudage manuel à l'électrode enrobée), les distributions des fractions linéiques de joints de nature ou de désorientations différentes sont similaires. Ces résultats semblent indiquer que la variation de E_a entre la soudure D1054 et D1156 ou le TTD n'impliquent pas de modifications notables en termes de nature et de désorientation des joints de grains.

Au contraire, les résultats obtenus sur la soudure en alliage 82 (D1072) montrent une fraction 4 fois plus élevée de joints de très faible désorientation (angle $\leq 5^\circ$) en comparaison des alliages 182 repérés D1054 et D1156. Ceci met en évidence un potentiel effet de la technique de soudage utilisée sur la proportion de joints de grains faiblement désorientés. A la lumière des points détaillés précédemment, ceci pourrait être relié à une augmentation de l'intensité de soudage ou une variation de la vitesse de soudage par rapport aux conditions sur les soudures en alliages 182.

3) Caractérisation de la chimie locale

Le soudage peut induire des hétérogénéités chimiques notamment par une ségrégation de certains éléments dans les espaces inter-dendritiques [100]. Des analyses réalisées par microsonde de Castaing, MEB et MET sur les moules de soudure D1054, D1156 et D1072 ont permis de mettre en évidence la ségrégation de certains éléments dans les métaux déposés (dendrites, espaces inter-dendritiques) mais également de mieux caractériser la précipitation et notamment la précipitation intergranulaire dans ce type de matériaux.

Dans cette partie, les résultats ne sont présentés que pour une seule soudure à chaque fois. Sauf indication spécifique, des résultats similaires ont été obtenus sur les autres soudures étudiées.

Des analyses à la microsonde de Castaing ont été réalisées sur les métaux déposés en alliage base nickel étudiés. Dans le Tableau 16 sont indiqués les plans d'analyse (TS ou TL) ainsi que les éléments quantifiés.

Tableau 16 – Plans d’observation et éléments quantifiés lors des analyses à la microsonde de Castaing sur les alliages base nickel 182 et 82

Soudure	Plan d’analyse	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Nb	Ti	O
D1054 (A182)	TS et TL	√	√	√	√	√	√	X	√
D1156 (A182)	TS	√	√	√	√	√	√	X	√
D1072 (A82)	TL	√	√	√	√	√	√	√	√

a) Analyse de l’hétérogénéité de la chimie locale à la microsonde de Castaing

Cartographies semi-quantitatives :

La Figure 44 présente une image MEB (plan TL) en mode BSE (électrons rétrodiffusés) de la zone analysée à la microsonde de Castaing sur la soudure en alliage 82 repérée D1072.

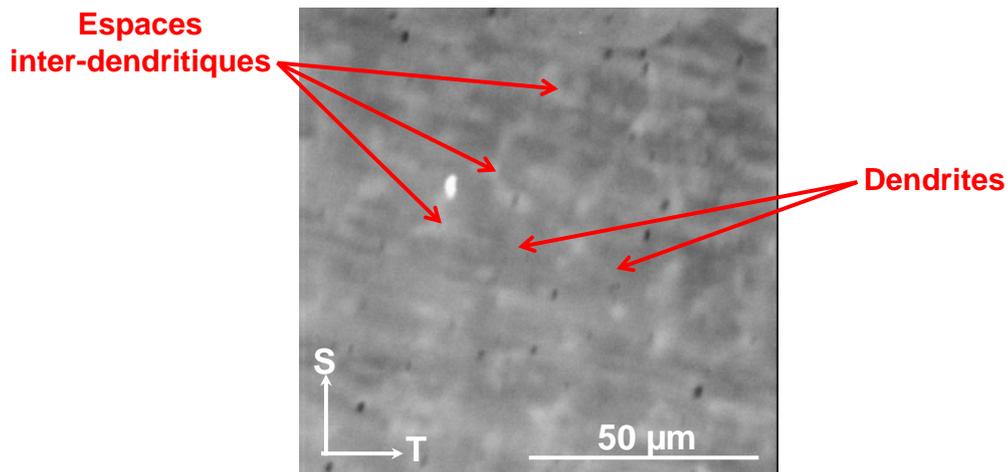


Figure 44 – Zones d’analyse à la microsonde de Castaing sur la soudure D1072 (alliage 82) dans le plan TL

On note, la présence de zones de contraste plus ou moins grises. Il s’agit de précipités et de phases enrichies en éléments d’addition faisant quelques microns de diamètre. Les cartographies de la Figure 45 (surface : 100 µm x 100 µm) sont issues de l’analyse semi-quantitative élémentaire du Ni, Cr, Fe, Mn, Si, Nb, O et Ti.

Les analyses réalisées couvrent des surfaces de 0,01 mm² ce qui reste relativement faible compte tenu des dimensions des grains.

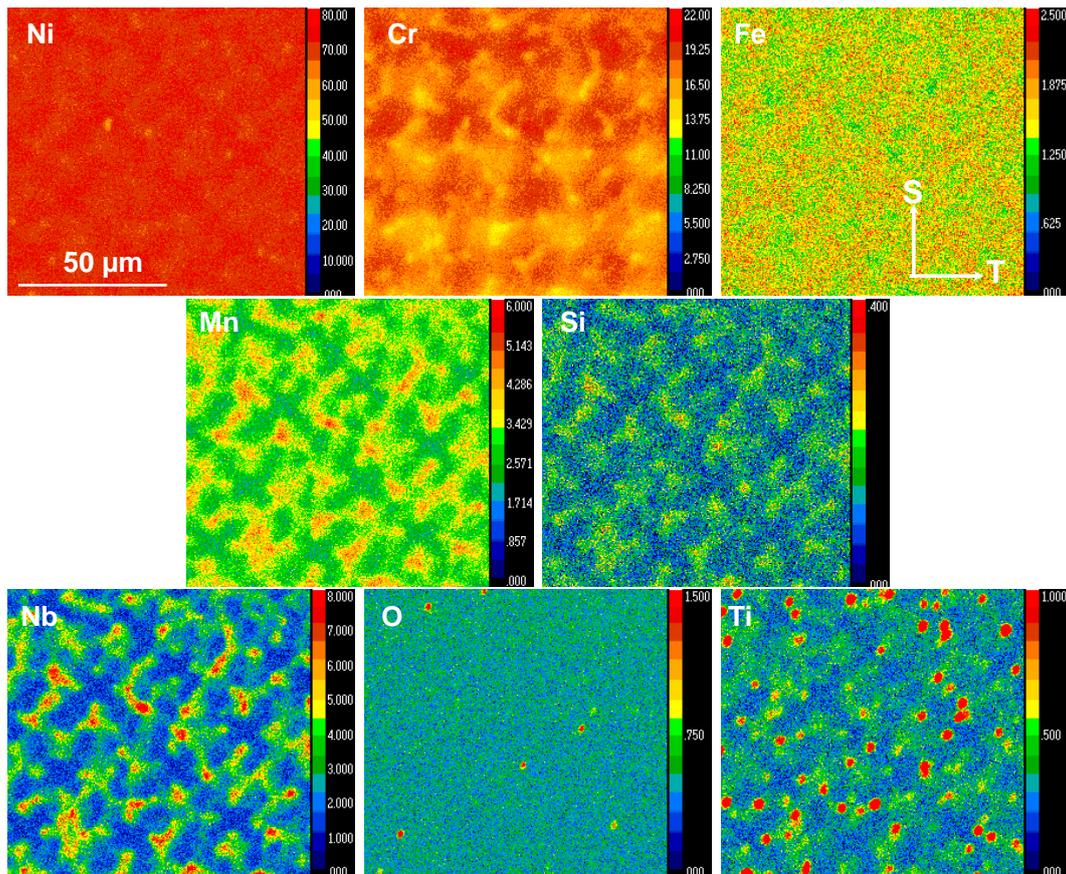


Figure 45 – Cartographies élémentaires obtenues à partir des analyses semi-quantitatives à la microsonde de Castaing réalisées sur la soudure D1072 (alliage 82)

Les cartographies présentées sur la Figure 45 mettent en évidence les hétérogénéités de composition chimiques dans les métaux déposés. D'après les Figure 44 et Figure 45 les espaces inter-dendritiques sont enrichis en Mn, Si, Nb et Ti alors que les dendrites sont enrichies en Fe et Cr. La cartographie du Ni ne présente, quant à elle, que très peu d'hétérogénéités. Des précipités riches en Mn, Si, Ti et Nb sont mis en évidence dans les espaces inter-dendritiques (zones rouges sur les cartographies correspondantes de la Figure 45) tandis que quelques inclusions riches en O semblent être distribuées aléatoirement dans le matériau. Il est à noter que la résolution spatiale de la technique est de l'ordre du μm^3 . Seuls les précipités possédant une taille suffisante au regard de la résolution utilisée sont observés sur les cartographies élémentaires.

Profils de composition quantitatifs :

Des profils quantitatifs ont été réalisés sur une longueur de 100 μm (éléments : Ni, Cr, Fe, Mn, Si, Nb et Ti) sur les soudures repérées D1054, D1156 et D1072. La quantification élémentaire le long d'un balayage réalisé sur l'alliage 82 repéré D1072 est présentée sur la Figure 46. Les observations faites sur les cartographies de la Figure 45 ont mis en évidence un enrichissement en Mn et un appauvrissement en Cr des espaces inter-dendritiques. Sur la Figure 46, les limites entre dendrites et espaces inter-dendritiques ont donc été placées aux points d'inflexion entre les profils du Mn et du Cr.

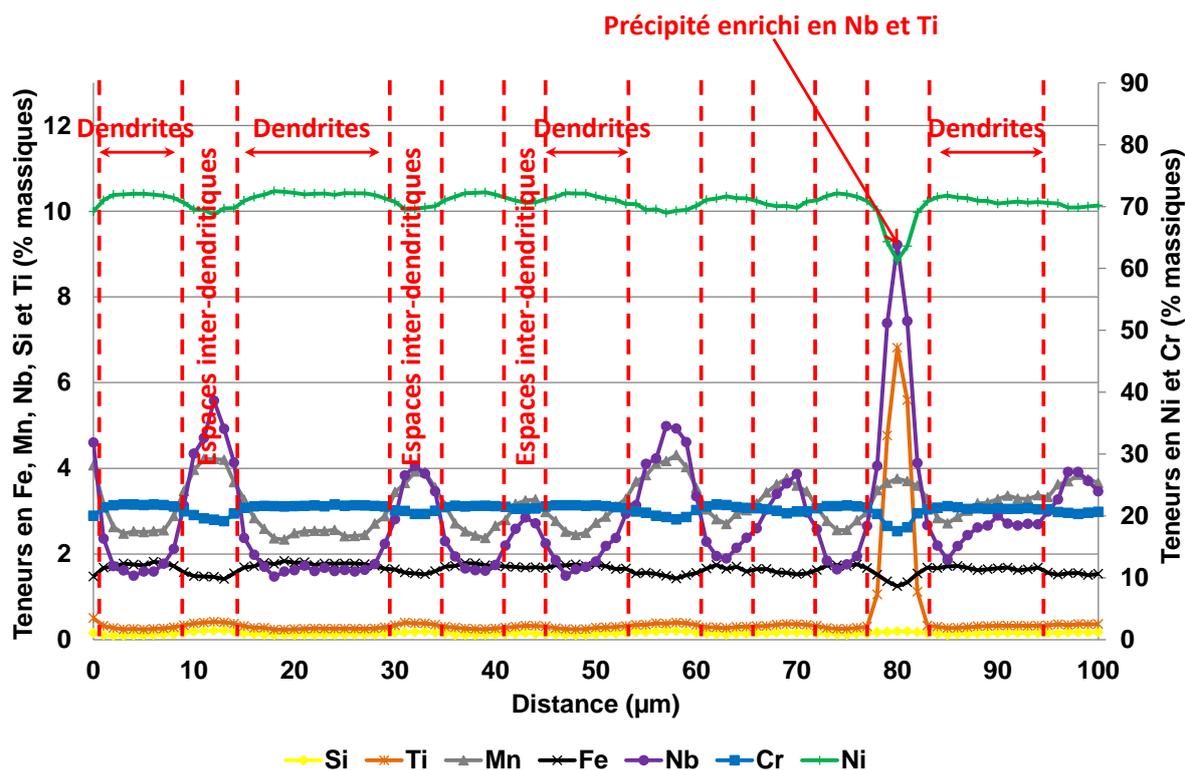


Figure 46 – Analyse quantitative à la microsonde de Castaing le long d'un profil de composition sur la soudure D1072 (alliage 82)

Ce profil confirme l'enrichissement en Fe et en Cr des dendrites tandis que l'on observe un enrichissement en éléments mineurs (Mn, Nb et Si) et un léger appauvrissement en Ni des espaces inter-dendritiques. Un précipité enrichi en Ti et Nb est observé au niveau d'un espace inter-dendritique, la teneur en Mn est quant à elle, similaire à celle des autres espaces inter-dendritiques.

La teneur moyenne de la soudure repérée D1072 en chaque élément quantifié a été évaluée le long du profil. Les valeurs obtenues sont comparées dans le Tableau 17 à celles mesurées par fluorescence X sur un volume de quelques cm³ et effectué sur la soudure D1072.

Tableau 17 – Comparaison des teneurs moyennes élémentaires (% mass.) évaluées par deux techniques différentes

Soudure	Technique d'analyse	Ni	Fe	Cr	Mn	Si	Nb	Ti
D1072 (alliage 82)	Microsonde	71,4	1,5	20,5	3,2	0,2	2,9	0,3
	Fluorescence X	71,4	1,1	20,8	3,2	0,1	2,8	0,4

Les différences observées entre les deux méthodes d'analyse ne semblent pas être significatives compte-tenu de l'incertitude des techniques de mesure qui est de l'ordre de 1%. La même comparaison a été réalisée pour les soudures repérées D1054 et D1156 et donne des résultats similaires (voir [Annexe II](#)). L'évaluation de la composition à partir des analyses à la microsonde a donc été validée car les différences de compositions moyennes élémentaires observées sont du même ordre de grandeur que l'incertitude des techniques expérimentales.

Analyse de la composition des dendrites et des espaces inter-dendritiques :

A partir de l'analyse présentée sur la Figure 46, les teneurs en chaque élément dans les dendrites et les espaces inter-dendritiques ont été évaluées. Les teneurs locales ont été obtenues en calculant la moyenne sur tous les points de mesure localisés respectivement dans les dendrites (Figure 47) et dans les espaces inter-dendritiques (Figure 48). Elles ont été normalisées par la composition élémentaire moyenne (valeurs indiquées dans le Tableau 17). Les résultats obtenus confirment les tendances déjà observées sur les cartographies élémentaires et sur les profils.

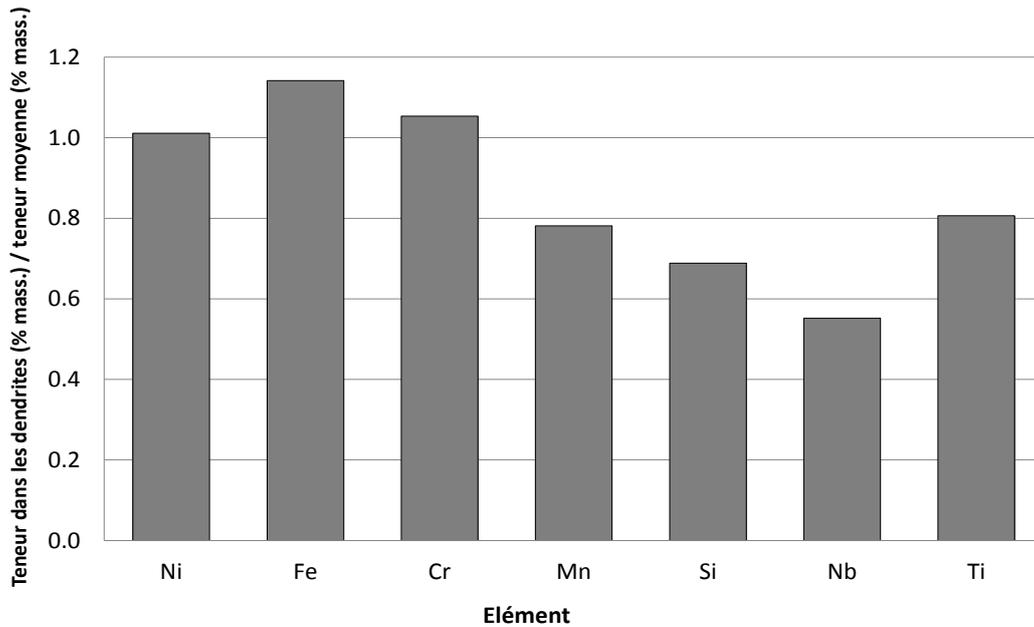


Figure 47 – Analyse élémentaire des dendrites de la soudure repérée D1072 (alliage 82)

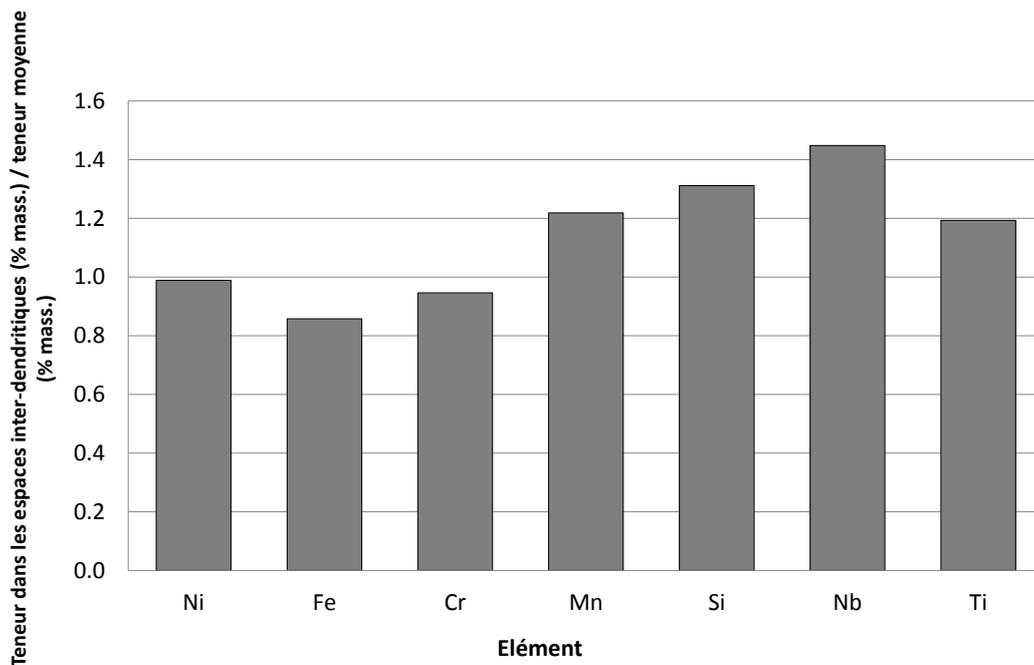


Figure 48 – Analyse élémentaire des espaces inter-dendritiques de la soudure repérée D1072 (alliage 82)

Les analyses élémentaires présentées sur les Figure 47 et Figure 48 permettent de quantifier les éventuels enrichissements ou appauvrissements locaux par rapport à la composition moyenne de la soudure. Les mêmes analyses ont été réalisées sur les soudures D1054 et D1156 ([Annexe I](#)).

Les résultats obtenus sur les différentes soudures sont comparés sur les Figure 49 et Figure 50.

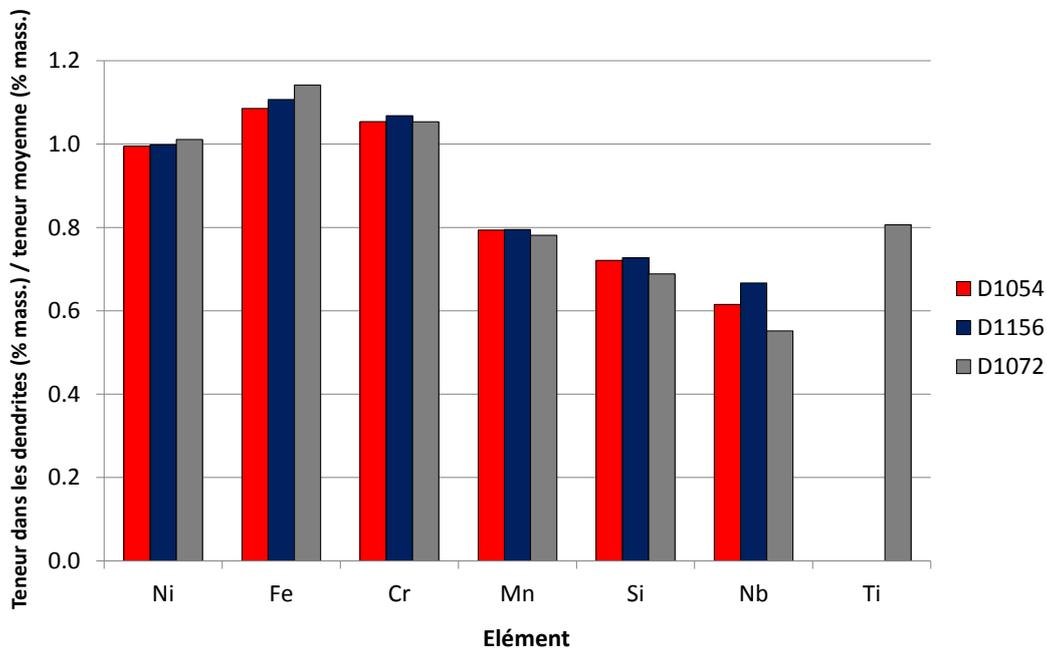


Figure 49 – Analyse élémentaire des dendrites des soudures D1054 et D1156 (alliage 182) et D1072 (alliage 82)

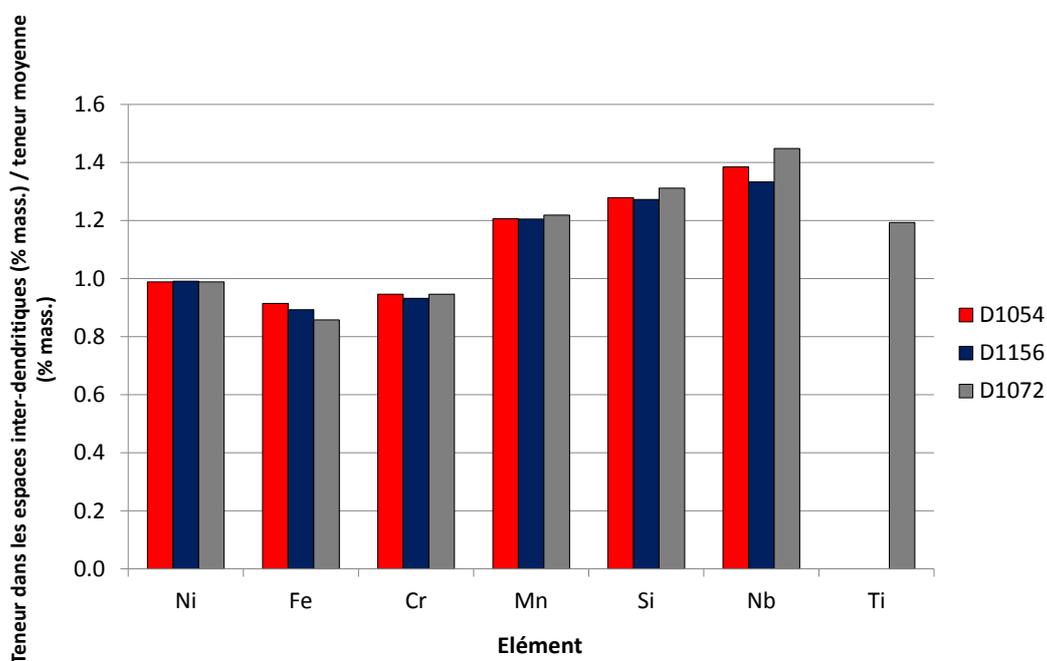


Figure 50 – Analyse élémentaire des espaces inter-dendritiques des soudures D1054 et D1156 (alliage 182) et D1072 (alliage 82)

La Figure 49 met en évidence un enrichissement en Fe et Cr des dendrites tandis qu'un rejet des éléments mineurs tels que le Mn, le Si, le Nb et le Ti est observé dans les espaces inter-dendritiques.

Les informations du Ti sont manquantes pour les soudures D1054 et D1156 car cet élément n'a pas été inspecté lors des premières analyses effectuées.

La comparaison des teneurs élémentaires normalisées au niveau des dendrites (Figure 49) ou des espaces inter-dendritiques (Figure 50) ne met pas en évidence de différences notables entre les trois soudures. Les résultats similaires observés sur les soudures en alliages 182 repérées D1054 (BS) et D1156 (TTD) mettent en évidence le fait que le TTD n'affecte pas les enrichissements ou appauvrissements détaillés précédemment. Le constat est le même en ce qui concerne la technique de soudage utilisée (manuelle avec électrodes enrobées ou TIG automatique) ou la composition chimique globale.

Quantification de la précipitation dans les soudures étudiées :

Pour toutes les soudures, des précipités ont été mis évidence par les images MEB (mode rétrodiffusé) et les cartographies semi-quantitatives du Mn, du Si, du Nb, de l'O acquises à la microsonde de Castaing. Des précipités riches en Ti ont également été révélés sur la soudure D1072 et sont probablement présents dans les autres soudures (cartographies non faites pour les soudures D1054 et D1156). Les précipités peuvent être localisés aux joints de grains ou à l'intérieur des grains comme le montrent les analyses réalisées sur la soudure en alliage 182 repérée D1054 (Figure 51).

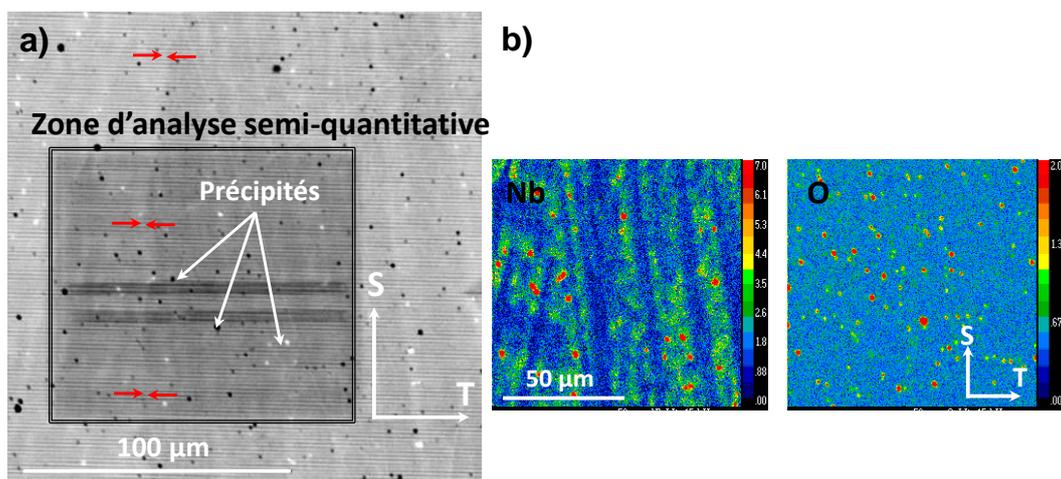


Figure 51 – Mise en évidence de la précipitation dans le plan TS de la soudure D1054 (alliage 182) (a) micrographie MEB en mode rétrodiffusé (b) cartographies semi-quantitatives du Nb et de l'O – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

A partir des cartographies semi-quantitatives, les densités surfaciques des précipités enrichis en Mn, Si, Nb ou O ont été évaluées à l'aide du logiciel ImageJ[®] en suivant la procédure présentée sur la Figure 52 (exemple donné pour le Nb dans la soudure D1054) et en faisant l'hypothèse que les pixels rouges correspondent à des précipités.

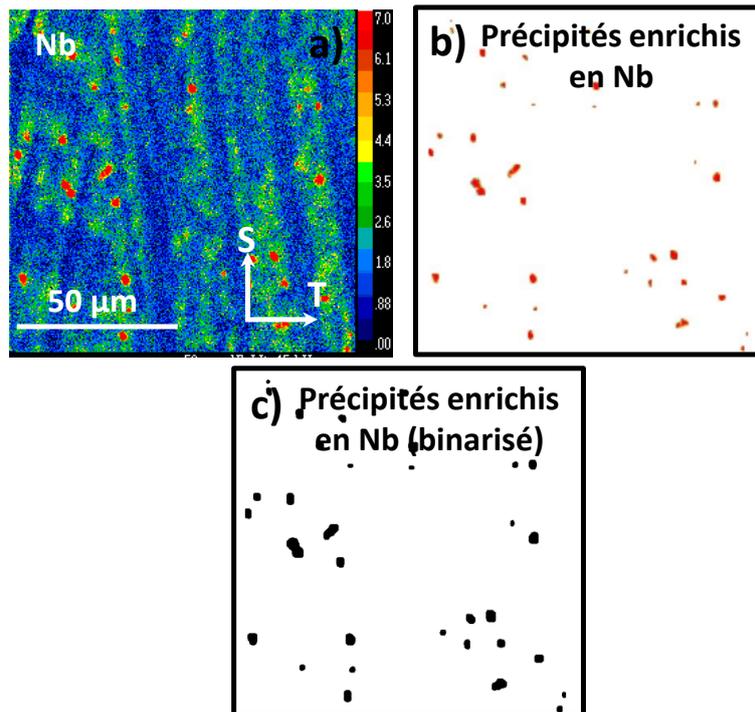


Figure 52 – Evaluation de la densité surfacique des précipités enrichis en Nb – (a) cartographie élémentaire du Nb, (b) seuillage sur les précipités enrichis en Nb et (c) image binarisée des précipités enrichis en Nb (soudure D1054)

Sur la Figure 52(b), un seuillage sur la couleur des pixels (Threshold du logiciel ImageJ®) a permis de n'extraire que les pixels rouges. Puis cette image a été binarisée pour donner la Figure 52 (c) à partir de laquelle le nombre de précipités a été calculé par ImageJ®. L'analyse d'image indique la présence de 35 précipités enrichis en Nb. Si le seuil sur la valeur des pixels est compris entre 245 et 255, l'analyse d'image compte 38 précipités ce qui conduit à une erreur négligeable de 0,0003 précipités/ μm^2 .

Les densités surfaciques des différents précipités enrichis en Mn, Si, Nb ou O ont été déterminées à partir des cartographies élémentaires en divisant le nombre de précipités identifiés par l'aire analysée ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

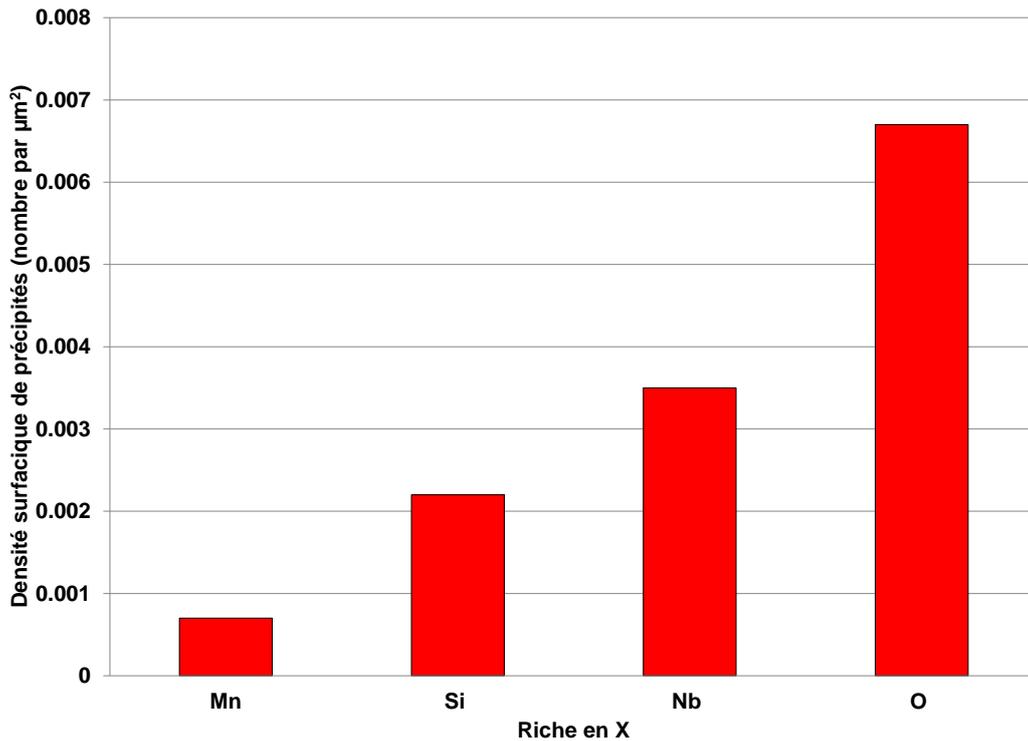


Figure 53 – Densités surfaciques des différents précipités dans la soudure D1054 (alliage 182)

Sur la Figure 53 sont représentées les densités surfaciques des différents précipités rencontrés dans le matériau D1054. Parmi les différents précipités identifiés, ceux enrichis en Mn sont en plus faible proportion dans la soudure D1054 tandis que les précipités enrichis en Nb et Si présentent des densités plus importantes. Enfin, sur la surface d'analyse, on remarque que la proportion d'inclusions riches en O est supérieure à celle des autres types de précipités.

Ce type d'analyse présente l'inconvénient de ne pas donner d'information sur les éventuels appariements entre plusieurs éléments différents dans un même précipité. Il y a alors un risque de prendre en compte au moins deux fois un même précipité au cours de l'évaluation de la densité surfacique.

Comparaison de la précipitation dans les différentes soudures étudiées :

De manière similaire, les densités surfaciques des différents précipités ont été quantifiées pour les soudures D1156 et D1072 (Figure 54).

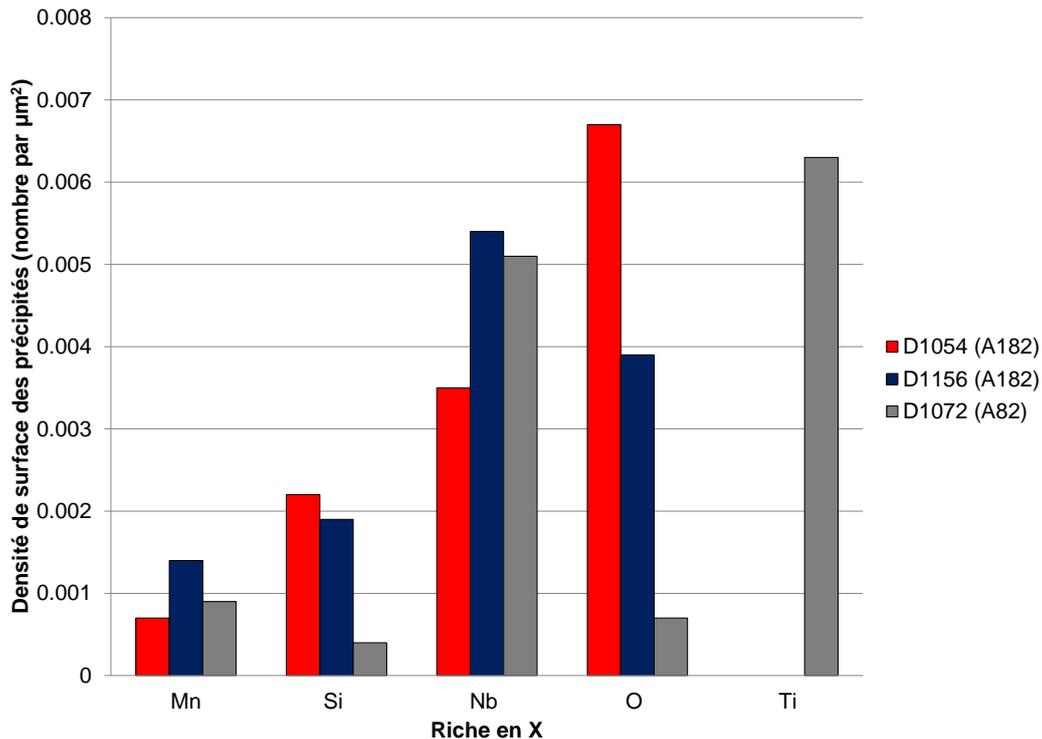


Figure 54 – Densités surfaciques des différents types de précipités analysés par microsonde dans les soudures D1054, D1156 (alliages 182, plans d’analyse : TS) et D1072 (alliage 82, plan d’analyse : TL)

D’après les analyses réalisées sur des surfaces de 100 μm x 100 μm , les densités surfaciques en précipités enrichis en Mn observées dans les différents matériaux sont similaires. L’alliage 82 présente une densité surfacique de précipités enrichis en Si moins importante que les alliages 182. Par rapport à la soudure D1054, les alliages D1156 et D1072 présentent tous deux une plus forte proportion de précipités enrichis en Nb et une plus faible densité d’inclusions riches en O. Il semble que les densités en Si et O suivent les mêmes tendances pour chaque alliage ce qui pourrait indiquer la présence d’inclusions conjointement enrichies en Si et en O. Le taux d’inclusions riches en O est particulièrement faible ($< 0,001$ précipité/ μm^2) pour la soudure en alliage 82.

On note aussi la présence de précipités riches en Ti sur la soudure D1072. Cet élément a uniquement été analysé sur la soudure D1072. Un enrichissement en Ti peut être observé dans des précipités intragranulaires de type $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ (Figure 55) mais également dans certaines inclusions de type core-shell [54] comme celle observée dans la soudure D1156 (Figure 56).

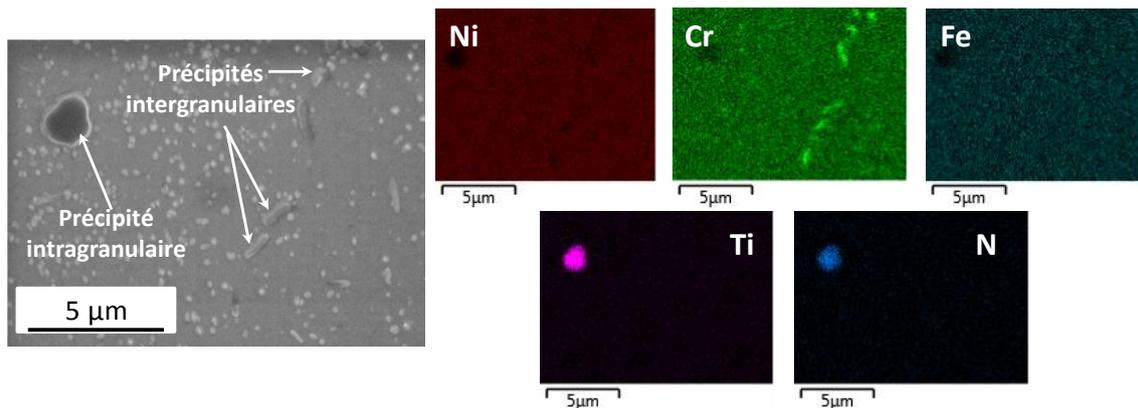
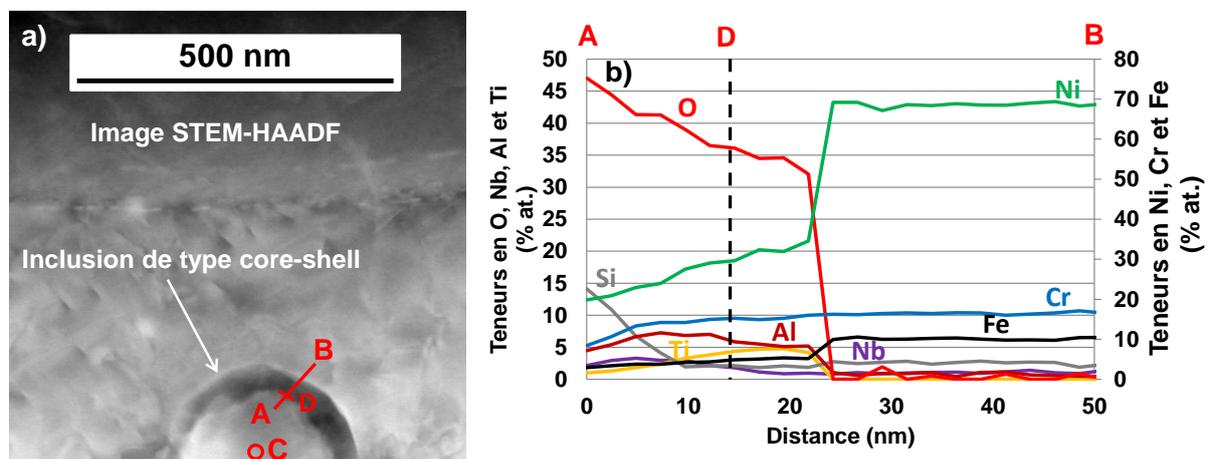


Figure 55 – Analyse de la précipitation par MEB-EDS sur la soudure D1156 (alliage 182)

Les cartographies de la Figure 55 ont été obtenues par analyse EDS au MEB et mettent en évidence la présence de précipités intragranulaires enrichis en Ti et N dans la soudure repérée D1156 (alliage 182). Des précipités intergranulaires riches en Cr sont également observés.



c) Analyse STEM-EDX au point C

Élément Teneur (% at.)	Ni	Fe	Cr	Si	Al	Ti	Nb	O
C (centre du précipité)	25,4	4,0	8,8	18,7	3,3	1,4	0,4	38,0
D (coquille du précipité)	30,1	5,0	15,4	1,2	4,7	4,3	1,8	37,4

Figure 56 – Analyse STEM-EDS d’une inclusion intragranulaire de type core-shell dans la soudure D1156 (alliage 182) – (a) image STEM-HAADF, (b) profil de composition à travers la « coquille » de l’inclusion et (c) pointé EDS en partie centrale et en coquille

Le profil de composition chimique STEM-EDS (allant de A vers B en suivant la ligne rouge) présenté sur la Figure 56 (a) montre un enrichissement significatif en Ti, Al, Nb et Cr de la « coquille » de ce type d’inclusion circulaire. L’analyse chimique issue d’un pointé EDS réalisé dans la zone centrale est donnée en Figure 56 (b). Celle-ci met en évidence un enrichissement conjoint en O et Si du centre du précipité (pointé C) par rapport à la coquille (pointé D).

D’autres types de précipités intragranulaires ont été observés dans les soudures étudiées comme notamment des carbures de niobium (NbC, Figure 57) mais aussi des carbures de chrome (Cr_xC_y,

Figure 58). Le profil du carbone n'est pas tracé sur les Figure 57 et Figure 58 en raison des effets d'absorption et de contamination qui affectent la quantification de cet élément.

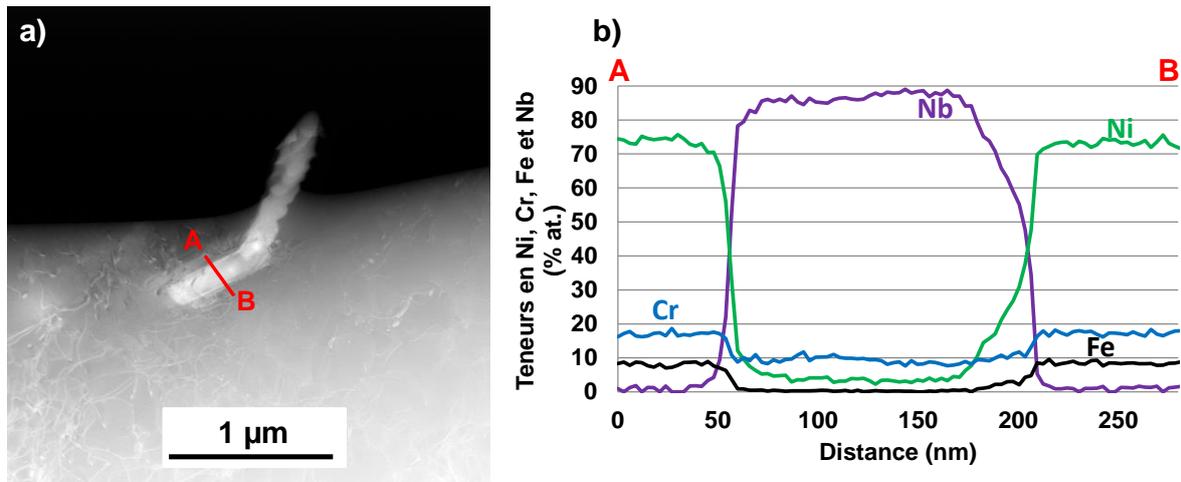


Figure 57 – Analyse STEM-EDS d'un carbure de niobium intragranulaire dans la soudure D1156 (alliage 182) – (a) image STEM-HAADF (b) profil de composition à travers le précipité

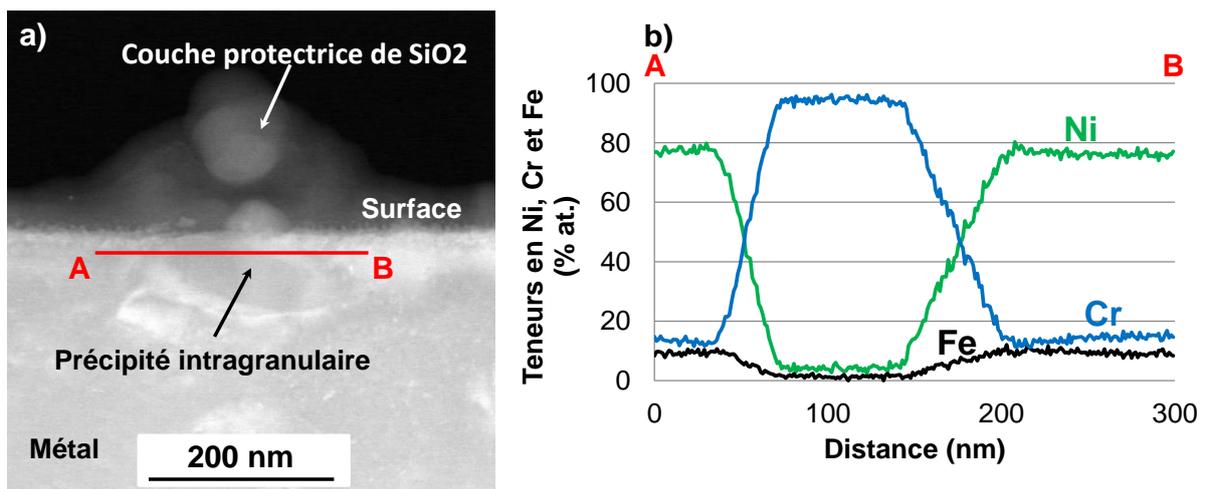


Figure 58 - Analyse STEM-EDS d'un carbure de chrome intragranulaire dans la soudure D1156 (alliage 182) – (a) image STEM-HAADF (b) profil de composition à travers le précipité

Si la présence de NbC dans les soudures étudiées a déjà pu être mise en évidence par les cartographies élémentaires, ce n'est pas le cas des Cr_xC_y . Ceci peut notamment être dû à leur dimension réduite (entre 30 nm et plusieurs centaines de nm) devant celle des NbC (entre plusieurs centaines de nm à quelques μm).

Les analyses réalisées sur la soudure D1054 et D1072 ont mis en évidence des résultats identiques.

b) Analyse de la précipitation intergranulaire en microscopie électronique à balayage et en transmission

Les travaux présentés dans la [synthèse bibliographique](#) ont fait état d'une précipitation de carbures de chrome. Si nombres de travaux [13, 46, 56, 80, 85] ont fait état d'un effet bénéfique de la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains sur la résistance (amorçage et propagation) à la CSC en milieu primaire REP, l'impact des NbC sur l'amorçage et la propagation de la CSC n'a pas vraiment été étudié.

Analyses de la précipitation intergranulaire en microscopie électronique en transmission :

Dans les soudures en alliages base nickel, des analyses par STEM-EDS ont été mises en œuvre afin de caractériser la composition des précipités intergranulaires. Les inspections mettent en évidence la présence de précipités de NbC (Figure 59 c) ainsi que de précipités présentant un enrichissement conjoint en Cr et en Nb comme observé sur la Figure 59 (b).

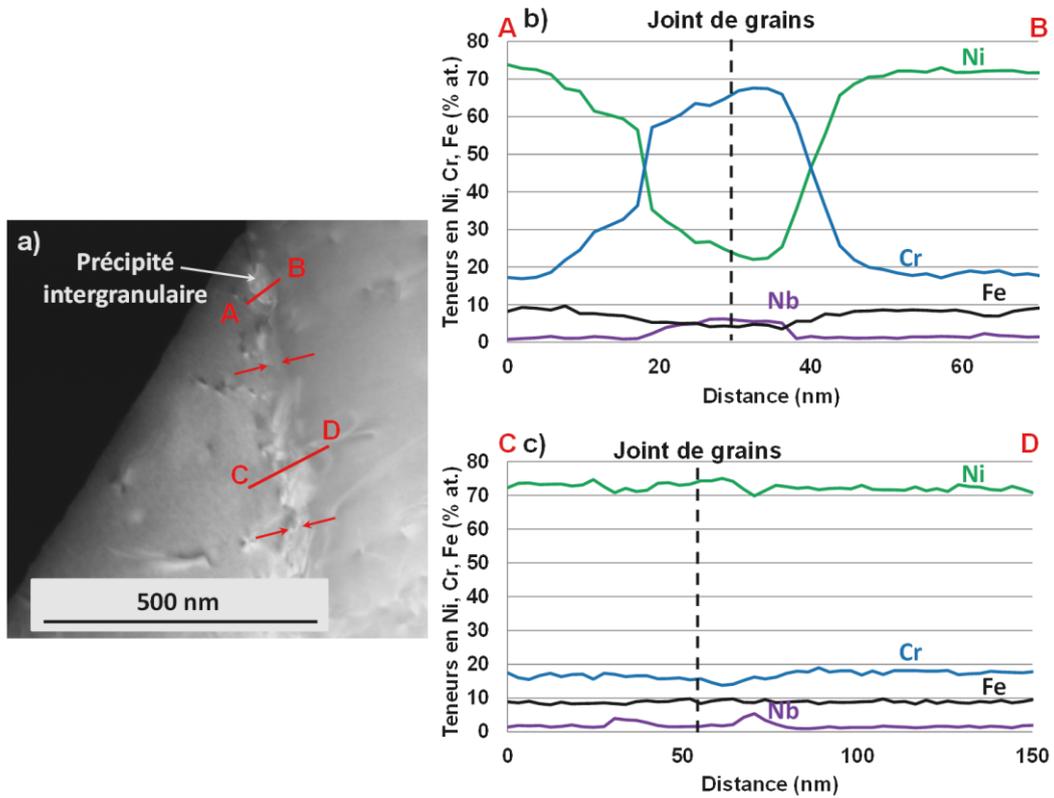


Figure 59 – (a) image STEM-HAADF d'un joint de grains de la soudure D1156 (b) et (c) profils de composition au niveau de précipités intergranulaires – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

De la même façon, la présence de carbures de chrome aux joints de grains est mise en évidence dans les différentes soudures étudiées, comme illustré sur la Figure 60. Ces précipités ont une taille qui varie entre quelques dizaines de nm et quelques centaines de nm.

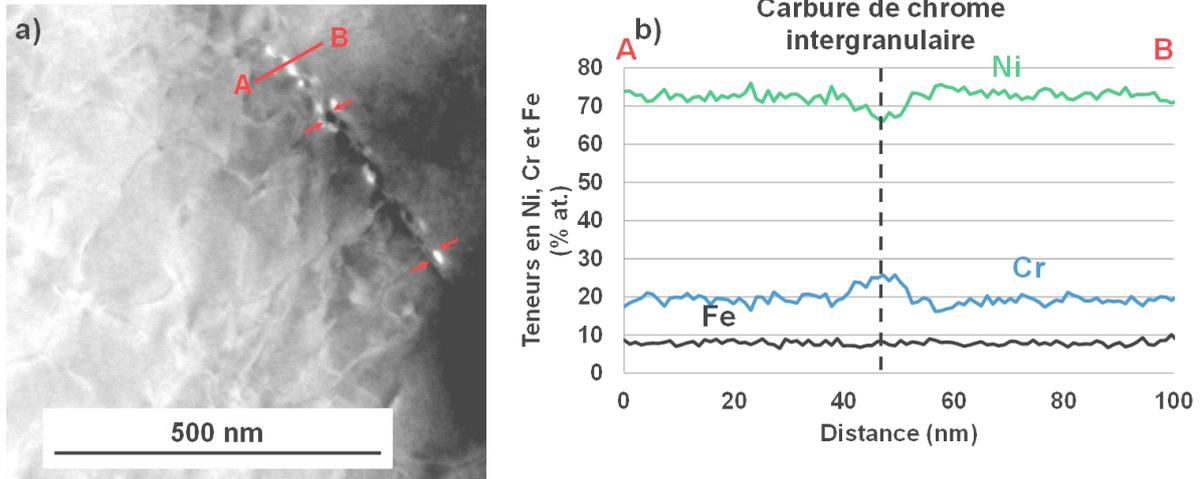


Figure 60 – (a) image STEM-HAADF d'un joint de grains de la soudure D1054 (b) profil de composition au niveau d'un précipité intergranulaire – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

Comme cela a déjà été rapporté dans le chapitre de synthèse bibliographique, la précipitation de carbures de chrome intergranulaires est susceptible d'engendrer un appauvrissement en Cr des joints de grains environnants. Ce phénomène a notamment été constaté sur la soudure D1054 qui est brute de soudage (Figure 61).

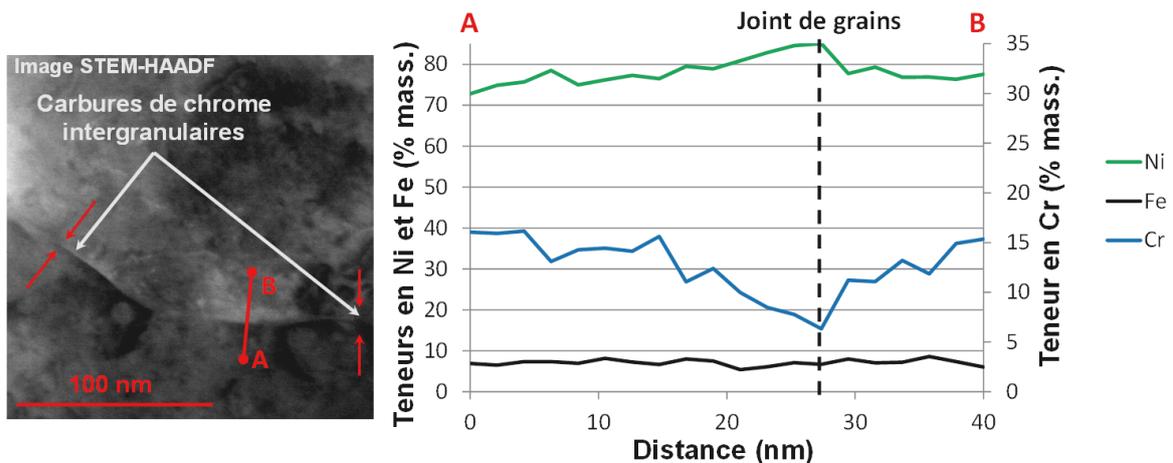


Figure 61 – Analyse STEM-EDX de l'appauvrissement en Cr d'un joint de grains de la soudure D1054 – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

La Figure 61 présente un profil d'analyse effectué sur un joint de grains entre deux carbures de chrome intergranulaires. Le profil de composition chimique obtenu montre une forte diminution de la teneur en Cr au joint de grains (jusqu'à $\sim 7 \pm 1$ % mass.). Cet appauvrissement en Cr du joint de grains est probablement provoqué par la précipitation de carbures de chrome à proximité de la zone d'analyse. De plus, l'appauvrissement en chrome est observé sur la soudure repérée D1054 (BS) et sur la soudure D1156 (TTD), dans une moindre mesure (sur la base des analyses réalisées la teneur en chrome locale descend jusqu'à $\sim 12 \pm 1$ % mass.). Il apparaît donc que l'appauvrissement ne soit pas systématiquement lié au traitement thermique de détensionnement mais que celui-ci pourrait plutôt ré-homogénéiser la teneur en chrome locale. La base des inspections STEM-EDS réalisées sur

la soudure D1072 est quant à elle trop réduite pour mettre en évidence un appauvrissement en chrome des joints de grains dû à la précipitation de carbures.

Comparaison de la précipitation intergranulaire dans les différentes soudures :

Les taux de couverture des joints de grains (noté ensuite GBC pour Grain Boundary Coverage) par les précipités ont été quantifiés dans les différents alliages étudiés au cours de la thèse par le biais d'analyses MEB couplées à de l'EBSD afin d'avoir l'information sur le nombre de carbures, la longueur des joints de grains et sur la nature des joints de grains inspectés (type de joint et désorientation). Ces travaux ont été mis en œuvre sur des lames minces MET de sorte à avoir accès aux dimensions et à l'analyse chimique des précipités intergranulaires à plus petite échelle si besoin.

Les tailles minimales des précipités intergranulaires observés au MET en mode STEM-HAADF (Scanning TEM – High Angle Annular Dark Field) sont d'environ 10 à 30 nm comme observé sur la Figure 62 (a). Le contraste obtenu en mode STEM-HAADF est un contraste chimique (contraste de numéro atomique Z).

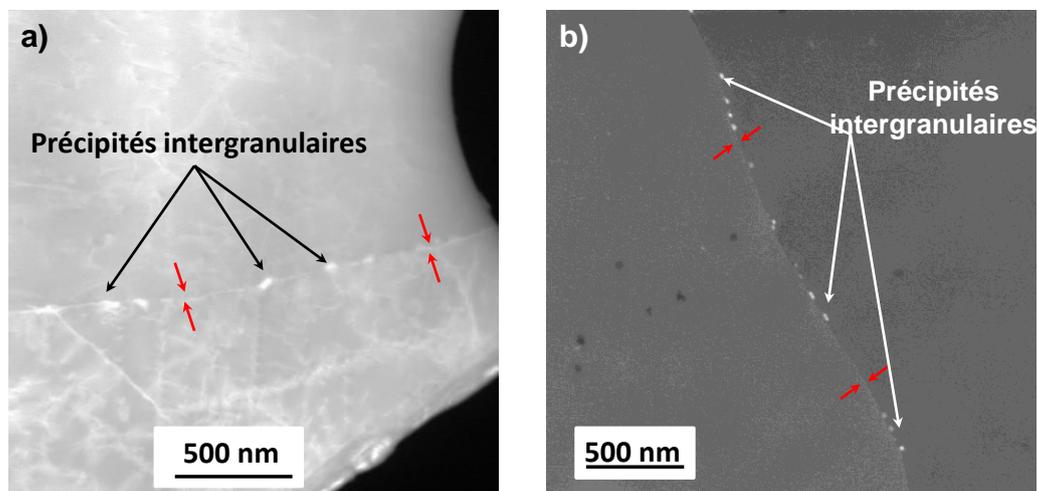


Figure 62 – Analyses de la précipitation intergranulaire dans la soudure en alliage 182 repérée D1054 (a) image STEM-HAADF et (b) image MEB (mode rétrodiffusé) – la position des joints de grains est mise en évidence par des flèches rouges

Les tailles minimales des précipités intergranulaires observés au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 62 (b)) sont de quelques dizaines de nanomètres et sont similaires à celles obtenues au MET. Le choix a donc été fait de prendre uniquement en compte les images MEB pour la quantification de la précipitation intergranulaire puisqu'on a ainsi accès à une surface d'analyse plus grande et donc plus représentative que la partie mince des lames MET. Toutefois le choix de cette technique présente l'inconvénient de ne pas nous renseigner sur la chimie des précipités observés. Les taux de couverture des joints de grains présentés par la suite prennent donc en compte tous les précipités intergranulaires (Cr_xC_y mais également NbC) et pas seulement les carbures de chrome.

La méthode utilisée pour quantifier le taux de couverture des joints de grains par les précipités est la suivante, une cartographie EBSD (taille : 700 μm x 700 μm et un pas d'échantillonnage de 2 μm) est réalisée autour de la zone mince de la lame MET afin d'identifier la nature et la désorientation des joints de grains comme présenté sur la Figure 63. La cartographie EBSD (Figure 63 (a)) de la zone d'analyse est inclinée de 70° par rapport à l'image MEB (Figure 63 (b)) ce qui explique les distorsions observées entre les deux images (trou et forme des grains).

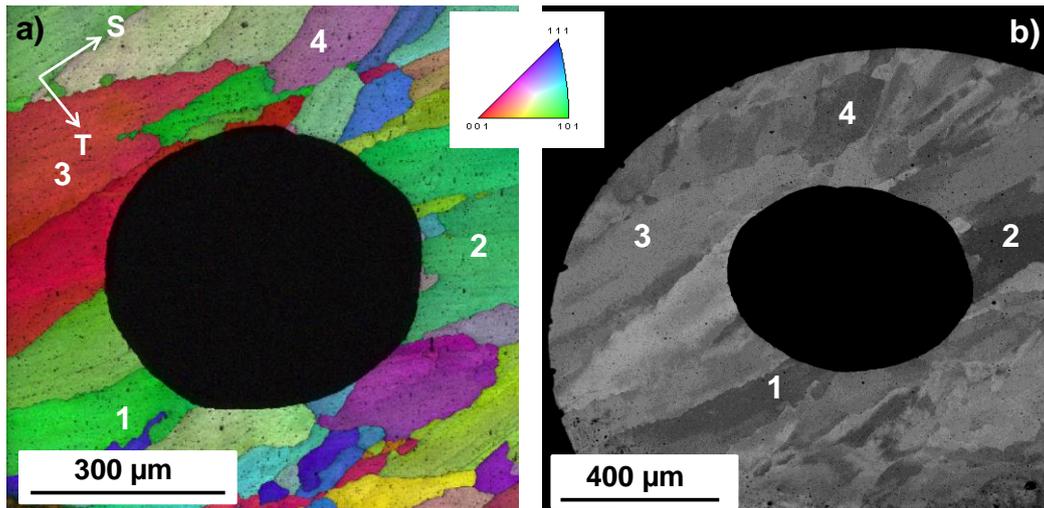


Figure 63 – Analyse sur une lame mince de la précipitation intergranulaire sur la soudure repérée D1156 (a) superposition de la figure de pôles inverse (axe : L) et de l'image en indice de qualité obtenue par EBSD (b) image MEB en électrons rétrodiffusés correspondante

Les différents grains sont identifiés sur une image MEB en électrons rétrodiffusés puis la précipitation intergranulaire est quantifiée sur des images des joints de grains acquises à plus fort grandissement (x 50 000). Plusieurs images comme celle présentée sur la Figure 64 sont prises de manière à couvrir une longueur totale de joint d'environ 5 μm.

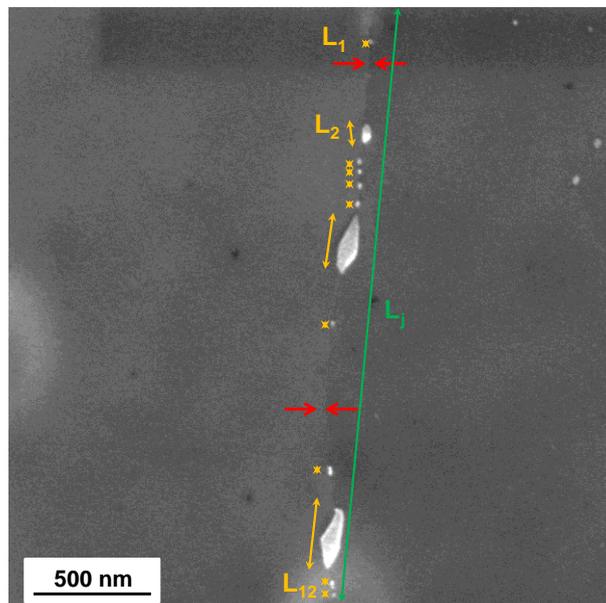


Figure 64 – Estimation de la distance moyenne entre précipités le long d'un joint de grains du moule de soudure repérée D1054

A partir des images MEB acquises le long d'un joint de grains (Figure 64), la longueur du joint de grains (L_j) inspectée est évaluée, le nombre de précipité (n_{pcp}) ainsi que leur taille moyenne dans la longueur du joint (nommée $\overline{l_{pcp}}$) sont également estimés à partir de ces analyses. A partir de ces mesures, il est possible de calculer la distance moyenne entre précipités (d_{pcp}) comme il suit :

$$d_{pcp} = \frac{L_j - (n_{pcp} * \overline{l_{pcp}})}{(n_{pcp} + 1)} \quad \text{Équation 10}$$

Dans l'exemple donné en Figure 64, $\overline{l_{pcp}}$ est calculé comme indiqué dans l'Équation 11.

$$\overline{l_{pcp}} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{12}}{n_{pcp}} \quad \text{Équation 11}$$

Le même type d'analyse a été réalisé sur 9 lames minces prélevées dans la soudure D1054, 7 lames minces de la soudure D1156 et 4 lames minces de la soudure D1072. Pour chaque joint de grains inspecté, une longueur comprise entre 3 μm et 62 μm a été couverte au MEB afin de collecter les informations sur une longueur de joints suffisante.

Sur la Figure 65 sont présentées des images MEB prises le long de joints de grains des soudures D1054, D1156 et D1072 pour une désorientation similaire.

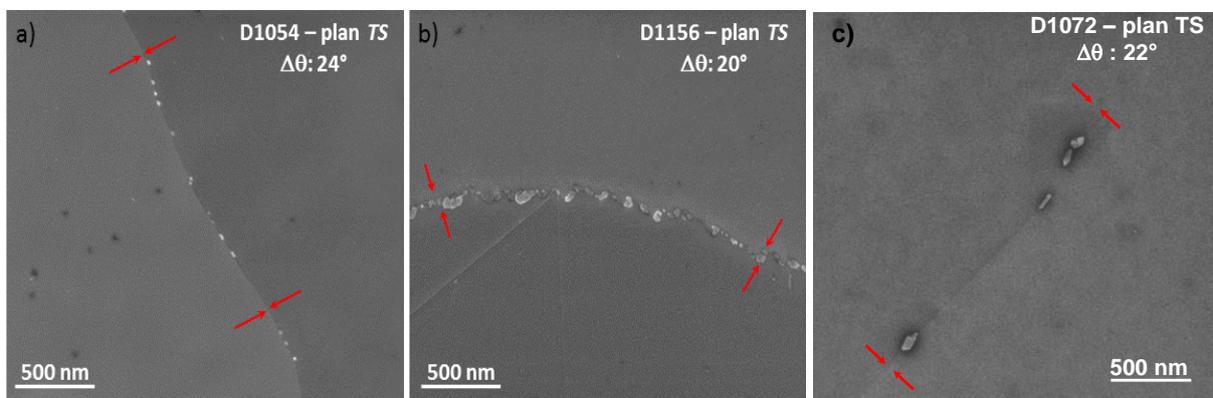


Figure 65 – Images MEB des précipités intergranulaires dans les alliages 182 (a) D1054 et (b) D1156 – la position des joints de grains est mise en évidence par des flèches rouges

Les images MEB présentées sur la Figure 65 sont représentatives des tendances qui se dégagent. En effet, pour une désorientation similaire, la précipitation intergranulaire semble plus importante dans la soudure D1156 par rapport aux deux autres soudures. À la lumière des images MEB présentées, la soudure en alliage 82 (D1072) est celle qui semble présenter le plus faible taux de couverture.

52 joints de grains de la soudure D1156 (longueur totale de joints inspectés : 1050 μm), 44 joints de grains de la soudure D1054 (longueur totale de joints inspectés : 1500 μm) et 30 joints de grains de la soudure D1072 (longueur totale de joints inspectés : 550 μm) ont été analysés.

Les valeurs moyennes des distances entre précipités et les écarts-types ont été calculés pour des joints de grains de différentes natures (CSL ou joints généraux) ou pour différentes plages de désorientations dans le cas des joints généraux. Sur la Figure 66 sont comparées les distributions de d_{pcp} calculées sur les différentes soudures étudiées.

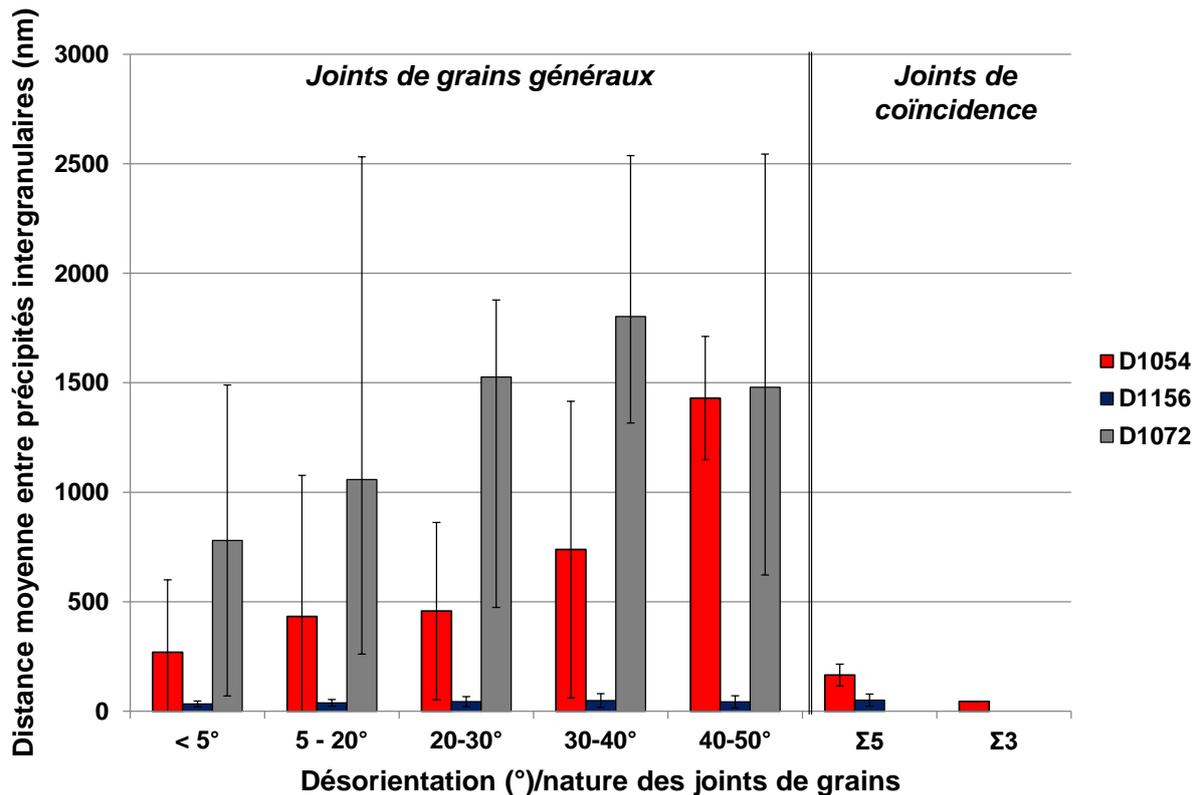


Figure 66 – Distance moyenne entre précipités intergranulaires (d_{pcp} en nm) en fonction de la nature ou de la désorientation (en °) des joints de grains

Les différences de précipitation intergranulaire des matériaux sont illustrées sur la Figure 66. Les observations suivantes sont faites :

- dans les soudures repérées D1054 et D1072, le taux de couverture des joints de grains généraux est plus faible que dans la soudure D1156 (la distance moyenne entre précipités intergranulaires d_{pcp} est plus importante). Le taux de couverture des joints de grains généraux est légèrement plus faible dans la soudure D1072 que dans la soudure D1054.
- La précipitation aux joints de grains généraux de la soudure D1156 est constante quelle que soit la plage de désorientation ou la nature (joints généraux ou CSL) du joint de grains avec une valeur moyenne de d_{pcp} comprise entre 33 et 43 nm. Il ne semble pas y avoir d'effet du joint dans ce cas.
- Inversement, la répartition des précipités aux joints de grains généraux dans les matériaux D1054 et D1072 semble très hétérogène avec des distances moyennes entre précipités comprises entre 269 et 1430 nm pour la soudure D1054 et entre 780 nm et 1800 nm pour la soudure D1072. Sur la base des observations effectuées, la valeur de d_{pcp} augmente avec la désorientation, et ce d'autant plus que les classes ne sont pas équivalentes.
- Dans la soudure D1054, la précipitation aux joints de coïncidence semble plus importante qu'aux joints généraux. Cependant, la base d'observation présente un nombre trop limité de joints CSL et ne nous permet pas réellement de conclure sur l'effet du type de joints sur la précipitation.

L'effet du traitement thermique uniquement réalisé sur la soudure D1156 pourrait expliquer la précipitation plus homogène dans ce matériau comparé aux soudures repérées D1054 et D1072 qui

sont brutes de soudage. La corrélation entre la distance moyenne entre précipités et la proportion des différents types de joints de grains est proposée dans le Tableau 18.

Tableau 18 – Corrélation entre les distances moyennes entre précipités et la proportion des différents types de joints de grains pour les soudures étudiées

Soudure	Gamme de désorientation	<5°	5-20°	20-30°	30-40°	40-50°	Σ3	Σ5
D1054	Proportion de joints de grains	<0,15	0,25	0,2	0,1	0,15	<0,05	<0,05
	$\overline{d_{pcp}}$ (nm)	270	430	460	740	1420	160	50
D1156	Proportion de joints de grains	0,15	0,25	0,15	0,1	0,15	<0,05	<0,05
	$\overline{d_{pcp}}$ (nm)	30	40	50	50	40	-	50
D1072	Proportion de joints de grains	0,4	0,35	0,15	<0,05	<0,05	0	<0,05
	$\overline{d_{pcp}}$ (nm)	780	1060	1520	1800	1480	-	-

La soudure repérée D1156 (TTD) présente une précipitation comparable quelle que soit la désorientation angulaire des joints de grains. En revanche, les soudures D1054 et D1072 (BS) présentent une précipitation plus importante le long des joints de grains faiblement désorientés ou des joints de coïncidence par rapport aux joints de grains fortement désorientés. La proportion de joints de coïncidence est faible dans les matériaux étudiés. La comparaison des soudures D1072 et D1054 met en évidence une fraction de joints faiblement désorientés ($\leq 20^\circ$) qui est plus importante dans la soudure D1072 par rapport à la soudure D1054.

Un taux de couverture moyen des joints de grains par les précipités a été déterminé à partir des analyses ci-dessus. Pour chaque soudure, une valeur de *GBC* a été estimée comme indiqué dans l'Équation 12.

$$GBC = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\overline{n_{pcp_i}} * \overline{l_{pcp_i}}}{\overline{L_{GB_i}}} \right)}{n} \quad \text{Équation 12}$$

Dans l'Équation 12, pour un joint *i*, $\overline{n_{pcp_i}}$ représente le nombre moyen de précipité le long des joints de grains, $\overline{l_{pcp_i}}$ est la taille moyenne des précipités intergranulaires et $\overline{L_{GB_i}}$ est la longueur moyenne des joints de grains inspectés. Les valeurs de *GBC* sont respectivement de 0,2 pour la soudure D1054, de 0,5 pour le D1156 et de 0,1 pour le D1072.

IV) Synthèse

Une synthèse des différentes caractéristiques (procédé de soudage, chimie globale) et caractérisations locales (précipitation, fractions linéiques des différents types de joints) est proposée dans le Tableau 19.

Tableau 19 – Synthèse des caractéristiques des soudures étudiées au cours de la thèse - = : densités comparables, + : plus fortes densités, - : plus faibles densités

Paramètre		D1054 (A182)	D1156 (A182)	D1072 (A82)
Technique de soudage		Manuel avec électrodes enrobées	Manuel avec électrodes enrobées	TIG (automatique)
Traitement thermique		Non	Oui - 10 heures à 610°C puis refroidissement à l'air	Non
Composition globale (% mass.)	Cr	15,0	14,4	20,8
	C	0,026	0,045	≤ 0,005
	Si	0,35	0,4	0,1
Enrichissements / appauvrissements aux dendrites ou espaces inter-dendritiques		Comparables dans les trois matériaux étudiés		
Précipitation inter et intragranulaire (microsonde)	Mn	=	=	=
	Si	+	+	-
	Nb	-	+	+
	O	+	+	-
Taux de couverture des joints de grains (MEB/EBSD)		0,2	0,5	0,1
Nature des joints de grains (EBSD)	CSL (%)	8	9	1
	LAGB (%)	35	38	75
	HAGB (%)	57	53	24

Parmi les trois moules de soudure qui ont été étudiés au cours de la thèse, les deux soudures en alliage 182 (repérées D1054 et D1156) ont été soudées manuellement à l'électrode enrobée alors que le moule de soudure en alliage 82 (repéré D1072) a été soudé automatiquement à l'électrode réfractaire (TIG). L'énergie de soudage (E_a) qui est conditionnée par l'intensité, la tension et la vitesse de soudage est plus importante pour la soudure D1054 que pour la D1156 ce qui ne semble pas avoir d'effet sur la nature des joints de grains dans la gamme des variations pratiquées entre les deux soudures. En effet, les caractérisations de la nature et de la désorientation des joints sur les soudures D1054, brute de soudage (BS) et D1156 (ayant subi un traitement thermique de détensionnement) ont montrés des proportions en joints de grains faiblement désorientés (LAGB), fortement désorientés (HAGB) ou en joints de coïncidence (CSL) équivalentes d'un matériau à l'autre (voir Tableau 19).

En revanche, dans la soudure D1072, les inspections ont mis en évidence une nette augmentation de la proportion de LAGB et une plus faible proportion de HAGB, joints qui sont les plus sensibles à la CSC [16]. Bien que les paramètres de soudage soient inconnus, il est possible que la vitesse de soudage ou l'énergie de soudage soit à l'origine de cette différence microstructurale.

En dépit, des différentes techniques et/ou conditions de soudage utilisées pour les alliages 182 et 82 inspectés, les microstructures observées sont similaires dans les trois soudures avec des grains colonnaires faisant entre quelques dizaines jusqu'à une centaine de micromètres suivant les directions T et L et entre plusieurs centaines de microns jusqu'à quelques millimètres suivant S. Cette morphologie est issue du gradient thermique qui est développé au cours du soudage. De plus, les analyses par (EBSD) ont mis en évidence une orientation préférentielle <100> suivant l'axe S de la soudure.

Les compositions chimiques globales des trois soudures diffèrent par leurs teneurs en chrome respectives avec une teneur de 21 % massique pour le matériau repéré D1072 et de 15 % en masse pour les soudures D1054 et D1156. Les teneurs en carbone des soudures D1072, D1054 et D1156 sont respectivement de 0,005 %, 0,026 % et 0,045 % (% mass.).

Des analyses à la microsonde de Castaing ont mis en évidence des hétérogénéités chimiques locales avec des différences de composition entre le cœur des dendrites et les espaces inter-dendritiques. Celles-ci résultent de la solidification au cours de laquelle les éléments d'addition et les impuretés sont repoussées vers les régions inter-dendritiques donnant lieu à un enrichissement en éléments mineurs (Mn, Si, Nb et Ti) de ces zones par rapport aux dendrites. Ces observations sont en bon accord avec les résultats de la littérature [49, 100] et montrent des ségrégations dans les espaces inter-dendritiques comparables entre les différentes soudures analysées.

La caractérisation des densités surfaciques de précipités a mis en évidence une plus forte proportion de précipités enrichis en Nb et une plus faible densité d'inclusions riches en O dans les soudures repérées D1156 et D1072 par rapport à la soudure D1054. A noter que ces tendances sont issues de quantifications faites sur des surfaces relativement faibles (~ 0,01 mm²) par rapport aux dimensions des moules de soudure (~ 1750 mm²) ce qui peut avoir un impact sur l'évaluation des densités surfaciques de précipités si les précipités ne sont pas distribués de manière homogène dans les différentes régions de la soudure (racine de la soudure, cœur, sommet ou encore zones de dilution entre deux passes). De plus, ces analyses ne prennent pas en compte les enrichissements conjoints en différents éléments qui ont été mis en évidence sur la soudure D1156 avec l'observation de précipités de type core-shell enrichis en Si, Ti, Nb et O également observés par Sennour [54] dans les alliages 82.

La fissuration par CSC prenant place aux joints de grains, la précipitation intergranulaire a surtout été étudiée. Des inspections au MET sur les 3 soudures étudiées au cours de la thèse ont permis de mettre en évidence la présence de carbures de niobium et de chrome aux joints de grains ce qui est en accord avec la littérature sur les alliages 182 [36] et sur les alliages 82 traités thermiquement [54]. Comme présenté dans le chapitre de synthèse bibliographique, la précipitation intergranulaire de carbures de chrome joue un rôle prépondérant sur l'augmentation de la résistance à la CSC des alliages base nickel en milieu primaire REP.

La quantification des taux de couverture des différentes soudures a souligné un probable effet du TTD sur l'homogénéisation de la précipitation intergranulaire. La comparaison des taux de couverture par les précipités intergranulaires dans les soudures D1054, D1072 et D1156 met en évidence d'une part, une précipitation plus homogène entre les joints de grains de différentes nature et désorientation sur le matériau TTD par rapport aux soudures BS. D'autre part, sur la soudure TTD, la précipitation intergranulaire est systématiquement plus élevée que sur les soudures BS.

En termes de taux de couverture moyen (tous joints confondus) caractérisés, on observe : $GBC_{D1156} > GBC_{D1054} > GBC_{D1072}$.

D'après les analyses sur les soudures D1054 et D1072 (BS), il semble que la propension à la précipitation intergranulaire soit à relier à la teneur en C comme l'a montré Sennour [54] dans les

alliages 82. En effet, le plus faible GBC correspond bien à la soudure qui présente une teneur en C plus faible. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Vaillant [36] (Figure 46) sur des alliages 182 présentant différentes teneurs en C et dans les états TTD et BS.

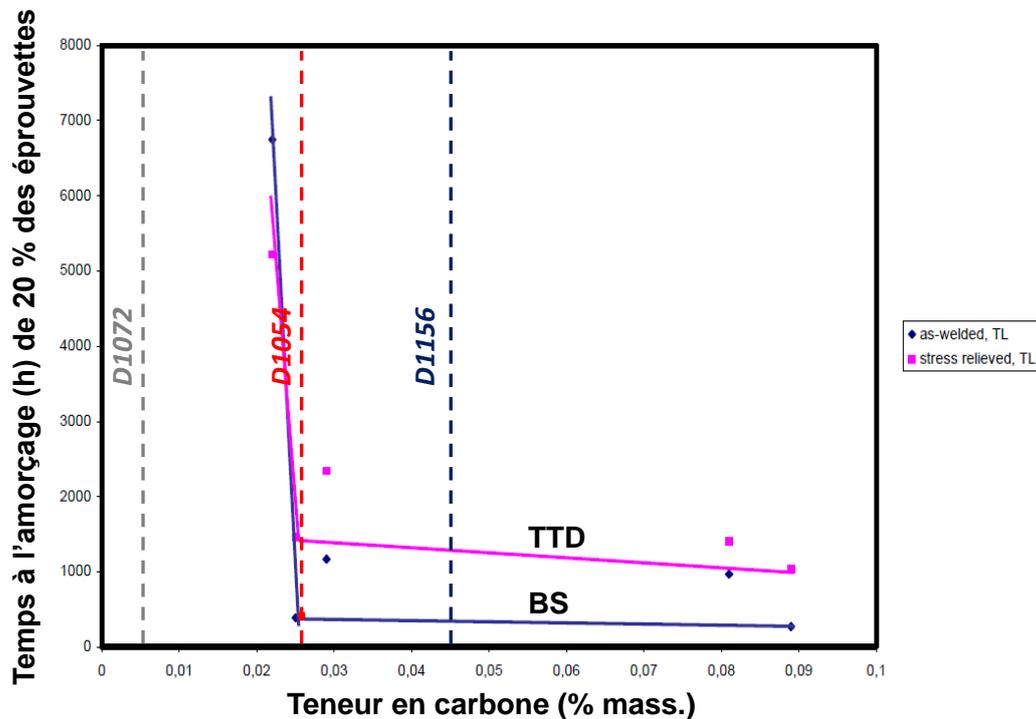


Figure 67 – Evolution du temps à l’amorçage en fonction de la teneur en carbone, impact d’un traitement thermique de détensionnement dans différents alliages 182 d’après [36]

D’après la Figure 67, il semble qu’un TTD ne soit bénéfique vis-à-vis de l’amorçage de la CSC que pour des teneurs en C supérieures à 0,025 % en masse.

Nous rappelons également que la présence de zones appauvries en chrome a été observée au niveau des joints de grains, à proximité des carbures de chrome intergranulaire. D’après les résultats présentés dans la synthèse bibliographique, la présence de portions de joints de grains appauvries en chrome suite à une précipitation de carbures de chrome intergranulaires n’est pas néfaste pour la résistance à la CSC en milieu primaire REP, ce qui semble être corroboré par les résultats de laboratoire sur des U-bends en alliages 182, qui montrent une plus grande résistance de la soudure repérée D1156 par rapport à la soudure D1054 [101].

En revanche, aucun essai d’amorçage n’a été réalisé sur la soudure D1072. Toutefois, le retour d’expérience international du parc et des essais de laboratoire montrent une plus grande résistance à la CSC des alliages 82 [8, 36, 37]. Cependant, en raison d’un GBC moyen encore plus faible que celui de la soudure D1054, la meilleure résistance à la CSC ne semble pas être due à la précipitation de carbures de chrome intergranulaires. En revanche, la teneur en chrome de la soudure D1072 est plus élevée que celle des soudures en alliages 182 étudiées ce qui constitue très probablement le facteur de premier ordre à l’origine de la meilleure résistance des alliages 82.

Chapitre III : Rupture des joints de grains oxydés en milieu primaire d'une soudure en alliage base nickel 182

Nous avons vu dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#) que le mécanisme de fissuration par Corrosion Sous Contrainte (CSC) des soudures en alliages base nickel est exclusivement intergranulaire. Le scénario retenu consiste en l'oxydation intergranulaire qui entraîne une fragilisation des joints de grains qui, lorsqu'ils sont suffisamment sollicités mécaniquement peuvent fissurer.

Dans ce chapitre, un essai de traction monotone réalisé à 360°C dans un MEB sur une éprouvette de traction (soudure D1054) préalablement oxydée en milieu primaire va être présenté. A partir des résultats des analyses faites en surface ou sur coupe transverse de l'éprouvette, la relation entre oxydation intergranulaire, déformation locale et fissuration des joints de grains va être étudiée. L'objectif final est de dégager un critère, en profondeur d'oxydation et en contrainte pouvant conduire à la fissuration des joints de grains. Les paramètres microstructuraux tels que la nature des joints de grains peuvent de plus avoir un effet sur l'oxydation intergranulaire [106]. Les inspections sur coupe ont également permis de quantifier l'étendue des pénétrations d'oxyde le long des joints fortement et faiblement désorientés qui sont majoritaires dans les alliages base nickel 182 comme l'ont montré les caractérisations présentées dans le chapitre [matériau](#).

I) Rupture des joints de grains oxydés en milieu primaire

1) Présentation de l'essai

L'essai a été effectué sur une éprouvette de traction prélevée dans le moule de soudure D1054 (alliage 182 brut de soudage). Le schéma et les dimensions de l'éprouvette sont donnés sur la Figure 68.

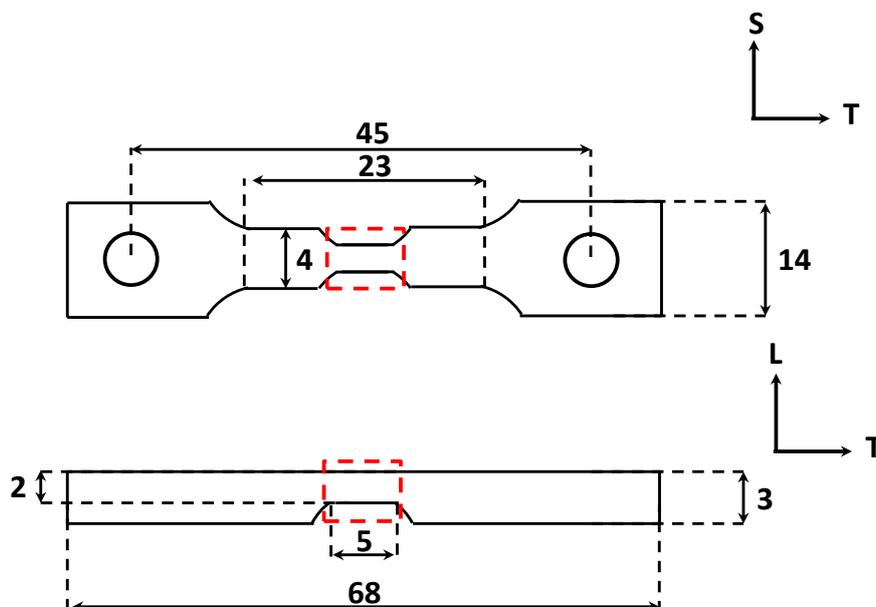


Figure 68 – Schéma de l'éprouvette de traction utilisée pour l'expérience de rupture des joints de grains oxydés en milieu primaire – les dimensions sont indiquées en mm

La zone utile de l'éprouvette est réduite de 1 mm dans l'épaisseur et de 0,5 mm dans la largeur, cette partie est encadrée par des pointillés rouges sur la Figure 68. La réduction de la section permet de localiser la déformation dans la partie centrale de l'éprouvette.

Comme le montre le schéma de la Figure 68, le prélèvement de l'éprouvette a été réalisé dans le plan TS, de manière à maximiser le nombre de joints de grains orthogonaux à l'axe de sollicitation principal choisi suivant T (ouverture en mode I). En effet, les résultats de Alexandreanu sur l'alliage 600 [28] présentés dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#) avaient montré que cette sollicitation est la plus pénalisante pour l'amorçage de la CSC.

La mise en place de cet essai a nécessité la réalisation des étapes suivantes.

a) Polissage

Afin de retirer la couche de surface affectée par l'usinage par électroérosion, la gamme de polissage mécanique détaillée dans le Tableau 20 a été suivie.

Tableau 20 – Détails de la gamme de polissage de l'éprouvette de traction

Grade papier/drap de polissage	Force (N)	Durée (min)	Lubrifiant	Vitesse de rotation (tours/min)
Papier SiC 600 (Piano)	30	3	eau	300
Drap de polissage 9 µm (Allegro)	15	5	Pâte diamantée 9 µm	150
Drap de polissage 3 µm (Largo)	25	10	Pâte diamantée 3 µm	
Drap de polissage 3 µm (MD Dac)	20	8	Pâte diamantée 3 µm	
Drap de polissage 1 µm (MD Nap)	30	2	Pâte diamantée 1 µm	
Drap de polissage (MD Chem)	20	30 à 40	Silice colloïdale	

L'étape de polissage à la silice colloïdale permet d'assurer un bon état de surface, de révéler les joints de grains et de minimiser l'écaillage superficiel induit par le polissage mécanique.

b) Dépôt de microgrilles d'or par lithographie électronique

Afin de déterminer les champs de déformation en surface de l'éprouvette au cours de l'essai de traction, des microgrilles d'or ont été déposées au Laboratoire de Mécanique des Solides de l'école Polytechnique en suivant le protocole expérimental utilisé par Hériprié [107] et qui est détaillé en [Annexe III](#). Lors de ce procédé, un masque est tout d'abord créé par irradiation d'une résine sensible aux électrons (PMMA). Celui-ci peut prendre la forme d'une grille (motif régulier) ou d'un mouchetis (motif aléatoire). Un métal (or ou tungstène) est ensuite pulvérisé et évaporé sur la surface de l'échantillon avant dissolution de la résine restante.

Le choix du matériau constituant la microgrille joue un rôle d'une part sur la qualité du contraste chimique entre les barreaux de la grille et le matériau sous-jacent sur les images MEB en mode

rétrodiffusé, d'autre part sur sa tenue mécanique au cours de l'essai qui dépend de la sollicitation (facilité à se déformer) mais aussi de l'environnement (température ou milieu corrosif). Dans notre application, la microgrille doit supporter l'exposition au milieu REP à une température de 360°C. Le choix de l'or a déjà fait ses preuves dans le cadre de la thèse de Le Millier [108] bien que celle-ci ait mis en évidence une possible globulisation de la microgrille au cours de l'essai [77].

Neuf microgrilles de dimensions 500 µm x 500 µm ont été déposées dans la partie centrale de l'éprouvette de manière à couvrir une surface d'environ 2,25 mm² comme illustré sur la Figure 69. Le pas de la grille est de 4 µm et les barreaux ont une épaisseur d'environ 300 nm.

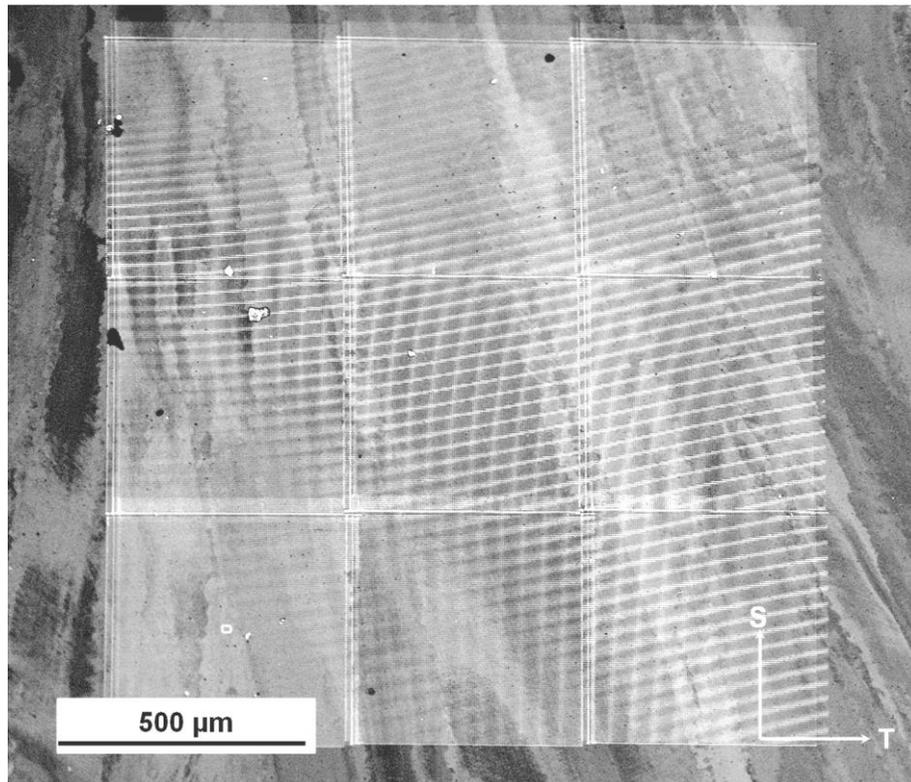


Figure 69 – Image MEB en mode rétrodiffusé de la microgrille déposée par lithographie électronique

c) Acquisition de cartographies par Electron Back Scattered Diffraction dans la zone d'analyse

Plusieurs cartographies EBSD ont été acquises (surface analysée : 600 µm x 600 µm et pas d'acquisition : 1 µm) de façon à couvrir l'ensemble de la zone recouverte de microgrilles d'or. Bien que les cartographies aient été acquises après le dépôt de la grille, aucun problème d'interaction avec les barreaux d'or n'est à noter pour les informations analysées (orientation cristallographique et facteurs de Schmid m_i).

L'EBSO renseigne sur l'orientation cristallographique des différents grains de la zone d'analyse ainsi que sur la nature et la désorientation des joints de grains. Il est également possible à l'aide du logiciel de traitement des données EBSD (TSL OIMTM), de calculer le facteur de Schmid m_i [109] (avec $0 < m_i \leq 0,5$) des différents grains en indiquant les systèmes de glissement activés (dans le cas d'une structure cubique à faces centrées, $\{111\}\langle 110 \rangle$) et l'axe suivant lequel est effectuée la sollicitation au cours de l'essai. La figure de pôles inverse de l'intégralité de la zone d'analyse est représentée sur la Figure 70.

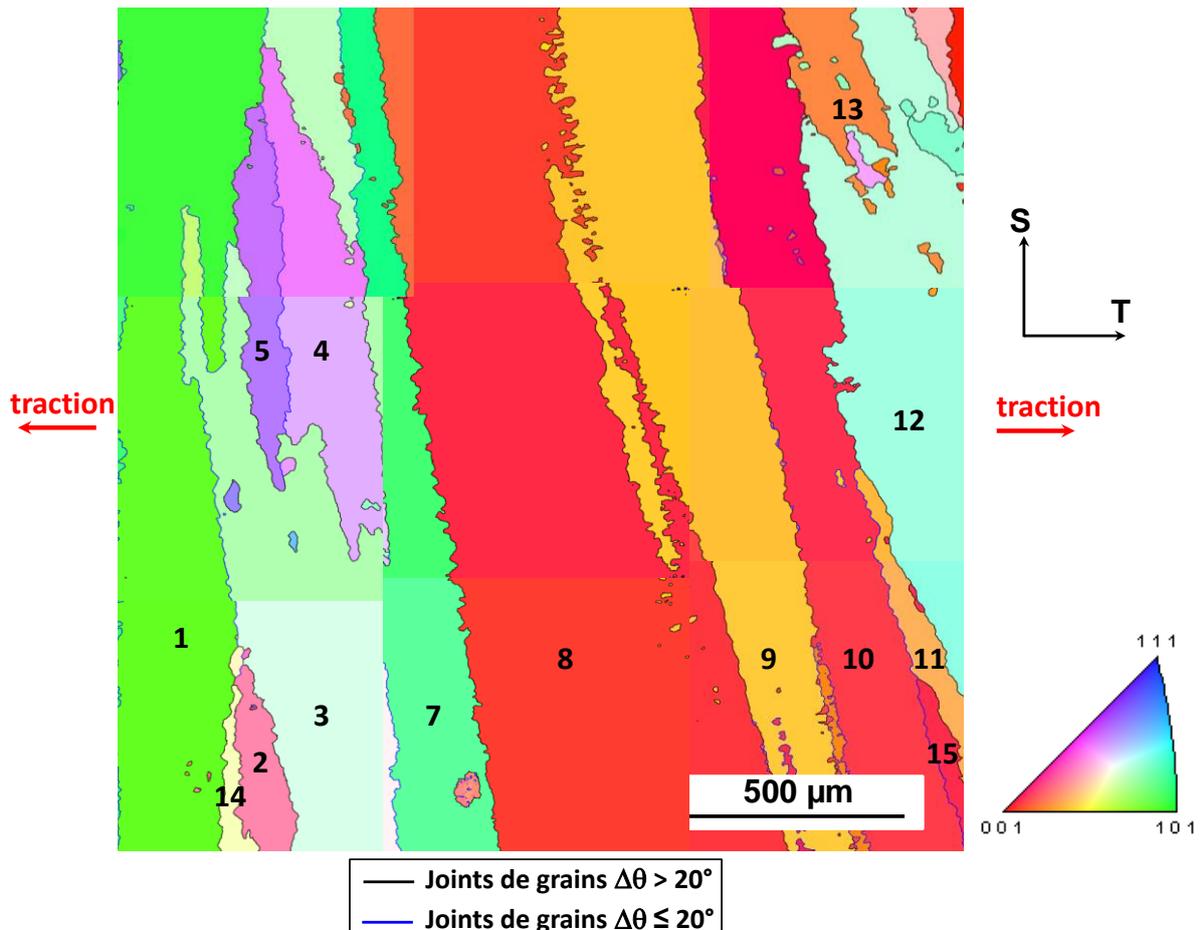


Figure 70 – Figure de pôles inverse (axe : L) de la zone suivie par corrélation d’images (taille du pas : 1 μm) – les joints de grains faiblement désorientés sont mis en évidence par un trait bleu et les numéros indiquent les grains étudiés par corrélation d’images

Des mesures de champs de déformation ont été réalisées à la surface des 15 grains numérotés sur la Figure 70. Les grains étudiés sont ceux pour lesquels les dimensions sont supérieures strictement à 30 μm suivant l’axe T et à 200 μm suivant l’axe S. La zone d’analyse contient 21 joints de grains pour une longueur totale de joints de 13,7 mm. En utilisant le critère de désorientation de 20°, on distingue 14 joints de grains fortement désorientés ($\Delta\theta > 20^\circ$) et 7 joints de grains faiblement désorientés ($\Delta\theta \leq 20^\circ$). Ces derniers sont mis en évidence sur la Figure 70 par des traits bleus. Aucun joint de coïncidence n’a été identifié dans la zone inspectée.

La plupart des joints sont donc des joints de grains fortement désorientés dont la trace est quasi perpendiculaire à l’axe de chargement (suivant T). D’après les résultats de la littérature, il s’agit de conditions favorables pour l’amorçage de fissures de CSC.

d) Oxydation en milieu primaire REP simulé

L’oxydation a été réalisée en milieu primaire REP (1000 ppm de bore, 2 ppm de lithium) hydrogéné (hydrogène dissous : 30 cc d’H₂/kg d’H₂O) pendant 1000 heures à une température de 360°C. Cette température est suffisamment élevée pour favoriser une pénétration de l’oxyde le long des joints de grains.

L’oxydation de l’éprouvette de traction a été réalisée dans un autoclave en acier inoxydable 316L (capacité de 4,2 L) alimenté en milieu primaire par une boucle à recirculation (débit : 70 L/h) ce qui permet de contrôler la chimie du milieu primaire au cours de l’essai (teneurs en hydrogène et oxygène

dissous, conductivité). La boucle comporte une bache d'alimentation de 200 L dans laquelle le milieu primaire est désaéré par barbotage d'azote puis mis sous ciel d'hydrogène. La bache est équipée d'une pompe afin d'assurer un brassage continu du milieu. Le milieu est mis en circulation par une pompe électrique haute pression. Il est chauffé à l'aide d'un réchauffeur/économiseur et alimente l'autoclave où il est maintenu à température par des colliers chauffants. Le milieu passe ensuite dans des résines échangeuses d'ions pour purifier le milieu puis dans un réfrigérant. Sa pression est abaissée à travers un déverseur dans le circuit froid basse pression dans lequel sont réalisés les mesures et prélèvements. Le liquide retourne ensuite dans la bache avant de recommencer un cycle de circulation.

Le milieu primaire est préparé avant essai. Après contrôle et validation de la chimie, il est injecté dans la bache de réserve. L'autoclave est rincé à l'eau déminéralisée et nettoyé à l'acétone avant chaque essai. Les éprouvettes sont montées sur un panier et des bagues en Zircaloy oxydé permettent d'éviter les couplages galvaniques.

Une fois les éprouvettes mises en place dans l'autoclave, un balayage d'azote de l'autoclave est effectué pendant 15 minutes. Celui-ci est ensuite rempli en milieu primaire et est mis en communication avec le circuit principal tout en contrôlant la pression dans ce dernier. Une fois la pression en équilibre avec le circuit principal, le chauffage de l'autoclave est mis en service (vitesse de chauffe : 60°C/h). Dès que la température de l'autoclave arrive à la température du circuit principal, le milieu est mis en circulation dans la boucle. Lors de l'arrêt d'un essai, le chauffage de l'autoclave est coupé puis celui-ci est isolé du circuit principal. On laisse refroidir l'autoclave jusqu'à ce que celui-ci atteigne 35°C avant de le vidanger.

Sur la Figure 71 est présentée une image MEB prise en surface de l'éprouvette en alliage 182 avant (a) et après (b) oxydation en milieu primaire.

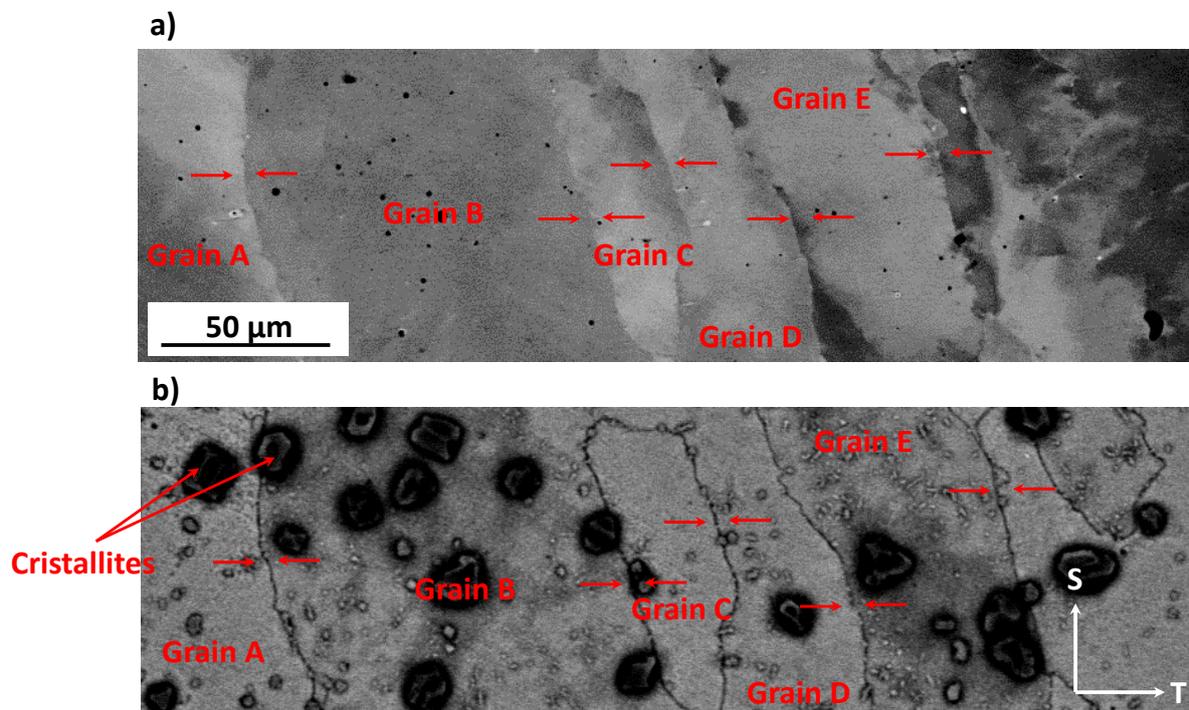


Figure 71 – Micrographie MEB (mode rétrodiffusé) de la surface de l'éprouvette (a) avant et (b) après une oxydation de 1000 h en milieu primaire REP hydrogéné (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) à 360°C – les joints de grains sont mis en évidence par des flèches rouges

La présence de nombreuses cristallites formées à la surface de l'échantillon est mise en évidence sur la micrographie MEB de la Figure 71 (b). On note également un contraste plus sombre au niveau des joints de grains qui pourrait traduire la présence d'un oxyde intergranulaire. Un effet de gravage des joints de grains du fait du polissage à la silice colloïdale semble assez peu probable étant donné que ce contraste n'est pas observé sur les micrographies MEB acquises avant oxydation (a).

e) Essai de traction in-situ dans le MEB à 360°C sur une éprouvette oxydée

Après oxydation de l'éprouvette en milieu primaire, celle-ci a été sollicitée en tension suivant l'axe T de la soudure dans un MEB afin de provoquer la fissuration des joints de grains oxydés. La platine de traction in-situ DEBEN Microtest (cellule de force : 5 kN) qui est présentée sur la Figure 72 permet de réaliser l'essai en température (jusqu'à 400°C). La température est contrôlée par l'intermédiaire de deux thermocouples fixés par des points de soudure sur l'éprouvette de part et d'autre de la zone dont la section réduite.

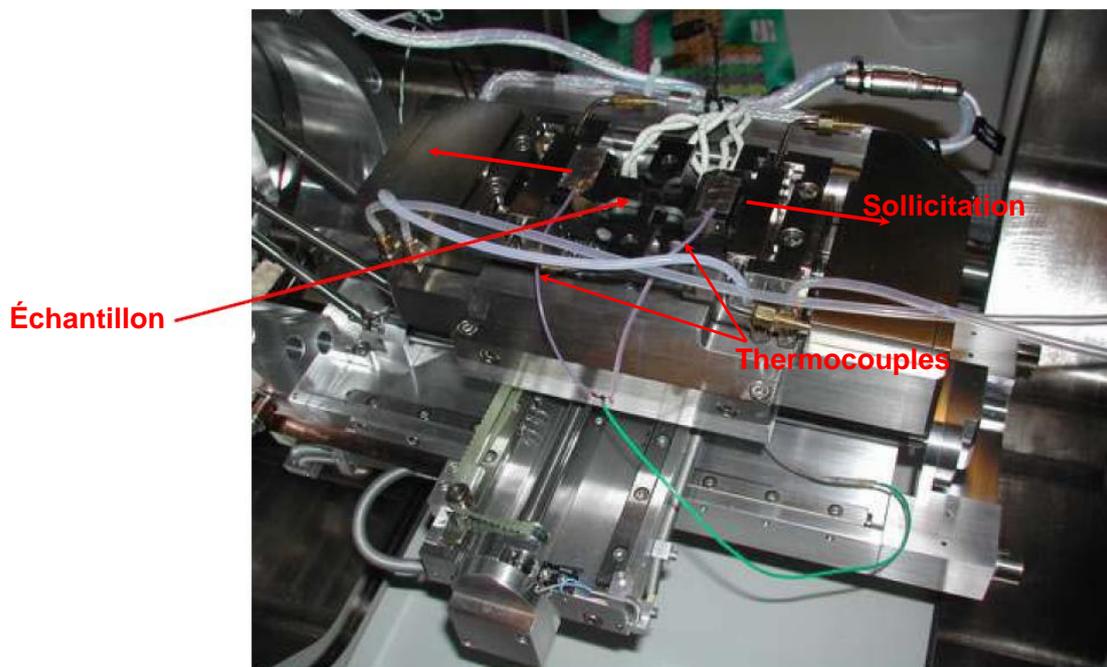


Figure 72 – Platine de traction in-situ (DEBEN Microtest 5 kN) chauffante utilisée pour l'essai d'ouverture des joints de grains

Après avoir placé l'éprouvette sur la platine de traction in-situ, celle-ci d'abord est montée à une température de 360°C qui sera maintenue pendant toute la durée de l'essai. Plusieurs images MEB (dimensions des images : 700 μm x 700 μm) sont acquises sur l'ensemble de la zone recouverte par la microgrille. Ce premier jeu d'images est pris à 360°C sur l'éprouvette non déformée, 20 à 30 minutes après avoir atteint la température d'essai de manière à s'affranchir des effets de dilatation thermique de l'éprouvette. A noter qu'un écart de 10°C à 15°C a été constaté entre un thermocouple et l'autre au cours de l'essai.

L'éprouvette est ensuite mise sous charge à une vitesse de 1.10^{-3} mm/s. Les courbes tracées sur la Figure 73 représentent la force enregistrée par la cellule de force (donnée avec une précision de 10^{-2} N) et le déplacement du mors de la platine (précision de 10^{-3} mm) au cours de l'essai de traction (durée de l'essai : ~ 2 h).

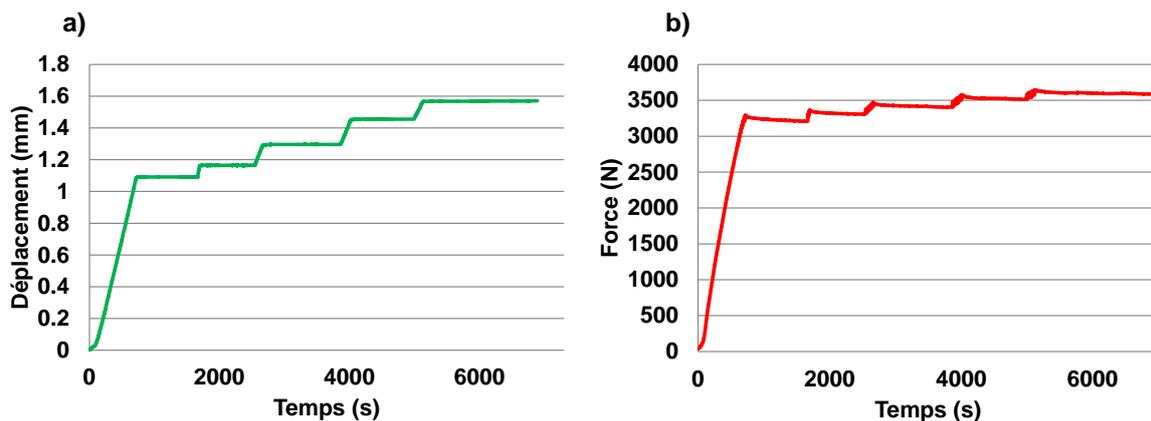


Figure 73 – Courbes de (a) déplacement et de (b) force en fonction du temps enregistrées au cours de l'essai de traction in-situ à 360°C

Comme le montre la Figure 73, l'essai de traction a été interrompu à 5 reprises (pour des déplacements successifs de : 1,09 mm ; 1,16 mm ; 1,30 mm ; 1,46 mm et 1,57 mm) pendant 15 à 30 minutes pendant lesquelles le déplacement a été figé à 360°C. Lors de chaque palier, des images MEB de la zone recouverte par la microgrille ont été acquises afin de suivre la fissuration au cours du temps et de faciliter la corrélation d'images.

La courbe de la Figure 73 (b) représentant l'évolution de la force au cours du temps met en évidence une relaxation lors des phases de maintien du déplacement à 360°C. La valeur de la force chute alors de 50 à 70 N. Cependant, cela ne semble pas avoir d'influence sur la fissuration.

La série d'images finale (déplacement de la platine : 1,57 mm) a été prise à 360°C avec maintien du chargement. Lors de l'arrêt de l'essai, l'éprouvette est tout d'abord déchargée puis la température est abaissée.

Le niveau de contrainte dans la zone centrale de l'éprouvette a été calculé à partir de la force enregistrée par la cellule de force sachant que la section initiale de la zone centrale est de 7 mm². L'évolution de la contrainte en fonction du temps est rapportée sur la Figure 74.

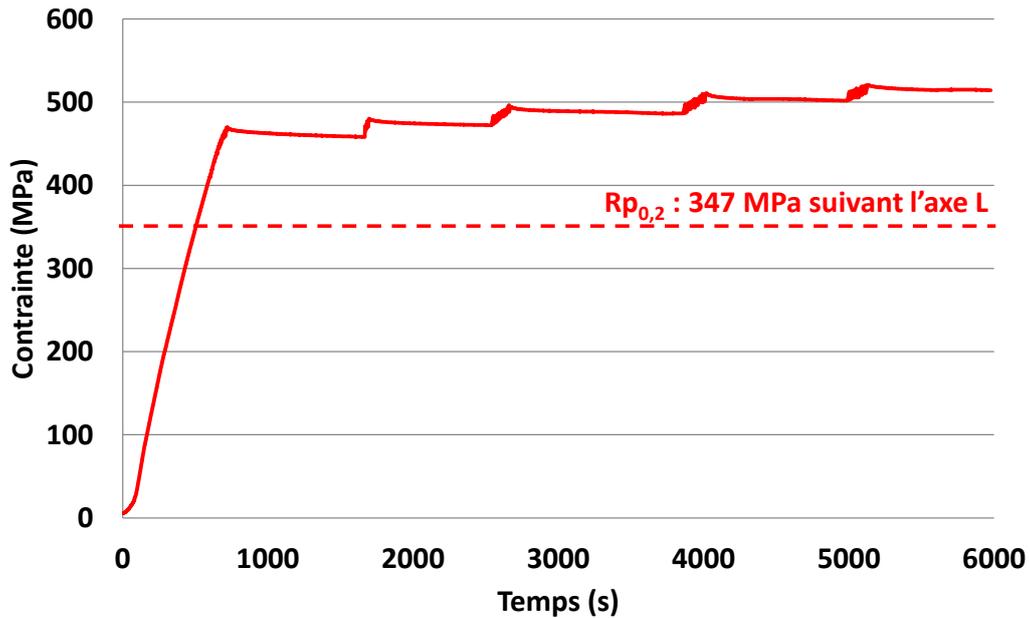


Figure 74 – Evolution de la contrainte en fonction du temps au cours de l’essai de traction à 360°C

Comme l’illustre la Figure 74, les paliers ont été réalisés au-delà de la limite d’élasticité si l’on se réfère la valeur indiquée pour la soudure repérée D1054 testée à 360°C. Nous précisons toutefois que la valeur de 347 MPa est issue d’un essai de traction de référence réalisé suivant l’axe L pour une vitesse de 10^{-5} s^{-1} . L’essai sur l’éprouvette plate a été réalisé suivant l’axe T, la limite d’élasticité n’est très probablement pas la même comme cela a été rapporté dans le chapitre matériaux pour l’alliage 82. Celle-ci est supérieure suivant l’axe L que suivant T. De plus la vitesse de déformation plus importante pour l’essai présenté dans ce chapitre, ce qui peut également donner lieu à une augmentation de la limite d’élasticité atteinte. Le niveau de contrainte final de la zone centrale de l’éprouvette (après relaxation) est de 500 MPa.

Sur les différentes images MEB de la surface après déformation est observée la présence de bandes de glissement qui émergent à la surface de certains grains comme mis en évidence par des pointillés blancs sur la Figure 75, celles-ci sont à 45° de l’axe de chargement principal (T).

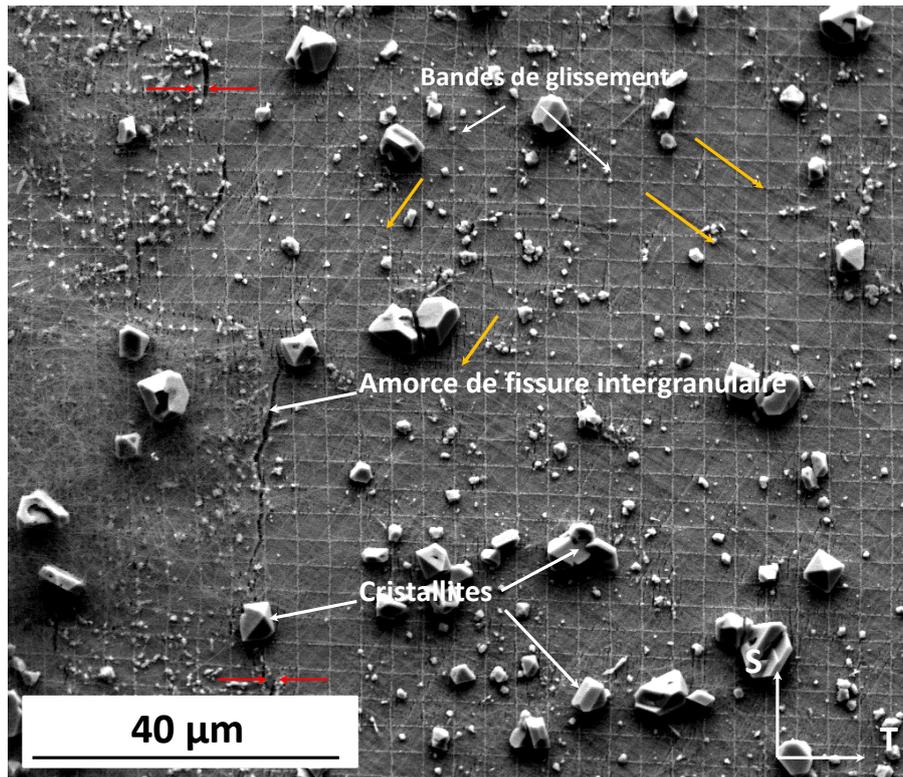


Figure 75 – Micrographie MEB de la surface de l'éprouvette après oxydation en milieu primaire REP hydrogéné (30 ccd'H₂/kg d'H₂O) à 360°C puis traction monotone suivant l'axe T de la soudure jusqu'à une déformation de 0,07 – la présence d'un joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges et des bandes de glissement émergentes sont identifiées par des flèches oranges

A partir des différentes images MEB de la surface, il apparaît que l'ouverture des joints de grains est d'une manière générale inférieure au micromètre (Figure 75), ne gêne pas la mesure des champs de déformation. Les cristallites étant présentes en surface des échantillons sur les images de référence, celles-ci ne posent pas de problèmes pour la corrélation d'images.

f) Calcul des champs de déformation locaux par corrélation d'images

Principe de la corrélation d'images :

La corrélation d'images numériques permet d'obtenir le champ de déplacement des points d'une grille virtuelle entre un état initial i et un état $i+1$. Pour chaque point de la grille virtuelle, un domaine de corrélation est défini dans l'image de l'état i . Ce domaine sera recherché dans l'image de l'état $i+1$, l'objectif étant de trouver un domaine de pixels dont les niveaux de gris sont semblables à ceux de l'image i . Au cours de cette étape, une fonction de corrélation est minimisée [110]. Une fois le champ de déplacement des intersections de la grille connu, celui-ci est utilisé pour calculer le champ de déformation via le tenseur des déformations de Green-Lagrange. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux travaux de thèse de Hérissé [107].

Calcul des champs de déformation à la surface de l'éprouvette par corrélation d'images :

Le logiciel VIC-2D® (kilonewton) a été utilisé pour calculer les champs de déformation à la surface de l'éprouvette en suivant la démarche suivante.

Pour une zone d'analyse donnée, les micrographies MEB acquises au cours des 5 paliers (Figure 73) sont utilisées. Une aire d'intérêt sur laquelle va être réalisée la corrélation est tout d'abord définie sur

l'image initiale acquise à 360°C sur l'éprouvette non-déformée (taille : 400 µm x 400 µm). Un point de départ est ensuite placé dans l'aire d'intérêt, celui-ci est placé sur un point facilement identifiable (intersection de barreaux ou cristallites en surface). Un domaine de corrélation et un pas sont ensuite définis autour du point de départ (domaine de corrélation : 20 pixels x 20 pixels et pas : 15 pixels), ces informations définissent le pas de la grille virtuelle. Dans notre application, la grille ainsi que les cristallites ont été utilisés pour calculer les champs de déformation. Le pas de la grille virtuelle a été défini de manière à ce qu'il soit égal au pas de la microgrille déposée ce qui définit une base de mesure de 8 µm (soit environ 2 fois l'espacement entre deux barreaux de la microgrille). Si la déformation est importante ($> 0,1$), la corrélation peut nécessiter une intervention manuelle en définissant 3 points sur l'image initiale (à proximité du point de départ) et en indiquant leurs positions respectives sur l'image déformée. Dans notre cas, nous avons 5 images de la même zone correspondant à différents instants de l'essai de traction, l'opération doit donc être répétée entre les étapes i et $i+1$.

L'analyse est ensuite lancée (corrélation, calcul des déplacements et déformations), l'incrément de déformation entre les étapes i et $i+1$ puis la déformation cumulée entre l'état initial non-déformé à 360°C et l'état final sous un chargement de 500 MPa à 360°C sont calculés. Le logiciel calcule les déformations : ϵ_{TT} , ϵ_{SS} , ϵ_{TS} et $\epsilon_{von Mises}$.

2) Etude de la corrélation entre la déformation locale et l'ouverture des joints de grains

Dans cette partie, nous allons présenter comment ont été exploités les résultats donnés par la corrélation d'images ainsi que la méthodologie utilisée pour quantifier la fissuration des joints de grains.

a) Exploitation des mesures de champs de déformation par corrélation d'images

A partir des résultats de corrélation d'images, la déformation moyenne a été estimée à la surface des 15 grains et à proximité des 21 joints de grains de la zone d'analyse (Figure 70).

La Figure 76 présente, sur une partie de la zone d'analyse faisant 420 µm x 500 µm, l'utilisation des informations microstructurales provenant des analyses EBSD faites avant oxydation et les champs de déformation locaux à la surface de la région d'intérêt pour différentes étapes de l'essai de traction.

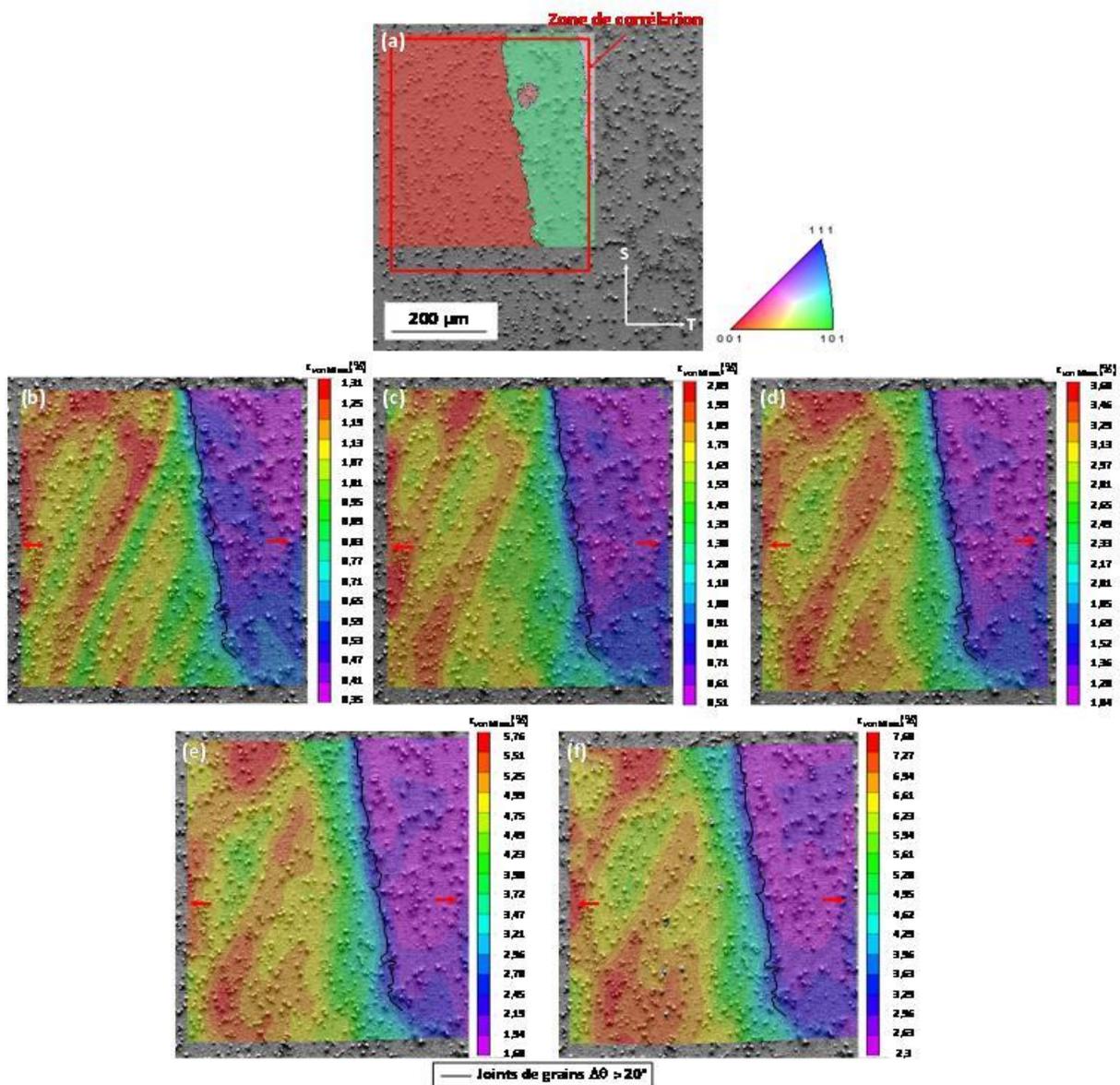


Figure 76 – Couplage des informations issues de l'EBSD (a) figure de pôles inverse (axe : L) et des champs de déformation locaux (au sens de von Mises) aux différentes étapes de l'essai de traction monotone à 360°C (b à f) - les champs représentés correspondent à la déformation équivalente de von Mises (base de mesure : 8 μm) et l'axe de sollicitation est représenté par des flèches rouges

La corrélation d'images a été réalisée sur la partie située dans le cadre rouge de la Figure 76 (a). Les cartes de déformation équivalente de von Mises des Figure 76 (b) à (f) correspondent aux différents points d'arrêt représentés sur la courbe de déplacement en fonction du temps (Figure 73). La traction est réalisée suivant l'axe T de la soudure. Par la suite nous avons fait le choix de ne raisonner que sur les déformations équivalentes au sens de von Mises définies par l'Équation 13.

$$\varepsilon^{von\ Mises} = \sqrt{\frac{2}{3} * dev(\varepsilon)_i * dev(\varepsilon)_i} \quad \text{Équation 13}$$

avec,

$$dev(\varepsilon)_i = \varepsilon_i - \frac{1}{3} * tr(\varepsilon) * \delta_i \quad \text{Équation 14}$$

Dans l'Équation 14, $\text{tr}(\varepsilon)$ correspond à la trace de ε et δ_i correspond au symbole de Kronecker.

Sur les cartes de déformation de la Figure 76 sont observées des hétérogénéités de la déformation à la surface de l'éprouvette entre deux grains voisins avec le grain de droite qui présente un niveau de déformation moins élevé que le grain de gauche. Des hétérogénéités de déformation intragranulaires sont également mises en évidence dans le grain de gauche avec des bandes présentant des niveaux de déformation plus importants. On remarque que ces bandes sont à 45° de l'axe de sollicitation principal. Il est possible que celles-ci suivent des bandes de glissement semblables à celles qui ont été mises en évidence sur la Figure 75.

Sur la totalité des champs de déformation (surface inspectée $\sim 2,25 \text{ mm}^2$), $\varepsilon_{\text{von Mises}}$ sont respectivement évalués à 0,06. Les niveaux de déformation moyens ont été calculés pour chaque palier, à partir des champs de déformation évalués dans la partie centrale de l'éprouvette sont regroupés dans le Tableau 21.

Tableau 21 – Déformation équivalente de von Mises moyenne évaluée dans la zone centrale de l'éprouvette à partir des champs de déformation

Palier	Déformation équivalente de von Mises moyenne
1	0,01
2	0,02
3	0,03
4	0,04
5	0,06

A partir des cartes de déformation, VIC-2D® permet de calculer une valeur moyenne de déformation, au sens arithmétique du terme, sur une surface définie par l'utilisateur. Les valeurs de déformation ont été estimées à la surface de chaque grain pris indépendamment $\varepsilon_{\text{von Mises}}^{\text{grains}}$ et à proximité du joint de grains $\varepsilon_{\text{von Mises}}^{\text{Joints}}$, défini non pas comme une interface sans dimensions mais présentant une certaine largeur, comme illustré sur la Figure 77. La taille du domaine dans lequel est évaluée la déformation moyenne d'un grain peut donc varier d'un grain à l'autre. Elle dépend en effet de la taille de grains et de la position de l'analyse. Toutefois, celle-ci est choisie de manière à couvrir la surface la plus large possible tout en excluant les points appartenant aux grains voisins, puisque faisant partie de la zone d'intérêt définissant l'interface.

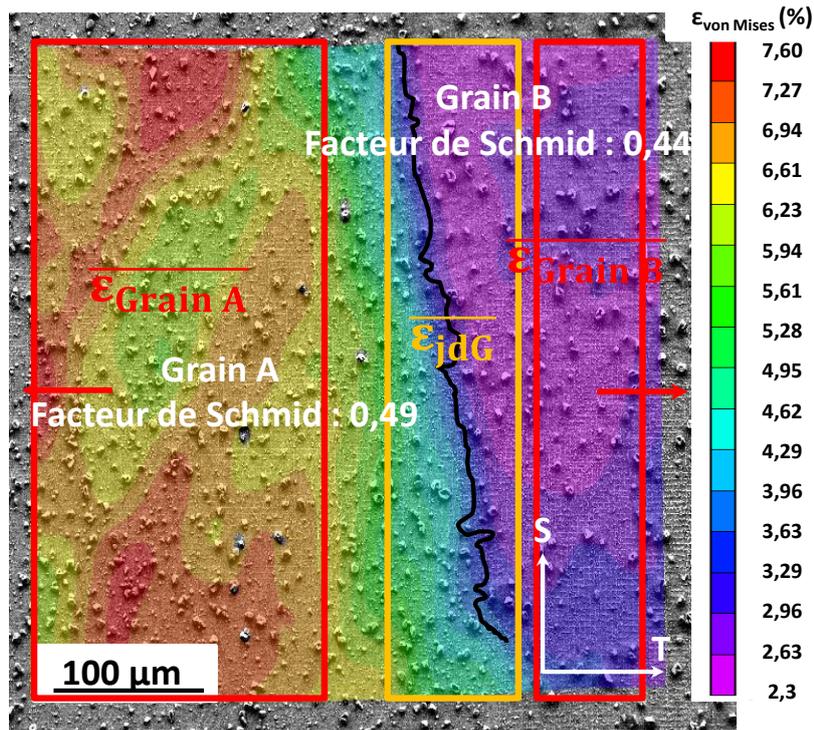


Figure 77 – Exemple de mesures de champ et de calcul de déformation moyens à la surface des grains et à proximité du joint de grains (carte de déformation équivalente de von Mises pour l'état de déformation final) – l'axe de sollicitation est indiqué par des flèches rouges

Comme indiqué sur la Figure 77, les facteurs de Schmid des grains A et B calculés avec le logiciel de traitement EBSD sont respectivement de 0,44 et 0,49. Sur l'exemple de la Figure 77, une déformation plus importante est calculée à la surface du grain possédant le facteur de Schmid le plus élevé. Toutefois cette observation n'est pas systématique sur toutes les zones inspectées. Sur la Figure 77, les valeurs $\varepsilon_{von Mises}^{grains}$ sont de 0,03 pour le grain A et de 0,06 pour le grain B, ce qui est cohérent avec notre intuition.

La déformation moyenne à proximité du joint de grains $\varepsilon_{von Mises}^{Joints}$, est toute subjective puisqu'elle dépend de la taille de la fenêtre choisie. Celle-ci est délimitée par le cadre orange (Figure 77). La valeur $\varepsilon_{von Mises}^{Joints}$ est de 0,04. Pour ce cas de figure, ceci est équivalent à la moyenne arithmétique des valeurs de déformation calculées dans chacune des boîtes à la surface des grains A et B.

Ces analyses ont été réalisées sur toutes les zones de la microgrille (la totalité des champs est donnée en [Annexe IV](#)). Des mesures de champs ont été effectuées en plusieurs régions d'un même grain (ou d'un même joint de grains).

Sur la Figure 78, la valeur moyenne de déformation équivalente de von Mises ($\varepsilon_{von Mises}^{grains}$) normalisée par la déformation équivalente de von Mises moyenne du grain est représentée pour les grains 7 et 8 (voir Figure 70) en fonction de la surface d'analyse normalisée par la surface du grain considéré. Les surfaces couvertes par les grains 7 et 8 dans la zone d'analyse sont respectivement de 0,15 et 0,50 mm² et les déformations équivalentes de von Mises moyennes sont de 0,03 et 0,06.

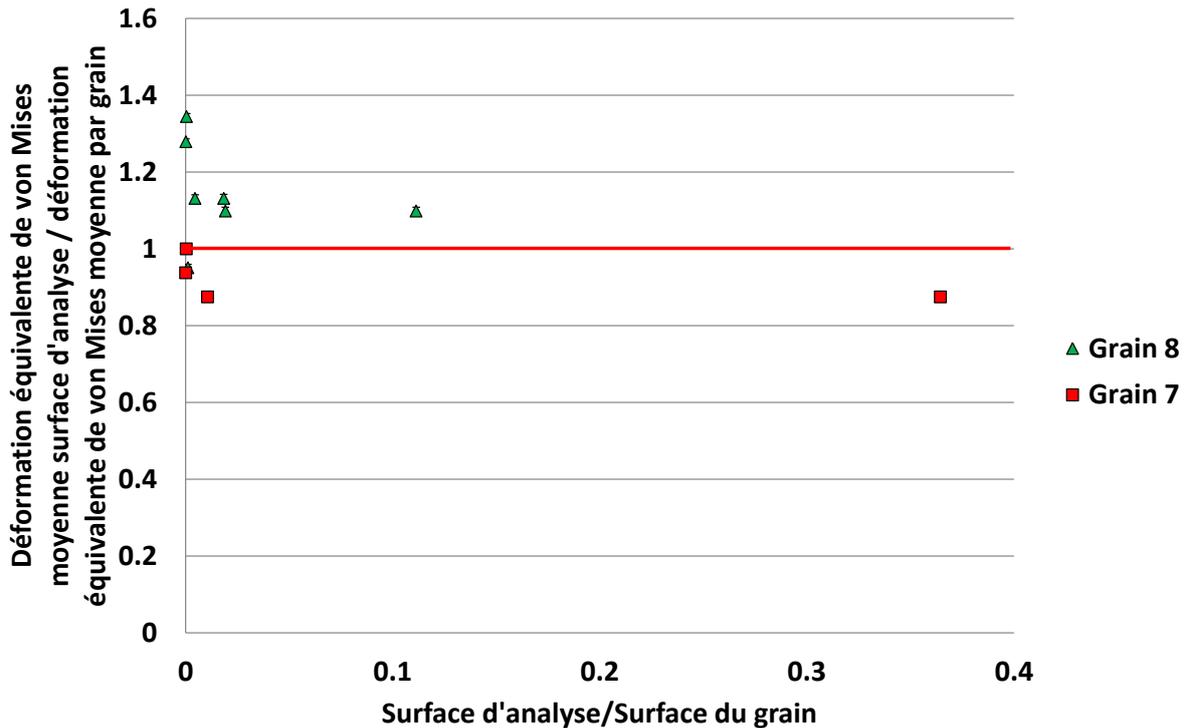


Figure 78 – Déformation équivalente de von Mises moyenne normalisée par la déformation équivalente de von Mises moyenne des grains 7 et 8 en fonction de la surface d'analyse normalisée par la surface du grain

La Figure 78 met en évidence une dispersion importante de la déformation équivalente de von Mises moyenne évaluée sur le grain 8 (surface : 0,50 mm²) pour de très petites surfaces d'analyse (inférieures à 0,01 mm² pour ce grain particulier). Le même type d'analyse réalisée sur le grain 7 montre sur un grain plus petit (surface : 0,15 mm²) qu'un écart d'environ 10 % est observé entre la déformation équivalente de von Mises évaluée et la déformation équivalente de von Mises moyenne du grain et ce, même pour une surface inspectée qui fait environ 35 % de la taille du grain.

Les analyses qui seront présentées par la suite n'ont pas été réalisées pour un ratio surface de la fenêtre d'analyse/surface du grain constante.

b) Etude de la fissuration des joints de grains

L'effet du taux de déformation local sur la fissuration des joints de grains a été évalué sur la zone d'analyse de la Figure 70 à partir des micrographies MEB prises après un allongement macroscopique final $\varepsilon_{von\ Mises}$ de 6 % comme illustré sur la Figure 79.

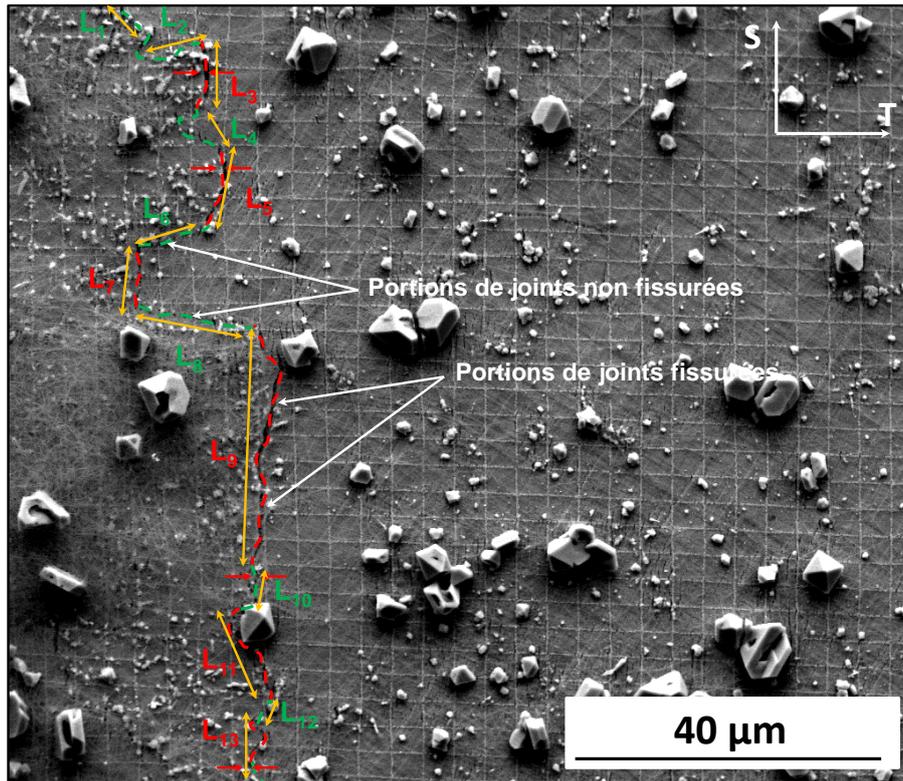


Figure 79 – Evaluation de la fraction linéique de joints de grains fissurés à partir d’une micrographie MEB prise à la fin de l’essai de traction (déformation équivalente de von Mises moyenne finale de 0,06). L’axe de chargement est horizontal (suivant l’axe T)

Sur la micrographie MEB de la Figure 79, prise à l’issue de l’essai de traction, un joint de grains dont la trace est mise en évidence par des flèches rouges présente des portions fissurées (pointillés rouges) et d’autres non fissurées (pointillés verts). Le prélèvement de l’éprouvette est tel que l’axe de chargement principal est orthogonal à la trace des joints de grains. Des portions de joints peuvent toutefois être quasi-parallèles à la sollicitation comme L_2 , L_6 et L_8 sur la Figure 79. Ces parties ne présentent pas d’amorces de fissures. Cette observation est en bon accord avec les résultats de Alexandreanu [28], présentés dans le chapitre de synthèse bibliographique et qui font état d’une grande sensibilité des joints de grains à l’amorçage de fissures de CSC lorsque ces derniers sont orientés perpendiculairement à la sollicitation, permettant une ouverture de ceux-ci en mode I.

La fraction linéique fissurée ($F_{fissurée}$) a été déterminée pour chaque joint de grains à partir des mesures de longueur de joints comme exprimé dans l’Équation 15.

$$F_{fissurée} = \frac{L_{fissurée}^{JdG}}{L_{totale}^{JdG}} \quad \text{Équation 15}$$

Avec $L_{fissurée}^{JdG}$, la longueur totale des portions du joint de grains qui ont fissuré et L_{totale}^{JdG} , la longueur totale du joint de grains inspecté. Sur l’exemple de la Figure 79, ces deux valeurs sont respectivement calculées comme il suit :

$$L_{fissurée}^{JdG} = L_3 + L_5 + L_7 + L_9 + L_{11} + L_{13} \quad \text{Équation 16}$$

et

$$L_{totale}^{JdG} = \sum_{i=1}^{13} L_i$$

Équation 17

Sur la totalité de la surface analysée, une longueur totale de joints de grains fissurés de 3,6 mm a été mesurée pour une longueur totale de joints de grains de 13,7 mm. Parmi les 13 joints de grains fissurés sur un total de 21, 3 sont des joints de grains faiblement désorientés (sur un total de 7) tandis que les 10 autres sont des joints de grains fortement désorientés (sur un total de 14).

Dans la partie suivante vont être présentés les corrélations entre microstructure, déformation locale et fissuration. L'objectif est de déterminer si la fissuration des joints de grains est conditionnée par le type de joints, la déformation locale et/ou encore les hétérogénéités de déformation entre grains adjacents.

c) Etude des résultats de mesures de champs de déformation et tentative de corrélation avec la microstructure et la fissuration intergranulaire

La Figure 80 propose une représentation des déformations équivalentes de von Mises de chaque grain tracées en fonction des facteurs de Schmid déterminés à partir des acquisitions EBSD. Parmi les différents grains de la zone inspectée, les facteurs de Schmid moyens sont compris entre 0,43 et 0,5.

Pour une valeur de facteur de Schmid donnée, la moyenne des déformations équivalentes de von Mises est calculée à partir des valeurs définies par les cadres, les zones de joints de grains sont exclues.

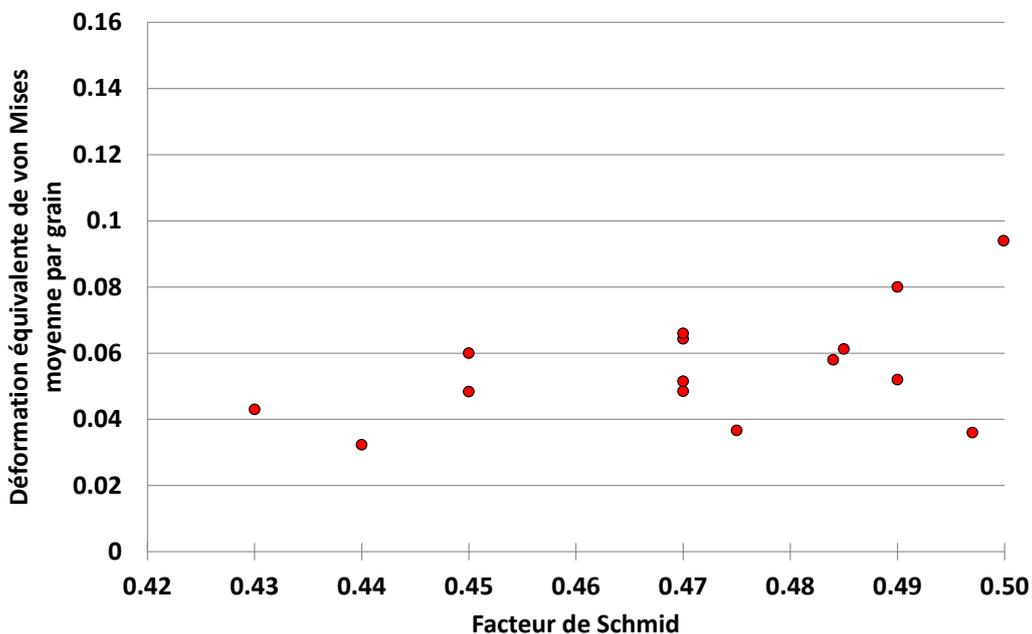


Figure 80 – Evolution du niveau de déformation équivalente de von Mises des différents grains en fonction du facteur de Schmid pour l'étape finale

Chaque point de la Figure 80 correspond à un grain de la zone d'analyse, nous observons une légère augmentation de la déformation équivalente de von Mises avec la valeur du facteur de Schmid. Notons toutefois, une forte dispersion pour une valeur de 0,5. Les fluctuations de déformation équivalente de von Mises observées sur la Figure 80 peuvent être expliquées par la faible statistique ou par le fait que les mesures de champs n'ont pas été réalisées à rapport taille de fenêtre/taille de

grain constant. Ces résultats ne mettent pas en évidence de corrélation nette entre la déformation intragranulaire à l'échelle du grain et le facteur de Schmid.

L'analyse de la fissuration intergranulaire, au travers de la fraction linéique de longueur de joint de grains fissuré après l'étape finale a été faite en fonction d'une part, de l'analyse de la déformation moyenne calculée aux joints de grains (Figure 81) et d'autre part de la différence de déformation moyenne, définie par sa valeur absolue, entre les grains séparés par le joint de grains inspecté (Figure 82). Ces analyses ont uniquement été réalisées sur des portions de joints de grains généraux qui sont quasi-perpendiculaires à l'axe de sollicitation.

Sur la Figure 81 et la Figure 82, les fractions linéiques moyennes de joints fissurés sont calculées à partir des différentes portions de joints de grains analysées pour une valeur donnée de déformation moyenne à proximité du joint de grains ou de différence de déformation équivalente de von Mises moyenne entre grains adjacents.

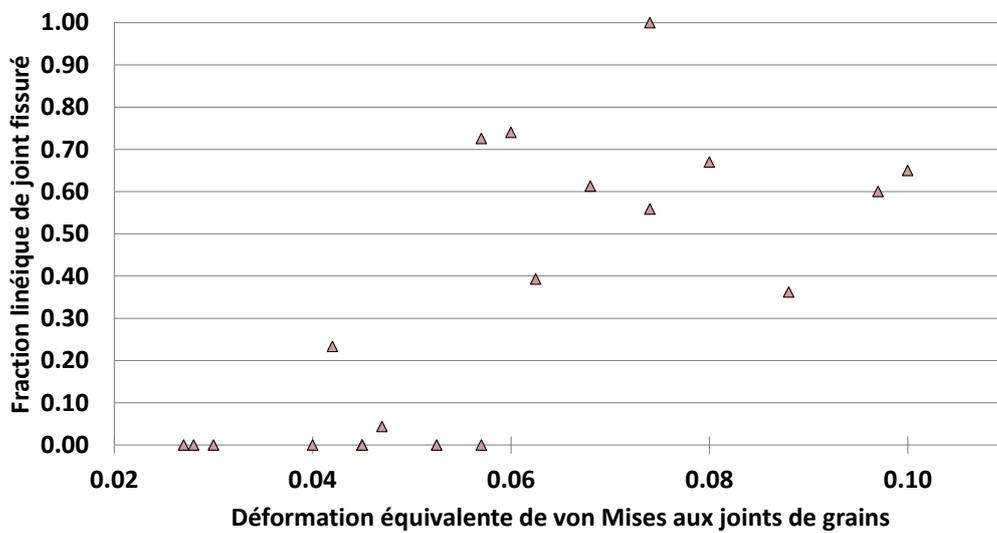


Figure 81 – Fraction linéique moyenne de joints fissurés en fonction de la déformation équivalente de von Mises moyenne estimée dans la zone du joint de grains pour l'étape finale

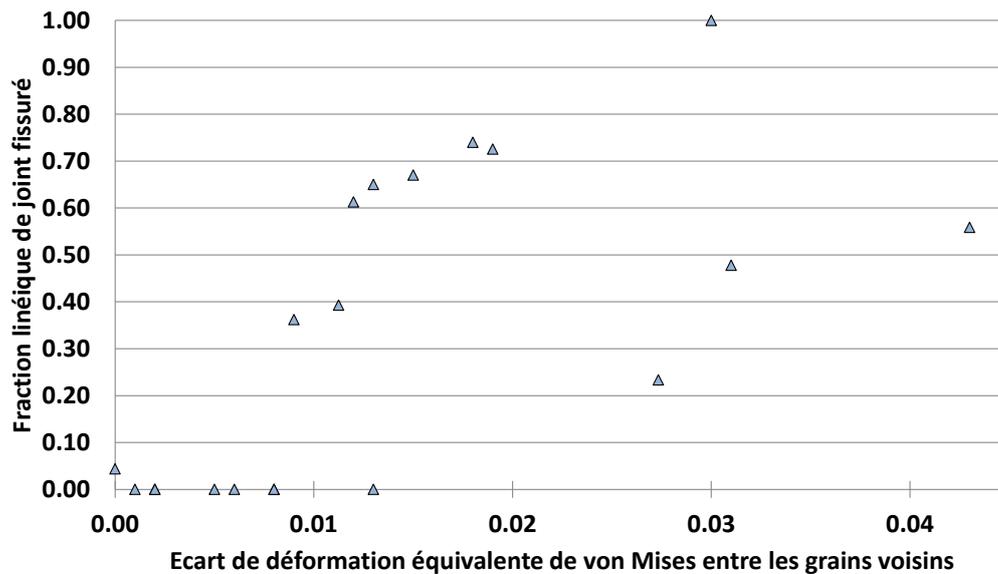


Figure 82 – Fraction linéique moyenne de joints fissurés en fonction de la différence de déformation équivalente de von Mises moyenne entre grains voisins pour l'étape finale

Sur la Figure 81 une valeur seuil de $\varepsilon_{von\ Mises}^{Joints}$ comprise entre 0,04 et 0,05 est mise en évidence. En-dessous de cette valeur, les joints de grains inspectés ne présentent pas d'amorces de fissures. Pour une déformation moyenne aux joints comprise entre 0,04 et 0,06 une augmentation progressive de la fraction linéique de joints fissurés est observée. Au-delà de ce niveau de déformation, la fraction linéique de joints fissurés est supérieure à 50 % et semble saturer ce qui est notamment lié à la présence de portions de joints de grains inclinées par rapport à l'axe de traction. La Figure 82 montre quant à elle une augmentation de la fraction linéique de joints fissurés avec la différence de déformation entre grains voisins, qui représente l'écart entre la déformation $\varepsilon_{von\ Mises}^{grains}$ évaluée à la surface d'un grain A et celle évaluée en surface d'un grain B.

La Figure 81 semble mettre en évidence le fait qu'un niveau de déformation minimal à proximité du joint de grains soit requis pour occasionner la rupture de l'oxyde intergranulaire. Une augmentation de la différence de déformation entre grains voisins apparaît comme étant un amplificateur néfaste pour la tenue des joints de grains. Ceux-ci sont plus prompts à la fissuration à mesure que l'incompatibilité de déformation augmente. La Figure 83 représente l'évolution de l'écart de déformation équivalente de von Mises entre grains voisins en fonction de la déformation équivalente de von Mises aux différents joints de grains inspectés.

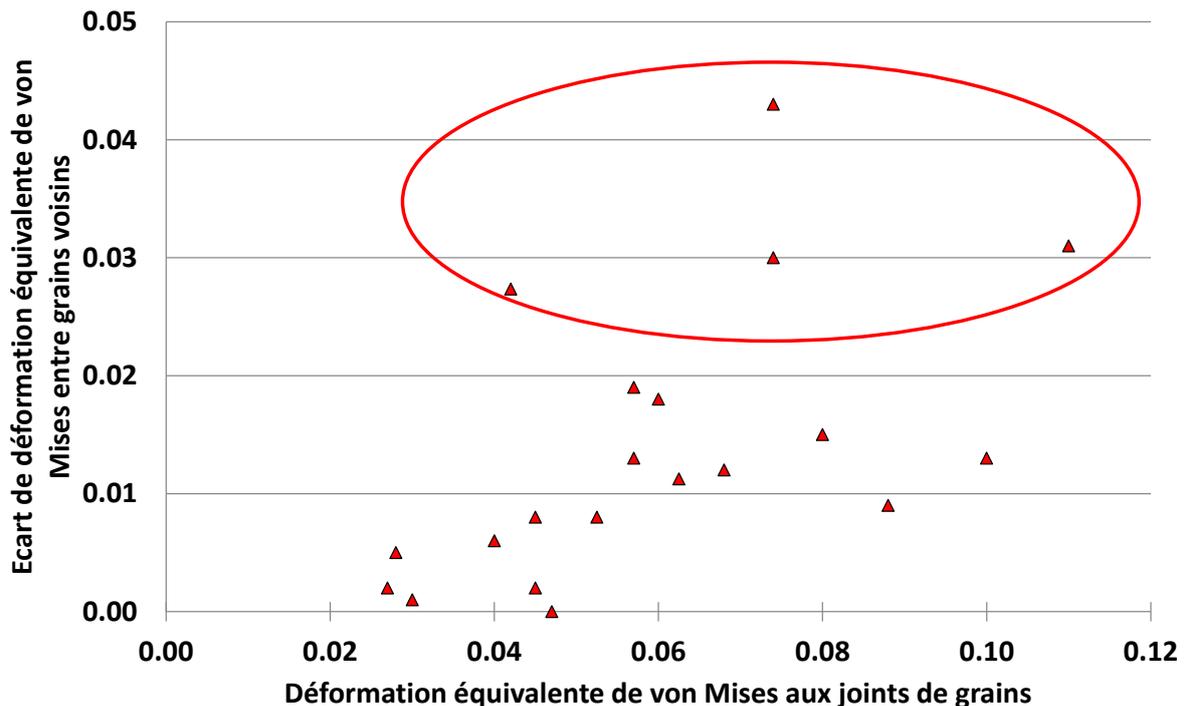


Figure 83 – Evolution de l'écart de déformation équivalente de von Mises entre grains voisins en fonction de la déformation équivalente aux joints de grains

Jusqu'à une déformation équivalente de von Mises de 0,06 il semble que l'écart de déformation entre grains voisins augmente avec la déformation aux joints de grains. Au-delà de 0,06 il semble que le delta de déformation entre grains voisins reste constant avec l'augmentation de la déformation équivalente de von Mises au niveau des joints ce qui pourrait mettre en exergue un effet aggravant de l'incompatibilité de déformation. Nous précisons que tous les points présentant un écart de déformation équivalente de von Mises entre les grains voisins qui est supérieur à 0,025 (points entourés en rouge sur la Figure 83) présentent une fraction linéique de fissuration supérieure ou égale à 0,23. Cette observation pourrait mettre en évidence l'importance des incompatibilités de déformation entre grains voisins sur la fissuration des joints de grains oxydés.

Il est probable que l'hétérogénéité de déformation entre deux grains voisins contribue au développement d'une concentration des contraintes au niveau des joints de grains provoquant ainsi leur fissuration. Le fait qu'un seuil de fissuration de joints de grains ($\varepsilon_{von\ Mises}^{joint} \geq 0,05$) ait été défini, nous permet d'estimer des critères en termes de déformation et d'hétérogénéité de déformation nécessaires. Ces critères traduiraient l'existence d'une contrainte critique nécessaire à l'amorçage de fissures au niveau des joints de grains oxydés.

3) Analyse de la propension à l'oxydation et à la fissuration des joints de grains

Les analyses de surface qui ont été présentées ont montré que tous les grains oxydés sollicités en mode I ne fissurent pas ou ne sont pas fissurés sur toute leur longueur.

D'après les résultats présentés dans la partie précédente, il semblerait qu'il y ait une corrélation entre déformation/hétérogénéité de déformation entre les grains voisins et fissuration. Cependant, ces analyses ne nous permettent pas de répondre aux questions suivantes :

- Est-ce que tous les joints de grains présentent des pénétrations d'oxyde ?
- Est-ce que tous les joints oxydés fissurent ?

- Si non, est-ce dû à un effet de la mécanique, de la nature des joints de grains ou encore de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaire ?

Dans cette partie, une coupe transverse a donc été préparée dans la partie centrale de l'éprouvette et des analyses couplées au MEB et par EBSD ont été réalisées le long de la face exposée au milieu primaire afin de répondre à ces questions.

Une représentation schématique de la coupe transverse est donnée sur la Figure 84.

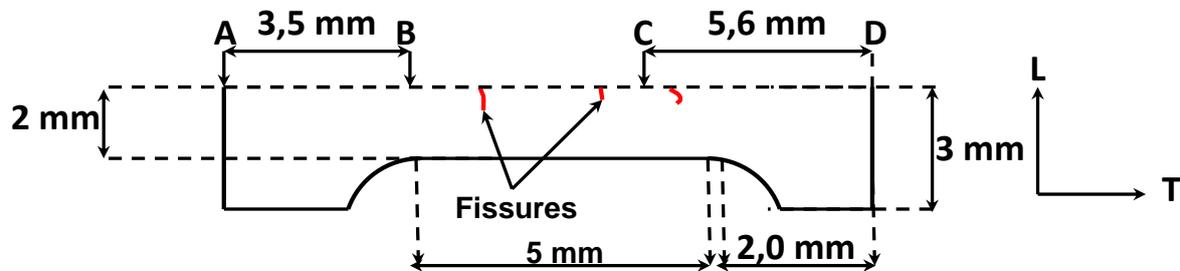


Figure 84 – Schéma de la coupe transverse préparée dans l'éprouvette de traction en alliage 182 – la face exposée au milieu primaire REP est représentée par une ligne en pointillés, la sollicitation est appliquée suivant l'axe T

La coupe transverse préparée intercepte le plan TL de la soudure. Les investigations ont été effectuées le long de la face de l'éprouvette qui est indiquée par une ligne en pointillés sur la Figure 84. L'analyse des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires a été réalisée entre A et C sur 104 joints de grains. Parmi lesquels, 55 joints de grains localisés entre B et C ont été pris en considération pour l'analyse de la fissuration intergranulaire. La corrélation entre la fissuration intergranulaire et la profondeur d'oxydation intergranulaire a été réalisée dans la zone qui présente une réduction d'épaisseur est de 1 mm qui favorise la localisation de la déformation. Ce qui peut potentiellement avoir un effet sur la fissuration.

a) Démarche expérimentale

Préparation de la coupe transverse :

Après découpe à l'aide d'une micro-meule de la coupe transverse dans la zone utile de l'éprouvette de traction, celle-ci a été enrobée sous vide à température ambiante dans une résine époxy.

Afin de pouvoir faire des analyses par EBSD et observer la morphologie des grains au MEB en électrons rétrodiffusés, l'échantillon a été poli jusqu'à la silice colloïdale en suivant le protocole qui a été détaillé en début de ce chapitre.

Pour les analyses MEB, un dépôt de 1 à 1,5 nm d'épaisseur de platine-palladium (Pt-Pd) ainsi qu'un pontage à la laque d'argent entre l'échantillon et le support ont été effectués afin d'assurer une bonne conduction électrique lors des examens. En effet, la résine époxy peut engendrer une accumulation des charges ce qui entraîne une dérive du faisceau notamment visible à fort grandissement (~ 50 kX).

Acquisition des cartographies EBSD :

Des cartographies EBSD (pas : 2 μm) ont été acquises tout au long de la face supérieure de la coupe transverse (Figure 85).

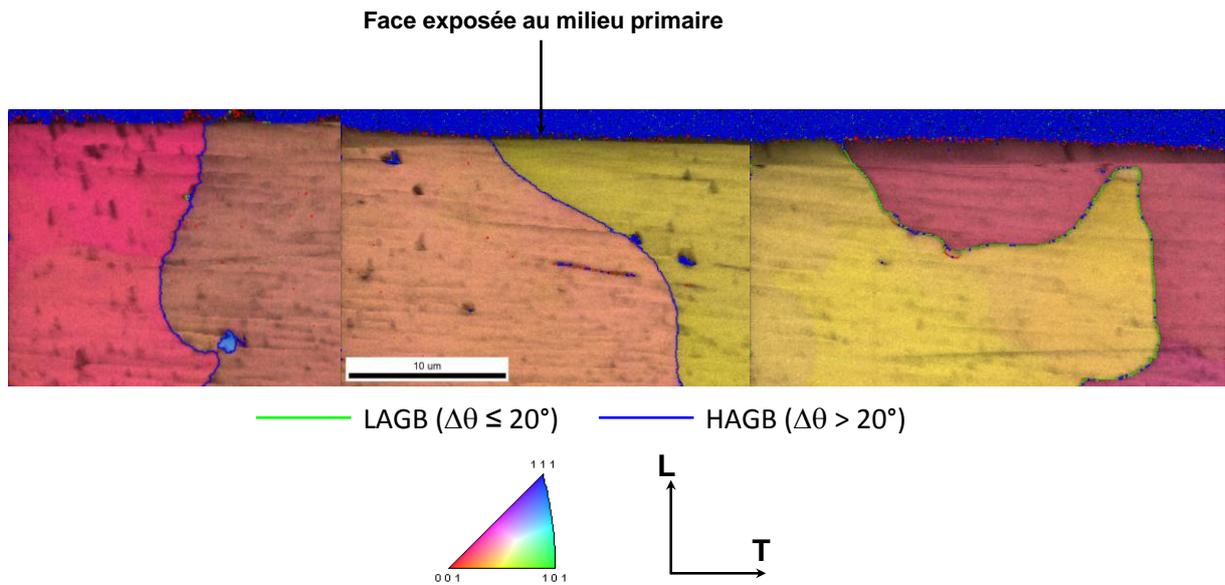


Figure 85 – Figure de pôles inverses (axe : S) acquise le long de la surface de la coupe transverse

Ces analyses permettent d'identifier la nature et la désorientation des différents joints de grains émergeant à la surface de l'échantillon. Les examens ont donné lieu à l'observation de 104 joints grains généraux (aucun joint de coïncidence n'a été observé) dont 73 joints de grains fortement désorientés et 31 joints de grains faiblement désorientés (le critère de désorientation est rappelé sur la Figure 85).

Les cartographies acquises par EBSD permettent également de visualiser la morphologie des grains émergeants à la surface de l'échantillon ce qui aide à identifier les joints de grains lors des analyses successives EBSD/MEB. Ces derniers ne sont pas forcément perpendiculaires à la sollicitation appliquée, qui est ici horizontale.

Acquisition des micrographies MEB :

Des micrographies MEB (en électrons rétrodiffusés et secondaires) ont été obtenues au niveau des joints de grains, le long de la face supérieure de la coupe transverse comme illustré sur la Figure 86.

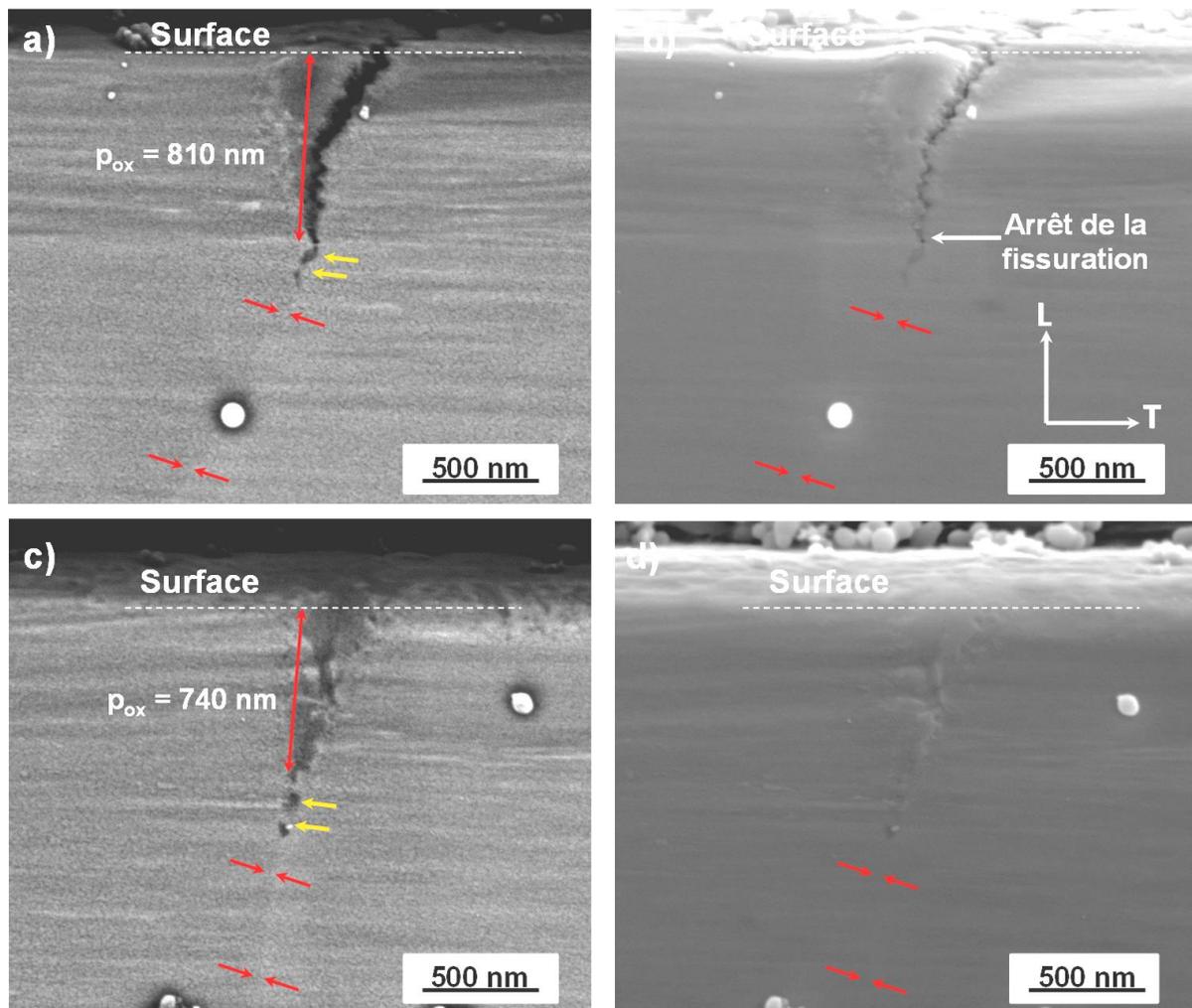


Figure 86 – Micrographies MEB (a) et (c) en mode rétrodiffusé, (b) et (d) en mode secondaire d’une fissure (a-b) et d’une pénétration d’oxyde (c-d) intergranulaires observées le long de la face supérieure de la coupe transverse après une déformation de 6 % – les flèches rouges indiquent la position des joints de grains tandis que les flèches oranges mettent en évidence la position d’éventuels précipités intergranulaires

Ces images MEB ont été utilisées pour évaluer la profondeur de l’oxydation et de la fissuration le long des joints de grains identifiés au cours des inspections par EBSD. Seront considérées par la suite, comme profondeur de pénétration, les longueurs de pénétrations d’oxydes observées ainsi que les longueurs de fissures. La valeur de profondeur d’oxydation est mesurée à partir de la surface de l’échantillon (identifiée via les images en électrons secondaires) jusqu’à la fin de la pénétration d’oxyde intergranulaire (détectée sur les images en électrons rétrodiffusés) comme illustré sur les Figure 86 (a) et (c). L’incertitude de mesure est d’environ +/- 50 nm.

Les valeurs de profondeur d’oxydation qui ont ainsi été évaluées sont de 810 nm sur la Figure 86 (a) et 740 nm sur la Figure 86 (b).

b) Analyse de l’oxydation et de la fissuration intergranulaire

Interaction entre la précipitation intergranulaire et l’oxydation des joints de grains :

Dans un certain nombre de cas (Figure 86), la présence de carbures intergranulaires est observée. Ceux-ci apparaissent avec un contraste légèrement plus sombre que l’oxyde et sont localisés par des

flèches orange en pointe de pénétration de l'oxyde intergranulaire, mais leurs dimensions (quelques dizaines de nm) sont trop petites pour pouvoir espérer faire des analyses chimiques en EDS. Sur 6 joints de grains (sur un total de 104), la pénétration de l'oxyde intergranulaire a été observée le long de précipités ressortant avec un contraste plus clair que la matrice en imagerie rétrodiffusée comme illustré sur la Figure 87.

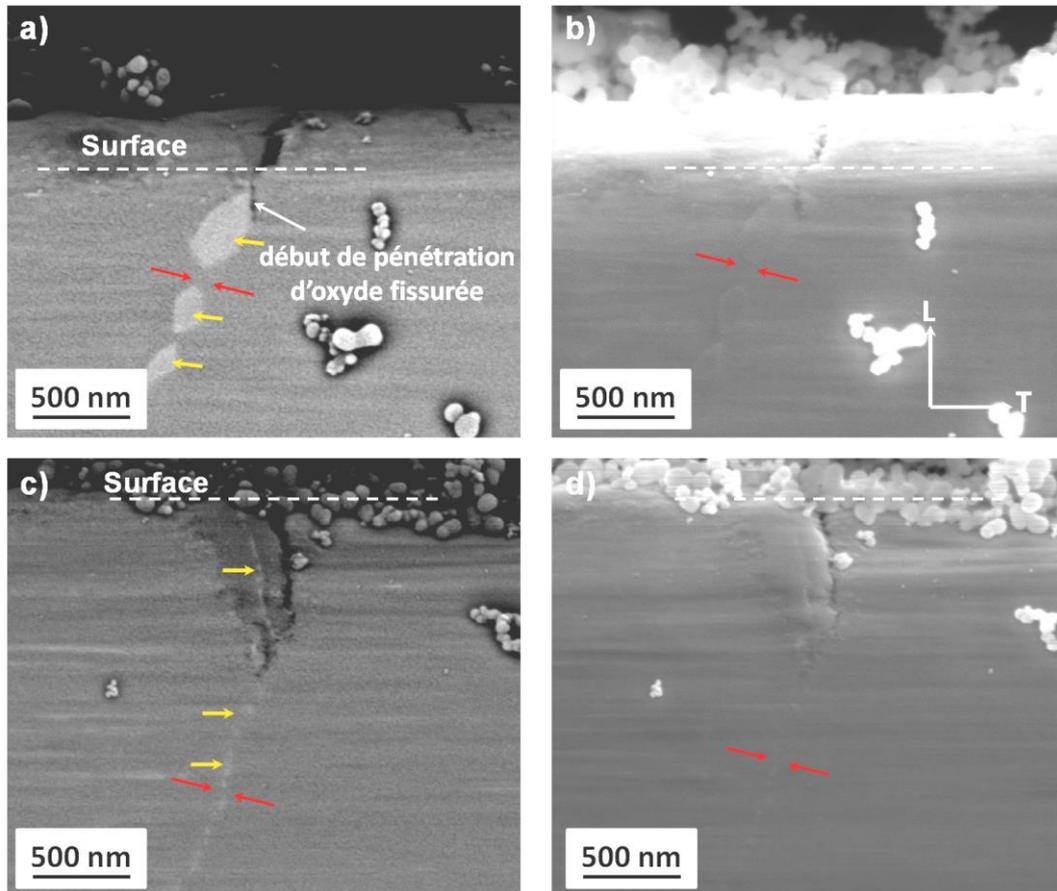


Figure 87 - Micrographies MEB (a) et (c) en mode rétrodiffusé, (b) et (d) en mode secondaire de fissures intergranulaires observées le long de la face supérieure de la coupe transverse après une déformation de 6 % – les flèches rouges indiquent la position des joints de grains tandis que les flèches oranges mettent en évidence la position de précipités intergranulaires

Sur la base des observations présentées sur la Figure 86 et la Figure 87, il apparaît que l'effet des précipités intergranulaires sur la pénétration d'oxyde soit dépendant de leur nature. En effet, la différence de contraste avec la matrice en mode rétrodiffusé semble indiquer la présence de carbures enrichis en éléments plus légers (Figure 86) et plus lourd (Figure 87) que le nickel. Ces résultats sont à corréliser à l'identification de carbures de chrome et de niobium aux joints de grains des soudures en alliage 182 dans le chapitre [matériaux](#). Ces observations devront toutefois être confortées par des analyses supplémentaires.

Analyse de la fissuration et localisation de la zone d'arrêt apparent des fissures :

Les examens réalisés dans la partie centrale de l'éprouvette (épaisseur de 2 mm) ont mis en évidence 33 joints de grains fissurés et 22 non fissurés. Bien que cette région de l'éprouvette présente une localisation de la déformation moindre, 27 joints de grains fissurés (sur un total de 49) ont été observés dans la zone d'épaisseur égale à 3 mm.

Sur la Figure 88, sont illustrés deux cas de fissuration se produisant au niveau de l'interface entre le métal et l'oxyde intergranulaire (Figure 88 (a)) et passant au centre de l'oxyde intergranulaire (Figure 88 (a)). Cette configuration semble toutefois être minoritaire puisque dans la partie centrale de l'éprouvette 24 fissures (sur un total de 33) sont localisées au niveau de l'interface métal/oxyde.

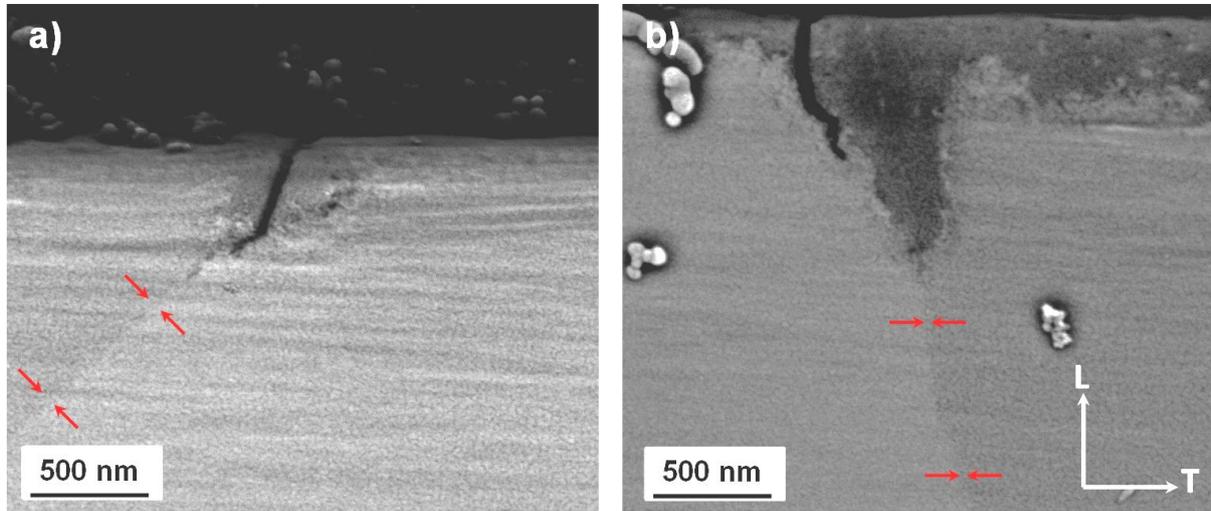


Figure 88 – Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) au niveau de joints de grains oxydés puis fissurés au cours de la traction suivant T (déformation finale : 6 %)

Sur la micrographie de la Figure 88 (b), la fissuration de l'interface métal/oxyde n'est que partielle. Dans la partie centrale de l'éprouvette (épaisseur : 2 mm), ce cas de figure n'a été observé que 5 fois sur les 33 joints de grains fissurés. Dans les autres cas, la fissure va jusqu'au bout de la pénétration d'oxyde intergranulaire. Pour 12 joints fissurés sur un total de 33, il semblerait même que la fissure s'arrête au-delà de la pénétration d'oxyde comme observé sur la Figure 89.

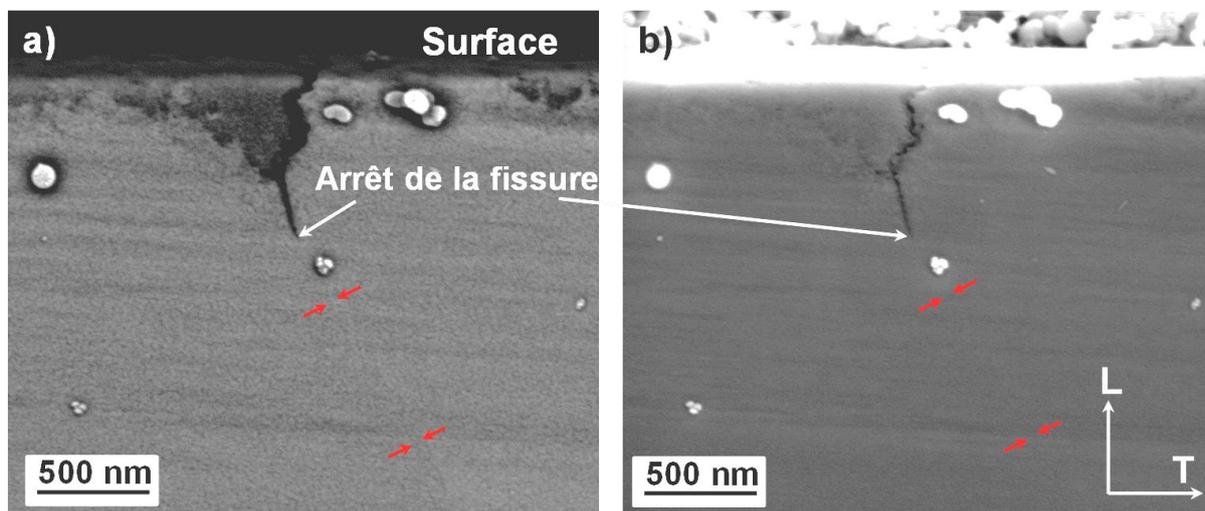


Figure 89 – Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés et secondaires) au niveau de joints de grains oxydés (alliage 182 repéré D1054 oxydé 1000 h en milieu primaire REP hydrogéné à 30 cc d'H₂/kg d'H₂O, à une température de 360°C) puis fissurés au cours de la traction suivant T (déformation finale : 6 %)

Nous précisons que les observations au MEB ne permettent pas de disposer d'une résolution suffisante pour clairement distinguer la présence d'une pénétration d'oxyde intergranulaire très fine dans la zone d'arrêt de la fissure. On ne peut donc pas exclure à ce niveau que la rupture s'étende au-delà de la zone oxydée.

De plus, sur l'acier inoxydable 316L, aucune fragilisation des joints de grains en avant de la pénétration d'oxyde n'avait été observé au MET [111]. Des observations réalisées sur un joint de grains prélevé sur une éprouvette oxydée puis déformée macroscopiquement de 5 % ont mis en évidence une fissuration de l'oxyde intergranulaire jusqu'à la pointe de la pénétration puis un émoussement de la fissure sans propagation dans l'alliage lorsque la déformation est poursuivie jusqu'à 10 %.

c) Corrélation entre nature des joints et oxydation intergranulaire

Notre intérêt portera sur l'analyse de la sensibilité à l'oxydation des LAGB par rapport aux HAGB. Il s'agira d'estimer une profondeur d'oxydation critique pour laquelle les joints de grains sollicités en mode I ont fissuré.

Sur la Figure 90 sont représentées les distributions des profondeurs d'oxydation mesurées le long des 73 HAGB et des 31 LAGB de la coupe transverse, ces observations ont été réalisées le long des joints fissurés et non fissurés. La totalité des mesures réalisées sur cet échantillon sont tracées en [Annexe V](#).

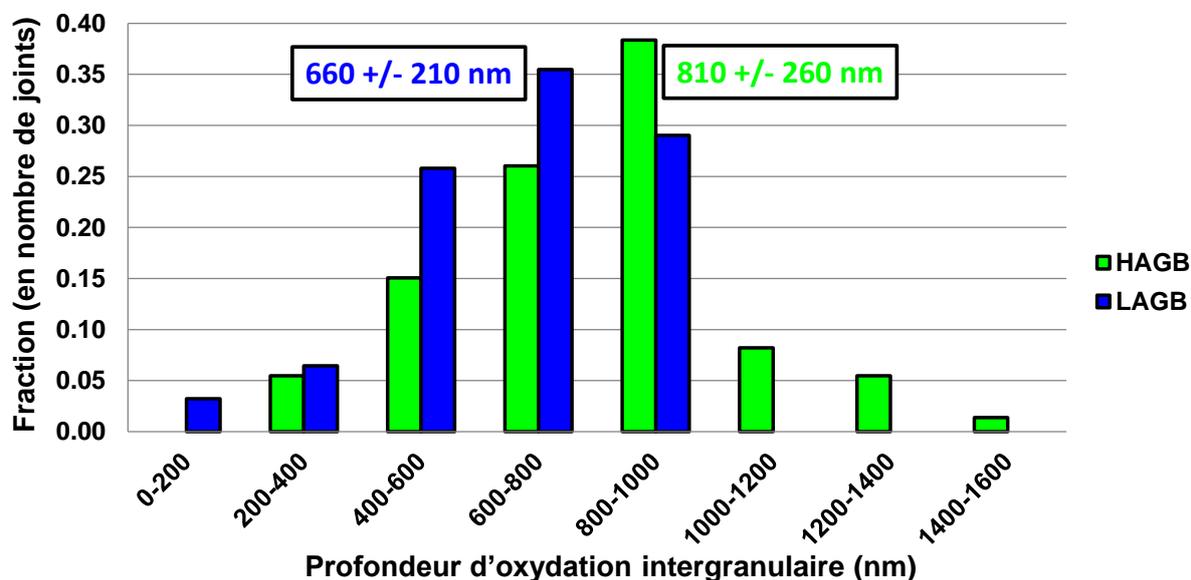


Figure 90 – Distribution des profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées le long des LAGB et des HAGB sur l'éprouvette oxydée 1000 h en milieu primaire REP hydrogéné (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) à 360°C

Sur la Figure 90, les distributions de profondeurs d'oxydation le long des LAGB et les HAGB mettent clairement en évidence une profondeur de l'oxyde qui est plus importante le long des joints de grains fortement désorientés par rapport aux joints de grains faiblement désorientés. La gamme des profondeurs d'oxydation pour laquelle la fraction de joints est maximale est plus importante pour les HAGB (800 et 1000 nm) que pour les LAGB (600 et 800 nm), avec des profondeurs d'oxydation moyennes qui sont respectivement de 810 nm et 660 nm.

De plus, on observe une dispersion plus importante des profondeurs d'oxydation intergranulaires le long des HAGB (entre 200 nm et 1600nm). Pour les deux types de joints de grains, les écarts-types évalués sont toutefois comparables ~ 200 nm.

Tous types de joints confondus, la profondeur d'oxydation moyenne observée est de 770 nm (écart-type de 250 nm).

A la vue de ces résultats, on peut penser que les LAGB sont plus résistants à l'oxydation que les HAGB. Or nous avons vu dans le chapitre [matériaux](#) que le taux de couverture des LAGB par les carbures est plus important que celui des HAGB. La littérature montre que la précipitation intergranulaire de carbures de chrome est bénéfique pour la résistance à la CSC des alliages base nickel [112]. On peut donc s'interroger si, dans notre cas, c'est la nature des joints de grains ou la précipitation intergranulaire qui est à l'origine de la meilleure tenue à l'oxydation des LAGB.

d) Corrélation entre profondeur d'oxydation intergranulaire et fissuration des joints

Sur les 55 joints de grains inspectés dans la zone centrale de l'éprouvette, 33 joints présentent des amorces de fissures parmi lesquels on dénombre 7 LAGB et 26 HAGB. Si l'on rapporte au nombre de LAGB et HAGB observés sur la zone analysée il y a donc 37 % des LAGB qui sont fissurés contre 72 % des HAGB. Ce résultat met en évidence une sensibilité plus importante des HAGB à la fissuration.

Afin de savoir si cette plus grande sensibilité à la fissuration est corrélée à une profondeur d'oxydation plus importante, les distributions des profondeurs d'oxydation mesurées le long des joints de grains fissurés et non fissurés situés dans la partie centrale de la coupe transverse sont rapportées sur la Figure 91.

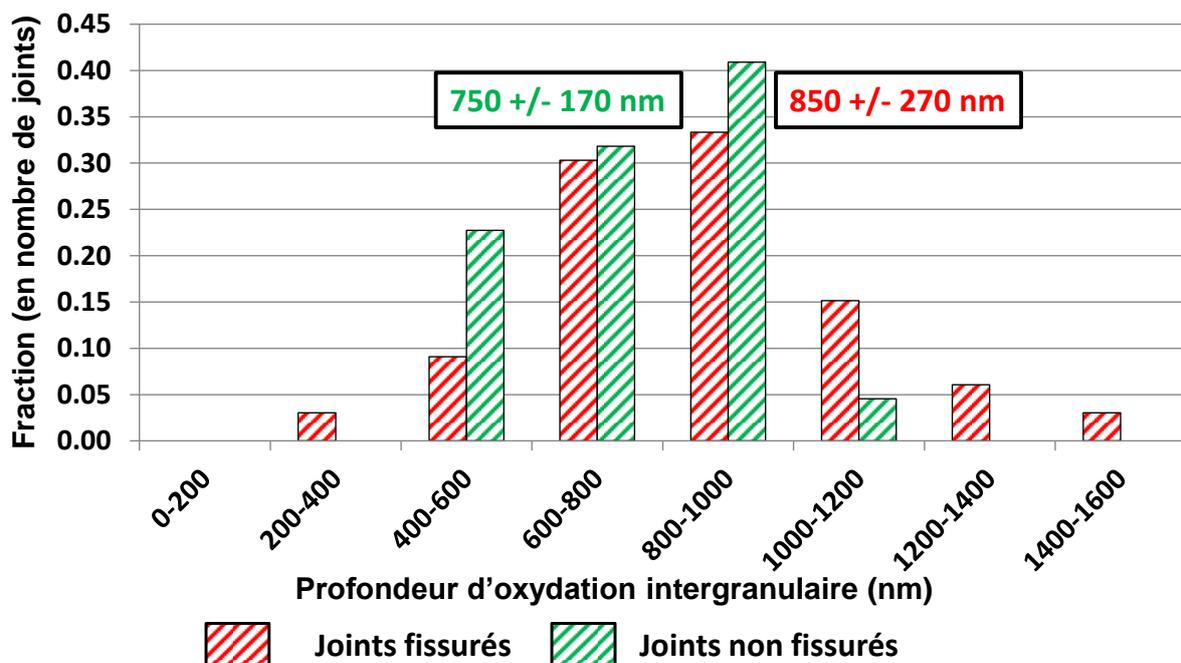


Figure 91 – Distribution des profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées le long des joints de grains fissurés et non fissurés sur l'éprouvette oxydée 1000 h en milieu primaire REP hydrogéné (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) à 360°C)

Une pénétration de l'oxyde intergranulaire plus importante a été observée le long des joints de grains fissurés. En effet, comme indiqué sur la Figure 91, la profondeur d'oxydation moyenne est de 850 nm (écart-type : 270 nm) le long des joints fissurés contre 750 nm (écart-type : 170 nm) le long des joints de grains non-fissurés.

Sur la base des joints de grains analysés dans la partie centrale de l'éprouvette, il semble que pour une déformation macroscopique de 6 % et des valeurs de profondeur d'oxydation comprises entre 200 nm et 1200 nm, la fissuration des joints est possible comme le montre la Figure 91. Dans cette

gamme de profondeur d'oxydation, la fissuration ou non des joints de grains serait déterminée par une combinaison entre profondeur de l'oxyde et niveau de contrainte local.

Au-delà d'une profondeur d'oxydation de 1200 nm, seuls des joints de grains fissurés ont été observés ce qui pourrait traduire une pénétration d'oxyde suffisamment profonde pour donner lieu à l'amorçage de fissures quel que soit le niveau de contrainte à proximité du joint.

II) Synthèse des résultats obtenus

Dans ce chapitre a été décrite une expérience visant à faire fissurer des joints de grains préalablement oxydés en milieu primaire. Cette expérience a mis en évidence la fragilisation des joints de grains induite par la pénétration de l'oxyde et pouvant conduire à leur fissuration lors d'une sollicitation en mode I.

Les corrélations entre microstructure, déformation à proximité des joints de grains et fissuration des joints issus des examens de surface au MEB et par EBSD ont permis de montrer que la fissuration intergranulaire n'est observée qu'au-delà d'un seuil de déformation locale de 0,04-0,05 évalué à partir des mesures de champ au niveau des joints de grains.

De plus, il apparaît que la fissuration soit d'autant plus favorisée qu'il y a incompatibilité de la déformation de part et d'autre du joint de grains.

Bien que ces tendances aient été observées sur une surface contenant un nombre de grains et de joints de grains réduits, les résultats sont en accord avec les travaux de West [113] sur les aciers inoxydables 316L irradiés soumis à un essai de traction à vitesse constante (vitesse de déformation : $3 \cdot 10^{-7} s^{-1}$) en eau supercritique à 400°C. Le type de localisation de la déformation est toutefois différent dans notre cas.

Les observations effectuées sur une coupe transverse (sur plus de 100 joints de grains) ont mis en évidence une plus grande sensibilité des HAGB à l'oxydation par rapport aux LAGB.

Il est important de rappeler que la précipitation intergranulaire n'a pas été prise en compte lors de ces analyses. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), ce paramètre aurait un impact notable sur l'oxydation des joints de grains, notamment par l'intermédiaire des carbures de chrome intergranulaires pouvant jouer le rôle d'obstacles [47, 112] à la progression de l'oxyde. Or les caractérisations de la précipitation intergranulaire réalisées sur la soudure D1054 ont révélés une précipitation intergranulaire plus abondante le long des LAGB (taux de couverture compris entre 0,3 et 0,5) par rapport aux HAGB (taux de couverture compris entre 0,1 et 0,2). En l'état, il est donc difficile de conclure sur l'origine exacte de la meilleure résistance à l'oxydation des LAGB. A l'avenir des études seront nécessaires pour déterminer si celle-ci est due à la nature du joint ou bien à la densité de précipités.

L'analyse de la fissuration intergranulaire sur coupe transverse qui est présentée à la fin de ce chapitre a montré que la fissuration des joints de grains oxydés pourrait être corrélée à la profondeur d'oxydation critique. D'autres analyses présentées dans ce chapitre semblent mettre en exergue l'effet aggravant d'une incompatibilité de déformation entre grains voisins sur la fissuration des joints oxydés.

Les gradients de déformation entre les grains voisins pourraient favoriser l'augmentation du niveau de contrainte au niveau du joint de grains qui, lorsque celui-ci est suffisamment élevé serait susceptibles de fissurer. Un critère de rupture des joints de grains oxydés défini par la profondeur d'oxydation et le niveau de contrainte local pourrait alors être identifié.

D'après les observations réalisées, la fissuration se produirait principalement à l'interface oxyde/métal. Dans la grande majorité des cas, les fissures s'étendent sur toute la distance couverte par l'oxyde intergranulaire.

Les résultats de ce chapitre mettent en évidence une hétérogénéité des profondeurs d'oxydation le long de tous les joints de grains d'un même échantillon. Dans le [chapitre suivant](#), nous chercherons donc à déterminer l'influence de la précipitation locale, qui peut varier entre les LAGB et les HAGB sur l'oxydation intergranulaire, les observations actuelles ne nous permettant pas de conclure. De plus, une cinétique d'oxydation des joints de grains associée à la profondeur d'oxydation critique sera identifiée. Enfin, nous nous intéresserons à différents paramètres susceptibles de modifier cette cinétique d'oxydation.

Chapitre IV : Oxydation des soudures base nickel 182 et 82 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP)

Dans le [chapitre précédent](#), une expérience de fissuration des joints de grains oxydés en milieu primaire REP a mis en évidence le rôle important joué par l'oxydation intergranulaire.

D'après les observations, deux étapes suivantes sont à considérer :

- l'exposition du matériau au milieu primaire REP donne lieu à des pénétrations d'oxyde intergranulaires, ce qui affaiblit la tenue mécanique des joints. Les longueurs de pénétrations d'oxyde présentent une forte dispersion entre elles pour un même matériau qui peut être dû à la nature des joints de grains (faiblement ou fortement désorientés) et/ou à la présence de précipités.
- La rupture du film d'oxyde intergranulaire intervient sous l'action des contraintes locales. Les résultats présentés semblent indiquer que la rupture résulte d'un couplage entre une profondeur d'oxydation suffisante et un état de contrainte à proximité du joint de grains assez élevé.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la partie du travail consistant à l'identification de la cinétique d'oxydation des joints de grains qui peut être associée, au sens de l'ingénieur, à une vitesse d'affaiblissement des joints. Des études ont également été menées afin de comprendre comment les paramètres matériaux (précipitation intergranulaire, nature des joints de grains), mécaniques (pré-écrouissage, incompatibilités de déformation) et environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous) peuvent influencer la cinétique d'oxydation intergranulaire. Les paramètres étudiés dans ce chapitre sont reportés sur la Figure 92.

L'analyse de ces différents paramètres a été réalisée en découplant au maximum les effets de manière à estimer la participation de chacune de ces variables à l'oxydation intergranulaire et à identifier les facteurs clés contrôlant la cinétique de fragilisation des joints de grains.



Figure 92 – Démarche adoptée pour l'étude de la cinétique de l'oxydation intergranulaire

I) Démarche expérimentale

1) Géométrie des échantillons et polissage

L'effet de la précipitation intergranulaire, de la température et de la teneur en hydrogène dissous sur l'oxydation intergranulaire a été étudié à l'aide de coupons (Figure 93) prélevés dans les soudures repérées D1054 et D1156 (alliages 182).

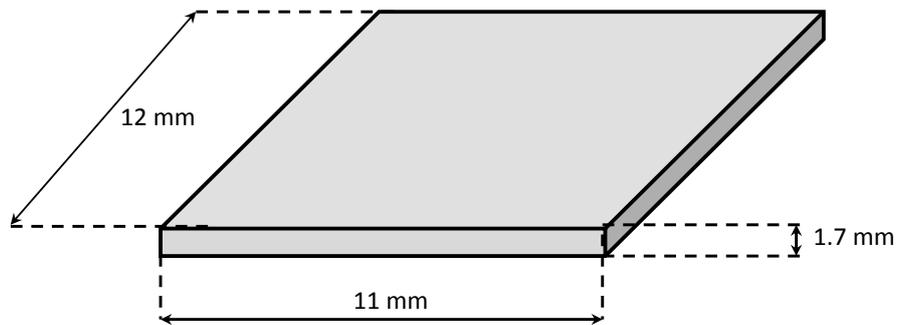


Figure 93 – Schéma et dimensions d'un coupon utilisé pour l'étude de l'oxydation intergranulaire

L'effet du pré-écrouissage sur l'oxydation intergranulaire en milieu primaire REP a, quant à lui, été caractérisé à l'aide de trois éprouvettes de traction (Figure 94) prélevées dans la soudure D1072 (alliage 82).

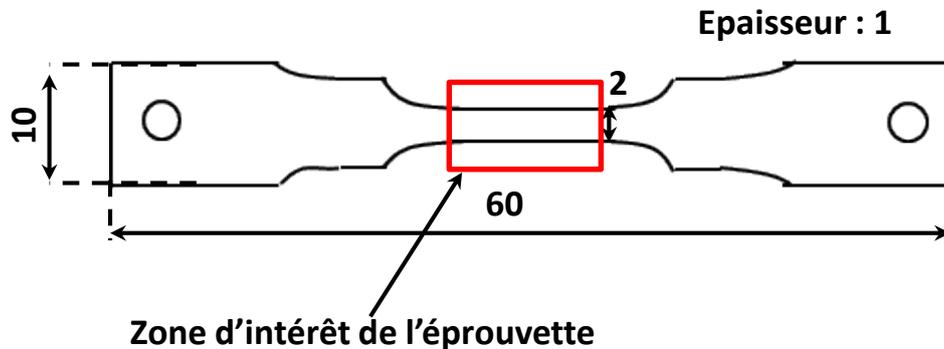


Figure 94 – Schéma des éprouvettes de traction uniaxiale utilisées pour étudier l'effet du pré-écrouissage sur l'oxydation intergranulaire dans l'alliage 82 – les valeurs indiquées sont en mm

Toutes les éprouvettes présentées dans ce chapitre ont dans un premier temps été polies en suivant le protocole détaillé dans le [chapitre précédent](#).

2) Caractérisations avant oxydation

a) Caractérisations réalisées sur les coupons

Des cartographies EBSD, avec un pas de 2 μm , ont été réalisées afin d'identifier la nature et la désorientation des joints de grains et de sélectionner ceux que l'on souhaitera ensuite inspecter.

Ces analyses avant oxydation permettent de sélectionner les futurs sites de prélèvement des lames minces et de s'affranchir de l'effet de désorientation des joints de grains. Les joints inspectés sont des joints de grains fortement désorientés (HAGB, $\Delta\theta > 20^\circ$) ou des joints de coïncidence $\Sigma 5$. Ils ont été repérés avant oxydation par des indentations Vickers ou un marquage réalisé par Focused Ion Beam (FIB).

b) Caractérisation et pré-écrouissage des éprouvettes de traction

Dans la zone d'intérêt des éprouvettes de traction ont été déposés par lithographie électronique 10 cadres de dimensions 400 x 400 μm^2 contenant un mouchetis aléatoire de tungstène (spots de diamètre $\sim 1 \mu\text{m}$). Le protocole suivi pour le dépôt du mouchetis est détaillé en [Annexe III](#). Le dépôt d'un mouchetis a été préféré à des microgrilles car le caractère aléatoire du mouchetis facilite les mesures de champs de déformation par corrélation d'images numériques. Le choix du tungstène a été fait car tout comme l'or, ce matériau propose un bon contraste chimique. De plus, le tungstène fait preuve d'une bonne tenue en température [114]. Toutefois, la résistance à l'immersion dans le milieu primaire n'est pas garantie.

Des images au MEB et des cartographies par EBSD (surface de 400 x 400 μm^2 et pas de 1 μm) ont ensuite été acquises sur les différents cadres. Les micrographies MEB sont utilisées comme images de référence du motif pour réaliser la corrélation d'images tandis que les cartographies EBSD permettent de connaître la nature des joints de grains.

Pré-écrouissage des éprouvettes et mesures de champs de déformation par corrélation d'images :

Trois éprouvettes de traction en alliage 82 ont été préparées en suivant la démarche présentée précédemment. Deux de ces trois éprouvettes ont par la suite été pré-écrouies sous-air à température ambiante jusqu'à des allongements macroscopiques de 7 % et 20 % (mesures de champs de déformation), la troisième éprouvette a servi de référence. Cette étape a été réalisée dans un MEB en utilisant un dispositif de traction in-situ déjà présenté dans le chapitre précédent (5 kN et $v = 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Au cours de l'essai, l'allongement de l'éprouvette a été mesuré par l'intermédiaire d'une jauge de 4,5 mm de longueur.

A la suite de l'étape de pré-écrouissage, des micrographies MEB des motifs lithographiés ont été acquises. Le logiciel VIC-2D® a ensuite été utilisé en suivant la démarche détaillée dans le [chapitre précédent](#) en utilisant cette fois-ci le motif aléatoire pour déterminer les champs de déformation en surface. Les paramètres de la corrélation d'images numériques (pas de la grille virtuelle du logiciel VIC-2D®) ont été choisis de manière à avoir une base de mesure de 4 μm . Un exemple de résultat issu de la corrélation d'images est donné en Figure 95.

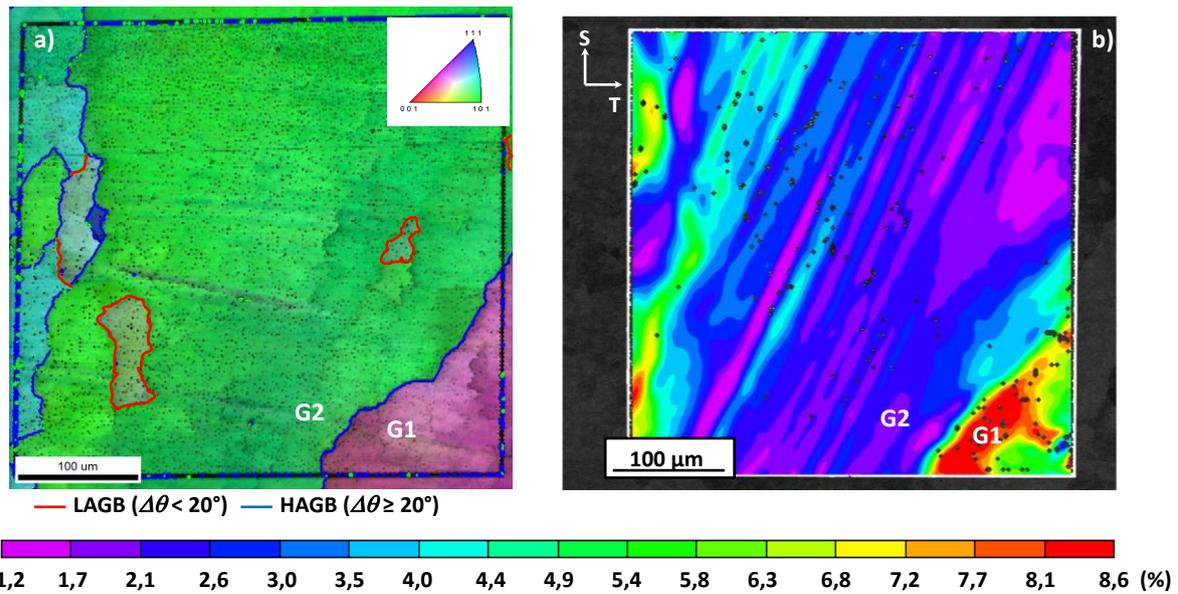


Figure 95 – Analyses réalisées sur une zone d'intérêt de l'échantillon pré-déformé de 7 % avant oxydation (a) superposition de la figure de pôles inverse (axe : L) et de l'image en indice de qualité de la zone d'analyse, les joints de grains faiblement et fortement désorientés sont également indiqués, (b) carte des déformations équivalentes de Von Mises en surface obtenue par corrélation d'images numériques

La carte des déformations équivalentes de Von Mises (Figure 95 (b)) met en évidence une forte hétérogénéité de déformation entre les grains G1 et G2 séparés par un joint de grains général fortement désorienté (Figure 95 (a)). Ces grains présentent respectivement des déformations locales, au sens de von Mises, qui varient entre 0,049 et 0,086 pour le grain G1 et entre 0,012 et 0,044 pour le grain G2.

3) Oxydation en milieu primaire

Les éprouvettes ont par la suite été oxydées dans des boucles à recirculation fonctionnant à 320°C, 325°C et 360°C simulant l'eau du circuit primaire contenant 1000 ppm de bore, 2 ppm de lithium et une surpression d'hydrogène (3, 30 ou 60 cc d' H_2 /kg d' H_2O) pendant 10 minutes, 100 heures ou 1000 heures. Des analyses du milieu par chromatographie ionique sont réalisées avant et après chaque essai afin de vérifier que les spécifications chimiques du milieu sont respectées.

a) Essais en boucle TITANE

Les essais d'oxydation de courtes durées (10 min et 100 h) ont été effectués à une température de 325°C dans un micro-autoclave en titane (Figure 96 (a)) adapté à la boucle d'essai TITANE (Figure 96 (b)).

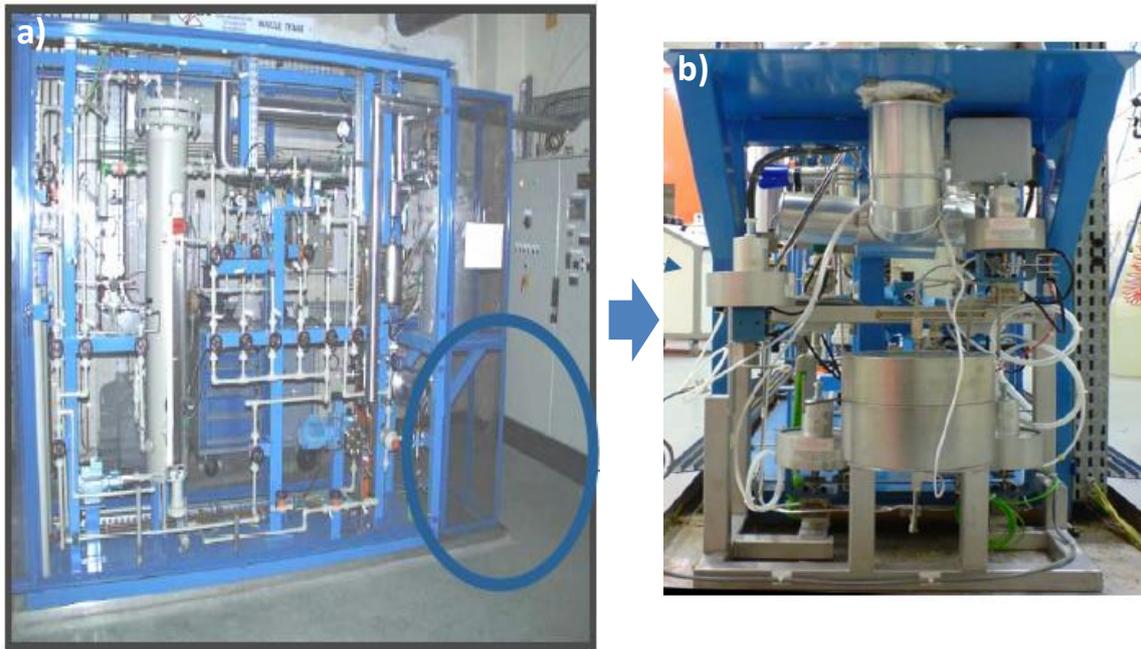


Figure 96 – (a) boucle d'essai TITANE et (b) micro-autoclave en titane permettant de réaliser des essais de courte durée

Celui-ci permet de réaliser des expositions brèves dont la durée varie entre 1 min et 100 h en permettant une transition rapide entre le milieu primaire et un gaz inerte afin de minimiser les transitoires de température et le relâchement des produits de corrosion. La boucle d'essai est munie de résines échangeuses d'ions permettant de réduire la saturation en ions du milieu oxydant et donc de limiter les phénomènes de redéposition d'espèces chimiques en solution.

Les coupons sont montés dans une cellule en Zircaloy 4 schématisée sur la Figure 97 qui est disposée dans le micro-autoclave de faible volume (5 L) vers lequel le milieu primaire est dérivé.

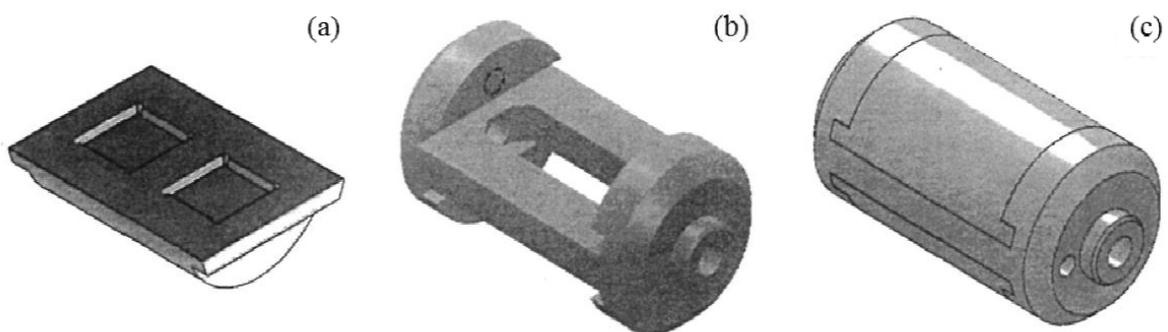


Figure 97 – Schéma de la cellule d'oxydation disposée dans le micro-autoclave titane qui est composée (a) d'un tiroir contenant les logements des coupons, (b) le support pouvant accueillir deux tiroirs, l'eau primaire traverse la cellule en passant par les buses situées à l'extrémité du support. La figure (c) représente le porte échantillon en Zircaloy 4 monté

Lors d'un essai d'oxydation dans le micro-autoclave, les échantillons sont tout d'abord soumis à un flux d'argon mélangé à 5 % d'hydrogène afin d'éviter leur oxydation à haute température avant exposition au milieu primaire REP. Le micro-autoclave est ensuite chauffé jusqu'à atteindre la

température d'essai de 325°C puis le milieu primaire circulant dans la boucle est dérivé vers le micro-autoclave, les échantillons sont alors exposés au milieu primaire. A la fin de l'essai, la circulation du milieu primaire dans le micro-autoclave est arrêtée et celui-ci est balayé par un gaz inerte afin de sécher l'eau restante et de refroidir le système en évitant l'oxydation de l'échantillon.

b) Essais en boucles et autoclaves en acier inoxydable

Les essais d'oxydation pour des temps plus longs (typiquement 1000 h) ont, quant à eux, été effectués dans des boucles à recirculation équipées d'un autoclave en acier inoxydable. La procédure de mise en essai est identique à celle détaillée dans le [chapitre précédent](#).

Les températures d'essais sont de 320°C sur les coupons en alliages 182 (repérés D1054 et D1156) et de 360°C sur les éprouvettes de traction en alliage 82.

4) Examens réalisés après essai

Sur la totalité des échantillons présentés dans ce chapitre, des lames minces ont été préparées par FIB à SERMA Technologies (Grenoble) et à EDF R&D. Pour ces dernières le protocole suivi est détaillé dans la thèse de Soulas [115].

Les analyses MET ont quant à elles été effectuées au Centre des Matériaux et à EDF R&D avec un Tecnaï F20 FEG² équipé d'un spectromètre GIF (Gatan Imaging Filter), d'un système STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) avec détecteur HAADF (High-Angle Angular Dark Field) permettant de faire des cartographies en contraste de Z, d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Les pénétrations d'oxyde le long des joints de grains ont été analysées en suivant la démarche illustrée sur la Figure 98.

² Le MET utilisé au Centre des Matériau est équipé de lentilles super twin (ST) contrairement à celui utilisé à EDF R&D, ceci implique que l'on peut atteindre un angle d'inclinaison plus élevé dans le second cas mais que la résolution est moins bonne lors des analyses en Haute Résolution.

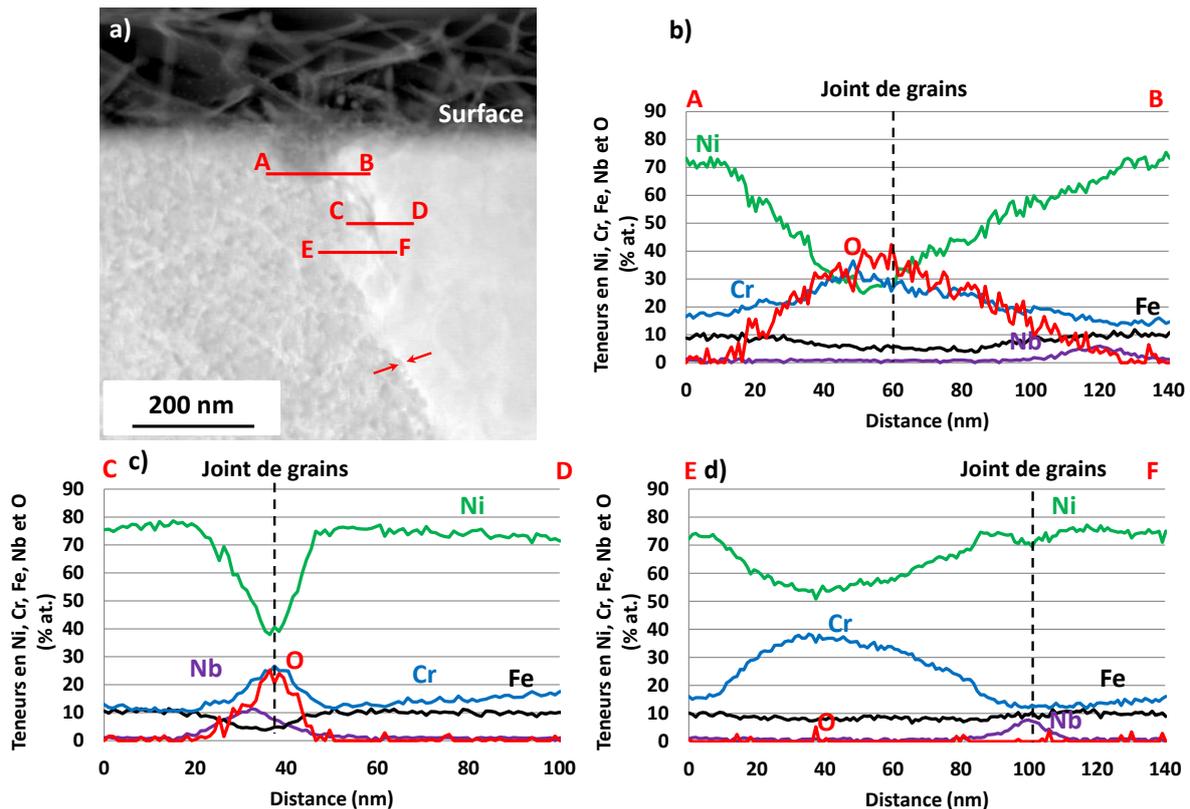


Figure 98 – Evaluation de la profondeur d’oxydation intergranulaire le long d’un joint de grains fortement désorienté de la soudure en alliage 182 repérée D1156 (a) image STEM-HAADF, (b), (c) et (d) profils de composition STEM-EDS – oxydation en milieu primaire REP à 320°C et 30 cc d’H₂/kg d’H₂O pendant 1000h – la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

L’évaluation des profondeurs de pénétration d’oxyde intergranulaire est essentiellement basée sur l’analyse des images STEM-HAADF qui mettent en exergue un contraste chimique entre l’oxyde et la matrice. Cette dernière apparaît plus claire comme illustré sur la Figure 98 (a). Les analyses d’images n’étant pas assez précises pour estimer l’étendue de l’oxydation intergranulaire, celles-ci ont été complétées par des profils de composition STEM-EDS réalisés le long des joints de grains (Figure 98 (b), (c) et (d)).

La mesure de profondeur d’oxydation est basée sur les profils de l’oxygène en EDS, les profils du nickel, du chrome, du fer, ... apportent quant à eux des informations complémentaires sur la composition des pénétrations d’oxyde et renseignent sur l’éventuelle présence de précipités intergranulaires.

D’après le profil STEM-EDS de la Figure 98 (b), il apparaît que la pénétration d’oxyde contient du nickel et du chrome. Les analyses de composition chimique d’autres pénétrations d’oxyde dans les alliages 182 étudiés dans le cadre de la thèse ont montré des résultats similaires. Notons, que l’analyse fine de la nature et de la composition chimique de l’oxyde formé dans les pénétrations, en pointe de pénétration ou aux interfaces carbures/alliage n’a pas fait l’objet du travail de thèse qui s’est plutôt concentré sur l’évaluation des profondeurs d’oxydation des joints de grains et de l’analyse de la précipitation intergranulaire.

Ainsi, à partir des analyses de la Figure 98, la profondeur d’oxydation est estimée à environ 230 nm tandis que la présence de carbures enrichis en niobium le long du joint est suspectée comme observé sur les trois profils de composition présentés. De plus, sur le profil STEM-EDS de la Figure 98 (d) qui est réalisé au-delà de la pénétration d’oxyde intergranulaire (pas de pic en oxygène), un

enrichissement en chrome semble révéler la présence d'un carbure de chrome situé le long du joint de grains. Ce précipité n'est toutefois pas clairement identifiable sur l'image STEM-HAADF. Il apparaît avec un contraste plus sombre que l'alliage sur l'image MET en fond clair de cette même région (Figure 99).

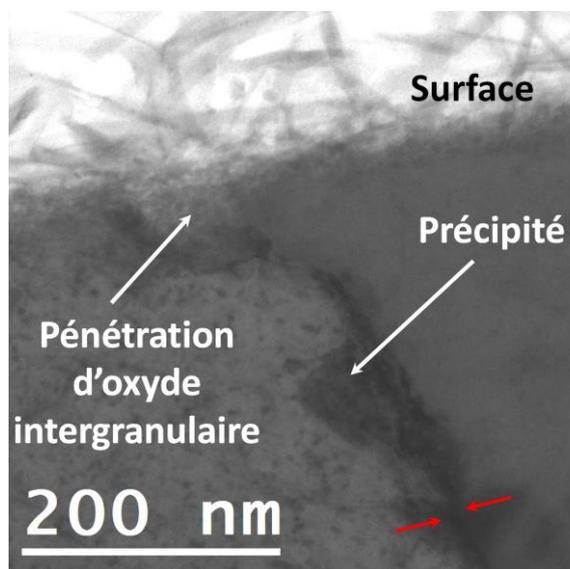


Figure 99 – Image MET en fond clair de la pénétration d'oxyde intergranulaire le long d'un joint de grains fortement désorienté de la soudure en alliage 182 repérée D1156 – oxydation en milieu primaire REP à 320°C et 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 1000h – la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

II) Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire

Des analyses en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été mises en œuvre sur des coupes en alliage base nickel 182 oxydés en milieu primaire REP pour différentes durées d'exposition. L'objectif de ces analyses est d'identifier une cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage base nickel 182.

L'ensemble des coupes rapportés dans le Tableau 22 a été analysé.

Tableau 22 – Matrice des essais d'oxydation réalisés et des joints de grains analysés dans le cadre de l'étude de l'effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire – HAGB : joints de grains fortement désorientés ($\Delta\theta > 20^\circ$) et CSL : joints de coïncidence

Soudure	Durée	Température (°C)	Teneur en hydrogène dissous (cc/kg d'H ₂ O)	Joints de grains analysés	Lames FIB (joint)
D1156	10 min	325	30	2 HAGB	1 (#1 et #2)
	100 h			2 HAGB	1 (#3 et #4)
test	100h	325		2 HAGB	1 (#5 et #6)
D1156	1000 h	320		2 HAGB 1 CSL ($\Sigma 5$)	2 (#7 et #8) 1 (#9)
D1054				1 HAGB 1 CSL ($\Sigma 5$)	1 (#10) 1 (#11)

Comme résumé dans le Tableau 22, sur les coupons oxydés 10 minutes et 100 heures en milieu primaire, une lame FIB contenant deux joints de grains fortement désorientés ont été prélevées. La soudure test est dépourvue de carbures. Celle-ci correspond à un cordon de la soudure D1054 (mono-passe de soudage) réalisé dans des conditions de soudage identiques à la soudure D1054. Les caractérisations MEB réalisées sur cette soudure ont mis en évidence l'absence de précipités intergranulaires [99]. Deux joints de grains fortement désorientés ont été prélevés sur cette soudure afin d'étudier la profondeur d'oxydation intergranulaire sur une soudure sans carbures.

Sur les coupons oxydés pendant 1000 heures, deux joints de grains de nature différente ont été prélevés (un HAGB et un joint de coïncidence $\Sigma 5$). Sur la soudure repérée D1156, deux lames FIB ont été prélevées le long du joint de grains fortement désorienté.

1) Cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182

Sur les images de la Figure 100 sont présentées les analyses MET réalisées sur les soudures en alliage 182 repérée D1156 exposée au milieu primaire REP pendant 10 min, 100 h et 1000 h. Les trois joints de grains présentés sont des HAGB. Ce type de joint est censé présenter des pénétrations d'oxyde plus profondes que les LAGB, comme rapporté dans le [chapitre précédent](#).

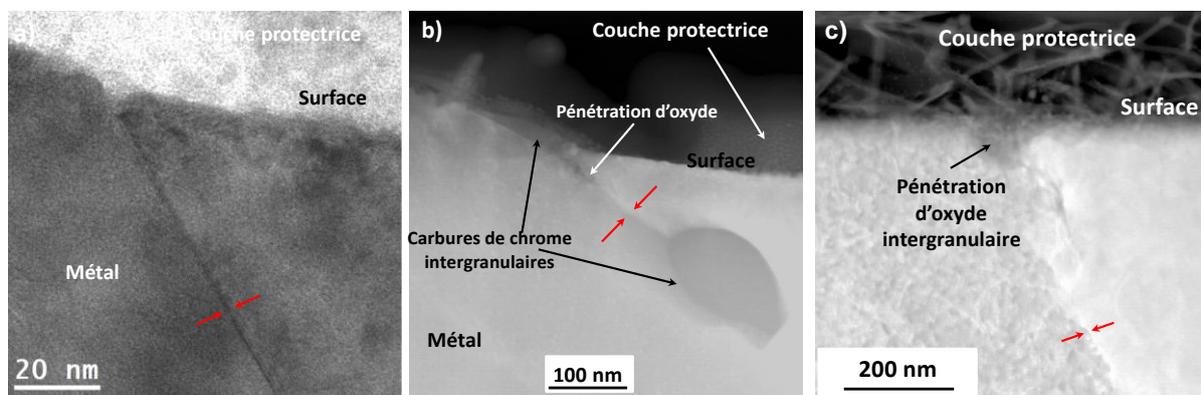


Figure 100 – Images TEM en fond clair (a) et STEM-HAADF (b-c) de l'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 (D1156) le long de joints de grains généraux fortement désorientés en milieu primaire REP (30 cc d'H₂/kg d'H₂O). (a) #1 10 min à 325°C, (b) #3 100 h à 325°C, (c) #7 1000 h à 320°C – les joints de grains sont mis en évidence par des flèches rouges

L'image MET en fond clair de la Figure 100 (a) a été acquise au niveau d'un joint de grains fortement désorienté du coupon exposé 10 minutes au milieu primaire REP à 325°C. Cette image couplée à des images STEM-HAADF et analyses STEM-EDS ne nous a pas permis d'identifier avec certitude un début de pénétration intergranulaire. En effet, « l'ouverture » du joint qui semble être observée sur une distance inférieure à 10 nm pourrait aussi bien résulter d'un début de pénétration d'oxyde intergranulaire que d'un gravage du joint de grains faisant suite au polissage à la silice colloïdale. Afin de rester conservatif dans notre analyse, nous considérerons pour ce joint de grains, la profondeur d'oxydation potentielle de 10 nm.

Sur l'échantillon oxydé 100 heures à 325°C (Figure 100 (b)), on observe une progression de l'oxyde le long du joint de grains et au-delà d'un premier carbure de chrome émergeant à la surface. La pénétration atteint alors une profondeur d'environ 70 nm.

Pour une durée d'exposition de 1000 h à 320°C (Figure 100 (c)), la profondeur d'oxydation intergranulaire a été évaluée à 230 nm.

Comme cela est indiqué dans le Tableau 22, d'autres joints de grains ont été inspectés après des expositions de 10 min (#2) et 100 h (#4) au milieu primaire REP. Dans les deux cas, les profondeurs des pénétrations d'oxyde sont inférieures à celles déjà évaluées à partir des images de la Figure 100.

Les profondeurs d'oxydation évaluées le long de ces joints après 10 min et 100 h sont respectivement égales à 0 nm et 40 nm. Dans les deux cas, des carbures de chrome débouchant en surface ont été identifiés. Les mesures sont réalisées avec une incertitude de +/- 5 pixels ce qui, en fonction de l'échelle de l'image donne une incertitude de mesure qui est comprise entre 2 (#1) et 6 nm (#2, #3, #4 et #7).

2) Effet de la précipitation intergranulaire sur la cinétique d'oxydation des joints

A la fin du [chapitre précédent](#), nous nous sommes interrogés sur la plus grande résistance à l'oxydation des joints faiblement désorientés par rapport aux joints fortement désorientés. Ces analyses avaient été réalisées sans prendre en compte le potentiel effet de la précipitation intergranulaire sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains. Or, les caractérisations effectuées sur les alliages 182 et 82 brut de soudage semblent indiquer des taux de couverture, par les carbures de chrome et de niobium, des joints de grains faiblement désorientés et des joints de coïncidence qui sont plus importants que le long des joints fortement désorientés. Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à l'effet de ces précipités sur l'oxydation des joints de grains.

a) Effet des carbures de niobium

Les analyses STEM-EDS présentées sur la Figure 101 ont été réalisées le long d'un joint de grains fortement désorienté de la soudure D1054. Les profils de composition (b) et (c) mettent clairement en évidence un enrichissement en Nb au niveau du joint de grains ce qui traduit la présence de carbures de type NbC.

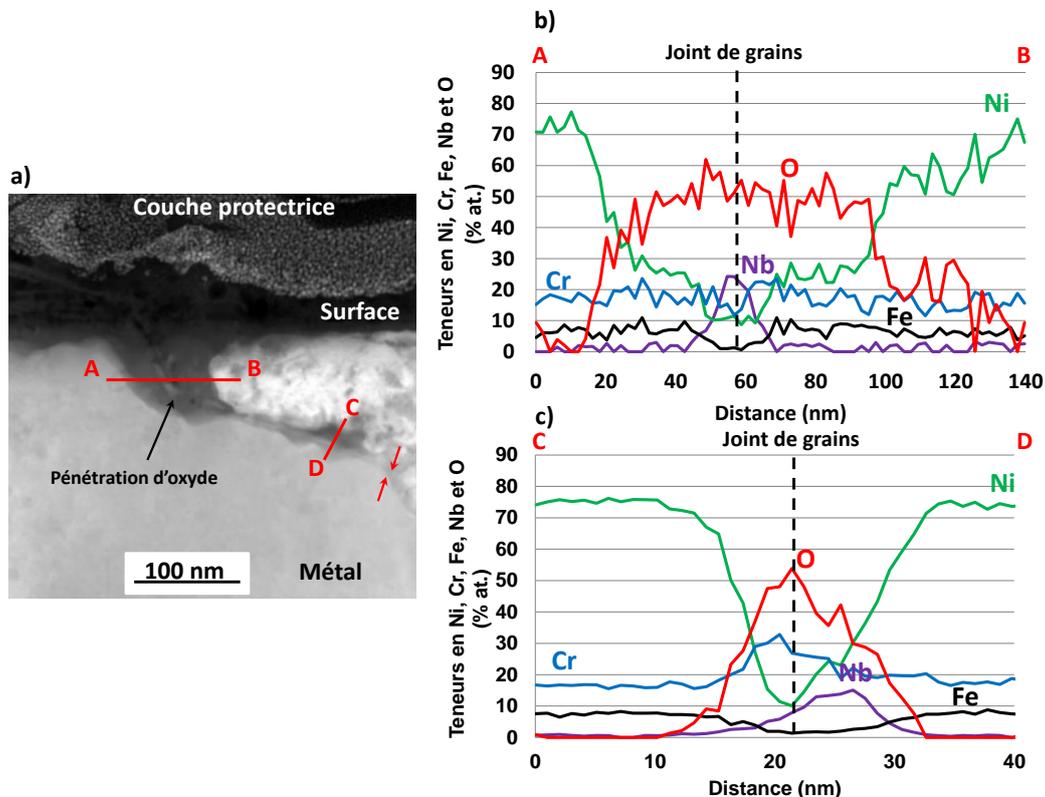


Figure 101 – Joint de grains fortement désorienté (#10) de la soudure D1054 (a) image STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde intergranulaire (b), (c) profils de composition STEM-EDS – oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) - la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

D'après l'analyse de la Figure 101 (b), le carbure de niobium semble être contourné par la pénétration d'oxyde passant le long de l'interface NbC/alliage. La profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire le long du joint de grains de la Figure 101 est évaluée à 280 nm.

Cette tendance semble être confirmée par les résultats obtenus sur les joints #7 (Figure 98) et #8 (Figure 177 de l'Annexe VI) prélevés le long d'un joint de grains fortement désorienté de la soudure repérée D1156 avec des pénétrations d'oxyde estimées à 230 nm et 280 nm respectivement.

b) Effet des carbures de chrome

Sur la Figure 102 sont présentés les examens MET réalisés le long d'un joint de coïncidence $\Sigma 5$ de la soudure D1156 (#9).

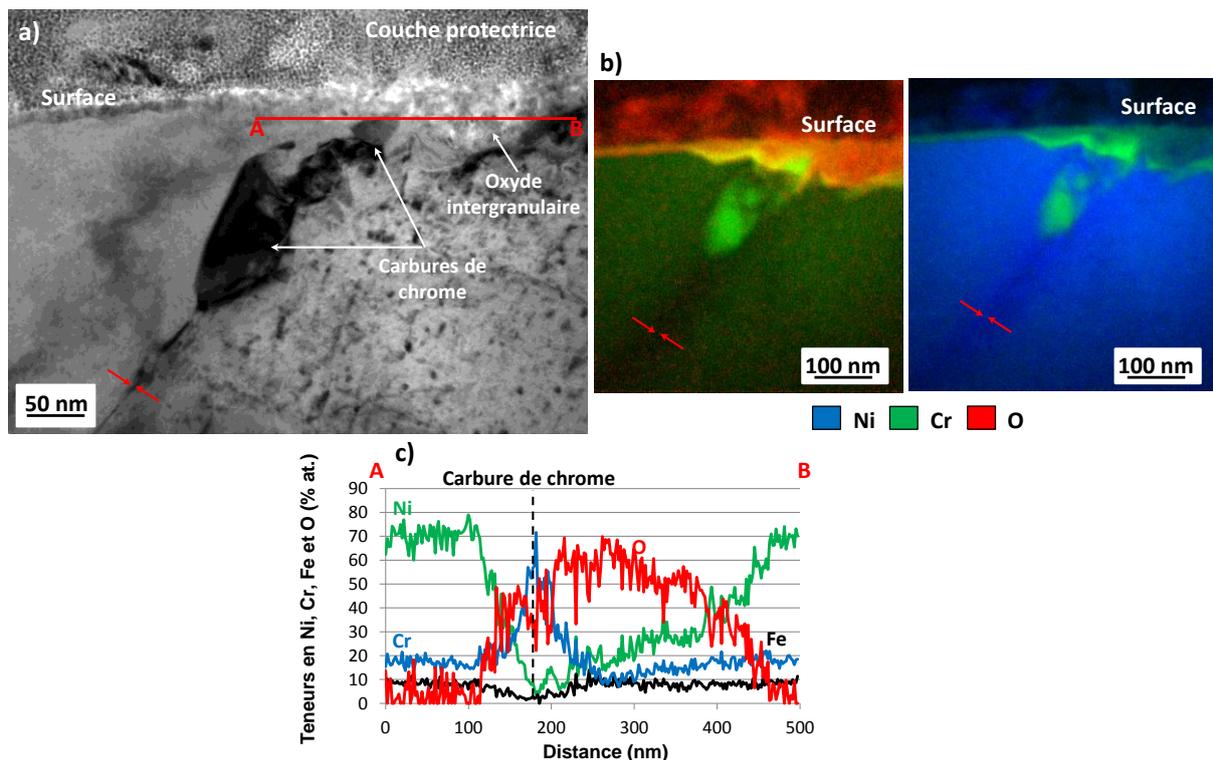


Figure 102 – Joint de coïncidence $\Sigma 5$ (#9) (a) image MET en fond clair de la pénétration d'oxyde, (b) superposition des cartographies EFTEM Cr-O/Ni-Cr et (c) profil de composition STEM-EDS - oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) – la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

Sur la Figure 102 (b), les superpositions de cartographies EFTEM mettent en évidence la pénétration de l'oxyde qui s'étend sur 120 nm le long du joint de coïncidence. Sur l'image MET en fond clair de la Figure 102 (a), des précipités intergranulaires localisés le long du joint de grains sont visibles. Leur enrichissement en Cr est révélé par l'analyse EFTEM. La présence d'un carbure de chrome intergranulaire est mise en évidence sur le profil de composition STEM-EDS de la Figure 102 (c) par un pic du signal du Cr.

L'arrêt de la pénétration d'oxyde sur un carbure de chrome intergranulaire a également été observé sur un joint de coïncidence $\Sigma 5$ de la soudure D1054 (#11). La profondeur de pénétration intergranulaire est évaluée à 90 nm le long de ce joint de grains. Ces valeurs sont bien en-deçà de ce qui avait été observé sur le joint fortement désorienté #7, le long duquel la présence d'un carbure de

chrome avait également été mise en évidence au niveau de la zone d'arrêt de la pénétration d'oxyde intergranulaire. Celui-ci était localisé à une profondeur plus importante de la surface du matériau.

Afin de conforter, les observations réalisées sur l'aspect bénéfique des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire, un coupon prélevé dans une soudure D1054 sans carbures intergranulaires (mono-passe de soudage) a été oxydé 100 h en milieu primaire REP pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O. Les analyses par chromatographie ionique du milieu après essai ont mis en évidence une teneur en Li de 6 ppm au lieu de 2 ppm. Le pH en température passe donc de 7,2 à 7,7 toutefois, l'impact de cette variation sera considérée comme négligeable sur la corrosion de l'alliage 600 [116].

Les analyses MET réalisées sur deux joints de grains fortement désorientés de cet échantillon après oxydation sont rapportées sur la Figure 103.

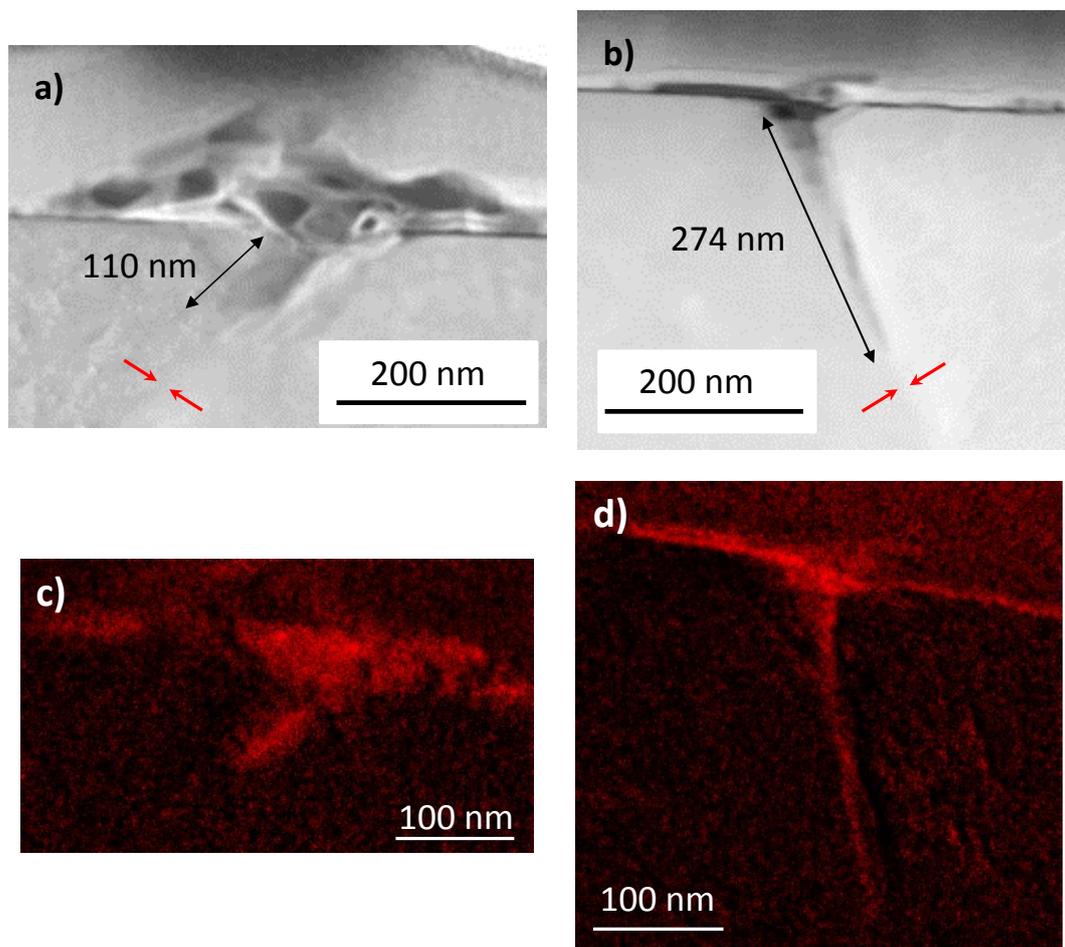


Figure 103 – Images STEM-HAADF et cartographies EFTEM de l'oxygène des joints de grains fortement désorientés (a), (c) #5 et (b), (d) #6 après une oxydation de 100 h en milieu primaire REP à 325°C et une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence par des flèches rouges

Les analyses de la Figure 103 mettent en évidence des pénétrations d'oxyde qui s'étendent respectivement sur 110 et 270 nm le long des joints de grains inspectés dans la soudure dépourvue de carbures intergranulaires.

Pour des conditions d'oxydation identiques (température, chimie du milieu primaire et durée d'exposition) à celle réalisée sur la soudure D1156 (joints #3 et #4) les profondeurs des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées sont nettement supérieures (jusqu'à un facteur 6). Nous rappelons que la présence de carbures de chrome a été mise en évidence le long des joints de grains #3 et #4.

Cette observation va dans le sens du rôle bénéfique joué par les carbures de chrome intergranulaires le ralentissement de la cinétique d'oxydation des joints de grains.

3) Synthèse : effet de la microstructure sur la cinétique d'oxydation intergranulaire

Les analyses MET présentées ci-dessus, ont permis de caractériser les profondeurs d'oxydation intergranulaires pour différentes durées d'exposition (10 min, 100 h et 1000 h) et différentes natures de joints de grains (HAGB et $\Sigma 5$). Les lames minces ont été prélevées dans la soudure repérée D1156 qui possède une bonne résistance à la CSC et dans la soudure D1054 qui elle, est plus sensible à l'amorçage et à la propagation de la CSC.

Les mesures qui sont reportées sur la Figure 104 ont été réalisées avec une précision de +/- 5 pixels, ce qui donne une incertitude de mesure qui est d'environ +/- 6 nm.

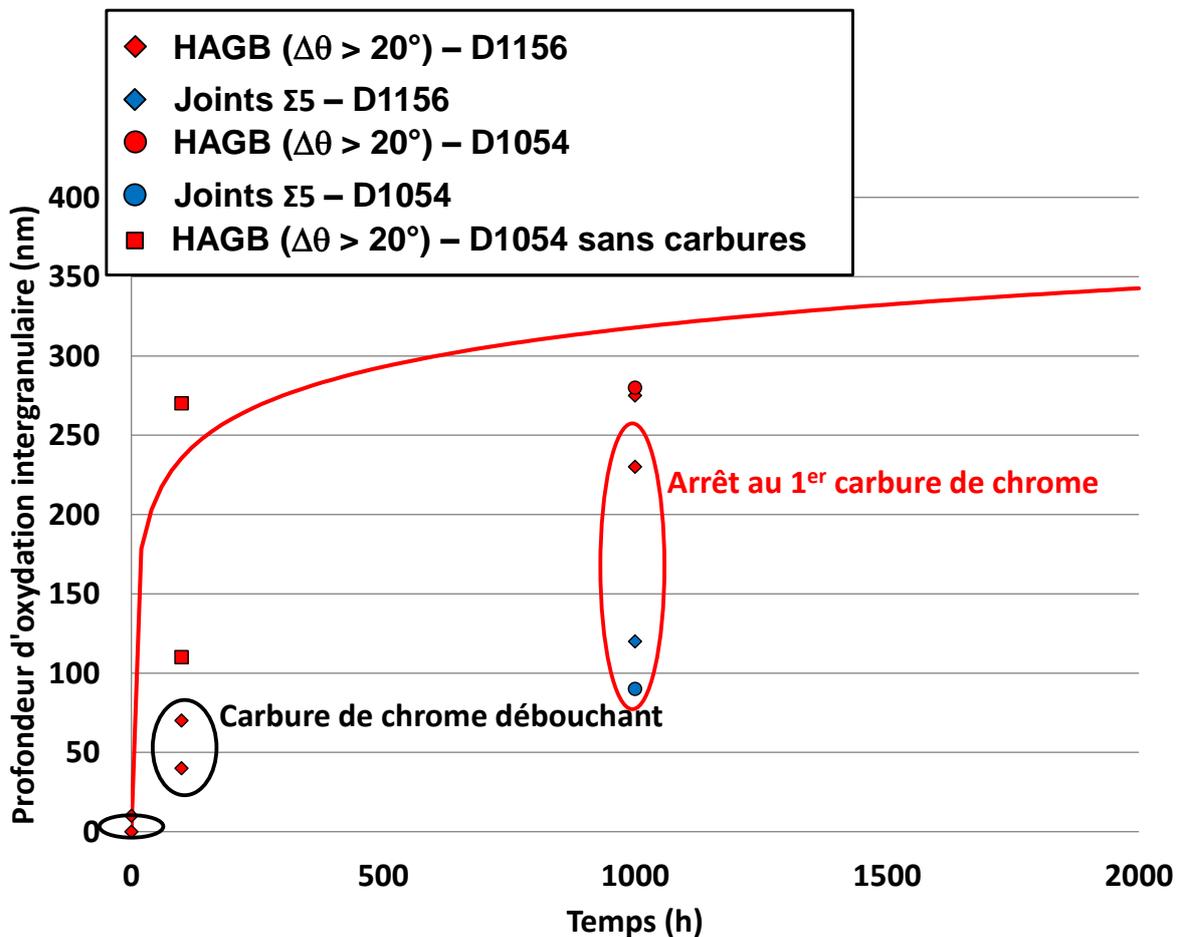


Figure 104 – Profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire dans l'alliage 182 en fonction du temps d'exposition au milieu primaire REP pour des températures de 320°C/325°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O). La courbe rouge est une extrapolation à partir d'une fonction log dont la formulation mathématique est similaire à la deuxième loi des défauts ponctuels [117]

La Figure 104 illustre l'augmentation de la profondeur des pénétrations intergranulaires avec la durée d'exposition au milieu primaire. A la lumière des résultats obtenus à 1000 h, il apparaît que les profondeurs d'oxydation évaluées sur les soudures D1054 et D1156 sont comparables si l'on considère une dispersion de la profondeur d'oxydation entre les joints de grains d'environ 250 nm comme cela a été quantifié dans le [chapitre précédent](#).

Une grande dispersion des mesures est observée pour une durée de 100 h entre la coulée sans carbures (carrés rouges) et la coulée avec carbures (losanges rouges) qui débouchent en surface de l'échantillon.

De plus, sur la totalité des points reportés après 1000 h d'oxydation, l'arrêt de 3 pénétrations d'oxyde sur un total de 5 a été observé au niveau du premier carbure de chrome rencontré le long du joint de grains. Pour les deux points pour lesquels la pénétration d'oxyde est de 280 nm, la présence de carbures de chrome dans la zone d'arrêt des pénétrations d'oxyde n'a pas été identifiée. Toutefois, dans ces régions, l'oxyde intergranulaire est très riche en chrome.

Il est très probable que les carbures de chrome situés le long des joints de grains aient un effet sur la progression de l'oxyde intergranulaire. Dans la littérature, un ralentissement de la cinétique d'oxydation intergranulaire par les carbures de chrome a déjà été évoqué par Panter [118] et Laghoutaris [45] dans les alliages 690 et 600. De plus, dans les alliages Ni-Cr-Fe, Rebak [46] a expliqué la plus grande résistance à la CSC des alliages présentant des taux de couverture élevés des joints de grains par les carbures de chrome [13, 85, 112] par la formation d'un film de Cr_2O_3 autour de ces carbures. Des calculs de thermodynamique réalisés par Laghoutaris [48] ont montré une oxydation préférentielle de ces carbures par rapport à la matrice (alliage 600) conduisant à la formation de Cr_2O_3 . Par ailleurs, la chromine possède une cinétique de croissance lente [119, 120] ce qui pourrait expliquer pourquoi la pénétration d'oxyde intergranulaire semble ralentir à proximité des carbures de chrome.

La présence de NbC aux joints de grains semble, quant à elle, ne pas ralentir la pénétration de l'oxyde intergranulaire, qui contourne alors le précipité.

Les points à 1000 h de la Figure 104 semblent également souligner une oxydation moins importante des joints $\Sigma 5$ par rapport aux joints de grains généraux fortement désorientés. Toutefois, à partir des résultats présentés, aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'origine exacte de cette meilleure résistance à l'oxydation des joints. En effet, celle-ci pourrait provenir d'un effet de la nature des joints sur la cinétique d'oxydation ou bien de la nature des joints sur la densité de carbures comme cela a été montré dans le chapitre [matériaux](#).

Les paramètres d'une loi d'évolution, choisie logarithmique, de l'oxydation intergranulaire, ont été identifiés à partir des profondeurs maximales atteintes afin de limiter l'effet des carbures de chrome. La formulation mathématique est similaire à celle utilisée par MacDonald [117] pour modéliser la croissance de l'oxyde en surface des métaux exposés au milieu aqueux (Équation 18). La représentation de cette loi est donnée sur la Figure 103.

$$pox = \frac{1}{b} * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 18}$$

Dans l'Équation 18, pox est la profondeur d'oxydation intergranulaire en nm, t est la durée d'exposition au milieu primaire REP en heures, b et C sont des coefficients déterminés de manière empirique. Les valeurs identifiées sont respectivement de $0,028 \text{ nm}^{-1}$ et $7,34 \text{ h}^{-1}$.

A la lumière de ces résultats, il semble donc que le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome ait un impact sur la cinétique d'oxydation intergranulaire en ralentissant la progression de l'oxyde le long des joints de grains. Un plus grand nombre d'observations seraient toutefois nécessaires pour confirmer cette tendance. Des essais d'oxydation d'une durée de 1000 h sur les coulées D1054 avec et sans carbures pourraient notamment permettre de confirmer l'écart entre les profondeurs d'oxydation observé à 100 h. Une base de données plus fournie, notamment pour de courtes durées, permettrait également de conforter la cinétique d'oxydation extrapolée sur la Figure 104.

II) Impact de l'écrouissage sur la profondeur d'oxydation intergranulaire

Dans cette partie est présentée l'étude de l'effet de l'écrouissage sur la profondeur des pénétrations d'oxyde aux joints de grains. Cette étude a été mise en œuvre sur 3 éprouvettes de traction prélevées dans la soudure en alliage 82 repérée D1072 dont la composition et les caractéristiques ont déjà été détaillées dans le chapitre [matériaux](#). Ces analyses ont été réalisées sur l'alliage 82 pour des raisons de plus grande disponibilité de matière.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet du taux de déformation à proximité des joints de grains et à celui de l'incompatibilité de déformation entre grains adjacents sur l'oxydation des joints de grains. Une expérience visant à évaluer la dispersion de la profondeur d'oxydation intergranulaire le long d'un joint va également être présentée.

L'ensemble des lames minces prélevées par FIB sur ces éprouvettes de traction puis analysées au MET est détaillé dans le Tableau 23.

Tableau 23 - Détail des sites de prélèvement sur les éprouvettes de traction en alliage 82 étudiées

Plan de prélèvement	Désorientation du joint de grains (°)	Niveau de pré-écrouissage moyen sous air (%)	Joint de grains
TL	40	-	#12
TS	5	7	#13
	40		#14
TL	30	20	#15

Après oxydation et déformation des éprouvettes de traction, des lames minces ont été préparées par FIB par SERMA Technologies (Grenoble). Ces prélèvements sont effectués au niveau de joints de grains généraux parmi lesquels trois joints de grains fortement désorientés et un joint de grains faiblement désorienté. Les joints de grains #12, #13 et #14 sont orientés perpendiculairement à la direction de sollicitation tandis que le joint de grains #15 est quasi-parallèle à la direction de sollicitation. Pour chaque prélèvement, la corrélation d'images numériques a permis d'évaluer le niveau de déformation local de part et d'autre du joint de grains. Les sites de prélèvement sont indiqués par des rectangles rouges sur les images MEB de la Figure 105.

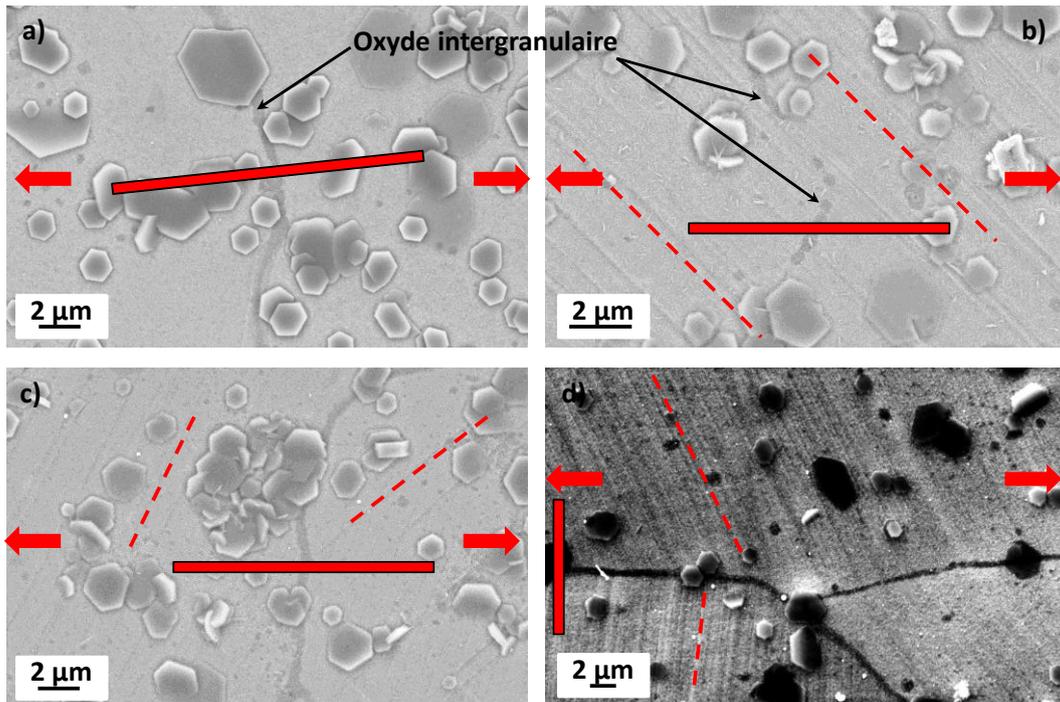


Figure 105 – Micrographies MEB (électrons secondaires in-lens) après traction et oxydation (a) #12 (b) #13 (c) #14 et (d) #15 - les sites de prélèvement sont indiqués par des rectangles rouges et des bandes de glissement émergentes sont mises en évidence par des pointillés rouges. La direction de la sollicitation est indiquée par deux flèches rouges

Sur les Figure 105 (a) à (d), un contraste plus sombre au niveau des joints de grains met en évidence l'oxydation intergranulaire. Celle-ci apparaît continue le long des joints de grains généraux fortement désorientés (Figure 105 (a), (c) et (d)) tandis qu'elle semble discontinue le long du joint de grains faiblement désorienté (Figure 105 (b)).

Les cartes de déformation équivalente de Von Mises obtenues par corrélation d'images numériques, sur des surfaces faisant quelques microns carrés comme illustré sur la Figure 105, ont permis de déterminer le niveau de déformation dans chaque grain à proximité du joint de grains. Les niveaux de déformation locaux sont évalués à l'aide du logiciel VIC-2D®.

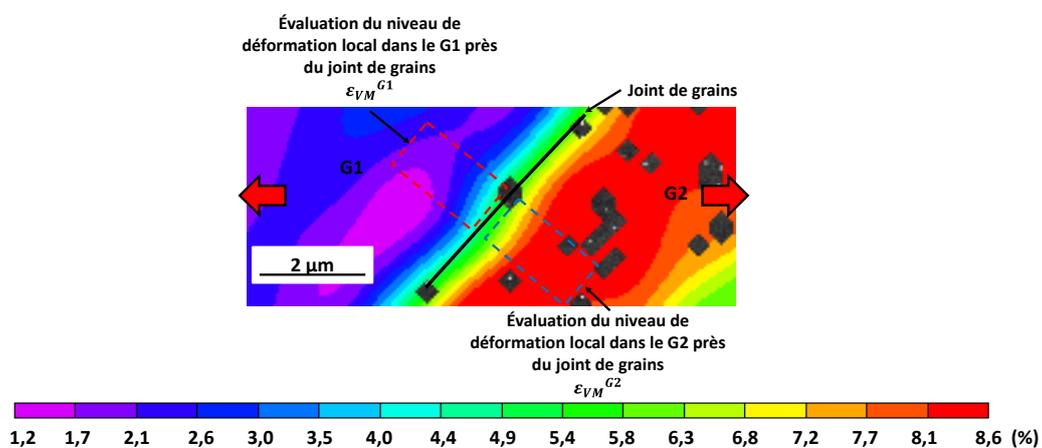


Figure 106 – Evaluation des niveaux de déformation (déformation équivalente de von Mises) de chaque grain à proximité du site de prélèvement de la lame #13. L'axe de sollicitation est représenté par des flèches rouges

A partir de ces valeurs et en faisant l'hypothèse de continuité du champ de déformation (pas de glissement du joint de grains), le niveau de déformation moyen près du joint de grains noté $\bar{\varepsilon}_{VM}^{GB}$ a été calculé comme étant la moyenne des valeurs mesurées de part et d'autre du joint sur des surfaces d'analyse similaires (Équation 19).

$$\bar{\varepsilon}_{VM}^{GB} = \frac{(\varepsilon_{VM}^{G1} + \varepsilon_{VM}^{G2})}{2} \quad \text{Équation 19}$$

Les niveaux de déformation de chaque grain près du joint ont également permis de déterminer l'écart de déformation entre grains voisins (notée $\Delta\varepsilon_{VM}^{GB}$) comme défini dans l'Équation 20.

$$\Delta\varepsilon_{VM}^{GB} = |\varepsilon_{VM}^{G1} - \varepsilon_{VM}^{G2}| \quad \text{Équation 20}$$

Les valeurs de $\bar{\varepsilon}_{VM}^{GB}$ et de $\Delta\varepsilon_{VM}^{GB}$ ont été calculées pour chaque site de prélèvement d'une lame mince et sont regroupées dans le Tableau 24.

Tableau 24 – Evaluation des valeurs moyennes et des écarts locaux de déformation pour chaque site de prélèvement par FIB

Désorientation (°)	Déformation moyenne locale	Hétérogénéité de déformation locale	Joint de grains
40	0	-	#12
5	0,07	0	#13
40	0,05 à 0,06	0,06 à 0,08	#14
30	0,13	0	#15

Sur chaque joint de grains du Tableau 24, la position de la zone d'arrêt de la pénétration d'oxyde intergranulaire a été déterminée à l'aide des images STEM-HAADF et des analyses STEM-EDS comme cela a été détaillé en introduction de ce chapitre.

Sur la Figure 107 sont présentés plusieurs profils de composition STEM-EDS réalisés le long du joint de grains #13.

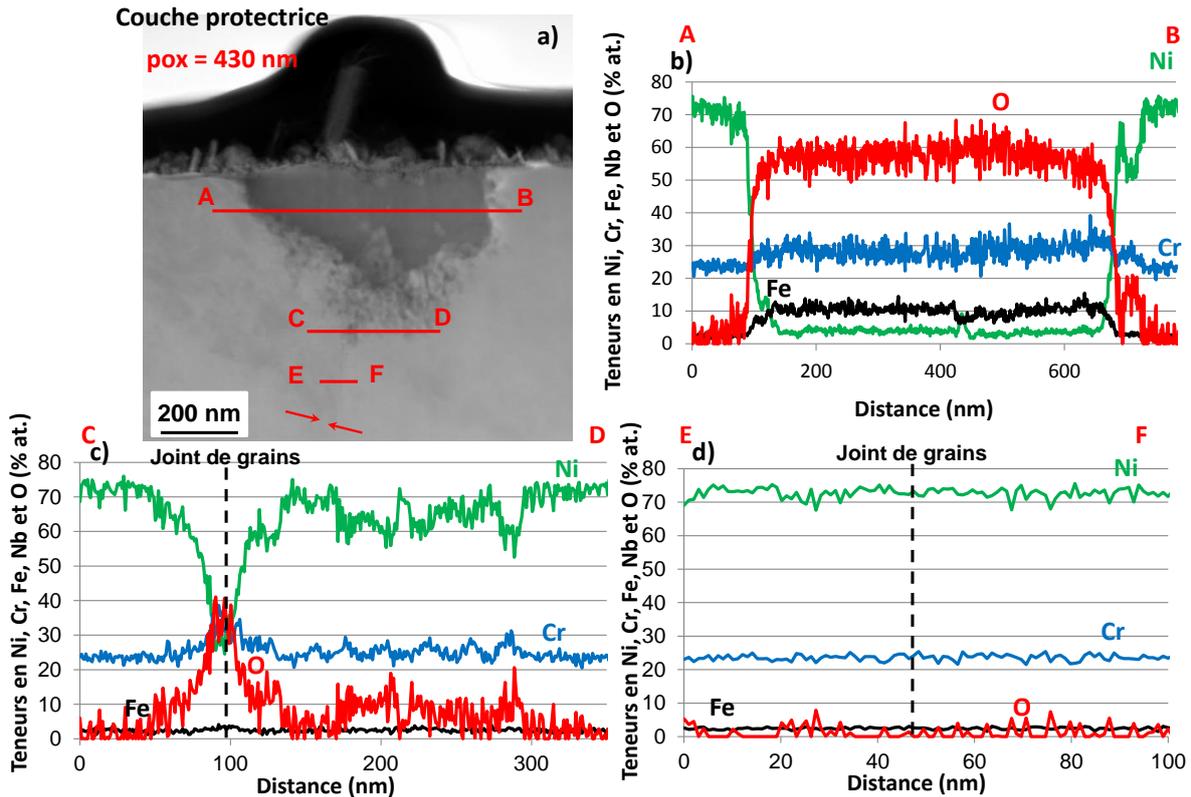


Figure 107 – Evaluation de la profondeur de pénétration intergranulaire le long du joint de grains #13 à partir d’analyses STEM (a) image STEM-HAADF, (b), (c) et (d) profils de composition STEM-EDS – oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 360°C (30 cc d’H₂/kg d’H₂O)

Sur la Figure 107 (a) la pénétration d’oxyde intergranulaire semble être constituée d’une première partie correspondant à un oxyde continu contenant du chrome et du fer (Figure 107 (b)). Dans une seconde partie, l’oxyde apparaît comme étant composé de nodules d’oxyde riches en chrome déconnectés les uns des autres (Figure 107 (c)). A partir de ce même profil, il est plus difficile de conclure quant à un enrichissement en nickel ou en fer de ces nodules, du fait de la superposition du signal provenant de la matrice et des nodules.

Le profil de composition de la Figure 107 (d) a quant à lui été réalisé au-delà de la pénétration d’oxyde intergranulaire et ne met pas en évidence d’appauvrissement particulier du joint de grains en chrome. Les légères variations du signal de l’oxygène pourraient provenir d’une légère oxydation de la lame mince.

Ces analyses semblent montrer une différence de composition des pénétrations d’oxyde entre les alliages base nickel 182 et 82 étudiés. En effet, les pénétrations apparaissent comme étant plus riches en fer et en chrome avec un enrichissement en nickel moins important que dans l’alliage 82. Ces observations sont sensiblement identiques entre les joints de grains #12, #13, #14 et #15.

La profondeur de pénétration de l’oxyde intergranulaire évaluée à partir des analyses de la Figure 107 est d’environ 430 nm.

Dans la suite, nous allons présenter les résultats des analyses MET réalisées sur les 4 joints de grains du Tableau 24, puis nous allons exposer les travaux qui ont été mis en œuvre de manière à évaluer la dispersion de la profondeur d’oxydation le long des joints de grains.

1) Effet du pré-écrouissage sur la profondeur d'oxydation intergranulaire

Les observations MET des pénétrations d'oxyde intergranulaires le long des joints de grains #12, #13, #14 et #15 du Tableau 24 sont regroupées sur la Figure 108.

Morphologie des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

Sur les images STEM-HAADF les valeurs de déformation équivalentes de von Mises évaluées de part et d'autre des joints de grains et les positions des fins de pénétrations d'oxyde intergranulaires sont indiquées.

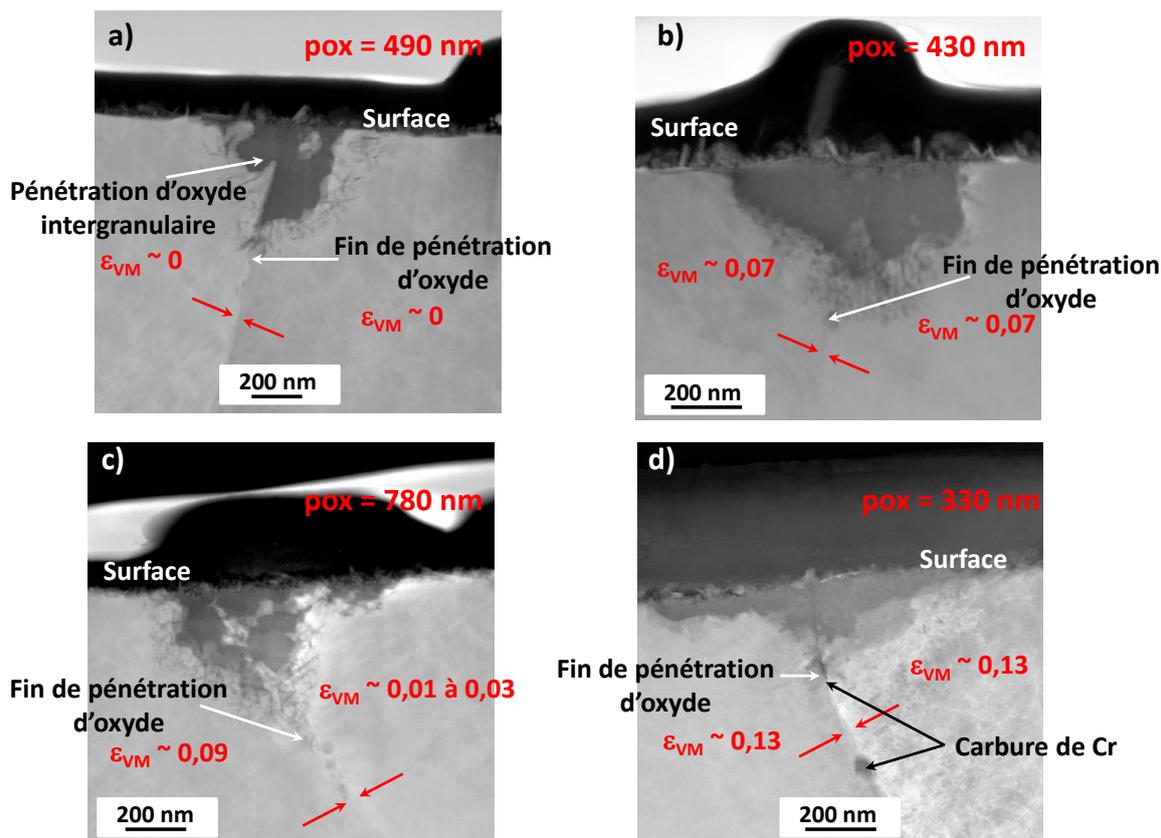


Figure 108 – Images STEM-HAADF des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées le long des joints de grains (a) #12, (b) #13, (c) #14 et (d) #15 - les joints de grains sont mis en évidence par des flèches rouges et les niveaux de déformation de chaque grain près du joint de grains sont également indiqués – oxydation de 1000 h en milieu primaire REP (30 cc H₂/kg H₂O à 360°C)

Le long du joint de grains prélevé sur l'éprouvette non pré-déformée avant oxydation en milieu primaire REP, la forme de la pénétration d'oxyde intergranulaire est non symétrique avec une pénétration plus importante dans un grain que dans l'autre (Figure 108 (a)). Les images des Figure 108 (b) et (c) et (d) ont été acquises le long de joints de grains prélevés sur les échantillons déformés macroscopiquement de 7 % et 20 %. Le long des joints de grains prélevés sur les échantillons pré-écrouis avant oxydation, les pénétrations d'oxyde présentent des morphologies symétriques même dans le cas d'une déformation hétérogène entre les grains voisins (Figure 108 (c)). Cette observation nous permet de supposer qu'il n'existerait pas de corrélation directe entre la symétrie de la pénétration d'oxyde de part et d'autre du joint de grains et le taux de déformation local.

La présence d'une couche d'oxyde constituée de nodules d'oxyde déconnectés les uns des autres dans le plan d'observation est aussi bien constatée le long de joints de grains pré-écrouis (#12) que

non pré-écrouis avant oxydation (#13 et #14). Cette morphologie d'oxyde ne semble donc pas être reliée à la déformation locale.

Analyses EFTEM et par STEM-EDS des joints de grains :

Dans la partie précédente, nous avons vu que les carbures de chrome avaient un effet sur la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire. Nous allons donc regarder si les pointes des pénétrations présentées sur la Figure 108 coïncident avec la présence de carbures de chrome. Il est toutefois rappelé que d'après le chapitre [matériaux](#), malgré une teneur en chrome plus importante, le taux de couverture des joints de grains par les précipités de l'alliage 82 (état métallurgique BS) est respectivement 2 et 5 fois inférieur à celui observés sur les soudures en alliage 182 repérées D1054 (BS) et D1156 (TTD). Ceci serait très probablement dû à la plus faible teneur en carbone de la soudure D1072 par rapport aux deux autres soudures en alliage 182 étudiées.

Des analyses STEM-EDS ont été effectuées au niveau des zones d'arrêt des pénétrations d'oxyde comme présenté sur la Figure 109 (joint #15).

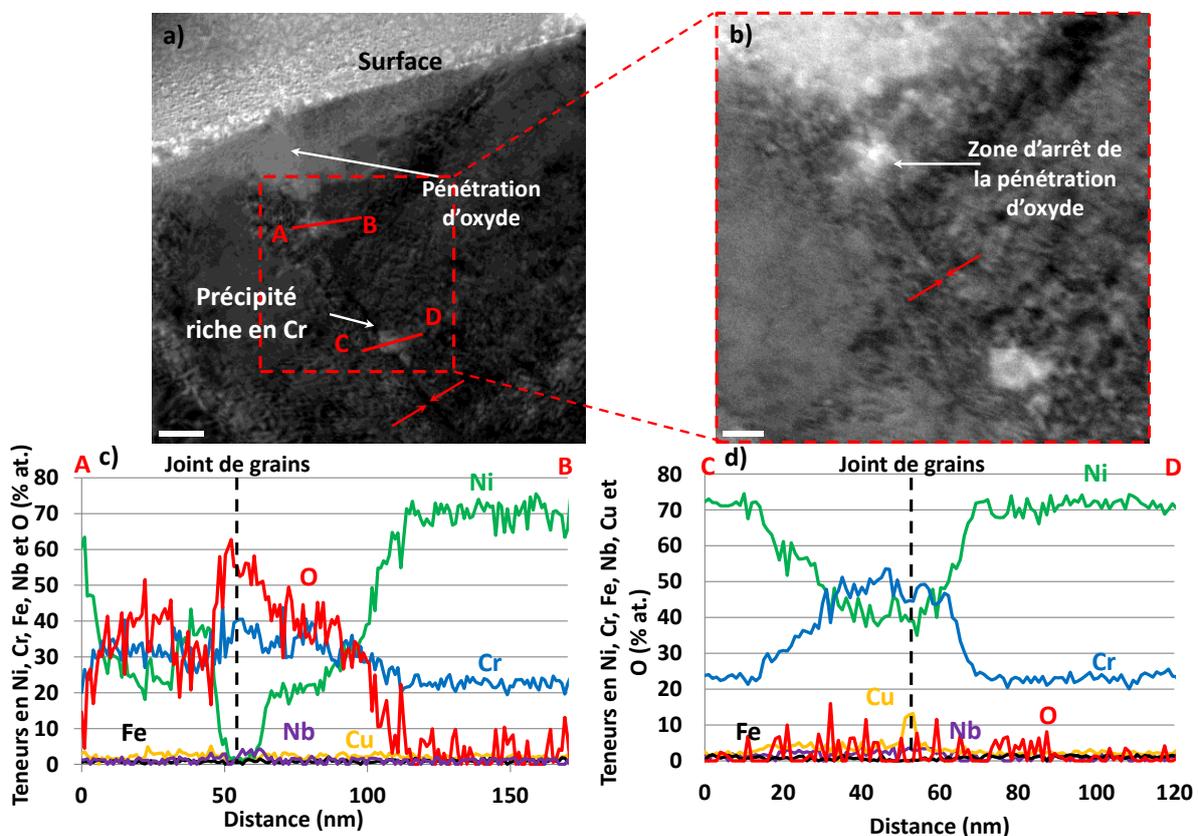


Figure 109 – Joint de grains #15 images Zero-Loss (a-b) de la pénétration d'oxyde intergranulaire, profils de composition STEM-EDS (c-d) – la position du joint est indiquée par des flèches rouges - oxydation de 1000 h en milieu primaire REP (30 cc H₂/kg H₂O à 360°C)

Le profil de composition de la Figure 109 (d) met en évidence la présence d'un précipité intergranulaire localisé au-delà de la pénétration d'oxyde. Celui-ci est riche en chrome, en cuivre et en niobium et apparaît sur les images en Zero-Loss (Figure 109 (a) et (b)) dans un contraste plus clair que l'alliage.

L'analyse STEM-EDS de la Figure 109 (c) est réalisée au niveau de la zone d'arrêt de la pénétration d'oxyde intergranulaire. Celle-ci montre très clairement que la pénétration d'oxyde est principalement

composée de chrome alors que le signal du nickel et du fer sont très faibles. Le rapport en % atomique de l'oxygène et du chrome, évalué au niveau du joint de grains à partir du profil de composition concorde avec la stœchiométrie d'un oxyde de chrome de type chromine (Cr_2O_3). Le signal du cuivre ne met pas en évidence d'enrichissement particulier au niveau de la pénétration d'oxyde, le signal qui est détecté provient très probablement du porte-objet. En revanche, une augmentation du signal de niobium pourrait indiquer la présence d'un précipité. Nous pouvons très raisonnablement penser que la présence de Cr_2O_3 détectée en pointe de pénétration intergranulaire puisse résulter de l'oxydation d'un carbure riche en chrome et en niobium initialement présent.

La présence de nodules riches en cuivre uniquement a été mise en évidence le long du joint #14. De tels nodules ont déjà été observés le long de certaines fissures de CSC dans la soudure D1054 [74]. Les analyses réalisées n'ont pas permis de déterminer leur origine. De plus, il est impossible de conclure sur l'éventuelle relation entre la présence de ces nodules et la propension à l'oxydation intergranulaire des joints de grains.

Profondeur d'oxydation en fonction du niveau de pré-déformation :

Les valeurs de déformation équivalente de von Mises évaluées par corrélation d'images et indiquées sur les joints de grains de la Figure 108 (b) et (d) sont homogènes entre les grains voisins et sont respectivement égales à 0,07 et 0,13. Le joint de grains de la Figure 108 (c) présente, quant à lui, un écart de déformation entre les grains voisins qui est compris entre 0,06 et 0,08. Les profondeurs d'oxydation intergranulaire estimées à partir des analyses STEM-HAADF sont rapportées sur la Figure 110 en fonction de la déformation équivalente de von Mises à proximité du joint de grains (Équation 19).

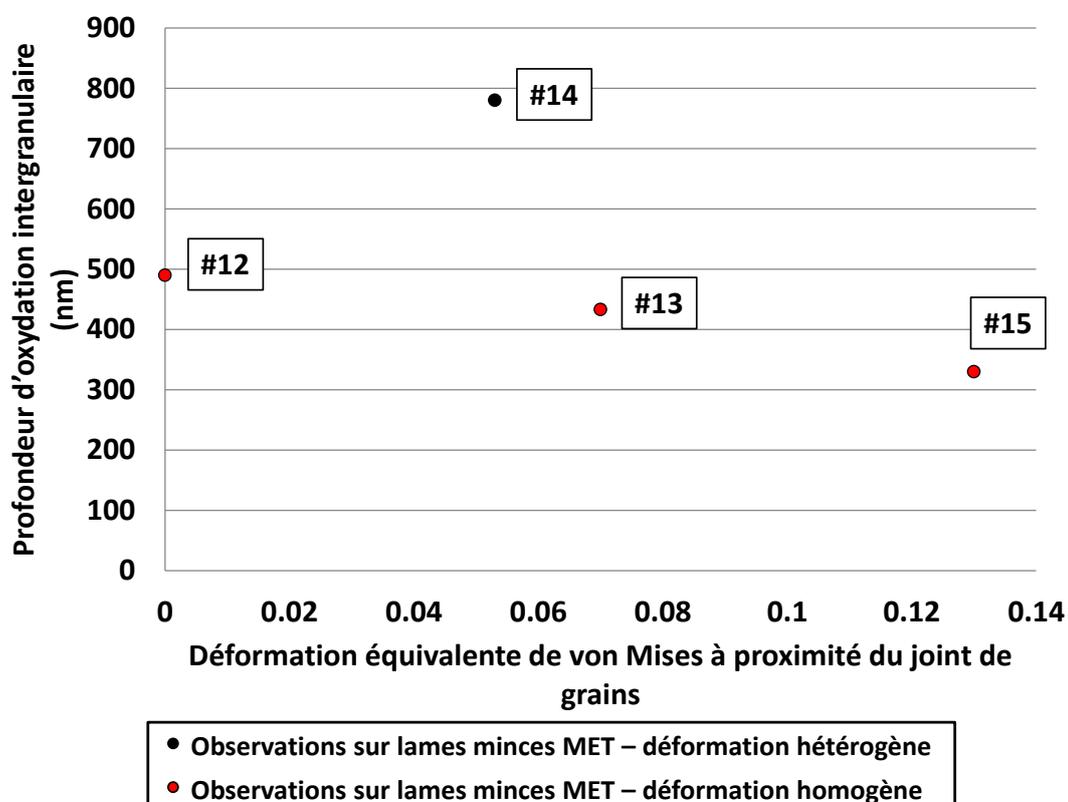


Figure 110 – Profondeur d'oxydation intergranulaire en fonction du taux de déformation (déformation équivalente de von Mises) à proximité du joint de grains : synthèse des analyses au MET – oxydation 1000 h à 360°C en milieu primaire REP (30 cc d'H₂/kg d'H₂O)

D'après la Figure 110, il semblerait que la profondeur des pénétrations intergranulaires diminue avec l'augmentation de la déformation équivalente de von Mises locale dans le cas d'une déformation homogène entre les deux grains voisins (points rouges).

On peut cependant s'interroger sur le caractère significatif des écarts observés entre les différentes profondeurs mesurées pour ces trois joints (au maximum : 150 nm). En effet, les analyses du [chapitre précédent](#) nous ont permis d'évaluer un écart-type de 250 nm entre les profondeurs d'oxydation de 100 joints de grains différents. Les mesures représentées par des points rouges sur la Figure 110 seraient alors toutes contenues dans cette barre d'erreur. Dans ce cas, le taux de déformation local n'aurait pas d'influence significative sur la profondeur de pénétration d'oxyde le long des joints.

Nous rappelons toutefois que la dispersion a été évaluée sur la soudure D1054 qui, d'après les analyses du chapitre [matériaux](#), présente un taux de couverture des joints de grains par les précipités 2 fois plus élevé que la soudure D1072. Ceci pourrait conduire à une plus grande variabilité de la distribution des carbures le long des joints de grains de la soudure D1072 et donc donner lieu à une plus forte dispersion des pénétrations d'oxyde intergranulaire. Toutefois, ce matériau présente un taux de chrome en solution solide qui est nettement plus élevé que pour les soudures D1054 et D1156 ce qui doit fortement ralentir la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Par ailleurs, le joint de grains #13 est un joint de grains faiblement désorienté. D'après les résultats du chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#), les profondeurs d'oxydation mesurées le long des HAGB sont 1,2 fois plus élevées que celles évaluées le long des LAGB. Dans l'hypothèse où la nature du joint a effectivement un effet sur la progression de l'oxyde, ceci pourrait expliquer la diminution de la pénétration de l'oxyde entre le joint #12 et le joint #13. Concernant le joint de grains #15, la présence d'un carbure enrichi en chrome est suspectée. D'après la partie effet de la microstructure, les carbures de chrome situés le long des joints de grains pourraient ralentir la progression de l'oxyde le long des joints de ces derniers ce qui expliquerait la faible valeur de profondeur d'oxydation du joint #15 par rapport aux joints #12 et #13.

La différence entre les pénétrations d'oxyde mesurées le long des joints de grains #15 et #12 est de 300 nm. Cette valeur, supérieure à l'écart-type de 250 nm évoqué précédemment semblerait indiquer une propension à l'oxydation plus importante (au minimum 1,6 fois plus élevée) des joints de grains séparant deux grains présentant une déformation hétérogène.

Nous soulignons que ces résultats reposent sur des observations locales et en nombre réduit. Il est donc important d'évaluer d'une part la variabilité des profondeurs de pénétration d'oxyde d'un joint de grains à l'autre comme cela a été fait dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) (écart-type de 250 nm calculé sur 104 joints de grains différents) mais aussi la dispersion le long d'un même joint de grains. Afin d'estimer, cette dernière, des analyses « slice-and-view » effectuées par FIB/MEB ont été mises en œuvre le long des joints de grains #14 et #15.

Ces informations nous permettront de valider les tendances observées sur la Figure 110 en s'appuyant sur une meilleure statistique.

2) Evaluation de la dispersion de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires le long d'un même joint de grains

La microscopie électronique en transmission a permis de réaliser des analyses très fines des pénétrations d'oxyde intergranulaires. Cette technique ne donnant accès qu'à une information très locale et en 2D d'un seul joint de grains, l'épaisseur des lames étant au maximum d'environ 100 nm, des analyses complémentaires ont été entreprises afin d'inspecter l'oxydation intergranulaire sur de plus grandes longueurs de joints. Les examens « slice-and-view » par FIB/MEB permettent des analyses sur quelques microns tout en procurant une résolution suffisante (en général 1 pixel ~ quelques nm) pour évaluer l'étendue des pénétrations d'oxyde avec une bonne résolution. Les examens permettront de conforter les profondeurs mesurées sur les lames minces et de les situer par

rapport à la dispersion des profondeurs d'oxydation quantifiée sur des analyses bénéficiant d'une meilleure statistique.

Présentation de l'expérience :

Deux analyses slice-and-view ont été réalisées par SERMA Technologies (acquisition d'images et reconstruction 3D) : la première, le long du joint #14 (déformation hétérogène) et la seconde le long du joint #15 (déformation homogène) permettant ainsi de comparer les profondeurs d'oxydation intergranulaire de ces deux HAGB pré-écrouis.

Le protocole expérimental suivi au cours des analyses « slice-and-view » est résumé sur la Figure 111.

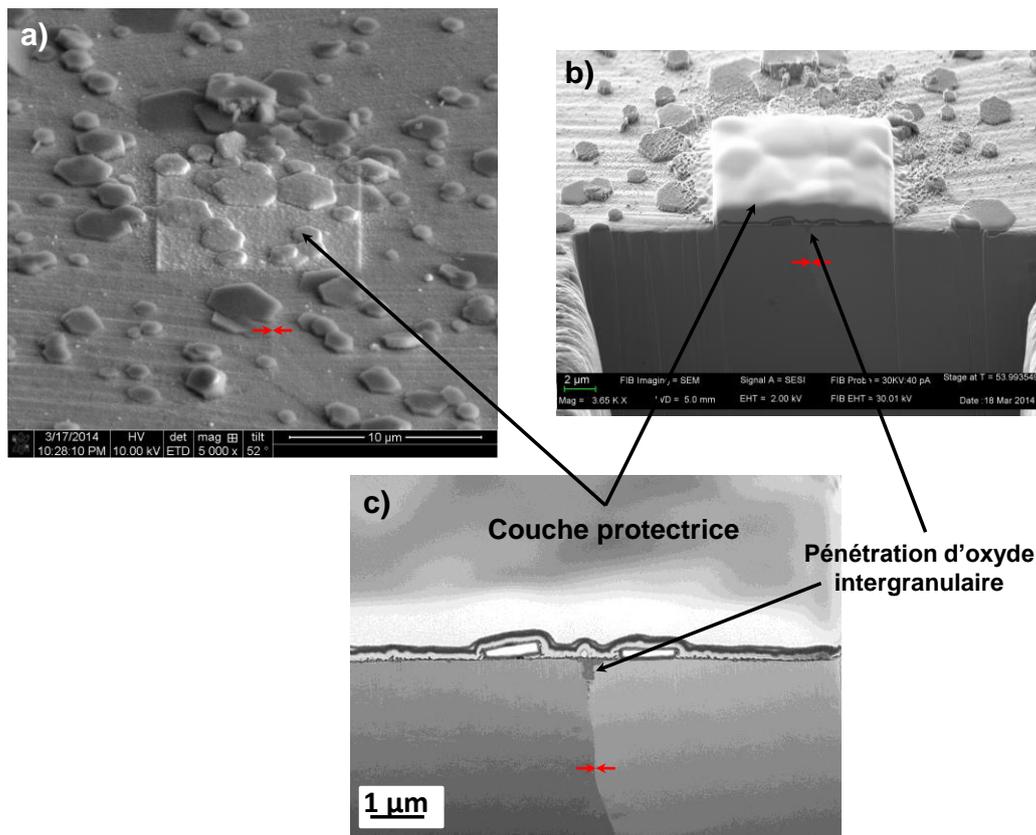


Figure 111 – Etapes de l'analyse slice-and-view (a) dépôt d'une couche protectrice de platine sur la zone d'analyse (b) réalisation d'un cratère (c) image MEB (in-lens) montrant la pénétration d'oxyde intergranulaire – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

Les zones d'analyses font $6 \times 6 \times 5 \mu\text{m}^3$ avec un pas d'avance de 10 nm et une taille de voxel de 1000 nm^3 .

Un dépôt protecteur de platine de 2-3 μm d'épaisseur est tout d'abord effectué sur la surface à étudier permet de préserver la surface de l'échantillon au cours de l'analyse (Figure 111 (a)). Le choix de la nature du dépôt doit aussi permettre un bon contraste en imagerie pour assurer un bon seuillage lors du traitement des images.

De plus, le faisceau d'ions Ga^+ utilisé pour l'abrasion n'est pas ponctuel. La taille de spot varie entre 150 nm (pour un courant ionique de 28 pA) et 2 μm (pour un courant ionique de 21 nA) avec une intensité de faisceau qui est maximale au centre du spot. Le pas d'avancée est de 10 nm.

Un cratère frontal est ensuite réalisé sur un bord de la surface à analyser comme illustré sur la Figure 111 (b). Une taille de cratère suffisante permettra de s'affranchir des effets d'ombrage sur les micrographies MEB acquises au cours de l'analyse.

L'image de la Figure 111 (c) est un cliché MEB (in-lens) permettant de visualiser la pénétration d'oxyde intergranulaire le long du joint de grains #15 (déformation de part et d'autre du joint de 0,13). La tension d'accélération des électrons est de 2 keV et celle des ions Ga^+ est de 30 keV.

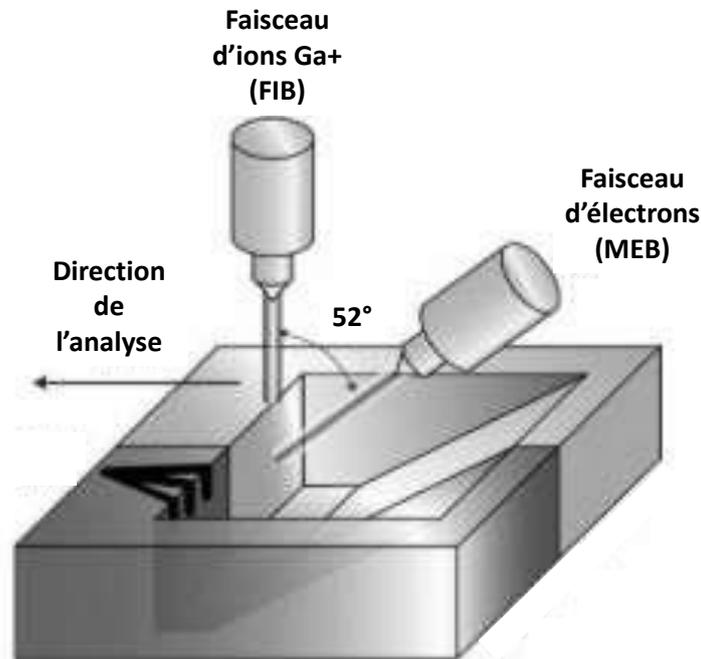


Figure 112 – Principe de l'analyse FIB/MEB (d'après [121])

Comme illustré sur la Figure 112, le faisceau d'ions est orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon et les faisceaux électronique et ionique font un angle de 52° . Le faisceau d'électrons n'est pas perpendiculaire à la surface observée et il est nécessaire de corriger les valeurs de profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire directement mesurées sur les micrographies MEB. Seules les valeurs mesurées ont été redimensionnées.

Présentation des résultats sur le joint de grains #15 :

Après acquisition, les images ont été regroupées sous forme de pile. Le contraste et la brillance des images ont ensuite été modifiés avec le logiciel Fiji (Image J®) de manière à faire ressortir les différentes phases (pénétration d'oxyde intergranulaire, couche d'oxyde superficielle, précipités et alliage) avec un contraste différent. Ces phases ont ensuite été segmentées via Image J® (plugin de segmentation) et ont été représentées sur une reconstruction (Figure 113 (b) et (d)).

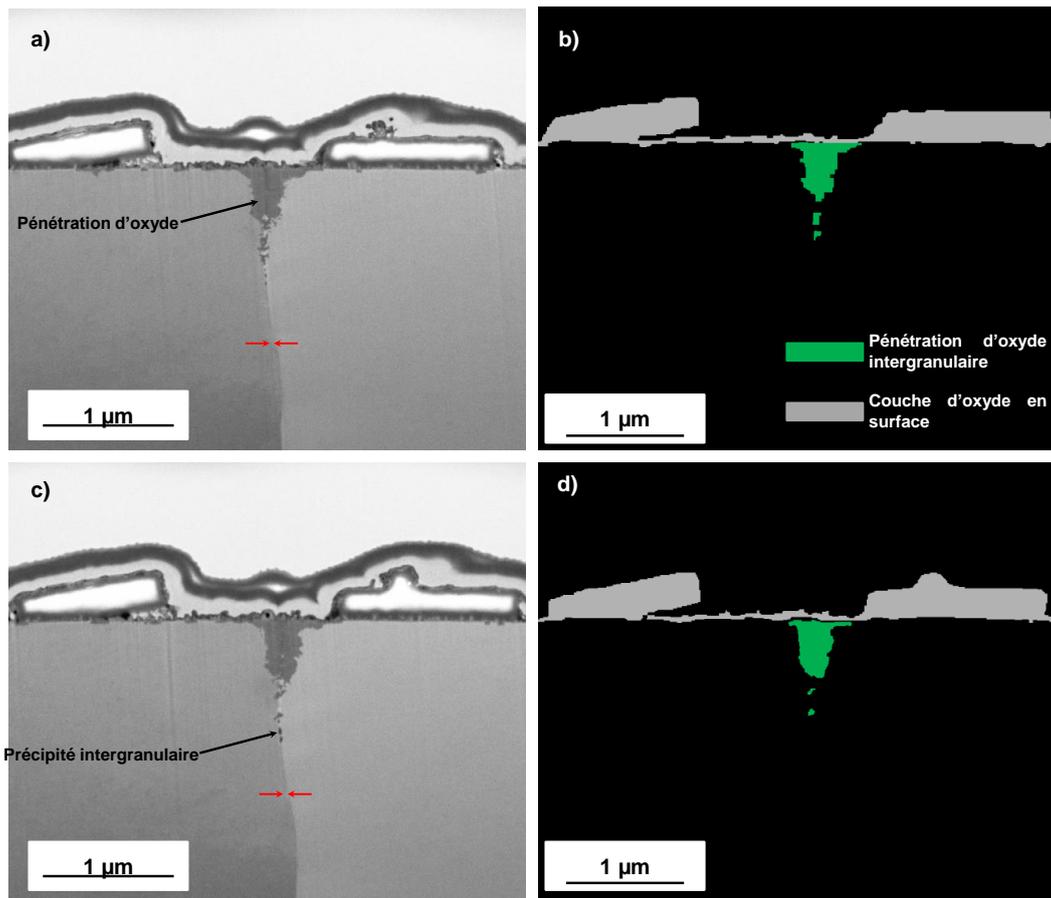


Figure 113 – Joint de grains #15 (a) et (c) micrographies MEB (in-lens) acquises au cours de l’analyse slice-and-view, (b) et (d) images seuillées avec segmentation des différentes phases – la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

Sur la reconstruction avec segmentation, la pénétration d’oxyde intergranulaire apparaît en vert, la couche d’oxyde superficielle en gris et certains précipités en bleu. Sur la micrographie MEB (résolution : 4 nm/pixel) de la Figure 113 (c), il est possible d’observer, pour les conditions d’acquisition retenues, des précipités intergranulaires qui apparaissent avec un contraste légèrement plus sombre que la pénétration d’oxyde. Cette différence de contraste a été vérifiée par l’analyse des niveaux de gris. Celui-ci est d’environ 180 dans la matrice, de 110 au niveau de la pénétration et de 70 au niveau de ces précipités intergranulaires. L’écart-type des niveaux de gris est égal à 4. Des zones sensiblement plus blanches semblent également apparaître sur les images MEB (niveau de gris : 190) de la Figure 113. Cette différence de contraste pourrait indiquer une modification de la chimie du joint localement.

Ces zones n’ont pas été incluses dans la reconstruction comme illustré sur la Figure 113 (b) et (d) qui ne comporte que l’oxyde intergranulaire constitué d’une pénétration principale et de nodules d’oxyde déconnectés. On notera toutefois, une perte de résolution au cours du seuillage qui passe de 4 nm/pixel à 5 nm/pixel.

Les différentes images seuillées de la pénétration d’oxyde ont ensuite été visualisées en trois dimensions (via Fiji®) comme représenté sur la Figure 114.

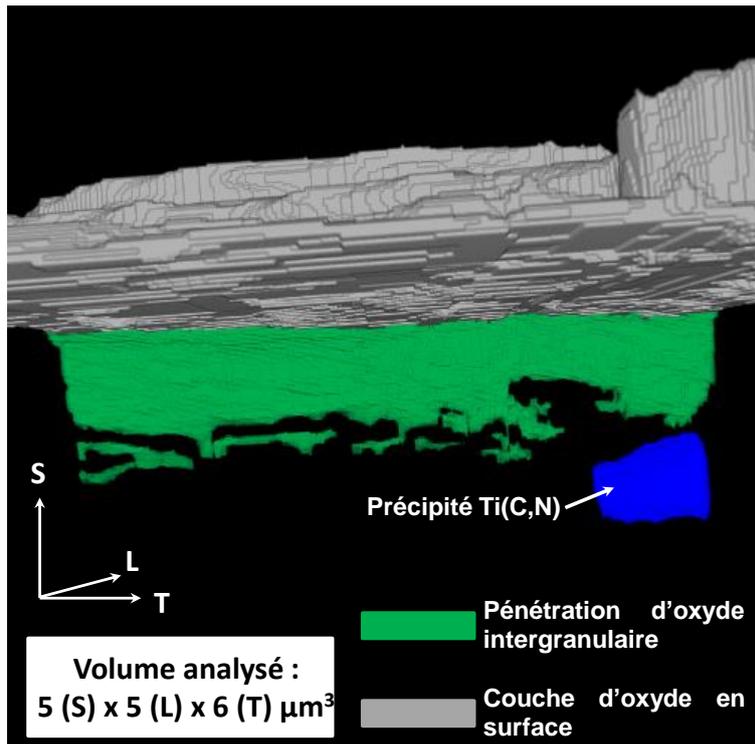


Figure 114 – Reconstruction 3D de la pénétration d’oxyde intergranulaire observée le long du joint de grains #15 (analyse slice-and-view)

Sur la reconstruction 3D (Figure 114), les nodules d’oxyde qui sont observés en 2 dimensions apparaissent clairement. Cette reconstruction montre la régularité de la pénétration d’oxyde, en termes de profondeur atteinte. La profondeur de pénétration d’oxyde a été mesurée sur les micrographies MEB. Une mesure a été réalisée tous les 50 nm, soit un total de 112 mesures (Figure 115). Cette mesure inclut les nodules d’oxyde apparaissent déconnectés au MEB.

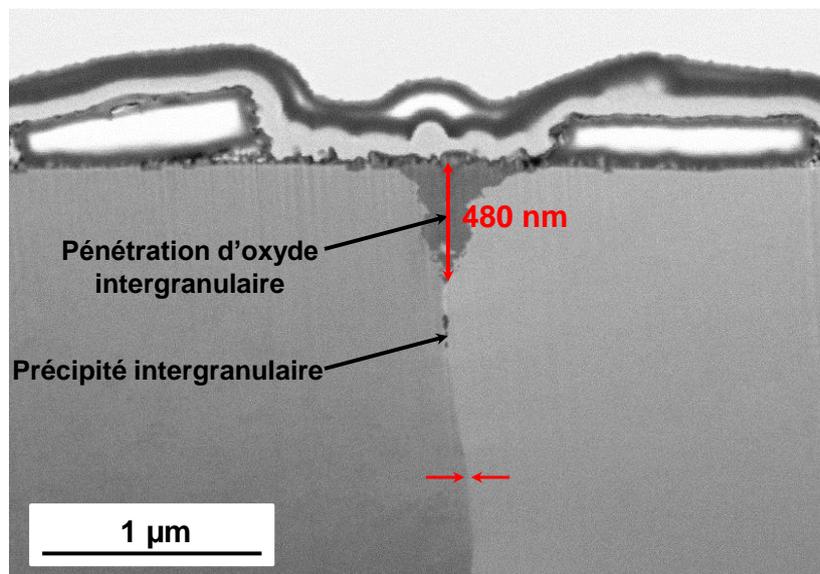


Figure 115 – Evaluation de la profondeur d’oxydation intergranulaire à partir d’une micrographie MEB – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

L'ensemble des valeurs de profondeur de pénétrations intergranulaires relevées le long du joint de grains #15 a été corrigée³ de l'angle d'inclinaison entre le faisceau d'électrons et la surface observée, soit 52°. La distribution des profondeurs de pénétration ainsi mesurées est représentée sur la Figure 116. L'incertitude sur la mesure est estimée à +/- 5 pixels, soit +/- 20 nm sur l'évaluation de la profondeur de pénétration d'oxyde mesurée, compte tenu de la résolution de 4 nm/pixel sur les images MEB. De plus, si on fait l'hypothèse d'une incertitude de 1° sur l'angle d'inclinaison entre le faisceau d'électrons et le faisceau d'ions, l'incertitude sur la mesure de la profondeur d'oxydation sur les micrographies MEB, en prenant en compte l'erreur sur la projection est d'environ 30 nm.

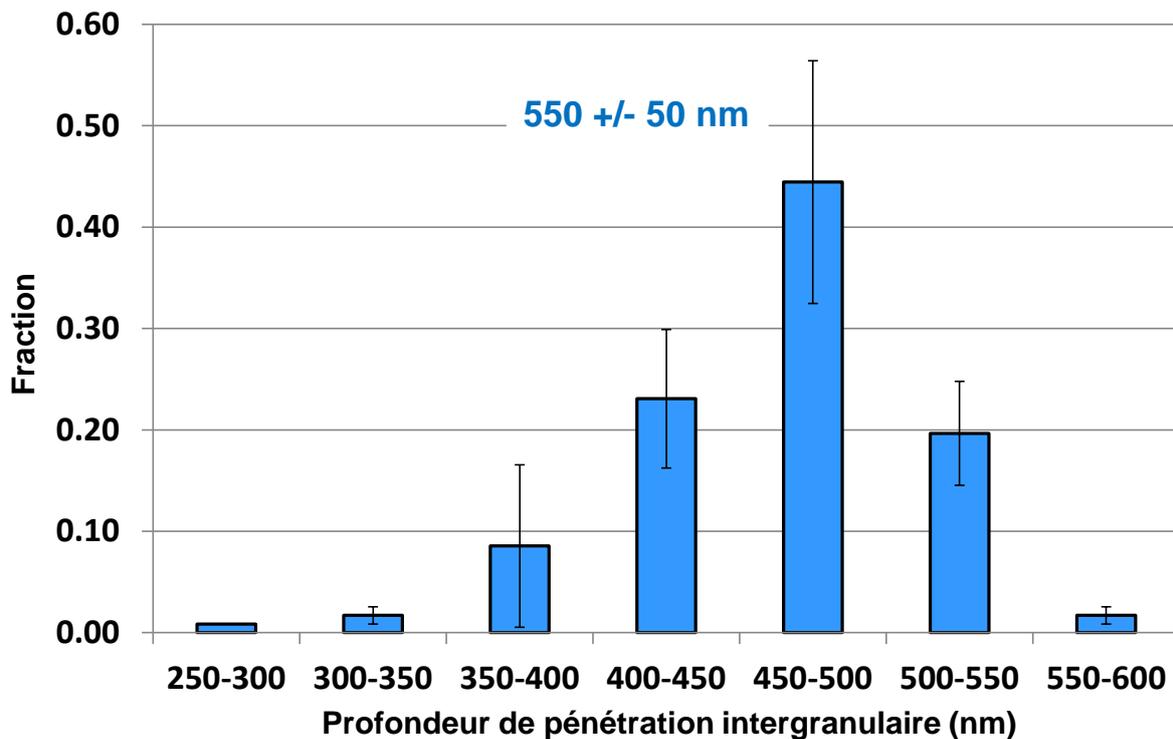


Figure 116 – Distribution des profondeurs de pénétration intergranulaires relevées le long du joint de grains #15

D'après cette distribution, la profondeur d'oxydation intergranulaire varie entre 250 et 600 nm avec une valeur moyenne de 550 nm et un écart-type de 50 nm. Sur la majorité de la portion de joint de grains étudiée, la profondeur d'oxydation est comprise entre 450 et 500 nm.

Comparaison des analyses slice-and-view réalisées le long des joints de grains #15 et #14 :

Une seconde analyse slice-and-view a été entreprise le long du joint de grains #14 présentant une hétérogénéité de déformation entre les grains voisins. La reconstruction 3D de la zone analysée est présentée sur la Figure 117. Suite à une perte de focalisation au cours de l'expérience, la reconstruction présentée en Figure 117 n'a été réalisée que sur une longueur de 3 µm. Tout comme pour l'analyse du joint #15, la taille du voxel est égale à 1000 nm³.

³ Une simple relation de Pythagore a été utilisée sur les valeurs relevées sur les micrographies

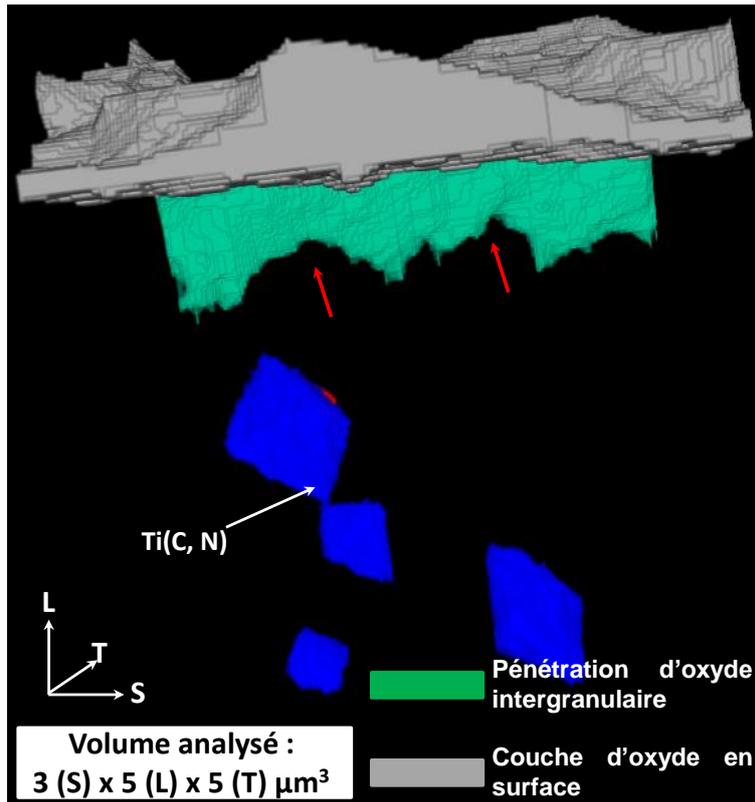


Figure 117 – Reconstruction 3D de la pénétration de l'oxyde le long du joint de grains #14

Cette représentation de la pénétration d'oxyde intergranulaire analysée sur une longueur de 3 μm permet de mettre en évidence une variation de la profondeur d'oxydation intergranulaire. Les régions pour lesquelles les pénétrations d'oxyde intergranulaires sont nettement moins profondes font environ 1 μm de longueur. Ces régions sont mises en évidence par des flèches rouges sur la Figure 117. Sur la Figure 118, la micrographie MEB et l'image seuillée de la pénétration d'oxyde au niveau de la première flèche rouge de la Figure 117 sont rapportées.

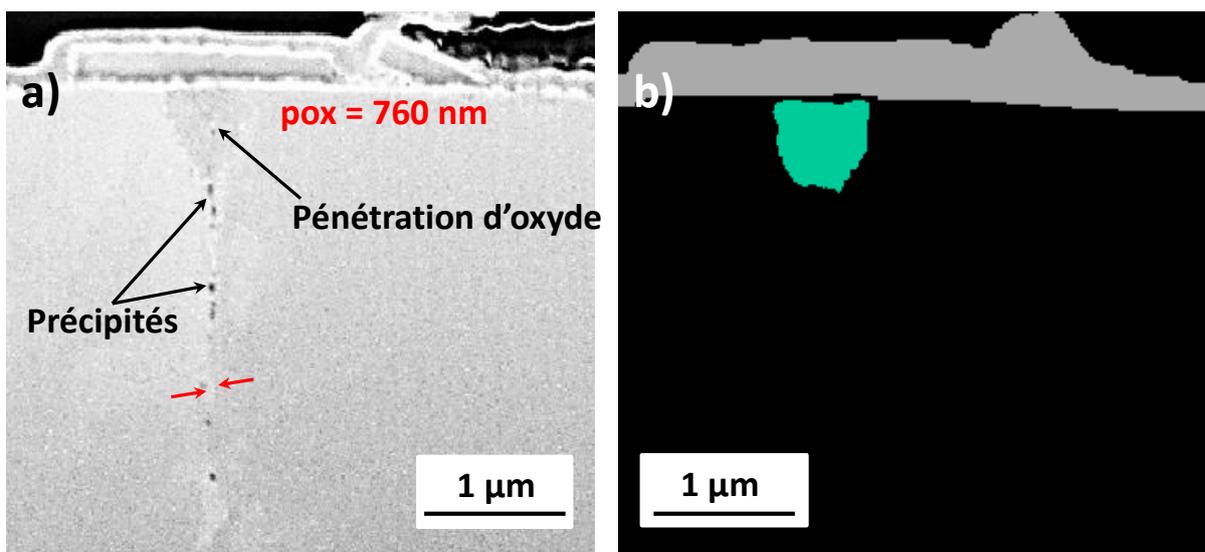


Figure 118 – Analyse de la zone de la reconstruction 3D présentant une profondeur de pénétration moins importante sur le joint #14 (a) micrographie MEB (b) image seuillée

La micrographie MEB illustre l'arrêt de la pénétration d'oxyde au niveau d'un précipité intergranulaire, la profondeur de pénétration de l'oxyde est évaluée à 760 nm.

En raison d'une légère perte de focalisation au cours de l'analyse, la corrélation entre l'arrêt des pénétrations d'oxyde et les précipités intergranulaires n'a pas pu être vérifiée pour la deuxième flèche rouge de la Figure 117.

La profondeur d'oxydation intergranulaire a été évaluée en suivant la technique présentée précédemment sur 62 micrographies MEB. Les distributions des valeurs relevées le long des joints de grains #14 et #15 sont représentées sur la Figure 119.

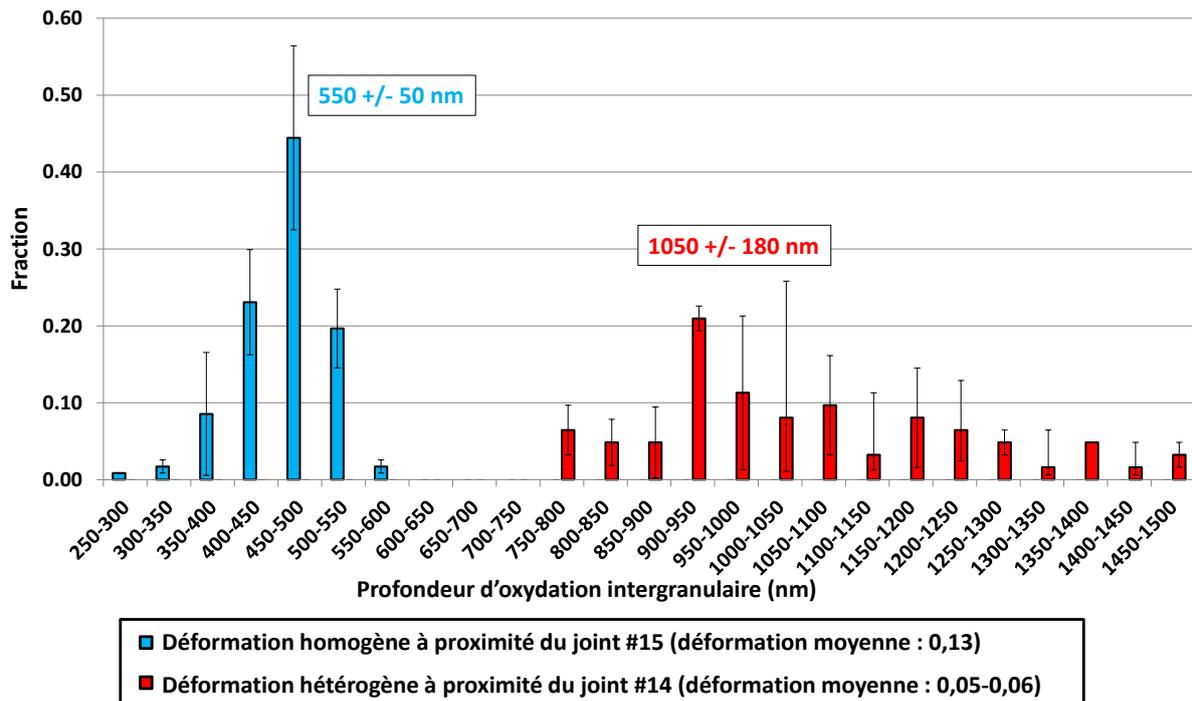


Figure 119 – Comparaison des distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires évaluées le long des joints de grains #14 et #15

La représentation de la Figure 119 met en exergue une dispersion importante des profondeurs d'oxydation mesurées expérimentalement le long du joint de grains #14. Celles-ci sont comprises entre 750 nm et 1450 nm. La valeur moyenne de profondeur de pénétration intergranulaire est de 1050 nm avec un écart-type de 180 nm.

La profondeur moyenne de pénétration de l'oxyde intergranulaire mesurée le long du joint de grains #14 est donc 2 fois plus élevée que celle mesurée le long du joint de grains #15. L'amplitude de la distribution est également près de 2 fois plus élevée dans le cas du joint de grains #14 qui présente un écart de déformation entre les deux grains adjacents.

De plus, sur la Figure 119, aucun recouvrement des distributions n'est observé, la profondeur de pénétration minimale mesurée le long du joint #14 est supérieure à la profondeur maximale évaluée sur le joint #15.

3) Synthèse : effet du pré-écrouissage sur l'oxydation intergranulaire

Les résultats collectés sur les lames MET et à partir des analyses slice-and-view sont résumés sur la Figure 120.

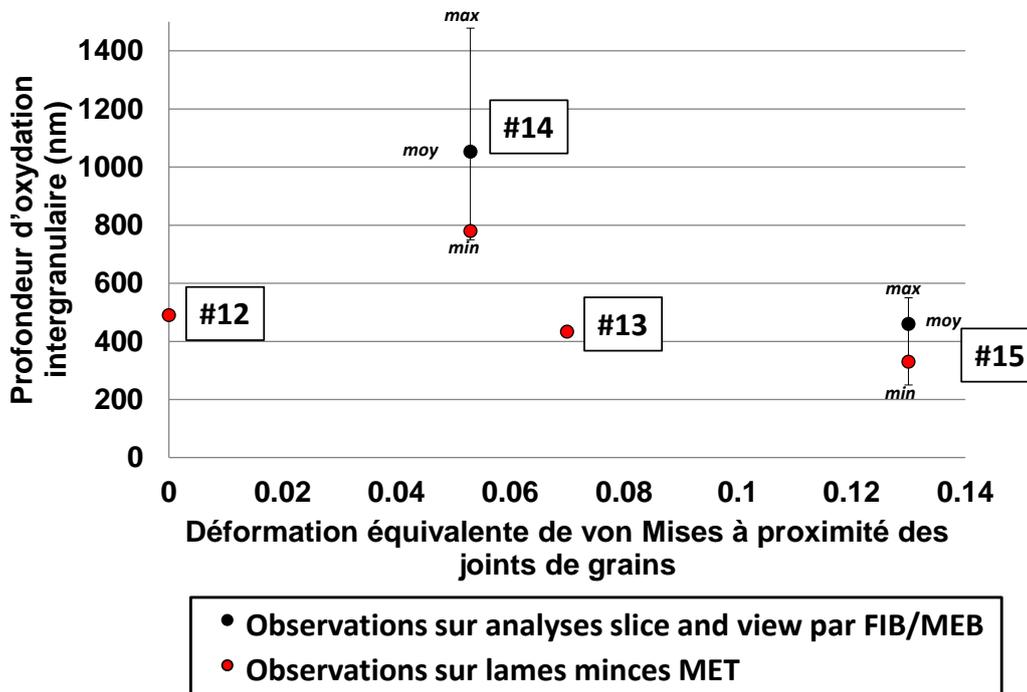


Figure 120 – Corrélations entre profondeur d'oxydation intergranulaire et niveau de déformation local sur la soudure repérée D1072 (alliage 82) pré-déformée et oxydée en milieu primaire REP 1000 h à 360°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O)

Sur la Figure 120, il apparaît que l'augmentation du niveau de pré-écrouissage à proximité du joint de grains ne semble pas influencer de manière significative la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire dans le cas d'une déformation homogène entre grains adjacents.

En effet, les joints de grains #12, #13 et #15 présentent des profondeurs d'oxydation intergranulaire évaluées au MET assez proches (différence maximale de 150 nm) d'autant plus qu'une dispersion de l'ordre de 250 nm a été mise en évidence dans le [chapitre précédent](#) sur la soudure D1054 et que les analyses slice-and-view présentées dans ce chapitre montrent une variabilité de la pénétration d'oxyde le long d'un même joint de grains qui est comprise entre 50 nm et 250 nm.

En revanche, les profondeurs d'oxydation mesurées par MET et MEB le long du joint de grains #14 séparant des grains qui présentent un écart de déformation ($\Delta\varepsilon_{VM}^{GB}$ non-nul) sont très supérieures avec une queue de distribution pouvant atteindre 1500 nm. Ceci semble mettre en exergue un effet néfaste d'une incompatibilité de déformation entre grains adjacents sur la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire.

La Figure 120 montre que les profondeurs d'oxydation mesurées au MET le long des joints #14 et #15, sont comprises entre la valeur minimale et la moyenne évaluée à partir des analyses slice-and-view correspondant à plusieurs micromètres de joints caractérisés. De plus, l'écart entre ces deux mesures est de 270 nm pour le joint #14 et de 130 nm pour le joint #15, ce qui reste assez proche de la dispersion évaluée le long des différents joints de grains de la soudure D1054.

Ainsi, malgré la nature très locale des analyses par MET, les profondeurs des pénétrations évaluées avec cette technique sont comprises dans la fourchette donnée par la dispersion mesurée par les analyses slice-and-view. Cette dispersion peut provenir de la nature des joints ou encore de la présence de carbures de chrome le long du joint.

III) Impact de l'environnement de l'essai sur l'oxydation intergranulaire

Dans cette partie vont être présentés les résultats des études concernant l'effet de la température et de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire REP sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

1) Effet de la température de l'essai

L'effet de la température sur l'oxydation intergranulaire en milieu primaire REP hydrogéné (30 cc d'H₂/kg d'H₂O), est évalué à partir des valeurs des profondeurs de pénétrations d'oxyde mesurées au MEB (Figure 121) sur coupes transverses, de deux éprouvettes prélevées dans la soudure repérée D1054 (alliage 182) après des oxydations d'une durée de 1000 h à des températures de 320°C et de 360°C. Les données à 360°C proviennent des observations effectuées au [chapitre précédent](#).

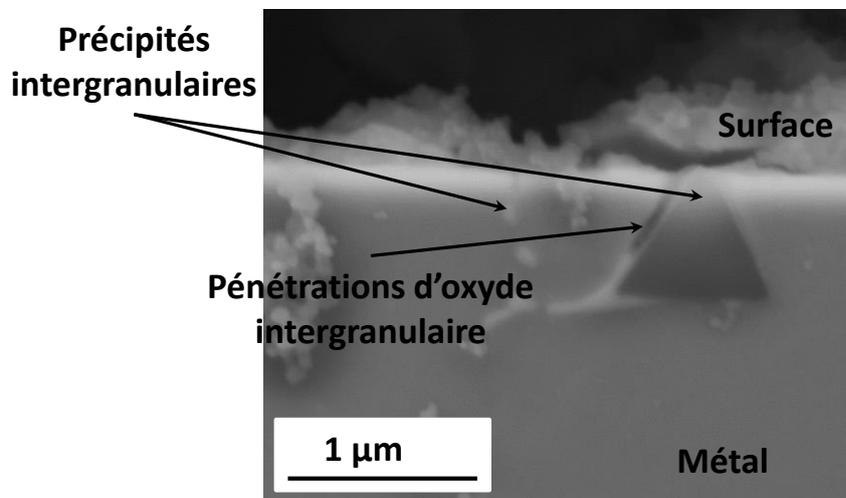


Figure 121 – Micrographies MEB de la soudure D1054 après oxydation de 1000 h en milieu primaire REP à 320°C

A partir de micrographies MEB similaires à celle présentée sur la Figure 121, les valeurs de profondeur de pénétrations d'oxyde ont été évaluées sur 32 joints de grains répartis le long du coupon oxydé à 320°C. Sur l'ensemble des analyses réalisées sur ce coupon, une valeur moyenne de 350 nm est calculée avec un écart-type de 170 nm.

Les distributions des profondeurs de pénétrations d'oxyde obtenues pour des températures de 320°C et 360°C sont représentées sur la Figure 122. Pour cette dernière température, l'ensemble des 104 joints de grains inspectés sont pris en compte qu'ils soient fissurés ou non.

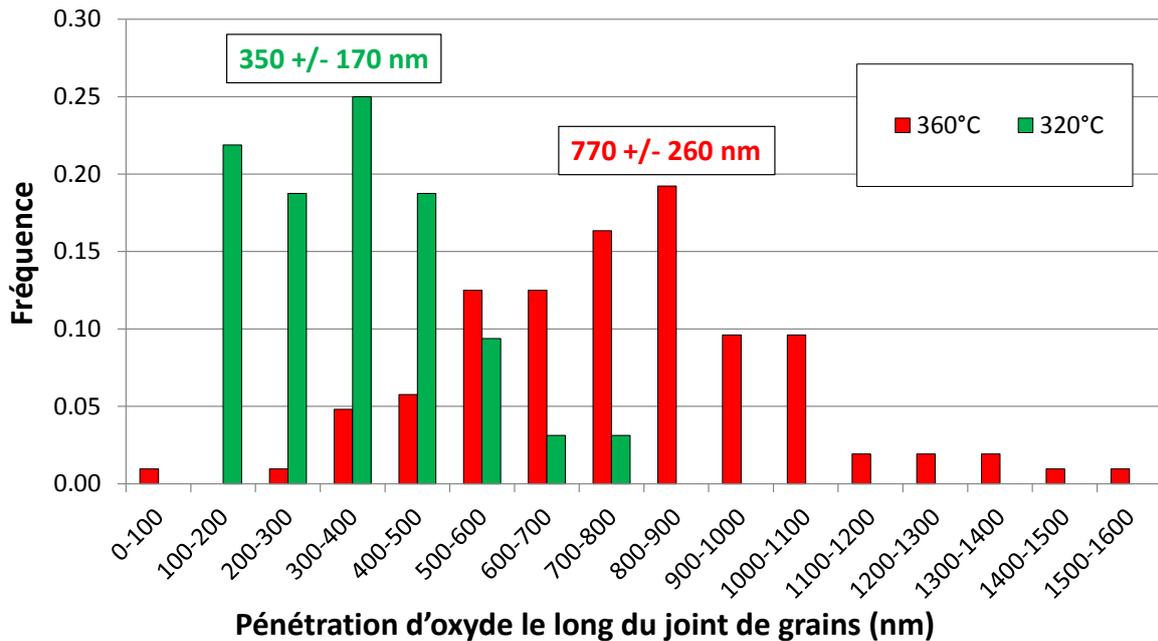


Figure 122 – Distributions des profondeurs d’oxydation intergranulaire évaluées au MEB sur la soudure repérée D1054 (alliage 182) après 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (32 joints) et 360°C (104 joints) pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d’H₂O

Sur les distributions de la Figure 122, les différents types de joints de grains n’ont pas été distingués. On observe que les profondeurs de pénétrations d’oxyde varient entre 100 nm et 800 nm pour une température d’oxydation de 320°C alors qu’elles sont comprises entre quelques nm et 1600 nm à 360°C.

Un facteur 2 est observé lorsque la température passe de 320°C à 360°C sur la valeur moyenne des profondeurs d’oxydation intergranulaire mais également sur les valeurs maximales atteintes. Bien que ces résultats soient cohérents avec les résultats de CSC qui ont été évoqués dans la [synthèse bibliographique](#) [101], nous rappelons que les analyses ne tiennent pas compte de la nature des joints de grains ni de l’état de précipitation qui peut également avoir un impact sur l’étendue de l’oxydation intergranulaire.

A partir des profondeurs d’oxydation moyennes et maximales mesurées pour ces deux températures, une énergie d’activation pour l’oxydation intergranulaire a été estimée à $E_a = 57\,500 \pm 2\,500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur de $54\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ utilisée par Leistner [122] dans son modèle d’oxydation de surface de l’alliage 690 en eau à haute température. En revanche, cela reste bien en-deçà des énergies d’activation de l’amorçage ou de la propagation de la CSC de l’alliage 182 qui sont respectivement de $185\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $130\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [36].

2) Effet de la teneur en hydrogène dissous sur l’oxydation intergranulaire

Pour une température donnée, la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire affecte l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO du nickel pur.

Par la suite, un raisonnement en termes d’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO sera préféré à celui en teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire comme proposé par Morton [63].

Nous rappelons dans l’Équation 21 la relation qui permet de calculer cet écart (nommé ΔE_{cP}) en fonction de la température d’essai T (en Kelvin) et de la teneur en hydrogène dissous $[H_2]_{\text{essai}}$ (en mV).

$$\Delta E_{cP} = E_{cP_{Ni/NiO}} - E_{cP} = 1000 * \frac{R * T}{2 * F} * \ln\left(\frac{[H_2]_{essai}}{[H_2]_{Ni/NiO}}\right) \quad \text{Équation 21}$$

Dans l'Équation 21, R correspond à la constante des gaz parfaits (de 8,324 J.mol⁻¹.K⁻¹), F à la constante de Faraday (de 96500 C.mol⁻¹) et [H₂]_{Ni/NiO} à la teneur en hydrogène dissous correspondant à l'équilibre Ni/NiO à la température d'essai.

Pour une température de 325°C, la valeur de [H₂]_{Ni/NiO} est de 9 cc H₂/kg H₂O [67]. En utilisant la relation donnée par l'Équation 21, sur la Figure 123 est représentée la correspondance entre [H₂]_{essai} et la valeur du ΔE_{cP} à une température d'essai de 325°C.

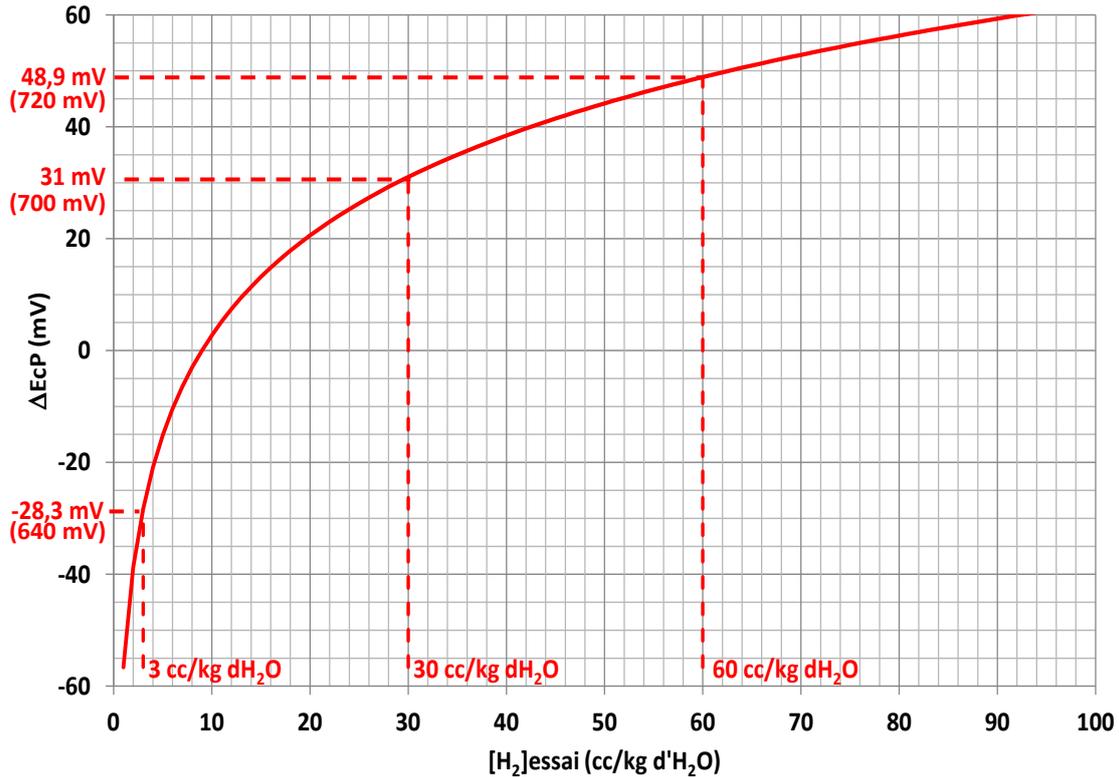


Figure 123 – Correspondance entre [H₂]_{essai} et l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO à une température de 325°C (tracé à partir de [63, 67]) – les valeurs absolues des potentiels sont indiquées entre parenthèses pour chaque valeur de surpression d'hydrogène testée

Les coupons en alliage 182 ont été oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour des teneurs en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc d'H₂/kg d'H₂O. Ces trois teneurs en hydrogène dissous ont été sélectionnées de manière à tester une teneur proche de la valeur nominale en milieu de cycle, à savoir 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et des valeurs situées bien en-dessous (3 cc d'H₂/kg d'H₂O) et bien au-dessus (60 cc d'H₂/kg d'H₂O) des bornes mentionnées dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), ceci afin de mieux comprendre l'impact de la variation de la teneur en hydrogène dissous sur les mécanismes de dégradation des alliages base nickel.

L'ensemble des joints de grains inspectés est rapporté dans le Tableau 25.

Tableau 25 – Synthèse des joints de grains étudiés pour les différentes conditions de [H₂] testées à T = 325°C

[H ₂] _{essai} (cc/kg d'H ₂ O)	ΔEcP (mV)	Type de joint/désorientation (°)	Joint de grains
3	-28,3	HAGB/20	#16
		HAGB/38	#17
30	31,0	LAGB/15	#18
		HAGB/43	#19
60	48,9	HAGB/46	#20
		HAGB/43	#21

Analyse des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires :

Les observations STEM-HAADF réalisées le long des joints de grains détaillés dans le Tableau 25 sont regroupées sur la Figure 124. A noter que, mis à part le joint de grains #18 qui appartient à la catégorie des LAGB ($\Delta\theta \leq 20^\circ$), tous les autres joints étudiés sont des HAGB ($\Delta\theta > 20^\circ$).

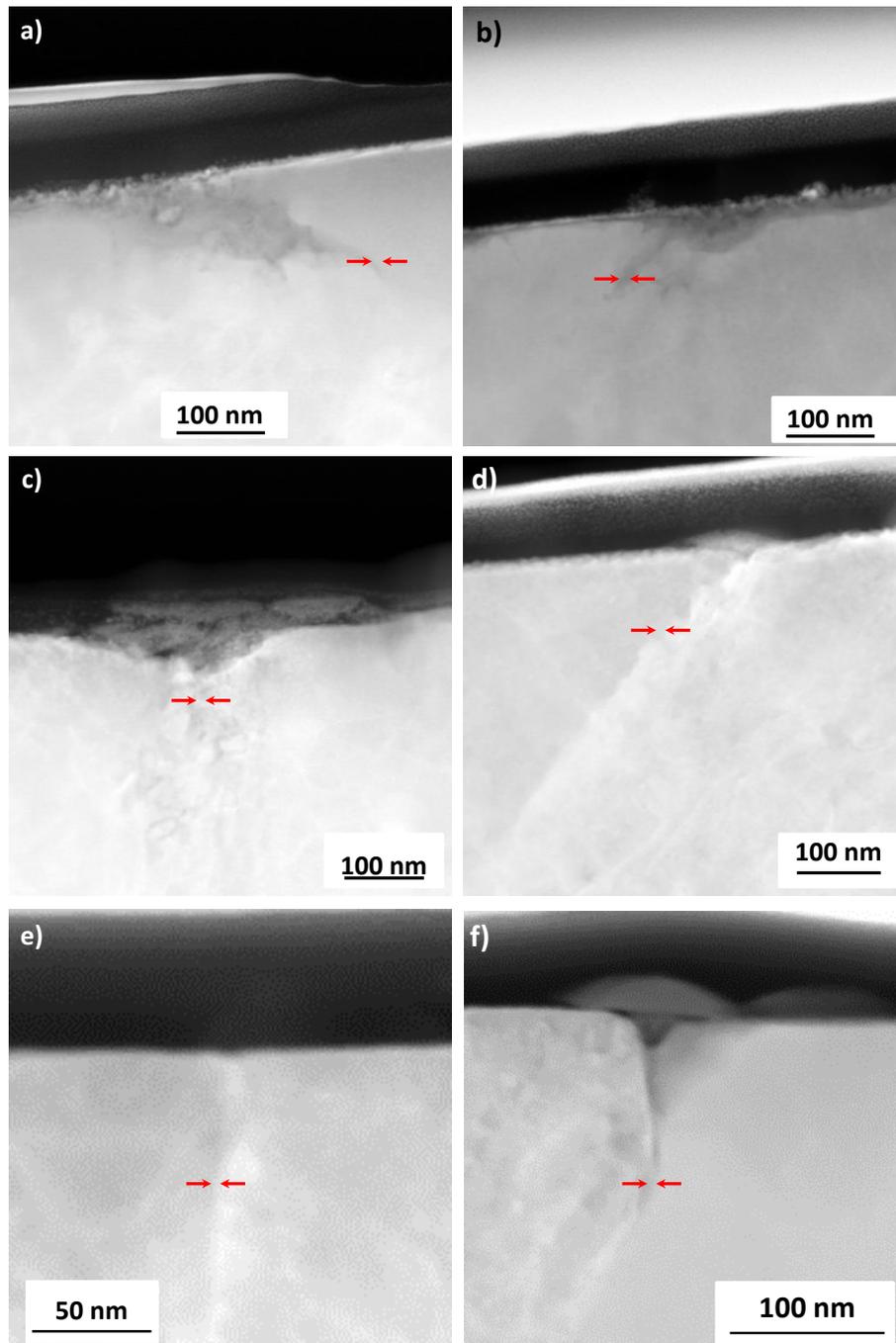


Figure 124 – Images STEM-HAADF des joints de grains prélevés sur coupon oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour différentes teneurs en hydrogène dissous (a) #16 et (b) #17 3 cc d'H₂/kg d'H₂O, (c) #18 et (d) #19 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et (e) #20 et (f) #21 60 cc d'H₂/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence par les flèches rouges

D'après les images STEM-HAADF de la Figure 124 et les analyses STEM-EDS effectuées, il apparaît que l'oxydation est plus prononcée le long des joints de grains de l'échantillon oxydé pour un ΔE_{cP} de -28,3 mV (profondeur de 200 et 330 nm) vis-à-vis de ceux ayant un ΔE_{cP} de +31,0 mV (profondeur de 30 et 60 nm) ou encore de +48,9 mV (profondeur de 0 et 120 nm). Pour un ΔE_{cP} de 31,0 mV, bien que la désorientation des deux joints analysés soit différente (joint #18 faiblement désorienté et joint #19 fortement désorienté), la profondeur d'oxydation est plus importante le long du joint faiblement désorienté.

Les observations semblent mettre en évidence une propension à l'oxydation des joints de grains supérieure pour une valeur de ΔEcP négative par rapport à un ΔEcP positif.

Analyse des zones d'arrêt des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

L'analyse de la pénétration d'oxyde le long de ces joints a été faite au regard de la précipitation intergranulaire, la présence de carbures a été mise en évidence le long des joints de grains #18, #19 (30 cc d'H₂/kg d'H₂O), #20 et #21 (60 cc d'H₂/kg d'H₂O) par l'intermédiaire d'analyses STEM-EDS semblables à celle présentée sur la Figure 125.

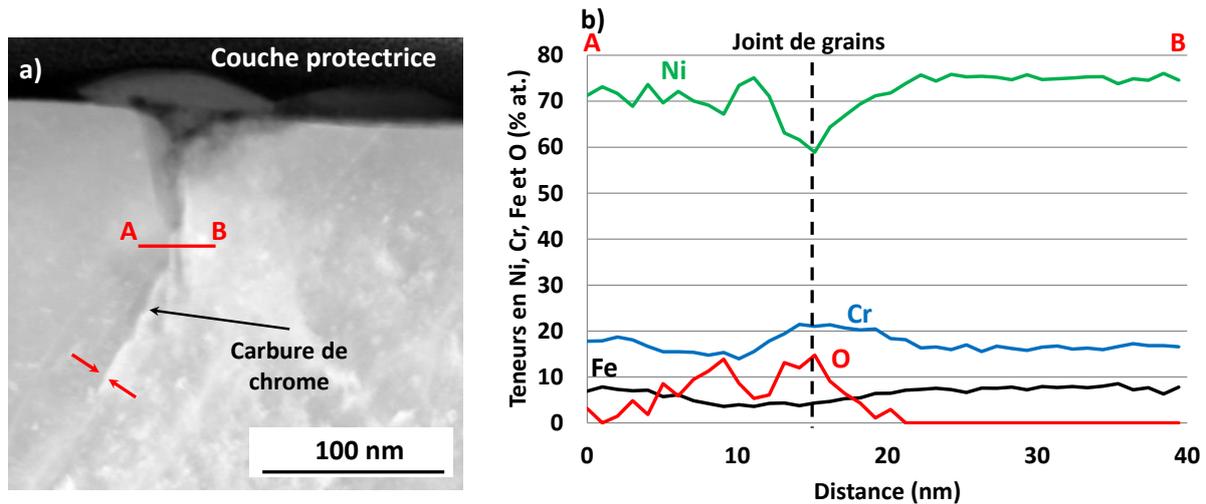


Figure 125 – image STEM-HAADF du joint de grains #20 et (b) analyse STEM-EDS associée – oxydation 100 h en milieu primaire REP à 325°C et 60 cc d'H₂/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence par des flèches rouges

L'analyse STEM-EDS du joint de grains #20, entre les points A et B et présentée sur la Figure 125 (b) met en évidence un enrichissement significatif en chrome accompagné d'une augmentation du signal de l'oxygène au niveau du joint de grains. Ceci semblerait indiquer la présence d'un carbure de chrome intergranulaire qui commence à s'oxyder. A la lumière des résultats présentés précédemment sur l'effet de la précipitation sur l'oxydation intergranulaire, il est probable que la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire le long du joint #20 soit ralentie par la présence de ce carbure de chrome.

Les analyses qui ont été réalisées au niveau du joint #21, n'ont pas mis en évidence de pénétration d'oxyde le long de ce joint de grains.

Les analyses STEM-EDS réalisées le long des joints de grains #19 et #20 ont, quant à elles, révélées la présence de carbures intergranulaires enrichis en chrome et/ou en niobium situés respectivement à 60 et 85 nm de la fin des pénétrations d'oxyde intergranulaires. En faisant l'hypothèse que la présence de précipités situés en avant de la pénétration d'oxyde intergranulaire n'affecte pas encore l'oxydation des joints, il semble que les précipités détectés le long des joints #19, #20 et #21 n'ont pas encore eu d'effet sur les profondeurs de pénétration mesurées au niveau de ces joints.

Analyse de la chimie des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

Sur la Figure 116 sont présentées les analyses STEM-EDS réalisées sur les joints de grains #17, #18 et #21.

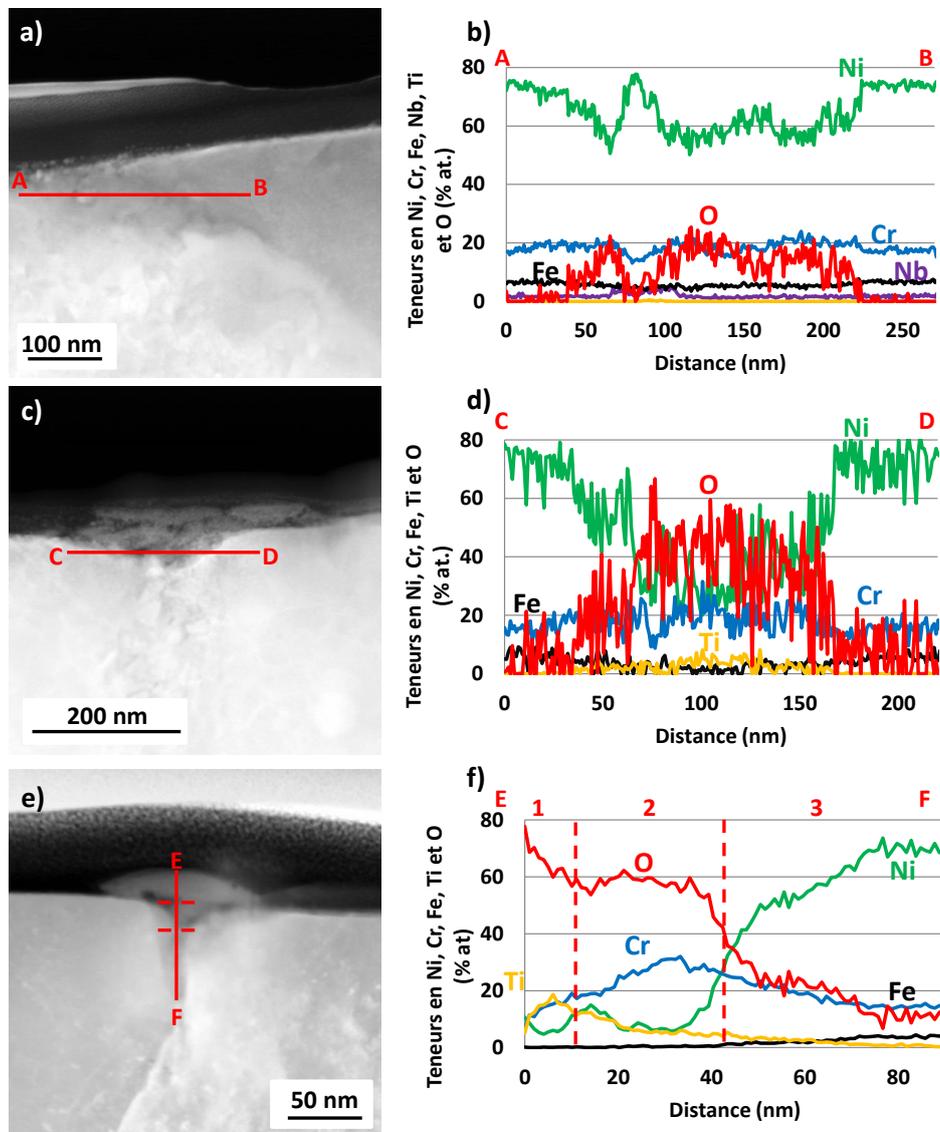


Figure 126 – Analyses STEM-EDS des pénétrations d'oxyde le long des joints de grains oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C (a), (b) #17 pour 3 cc d'H₂/kg d'H₂O (c), (d) #18 pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et (e), (f) #21 pour 60 cc d'H₂/kg d'H₂O

Les profils de composition STEM-EDS effectués au niveau des pénétrations d'oxyde intergranulaires de la Figure 126 semblent mettre en évidence une diminution de la teneur en nickel de la pénétration d'oxyde avec l'augmentation de ΔE_{cP} . En effet, celle-ci est d'environ 60 % atomique pour un ΔE_{cP} de -28,3 mV, de 30 % atomique (valeur au centre de la Figure 126 (d)) pour un ΔE_{cP} de 31 mV et inférieure à 10 % atomique (partie 2 de la Figure 126 (f)) pour un ΔE_{cP} de 48,9 mV. En contrepartie, l'oxyde intergranulaire est plus riche en chrome lorsque le ΔE_{cP} augmente. A noter que dans la partie 2 de la Figure 126 (f), les % atomique en oxygène et en chrome sont en bon accord avec la stœchiométrie d'un oxyde de chrome de type Cr₂O₃.

Dans l'analyse STEM-EDS de la Figure 126 (f), seule la partie 2 du profil de composition est prise en compte car la partie 1 correspond à une cristallite formée à l'aplomb du joint de grains, l'enrichissement en titane de cette cristallite pourrait très probablement provenir d'une pollution de la

boucle en titane comme l'a supposé Mazenc dans ses travaux de thèse [123]. Dans la partie 3 du profil de composition, le signal de l'oxyde intergranulaire semble être superposé avec le signal de la matrice ce qui fausse l'évaluation des teneurs en Ni et en Cr de l'oxyde.

Ces analyses mettent en évidence un oxyde formé qui semble plus riche en chrome pour des valeurs de ΔEcP positives. Cet oxyde apparaît alors comme étant plus protecteur vis-à-vis de l'environnement corrosif car conduit à des profondeurs de pénétration intergranulaires plus faibles. Il faudra toutefois rester vigilant quant aux superpositions entre des signaux provenant de l'oxyde et de la matrice qui pourraient fausser la quantification des teneurs en Ni et en Cr de l'oxyde intergranulaire comme observé dans la partie 3 de la Figure 126 (f).

Les observations présentées dans cette partie sont basées sur des analyses réalisées sur deux joints de grains pour chaque condition de teneur en hydrogène dissous. Or, les examens réalisés lors des chapitres ou parties précédentes ont déjà mis en exergue une dispersion de l'ordre de 250 nm sur les profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire (après 1000 h) entre plusieurs joints de grains ou le long d'un même joint. Etant donnée cette dispersion, des analyses complémentaires seraient donc nécessaires pour conforter les tendances observées entre profondeurs de pénétration d'oxyde et écart au potentiel d'équilibre.

Afin d'évaluer la profondeur d'oxydation intergranulaire sur un plus grand nombre d'observations, des examens au MEB sur coupe transverse ont été réalisés sur le coupon oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3 cc/kg d'H₂O. La profondeur d'oxydation a été évaluée le long de 24 joints de grains différents, ces inspections ne prennent toutefois pas en compte la nature des joints ou la présence de carbures.

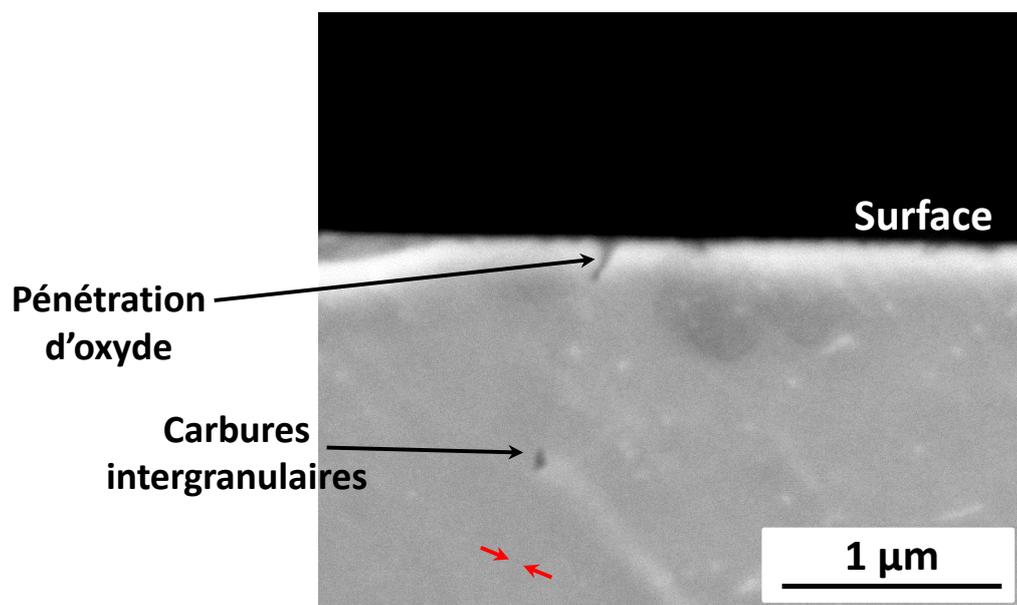


Figure 127 – Micrographie MEB d'une pénétration d'oxyde intergranulaire observée sur la coupe transverse du coupon en alliage 182 (soudure repérée D1054) oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3 cc d'H₂/kg d'H₂O

Des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire comprises entre 80 nm et 650 nm ont été mesurées. Le long des 24 joints de grains inspectés, la profondeur d'oxydation moyenne est évaluée à 260 nm avec un écart-type de 140 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les profondeurs mesurées par MET au niveau des joints #15 et #16 qui étaient respectivement égales à 330 nm et 200 nm.

3) Synthèse : effets d'environnement sur l'oxydation intergranulaire

Pour une température d'oxydation de 325°C, les profondeurs des pénétrations d'oxyde ont été évaluées à partir d'analyses MET, pour des ΔEcP de -28,3 mV, 31,0 mV et 48,9 mV. Les valeurs mesurées ont été interpolées à l'aide d'une fonction exponentielle (fonction nommée g). Celle-ci reprend en partie le formalisme utilisé par Couvant [124] et proposé initialement par Rios [66] pour décrire le temps à l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire REP à 360°C pour différentes teneurs en hydrogène dissous. La fonction g est formulée selon l'Équation 22.

$$g(\Delta EcP) = g_1 + g_2 * \exp(-g_3 * \Delta EcP) \quad \text{Équation 22}$$

Dans cette équation, ΔEcP est en mV, g_1 et g_2 (en nm) et g_3 (en mV^{-1}). Compte tenu du trop faible nombre de points expérimentaux (Figure 127), un jeu de paramètres a été identifié manuellement sans optimisation et est reporté dans le Tableau 26.

Tableau 26 – Paramètres utilisés pour approximer les valeurs de profondeur d'oxydation mesurées expérimentalement pour différentes valeurs de ΔEcP à 325°C

Paramètre	Valeur
g_1 (nm)	0
g_2 (nm)	150
g_3 (mV^{-1})	0,02

Sur la Figure 128 sont rapportées l'ensemble des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires évaluées au MET sur des lames minces ou au MEB sur coupes transverses. Les données expérimentales acquises pour différentes conditions de teneur en hydrogène dissous, de température et de durée d'oxydation y sont regroupées. Par ailleurs, les profondeurs mesurées sur la soudure repérée D1156 (alliage 182 traité thermiquement) après une oxydation de 100 h en milieu primaire REP à 325°C et une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O confortent l'ordre de grandeur des profondeurs d'oxydation mesurées sur la soudure repérée D1054 pour des conditions expérimentales identiques.

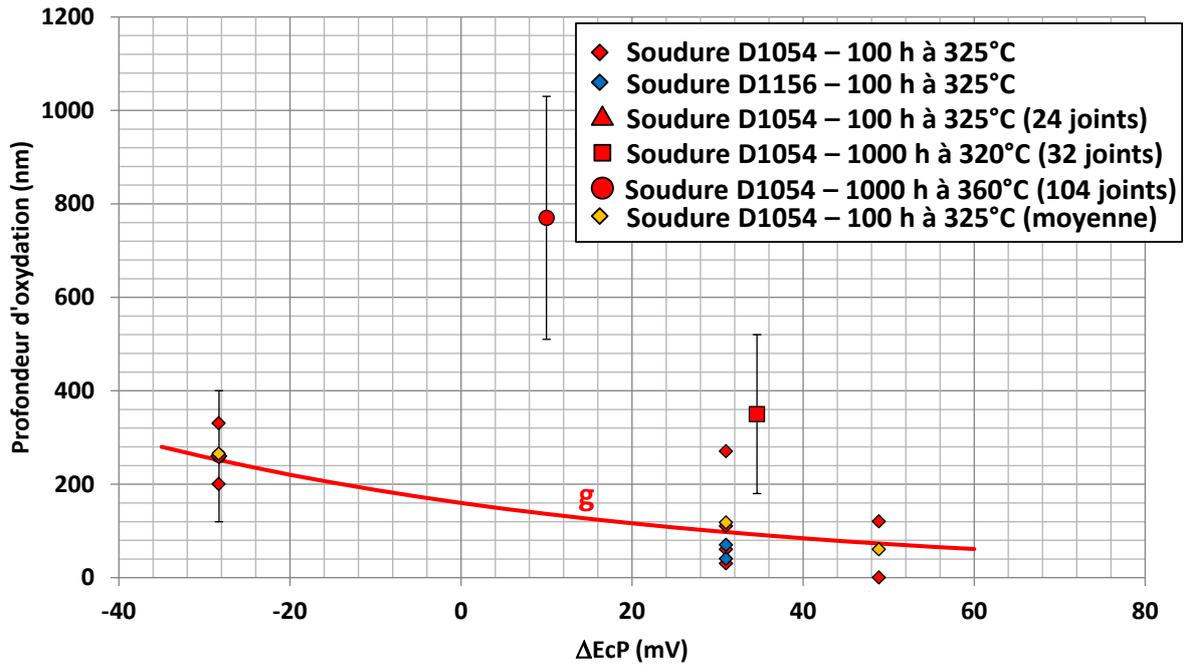


Figure 128 – Evolution de la profondeur d’oxydation intergranulaire de l’alliage 182 en fonction du ΔEcP

Sur la Figure 128, on observe que la profondeur d’oxydation augmente d’un facteur 2 lorsque la température passe de 320°C à 360°C (oxydation en milieu primaire REP pendant 1000 h avec une teneur en hydrogène dissous de 30 cc d’H₂/kg d’H₂O). Toutefois la représentation de la Figure 128 met en évidence une différence de ΔEcP entre ces deux points expérimentaux. En effet, à teneur en hydrogène dissous constante, la température a une influence sur le potentiel d’équilibre et modifie donc également le ΔEcP .

On peut alors s’interroger sur les contributions relatives de l’activation thermique et du ΔEcP sur l’augmentation de la profondeur de pénétration mesurée entre 320°C et 360°C. De plus, à une température de 325°C, il apparaît que pour une variation de ΔEcP comprise entre 31 mV et 10 mV l’augmentation de la profondeur d’oxydation est du même ordre de grandeur que pour les points reportés à 320°C et 360°C.

Sur la base des résultats présentés dans cette partie, il n’est pas possible d’identifier un potentiel effet prédominant d’un des deux paramètres entre température et ΔEcP . De nouvelles oxydations en milieu primaire réalisées pour différents couples température/teneur en hydrogène dissous équivalents en termes de ΔEcP pourraient permettre de décorrélérer l’effet de la température de l’effet du ΔEcP sur la profondeur d’oxydation intergranulaire.

Sur l’alliage 182, aucune campagne d’essai n’a visé à mettre en évidence le rôle de l’écart au potentiel Ni/NiO sur l’amorçage de la CSC. Par conséquent, sur la Figure 129, les profondeurs d’oxydation moyennes mesurées sur l’alliage 182 à 325°C sont comparées aux données d’amorçage issues des travaux de Rios [66] sur l’alliage 600 exposé au milieu primaire REP à 360°C.

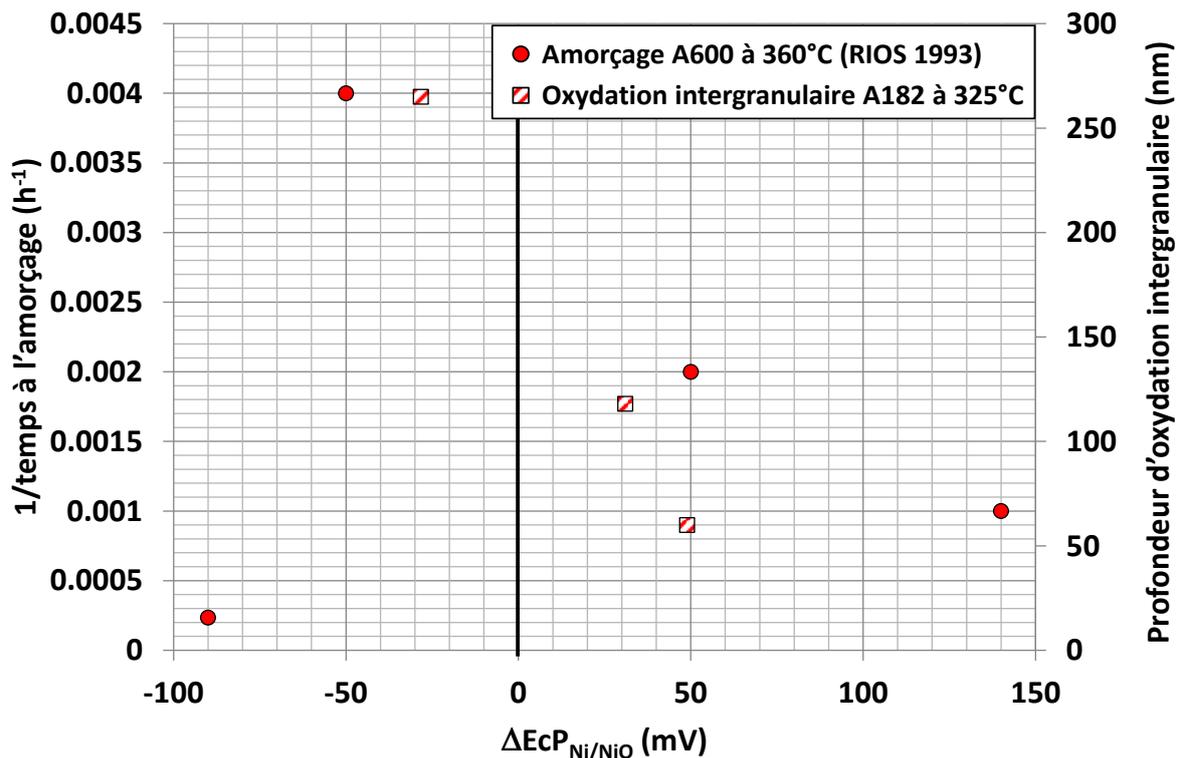


Figure 129 – Evolution du temps à l'amorçage sur l'alliage 600 à 360°C et de la profondeur d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 à 325°C pour différentes teneurs en hydrogène dissous [66] – pour un $\Delta EcP_{Ni/NiO}$ la valeur moyenne de profondeur d'oxydation est calculée à partir des joints #5, #6, #17 et #18

Sur la Figure 129, la diminution des profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes est observée sur l'alliage 182 à 325°C avec l'augmentation du $\Delta EcP_{Ni/NiO}$. Cette tendance est cohérente avec l'augmentation des temps à l'amorçage de la CSC observé par Rios [66] sur l'alliage 600 à 360°C quand la teneur en hydrogène dissous augmente.

En effet, si l'oxydation intergranulaire constitue bien une étape clé de l'amorçage de la CSC, on peut vraisemblablement penser qu'une cinétique d'oxydation des joints plus lente devrait induire un retard dans l'amorçage des fissures de CSC.

Pour un écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO de -90 mV, la grande résistance à l'amorçage de la CSC observée par Rios sur l'alliage 600 n'a pas été vérifiée par un essai d'oxydation. Un tel essai nécessiterait, à une température de 325°C de maintenir une teneur en hydrogène dissous d'environ 0,3 cc/kg d'H₂O, ce qui n'était pas réalisable avec la boucle d'essai utilisée.

IV) Synthèse générale

Au cours de ce chapitre, les différentes études présentées ont eu pour objectif d'identifier une cinétique d'oxydation des joints de grains et d'étudier l'effet de paramètres matériaux (précipitation de carbures de chrome, nature des joints de grains), mécaniques (taux de déformation local, incompatibilités de déformation) et environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous) sur cette oxydation intergranulaire. Le but est d'identifier les facteurs clés pilotant cette cinétique afin de construire un modèle d'oxydation intergranulaire les prenant en compte.

Les paramètres d'une loi logarithmique, donnant l'évolution de la profondeur d'oxydation avec la durée d'exposition, ont été identifiés sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires observées expérimentalement pour des durées d'exposition de 10 min, 100 h et 1000 h en milieu primaire REP à 320°C/325°C. Nous rappelons que l'identification a été réalisée pour une valeur de ΔEcP d'environ 31

mV. En effet, on pourrait imaginer avoir des paramètres différents pour une autre teneur en hydrogène dissous et/ou une autre température d'essai.

Sur la Figure 130 sont regroupés tous les points expérimentaux obtenus dans ce chapitre. Les profondeurs d'oxydation intergranulaire évaluées sont rapportées en fonction de la teneur en hydrogène dissous.

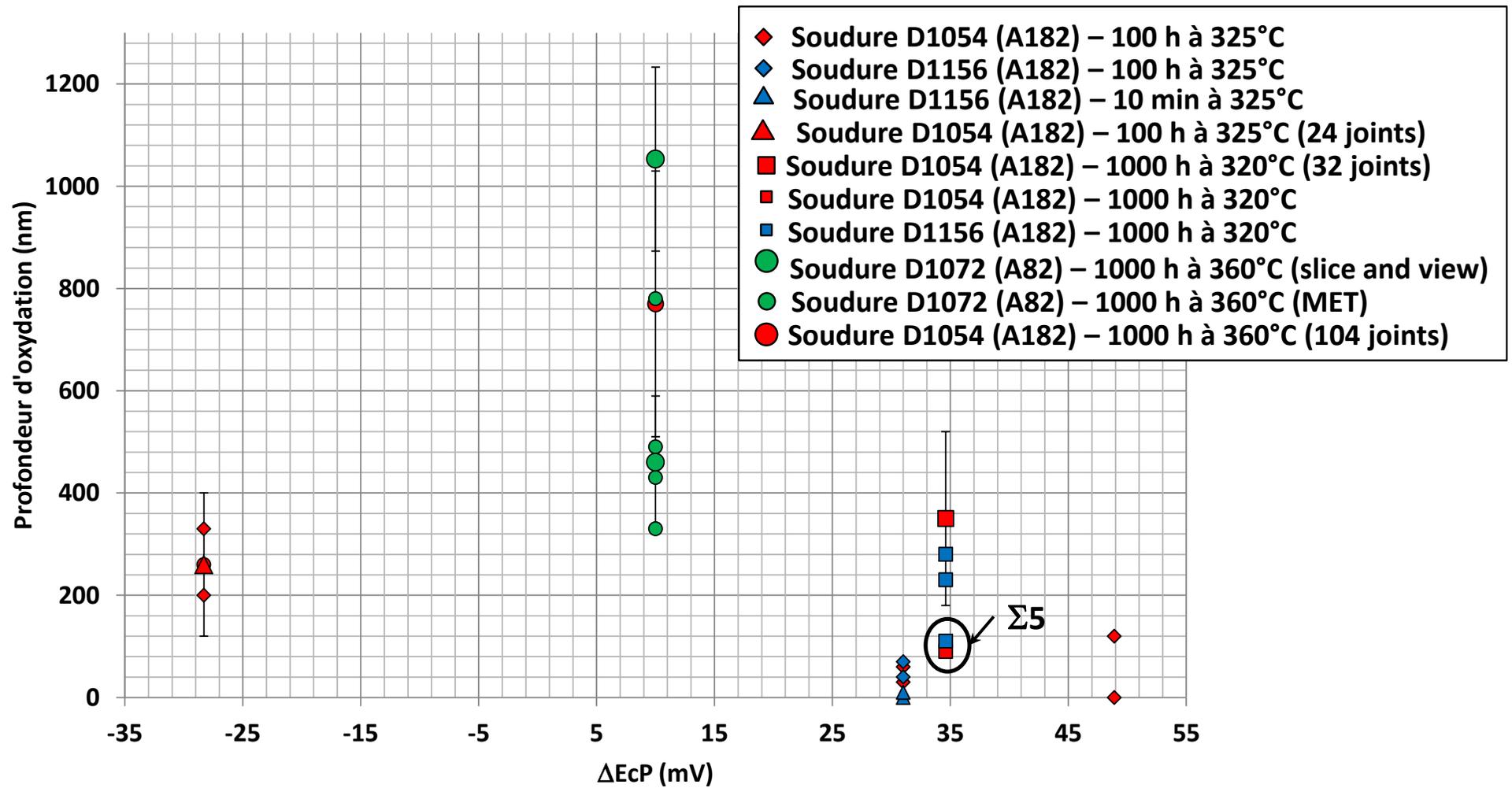


Figure 130 – Schéma de synthèse des effets de différents paramètres sur l'oxydation intergranulaire

Il apparaît très nettement une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire de l'alliage 82 par rapport à l'alliage 182 (oxydation pendant 1000 h en milieu primaire à 360°C et pour ΔE_{cP} : 10 mV). En effet, mis à part pour le joint de grains présentant une incompatibilité de déformation, les pénétrations d'oxyde intergranulaires sont 1,4 à 2,3 plus profondes dans l'alliage 182 par rapport à l'alliage 82. La teneur en chrome semble donc être un paramètre de premier ordre dans les mécanismes de résistance à l'oxydation intergranulaire.

Des oxydations en milieu primaire réalisées pour une température de 325°C, en faisant varier ΔE_{cP} (via la teneur en H_2) ont montré une nette diminution des profondeurs de pénétration d'oxyde (facteur 5) entre un ΔE_{cP} négatif et un ΔE_{cP} positif. Ces observations pourraient être corrélées à l'évolution de la chimie de la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons. En effet, pour un ΔE_{cP} négatif, la couche d'oxyde semble contenir plus de nickel et moins de chrome que pour un ΔE_{cP} positif. Des analyses complémentaires permettant d'identifier la nature précise des oxydes formés pour des ΔE_{cP} variables permettraient de confirmer ce point.

L'analyse des effets d'environnement a mis en évidence l'existence d'un facteur 2 au bout de 1000 heures d'exposition sur la profondeur d'oxydation moyenne pour des températures respectives de 320°C et 360°C. Toutefois, la température joue sur le potentiel d'équilibre Ni/NiO et une variation de température modifie le ΔE_{cP} comme observé sur la Figure 130. Ainsi, l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire qui est observée peut aussi bien être due à l'activation thermique qu'à une modification du ΔE_{cP} ou encore à la superposition de ces deux effets. Afin d'identifier la contribution de la température seule, deux expériences pour deux couples (T, H_2) donnant une même valeur de ΔE_{cP} devraient être réalisées. Au final, les paramètres environnementaux semblent avoir un fort impact sur l'oxydation intergranulaire.

Les analyses des joints #7 (joint HAGB de la soudure D1156), #8 (joint $\Sigma 5$ de la soudure D1156), #11 (joint $\Sigma 5$ de la soudure D1054), #15 (joint HAGB de la soudure D1072) et #21 (joint HAGB de la soudure D1054) semblent montrer que l'arrêt des pénétrations d'oxyde intergranulaires coïncide avec la présence de carbures de chrome situés le long des joints de grains. Ces résultats semblent mettre en exergue sur les trois soudures étudiées au cours de la thèse un effet bénéfique de la précipitation de ces carbures aux joints de grains sur la cinétique d'oxydation. Ceci va dans le sens des résultats de la littérature qui font état d'un effet bénéfique des carbures de chrome intergranulaires sur l'amorçage de la CSC [44, 85, 86, 112].

La présence de carbures de chrome débouchants ou proches de la surface a été observée le long de :

- 5 joints sur un total de 7 inspectés dans la soudure D1156
- 2 joints sur un total de 8 inspectés dans la soudure D1054. De plus, sur 2 autres joints, la pénétration d'oxyde est fortement enrichie en chrome au niveau de la zone d'arrêt.
- 1 joint sur un total de 4 inspectés dans la soudure D1072

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les taux de couverture identifiés dans le chapitre [matériaux](#) qui sont respectivement de 0,5 pour la soudure D1156, 0,2 pour la soudure D1054 et 0,1 pour la soudure D1072.

Les analyses des taux de couvertures sur la soudure D1054 ont également mis en évidence une précipitation plus abondante le long des joints spéciaux $\Sigma 5$ par rapport aux joints généraux fortement désorientés. Nous rappelons que les précipités pris en compte lors de l'évaluation des taux de couverture sur les soudures étudiées incluent à la fois les carbures de chrome et de niobium, aucune analyse chimique n'ayant pu être réalisée compte tenu de la taille de certains de ces carbures (quelques dizaines de nm).

Les analyses effectuées sur des joints $\Sigma 5$ et les HAGB des soudures D1054 et D1156 semblent révéler une meilleure résistance à l'oxydation des joints $\Sigma 5$ (la profondeur d'oxydation est environ 2 fois moins importante le long de ces joints). Cependant, les pénétrations d'oxyde s'arrêtant pour chacun des joints $\Sigma 5$ au niveau d'un carbure, il est difficile de déterminer si cela est dû à un effet de la nature du joint ou à la présence de carbures. Sur la Figure 130, bien que les profondeurs d'oxydation intergranulaires évaluées sur la soudure D1156 soient comparables à celles du D1054, on peut penser que la dispersion des pénétrations d'oxyde est moins importante dans l'alliage 182 traité thermiquement en raison d'un taux de couverture des joints de grains qui est similaire entre les différents types de joints.

Nous rappelons que ces caractérisations ont été réalisées indépendamment du plan de prélèvement. Si celui-ci a un effet sur la propagation des fissures de CSC (cf chapitre de [synthèse bibliographique](#)), à la lumière des résultats obtenus sur la soudure D1072, il semblerait que l'impact du plan de prélèvement sur l'oxydation intergranulaire ne soit pas significatif comme le montrent les profondeurs d'oxydation observées le long des joints de grains #13 (TS), #12 (TL) et #15 (TL) qui sont respectivement de 430 nm, 490 nm et 330 nm.

Nos résultats ont mis en évidence l'absence d'effet de l'augmentation du pré-écrouissage sur la pénétration de l'oxydation le long des joints de grains dans le cas d'une déformation homogène entre grains voisins. Ceci semble concorder avec les observations faites par Lozano-Perez [125] sur des aciers inoxydables. En effet, dans cette étude, aucune différence n'avait été observée en termes de profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne entre un échantillon écroui puis oxydé et un autre seulement oxydé. Toutefois, dans ces travaux, le niveau de déformation local n'a pas été étudié, ce qui peut expliquer qu'une augmentation de la profondeur d'oxydation maximale soit localement observée sur l'échantillon écroui avant oxydation.

Ce résultat pourrait aller dans le sens des observations faites dans le cas d'une hétérogénéité de déformation significative (quelques %) entre grains adjacents qui conduit à une augmentation d'un facteur 2 de la pénétration de l'oxyde aux joints de grains. A la lumière des résultats observés sur le joint de grains #14, il pourrait s'avérer intéressant d'étudier l'origine des pénétrations d'oxyde plus profondes observées le long des joints localisés entre des grains présentant des incompatibilités de déformation. Il est possible que l'accumulation des dislocations au niveau du plan de joints donne lieu à une augmentation du niveau de contrainte local conduisant à une oxydation intergranulaire accélérée.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre va être utilisée pour proposer une loi permettant de simuler la cinétique d'oxydation des joints de grains qui, comme nous l'avons souligné dans le [chapitre précédent](#), constitue une étape clé de la fissuration intergranulaire par CSC dans les alliages base nickel.

Un des objectifs des études réalisées au cours de la thèse est de quantifier l'effet de différents paramètres tels que la précipitation intergranulaire de carbures de chrome, le pré-écrouissage, la température ou la teneur en hydrogène dissous sur la progression de l'oxyde aux joints de grains afin que le modèle d'oxydation puisse inclure la dépendances à ces variables.

Le [chapitre suivant](#) sera donc consacré à la présentation du modèle d'oxydation bâti au cours de la thèse. Les études qui ont été réalisées à partir de ce modèle seront également introduites.

Chapitre V : Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire

Dans le chapitre précédent, les travaux ont porté sur la caractérisation expérimentale des profondeurs de pénétrations d'oxyde en fonction de différentes conditions d'essais.

- L'étude de la cinétique d'oxydation intergranulaire a permis d'identifier les paramètres d'une loi logarithmique permettant de retranscrire l'évolution de la profondeur d'oxydation aux joints en fonction du temps d'oxydation.
- Les effets de différentes variables (matériaux, mécaniques ou environnementales) sur la progression de l'oxyde aux joints de grains ont été étudiés. Parmi les paramètres suivis, il semble que la température, la teneur en hydrogène dissous et la précipitation intergranulaire jouent un rôle prédominant sur la cinétique d'oxydation des joints.

Dans ce chapitre, la démarche suivie pour construire le modèle d'oxydation intergranulaire et pour identifier les différents paramètres de ce modèle va être présentée.

I) Choix de la loi cinétique d'oxydation

Dans la littérature, des lois de cinétique d'oxydation ont été développées pour l'oxydation de surface. Celles-ci sont principalement de type parabolique (Wagner) ou logarithmique (Fehlner-Mott, MacDonald) [126]. La loi de Wagner a été développée pour l'oxydation sous atmosphère sèche. La première formulation du modèle des défauts ponctuels et le modèle de Fehlner-Mott décrivent, quant à eux, l'oxydation en milieu aqueux. Toutefois, ces lois ne permettent pas d'atteindre l'état stationnaire observé expérimentalement [117, 126].

La loi cinétique d'oxydation qui a été retenue ici est décrite par l'équation de la deuxième version du modèle des défauts ponctuels de MacDonald [117], qui décrit l'oxydation en milieu aqueux et qui permet de retranscrire l'état stationnaire. Dans ce modèle, la croissance du film d'oxyde repose sur l'équilibre entre l'injection de lacunes anioniques à l'interface métal/oxyde et la dissolution du film passif à l'interface oxyde/solution. Dans le cas particulier de la seconde version du modèle des défauts ponctuels, les hypothèses sont les suivantes :

- les interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu sont à l'équilibre électrochimique.
- Le potentiel électrique à travers l'interface oxyde/milieu est une fonction linéaire de la tension appliquée et du pH de la solution.
- L'intensité du champ électrique est constante et indépendante de l'épaisseur du film d'oxyde.
- Les défauts ponctuels majoritaires dans la couche d'oxyde sont les lacunes anioniques.
- La dissolution du film passif est négligeable.

La loi de croissance de la couche d'oxyde suit alors une expression de type logarithmique décrite par l'Équation 23.

$$x = \frac{1}{b} * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 23}$$

Cette loi cinétique d'oxydation développée pour la croissance des couches d'oxyde en surface, fait intervenir de nombreuses grandeurs électrochimiques qui ont été mesurées par Bojinov [127]. En

revanche, dans le cas de l'oxydation intergranulaire, aucune de ces valeurs n'a, à notre connaissance, été reportée dans les travaux de la littérature. Nous avons donc choisi d'utiliser le formalisme mathématique de la loi cinétique d'oxydation de l'Équation 23, les données expérimentales dont nous disposons ([chapitre précédent](#)) ne nous permettant pas d'avoir les expressions de b et C en fonction de grandeurs physiques.

II) Identification du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire

1) Rappels des observations expérimentales et principes du modèle

Les travaux de thèse ont porté sur trois soudures différentes en alliages base nickel. Les caractérisations présentées dans le chapitre [matériaux](#) ont mis en évidence la présence de carbures disposés le long des joints de grains avec des taux de couverture qui diffèrent d'une soudure à l'autre. Ceux-ci sont principalement des carbures de niobium ou des carbures de chrome.

Comme le montrent les analyses STEM-EDS de la Figure 131, un appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains est observé de part et d'autre des carbures de chrome intergranulaires.

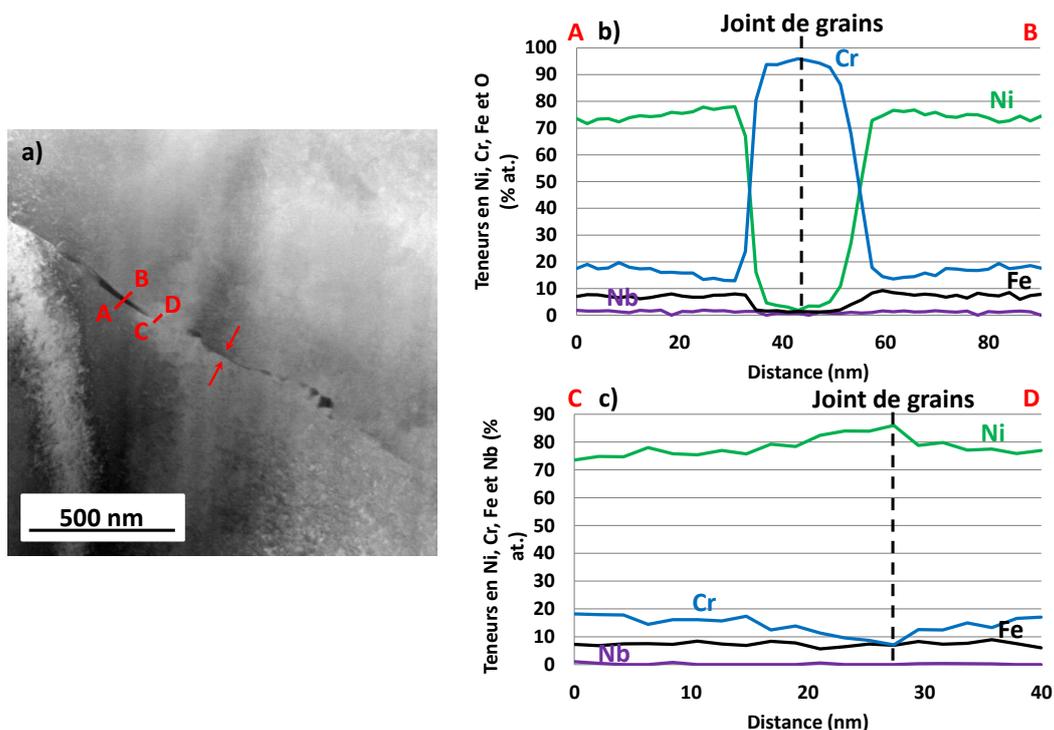


Figure 131 – Analyse STEM-EDS d'un joint de grains de la soudure repérée D1054 (alliage 182)

Les analyses de la Figure 131 mettent en évidence un appauvrissement en chrome au niveau du joint de grains à proximité (~ 30 nm) d'un carbure de chrome intergranulaire. Localement, pour l'alliage 182, la teneur en chrome au niveau du joint de grains peut passer de 15 % en masse à 9 % en masse. Comme cela a été évoqué dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), c'est la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains [40-42] qui peut entraîner une déplétion locale en chrome proche de ces précipités.

De plus, d'après le [chapitre précédent](#), la présence de carbures de chrome disposés le long des joints de grains induit un ralentissement de la pénétration de l'oxyde le long de ces mêmes joints. En effet,

l'interaction entre l'oxyde intergranulaire et les carbures de chrome a été observée le long de 5 joints de grains sur un total de 7 inspectés sur la soudure D1156 (GBC : 0,5), le long de 1 joint de grains sur un total de 8 inspectés sur la soudure D1054 (GBC : 0,2) et le long de 1 joint de grains sur un total de 4 inspectés sur la soudure D1072 (GBC : 0,1).

Ces observations expérimentales nous conduisent à prendre en compte les effets de la précipitation intergranulaire dans le modèle d'oxydation. Pour ce faire, il nous faut décrire chaque élément constitutif du joint de grains avec sa propre cinétique d'oxydation, exprimée par l'Équation 23. Trois phases sont recensées et schématisées sur la Figure 132 : joint de grains présentant une composition nominale, carbures de chrome et portion de joints appauvries en chrome. Les carbures de niobium ne sont pas pris en compte dans la modélisation car comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ceux-ci ne semblent pas avoir d'effet sur l'oxydation intergranulaire.

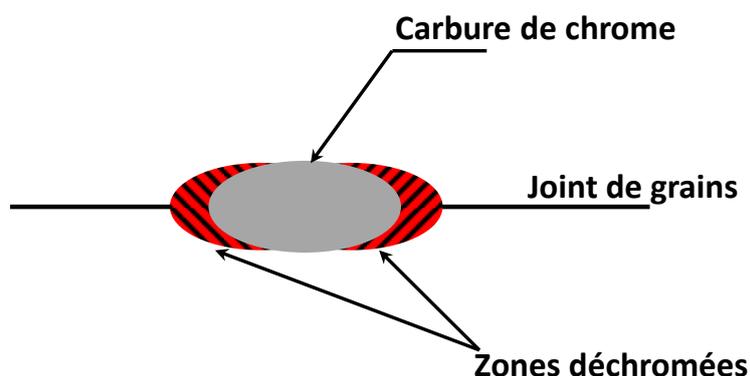


Figure 132 – Représentation des phases en présence dans le joint de grains idéalisé pour le modèle d'oxydation

Les données d'entrée prises en compte par le modèle seront donc : la longueur totale du joint de grains, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome, la taille des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome.

En plus d'un effet de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire, les résultats du chapitre précédent ont mis en évidence un effet de la température (facteur 2) et d'un écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO dans le milieu primaire (facteur 2,2 entre 3 et 30 cc/kg d'H₂O à une température de 325°C). Nous rappelons, toutefois que ce dernier paramètre dépend à la fois de la température et de la teneur en hydrogène dissous.

La dépendance à la température et à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO ont été inclus dans le modèle d'oxydation. Ces paramètres font partie, avec la durée d'oxydation, des conditions de simulation qui peuvent être modifiées à loisir.

L'ensemble des données d'entrée et des paramètres du modèle d'oxydation sont rapportées dans le Tableau 27.

Tableau 27 – Paramètres du modèle pouvant être modifiés

Microstructure	Conditions d'essai
Longueur du joint de grains (nm)	La durée d'oxydation (en h)
Taille des carbures de chrome (nm)	La température (en °C)
Taille des portions de joints appauvries en chrome (nm)	La teneur en hydrogène dissous (en cc/kg d'H ₂ O)
Taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome	

La prise en compte des différents effets (température et teneur en hydrogène dissous) revient à ré-identifier les paramètres b et C de l'Équation 23 sans pour autant qu'une relation explicite ne soit donnée entre les paramètres physiques et les paramètres de la loi cinétique.

Algorithme :

Le modèle génère aléatoirement un joint de grains à une dimension qui respecte les paramètres microstructuraux indiqués dans le Tableau 27 à savoir : la proportion de carbures, la taille des carbures et les portions du joint appauvries en chrome. A l'heure actuelle, le modèle ne prend en considération qu'une seule taille de précipités.

Une fois le joint de grains aléatoire généré, le modèle calcule le temps nécessaire pour oxyder progressivement le joint de grains par avancée de 1 nm en considérant la cinétique d'oxydation de la phase associée à la position.

La modélisation permet de générer aléatoirement plusieurs centaines de joints de grains pour une microstructure et des conditions d'essai données ce qui permet d'améliorer la statistique sur les résultats obtenus.

2) Fonctionnement et hypothèses du modèle d'oxydation intergranulaire

Le fonctionnement du modèle d'oxydation est présenté sur la Figure 133 sur un exemple de joints de grains constitué d'une portion présentant une composition nominale en Cr et d'un carbure de chrome. Ces deux phases sont respectivement représentées en bleu et en vert sur la représentation schématique de la Figure 133.

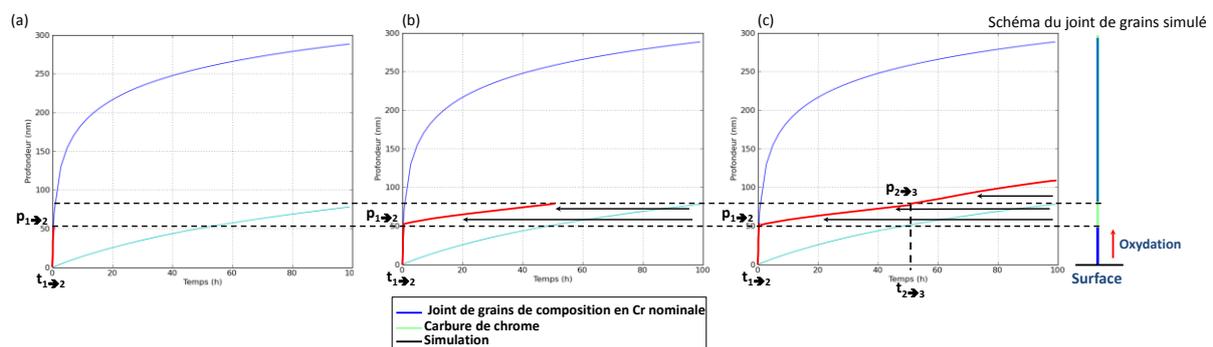


Figure 133 – Fonctionnement du modèle d'oxydation intergranulaire (a-c) oxydation de la portion nominale du joint (b) oxydation du carbure de chrome

Sur la Figure 133, la courbe rouge représente la cinétique d'oxydation du joint de grains simulé. Comme rapporté sur la Figure 133 (a), celle-ci suit tout d'abord la cinétique d'oxydation du joint de grains de teneur en chrome nominale jusqu'à la durée d'oxydation $t_{1 \rightarrow 2}$ qui marque le passage d'une phase à l'autre. A partir de la profondeur $p_{1 \rightarrow 2}$, la cinétique d'oxydation suivie passe directement à celle des carbures de chrome comme illustré sur la Figure 133 (b). Dans notre modèle, nous ne considérons pas de phénomène (ni par conséquent de cinétique) de transition. La durée d'oxydation $t_{2 \rightarrow 3}$ de la Figure 133 (c) marque quant à elle la transition entre la cinétique d'oxydation du carbure de chrome et la cinétique d'oxydation du joint de grains de teneur en Cr nominale.

Lors de la transition entre deux phases 1 et 2, la cinétique d'oxydation qui est suivie passe instantanément de celle de la phase 1 à celle de la phase 2, appliquée à partir de la profondeur correspondant à la transition entre les deux phases.

De plus, les grandeurs typiques renseignées dans les données d'entrée comme la taille des carbures de chrome ou la taille des portions de joints appauvries en chrome sont identiques pour tous les « objets » répartis le long des joints de grains aléatoires. Ce choix est discutable compte tenu de la

variété des tailles des carbures de chrome qui ont été observées lors de la caractérisation des matériaux. Celles-ci peuvent varier entre quelques dizaines de nm et une centaine de nm. Une modification envisageable du modèle serait de tirer aléatoirement les tailles de ces objets dans des distributions représentatives des matériaux étudiés. Enfin, l'existence et la longueur des portions de joints appauvries en chrome mériteraient d'être mieux quantifiées par des analyses MET.

3) Identification des paramètres du modèle

Nous faisons l'hypothèse que chaque phase suit une loi cinétique d'oxydation logarithmique telle que celle décrite par l'Équation 23. Par contre, les paramètres b et C sont a priori différents pour les différentes phases.

Les paramètres b et C de chacune des phases ont été identifiées sur les profondeurs de pénétration d'oxyde mesurées expérimentalement sur les soudures D1054 et D1156 (alliages 182) oxydées à 320°C/325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (ΔE_{cP} : 31 – 34,5 mV).

a) Cinétique d'oxydation des joints de grains présentant une composition nominale

La cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 (soudures D1156 et D1054) exposé au milieu primaire REP à 320°C/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc d'H₂/kg d'H₂O a été identifiée comme rapporté sur la Figure 134.

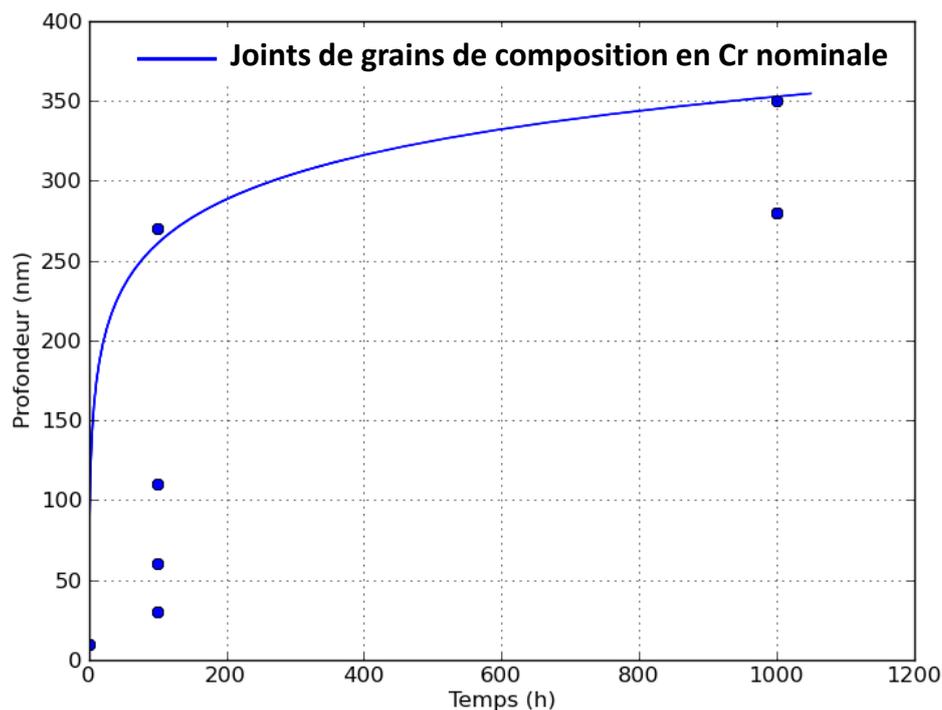


Figure 134 – Identification des paramètres b et C de la loi d'oxydation des joints de grains à 320/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – les points bleus correspondent aux observations établies sur les soudures D1054 et D1156

Sur la Figure 134, tous les points bleus correspondent aux profondeurs d'oxydations intergranulaire mesurées pour des expositions de 10 minutes, 100 heures et 1000 heures sur des joints de grains sans carbures de chrome apparent. Les paramètres b et C ont été ajustés de manière à obtenir une courbe, dite enveloppe, c'est-à-dire passant par les profondeurs maximales observées pour chaque durée. Les paramètres b et C qui ont été identifiés sont respectivement égaux à 0,025 nm⁻¹ et 6,73 h⁻¹.

b) Cinétique d'oxydation des carbures de chrome

Les paramètres b et C de la cinétique d'oxydation des carbures de chrome ont été identifiés sur les profondeurs d'oxydation minimales évaluées pour des expositions de 10 minutes, 100 heures et 1000 heures. Les analyses MET avaient en effet révélé la présence de carbures de chrome intergranulaires situés le long des joints et interagissant avec les pénétrations d'oxyde. Les différences sur les profondeurs de pénétration observées étant corrélées à la distance entre la surface et le premier précipité rencontré.

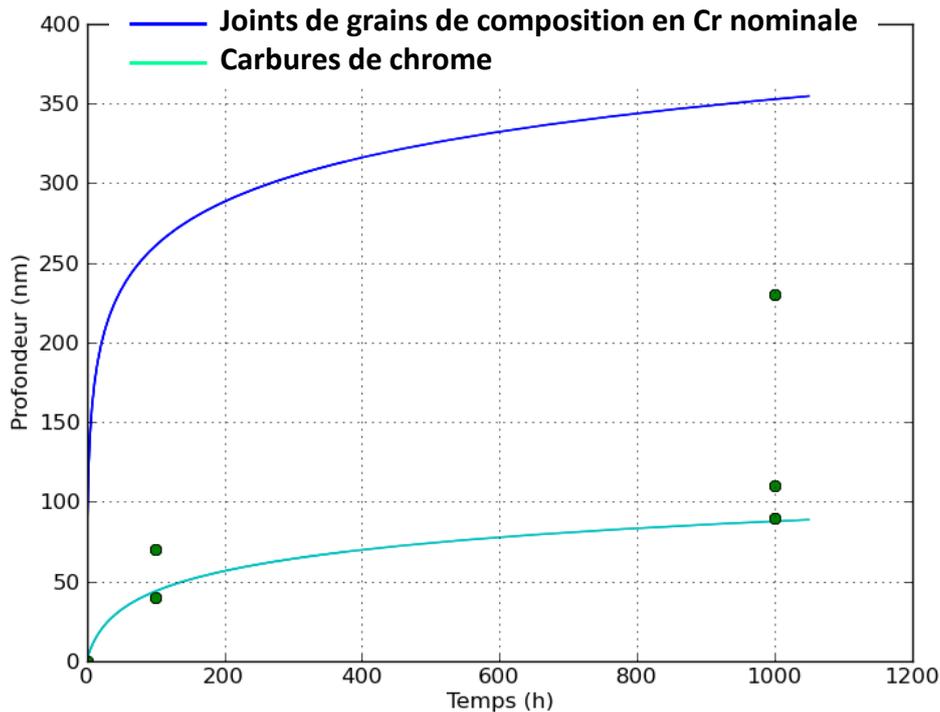


Figure 135 - Identification des paramètres b et C de la loi d'oxydation des carbures de chrome à 320/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – les points verts correspondent aux observations établies sur les soudures D1054 et D1156

Sur la Figure 135, les points verts correspondent aux profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées expérimentalement au niveau de joints de grains sur lesquels la présence de carbures de chrome a été identifiée. Les paramètres b et C ont été ajustés de manière à passer au niveau des profondeurs d'oxydation intergranulaires minimales afin de maximiser l'effet de la chimie locale induite par les carbures de chrome, les valeurs de b et C identifiées sont respectivement égales à $0,05 \text{ nm}^{-1}$ et $0,0079 \text{ h}^{-1}$.

c) Cinétique d'oxydation des portions de joints appauvries en chrome

La présence des portions de joints appauvries en chrome résulte de la précipitation des carbures de chrome ce qui rend difficile l'identification des paramètres de cette phase.

Nous avons utilisé les profondeurs d'oxydation mesurées sur deux soudures en alliages base nickel présentant des teneurs en chrome différentes : un alliage 82 et un alliage 182 respectivement à 21 % et 15 % massique de chrome mais présentant des taux de couverture proches. Après une oxydation

de 1000 h en milieu primaire REP à 360°C (teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O), une différence d'environ 280 nm est observée entre les deux soudures.

Compte-tenu du faible nombre de données expérimentales à notre disposition, nous avons fait l'hypothèse que les paramètres C des joints de grains de composition nominale et des portions de joints appauvries sont identiques.

Comme illustré sur la Figure 136, le paramètre b des portions de joints de grains appauvries en chrome a été identifié de sorte à respecter un écart de 280 nm entre la profondeur d'oxydation des joints de composition nominale et les joints appauvris. En première approche, nous avons fait l'hypothèse que l'écart de profondeur mesuré à 360°C est le même à une température de 320°C/325°C, le modèle ne dépendant pas encore de la température.

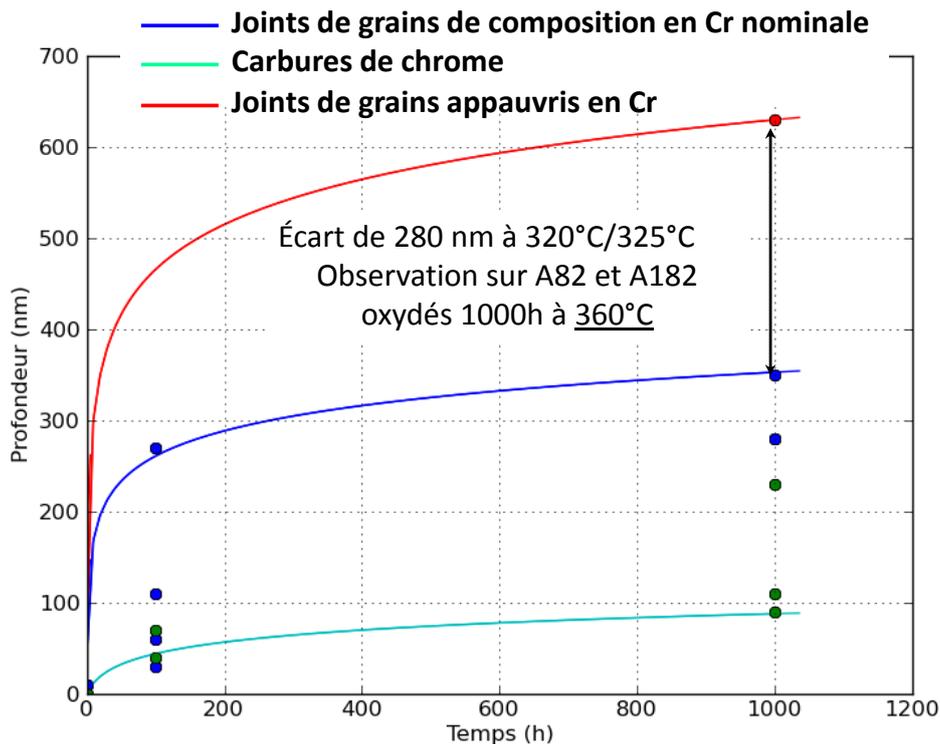


Figure 136 - Identification du paramètre b de la loi d'oxydation des portions de joints de grains appauvries en chrome – l'écart de profondeur d'oxydation après 1000 h entre les soudures D1054 et D1072 a été conservé

Pour les portions de joints appauvries en chrome, le paramètre C est donc égal à 6,73 h⁻¹ et b est identifié de manière à reproduire l'écart de 280 nm entre un joint normal et un joint appauvri en chrome au bout d'une oxydation de 1000 h en milieu primaire REP, la valeur retenue pour ce dernier paramètre est de 0,014 nm⁻¹.

d) Intégration de la dépendance à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO (nommé ΔEcP)

Dans le chapitre précédent, les observations MET sur les coupons en alliage 182 (soudure repérée D1054) oxydés en milieu primaire REP pendant 100 h à 325°C et une teneur en hydrogène dissous variable ont mis en évidence un impact du ΔEcP sur la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire, ce qui nous a amené à proposer la formulation de l'Équation 24.

$$p_{ox} = g_1 + g_2 * \exp(-g_3 * \Delta E_{cP}) \quad \text{Équation 24}$$

Pour chaque condition de température et de teneur en hydrogène dissous, le modèle calcule le potentiel d'équilibre Ni/NiO ainsi que l'écart à ce potentiel en suivant les équations proposées par Morton [63] et Attanasio [61, 128]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le ΔE_{cP} dépend à la fois de la teneur en hydrogène dissous et de la température. Dans notre modèle, nous avons choisi de faire porter l'effet du ΔE_{cP} par le paramètre b qui a le plus de poids sur l'évolution de la profondeur d'oxydation intergranulaire que le paramètre C conformément au formalisme mathématique de l'Équation 23.

Les paramètres b des 3 phases sont identifiés à 320°C/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O, ce qui correspond à un ΔE_{cP} compris entre 31 et 34,5 mV. A 325°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes évaluées à 3 et 60 cc/kg d'H₂O ont permis de calculer des facteurs multiplicateurs qui sont rapportés dans le Tableau 28.

Tableau 28 – Synthèse des facteurs multiplicateurs sur les profondeurs d'oxydation intergranulaire moyennes mesurées après une oxydation en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc/kg d'H₂O

30 cc/kg d'H ₂ O → 3 cc/kg d'H ₂ O	30 cc/kg d'H ₂ O → 60 cc/kg d'H ₂ O
x 2,2	x 0,5

Nous avons cherché à identifier une fonction décrivant l'évolution des facteurs « multiplicateurs » sur la profondeur d'oxydation intergranulaire en fonction du ΔE_{cP} à 325°C. La forme de la fonction retenue est identique à celle exprimée par l'Équation 24 (Figure 137).

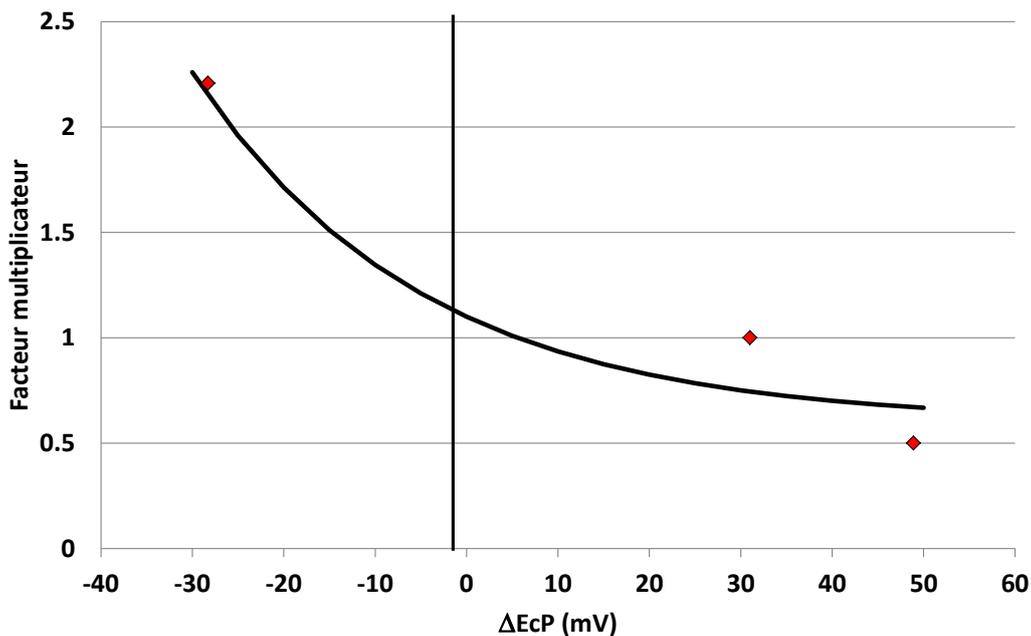


Figure 137 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO à 325°C – les losanges rouges sont les facteurs multiplicateurs établis à partir des profondeurs moyennes observées sur la soudure D1054 oxydée 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour différents teneurs en hydrogène dissous

Sur la Figure 137, la courbe noire correspond à la fonction qui a été identifiée sur les valeurs moyennes de profondeur d'oxydation à -28,3 mV, 31 mV et 48,9 mV. La loi cinétique d'oxydation des joints de grains est alors décrite par :

$$p_{ox} = b' * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 25}$$

avec,

$$b' = \frac{1}{b} * [k_1 + k_2 * \exp(-k_3 * \Delta EcP)] \quad \text{Équation 26}$$

les paramètres k_1 , k_2 et k_3 qui sont identifiés à partir de la Figure 137 sont respectivement de 0,6 (sans unité) ; 0,5 (sans unité) et 0,04 mV^{-1} pour une température et une durée d'oxydation fixées. Afin de valider ces coefficients, des simulations sur 100 joints de grains aléatoires ont été réalisées pour les conditions suivantes : une température de 325°C, une longueur de joint de 1500 nm, un taux de couverture égal à 0,2 (soudure D1054), des tailles des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome respectivement de 60 nm et 30 nm, une durée d'oxydation de 100 h pour une teneur d'hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc/kg d' H_2O . Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 29.

Tableau 29 – Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 100 h à 325°C ($L_{\text{joint}} : 1500 \text{ nm}$; $\text{GBC} : 0,2$; $L_{\text{carbures}} : 60 \text{ nm}$; $L_{\text{zones appauvries}} = 30 \text{ nm}$)

ΔEcP (mV)	p_{ox}^{sim} valeur moyenne simulée sur 100 joints (nm)	p_{ox}^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	$ p_{ox}^{sim} - p_{ox}^{exp} $ (nm)
-28,3	200	265	65
31	133	120	13
48,9	135	60	75

Les profondeurs d'oxydation moyennes évaluées à partir des simulations sur 100 joints tirés aléatoirement et rapportées dans le Tableau 29 sont en bon accord avec les valeurs moyennes mesurées par MET. En effet, les écarts sont au maximum de l'ordre de 75 nm ce qui est acceptable compte-tenu de la dispersion de 250 nm. Ce critère a été évalué dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) pour une durée d'oxydation de 1000 h. Toutefois sur la Figure 134, on observe que pour une durée d'oxydation de 100 h, une telle dispersion est également observée entre différents joints de grains.

Etant donné que ΔEcP est calculé en fonction de la température et de la teneur en hydrogène dissous, b' porte donc la dépendance en ces deux paramètres. Afin de vérifier si la dépendance en température via la variation de ΔEcP est suffisante, des simulations sur 100 joints de grains tirés aléatoirement ont été réalisées pour des températures de 320°C et 360°C dans les conditions suivantes : longueur de joint de 1500 nm, un taux de couverture égal à 0,2 (soudure D1054), des tailles des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome respectivement de 60 nm et 30 nm, une durée d'oxydation de 1000 h et une teneur d'hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O. Les résultats obtenus sont comparés aux profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes mesurées expérimentalement et rapportés dans le Tableau 30.

Tableau 30 – Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 1000 h à 30 cc d'H₂/kg d'H₂O (L_{joint} : 1500 nm ; GBC : 0,2 ; L_{carbures} : 60 nm ; L_{zones appauvries} = 30 nm)

T (ΔEcP)	p_{ox}^{sim} valeur simulée sur 100 joints (nm)	p_{ox}^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	$ p_{ox}^{sim} - p_{ox}^{exp} $ (nm)
320°C (31 mV)	160	350	190
360°C (10 mV)	174	770	596

Les résultats du Tableau 30 montrent que la dépendance de la loi cinétique d'oxydation à la température via la variation de ΔEcP ne suffit pas à retranscrire les profondeurs d'oxydation atteintes à 320°C et à 360°C, l'écart entre valeurs prévues et mesurées est bien au-delà de 250 nm pour une température de 360°C. L'effet de l'activation thermique doit donc être ajouté au modèle.

e) Intégration de la dépendance à la température

Afin qu'un seul paramètre ne dépende de la température, nous avons fait le choix de faire porter l'activation thermique par le terme b'' . L'oxydation est un phénomène activé thermiquement qui suit une loi d'Arrhénius, telle que :

$$b'' = b' * \left[A * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) \right] \quad \text{Équation 27}$$

et,

$$p_{ox} = b'' * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 28}$$

Dans l'Équation 27, E_a correspond à l'énergie d'activation apparente qui a été estimée à 57 000 J.mol⁻¹ à partir des résultats obtenus sur les deux températures testées, T est la température exprimée en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits (égale à 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹). Nous rappelons que le paramètre b' porte déjà la dépendance à la température (via le ΔEcP). Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour retranscrire les observations expérimentales (cf Tableau 30). Le facteur pré-exponentiel A a été

ajusté de manière à reproduire le facteur 2 entre les profondeurs observées à 320°C et 360°C comme illustré sur la Figure 138.

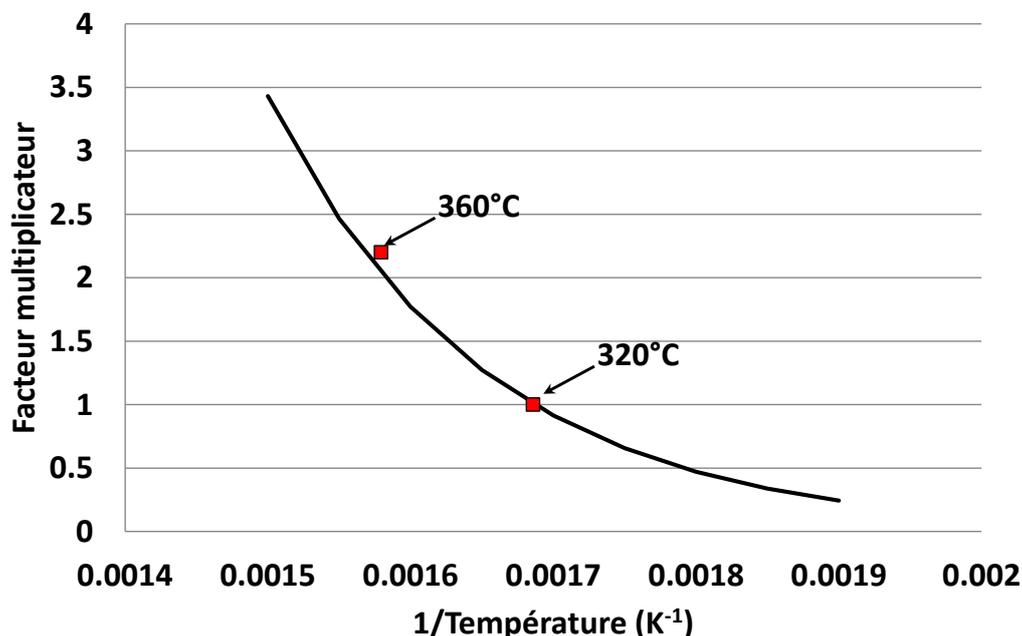


Figure 138 - Evolution du facteur multiplicateur en fonction de la température d'essai – les carrés rouges correspondent aux profondeurs d'oxydation moyennes observées sur la soudure D1054 oxydée 1000 h en milieu primaire REP pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et des températures de 320°C et 360°C

Le paramètre A qui a été identifié sur la Figure 138 est égal à $5 \cdot 10^5$.

En utilisant la relation de proportionnalité décrite par la Figure 138, les simulations numériques effectuées sur 100 joints de grains (longueur des grains 1500 nm, pour un taux de couverture égal à 0,2, une taille de carbures de 60 nm et des zones appauvries en chrome de 30 nm) oxydés 1000 h en milieu primaire pour des températures de 320°C et 360°C donnent des profondeurs d'oxydation moyennes assez proches des valeurs mesurées expérimentalement (Tableau 31).

Tableau 31 - Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 1000 h à 30 cc d'H₂/kg d'H₂O (L_{joint} : 1500 nm ; GBC : 0,2 ; L_{carbures} : 60 nm ; L_{zones appauvries} = 30 nm)

T (ΔEcP)	p_{ox}^{sim} valeur simulée sur 100 joints (nm)	p_{ox}^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	$ p_{ox}^{sim} - p_{ox}^{exp} $ (nm)
320°C (31 mV)	394	350	44
360°C (10 mV)	640	770	130

Les écarts entre profondeurs d'oxydation prévues et observées à 320°C et 360°C sont satisfaisants compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux.

Après avoir intégré les effets d'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et d'activation thermique, il est toutefois nécessaire de ré-identifier les valeurs des paramètres b pour chaque phase comme illustré sur la Figure 139.

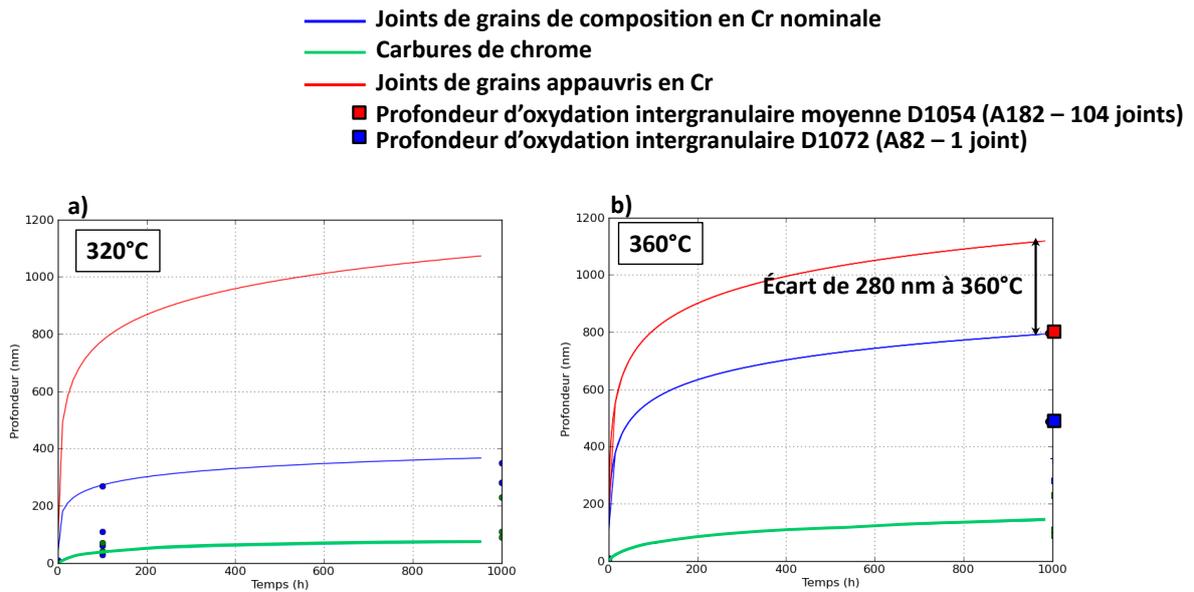


Figure 139 – Ré-identification (a) ajustement des paramètres b à 320°C (b) ajustement des paramètres b à 360°C

Sur la Figure 139 (a) et (b), les paramètres b de la loi cinétique sont respectivement identifiés à 320°C et à 360°C. Le jeu de paramètres obtenu à l'issue de cette première identification est résumé dans le Tableau 32.

Tableau 32 – Jeu de paramètres identifiés pour le modèle d'oxydation intergranulaire

Paramètre	Valeur
b joint nominal	0,075 nm ⁻¹
C joint nominal	6,73 h ⁻¹
b carbures de Cr	0,2 nm ⁻¹
C carbures de C	0,0079 h ⁻¹
b joint appauvri en Cr	0,06 nm ⁻¹
C joint appauvri en Cr	6,73 h ⁻¹
k ₁	0,6
k ₂	0,5
k ₃	0,04 mV ⁻¹
E _a	57 000 J.mol ⁻¹
A	5.10 ⁵

III) Optimisation des paramètres du modèle

Afin de vérifier la validité du modèle qui est proposé dans ce chapitre, nous avons utilisé la base de données établie dans les chapitres précédents, sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires.

La base expérimentale utilisée est rapportée dans le Tableau 33. Les informations telles que la température de l'essai, la durée d'oxydation, la profondeur d'oxydation mesurée, la longueur du joint de grains, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome et la valeur de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO y sont regroupées. Les dimensions des carbures de chrome et celles des zones appauvries en chrome utilisées pour ces simulations sont respectivement de 60 nm et de 30 nm. Les images STEM-HAADF de tous les joints de grains détaillés dans le Tableau 33 sont données en [Annexe VI](#). Le type de joint de grains est également précisé dans ce tableau, bien que celui-ci n'affecte pas de manière explicite la cinétique d'oxydation des joints de grains. Toutefois,

comme nous l'avons vu dans le chapitre matériaux, les taux de couverture des joints par les carbures varient avec la nature des joints de grains ce qui peut jouer sur la cinétique d'oxydation.

Tableau 33 – Base de détaillée données d'oxydation intergranulaire

Joint de grains	Matériau	Température (°C)	ΔE_{cP} (mV)	Durée	L_{joint} (nm)	GBC	Type de joint	p_{ox}^{exp} (nm)
#1	D1156	325	31	10 min	1000	0,5	Général	0
#2	D1156	325	31	10 min	1000	0,5	Général	10
#3	D1156	325	31	100 h	2000	0,2	Général	70
#4	D1156	325	31	100 h	1500	0,4	Général	40
#5	D1054	325	31	100 h	1500	0	Général	270
#6	D1054	325	31	100 h	1500	0	Général	110
#7	D1156	320	34,5	1000 h	2300	0,4	Général	280
#8	D1156	320	34,5	1000 h	1000	0,3	Général	230
#9	D1156	320	34,5	1000 h	2000	0,6	CSL $\Sigma 5$	100
#10	D1054	320	34,5	1000 h	1400	0,2	Général	280
#11	D1054	320	34,5	1000 h	1590	0,4	CSL $\Sigma 5$	120
#12	D1054	320	34,5	1000 h	1500	0,2	Valeur moyenne (*)	350
#13	D1054	360	10	1000 h	1500	0,2	Valeur moyenne (joints généraux)	770
#14	D1054	325	-28,3	100 h	1000	0,2	Général	200
#15	D1054	325	-28,3	100 h	1000	0,2	Général	330
#16	D1054	325	31	100 h	300	0,4	Général	60
#17	D1054	325	31	100 h	500	0,5	Général	30
#18	D1054	325	48,9	100 h	1000	0,2	Général	0
#19	D1054	325	48,9	100 h	1000	0,2	Général	120

Afin de comparer les résultats prévus par la simulation aux profondeurs d'oxydation intergranulaire mesurées expérimentalement et reportées dans le Tableau 33, l'effet du nombre de joints de grains tirés aléatoirement sur la pénétration d'oxyde moyenne est étudié sur la Figure 140.

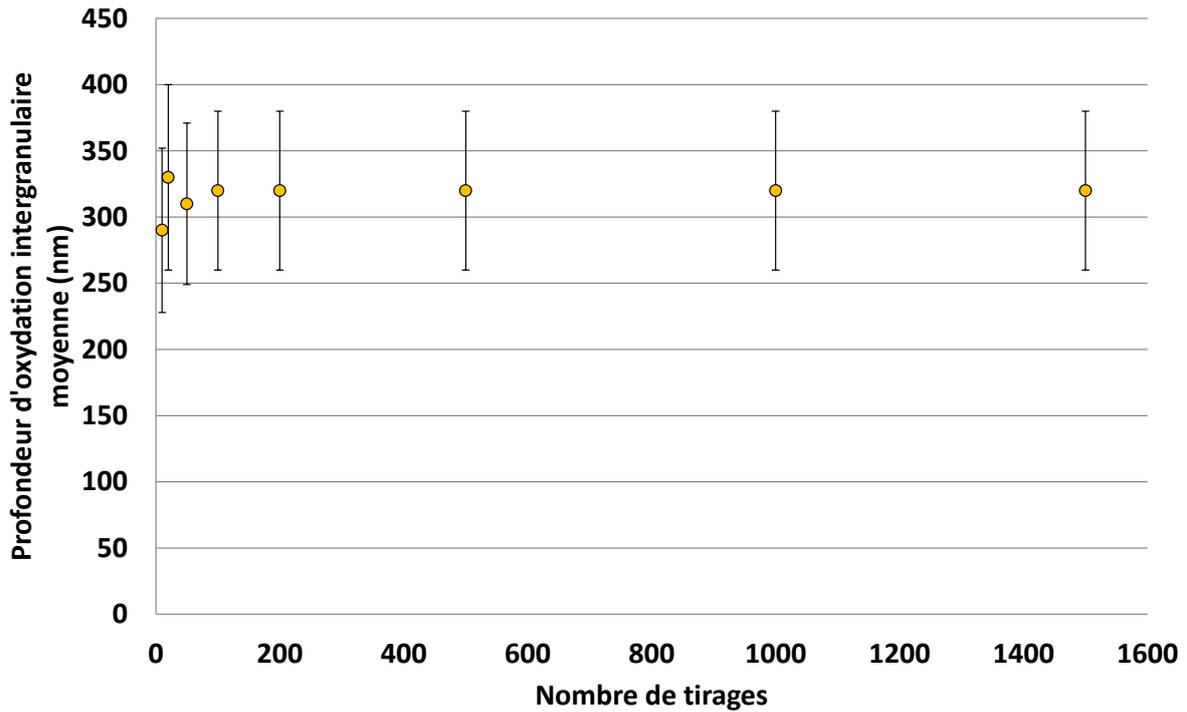


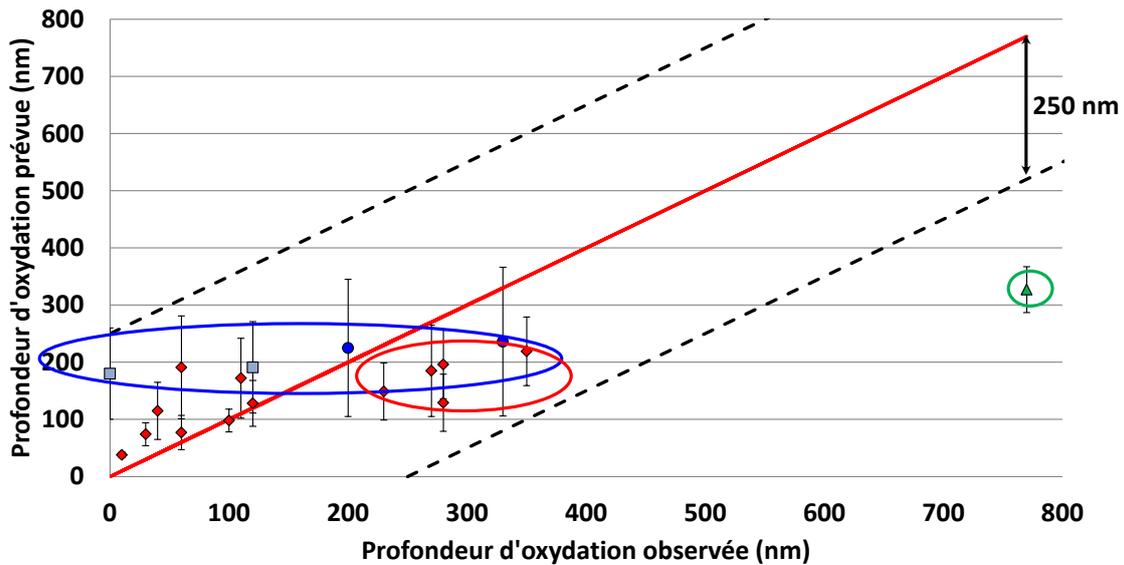
Figure 140 – Evolution de la profondeur d’oxydation intergranulaire moyenne en fonction du nombre de joints tirés aléatoirement – température = 320°C ; teneur en hydrogène dissous = 30 cc/kg d’H₂O ; durée = 1000 h ; GBC = 0,2 ; longueur de joint = 1500 nm ; taille des zones appauvries en chrome = 30 nm et taille des carbures de chrome = 60 nm

La profondeur d’oxydation intergranulaire moyenne prévue par le modèle varie pour un nombre de tirages compris entre 10 et 100 tirages. Au-delà, la profondeur d’oxydation semble se stabiliser et augmenter le nombre de tirages n’affecte pas les résultats fournis par la simulation pour les paramètres du joint donné.

Pour les simulations suivantes, nous réaliserons systématiquement 100 tirages aléatoires de joints de grains ce qui permet d’obtenir rapidement la convergence des résultats tout en s’affranchissant des effets d’échantillonnage.

Sur la Figure 141, pour chaque joint de grains, la profondeur moyenne simulée et l’écart-type sont reportés en fonction de la profondeur mesurée. Pour les différents joints, on cherche à avoir des points qui se rapprochent le plus de la droite rouge représentant la correspondance parfaite entre simulation et observation.

Etant donnée la dispersion des profondeurs d’oxydation intergranulaire observées le long des joints de grains qui a été mise en évidence dans le chapitre précédent, des droites pointillées noires ajoutées à la Figure 141 illustrent un écart-type de 250 nm sur la profondeur d’oxydation intergranulaire, écart-type semblable à celui qui a été évalué expérimentalement sur les alliages 182 et 82.



- ◆ D1054 et D1156 oxydés à 320°C/325°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 10 min, 100 h et 1000 h
- ▲ D1054 oxydé à 360°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 1000 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 3 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 60 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h

Figure 141 - Confrontation entre les profondeurs d'oxydation intergranulaires simulées (moyenne sur 100 tirages aléatoires) et expérimentales - les simulations ont été réalisées pour différentes conditions de température, de durée d'oxydation et d'écart au potentiel Ni/NiO

La Figure 141 illustre une mauvaise calibration de l'effet de l'activation thermique. En effet, le point entouré en vert met en évidence un écart entre la profondeur d'oxydation prévue et celle observée qui est supérieure à 250 nm. De plus, avec le jeu de paramètre détaillé dans le Tableau 32, le modèle ne retranscrit pas la dépendance à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO. En effet, les points entourés en bleu montrent une très faible variation de la profondeur d'oxydation prévue avec la teneur en hydrogène dissous, pour une valeur qui varie entre 3 cc/kg d'H₂O et 60 cc/kg d'H₂O. Enfin pour les points entourés en rouge, même si la prédiction s'avère meilleure, il reste cependant des points pour lesquels la profondeur d'oxydation intergranulaire observée est supérieure à la profondeur d'oxydation prévue, ce qui rend la prédiction non conservative. Ceci peut être dû à une mauvaise identification de la cinétique des joints de grains de composition nominale en chrome ou des carbures de chrome.

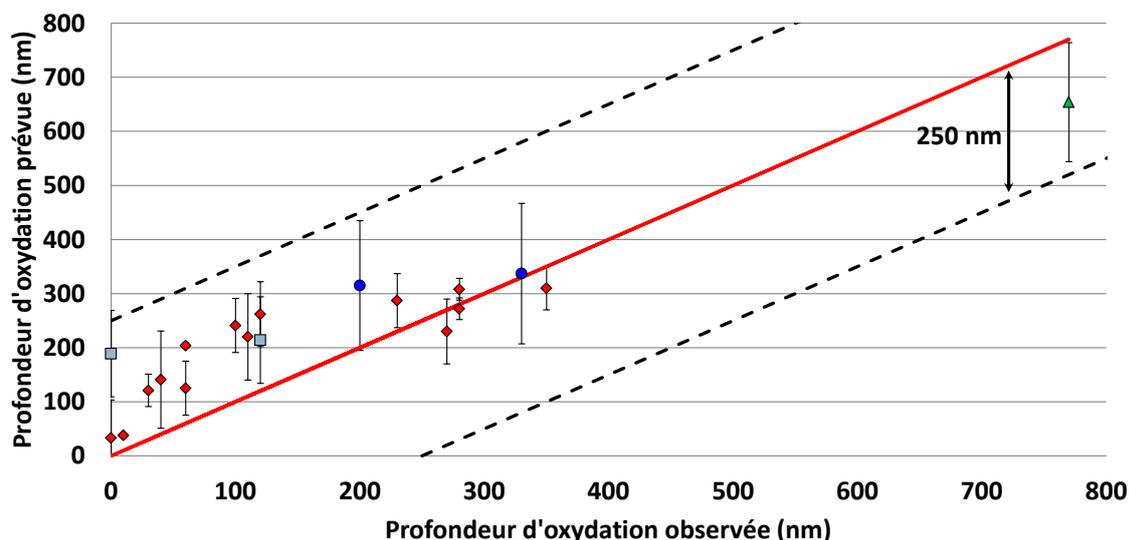
A partir de la confrontation (Figure 141) entre résultats expérimentaux et simulations numériques, un certain nombre de paramètres reste à optimiser. La démarche d'identification qui a été présentée dans ce chapitre a donc été suivie de manière à optimiser l'identification des paramètres A , k_1 , k_2 , k_3 . Cette étape est suivie d'une ré-identification de b pour les différentes phases.

Après plusieurs itérations, les paramètres rapportés dans le Tableau 34 ont été identifiés manuellement en veillant à minimiser l'écart entre observation et simulation sur l'ensemble des cas du Tableau 33. Pour chaque jeu de paramètre testé, résultats expérimentaux et simulations numériques ont été confrontés. L'optimisation des paramètres a été arrêtée lorsque l'écart aux résultats expérimentaux est inférieur à 250 nm.

Tableau 34 – Synthèse des paramètres retenus du modèle d'oxydation intergranulaire qui ont été identifiés

Paramètre	Valeur
b joint nominal	1,5 nm ⁻¹
C joint nominal	6,73 h ⁻¹
b carbures de Cr	1,1 nm ⁻¹
C carbures de C	0,0079 h ⁻¹
b joint appauvri en Cr	1,2 nm ⁻¹
C joint appauvri en Cr	6,73 h ⁻¹
k ₁	0,4
k ₂	0,3
k ₃	0,04 mV ⁻¹
E _a	57 000 J.mol ⁻¹
A	1,5.10 ⁷

Les scénarii d'oxydation intergranulaire du Tableau 33 ont été simulés avec les paramètres détaillés dans le Tableau 34. Les profondeurs d'oxydation prévues par le modèle sont à nouveaux confrontées aux valeurs observées sur la Figure 142.



- ◆ D1054 et D1156 oxydés à 320°C/325°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 10 min, 100 h et 1000 h
- ▲ D1054 oxydé à 360°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 1000 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 3 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 60 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h

Figure 142 - Confrontation entre les profondeurs d'oxydation intergranulaires simulées (moyenne sur 100 tirages aléatoires) et expérimentales - les simulations ont été réalisées pour différentes conditions de température, de durée d'oxydation et d'écart au potentiel Ni/NiO

On constate qu'avec le nouveau jeu de paramètres identifié, les résultats des simulations sont plus proches des observations (≤ 250 nm) et ce quelles que soient les conditions expérimentales (durée, taux de couverture, température et teneur en hydrogène dissous).

Le modèle montre une bonne dépendance à la durée d'oxydation (losanges rouges) et à la température comme observé sur le triangle vert (essai à 360°C), même si la prédiction n'est toujours pas conservative (~ 20 % d'écart).

L'effet de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO montre, quant à lui, une augmentation de la profondeur d'oxydation intergranulaire plus conforme à l'évolution expérimentale, entre un ΔE_{cP} positif (carrés

bleu ciel) et négatif (ronds bleu foncé). Des efforts restent toutefois à fournir pour que l'écart entre les deux valeurs de ΔEcP soit mieux retranscrit par la simulation.

L'utilisation d'un algorithme d'optimisation du jeu de paramètres approprié (de type gradient) pourrait permettre d'encore améliorer l'identification des paramètres utilisés. Toutefois, cet aspect d'optimisation n'a pas fait l'objet de la thèse. Cela nécessiterait de bien choisir l'algorithme d'optimisation en fonction de la fonction coût utilisée ou encore du critère d'arrêt.

IV) Limites et perspectives d'amélioration du modèle d'oxydation intergranulaire

Un modèle cinétique d'oxydation intergranulaire dépendant de variables environnementales telles que la température, le potentiel électrochimique via l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et l'état de précipitation intergranulaire a été proposé dans ce chapitre.

En dépit de la bonne reproduction des tendances de profondeurs d'oxydation prévues par ce modèle, ce modèle présente de nombreux points d'amélioration.

Cinétique d'oxydation et identification des paramètres du modèle :

Le choix d'une cinétique d'oxydation a été fait à partir d'observations réalisées à 10 min, 100 h et 1000 h sur l'alliage 182. Celle-ci devra toutefois être confrontée à de nouveaux résultats obtenus notamment pour des temps intermédiaires (500-600 h), mais aussi pour des durées d'exposition plus longues (5000 h), puisque la CSC correspond à des phénomènes à long terme. De plus, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation intergranulaire pourrait permettre de conforter le choix de la loi d'oxydation.

L'identification des différents paramètres du modèle qui a été présentée dans ce chapitre est à l'heure actuelle réalisée sur peu de points et les joints de grains présentent bien souvent plusieurs « phases » (joint de grains, carbures de chrome, portions du joint appauvries en chrome). Ce dernier point rend difficile l'identification des paramètres correspondants à chacune de ces phases. La cinétique d'oxydation intergranulaire des joints de grains pourrait être identifiée de manière plus rigoureuse en travaillant sur un matériau disposant d'un taux de couverture des joints de grains par les carbures très faible comme cela a été entrepris avec la soudure repérée D1054 mono-passe (points à 100 h, mais une seule durée).

En revanche, l'identification des cinétiques d'oxydation des carbures de chrome ou des portions de joints appauvries en chrome est plus difficile. Dans le premier cas, les analyses devraient être mises en œuvre sur un matériau présentant un taux de couverture très important ou présentant des carbures de chrome débouchant à la surface. L'étude de la cinétique de pénétration de l'oxyde le long des portions de joints appauvries en chrome nécessiterait un travail sur des soudures avec des teneurs en chrome différentes et sans carbures de chrome afin d'évaluer l'effet de la teneur en chrome locale sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Par ailleurs, une plus grande base d'observations pourrait permettre d'identifier une énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire ou encore de confirmer la dépendance de la profondeur d'oxydation intergranulaire au ΔEcP pour d'autres températures.

Points d'amélioration du modèle :

Afin d'améliorer le modèle, un premier point à développer serait de ne plus prendre en compte une seule taille de carbure. En effet, comme le montrent les résultats de l'étude paramétrique présentés sur la Figure 143, cette caractéristique a un effet notable sur les profondeurs d'oxydation prévues.

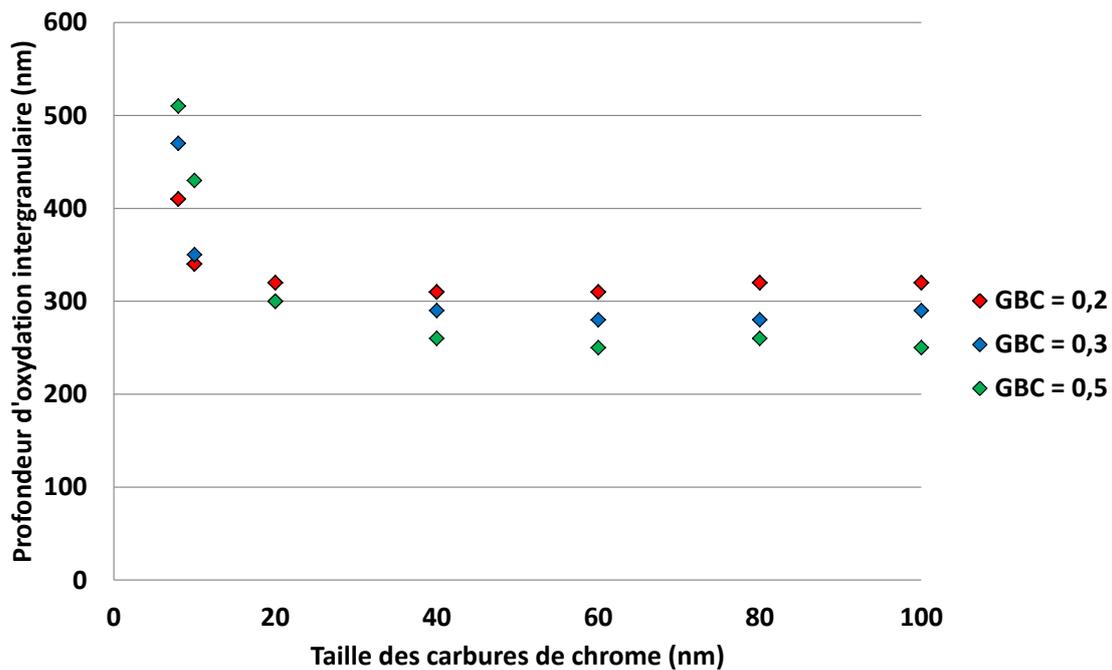


Figure 143 – Evolution de la profondeur d’oxydation moyenne simulée (100 joints aléatoires) en fonction de la taille des carbures de chrome et pour différents taux de couverture – oxydation 1000 h à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d’H₂O – taille des zones déchromées : 30 nm et longueur du joint : 1500 nm

Quel que soit le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome, la Figure 143 illustre une diminution brutale des profondeurs d’oxydation intergranulaires moyennes pour une taille de carbures qui varie entre 4 et 20 nm. Au-delà de 20 nm, les profondeurs de pénétration d’oxyde ne varient plus.

Pour des très faibles tailles de carbures de chrome (< 20 nm), les profondeurs atteintes par l’oxydation intergranulaire sont donc plus importantes. Ceci est très probablement dû à la dimension des carbures de chrome qui est très petite devant la taille des zones appauvries en chrome. Dans cette condition, le joint de grains est alors principalement composé de portions appauvries en chrome ce qui peut expliquer des profondeurs de pénétration d’oxyde atteintes plus importantes que pour des tailles de carbures plus élevées.

De plus, pour de très faibles dimensions de carbures de chrome, un effet néfaste de l’augmentation du taux de couverture est observé ce qui est très vraisemblablement lié à une augmentation du nombre de précipités disposés le long du joint (pour une longueur de joint de 1500 nm, leur nombre est plus que doublé entre un GBC de 0,2 et 0,5) et donc de zones appauvries en chrome. Toutefois, ceci n’est pas en accord avec les résultats de la bibliographie selon lesquels la sensibilisation du matériau ne constitue pas le paramètre prépondérant de son comportement vis-à-vis de la CSC en milieu primaire des REP [44].

Sur la Figure 144 est étudié l’effet de la taille des zones déchromées sur la profondeur d’oxydation prévue.

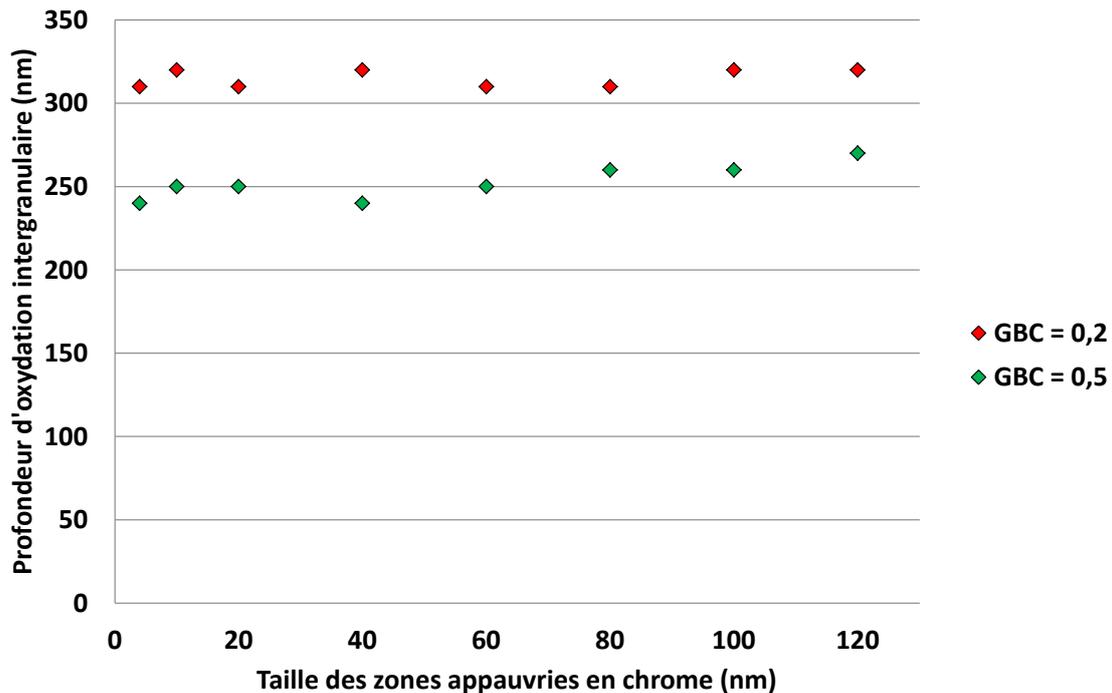


Figure 144 - Evolution de la profondeur d'oxydation moyenne simulée (100 tirages aléatoires) en fonction de la taille des zones appauvries en chrome et pour différents taux de couverture – oxydation 1000 h à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – taille des carbures de chrome : 60 nm et longueur du joint : 1500 nm

Comme illustré sur la Figure 144, pour une taille de carbures de chrome suffisante (≥ 30 nm) la variation de la taille des zones appauvries en chrome ne semble pas influencer sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes prévues par le modèle. La caractérisation fine des longueurs de ces zones ne semble donc pas être un point sur lequel travailler en priorité.

En revanche, il serait plus important de caractériser plus rigoureusement la taille des carbures de chrome intergranulaire afin que les tailles de carbures de chrome soit tirées aléatoirement dans une distribution représentative des matériaux étudiés.

Dans le chapitre précédent, la caractérisation de l'oxydation intergranulaire des alliages 182 et 82 à 360°C a montré une cinétique d'oxydation nettement plus rapide de l'alliage 182, alliage moins chargé en chrome (15 % au lieu de 21 % pour l'alliage 82), ce qui va dans le sens de sa moins bonne résistance à la CSC. Cependant, nous ne disposons actuellement que de trop peu de données expérimentales pour intégrer l'effet de la teneur en chrome du matériau sur sa cinétique d'oxydation (2 compositions). A terme, des oxydations sur des soudures présentant des teneurs en chrome différentes seraient souhaitables.

De plus, il a été montré que la profondeur d'oxydation intergranulaire et le niveau d'écroûissage local n'étaient pas nécessairement corrélés. Toutefois, ces études ont mis en évidence un effet des incompatibilités de déformation entre grains voisins sur la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire. Le paramètre « niveau d'écroûissage » n'a pas été intégré dans le modèle d'oxydation proposé, car l'effet d'une hétérogénéité de déformation sur l'oxydation serait dans l'immédiat difficile à prendre en compte.

Au cours de la thèse, l'effet d'un chargement appliqué pendant l'exposition au milieu primaire REP sur l'oxydation intergranulaire n'a pas été étudié. D'après les résultats présentés par Lozano-Perez sur les

aciers inoxydables [125], l'impact sur l'oxydation intergranulaire moyenne serait plus notable que pour un pré-écrouissage. La mise en place de tels travaux nécessiterait de travailler avec des éprouvettes équipées de mouchetis ou de microgrilles pour mesurer les champs de déformation en surface des éprouvettes après essais.

Prévisions du modèle :

Le modèle d'oxydation présenté dans ce chapitre pourra être utilisé pour optimiser les conditions opératoires des futurs essais d'oxydation pour progresser dans l'identification des différents paramètres du modèle.

Des simulations effectuées sur plusieurs joints de grains générés aléatoirement peuvent être réalisées afin d'identifier les caractéristiques matériaux ou les conditions aux limites (environnement) favorisant une meilleure résistance à la CSC. Sur la Figure 145 sont présentées les cinétiques d'oxydation en milieu primaire REP de 100 joints simulés pour deux conditions de taux de couverture par les carbures de chrome. Ces deux valeurs de GBC correspondent aux soudures D1054 et D1156 étudiées au cours de ce travail.

Sur la Figure 145, les cinétiques d'oxydation des joints de grains à composition nominale en chrome, des carbures et des portions de joints appauvries en chrome sont respectivement représentées par des courbes bleu, verte et rouge. Les courbes noires représentent, quant à elles, les cinétiques d'oxydation des joints de grains dont la structuration est tirée aléatoirement tout en respectant les conditions aux limites imposées, à savoir le taux de couverture et les dimensions de chacune des zones, 60 nm pour la taille des précipités et 30 nm pour la longueur de la zone appauvrie.

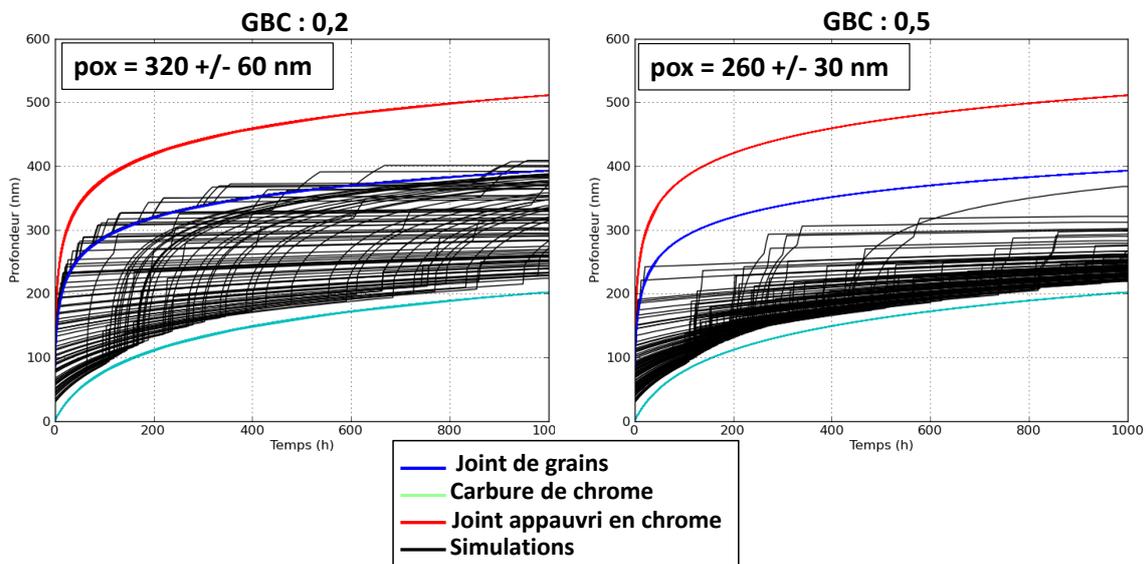


Figure 145 – Oxydation de 100 joints de grains tirés aléatoirement (longueur 2000 nm, en milieu primaire REP pendant 1000 h à 320°C pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – deux conditions de taux de couverture ont été testées

L'oxydation intergranulaire atteint des profondeurs plus importantes dans le matériau disposant du taux de couverture le plus faible (GBC = 0,2). La profondeur moyenne est de 320 nm contre 260 nm dans le matériau ayant un GBC de 0,5. La cinétique d'oxydation des carbures de chrome semble en effet limiter la progression de l'oxyde le long des joints de grains. Ces observations sont en bon accord avec la meilleure résistance à la CSC constatée de la soudure D1156.

Les accélérations de cinétique d'oxydation intergranulaire observées sur la Figure 145 sont dues à la présence des zones appauvries en chrome pour lesquelles l'identification de la cinétique d'oxydation intergranulaire (paramètres b et C) n'est pas optimale et est très probablement surestimée.

Le modèle permet également d'extrapoler les cinétiques d'oxydation intergranulaires (Figure 146) pour ces mêmes taux de couvertures.

Les données d'entrée des simulations restent les mêmes, à savoir : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et température : 320°C. Les calculs sont effectués sur 100 joints tirés aléatoirement.

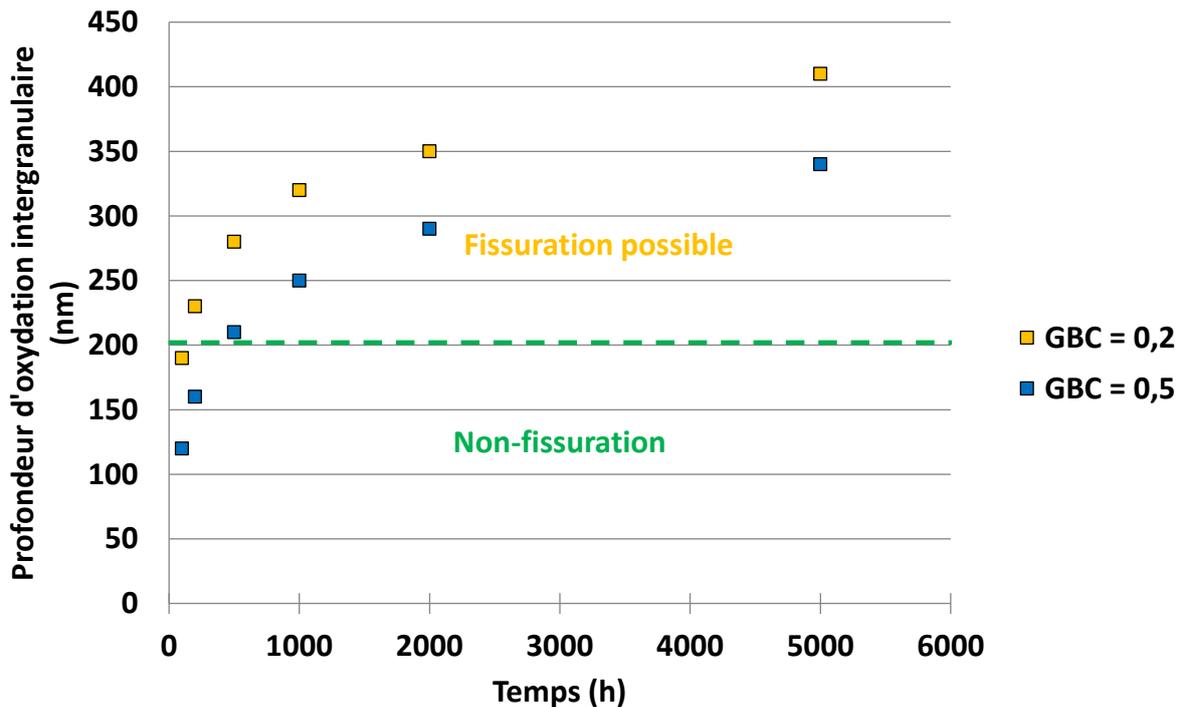


Figure 146 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire extrapolées pour différents taux de couverture - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et température : 320°C

Sur la Figure 146 est, de plus, reportée la limite des domaines de non-fissuration et de fissuration possible telle qu'évaluée dans le chapitre portant sur la rupture des joints de grains oxydés. La précipitation intergranulaire étant plus importante dans la soudure D1156 (GBC : 0,5) que dans la D1054, elle ralentit la cinétique d'oxydation intergranulaire. A 320°C, l'entrée dans le domaine de fissuration possible se ferait donc pour une durée d'oxydation d'environ 1000 h pour la soudure D1156 tandis qu'elle interviendrait après quelques centaines d'heures pour la soudure D1054

Le modèle permet aussi d'extrapoler les cinétiques d'oxydation intergranulaires à différentes températures comme représenté sur la Figure 147. Les données d'entrée de la simulation restent les mêmes.

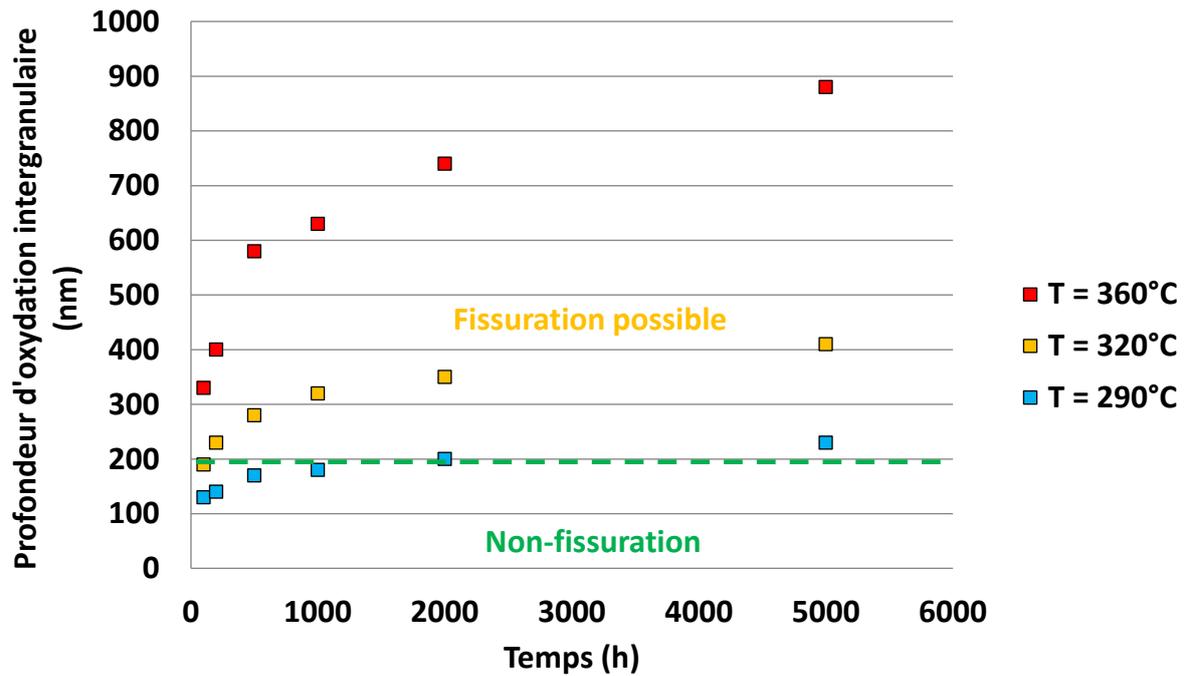


Figure 147 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire extrapolées pour différentes températures - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et taux de couverture : 0,2

La Figure 147 met clairement en évidence le fort impact de la température sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde. En effet, à 290°C, il faudrait environ 2000 heures, là ou seulement quelques dizaines sont suffisantes à 360°C. La température de 290°C correspond à la température qui règne au niveau des pénétrations de fond de cuve. Elle est donc représentative des conditions d'exploitation.

Enfin, l'effet de l'hydrogène dissous peut être lui aussi évalué, comme proposé sur la Figure 148. Les données d'entrée de la simulation restent constantes, à savoir : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; température : 320°C et taux de couverture : 0,2. Les calculs sont effectués sur 100 joints aléatoires.

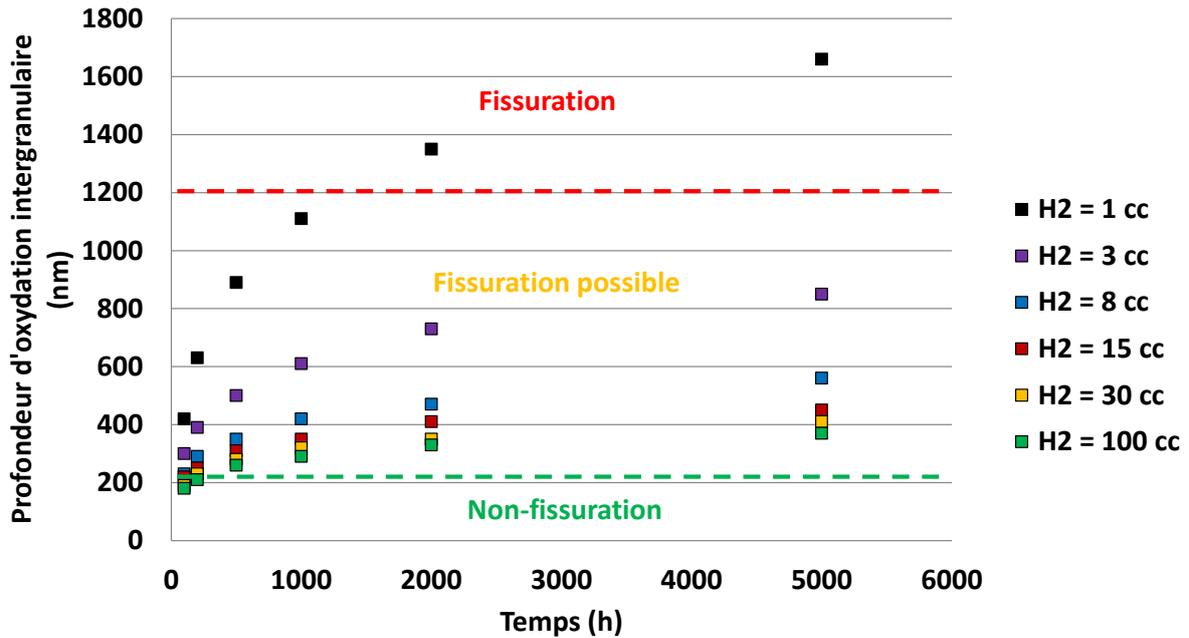


Figure 148 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire estimées pour différentes teneurs en hydrogène dissous - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; température : 320°C et taux de couverture : 0,2

Sur la Figure 148, pour une température de 320°C, une diminution de la teneur en hydrogène dissous en-dessous d'une valeur seuil qui correspond à l'équilibre Ni/NiO (8 cc/kg d'H₂O) à la température d'essai conduit à des cinétiques d'oxydation intergranulaire nettement plus rapide. Cette observation est en accord avec ce qui a été observé expérimentalement dans le chapitre oxydation intergranulaire des alliages base nickel. On note que le domaine de profondeur d'oxydation intergranulaire tel que la fissuration est 'systématique' (profondeur d'oxydation \geq 1200 nm) est atteint pour une durée d'oxydation d'environ 1500 h pour une teneur en hydrogène dissous de 1 cc/kg d'H₂O.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#), l'oxydation constitue une étape clé du mécanisme de fissuration par CSC des alliages base nickel. Le modèle d'oxydation intergranulaire présenté dans ce chapitre a pour ambition de prévoir la cinétique de profondeur d'oxydation des joints de grains pour plusieurs configurations possibles (taux de précipitation, température, teneur en hydrogène dissous).

Ce modèle, couplé à un critère de rupture des joints de grains devrait permettre de prévoir l'amorçage de fissures de CSC. C'est ce modèle local de CSC qui va être présenté dans le [chapitre suivant](#).

Chapitre VI : Modèle local de CSC intergranulaire

Dans les chapitres précédents, une expérience visant à fissurer une éprouvette préalablement oxydée en milieu primaire REP a mis en évidence le rôle important de l'oxydation intergranulaire qui fragilise les joints de grains dans le mécanisme de fissuration intergranulaire. Les observations métallographiques au MEB effectuées sur coupe ont par ailleurs mis en évidence une oxydation des joints de grains hétérogène. Ces hétérogénéités d'oxydation, toute chose étant égale par ailleurs, peuvent provenir de la désorientation des joints de grains, du taux de couverture de carbures de chrome le long des joints de grains, de l'hétérogénéité des champs de déformation de part et d'autre du joint de grains... Enfin, d'après l'analyse couplée entre oxydation intergranulaire et fissuration des joints de grains, il apparaît que la fissuration de ces derniers résulte d'une combinaison entre une profondeur d'oxydation d'une part et une contrainte locale critique d'autre part.

Dans ce chapitre, le modèle local de Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 182 va être présenté. L'oxydation intergranulaire étant une étape clé de l'amorçage de la CSC, ce modèle s'appuiera sur le modèle cinétique de profondeur d'oxydation intergranulaire développé précédemment afin d'établir un critère d'amorçage de fissure. Les travaux de thèse ont porté sur l'identification d'une loi cinétique ainsi que sur l'étude de différents paramètres matériaux, mécaniques et environnementaux pouvant affecter la progression de l'oxyde le long des joints.

Les résultats qui ont été présentés dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) vont être analysés à la lumière de calculs par éléments finis effectués sur des agrégats polycristallins synthétiques, simulations réalisées par Rémi Munier et Edouard Pouillier à EDF R&D. L'objectif, ici, est d'identifier des couples profondeur d'oxydation/contrainte locale critiques conduisant à la fissuration des joints de grains oxydés.

I) Présentation du modèle local de Corrosion Sous Contrainte

Le modèle de CSC de l'alliage base nickel 182 est construit sur le principe suivant : les joints de grains du matériau s'oxydent lorsqu'ils sont exposés au milieu primaire REP, ce qui a pour effet d'abaisser leur résistance à la rupture. Ceux-ci sont alors susceptibles de fissurer si la profondeur de pénétration de l'oxyde et le niveau de contrainte locale sont suffisamment élevés.

Les travaux de la littérature ont mis en évidence une fissuration préférentielle des joints généraux fortement désorientés [13-16] soumis à une sollicitation mécanique normale au plan des joints [19, 77]. Ces paramètres ne sont toutefois pas pris en compte dans notre proposition. Le principe du modèle local de la CSC est représenté sur la Figure 149.

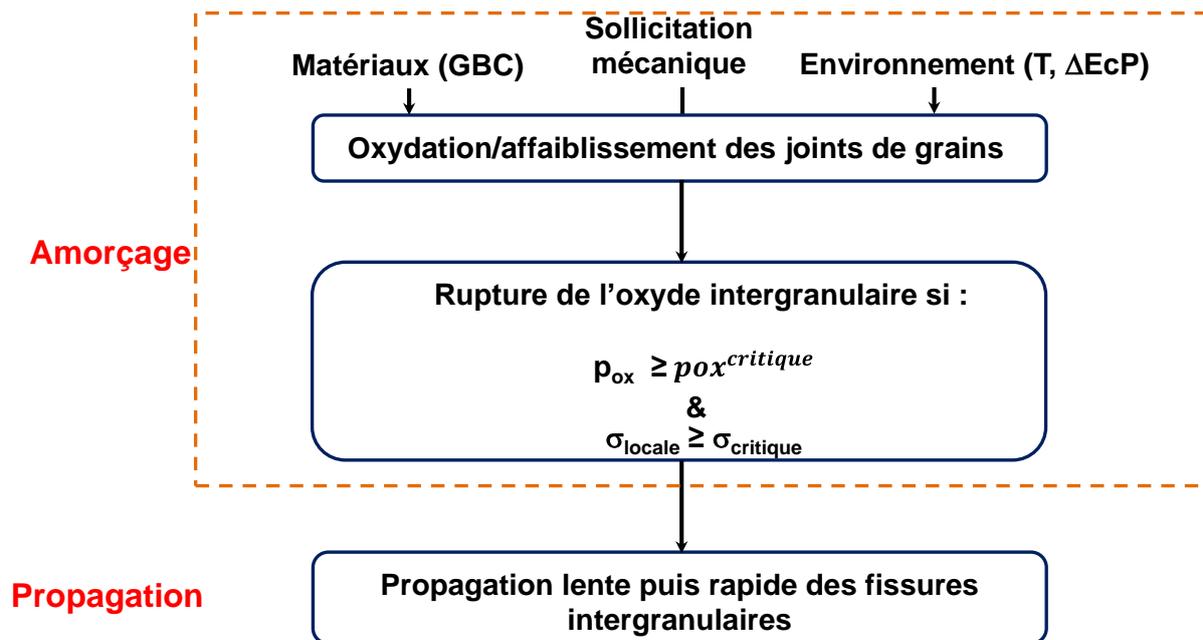


Figure 149 – Schéma de principe des étapes du modèle local de CSC

Dans ce schéma, l'amorçage d'une fissure intergranulaire en milieu primaire REP est très clairement défini par le couplage entre une profondeur d'oxydation et une contrainte locale critique. Une fois une fissure amorcée, son extension suit un régime de propagation lente puis rapide tel que défini par Staehle [4].

1) Fonctionnement du modèle local de CSC

Le modèle utilise la base de données expérimentale des essais de CSC réalisés par EDF. La température, la contrainte macroscopique appliquée, la durée de l'essai et le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome sont utilisés comme données d'entrée. Le modèle permet de simuler chaque essai de la base de données expérimentale en calculant le temps nécessaire pour atteindre la profondeur maximale observée sur coupe transverse après essai.

Précipitation des carbures de chrome le long des joints de grains :

Le modèle considère une population de « i » joints de grains constitués de plusieurs phases (teneur nominale en chrome, carbures de chrome et portions de joint appauvries en chrome) qui sont réparties aléatoirement le long du i^{ème} joint de grains considéré en respectant la proportion de carbures indiquée par le taux de couverture donné. Comme pour le modèle d'oxydation, les tailles sont identiques pour tous les carbures et les portions de joints appauvries en chrome. Dans la suite, $i = 100000$.

Contrainte normale aux joints de grains :

Une loi élasto-viscoplastique cristalline, présentée en [Annexe VII](#) a été identifiée par EDF R&D pour l'alliage 182. Les paramètres de la loi identifiée ont été utilisés pour réaliser des simulations numériques 3D par éléments finis sous Code_Aster sur un agrégat synthétique à 200 grains colonnaires (Figure 150) et tenant compte de la texture <001> observée afin de prendre en considération l'anisotropie morphologique et cristallographique de la microstructure. Les éléments utilisés sont des tétraèdres linéaires, il y a 150000 nœuds dans l'agrégat soit 450000 degrés de liberté et la taille de maille est d'environ 2,5 μm. Cette dernière est environ 40 fois plus petite que la taille des

grains dans le plan TL (de l'ordre de la centaine de μm) et 800 fois plus petite que la taille des grains dans le plan TS (de l'ordre de quelques mm).

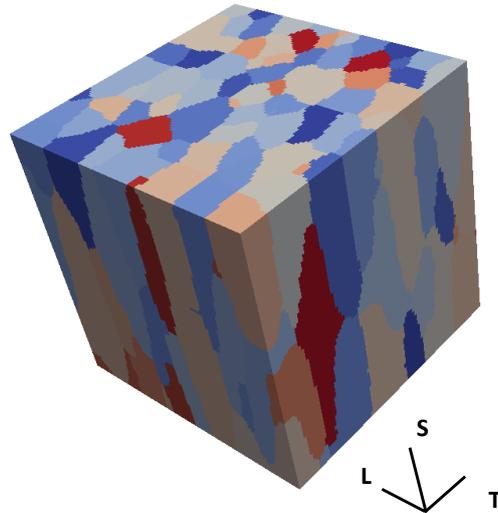


Figure 150 – Agrégat polycristallin sans mailles (grains)

Un essai de traction en déplacement imposé suivant l'axe T de la soudure jusqu'à un allongement de 7 % a ensuite été simulé afin de reproduire les essais expérimentaux du chapitre rupture des joints de grains oxydés. La Figure 151 donne la distribution des déformations principales obtenues après la simulation. Si la valeur moyenne est bien celle attendue, car imposée, la distribution permet de quantifier d'un point de vue statistique, les hétérogénéités localement rencontrées. La Figure 152, quant à elle, représente la distribution duale, à savoir la distribution de la contrainte équivalente de von Mises au sein de l'agrégat. D'après cette distribution, qui sera assimilée à une distribution Gaussienne, il ressort que le niveau de contrainte moyen est de 560 MPa et l'écart type (sd) est évalué à 0,25. Ces hétérogénéités de contrainte observées à l'échelle du point de Gauss, sont la conséquence d'une propension à une hétérogénéité de déformation entre les éléments constitutifs de la microstructure, notamment due à un effet de l'orientation cristalline et localisées au niveau des joints de grains.

Un niveau de contrainte local (nommé σ_{local}^i) est alors attribué à chaque joint de grains de la population i simulée précédemment. σ_{local}^i est tiré aléatoirement à partir de la Gaussienne de la distribution des contraintes de von Mises qui suit une densité de probabilité f, centrée sur la contrainte macroscopique de l'essai ($\bar{\sigma}$) et qui est définie par la relation de l'Équation 29.

$$f(\sigma) = \frac{1}{sd * \sqrt{2\pi}} * \exp\left(-\frac{1}{2} * \left(\frac{\sigma - \bar{\sigma}}{sd}\right)^2\right) \quad \text{Équation 29}$$

Dans la relation de l'Équation 29, sd représente l'écart-type de la Gaussienne [129] et σ est tiré dans l'intervalle $\bar{\sigma} +/ - 0,25 * \bar{\sigma}$.

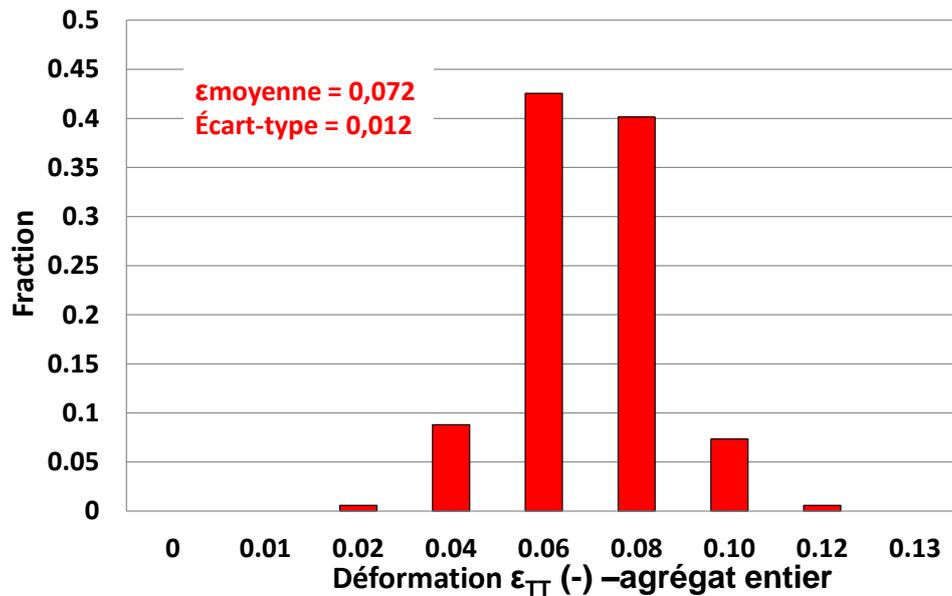


Figure 151 – Distribution de la composante principale (ϵ_{II}) du champ de déformation au sein de l'agrégat

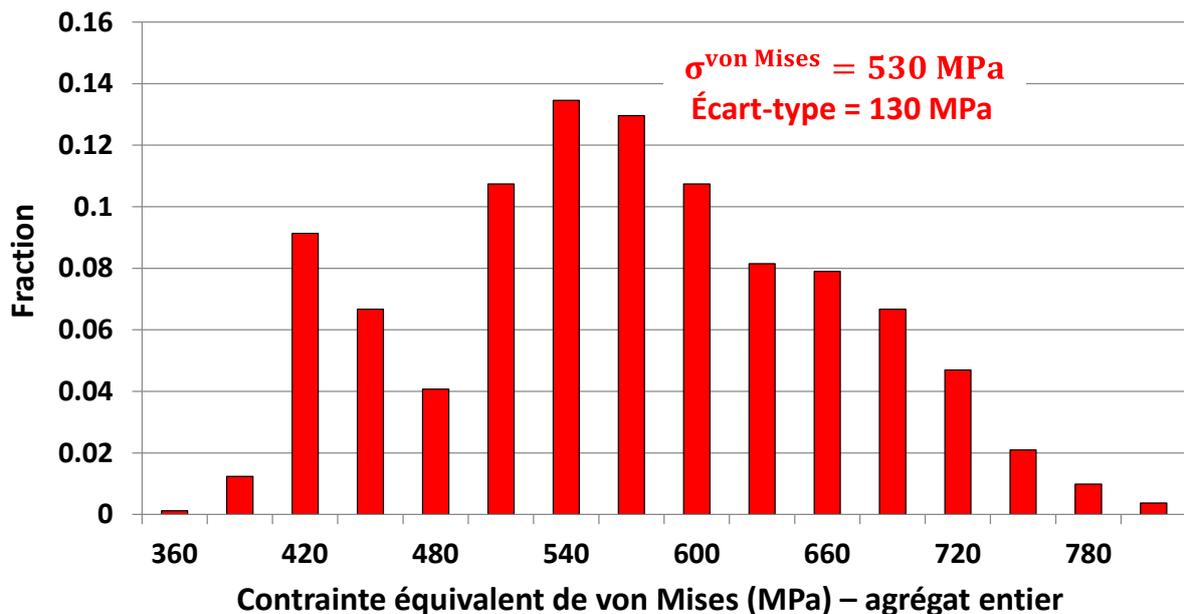


Figure 152 – Distribution des contraintes équivalentes de von Mises aux points de Gauss de l'agrégat

Identification des critères d'amorçage des fissures :

Les précédents résultats semblent indiquer que la fissuration intergranulaire est fortement dépendante du couple (profondeur d'oxydation intergranulaire/ σ). En effet, pour des profondeurs d'oxydation trop faibles (< 200 nm), les joints ne fissurent pas quelle que soit la sollicitation mécanique appliquée. Inversement, pour des profondeurs d'oxydation supérieures à 1200 nm, il semble que la mise en tension de l'éprouvette rende possible la fissuration.

Afin de déterminer les valeurs de σ critiques correspondant aux profondeurs d'oxydation 200 nm et 1200 nm déterminées dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#), la distribution des profondeurs d'oxydation des joints fissurés rapportée sur la Figure 153 (issue de la Figure 91 du chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)) a été analysée au regard de la distribution des niveaux de contraintes aux joints de grains issue de la simulation de l'essai de traction sur agrégat polycristallin (voir [Annexe VII](#)).

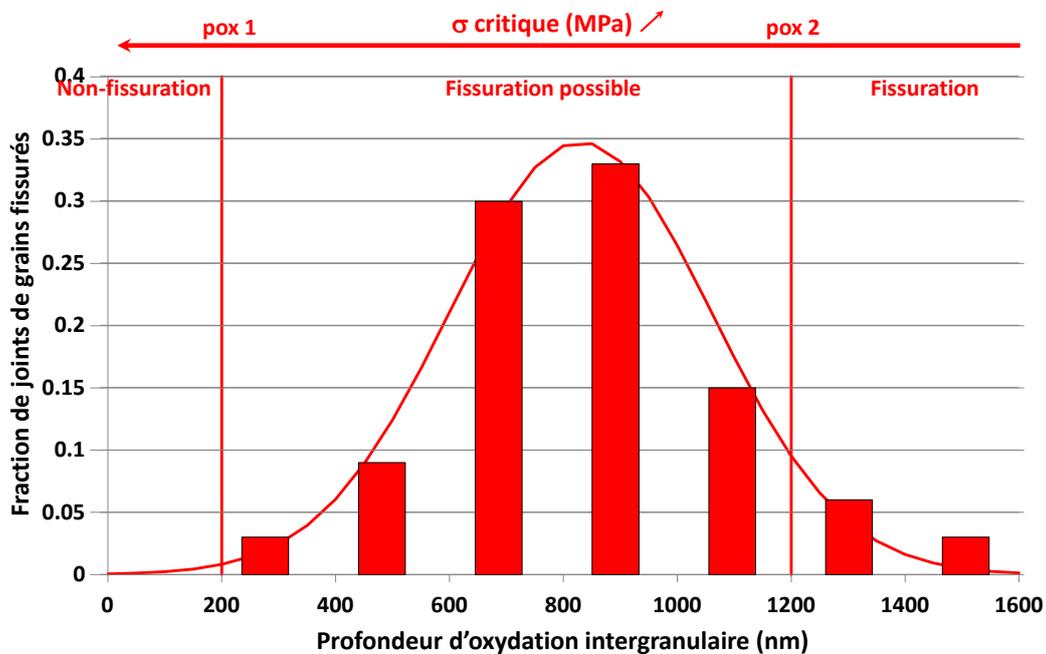


Figure 153 – Distribution de la profondeur d'oxydation le long des joints de grains fissurés pour une $\sigma_{moyenne}$ de 560 MPa – oxydation de 1000 h en milieu primaire REP à 360°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O

Sur la Figure 153, les lignes rouges verticales placées à 200 nm et 1200 nm respectivement permettent d'identifier les critères retenus comme seuil de non fissuration et de fissuration des joints de grains oxydés. A ces critères, sont associées des aires sous la courbe valant respectivement 0,04 (pox 1) et 0,16 (pox 2). L'identification des niveaux de contrainte locaux associés à ces profondeurs, repose sur le fait que, pour une aire sous la courbe équivalente, à la profondeur plus faible (pox 1) correspond le niveau de chargement le plus élevé (σ_1), et réciproquement, pour la profondeur la plus élevée correspond le niveau de contrainte le plus faible (σ_2). Soit comme représenté sur la Figure 154, σ_1 est égale à 730 MPa et σ_2 à 330 MPa.

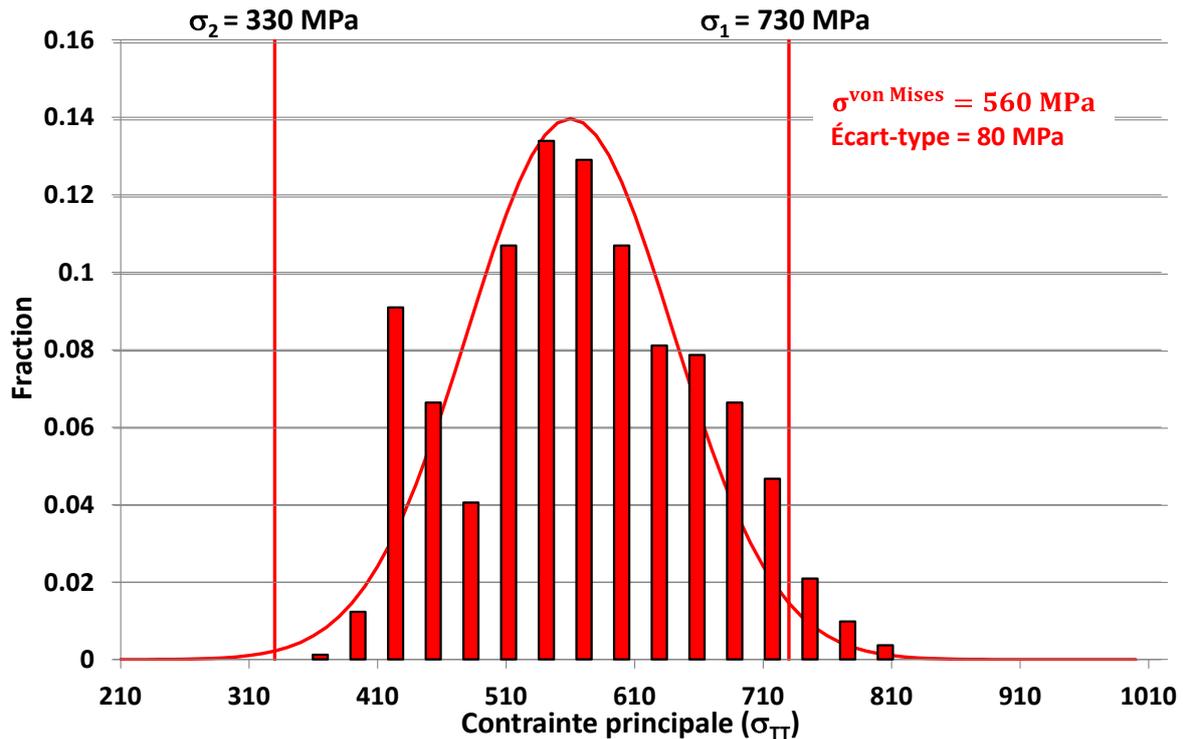


Figure 154 – Distribution des contraintes équivalentes de von Mises sur l'agrégat – l'axe de traction suivant T est perpendiculaire aux joints de grains dans la simulation

De ce qui précède, nous en déduisons que le critère de rupture des joints de grains peut être défini par une profondeur d'oxydation intergranulaire supérieure ou égale à 200 nm et un niveau de contrainte local supérieur ou égal à 730 MPa.

Propagation des fissures intergranulaires :

Lorsque les critères de profondeur d'oxydation et de contrainte locale sont tous deux atteints, une fissure de CSC peut alors s'amorcer. Il nous faut donc mettre en œuvre un modèle de propagation de fissures. Afin d'assurer que l'extension des fissures suit bien un régime de propagation lente puis rapide (avec des tailles de fissures qui évoluent entre quelques centaines de nm et quelques mm), une loi décrite par l'Équation 30 a été récemment identifiée par EDF R&D dans le cadre du développement du modèle local [130].

$$\frac{da}{dt} = \frac{A_0 * K^n}{(1 + \exp(-\lambda * (K - K_0)))} * \exp\left(-\frac{Q}{R * T}\right) \quad \text{Équation 30}$$

Dans l'Équation 30, $\frac{da}{dt}$ correspond à la vitesse d'extension des fissures. Celle-ci dépend du facteur d'intensité de contraintes K, de l'énergie d'activation de la propagation des fissures de CSC, Q, égale à 130 kJ/mol [36] pour les alliages base nickel, de la constante des gaz parfaits R égale à 8,314 K.mol⁻¹.K⁻¹ et de la température T exprimée en K.

Les variables A_0 , K_0 , λ et n sont des paramètres de la loi de propagation du modèle local de CSC, la valeur de $K_0 = 9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ qui a été retenue par EDF R&D sur les alliages 600 et 182 [131] a été conservée. De plus, le facteur d'intensité de contrainte (nommé K) est calculé, en première approximation, par la relation donnée dans l'Équation 31 [132].

$$K = 1,12 * \sigma * \sqrt{\pi * p} \quad \text{Équation 31}$$

Cette expression est valable pour une fissure latérale de géométrie simple sollicitée en mode I dans un milieu semi-infini. Dans l'Équation 31, σ correspond au niveau de contrainte du joint de grains, exprimé en MPa et p est la profondeur de la fissure en m.

2) Identification des paramètres de la loi de propagation

Le modèle local de CSC est donc dépendant d'un grand nombre de paramètres. L'écart-type (nommé σ_d) associé à la contrainte moyenne et les couples profondeur d'oxydation/contrainte locale critiques ont été identifiés à partir d'observations et de simulations. Les paramètres de la loi de propagation sont, quant à eux, identifiés manuellement à partir des résultats d'essais de CSC en chargement constant (présentés dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#)) et dont les principaux résultats sont donnés dans le Tableau 35.

Tous ces essais ont été réalisés pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O. Les différentes conditions de température entraînent une variation du ΔE_{cP} comprise entre 10 mV pour les essais à 360°C et 30 mV pour les essais à 325/330°C. Bien qu'on puisse supposer que cette variation du ΔE_{cP} induise un effet sur l'amorçage et la propagation de la CSC, ce dernier n'est pas pris en compte par le modèle de CSC actuel.

Tableau 35 – Base de données d'essais de CSC en charge constante sur la soudure D1054 [71]

N° essai	T (°C)	σ (MPa)	Durée (h)	Profondeur de fissuration max (μm)
1	325	520	210	5
2	330	660	740	1129
3	330	450	5340	40
4	330	400	13460	0
5	350	350	23770	1060
6	360	390	720	0
7	360	590	1000	120
8	360	450	5200	50
9	360	400	8630	0
10	360	380	12930	40
11	360	450	190	12

La majorité de ces essais sont issus de précédentes études menées à EDF R&D [101]. Seuls les essais 7 et 8 ont été réalisés au cours de cette thèse en suivant la démarche détaillée en [Annexe VIII](#). Les valeurs du Tableau 35 ont été utilisées comme données d'entrée du modèle local de CSC. Tous les essais ont été effectués sur la soudure D1054. Nous avons indiqué un taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome de 0,2 en accord avec ce qui a été déterminé sur ce moule de soudure dans le chapitre [matériaux](#).

Les résultats des simulations vont être confrontés aux résultats expérimentaux pour différentes valeurs de A_0 , λ et n . Etant donné la valeur de contrainte critique de 730 MPa, un tirage sur une population de 100000 joints de grains est nécessaire afin de garantir l'amorçage des fissures de CSC, notamment pour les données expérimentales du Tableau 35 pour lesquelles le niveau de contrainte moyen est inférieur à 390 MPa. En effet, pour une population de joints de grains plus faible, le modèle de CSC actuel, ne permet pas l'amorçage sur les essais 5 et 10 car la probabilité d'occurrence d'un niveau de contrainte de 730 MPa dans la Gaussienne suivant la relation l'Équation 29 pour des contraintes moyennes respectives de 350 MPa et 380 MPa est très faible.

Seuls 8 points expérimentaux sont reportés sur la Figure 155 et nous nous sommes assurés que la profondeur de fissuration atteinte par le modèle est identique à la profondeur de fissuration maximale observée, pour tous les jeux de paramètres testés.

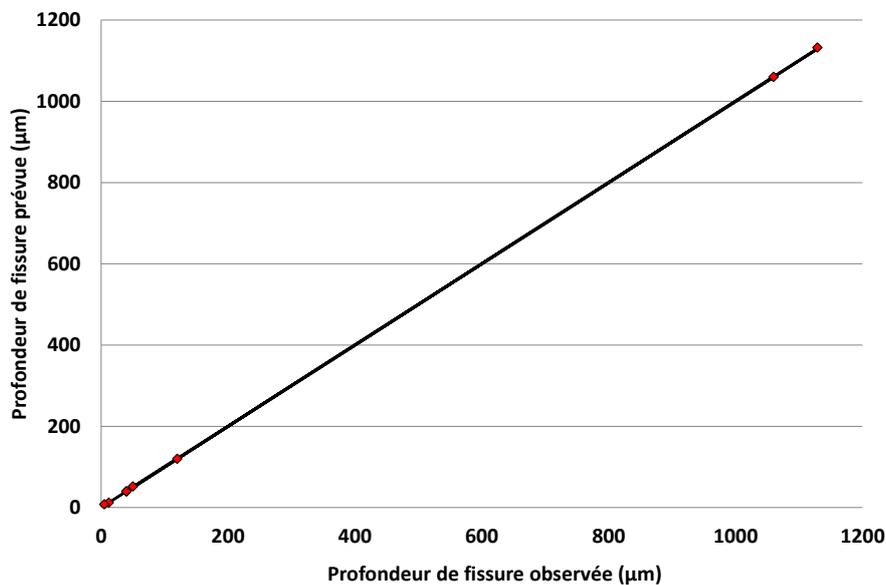


Figure 155 – Comparaison des profondeurs de fissuration observées et prévues

La Figure 155 permet de visualiser les deux cas de figure principalement observés dans la base d'essais actuelle. Les profondeurs de fissuration évaluées à l'issue des essais sont soit très courtes (< 100 µm) soit très longues (> 1 mm). La profondeur de fissuration à atteindre, étant un paramètre fixé dans le modèle, il est normal que la correspondance soit parfaite entre observation et simulation.

Effet des paramètres A_0 , n et λ :

Sur la Figure 156 sont confrontés les temps à l'amorçage prévus et observés pour les 8 essais pour lesquels des fissures de CSC ont été observées. La droite correspond à l'équivalence simulation/expérimental.

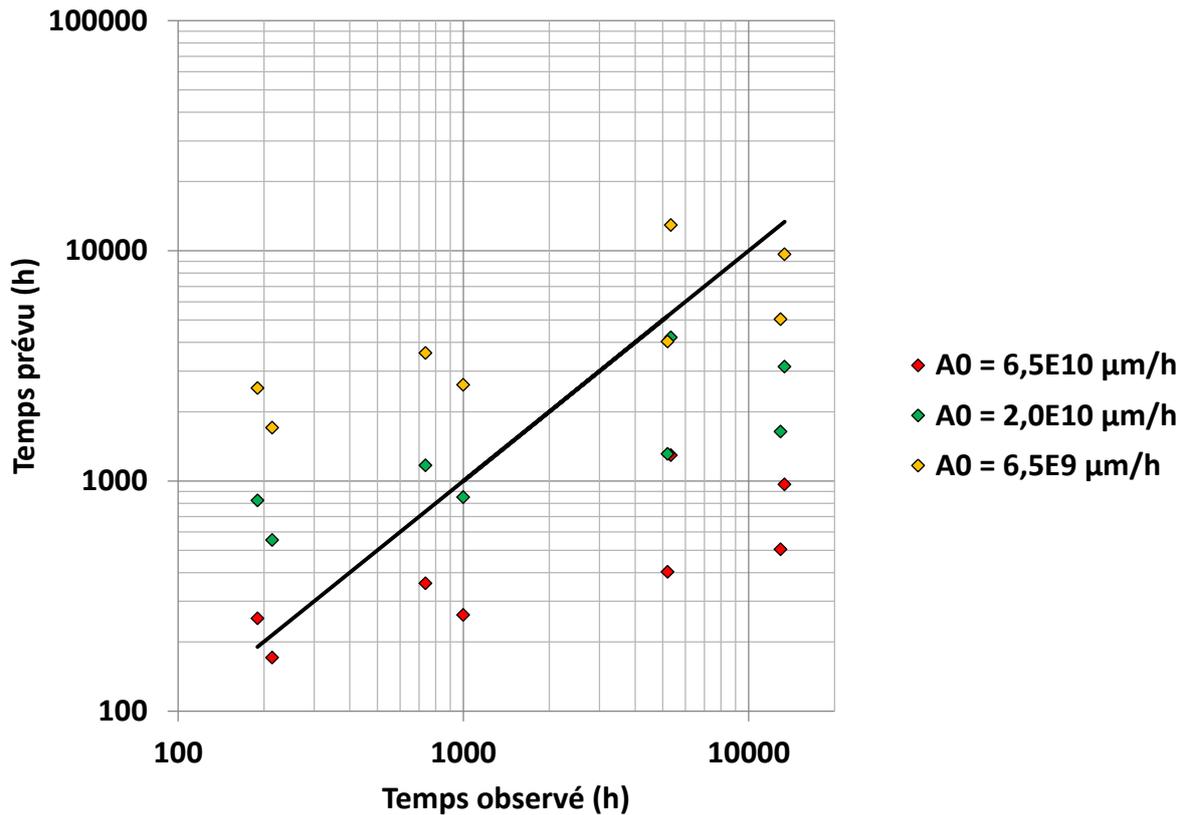


Figure 156 – Comparaison des temps observés et prévus pour différentes valeurs de A_0 ($n = 0,5$; $\lambda = 0,5$; $p_{ox} c = 200$ nm ; $\sigma c = 730$ MPa ; $sd = 0,25$ MPa)

Pour une valeur de A_0 égale à $6,5 \cdot 10^{10}$ $\mu\text{m/h}$, la majorité des temps prévus sont en dessous des temps observés. Cette configuration a été privilégiée, car conservatrice dans une approche ingénierie, lors de l'identification des paramètres.

Des simulations réalisées pour différentes valeurs de n et λ ont mis en évidence une augmentation du temps à fissuration prévu avec une diminution de n et une augmentation de λ (voir [Annexe IX](#)).

Les valeurs de $p_{ox}^{critique}$, $\sigma_{critique}$, A_0 , K_0 , λ , n et sd utilisées dans le modèle local de CSC sont rapportées dans le Tableau 36.

Tableau 36 – Synthèse des paramètres retenus pour le modèle de CSC

Paramètre	Valeur
$p_{ox}^{critique}$	200 nm
$\sigma_{critique}$	730 MPa
A_0	$2,0 \cdot 10^{10}$ $\mu\text{m/h}$
K_0	$9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$
λ	0,7
n	2,0
sd	0,25 MPa

II) Résultats du modèle local de CSC

1) Confrontation entre les résultats de la simulation et les observations

Les résultats des simulations réalisées avec le jeu de paramètres du Tableau 36 sont rapportés sur la Figure 157. Ceux-ci sont tracés en fonction des temps à fissuration observés.

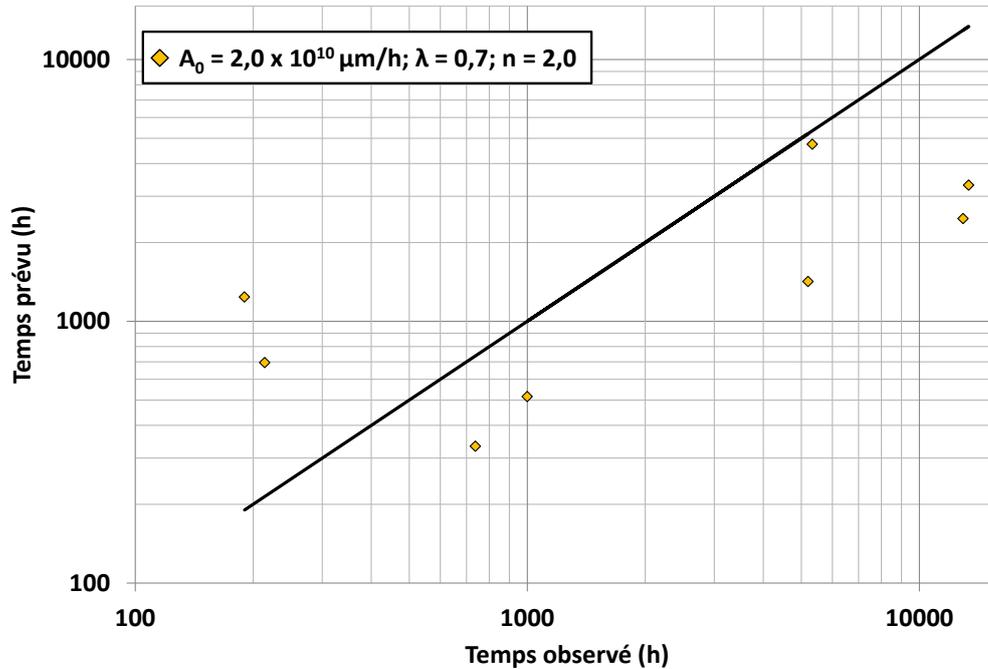


Figure 157 - Comparaison des temps observés et prévus pour les paramètres suivants : $\rho_{ox} c = 200 \text{ nm}$; $\sigma c = 730 \text{ MPa}$; $s_d = 0,25 \text{ MPa}$; $A_0 = 2,0 \cdot 10^{10} \mu\text{m/h}$; $n = 2$ et $\lambda = 0,7$

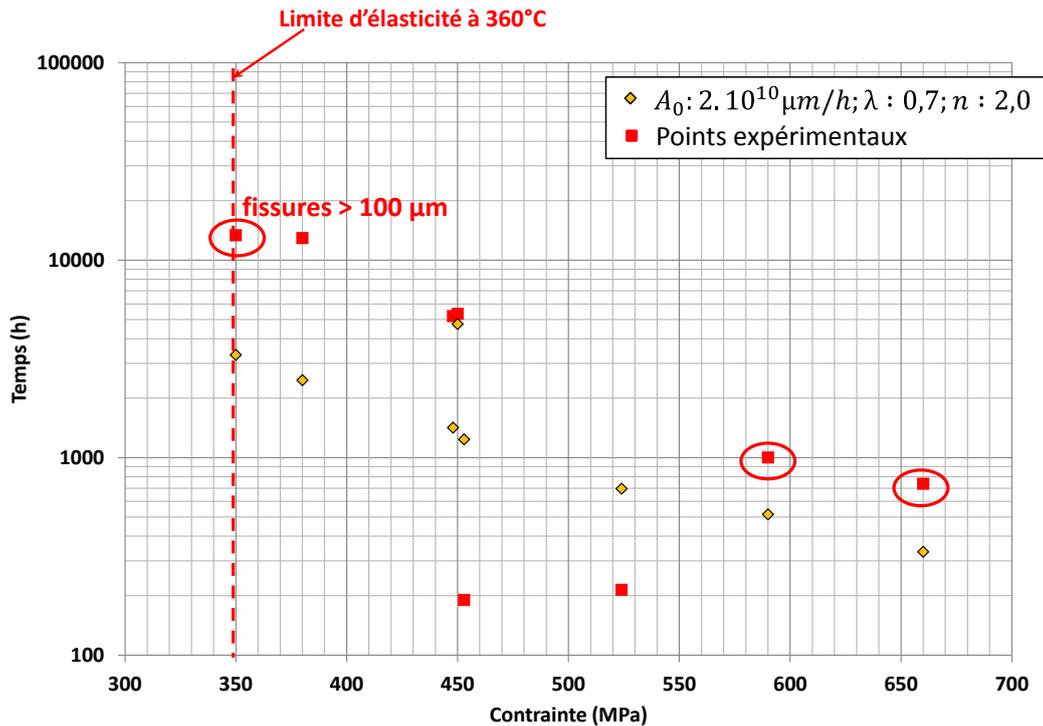


Figure 158 – Evolution du temps à fissuration observé et prévu en fonction de la contrainte macroscopique appliquée, pour des températures de 330°C, 350°C et 360°C (voir couples σ/T en Tableau 35) et pour les paramètres : $\rho c = 200$ nm; $\sigma c = 730$ MPa ; $sd = 0,25$ MPa ; $A_0 = 2,0 \cdot 10^{10}$ $\mu\text{m}/\text{h}$; $n = 2$ et $\lambda = 0,7$

Sur la Figure 157, pour le jeu de paramètres représenté, les résultats présentent des écarts aux temps à fissuration expérimentaux qui varient entre 400 h et 10000 h. Mis à part pour les essais de quelques centaines d'heures, les temps à fissuration simulés restent inférieurs à ceux observés.

La Figure 158 apporte une information sur le niveau de contrainte macroscopique appliquée lors de chaque essai. Les carrés rouges correspondent aux données expérimentales, les points entourés en rouge présentent des fissures dont la profondeur dépasse 100 μm .

Ces données mettent en exergue une forte dispersion expérimentale des temps à fissuration observés pour les points situés dans une gamme de contrainte macroscopique comprise entre 450 et 550 MPa. L'écart entre simulations et essais est le plus important pour des niveaux de contrainte très faibles (proches de la limite d'élasticité à 360°C) et diminue lorsque la contrainte macroscopique appliquée augmente.

Ceci pourrait provenir d'une sous-estimation de la vitesse de propagation des fissures de CSC pour des faibles niveaux de contrainte. D'après l'Équation 30, cette vitesse varie en $\frac{K^n}{(1+\exp(-\lambda(K-K_0)))}$ sachant que le facteur d'intensité des contraintes est lui-même proportionnel à la contrainte macroscopique appliquée. Par le passé, les études de propagation ont été consacrées à l'identification de courbes enveloppe pour des valeurs de K supérieures ou égales à $9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ [133]. Il se peut que ces lois ne soient plus adaptées pour des facteurs d'intensité de contraintes inférieurs à $9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ce qui pourrait expliquer la sous-estimation des temps à fissuration simulés pour des niveaux de contrainte faibles et élevés.

2) Apports et voies de développement du modèle local de Corrosion Sous Contrainte

Apports du modèle local de CSC :

Le modèle local de CSC qui est présenté dans ce chapitre apporte une dimension statistique à la prévision des temps à fissuration.

En effet, le modèle simule l'oxydation intergranulaire de 100000 joints de grains sur lesquels sont disposés aléatoirement des carbures de chrome en respectant une proportion de carbures représentative du matériau. De plus, pour chaque joint de grains, un niveau de contrainte local est tiré aléatoirement dans une Gaussienne centrée sur le niveau de contrainte macroscopique.

Dans ce modèle, l'amorçage d'une fissure de CSC est défini par le couplage entre une profondeur d'oxydation et une contrainte à rupture de l'oxyde intergranulaire. La corrélation entre fissuration et profondeur d'oxydation qui a été proposée dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) a mis en évidence une multiplicité de couple profondeur d'oxydation/ σ pouvant conduire à la fissuration intergranulaire. Toutefois, nous utilisons actuellement dans notre modèle un critère établi sur la base d'un seul de ces couples, ce qui peut poser problème lorsque le niveau de contrainte moyen est trop faible.

Par la suite, la cinétique de propagation des fissures de CSC suit une loi sigmoïde qui fait le lien entre les fissures de quelques centaines de nanomètres et celles supérieures à 1 mm. Cette loi qui a été identifiée sur l'alliage 182 par EDF R&D [130] reproduit les régimes de propagation lente puis rapide.

Ce chaînage entre amorçage et propagation qui est proposé par le modèle local constitue un apport significatif par rapport au modèle des indices qui a été défini dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), puisqu'il permet de prévoir le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissure. Dans le modèle des indices, cette donnée était inconnue, celui-ci indiquant uniquement lorsque le critère d'amorçage était atteint (profondeur de fissure imposée).

Au même titre que le modèle d'oxydation intergranulaire, le modèle local de CSC pourra être utilisé pour définir les conditions expérimentales des futurs essais à réaliser pour améliorer l'identification des différents paramètres. En effet, la base expérimentale utilisée pour vérifier la validité des résultats fournis par la simulation pourrait être enrichie.

Voies de développement du modèle local de CSC :

Le modèle local de CSC fait appel à de nombreuses lois (oxydation intergranulaire, plasticité cristalline, propagation lente puis rapide) ou critères (rupture des joints de grains oxydés) qui ont été identifiés sur la base des essais et observations disponibles ou réalisés au cours de ce travail. Un certain nombre de choix et d'hypothèses simplificatrices ont dû être réalisés, comme par exemple l'identification des paramètres des différentes phases du modèle d'oxydation. Le développement de l'identification de ces comportements locaux sera poursuivi en enrichissant la base expérimentale à disposition (identification de la cinétique d'oxydation d'un joint de grains) et en intégrant de nouveaux effets comme celui de la teneur en chrome dans le modèle d'oxydation ou en identifiant les paramètres d'une loi de plasticité cristalline permettant de simuler un trajet de chargement complexe.

Un des développements du modèle pourrait consister en une évolution du critère d'amorçage. En effet, actuellement il y a amorçage si une profondeur d'oxydation critique de 200 nm et une contrainte critique de 730 MPa sont atteintes. De fait, une population d'au moins 100000 joints est nécessaire à l'amorçage des fissures de CSC compte-tenu de la faible probabilité d'occurrence de cette contrainte critique pour des niveaux de contrainte moyens inférieurs à 390 MPa. Ce grand nombre de joints à générer est coûteux en temps de calculs, ce qui n'est pas viable si l'on souhaite utiliser ce code sur un composant. Une évolution du critère d'amorçage serait nécessaire et consisterait à raisonner en

ténacité, ce qui permettrait de raisonner sur une seule grandeur et de réduire significativement le nombre de joints à générer ($i = 1000$). Ainsi pour un niveau de contrainte local donné, le temps à l'amorçage des fissures de CSC correspondrait au temps requis pour que la profondeur d'oxydation du joint soit telle que la ténacité critique est atteinte, la loi de propagation lente puis rapide prendrait ensuite le relais.

Pour des essais de CSC menés à $\Delta EcP_{Ni/NiO}$ compris entre 10 et 30 mV, la Figure 158 met en évidence un manque de points expérimentaux pour des faibles niveaux de contrainte (≤ 400 MPa) qui conduit à une sous-estimation du temps à fissuration prévu par le modèle local dans cette gamme de sollicitations. L'étude de la propagation pour des faibles niveaux de K (< 9 MPa. \sqrt{m}) [102] pourrait conforter l'identification de la loi de transition entre amorçage et propagation rapide des fissures de CSC et améliorer les prévisions du modèle pour des faibles valeurs de σ .

Pour des niveaux de contrainte compris entre 450 et 550 MPa, la base expérimentale actuelle met en évidence une dispersion significative (plusieurs milliers d'heures) des temps à fissuration observés. Les températures (330°C et 360°C) ainsi que les profondeurs de fissuration maximales (entre 12 μm et 50 μm) n'étant pas identiques entre tous ces essais, il n'est pas facile de comprendre l'origine exacte de cette dispersion. D'autres essais de CSC seraient nécessaires dans cette gamme de niveaux de contrainte pour valider la tendance observée entre temps à fissuration et contrainte appliquée. De plus, disposer d'une base expérimentale plus étoffée serait bénéfique à la validation du modèle local de CSC.

Des programmes expérimentaux sont en cours à EDF R&D pour évaluer l'effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'amorçage de la CSC. Il serait nécessaire de confirmer les tendances observées par Rios [66] sur l'alliage 600 en faisant des essais pour des surpressions d'hydrogène faibles (3 cc d' H_2 /kg d' H_2O) et proches de l'équilibre Ni/NiO. Cela nécessiterait de prendre en compte l'effet du ΔEcP dans la simulation de la CSC, effet qui a déjà été étudié pour la propagation rapide des fissures de CSC [61, 63, 128] (valeurs de K élevées). Afin d'identifier la variation de la propagation suivant une loi de type sigmoïde avec l'écart au potentiel Ni/NiO, des essais spécifiques seraient nécessaires.

Discussion - Synthèse

L'objectif de cette thèse était de proposer un modèle local de la Corrosion Sous Contrainte (CSC) dans les soudures en alliages base nickel 182 et 82 exposées au milieu primaire représentatif des Réacteurs à Eau sous Pression (REP).

Comme cela a été présenté dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), la CSC est un mécanisme complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres susceptibles d'interagir entre eux. De fait, il est difficile de réellement hiérarchiser l'impact de ces paramètres sur la fissuration par corrosion sous contrainte. Par ailleurs, assez peu de données de la littérature quantifient réellement ces effets.

Les études sur l'amorçage et la propagation de la CSC des alliages base nickel ont tout de même mis en évidence le fait que l'augmentation de la teneur en chrome constitue un paramètre de premier ordre, augmentant de manière notable la résistance de ces matériaux à la CSC [34, 36, 131]. Ainsi, dans le parc REP, les composants en alliage 600 ou leurs soudures en alliage 182 sur lesquels ont été mis en évidence des signes de fissuration par CSC ont été remplacés par des alliages à plus fortes teneurs en chrome, respectivement les alliages 690 et 152/52 (pour les métaux déposés). La littérature met également en exergue l'influence de la nature des joints de grains [16] et de l'orientation des joints de grains par rapport à l'axe principal de sollicitation [28] sur la sensibilité à la CSC. Dans les métaux de base en alliage base nickel, la plus grande résistance à la CSC des joints de coïncidence et en particulier des joints de macle a clairement été observée. Cette propriété serait notamment due à une plus grande propension des joints spéciaux à transmettre le glissement intergranulaire et donc à promouvoir une relaxation des contraintes, limitant ainsi les risques de fissuration [40]. A titre de comparaison, les joints de grains généraux fortement désorientés (nommés HAGB pour High Angle Grain Boundaries) sont sensibles à la fissuration par CSC. Alexandreanu [28] a d'ailleurs montré sur cette famille d'alliages que l'amorçage est plus rapide au niveau des HAGB dont la trace est quasi-normale à l'axe de sollicitation. Sur les alliages 600, d'autres études ont, quant à elles, souligné une plus grande résistance à la CSC des matériaux ayant des taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome (nommé GBC pour Grain Boundary Coverage) plus élevés [40] sans toutefois que l'origine de cette amélioration soit clairement identifiée. Deux hypothèses, ont été évoquées. D'une part, la présence des carbures de chrome intergranulaires pourrait favoriser l'émission de dislocations relaxant localement les contraintes [18]; d'autre part, l'oxydation des carbures de chrome conduirait à la formation d'un film de Cr_2O_3 qui serait plus stable et se reformerait plus rapidement que l'oxyde de type spinelle formé sur la matrice base nickel [46, 48]. Bien entendu, le niveau de contrainte joue un rôle. Plusieurs études sur les alliages 182 montrent en effet, une dépendance du temps à l'amorçage des fissures de CSC en σ^{-7} [36, 134] pour un chargement monotone. Par ailleurs, d'après Couvant [74], un chargement complexe pourrait favoriser les concentrations de contraintes aux joints de grains et accélérer l'amorçage des fissures de CSC. Enfin, les travaux de Morton et Attanasio [61, 63, 128] ont mis en évidence l'intérêt de considérer les effets environnementaux via la température et la teneur en hydrogène dissous. En effet, l'amorçage et la propagation de la CSC sont des phénomènes thermiquement activés. De plus, la température joue sur le potentiel d'équilibre (nommé E_{cP}) et la teneur en hydrogène dissous modifie l'écart à ce potentiel ($\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$). Ainsi, l'impact du $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ sur la propagation des fissures de CSC a été étudié sur l'alliage 82 [67] mettant en évidence une sensibilité maximale pour le potentiel d'équilibre Ni/NiO. Mis à part les travaux de Rios sur l'alliage 600 [66], assez peu d'études portent sur les effets du couple (T, H_2) sur l'amorçage de la CSC. Le modèle des indices a également été présenté dans le chapitre de synthèse bibliographique, celui-ci prévoit le temps à l'amorçage à partir des paramètres d'essai tels que la température, la contrainte macroscopique appliquée et d'un indice matériau identifié sur le moule de soudure D1054 pour l'alliage 182.

A la lumière des éléments qui ont été présentés, il apparaît que la validité du modèle des indices peut être discutée sur plusieurs points. En effet, celui-ci ne prend en compte que la valeur macroscopique de la contrainte et fait donc abstraction des éventuelles concentrations de contrainte. Ainsi, les effets

de chargement complexe relevés sur les alliages base nickel et pouvant favoriser cette configuration ne sont pas retranscrits. De même, la chimie du milieu primaire et plus particulièrement la teneur en hydrogène dissous n'est pas du tout prise en compte alors qu'elle influence de manière notable l'amorçage et la propagation de la CSC. De plus, les caractéristiques matériaux même si elles ne sont, à l'heure actuelle, qu'identifiées pour une soudure, prennent en compte les effets de précipitation de manière implicite à travers des indices matériaux. Enfin, cette approche macroscopique découple l'amorçage de la propagation et le passage d'un modèle à l'autre nécessite de définir une taille de fissure critique, qui est de 100 μm pour l'alliage 182. Ainsi, le modèle des indices prévoit un temps pour atteindre cette taille de défaut critique mais ne renseigne pas sur la dimension de la fissure.

Les travaux de thèse ont donc concerné l'étude, à l'échelle du grain, de l'amorçage de la CSC dans le but de proposer un modèle local de CSC devant porter sur la dépendance à la fois des variables locales (par exemple le taux de précipitation) mais aussi macroscopiques (température, teneur en hydrogène dissous). En intégrant de manière explicite les paramètres tels que la précipitation intergranulaire des carbures de chrome, le modèle prend en compte les hétérogénéités microstructurales semblables à celles qui ont été mises en évidence dans le chapitre matériaux entre les soudures D1054, D1156 (alliages 182) et D1072 (alliage 82). En effet, les variations des conditions de soudage telles que la vitesse ou l'intensité de soudage peuvent influencer la proportion de joints de grains généraux faiblement désorientés (nommés LAGB). La précipitation semble globalement similaire en termes de types de précipités entre les différentes soudures analysées. Toutefois, l'analyse fine de la précipitation intergranulaire a mis en évidence des taux de couverture très différents entre ces trois matériaux. Ce paramètre peut notamment être affecté par la teneur en carbone du moule comme en atteste la différence de GBC entre les soudures D1054 et D1072 toutes deux dans un état brut de soudage (BS) et présentant des teneurs en carbone respectives de 0,025 et 0,005 % en masse. De plus, les analyses de ces soudures ont montré une précipitation hétérogène entre les différents types de grains (plus élevée le long des LAGB par rapport aux HAGB). Il semble par ailleurs, que le traitement thermique de détensionnement (nommé TTD) à 610°C pendant 6 à 10 h, réalisé sur la soudure D1156 favorise la précipitation des carbures intergranulaires dans une soudure présentant une teneur en carbone suffisante ($> 0,025$ % mass.) puisqu'à la lumière des caractérisations réalisées sur ce matériau, le GBC des différents joints de grains ne présente pas de différence notable. Nous rappelons toutefois que ces quantifications n'ont pas été réalisées en dissociant les carbures de niobium (notés NbC) des carbures de chrome, aucune analyse chimique n'ayant été mise en œuvre au cours de ces examens. Il se peut donc que les taux de couverture indiqués prennent en compte les deux types de carbures bien que seuls les carbures de chrome soient identifiés dans la littérature comme ayant un rôle bénéfique sur la CSC.

En analysant ces caractérisations au regard des sensibilités à la CSC, la meilleure résistance de l'alliage 182 repéré D1156 (GBC = 0,5), par rapport au D1054 (GBC = 0,2) pourrait s'expliquer par la précipitation plus importante si on fait l'hypothèse que les précipités sont principalement des carbures de chrome et qu'ils ont bien un effet bénéfique sur la CSC. En revanche, bien que la soudure D1072 dispose d'une très faible précipitation intergranulaire (GBC = 0,1), il est reconnu dans la littérature que l'alliage 82 est plus résistant à la CSC que l'alliage 182 [8, 36]. Ceci pourrait traduire un poids plus important de la teneur en chrome, qui serait alors un facteur de premier ordre dans la résistance à la CSC des soudures en alliages base nickel.

Les effets de nature de joints de grains n'ont pas spécialement été regardés car les caractérisations par EBSD ont mis en évidence des proportions des différents types de joints similaires entre les soudures D1156 et D1054 ne pouvant donc pas expliquer la meilleure résistance de la soudure D1156 à la CSC. Bien que la soudure D1072 présente une forte proportion de LAGB, plus denses en précipités intergranulaires d'après les caractérisations réalisées, le taux de couverture moyen (tous joints confondus) de cette soudure est trop faible pour expliquer à lui seul sa meilleure résistance. Dans tous les cas, les analyses ont révélé une très faible proportion de joints de coïncidence, connus pour être résistants à la CSC.

Tous ces paramètres matériaux peuvent localement influencer la résistance à la CSC en modifiant la propension des joints de grains à s'oxyder. Cette étape constitue une partie essentielle du mécanisme d'amorçage des fissures de CSC.

De plus, la fissuration intergranulaire par CSC étant un phénomène non déterministe, il est également important d'inclure des ingrédients de statistique dans les simulations proposées.

I) Description de l'amorçage de la CSC

La Figure 159 propose un scénario décrivant l'amorçage des fissures de CSC.

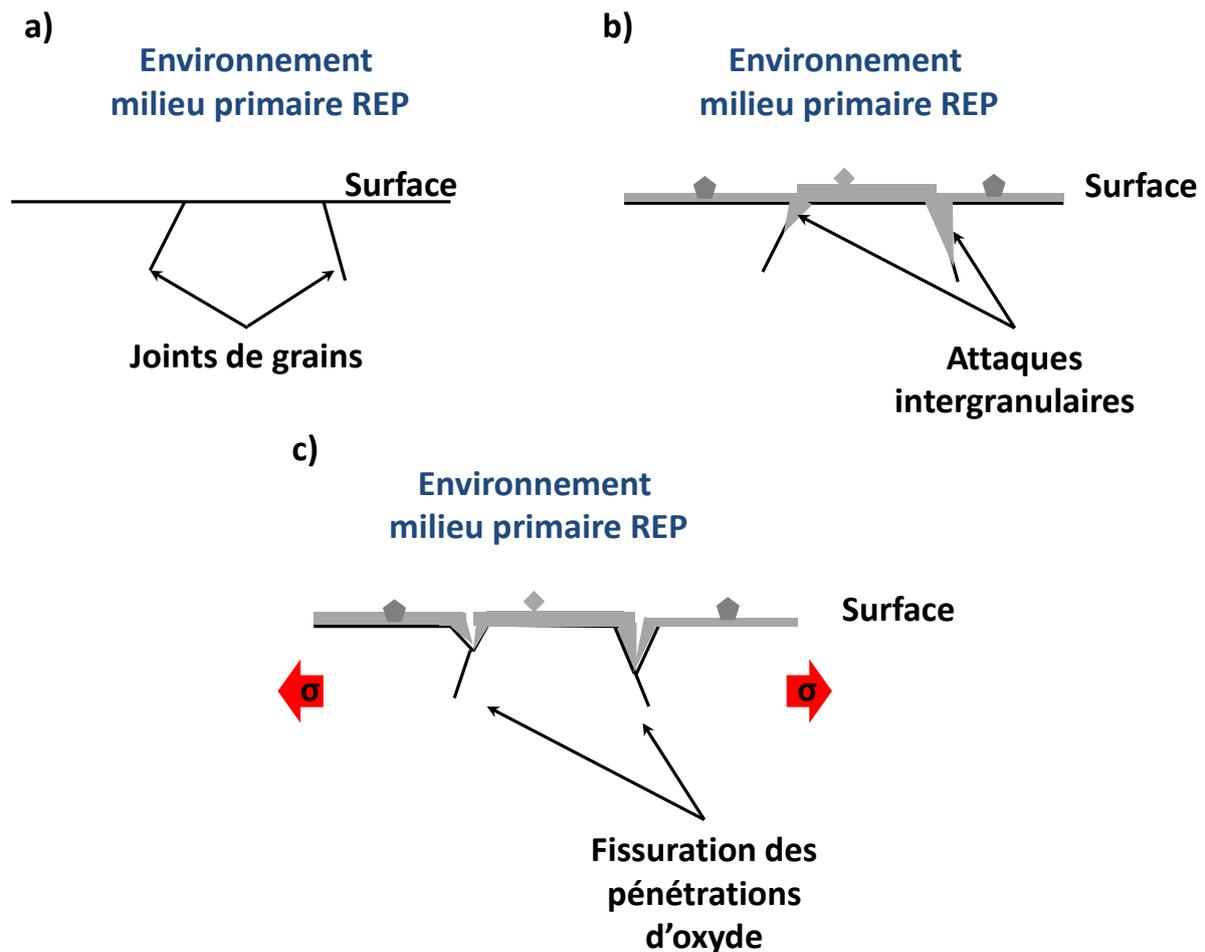


Figure 159 – Représentation schématique des étapes de la fissuration par Corrosion Sous Contrainte des alliages base nickel

Comme illustré sur cette figure, le matériau exposé au milieu primaire REP (a) va, après une certaine durée, donner lieu à la formation d'une couche d'oxyde en surface (b). Dans le cas des alliages base nickel, celle-ci est composée d'une couche d'oxyde duplex [135] dont l'épaisseur peut dépendre de l'orientation cristallographique du grain sous-jacent [123]. De plus, la formation de pénétrations d'oxyde intergranulaire est observée [48] sur les alliages 600. En fonction des conditions expérimentales (durée, T/H_2), l'oxydation intergranulaire varie entre quelques centaines de nm et plusieurs μm [48, 136].

L'essai de traction sur une éprouvette en alliage 182 (soudure D1054) oxydée en milieu primaire (cf chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)) a montré que la formation d'une 'nouvelle phase' aux joints de grains peut les fragiliser. Ceux-ci sont alors prompts à la rupture fragile lorsqu'ils sont soumis

à une sollicitation mécanique. Ce mécanisme se rapproche de celui proposé par Scott [137] qui fait l'hypothèse d'une fragilisation des joints de grains du fait de la formation de Cr_2O_3 ou de bulles de CO_2 . La différence majeure avec notre modèle réside dans le fait que nous faisons l'hypothèse que la phase fragile formée ne peut être discontinuée.

A la lumière de l'étude couplée entre oxydation intergranulaire et fissuration (chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)), il apparaît que la rupture intergranulaire, telle qu'elle est décrite par la Figure 159 (dans laquelle les étapes sont découplées), n'affecte pas l'intégralité des joints de grains. L'analyse des résultats de cet essai sur 55 joints de grains semble mettre en évidence différents domaines dépendant à la fois de la profondeur d'oxydation intergranulaire et du niveau de contrainte local dans lesquels la fissuration des joints de grains peut se produire comme schématisé sur la Figure 160.

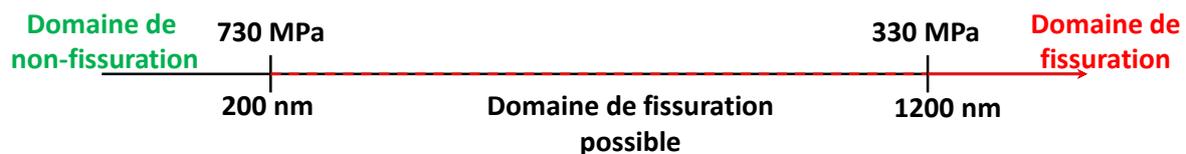


Figure 160 – Représentation schématique des domaines de fissuration et de non-fissuration des joints de grains oxydés

L'analyse conjointe des distributions de l'oxydation le long des joints fissurés/non fissurés de cette éprouvette et de la distribution des contraintes principales (perpendiculaire aux joints de grains) extraites d'une simulation par éléments finis réalisée sur un agrégat polycristallin représentatif des métaux déposés (grains allongés suivant S, orientation cristallographique $\langle 001 \rangle$ préférentielle suivant cet axe) a permis d'identifier :

- un domaine de non fissuration des joints de grains pour une profondeur d'oxydation qui est strictement inférieure à 200 nm, quel que soit le niveau de contrainte local.
- Un domaine de fissuration possible dans lequel la fissuration et la non-fissuration peuvent être observés. Le cas de fissuration est conditionné par une pénétration d'oxyde aux joints de grains et un niveau de contrainte local suffisants qui sont respectivement supérieurs à 200 nm et 730 MPa.
- Un domaine de fissuration dans lequel tous les joints de grains (HAGB orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation) sont fissurés, ce domaine se situe pour des profondeurs d'oxydation intergranulaires allant au-delà de 1200 nm même pour une contrainte locale inférieure ou égale à 330 MPa. Au cours des travaux de thèse, aucune contrainte seuil en-deçà de laquelle la fissuration n'est plus possible n'a été définie.

La Figure 160 illustre ces domaines.

A l'heure actuelle, nous avons identifié la contrainte à rupture des joints de grains oxydés en considérant la contrainte principale (perpendiculaire aux joints de grains) sur l'agrégat, afin de mieux évaluer la contrainte critique conduisant à la fissuration des joints.

Si l'essai présenté au chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) a permis d'identifier un critère de rupture des joints de grains, celui-ci a également mis en évidence la dispersion des profondeurs d'oxydation intergranulaires (~ 200 nm) entre plusieurs joints de grains différents. Les analyses « slice-and-view » présentés dans le chapitre [oxydation des alliages base nickel](#), le long de deux joints de grains ont également révélé une certaine dispersion le long d'un même joint de grains (entre 50 et 200 nm).

Ces variations peuvent par exemple résulter d'une nature de joints de grains différente, l'oxydation semble plus modérée le long des LAGB par rapport aux HAGB comme le montre l'analyse des profondeurs d'oxydation présentée dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#). Nous soulignons toutefois que le nombre de joints de type LAGB inspectés est plus réduit que le nombre de HAGB ce qui pourrait influencer la profondeur d'oxydation moyenne évaluée. La dispersion observée le long d'un même joint de grains sur des matériaux peut quant à elle résulter de la présence de carbures de chrome plus ou moins proches de la surface. De plus, sur des matériaux pré-écrouis, la densité de défauts (dislocations) peut varier le long du joint de grains et donc modifier localement la diffusion intergranulaire [138].

II) Pénétration de l'oxyde aux joints de grains

Afin d'identifier une cinétique d'oxydation intergranulaire et de mieux cerner l'effet des différents paramètres locaux (précipitation intergranulaire de carbures de chrome) et macroscopiques (couple T, H₂) sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains, des études ont été mises en œuvre sur les trois soudures à notre disposition en essayant de découpler au maximum les effets et interactions pour évaluer au mieux l'impact de chaque variable, prise individuellement. Tous les points expérimentaux obtenus par des analyses MEB ou MET sont regroupés sur la Figure 161.

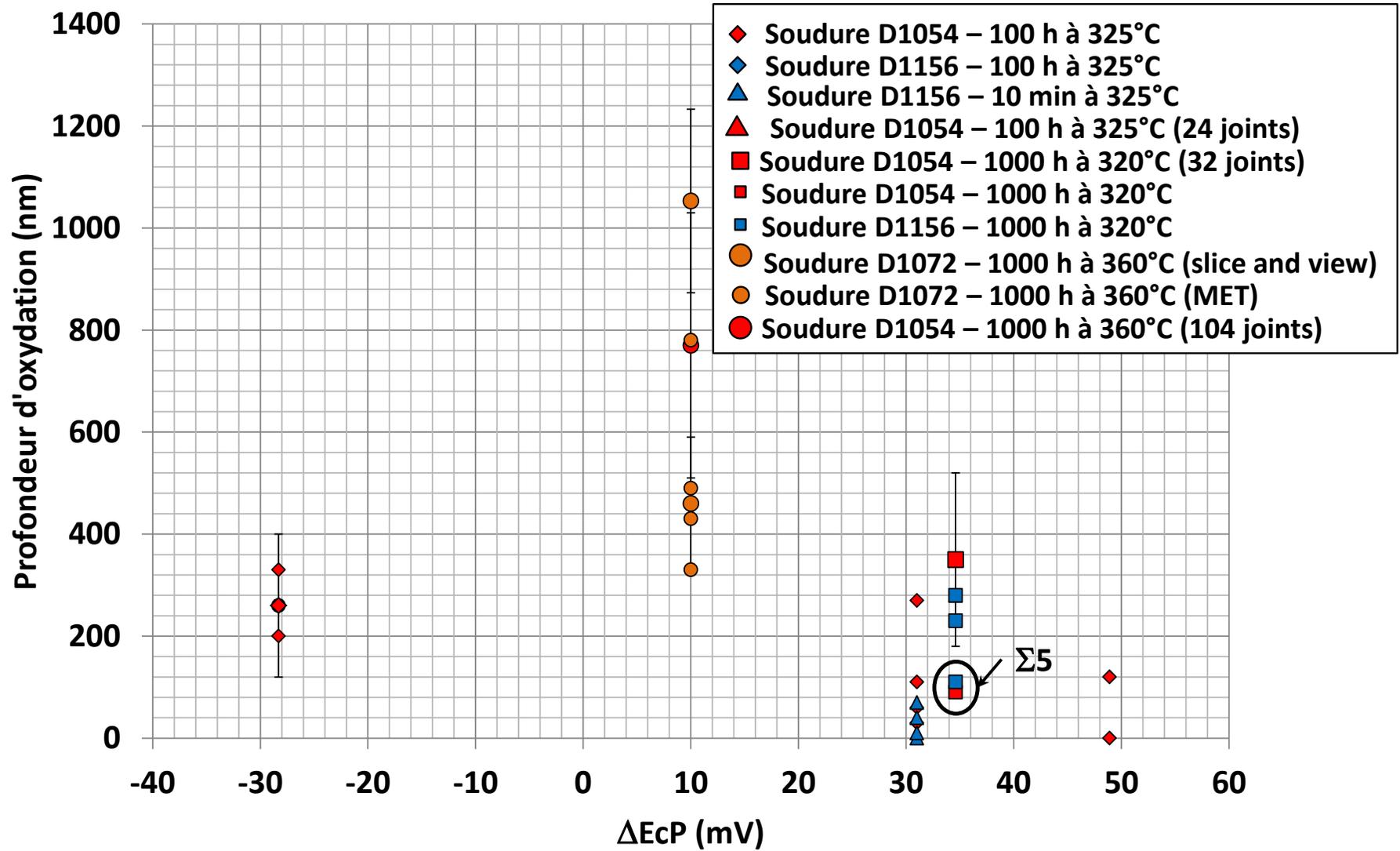


Figure 161 – Synthèse des effets de différents paramètres (précipitation intergranulaire de carbures de chrome, température, teneur en hydrogène dissous, teneur en chrome, écrouissage) sur l'oxydation intergranulaire

A partir des points expérimentaux qui sont présentés sur la Figure 161, l'effet de plusieurs paramètres a pu être quantifié. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 37 où ils sont classés en fonction du facteur multiplicatif sur les valeurs moyennes et maximales de profondeur de pénétrations intergranulaires.

Tableau 37 – Synthèse des différents paramètres étudiés et quantification de l'effet sur la pénétration d'oxyde intergranulaire

Effet	Facteur sur la profondeur d'oxydation moyenne (facteur sur les profondeurs d'oxydation maximales)	
Précipitation de carbures de chrome	Durée d'oxydation de 100 h	Facteur 2 (facteur 4)
	Durée d'oxydation de 1000 h	Facteur 2 (facteur 7)
Teneur en chrome	Teneurs comprises en 15 et 21 % mass.	Facteur 1,6 (facteur 5)
Ecrouissage	Hétérogène entre grains adjacents	Facteur 2,5 (facteur 4,5)
H ₂	Teneurs en hydrogène dissous comprises entre 3 et 60 cc/kg d'H ₂ O	Facteur 3 (facteur 4)
Température	Températures comprises en 320 et 360°C	Facteur 2 (facteur 2)
Types de joints de grains	LAGB et HAGB	Facteur 1,2 (facteur 1,6)
Ecrouissage	Homogène entre grains adjacents	Facteur 1,3 (facteur 1,5)

Parmi les effets détaillés dans le Tableau 37, il semble que la précipitation intergranulaire favorise de manière notable la meilleure résistance à l'oxydation des soudures étudiées. En effet, l'arrêt des pénétrations intergranulaires au niveau des carbures de chrome proches de la surface a été observé sur les soudures D1054, D1156 et D1072. De plus, la comparaison des profondeurs d'oxydation évaluées sur la soudure D1054 avec (GBC = 0,2) et sans carbures de chrome met en évidence une oxydation plus importante dans le deuxième cas.

D'après la littérature, l'effet bénéfique de la précipitation intergranulaire sur l'oxydation semble concorder avec la formation d'un oxyde de type Cr₂O₃ proposé par Rebak [46]. Cela va également dans le sens d'une meilleure résistance à la CSC des alliages base nickel ayant un taux de couverture élevé [13, 112]. En outre, cette hypothèse justifierait d'ailleurs la meilleure résistance à la CSC de la soudure D1156 qui dispose d'un taux de couverture plus élevé que le D1054 mais également qui apparaît comme présentant une précipitation plus homogène entre les différents types de joints de grains.

Des observations complémentaires seraient à réaliser pour conforter ces hypothèses. La formation d'un film de Cr₂O₃ autour des carbures de chrome intergranulaire, qui n'a pas été étudiée au cours de ce travail, mériterait d'être confirmée.

La teneur en chrome est un autre paramètre ayant un fort impact sur la résistance à l'oxydation intergranulaire des alliages base nickel. A une température de 360°C pour une durée d'oxydation de 1000 h, si l'on excepte les points issus de l'analyse du joint de grains #14 qui présente une

hétérogénéité de déformation entre les grains adjacents, toutes les mesures effectuées sur la soudure D1072 (21 % mass. de chrome) présentent des profondeurs de pénétration d'oxyde inférieures à celles évaluées sur la soudure D1054 (15 % mass. de chrome). Cette observation va dans le sens du retour d'expérience international [8] et des essais de laboratoire comme l'illustrent les résultats de Vaillant [139] présentés sur la Figure 162.

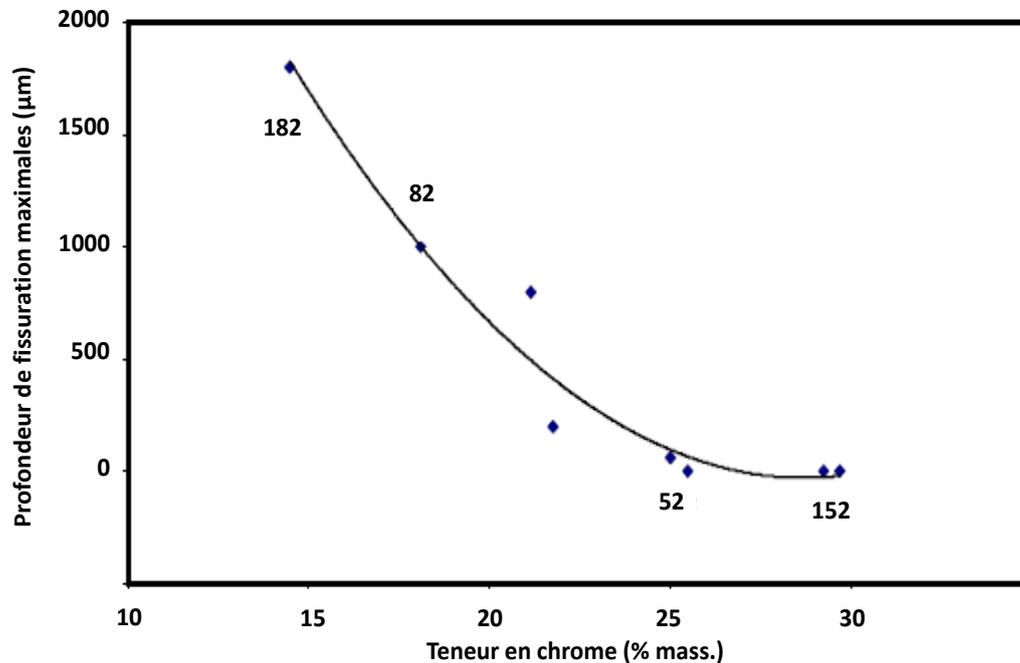


Figure 162 - Profondeur de fissuration maximale en fonction de la teneur en chrome (% mass.) pour différents métaux déposés à base nickel après essai de traction lente ($\dot{\epsilon} = 5 * 10^{-8} s^{-1}$) en milieu primaire REP à 360°C [139]

Sur la Figure 162, une diminution de la profondeur maximale des fissures de CSC accompagne l'augmentation de la teneur en chrome des soudures testées. On constate également que pour des teneurs en chrome très élevées (avoisinant les 30 % mass.), l'amorçage des fissures n'est pas observé.

Afin de prendre en compte cet effet sur la pénétration d'oxyde intergranulaire, il serait nécessaire de disposer d'une base expérimentale plus étendue réalisée sur plusieurs soudures sans carbures ayant des teneurs en chrome différentes.

Sur la soudure D1072, les analyses MET et slice-and-view des joints de grains #12, #13, #14 et #15 mettent en évidence un effet de l'écroissage sur l'oxydation intergranulaire qui est significatif lorsque la déformation entre les grains voisins est hétérogène. Dans le cas d'une déformation homogène à proximité du joint de grains (#12, #13 et #15), les profondeurs mesurées semblent contenues dans la dispersion (~ 200 nm). Ce résultat serait en bon accord avec les observations de Lozano-Perez [138] sur les aciers inoxydables, qui montrent une profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne équivalente entre un échantillon oxydé et un autre pré-écroui puis oxydé. Du point de vue de la fissuration intergranulaire, les travaux menés par Alexandreanu [28] sur les alliages base nickel semblent toutefois mettre en évidence un effet néfaste des incompatibilités de déformation entre grains voisins sur l'amorçage de fissures de CSC ce qui serait cohérent avec nos résultats. Il est possible qu'une telle configuration engendre une élévation de la contrainte au niveau du plan de joint. L'effet de la présence de nombreuses dislocations proches du plan pourrait accélérer l'oxydation intergranulaire et donc donner lieu à une fissuration par CSC plus rapide. L'impact du pré-écrouissage n'a pas été implémenté au modèle d'oxydation intergranulaire. Pour ce faire, des travaux

supplémentaires devraient être mis en œuvre afin d'identifier un critère permettant de détecter un site pouvant conduire à une incompatibilité de déformation.

Les travaux de West [113] visent à identifier les joints de grains prompts à la fissuration par CSC dans les aciers inoxydables irradiés et ce, à partir d'analyses EBSD. Afin de caractériser la propension à la fissuration, les auteurs considèrent des paramètres tels que la nature du joint, son orientation par rapport à l'axe principal de chargement et les paramètres mécaniques associés tels les facteurs de Schmid et de Taylor. Dans un second temps, des analyses devraient être réalisées sur les matériaux étudiés afin de déterminer la densité des sites favorables à l'incompatibilité de déformation par unité de surface analysée.

La température et la teneur en hydrogène dissous ne peuvent être traités séparément. En effet, la température a un impact sur l'activation thermique mais influence également le potentiel d'équilibre Ni/NiO. La teneur en hydrogène dissous va, quant à elle, déterminer l'écart à ce potentiel d'équilibre (nommé $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$). Ainsi, à teneur en hydrogène dissous égale, une modification de la température d'essai de 320°C à 360°C va engendrer une variation du $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ passant de 34,5 mV à 10 mV⁴ (cf Figure 161). Cela affecte donc la profondeur d'oxydation intergranulaire, qui suit une fonction exponentielle négative du $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$. Cette tendance est en bon accord avec les données d'amorçage obtenues par Rios sur l'alliage 600 à 360°C [66]. Toutefois, une meilleure statistique (plus de joints de grains inspectés) serait nécessaire pour valider cette dépendance.

D'après les résultats obtenus à 325°C, il semblerait que le passage de 34,5 mV à 10 mV n'ait qu'un effet limité (facteur 1,5) sur la profondeur d'oxydation et n'expliquerait pas le facteur 2 observé sur les profondeurs d'oxydation moyennes et maximales entre 320°C et 360°C. L'activation thermique seule aurait donc un rôle sur l'oxydation intergranulaire. Il serait toutefois nécessaire de réaliser des essais d'oxydation en considérant des couples (T, H₂) différents permettant d'atteindre des mêmes valeurs de $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$. Pour deux températures différentes et une même valeur de $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$, l'observation de profondeurs d'oxydation différentes confirmerait l'effet de l'activation thermique. Ce type d'essai permettrait également de conforter l'hypothèse que la dépendance de la profondeur d'oxydation en exponentielle négative du $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$, soit transposable à d'autres températures voire d'autres durées d'oxydation.

Le dernier paramètre qui a été étudié dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) est le type de joints de grains. La comparaison entre LAGB et HAGB semble montrer une légère différence entre les deux types de joints de grains en termes de profondeur d'oxydation. De plus, comme nous l'avons vu, l'oxydation intergranulaire peut être affectée par la précipitation de carbures de chrome. Ce type d'analyse devrait donc être mis en œuvre sur des matériaux dépourvus de carbures intergranulaires afin de réellement caractériser l'effet de la nature du joint et s'affranchir ainsi de l'effet de sa nature sur la précipitation. Cette remarque est également vraie pour les joints de coïncidence qui ont été inspectés sur les soudures D1054 et D1156 pour lesquels des carbures de chrome très proches de la surface ont été observés.

⁴ A des températures de 325°C et 360°C, les valeurs absolues des potentiels d'équilibre sont respectivement de 670 V et 630 V.

III) Modélisation de l'oxydation intergranulaire

Le modèle d'oxydation intergranulaire qui a été construit au cours de cette étude est présenté dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#), de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été faites. Nous allons les discuter dans cette partie.

1) Hypothèses faites sur la définition de la microstructure

Etude de l'influence de la taille caractéristique des carbures et des zones appauvries en Cr :

Les tailles caractéristiques des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome sont indiquées dans les données microstructurales et sont identiques pour tous les joints de grains aléatoires générés par la simulation.

Dans un matériau réel, ces dimensions sont amenées à varier le long d'un même joint de grains. Lors de la quantification des taux de couverture des joints de grains par les carbures, les tailles observées variaient entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres.

Ces simplifications peuvent être discutées au regard des résultats fournis par le tirage aléatoire de 100 joints de grains. Les résultats obtenus avec le jeu de paramètres identifié et qui ont été présentés dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#) montrent que la taille des zones appauvries en chrome n'a pas d'impact notable sur l'oxydation des joints de grains. En revanche, la taille des carbures de chrome semble avoir un effet sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains prévue par le modèle d'oxydation, qui lorsqu'elle est en-deçà de la dimension des zones appauvries en chrome conduit à une augmentation de l'oxydation intergranulaire d'autant plus importante que le taux de couverture est élevé.

Pour remédier à ce problème, une voie d'amélioration de la simulation de l'oxydation intergranulaire consisterait à tirer les tailles des carbures dans une distribution représentative des dimensions des précipités des métaux déposés.

2) Hypothèses faites lors de l'identification des paramètres de la simulation de l'oxydation

Comme cela a été présenté dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#), les paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire (b et C de chaque phase) sont identifiés sur un nombre limité d'observations expérimentales qui présentent une certaine dispersion. En particulier, pour les durées d'oxydation courtes (10 min, 100 h), les profondeurs d'oxydation sont bien en-deçà des 250 nm de dispersion qui ont été observés dans le chapitre rupture des joints de grains oxydés entre différents joints de grains.

De plus, lors de l'identification des paramètres du modèle, les hypothèses simplificatrices suivantes ont dû être posées :

- C a été identifié pour les portions de joints de grains avec une teneur en chrome nominale et pour les carbures de chrome. Pour les portions de joints de grains appauvries en chrome, ce paramètre a été pris identique à C_{nominale} .
- Les observations utilisées pour identifier les paramètres b et C ont été effectuées sur des joints de grains qui sont pour la plupart mixtes (présence des trois phases portions nominales, carbures de chrome et zones appauvries en chrome). Une identification plus rigoureuse de ces paramètres nécessiterait de réaliser des observations sur des joints ne présentant qu'une seule de ces phases. L'identification de la cinétique nominale serait

possible sur un matériau ne présentant pas de carbures de chrome intergranulaires comme cela a été entrepris avec la soudure D1054 mono-passe.

Enfin, l'énergie d'activation qui a été déterminée à partir de ces résultats est d'environ 57 000 J/mol ce qui est très éloigné des énergies d'activation retenues pour l'amorçage et la propagation de la CSC qui sont respectivement de 185 et 130 kJ/mol [36]. Nous rappelons que l'énergie d'activation de 57 000 J/mol, valeur qui a été retenue, a été estimée à partir de deux points de mesure. Il apparaît très clairement que des essais supplémentaires spécifiques sont nécessaires pour calculer de manière rigoureuse l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire.

3) Etudes liées à la variation des différents paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre [modélisation de la CSC](#), le modèle d'oxydation intergranulaire sert de base au modèle de CSC en simulant l'affaiblissement (assimilé à la propagation de l'oxyde) des joints générés aléatoirement. Ce modèle a également été utilisé pour réaliser des études paramétriques permettant de sélectionner les expériences à mettre en œuvre pour améliorer sa fiabilité.

Sur la Figure 163 sont reportés les résultats de simulations réalisées dans des conditions d'oxydation différentes (précipitation, température, teneur en hydrogène dissous).

Les données d'entrée communes à l'ensemble des simulations sont : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm. Les calculs sont effectués sur 100 joints aléatoires.

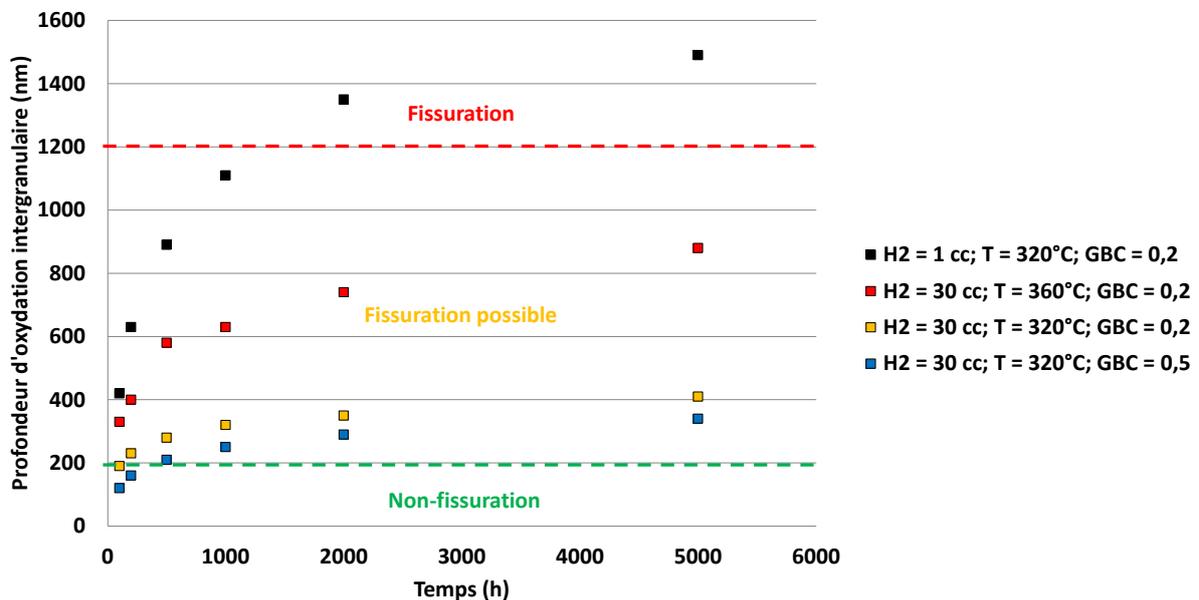


Figure 163 – Comparaison des effets de température, précipitation et de teneur en hydrogène dissous sur la cinétique d'oxydation intergranulaire

Les courbes de la Figure 163 permettent d'évaluer l'impact des différentes variables sur les cinétiques d'oxydation intergranulaires. En comparant les différentes cinétiques à une configuration de référence (GBC : 0,2 ; T : 320°C et teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O), il apparaît que la teneur en hydrogène dissous et la température sont des paramètres ayant une forte influence sur l'oxydation intergranulaire.

D'après les résultats fournis par les simulations, il est possible d'ajuster les conditions d'essais pour obtenir des profondeurs d'oxydation intergranulaires importantes ou inversement pour limiter l'étendue des attaques intergranulaires (Tableau 38).

Tableau 38 – Conditions expérimentales conduisant à une bonne résistance ou à une forte corrosion des joints de grains

Bonne résistance à la corrosion	290°C	GBC : 0,5	60 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O
Attaques intergranulaires importantes	360°C	GBC : 0,2	3 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O

L'analyse de l'oxydation intergranulaire pour des essais réalisés dans les conditions indiquées dans le Tableau 38 pourrait permettre de valider ou mettre en défaut le modèle d'oxydation proposé.

Les dépendances à la précipitation, à la température et à la teneur en hydrogène dissous pourraient être améliorées par des essais complémentaires en faisant notamment :

- des essais d'oxydation pour des temps inférieurs à 100 h, de 500 h, de 1000 h et de 5000 h sur un alliage base nickel 182 ne présentant pas de carbures de chrome intergranulaire : identification de la cinétique d'oxydation d'un joint de grains nominal.
- des oxydations sur un alliage base nickel 182 en ne faisant varier que la température et en ajustant la teneur en hydrogène dissous de sorte à avoir un ΔEcP constant : calcul de l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire.
- des oxydations sur un alliage base nickel 182 à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 9 cc/ kg d'H₂O (ΔEcP nul) ainsi que des oxydations à 360°C pour des teneurs en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc d'H₂O afin de vérifier si cette configuration correspondrait à une simple translation de la tendance observée à 325°C vers des profondeurs d'oxydation plus élevées.

Enfin, il est important de rappeler que deux effets importants ne sont pas pris en compte par le modèle d'oxydation actuel : la teneur en chrome de l'alliage base nickel étudié et l'effet d'une contrainte appliquée au cours de l'oxydation.

L'effet bénéfique d'une teneur en Cr élevée sur la résistance à la CSC des alliages base nickel a déjà été discuté précédemment dans ce chapitre. Deux essais réalisés dans des conditions équivalentes sur l'alliage 182 (~ 15 % mass. de Cr) et l'alliage 82 (~ 21 % mass. de Cr) ont mis en évidence une oxydation intergranulaire plus importante pour le matériau présentant une plus faible teneur en Cr.

La contrainte appliquée lors de l'oxydation a, quant à elle, un effet sur la pénétration de l'oxyde aux joints de grains comme le montrent les résultats de Lozano-Perez sur les aciers inoxydables [125] avec une multiplication par 3 des profondeurs maximales mesurées. Il pourrait alors être envisagé de caractériser l'oxydation intergranulaire sur une éprouvette sollicitée en milieu primaire REP. Afin de connaître le niveau de contrainte local au cours de l'essai, il serait nécessaire d'équiper les éprouvettes de moyen extensométrique et de réaliser des calculs éléments finis.

IV) Modélisation de la CSC

1) Apports du modèle local de CSC

Dans le modèle local de Corrosion Sous Contrainte, on chaîne les étapes d'amorçage et de propagation des fissures de CSC. En effet, le modèle intègre explicitement une cinétique de propagation de fissure de forme sigmoïde qui couple un régime de propagation lente à un régime de propagation rapide des fissures de CSC. La notion d'extension lente était implicite dans le modèle macroscopique.

Le modèle local apporte une dimension statistique à la simulation de la CSC. En effet, pour chaque simulation, l'oxydation intergranulaire le long de 100000 joints de grains tirés aléatoirement est réalisée. Ce caractère aléatoire provient de la « construction » des joints de grains (répartition des carbures) mais aussi du niveau de contrainte local attribué à chaque joint.

De plus, le modèle local prévoit le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissuration donnée alors que le modèle des indices indiquait une durée nécessaire pour dépasser une profondeur de fissure donnée.

2) Comparaison des résultats fournis par le modèle local et le modèle macroscopique

Les temps à fissuration issus des deux modèles ont été comparés aux résultats expérimentaux. Sur la Figure 164, la ligne noire correspond à la correspondance parfaite entre observation et simulation. Les paramètres du modèle local sont ceux qui ont été détaillés dans le chapitre simulation de l'oxydation intergranulaire.

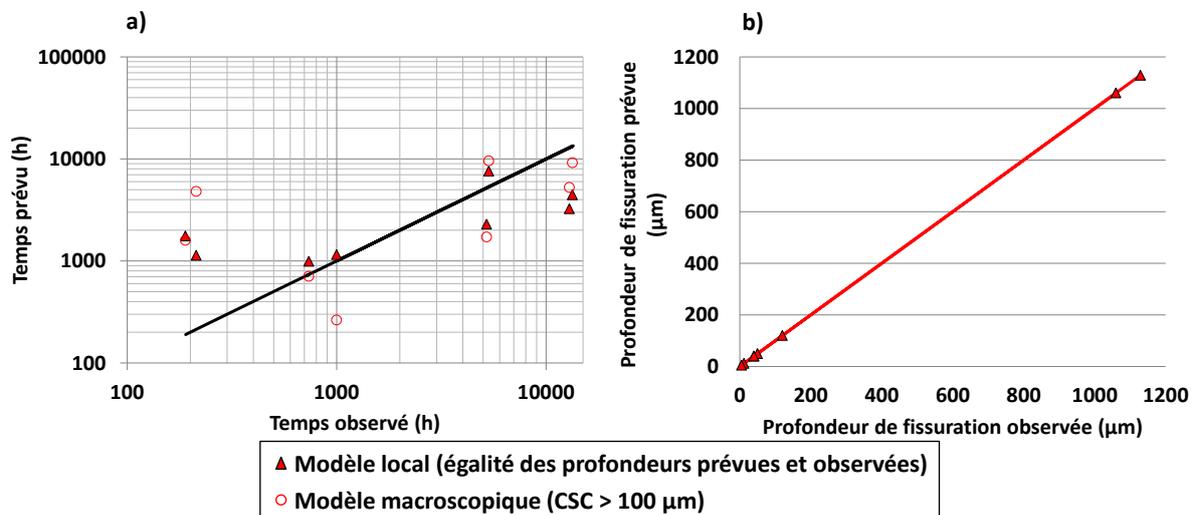


Figure 164 – Comparaison du modèle local et du modèle macroscopique de la CSC

Sur la base des données expérimentales collectées sur la soudure repérée D1054, la Figure 164 (a) illustre une plus grande dispersion des résultats issus du modèle macroscopique par rapport au modèle local qui est notamment observée aux temps courts. De plus, comme le montre la Figure 164 (b), le modèle local tient compte de la profondeur des fissures ce qui n'est pas le cas du modèle macroscopique qui prévoit le temps nécessaire à l'amorçage de fissures de profondeur supérieure à 100 μm. Ce point constitue également un apport important du modèle local par rapport au modèle macroscopique.

Sur la Figure 165 est représentée l'évolution du temps prévu par le modèle macroscopique et le modèle local pour différents niveaux de contrainte.

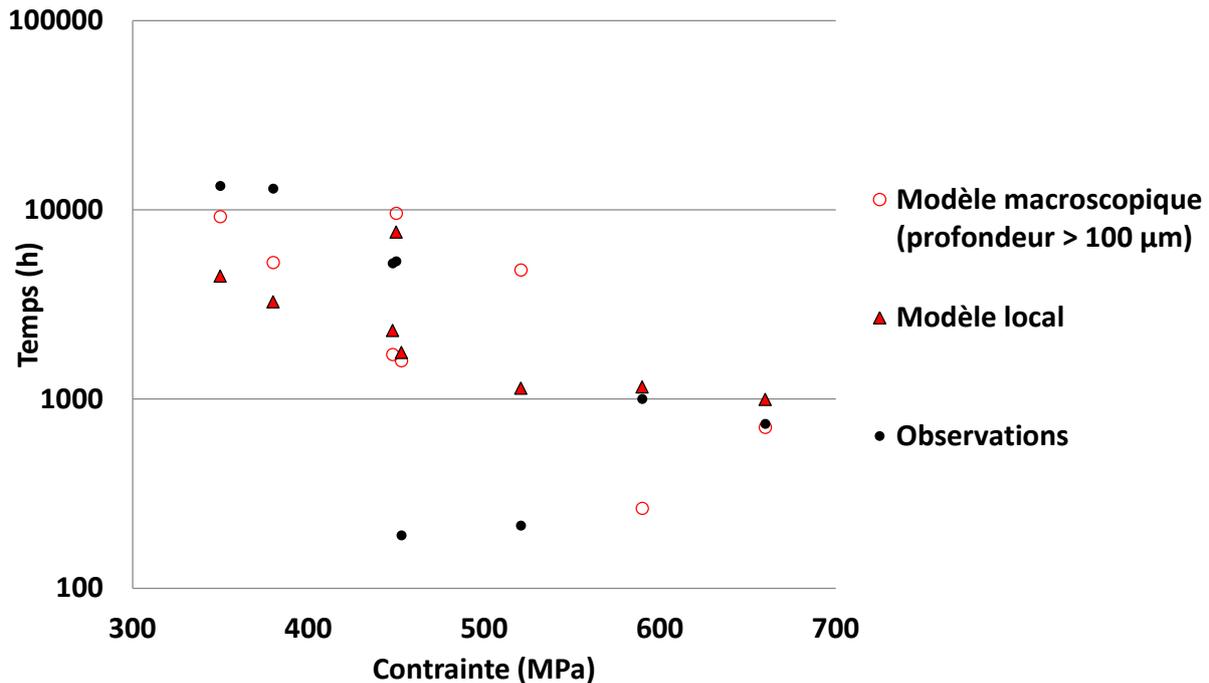


Figure 165 – Evolution du temps à l’amorçage en fonction de la contrainte appliquée

Il apparaît que le modèle macroscopique est plus fidèle aux observations expérimentales que le modèle local pour des niveaux de contrainte faibles (< 450 MPa). Pour des niveaux de contrainte plus élevés, il semble que le modèle local traduise mieux les observations expérimentales.

A noter que les observations de la Figure 165 regroupent des essais réalisés à 330°C, 350°C et 360°C. De plus, sur cette figure n’est pas indiquée la profondeur des fissures ce qui peut expliquer la dispersion observée (en termes de temps d’essai) entre deux essais réalisés à un niveau de contrainte identique.

Les écarts entre observation et simulation (modèle local) peuvent provenir d’une identification des paramètres (profondeur d’oxydation critique, σ critique, paramètres de la partie propagation) qui n’est pas optimale. Les dépendances à la température et à la teneur en hydrogène dissous n’ayant été identifiées que tardivement, la partie oxydation intergranulaire du modèle local de CSC n’intègre pas la dépendance à ces deux paramètres.

Les valeurs de ΔE_{cP} des différents essais de CSC réalisés (teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d’H₂O ; température : 330°C, 350°C et 360°C) ont été calculées [61, 128], celles-ci varient entre 10 mV et 30 mV. Ceci pourrait se traduire par une variation de l’ordre de 50 nm sur la profondeur d’oxydation intergranulaire ou de quelques centaines d’heures sur le temps à l’amorçage et les résultats de Rios [66].

L’intégration de l’effet de la température pourrait donc avoir un effet plus notable sur les résultats fournis par le modèle local de CSC étant donné les différences observées en termes de profondeur d’oxydation intergranulaire (environ 600 nm) entre un essai réalisé à 320°C et 360°C.

3) Voies d’amélioration du modèle local de CSC

Tout d’abord, afin d’alléger les temps de calcul, il sera nécessaire de réfléchir sur un critère d’amorçage des fissures de CSC unique. En effet, comme nous l’avons vu dans le chapitre [simulation de la CSC](#), la définition actuelle de ce dernier repose sur une profondeur d’oxydation (200 nm) et un niveau de contrainte local critique (730 MPa). Pour des essais réalisés à un faible niveau de contrainte moyen, il est nécessaire de tirer aléatoirement les contraintes sur une population d’au moins 100 000 joints de grains afin qu’il y ait amorçage ce qui conduit à des simulations s’étendant

sur plusieurs heures. Une piste envisagée consisterait à raisonner en termes de ténacité critique. Pour chaque joint de grains, un niveau de contrainte serait tiré aléatoirement et l'oxydation du joint se produirait alors jusqu'à une certaine profondeur d'amorçage définie par la ténacité critique et la contrainte locale.

Une autre voie d'amélioration du modèle local de CSC nécessite de réaliser des études paramétriques similaires à celles qui ont été présentées dans les chapitres [simulation de l'oxydation intergranulaire](#) et [simulation de la CSC](#) afin d'améliorer la fidélité aux résultats expérimentaux.

L'identification des différents paramètres pourrait notamment être facilitée par une base d'essais de CSC plus étendue. Il faudrait dans un premier temps privilégier :

- les gammes de contraintes où le modèle manque de fiabilité comme à 350-400 MPa.
- Les gammes de contraintes où les résultats d'amorçage montrent une dispersion importante comme à 450-500 MPa.

Le modèle de CSC assure la transition entre amorçage, propagation lente et propagation rapide par une sigmoïde qui ne dispose à l'heure actuelle que de peu de données expérimentales permettant de valider les paramètres identifiés. Des études de propagation pour des faibles valeurs de K sur l'alliage 182 permettraient de mieux identifier ces paramètres.

Enfin des travaux devront être poursuivis pour améliorer les lois de comportement qui sont actuellement utilisées par le modèle local de CSC (oxydation intergranulaire, loi de plasticité cristalline).

Conclusions et perspectives

Des modèles d'ingénierie de Corrosion Sous Contrainte (CSC) ont été proposés pour les alliages base nickel 600 [75] et les soudures en alliage 182 [101] exposés au milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP). Toutefois, ces modèles macroscopiques ne parviennent pas à prévoir fidèlement l'amorçage de la CSC qui est mal défini (pas de profondeur). De plus, ces modèles n'intègrent pas de manière explicite les effets tels que la teneur en hydrogène dissous ou encore la chimie du matériau. L'objectif de la thèse était de proposer un modèle de CSC construit à partir de mécanismes physiques et d'observations locales. La fissuration par CSC étant exclusivement intergranulaire, le choix a été fait de concentrer les observations sur les joints de grains.

Des analyses au MET sur des coupons oxydés dans un milieu simulant le milieu primaire ont mis en évidence des pénétrations intergranulaires pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Les travaux de la littérature sur l'alliage 600 [45, 140] font également état de l'oxydation des joints de grains qui, comme nous avons pu le constater sur l'alliage 182, les fragilise. Ceux-ci sont alors susceptibles de fissurer lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique suffisante.

Les travaux de thèse ont donc porté sur l'étude de la cinétique d'oxydation intergranulaire et sur celle de l'influence sur cette cinétique de paramètres tels que la précipitation intergranulaire de carbures de chrome, le type de joints (faiblement désorienté ou fortement désorientés), le pré-écrouissage, la température et la teneur en hydrogène dissous. En parallèle, des travaux ont été effectués pour identifier une profondeur d'oxydation critique et un critère de rupture de l'oxyde intergranulaire. Ce dernier point s'appuie sur l'identification d'une loi de plasticité cristalline et sur la réalisation de simulations sur des agrégats polycristallins représentatifs des métaux déposés. Des modèles d'oxydation intergranulaire et de CSC ont été ensuite construits à partir de l'ensemble de ces résultats.

Les résultats des caractérisations par microscopies électroniques (MEB ou MET) sur les échantillons oxydés ont montré une forte influence de la température de l'essai. En effet, un facteur multiplicatif de 2-3 est observé sur la profondeur d'oxydation moyenne lorsque la température passe de 320°C à 360°C.

Pour une température donnée, la teneur en hydrogène a , quant à elle, a un effet sur l'écart au potentiel d'équilibre (ΔEcP) Ni/NiO (maximum de sensibilité à la propagation de la CSC [63]). Les analyses réalisées ont mis en évidence un effet de l'écart au potentiel d'équilibre sur les profondeurs de pénétrations intergranulaires ainsi que sur leur composition. Ainsi pour un ΔEcP négatif, la couche d'oxyde semble plus riche en nickel et moins riche en chrome que pour un ΔEcP positif. De plus, les pénétrations intergranulaires sont plus profondes (multipliées par 3-4 pour un ΔEcP qui passe de 31,9 mV à -27,5 mV). L'oxyde formé dans ces conditions apparaît donc comme étant moins protecteur que celui formé pour un ΔEcP positif.

La coïncidence de l'arrêt des pénétrations d'oxyde avec des carbures de chrome intergranulaires a été observée sur plusieurs lames minces prélevées dans les soudures D1054 (2 sur un total de 8 joints inspectés), D1156 (5 sur un total de 7 joints inspectés) et D1072 (1 sur un total de 4 joints inspectés). Il semble que la présence de ce type de carbures disposés le long des joints de grains ait un impact sur l'oxydation. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de la résistance à la CSC des alliages base nickel pour des taux de couverture (GBC) importants [80]. D'après Rebak [112], les carbures de chrome s'oxyderaient pour former un oxyde de type Cr_2O_3 dont la cinétique d'oxydation est lente [48].

Les caractérisations au MET sur les éprouvettes pré-écrouies puis oxydées ont mis en évidence l'absence de relation directe entre niveau de déformation locale (mesuré avant oxydation par

corrélation d'images) et profondeur d'oxydation intergranulaire dans le cas d'une déformation homogène des grains de part et d'autre du joint. Dans le cas d'une incompatibilité de déformation entre les grains adjacents, des attaques intergranulaires plus profondes ont été caractérisées. La présence de dislocations stockées le long du joint pouvant agir comme des courts-circuits de diffusion pourrait expliquer cette observation.

Des analyses « slice-and-view » réalisées par Serma Technologie sur ces mêmes joints de grains ont permis de mettre en évidence une dispersion d'environ 200 nm (évaluée sur 3 µm de longueur) le long du joint de grains présentant une incompatibilité de déformation alors qu'elle est seulement de 50 nm pour un joint de grains avec une déformation homogène.

A partir de ces observations locales, un modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire a été développé. Celui-ci prend en compte les effets de température, de teneur en hydrogène dissous et de précipitation intergranulaire des carbures de chrome (via le taux de couverture des joints de grains). Ce modèle permet de simuler l'oxydation d'une population de joints de grains tirés aléatoirement et présentant des GBC différents. Il permet d'avoir une vision statistique de la cinétique d'oxydation intergranulaire en fonction des paramètres du modèle, comme illustré sur la Figure 166.

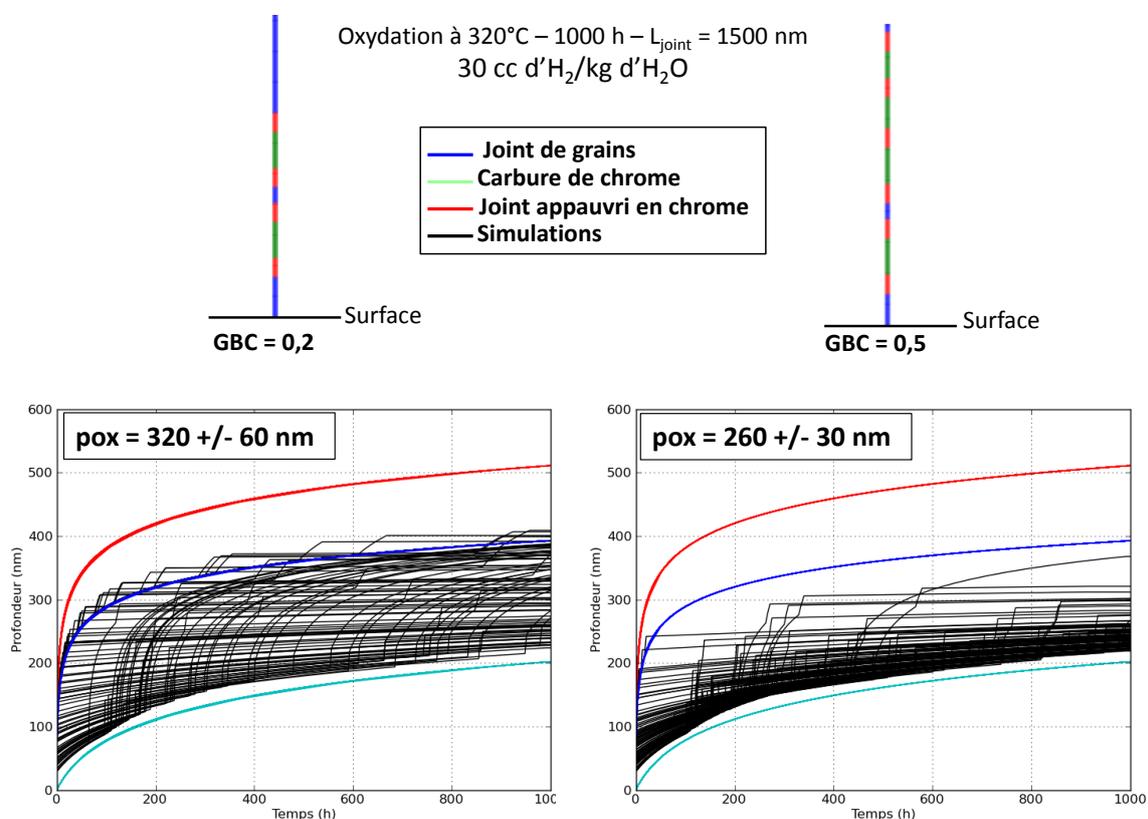


Figure 166 – Simulations de l'oxydation de 100 joints de grains tirés aléatoirement pour deux taux de couverture différents

De nombreuses améliorations de ce modèle d'oxydation intergranulaire peuvent toutefois être réalisées. Les paramètres des cinétiques des différentes phases (carbures, joint nominal, joint appauvri en chrome) sont actuellement identifiés sur peu d'observations (pas de durées intermédiaires 500/600 h ou longues 5000 h) sur des joints de grains étant composés d'un « mélange » de ces trois phases. Afin de garantir la fiabilité du modèle, une identification de la phase « joint de grains nominal » est requise. Cela nécessiterait de travailler sur un alliage base nickel dépourvu de carbures de chrome. Un traitement de remise en solution pourrait être envisagé en s'assurant que la taille, la morphologie des grains ou la nature des joints de grains ne sont pas

modifiées par un tel traitement thermique. Il est également possible de travailler avec des alliages à basse teneur en carbone qui d'après Sennour [54] réduit fortement la précipitation de ces carbures.

Le modèle a été identifié, pour l'instant, pour les alliages base nickel ayant des teneurs en chrome de 15 % en masse. Les travaux sur l'alliage 82 ont permis de mettre en évidence une pénétration d'oxyde nettement moins importante lorsque la teneur en chrome est de 21 % en masse. Etant donnée la forte influence de la teneur en chrome de l'alliage sur la cinétique d'oxydation, il pourrait être intéressant de disposer de données de profondeur d'oxydation pour des teneurs en Cr différentes (mêmes conditions d'oxydation) afin d'inclure ce paramètre au modèle et de réaliser des simulations aussi bien sur un alliage 182, 82,

L'effet d'un chargement mécanique en milieu primaire n'est pour l'instant pas du tout pris en compte par le modèle d'oxydation. D'après les résultats de Lozano-Perez [125], une mise en tension pourrait favoriser la pénétration de l'oxyde aux joints de grains. Afin d'identifier une dépendance entre chargement et profondeur d'oxydation, il serait nécessaire de développer un dispositif de chargement indépendant du moyen d'essai. Ceci permettrait notamment d'évaluer la déformation/chargement en dehors du milieu primaire. L'éprouvette testée pourrait être équipée d'un mouchetis aléatoire autorisant la corrélation d'images et donnant accès à la déformation locale. En revanche, pour être estimé, le niveau de contrainte local nécessiterait la mise en œuvre de simulations numériques du comportement mécanique sur des agrégats polycristallins.

Une dépendance de la profondeur d'oxydation intergranulaire au ΔEcP a été proposée pendant la thèse. Cette dépendance a été identifiée à partir d'analyses MET effectuées sur des échantillons oxydés pour trois conditions de ΔEcP à 325°C. Il serait intéressant de réaliser cette même expérience pour une température plus importante. Ceci permettrait de confirmer si cette dépendance de profondeur d'oxydation à ΔEcP est toujours avérée quelle que soit la température mais aussi de tester les limites du modèle. De plus, la sensibilité à la propagation étant maximale à ΔEcP nul, des essais d'oxydation et d'amorçage de la CSC pourraient permettre d'identifier si cette condition de potentiel est également critique du point de vue de l'amorçage.

La dépendance à la température utilise une énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire de 57 kJ/mol et nous disposons de trop peu de données expérimentales pour calculer cette énergie d'activation qui nécessiterait de réaliser des travaux appropriés.

A l'avenir, les différentes lois intégrées dans le modèle local de CSC pourront être améliorées notamment en s'appuyant sur des travaux plus fondamentaux similaires à ceux de Leistner [122] qui font intervenir des grandeurs électrochimiques telles que les énergies libres de Gibbs des réactions aux différentes interfaces, les coefficients de diffusion, ..., à partir de données expérimentales sur les alliages 600, 690 ou l'acier inoxydable 304 exposé au milieu primaire REP à 300°C. Ces travaux sur des modèles simulant la croissance d'un film de Cr_2O_3 en surface devraient être adaptés à l'oxydation intergranulaire.

Par ailleurs, la loi de plasticité cristalline qui a été identifiée retranscrit plutôt fidèlement un chargement de traction monotone cependant. Celle-ci ne semble pas adaptée à un chargement complexe.

Outre l'amélioration de ces comportements locaux, des essais devront être réalisés en amorçage de la CSC pour des gammes de contrainte où le modèle manque de fiabilité (350-400 MPa ou 450-500 MPa). Enfin, l'identification des paramètres de la fonction simulant la propagation lente et rapide des fissures de CSC ne pourra se faire qu'avec la mise en place d'essais de propagation pour des faibles valeurs de K.

Références

- [1] SFEN, Comment fonctionne une centrale nucléaire ?, 2013.
- [2] P. Huguenin, Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [3] P. M. Scott, F. Vaillant, Corrosion in LWRs, EDF R&D, Material Ageing Institute, Moret-sur-Loing, 2008.
- [4] R. W. Staehle, Introduction to initiation, Workshop on detection, mechanisms, modelling and prediction of SCC initiation in water-cooled nuclear reactor plants, Beaune, France, 2008.
- [5] T. Couvant, F. Vaillant, J. M. Boursier, D. Delafosse, Effect of strain path on SCC of AISI 304L stainless steel in PWR primary environment at 360°C, Eurocorr', Nice, 2004.
- [6] N. Lorho, SCC susceptibility in Alloy 600 with different strain histories, Thèse de l'Université de Manchester, 2013.
- [7] AFCEN, Règles de Conception et de Construction des matériels Mécaniques des îlots nucléaires REP, 2012.
- [8] K. Ahluwalia, C. King, Materials Reliability Program: Review of Stress Corrosion Cracking of Alloys 182 and 82 in PWR Primary Water Service (MRP-220), EPRI, Palo Alto, 2007.
- [9] DEN, L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ?, Séminaire CEA, 2005.
- [10] T. Couvant, F. Vaillant, Initiation of PWSCC of weld Alloy 182, The 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, 2011.
- [11] P. M. Scott, An overview of materials degradation by Stress Corrosion in PWRs, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, Newport Beach, 1999.
- [12] P. L. Andresen, Perspective and direction of stress corrosion cracking in hot water, The 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, Nevada, 2001.
- [13] B. Alexandreanu, B. Capell, G. S. Was, Materials Science and Engineering A 30 (2001) 94-104.
- [14] M. A. Arafin, J. A. Szpunar, Corrosion Science 51 (2009) 199-128.
- [15] D. C. Crawford, G. S. Was, Metallurgical and Materials Transactions A 23 (1992) 1195-1206.
- [16] V. Y. Gertsman, S. M. Bruemmer, Acta Materialia 49 (2001) 1589-1598.
- [17] D. G. Brandon, Acta Metallurgica 4 (1966) 1479-1484.
- [18] S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, C. H. Henager Jr., Corrosion 44 (1988) 782-788.
- [19] B. Alexandreanu, O. K. Chopra, W. J. Shack, The effect of grain orientation on the cracking behavior of Alloy 182 in PWR environment, The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Salt Lake City, 2005.
- [20] M. P. Phaniraj, D.-I. Kim, Y. W. Cho, Corrosion Science 53 (2011) 4124-4130.
- [21] S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe, Acta Materialia 47 (1998) 1163-1174.
- [22] B. Alexandreanu, G. S. Was, Corrosion 59 (2003) 705-720.
- [23] H. Kokawa, T. Watanabe, S. Karashima, Philosophical Magazine A 44 (1981) 1239-1254.
- [24] S. M. Bruemmer, G. S. Was, Journal of Nuclear Materials 216 (1994) 348-363.
- [25] L. C. Lim, R. J. Raj, Acta Metallurgica 32 (1984) 1183-1190.
- [26] L. C. Lim, R. J. Raj, Journal de Physique 46 (1985) 581-595.
- [27] M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, T. Miura, Scripta Metallurgica 22 (1988) 1087-1091.
- [28] B. Alexandreanu, G. S. Was, Scripta Materialia 54 (2006) 1047-1052.
- [29] J. Daret, Bilan final des essais menés en milieu primaire de REP dans les boucles CASTOR, POLLUX et VENUS sur des alliages base nickel déposés, rapport CEA SCCME 631, Saclay, France, 2003.
- [30] F. Vaillant, J. M. Boursier, C. Amzallag, C. Bibollet, S. Pons, Environmental behaviour and weldability of Ni-base weld metals in PWRs, in: The 6th International Symposium Fontevraud on

Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWR's Safety Performance and Reliability, Fontevraud, 2006.

- [31] W. H. Bamford, J. P. Foster, R. S. Pathania, An investigation of Alloy 182 stress corrosion cracking in simulated PWR environment, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, 1999.
- [32] R. Lindström, P. Lidar, J. Lagerstrom, Crack growth of Alloy 182 in simulated primary side PWR environment, The 8th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Amelia Island, 1997.
- [33] F. Vaillant, J.-D. Mithieux, O. de Bouvier, D. Vançon, G. Zacharie, Y. Brechet, F. Loucher, Influence of chromium content and microstructure on creep and PWSCC resistance on nickel base Alloys, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, 1999.
- [34] H. Nagano, H. Kajimura, Clarification of stress corrosion cracking mechanism on nickel base Alloys in Steam Generators for their Long Lifetime Assurance, The 7th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Breckenridge, 1995.
- [35] J. M. Boursier, F. Vaillant, B. Yrieix, T. Couvant, A review of PWSCC behaviour, weldability and thermal ageing of nickel weld metals containing 15 to 30 % of chromium, International PWSCC of Alloy 600 Conference, Santa Ana Pueblo, 2005.
- [36] F. Vaillant, J. M. Boursier, L. Legras, B. Yrieix, E. Lemaire, J. Champredonde, C. Amzallag, A review of weldability and SCC behaviors of Ni-base weld metals in laboratory PWR environment, The 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, Whistler, Canada, 2007.
- [37] P. M. Scott, PWSCC of nickel base Alloys & mitigation in PWRs, INL Seminar on SCC in LWRs, Idaho Falls, 2013.
- [38] S. Le Hong, Caractérisation métallurgique et résistance à la Corrosion Sous Contrainte des alliages 182 et 82 en milieu primaire des REP, rapport EDF R&D HT-44/97/014/B, 1998.
- [39] J. Daret, Etude paramétrique et statistique de la sensibilité à la fissuration par Corrosion Sous Contrainte d'alliages base nickel déposés - Bilan des essais menés en boucle CASTOR, POLLUX et VENUS, rapport CEA SCECF 526, Saclay, France, 2000.
- [40] S. M. Bruemmer, G. S. Was, Journal of Nuclear Materials 216 (1994) 348-363.
- [41] L. E. Thomas, M. J. Olszta, B. R. Johnson, S. M. Bruemmer, Microstructural characterization of primary water stress-corrosion cracks in Alloy 182 welds from PWR components and laboratory tests, The 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Virginia Beach, 2009.
- [42] W. T. Tsai, C.-L. Yu, J.-I. Lee, Scripta Materialia 53 (2005) 505-509.
- [43] G. S. Was, R. M. Kruger, Acta Metallurgica 33 (1985) 841-854.
- [44] S. M. Bruemmer, Interfacial precipitation, segregation and deformation in Alloy 600: implications on primary-side IGSCC, EPRI workshop on PWSCC of Ni-alloys, Warrenton, 1993.
- [45] P. Laghoutaris, C. Guerre, J. Chêne, C. Duhamel, R. Molins, Contribution to a model for Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR primary water, Eurocorr' Nice, France, 2009.
- [46] R. B. Rebak, Z. Szkalska-Smialowska, Corrosion Science 38 (1996) 971-988.
- [47] Z. Szkalska-Smialowska, Factors influencing IGSCC of Alloy 600 in primary and secondary waters of PWR steam generators, The 4th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Jekyll Island, 1990.
- [48] P. Laghoutaris, Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression : apport à la compréhension des mécanismes, Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, 2009.
- [49] L. E. Thomas, B. R. Johnson, J. S. Vetrano, S. M. Bruemmer, Microstructural and microchemical characterization of primary-side cracks in an Alloy 600 nozzle head penetration and it's Alloy 182 J-Weld from the Davis-Besse Reactor Vessel, The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Salt Lake City, 2005.

- [50] T. Maeguchi, Y. Nagoshi, S. Hirano, PWSCC susceptibility of Alloy 690, 52 and 152 and assessment of PWR primary system components, The 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Asheville, 2013.
- [51] T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sakamoto, N. Sasaguri, H. Nakata, H. Susukida, Effect of heat treatment conditions on Stress Corrosion Cracking resistance of high nickel alloys in high temperature water, The 1st International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Myrtle Beach, 1983.
- [52] S. S. Hwang, H. P. Kim, D. H. Lee, U. C. Kim, J. S. Kim, Journal of Nuclear Materials 275 (1999) 28-36.
- [53] C. Guerre, SCC Crack Growth Rate of Alloy 82 in PWR primary water conditions - effect of a thermal treatment, The 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, 2011.
- [54] M. Sennour, E. Chaumon, J. Crépin, C. Duhamel, F. Gaslain, C. Guerre, I. de Curières, Journal of Nuclear Materials (2013).
- [55] G. P. Airey, Metallography 13 (1980) 21-41.
- [56] H. U. Hong, B. S. Rho, S. W. Nam, Materials Science and Engineering A A318 (2001) 285-292.
- [57] Y. S. Lim, J. S. Kim, H. P. Kim, H. D. Cho, Journal of Nuclear Materials 335 (2004) 108-114.
- [58] K. Norring, M. Konig, J. Lagerstrom, Stress intensity factor dependence for crack growth rate in weld metal alloy 182 in primary environment, The 12 th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Salt Lake City, 2005.
- [59] E. Richey, D. S. Morton, M. K. Schurman, SCC initiation testing of nickel-based alloys using in-situ monitored uniaxial tensile specimens, The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, Salt Lake City, 2005.
- [60] P. L. Andresen, J. Hickling, K. Ahluwalia, J. Wilson, Corrosion 64 (2008) 707-720.
- [61] S. A. Attanasio, D. S. Morton, Measurement of the nickel oxide transition in Ni-Cr-Fe Alloys and updated data and correlations to quantify the effect of aqueous hydrogen on primary water SCC, The 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Stevenson, 2003.
- [62] L. I. L. Lourenço Lima, M. M. de Abreu Mendonça Schvartzman, M. A. Dutra Quinan, C. de Araujo Figueiredo, W. R. da Costa Campos, Influence of dissolved hydrogen on Stress Corrosion Cracking susceptibility of nickel based weld Alloy, in: Alloy Steel - Properties and use, 2011, pp. 131-154.
- [63] D. S. Morton, S. A. Attanasio, G. A. Young, Primary water SCC understanding and characterization through fundamental testing in the vicinity of the nickel/nickel oxide phase transition, The 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, 2001.
- [64] P. M. Scott, An overview of materials degradation by Stress Corrosion in PWRs, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, 2004.
- [65] N. Totsuka, Y. Nishikawa, N. Nakajima, Influence of dissolved hydrogen and temperature primary water Stress Corrosion Cracking of mill annealed Alloy 600 in: Proceedings of corrosion 2002 conference & expo, Denver, 2002.
- [66] R. Rios, Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 (NC15Fe) dans l'eau à haute température, Thèse de l'Université des sciences et techniques de Lille, 1993.
- [67] P. L. Andresen, Optimization of dissolved hydrogen in Primary Water to mitigate PWSCC in Ni-based RCS components, MRP/PWROG briefing to NRC RES, Palo Alto, 2007.
- [68] T. S. Bublischek, D. Van Rooyen, Corrosion 37 (1981) 597.
- [69] J. P. Saulay, Influence des états de surface sur la propagation lente des fissures de CSC : comportement des alliages 600 et 690 en milieu primaire, Thèse de l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [70] J. Hou, Q. J. Peng, Z. Lu, T. Shoji, J. Q. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Corrosion Science 53 (2011) 1137-1142.

- [71] T. Couvant, M. Wehbi, J. Crépin, C. Duhamel, Initiation of PWSCC of weld alloys 182/82, The 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Asheville, 2013.
- [72] P. M. Scott, M. Foucault, B. Brugier, J. Hickling, A. McIlree, Examination of stress corrosion cracks in Alloy 182 weld metal after exposure to PWR primary water, The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Salt Lake City, 2005.
- [73] T. Couvant, L. Legras, F. Vaillant, J. M. Boursier, Y. Rouillon, Effect of strain-hardening on stress corrosion cracking of AISI 304L stainless steel in PWR primary water environment at 360°C, The 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Salt Lake City, 2005.
- [74] T. Couvant, L. Legras, T. Ghys, P. Gambier, N. Huin, G. Ilevbare, Strain path effect on IGSCC initiation and oxidation of Alloy 182 exposed to PWR primary water, The 15th International Conference on Environmental Degradation in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, 2011.
- [75] A. Gelpi, C. Gimond, Zones en inconel du CPP, évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages base de nickel, rapport Framatome EE/S DC0268, 1991.
- [76] R. Boudot, Méthode d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu primaire REP des pièces en alliages à base de nickel, rapport EDF HT-40/NEQ 1454-D, 1987.
- [77] M. Le Millier, O. Calonne, J. Crépin, C. Duhamel, F. Gaslain, E. Héripré, O. Toader, Y. Vidalenc, Irradiated assisted Stress Corrosion Cracking of stainless steels in a PWR environment (a combined approach), The 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, 2011.
- [78] M. D. Mc Murtey, G. S. Was, L. Patrick, D. Farkas, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 3730 - 3740.
- [79] E. A. West, G. S. Was, *Journal of Nuclear Materials* 408 (2010) 142-152.
- [80] G. S. Was, K. Lian, *Corrosion* 54 (1998) 675-688.
- [81] A. Molander, Electrochemical measurements in nuclear power environment, The 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin, 2008.
- [82] K. Norring, J. Engström, Initiation of PWSCC in nickel base Alloys in primary PWR environment. Overview of efforts at Studsvik since mid 1980's, Eurocorr', Freiburg, 2007.
- [83] R. B. Rebak, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion* 47 (1991) 754-757.
- [84] C. L. Briant, C. S. O'Toole, E. L. Hall, *Corrosion* 42 (1986) 15-27.
- [85] S. S. Hwang, Y. S. Lim, S. W. Kim, D. J. Kim, H. P. Kim, *Nuclear Engineering and Technology* 45 (2012) 73-80.
- [86] S. M. Payne, P. Mc Intyre, *Corrosion* 44 (1988) 314-319.
- [87] T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud, J. Hickling, Development of understanding of the interaction between localized deformation and SCC of austenitic stainless steels exposed to primary PWR environment, The 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Virginia Beach, 2009.
- [88] J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter, G. Turluer, *Journal of Nuclear Materials* 55 (1975) 187-206.
- [89] H. Liu, M. Gao, D. G. Harlow, R. P. Wei, *Scripta Metallurgica and Materialia* 32 (1995) 1807-1812.
- [90] E. A. Trillo, L. E. Le Murr, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 1263-1271.
- [91] E. A. Trillo, L. E. Le Murr, *Acta Materialia* 47 (1999) 235-245.
- [92] Schémas de principe du soudage à l'électrode enrobée et TIG, notech.franceserv.com
- [93] R. Cazes, Soudage à l'arc, *Techniques de l'Ingénieur*, vol B7730, 1995.
- [94] R. Rhorer, Soudage, *Techniques de l'Ingénieur*, vol A780, Paris, 1981.
- [95] V. Robin, De la modélisation numérique des procédés et du soudage en particulier au comportement mécanique des assemblages, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.

- [96] R. Cazes, Soudage à l'arc : Soudage à l'électrode enrobée, Techniques de l'Ingénieur, vol B616P1, 1980.
- [97] R. Cazes, Soudage à l'arc : Soudage à l'électrode réfractaire (TIG), Techniques de l'Ingénieur, vol B616P4, 1980.
- [98] A. Fernandes, Introduction au soudage à l'arc électrique, 2009.
- [99] T. Couvant, M. Wehbi, R. Munier, K. Sato, B. Martin-Cabanas, C. Vautier, Mechanical and oxidation behaviors of nickel weld Alloys 182 and 82 - Effect of welding conditions on microstructural parameters, rapport EDF R&D H-T29-2013-03732-EN, 2013.
- [100] J. N. Dupont, J. C. Lippold, S. D. Kiser, Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys, 2009
- [101] T. Couvant, C. Leseigneur, T. Brossier, C. Cossange, Initiation of SCC in Alloy 182 weld metal, in: rapport EDF R&D H-B60-2011-00750-EN, 2011.
- [102] B. Martin-Cabanas, A. Bescond, Stress corrosion crack growth rate in alloy 182 weld metals under low K values, rapport EDF R&D H-B60-2011-02050-EN, 2013.
- [103] G. Lesoult, Techniques de l'Ingénieur 1 (1986).
- [104] C. Cayron, L. Guetaz, J. P. Millier, Etude par Microscopie Electronique en Transmission de la microstructure de différentes nuances d'alliage 182 déposé, rapport CEA DETN127/2001, 2001.
- [105] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, K. T. Aust, Scripta Materialia 33 (1995) 1387-1392.
- [106] P. Xu, L. Y. Zhao, K. Sridharan, T. R. Allen, Journal of Nuclear Materials 422 (2012) 143-151.
- [107] E. Héripéré, Méthode de couplage multi-échelles entre simulations numériques polycristallines et mesures de champs pour l'identification des paramètres de lois de comportement et de fissuration : application à l'étude des alliages TiAl, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 2006.
- [108] M. Le Millier, Fragilisation des aciers inoxydables sous irradiation : évolution de la microstructure et amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation en milieu REP, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [109] E. Schmid, W. Boas, Plasticity of crystals with special reference to metals, London, 1950.
- [110] L. Allais, M. Bornert, T. Bretheau, D. Caldemaison, Acta Metallurgica and Materialia 42 (1994) 3865-3880.
- [111] T. Couvant, J. M. Proix, S. Meunier, D. Haboussa, M. Wehbi, K. Sato, Simulation of IGSCC of austenitic alloys exposed to primary water, INSTN spring school, Saclay, France, 2014.
- [112] R. B. Rebak, Z. Xia, Z. Szkalska-Smialowska, Corrosion 49 (1993) 867-876.
- [113] E. A. West, G. S. Was, Journal of Nuclear Materials 441 (2013) 623-632.
- [114] A. Soula, Etude de la déformation intergranulaire au cours du fluage à haute température d'un superalliage à base nickel polycristallin, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [115] R. Soulas, Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316L, Thèse de l'Université de Grenoble, 2012.
- [116] K. Norring, J. Engström, J. Svenson, Influence of LiOH and H₂ on primary side IGSCC of alloy 600 steam generator tubes, in: Proceedings International Symposium Fontevraud II, Chinon, France, 1990, pp. 243-249.
- [117] D. D. Macdonald, Electrochimica Acta 56 (2011) 1761-1772.
- [118] J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, E. Andrieu, Journal of Nuclear Materials 348 (2006) 213-221.
- [119] G. Calvarin, R. Molins, A. M. Huntz, Oxidation of Metals 53 (1999) 25-47.
- [120] M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, Journal of Nuclear Materials 402 (2010) 147-156.
- [121] M. Cantoni, FIB, séminaire Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique (CIME), 2009.
- [122] K. Leistner, C. Toulemonde, B. Diawara, A. Seyeux, P. Marcus, Journal of Electrochemical Society 160 (2013) 197-205.
- [123] A. Mazenc, Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2013.

- [124] T. Couvant, M. Wehbi, J. Caballero, Hydrogen effect on SCC kinetics, Workshop on the effect of hydrogen on SCC, Material Ageing Institute, Moret-sur-Loing, France, 2014.
- [125] S. Lozano-Perez, Characterization of very near surface damage in the region of proto-cracks, QMN, 2013.
- [126] A. Seyeux, Etude bibliographique des données expérimentales de cinétique de croissance des couches d'oxyde sur les alliages inoxydables Inconels 600 et 690 dans l'eau à haute température et test des principaux modèles de croissance, rapport technique ENSCP (LPCS) - EDF R&D (MMC), 2009.
- [127] M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, P. Marcus, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7475.
- [128] S. A. Attanasio, D. S. Morton, M. A. Ando, F. Panayotou, C. D. Thompson, Measurement of the nickel/nickel oxide phase transition in high temperature hydrogenated water using the Contact Electric Resistance (CER) technique, The 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Houston, 2001.
- [129] T. Couvant, L. Legras, T. Ghys, Interaction between strain localization and SCC in austenitic alloys exposed to PWR primary environment, rapport EDF R&D H-T29-2010-00634-EN, 2012.
- [130] T. Couvant, rapport EDF R&D, 2013.
- [131] F. Vaillant, B. Chaumeton, Point des études sur les cinétiques de propagation par corrosion sous contrainte en milieu primaire du métal déposé 182, 2005.
- [132] D. Miannay, *Mécanique de la rupture*, 1995.
- [133] F. Vaillant, Corrosion sous contrainte des métaux déposés types 182 et 82 en milieu primaire : bilan des études d'amorçage et de propagation, 2008.
- [134] O. Calonne, M. Foucault, F. Steltzlen, C. Amzallag, Stress Corrosion Crack initiation of Alloy 182 weld metal in primary coolant - Influence of chemical composition, International Symposium Fontevraud 7 Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs, Fontevraud, 2010.
- [135] A. Machet, Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004.
- [136] Y. Pan, B. L. Adams, T. Olson, N. Panayotou, *Acta Materialia* 44 (1996) 4685-4695.
- [137] P. M. Scott, An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWRs, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, 1999.
- [138] S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, *Corrosion Science* 56 (2012) 78-85.
- [139] F. Vaillant, Métaux déposés à base de nickel contenant 15 à 30 % de chrome, rapport EDF R&D, 1999.
- [140] L. E. Thomas, J. Daret, P. M. Scott, S. M. Bruemmer, High resolution characterization of intergranular attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in high temperature primary water, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, 1999.
- [141] L. Méric, P. Poubanne, G. Cailletaud, *Transactions of the ASME* 113 (1991) 162-170.
- [142] J. M. Proix, Comportements élastoviscoplastiques mono et polycristallins, in: 2011.
- [143] P. Evrard, Modélisation polycristalline du comportement élastoplastique d'un acier inoxydable austéno-ferritique, Thèse de l'Ecole Centrale de Lille/Université Nationale de Rosario, 2008.

Annexes I : Cartographies élémentaires semi-quantitatives des soudures en alliage 182 repérées D1054 et D1156

Soudure en alliage 182 repérée D1054 :

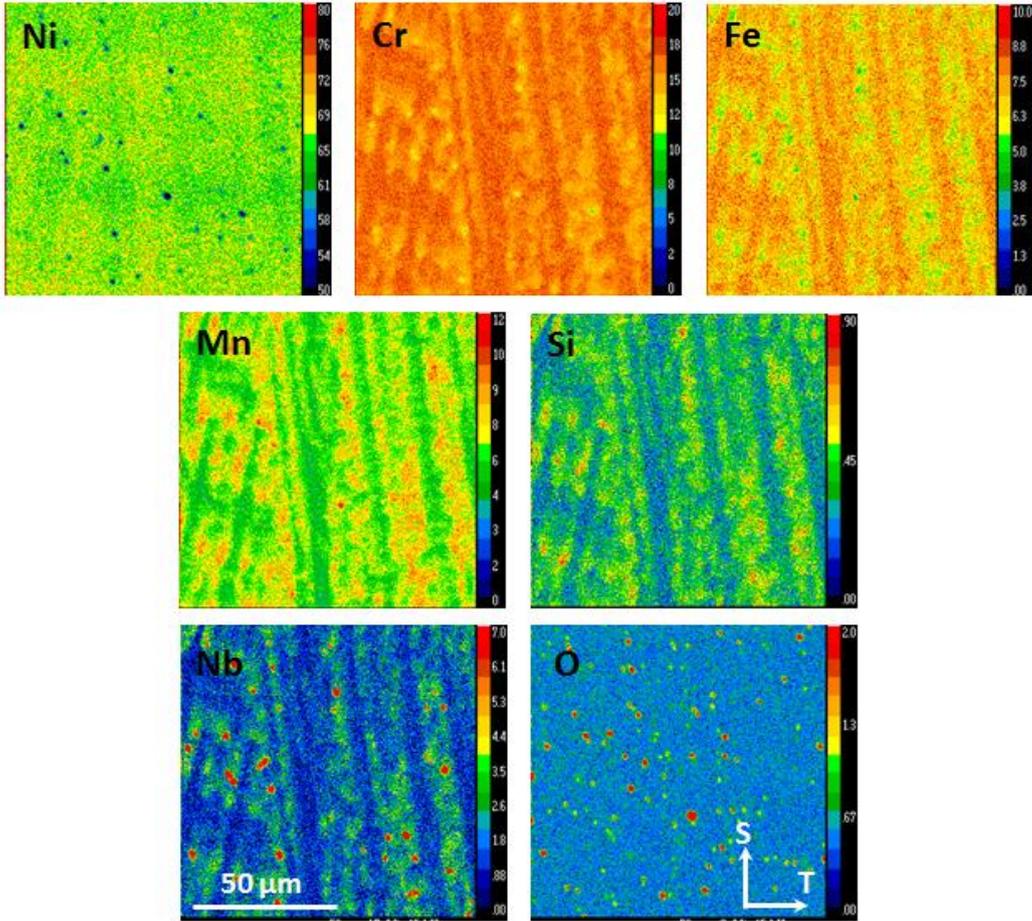


Figure 167 – Cartographies semi-quantitatives à la microsonde de Castaing réalisées sur la soudure repérée D1054 (alliage 182)

Soudure en alliage 182 repérée D1156 :

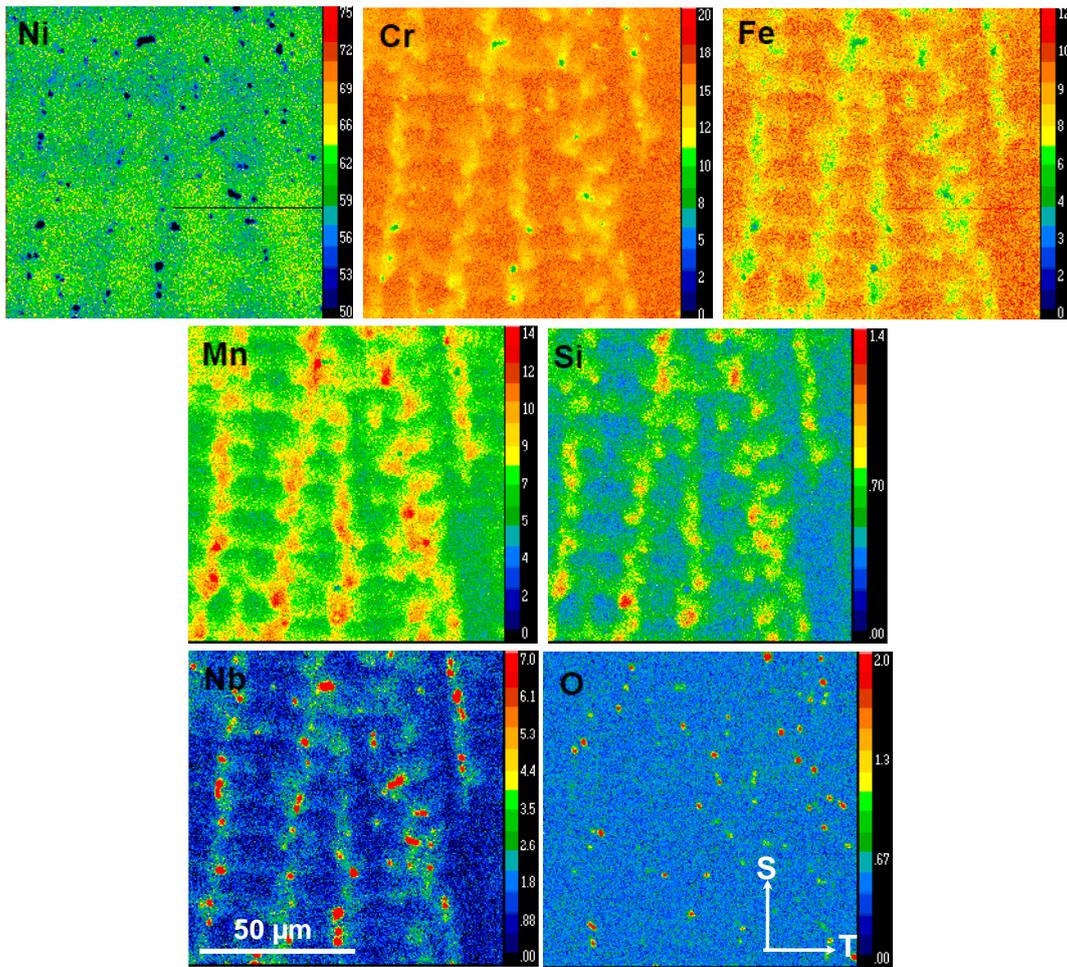


Figure 168 – Cartographies semi-quantitatives à la microsonde de Castaing réalisées sur la soudure repérée D1156 (alliage 182)

Annexes II : Comparaison des mesures de composition moyenne par fluorescence X et microsonde de Castaing

A partir des profils quantitatifs réalisés sur les 3 soudures étudiées au cours de la thèse, les compositions moyennes ont été évaluées (moyenne du signal entre les dendrites et les espaces interdendritiques). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 39 où ils sont comparés aux analyses par fluorescence X. Les résultats des deux techniques sont en bon accord ce qui valide les analyses de composition à la microsonde de Castaing.

Tableau 39 – Composition moyenne des alliages 182 et 82 analysés : comparaison entre les mesures par microsonde et fluorescence X. Les valeurs sont indiquées en % mass., * : élément non quantifié

Technique de soudage	Soudure	Technique de mesure	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Nb	Ti
Manuel avec électrodes enrobées	D1054	Microsonde	68,3	15,4	7,0	6,6	0,4	2,0	*
		Fluorescence X	69,2	15,0	6,9	6,2	0,4	2,0	0,05
	D1156	Microsonde	67,9	14,7	8,0	6,8	0,6	2,0	*
		Fluorescence X	69,0	14,4	7,7	6,4	0,4	1,7	0,1
Tungsten Inert Gas	D1072	Microsonde	71,4	20,5	1,5	3,2	0,2	2,9	0,3
		Fluorescence X	71,4	20,8	1,1	3,2	0,1	2,8	0,4

Annexes III : Protocole de dépôt des microgrilles d'or par lithographie électronique

Depuis les années 1990, des outils ont été développés pour suivre la déformation locale en surface des échantillons [110]. Une stratégie consiste à déposer des motifs micrométriques ou nanométriques (microgrilles ou mouchetis aléatoire) par lithographie électronique. La nature de ces dépôts (or, tungstène, oxyde d'hafnium) peut varier en fonction des domaines d'utilisation (température, atmosphère) [114].

Dans cette annexe va être détaillé le protocole suivi pour déposer des mouchetis aléatoires en tungstène sur des aires faisant 400 μm x 400 μm (EDF R&D) et des microgrilles d'or de 1500 μm x 1500 μm (LMS, Ecole Polytechnique).

Dans tous les cas, le principe est de déposer des marqueurs métalliques disposant d'un bon contraste avec le substrat et qui sont suffisamment petits pour permettre de suivre la déformation locale en surface de l'échantillon.

a) Dépôt d'un mouchetis aléatoire

Dépôt de la résine sensible aux électrons :

La première étape consiste à déposer avec une pipette une goutte de résine sensible aux électrons sur la surface de l'éprouvette. Afin de contrôler l'épaisseur et l'uniformité de la couche de résine déposée dans la zone utile de l'éprouvette, celle-ci est fixée sur un spin-coater et est mise en rotation. Les paramètres tels que la vitesse de rotation, la durée de la montée jusqu'à cette vitesse et la durée de maintien sont contrôlés.

Les paramètres retenus pour nos dépôts sont rapportés dans le Tableau 40.

Tableau 40 – Paramètres sélectionnés pour le dépôt de la résine

Durée de la montée jusqu'à la vitesse de rotation (s)	4000
Vitesse de rotation (tours/minutes)	10
Durée de maintien (s)	35

La résine déposée est une bi-couche (déposée en deux fois) constituée :

- d'un copolymère associé au PMMA, du poly(méthylméthacrylate/acide méthacrylique) dilué dans du lactate d'éthyle (MMA (8.5) MAAEL 6). Dans les conditions de dépôt choisies, l'épaisseur de la résine est d'environ 100 nm.
- d'une résine de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dilué dans de l'anisole (950 PMMA A4). Plus la dilution est importante, plus l'épaisseur déposée est faible pour une même vitesse. Dans les conditions de dépôt du Tableau 40, l'épaisseur prévue est d'environ 400 nm.

Après chacune de ces deux étapes consécutives, la résine est pré-cuite sur une plaque chauffante afin d'éliminer les solvants et de garantir l'adhérence de celle-ci avec le substrat. La couche de MAA est pré-cuite 90 s à 150°C puis la couche de PMMA est pré-cuite 90 s à 180°C.

Le dépôt final est schématisé sur la Figure 169.



Figure 169 – Dépôt d'une bi-couche de résine sensible aux électrons

Impression de la résine sensible par le faisceau électronique :

Après dépôt et recuit de la résine, celle-ci est exposée au faisceau électronique d'un MEB (QUANTA 600). Le pilotage du faisceau (position et intensité) et la géométrie des motifs sont réalisées par l'intermédiaire du système RAITH ELPHY QUANTUM. Ce logiciel permet un pas de faisceau de l'ordre de 0,012 μm .

L'éprouvette est disposée sur un support fixé à la platine du MEB qui est équipé d'une cage de Faraday afin de mesurer le courant de la sonde électronique. Celui-ci détermine le temps d'exposition. Les paramètres du MEB sont rapportés dans le Tableau 41.

Tableau 41 – Paramètres du MEB retenus pour l'étape d'exposition au faisceau électronique

Diaphragme	6
Spot size	2,0
Distance de travail (WD)	10 mm
Tension d'accélération	25 kV
Courant de sonde	47 pA

Le courant de sonde est mesuré dans la cage de Faraday puis est reporté dans l'interface de pilotage du faisceau électronique. A partir des dimensions des motifs et du courant de sonde, les doses nécessaires à l'insolation des différents types de motifs (aires, lignes et points) sont directement calculées par le logiciel. Dans les conditions indiquées dans le Tableau 41, celles-ci sont de 220 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les aires, de 660 pC/cm pour les lignes et de 0,22 pC pour les spots.

Le choix d'un motif de type mouchetis aléatoire a été fait car il permet d'éviter la répétitivité rencontrée sur une microgrille (corrélation au niveau de l'intersection des barreaux) et facilite le calcul des champs de déformation en surface par corrélation d'images. L'insolation est réalisée sur une fenêtre de 400 μm x 400 μm ce qui permet d'éviter les effets de défocalisation sur les bords de la zone de travail qui ont pu être rencontrés lors de la mise au point de la technique (pour des motifs de 1 mm x 1 mm). L'insolation de surfaces plus importantes aurait nécessité une optimisation de la méthode.

Dissolution de la résine exposée au faisceau électronique :

Après exposition de la bi-couche de résine au faisceau électronique, celle-ci devient soluble dans un solvant approprié. Dans notre cas, le développeur utilisé est du 4-méthylpentanone-2 dilué dans du propanol-2.

Le développement du motif (dissolution des régions de la résine qui ont vu le faisceau électronique uniquement) se fait par immersion avec agitation pendant 1 min 30 s. Le bon développement du motif (barreaux de la grille ou spots du mouchetis) a été assuré par un contrôle à la loupe binoculaire. A la suite de cette étape, l'arrêt du développement est assuré en plongeant l'éprouvette dans du propanol-2 pendant 30 secondes. Les traces de solvant résiduelles sont ensuite éliminées par soufflage à l'azote.

Métallisation par pulvérisation cathodique :

Une fois le masque de polymère réalisé, un métal est déposé par pulvérisation cathodique sur la surface de l'éprouvette. D'une manière générale, un évaporateur sous vide est plutôt utilisé dans l'industrie car la pulvérisation n'est pas assez directionnelle ce qui engendre un risque de déposer du métal sur les flancs rentrants du motif et rend difficile l'étape de dissolution de la résine restante comme schématisé sur la Figure 170 (a).

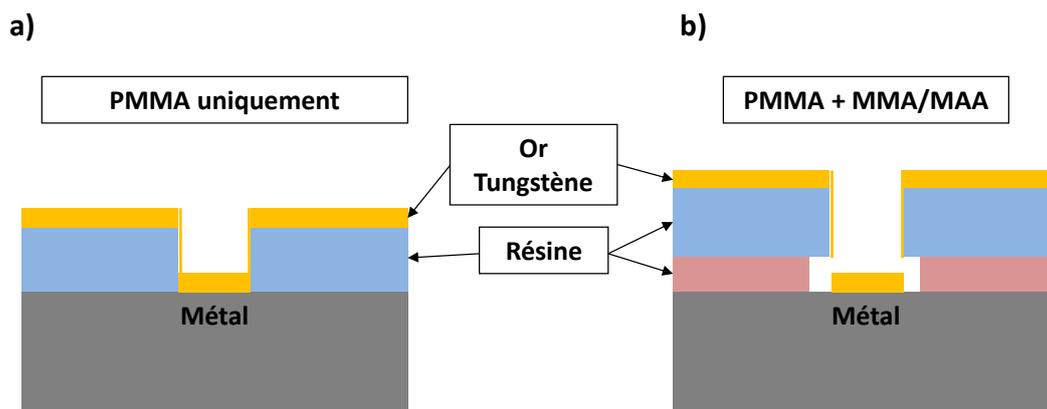


Figure 170 – Comparaison de l'étape de métallisation par pulvérisation cathodique dans le cas (a) d'une simple couche et (b) d'une bi-couche

Le dépôt d'une bi-couche de résine (voir paragraphe Dépôt de la résine sensible aux électrons) permet de limiter les risques de dépôt d'or sur les flancs du motif. Le pulvérisateur cathodique utilisé travaille sous vide secondaire et est équipé d'une balance à quartz permettant de mesurer l'épaisseur de la couche déposée. Une couche de 20 à 25 nm de tungstène a été déposée sur nos éprouvettes.

Dissolution de la résine restante :

La dernière étape consiste à décoller de la surface de l'éprouvette la résine restante afin de ne laisser que la partie du dépôt métallique en contact direct avec l'échantillon (Figure 171). La dissolution de la résine restante est effectuée par immersion pendant plusieurs heures (4/5) dans du n-méthyl-2-pyrrolidone.

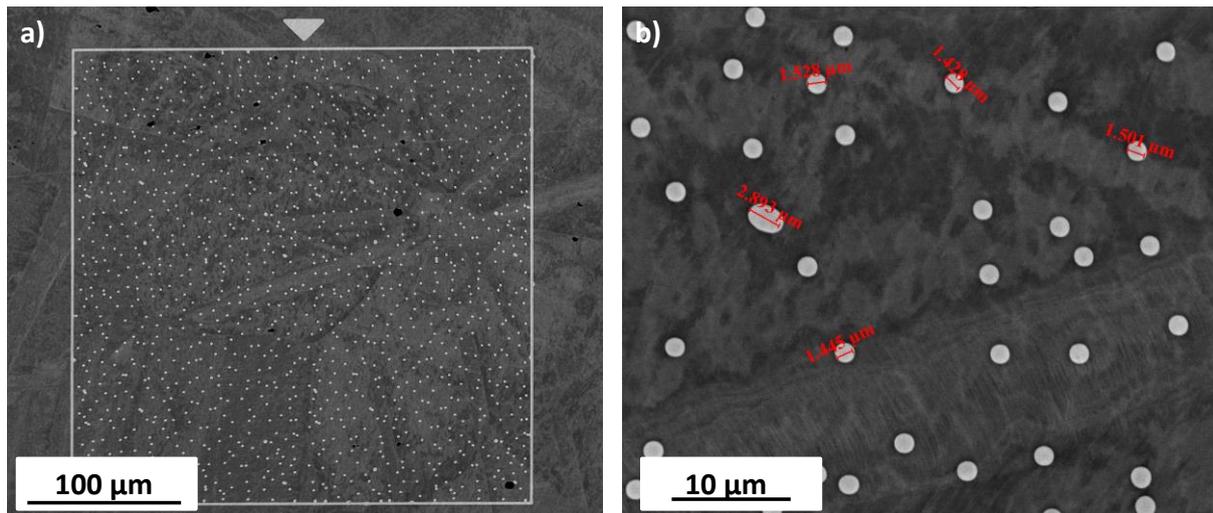


Figure 171 – Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) du mouchetis aléatoire en tungstène

Comme l'illustrent les micrographies MEB de la Figure 171, le dépôt de tungstène offre une bonne différence de contraste par rapport au métal sous-jacent et les spots ont un diamètre d'environ 1,5 µm rendant possible la corrélation d'images.

Les essais de traction jusqu'à des allongements macroscopiques de 7 % et 20 % ont mis en évidence une bonne tenue du tungstène vis-à-vis de la sollicitation mécanique. En revanche, le motif déposé n'a pas tenu à l'exposition au milieu primaire REP à 360°C pendant 1000 h. Les examens au MEB ont montré la disparition des dépôts métalliques après oxydation. Il apparaît donc que ce matériau soit encore plus sensible que l'or au milieu d'essai.

b) Dépôt de microgrilles d'or

Pour le dépôt des microgrilles d'or, nous avons seulement utilisé du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Une goutte de résine a été déposée au centre de l'éprouvette de traction mise en rotation sur une centrifugeuse. Afin de garantir la polymérisation de la couche mince de PMMA, l'éprouvette a été placée pendant 30 minutes dans une étuve à 130°C.

L'irradiation de la résine a ensuite été réalisée dans un MEB Philips XL40 au LMS, Ecole Polytechnique avec un courant de sonde de 1 nA. Les zones exposées au faisceau d'électrons ont été dissoutes dans un solvant.

L'éprouvette a par la suite été métallisée. Le dépôt est composé d'une première couche d'accroche au substrat de 0,7 nm (pulvérisation cathodique) puis d'une seconde couche de 12 nm (évaporation sous vide) qui assure une bonne tenue de la grille.

Enfin, le restant de résine a été dissous par immersion dans de l'éthyle acétate sous ultrasons.

Annexes IV : Superposition des champs de déformation (déformation équivalente de von Mises) et des traces des joints de grains

Sur la Figure 172 sont superposés les champs de déformation équivalente de von Mises (calculés après l'étape finale de l'essai de traction) et les traces des joints de grains extraits des cartographies EBSD.

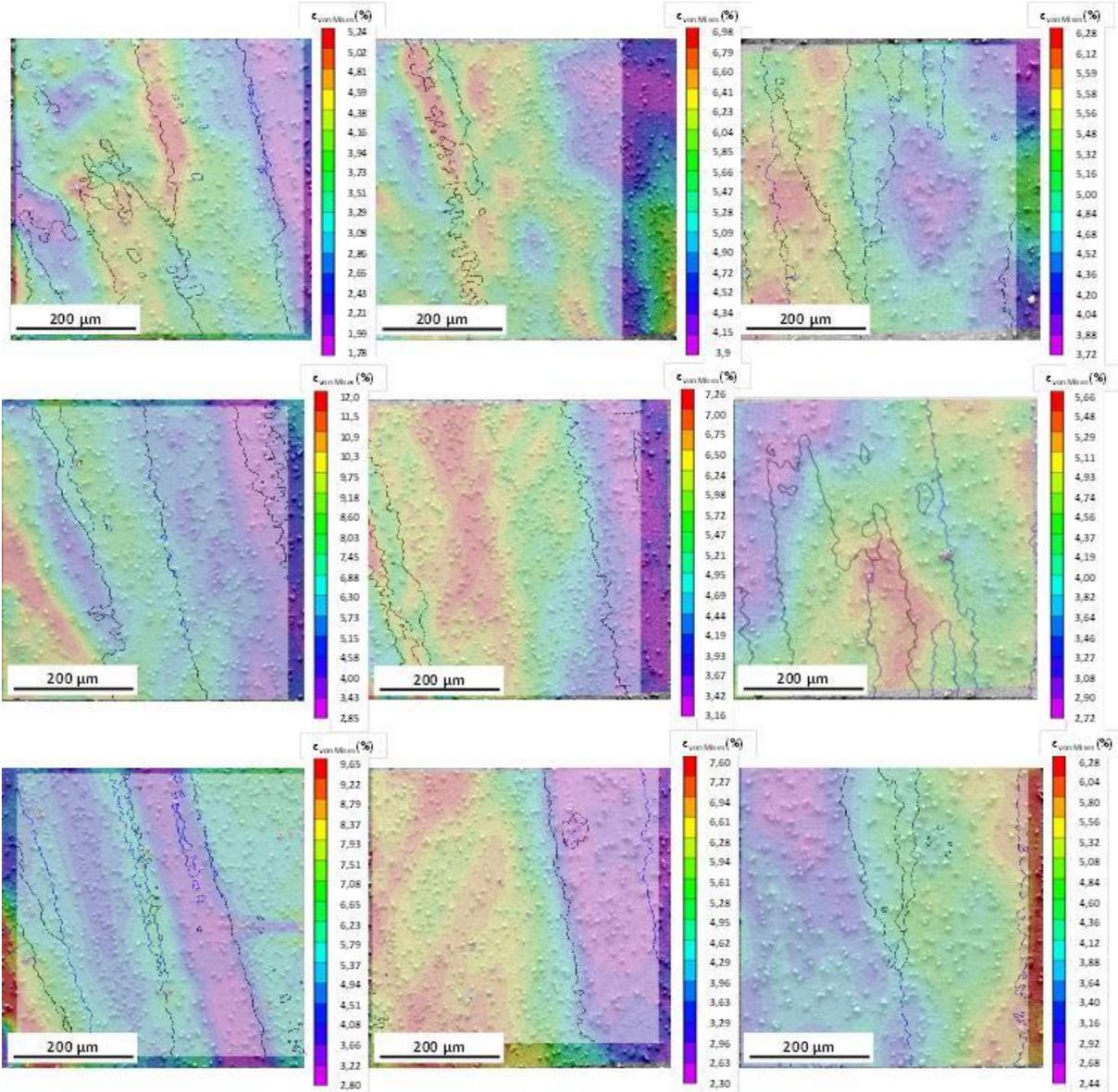


Figure 172 – Superposition de la trace des joints de grains et des champs de déformation équivalente de von Mises (étape finale de la traction)

Annexes V : Oxydation intergranulaire en fonction de la désorientation des joints de grains

La totalité des mesures de profondeurs d'oxydation intergranulaires estimées à partir des micrographies MEB est regroupée sur la Figure 173.

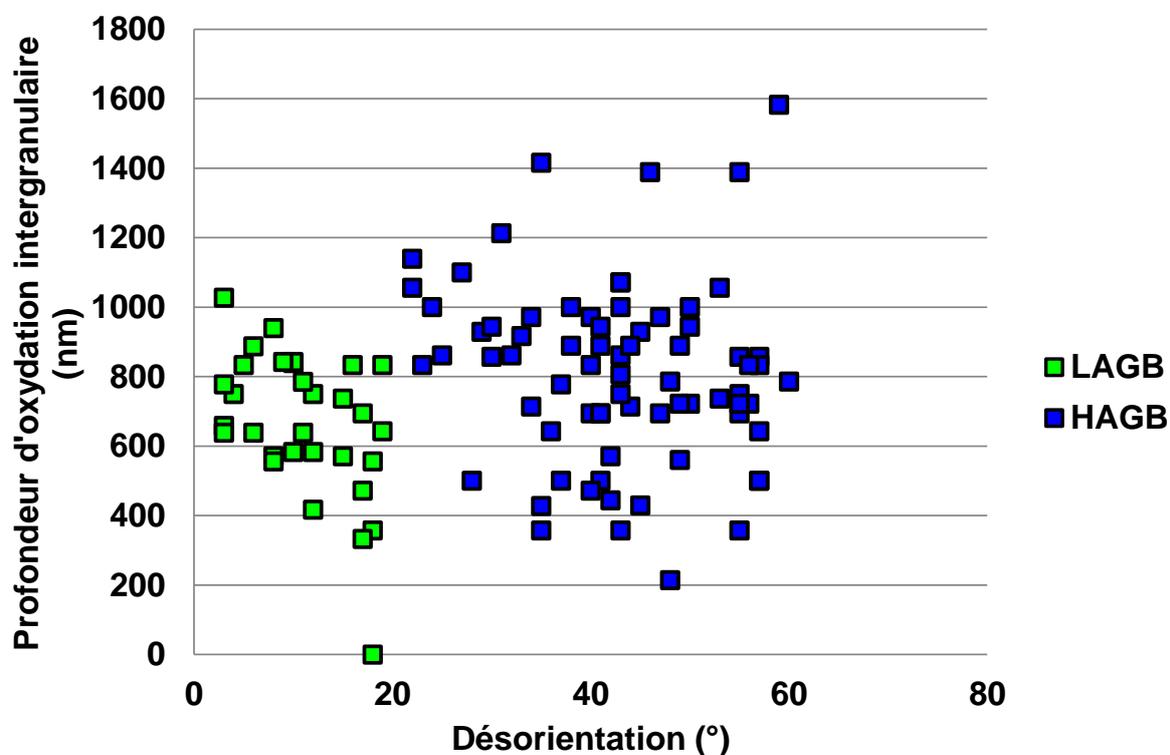


Figure 173 – Profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées sur les micrographies MEB tracées en fonction de la désorientation (en °)

La Figure 173 met en évidence une dispersion des pénétrations d'oxyde observées plus importante pour les HAGB que pour les LAGB avec des profondeurs d'oxydation qui varient respectivement entre 200 et 1600 nm puis entre 0 et 1000 nm avec une majorité de profondeurs d'oxydation observées comprises entre 600 et 1000 nm pour les deux types de joints de grains.

Annexes VI : Images des joints de grains oxydés et inspectés en microscopie électronique en transmission

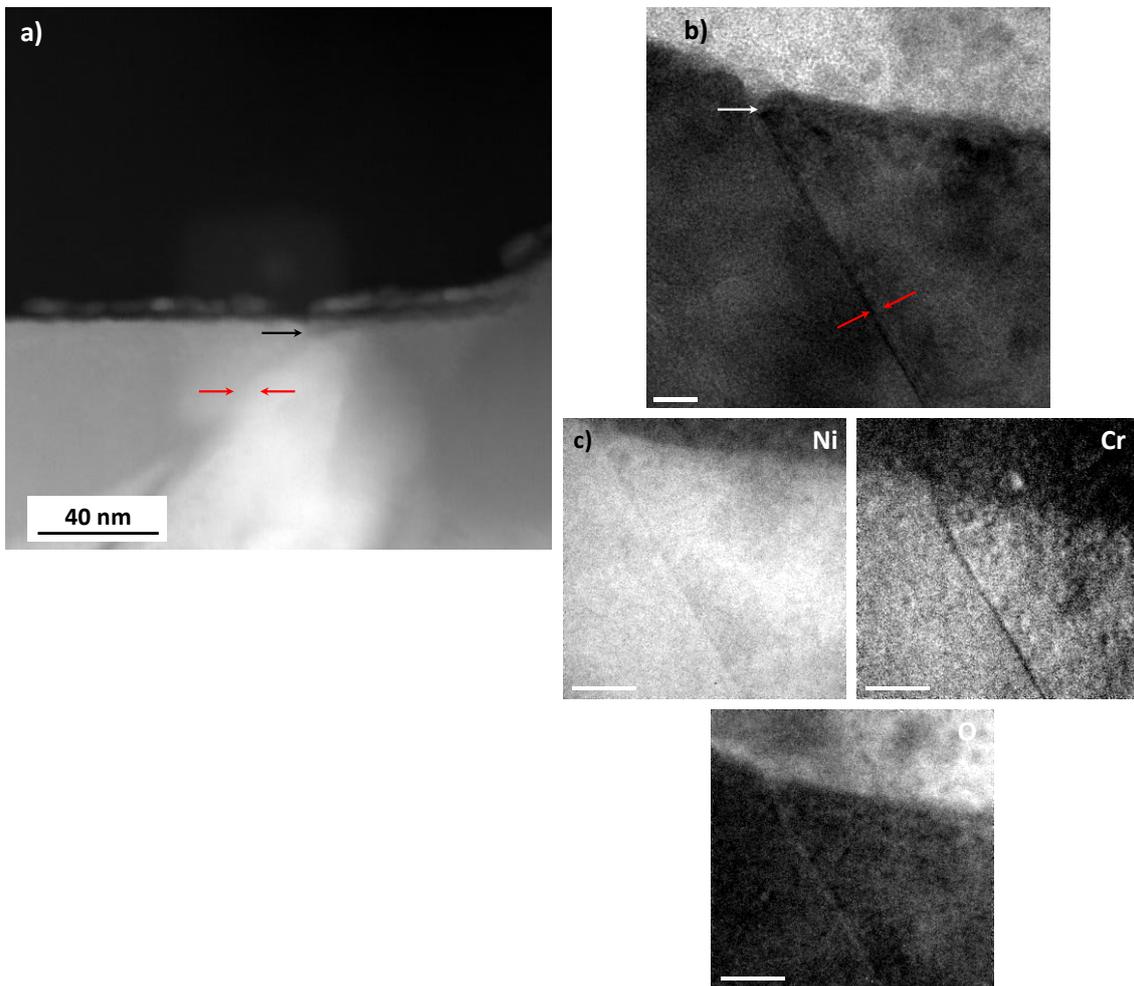


Figure 174 – (a) image STEM-HAADF du joint de grains #1, (b) image en Zero-Loss du joint de grains #2 et (c) cartographies EFTEM du Ni, Cr et de l'O du joint de grains #2 oxydés 10 min en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (soudure D1156)

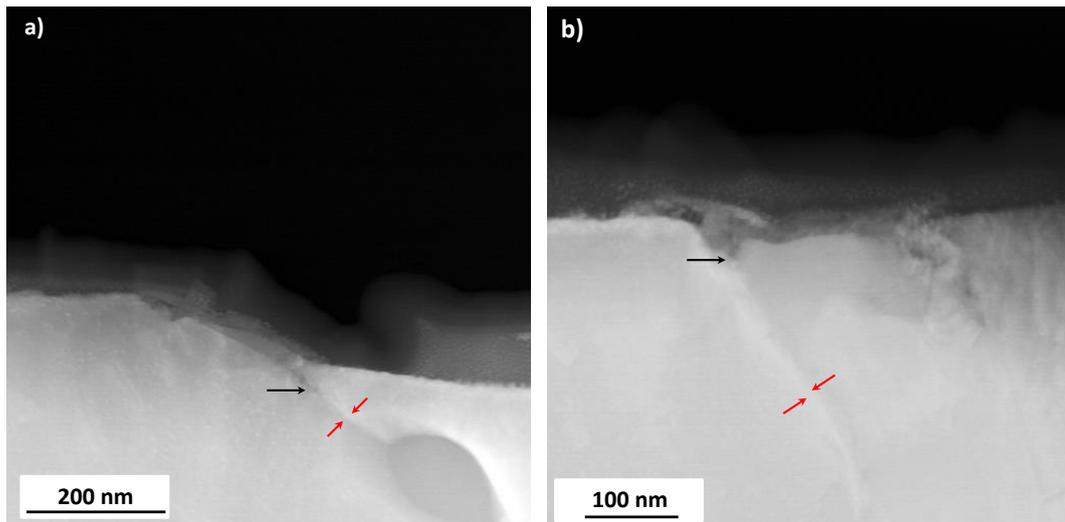


Figure 175 – images STEM-HAADF (a) du joint de grains #3 et (b) du joint de grains #4 oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (soudure D1156)

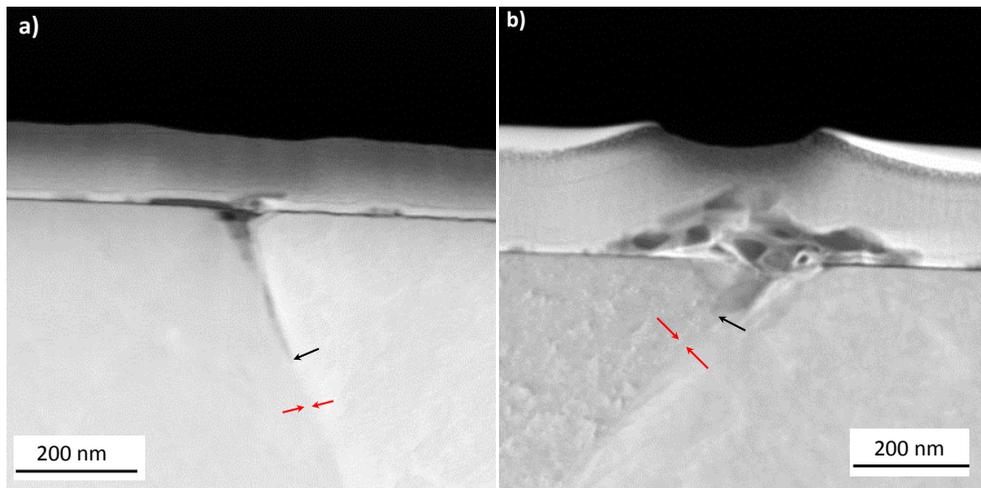


Figure 176 – images STEM-HAADF (a) du joint de grains #5 et (b) du joint de grains #6 oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (soudure D1054 sans carbures)

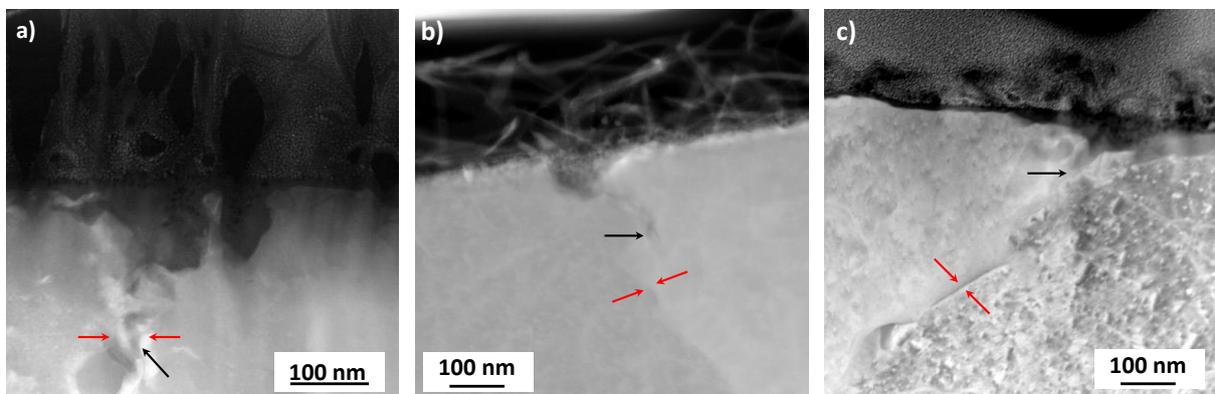


Figure 177 – images STEM-HAADF (a) du joint de grains #7, (b) du joint de grains #8 et du joint de grains #9 oxydés 1000 h en milieu primaire REP à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (soudure D1156)

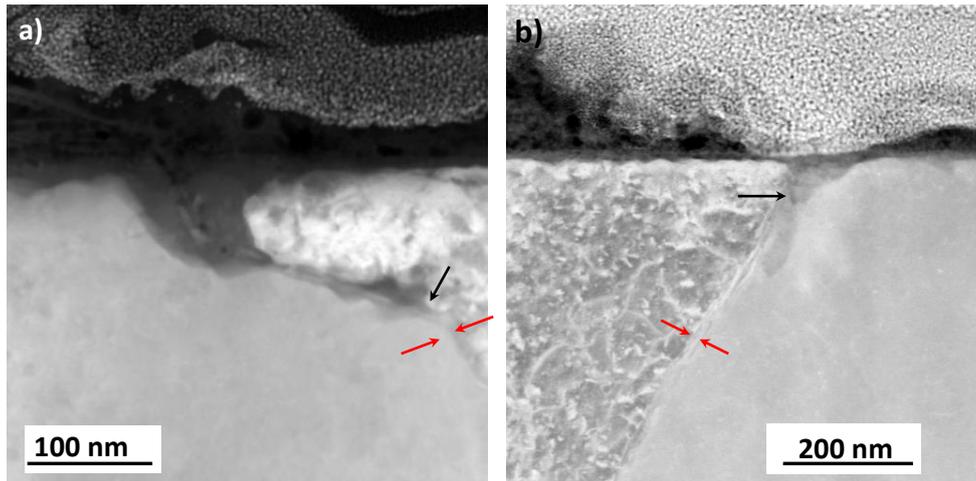


Figure 178 – images STEM-HAADF (a) du joint de grains #10 et (b) du joint de grains #11 oxydés 1000 h en milieu primaire REP à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (soudure D1054)

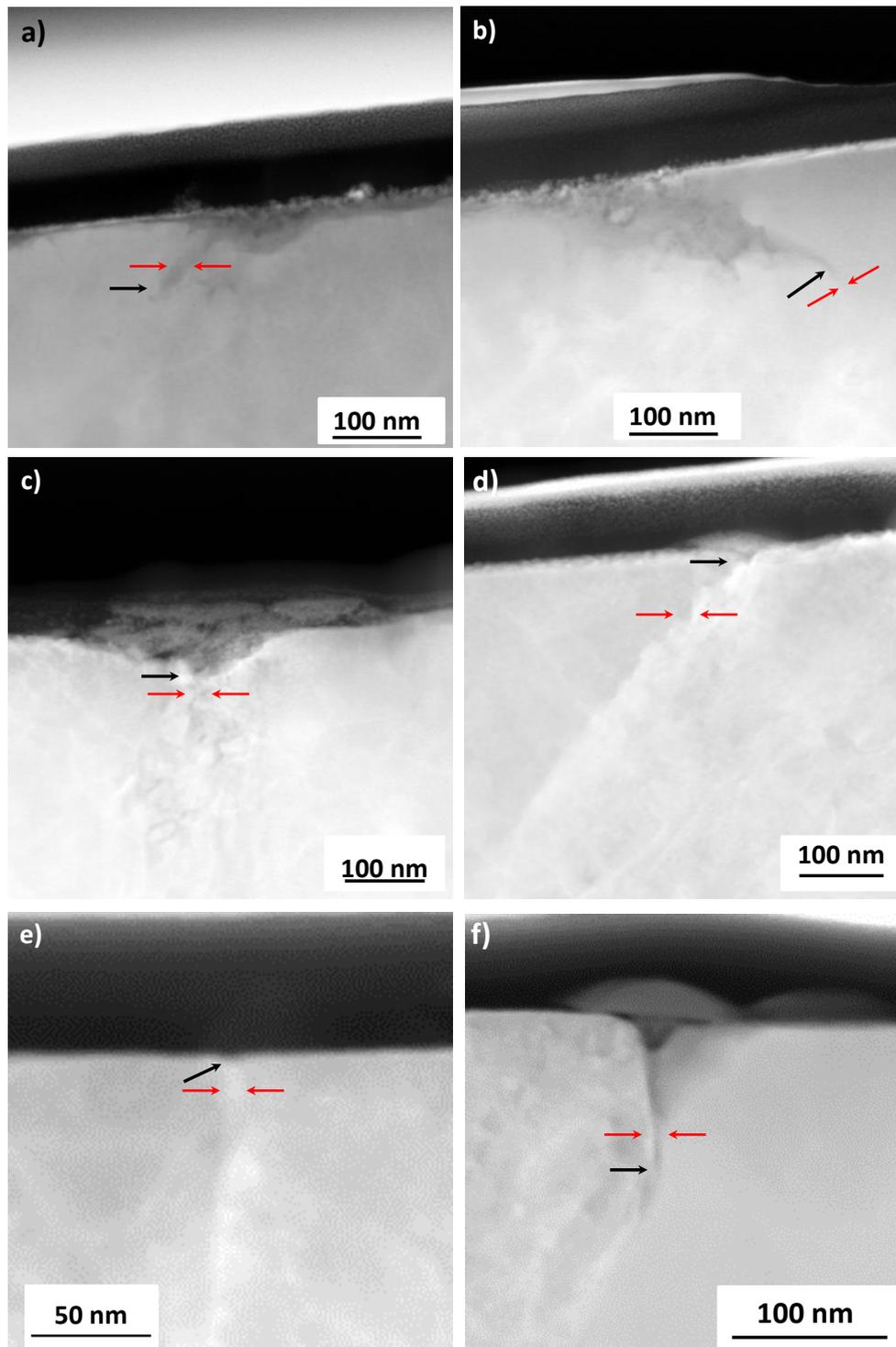


Figure 179 – Images STEM-HAADF (a) du joint de grains #14 (b) du joint de grains #15 oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 3 cc/kg d'H₂O ; (c) du joint de grains #16 (d) du joint de grains #17 oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O ; (e) du joint de grains #18 (f) du joint de grains #19 oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 60 cc/kg d'H₂O (soudure D1054)

Annexes VII : Présentation de la loi de plasticité cristalline et de la simulation sur agrégats polycristallins

Dans cette partie vont être présentés les calculs sur agrégats polycristallins qui ont été réalisés par EDF R&D. Les objectifs de ces calculs sont :

- d'identifier une distribution des contraintes aux joints de grains sur tout le volume de l'agrégat pour un essai représentatif de l'essai de traction présenté au chapitre rupture des joints de grains oxydés (traction suivant T jusqu'à un allongement macroscopique de 7 %-8 %). Cette distribution a été utilisée pour déterminer la valeur de l'écart-type (sd) de l'Équation 29 qui sert notamment au tirage aléatoire de la contrainte locale.
- d'identifier une distribution des contraintes aux points de Gauss de l'agrégat de manière à identifier un critère de rupture des joints de grains en contrainte.

Très peu de données de calculs sur des agrégats synthétiques représentatifs des métaux déposés sont disponibles dans la littérature. L'approche qui a été suivie se décompose en deux temps. Tout d'abord, les paramètres d'une loi monocristalline ont été identifiés sur un volume élémentaire contenant des grains équiaxes texturés. L'objectif était d'identifier un jeu de paramètres permettant de reproduire la réponse d'un essai de traction réalisé à 360°C sur un alliage 182. La loi identifiée a par la suite été utilisée pour simuler l'essai d'ouverture des joints de grains présenté dans le chapitre rupture des joints de grains oxydés sur un agrégat polycristallin prenant en compte une géométrie de grains allongés suivant S et présentant une orientation cristallographique préférentielle <100> suivant ce même axe.

1) Identification des paramètres d'une loi de plasticité cristalline

La loi monocristalline identifiée est une loi de type Méric-Cailleteau [141] qui comporte un terme d'érouissage et isotrope et un terme d'érouissage cinématique. La vitesse de glissement plastique fait intervenir une loi d'écoulement viscoplastique de type Norton avec une contrainte interne. Pour chacun des 12 systèmes de glissement (nommé s), le comportement peut être défini par les relations suivantes.

La relation d'écoulement, après discrétisation en temps :

$$\Delta\gamma_s = g(\tau_s, \alpha_s, \gamma_s, p_s) \text{ avec } \Delta p_s = |\Delta\dot{\gamma}_s| \quad \text{Équation 32}$$

où τ_s est la cission pour un système de glissement donné et $\dot{\gamma}_s$ est le taux de glissement. Le comportement élasto-viscoplastique suit la relation :

$$\Delta p_s = \Delta t \left\langle \frac{|\tau_s - C\alpha_s| - R_s(p_s)}{K} \right\rangle^N \quad \text{Équation 33}$$

Dans l'Équation 33, α_s correspond à l'érouissage cinématique dont l'évolution est donnée par l'Équation 34 et $R_s(p_s)$ correspond à l'érouissage isotrope (Équation 35).

$$\Delta\alpha_s = \Delta\gamma_s - d\alpha_s\Delta p_s \quad \text{Équation 34}$$

$$R_s(p) = R_0 + Q \sum_{r=1}^{n_s} h_{sr}(1 - e^{-bp}) \quad \text{Équation 35}$$

La loi sélectionnée fait intervenir 9 paramètres : E est le module de Young, ν représente le coefficient de Poisson. Les paramètres N, K et C sont les coefficients matériau de la loi de Norton, d représente

la vitesse d'écoulement cinématique et R_0 , b et Q sont respectivement la limite d'écoulement plastique, la vitesse et la capacité d'écoulement isotrope. En première approche, la matrice d'interaction h_{sr} a été prise égale à 1. Ce choix peut fortement influencer les résultats donnés par la simulation.

Un jeu de paramètres a été identifié sur la courbe de traction monotone (suivant l'axe L de la soudure) à 360°C sur un agrégat constitué de grains équiaxes caractérisés par leur orientation cristalline. L'identification utilise une relation de transition d'échelle reposant sur le concept d'inclusion inhomogène d'Eshelby [142]. Le principe de ce schéma est le suivant : chaque grain est considéré comme une inclusion qui subit l'influence des autres grains dont le comportement est homogénéisé (Milieu Homogène Equivalent).

La relation de Berveiller-Zaoui qui a été utilisée propose une estimation raide du comportement d'écoulement du polycristal [143]. De plus, cette relation suppose que le MHE a un comportement élastoplastique isotrope et ne permet de simuler qu'un chargement monotone.

Les paramètres identifiés sur un agrégat à 200 grains texturé sont rapportés dans le Tableau 42.

Tableau 42 – Paramètres de la loi mono-cristalline identifiée pour la soudure D1054 en traction monotone

Paramètre (unité)	Valeur
E (MPa)	164 955
ν (-)	0,33
C (-)	450
N (-)	6,505
K (-)	31,6
R_0 (MPa)	132
Q (MPa)	37
h (-)	1
b (-)	3,9
D (-)	20

Sur la Figure 180, est présentée la réponse du modèle pour des agrégats à 33, 100 et 200 grains dans le cas d'une affectation aléatoire des orientations cristallines ou d'un matériau texturé. De plus, le comportement de la loi identifiée avec les paramètres du Tableau 42 est comparé à la courbe de traction expérimentale suivant l'axe L à 360°C.

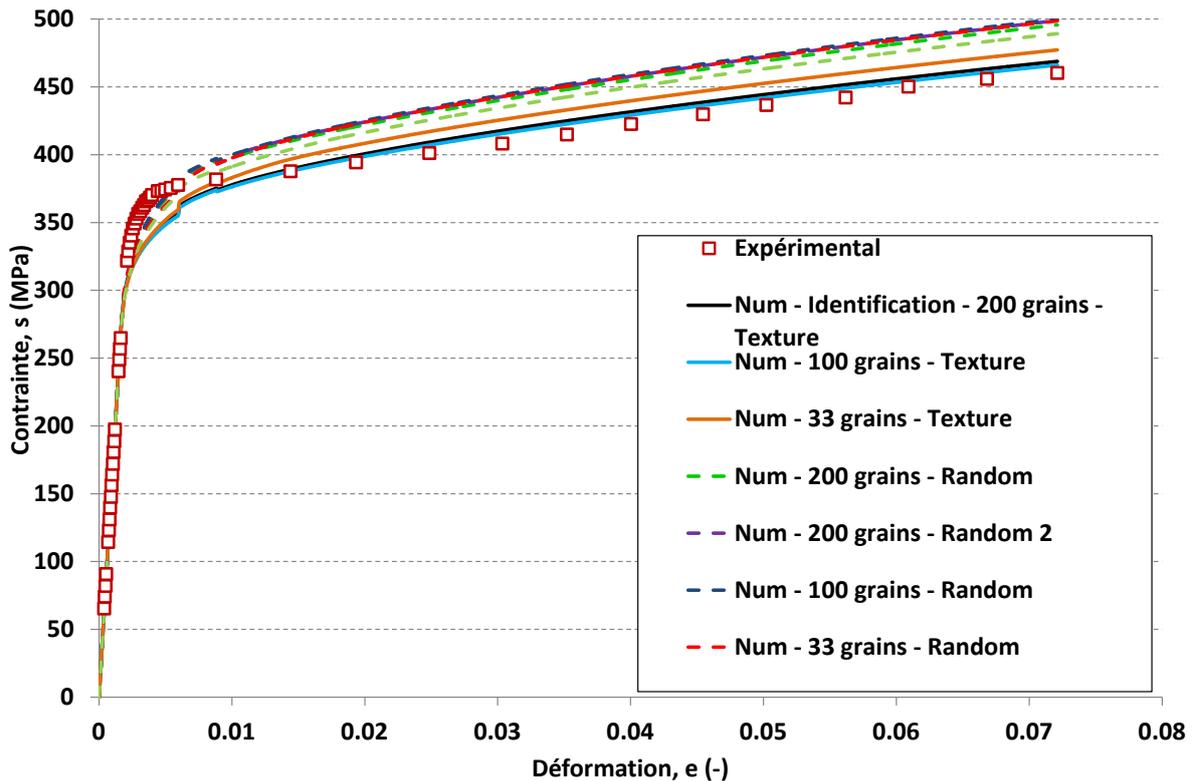


Figure 180 – Comparaison simulation-expérience (courbe de traction monotone à 360°C) – l’axe de traction (suivant T) est perpendiculaire à la texture (suivant S)

D’après la Figure 180, le jeu de paramètres identifié permet de plutôt bien reproduire le comportement en traction monotone à 360°C. On note toutefois que l’entrée en plasticité se produit légèrement trop tôt.

Les différentes courbes de la Figure 180 permettent de mettre en évidence les effets de texture (écart de 20-30 MPa) et du nombre de grains pris en compte dans l’agrégat (entre 33 et 100 grains, un écart de 10 MPa est observé) sur la réponse de la loi.

L’orientation cristalline attribuée à chaque grain est tirée aléatoirement dans le triangle standard en favorisant les orientations proches de $\langle 001 \rangle$, dans le cas d’un matériau texturé.

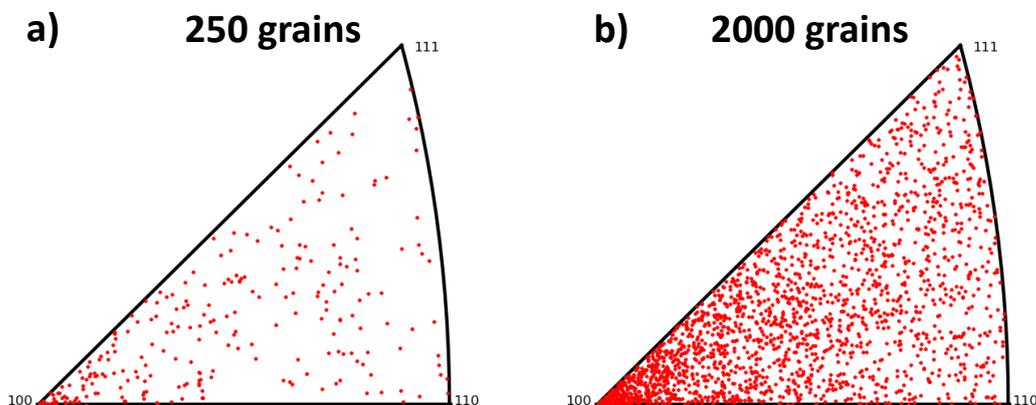


Figure 181 – Exemples de tirages pour (a) 250 et (b) 2000 grains

Du fait de la dispersion autour de cette orientation idéale, l'effet de texturation peut être moins marqué pour un faible nombre de grains comme on peut l'observer entre les Figure 181 (a) et (b) ce qui peut engendrer une modification de la réponse mécanique simulée.

2) Simulation d'un essai de traction sur un agrégat polycristallin

Présentation de la microstructure :

La loi monocristalline identifiée a ensuite été utilisée pour réaliser des calculs éléments finis sur un agrégat polycristallin synthétique généré avec le logiciel DREAM 3D. Le nombre et la direction d'allongement des grains colonnaires sont indiqués, l'agrégat créé est maillé en surface. Le maillage surfacique est ensuite optimisé via l'outil YAMS développé par EDF. Celui-ci est affiné au niveau des joints de grains et plus grossier à l'intérieur des grains. Cette optimisation va conditionner la qualité du maillage en volume. L'agrégat est ensuite maillé en volume via Mesh Gems avec des tétraèdres (éléments linéaires).

L'agrégat final qui a été utilisé est composé de 230 grains et est illustré sur la Figure 182.

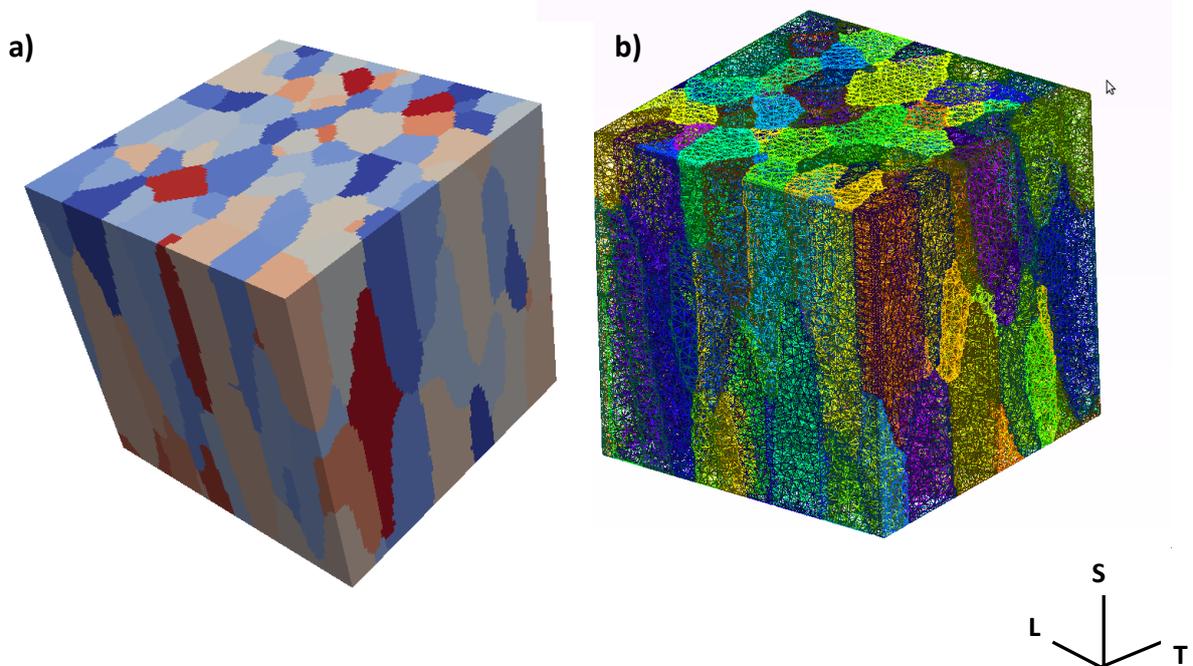


Figure 182 – (a) agrégat polycristallin sans mailles (grains) et (b) agrégat polycristallin final maillé (230 grains et 512 887 tétraèdres)

Conditions aux limites :

Pour le calcul élément fini réalisé sur l'agrégat maillé de la Figure 182 qui simule une traction suivant l'axe T jusqu'à un allongement macroscopique final de 7 %, les conditions aux limites imposées sont représentées sur la Figure 183.

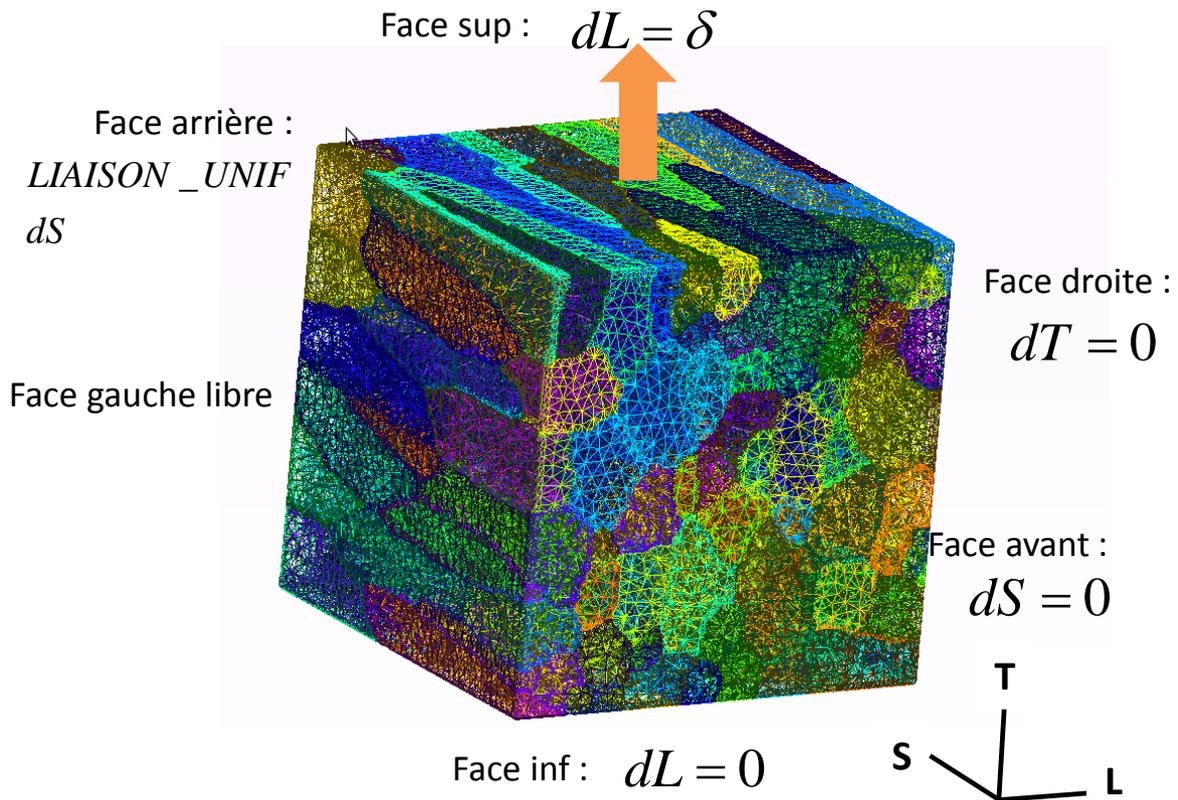


Figure 183 – Conditions aux limites imposées à l'agrégat lors de la simulation de l'essai de traction suivant l'axe T de la soudure jusqu'à un allongement final de 7 %

Au cours du calcul, un déplacement suivant T de la face supérieure est imposé jusqu'à un allongement final de 7 %. Les mouvements des faces inférieures, droite et avant sont respectivement bloqués suivant L, T et S. Sur la face arrière est imposée une LIAISON_UNIF suivant S et T. Celle-ci permet de garder des faces opposées parallèles tout en autorisant un effet Poisson.

Le calcul est réalisé en hypothèse des petites déformations et les rotations de réseau sont autorisées. Les normales aux plans de glissement ainsi que les directions de glissement sont mises à jour à chaque pas de temps. Ces conditions sont cohérentes pour des déformations non infiniment petites (~ 10 %).

Résultats de la simulation :

Après l'essai de traction suivant T jusqu'à un allongement final de 7 %, les déplacements aux nœuds suivant les trois directions de la soudure sont représentés sur la Figure 184.

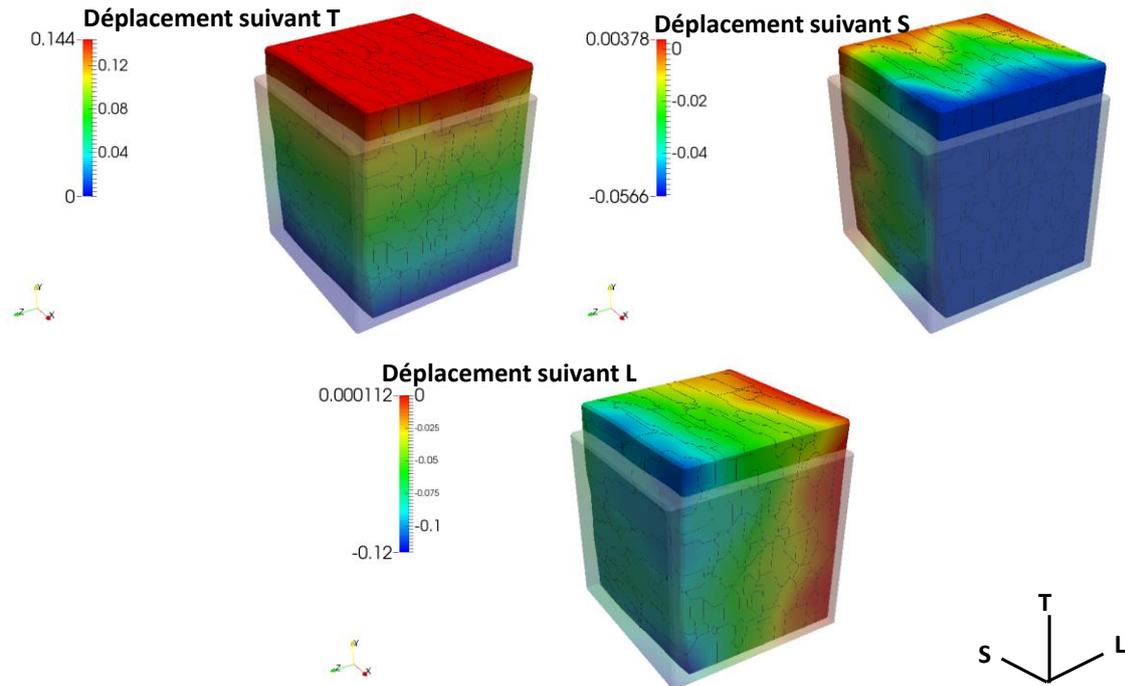


Figure 184 – Déplacement (en mm) aux nœuds dans les différentes directions à l'issue d'une traction monotone selon T (jusqu'à un allongement de 7 %)

Sur la Figure 185 est représentée la déformation équivalente de von Mises sur l'ensemble de l'agrégat polycristallin ainsi que sa distribution.

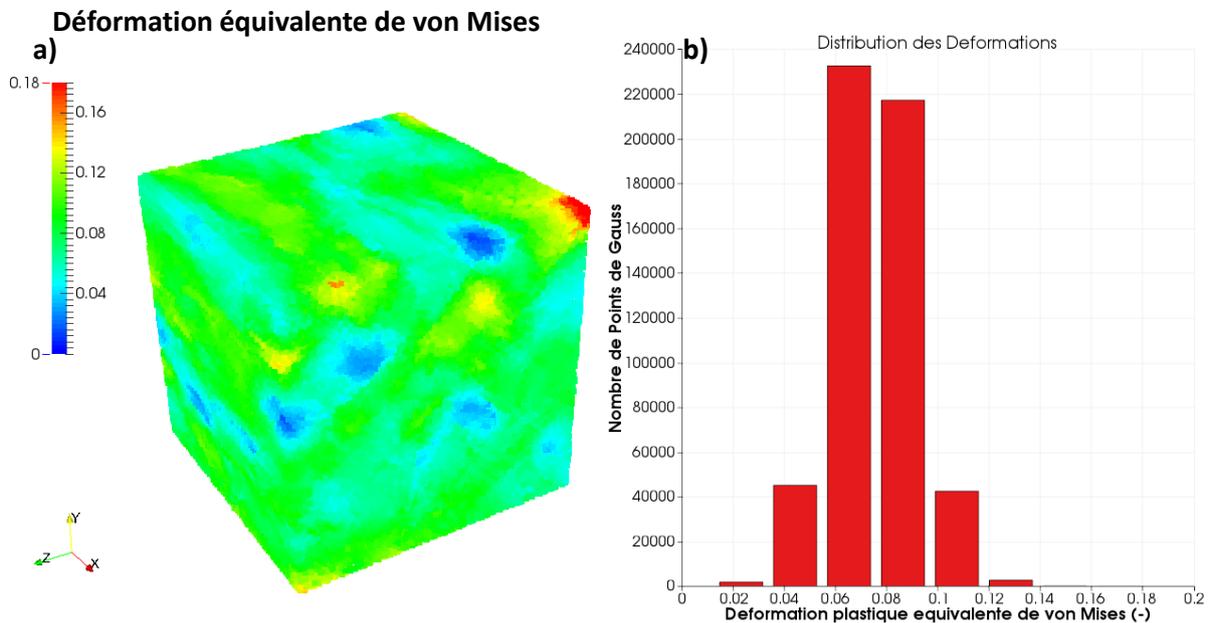


Figure 185 – (a) représentation des déformations équivalentes de von Mises sur l'agrégat après un essai de traction suivant T jusqu'à un allongement de 7 % (b) distribution des déformations équivalentes de von Mises aux noeuds

La Figure 185 (a) permet d'illustrer la distribution de la déformation équivalente de von Mises sur tout l'agrégat. On observe la présence de zones non déformées qui apparaissent en bleu. Les points rouges sont, quant à eux, localisés au niveau des coins de l'agrégat et correspondent plutôt à un artefact de conditions aux limites.

D'après la distribution de la Figure 185 (b), les niveaux de déformation moyen calculé aux nœuds de l'agrégat est de $0,072 \pm 0,012$. La comparaison entre les distributions de déformation équivalente de von Mises atteintes par la simulation (aux nœuds) et au cours de l'essai (estimé à partir des mesures de champs réalisées sur une surface de $2,25 \text{ mm}^2$) sont respectivement comprises dans les plages $0,02-0,14$ et $0,02-0,11$. Toutefois, il est difficile de comparer ces deux distributions étant donné que la base utilisée pour les champs et la simulation ne sont pas identiques, respectivement $6 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$.

Les contraintes de von Mises aux points de Gauss de tout l'agrégat après 7 % de déformation sont représentées sur la Figure 186.

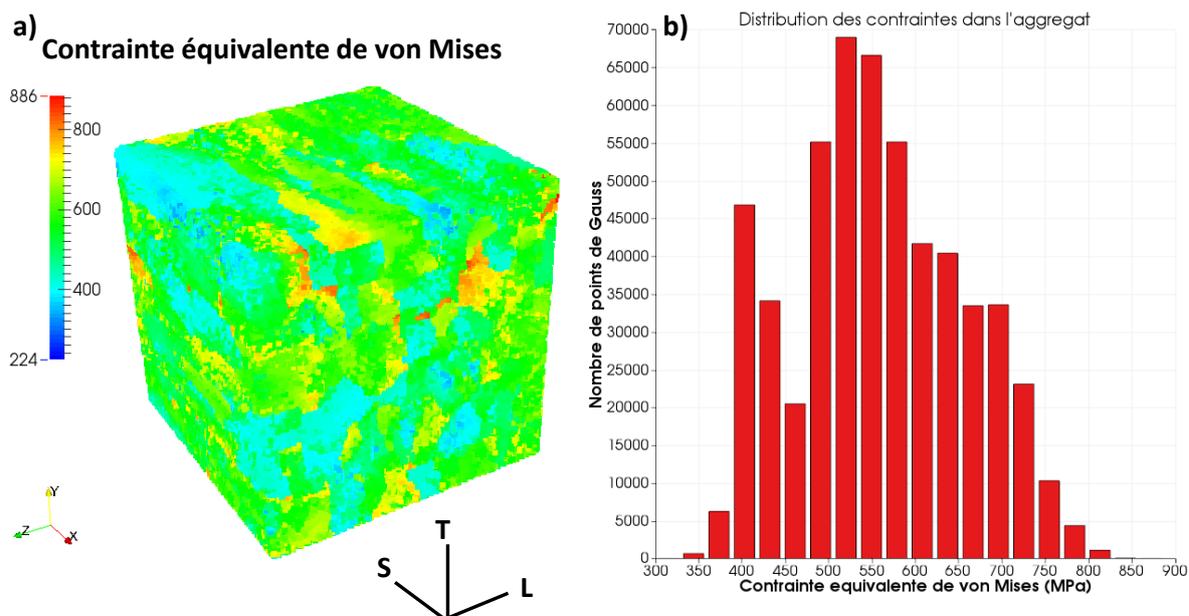


Figure 186 - (a) représentation des contraintes équivalentes de von Mises sur l'agrégat après un essai de traction suivant T jusqu'à un allongement de 7 % (b) distribution des contraintes équivalentes de von Mises (en MPa) aux points de Gauss

La Figure 186 permet d'illustrer la répartition hétérogène de l'état de contrainte dans l'agrégat. En effet, on observe sur l'agrégat la présence de grains peu contraints (bleus) et d'autres plus chargés (vert/jaune). Cette hétérogénéité de contrainte qui semble corrélée aux grains se traduit par la distribution de la Figure 186 (b) qui semble présenter plusieurs pics, ce qui est typique d'une distribution multi-modale.

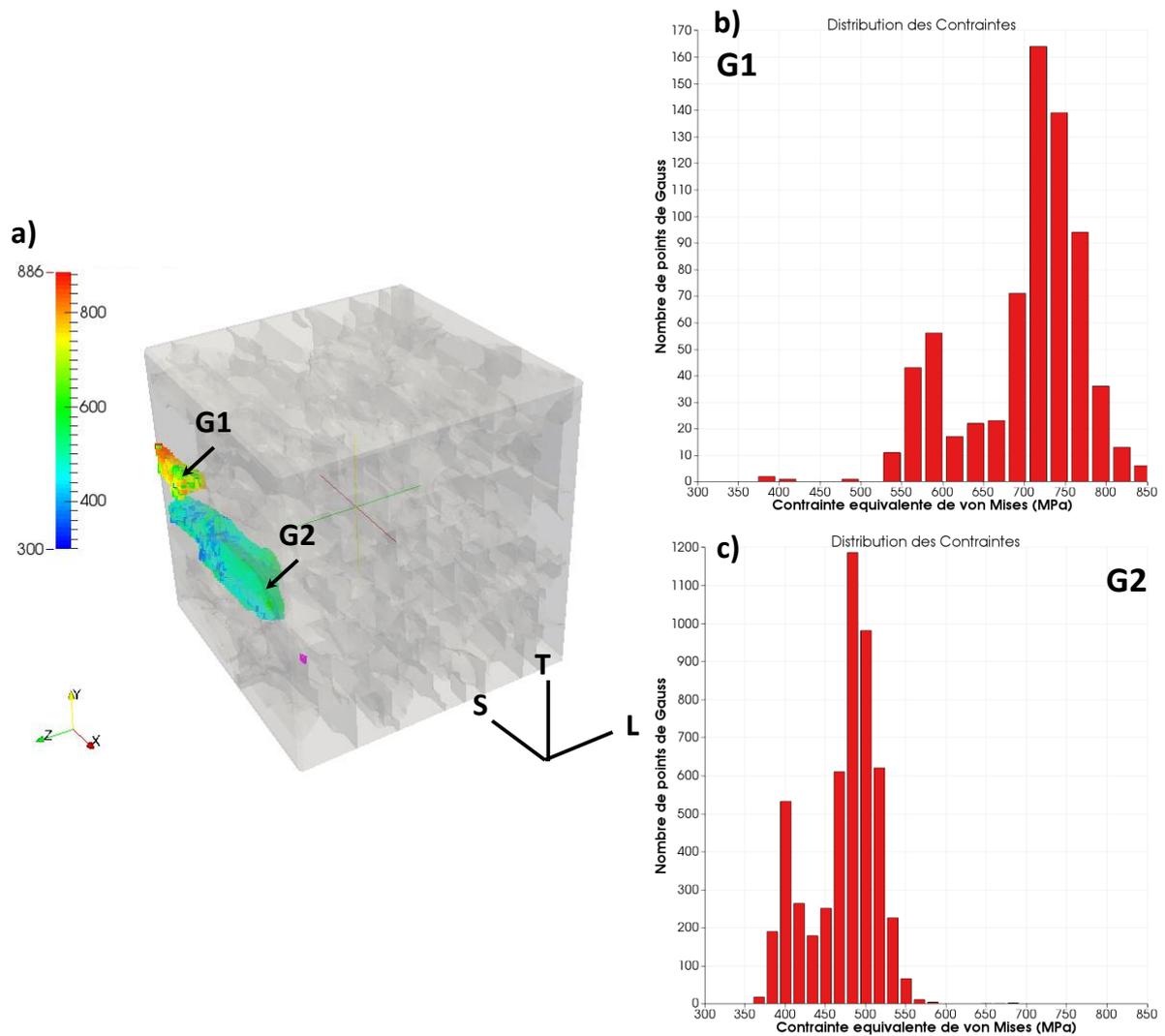


Figure 187 – (a) Emplacement des grains G1 et G2 dans l'agrégat et (b) et (c) distribution des contraintes équivalentes de von Mises aux points de Gauss dans G1 (710 points de Gauss) et G2 (5100 points de Gauss)

L'analyse des distributions des contraintes équivalentes de von Mises dans deux grains différents (Figure 187) met en évidence cette hétérogénéité des niveaux de contraintes entre les grains G1 (σ équivalent moyen : 750 MPa) et G2 (σ équivalent moyen : 500 MPa). De telles hétérogénéités peuvent être reliées à une activité plastique qui est différente entre ces deux grains. Celle-ci est la conséquence de la distribution des orientations cristallines dans l'agrégat.

Annexes VIII : Procédure de lancement d'un essai de CSC sous chargement constant

Description du moyen d'essai :

Les essais de Corrosion Sous Contrainte sous chargement constant ont été réalisés sur des éprouvettes axisymétriques (diamètre : 4 mm et longueur utile : 85,6 mm) identiques à celles présentées dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#). Les essais 7 et 8 du Tableau 35 ont été réalisés dans des autoclaves statiques en acier inoxydable. Les autoclaves sont équipés d'un doigt de gant pour le thermocouple, de capteur de force, de pression et de déplacement. Les valeurs de la température, du déplacement, de la force et de la pression dans l'autoclave sont suivies au cours du temps. En revanche, l'autoclave ne possède pas de moyen permettant de suivre la teneur en H₂ pendant l'essai.

Procédure de mise en essai :

L'autoclave ainsi que l'ensemble des pièces servant à fixer l'échantillon sont nettoyées à l'éthanol puis rincée à l'eau déminéralisée. L'éprouvette est ensuite montée dans l'autoclave à l'aide de supports en Zircaloy oxydé assurant l'isolation électrique. Ce dispositif ne permet de tester qu'une seule éprouvette à la fois. La partie haute de l'éprouvette est fixée au couvercle de l'autoclave et la partie basse de l'éprouvette est fixée à un plateau en Zircaloy mobile comme représenté sur la Figure 188.

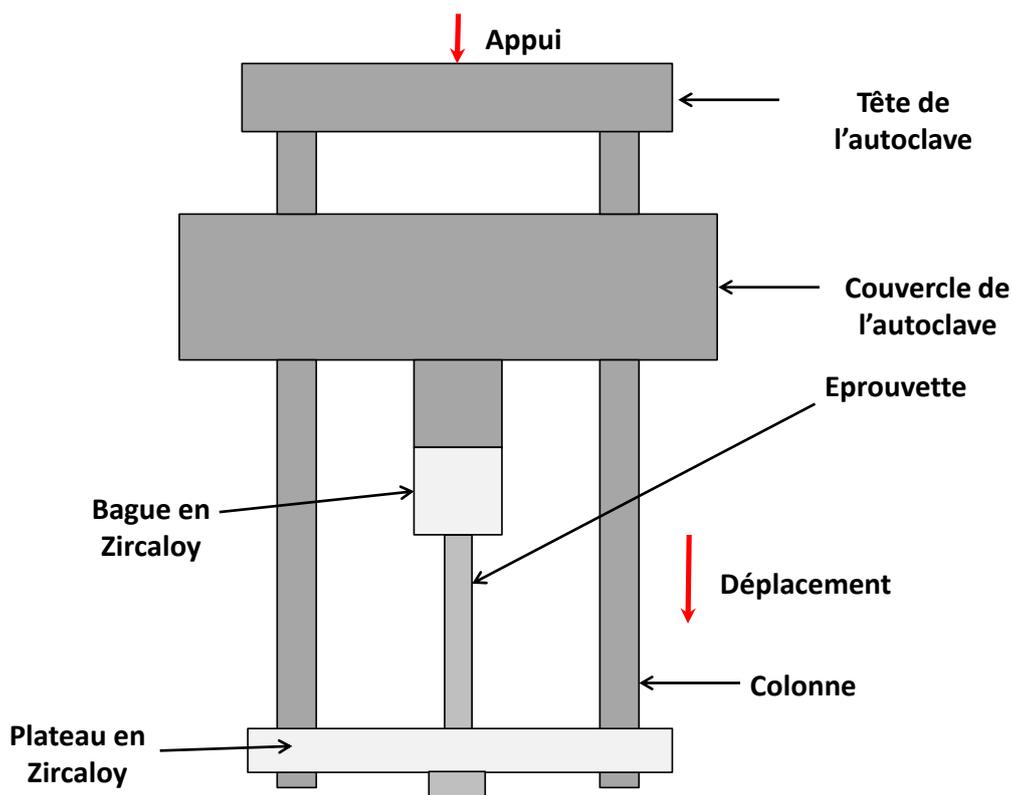


Figure 188 – Schéma de principe de la mise en charge des éprouvettes axisymétriques lors d'un essai sous charge constante

Un mélange contenant un volume de 77 mL d'eau et de 386 mL de milieu primaire (1000 ppm de bore et 2 ppm de lithium) est versé dans l'autoclave. Une fois l'autoclave fermé et l'étanchéité contrôlée sous pression à l'aide d'une injection d'azote, l'autoclave est monté à une température de 125°C. Des

colliers chauffant entourant le corps de l'autoclave assurent la mise en température et la tête est refroidie par une boîte à eau dans laquelle circule en continu de l'eau industrielle. A 125°C, le dégazage du milieu est pratiqué et une surpression de 4 bars d'H₂ est injectée. La température de l'autoclave est ensuite montée jusqu'à la température d'essai, l'éprouvette est laissée pendant 4 jours à température (période d'incubation) avant d'être mise en charge.

La mise en charge est réalisée à l'aide de poids posés sur un plateau relié à l'autoclave par un vérin (le chargement appliqué va être calculé avant chaque essai en fonction de la contrainte souhaitée). Un moteur est mis en service ce qui va avoir pour effet d'appuyer sur la tête de l'autoclave faisant descendre les colonnes selon l'axe de déplacement indiqué sur la Figure 188. Le plateau en Zircaloy va donc se déplacer, entraînant avec lui la partie basse de l'éprouvette d'essai ce qui a pour effet de la mettre en tension.

Dès que la contrainte visée est atteinte, le plateau se soulève et se dégage de l'appui du vérin.

Lorsque la durée de l'essai est terminée, l'éprouvette est déchargée puis la température est abaissée. Avant et après essai, la chimie du milieu primaire utilisé est contrôlée par chromatographie ionique. La contrainte macroscopique appliquée est calculée en prenant en compte la force mesurée et la section finale de l'éprouvette et la profondeur de fissuration est évaluée sur coupe à la loupe binoculaire ou au MEB.

Annexes IX : Influence de la variation des paramètres n et λ sur la simulation de la CSC

Dans cette annexe, sont présentées les figures supplémentaires montrant la dépendance des résultats de la simulation de la CSC vis-à-vis des paramètres n et λ.

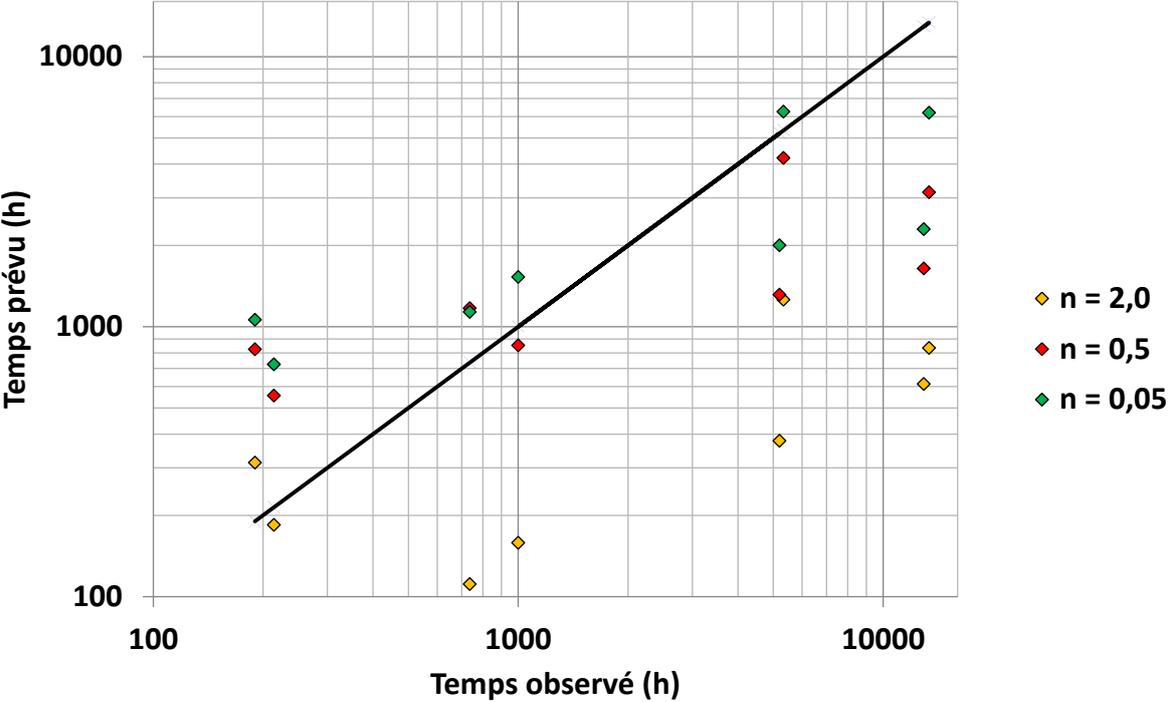


Figure 189 - Comparaison des temps observés et prévus pour différentes valeurs de n ($A_0 : 2,0 \cdot 10^{10}$; $\lambda : 0,5$; $\rho_{ox} c : 200 \text{ nm}$; $\sigma_c : 730 \text{ MPa}$; $sd : 0,25$)

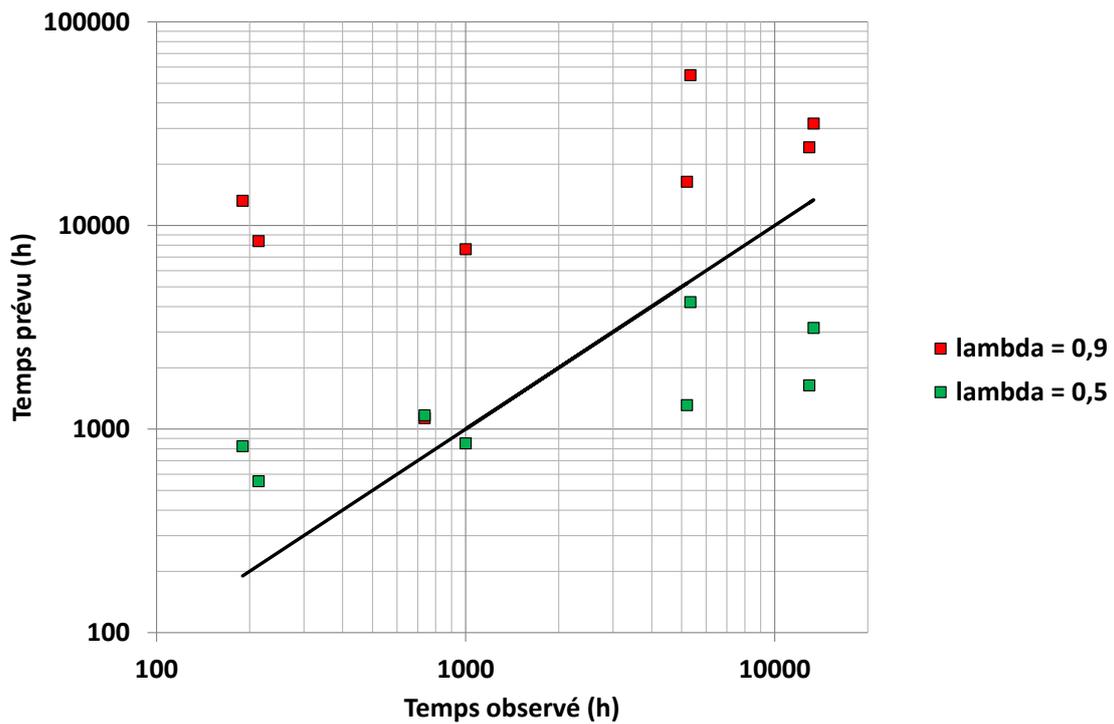


Figure 190 - Comparaison des temps observés et prévus pour différentes valeurs de λ ($A_0 : 2,0 \cdot 10^{10}$; $n : 0,5$; $\rho_{ox} c : 200 \text{ nm}$; $\sigma c : 730 \text{ MPa}$; $sd : 0,25$)

La Figure 189 et la Figure 190 permettent de visualiser l'effet d'une augmentation des paramètres n et de λ sur les temps à fissuration prévus par le modèle. Il est également observé qu'une faible variation de λ influence significativement les résultats des simulations. Un facteur 2 sur λ induit en moyenne une multiplication par 10 des temps à l'amorçage simulés. L'impact du paramètre n semble, quant à lui limité, un facteur 10 sur ce paramètre se traduit en moyenne par une variation d'un facteur 1,7 des temps à fissuration simulés.

Modélisation de l'amorçage de la Corrosion Sous Contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression

RESUME : Les métaux déposés base nickel sont utilisés pour assembler des composants du circuit primaire des centrales nucléaires à Réacteurs à Eau sous Pression (REP). Un nombre croissant de cas de fissuration par Corrosion Sous Contrainte (CSC) des soudures en alliages base nickel 182 et 82 est rapporté dans le retour d'expérience international ce qui motive le développement d'un modèle permettant de prévoir la fissuration par CSC de ces matériaux. Ce mécanisme de dégradation fait intervenir des paramètres matériaux, mécaniques ou environnementaux qui peuvent interagir entre eux. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes physiques locaux (aux joints de grains) impliqués dans l'amorçage de fissures de CSC. Un essai de traction sur une éprouvette en alliage 182 préalablement oxydée en milieu primaire simulé a mis en évidence une dispersion de la sensibilité à l'oxydation des différents joints de grains. L'analyse couplée entre oxydation et fissuration a permis, à l'aide de calculs de micro-mécanique sur un agrégat polycristallin synthétique, de proposer un critère de rupture des joints de grains oxydés défini par un couple profondeur d'oxydation/ contrainte locale critique. Compte tenu du rôle clé que tient l'oxydation intergranulaire dans le mécanisme de fissuration par CSC et de la dispersion observée entre les différents joints de grains, une cinétique d'oxydation intergranulaire des alliages base nickel 182 et 82 a été identifiée prenant en compte la précipitation de carbures de chrome, la température ou encore la teneur en hydrogène dissous. Ce modèle cinétique permet d'aborder statistiquement l'oxydation des joints de grains et est intégré à un modèle d'amorçage local. Dans ce dernier l'amorçage, défini par la fissuration de l'oxyde intergranulaire est suivi d'une phase de propagation lente puis rapide jusqu'à une certaine profondeur de fissure. Des hypothèses simplificatrices ont été faites lors de l'identification des lois embarquées dans le modèle de CSC. Toutefois, celles-ci s'avèreront utiles pour cibler les conditions des futurs essais à mener afin de conforter l'identification des différents paramètres.

Mots clés : alliages base nickel, soudure, corrosion sous contrainte, oxydation intergranulaire, milieu primaire, critère de rupture

Modeling the initiation of Primary Water Stress Corrosion Cracking in nickel base alloys 182 and 82 of Pressurized Water Reactors

ABSTRACT: Nickel base welds are widely used to assemble components of the primary circuit of Pressurized Water Reactors (PWR) plants. International experience shows an increasing number of Stress Corrosion Cracks (SCC) in nickel base welds 182 and 82 which motivates the development of models predicting the time to SCC initiation for these materials. SCC involves several parameters such as materials, mechanics or environment interacting together. The goal of this study is to have a better understanding of the physical mechanisms occurring at grain boundaries involved in SCC. In-situ tensile test carried out on oxidized alloy 182 evidenced dispersion in the susceptibility to corrosion of grain boundaries. Moreover, the correlation between oxidation and cracking coupled with micro-mechanical simulations on synthetic polycrystalline aggregate, allowed to propose a cracking criterion of oxidized grain boundaries which is defined by both critical oxidation depth and local stress level. Due to the key role of intergranular oxidation in SCC and since significant dispersion is observed between grain boundaries, oxidation tests were performed on alloys 182 and 82 in order to model the intergranular oxidation kinetics as a function of chromium carbides precipitation, temperature and dissolved hydrogen content. The model allows statistical analyses and is embedded in a local initiation model. In this model, SCC initiation is defined by the cracking of the intergranular oxide and is followed by slow and fast crack growth until the crack depth reaches a given value. Simplifying assumptions were necessary to identify laws used in the SCC model. However, these laws will be useful to determine experimental conditions of future investigations carried out to improve the calibration used parameters.

Keywords : nickel base alloys, weld, stress corrosion cracking, intergranular oxidation, primary water, cracking criterion