



**HAL**  
open science

# Effet de transitoires oxygénés sur l'oxydation et la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 316L écroui en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression

Marc Maisonneuve

► **To cite this version:**

Marc Maisonneuve. Effet de transitoires oxygénés sur l'oxydation et la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 316L écroui en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM002 . tel-02612528

**HAL Id: tel-02612528**

**<https://pastel.hal.science/tel-02612528>**

Submitted on 19 May 2020

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à MINES ParisTech

**Effet de transitoires oxygénés  
sur l'oxydation et la corrosion sous contrainte  
d'un acier inoxydable 316L écroui  
en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression**

Soutenue par

**Marc MAISONNEUVE**

Le 24 Janvier 2020

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,  
Matériaux, Mécanique,  
Energétique (ISMME)**

Spécialité

**Sciences et génie des  
matériaux**

Composition du jury :

M<sup>e</sup> Marion FREGONESE

Professeur, INSA Lyon

*Présidente du jury*

M. Krzysztof WOLSKI

Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

*Rapporteur*

M. Eric ANDRIEU

Professeur, INP Toulouse

*Rapporteur*

M<sup>e</sup> Laure MARTINELLI

Ingénieur, CEA, Laboratoire de modélisation, thermodynamique et thermochimie

*Examinatrice*

M. Ian DE CURIERES

Ingénieur, IRSN

*Examineur*

M<sup>e</sup> Catherine GUERRE

Ingénieur, CEA, Laboratoire d'étude de la corrosion aqueuse

*Examinatrice*

M. Jérôme CREPIN

Directeur de recherche, MINES ParisTech

*Directeur de thèse*

M<sup>e</sup> Cécilie DUHAMEL

Professeur, MINES ParisTech

*Invitée*

M<sup>e</sup> Anne DEMMA

Chargée de projet, EPRI

*Invitée*



## **Remerciements**

Au terme de ces trois années de recherche, et de longs mois de rédaction, voici donc la fin de l'aventure qu'aura constitué ma thèse, et dont le présent manuscrit est le résultat. Avant d'entrer dans le vif du sujet, je saisis l'occasion qui m'est offerte de remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail.

Je tiens d'abord à adresser mes sincères remerciements à tous les membres du jury, pour leur intérêt et le travail fourni pour l'évaluer. Dans le détail, merci à Me Marion Frégonèse, qui a présidé ce jury, à MM. Eric Andrieu et Krzysztof Wolski pour avoir accepté la tâche d'être les rapporteurs de ce manuscrit, et à Me Laure Martinelli, pour son évaluation détaillée et rigoureuse de ce travail. Je n'oublie pas M. Ian de Curières, pour sa participation à ce jury, mais surtout pour le suivi de cette étude depuis ses premiers stades. Il n'est pas exagéré de dire que la trajectoire de ce travail tout entier aurait certainement été différente sans son implication. Enfin, merci à Me Anne Demma pour avoir accepté notre invitation et pour sa présence lors de la soutenance.

Un manuscrit me suffirait à peine à détailler tout ce que mes encadrants ont pu m'apporter au cours de ces trois années de thèse, et du stage de fin d'études qui a précédé. Je vais donc tâcher de mettre en application la capacité de synthèse qu'ils ont tenté (non sans difficulté) de me faire acquérir.

En premier lieu, je remercie Jérôme Crépin d'avoir accepté de diriger cette thèse, malgré ses nombreuses autres obligations. Je retiendrai la rigueur (« toutes choses égales par ailleurs »), la bienveillance, mais surtout cette faculté à mettre le doigt sur le nœud du problème – celui-là même que l'on n'arrive plus à voir lorsqu'on est focalisé sur son seul sujet. Après... y'a plus qu'à !

Je remercie également Cécilie Duhamel pour sa rigueur, sa science, et son sens de l'organisation. Plus encore que ces qualités, je voudrais louer sa volonté inflexible de me faire avancer, toujours plus vite que ce que je croyais possible, et sa vigilance de tous les instants pour m'empêcher de m'éparpiller – tant en termes de sujets et analyses à traiter, qu'en ce qui concerne la préparation des présentations, rapports et autres documents qui ont jalonné cette thèse. Cela ne s'est pas toujours fait sans désaccords, voire oppositions franches de ma part. Je suis bien conscient que ce rôle n'a pas dû être agréable à jouer tous les jours, ce qui justifie d'autant plus, mes plus sincères remerciements.

Il me reste enfin à remercier Catherine Guerre pour m'avoir guidé et encadré au sein du CEA de Saclay. Guider est bien le mot lorsqu'on découvre, d'un seul coup, à la fois l'immensité du centre de Saclay, et celui, plus vaste encore, de la corrosion sous contrainte. Merci donc pour tes réponses et explications à mes nombreuses questions, portant sur des sujets aussi divers que le détail du modèle d'oxydation interne, l'effet du paramètre température sur la CSC des aciers inoxydables, ou encore le bon itinéraire pour éviter les bouchons à la sortie du centre le soir... Merci également pour le soutien lorsque, parfois, ce travail se trouvait en butte aux difficultés qui sont le lot de tout travail de thèse.

Au sein du CEA de Saclay, j'aimerais également remercier Fabrice Legendre et Damien Féron, ainsi que Marion Le Flem pour leur accueil, respectivement au sein du SCCME et du LECA. Je garderai le souvenir d'une unité où il fait bon travailler. Je n'oublie pas non plus le Centre des Matériaux, où j'ai toujours été bien accueilli, malgré une présence plus en pointillés pendant cette thèse.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des personnes, au SCCME et au Centre des Matériaux, qui ont contribué à ce que cette étude puisse arriver à son terme, ou que j'ai simplement côtoyé au cours de ces trois années. D'avance, toutes mes excuses à celles et ceux que je ne pense pas à nommer au moment d'écrire ces quelques lignes.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement Frédéric (« Datch ») Datcharry pour sa pédagogie, sa patience, et son savoir-faire inestimable sur les essais de corrosion sous contrainte. Il faut une bonne dose de foi pour faire tourner de telles machines - de préférence sans raccord fuyard, panne de cryostat et autres réjouissances !

Sur le volet « observations » de ce travail, je remercie en particulier Fabrice Gaslain pour le temps qu'il a consacré à ce projet : analyses EBSD, séances de FIB (trois jours d'affilée de « tranchées » à chaque fois), préparation des microgrilles (avec à la clé un démontage et un remontage du sas du PECS à chaque éprouvette), les questions sur le Nova... et j'ai dû en oublier !

Il me reste à citer Jean-Christophe Teissedre, pour la réalisation des essais de traction sur les machines du Centre des Matériaux, Antoine Debray et Kevin Barrière pour leur aide sur la préparation métallographique, et Aurore Holande pour son aide lors de la réalisation des premiers essais d'oxydation sur Titan, et surtout son très (très) grand calme tous les jours au laboratoire. Je n'oublie pas non plus Adeline Masset et Pascal Fichet, du LASE, pour les analyses de milieu primaire tout au long de cette thèse.

Un grand merci à Léna Verchère pour son travail de stage, qui, avant le début de cette thèse, a permis de mettre cette étude sur de bons rails. Merci également à Qi Huang et ses encadrants de l'université Paris-13, Yann Charles et Monique Gaspérini, pour les échanges que nous avons pu avoir à l'occasion des réunions d'avancement communes à nos deux thèses. Même si les arcanes du calcul numérique n'étaient pas toujours très claires pour moi, ils ont beaucoup apporté à la compréhension de ces essais.

Merci à tous les membres du LECA que je n'ai pas déjà cités pour l'ambiance de travail sérieuse - mais quand même bien détendue - qui a régné dans le laboratoire pendant cette thèse. Les permanents d'abord, avec Christian, Matthias, Brice, Quentin, Frantz, Edmond, Jacques, Fred Miserque, Julia et Marie (parties plus au sud !), Mylène et Françoise, Anne, Marc, Philippe, et Anaïs.

Vient ensuite la tribu des non permanents (ou « jeunes » comme ils s'auto-désignent) : Eric, Vincent, Anne-Cécile, Quentin et Anitha, Clara et Simone, Sabrina, Xueying, et Thalita, qui aura la lourde tâche d'étudier ce manuscrit dans le détail pour prendre la suite de ce travail ! Mention spéciale à Josiane, qui m'a encadré au jour le jour pendant mon stage de fin d'études d'ingénieur tout en terminant sa thèse.

Je pense également à l'ensemble des doctorants du SCCME, du centre des Matériaux, ou même de l'extérieur, que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ce travail et que je n'aurai pas la place de nommer ici. Petit clin d'œil à Adrien qui a partagé mon bureau au centre des matériaux, et les séances de pauses café qui allaient avec. De même, un grand merci à Nicolas pour son accueil et son aide logistique avant la soutenance.

Enfin, il me reste à remercier ma famille au grand complet, et en premier lieu mes parents et mes frères pour leur soutien sans faille malgré la distance. Il va sans dire que je remercie Coline, qui m'a supporté au quotidien (et ce n'est pas toujours facile) et a accepté de partir loin de chez elle pour m'accompagner dans cette aventure.





## ***Table des matières***

<b>1. INTRODUCTION – CONTEXTE</b>	<b>2</b>
<b>2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>10</b>
<b>2.1. OXYDATION ET CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL DES REP</b>	<b>10</b>
<b>2.1.1. Généralités sur les aciers inoxydables austénitiques</b>	<b>10</b>
<b>2.1.2. Oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3. CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP</b>	<b>31</b>
<b>2.2. EFFET DE L'OXYGENE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE REP</b>	<b>43</b>
<b>2.2.1. Effet de la teneur en oxygène dissous sur les propriétés électrochimiques</b>	<b>43</b>
<b>2.2.2. Oxydation en milieu REB NWC et HWC</b>	<b>50</b>
<b>2.2.3. Oxydation en milieu primaire oxygéné</b>	<b>54</b>
<b>2.2.4. Effet de l'oxygène dissous sur la sensibilité à la CSC</b>	<b>57</b>
<b>2.2.5. Synthèse</b>	<b>60</b>
<b>3. MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>64</b>
<b>3.1. MATERIAU</b>	<b>64</b>
<b>3.1.1. Composition chimique et microstructure</b>	<b>64</b>
<b>3.1.2. Propriétés mécaniques</b>	<b>66</b>
<b>3.2. ESSAIS D'OXYDATION ET DE CSC</b>	<b>68</b>
<b>3.2.1. Autoclaves statiques (milieu primaire nominal)</b>	<b>68</b>
<b>3.2.2. Essais d'oxydation et de CSC dans la boucle CoPo</b>	<b>68</b>



<b>4. SENSIBILITE A LA CSC DE L'ACIER INOXYDABLE 316L ECROUI EN MILIEU PRIMAIRE REP</b>	<b>80</b>
<b>4.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE</b>	<b>80</b>
4.1.1.    Méthodologie expérimentale	80
4.1.2.    Analyse de la sensibilité à la CSC	83
<b>4.2. EFFET DU TRAJET DE CHARGEMENT EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL</b>	<b>86</b>
4.2.1.    Géométrie et préparation de l'éprouvette en croix	86
4.2.2.    Réalisation de l'essai de CSC avec changement de trajet de chargement	88
4.2.3.    Analyse de la fissuration par CSC	92
4.2.4.    Essai de CSC avec changement de trajet de chargement en milieu primaire nominal : synthèse	104
<b>4.3. EFFET DU MILIEU SUR L'AMORÇAGE DE LA CSC</b>	<b>105</b>
4.3.1.    Principe de l'essai	105
4.3.2.    Milieux utilisés pour les essais de CSC	109
4.3.3.    Sensibilité à l'amorçage de la CSC	112
4.3.4.    Effet des analyses EBSD et du dépôt des microgrilles d'or-palladium sur la fissuration par CSC	114
4.3.5.    Quantification des réseaux de fissures de CSC en surface	117
4.3.6.    Quantification des réseaux de fissuration en coupe	119
4.3.7.    Effet de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la fissuration par CSC	121
4.3.8.    Bilan des essais	125

<b>5. OXYDATION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L EN MILIEU PRIMAIRE REP NOMINAL ET AVEC PRESENCE D'OXYGENE DISSOUS</b>	<b>128</b>
<b>5.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE</b>	<b>128</b>
5.1.1. Préparation des échantillons	128
5.1.2. Essais d'oxydation	129
5.1.3. Caractérisations réalisées	130
<b>5.2. EFFET DU MILIEU SUR L'OXYDATION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L NON PREDEFORME</b>	<b>132</b>
5.2.1. Morphologie des couches d'oxyde de surface	132
5.2.2. Nature et composition de la couche d'oxyde	139
5.2.3. Synthèse	149
<b>5.3. EFFET DU CHARGEMENT MECANIQUE SUR LA MORPHOLOGIE DE L'OXYDE</b>	<b>151</b>
5.3.1. Effet d'une prédéformation et du chargement mécanique sur les couches d'oxyde de surface	152
5.3.2. Influence de la déformation sur les pénétrations d'oxyde	157
5.3.3. Synthèse	158
<b>5.4. CINETIQUE D'OXYDATION</b>	<b>159</b>
5.4.1. Cinétique d'oxydation en milieu primaire nominal	159
5.4.2. Cinétique d'oxydation en milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés	162
5.4.3. Synthèse : effet du milieu sur la cinétique d'oxydation	164
<b>5.5. SYNTHÈSE</b>	<b>166</b>

<b>6. EFFET DE L'OXYGENE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA SENSIBILITE A LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES ECROUIS</b>	<b>170</b>
<b>6.1. OXYDATION ET CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL</b>	<b>170</b>
6.1.1. Nature des oxydes et cinétique d'oxydation en milieu primaire nominal	170
6.1.2. Amorçage de la CSC en milieu nominal : effet de la pré-déformation et du trajet de chargement	174
6.1.3. Scénario envisagé pour l'amorçage intergranulaire de fissures de CSC en milieu primaire nominal	176
6.1.4. Comparaison vitesse d'avancée des fissures de CSC / cinétique d'oxydation intergranulaire	179
<b>6.2. EFFET DE L'OXYGENE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE REP</b>	<b>183</b>
6.2.1. Effet de l'oxygène dissous sur l'oxydation	183
6.2.2. Oxygène dissous et potentiel électrochimiques	186
6.2.3. Sensibilité à la CSC en milieu aéré : effet des conditions d'essai	188
6.2.4. Scénario envisagé pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en traction lente en milieu aéré	190
<b>6.3. EFFET DES TRANSITOIRES OXYGENES SUR L'OXYDATION ET LA CSC</b>	<b>192</b>
6.3.1. Effet des transitoires oxygénés sur l'oxydation	192
6.3.2. Scénario d'oxydation avec transitoires oxygénés	195
6.3.3. Sensibilité à la CSC avec transitoires oxygénés	203
6.3.4. Scénario envisagé pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en traction lente avec transitoires oxygénés	205
<b>6.4. SYNTHESE</b>	<b>210</b>

<b>7. CONCLUSION GENERALE</b>	<b>214</b>
<b>ANNEXE A) TABLEAU DE SYNTHESE DES ETUDES D'OXYDATION SUR ECHANTILLONS NON PREDEFORMES EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL</b>	<b>232</b>
<b>ANNEXE B) TABLEAU DE SYNTHESE : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURES DE CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL</b>	<b>233</b>
<b>ANNEXE C) TABLEAU DE SYNTHESE : ETUDES DE CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL</b>	<b>234</b>
<b>ANNEXE D) PRINCIPAUX MODELES DE CSC – CAS DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES ET ALLIAGES BASE NICKEL, EN MILIEU PRIMAIRE REP ET REB</b>	<b>236</b>
<b>ANNEXE E) TABLEAU DE SYNTHESE DES ETUDES D'OXYDATION SUR ECHANTILLONS NON PREDEFORMES EN MILIEU REB HYDROGENE (HWC) OU OXYGENE NWC)</b>	<b>239</b>
<b>ANNEXE F) TABLEAU DE SYNTHESE DES ETUDES D'OXYDATION SUR ECHANTILLONS NON PREDEFORMES TESTES EN MILIEU PRIMAIRE REP NOMINAL OU AERE</b>	<b>241</b>
<b>ANNEXE G) LIEN ENTRE LE RESEAU DE FISSURES ET LE COMPORTEMENT MECANIQUE LOCAL.</b>	<b>242</b>







# Chapitre 1 :

## Introduction - contexte



## 1. INTRODUCTION – CONTEXTE

Fin 2017, la production d'électricité en France est largement assurée par les centrales électronucléaires (71,6 % du total) (CEA, 2018). Ces centrales sont équipées de réacteurs à eau sous pression (REP), où la réaction de fission a lieu. L'énergie produite par cette réaction est transférée au milieu primaire, qui circule dans le circuit du même nom (*Figure 1*), puis au milieu secondaire, où l'énergie électrique est produite par l'intermédiaire d'un alternateur.

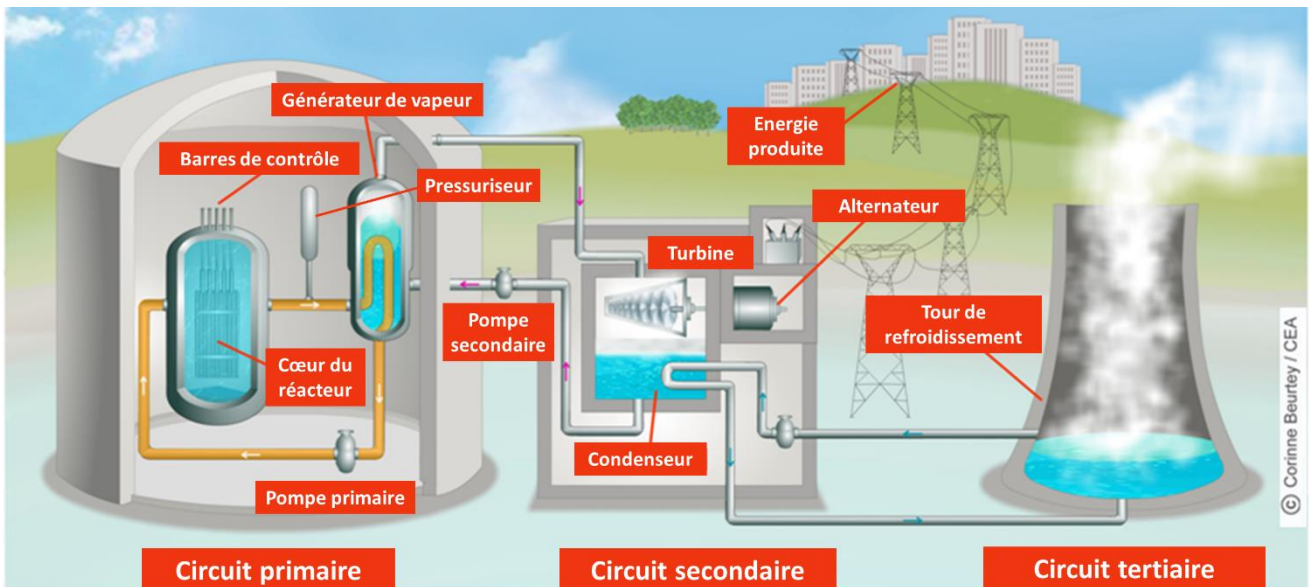


Figure 1. Schéma des principaux éléments du circuit primaire d'un REP (source CEA)

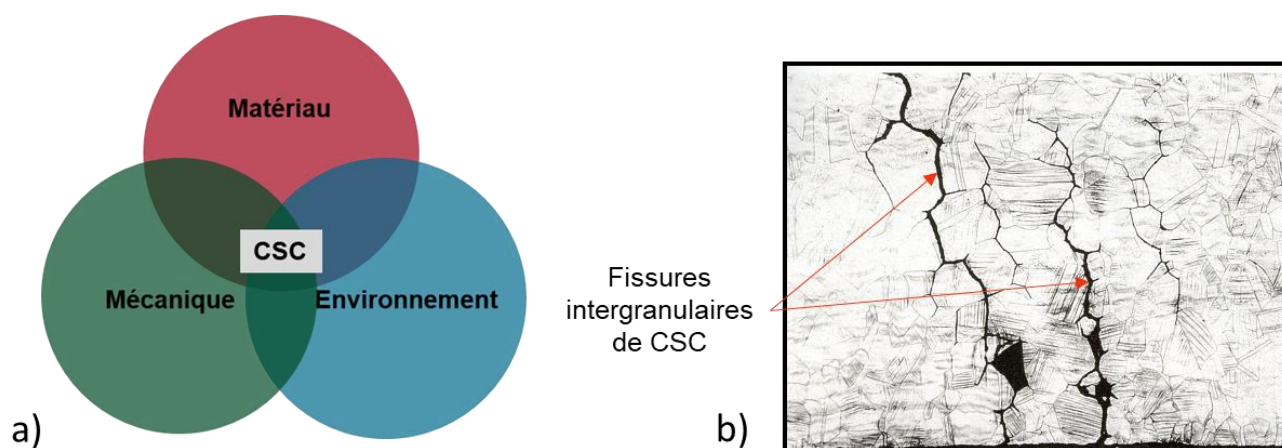
L'environnement d'intérêt pour cette étude est le milieu primaire REP. Dans les conditions nominales de fonctionnement, il est constitué d'eau pure désaérée et hydrogénée, additionnée de bore (« modérateur » de neutrons) et de lithium. Il est porté à une pression de l'ordre de 155 bars, qui permet de le maintenir à l'état liquide aux températures de fonctionnement, comprises entre 290°C et 340°C. Le pH est de l'ordre de 7,0 à 7,2, c'est-à-dire basique dans la gamme de températures de fonctionnement. Les teneurs en éléments dissous sont contrôlées et les valeurs limites sont données dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 Composition du milieu primaire REP en conditions nominales de fonctionnement. D'après (Nordmann et al., 2013).

Elément	Concentration (valeurs limites)
Bore (sous forme d' $H_3BO_3$ )	0 – 1800 ppm
Lithium (sous forme de LiOH)	0,2 – 2,2 ou 0,2 – 3,5 ppm
Hydrogène	25-50 mL/kg (TPN)
Oxygène	< 0,1 ppm
Chlorure	< 0,15 ppm
Fluorure	< 0,15 ppm

Les aciers inoxydables montrent généralement une très bonne résistance aux phénomènes de corrosion généralisée. Ceci est dû à la formation d'une couche d'oxyde passive, très riche en chrome, qui agit comme une barrière protectrice. De ce fait, les aciers inoxydables, notamment les aciers inoxydables austénitiques, sont présents au niveau de nombreux composants du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression. On trouve notamment des aciers de nuance 304L et 316L, qui constituent le matériau de la tuyauterie primaire, des internes de cuve (par exemple les épingles des thermocouples), ainsi que des pièces de structure de la pompe primaire ou des cannes chauffantes de pressuriseur.

Le retour d'expérience sur les REP fait état de cas de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) sur certains composants en acier inoxydable présents dans le circuit primaire des REP. La corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène de fissuration résultant d'un effet synergique entre chargement mécanique et environnement (*Figure 2*). Elle peut notamment mener à une rupture prématurée, de type fragile, des composants sur lesquels elle se manifeste.



*Figure 2 a) Diagramme de Venn, représentant les interactions entre mécanique, matériau et environnement dont résulte le phénomène de CSC. b) Fissures intergranulaires de CSC sur une canne chauffante de pressuriseur. D'après (Couvant et al., 2006).*

De manière générale, les aciers inoxydables présentent néanmoins une bonne résistance à la CSC en milieu primaire REP, car le nombre de cas de CSC relevés en service est relativement faible. Ainsi, seuls 137 cas de CSC de composants en acier inoxydable ont été comptabilisés par Ilievbare et al (Ilievbare et al., 2010), entre 1983 et 2007, sur des centrales implantées dans 6 pays (Etats-Unis, France, Allemagne, Japon, Suède et Suisse).

Dans 83% des cas, ces fissures sont observées dans des zones occluses, où la circulation du milieu est difficile, voire où le milieu est stagnant, ce qui facilite l'accumulation d'espèces indésirables telles que les polluants anioniques (chlorures et sulfates en particulier), ou l'oxygène dissous. Pour ces conditions, les fissures obtenues sont essentiellement intragranulaires (seulement 4% de fissures intergranulaires). De plus, les cas de fissuration se concentrent particulièrement au niveau de quelques composants, comme les joints Canopy et Omega, par exemple (31 cas). Pour le cas particulier de ces joints, la fissuration est associée à la présence de sulfates et de chlorures, avec possiblement un effet supplémentaire de l'oxygène dissous, non détectable en laboratoire après prélèvement du composant (Boursier et al., 2002 ; Pezze et al., 1989).

Si l'on se focalise sur les cas de CSC en zone non occluse (17% du total), les fissures sont, au contraire, majoritairement intergranulaires (*Figure 2-b*). En termes de composants, la plupart de ces cas ont été observés sur les cannes chauffantes de pressuriseur (10 cas sur 23), les tubes échangeurs de chaleur du système de contrôle de la composition et du volume (ou CVCS ; 9 cas), et les épingles de thermocouples (2 cas). Aucun de ces cas n'est associé de façon avérée à une sensibilisation du matériau, ni à une pollution anionique ; la présence d'un transitoire d'oxygène dissous ne peut toutefois pas être exclue. En revanche, les 23 cas de fissuration par CSC survenus en zone non occluse sont caractérisés par une dureté Vickers de l'acier supérieure à 300 HV, ce qui correspond à un pré-écrouissage relativement important du matériau. Les valeurs de dureté attendues pour un acier inoxydable austénitique à l'état non prédéformé sont en effet plutôt de l'ordre de 140 à 150 HV (Couvant, 2003 ; Matthews, 2019). Ainsi, dans le cas de cannes chauffantes fissurées par CSC, les fissures sont observées dans des zones écrouies, entre 280 et 410 HV<sub>0,05</sub> (Couvant et al., 2006).

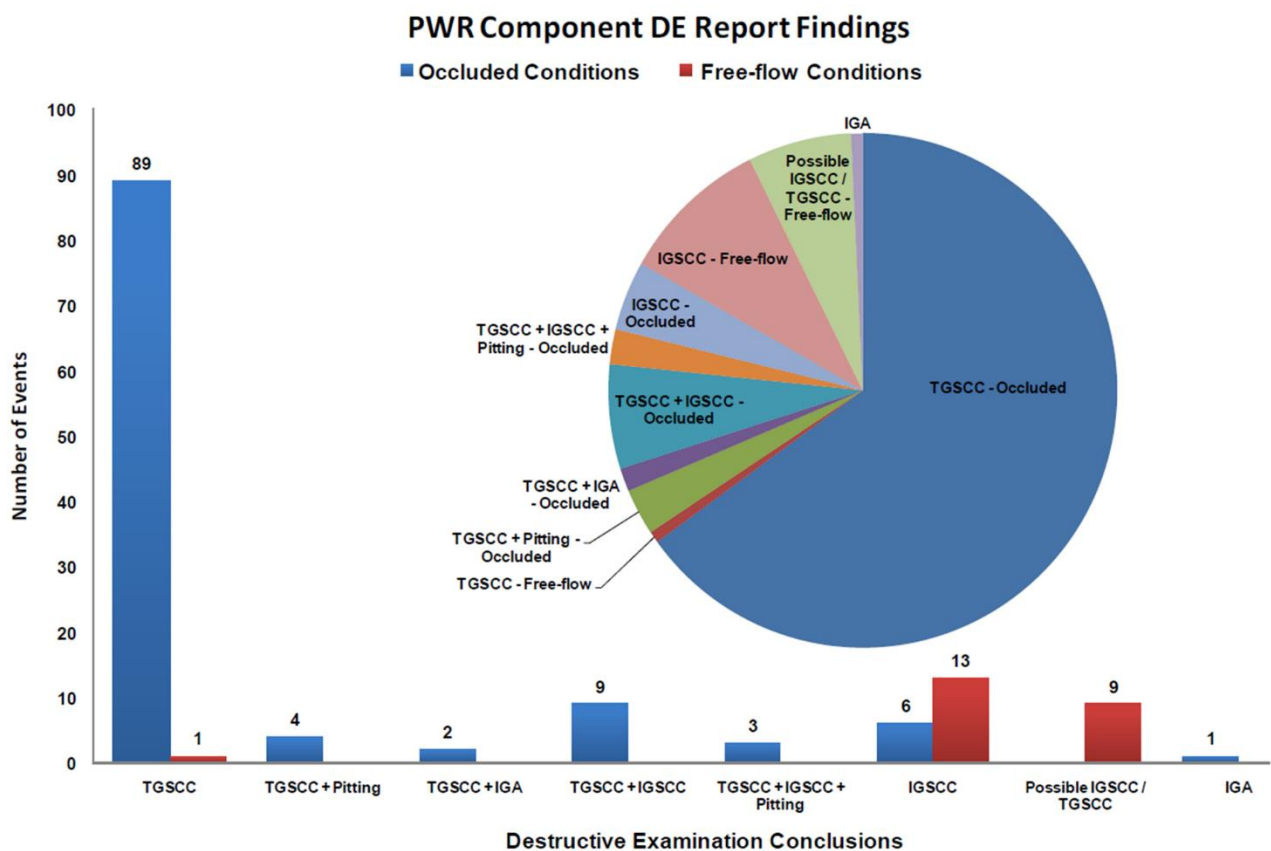


Figure 3 Distribution de la localisation des fissures de CSC parmi les 137 cas de fissuration par CSC recensés sur les REP de 6 pays entre 1983 et 2007. Les cas en régions occluses sont représentés par les barres bleues et ceux en zone non occluse en rouge dans l'histogramme. D'après (Ilevbare et al., 2010).

On peut retenir du retour d'expérience que les cas de CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP peuvent être dus à la présence de polluants anioniques ou à l'écrouissage, selon la configuration du composant considéré (zone occluse ou non). Il faut également mentionner que l'irradiation est une cause bien connue de la sensibilité à la fissuration par CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP (Combrade et al., 2014). A la fois dans le cas de zones occluses et non-occluses, un effet aggravant de la présence d'oxygène dissous (notamment sous forme transitoire) est possible, mais n'a pas été prouvé à ce jour.

Malgré le conditionnement à l'hydrogène appliqué au milieu primaire REP, la présence transitoire d'oxygène dissous dans ce milieu est possible. D'une part, la radiolyse de l'eau peut produire  $H_2$ ,  $O_2$ , et  $H_2O_2$  (Wang, 2013). Certains transitoires de fonctionnement nécessitent des appoints en eau au circuit primaire. Ces appoints sont effectués depuis des bâches dont le fluide est, pour certains exploitants, aéré, pour d'autres désaéré et contrôlé. Dans ce contexte, la possibilité que des injections d'eau contenant de l'oxygène dissous aient lieu n'est donc pas à écarter. Ces injections d'oxygène dissous, dans des conditions normales de fonctionnement du réacteur, sont appelées *transitoires oxygénés* dans le cadre de cette étude.

Ces transitoires oxygénés sont supposés avoir un effet aggravant sur la sensibilité à la CSC. Cependant, l'effet de la présence permanente ou transitoire d'oxygène dissous en milieu primaire REP a été très peu étudié, à la fois en ce qui concerne la sensibilité à la CSC, et la nature des oxydes formés sur les aciers inoxydables austénitiques.

L'objectif de cette thèse est donc de combler une partie de cette lacune, en étudiant l'effet de la présence d'oxygène dissous sur la sensibilité à l'amorçage d'un acier inoxydable austénitique 316L à l'état écroui. Cela inclut à la fois la présence d'oxygène dissous de manière permanente dans le milieu, et des transitoires oxygénés. La nature et les propriétés des oxydes formés en surface et au niveau des joints de grains en milieu primaire REP contenant de l'oxygène dissous sont également étudiés, dans la mesure où ils sont supposés jouer un rôle de premier plan dans le phénomène de CSC.

Pour atteindre cet objectif, des essais d'oxydation et de CSC sont réalisés en milieu primaire REP nominal, aéré, ou avec transitoires oxygénés (Figure 4). Dans tous les cas, le milieu d'essai est constitué d'eau pure, additionnée de lithium (2 ppm) et de bore (1000 ppm), et est porté à une pression comprise entre 165 et 170 bars et une température de 340°C, selon les spécifications présentées plus haut. En revanche, la nature et la teneur des gaz dissous diffèrent :

- Le milieu primaire REP dit « nominal » est hydrogéné (25-35 mL(TPN)/kg  $H_2O$ ) et désaéré (moins de 10 ppb de  $O_2$ ). Il s'agit du milieu de référence pour notre étude.
- Le milieu primaire REP dit « aéré » est, au contraire, déshydrogéné et aéré, de façon à obtenir des teneurs importantes en oxygène dissous, de l'ordre de 10 à 14 ppm.
- Enfin, l'effet des transitoires oxygénés est étudié en passant périodiquement des conditions du milieu nominal à celles du milieu aéré, et vice-versa.

La méthodologie mise en place pour la réalisation des essais, et en particulier l'obtention des milieux aéré et avec transitoires, ainsi que les caractéristiques du matériau étudié, sont présentées de manière plus approfondie dans le chapitre 3.

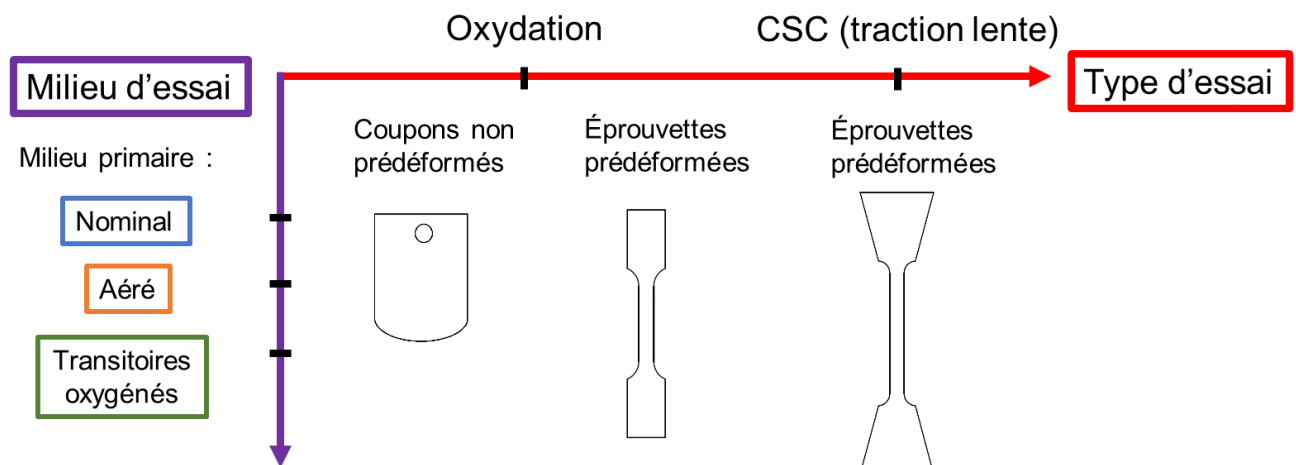


Figure 4 Démarche expérimentale suivie dans cette étude.

Les essais de CSC consistent en des essais de traction lente, sur des éprouvettes pré-déformées par traction à l'air et à température ambiante, afin de favoriser l'amorçage de fissures de CSC. Une série d'essais de traction lente mécaniquement équivalents a été réalisée dans les trois milieux d'intérêt, avec un essai dans chaque milieu. La comparaison des résultats obtenus dans le milieu de référence (nominal) avec ceux obtenus dans les deux autres milieux permet de déterminer l'effet de la présence d'oxygène dissous sur la sensibilité à l'amorçage. En milieu primaire nominal, l'effet du trajet de chargement est également étudié. Les résultats de la littérature suggèrent en effet qu'un changement de trajet de chargement favorise l'amorçage de fissures de CSC (Couvant, 2003 ; Couvant et al., 2009). Deux essais sont réalisés, avec et sans changement de trajet de chargement. Dans le premier cas, la direction de chargement pendant l'essai de CSC et celle de prédéformation sont orthogonales, et l'essai est réalisé sur une éprouvette de géométrie en croix. Dans le second cas, la direction de chargement ne change pas entre la pré-déformation et l'essai de CSC. Pour tous les essais de CSC, nous chercherons à corrélérer, au niveau local :

- les champs microstructuraux, déterminés par EBSD : orientation cristallographique des grains, nature des joints de grains, localisation des bandes de ferrite résiduelle...
- les champs de déformation locaux, mesurés par corrélation d'images numériques sur des microgrilles d'or-palladium.
- des observations de surface et en coupe, par MEB et MEB-FIB, afin de caractériser les réseaux de fissures de CSC obtenues, avec en particulier la morphologie des oxydes sur les flancs et en pointe de fissure.

L'objectif des caractérisations croisées est d'établir les liens entre l'oxydation, les champs de déformation, la microstructure, et la fissuration par CSC. La méthodologie et les résultats de ces essais de CSC seront détaillés dans le chapitre 4.

L'effet du milieu sur l'oxydation est étudié à l'aide de coupons non pré-déformés et d'éprouvettes de traction pré-déformées à l'air et à température ambiante, oxydés dans les trois milieux d'intérêt. La morphologie, la nature et la composition des couches de surface et des pénétrations localisées d'oxyde sont étudiées par MEB, en surface et en coupe, et par MET. La comparaison des deux types d'échantillons, prédéformés et non prédéformés, permet de surcroît d'étudier l'effet d'une pré-déformation sur la morphologie, la nature, la composition et la cinétique de croissance des oxydes, pour chaque milieu. Cet intérêt est justifié par le fait que les éprouvettes de CSC sont également prédéformées ; le même protocole de prédéformation est appliqué aux éprouvettes destinées aux essais d'oxydation et de CSC. Enfin, plusieurs durées d'essais sont effectuées dans chaque milieu, afin d'étudier la cinétique d'oxydation. Le résultat de ces caractérisations fait l'objet du chapitre 5.

Enfin, dans chacun des trois milieux d'intérêt, nous avons cherché à relier les caractéristiques des oxydes formés aux résultats des essais de CSC. En particulier, les vitesses de fissuration par CSC caractéristiques de nos essais ont été comparées aux cinétiques d'oxydation connues, en surface et aux joints de grains. Cela nous a permis de proposer les mécanismes possibles pour la CSC des aciers inoxydables austénitiques dans ces différentes conditions. Dans tous les cas, les caractéristiques des pénétrations localisées d'oxyde aux joints de grains sont supposées jouer un rôle de premier plan dans le processus de CSC. Un scénario permettant de décrire l'amorçage de fissures de CSC a ainsi pu être proposé, pour les trois milieux d'intérêt. Cette discussion constitue le dernier chapitre (chapitre 6) de ce manuscrit.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du stage de Léna Verchère (Verchère, 2016), qui a notamment porté sur le développement de techniques expérimentales nécessaires pour ces travaux. L'approche expérimentale a été privilégiée pour cette thèse, mais elle est complétée sur les aspects modélisation et simulation numérique par les travaux de thèse de Qi Huang (menés à MINES ParisTech et à l'Université Paris 13 depuis octobre 2016), et qui sont consacrés à l'identification d'un critère d'amorçage de la CSC dans les aciers inoxydables (Huang, 2020).

Tout d'abord, dans le chapitre 2, nous allons présenter l'état de l'art concernant l'oxydation et la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal. L'effet de l'oxygène dissous sur ces deux phénomènes, en milieu primaire REP ainsi qu'en milieu REB fera ensuite l'objet d'une sous-partie dédiée.



## Chapitre 2 : Revue bibliographique



## 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.1. OXYDATION ET CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL DES REP

#### 2.1.1. Généralités sur les aciers inoxydables austénitiques

Cette étude porte sur un acier inoxydable austénitique, l'acier 316L. Sauf cas particuliers, nous limiterons donc notre revue bibliographique au cas des aciers inoxydables austénitiques.

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent une teneur élevée en chrome (>17 % en règle générale) et en nickel (> 8%). Parmi les nuances les plus répandues, on trouve les aciers 304 et 316 qui contiennent 17 à 18% de chrome, 10 à 12% de nickel et 2% de molybdène dans le cas des aciers 316.

Le chrome apporte la résistance à la corrosion généralisée via la formation d'une couche d'oxyde passif. Il s'agit d'un élément alphagène, c'est-à-dire stabilisant la phase ferritique  $\alpha$  (cubique centrée). Du molybdène peut également être ajouté en faible quantité pour améliorer la stabilité du film passif et donc, la résistance à la corrosion localisée (piqûration, crevasse et CSC).

Le nickel, ajouté en teneur importante, permet de stabiliser la phase austénitique  $\gamma$  (cubique à faces centrées) du fait de son caractère gammagène. Le diagramme de Schaeffler (Figure 5) indique les phases susceptibles d'être formées dans les aciers, à température ambiante à l'état brut de soudage, en fonction des teneurs en éléments alphagènes (équivalent Cr) et gammagènes (équivalent Ni). Il montre que plus la teneur en nickel est importante, plus la teneur en ferrite résiduelle est faible. Le manganèse, lui aussi gammagène, peut être utilisé en substitution du nickel.

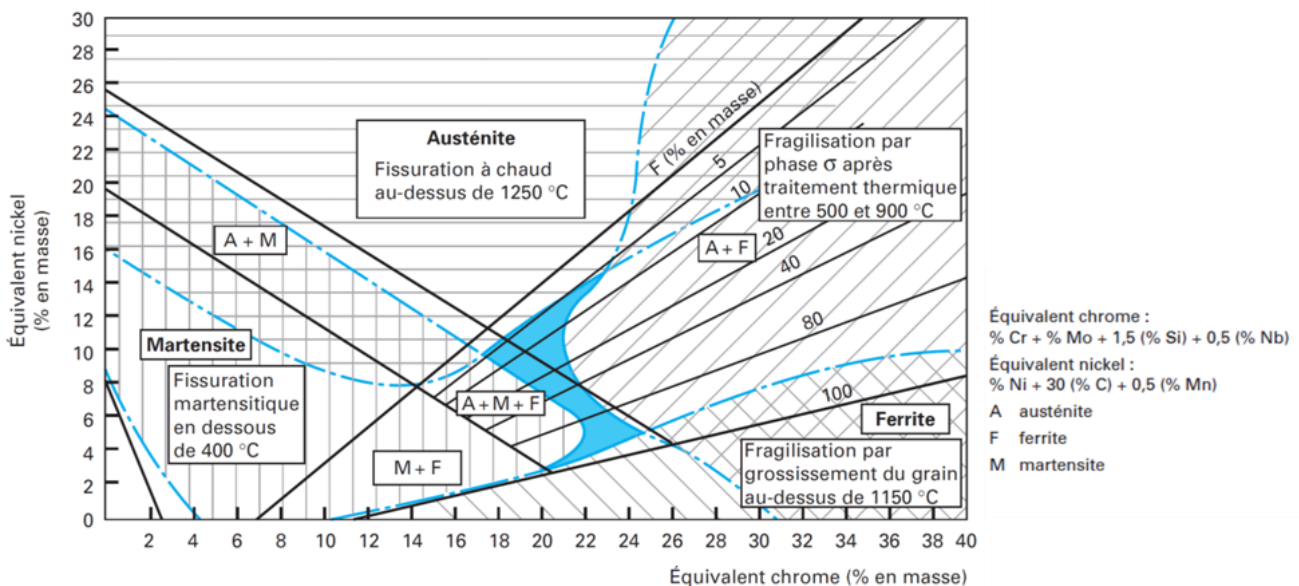


Figure 5 Diagramme de Schaeffler (structure des aciers inoxydables à température ambiante à l'état brut de soudage), d'après (Cunat, 2000).

A noter que les aciers inoxydables austénitiques peuvent présenter une déchromisation des joints de grains liés à la précipitation de carbures de chrome intergranulaires lors de traitements thermiques ou d'opération de soudage. Ces aciers sont alors dits sensibilisés. Pour limiter la précipitation intergranulaire de carbures de chrome, des nuances à basses teneur en carbone (nuances « L ») ont été développées. Un traitement thermique d'hypertrempe peut aussi être réalisé. Le carbone est alors remis en solution, à une température de 1000 à 1150°C pendant quelques dizaines de minutes, puis le matériau est trempé de façon à obtenir une solution solide métastable, sursaturée en carbone.

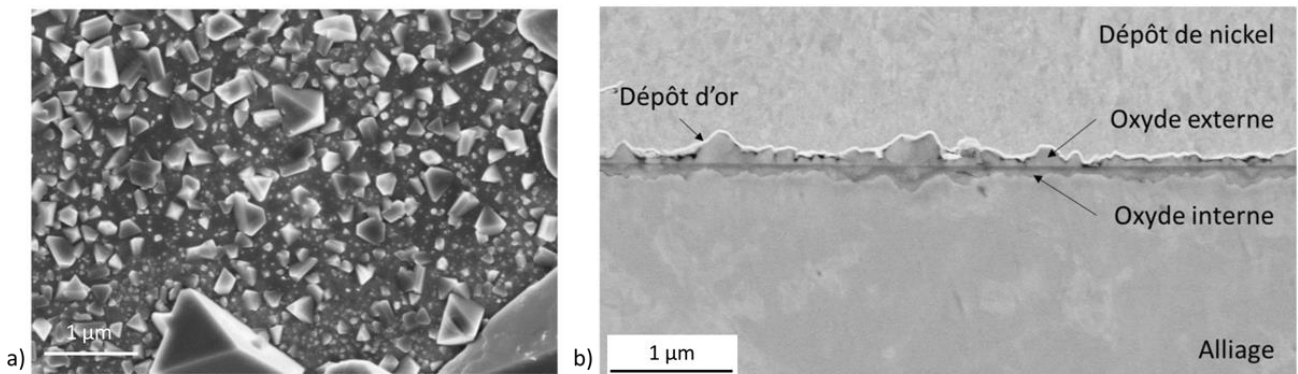
Les aciers inoxydables austénitiques contiennent également de la ferrite résiduelle  $\delta$ , de structure cubique centrée. Cette phase a des propriétés mécaniques, et un comportement vis-à-vis de la corrosion, différents de ceux de l'austénite. En particulier, cette phase est plus dure que l'austénite et tend à localiser la déformation dans les grains d'austénite environnants lorsque les échantillons sont chargés mécaniquement. De même, les aciers inoxydables austénitiques peuvent être sensibles à la transformation martensitique : sous l'effet de la déformation plastique, l'austénite peut se transformer en martensite. La présence de martensite a un impact bien connu sur les propriétés mécaniques, avec notamment une baisse de la ductilité et une hausse de la limite d'élasticité. La présence éventuelle de ferrite résiduelle  $\delta$  et de martensite doit donc être prise en compte pour l'étude de la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables austénitiques.

## 2.1.2. Oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal

### 2.1.2.1. Morphologie, nature et composition des couches d'oxyde de surface

En milieu primaire REP nominal, une double couche d'oxyde de surface est observée sur les grains d'austénite (*Figure 6*) des aciers inoxydables austénitiques 304 et 316 (nuances « L » ou non). Les caractéristiques des couches d'oxyde de surface décrites par différentes études sont récapitulées dans le *Tableau 22*.

La couche d'oxyde externe est discontinue, constituée de cristallites individuelles d'une taille hétérogène allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Ces cristallites, de forme pyramidale (*Figure 6-a*) présentent des facettes marquées. Elles ont une structure de type spinelle et sont majoritairement riches en fer. Du chrome et du nickel peuvent également être présents en proportions variables selon les études. La couche externe est généralement identifiée comme de la magnétite  $Fe_3O_4$ .



*Figure 6 a) Micrographie MEB en surface d'un échantillon d'acier 316L oxydé 600h à 325°C, d'après (Dumerval, 2014) et b) Micrographie MEB en coupe (électrons secondaires) d'un échantillon d'acier 316L oxydé 500h à 320°C d'après (Bach, 2018).*

La couche d'oxyde interne est continue et constituée de grains de taille nanométrique. Elle contient une teneur élevée en Cr et est de structure spinelle. Le rapport Cr/Fe dépend des conditions d'oxydation et de la nature de l'acier inoxydable. Par exemple, Bach (Bach, 2018) obtient un rapport atomique Cr/Fe supérieur à 1 pour la partie la plus interne de la couche interne, et inférieur à 1 pour la plus externe de la couche interne formée sur un coupon oxydé 500h en milieu primaire nominal. La teneur en nickel relevée est généralement assez faible, de l'ordre de 5 à 10% atomiques parmi les éléments métalliques.

Dans le cas d'échantillons polis miroir avant oxydation, plusieurs études montrent que l'interface couche externe/couche interne est plane, contrairement à l'interface métal/oxyde, qui présente en général une rugosité de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour une couche interne de quelques dizaines à centaines de nanomètres d'épaisseur (Shen et al., 2019 ; Terachi et al., 2006).

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que l'interface interne/externe correspond à la surface initiale de l'échantillon (Shen et al., 2019 ; Terachi et al., 2006). Ce résultat suggère un mécanisme d'oxydation anionique pour la formation de la couche interne, et cationique pour la couche externe.

Un enrichissement en Ni à l'interface métal/couche interne du côté du métal, parfois associé une déplétion en Fe, mais pas en Cr, a également été relevé dans plusieurs études (Kruska et al., 2012 ; Perrin et al., 2013 ; Shen et al., 2019 ; Soulas et al., 2013 ; Terachi et al., 2006). Deux phénomènes peuvent avoir lieu, de manière indépendante ou concomitante :

- L'enrichissement relatif en Ni résulterait d'un appauvrissement en Fe et en Cr, consommés pour la formation de l'oxyde (Soulas, 2012). Il s'agit dans ce cas d'un enrichissement apparent en Ni.
- Lors de la croissance de la couche interne dans l'alliage, par un mécanisme anionique, le Ni n'est pas oxydé et serait alors « rejeté » dans l'alliage sous-jacent. Il s'agit alors d'un véritable enrichissement en Ni de l'alliage sous-jacent (Shen et al., 2019).

On peut donc conclure qu'en milieu primaire nominal des REP, dans le cas d'échantillons polis non prédéformés, les aciers inoxydables austénitiques forment une couche duplex d'oxyde en surface des grains d'austénite. La couche externe est constituée de cristallites individuelles de magnétite pouvant contenir un peu de nickel, dont la taille varie de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres.

La couche interne, d'une épaisseur de quelques dizaines à centaines de nanomètres, est formée de nanograins d'oxyde de structure spinelle, riche en chrome et en fer et contenant un peu de nickel. Sous la couche interne, un enrichissement en nickel métallique est souvent constaté.

#### 2.1.2.2. Cinétique d'oxydation

L'ensemble des études montrent que l'épaisseur de la couche interne est de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nanomètres pour des durées d'exposition de l'ordre de quelques centaines à milliers d'heures (Bach, 2018 ; Dumerval, 2014 ; Matthews, 2019 ; Soulas, 2012 ; Terachi et al., 2006). De plus, l'épaisseur de la couche externe est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche interne.

La cinétique de croissance de la couche interne pour des échantillons non prédéformés (*Figure 7*) est étudiée par Dumerval et Bach, pour des durées d'oxydation comprises, respectivement, entre 48h et 580h et entre 24h et 500h, et par Matthews, pour des durées comprises entre 1h et 7000h (Bach, 2018 ; Dumerval, 2014 ; Matthews, 2019). Il faut noter que les valeurs de Bach sont obtenues à partir de plusieurs dizaines de mesures ponctuelles effectuées par MEB, ce qui permet de calculer une moyenne et un écart-type. Au contraire, celles de Dumerval et Matthews sont obtenues par des mesures ponctuelles. De plus, les valeurs relevées par Matthews correspondent à l'épaisseur *maximale* de la couche interne au niveau de la zone observée.

Pour les études de Bach et de Dumerval, l'épaisseur est du même ordre de grandeur (quelques dizaines de nm à un peu moins de 150 nm) quelle que soit la durée de l'essai, en raison de la dispersion expérimentale. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de Matthews, à savoir que l'épaisseur maximale de la couche interne est inférieure à 100 nm entre 1h et 100h d'oxydation. Après 1000h d'oxydation, elle peut varier entre 150 et 800 nm selon l'orientation cristallographique des grains, et après 7000h d'oxydation, l'épaisseur de la couche interne serait de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, là encore avec une très grande dispersion des résultats d'une région à l'autre d'un même échantillon. Les conclusions de Matthews sont à nuancer en raison du faible nombre de grains par échantillons, ce qui ne permet pas une étude statistiquement représentative. Toutefois, l'augmentation de l'épaisseur moyenne de la couche interne entre 1000 et 7000h d'oxydation suggère que l'état stationnaire (entre croissance et dissolution de la couche interne) n'a pas été atteint.

Enfin, pour ces trois études, il n'est pas possible d'approcher convenablement l'épaisseur en fonction du temps avec une courbe de tendance « classique » : parabolique ou logarithmique.

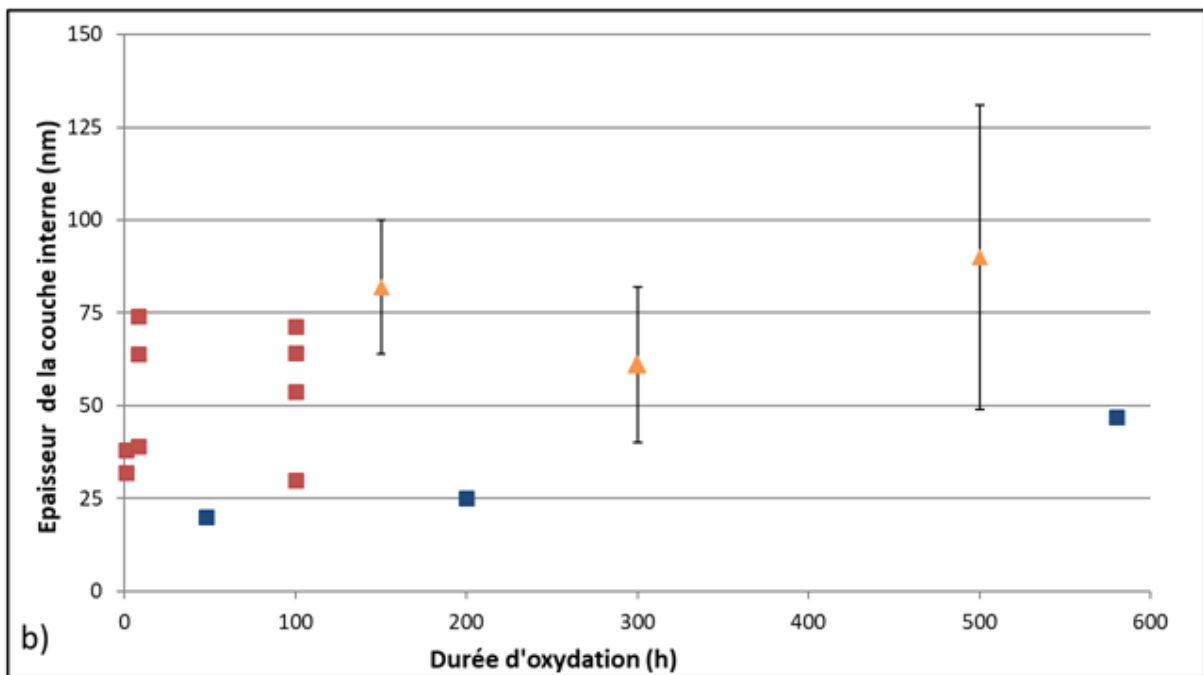
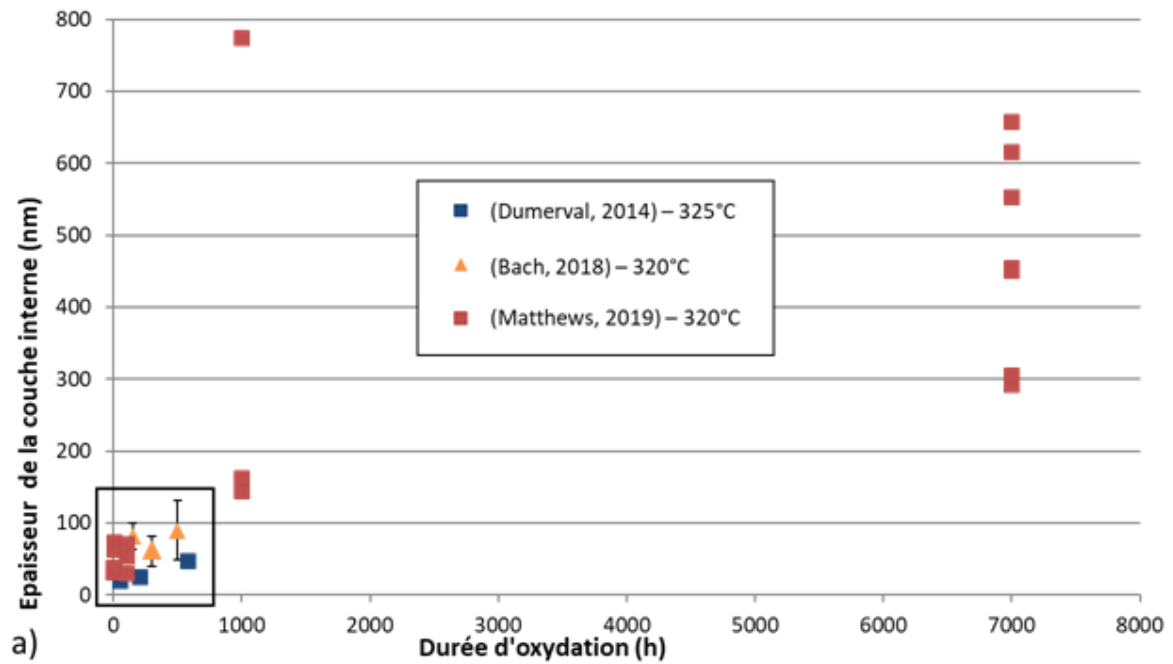


Figure 7 Épaisseur de la couche interne en fonction du temps pour trois aciers inoxydables 316L à l'état hypereutecté oxydés en milieu primaire REP nominal à 320°C et 325°C, d'après Bach, Dumerval et Matthews (Bach, 2018 ; Dumerval, 2014 ; Matthews, 2019). a) Cinétique complète, et b) Valeurs pour les premières centaines d'heures. Les résultats de Dumerval et Matthews correspondent à une mesure ponctuelle de l'épaisseur. Les points de Matthews correspondent à l'épaisseur maximale. Au contraire, les résultats de Bach sont des valeurs moyennes d'épaisseur obtenues à partir de plusieurs dizaines de mesures ponctuelles.

### 2.1.2.3. Couches d'oxyde de surface formées sur la phase ferritique

L'oxydation de la ferrite résiduelle ( $\delta$ ) en milieu primaire nominal est assez peu documentée. Une double couche d'oxyde, similaire à celle formée sur l'austénite, se forme sur la ferrite  $\delta$  (Figure 8) (Mukahiwa et al., 2019 ; Pimentel et al., 2017). L'épaisseur de la couche interne est cependant beaucoup plus faible que sur l'austénite : 50-100 nm, contre 300-500 nm.

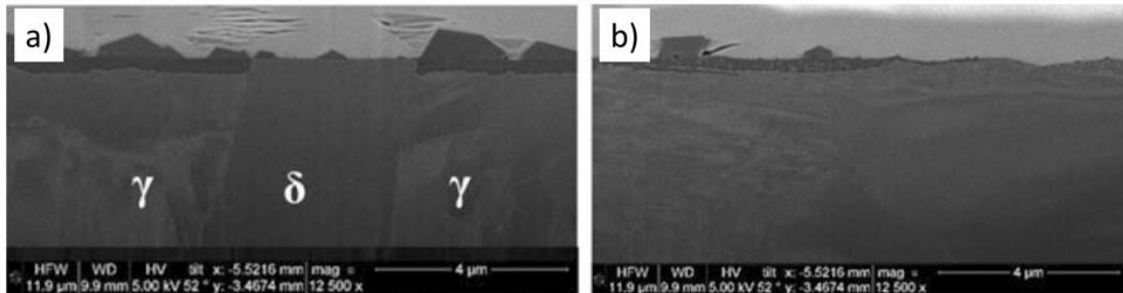


Figure 8 a) et b) : Images MEB en coupe d'un coupon d'acier inoxydable 304 forgé (20% de réduction d'épaisseur, entre 170 et 360°C oxydé 500h en milieu primaire nominal à 300°C. L'austénite est notée  $\gamma$  et la ferrite est notée  $\delta$ . D'après (Pimentel et al., 2017).

Des cartographies élémentaires STEM-EDS montrent que la couche interne formée sur la ferrite est riche en chrome, et appauvrie en fer et en nickel (Figure 9). Ces mêmes cartographies montrent que la composition des couches formées sur l'austénite est en accord avec l'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe 2.1.2.1. Un enrichissement en Ni dans le métal sous la couche interne d'oxyde est observé pour le grain de ferrite ; il est significativement plus marqué que celui observé sur les grains d'austénite (Figure 9-d). De même, un enrichissement similaire peut aussi avoir lieu à l'interface entre la couche interne de l'austénite et la ferrite (non oxydée) (cartographie non montrée).

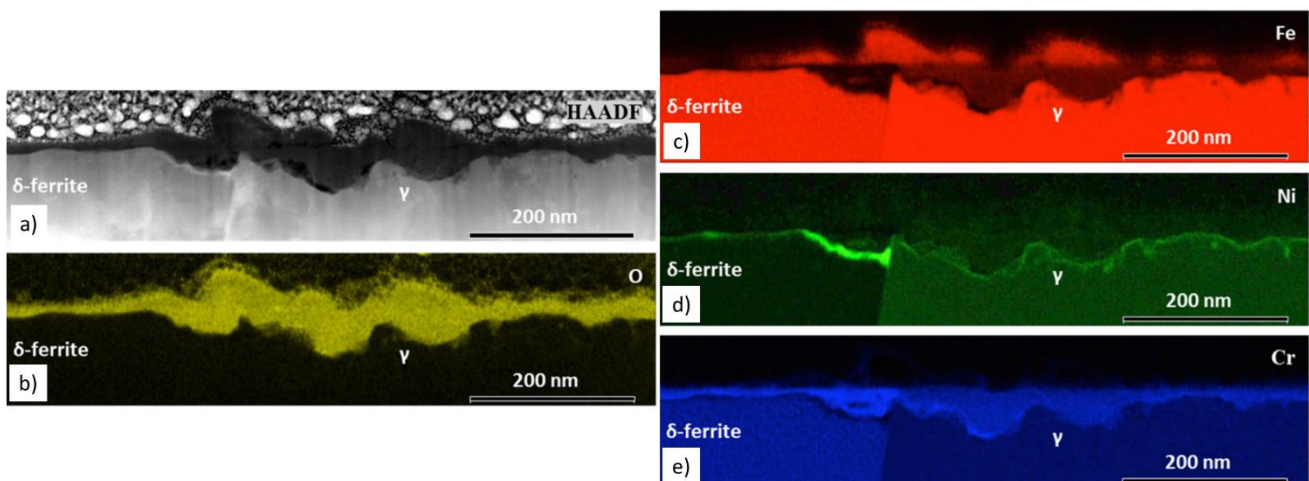
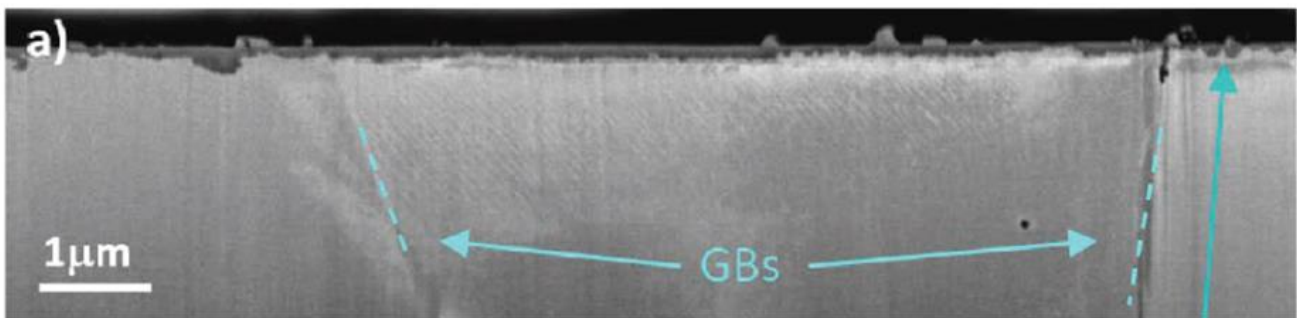


Figure 9 a) Micrographie STEM-HAADF des couches d'oxyde formées d'un coupon d'acier inoxydable 304 forgé (20% de réduction d'épaisseur, entre 170 et 360°C) oxydé 500h en milieu primaire nominal à 300°C. Cartographies élémentaires STEM-EDS de l'oxygène (b), du fer (c), du nickel (d), et du chrome (e). D'après (Mukahiwa et al., 2019).

#### 2.1.2.4. Pénétrations localisées d'oxyde formées sur les échantillons non prédéformés

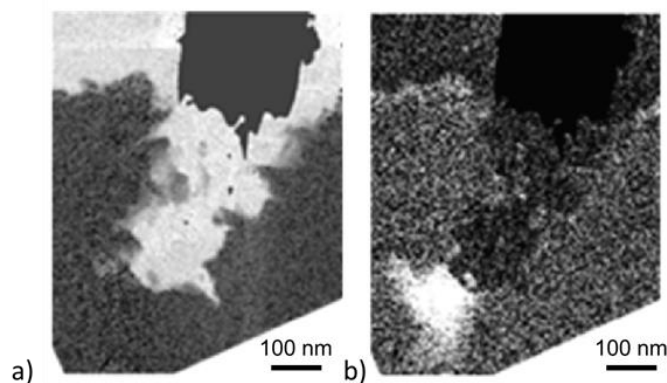
Suite aux essais en milieu primaire nominal, des pénétrations localisées intergranulaires d'oxyde (*Figure 10*) sont observées sur des échantillons d'acier inoxydable 304 et 316L non prédéformés (Kruska et al., 2011 ; Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews et al., 2017).

Après 1500h d'oxydation à 360°C, dans le cas d'un acier 304, les pénétrations intergranulaires sont du même ordre de grandeur que la couche d'oxyde interne ; le rapport entre profondeur de pénétration et épaisseur de la couche d'oxyde est de 2,3 et 2,6 pour les deux joints de grains étudiés (Lozano-Perez et al., 2012). C'est également le cas à 320°C sur un acier 316L, avec un rapport profondeur/épaisseur de 1,7 +/- 1, valable pour toutes les durées d'oxydation testées (entre 1h et 7000h) (Matthews, 2019). Pour ces deux études, la profondeur des pénétrations d'oxyde est mesurée en suivant l'axe de la pénétration, depuis l'interface couche interne/ couche externe. Il faut toutefois noter que le nombre de joints de grains observé est très limité (3 à 5 joints par échantillon), et qu'ils ne présentent pas tous de pénétration d'oxyde. La question de la représentativité se pose, et il serait donc nécessaire d'étudier un plus grand nombre de zones par échantillon, pour permettre une analyse statistiquement représentative.



*Figure 10* Micrographie MEB en coupe d'un acier 304 non prédéformé oxydé 1500h à 360°C. D'après (Kruska et al., 2011).

La composition de ces pénétrations intergranulaires est similaire à celle de la couche interne d'oxyde de surface (Kruska et al., 2011 ; Matthews, 2019). Un enrichissement en Cr, associé à une déplétion en Fe est observée dans certains cas au centre de la pénétration ainsi qu'au sein de la couche interne, dans le prolongement du joint de grains (Matthews, 2019). Enfin, un enrichissement en Ni métallique est également constaté en avant des pénétrations (*Figure 11-b*), de manière analogue à la couche interne d'oxyde de surface (Kruska et al., 2011).



*Figure 11* Cartographies EF-TEM de l'oxygène (a) et du Ni (b) d'une pénétration intergranulaire d'oxyde formée sur un acier 304 non prédéformé oxydé 1500h à 360°C. D'après (Kruska et al., 2011).

### 2.1.2.5. Oxydation dans les fissures de CSC

La nature et les caractéristiques des oxydes formés dans les fissures de CSC constituent un résultat important pour l'étude de la CSC. Ces oxydes sont caractérisés dans le cadre de plusieurs études, portant sur des fissures courtes (Couvant et al., 2009 ; Herbelin et al., 2009 ; Rousseau, 2013 ; Terachi et al., 2005) ou longues (Lozano-Perez et al., 2009 ; Shen et al., 2019) en milieu primaire REP nominal. Les résultats de l'ensemble des études de cette revue concordent, et permettent de décrire les oxydes formés sur les flancs et en pointe de fissure. Il est à noter que ces fissures sont observées sur des éprouvettes prédéformées puis sollicitées en CSC.

Sur les flancs des fissures, loin de la pointe, toutes les études font état d'une double couche d'oxyde, similaire à celle observée en surface avec une couche externe riche en fer et une couche interne riche en chrome et en fer avec un rapport Fe/Cr proche de 1 (Figure 12). L'oxyde de la couche interne est constitué de nano-grains de structure spinelle en relation d'épitaxie avec l'alliage sous-jacent (Rousseau, 2013 ; Shen et al., 2019 ; Terachi et al., 2005). Au contraire, la couche externe est constituée de cristallites de grande taille. Enfin, des filaments d'oxyde discontinus peuvent être observés dans l'alliage, sous l'interface métal / oxyde, de même qu'un enrichissement de l'alliage en nickel (Shen et al., 2019).

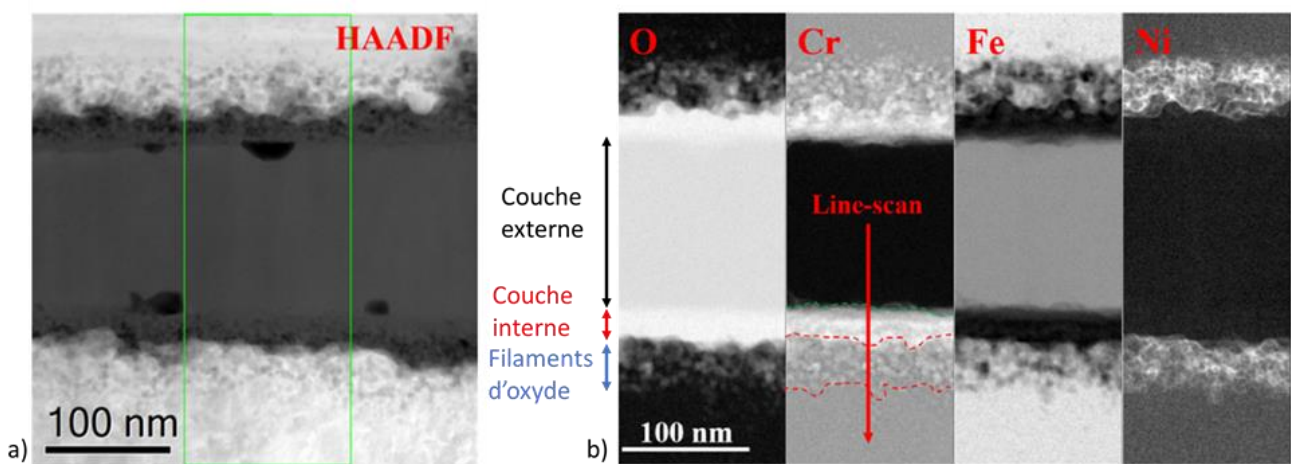


Figure 12 Oxydes formés sur les flancs d'une fissure intergranulaire de CSC en milieu primaire nominal : a) Micrographie STEM-HAADF et b) Cartographies EELS (compositions relatives) correspondantes pour l'oxygène, le chrome, le fer, et le nickel. D'après (Shen et al., 2019).

L'oxyde formé en pointe de fissure est un oxyde riche en chrome, de structure spinelle et en relation d'épitaxie avec l'alliage sous-jacent (Lozano-Perez et al., 2009 ; Shen et al., 2019). En avant de la pointe de fissure, un enrichissement en nickel, associé à une déplétion en fer et en chrome, est constaté dans le joint de grains non oxydé, sur des longueurs allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres selon les conditions d'essai (Lozano-Perez et al., 2009)(Shen et al., 2019), (Herbelin et al., 2009).

Dans certains cas, la formation de nodules d'oxyde discontinus est observée en avant de la pointe de fissure (Shen et al., 2019). Les parties non oxydées du joint de grains présentent un enrichissement en nickel couplé à un appauvrissement en Cr et Fe. Cette modification chimique du joint de grains est attribuée à la migration du joint induite par la diffusion, l'oxyde se formant le long du joint de grains à sa position « finale ». En pointe de fissure, un oxyde de composition et structure compatible avec la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  est identifié. A l'inverse, les nodules formés en avant de la pointe de fissure sont de structure corindon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en épitaxie avec l'alliage. Enfin, de fins filaments d'oxyde sont également observés en bordure du joint de grains oxydé.



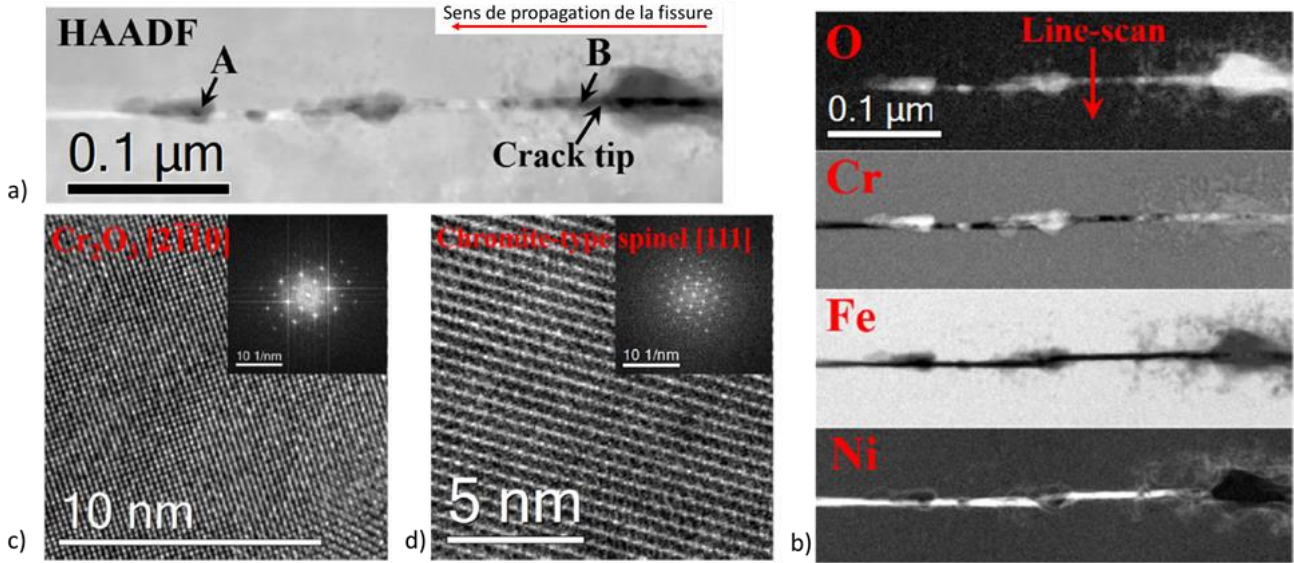


Figure 13 a) Micrographie STEM-HAADF d'une pointe de fissure intergranulaire en milieu primaire REP nominal, b) Cartographies EELS (compositions relatives) correspondantes pour l'oxygène, le chrome, le fer, et le nickel ; c) et d) Images haute résolution et transformées de Fourier correspondantes pour les régions A et B, respectivement de l'image a. D'après (Shen et al., 2019).

### 2.1.2.6. Paramètres influençant l'oxydation de la phase austénitique

#### Influence de la température

Matthews et al montrent que, dans le cas d'un acier 316L testé en milieu primaire REP nominal entre 290°C et 360°C, l'épaisseur de la couche interne n'augmente pas systématiquement avec la température (Matthews, 2019). Dans le cas de cette étude, pour une durée de 1000h d'oxydation, l'épaisseur de couche interne la plus importante est obtenue à 290°C, avec un minimum obtenu pour 320°C.

Une tendance similaire est rapportée par Maekawa et al, dans le cas d'échantillons d'acier 304, à l'état rectifié (papier SiC grade #400) et oxydés en eau pure désaérée (Maekawa et al., 1968). Les échantillons sont oxydés pendant 1000h à des températures comprises entre 150 et 360°C, puis desquamés. La perte de masse par unité de surface (résultant de la desquamation) augmente avec la température entre 150 et 300°C. Ensuite, la perte de masse diminue entre 300°C et 360°C. Toutefois, la perte de masse après desquamation inclut l'ensemble de la couche d'oxyde, et pas seulement la couche interne. Il est donc difficile d'en déduire l'épaisseur de la couche interne, qui serait une grandeur plus pertinente. De plus, des mécanismes d'oxydation différents peuvent être mis en jeu entre 150°C et 360°C. Matthews et al étudient également l'effet de la température sur la profondeur des pénétrations d'oxyde au niveau des joints de grains. Pour une oxydation de 1000h, la profondeur maximale est mesurée à 290°C, avec des valeurs similaires à 320°C et 360°C.

Les études rapportées dans cette revue suggèrent que la cinétique d'oxydation n'augmente pas de façon monotone avec la température sur le domaine de températures du milieu primaire REP. A notre connaissance, l'effet de la température sur la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire REP n'est donc pas clairement établi.

#### Influence de la teneur en hydrogène dissous

Les études de (Peng et al., 2012) et (Terachi et al., 2008) montrent que la concentration en hydrogène dissous dans le milieu primaire simulé ne modifie pas la structure duplex des couches d'oxyde de surface. La même tendance est observée en eau pure désaérée à 288°C, pour des teneurs en hydrogène dissous plus faibles qu'en milieu primaire REP, comprises entre 1,7 et 6,8 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) (Dong et al., 2015).

En revanche, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde, estimée à partir d'analyses AES<sup>1</sup> et XPS<sup>2</sup>, augmenterait légèrement avec la teneur en hydrogène dissous (Peng et al., 2012 ; Terachi et al., 2008). Il faut toutefois noter que les résultats de Terachi et al (*Figure 14*) sont obtenus pour des durées d'oxydation différentes, entre 245 et 500h, et sans que les auteurs indiquent la durée de chaque essai. Cette tendance n'est donc valable que si l'on suppose que l'épaisseur de la couche d'oxyde évolue peu au-delà de 245 h, hypothèse qui semble raisonnable au vu des cinétiques d'oxydation rapportées précédemment (voir paragraphe 2.1.2.2).

---

<sup>1</sup> Auger Electron Spectroscopy

<sup>2</sup> X-ray Photoelectron Spectroscopy

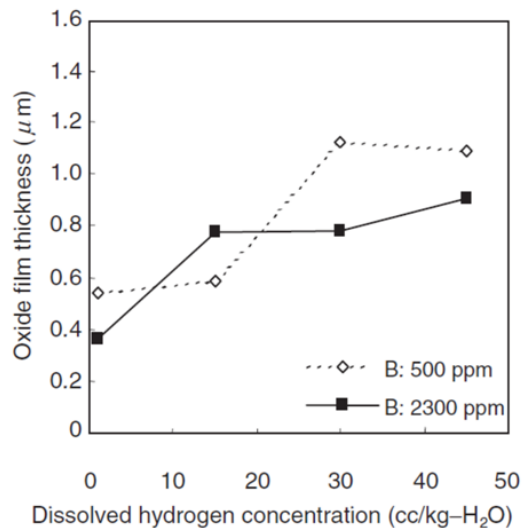


Figure 14 Epaisseur de la couche d'oxyde de surface, déterminée par spectroscopie Auger, en fonction de la teneur en hydrogène dissous. La durée d'oxydation varie entre 245 et 500h. D'après (Terachi et al., 2008).

Enfin, Peng et al (Peng et al., 2012) mettent en évidence de légères modifications de la composition de la couche interne lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente, avec un enrichissement en nickel et un appauvrissement en chrome.

L'étude de Dong et al (Dong et al., 2015), réalisée en milieu primaire REB contenant 150, 300 ou 600 ppb (soit 1,7, 3,4 et 6,8 mL/kg H<sub>2</sub>O STP) d'hydrogène dissous permet elle aussi de conclure à une légère variation de la composition de la couche interne (enrichissement en fer et appauvrissement en chrome) lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente. Il faut toutefois noter que les teneurs en hydrogène dissous testées sont bien plus faibles que celles caractéristiques du milieu primaire REP (25 à 35 mL/kg H<sub>2</sub>O TPN), et que les caractéristiques des couches d'oxyde formées dans les conditions du milieu REB ne sont pas exactement les mêmes. Ainsi, la couche externe est constituée d'un mélange de cristallites de magnétite, mais aussi d'hématite. La transposition de ces résultats au milieu primaire REP nominal n'est donc pas assurée.

#### Effet de la teneur en chrome dans le matériau

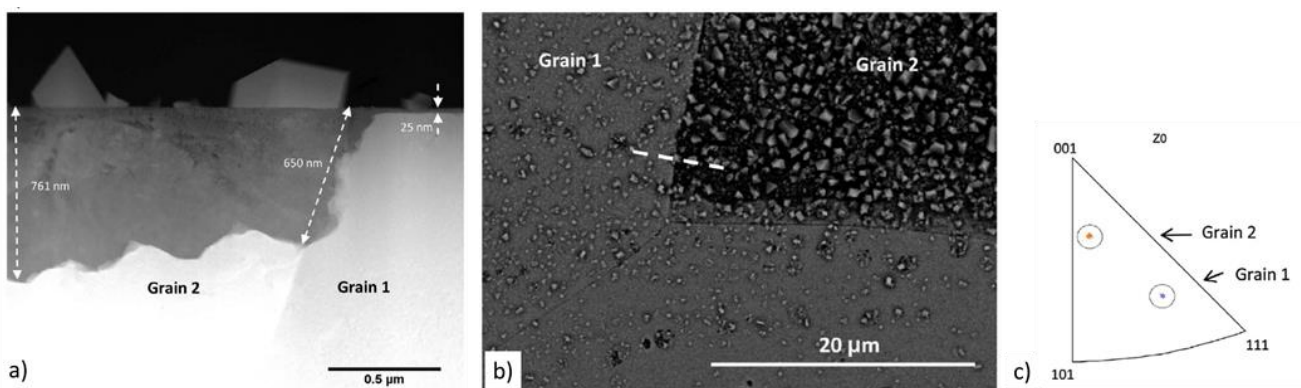
Terachi et al ont étudié l'impact de la teneur en chrome sur l'oxydation en surface en comparant un acier 316 et des alliages modèles contenant de 5 à 20% massique de chrome (Terachi et al., 2006 ; Terachi et al., 2008).

Ils montrent que la structure de la couche d'oxyde reste la même pour tous les alliages testés : couche externe discontinue constituée de cristallites individuelles, couche interne continue et compacte. Toutefois, la taille des cristallites de la couche externe augmente légèrement lorsque la teneur en chrome diminue. De plus, la teneur en chrome de la couche interne augmente avec celle de l'alliage. Enfin, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde (mesurée par spectroscopie d'émission Auger) augmente lorsque la teneur en chrome diminue, le rapport  $\frac{\text{épaisseur couche interne}}{\text{épaisseur couche externe}}$  restant inchangé.

## Effet de l'orientation cristallographique des grains

Un certain nombre d'études montrent un effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation en milieu primaire REP nominal. Il se manifeste par une variation d'épaisseur de la couche interne, de la densité et de la taille des cristallites externes d'un grain à l'autre, comme on peut le voir sur la *Figure 15* (Bach, 2018 ; Kruska et al., 2011 ; Lozano-Perez et al., 2012 ; Soulas, 2012 ; Soulas et al., 2013). Ainsi, Soulas et al montrent que la croissance de la couche interne est plus rapide sur les grains orientés  $\langle 111 \rangle$  qu'au niveau de ceux orientés  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ , à  $325^\circ\text{C}$ . L'existence d'une relation d'épitaxie entre la couche interne et l'alliage sous-jacent est avancée pour expliquer cette tendance (Soulas, 2012 ; Soulas et al., 2013).

Toutefois, la relation entre l'orientation cristallographique et la cinétique de croissance de la couche interne peut être affectée par la température d'essai et la prédéformation (Matthews et al., 2017 ; Matthews, 2019). Ainsi, dans le cas d'échantillons non prédéformés oxydés pendant 1000h en milieu primaire REP nominal, Matthews et al montrent que l'orientation  $\langle 100 \rangle$  conduit aux épaisseurs de couche interne les plus faibles à  $290^\circ\text{C}$  mais les plus élevées à  $320^\circ\text{C}$ . A  $360^\circ\text{C}$ , l'effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique de croissance de la couche interne n'est plus mis en évidence, tout comme dans le cas des échantillons prédéformés par laminage (20 % de réduction d'épaisseur), pour les trois températures d'essai. La raison en serait que ce sont des conditions pour lesquelles la formation d'une interface métal / oxyde cohérente n'est plus possible.



*Figure 15* Micrographies a) STEM-HAADF et b) MEB en électrons rétrodiffusés illustrant l'effet de l'orientation cristallographique sur l'épaisseur de la couche interne (a) et sur la densité de la couche externe (b) après 1000h d'oxydation en milieu primaire nominal à  $320^\circ\text{C}$ , pour un acier 316L non prédéformé. c) Orientation des grains 1 et 2 (direction normale à la surface). D'après (Matthews et al., 2017).

En conclusion, il est clairement établi que l'orientation cristallographique peut avoir un impact sur la cinétique d'oxydation en milieu primaire nominal. Toutefois, cet effet pourrait être limité à une plage de températures donnée et au cas des échantillons non prédéformés. De plus, il ne semble pas possible de prévoir *a priori* quelle orientation donnera lieu à la cinétique d'oxydation la plus rapide, ni la plus faible.

Effet de la prédéformation et d'un chargement mécanique appliqué sur l'oxydation

### Effet sur la morphologie et la composition des couches d'oxyde de surface

L'étude de Shen et al montre que la morphologie des couches de surface obtenues sur un échantillon oxydé après une prédéformation par forgeage (20% de déformation plastique) est différente (Shen et al., 2019). En plus de la couche de cristallites externes riches en Fe (de structure spinelle), et de la couche interne d'oxyde riche en Cr, nanocristalline et de structure spinelle, les auteurs mettent en évidence (Figure 16) :

- Une couche externe continue et amorphe, riche en Fe ;
- Des nodules d'oxyde discontinus, situés sous la couche interne d'oxyde, le long des lignes de dislocation résultant de la pré-déformation du matériau. Les analyses EELS et des images haute résolution indiquent qu'il s'agit d'un mélange de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ces résultats montrent donc que des nodules discontinus d'oxyde peuvent se former dans le métal sous la couche d'oxyde interne sous l'effet d'une prédéformation par forgeage. En revanche, la couche externe amorphe ne semble pas due à la prédéformation par forgeage. Les auteurs supposent que cette couche est formée par redéposition d'éléments métalliques provenant de la dissolution de la couche interne et des cristallites externes. En effet, une telle couche n'est pas observée sur les flancs d'une fissure de CSC, exposée moins longtemps au milieu, alors que l'éprouvette est prédéformée de la même manière (voir paragraphe 2.1.2.5). L'implication d'un phénomène de dissolution est appuyée par l'observation de « creux » au niveau de l'interface interne/externe, qui peuvent également être attribués à une dissolution de la couche interne.

Toutefois, on peut retenir que dans la plupart des cas, la morphologie des couches d'oxyde de surface n'est pas affectée par la prédéformation, ni par l'application d'un chargement mécanique pendant l'oxydation (Kruska et al., 2011 ; Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews et al., 2017 ; Matthews, 2019). La structure et la composition des couches interne et externe d'oxyde ne semble pas non plus affectée par la prédéformation (Kruska et al., 2012 ; Shen et al., 2019).

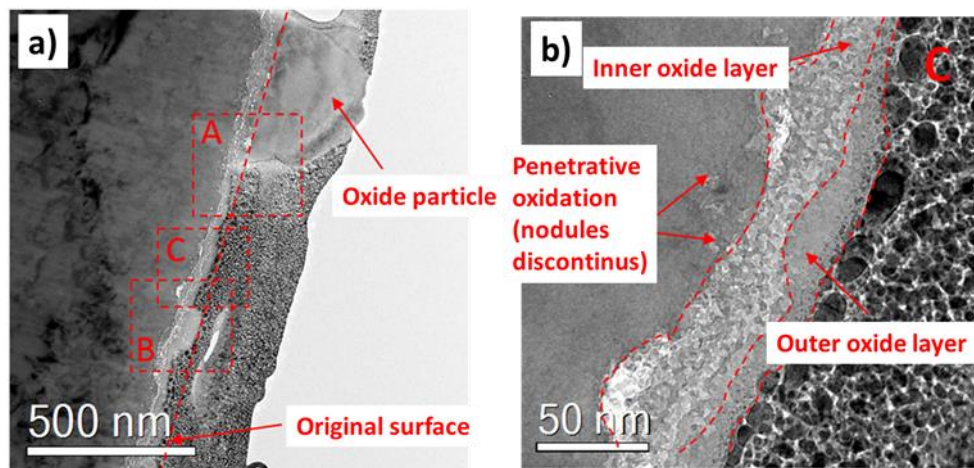


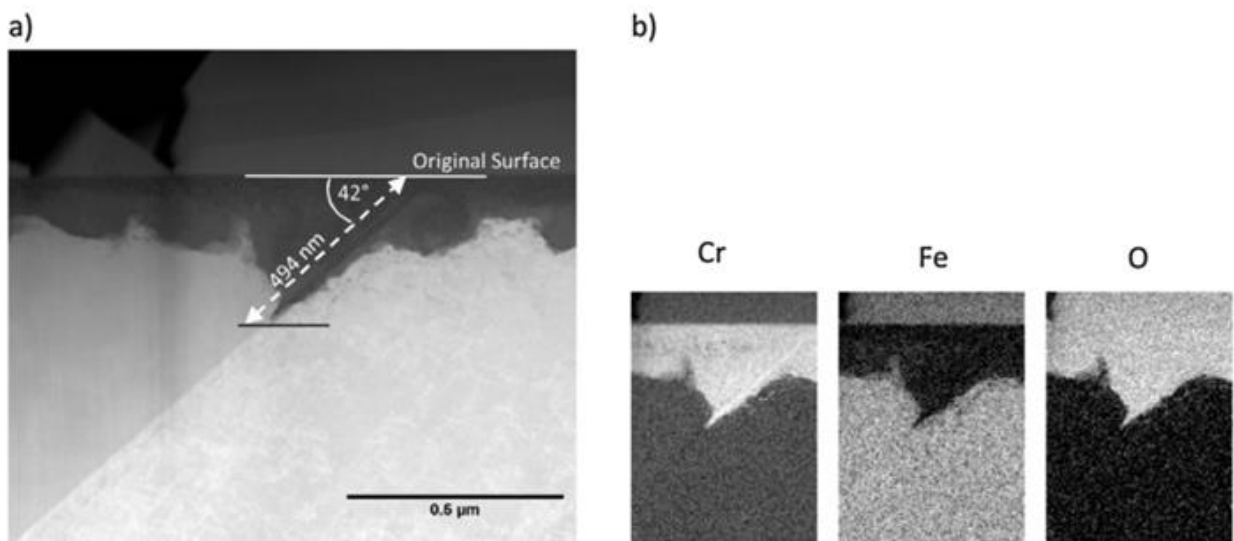
Figure 16 Micrographies MET en fond clair des couches d'oxyde de surface formées sur un échantillon d'acier 316L prédéformé (forgeage à froid, déformation plastique de l'ordre de 20%) après 2000h d'oxydation en milieu primaire nominal à 360°C. a) vue générale b) agrandissement de la zone « C ». D'après (Shen et al., 2019).

### Effet sur les pénétrations localisées d'oxyde

Dans le cas des échantillons prédéformés, en plus des joints de grains, des pénétrations d'oxyde peuvent également se former au niveau de bandes et de macles de déformation, à la fois à partir de la surface (*Figure 18*) mais aussi, pour le cas d'éprouvettes de CSC, à partir des bords des fissures de CSC (Kruska et al., 2011 ; Kruska et al., 2012 ; Lozano-Perez et al., 2009 ; Lozano-Perez et al., 2012).

La composition de l'oxyde dans les pénétrations d'oxyde est, dans l'ensemble, semblable à celle de la couche interne, que les pénétrations soient inter- ou intragranulaires. Comme pour la couche interne, un enrichissement en Ni, à l'état métallique est systématiquement observé en avant des pénétrations (Kruska et al., 2011 ; Lozano-Perez et al., 2009 ; Rousseau, 2013).

Quelques différences limitées de composition sont, toutefois relevées par rapport à la couche interne. Ainsi, des analyses par SAT montrent que l'oxyde d'une pénétration intergranulaire est un peu plus riche en Cr que celui de la couche interne (de l'ordre de 30% atomique contre 20% atomique de Cr) (Kruska et al., 2012). Cet enrichissement en Cr est cohérent avec la différence de contraste (cartographies élémentaires EELS) observée par Matthews et al (Matthews et al., 2017) entre l'axe de la pénétration intergranulaire et le reste de la couche interne. Dans ce cas, l'enrichissement en Ni en avant de la pénétration serait associé à un appauvrissement en Fe et Cr. Des particules discontinues d'oxyde sont également observées en avant d'une pénétration intergranulaire (Kruska et al., 2012). Cela n'est pas sans rappeler les nodules discontinus observés par Shen et al (Shen et al., 2019) sous la couche interne de surface et en avant des fissures de CSC.



*Figure 17 a) Micrographie STEM-HAADF d'une pénétration intergranulaire, échantillon prédéformé (laminage 20% à froid) oxydé 1000h en milieu primaire nominal à 320°C. b) Cartographies EELS associées du chrome, du fer, et de l'oxygène. D'après (Matthews et al., 2017).*

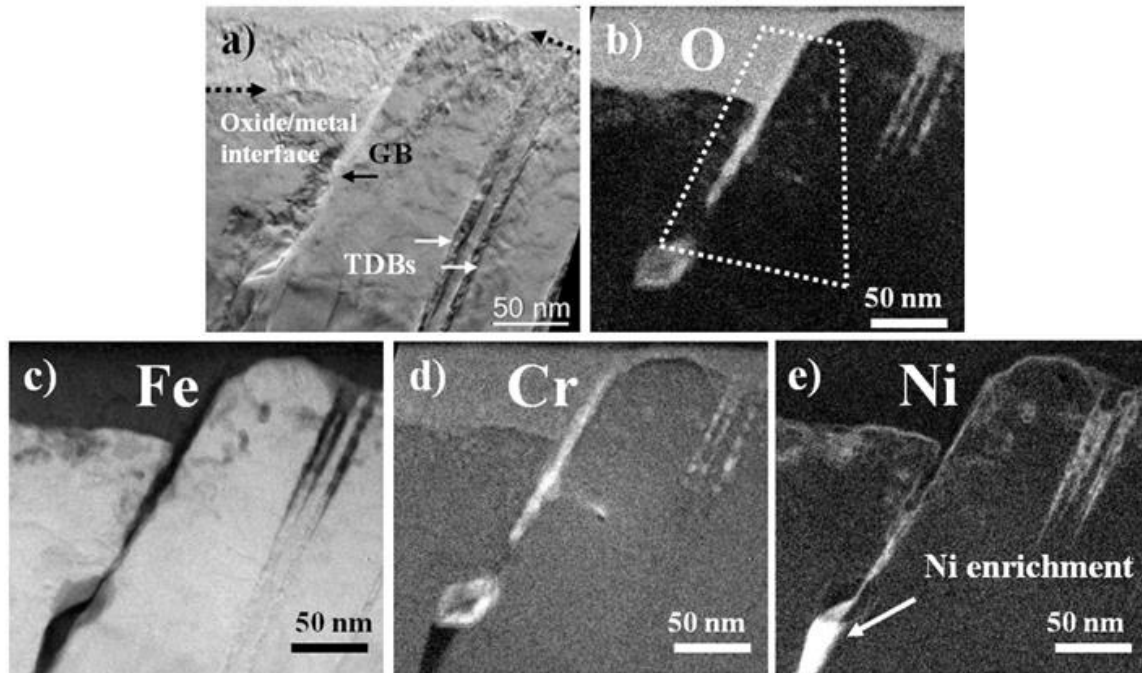


Figure 18 a) Micrographie MET en fond clair d'une pénétration intergranulaire et de pénétrations d'oxyde au niveau de macles de déformation, après 1500h d'oxydation en milieu primaire nominal à 360°C. b), c) et d) Cartographies élémentaires EFTEM de l'oxygène, du fer, du chrome, et du nickel. D'après (Kruska et al., 2012).

Des pénétrations intragranulaires au niveau de macles de déformation sont observées dans le cas d'échantillons oxydés sous charge, mais sans prédéformation (Kruska et al., 2011 ; Lozano-Perez et al., 2012). Des pores sont parfois observés en avant de ces pénétrations intragranulaires (Figure 19). Les macles de déformation observées dans ce cas sont supposées s'être formées sous l'effet de cette charge appliquée. Même si celle-ci est en-dessous de la limite d'élasticité macroscopique de l'échantillon, le matériau pourrait donc avoir été déformé plastiquement, à l'échelle locale.

Des pénétrations intergranulaires sont également observées dans le cas des échantillons oxydés sous charge appliquée, qu'ils soient prédéformés ou non. L'application d'une charge pendant l'oxydation ne semble pas non plus affecter la composition de ces pénétrations intergranulaires (Kruska et al., 2011).

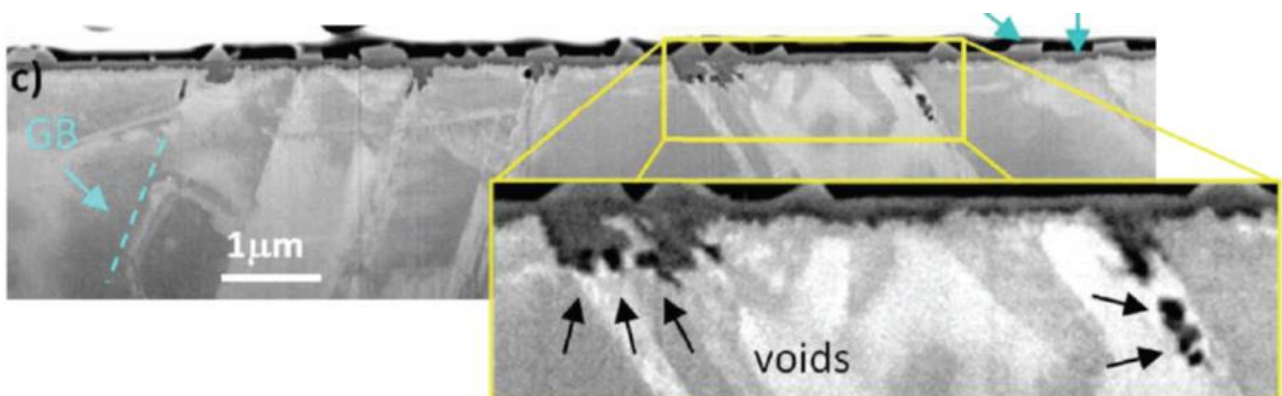


Figure 19 Micrographie MEB-FIB (électrons secondaires) d'un échantillon non prédéformé oxydé pendant 1500h en milieu primaire nominal à 360°C avec une charge appliquée pendant l'oxydation. Des pénétrations intergranulaires et intragranulaires d'oxyde peuvent être observées, ainsi que des pores en avant de certaines pénétrations intragranulaires. D'après (Kruska et al., 2011).

Ces différents résultats montrent clairement que des pénétrations localisées d'oxyde peuvent se former au niveau de joints de grains généraux fortement désorientés avec ou sans prédéformation et application d'un chargement mécanique.

Sous l'effet d'une prédéformation et/ou d'une charge appliquée pendant l'oxydation, des bandes ou macles de déformation peuvent également permettre la formation de pénétrations localisées d'oxyde. Toutefois, c'est bien l'intérieur des macles qui semble s'oxyder préférentiellement, non pas spécifiquement les joints de macles. A notre connaissance, la question de la sensibilité des joints de macle ( $\Sigma 3$ ) et des autres joints de grains spéciaux à l'oxydation en milieu primaire REP nominal n'est donc pas tranchée.

#### Effet sur la cinétique d'oxydation (couches de surface et pénétrations localisées)

L'application d'une prédéformation, sans chargement appliqué, ne semble pas modifier l'épaisseur moyenne de la couche interne formée en milieu primaire nominal, dans le cas d'aciers 304 et 316L (Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews, 2019). Ce constat est valable à la fois pour une prédéformation par laminage à froid (20% de réduction d'épaisseur) ou par traction (20 et 30%) (Figure 20). La conclusion est similaire en ce qui concerne la profondeur moyenne des pénétrations intergranulaires d'oxyde. Lozano-Perez et al montrent que la profondeur maximale des pénétrations est plus importante en présence d'une prédéformation, et de même, la proportion de joints de grains oxydés augmenterait avec la pré-déformation. Pour ces deux derniers points, une étude statistique serait nécessaire pour confirmer les résultats obtenus. En effet, un faible nombre de grains et joints de grains sont analysés, à la fois dans l'étude Lozano-Perez et al, et dans celle de Matthews. Des analyses sur un nombre statistiquement représentatif de grains et joints de grains (*a minima* plusieurs dizaines de grains et joints de grains) seraient nécessaires pour confirmer ces résultats.

Contrairement à la prédéformation, l'application d'une charge pendant l'oxydation augmenterait l'épaisseur moyenne de la couche interne, ainsi que la profondeur des pénétrations inter- et intragranulaires (Lozano-Perez et al., 2012). Les auteurs proposent que la charge appliquée dilate le réseau cristallin des bandes de déformation et des joints de grains, ce qui favorise les processus de transport et accélérerait donc l'oxydation. Là encore, cette tendance doit être vérifiée à l'aide d'analyses portant sur un plus grand nombre de grains et joints de grains.

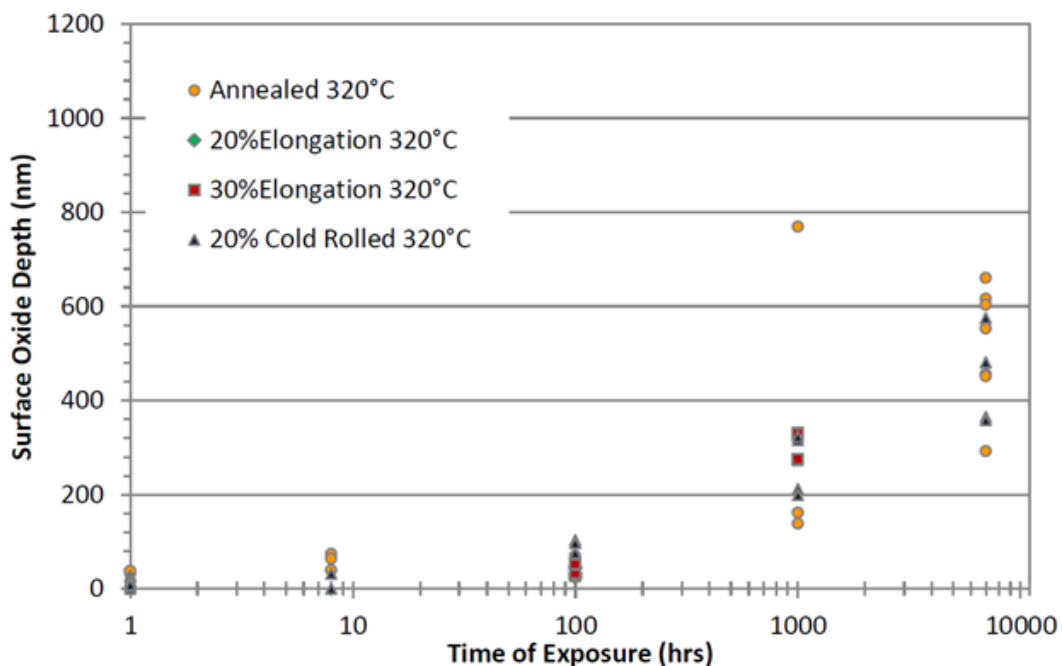


Figure 20 Epaisseur de la couche interne d'oxyde formée à 320°C sur un acier inoxydable 316L à l'état hypereffé ou prédéformé (par traction ou par laminage à froid). D'après (Matthews, 2019).



### Effet de l'état de surface

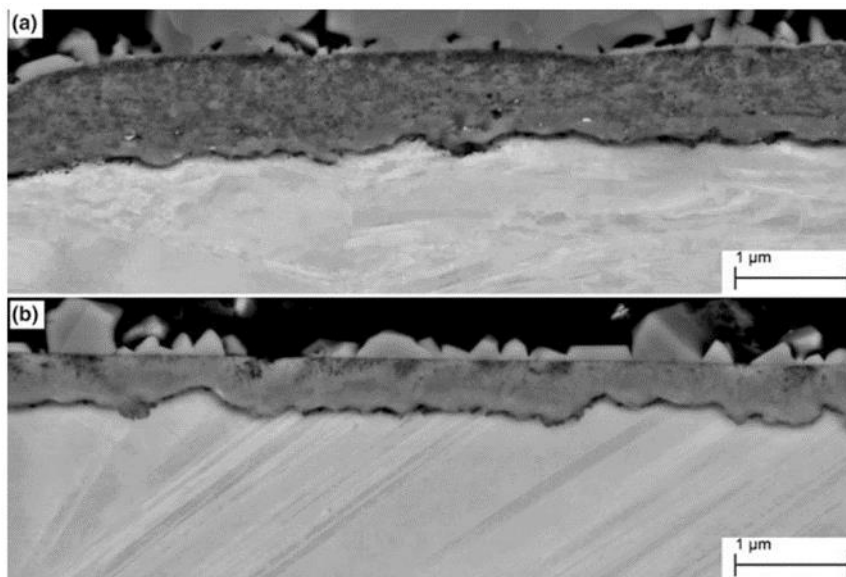
L'état de surface, et en particulier la finition choisie pour la préparation des échantillons, a un effet important sur la cinétique de croissance de la couche interne (Chang et al., 2017 ; Cissé et al., 2013 ; Ghosh et al., 2013 ; Pimentel et al., 2017). En revanche, il n'y a pas de consensus sur la tendance.

Dans une partie des études, la finition la plus « grossière » (papier SiC grade # 4000 pour Cissé et al, brute d'usinage ou rectifiée pour Ghosh et al) donne lieu à une couche interne plus fine que la finition la plus « fine » (finition OPS pour Cissé et al, pâte diamantée 0,1  $\mu\text{m}$  pour Ghosh et al) (Cissé et al., 2013 ; Ghosh et al., 2013).

A l'inverse, dans le cas d'éprouvettes de traction lente, Chang et al montrent que la couche interne est plus épaisse sur la face brute d'usinage que sur la face polie miroir avec finition OPS (Chang et al., 2017). Dans ce dernier cas, des pores sont également observés dans l'oxyde formé sur la face brute d'usinage (*Figure 21*).

Enfin, dans le cas d'un acier 304 prédéformé par forgeage à chaud (20% de réduction d'épaisseur), Pimentel et al montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne formée sur une surface polie jusqu'au papier SiC grade #600 est plus hétérogène (100 – 600 nm) que celle formée sur une surface polie miroir à l'OPS (300-500 nm) (Pimentel et al., 2017), sans qu'il soit possible de déterminer dans quel cas la cinétique est la plus rapide.

Une couche de nanograins d'alliage située sous la couche interne est rapportée par plusieurs auteurs, lorsque l'étape de finition est relativement grossière (Chang et al, Ghosh et al), mais aussi dans le cas de finitions OPS (Cissé et al) (Chang et al., 2017 ; Cissé et al., 2013). Cette couche est probablement due à un phénomène de recristallisation sous l'effet de la préparation de surface. L'effet sur la cinétique d'oxydation serait à relier à la modification des cinétiques de transport et / ou de diffusion dans cette couche de nanograins.



*Figure 21 Couches d'oxyde formées en surface d'une éprouvette de traction lente (3,5% de déformation plastique) testée en milieu primaire nominal à 300°C. L'éprouvette est issue d'une tôle laminée (20% de réduction d'épaisseur à l'ambiante). a) Face brute d'usinage et b) Face polie miroir avec finition OPS. D'après (Chang et al., 2017).*

### Effet d'un dépôt d'or et de la contamination au carbone

Le dépôt de marqueurs d'or, sous forme de plots ou de dépôt continu, est une technique utilisée dans un certain nombre d'études pour déterminer le sens de croissance des couches d'oxyde. L'or peut aussi être utilisé sous forme de grilles déposées en surface et utilisées pour déterminer les champs mécaniques sur une zone d'un éprouvette de CSC (Chaumon, 2016 ; Le Millier, 2014). L'or est choisi car supposé inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation. Cependant, Dumerval (Dumerval, 2014) a constaté que la présence d'un dépôt d'or pouvait diminuer la cinétique d'oxydation et réduire la taille et la densité des cristallites externes. La structure et la composition de la couche d'oxyde interne restent toutefois inchangées.

De plus, des analyses par EBSD sont parfois utilisées pour déterminer la microstructure des échantillons préalablement aux essais d'oxydation et de CSC. Cette technique implique de balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau électronique, ce qui peut entraîner une contamination au carbone. Ainsi, les zones préalablement caractérisées par EBSD présentent des couches d'oxyde plus épaisses (Mukahiwa et al., 2019 ; Scenini et al., 2017). Le même résultat est obtenu en réalisant un dépôt préalable de carbone avant oxydation (*Figure 22*). L'accélération de la cinétique d'oxydation n'est toutefois observée qu'en surface des grains d'austénite, et non sur les bandes de ferrite résiduelle  $\delta$ . De plus, la composition des couches d'oxyde formées avec un dépôt préalable de carbone est cohérente avec celle attendue en milieu primaire REP nominal (Mukahiwa et al., 2019). Il n'a toutefois pas été vérifié que la composition des couches est strictement la même avec et sans dépôt préalable de carbone.

Les auteurs supposent que la couche formée avec dépôt de carbone est moins protectrice vis-à-vis de l'oxydation que sans, car elle est plus épaisse. Ils avancent que cette accélération de la cinétique d'oxydation pourrait résulter de la diffusion du carbone dans l'austénite, qui occuperait les sites octaédriques autour des atomes de Cr. Ceci aurait pour effet de ralentir la diffusion des atomes de Cr vers l'extérieur, et donc la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , protectrice, ce qui conduirait à une couche interne plus épaisse. Au contraire, le carbone ne diffuserait pas dans le réseau cubique centré de la ferrite, d'où l'absence d'effet sur cette phase. Ce mécanisme n'est peut-être pas applicable tel quel au cas des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal, car les couches formées dans ces conditions ne comportent pas *a priori* de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En revanche, un ralentissement de la diffusion du chrome vers la couche d'oxyde pourrait donner lieu à un oxyde spinelle moins riche en chrome, donc moins protecteur et plus épais.

Il peut en être conclu que les analyses EBSD et / ou le dépôt de grilles d'or peuvent modifier la la densité et la taille des cristallites externes, mais surtout la cinétique de croissance de la couche interne, ce qui est susceptible de jouer un rôle sur le comportement en CSC des matériaux étudiés.

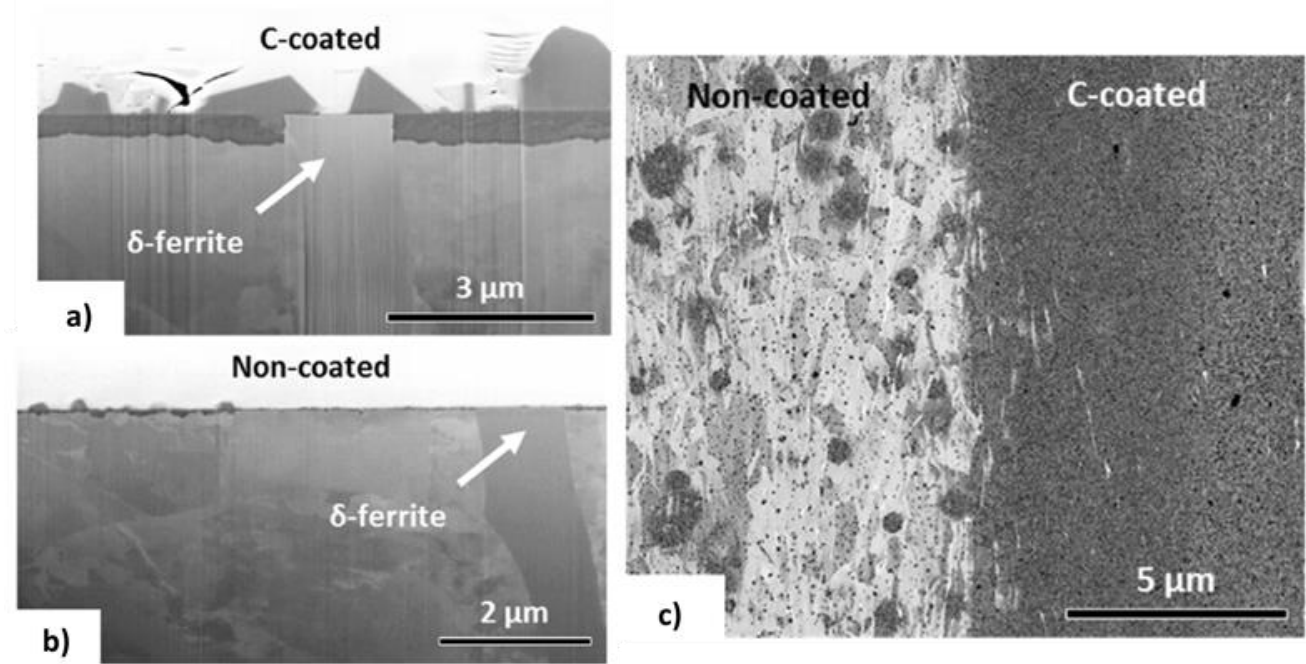


Figure 22 Micrographies MEB de coupons issus d'une tôle forgée à chaud et oxydés en milieu primaire nominal à 300°C. a) et b) Vues en coupe des couches d'oxyde sur deux échantillons avec et sans dépôt de carbone, respectivement et c) Vue de surface d'un coupon pour lequel un dépôt de carbone est déposé sur une moitié de l'échantillon avant oxydation. D'après (Mukahiwa et al., 2019).

### 2.1.2.7. Synthèse : oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire nominal

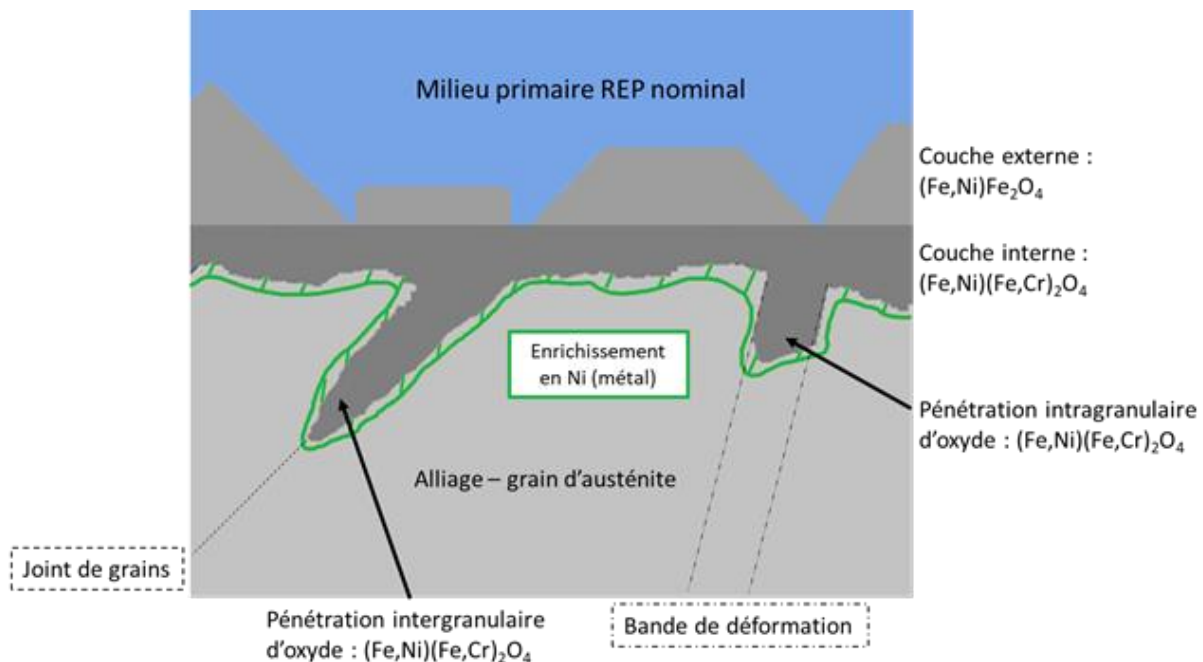


Figure 23 Schéma de synthèse des couches d'oxyde et des pénétrations localisées d'oxyde formées en milieu primaire REP nominal, d'après cette revue bibliographique.

En milieu primaire REP nominal, une double couche d'oxyde est formée sur les grains d'austénite, des aciers inoxydables. Elle est constituée de cristallites externes de magnétite, contenant également du Ni, formées par croissance cationique ainsi que par dissolution-reprécipitation, et d'une couche interne généralement décrite comme nanocristalline, non poreuse, de structure spinelle et riche en chrome. Plusieurs études font état d'une relation d'épitaxie entre la couche interne et le substrat. La cinétique de croissance de la couche interne n'est pas totalement déterminée mais elle est lente dans tous les cas, avec des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nm pour des durées d'oxydation comprises entre quelques dizaines heures et 7000h.

Quelques études montrent également que la ferrite s'oxyde peu dans ce milieu, avec formation d'une double couche dont les caractéristiques morphologiques sont similaires à celles formées sur l'austénite, à ceci près que la couche interne est significativement plus fine (de l'ordre de 20 à 50 nm). La nature des couches formées sur cette phase ne sont pas connues.

Des pénétrations localisées d'oxyde sont observées au niveau de joints de grains, et de bandes de déformation dans le cas d'échantillons prédéformés. Elles sont constituées d'un oxyde riche en chrome de type spinelle de composition, similaire à celui de la couche interne de surface. De même, à l'intérieur des fissures de CSC, une double couche d'oxyde est observée et présente les mêmes caractéristiques que les couches externes et internes formées en surface. En pointe de fissure, seul un oxyde riche en chrome est observé. Plusieurs études rapportent un enrichissement en Ni, parfois associé à une déplétion en Cr et/ou Fe, dans le métal non oxydé sous la surface de l'oxyde, en avant des pénétrations localisées et des fissures intergranulaires de CSC.

Ces similitudes dans la nature des oxydes formés en surface, dans les fissures et au niveau de défauts localisés suggèrent que les mécanismes d'oxydation sont les mêmes dans ces différentes zones, ce qui constitue un élément important pour l'interprétation des essais de CSC.

Enfin, l'effet des principaux paramètres (orientation cristallographique, teneur en chrome, teneur en hydrogène, prédéformation et charge appliquée pendant l'oxydation, état de surface, température, contamination de surface...) sur l'oxydation en milieu primaire REP a été passé en revue.

L'orientation cristallographique a un effet important sur la cinétique de croissance de la couche interne d'oxyde (facteur 2 à 5 sur l'épaisseur) mais uniquement dans le cas de coupons non prédéformés, et sur une partie du domaine de températures du milieu primaire REP. Plus la teneur en Cr dans le matériau est élevée, plus la teneur en Cr dans la couche interne est importante, et plus cette couche est fine, ce qui pourrait indiquer un meilleur caractère protecteur de la couche. Dans le domaine de concentrations du milieu primaire REP nominal, la teneur en hydrogène dissous ne modifie pas significativement la composition des couches d'oxyde ; il pourrait y avoir un effet plus important sur la cinétique d'oxydation, mais ce résultat est à confirmer. De même, l'effet de la température sur la cinétique d'oxydation n'est pas clairement déterminé. La cinétique d'oxydation n'augmente pas de façon monotone avec la température sur le domaine du milieu primaire REP ; les résultats suggèrent plutôt un maximum pour une température intermédiaire, suivie d'une diminution de la cinétique d'oxydation.

Pour une même durée d'essai, la prédéformation n'augmente pas non plus l'épaisseur moyenne de la couche interne et la profondeur moyenne des pénétrations intergranulaires d'oxyde, contrairement à l'application d'un chargement mécanique (dans le domaine élastique) en milieu. La prédéformation conduit toutefois à la formation de pénétrations intragranulaires d'oxyde, au niveau de bandes et de macles de déformation, et pourrait augmenter la profondeur maximale des pénétrations intergranulaires. La nature et la composition des oxydes ne semblent pas affectés par ces deux paramètres. L'écaillage de surface (à différencier de la prédéformation, en volume) résultant de différentes finitions peut avoir une influence importante sur la cinétique d'oxydation de la couche interne, probablement en lien avec des phénomènes de recristallisation de l'alliage sous la surface. La tendance n'est cependant pas clairement définie, la finition la plus fine pouvant, selon les cas, amener à la couche interne la plus fine ou la plus épaisse. Enfin, l'effet d'une contamination au C, par exemple lors d'une analyse EBSD, est clairement d'augmenter la cinétique d'oxydation en surface, tandis que la présence d'un dépôt d'or peut au contraire la ralentir. Dans les deux cas, la nature et la composition des couches ne sont pas significativement modifiées.

En conclusion, pour une nuance d'acier, et donc une même teneur en Cr, la nature et la composition des oxydes formés n'est pas affectée par les paramètres pouvant intervenir en milieu primaire REP. En revanche, la cinétique d'oxydation peut être impactée par plusieurs de ces paramètres. Toutefois, lorsque deux ou plusieurs paramètres ayant une influence sur la cinétique d'oxydation sont mis en jeu, il est délicat de prévoir quel va être l'effet combiné sur l'échantillon testé. Cette première partie nous a donc permis de donner les caractéristiques des oxydes formés en milieu primaire REP nominal sur les aciers inoxydables austénitiques. Nous allons maintenant présenter le phénomène de CSC, puis étudier l'influence des principaux paramètres sur la sensibilité des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal.

### 2.1.3. CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP

#### 2.1.3.1. Présentation du phénomène de CSC

Le phénomène de CSC peut être décomposé en deux grandes étapes, à savoir l'amorçage et la propagation des fissures. Staehle propose un phénomène de CSC en 5 étapes (*Figure 24*) : l'état initial (1), l'amorçage au sens large (2,3,4) et la propagation (5)(Staehle, 2016).

Dans le cadre de cette description, l'amorçage est divisé en trois étapes. Dans un premier temps, des « précurseurs » apparaissent (2) ; il s'agit des conditions préalables à l'apparition des premiers défauts liés à la CSC. Le phénomène de CSC n'a pas encore commencé à cette étape. Il peut s'agir de l'accumulation d'espèces chimiques dans le milieu, ou d'une modification locale de la composition du matériau, par exemple. Lorsque les premiers défauts associés au phénomène de CSC apparaissent, Staehle parle « d'incubation » (3). Ces défauts ne sont pas encore des fissures de CSC, mais peuvent le devenir. Par exemple, la formation d'une pénétration localisée d'oxyde, peut être considérée comme relevant de l'étape d'incubation, au sens de Staehle. Enfin, lorsque les premières fissures de CSC (moins d'un micron de dimension) apparaissent, on se trouve dans l'étape (4) dite « des proto-fissures ». D'après cette description, lorsque la dimension de ces fissures excède un micron, le phénomène de CSC bascule dans l'étape de propagation.

Il faut toutefois noter que cette description du phénomène de CSC ne fait pas l'objet d'un consensus. Le vocabulaire peut varier d'une étude à l'autre. Ainsi, dans plusieurs études, la vitesse d'avancée des fissures est plutôt lente initialement (après détection des premières fissures observables), puis augmente fortement au-delà d'une profondeur critique, souvent associée à une caractéristique de la microstructure, par exemple la taille moyenne des grains (Couvant, 2003 ; Huguenin, 2012). Certains auteurs parlent alors des domaines de « propagation lente », avant le point d'inflexion, et de « propagation rapide » au-delà. De plus, les critères permettant d'identifier des défauts comme étant des fissures ou des amorces de CSC dépendent des moyens d'observations utilisés (radiographie, microscopie optique, MEB).

Ce constat montre l'importance de préciser les critères choisis pour définir les amorces ou fissures observées à l'issue des essais de CSC, pour les études de cette bibliographie. Elles montrent également l'importance, pour une étude d'amorçage, de choisir une description du phénomène de CSC adaptée aux conditions d'essai, et de définir des critères précis pour l'identification des amorces ou fissures de CSC.

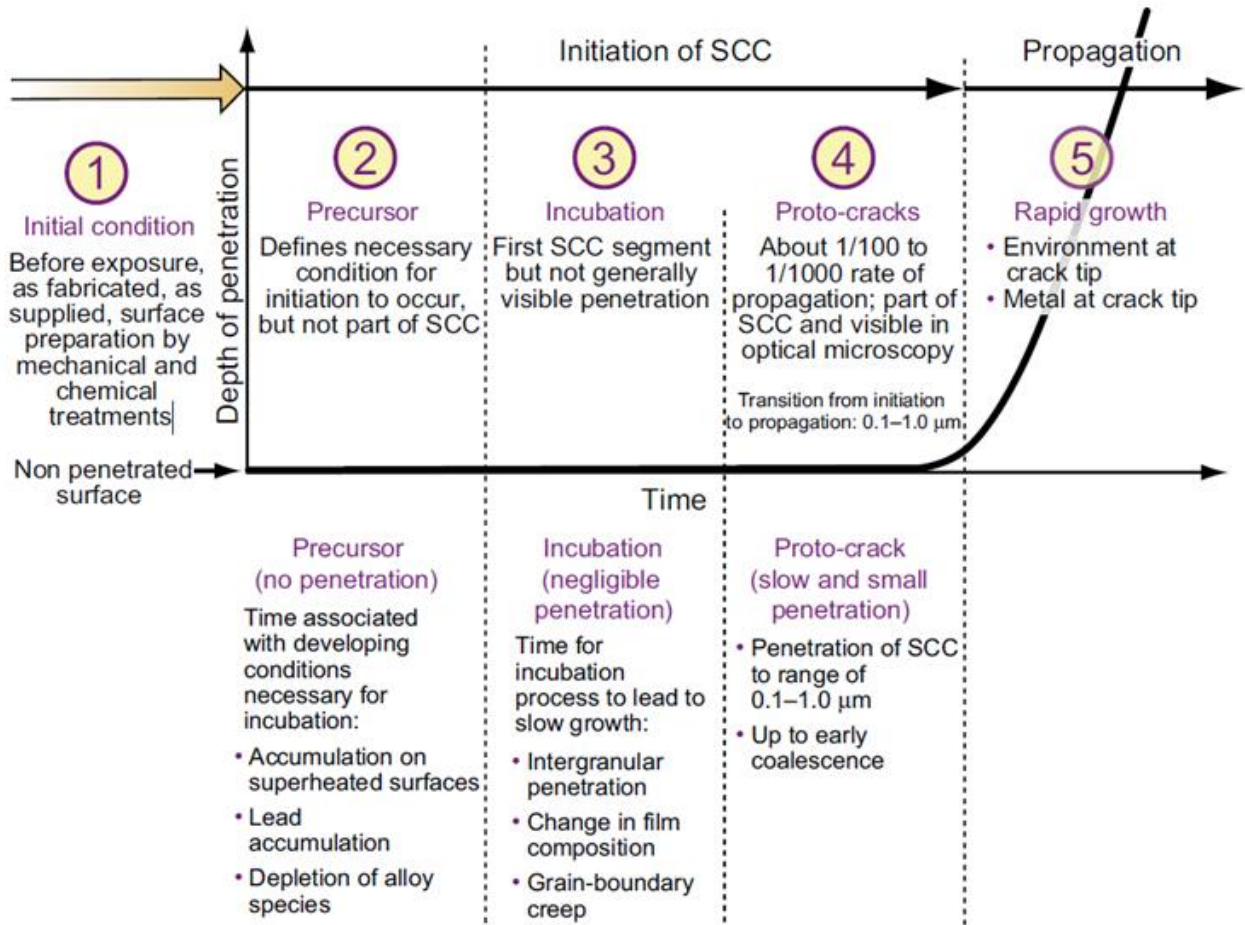


Figure 24 Etapes du phénomène de CSC proposées par Staehle (Staehle, 2016).

### 2.1.3.2. Effet des principaux paramètres sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal

Comme reporté au début de ce manuscrit, des cas de fissuration par CSC de composants en acier inoxydable exposés au milieu primaire des REP ont été constatés depuis les années 1990. Des études sur le sujet ont donc été menées depuis lors afin d'évaluer les conditions pour lesquelles les aciers inoxydables sont sensibles à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire des REP.

Les études de laboratoire montrent une grande variété en termes de méthodologie d'essai (prédéformation et préparation des échantillons, sollicitation mécanique au sens large pendant l'essai de CSC, essais interrompus ou réalisés jusqu'à rupture des échantillons, etc), ce qui donne lieu à une forte dispersion des résultats.

La complexité des essais d'amorçage, ainsi que la bonne résistance des aciers inoxydables à l'amorçage de fissures (par comparaison avec l'Alliage 600 notamment) expliquent que peu d'études paramétriques, et plus encore multi-paramétriques, aient été publiées. Malgré cette difficulté, des tendances peuvent être dégagées, ce qui fait l'objet de cette sous-partie.

Cette revue bibliographique a pour objectif de déterminer l'effet de paramètres mécaniques, matériau et environnement (prédéformation, type d'essais, température...) sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC pour les aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal. Beaucoup d'études d'amorçage donnent cependant lieu à des fissures de dimensions millimétriques, pour lesquelles les mécanismes de propagation ont également joué un rôle. Nous parlerons donc dans la suite de *sensibilité à la CSC* des aciers inoxydables.

Pour certains paramètres, quelques conclusions issues d'études de propagation seront également incluses, en l'absence de résultats d'essais d'amorçage, ou lorsque le complément nous semble pertinent. Il sera alors clairement précisé qu'il s'agit d'études de propagation.

#### Effet de la pré-déformation

En dehors du type d'essai de CSC, le paramètre ayant l'impact le plus important sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire nominal semble être la pré-déformation (ou pré-écrouissage). Il s'agit de la déformation en volume appliquée au matériau avant l'essai de CSC, par opposition à l'écrouissage de surface, qui sera traité plus loin, dans un paragraphe dédié à l'état de surface.

Dans la plupart des cas, les études d'amorçage portent uniquement sur des éprouvettes prédéformées. Finalement, le nombre d'études d'amorçage comparant, pour un même protocole d'essai, des éprouvettes prédéformées et non prédéformées est réduit.

Toutefois, deux études indépendantes montrent que l'application d'une prédéformation augmente la vitesse de fissuration par CSC. Ainsi, Couvant montre que la vitesse de fissuration est multipliée par 4 pour l'étape de propagation lente, et par 12 pour celle de propagation rapide, lorsque le matériau est prédéformé par cisaillement (20%) (Couvant, 2003). Dans les deux cas, les éprouvettes sont entaillées et testées en traction lente (à  $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). De même, dans l'étude de Raquet et al, les vitesses moyennes de fissuration (profondeur moyenne des fissures rapportée à la durée d'essai) sont 3 à 5 fois supérieures dans le cas d'éprouvettes prédéformées par emboutissage en V, fatigue, ou grenailage, par rapport à une éprouvette entaillée mais non prédéformée, dans le cas d'essais de traction lente à des vitesses équivalentes (entre 1 et  $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) (Raquet et al., 2005).

Enfin, dans le cas de l'étude de Chang et al, pour un même protocole d'essai en traction lente, l'amorçage de fissures de CSC a lieu uniquement pour les éprouvettes prédéformées par laminage (Chang et al., 2017).



Des résultats similaires sont obtenus dans le cas d'études de propagation, sur des éprouvettes CT prédéformées par traction (Castano Marin et al., 2003) ou par laminage (Shoji et al., 2003 ; Tice et al., 2007) : la vitesse de propagation est plus élevée avec prédéformation que sans.

De manière générale, on peut donc retenir que la prédéformation favorise l'amorçage et conduit à une augmentation de la vitesse de propagation des fissures de CSC en milieu primaire nominal. Toutefois, la prédéformation du matériau n'est pas une condition nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire nominal, puisque Couvant (Couvant, 2003) obtient des fissures de CSC sur une éprouvette non prédéformée, entaillée, et déformée en traction lente, avec de l'ordre de 11% de déformation plastique.

Toutefois, s'il est clair que le pré-écrouissage favorise l'amorçage de fissures de CSC, l'effet varie significativement selon le mode et le niveau de pré-écrouissage.

Ainsi, il semble établi qu'une pré-déformation par emboutissage en V suivie d'un essai de traction lente rend les aciers inoxydables très sensibles à la fissuration par CSC (Arioka, 2002 ; Couvant, 2003 ; Huin et al., 2015 ; Raquet et al., 2005). La triaxialité des contraintes, ainsi que la sollicitation en traction d'une éprouvette mise en compression par la prédéformation, sont avancées pour expliquer cette sensibilité (Raquet et al., 2005). Cette dernière hypothèse est également avancée par Raquet et al pour expliquer la sensibilité à la CSC d'éprouvettes prédéformées par fatigue (cycles traction-compression) et grenailage.

D'autres études montrent qu'une prédéformation par laminage donne lieu à l'amorçage de fissures de CSC pour des éprouvettes sollicitées en traction lente (Chang et al., 2017 ; Tice et al., 2017), sous charge constante (Herms, 2009 ; Rousseau, 2013) ou sous chargement dit « trapézoïdal » (Herms, 2009 ; Huguenin, 2012 ; Rousseau, 2013). Le chargement dit « trapézoïdal » comprend des déchargements-rechargements de faible amplitude (rapport de charge R supérieur à 0,8) réalisés avec une fréquence faible, ce qui a pour effet de « ré-activer » mécaniquement la pointe de fissure (Figure 25). Le sens de prélèvement des éprouvettes par rapport à la direction de laminage est également susceptible de jouer un rôle sur la sensibilité à la CSC. Plusieurs études portant sur des essais de propagation montrent que la propagation de fissures de CSC est plus rapide parallèlement à la direction de laminage que dans les deux directions perpendiculaires (Arioka et al., 2005 ; Tice et al., 2007).

De plus, dans le cadre de l'étude de Tice et al, une prédéformation par forgeage à chaud et une prédéformation par laminage à froid (20% de réduction d'épaisseur dans les deux cas) permettent l'amorçage de fissures de CSC pour des conditions d'essai de traction lente similaires (3 à 5 % de déformation plastique à 1 ou  $2,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) (Tice et al., 2017).

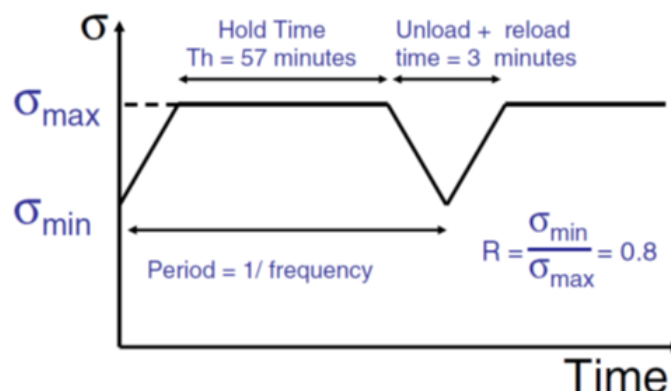


Figure 25 Chargement trapéze utilisé pour les essais d'amorçage de (Huguenin et al., 2013).

De même, une prédéformation par cisaillement (Couvant, 2003) ou traction (Couvant et al., 2009 ; Huguenin, 2012) donne lieu à l'amorçage de fissures de CSC. Dans ce cas, l'effet du trajet de

chargement serait du premier ordre. Ainsi, Couvant montre que les essais avec trajet de chargement complexe ( $\beta^3 = 0$ ) favorisent l'amorçage de fissures intergranulaires, en plus des fissures intragranulaires observées dans la majorité des cas (Couvant, 2003). L'application d'un trajet de chargement complexe diminue la vitesse de fissuration intragranulaire par rapport aux essais réalisés avec un trajet de chargement simple ( $\beta = +1$ ), tandis qu'elle augmente la vitesse de fissuration intergranulaire.

Dans le cas d'éprouvettes en croix, prédéformées par traction selon une direction, puis sollicitées en traction lente selon la direction perpendiculaire à la première (Figure 26), les fissures amorcées sont quasi-exclusivement intergranulaires (Couvant et al., 2009). Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus sur les éprouvettes pré-cisaillées : le trajet de chargement est complexe dans les deux cas. Il n'y a pas de comparaison avec un trajet de chargement simple dans cette étude, mais il faut noter que des fissures intergranulaires sont observées pour des niveaux de prédéformation, de déformation en traction lente, et de durée modérés ; par exemple, 10 puis 11% et 313h d'essai, ou bien 17 puis 1% et 430h d'essai. L'observation de fissures de CSC pour ces conditions relativement peu sévères montrent que les aciers inoxydables sont fortement sensibles à l'amorçage de fissures de CSC dans le cas d'une prédéformation par traction suivie d'un changement de direction de sollicitation en traction lente.

Enfin, dans le cas de l'étude d'Huguenin, les essais réalisés avec un angle de  $90^\circ$  entre la prédéformation par traction et la sollicitation en milieu (chargement trapézoïdal) sont plus sévères en termes de sensibilité à l'amorçage que les essais réalisés avec un angle de  $45^\circ$ . En particulier, pour les échantillons prédéformés par traction (36%), des amorces sont observées seulement dans le cas du trajet de chargement le plus complexe, et ce, pour les trois matériaux de cette étude.

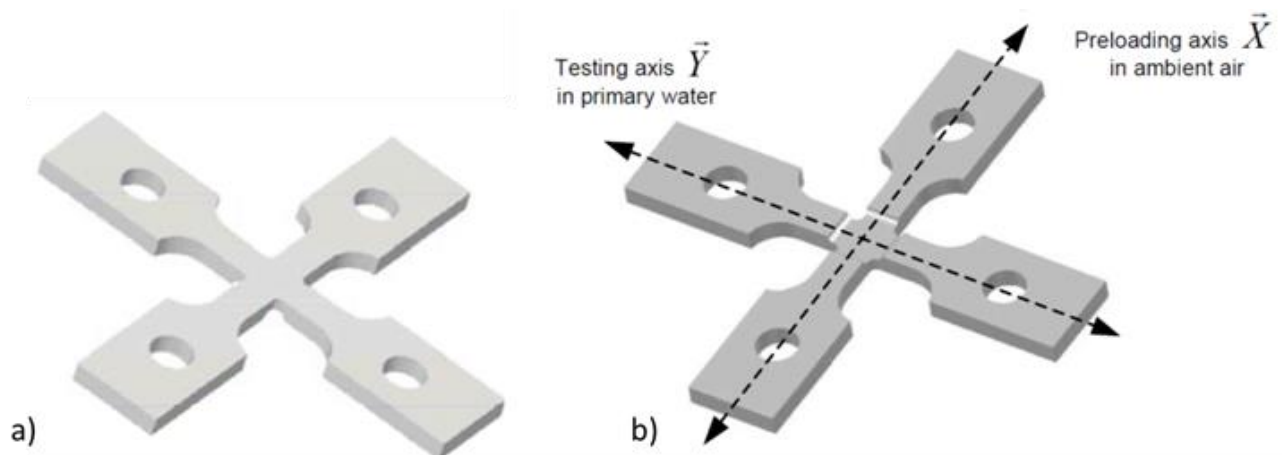


Figure 26 Epreuve en croix utilisée pour des essais d'amorçage avec changement de trajet de chargement en milieu primaire nominal : a) face avant (plane) et b) face arrière de l'éprouvette (avec réduction de section au centre). L'éprouvette est prédéformée selon une direction à l'air ambiant puis sollicitée en traction lente en milieu primaire nominal selon l'autre direction. D'après(Couvant et al., 2009).

<sup>3</sup> Le paramètre  $\beta$ , introduit par (Schmitt et al., 1985) permet de caractériser le trajet de chargement. Ce paramètre est défini à l'aide de tenseurs de déformation de l'étape de prédéformation ( $\tilde{\varepsilon}_1$ ) et de celle de traction lente ( $\tilde{\varepsilon}_2$ ):  $\beta = \frac{\tilde{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\varepsilon}_2}{|\tilde{\varepsilon}_1| \cdot |\tilde{\varepsilon}_2|}$ . Ainsi,  $\beta = 0$  si les directions de pré-écrouissage et de traction lente sont perpendiculaires.  $\beta = +1$  correspond à deux sollicitations en traction selon la même direction pour la prédéformation et l'essai de CSC, tandis que le cas  $\beta = -1$  correspond à une prédéformation en compression suivie d'une traction lente selon la même direction.

La hiérarchie des modes de prédéformation vis-à-vis de la sensibilité à la CSC semble donc difficile à établir, du fait du faible nombre d'études comparant, pour un même protocole d'essai de CSC, plusieurs modes de prédéformation.

En ce qui concerne le niveau de prédéformation, il semble que, de manière générale, plus celui-ci est élevé, plus le matériau sera sensible à la CSC. Ainsi, le temps à l'amorçage (apparition de fissures de 1  $\mu\text{m}$  et plus) diminue lorsque le niveau de prédéformation en traction augmente (de 11, à 26 puis à 36%) (Huguenin, 2012). Dans le cas d'éprouvettes prédéformées par cisaillement, la c'est la vitesse de fissuration par CSC qui augmente avec le niveau de pré-déformation, (Couvant, 2003). De plus, cette conclusion est valable pour la vitesse de fissuration intragranulaire lorsque le trajet de chargement est simple ( $\beta = +1$ ), et pour la vitesse de fissuration intergranulaire lorsque le trajet de chargement est complexe ( $\beta = 0$ ).

#### Seuils de dureté pour l'amorçage et la propagation de fissures de CSC

De manière générale, quel que soit le type d'essai, l'écroissage résultant de l'essai de CSC (à différencier de la pré-déformation) serait nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC pour les aciers inoxydables en milieu primaire nominal. Ainsi, Couvant (Couvant, 2003) montre que la dureté est toujours supérieure à 240  $\text{HV}_{0,1}$  à proximité immédiate des fissures de CSC, dans le cas d'éprouvettes non prédéformées sollicitées en traction lente. Cette valeur de dureté constituerait donc une condition nécessaire à l'amorçage des fissures de CSC pour l'alliage 304 testé. Il ne s'agit toutefois pas d'une condition suffisante, car des essais à charge constante ont donné lieu à des valeurs de dureté plus élevées, sans toutefois présenter de fissures de CSC. De la même manière, un seuil de 310  $\text{HV}_{0,1}$  est avancé pour la propagation rapide de fissures de CSC (lorsque la profondeur des fissures dépasse la taille moyenne d'un grain, à savoir environ 50  $\mu\text{m}$ ). Ces seuils ne portent pas sur la prédéformation du matériau ; toutefois, celle-ci contribue à augmenter la dureté du matériau, et facilite probablement l'obtention et le dépassement de ces seuils de fissuration.

Raquet propose quant à lui un seuil de dureté initiale de 300 +/- 10  $\text{HV}_{0,05}$  (0,49N) pour la propagation de fissures de CSC dans le cas d'éprouvettes grenillées testées en traction lente : au-delà de cette valeur, la vitesse de fissuration augmente fortement (*Figure 21*) (Raquet et al., 2005). Il s'agit ici de la dureté initiale de l'éprouvette en surface, après prédéformation mais avant l'essai de CSC.

Enfin, Huguenin (Huguenin, 2012) vérifie que la dureté initiale des éprouvettes prédéformées (par traction ou laminage) est supérieure à 220  $\text{HV}_{0,1}$  lorsque des fissures de CSC sont observées. Les essais de CSC d'Huguenin sont réalisés à l'aide d'éprouvettes entaillées ; en tenant compte de la plastification en fond d'entaille au cours de l'essai de CSC, ces valeurs de dureté semblent donc cohérentes avec le critère proposé par Couvant (Couvant, 2003).

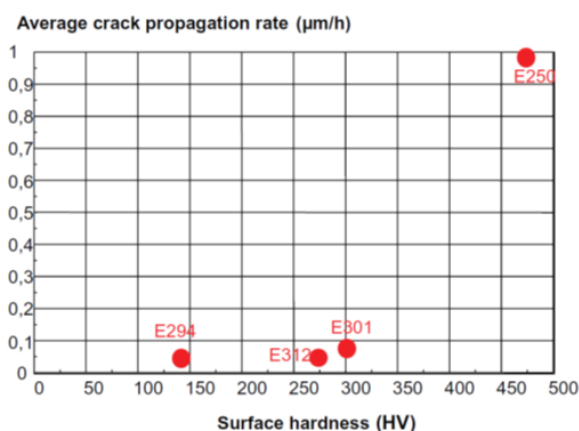


Figure 27 Vitesse de fissuration en fonction de la dureté initiale d'éprouvettes prédéformées par grenillage testées en traction lente ( $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , 360°C). D'après (Raquet et al., 2005).

### Effet de l'état de surface sur l'amorçage de fissures de CSC

Nous avons vu plus haut que la prédéformation en volume avait une influence significative sur la sensibilité à l'amorçage des aciers inoxydables en milieu primaire nominal. Toutefois, la CSC étant un phénomène de surface, son état est donc un paramètre de premier plan.

#### Effet d'un pré-écrouissage en surface et des stries d'usinage

Une grande partie des études portant sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire nominal utilisent des éprouvettes prédéformées en volume par différents procédés (laminage, forgeage, traction, etc). Toutefois, la préparation de l'éprouvette peut suffire à former une couche écrouie ou recristallisée en surface, comme nous l'avons vu plus haut (paragraphe 2.1.2.6).

La finition de surface peut donc avoir un effet sur l'amorçage de la CSC. C'est ce que confirment l'étude conjointe de Pimentel et al, de Scenini et al, et de Tice et al (Pimentel et al., 2017 ; Scenini et al., 2017 ; Tice et al., 2017), ainsi que celle de Chang et al (Chang et al., 2017). Des essais d'amorçage sont réalisés, en traction lente (quelques pourcents de déformation plastique), sur des éprouvettes plates (prédéformées ou non), avec deux finitions de surface différentes par éprouvette : polissage miroir avec finition OPS sur une face, et finition au papier SiC (grade #600 ou #2500 selon les cas), ou surface brute d'usinage, pour l'autre face. L'effet de l'orientation des stries d'usinage par rapport à la direction de traction lente (angles de 36-51° ou de 90°) est également testé dans l'étude de Chang et al. Les résultats montrent que la finition OPS favorise la fissuration intergranulaire par rapport aux deux autres finitions, qui présentent essentiellement des fissures intragranulaires. Les stries d'usinage peuvent constituer un site d'amorçage privilégié des fissures intragranulaires, d'autant plus si elles sont orientées perpendiculairement à la direction de traction lente. Ce dernier résultat diffère de celui obtenu par Raquet et al. Dans l'étude de Raquet et al, une éprouvette non prédéformée en volume, testée en traction lente dans l'état brut d'usinage (dureté initiale de 400HV 0,98 N) n'avait pas donné lieu à l'amorçage de fissures de CSC ; l'éprouvette avait rompu par rupture ductile (Raquet et al., 2005). La vitesse de déformation en traction lente est équivalente à celle utilisée pour les autres essais ( $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) et ne peut expliquer la rupture ductile de ces éprouvettes. Les auteurs privilégient la piste d'une texture induite par l'usinage pour expliquer l'absence de sensibilité à la CSC.

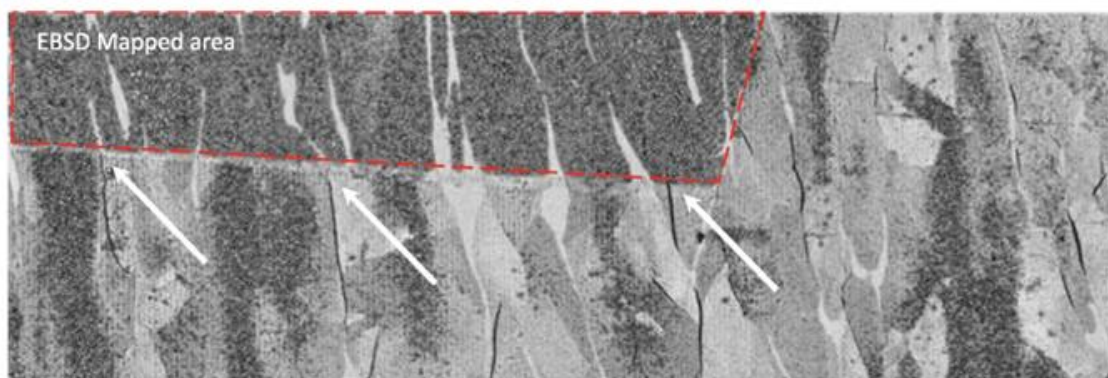
Pour les éprouvettes entaillées, l'état de surface en fond d'entaille a également une influence sur l'amorçage. Ainsi, dans le cas d'éprouvettes prédéformées par traction (36%), entaillées en U et sollicitées sous chargement trapèze avec le même niveau de chargement, les fissures sont plus nombreuses mais nettement moins profondes après électroérosion puis passage d'un fil diamanté (diamètre 0,1 ou 0,17  $\mu\text{m}$ ), que pour l'état brut d'électroérosion (Huguenin, 2012). La finition par fil diamanté entraîne un écrouissage sur une profondeur de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , et une microstructure constituée de nanograins sur 1 à 2  $\mu\text{m}$  en extrême surface. Cette couche écrouie donnerait lieu à un niveau de contrainte plus faible en fond d'entaille, pour un même niveau de chargement macroscopique, d'où cette tendance. Enfin, des entailles en V, à l'état brut de rectification ont également été testées. La contrainte en fond d'entaille est moins élevée que pour les entailles en U, pour un même niveau de chargement, ce qui empêche de comparer cette configuration à l'état brut d'électroérosion pour les entailles en U. En revanche, les fissures obtenues avec les entailles en V rectifiées sont plus profondes que dans le cas d'une électroérosion suivie d'une finition au fil diamanté, malgré le niveau de contrainte plus faible en fond d'entaille (Huguenin, 2012). Cela confirme que la finition au fil réduit la profondeur des fissures et retarde le passage en propagation rapide.

#### Effet d'une microgrille d'or et d'une contamination au carbone

A notre connaissance, il n'a pas été rapporté d'effet de la présence de microgrilles d'or sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal. En particulier, Le Millier montre que la composition en extrême surface d'échantillons sans et avec dépôt de microgrille (nettoyage de la surface après dépôt inclus) est équivalente.

Au contraire, un effet accélérateur des microgrilles d'or est mis en évidence dans le cas d'un alliage 182 en milieu nominal, par Chaumon (Chaumon, 2016). Cet alliage est sensible à la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde, et la vitesse de croissance de ces pénétrations semble accélérée par la présence des microgrilles, sans que celle-ci ne semble modifier la nature des oxydes formés. Cette accélération de la cinétique d'oxydation intergranulaire est supposée être à l'origine de l'effet accélérateur sur l'amorçage de la CSC. Même si un tel effet n'est pas confirmé à ce stade pour les aciers inoxydables, il sera nécessaire de vérifier l'absence d'effet au cours de nos essais.

La contamination au carbone provoquée par le faisceau électronique du MEB lors d'une analyse EBSD peut avoir un effet sur l'amorçage des fissures de CSC (Mukahiwa et al., 2019 ; Scenini et al., 2017). En effet, les zones caractérisées par EBSD (sur une face polie miroir avec finition OPS) semblent moins affectées par la CSC (*Figure 28*). Nous avons vu plus haut que la contamination au carbone accélère la cinétique d'oxydation ; les deux effets sont probablement liés.



*Figure 28* Micrographie MEB de surface d'une éprouvette de CSC d'acier 304L testée en traction lente en milieu primaire nominal. Des fissures de CSC sont visibles uniquement dans la zone non caractérisée par EBSD avant essai (flèches blanches). D'après (Scenini et al., 2017).

#### Effet du type d'essai et du chargement

L'ensemble des études de cette revue bibliographique montrent que les essais de CSC sur les aciers inoxydables en milieu primaire nominal peuvent être classés en trois catégories : les essais de traction lente, les essais statiques (chargement constant et déformation imposée), et les essais sous chargement trapèze. Dans ce contexte, les essais de traction lente sont généralement plus favorables à l'amorçage de fissures de CSC que les deux autres types d'essai.

En effet, pour les essais à déformation imposée, seules des fissures peu profondes (15-20  $\mu\text{m}$  au maximum) sont observées après des durées d'essai très importantes : plus de 8000h sur une éprouvette RUB<sup>4</sup> (Couvant, 2003) et plus de 5600h sur des éprouvettes U-bend tirées d'une plaque grenailée (Raquet et al., 2005). De même, sous chargement constant, un amorçage limité (profondeur < 20  $\mu\text{m}$ ) est observé après une prédéformation par grenailage (par fatigue, respectivement) et une durée d'essai très importante, à savoir 4000h (respectivement, 17000h) (Raquet et al., 2005). Les limites d'élasticité pour les deux éprouvettes ne sont pas données, et la valeur de la charge appliquée est précisée seulement dans le cas de l'éprouvette grenailée (550 MPa). Toutefois, celle-ci serait bien supérieure, dans les deux cas, à la limite d'élasticité. Des informations supplémentaires concernant ces paramètres auraient été pertinents pour faciliter l'interprétation de ces résultats.

---

<sup>4</sup> Reverse U-Bend

De même, des fissures micrométriques (5-10  $\mu\text{m}$  de profondeur) sont observées dans le cas d'une éprouvette cylindrique prédéformée (laminage, 40% de réduction d'épaisseur) et entaillée après 6695h d'essai sous chargement constant (Herms, 2009 ; Rousseau, 2013). Après reprise de l'essai, la rupture de l'éprouvette n'a lieu qu'après 3145h supplémentaires (9840h au total) dans les mêmes conditions (Figure 29). Pour cet essai, la contrainte en fond d'entaille est égale à 1,1 fois la limite d'élasticité à l'ambiante du matériau ; elle est donc bien supérieure à la limite d'élasticité à la température d'essai (340°C).

En revanche, un grand nombre d'études montrent qu'en traction lente, à des vitesses de déformation imposées comprises entre  $1 \times 10^{-9}$  et  $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , des fissures profondes (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) pouvant conduire à la rupture de l'éprouvette sont généralement obtenues après quelques centaines d'heures, ou, au maximum, 2000h d'essai (Arioka, 2002 ; Chang et al., 2017 ; Couvant, 2003 ; Couvant et al., 2009 ; Huin et al., 2015 ; Raquet et al., 2005 ; Tice et al., 2017). Ce constat est valable quel que soit le mode de prédéformation, l'état de surface et la géométrie des éprouvettes (avec ou sans entaille, notamment). Une synthèse de ces études est présentée dans le tableau 4.

Toutefois, la question de la représentativité des essais de traction lente vis-à-vis de la sollicitation réelle des composants se pose. De même, la transposabilité des résultats obtenus en traction lente aux autres types d'essai de CSC est sujette à caution.

Des essais sous chargement trapézoïdal (ou essais à chargement-déchargement partiels) sont aussi parfois utilisés. Pour un même niveau de chargement, ils sont plus sévères que les essais sous chargement constant (Figure 29). Ainsi, des fissures de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de profondeur peuvent être obtenues pour des durées d'essai de l'ordre de quelques centaines d'heures à 2000 h (Herms, 2009 ; Huguenin, 2012 ; Rousseau, 2013). Ce graphe montre également que, pour un chargement trapèze équivalent (rapport de charge et période identiques), la vitesse de fissuration augmente avec la contrainte appliquée (Herms, 2009 ; Rousseau, 2013). De même, la densité et/ou la profondeur des fissures observées pour un même durée d'essai augmente avec le niveau de contrainte (Huguenin, 2012).

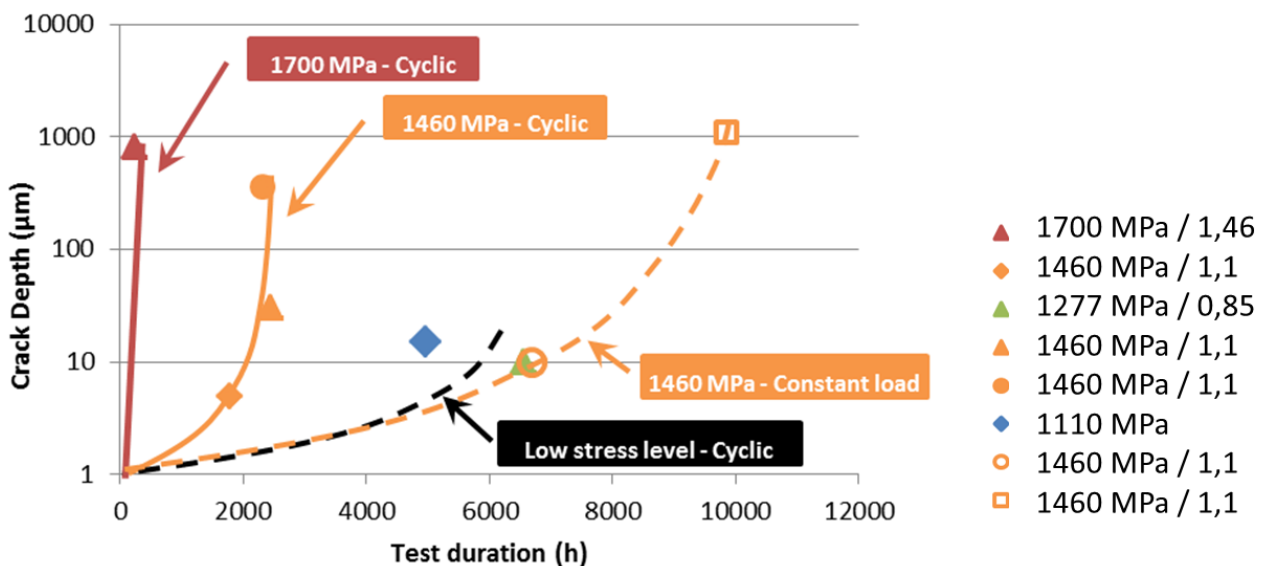


Figure 29 Profondeur des fissures de CSC en fonction de la durée d'essai pour différentes valeurs de contrainte axiale appliquée sous chargement constant ou trapézoïdal (« cyclic »). Les symboles pleins correspondent aux essais à chargement trapézoïdal. Lorsqu'il est connu, le rapport entre la contrainte en fond d'entaille et la limite d'élasticité à 20°C est également donné. Tous les essais sont réalisés sur des éprouvettes prédéformées par laminage à l'ambiante (40% de réduction d'épaisseur), dont la limite d'élasticité à 340°C est de 709 MPa. D'après (Rousseau, 2013).

## Paramètres affectant la localisation des fissures de CSC

En plus de la densité et de la profondeur, la localisation (inter- ou intragranulaires) des fissures de CSC est une caractéristique très importante des essais de CSC, dans la mesure où les mécanismes responsables de l'amorçage peuvent être différents, et également pour la représentativité des essais de laboratoire vis-à-vis du retour d'expérience. C'est pourquoi, ce paragraphe est dédié à l'effet de divers paramètres (mode de prédéformation, trajet de chargement, état de surface, mécanismes de déformation, microstructure du matériau) sur la localisation des fissures de CSC.

Dans un premier temps, la localisation des fissures peut varier en fonction du mode de prédéformation : dans le cas d'un même acier 304L, les fissures sont intergranulaires pour une prédéformation par emboutissage en V, et plutôt intragranulaires pour une prédéformation par grenailage ou par fatigue (Raquet et al., 2005). L'hypothèse avancée est que la localisation des fissures dépend de la dureté initiale. Un haut niveau de dureté tendrait à favoriser la fissuration intragranulaire. Toutefois, une prédéformation par emboutissage en V donne lieu à une grande dispersion des résultats concernant la localisation des fissures, qui sont essentiellement intergranulaires ou intragranulaires selon les cas (Arioka, 2002 ; Couvant, 2003 ; Huin et al., 2015 ; Raquet et al., 2005). Pour un même acier, les fissures obtenues peuvent être soit intergranulaires soit intragranulaires pour différents essais réalisés avec ce mode de prédéformation (Couvant, 2003). De même, pour un protocole de prédéformation et d'essai de traction lente identique, la localisation des fissures peut changer en fonction du matériau testé : par exemple, elles sont intergranulaires pour l'acier 304L, mais intragranulaires pour l'acier 316L testés par Raquet et al (Raquet et al., 2005). Dans le cas d'une prédéformation par traction ou par cisaillement, le trajet de chargement joue un rôle de premier plan sur la localisation des fissures de CSC : de manière générale, un trajet de chargement complexe favorise la fissuration intergranulaire par rapport à la fissuration intragranulaire (Couvant, 2003 ; Couvant et al., 2009).

D'autre part, un haut niveau de triaxialité des contraintes aurait tendance à favoriser la fissuration intergranulaire, comme c'est le cas pour les éprouvettes embouties en V (Raquet et al., 2005) tout comme les incompatibilités de déformation entre les grains (Couvant, 2003 ; Huin et al., 2015). En revanche, la fissuration intragranulaire serait favorisée par le glissement planaire, avec dans le cas de l'étude de Huin (Huin et al., 2015), l'observation que les fissures intragranulaires correspondent aux lignes d'émergence des bandes de glissement.

Sans détailler à nouveau les résultats, nous avons montré plus haut que l'état de surface (écrouissage de surface et stries d'usinage) avait une influence sur la localisation des fissures de CSC : la finition OPS tend à favoriser les fissures intergranulaires, tandis que des états bruts d'usinage ou polis au papier SiC (grades #600 et #2500) donnent lieu à des fissures intragranulaires, qui peuvent s'amorcer préférentiellement au niveau des stries d'usinage si celles-ci sont orientées favorablement (Chang et al., 2017 ; Pimentel et al., 2017 ; Scenini et al., 2017 ; Tice et al., 2007).

Enfin, la localisation des fissures peut également être influencée par la microstructure du matériau. Ainsi, l'amorçage peut avoir lieu préférentiellement (50% des fissures) aux interfaces austénite/ferrite (Pimentel et al., 2017). Cet effet s'expliquerait par la dureté plus importante de la ferrite résiduelle par rapport à l'austénite, qui cause une localisation de la déformation dans l'austénite au voisinage de la ferrite (Couvant, 2003). Les bandes de ferrite résiduelle sont orientées perpendiculairement à la direction de traction lente pour cet essai, ce qui constitue probablement un facteur aggravant : les interfaces austénite/ferrite sont alors perpendiculaires à la direction de traction lente, et de ce fait, plus fortement sollicitées que si elles étaient orientées parallèlement à celle-ci.

Ces différents résultats montrent que la localisation des fissures de CSC résulte de la contribution de nombreux facteurs. Même si certaines tendances se dégagent (effet du trajet de chargement notamment), il reste très délicat de prévoir la localisation des fissures.

## Effet de la température

A notre connaissance, il y a peu d'éléments sur l'effet de la température sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC dans la littérature. Seule une étude d'Arioka et al présente des résultats issus d'essais d'amorçage, sur des éprouvettes embouties en V et tractionnées jusqu'à rupture (Arioka et al., 2003). Les fissures sont mixtes : intergranulaires sur une profondeur de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , puis intragranulaires. La vitesse de fissuration intergranulaire augmente linéairement avec la température entre 300 et 360°C. Le phénomène est donc thermiquement activé, en suivant une loi d'Arrhénius ; l'énergie d'activation apparente est d'environ 90 kJ/mol pour cette étude. La profondeur des fissures intergranulaires étant importante (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ), on peut considérer que celles-ci sont dans leur étape de propagation. La vitesse de fissuration intergranulaire est donc aussi influencée par l'étape de propagation. La dépendance en température établie ici concerne donc le processus global de CSC intergranulaire, et pas uniquement l'amorçage.

Le reste des études traitant de l'effet de la température sur la CSC des aciers inoxydables est basé sur des essais de propagation, sur des éprouvettes pré-fissurées. Il ne semble pas y avoir d'accord concernant l'effet de la température. Deux cas se présentent :

- La vitesse de propagation augmente avec la température, sur l'ensemble du domaine de températures testé (Guerre et al., 2007 ; Tice et al., 2005) et (Terachi et al., 2012), pour une partie des échantillons seulement. Dans ce cas de ces études, la propagation des fissures de CSC peut être considéré comme un phénomène thermiquement activé, et suit une loi de type Arrhénius.
- La vitesse de propagation augmente avec la température sur une partie du domaine de températures testé, atteint un maximum pour valeur intermédiaire, puis diminue (Figure 30). C'est le cas pour une partie des essais de Shoji et al et de Terachi et al (Shoji et al., 2003 ; Terachi et al., 2012). Pour l'étude de Terachi et al, une énergie d'activation peut être calculée sur la partie basse du domaine de températures.

En conclusion, la dépendance en température de la vitesse de propagation ne fait pas l'objet d'un consensus. Dans certains cas, des énergies d'activation apparentes sont proposées et varient fortement, entre 65 et 145 kJ/mol. L'effet de la température sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire nominal est encore mal déterminé.

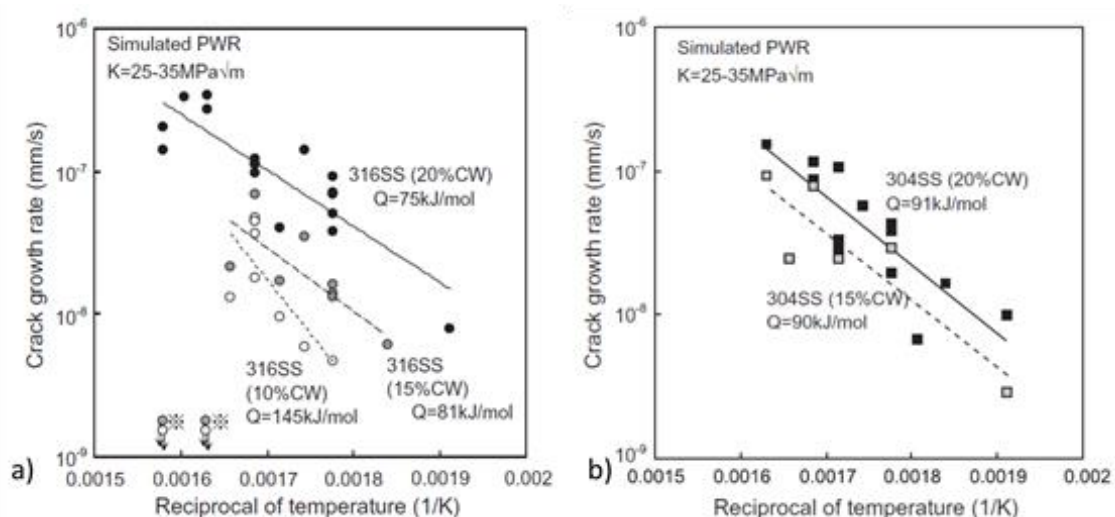


Figure 30 Evolution de la vitesse de propagation de fissures intergranulaires de CSC en fonction de la température pour un acier 316 (a) et un acier 304 (b), non sensibilisés écroui par laminage à température ambiante (10, 15 et 20% de réduction d'épaisseur). D'après (Terachi et al., 2012).



### 2.1.3.3. Synthèse – CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal

En conclusion, les résultats de la littérature montrent que les aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés et non irradiés sont sensibles à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire REP nominal.

Le type d'essai de CSC semble avoir l'influence la plus importante sur la sensibilité à l'amorçage. Dans le cas d'essais sous chargement constant, ou à déformation constante de plusieurs milliers d'heures, seuls des échantillons fortement prédéformés sont sensibles à l'amorçage de fissures de CSC. Il est à noter que l'écart entre le niveau de chargement et la limite d'élasticité du matériau prédéformé, n'est pas toujours donné de façon claire ; pourtant, il s'agit d'un paramètre ayant une influence du premier ordre sur le temps à l'amorçage. Il est clair, en revanche, que pour un même niveau de chargement, les temps à l'amorçage sont plus faibles pour un chargement trapèze, qui reste mécaniquement relativement proche d'un essai sous chargement constant. Enfin, les essais de traction lente permettent d'obtenir l'amorçage de fissures de CSC quels que soient le mode et le niveau de prédéformation. Il s'agit toutefois des essais pour lesquels la représentativité vis-à-vis des sollicitations réelles des composants pose le plus question. Ils permettent toutefois des études paramétriques.

Les études de la littérature s'accordent sur le fait que, pour tous les types d'essais de CSC (essais de traction lente, statique, trapézoïdal), la prédéformation favorise la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire nominal. Il est toutefois délicat de hiérarchiser clairement les modes de prédéformation en fonction de leur « sévérité » vis-à-vis de la CSC, comme de relier directement le niveau de prédéformation à la sensibilité à la CSC. De même, un grand nombre de paramètres (prédéformation, état de surface, type d'essais, composition et microstructure du matériau testé...) semble avoir un effet sur la localisation des fissures de CSC, en surface comme plus en profondeur.

Toutefois, on pourra retenir que, pour une prédéformation par traction suivie d'un essai de traction lente, le trajet de chargement joue un rôle très important sur la sensibilité et la localisation des fissures de CSC. La sensibilité est plus importante et les fissures intergranulaires sont favorisées, dans le cas d'un trajet de chargement complexe.

L'utilisation d'une éprouvette en croix testée en traction lente permet d'amorcer des fissures de CSC pour des durées d'essai de quelques centaines d'heures, et des niveaux de déformation d'environ 10% en prédéformation et de quelques pourcents en traction lente.. Ce type d'essai pourra donc être choisi pour cette étude et permettrait l'étude de l'effet de l'oxygène dissous.

Enfin, parmi les paramètres susceptibles de jouer un rôle sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal, l'effet de la température n'est pas clairement établi, avec deux grandes tendances rapportées dans la littérature :

- soit la vitesse de propagation augmente avec la température, en suivant une loi d'Arrhénius,
- soit elle présente un maximum pour une température intermédiaire du domaine de fonctionnement des REP.

Ces résultats sont, pour la plupart, obtenus pour des essais de propagation et les énergies d'activation apparentes présentent une grande dispersion (entre 65 et 145 kJ/mol).

Enfin, l'objectif de cette étude est de déterminer l'effet des transitoires oxygénés sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables austénitiques. Or, les résultats analysés jusqu'à présent ont été obtenus en milieu primaire REP nominal, qui ne contient pas d'oxygène dissous. C'est pourquoi la seconde partie de cette revue bibliographique est consacrée à l'effet de l'oxygène dissous sur l'oxydation et la CSC des aciers inoxydables.

## 2.2. EFFET DE L'OXYGENE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE REP

Nous avons vu qu'en milieu primaire REP nominal, les aciers inoxydables pouvaient être sensibles à l'amorçage de fissures de CSC, d'autant plus facilement qu'ils sont prédéformés. Toutefois, de l'oxygène dissous peut être ponctuellement introduit dans le circuit primaire des REP. Il est donc nécessaire de vérifier dans quelle mesure les résultats ci-dessus sont encore valables en présence, permanente ou transitoire, d'oxygène dissous en milieu primaire REP ; c'est ce qui est fait dans la suite de cette partie.

Des résultats issus d'études consacrées aux REB (Réacteurs à Eau Bouillante) sont également inclus dans cette synthèse, du fait du faible volume d'études traitant de l'effet de l'oxygène dissous en milieu primaire REP. Même s'ils ne sont pas directement transposables au cas des REP, du fait des différences de conditions de température et de pression (288°C et de l'ordre de 80 bars) et de composition (pas d'additions de Li et B), ils peuvent présenter un intérêt en termes de tendance. En particulier, un certain nombre d'études comparent les résultats obtenus en oxydation et CSC entre les conditions NWC (*Normal Water Chemistry*), où le milieu REB contient de l'oxygène, et les conditions HWC (*Hydrogen Water Chemistry*), où le milieu REB est hydrogéné, avec un intérêt évident pour notre étude.

Cette synthèse sur l'effet de l'oxygène dissous se décompose en 4 sous-parties. Tout d'abord, nous traiterons de l'effet de l'oxygène dissous sur les propriétés électrochimiques des milieux REB et REP. Les deux sous-parties suivantes portent sur l'effet de l'oxygène dissous sur l'oxydation des aciers inoxydables. Le cas des milieux REB, et notamment des conditions NWC et HWC, sera abordé en premier, avant de traiter le cas du milieu primaire REP. Enfin, la dernière sous-partie est consacrée à l'effet de la présence d'oxygène dissous sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire REP.

### 2.2.1. Effet de la teneur en oxygène dissous sur les propriétés électrochimiques

L'impact de la présence d'oxygène dissous sur les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables est présenté dans ce paragraphe.

#### 2.2.1.1. Potentiels de corrosion des aciers inoxydables en milieu REB NWC et HWC

Le milieu REB est constitué d'eau pure, à 288°C, avec un pH de 5,6. Initialement, le milieu REB n'était pas désaéré ; c'est le milieu REB NWC (*Normal Water Chemistry*). L'eau utilisée pour la préparation contient généralement 200 ppb d'oxygène dissous, mais les teneurs en oxygène dissous dans le milieu peuvent être bien plus élevées, notamment en raison de la radiolyse de l'eau, qui peut notamment produire les espèces suivantes : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De ce fait, une teneur de l'ordre de 15 ppb en hydrogène dissous est également présente (Bilanin et al., 1987), ainsi que quelques dizaines de ppb de peroxyde d'hydrogène (Yeh et al., 2006) en milieu REB NWC. La teneur en oxygène dissous est généralement fixée à 200 ppb pour les études de laboratoire, mais certaines études font intervenir des teneurs en oxygène dissous plus importantes, de l'ordre de quelques ppm.

Au cours des années 1980, le principe d'un conditionnement à l'hydrogène a été introduit pour le milieu REB, donnant lieu au milieu REB HWC (*Hydrogen Water Chemistry*). L'objectif de ce conditionnement est d'abaisser le potentiel de corrosion des aciers inoxydables pour rester inférieur à la valeur de -0,23 V/ESH<sup>5</sup> (Bilanin et al., 1987). En effet, la CSC intergranulaire des aciers 304

---

<sup>5</sup> Electrode standard à hydrogène

sensibilisés ne se produit que si le potentiel de corrosion est au-dessus de cette valeur (MacDonald et al., 1985).

La teneur en hydrogène dissous en milieu REB HWC peut varier d'un réacteur à l'autre et au sein d'un même réacteur, entre différentes régions. Il est donc difficile d'en donner une valeur unique. Celle-ci serait de l'ordre de quelques centaines de ppb au maximum, dans la mesure où une teneur supérieure à 500 ppb en hydrogène dissous augmente le niveau de radiation (Yeh et al., 2006). En effet, la teneur en isotope  $^{16}\text{N}$ , radioactif, augmente en phase vapeur des REB lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente. Cela est dû à l'augmentation de la teneur en  $\text{NH}_3$  et oxydes d'azotes ( $\text{NO}_x$ ) avec la teneur en hydrogène dissous ; en conditions plus oxydantes comme celles du milieu NWC, le  $^{16}\text{N}$  se trouve plutôt sous forme de  $\text{NO}_3^-$ , peu présent en phase vapeur car soluble dans le milieu (Bilanin et al., 1987).

Du fait de ce changement de conditionnement, des études portant sur la nature des couches formées avec différentes teneurs en hydrogène, oxygène et peroxyde d'hydrogène dissous en milieu REB ont été réalisées.

De même, le critère d'un potentiel de corrosion inférieure à  $-0,23 \pm 0,1$  V/ESH pour les conditions HWC semble avoir motivé des études portant sur l'effet de la chimie du milieu REB sur le potentiel de corrosion des matériaux, et en particulier des aciers inoxydables.

Ainsi, en milieu REB à  $288^\circ\text{C}$ , le potentiel de corrosion (aussi appelé ECP pour « Electrochemical Potential ») augmente avec la teneur en oxygène dissous (Figure 31) (MacDonald, 1992 ; MacDonald et al., 1993).

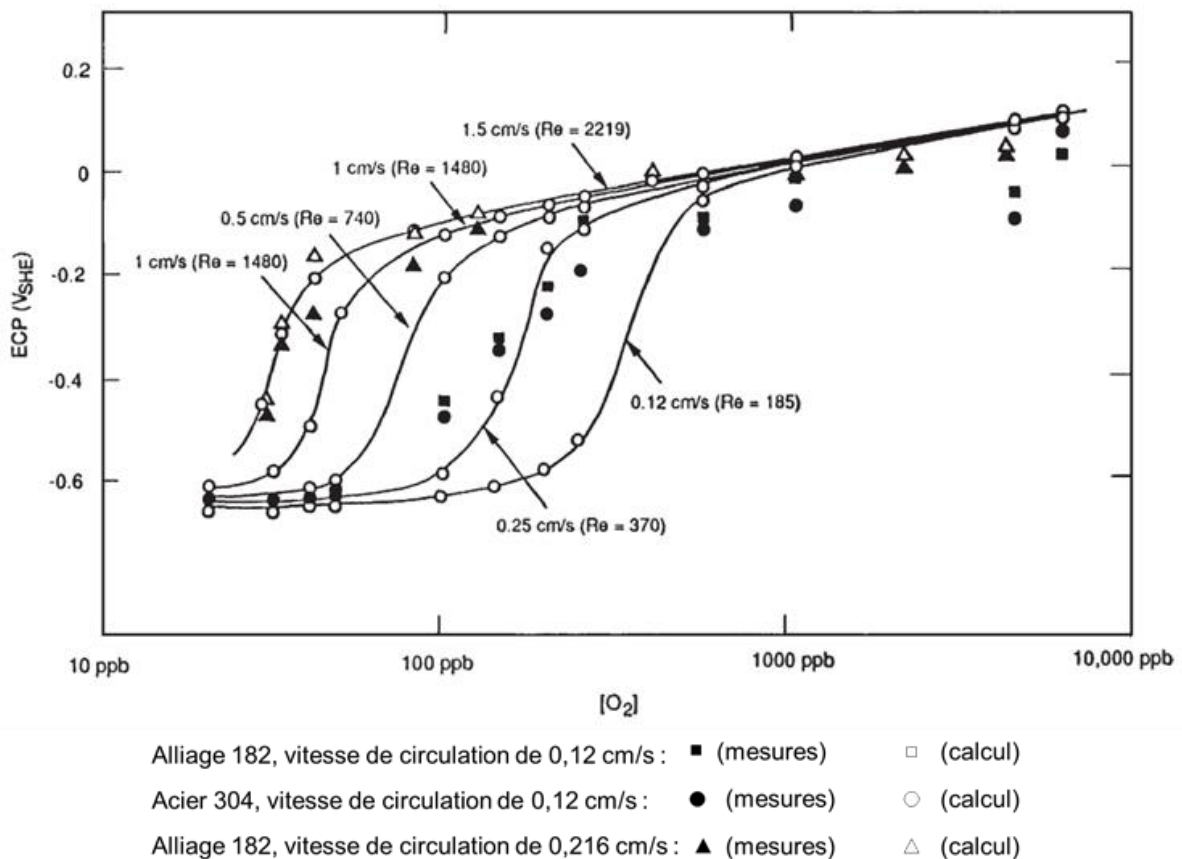


Figure 31 Potentiels de corrosion calculés et mesurés pour un alliage 182 et un acier 304 en milieu primaire REB à  $288^\circ\text{C}$ , pour différentes vitesses de circulation du milieu (MacDonald et al., 1993).

Pour les faibles et les fortes teneurs en oxygène dissous, le potentiel de corrosion présente deux « plateaux » où il varie peu en fonction de la teneur en oxygène. Entre ces deux plateaux, le potentiel augmente brusquement pour une teneur en oxygène donnée, qui croît significativement lorsque la valeur du nombre de Reynolds diminue. Le nombre de Reynolds (noté  $Re$ ) permet de décrire l'écoulement du milieu, celui-ci étant laminaire pour les faibles valeurs de  $Re$ , et turbulent au-delà d'une valeur seuil dépendant de la géométrie du système considéré, (l'ordre de  $Re=2000$  à quelques dizaines de milliers). Il est défini par l'Équation 1, où  $\rho$  est la masse volumique du fluide ( $\text{kg/m}^3$ ),  $v$  est la vitesse de circulation du fluide dans la canalisation ( $\text{m/s}$ ),  $D$  est la dimension de la canalisation ( $\text{m}$ ), et  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).

$$\text{Équation 1 : } Re = \frac{\rho v D}{\mu},$$

Les mesures de potentiel de corrosion réalisées dans plusieurs études portant sur l'oxydation des aciers inoxydables confirment les gammes de valeurs obtenues par MacDonald et al (MacDonald, 1992 ; MacDonald et al., 1993).

En milieu REB NWC, le potentiel de corrosion des alliages étudiés varie de  $-0,2$  à  $+0,1$  V /ESH selon l'étude, la nature et la teneur en oxydant. Ainsi avec 8 ppm d'oxygène dissous, ou 100 ppb de peroxyde d'hydrogène, le potentiel de corrosion d'un acier 304 est de l'ordre de 0 V/ESH, après une période de transition de quelques dizaines d'heures au maximum (temps nécessaire pour former la couche d'oxyde) (Sugama et al., 2004). Avec 200 ppb d'oxygène dissous, ce potentiel est légèrement plus faible, plus proche de  $-0,1$  V/ESH (Sugama et al., 2004).

Dans plusieurs études, des essais d'oxydation sont réalisés en appliquant les conditions NWC et HWC en alternance (Kim, 1995 ; Kumai et al., 2007). Pendant les étapes sous condition NWC, les valeurs de potentiel de corrosion sont cohérentes avec les études de MacDonald et de Sugama et al : entre  $-150$  et  $-200$  mV/ESH pour l'étude de Kim et al (avec 200 ppb d'oxygène dissous), et entre  $-150$  et  $+100$  mV/ESH pour celle de Kumai et Devine (avec entre 8 et 208 ppb d'oxygène dissous).

Au contraire pendant les étapes sous conditions HWC, le potentiel de corrosion est inférieur à  $-450$  mV/ESH pour Kim et al, et de l'ordre de  $-500$  mV/ESH pour Kumai et Devine. De plus, les cycles ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la valeur de potentiel caractéristique de chaque environnement (Figure 32 pour Kim et al).

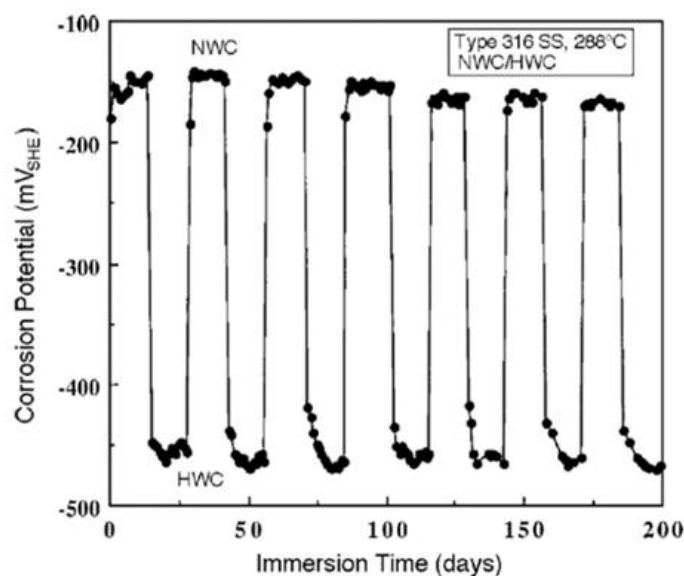


Figure 32 Potentiel de corrosion d'un acier 316 oxydé alternativement en milieu REB NWC et HWC, d'après (Kim, 1995).

### 2.2.1.2. Effet de la teneur en oxygène dissous sur le potentiel de corrosion en milieu primaire REP

En milieu primaire REP, l'effet de la teneur en oxygène dissous sur le potentiel de corrosion suit une tendance similaire. Les mesures de potentiel rapportées dans les études ne visent pas à établir une courbe complète analogue à celle de MacDonald et al (MacDonald et al., 1993), mais permettent de comparer les valeurs obtenues sans oxygène dissous, et avec des teneurs en oxygène dissous de l'ordre de quelques ppm.

Ainsi, le potentiel de corrosion d'un acier 316L oxydé en milieu primaire nominal à (30 mL/kg H<sub>2</sub>O (STP) d'hydrogène dissous) est de l'ordre de -0,7 V/ESH (Figure 33) (Chen et al., 2017). Cette valeur est similaire à celle mesurée par Xu et al (Xu et al., 2015), qui réalisent des essais d'expositions alternées à un milieu primaire aéré puis hydrogéné à 290°C. Elle est de l'ordre de -0,5 à -0,6V/ESH pour 5 ppm (56 mL/kg H<sub>2</sub>O STP) d'hydrogène dissous (Figure 34). Enfin, Terachi et Arioka obtiennent, par calcul, une valeur un peu plus basse pour le potentiel de corrosion en milieu primaire REP nominal, à savoir -0,85 V/ESH (Terachi et al., 2006).

La valeur du potentiel augmente faiblement lorsque la teneur en hydrogène dissous diminue. Ainsi, en milieu primaire REP désaéré et non hydrogéné, le potentiel de corrosion est légèrement plus élevé, de l'ordre de -0,6 V/ESH (Chen et al., 2017), ou de -0,55 V/ESH (Sun et al., 2012).

En revanche, le potentiel de corrosion en milieu primaire REP est bien plus élevé en présence de teneurs élevées en oxygène dissous, avec des valeurs comprises entre -0,1 et 0 V/ESH pour les études de Chen et al, Xu et al, et Terachi et Arioka (pour 8, 3 et 8ppm d'oxygène dissous, respectivement) (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006 ; Xu et al., 2015).

Ces résultats montrent que les gammes de potentiels en milieu primaire REP nominal (ou désaéré et déshydrogéné) sont cohérentes avec celles obtenues en milieu REB HWC : de l'ordre de -0,5 V/ESH en milieu REB HWC, et de l'ordre de -0,5 à -0,85 V/ESH en milieu REP nominal ou désaéré et déshydrogéné. De même, les valeurs de potentiel des aciers inoxydables en milieu REB et REP aéré sont similaires, avec entre -0,1 et 0 V/ESH en milieu REP aéré (plusieurs ppm d'oxygène dissous) et entre -0,2 et +0,1 V/ESH en milieu REB NWC (pour des teneurs en oxygène dissous plus faibles, de l'ordre de 200 ppb au maximum).

Enfin, l'exposition en alternance à un milieu primaire REP hydrogéné ou aéré (Xu et al., 2015) ne modifie pas significativement les valeurs de potentiel de corrosion obtenues pour chacune des deux compositions (Figure 34). C'est aussi le cas pour l'alternance entre milieux REB NWC et HWC.

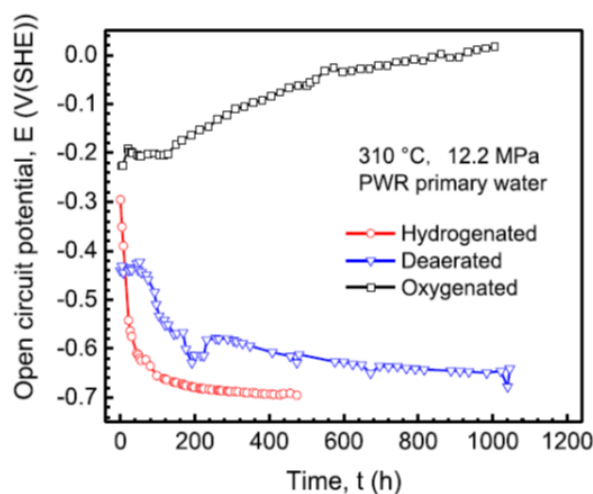


Figure 33 Evolution des potentiels à circuit ouvert en fonction du temps pour un acier 316L immergé en milieu primaire hydrogéné, en milieu désaéré et en milieu oxygéné, à 310°C. D'après (Chen et al., 2017).

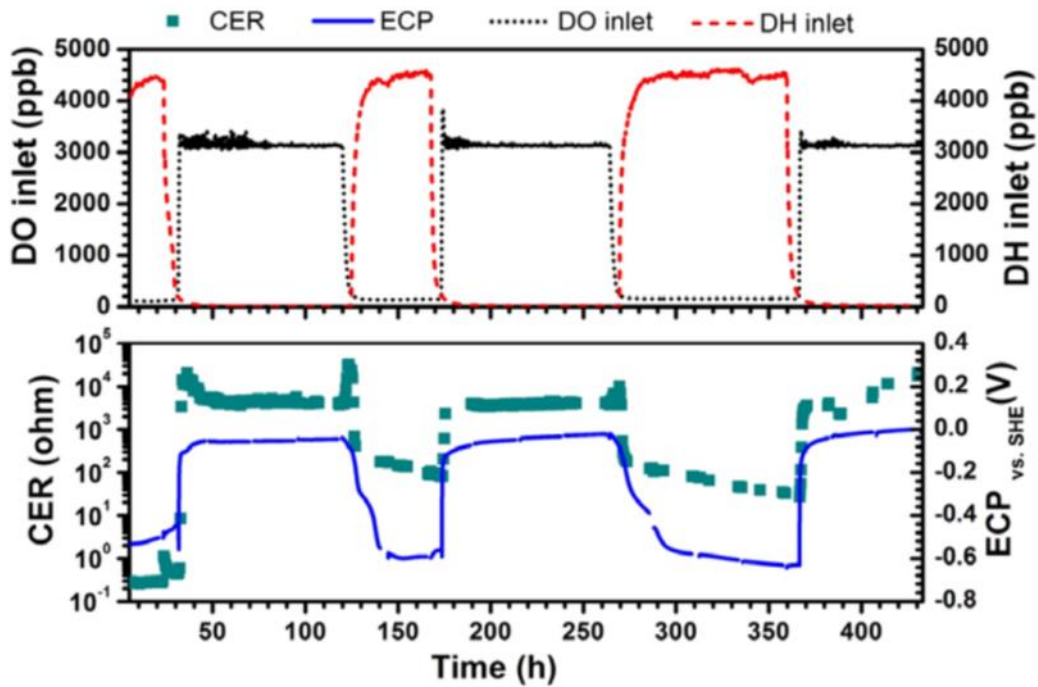


Figure 34 Evolution du CER (contact electric resistance) et du potentiel de corrosion d'un acier 316L en milieu primaire REP à 290°C en fonction du temps. Le milieu primaire utilisé est alternativement hydrogéné (5 ppm) ou aéré (3ppm). D'après (Xu et al., 2015).

Il semble donc établi expérimentalement qu'avec des teneurs en oxygène dissous de l'ordre de quelques ppm, le potentiel de corrosion est de l'ordre de 0 +/- 0,1 V/ESH, alors que les valeurs typiques du milieu primaire nominal sont de l'ordre de -0,7 +/- 0,1 V/ESH. Cette augmentation du potentiel de corrosion est susceptible de modifier les espèces thermodynamiquement stables.

### 2.2.1.3. Effet du potentiel de corrosion sur la stabilité thermodynamique des espèces

Terachi et Arioka ont réalisé des essais d'oxydation en milieu primaire REP nominal (2,75 ppm ou 31 mL/kg H<sub>2</sub>O STP d'hydrogène dissous) et aéré (8 ppm d'oxygène dissous) et tracé un diagramme de Pourbaix du système Fe-Cr dans l'eau à 320°C (Figure 35) (Terachi et al., 2006). Sur ce diagramme, pour un pH de 7,2 (cohérent avec celui attendu pour le milieu primaire à haute température), la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est stable en milieu nominal. Au contraire, c'est l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui est stable en milieu aéré (Figure 35). Les domaines de pH et de potentiel définis sur le diagramme sont cohérents avec les valeurs relevées précédemment. Pour rappel, le potentiel en milieu hydrogéné est estimé à environ -0,85 V/ESH pour cette étude ; il est un peu plus faible que celui relevé dans les autres études. Toutefois, les conditions du milieu primaire nominal sont également proches du domaine de stabilité de FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Etant donné l'incertitude sur les valeurs de pH et de potentiel, il nous semble difficile de trancher aussi clairement entre ces deux espèces.

De même, les diagrammes de Pourbaix du système ternaire fer-chrome-nickel dans l'eau à 300°C proposés par Beverskog et Puigdomenech indiquent qu'en milieu nominal, l'espèce stable du fer (Figure 36-a) et du nickel (non montré) est NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'espèce stable du chrome est FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure 36-b) (Beverskog et al., 1999). En milieu primaire aéré, l'espèce stable du fer et du nickel reste NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour le chrome, en revanche, l'espèce thermodynamiquement stable est HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, qui est une espèce en solution, où le chrome est au degré d'oxydation +VI. La chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est plus thermodynamiquement stable.

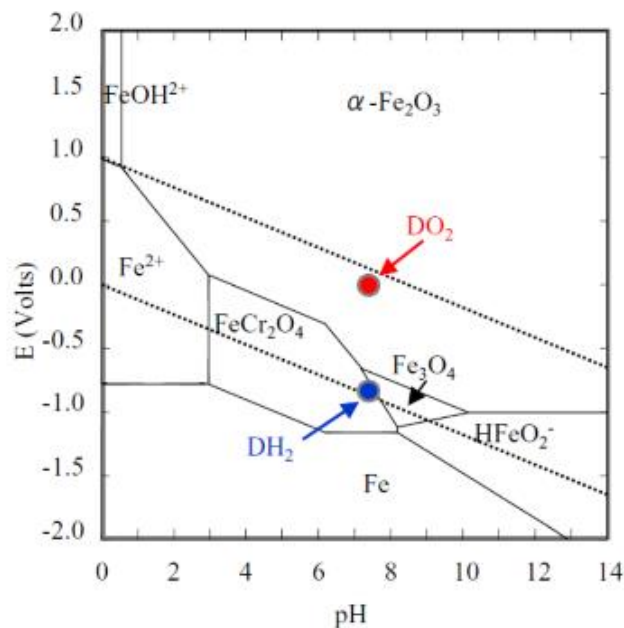


Figure 35 Diagramme de Pourbaix du système Fe-Cr-H<sub>2</sub>O à 320°C, et espèces stables formées pour les essais en milieu nominal (point bleu) et aéré (point rouge) de Terachi et Arioka (Terachi et al., 2006).

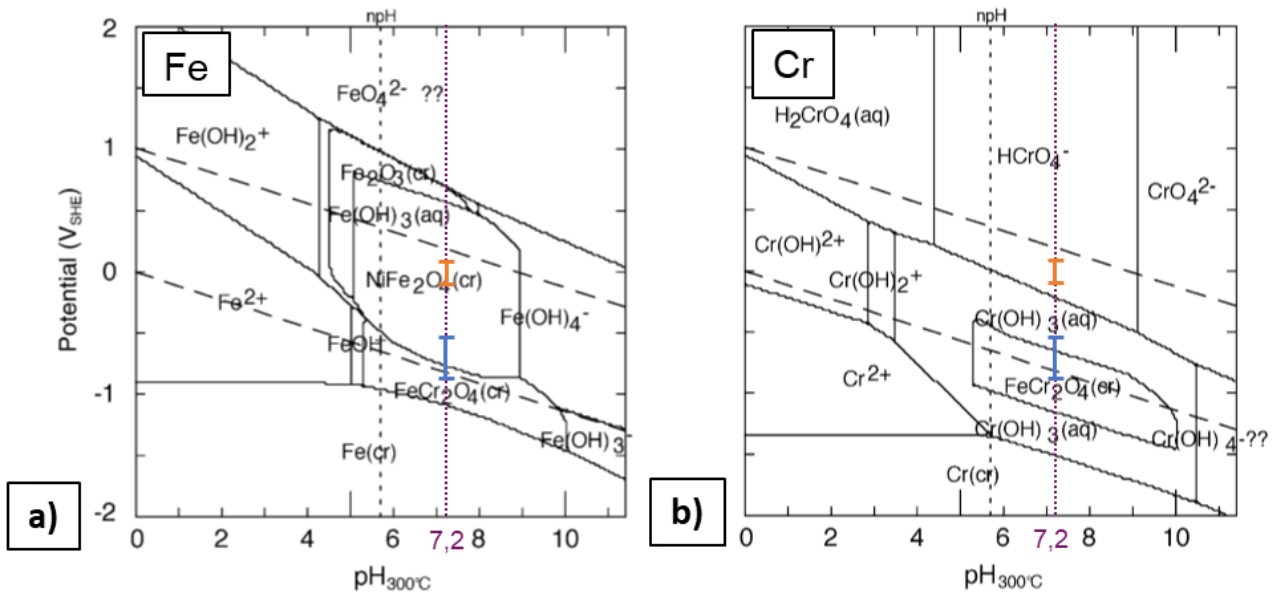


Figure 36 Diagrammes de Pourbaix pour le système Fe-Cr-Ni-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> à 300°C, avec  $[Cr]_{aq}=[Fe]_{aq}=[Ni]_{aq}=10^{-8}$  mol/L, pour les espèces stables du Fe (a) et du chrome (b). D'après (Beverkog et al., 1999). Les points bleu et orange correspondent aux conditions du milieu primaire REP nominal et aéré, respectivement. Nous considérons que le potentiel des aciers inoxydables est de  $-0,675 \pm 0,175$  V/ESH en milieu primaire nominal, et de  $0 \pm 0,1$  V/ESH en milieu primaire aéré, sur la base de la présente revue bibliographique.

La partie suivante porte sur l'oxydation des aciers inoxydables en milieu REB (hydrogéné et oxygéné) et en milieu primaire REP oxygéné, afin de voir quel est l'impact de la présence d'oxygène dissous sur l'oxydation des aciers inoxydables dans ces conditions.



## 2.2.2. Oxydation en milieu REB NWC et HWC

### 2.2.2.1. Oxydation en milieu REB NWC

En milieu REB NWC, avec une teneur en oxygène dissous inférieure à 500 ppb, plusieurs études montrent que l'oxyde de surface est sous forme d'une double couche, de morphologie analogue à celle formée en milieu primaire REP nominal, mais dont la composition est différente (Chen et al., 2009 ; Kim, 1995 ; Kuang et al., 2012 ; Kumai et al., 2007 ; Miyazawa et al., 2006).

La plupart de ces études (*Tableau 25*) fait état d'une couche externe constituée d'un mélange de cristallites individuelles d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), forme métastable de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de structure cubique primitif. Chen et al observent plutôt un oxyde de type spinelle et de formule  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en couche externe (Chen et al., 2009). Kuang et al ont étudié la morphologie et la nature des cristallites externes en fonction de la teneur en oxygène dissous, pour un milieu REB désaéré (< 5ppb), ou contenant 30, 300 ou 3000 ppb d'oxygène dissous (Kuang et al., 2012). En milieu REB désaéré, des cristallites facettées de magnétite sont observées ; elles contiennent essentiellement du fer mais également un peu de nickel. Avec 30 et 300 ppb d'oxygène dissous, des cristallites d'hématite, aux arêtes plus émoussées, coexistent avec les cristallites de magnétite. Pour une teneur plus élevée (3 ppm), seules les cristallites de structure corindon sont observées.

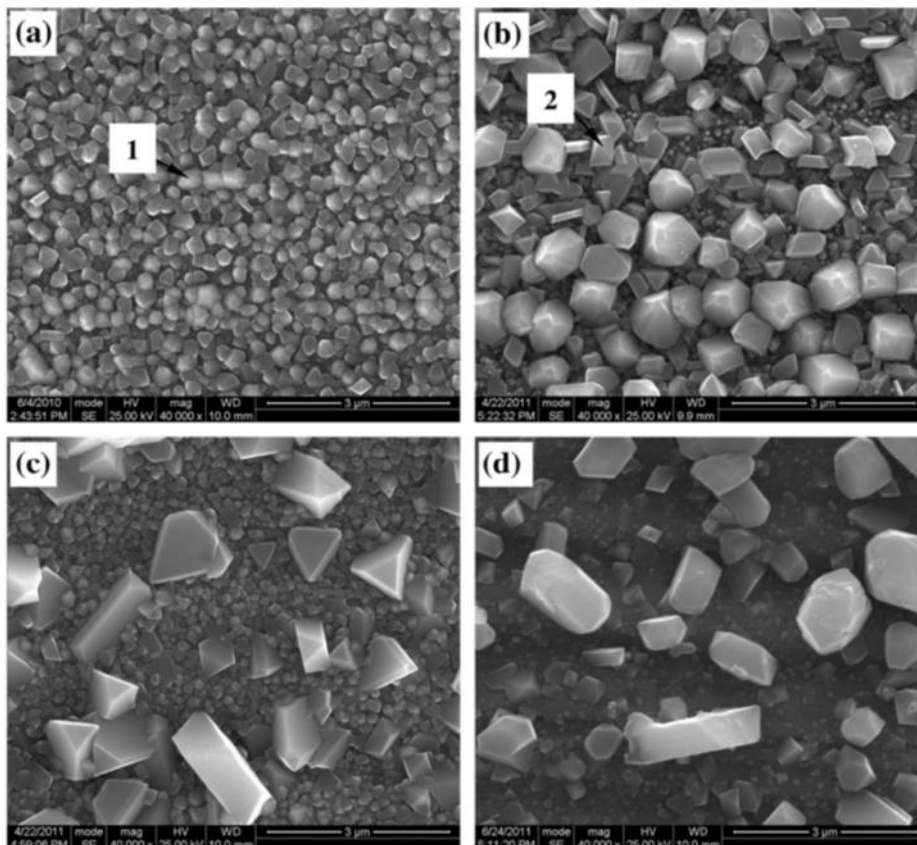


Figure 37 Micrographies MEB en surface d'échantillons oxydés en milieux aqueux avec différentes teneurs en oxygène dissous : (a) 3 ppm - 388h, (b) 300 ppb - 400h, (c) 30 ppb - 365h et (d) en milieu hydrogéné pendant 400h (Kuang et al., 2012).

La couche interne est de structure spinelle, et contient du fer et du chrome. La proportion de chrome, parmi les éléments métalliques de la couche interne, varie entre 20% et 40% selon les auteurs (Chen et al., 2009 ; Kim, 1995 ; Miyazawa et al., 2006). Un enrichissement en chrome de la couche interne à l'interface oxyde / alliage est rapporté par plusieurs auteurs (Chen et al., 2009 ; Miyazawa et al.,

2006) et pourrait conduire, localement, à la formation d'un oxyde de structure corindon du type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  (Miyazawa et al., 2006). Une relation d'épitaxie entre la couche interne d'oxyde et le métal sous-jacent est mise en évidence par Chen et al (Chen et al., 2009). Dans cette étude, l'oxyde à l'interface est de structure spinelle. Enfin, certaines observations mettent en évidence la présence de pores entre certaines cristallites de la couche externe, ainsi que dans la couche interne, à proximité de l'interface avec l'alliage (Chen et al., 2009).

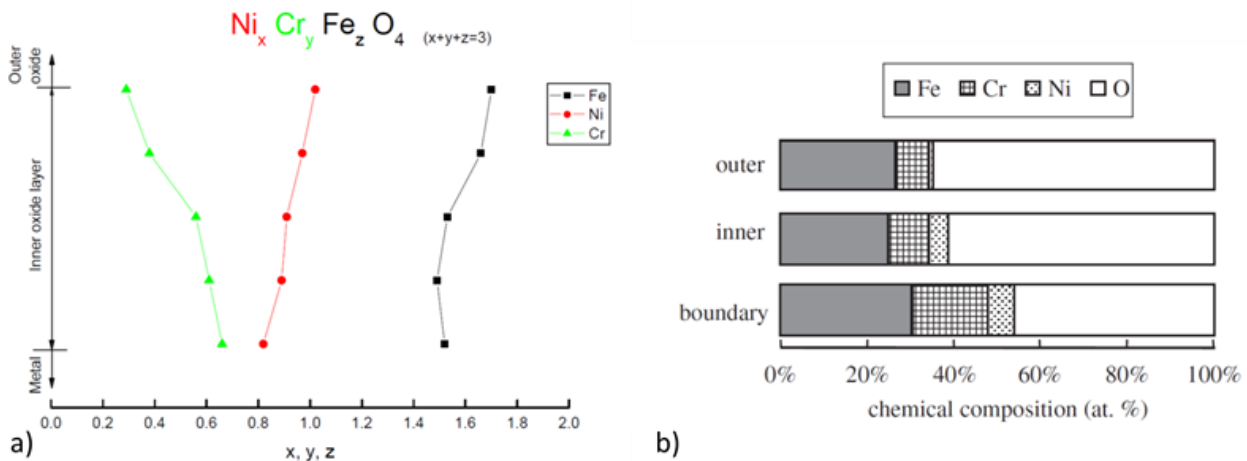


Figure 38 Composition des couches d'oxyde de surface formées en milieu REB NWC déterminées par MET-EDS : a) d'après (Chen et al., 2009), 500 ppb  $\text{O}_2$  et b) d'après (Miyazawa et al., 2006), 200 ppb  $\text{O}_2$ .

#### 2.2.2.2. Oxydation en milieu REB : effet d'un changement de la chimie du milieu en cours d'oxydation

##### Comparaison milieux REB NWC/HWC

A notre connaissance, la nature des oxydes formés en milieu REB HWC, sans pré-exposition aux conditions REB NWC, n'est rapportée que dans une seule étude (Kim, 1995). La couche interne formée dans ces conditions ne semble pas présenter de différence significative de structure et de composition par rapport à celle formée en milieu REB NWC. En revanche, la couche externe n'est plus constituée d'un mélange de cristallites d'hématite et de maghémite, mais uniquement de cristallites de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ce qui correspond aux observations de Kuang et al en milieu REB désaéré et déshydrogéné (Kuang et al., 2012).

En revanche, plusieurs études se sont intéressées à la nature des oxydes formés après un ou plusieurs changements de chimie du milieu REB (Kim, 1995 ; Kumai et al., 2007 ; Watanabe et al., 2013). Dans les trois cas, la première exposition a lieu en conditions REB NWC. Les durées d'exposition dans chaque milieu est de 336h pour Kim et al (Kim, 1995). Cette période dure 24h pour Kumai et Devine, et la teneur en oxygène dissous pour le milieu REB NWC augmente d'un cycle à l'autre, de 4 ppb (premier cycle) à 208 ppb (8<sup>e</sup> et dernier cycle) (Kumai et al., 2007). Enfin, pour Watanabe et al, on a simplement une exposition de 1104h en milieu REB NWC (2 ppm d'oxygène dissous) suivie d'une exposition de 840h en milieu REB HWC (450 ppb d'hydrogène dissous) (Watanabe et al., 2013).

Sans détailler les résultats, ces trois études montrent que la principale différence entre les conditions NWC et HWC est la nature de la couche externe. Les conditions NWC (oxygénées) favorisent la présence de maghémite et d'hématite dans la couche externe, en plus des cristallites de structure spinelle (magnétite et/ou  $\text{FeNi}_2\text{O}_4$ ), par rapport aux conditions HWC. La structure de la maghémite

n'est mise en évidence dans aucune des trois études en conditions HWC, tandis que de l'hématite est détectée en conditions HWC par Kim et al, mais pas par les deux autres auteurs.

Les trois études s'accordent sur le fait que la structure de la couche interne n'est pas affectée par la teneur en oxygène dissous dans le milieu REB : c'est un oxyde de structure spinelle dans tous les cas. Dans le cas de l'étude de Kim et al, des analyses EDS montrent que la composition de la couche interne varie peu en fonction de la composition du milieu REB (Figure 39). La teneur en chrome (respectivement, en fer) au sein de la couche est un peu plus élevée (respectivement, faible) après une exposition en milieu REB HWC, par rapport au milieu REB NWC. Ce résultat est cohérent avec le fait que la couche interne formée après une seule exposition en milieu REB NWC ou HWC sont sensiblement identiques en termes de nature et de composition (Kim, 1995). Dans le cas de cette étude, la teneur en oxygène dissous est de 200 ppb en conditions NWC, avec 150 ppb d'hydrogène dissous en conditions HWC.

Ces résultats suggèrent une réversibilité de la nature des couches d'oxyde caractéristiques des conditions milieux REB NWC et HWC, ce qui est cohérent avec la réversibilité des potentiels décrite précédemment (paragraphe 2.2.1.1), d'autant plus que les différences portent essentiellement sur la couche externe, qui est en contact direct avec le milieu d'essai.

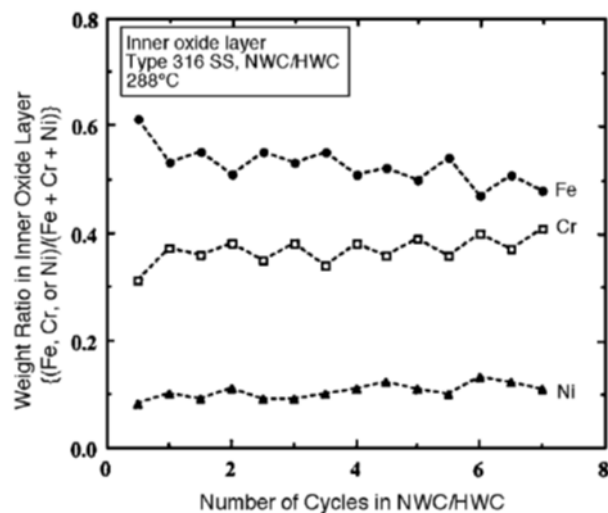


Figure 39 Composition de la couche interne formée sur un acier 316 en milieu REB NWC ou HWC, déterminée par MET-EDS. Chaque cycle est constitué d'une exposition de 336 heures en milieu NWC puis de 336h en milieu HWC. D'après (Kim, 1995).

#### Comparaison milieu REB désaéré/milieu REB fortement oxygéné

L'effet d'un changement très important de la teneur en oxygène dissous en cours d'oxydation sur la nature de la couche d'oxyde formée en surface d'un acier 304 a été étudié par Kuang et al à 290°C (Kuang et al., 2012).

Lorsque le matériau est exposé à un milieu désaéré (et non hydrogéné) après une première exposition de 100h à un milieu fortement oxygéné ( $[O_2] = 3$  ppm), des cristallites facettées de structure spinelle apparaissent à côté des cristallites d'hématite formées lors de la première étape. Leur densité augmente avec la durée d'oxydation en milieu désaéré jusqu'à un recouvrement total de la surface.

Lorsque le matériau est exposé à un milieu oxygéné ( $[O_2] = 3$  ppm) après une première exposition de 100h en milieu désaéré, des cristallites de magnétite, formées lors de la phase d'exposition en milieu désaéré, sont observées quelle que soit la durée d'exposition ultérieure en milieu aéré. En revanche, des cristallites d'hématite ne sont présentes que pour l'échantillon exposé pendant 200h supplémentaires en milieu oxygéné. Pour des durées d'exposition au milieu aéré supérieures à

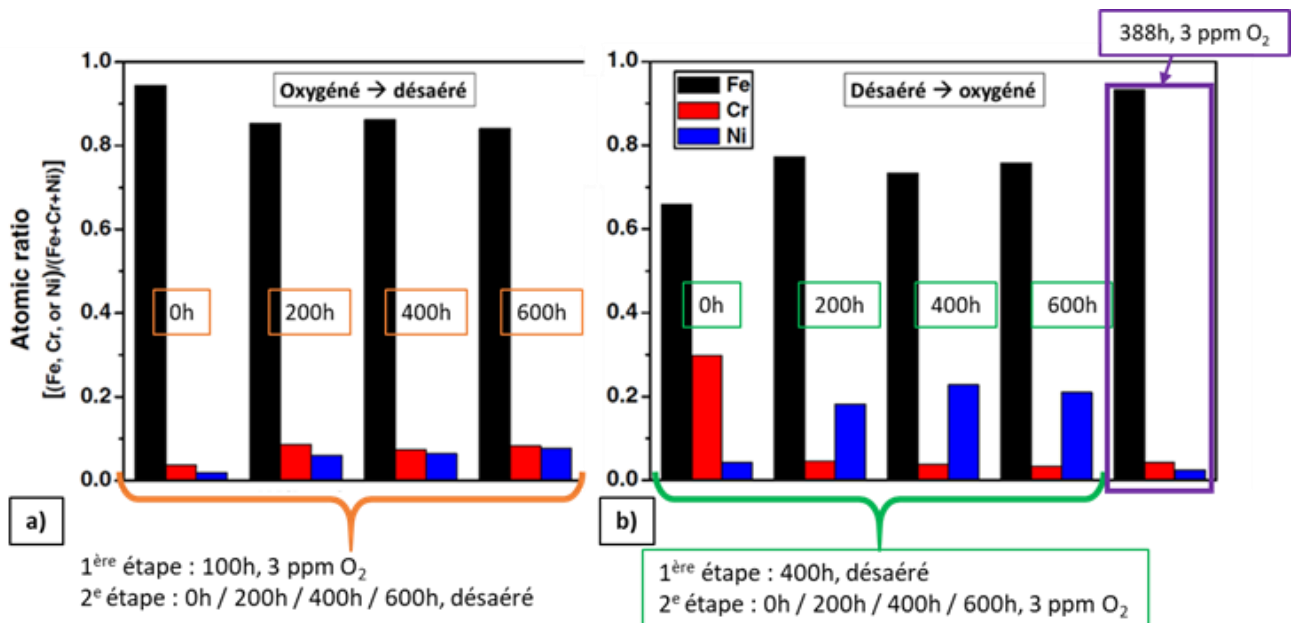
200h, aucune cristallite d'hématite n'est observée.

La composition de l'oxyde obtenue par XPS après 30 secondes d'abrasion est présentée en *Figure 40*, pour des échantillons ayant été exposés à un milieu fortement oxygéné puis désaéré (*Figure 40-a*) et inversement (*Figure 40-b*). Les conditions d'analyse sont telles que les compositions sont probablement tirées de l'analyse d'un mélange de signaux provenant de la partie supérieure de la couche interne et d'une partie de la couche externe résiduelle. Malgré cela, ces résultats permettent probablement de détecter des modifications de la composition chimique de la couche interne.

Après une première exposition de 100h en milieu REB fortement aéré (3 ppm), la couche interne s'enrichirait progressivement en chrome et en nickel (et s'appauvrirait en fer) au cours de l'exposition au milieu désaéré. Toutefois, elle n'atteindrait pas la composition chimique obtenue après une exposition au milieu hydrogéné seul, y compris après 600h d'exposition (*Figure 40-a*).

De même, après une première exposition de 400h au milieu REB désaéré, la teneur en Cr de la couche interne diminuerait fortement (alors que sa teneur en Ni augmenterait) au cours de l'exposition en milieu fortement oxygéné (*Figure 40-b*). Dans ce cas également, la composition chimique de la couche interne resterait sensiblement différente de celle obtenue après exposition au milieu fortement oxygéné seul. Ces différences suggèrent que la composition de la couche interne obtenue après deux expositions successives à un milieu primaire aéré puis désaéré (et inversement) est différente de celle obtenue en milieu désaéré (respectivement aéré) seul. La réversibilité des couches d'oxyde valable pour les alternances REB HWC/REB NWC ne semble donc plus valable lorsque la teneur en oxygène dissous est importante (3 ppm).

Toutefois, ces résultats sont sujets à caution, car ils sont basés sur l'hypothèse que l'épaisseur de la couche externe ne varie pas significativement d'un échantillon à l'autre. Dans le cas contraire, la contribution des signaux provenant de la couche interne varie et les résultats ne sont alors plus comparables. Différentes profondeurs de la couche interne, voire uniquement de la couche externe, si celle-ci est très épaisse, pourraient être analysées. Des profils de composition de la couche interne seraient donc nécessaires pour confirmer ces résultats.



*Figure 40* Composition de la couche d'oxyde par XPS, après 30 s de pulvérisation, pour des échantillons oxydés : a) En milieu oxygéné (3 ppm O<sub>2</sub>, 100h) puis désaéré (<5 ppb O<sub>2</sub>, 200, 400, 600h). b) En milieu désaéré (<5 ppb O<sub>2</sub>, 400h) puis oxygéné (3 ppm O<sub>2</sub>, 200, 400, 600h). Les résultats obtenus après 100h et 388h en milieu oxygéné (3 ppm) et 400h en milieu désaéré sont également présentés pour comparaison. D'après (Kuang et al., 2012).

### 2.2.3. Oxydation en milieu primaire oxygéné

L'effet de l'oxygène dissous sur la nature des couches formées sur les aciers inoxydables en milieu primaire REP fait l'objet de plusieurs études (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). Certains travaux rapportent également l'impact de l'exposition cyclique à des conditions aérées et hydrogénées sur l'oxydation d'un acier 316 (Xu et al., 2015).

#### 2.2.3.1. Propriétés de la couche d'oxyde formée en milieu aéré

Couche externe :

L'aspect des cristallites externes formées en milieu primaire REP nominal, aéré, et désaéré, est similaire à celui obtenu en milieu REB : les cristallites sont facettées (*Figure 35-a*) en milieu nominal (30 mL/kg H<sub>2</sub>O STP d'hydrogène dissous) et désaéré (pas d'hydrogène dissous), et sont équiaxes (*Figure 35-b*) en milieu aéré (8ppm d'oxygène dissous) (Chen et al., 2017).

En milieu primaire nominal, ces cristallites sont de structure spinelle, enrichies en Fe et appauvries en Cr par rapport à la couche interne (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). Cette description est en accord avec les études réalisées uniquement en milieu nominal, détaillées au paragraphe 2.1.2.1. En milieu primaire aéré, la couche externe est constituée de cristallites d'hématite (Chen et al., 2017), ou d'un mélange d'hématite et de chromine (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). En milieu primaire désaéré mais non hydrogéné, les cristallites externes facettées présentent la même structure spinelle et la même composition que celles formées en milieu hydrogéné (Chen et al., 2017).

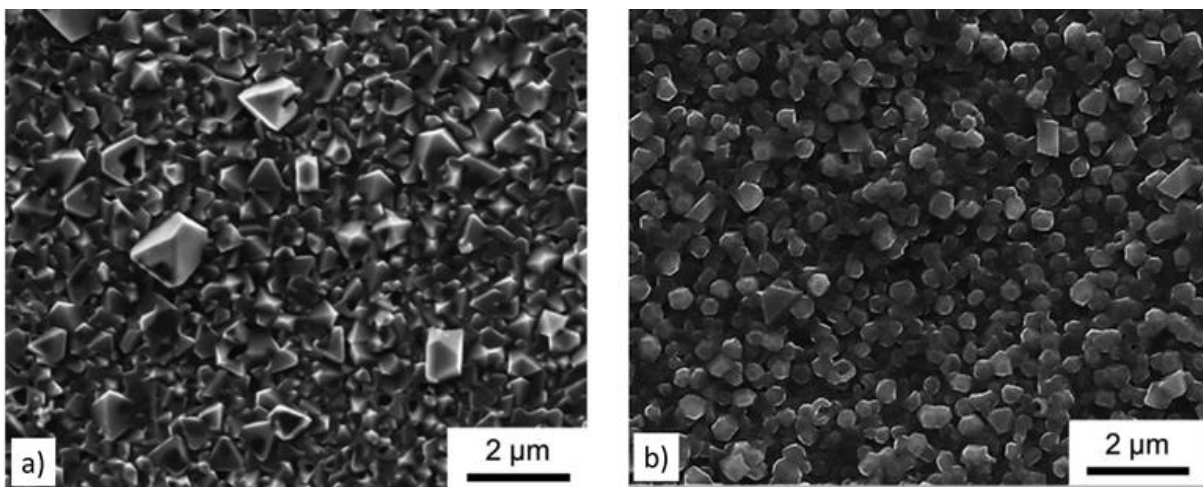


Figure 41 Cristallites externes observées en surface d'un acier 316L oxydé : a) 500h en milieu primaire nominal (2,65 ppm) et b) 1012h en milieu primaire aéré (8 ppm). D'après (Chen et al., 2017).

Couche interne :

La couche interne formée en milieu primaire REP aéré (8 ppm) est de structure spinelle, mais elle est moins riche en Cr et plus riche en Fe et en Ni que celui formé en milieu hydrogéné, ou en milieu désaéré et déshydrogéné (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). Contrairement à ce qui a été observé en milieu désaéré, l'interface couche interne / couche externe est rugueuse, signe d'une possible dissolution de la couche. Chen et al mentionnent également une densité de pores plus importante (Chen et al., 2017). Enfin, un enrichissement en Cr près de l'interface oxyde/métal est observé dans les deux études.

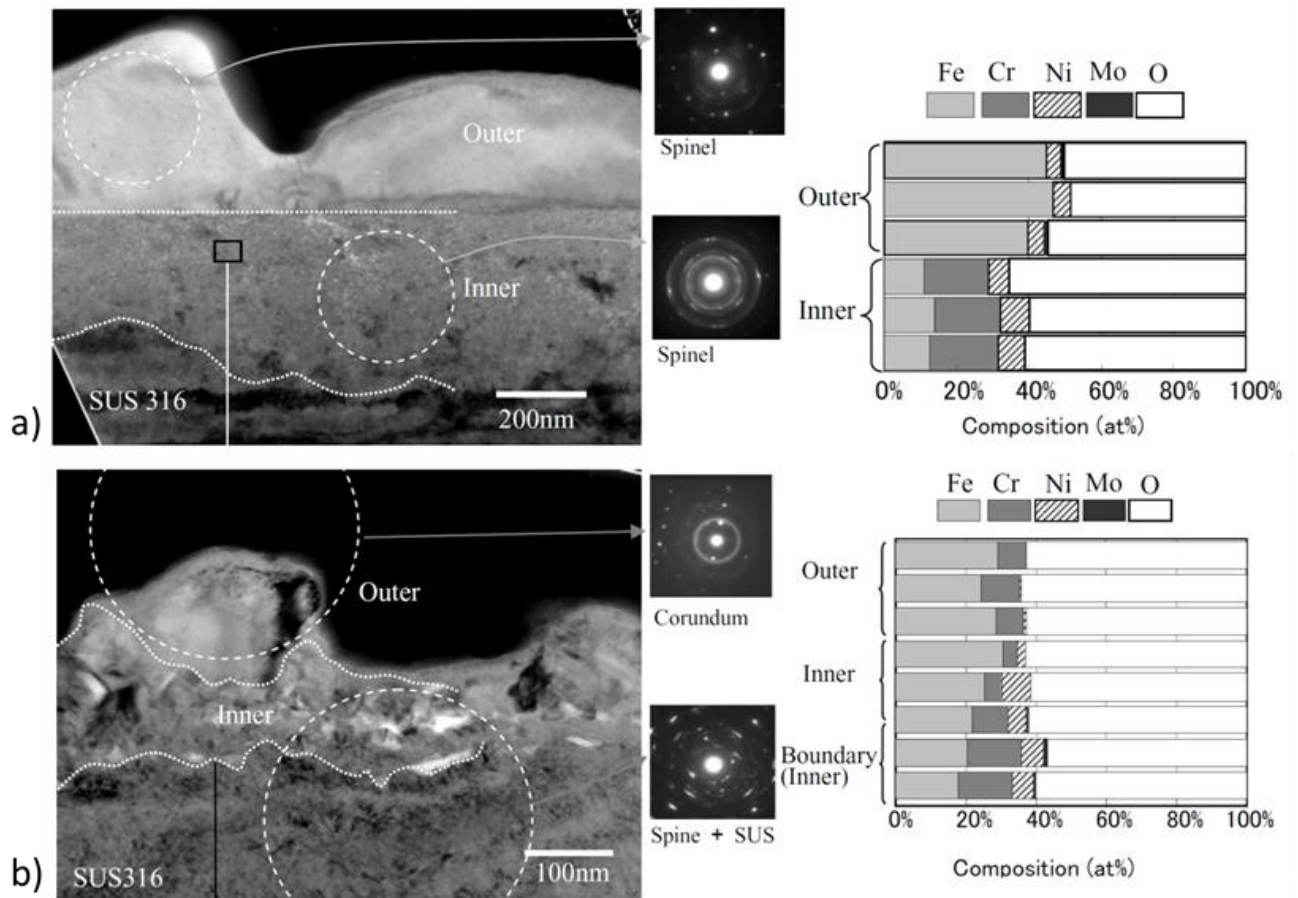


Figure 42 Micrographies MET en fond clair, clichés de diffraction électronique associés et compositions, déterminées par EDS, des couches d'oxyde de surface formées sur un acier 316 oxydé 380h en milieu primaire : a) hydrogéné (nominal, 2,75 ppm) et b) oxygéné (8 ppm). D'après (Terachi et al., 2006).

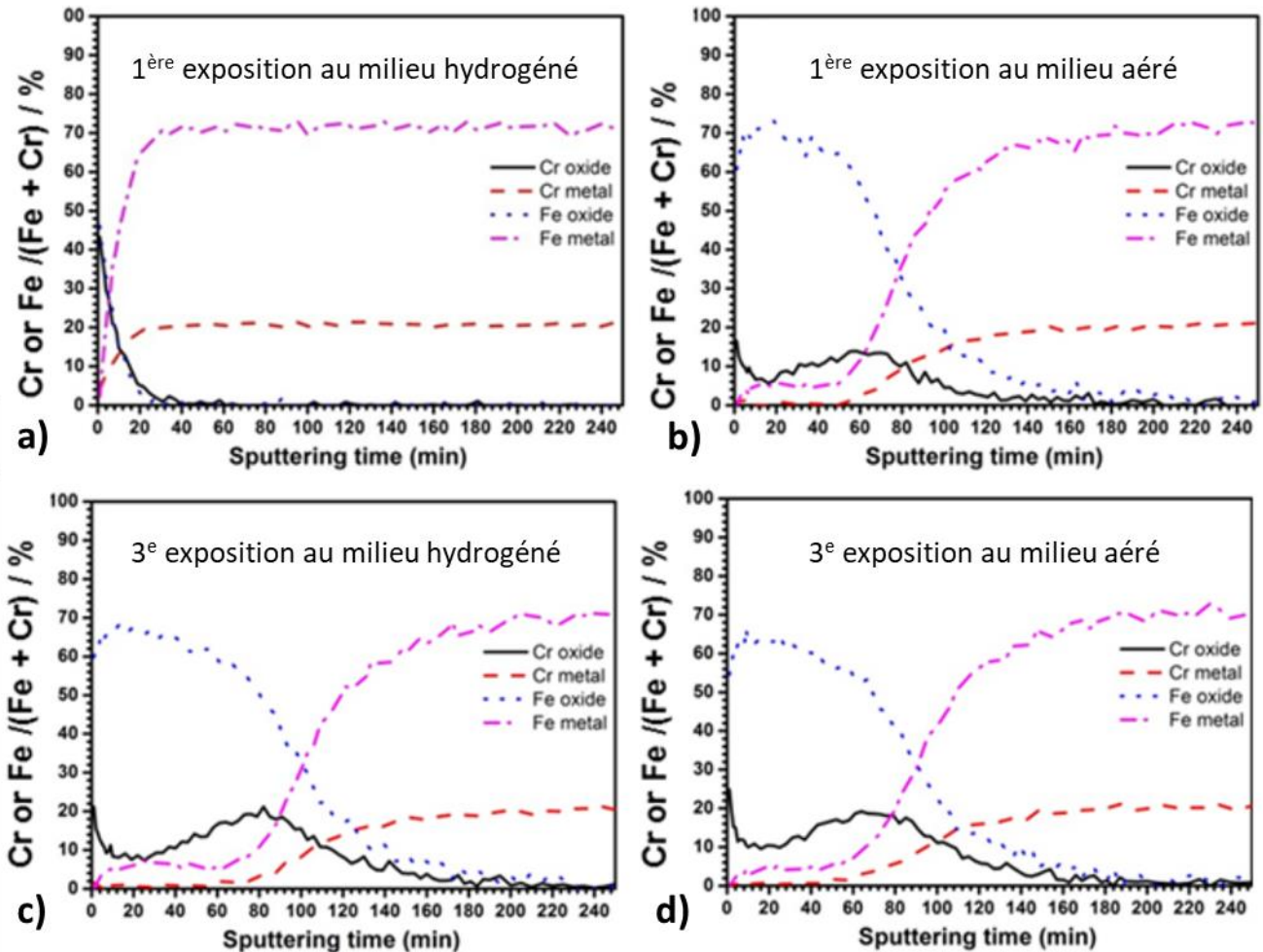
Enfin, l'effet de la composition du milieu sur l'épaisseur de la couche interne, et donc sur la cinétique d'oxydation, n'est pas clair : la couche interne est plus épaisse en milieu oxygéné qu'hydrogéné dans le cas des essais rapportés par Chen et al. (Chen et al., 2017); tandis que c'est l'inverse pour les essais de Terachi et Arioka (Terachi et al., 2006).

### 2.2.3.2. Effet des alternances milieu primaire nominal/milieu primaire aéré sur l'oxydation

La composition des oxydes formés après plusieurs changements de teneur en oxygène et hydrogène dissous du milieu primaire REP est étudiée par Xu et al (Xu et al., 2015). Ces changements peuvent représenter des transitoires oxygénés, au sens où ils sont définis dans notre étude. Les résultats sont synthétisés dans le *Tableau 26*.

Après une première exposition de 24h en milieu nominal, une couche interne riche en chrome est formée (*Figure 43-a*), identifiée comme étant un oxyde de type spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  par spectroscopie Raman. Puis, une exposition de 96h est réalisée en milieu aéré. La couche interne devient alors

fortement appauvrie en chrome (*Figure 43-b*) et un oxyde du type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est identifié par analyses Raman, en accord avec les résultats rapportés plus haut (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). Les expositions ultérieures à un milieu nominal et/ou aéré, ne conduisent à aucune autre évolution significative de la couche interne, qui reste pauvre en chrome (*Figure 43-c* et d).



*Figure 43* Profils de concentration (% at.) des couches d'oxyde de surface après différentes étapes d'oxydation : a) Après 24h en milieu hydrogéné; b) Après la première exposition au milieu oxygéné; c) Après la 3<sup>e</sup> exposition en milieu hydrogéné et d) Après la 3<sup>e</sup> exposition en milieu oxygéné. D'après (Xu et al., 2015).

Ainsi, en milieu primaire REP aéré, une couche interne de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pauvre en chrome se forme sur les aciers inoxydables. Les expositions ultérieures à un milieu primaire REP nominal (hydrogéné et ne contenant pas d'oxygène dissous) ne permettent pas de transformer cette couche interne et, notamment, d'en augmenter la teneur en chrome, pour revenir à la composition caractéristique d'un échantillon exposé uniquement au milieu primaire nominal. A l'inverse, dans le cas d'une transition milieu nominal vers milieu aéré, une évolution de la composition de la couche interne est observée. Elle se manifeste par un fort appauvrissement en Cr.

## 2.2.4. Effet de l'oxygène dissous sur la sensibilité à la CSC

### 2.2.4.1. Amorçage

Peu de travaux portant sur l'amorçage de fissures de CSC, en milieu primaire REP ou en milieu REB contenant de l'oxygène dissous, ont été publiés (Herbst et al., 2017 ; Huang et al., 2018 ; Huin et al., 2015). Deux tendances distinctes sont obtenues.

Tout d'abord, Huin et al ont réalisé des essais de traction lente en milieu primaire REP fortement hydrogéné ( $[H_2] = 65 \text{ mL/kg H}_2\text{O (TPN)}$ ) et aéré ( $[O_2] = 10 \text{ ppm}$  et  $0,1 \text{ ppm}$ ), sur des éprouvettes prélevées dans des tôles laminées à chaud (Huin et al., 2015). La teneur en hydrogène dissous du premier milieu est trop importante pour que celui-ci puisse être considéré comme un milieu « nominal ». Néanmoins, les conclusions de cette étude sont supposées pouvoir s'appliquer au milieu nominal, car la teneur en hydrogène ne semble pas avoir une influence du premier ordre sur la cinétique d'oxydation entre 0 et  $45 \text{ mL/kg H}_2\text{O (TPN)}$  (Terachi et al., 2008), ni sur la vitesse de propagation de fissures de CSC, entre 30 et  $100 \text{ mL/kg H}_2\text{O (TPN)}$  (Raquet et al., 2005).

Les éprouvettes sont embouties en V, puis sollicitées en traction lente, avec des vitesses de déformation équivalentes au niveau du coude : entre  $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . La dureté est de 180  $HV_{0.1}$  dans les zones non embouties, de 350 à 380  $HV_{0.1}$  près de la pointe du V, en peau interne, et de 260  $HV_{0.1}$  à l'apex. Les valeurs de dureté mesurées dans les zones embouties sont supérieures à la valeur seuil de 240  $HV_{0.1}$  déterminée par Couvant pour l'amorçage de fissures de CSC dans les aciers inoxydables en milieu primaire nominal (Couvant, 2003).

En milieu primaire hydrogéné, après 2000 h d'essai, des fissures de CSC d'une profondeur de quelques dizaines de micromètres sont observées. Ces fissures, essentiellement intragranulaires, se sont formées au niveau de bandes de glissement. Des fissures intergranulaires sont également observées, au niveau de joints de grains perpendiculaires à la direction de traction lente et correspondant aux zones de plus fortes incompatibilités de déformation entre deux grains voisins.

En milieu primaire aéré, les fissures de CSC observées sont plus profondes : avec 10 ppm de  $O_2$ , des fissures intergranulaires avec une profondeur maximale proche du millimètre, sont observées après seulement 930 h d'essai. Avec 0,1 ppm de  $O_2$ , les fissures sont intragranulaires, avec une profondeur maximale de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  après 1150 h d'essai. L'augmentation de la teneur en oxygène dissous semble donc accélérer le processus de CSC, et modifier la localisation des fissures.

Des essais d'amorçage sur des éprouvettes RUB sont également réalisés en milieu primaire REP hydrogéné ( $[H_2] = 64 \text{ cm}^3/\text{kg H}_2\text{O}$ ) et aéré ( $[O_2] = 8 \text{ ppm}$ ) (Herbst et al., 2017). Dans cette étude, un milieu primaire dont les teneurs en oxygène et hydrogène dissous varient cycliquement est également testé : plusieurs cycles de 5 jours en milieu hydrogéné suivis de 2 jours en milieu aéré sont effectués. Comme pour l'étude de Xu et al en oxydation (Xu et al., 2015), ces variations peuvent représenter des transitoires oxygénés.

Plusieurs nuances d'aciers inoxydables, ainsi que différents états de surface sont testés : bruts d'électro-érosion, polis (finition SiC grade 1200), grenailés, et rectifiés (finition SiC grade 24). L'effet de différents défauts de surface est également étudié : ces défauts sont des rayures de profondeur 0,05 mm, des défauts de soudage, et des inclusions de fer.

Après 5000h d'immersion en milieu hydrogéné, aucune trace d'amorçage n'est détectée quel que soit l'état de surface. Pour les essais avec transitoires oxygénés, après 5656 heures d'essai, aucune fissure de CSC n'a pu être détectée. En revanche, en milieu aéré, des amorces sont observées sur certains échantillons volontairement rayés (après 500h) et sur des échantillons grenailés (après 1500h). Les fissures s'amorcent soit en intragranulaire, soit en intergranulaire, avant de se propager de manière intergranulaire.



Les résultats des études de Huin et al et Herbst et al suggèrent donc que la sensibilité à l'amorçage est plus importante en milieu primaire aéré qu'en milieu primaire nominal. La teneur en oxygène dissous semble également avoir un effet sur la nature des sites d'amorçage (intra- versus intergranulaires). Toutefois, la localisation des fissures, même en milieu primaire REP nominal, présente une forte hétérogénéité dans le cas d'éprouvettes embouties en V et testées en traction lente. Cette hétérogénéité pourrait résulter des hétérogénéités des champs mécaniques générés par cette méthodologie de prédéformation.

En revanche, l'étude de Huang et al (Huang et al., 2018), réalisée en milieu REB hydrogéné (16 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) ou aéré (0,2 et 10 ppm d'oxygène dissous) donne un résultat opposé à celui des deux autres études. L'acier 316L est testé à l'état hypere trempé à l'aide d'essais de traction lente à  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à rupture, sur des éprouvettes sont polies miroir avec une finition à la pâte diamantée (0,25  $\mu\text{m}$ ), sans entaille ni coude. L'amorçage de fissures de CSC n'est pas observé sur les faciès de rupture des deux éprouvettes testées en milieu REB aéré (rupture ductile uniquement). En milieu hydrogéné, au contraire, il y a amorçage de fissures intergranulaires de CSC, qui se propagent en mode intragranulaire ; des fissures intergranulaires sont également observées sur les faces latérales de l'éprouvette. Dans le cas de ces essais, la sensibilité à l'amorçage semble donc être plus importante en milieu nominal qu'en milieu aéré, contrairement à ce qui peut être conclu des deux autres études.

En conclusion, la présence d'oxygène dissous a un effet du premier ordre sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire REP et en milieu REB. En revanche, les trois études citées donnent lieu à deux tendances en apparence contradictoires : la sensibilité à l'amorçage peut être fortement augmentée ou diminuée par la présence d'oxygène dissous, par rapport à un milieu hydrogéné. Cependant, les études sont très différentes les unes des autres en termes de type d'essai, de prédéformation, et d'état de surface, ce qui rend la comparaison délicate. Etant donné l'absence de consensus sur cette question, il est justifié d'étudier l'effet de l'oxygène dissous sur l'amorçage en milieu primaire REP. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au cours de la partie 6 de ce manuscrit.

### 2.2.4.2. Propagation

Un nombre plus important de travaux portent sur l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de propagation de fissures de CSC, pour des aciers inoxydables non sensibilisés, à la fois en milieu REP (Arioka et al., 2007 ; Zhang et al., 2014 ; Zhu et al., 2018) et en eau pure, sous les conditions de température du REP (Du et al., 2015) ou du REB (Andresen et al., 2003 ; Andresen et al., 2005 ; Lu et al., 2008). Ces études montrent que la vitesse de propagation augmente d'au moins un ordre de grandeur entre un milieu hydrogéné et un milieu contenant quelques ppm d'oxygène dissous (Figure 44), voire quelques centaines de ppb d'oxygène dissous (Du et al., 2015). Entre un milieu désaéré (mais non hydrogéné) et oxygéné, l'écart sur la vitesse de propagation est moins important et varie plus largement selon les études (augmentation d'un facteur 2 pour Zhang et Wang, d'un ordre de grandeur pour Du et al.).

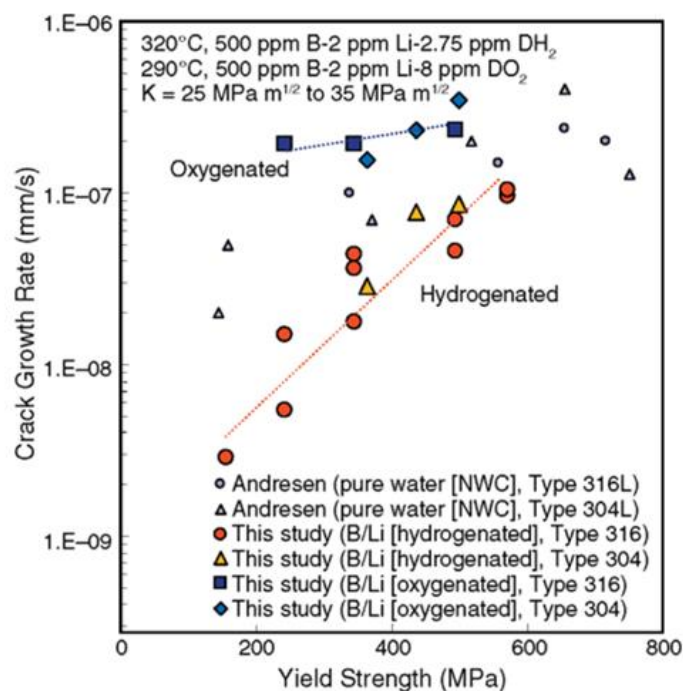


Figure 44 Synthèse des vitesses de propagation en fonction de la limite d'élasticité pour des éprouvettes testées en milieu primaire nominal ou aéré oxygéné ou hydrogéné. D'après (Arioka et al., 2007). Les résultats d'Andresen sont issus de (Andresen et al., 2003).

Il est clair que l'oxygène dissous a un effet accélérateur sur la vitesse de propagation des fissures de CSC. La plupart des auteurs supposent que cet effet accélérateur est relié à un changement de mécanisme d'oxydation en pointe de fissure (nature des oxydes formés, dissolution). Cependant, les oxydes ne sont dans l'ensemble, pas étudiés dans les études portant sur l'effet de l'oxygène dissous sur la propagation des fissures de CSC.

### 2.2.5. Synthèse

La présence d'oxygène dissous a pour effet d'augmenter significativement le potentiel de corrosion des aciers inoxydables, en milieu primaire REP comme en milieu REB (*Tableau 2*). MacDonald et al ont montré que le potentiel de corrosion présente deux « quasi-plateaux » (faible variation du potentiel) en fonction de la teneur en oxygène dissous (MacDonald et al., 1993). Avec peu ou pas d'oxygène dissous, le potentiel est faible (-0,6 +/- 0,1 V/ESH), tandis que des valeurs de potentiels beaucoup plus élevées (+/- 0,1 V/ESH) sont obtenues pour des teneurs en oxygène dissous de l'ordre du ppm. Entre ces deux plateaux, le potentiel augmente de façon extrêmement rapide avec la teneur en oxygène dissous, dès que l'on dépasse une valeur-seuil, qui varie entre quelques dizaines et quelques centaines de ppb, en fonction des caractéristiques de l'écoulement. Par conséquent, en présence d'oxygène dissous, le milieu primaire REP (ou REB) est soit de potentiel équivalent à celui obtenu en milieu nominal (de l'ordre de -0,6 V/ESH), soit à un potentiel bien plus élevé (de l'ordre de 0V/ESH). En, revanche, il est très peu probable que le potentiel soit à une valeur intermédiaire, quelles que soient les conditions d'essai.

Le potentiel de corrosion a un impact très important sur la nature des espèces thermodynamiquement stables formées dans ces conditions ; en particulier, Beverskog et al prévoient la dissolution du chrome sous haut potentiel (milieu aéré) (Beverskog et al., 1999).

En milieu REB, la chimie du milieu (milieu oxygéné « NWC » ou hydrogéné « HWC ») a un effet sur la nature de la couche externe, avec de l'hématite formée en conditions les plus oxydantes, parfois associée à la magnétite et/ou la maghémite (*Tableau 2*). En revanche, il ne semble pas y avoir d'effet avéré sur la couche interne d'oxyde, sachant que dans la plupart des études, ni la nature ni la composition de cette couche ne sont finement caractérisées. En milieu REB toujours, lorsque les échantillons sont exposés alternativement aux conditions oxygénées et hydrogénées, la nature des oxydes de la couche externe correspond à celle du milieu de la dernière séquence d'oxydation. En d'autres termes, les modifications de nature de la couche externe entre les conditions HWC et NWC sont réversibles. Encore une fois, des analyses et observations complémentaires seraient nécessaires pour ce qui concerne la couche interne. On peut noter que, même si les teneurs en oxygène ou hydrogène dissous dans les milieux REB NWC et HWC ne sont pas très importantes (quelques centaines de ppb de chaque gaz), les potentiels de corrosion dans les deux types de milieux correspondent aux valeurs des « quasi-plateaux » présentés plus haut. En revanche, après deux expositions successives en conditions REB désaérées puis fortement oxygénées (ou inversement), les résultats de Kuang et al suggèrent que la nature des cristallites externes et la composition de la couche interne ne sont pas celles obtenues au cours de la seconde exposition, ce qui va à l'encontre de la « réversibilité » de la nature des couches qui semble être valable entre les conditions HWC et NWC (Kuang et al., 2012).

De même, en milieu primaire REP, plusieurs études montrent qu'une teneur en oxygène dissous de quelques ppm a un effet très important sur la nature des oxydes formés (*Tableau 2*), ainsi que leur morphologie. Comme en milieu REB, la couche externe est constituée de magnétite en conditions nominales (hydrogénées) et d'hématite, éventuellement associée à de la magnétite ou de la chromine, en conditions aérées. La couche interne est de structure spinelle dans les deux cas, mais sa composition en chrome diminue fortement en milieu aéré, ce qui pourrait diminuer fortement sa passivité. Enfin, la composition des oxydes formés n'est pas réversible lorsque la teneur en oxygène dissous est modifiée ; en particulier, la couche interne formée en milieu aéré, n'est plus transformée lors d'expositions ultérieures au milieu primaire nominal.

Les effets de l'oxygène dissous en milieu primaire sur la sensibilité à la CSC des aciers inoxydables sont clairs en ce qui concerne l'étape de propagation : la vitesse de propagation augmente fortement en présence d'oxygène dissous (un ordre de grandeur par rapport au milieu désaéré ou hydrogéné), pour les milieux REB comme REP. En revanche, l'effet sur l'amorçage ne fait pas l'objet d'un consensus ; les aciers sont beaucoup plus sensibles (Herbst et al., 2017 ; Huin et al., 2015) ou au contraire non sensibles (Huang et al., 2018) à l'amorçage en milieu primaire REP ou REB aéré, par rapport au milieu contenant de l'hydrogène dissous. Cette dispersion pourrait être liée aux différences de conditions d'essai (géométrie, état de surface, protocole de prédéformation) entre les études citées.

Des essais d'amorçage avec changements cycliques de la chimie du milieu, qui simulent des transitoires oxygénés, ont été commencés (Herbst et al., 2017), mais n'ont pas encore donné de résultats à ce jour.

Le faible nombre d'études en milieu primaire REP contenant de l'oxygène dissous, et plus encore des transitoires oxygénés en milieu primaire REP, justifie l'intérêt de cette étude. Après une présentation du matériau d'étude et des techniques utilisées, nous présenterons les résultats obtenus en CSC, puis en oxydation.

*Tableau 2 Tableau de synthèse : potentiels de corrosion et propriétés des oxydes formés en milieu primaire REP et en milieu REB avec et sans oxygène dissous*

Milieu	Potentiel de corrosion (V/ESH <sup>6</sup> )	Couche externe	Couche interne
REP nominal, [H <sub>2</sub> ] = 2,2 - 3,1 ppm	-0,85 à -0,5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Fe,Ni)(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
REP aéré, [O <sub>2</sub> ] = 3 - 8 ppm	-0,1 à + 0,1	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Fe,Ni)(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , fortement appauvri en Cr par rapport au REP nominal
REB NWC [H <sub>2</sub> ] = 15 ppb [O <sub>2</sub> ] = 200 ppb	-0,2 à +0,1	Généralement α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , plus rarement NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
REB HWC [H <sub>2</sub> ] < 500 ppb	0,5 à -0,45	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ou NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

<sup>6</sup> Electrode standard à hydrogène



# Chapitre 3 :

## Matériau et techniques expérimentales

### 3. MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### 3.1. MATERIAU

##### 3.1.1. Composition chimique et microstructure

Le matériau étudié est un acier inoxydable austénitique de nuance 316L (numéro de coulée 43973). Cette coulée a fait l'objet d'études antérieures qui portaient sur l'amorçage (Huguenin, 2012 ; Rousseau, 2013) ou la propagation (Guerre et al., 2007) de fissures de CSC. Ce matériau est également étudié dans la thèse de Qi Huang (Huang, 2020). Le matériau se présente sous la forme de plaques de dimensions 40 cm×40 cm×3 cm issues d'une tôle laminée à froid (réduction d'épaisseur : 40%) fabriquée par la société Tonnetot. La composition chimique est donnée dans le *Tableau 3*. Elle est en accord avec les spécifications du code de construction de l'industrie nucléaire (RCC-M) et est donc représentative des aciers inoxydables 316L utilisés sur le parc.

*Tableau 3. Composition (% massique) de l'acier inoxydable 316L (coulée 43973) et comparaison avec les spécifications du code RCC-M.*

Composition (% mass.)	Fe	Ni	Cr	Mo	C	S	P	Si	Mn	Cu	N
Spécifications RCC-M 316L	Base	10,00-14,00	16,00-19,00	2,00-2,50	<0,030	<0,015	<0,030	<1,00	<2,00	1,00	-
316L - coulée 43973	Base	10	16,54	2,03	0,016	0,0009	0,026	0,62	1,86	-	0,022

Des morceaux de taille plus réduite ( $7 \times 7 \times 3$  cm<sup>3</sup>) ont été prélevés et un traitement d'hypertrempe à 1050°C, sous une surpression d'argon pendant 1h, suivi d'une trempe à l'huile a été réalisé pour restaurer la microstructure.

À la suite de cette étape, le matériau a été caractérisé par microscopie optique et EBSD. Le matériau hypertrempe est constitué de grains d'austénite équiaxes et de bandes de ferrite résiduelle (environ 3% en surface) orientées selon la direction de laminage de la tôle (*Figure 45*).

Une analyse par la méthode des intercepts, effectuée sur 90 grains, sur des images de microscopie optique montre que la taille de grains moyenne est de  $50 \pm 10$  µm pour l'austénite, en faisant l'hypothèse que les grains maclés correspondent à un seul grain (Verchère, 2016). Une analyse EBSD réalisée sur une zone de 0,84 mm<sup>2</sup> selon le même protocole (méthode des intercepts, un grain maclé correspond à un seul grain) aboutit à une valeur moyenne plus faible :  $36 \pm 27$  µm (*Figure 46*). Aux incertitudes de mesure près, ces deux valeurs sont cohérentes entre elles. En effet, les mesures optiques sous-estiment la quantité de petits grains et l'identification des macles est plus difficile qu'avec l'analyse par EBSD, qui s'appuie sur l'orientation cristallographique. La valeur moyenne de la taille de grains obtenue par analyse EBSD ( $36 \pm 27$  µm) sera retenue dans la suite de ce document.

Enfin, la distribution de la nature des joints de grains obtenue à partir des données EBSD indique que la majorité des grains sont des joints généraux (52 %) et que 39% sont des joints de grains  $\Sigma 3$  (*Figure 47*).

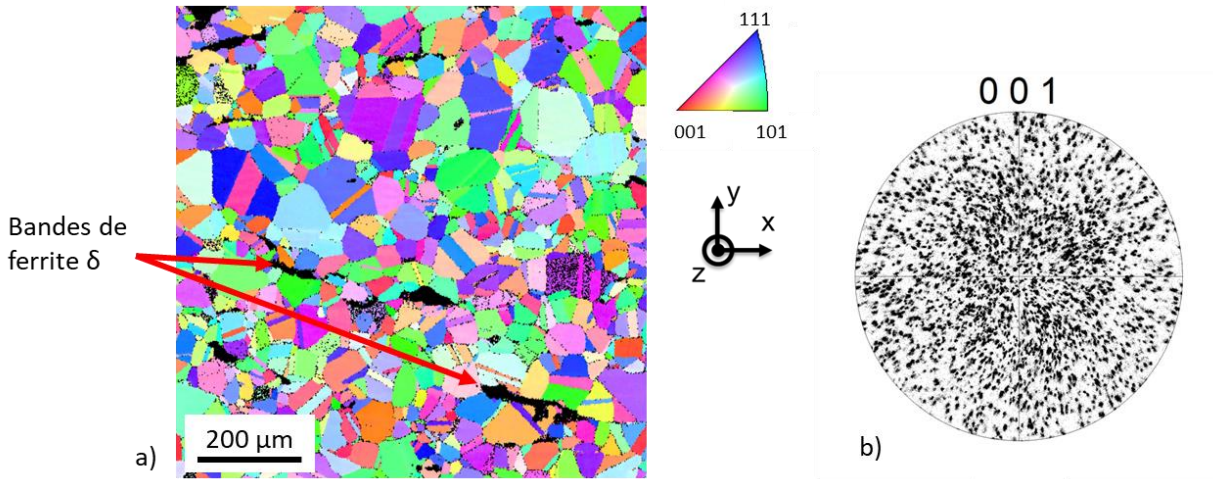


Figure 45. a) Figure de pôles inverse (axe z) obtenue par EBSD pour la phase austénitique. On notera la présence de bandes de ferrite résiduelle  $\delta$  ; b) Figure de pôle selon l'axe [001] pour le même échantillon.

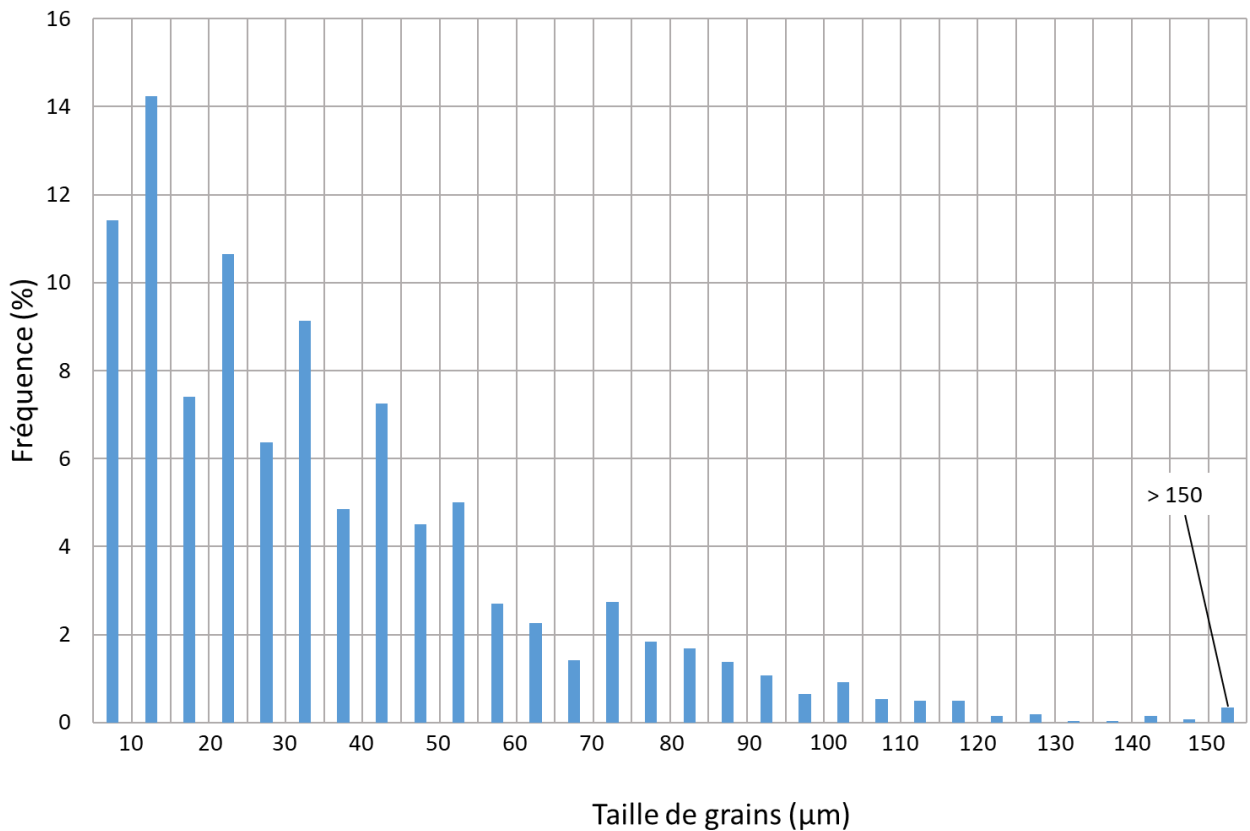


Figure 46 Distribution de taille de grains d'austénite obtenue par la méthode des intercepts à partir de l'analyse EBSD.



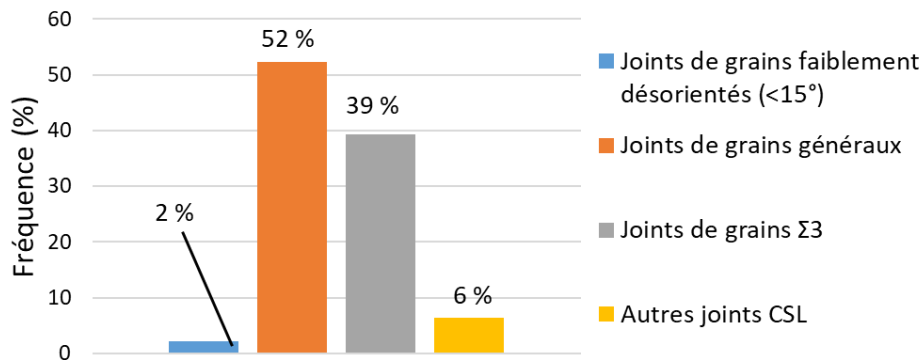


Figure 47 Distribution de la nature des joints de grains, obtenue à l'aide de l'analyse EBSD de la phase austénitique.

### 3.1.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de cette coulée à l'état hyperefflué ont été déterminées par des essais de traction à 20°C et 340°C (Huang, 2020). Les résultats correspondants, ainsi que les valeurs du RCC-M, sont répertoriés dans le *Tableau 4*.

La résistance mécanique de notre matériau est de l'ordre de 900 MPa à 20°C, et de 530 à 620 MPa à 340°C. Elle est, dans l'ensemble, un peu plus élevée à faible vitesse de déformation par rapport aux essais les plus rapides. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs moyennes données dans le RCC-M.

La limite d'élasticité est comprise entre 205 et 260 MPa à 20°C, et semble diminuer avec la vitesse de déformation, entre  $10^{-1}$  à  $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Elle est de l'ordre de 140 MPa, à 340°C, et ne varie pas significativement avec la vitesse de déformation à cette température. Par conséquent, nous pouvons supposer que les limites d'élasticité sont valables dans la gamme de vitesses de déformation caractéristique des essais de CSC ( $10^{-7}$  à  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Ces valeurs de limite d'élasticité sont en bon accord avec les spécifications du RCC-M.

Enfin, les valeurs du module de Young indiquées dans le RCC-M à l'ambiante et à 340°C sont 200 GPa et 173 GPa, respectivement.

Tableau 4. Propriétés mécaniques du matériau d'étude à l'état hyperefflué à 20°C et 340°C, d'après (Huang, 2020).

Source	Température	Vitesse de déformation (s <sup>-1</sup> )	Limite d'élasticité R <sub>p0,2</sub> (MPa)	Résistance mécanique R <sub>m</sub> (MPa)
(Huang, 2020)	20°C	1x10 <sup>-1</sup>	260	877
		1x10 <sup>-3</sup>	222	956
		7x10 <sup>-4</sup>	218	940
		8x10 <sup>-6</sup>	207,5 +/- 2,5	Essais interrompus avant rupture
RCC-M	20°C		Minimale : 190 Moyenne : 235	Minimale : 490 Moyenne : 530
(Huang, 2020)	340°C	1x10 <sup>-1</sup>	147	532
		6x10 <sup>-4</sup>	142,5 +/- 0,5	549,5 +/- 3,5
		7x10 <sup>-6</sup>	134 +/- 8	616 +/- 4
RCC-M	340°C		Minimale : 113 Moyenne : 126	Minimale : 380 Moyenne : 420

Enfin, Huguenin a réalisé des essais de traction jusqu'à 36% de déformation plastique à température ambiante et à 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Des mesures ferromagnétiques (feritscope) et par DRX ont été réalisées avant et après l'essai de traction de façon à déterminer la teneur en martensite. Ces mesures montrent qu'il n'y a pas de formation significative de martensite de déformation pour ces conditions d'essai (Huguenin, 2012). Ce résultat nous permet d'exclure la formation de martensite de déformation pendant les essais de CSC, puisque la déformation plastique visée est beaucoup plus faible, de l'ordre de 11 % (prédéformation) auxquels il faut ajouter quelques pourcents de déformation pendant l'essai de CSC.

### 3.2. ESSAIS D'OXYDATION ET DE CSC

Les essais d'oxydation en milieu primaire nominal ont été réalisés soit dans deux autoclaves statiques présentés dans le paragraphe 3.2.1 ci-dessous, soit dans la boucle de corrosion CoPo.

Les essais de CSC ont été réalisés exclusivement dans la boucle CoPo, pour les trois milieux d'intérêt. Des échantillons ont également été oxydés dans cette boucle pendant les essais de CSC, et constituent le reste des essais d'oxydation. La boucle de corrosion utilisée et les différents milieux d'essais sont présentés au paragraphe 3.2.2.

#### 3.2.1. Autoclaves statiques (milieu primaire nominal)

Deux autoclaves statiques, l'un en acier inoxydable 316L (autoclave n°771, V=0,39 L, SCCME/LECA), et l'autre en alliage de titane UT 40 (autoclave Titan, V = 0,3 L, SCCME/LECA) ont été utilisés pour une partie des essais d'oxydation réalisés en milieu primaire nominal. Ces deux autoclaves disposent d'une sonde palladium-argent permettant la mesure de la pression partielle en hydrogène. Cette pression partielle permet de calculer la teneur en hydrogène dissous dans le milieu à l'aide de la loi de Henry. Les teneurs en hydrogène dissous pour ces essais sont comprises entre 25 et 35 mL (TPN)/kg H<sub>2</sub>O (soit 2,2 à 3,1 ppm), ce qui correspond aux conditions nominales de fonctionnement pour le milieu primaire REP. L'utilisation d'un autoclave en alliage de titane permet de limiter les phénomènes de précipitation des cations métalliques dissous dans le milieu et issus, en partie, de l'autoclave. On notera cependant que la température maximale d'essai dans l'autoclave Titan est de 320°C, en raison de la conception de l'autoclave.

#### 3.2.2. Essais d'oxydation et de CSC dans la boucle CoPo

##### 3.2.2.1. Présentation de la boucle

La boucle d'essais CoPo est une boucle à recirculation conçue pour réaliser des essais de traction lente en milieu primaire nominal et non nominal. Un schéma simplifié de la boucle est présenté sur la Figure 48.

Le milieu primaire est chargé dans le réservoir principal (10 L), puis amené par la pompe principale dans l'autoclave, où se trouvent les échantillons. Le milieu est porté à la température d'essai au moyen du préchauffeur et de colliers chauffants placés sur l'autoclave, puis est refroidi en sortie d'autoclave à l'aide du réfrigérant, lui-même alimenté en eau de refroidissement par un cryostat externe. La pression dans l'autoclave est ajustée au moyen d'un déversoir situé en sortie de réfrigérant. Juste avant de passer dans le déversoir, il est possible de dévier le débit vers les sondes permettant la mesure des teneurs en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> dissous. En sortie de déversoir, le milieu, à température et pression ambiantes, passe dans un réservoir contenant des résines échangeuses d'ions afin de maintenir constante la chimie du milieu. En sortie du réservoir de résines, le milieu revient au réservoir primaire et peut alors commencer un nouveau tour dans la boucle.

La boucle comporte également un circuit secondaire, comprenant un réservoir (10 L également) et une pompe indépendants, qui permet d'injecter directement du milieu, à température ambiante, en entrée de l'autoclave. Ce circuit est conçu pour injecter de faibles volumes de milieu de chimie non nominale dans le milieu nominal provenant du réservoir primaire. Pour nos essais, seul le circuit principal est utilisé. La tuyauterie et les réservoirs principal et secondaire sont en acier inoxydable tandis que l'autoclave est en alliage à base de nickel (Hastelloy C276).

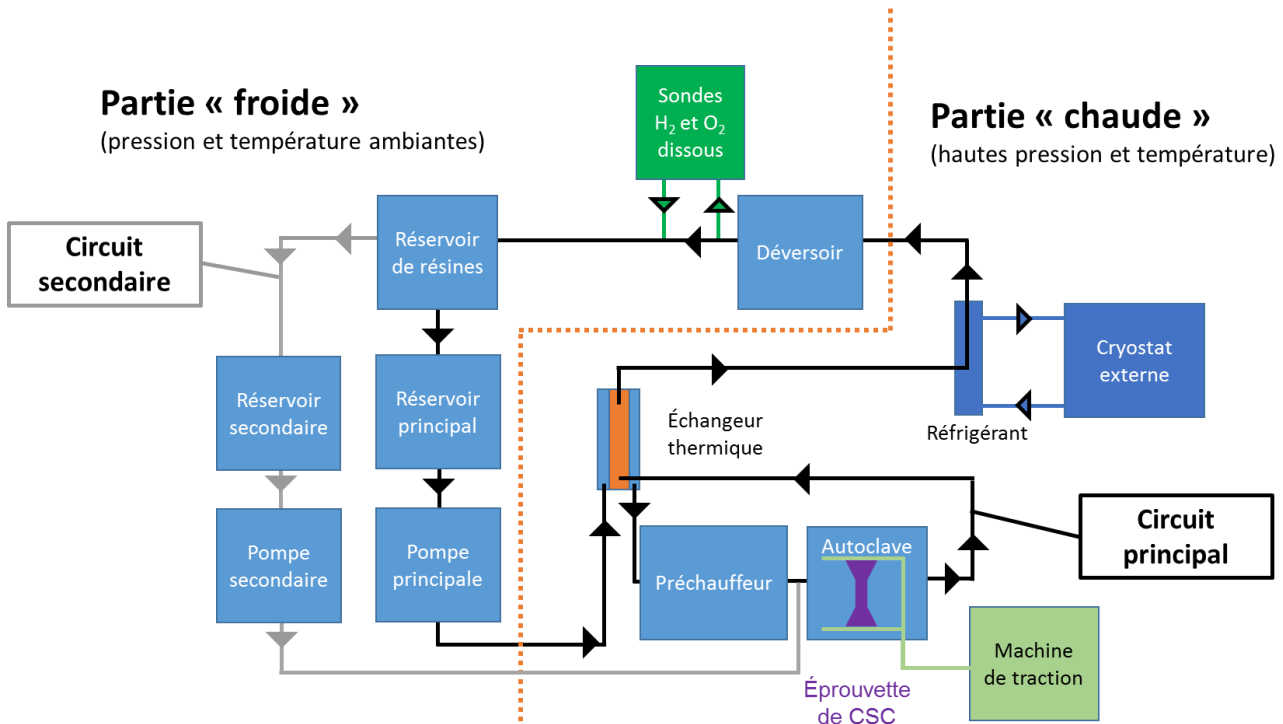


Figure 48. Schéma simplifié de la boucle d'essais CoPo

Enfin, le pilotage de la boucle est assuré par un ensemble de régulateurs PID (un régulateur pour chacun des organes principaux). La machine de traction est pilotée indépendamment de la boucle à l'aide d'une console de commande dédiée. Un capteur de force et un capteur de déplacement sont montés au niveau de la ligne d'amarrage. Le suivi et la sauvegarde de l'ensemble des données (force, déplacement, températures, pressions, teneurs en hydrogène ou oxygène dissous) sont effectués *via* une centrale d'acquisition sur ordinateur grâce à un programme dédié développé sous Labview.

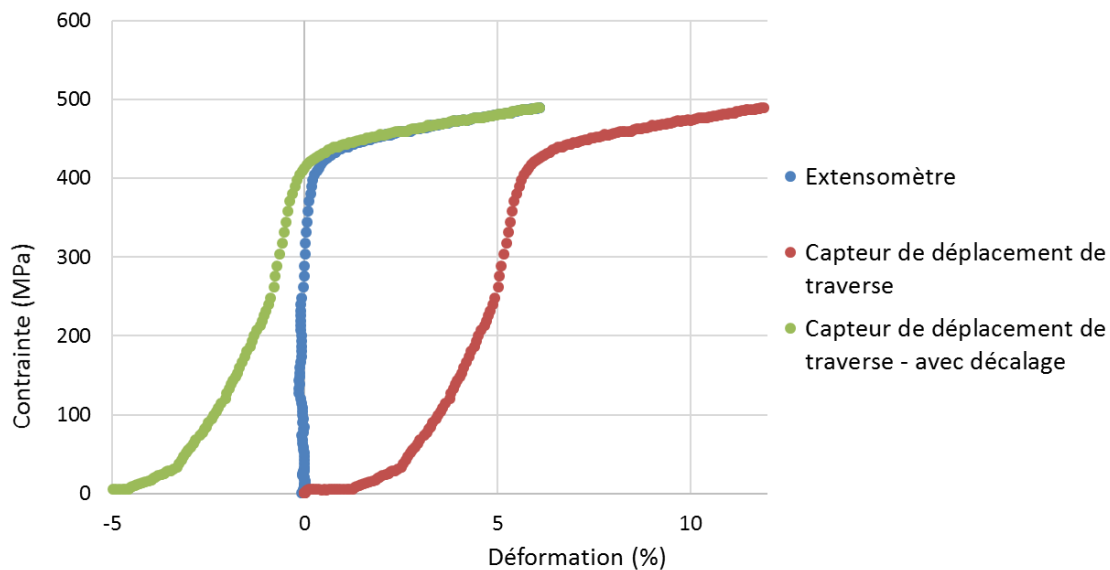
### 3.2.2.2. Pilotage de la machine de traction de la boucle CoPo

Lors d'un essai de CSC, seuls la force et le déplacement de la traverse sont disponibles. En effet, du fait des conditions de pression et de température à l'intérieur de l'autoclave, il n'est pas possible d'équiper l'éprouvette d'extensomètres ou de tout autre système permettant le suivi en temps réel de l'allongement de l'échantillon. La machine de traction est pilotée en vitesse de déplacement de traverse par l'intermédiaire d'une puissance moteur imposée.

De plus, afin de résister aux conditions d'essai, la ligne d'amarrage de la machine de traction est constituée d'acier inoxydable. Le module d'Young de cette ligne est donc comparable avec celle de nos échantillons. De ce fait, le déplacement de la traverse ne rend pas uniquement compte de l'allongement de l'éprouvette, mais aussi de celui de la ligne de la machine de traction. De plus, des jeux sont volontairement introduits au niveau du porte-échantillons afin d'accommoder les variations de pression, et la dilatation de l'ensemble des pièces résultant de la montée en température.

Dans ce contexte, nous avons réalisé un essai préliminaire de traction, instrumenté avec un extensomètre à couteaux, afin d'établir la relation entre le déplacement de la traverse et l'allongement réel de l'éprouvette. Une éprouvette cylindrique en acier inoxydable (nuance différente de notre matériau d'intérêt) a été utilisée. L'essai de traction est réalisé à l'air, à température et pression ambiantes, à une vitesse de déplacement de traverse imposée et égale à  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (soit  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ), jusqu'à environ 20% de déformation.

Les courbes contrainte-déformation obtenues à partir de la valeur du déplacement de la traverse et à partir de la mesure issue de l'extensomètre sont représentées sur la *Figure 49*. Elles sont tracées jusqu'à un peu plus de 5% de déformation plastique (d'après la courbe correspondant à l'extensomètre), ce qui est suffisant car les essais de CSC prévus ne dépasseront pas cette valeur.



*Figure 49. Comparaison entre les courbes contrainte-déformation obtenues à partir du déplacement de la traverse de la machine de traction de CoPo, et une mesure par extensomètre à couteaux.*

La comparaison entre les deux courbes (extensomètre et capteur de déplacement de la traverse) met en évidence un écart important dans le domaine élastique. Cet écart s'explique par la faible rigidité de la machine de traction et le rattrapage des jeux.

Toutefois, la courbe obtenue avec le capteur de déplacement de la traverse, qui sera la seule disponible lors d'un essai de CSC, permet de bien repérer la transition entre les domaines élastique et plastique. En décalant la courbe issue du déplacement de la traverse, de façon à ce que l'entrée dans le domaine plastique corresponde à une déformation (plastique) nulle, on peut approcher de manière satisfaisante la courbe issue de l'extensomètre dans le domaine plastique (courbe verte de la *Figure 49*). Cette approximation est valable si la déformation plastique de l'éprouvette est suffisamment grande par rapport à la déformation élastique, ce qui est le cas pour quelques pourcents de déformation plastique.

Cet essai montre qu'une fois le domaine plastique de l'éprouvette atteint, il est possible de piloter un essai de CSC avec une précision satisfaisante (de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent sur la déformation plastique finale) en utilisant le déplacement de la traverse.

### 3.2.2.3. Milieux d'essais

Définition des conditions nominales et aérées

Nous avons vu au cours de la partie bibliographique que le milieu primaire nominal se caractérise par un potentiel de corrosion bas, de l'ordre de -0,5 à -0,7 V/ESH, et qu'en conditions aérées, ce potentiel augmente pour atteindre de -0,1 à +0,1 V/ESH. Pour les essais en conditions aérées réalisés dans cette étude, il faut donc s'assurer que de tels potentiels sont obtenus.

Des mesures de potentiel électrochimique au cours des essais auraient pu permettre de vérifier de façon directe que les valeurs de potentiels visées étaient bien obtenues. Cette approche n'a cependant pas été retenue dans le cadre de cette étude, pour des raisons techniques.

La méthodologie retenue s'appuie sur les travaux de MacDonald et al présentés précédemment (MacDonald et al., 1993). Le principe est d'introduire une teneur en oxygène dissous suffisamment élevée pour atteindre de façon certaine le potentiel de corrosion caractéristique des conditions aérées. La boucle CoPo est munie de sondes à hydrogène et oxygène dissous, qui permettent d'appliquer cette méthode. Un calcul simple du nombre de Reynolds dans le cas de la boucle CoPo donne une valeur de l'ordre de 13, ce qui est caractéristique d'un écoulement laminaire. Nous nous trouvons donc à droite de la courbe indiquée par la flèche violette sur la Figure 50.

Pour un nombre de Reynolds de 13, nous pouvons raisonnablement supposer que le potentiel de corrosion se stabilise autour -0,6 V/ESH lorsque la teneur en oxygène dissous est en dessous de 0,1 ppm. Cette valeur de potentiel est caractéristique du milieu primaire nominal. Nous considérons donc que lors des essais, lorsque la teneur en oxygène dissous mesurée est inférieure à 0,1 ppm, le milieu est nominal.

De même, au-delà d'une teneur seuil en oxygène dissous, qui dépend toujours du nombre de Reynolds et du matériau, le potentiel est proche de 0 mV/ESH, et évolue ensuite peu lorsque la teneur en oxygène dissous augmente. Cela correspond aux conditions aérées. Pour la courbe indiquée par la flèche violette (acier 304,  $Re = 185$ ), le potentiel correspondant au milieu aéré est atteint pour des teneurs en oxygène dissous de l'ordre de 0,6 ppm. Le nombre de Reynolds étant plus faible dans notre cas, les conditions aérées seront atteintes pour une teneur en oxygène dissous supérieure. La valeur de 3 ppm est retenue de façon à se donner une marge de sécurité.

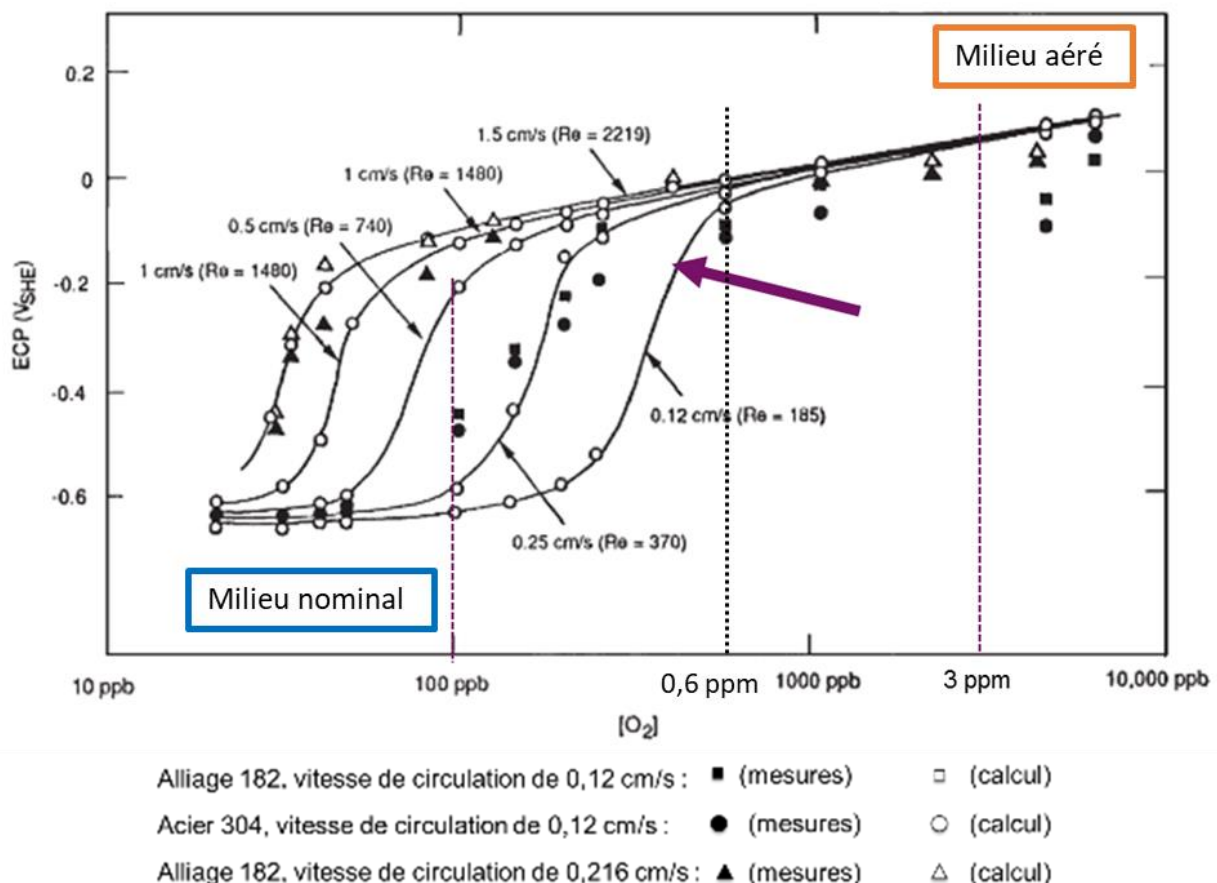


Figure 50. Courbes expérimentales (symboles pleins) et simulées (symboles vides) donnant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en oxygène dissous pour plusieurs alliages et valeurs de nombre de Reynolds. D'après (MacDonald et al., 1993). La courbe la plus proche de nos conditions d'essai est indiquée par la flèche violette.

Pour les essais avec transitoires oxygénés, l'objectif est de passer périodiquement du plateau de potentiel correspondant aux conditions nominales, à celui correspondant aux conditions aérées, et vice-versa. Les mêmes valeurs de concentration en oxygène dissous (0,1 ppm et 3 ppm) sont retenues comme critères de passage d'un milieu à un autre.

Essai préliminaire en milieu aéré :

Dans le cas de la boucle CoPo, la nature et la teneur en gaz dissous dans le milieu sont contrôlées *via* le ciel gazeux (gaz de conditionnement) en équilibre avec le milieu dans le réservoir principal.

Pour les conditions nominales de fonctionnement, le gaz de conditionnement est de l'hydrogène pur à 1,7 +/- 0,1 bars absolus, qui permet d'obtenir une teneur en hydrogène dissous de l'ordre 25 à 35 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) (soit 2,2 à 3,1 ppm).

Pour obtenir un milieu aéré, le gaz de conditionnement retenu est de l'air synthétique<sup>7</sup>. En effet, pour des raisons de sécurité, il n'est pas possible d'utiliser de l'oxygène pur. En revanche, nous ne savons pas quelle est la pression d'air synthétique à introduire dans le réservoir pour obtenir une teneur en oxygène dissous supérieure ou égale à 3 ppm.

De plus, une partie de l'oxygène dissous peut être consommée par l'oxydation des parois de la boucle à haute température, avant ou après l'autoclave contenant les échantillons. De l'oxygène dissous pourrait ainsi être présent au niveau des échantillons, sans pour autant être détecté par la sonde, située plus loin en aval.

Afin de répondre à ces interrogations, un essai préliminaire, sans échantillon, est réalisé en milieu aéré, avec une pression d'air synthétique de 1 bar absolu dans le réservoir. Une calibration préalable de la sonde à oxygène dissous a été effectuée dans de l'eau saturée en oxygène dissous. La sonde indique une teneur de l'ordre de 8 ppm, ce qui est en accord avec la valeur attendue d'après la loi de Henry pour l'eau en équilibre avec l'air à pression atmosphérique et à température ambiante. Il a également été vérifié, dans le cas d'un essai en milieu primaire nominal, que la sonde indique des teneurs en oxygène dissous très faibles (0,01 à 0,07 ppm), qui peuvent être assimilées au bruit de fond.

Une à deux heures après la mise en circulation du milieu à température ambiante et à 165 bars, la teneur en oxygène dissous se stabilise autour de 3,5 ppm (*Figure 51-b*). La boucle est ensuite mise en température. La teneur en oxygène dissous diminue alors fortement (jusqu'à 1,6 ppm) puis remonte progressivement jusqu'à une valeur maximale proche de 4 ppm. Elle diminue ensuite continuellement jusqu'à atteindre 3 ppm au bout de 145 heures d'essai. Enfin, lors du refroidissement, une légère remontée est observée.

---

<sup>7</sup> Dont la composition est : O<sub>2</sub> 20,9 +/-1%, H<sub>2</sub>O < 3ppm, CO + CO<sub>2</sub> < 1 ppm, THC en tant que CH<sub>4</sub> < 0,2 ppm

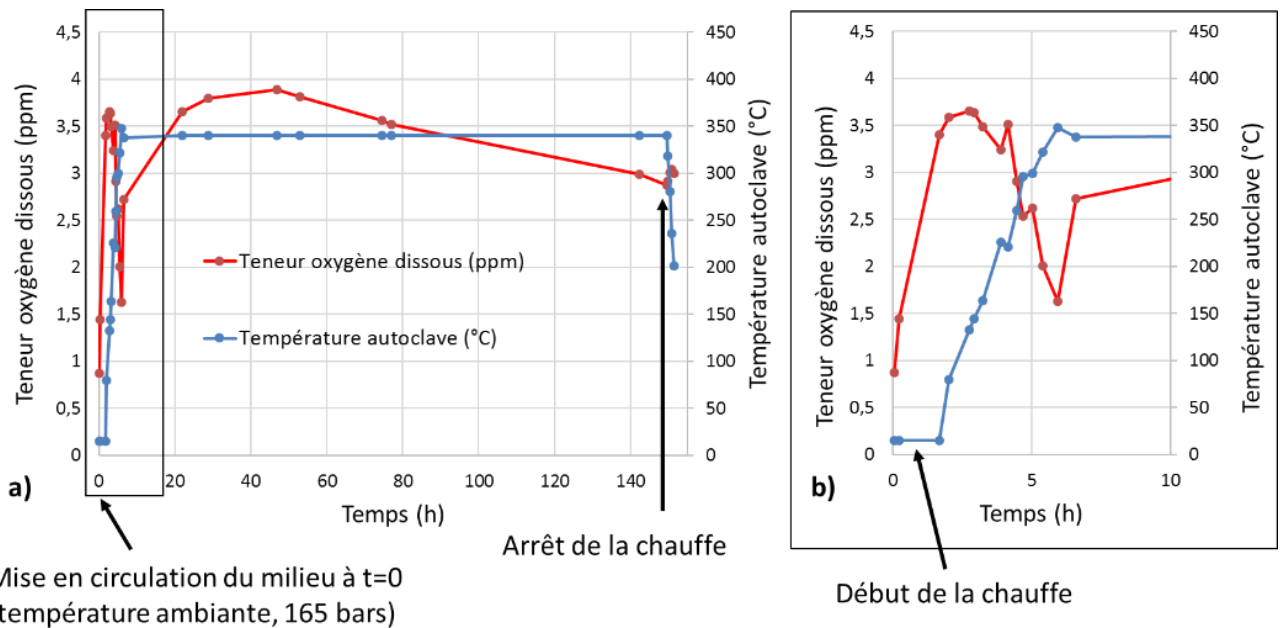


Figure 51. Suivi en fonction du temps de la teneur en oxygène dissous mesurée par la sonde et de la température de l'autoclave : a) pendant toute la durée de l'essai préliminaire ; b) zoom sur les dix premières heures.

Cet essai montre que le conditionnement à l'air synthétique à la pression atmosphérique permet d'obtenir des teneurs de l'ordre de 3 à 4 ppm d'oxygène dissous, à la fois lorsque la boucle est à température ambiante et lorsqu'elle est portée à 340°C pendant plus de 100 heures. Toutefois, la teneur diminue progressivement, au rythme de 1 ppm toutes les 100 heures, après un maximum vers  $t = 48$  h (Figure 51). Vers  $t = 140$ h, la teneur en oxygène dissous passe en dessous du seuil de 3 ppm, et le milieu ne peut donc plus être considéré comme aéré.

C'est pourquoi, pour les essais de CSC et d'oxydation en milieu aéré, nous avons choisi d'augmenter la pression d'air synthétique dans le réservoir, pour atteindre 2,5 à 2,8 bars. Les teneurs en oxygène dissous correspondantes sont comprises entre 8 et 14 ppm. En supposant une diminution aussi rapide lors des essais de CSC que lors de l'essai préliminaire, une teneur de départ de 8 ppm permet ainsi de s'assurer 500h dans des conditions aérées.

Essais avec transitoires oxygénés :

Les essais avec transitoires oxygénés sont réalisés en faisant varier périodiquement le ciel gazeux du réservoir primaire : l'hydrogène gazeux est remplacé par de l'air synthétique pour une durée donnée, et inversement.

Un essai préliminaire a été réalisé en vue de vérifier la faisabilité d'un tel essai, sa répétabilité et, le cas échéant, de déterminer les durées de transition d'une condition à l'autre. L'essai consiste en deux cycles de 120 h, pendant lesquels le gaz de conditionnement est de l'hydrogène pur pendant 96 h (respectivement 91 h), et de l'air synthétique pendant les 24 h (respectivement 29 h) restantes. Les pressions des gaz de conditionnement utilisées pour chacune des phases sont celles retenues pour les essais de CSC en milieu primaire nominal (1,7 bars d'hydrogène pur) et aéré (2,5 à 2,8 bars d'air synthétique).

Pour modifier le gaz de conditionnement sans faire le vide dans le réservoir primaire, nous laissons fuir le gaz à remplacer. Le réservoir est ensuite rempli avec le nouveau gaz, puis on laisse fuir celui-ci. Nous réalisons 4 à 5 cycles de remplissage et fuite du nouveau gaz de façon à « diluer » le plus possible le gaz initial. L'opération de changement de gaz peut donc durer de 20 à 40 minutes, durée dont il faut tenir compte pour l'interprétation des résultats.



La teneur en oxygène dissous est mesurée en continu tandis que celle en hydrogène dissous est seulement vérifiée ponctuellement, pendant les étapes en milieu hydrogéné. En effet, la sonde à hydrogène est susceptible de se dégrader en présence d'oxygène.

Le suivi de la teneur en oxygène dissous réalisé au cours de l'essai préliminaire montre que le protocole choisi permet bien de passer d'un milieu primaire nominal à un milieu primaire aéré (Figure 52).

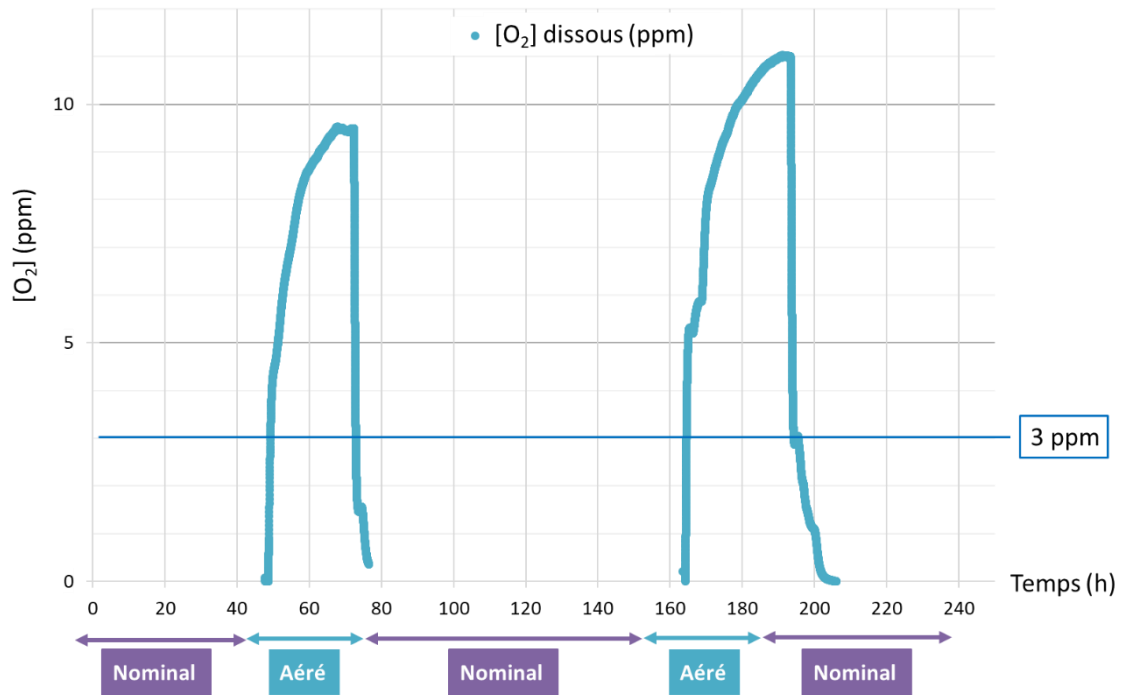


Figure 52. Suivi de la teneur en  $O_2$  dissous pendant l'essai préliminaire avec transitoires oxygénés

Au cours du premier cycle, la teneur en oxygène dissous ne se stabilise qu'après presque 20 heures (Figure 53). Pour le second cycle, la durée de la séquence aérée a donc été prolongée de 5 heures environ, afin de voir l'évolution de la teneur en oxygène dissous pour une durée plus longue.

Il est alors observé que la teneur en oxygène dissous augmente plus rapidement, que la teneur maximale atteinte est plus élevée que pour le premier cycle, et que la teneur en oxygène dissous se stabilise pour une durée un peu plus importante (Figure 53). Ces différences n'ont toutefois pas d'impact notable sur les durées de chaque phase. La pression d'air synthétique dans le réservoir en début de cycle est du même ordre de grandeur et ne permet pas d'expliquer la différence sur la teneur maximale. En revanche, celle-ci pourrait s'expliquer par une consommation d'oxygène par oxydation de la boucle plus importante pendant le premier cycle que pendant le second.

Les principaux résultats sont repris dans le schéma récapitulatif de la Figure 54. La transition d'un milieu nominal à un milieu aéré ( $[O_2]$  dissous > 3 ppm) est rapide, de l'ordre d'une heure. La teneur en oxygène dissous continue toutefois à augmenter pendant 20 à 27 heures après le changement de gaz avant de se stabiliser. Au contraire, le passage d'un milieu aéré à un milieu nominal ( $[O_2]$  dissous < 0,1 ppm) n'est effectif qu'au bout de 9 heures après le changement de gaz. Les phases transitoires à proprement parler sont donc plus longues lors du retour aux conditions nominales, où elles représentent environ 9 heures. Malgré les légères différences relevées entre les deux cycles, les durées de transition d'un milieu à l'autre sont équivalentes. Les deux cycles sont donc équivalents, à la différence de 5 heures sous conditionnement aéré près, du point de vue du potentiel de corrosion.

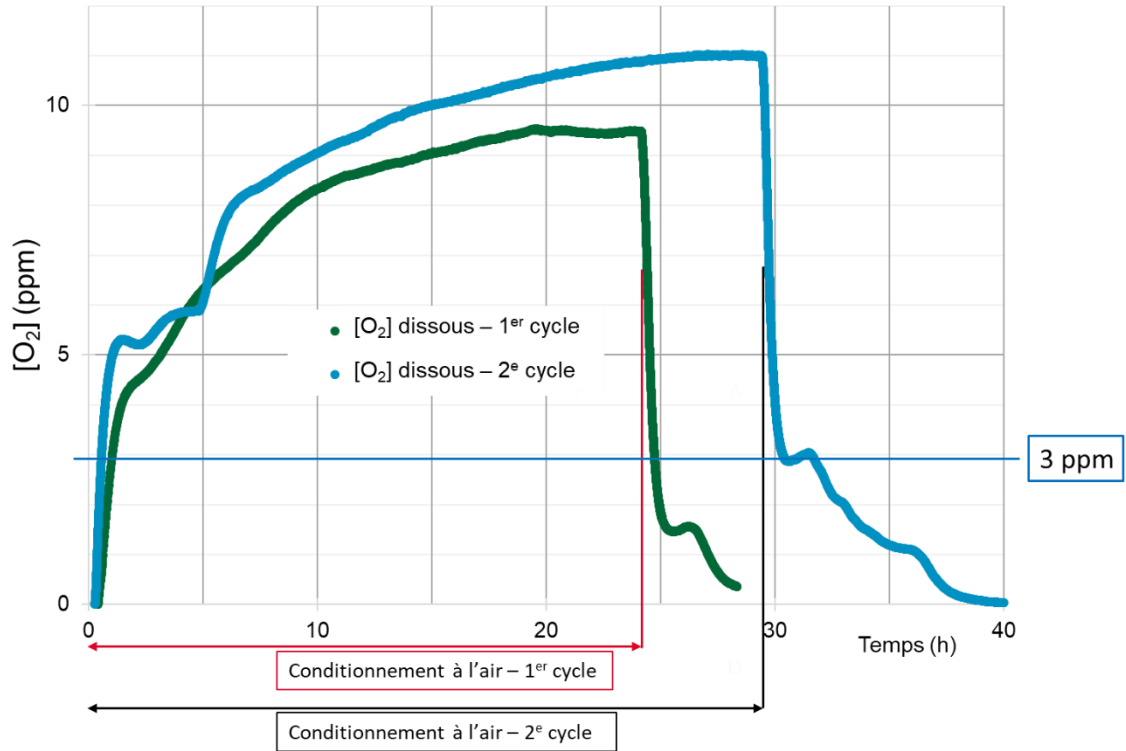


Figure 53. Superposition des courbes montrant l'évolution de la teneur en oxygène dissous en fonction du temps, pour les phases sous air des deux cycles ;  $t = 0$  correspond au changement de gaz de conditionnement  $H_2 \rightarrow$  air synthétique

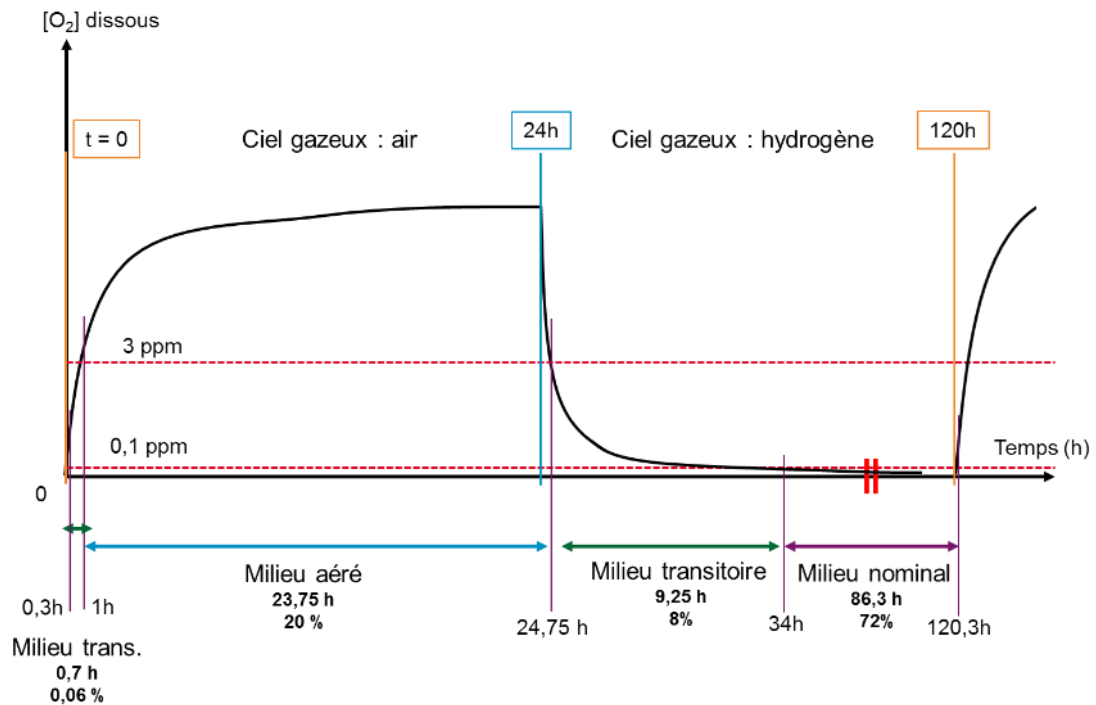


Figure 54. Schéma représentatif de l'évolution de la teneur en oxygène dissous au cours d'un cycle avec alternance milieu primaire aéré/nominal.

Cet essai préliminaire avec transitoires oxygénés a permis de démontrer la faisabilité d'un essai de CSC dans ces conditions. Enfin, cet essai montre que les étapes transitoires, pendant lesquelles la teneur en oxygène dissous est intermédiaire entre celles choisies comme étant caractéristiques du milieu nominal (3 ppm) et du milieu aéré (0,1 ppm), représentent une part non négligeable du cycle, avec une durée cumulée d'environ 10h par cycle, soit environ 8 % de la durée totale d'un cycle (*Figure 54*). Les durées respectives en conditions nominales et aérées représentent quant à elles environ 72 % et 20 % du cycle. La reproductibilité d'un cycle à l'autre est bonne en termes de durées de transition d'un milieu à l'autre. Moyennant la différence sur les durées sous conditionnement aéré, ceux-ci sont équivalents en termes de durées passées dans les deux conditions.

Les caractéristiques du matériau étudié ainsi que les moyens d'essais d'oxydation et de CSC ont été présentés. Des essais préliminaires sur la boucle CoPo ont permis de montrer que le pilotage des essais de CSC peut être effectué avec une précision de l'ordre de quelques dixièmes de pourcents sur la déformation plastique, dès que l'éprouvette est déformée plastiquement. Ce niveau de précision est satisfaisant compte tenu des niveaux de déformation plastique visés (quelques pourcents). D'autres essais ont permis de mettre au point le protocole des essais en milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, et de vérifier que les conditions de potentiel de corrosion visées sont bien atteintes. Au terme de cette phase préparatoire, il est possible de maîtriser les essais de CSC, tant du point de vue du pilotage mécanique que de la composition du milieu. Le déroulement et les résultats de ces essais font l'objet de la partie suivante.





Chapitre 4 :  
Sensibilité à la CSC  
de l'acier inoxydable 316L écroui  
en milieu primaire des REP

## **4. SENSIBILITE A LA CSC DE L'ACIER INOXYDABLE 316L ECROUI EN MILIEU PRIMAIRE REP**

Comme mentionné dans la revue bibliographique, peu d'essais de CSC ont été réalisés en milieu primaire REP contenant de l'oxygène dissous, que ce soit à des teneurs constantes ou avec transitoires oxygénés. Les résultats disponibles à ce jour suggèrent un effet du premier ordre de la présence d'oxygène dissous sur l'amorçage de fissures de CSC, qui peut être aggravant (Herbst et al., 2017 ; Huin et al., 2015) ou non (Huang et al., 2018).

L'objectif de cette partie est de mieux appréhender l'effet de la présence d'oxygène dissous dans le milieu sur la sensibilité à la CSC de l'acier 316L présenté précédemment. Nous proposons donc de réaliser une campagne d'essais de CSC mécaniquement équivalents dans les trois milieux de référence décrits au chapitre 3 : nominal, aéré, et avec transitoires oxygénés, de façon à déterminer l'effet de l'oxygène dissous. Afin de favoriser l'amorçage de fissures de CSC, les éprouvettes sont prédéformées par traction jusqu'à 11% de déformation plastique avant les essais. Cette valeur intermédiaire de déformation permet de favoriser l'amorçage de fissures de CSC tout en se plaçant à un niveau de déformation plastique représentatif des composants du parc. Pour la même raison, le premier essai de CSC, en milieu primaire nominal, a été réalisé avec un changement de trajet de chargement.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter la démarche expérimentale suivie. Puis, les résultats sur la sensibilité à l'amorçage obtenus en milieu primaire nominal en appliquant un changement de trajet de chargement entre la pré-déformation et l'essai de CSC seront décrits. Enfin, l'effet du milieu sur la sensibilité à l'amorçage sera présenté.

### **4.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE**

L'un des objectifs de cette thèse est d'établir le lien entre l'oxydation, les champs mécaniques locaux, la microstructure, et la fissuration par CSC.

Lors des essais de CSC, nous cherchons donc à corrélérer, au niveau local :

- les champs microstructuraux, déterminés par EBSD : orientation cristallographique des grains, nature des joints de grains, localisation des bandes de ferrite résiduelle ;
- les champs de déformation locaux, mesurés par corrélation d'images numériques à l'aide de microgrilles d'or-palladium ;
- des observations de surface et en coupe, par MEB, MEB-FIB, afin de caractériser l'oxydation et/ou l'amorçage de fissures de CSC.

Nous allons donc présenter dans ce qui suit les étapes de réalisation et d'analyse des essais de CSC.

#### **4.1.1. Méthodologie expérimentale**

##### **4.1.1.1. Mesure des champs de déformation par corrélation d'images numériques**

La corrélation d'images numériques est une technique qui permet de mesurer des champs de déplacement par reconnaissance de points homologues sur deux images numériques prises à différents stades d'un essai mécanique. Les points homologues sont caractérisés par le gradient de niveau de gris à leur voisinage. Les champs de déformation sont ensuite dérivés des champs de déplacement ainsi obtenus. Dans le cas de notre étude, la corrélation d'images est effectuée à l'aide du logiciel Vic2D (Correlated Solutions).

Un motif aléatoire doit être présent sur la surface de l'éprouvette, sans quoi plusieurs points différents peuvent être considérés comme homologues par le logiciel. Dans notre cas, le motif, réalisé en or-palladium, consiste en une grille de 500x500  $\mu\text{m}^2$  avec un pas de 16  $\mu\text{m}$ , rendue apériodique à l'aide d'un 3<sup>ème</sup> réseau de lignes espacées de 20  $\mu\text{m}$  et incliné à 38° par rapport aux lignes verticales de la grille (*Figure 55*).

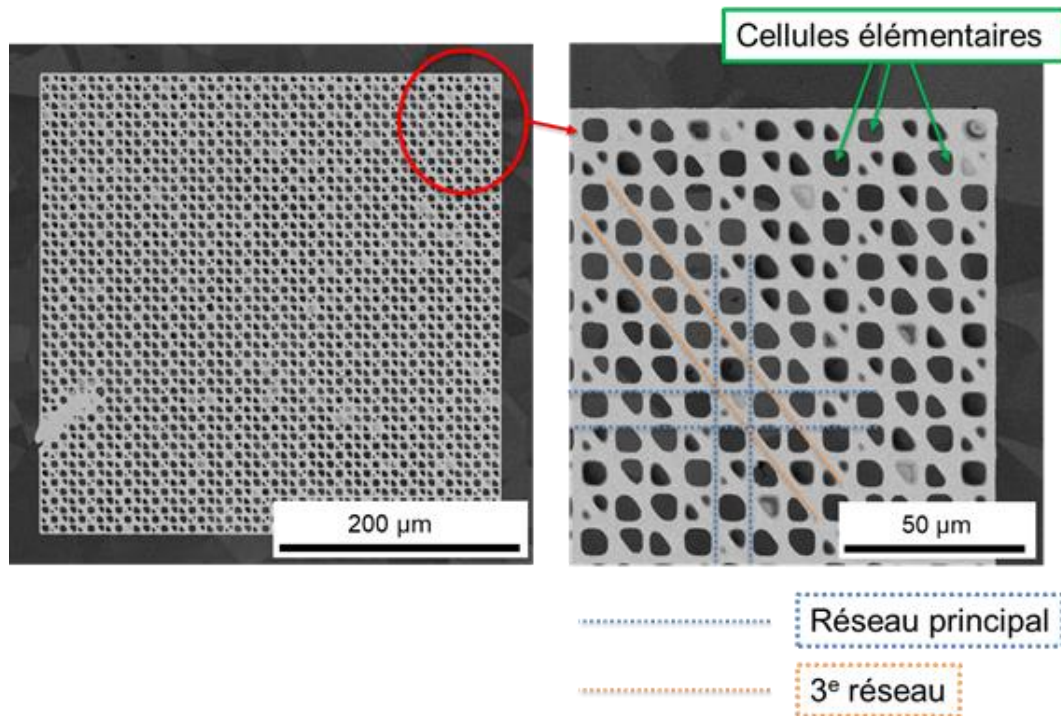


Figure 55. Motif d'or-palladium utilisé pour la corrélation d'images numériques

Les étapes de préparation des microgrilles d'or-palladium par lithographie électronique sont résumées sur le schéma de la *Figure 56*. Tout d'abord, l'échantillon est poli miroir à l'aide de papier SiC puis de pâte diamantée, et d'une finition de 10 à 15 minutes à l'aide d'une solution de silice colloïdale (OPS), de granulométrie 0,04  $\mu\text{m}$ . Une résine électrosensible (monomère du PMMA<sup>8</sup>) est ensuite déposée sur l'échantillon par spin coating (2000 tours/min, 20 secondes). L'échantillon est ensuite placé à l'étuve pendant 30 min à 140°C pour polymériser la résine. Puis, le motif de la grille est tracé sur l'échantillon à l'aide du faisceau électronique du MEB. La résine irradiée est retirée sélectivement par immersion dans un révélateur constitué de propanol (75%) et de méthyléthylcétone (25%). Un dépôt d'or-palladium est effectué par pulvérisation (1 nm d'épaisseur) puis évaporation (9 nm), ou seulement par pulvérisation (10 nm), selon les cas. La résine polymérisée restante est ensuite dissoute dans de l'acétate d'éthyle. Il ne reste alors plus à la surface de l'échantillon que l'or-palladium déposé là où la résine a été irradiée, formant le motif désiré.

<sup>8</sup> Polyméthacrylate de méthyle



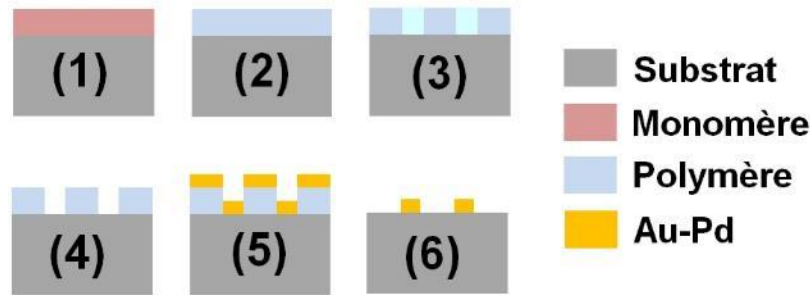


Figure 56. Schéma de principe de la préparation des microgrilles d'or-palladium (Verchère, 2016).

Le tracé du motif des grilles, ainsi que les images nécessaires à la corrélation, sont réalisés à l'aide du MEB-FEG FEI Nova NanoSEM 450 installé au Centre des Matériaux. Les images sont prises en contraste d'électrons rétrodiffusés à un grandissement de 200, avec une résolution de 4096x3536 pixels, à une distance de travail de 5 mm, de façon à obtenir une image de la grille entière avec une résolution suffisante pour la corrélation d'images. La brillance et le contraste sont réglés de telle façon que l'histogramme des niveaux de gris soit centré et le plus étalé possible sans saturation ni dans les blancs, ni dans les noirs.

Selon l'essai considéré, entre 5 et 10 grilles, d'une dimension de 500x500  $\mu\text{m}^2$  avant déformation, sont déposées sur chaque éprouvette, au centre de la zone utile de celles-ci. L'épaisseur des barreaux des grilles, avant exposition au milieu, est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , selon les conditions de dépôt de résine et de lithographie.

#### 4.1.1.2. Couplage avec les champs microstructuraux

Afin de faire le lien entre la microstructure et les champs de déformation, des analyses par EBSD sont réalisées sur les zones où les microgrilles ont été déposées. L'analyse EBSD est réalisée à l'aide du MEB FEI Nova NanoSEM 450, équipé d'une caméra EBSD EDAX TSL, avec un pas compris entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ , selon l'essai considéré. Cette résolution est suffisante pour que les barreaux des grilles d'or soient visibles sur les cartographies EBSD (ils ne sont pas indexés). Sauf cas particuliers, la taille des zones analysées par EBSD est de 500x500  $\mu\text{m}^2$  ou de 1x1  $\text{mm}^2$ .

#### 4.1.1.3. Etape de prédéformation et essai de CSC

Avant les essais de CSC, les éprouvettes sont prédéformées par traction, à température ambiante et à l'air, jusqu'à 11% de déformation plastique. La pré-déformation est effectuée sur une machine de traction électro-mécanique INSTRON dotée de mors auto-serrants. Le suivi de la déformation est effectué par extensométrie vidéo, en utilisant des taches de feutre situées sur la face arrière de l'éprouvette comme marqueurs. La vitesse de déformation appliquée est comprise entre  $5 \times 10^{-4}$  et  $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Après la prédéformation, des images MEB des microgrilles sont acquises afin de déterminer les champs mécaniques résultants de cette étape.

Après la prédéformation, une préoxydation de l'éprouvette est réalisée. En effet, il a été constaté lors d'études précédentes que l'immersion des grilles en milieu primaire nominal altérait leur aspect (Le Millier, 2014). Des cristallites d'oxyde externe se déposent sur toute la surface des échantillons alors qu'elles ne sont pas présentes sur les images de référence. Ces cristallites modifient la distribution des niveaux de gris sur la surface d'intérêt et peuvent perturber la corrélation d'images. Pour pallier ce problème, les éprouvettes sont pré-oxydées pendant une durée de 150 h à 170 h en milieu primaire nominal (respectivement aéré) pour les essais de CSC ensuite réalisés en milieu primaire nominal et/ou avec transitoires oxygénés (respectivement en milieu aéré). Des images des microgrilles après préoxydation sont ensuite acquises au MEB. Ces images constitueront les images de référence pour la mesure des champs de déplacement à l'issue de l'essai de CSC.

Les essais de CSC sont des essais de traction lente réalisés dans la boucle CoPo, à 340°C et sous une pression totale de 165 à 170 bars. Une précharge de 20 à 30 daN est tout d'abord appliquée à l'éprouvette. Puis, une vitesse de déformation de l'ordre de  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  est imposée jusqu'à ce que la force appliquée corresponde à 50 - 60 % de la limite d'élasticité de l'éprouvette. Cette vitesse, élevée pour un essai de CSC, permet cependant d'optimiser la durée totale d'essai en réduisant le temps passé dans le domaine élastique. En effet, seule la déformation plastique est supposée jouer un rôle dans le phénomène de CSC.

La vitesse de déformation est ensuite diminuée jusqu'à une valeur de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . L'essai de CSC est interrompu après quelques pourcents de déformation plastique afin de se limiter aux premiers stades de fissuration et d'éviter le développement de fissures de CSC de taille trop importante. L'éprouvette est alors déchargée en deux étapes, à des vitesses de déplacement équivalentes à celles utilisées au début de l'essai.

Au terme des essais de traction lente, une dernière série d'images MEB des microgrilles est acquise afin de déterminer les champs mécaniques résultants de l'essai de CSC.

#### 4.1.2. Analyse de la sensibilité à la CSC

Pour caractériser la sensibilité à l'amorçage de la CSC de notre matériau dans un milieu et pour des conditions d'essais donnés, nous avons choisi de quantifier le réseau de fissuration, à la fois en surface et en coupe. La méthodologie suivie pour réaliser ces quantifications, valable pour tous les essais réalisés au cours de cette thèse, est présentée dans les paragraphes suivants.

##### 4.1.2.1. Identification des fissures de CSC

Tout d'abord, des observations de la surface des éprouvettes par microscopie optique et par MEB (électrons rétrodiffusés) sont réalisées. Si des défauts de surface sont observés, ceux-ci sont classés en fonction de leur localisation (intergranulaires ou intragranulaires), de leur morphologie (rectiligne ou tortueuse, présence de multiples défauts similaires à proximité) et de leur ouverture : faible entre 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$ , moyenne pour 0,3 à 0,5  $\mu\text{m}$ , ou élevée entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ . Les clichés utilisés pour l'identification des fissures de CSC en surface sont réalisés avec une résolution de 60 nm par pixel. Les défauts les moins ouverts ont donc une largeur correspondant à 2 ou 3 pixels, ce qui donne lieu à une incertitude non négligeable pour l'identification de cette catégorie de défauts. Cependant, comme nous le verrons plus loin, de tels défauts peuvent constituer des fissures de CSC ; ils ne peuvent donc pas être exclus des quantifications *a priori*, sous peine d'aboutir à une mauvaise description du réseau de fissures. Pour les deux autres catégories de défauts, aucune incertitude n'est liée à la résolution des images utilisées.

Afin de vérifier si ces défauts sont bien des fissures de CSC, des coupes transverses localisées sont réalisées par MEB-FIB au niveau de quelques défauts représentatifs de chacune des familles définies précédemment.

Pour qu'un défaut soit considéré comme une fissure de CSC, un critère de taille et un critère de forme doivent être remplis.

Tout d'abord, la profondeur du défaut doit être au moins deux à trois fois supérieure à l'épaisseur de la couche interne d'oxyde formée en surface de l'échantillon considéré ou, si la couche interne est très fine, avoir une profondeur d'au moins 1  $\mu\text{m}$ .

Si le critère de taille est respecté, les défauts doivent également présenter une morphologie suffisamment aiguë pour être considérés comme des fissures de CSC. Le rapport entre la profondeur et la largeur du défaut doit être supérieur ou égal à 2. La profondeur est mesurée selon l'axe du défaut, depuis la surface initiale de l'échantillon jusqu'à la pointe *Figure 57*. La largeur est mesurée au niveau de la surface initiale de l'échantillon, en excluant la couche interne d'oxyde présente sur les flancs du défaut.

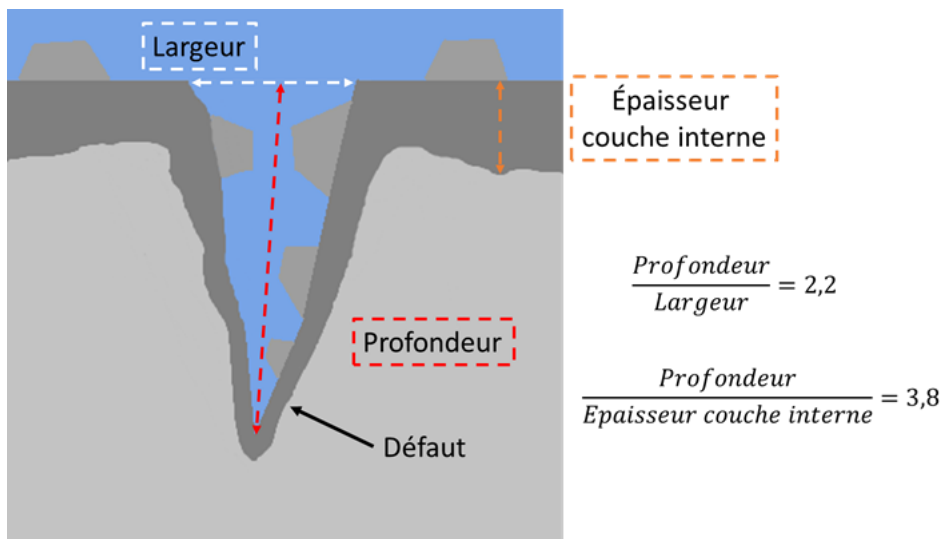


Figure 57 Schéma de principe de l'identification des fissures de CSC parmi les défauts de surface. Critères de profondeur et de largeur. Le défaut représenté ici respecte les critères sur les rapports entre profondeur, largeur et épaisseur de la couche interne, et est considéré comme une fissure de CSC si sa profondeur est bien supérieure à  $1 \mu\text{m}$ .

#### 4.1.2.2. Etude quantitative du réseau de fissuration en surface

Une fois les fissures de CSC identifiées en surface, la densité, la longueur moyenne et la distribution de longueurs des fissures sont quantifiées. La densité et la longueur moyenne des fissures de CSC sont calculées selon les équations ci-dessous :

$$\text{Équation 2 : densité (fissures. mm}^{-2}\text{)} = \frac{\text{nombre de fissures de CSC}}{\text{surface dépouillée (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{Équation 3 : longueur moyenne } (\mu\text{m}) = \frac{\text{longueur totale des fissures de CSC}}{\text{nombre de fissures de CSC}}$$

Ces grandeurs nous renseignent sur le nombre de sites d'amorçage ainsi que sur leur dimension. La localisation (intergranulaire ou intragranulaire) des fissures est également relevée. Pour certains essais, l'inclinaison moyenne des fissures par rapport à la direction de traction lente est mesurée. La quantification est réalisée sur une surface d'au moins  $1 \text{ mm}^2$ , afin d'obtenir des résultats statistiquement représentatifs de l'échantillon considéré. En considérant une taille moyenne de grains de  $36 \mu\text{m}$ , cela représente plus de 750 grains.

#### 4.1.2.3. Etude quantitative du réseau de fissuration en coupe

D'une manière analogue, le réseau de fissures est quantifié en coupe transverse afin d'obtenir la distribution de profondeur des fissures.

Les coupes transverses sont préparées de manière à observer les fissures dans le plan perpendiculaire à leur ouverture (Figure 58). Pour cela, un morceau de la partie utile de l'éprouvette est découpé à la scie à fil, enrobé sous vide dans une résine époxy, puis poli miroir jusqu'à une finition à l'OPS.

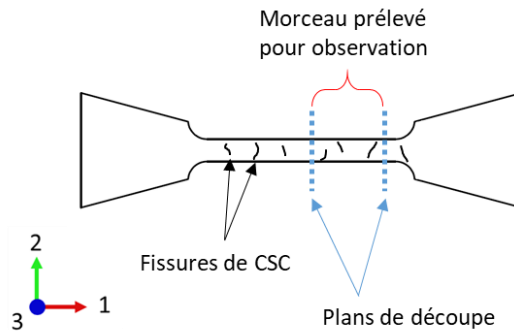


Figure 58 Préparation d'échantillon pour l'observation en coupe du réseau de fissures de CSC

Afin d'obtenir des données statistiquement représentatives, le dépouillement est effectué, dans la mesure du possible, sur une longueur d'au moins 5 mm, soit environ 140 grains.

La profondeur d'une fissure est définie comme étant la longueur de joint de grains fissuré, depuis la surface vers le volume. Si la fissure se ramifie en profondeur, seul le parcours donnant lieu à la profondeur la plus importante est pris en compte pour la mesure (Figure 59).

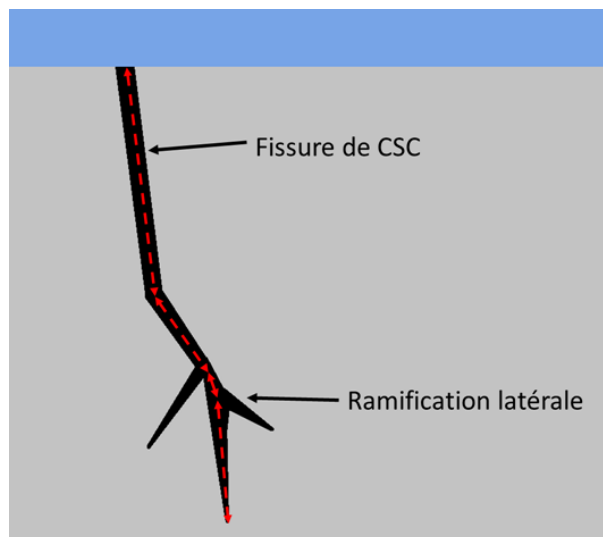


Figure 59 Caractérisation du réseau de fissures de CSC en coupe : la profondeur des fissures de CSC est mesurée en suivant les flèches rouges en pointillés.

La densité linéique de fissures est également déterminée à partir des observations en coupe transverse, selon l'équation ci-dessous.

$$\text{Équation 4 : densité linéique de fissures de CSC (fissures/mm)} = \frac{\text{nombre de fissures de CSC}}{\text{longueur de coupe dépouillée (mm)}}$$

## 4.2. EFFET DU TRAJET DE CHARGEMENT EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL

Dans un premier temps, sur la base de l'analyse bibliographique présentée au chapitre 2, nous avons choisi d'appliquer les conditions d'essais les plus favorables à l'amorçage de fissures de CSC, à savoir : un essai de traction lente, sur une éprouvette prédéformée, avec changement de trajet de chargement. Pour cela, nous utilisons une éprouvette de géométrie dite « en croix » (*Figure 60*), qui permet de réaliser l'essai de CSC selon une direction de chargement orthogonale à celle de la prédéformation. Un premier essai (essai N1) est réalisé en milieu primaire nominal.

### 4.2.1. Géométrie et préparation de l'éprouvette en croix

L'essai avec changement de trajet de chargement est réalisé à l'aide d'une éprouvette dite « en croix » (*Figure 60*). La géométrie de l'éprouvette est inspirée de celle développée par EDF pour étudier l'effet d'un changement de trajet de chargement sur l'amorçage de fissures de CSC (Couvant et al., 2009).

La face « avant » de l'éprouvette est plane, ce qui permet les analyses EBSD et le dépôt des microgrilles d'or-palladium afin d'avoir accès aux champs microstructuraux et mécaniques locaux. En revanche, l'éprouvette est amincie sur sa face « arrière » (*Figure 60-b et c*), de façon à localiser la déformation dans la zone dite « centrale », à l'intersection entre les deux branches de l'éprouvette. C'est donc cette zone centrale qui constitue notre zone d'intérêt. Les éprouvettes sont prédéformées selon une direction (branche B-C, *Figure 60-a*), puis sollicitées en traction lente en milieu selon la direction perpendiculaire (branche A-D, *Figure 60-a*). Pour cette éprouvette, les bandes de ferrite résiduelle  $\delta$  sont orientées parallèlement à la direction de prédéformation, et sont donc perpendiculaires à la direction de traction lente.

La face avant de l'éprouvette est polie miroir à l'aide de papier SiC et de pâte diamantée jusqu'à une finition OPS. Cinq microgrilles d'or-palladium, numérotées S à W, sont ensuite déposées dans la zone centrale : une au centre de l'éprouvette et les quatre autres décalées d'environ 0,5 mm selon les axes 1 et 2 (*Figure 60-d et Figure 61*). Des analyses EBSD sont également réalisées sur une zone de 9 mm<sup>2</sup> située au centre de l'éprouvette. Les cartographies EBSD, d'une superficie de 1 mm<sup>2</sup> chacune, sont orientées à 45° par rapport aux bras de l'éprouvette pour des raisons d'encombrement dans le MEB (*Figure 61*). Ces étapes de préparation de l'éprouvette ont été effectuées dans le cadre du stage de Léna Verchère (Verchère, 2016).

A l'issue de l'étape de prédéformation, les bras prédéformés B et C de l'éprouvette sont découpés par électroérosion. La géométrie de la découpe a été choisie de manière à localiser la déformation dans la zone centrale de l'éprouvette lors de l'essai de CSC, tout en gardant intactes les 5 microgrilles de la zone d'intérêt. D'après les calculs par éléments finis réalisés dans le cadre de la thèse de Qi Huang (Huang, 2020), il a été décidé d'effectuer cette découpe selon un arc de cercle conduisant à une réduction de section dans la largeur de 0,2 mm de chaque côté de la zone utile, (*Figure 60-d*).

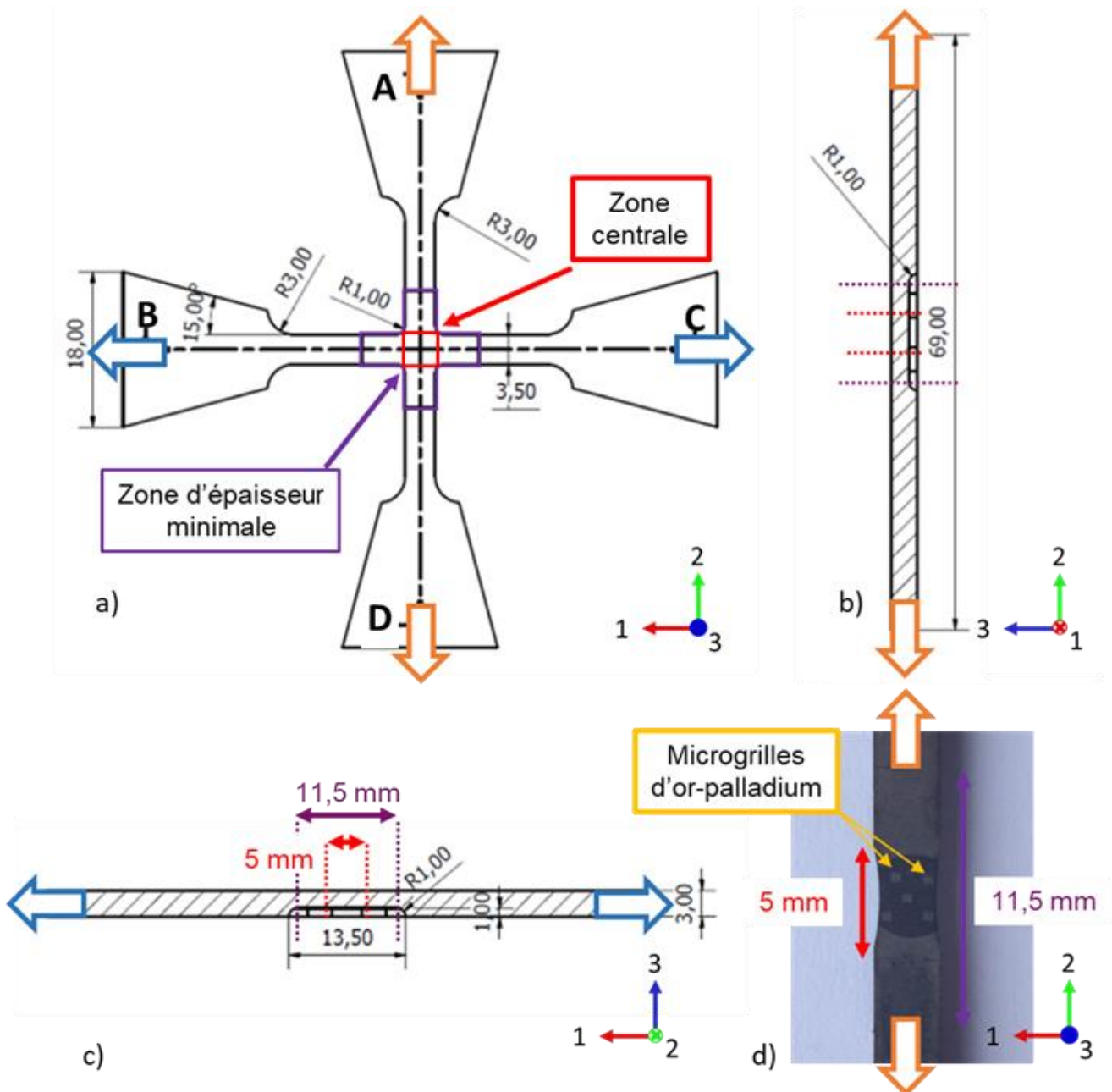


Figure 60 Plan de l'éprouvette en croix utilisée dans le cadre de cette étude : a) Face avant de l'éprouvette ; b) et c) Faces latérales selon les axes AD et BC, respectivement et d) Photographie de la face avant de l'éprouvette après découpe des bras prédéformés. Toutes les longueurs indiquées sont en millimètre.

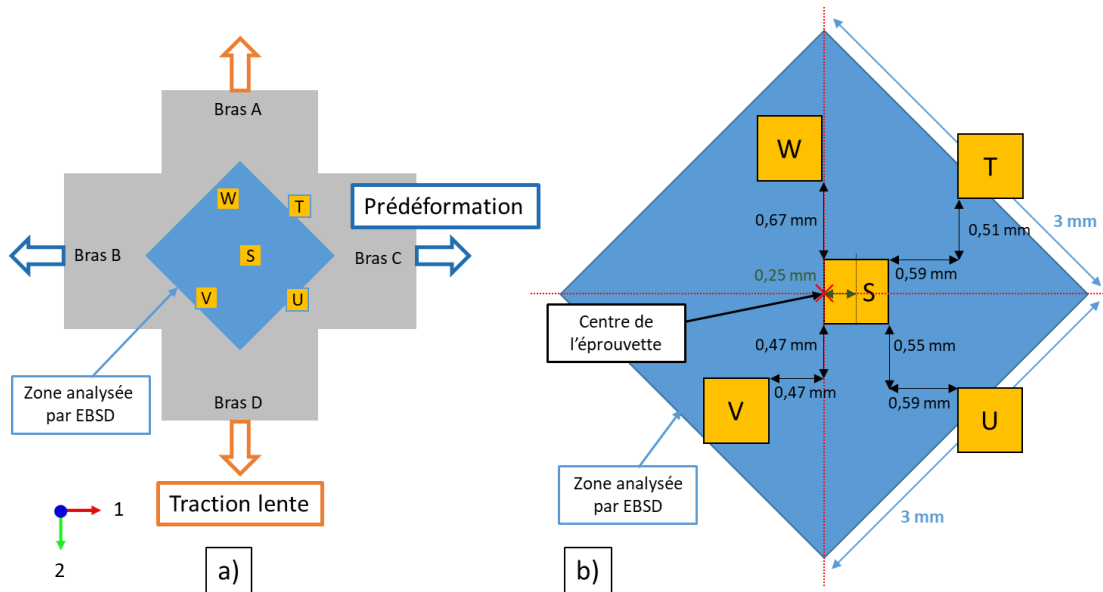


Figure 61 a) Emplacement des microgrilles d'or-palladium et de la zone analysée par EBSD dans la zone centrale de l'éprouvette en croix utilisée pour l'essai N1. b) Emplacement des microgrilles par rapport au centre de l'éprouvette et à la zone analysée par EBSD.

#### 4.2.2. Réalisation de l'essai de CSC avec changement de trajet de chargement

##### 4.2.2.1. Etape de prédéformation par traction

L'éprouvette en croix est prédéformée selon la direction B-C (Figure 60-a et Figure 61-a), à l'air et à température ambiante jusqu'à 11% de déformation plastique, à une vitesse de déplacement de traverse de  $1 \times 10^{-2} \text{ mm.s}^{-1}$ , soit une vitesse de déformation de  $8,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dans la zone centrale de l'éprouvette. La déformation dans cette zone est suivie par extensométrie vidéo en suivant l'espacement entre deux taches de feutre appliquées sur la face arrière de l'éprouvette, aux extrémités de la zone amincie. La courbe de force-déformation correspondante est présentée sur la Figure 62.

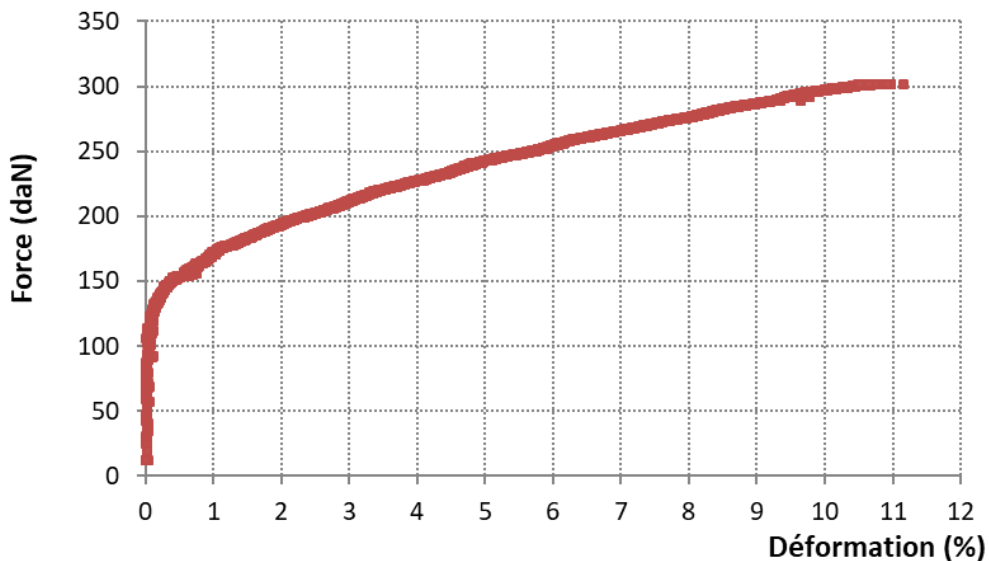
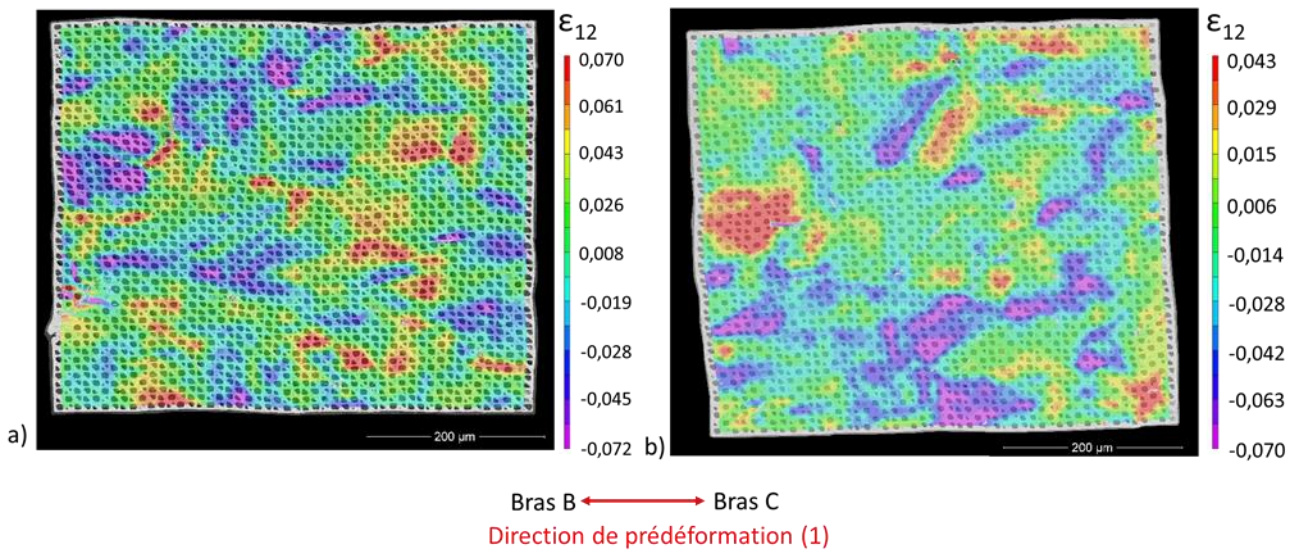


Figure 62. Courbe force-déformation pour l'étape de pré-déformation de l'essai N1.

La courbe de la *Figure 62* montre que l'essai a bien été interrompu pour environ 11% de déformation plastique. Ceci est confirmé par les cartographies de déformation ( $\epsilon_{11}$ ) obtenues par corrélation d'images sur les microgrilles d'or (*Tableau 5*) (Verchère, 2016). La forme des grilles T, U, V et W, situées sur les bords de la zone centrale, indique toutefois une déformation notable par cisaillement, contrairement à la grille S (*Figure 63*). Cette déformation en cisaillement est probablement due à la géométrie de l'éprouvette.

*Tableau 5 Déformation moyenne  $\overline{\epsilon_{11}}$  par corrélation d'images lors de l'étape de prédéformation, pour les 5 grilles de la zone centrale. D'après (Verchère, 2016).*

Grille	$\overline{\epsilon_{11}}$ (%)	Ecart-type (%)
S	13,0	4,3
T	10,0	3,7
U	11,0	4,2
V	10,0	3,9
W	8,3	4,7



*Figure 63 Cartographies de déformation en cisaillement ( $\epsilon_{12}$ ) après l'étape de prédéformation : a) grille S, b) grille V.*

Les bras B et C de l'éprouvette, ayant servi pour la prédéformation, sont découpés au terme de cette étape. L'éprouvette est ensuite préoxydée pendant 170h en milieu primaire nominal à 340°C, sans chargement mécanique.



#### 4.2.2.2. Essai de CSC

L'essai de CSC consiste en un essai de traction lente. La vitesse de déformation et le niveau de déformation plastique dans la zone centrale visés sont  $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  et 4 à 5 %, respectivement. Au cours de l'essai de traction lente, seules la force appliquée et le déplacement de la traverse sont disponibles. Afin de choisir la vitesse de déplacement de la traverse à imposer et d'estimer la déformation plastique en cours d'essai, l'hypothèse est faite que seule la zone d'épaisseur minimale (longueur initiale : 11,5 mm) se déforme, et qu'elle se déforme de manière homogène. La validité de cette hypothèse est sujette à caution. En effet, l'éprouvette n'est pas de section constante, y compris au sein de la zone d'épaisseur minimale. De plus, seule la partie centrale de cette zone a été pré-écrouie. Il reste cependant nécessaire de faire une telle hypothèse pour piloter l'essai de CSC. Les calculs éléments finis réalisés dans le cadre de la thèse de Qi Huang (Huang, 2020) permettront, a posteriori, de mieux caractériser la distribution des champs mécaniques au sein de l'éprouvette à l'issue de l'essai de CSC.

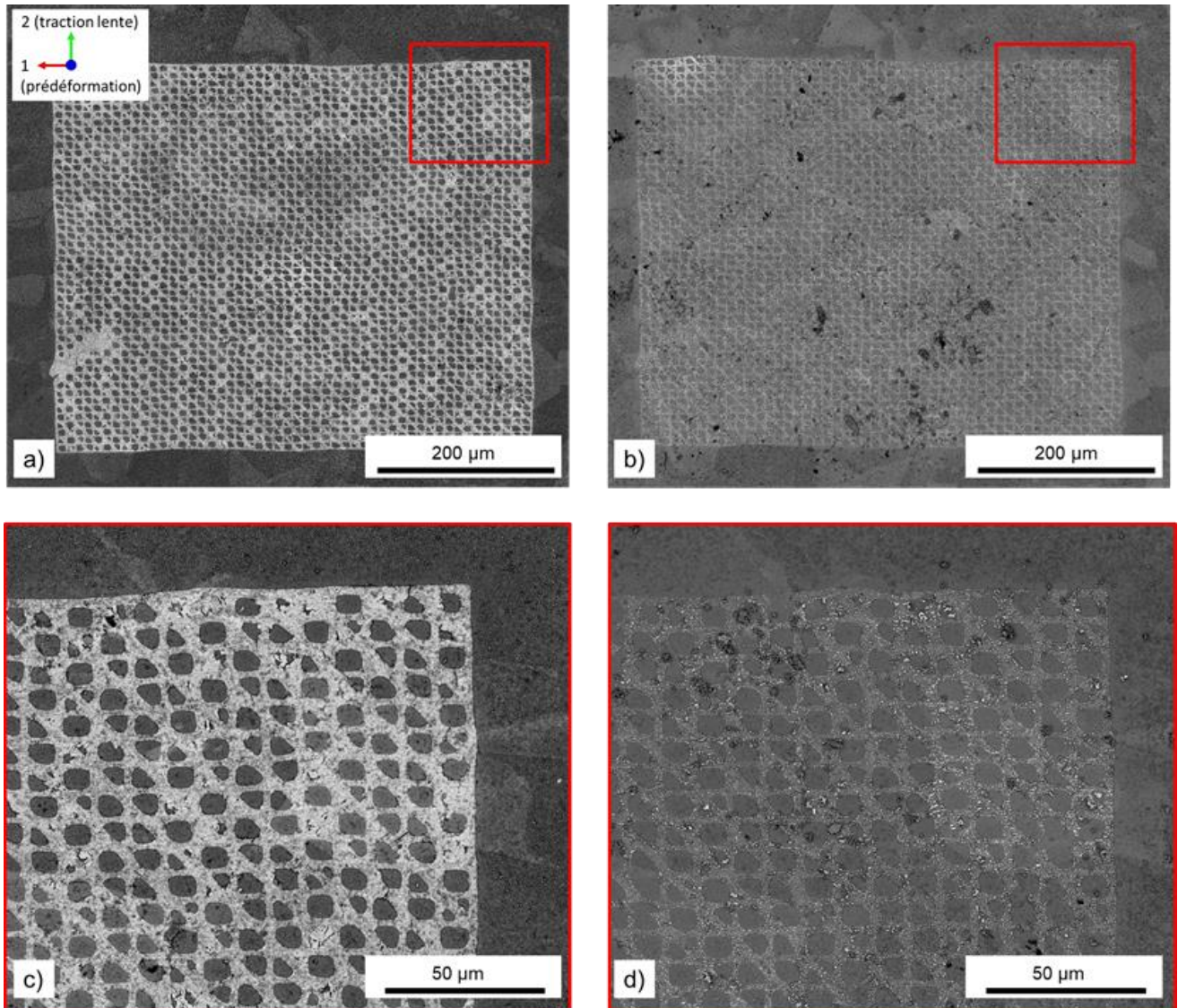
La contrainte maximale appliquée sur l'éprouvette est également calculée au cours de l'essai, en considérant la section la plus faible de l'éprouvette, c'est-à-dire au centre de la zone centrale.

L'essai est effectué en milieu primaire nominal à  $340 \pm 3^\circ\text{C}$ , sous une pression totale de 163 à 170 bars, et avec 25 à 35 mL (TPN)/kg  $\text{H}_2\text{O}$  d'hydrogène dissous. Cette valeur est calculée à partir des pressions de gaz servant au conditionnement du milieu et de la loi de Henry, car la sonde à hydrogène dissous n'est pas disponible pour cet essai. Les teneurs en lithium et en bore, mesurées en fin d'essai, sont respectivement de 2,1-2,3 ppm et 1300-1400 ppm.

En raison de difficultés techniques, l'essai de traction lente a été réalisé en trois étapes. Lors des deux premières étapes, l'éprouvette a été mise sous charge en milieu primaire nominal dans le domaine élastique seulement. La préoxydation et ces deux étapes représentent au total environ 1500h d'exposition au milieu primaire nominal. La troisième étape est réalisée de la manière suivante.

Tout d'abord, une précharge est réalisée à  $1 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$  jusqu'à une force de 20 daN. Puis, une vitesse de déplacement de  $1 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}$  est appliquée jusqu'à une force de 85 daN, soit 137 MPa sur la section minimale de l'éprouvette. Cette valeur est bien inférieure à la limite d'élasticité du matériau après 11% de pré-déformation qui est estimée entre 365 et 400 MPa à  $340^\circ\text{C}$  (Huang, 2020). L'essai de traction lente à proprement parler est réalisé à une vitesse de déplacement de traverse de  $8 \times 10^{-8} \text{ mm.s}^{-1}$ , soit une vitesse de déformation moyenne de  $7 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . L'essai est arrêté pour une déformation plastique de l'ordre de 2,6 %. Cette troisième étape, d'une durée de 1300h, porte à 2770h la durée totale passée en milieu primaire nominal à  $340^\circ\text{C}$  pour cette éprouvette.

Après essai, des observations MEB de la surface de l'éprouvette montrent que les grilles ont fortement évoluées par rapport à l'étape de préoxydation, du fait de l'exposition prolongée au milieu (Figure 64). Il n'a donc pas été possible de réaliser la corrélation d'images numériques pour l'étape de CSC. Une estimation de la déformation plastique moyenne vue par la zone d'intérêt est néanmoins effectuée en mesurant la distance entre deux bords opposés de la grille S, en plusieurs points, avant et après l'essai de CSC. Ces mesures révèlent que la zone d'intérêt n'a subi aucune déformation plastique pendant l'essai de CSC. Cependant, la courbe force-déplacement indique que l'éprouvette s'est bien déformée plastiquement, nous en déduisons que la déformation s'est localisée ailleurs que dans la zone centrale, où sont positionnées les grilles.

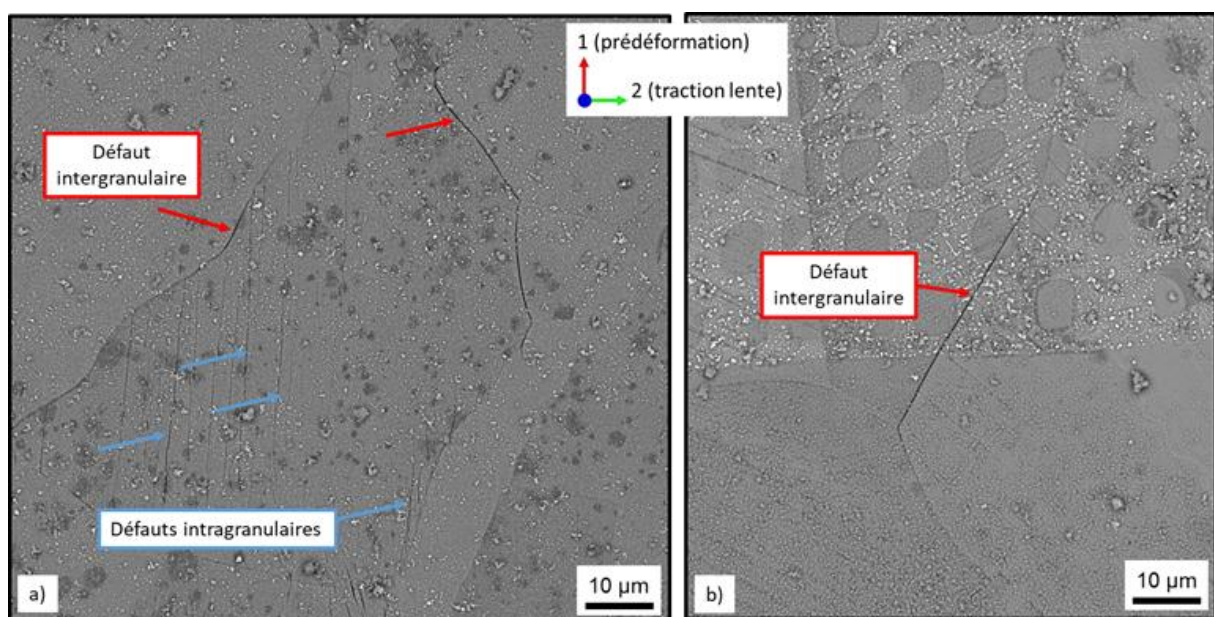


### 4.2.3. Analyse de la fissuration par CSC

#### 4.2.3.1. Identification des fissures de CSC

Des défauts, pouvant correspondre à des fissures de CSC, sont observés lors des observations MEB en surface (*Figure 65*). Tous ces défauts sont globalement orientés perpendiculairement à la direction de traction lente. Ils sont majoritairement observés dans les zones minces non prédéformées et les bras épais de l'éprouvette et, dans une moindre mesure, dans la zone mince pré-déformée, principalement près des bords de l'éprouvette.

Ces défauts sont de deux types : des défauts intergranulaires relativement ouverts (flèches rouges sur la *Figure 65-a*) ainsi que de multiples défauts intragranulaires, nettement moins ouverts et parallèles les uns aux autres (flèches bleues sur la *Figure 65-a*).



*Figure 65. Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de défauts de surface après l'essai de CSC N1 : a) Zone mince pré-déformée. présentant des défauts intergranulaires (flèches rouges) et intragranulaires (flèches bleues). b) Zone centrale, près de la grille V.*

Des coupes transverses localisées ont été réalisées par MEB-FIB dans chacune des zones fissurées, au niveau de quelques défauts représentatifs des deux populations de défauts citées précédemment.

L'ensemble des observations par MEB-FIB a été réalisé à l'aide d'un MEB FEI Helios 660 équipé d'un système FIB<sup>9</sup>. Les observations ont été réalisées en collaboration avec Fabrice Gaslain (Centre des Matériaux, MINES ParisTech).

La *Figure 66* illustre le cas de deux défauts intergranulaires. L'une des coupes transverses (b) est réalisée au niveau de la pointe d'un défaut intergranulaire très ouvert. En effet, on peut supposer que si la partie la plus « mince » du défaut remplit les critères pour être considérée comme fissure

<sup>9</sup> Equipement acquis dans le cadre de l'EquipEX Matmeca et situé au laboratoire MSSMat, sur le campus de Centrale Supélec (Gif-sur-Yvette).

de CSC, c'est d'autant plus vrai pour le reste du défaut. L'autre coupe transverse est réalisée sur un défaut intergranulaire relativement peu ouvert.

Les observations en coupe transverse confirment que ces deux défauts peuvent être considérés comme des fissures de CSC, en raison de leur profondeur (5,5  $\mu\text{m}$  et 10,7  $\mu\text{m}$ , respectivement) et de leur morphologie aiguë (rapports profondeur/largeur de l'ordre de 15 et 29, respectivement).

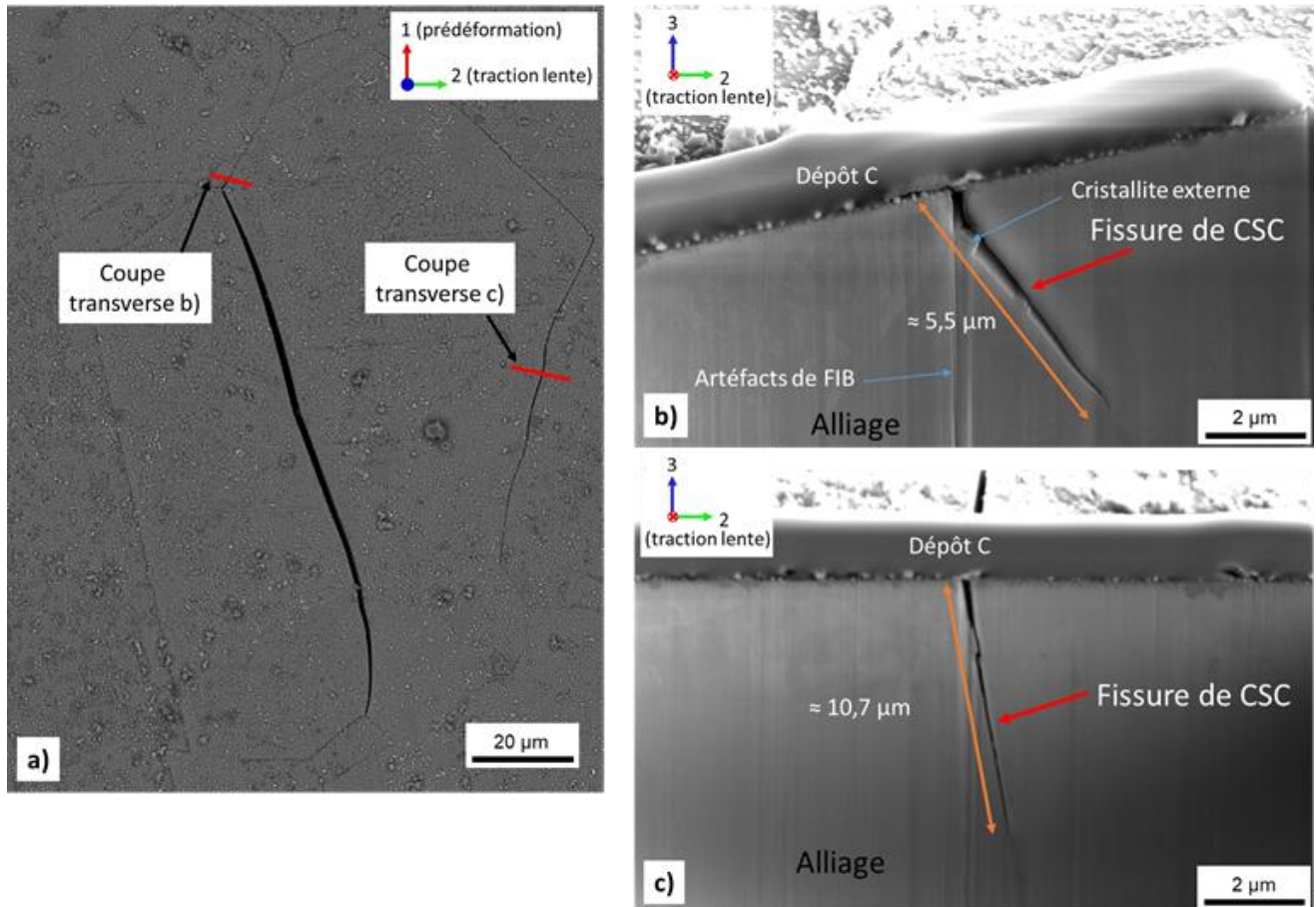


Figure 66. Observations au MEB-FIB de fissures intergranulaires après l'essai de CSC N1 a) Emplacements des coupes transverses ; b) et c) Images MEB en coupe des défauts intergranulaires considérés.

A l'inverse, les observations en coupe transverse des défauts intragranulaires (Figure 67) montrent que ceux-ci ont une profondeur très faible, de l'ordre de 200 à 400 nm (du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche d'oxyde). Cette profondeur est insuffisante pour qu'ils puissent être considérés comme des fissures de CSC, bien que les rapports profondeur/largeur soient généralement suffisamment élevés, entre 3 et 4 pour les défauts de la Figure 67.

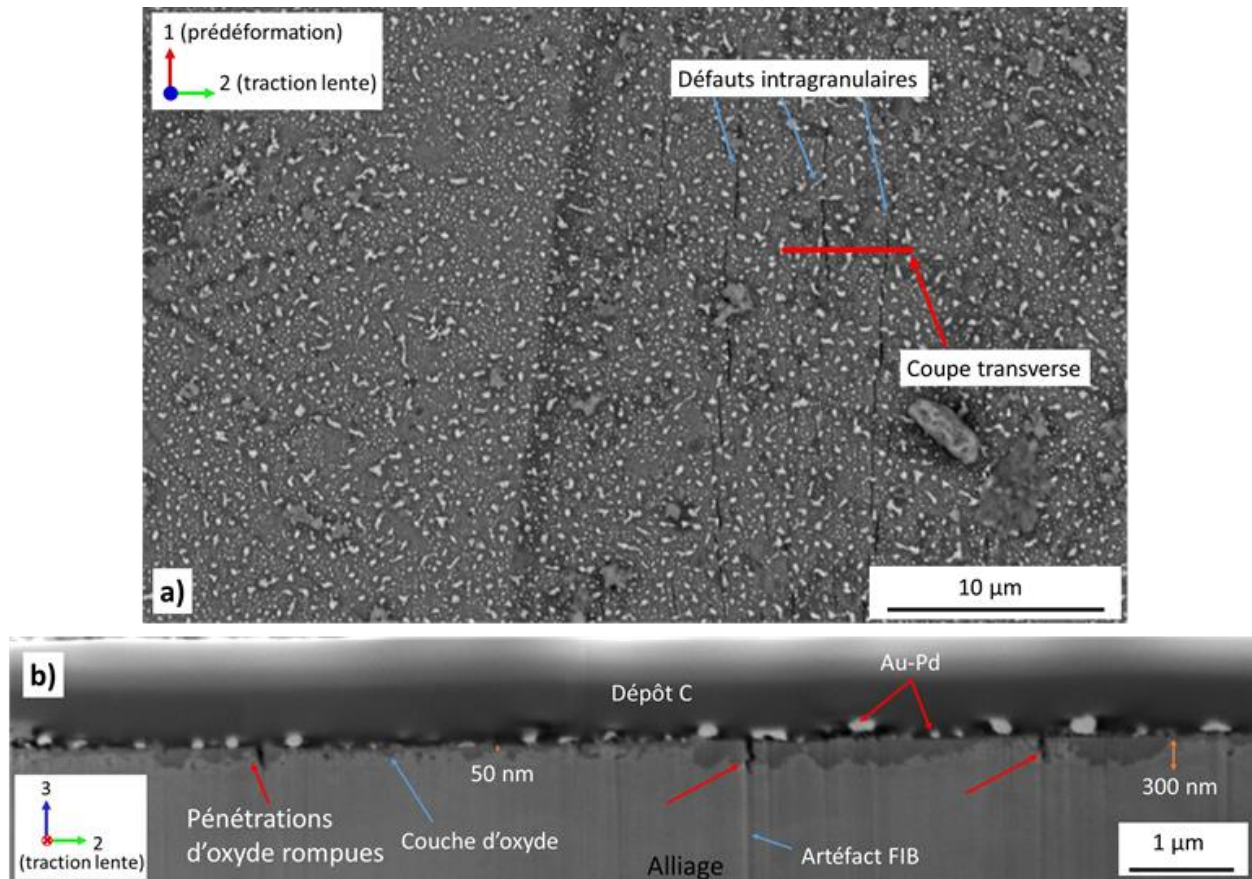


Figure 67. Observations au MEB-FIB de fissures intragranulaires après l'essai de CSC N1 : a) Emplacement de la coupe transverse ; b) Micrographie MEB de la coupe transverse.

Sur la base de ces observations, les défauts intergranulaires seront donc considérés comme des fissures de CSC, contrairement aux défauts intragranulaires.

#### 4.2.3.2. Quantification du réseau de fissures en surface

Une fois les fissures de CSC identifiées en surface, une étude quantitative du réseau de fissures a été effectuée sur 8 zones de la partie mince de l'éprouvette (Figure 68) :

- 7 zones (n°1 à 7) de 0,32 mm<sup>2</sup> dans les zones minces non pré-déformées ;
- 1 zone (n°8) de 2,4 mm<sup>2</sup> dans la zone mince pré-déformée.

Les zones 1, 2, 3 et 4 sont discontinues et réparties le long de la zone mince non prédéformée. Au contraire, les zones 5 à 8 sont contiguës, de façon à pouvoir suivre de manière continue l'évolution du réseau de fissures de la zone mince non prédéformée à la zone centrale.

Pour chaque fissure, la longueur et l'inclinaison de sa trace par rapport à la direction de traction lente ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ (Rasband, 2018).

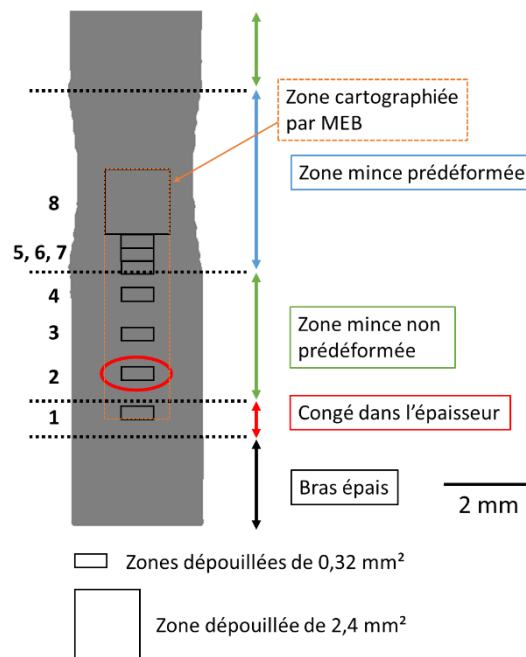


Figure 68 Emplacements des zones où la quantification du réseau de fissures en surface a été effectuée. Les résultats sont détaillés pour la zone n°2.

Les résultats de la quantification des 8 zones dépoignées dans la partie mince de l'éprouvette sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 Résultats de la quantification du réseau de fissures en surface dans la partie mince de l'éprouvette de CSC de l'essai N1.

Zone n°	Densité de fissures (fissures/mm <sup>2</sup> )	Longueur totale fissurée (µm)	Longueur moyenne (µm)	Longueur maximale (µm)
1	169	1344	24,9	95,5
2	228	1979	25,4	96,2
3	256	2665	29,0	138,8
4	197	2021	29,7	94,3
5	219	1221	20,7	86,6
6	116	892	24,1	72,5
7	13	93	23,2	35,0
8	3	125	17,9	42,3

A titre d'exemple, les résultats relatifs à la zone n°2, qui se trouve dans la zone mince non pré-déformée et est représentative des résultats des zones n°1 à 6, sont détaillés ci-après. La densité de fissures est de 228 fissures/mm<sup>2</sup>, ce qui représente une longueur totale fissurée par unité de surface de 5,9 mm<sup>-1</sup>. La longueur moyenne des fissures est de l'ordre de 25 µm, soit inférieure à la taille moyenne d'un grain (36 µm). Quelques-unes de ces fissures peuvent atteindre des longueurs deux à trois fois plus élevées (Figure 69). Enfin, 86,3 % des fissures ont une inclinaison comprise entre 60 et 90° par rapport à la direction de traction lente, signe que la fissuration se produit préférentiellement en mode I (Figure 70).

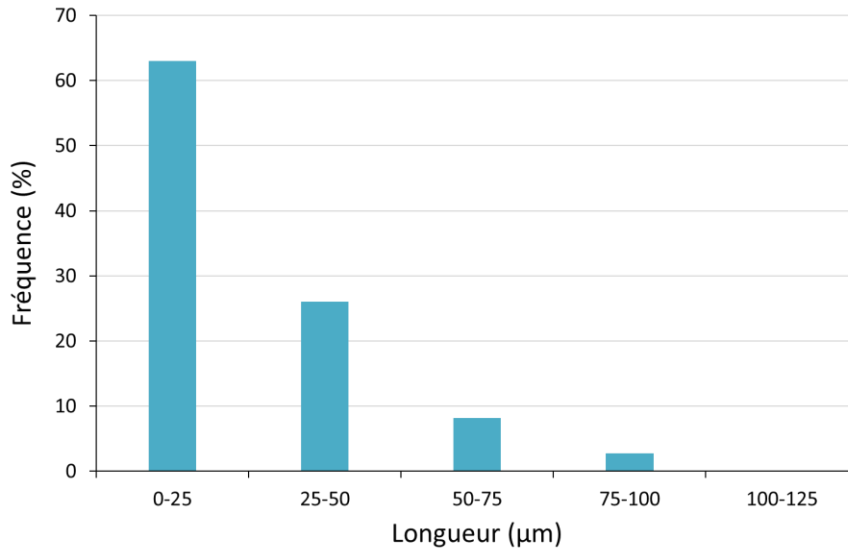


Figure 69 Distribution de longueur des fissures de CSC de la zone n°2.

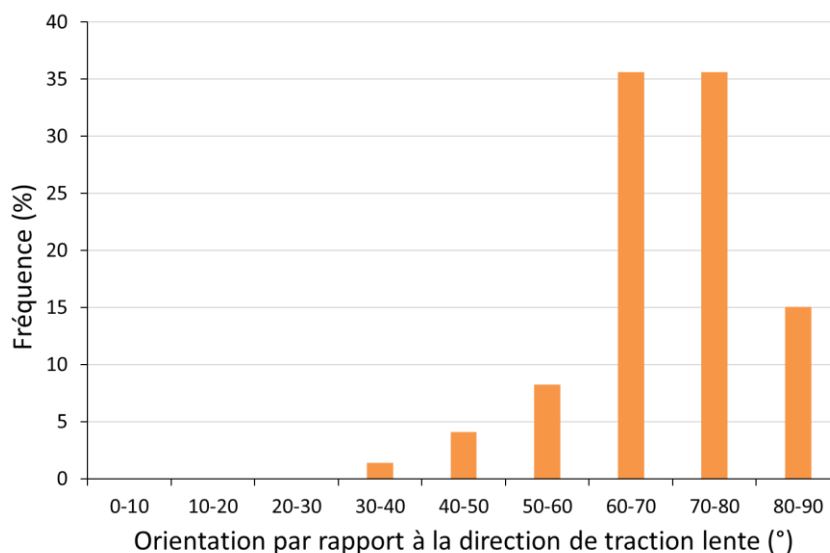


Figure 70 Distribution de l'inclinaison de la trace des fissures par rapport à la direction de traction lente pour la zone n°2.

Pour les zones n°7 et n°8, qui se trouvent dans la zone mince pré-déformée, les fissures sont également intergranulaires et globalement perpendiculaires à la direction de traction lente. La longueur moyenne de fissure est proche de celle obtenue dans les 6 autres zones. Toutefois, les densités de fissures sont beaucoup plus faibles, avec 13 et 3 fissures/mm<sup>2</sup>, respectivement (Tableau 6).

Pour les zones n°1 à 6, les longueurs moyennes des fissures sont équivalentes ( $25 \pm 5 \mu\text{m}$ ), de même que les longueurs maximales. Des variations un peu plus importantes de la densité de fissures sont toutefois relevées d'une zone à l'autre, entre 169 et 256 fissures/mm<sup>2</sup> pour les zones 1 à 5, et seulement 116 fissures/mm<sup>2</sup> pour la zone 6. Cette densité nettement plus faible dans le cas de la zone n°6 est probablement un indice du passage vers la zone non déformée plastiquement. Les différences de densité relevées pour les zones n°1 à 5 peuvent s'expliquer par l'incertitude sur l'identification des fissures de CSC. De plus, la superficie de ces zones est trop réduite (0,32 mm<sup>2</sup>), pour pouvoir exclure un effet d'échantillonnage : même si la densité est homogène sur l'ensemble de la zone mince non prédéformée, celle-ci peut varier localement si on se contente de quantifier sur des zones de cette superficie.

La grille S ainsi qu'une partie des grilles U et V se trouvent dans la zone n°8, qui n'a pas été déformée plastiquement pendant l'essai de CSC. Des observations en coupe transverse par FIB (Figure 71) ont confirmé que les 7 défauts repérés dans cette zone sont des fissures de CSC, d'après les critères définis dans cette étude. La profondeur est de quelques microns pour 6 des 7 fissures, et est supérieure à  $7 \mu\text{m}$  pour l'une d'entre elles. 6 des 7 fissures sont également situées dans la zone préalablement caractérisée par EBSD. Dans tous les cas, les fissures se sont amorcées sur des joints de grains généraux de forte désorientation.

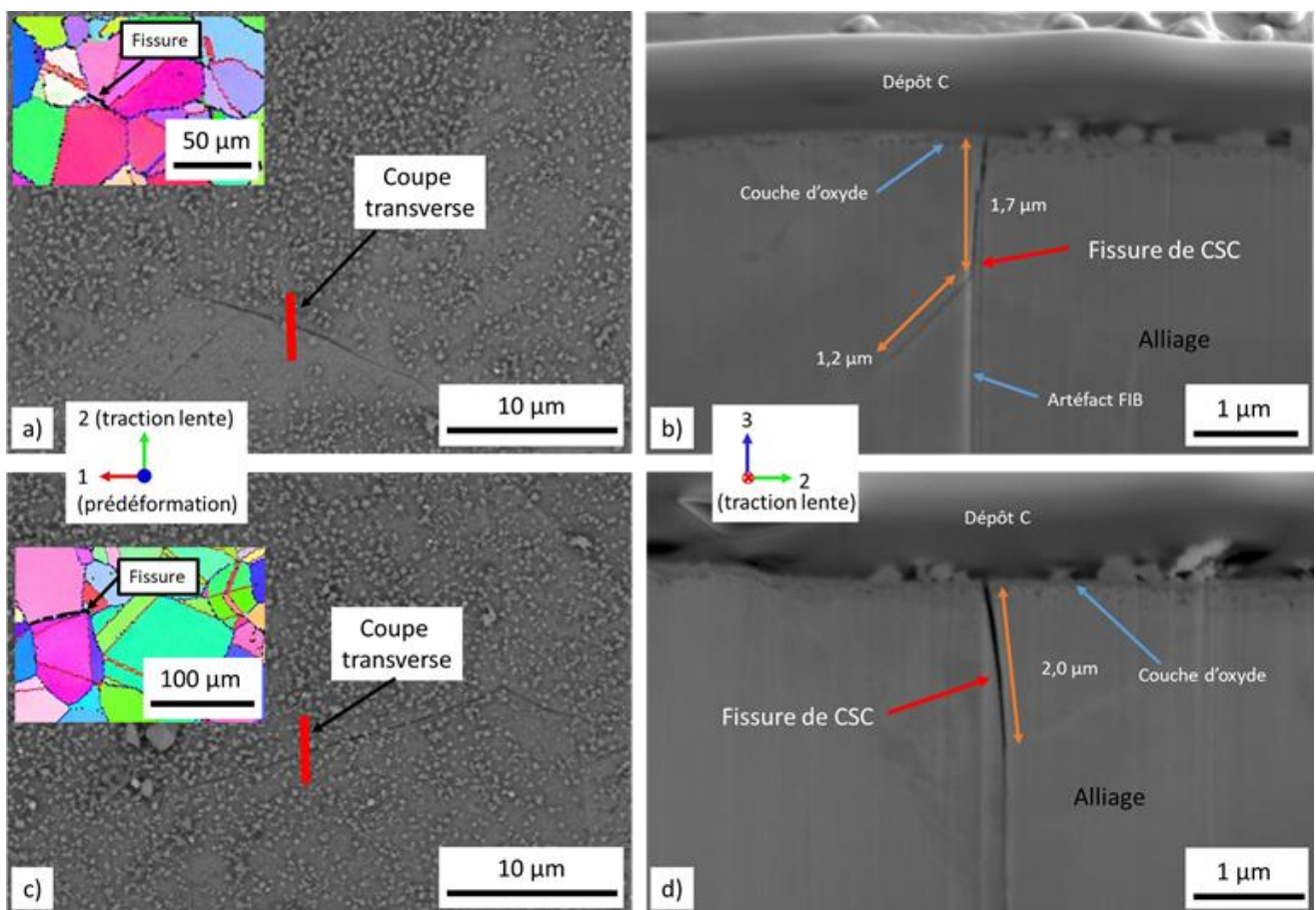


Figure 71 Observations MEB-FIB de fissures intergranulaires situées dans la zone centrale. a) et c) Emplacements des coupes transverses sur les micrographies MEB de surface et emplacements des fissures de CSC sur les cartographies EBSD correspondantes ; b) et d) Micrographies MEB en coupe transverse.



## 4.2.3.3. Quantification du réseau de fissures en coupe

L'éprouvette est découpée de manière à observer, en coupe transverse, une partie de la zone centrale, la zone mince non prédéformée, et une partie du bras épais (bras A) (Figure 72). La partie utile ainsi découpée est enrobée sous vide puis polie jusqu'à une finition OPS, de façon à observer l'éprouvette selon un plan parallèle au plan (2,3). Des mesures au pied à coulisse indiquent que l'épaisseur d'échantillon retirée par polissage est de l'ordre de 0,6 mm pour le bras épais et la zone mince non prédéformée. Il est important de noter que les observations en coupes sont effectuées du côté du bras A de l'éprouvette, alors que la quantification du réseau de fissures en surface a été réalisée du côté du bras D (Figure 72). Les fissures quantifiées en coupe ne correspondent donc pas à celles quantifiées en surface.

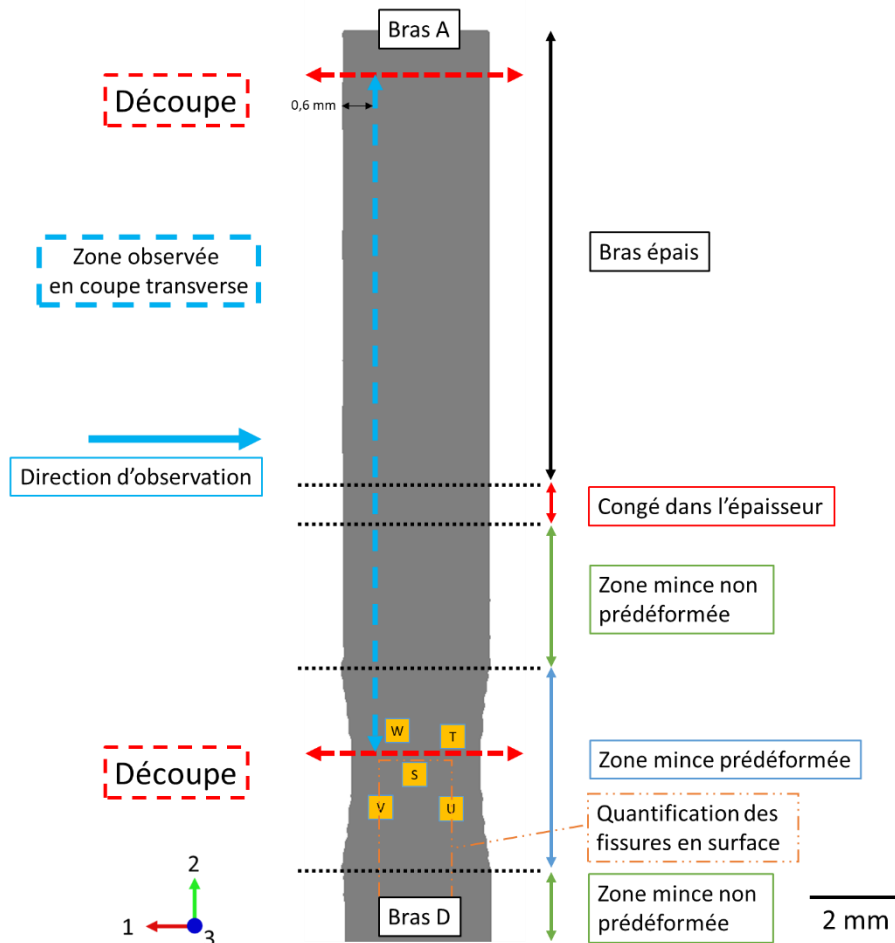


Figure 72 Méthode de découpe de l'éprouvette en croix de l'essai N1 pour la quantification du réseau de fissuration en coupe.

Le réseau de fissuration en coupe est ensuite caractérisé à l'aide d'observations MEB en électrons secondaires à 5 kV. En raison des conditions d'observations et notamment de la dérive de l'image en extrême surface dû au caractère isolant de la résine sous vide, l'observation des fissures de petite taille (1 à 2  $\mu\text{m}$ ) est difficile, et la mesure de leur profondeur est peu précise. De ce fait, seules les fissures de CSC d'une profondeur supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$  sont comptabilisées dans cette étude.

Les résultats de la quantification sont donnés dans le Tableau 7. La longueur dépouillée correspondant à chaque zone est comprise entre 1,1 et 3,5 mm, soit 31 à 97 joints de grains. Il n'est donc pas certain que les résultats présentés pour chacune des zones soient statistiquement représentatifs de l'ensemble de celle-ci.

Tableau 7 Quantification en coupe du réseau de fissuration de l'éprouvette de l'essai N1. Les différentes zones sont représentées sur le schéma de la Figure 72.

Zone	Zone mince prédéformée	Zone mince non prédéformée	Congé dans l'épaisseur	Bras épais A
Longueur dépouillée (mm)	2,1	2,5	1,1	3,5
Nombre de fissures de CSC	5	4	3	16
Densité linéique (fissures /mm)	2,4	1,6	2,7	4,6
Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	3,7	6,8	4,4	7,1
Profondeur maximale ( $\mu\text{m}$ )	5,6	17,1	9,1	16,0

Les observations en coupe confirment que les fissures de CSC sont intergranulaires. Les valeurs de profondeur moyenne sont comprises entre 3,7 et 7,1  $\mu\text{m}$  et la fissure la plus profonde, observée dans la zone mince non pré-déformée, présente une profondeur de 17,1  $\mu\text{m}$ . La profondeur des fissures ne dépasse pas la taille moyenne d'un grain (36  $\mu\text{m}$ ) et à trois exceptions près, les fissures se propagent le long d'un seul joint de grains.

Dans la zone mince non prédéformée, la profondeur moyenne des fissures est égale à 6,8  $\mu\text{m}$ , et cette zone contient la fissure la plus profonde observée (17,1  $\mu\text{m}$ ).

Dans la zone mince prédéformée, seules des fissures peu profondes sont observées (2,2 à 5,6  $\mu\text{m}$ ). Ces faibles valeurs sont en accord avec les observations MEB-FIB effectuées sur les fissures de la zone n°8 (Tableau 6). La densité linéique de fissures est légèrement plus élevée que celle estimée dans la zone mince non prédéformée. Ce résultat peut sembler contradictoire avec la quantification effectuée en surface. Il peut toutefois s'expliquer par le fait que la préparation de la coupe transverse conduit à observer le bord de l'éprouvette dans la zone mince prédéformée. Or, les observations de surface ont révélé une plus grande densité de fissures sur les bords (zone de quantification en coupe) qu'au centre (zone de quantification en surface) dans cette partie de l'éprouvette.

Le congé dans l'épaisseur ne représente que 1,1 mm de longueur, et seulement trois fissures y ont été observées. Les profondeurs moyennes et maximales sont du même ordre de grandeur que pour les autres zones, avec 4,4 et 9,1  $\mu\text{m}$ , respectivement.

Le bras épais n'a pas été inclus dans la quantification du réseau de fissuration en surface, mais les observations en surface ont montré que des fissures de CSC y sont présentes. Qualitativement, la densité de fissures semble du même ordre de grandeur que dans les zones minces non prédéformées, mais une quantification serait nécessaire pour le confirmer. En coupe, le bras épais représente une longueur dépouillée de 3,5 mm, plus importante que pour les autres zones. Un plus grand nombre de fissures y a été observé, à la fois en valeur absolue et en nombre de fissures par unité de longueur. La profondeur moyenne y est également la plus élevée (7,1  $\mu\text{m}$ ), mais la profondeur maximale (16,0  $\mu\text{m}$ ) reste légèrement inférieure à celle de la zone mince non prédéformée (17,1  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.2.3.4. Quantification du réseau de fissures : synthèse

La caractérisation en surface et en coupe du réseau de fissures de CSC montre qu'un réseau relativement dense de fissures est obtenu dans les zones non prédéformées de l'éprouvette (densité de l'ordre de 200 fissures/mm<sup>2</sup>, longueur moyenne de l'ordre de 25 µm, profondeurs moyennes de 7 µm et maximale de 17 µm). Ceci montre que pour nos conditions d'essai, une telle prédéformation n'est pas nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC.

Au contraire, la densité de fissures est beaucoup plus faible dans la zone prédéformée, qui n'a pas été déformée plastiquement pendant l'essai de CSC, et en particulier au centre de cette zone (3 fissures/mm<sup>2</sup>, profondeur moyenne des fissures inférieure à 4 µm). La déformation plastique en traction lente semble donc nécessaire à l'amorçage de fissures de CSC. Or, du fait de la complexité du comportement mécanique de l'éprouvette, qui s'apparente à une structure hétérogène du fait de la prédéformation, il nous est impossible de calculer la déformation plastique au sein des zones non prédéformées de l'éprouvette seulement à partir de la courbe de traction, puisque le capteur de déplacement est placé en bout de ligne.

Un calcul de structure à l'échelle de l'éprouvette est donc nécessaire pour déterminer la distribution des champs mécaniques sur l'ensemble de l'éprouvette et mieux interpréter l'existence du réseau de fissures.

#### 4.2.3.5. Lien entre champs mécaniques et fissuration par CSC

##### Analyse des champs mécaniques

Afin d'estimer le chargement mécanique vu par l'éprouvette lors de l'essai de CSC, un essai ex-situ mécaniquement équivalent a été réalisé par Qi Huang (Huang, 2020). L'essai a été effectué en utilisant la même géométrie d'éprouvette, le même protocole de prédéformation et de découpe des bras. L'étape reproduisant l'essai de CSC a été réalisée à la vitesse de  $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (vitesse la plus basse disponible pour la machine de traction utilisée) à 340°C sous air, jusqu'à rupture de l'éprouvette. Pour les deux étapes de l'essai, un mouchetis de peinture est appliqué sur la face plane de façon à pouvoir suivre la déformation par corrélation d'images numériques tout au long de l'essai.

En plus des champs de déformation tirés de la corrélation d'images numériques, la totalité de l'essai a été simulée numériquement, à l'aide de calculs par éléments finis, ce qui permet d'obtenir les champs de contrainte et de déformation, pour les différentes composantes de celles-ci et pour les différentes zones de l'éprouvette, à chaque étape de l'essai. En particulier, seuls ces calculs par éléments finis permettent d'avoir accès aux champs de contrainte, à condition de déterminer les paramètres de la loi de comportement.

Les courbes force-déplacement des deux essais (essai de CSC et essai équivalent ex-situ) sont données sur la *Figure 73*. Sur la gamme de déplacement commune aux deux essais, les courbes force-déplacement sont similaires, de même que la courbe issue du calcul par éléments finis. On peut donc considérer que l'essai mécanique de Qi Huang reproduit les conditions mécaniques de l'essai de CSC N1.

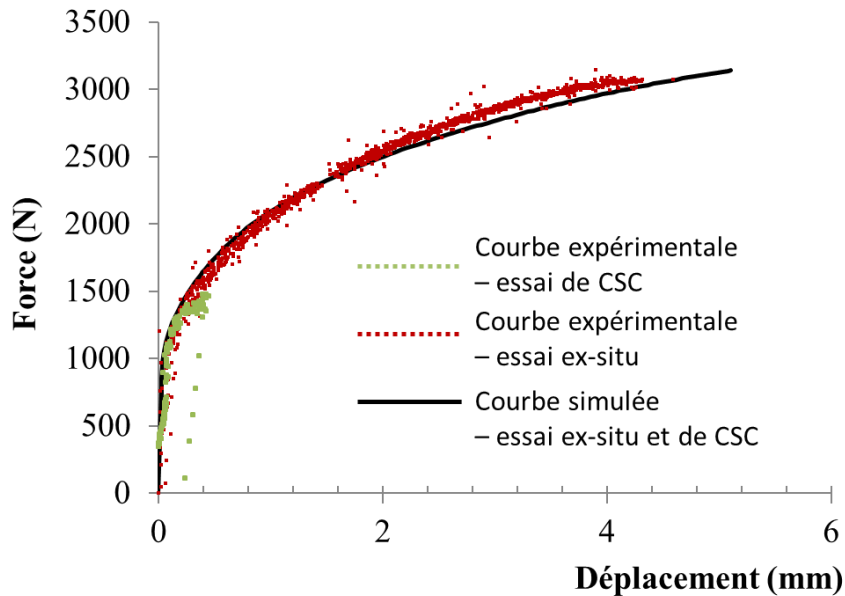


Figure 73. Courbes force-déplacement pour l'essai de CSC N1 (en vert), pour l'essai ex-situ (en rouge) et courbe calculée par simulation éléments finis (en noir). D'après (Huang, 2020).

Nous faisons l'hypothèse que le niveau de chargement mesuré à la fin de l'essai de CSC correspond à la même valeur sur l'essai ex situ, ce qui permet connaissant la valeur de l'effort final (à savoir 1479 N) d'estimer les cartographies de contrainte et de déformation obtenus par calcul éléments finis pour cette valeur d'effort. Cette hypothèse permet donc d'estimer l'état des champs mécaniques au sein de l'éprouvette en croix à la fin de l'essai de CSC.

Les fissures de CSC étant globalement orientées perpendiculairement à la direction de traction lente, nous nous sommes intéressés en particulier aux cartographies de  $\sigma_{22}$  et  $\varepsilon_{22}$  cumulées (la direction 2 étant la direction parallèle à l'axe de traction pendant l'essai de CSC) (Figure 74). Ces champs incluent l'ensemble des étapes de l'essai, de la prédéformation à la fin de l'essai de CSC.

A la fin de l'essai de CSC,  $\varepsilon_{22}$  est comprise entre 1 et 2% dans l'ensemble de la partie non prédéformée de l'éprouvette : bras épais, zones minces non pré-déformées et congés dans l'épaisseur. Dans la zone centrale pré-écrouie, les valeurs de déformation sont essentiellement négatives. Cet état de déformation provient de l'étape de prédéformation, pendant laquelle la déformation plastique selon la composante 11 conduit à une déformation négative selon la composante 22 du fait de l'effet Poisson. La déformation selon 22 dans la zone centrale est de l'ordre de -8 à -9 % après l'étape de prédéformation et cette valeur reste quasiment la même après l'étape de CSC, ce qui confirme que cette zone n'est pas déformée plastiquement pendant l'essai de CSC.

Cependant, la contrainte  $\sigma_{22}$  est positive dans toute la zone utile, avec des valeurs comprises entre 100 et 250 MPa dans les bras épais, les zones minces non pré-écrouies et les congés dans l'épaisseur. Dans la zone mince pré-déformée, les valeurs de  $\sigma_{22}$  sont faibles, à l'exception des bords de l'éprouvette, où la contrainte peut dépasser 400 MPa.

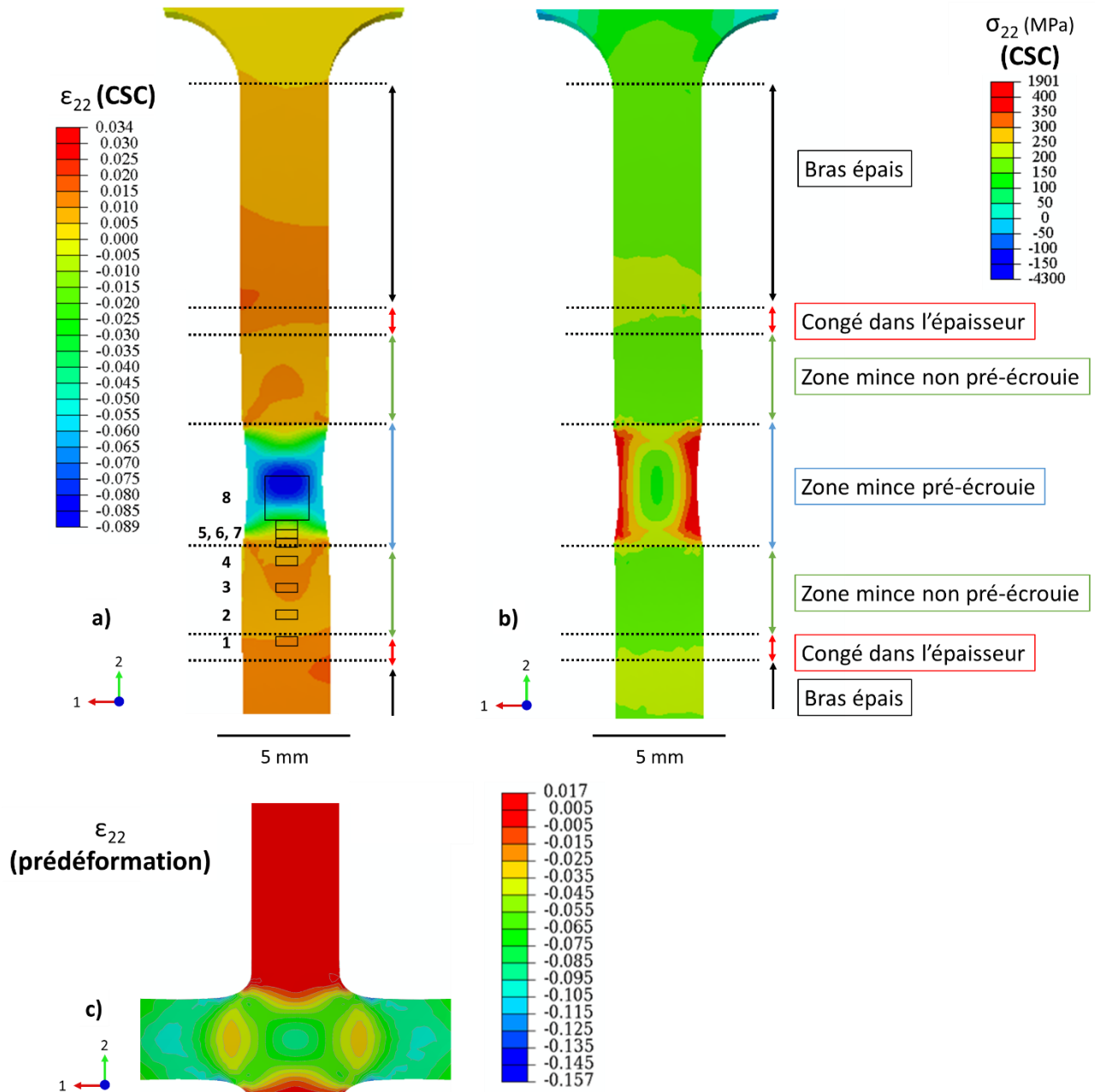


Figure 74. Cartographies de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b) cumulées selon 22, calculées à la fin de l'essai de CSC, et de la déformation selon 22 à la fin de l'étape de prédéformation (c). Les 8 zones dépouillées pour la quantification du réseau de fissures en surface sont replacées sur la cartographie a).

#### Corrélation champs mécaniques et réseau de fissures

La superposition des zones dépouillées pour la quantification en surface et de la cartographie de déformation selon 2 est présentée sur la Figure 74-a. Les zones de dépouillement choisies permettent de couvrir l'ensemble du gradient d' $\epsilon_{22}$  cumulée depuis le congé dans l'épaisseur ( $\epsilon_{22} = 1$  à 1,5%) jusqu'à la zone centrale prédéformées ( $\epsilon_{22} = -8$  à -9 %).

L'évolution de la densité de fissures en fonction de la déformation plastique est rapportée sur la Figure 75. La densité de fissures augmente fortement lorsque la déformation plastique devient positive. Aux incertitudes de mesure près, cette chute brutale pourrait être associée au passage de

la zone s'étant déformée plastiquement pendant l'essai (zone non pré-écrouie) à celle n'ayant subi aucune déformation plastique (zone pré-écrouie). En revanche, nous n'avons pas pu établir de corrélation entre  $\sigma_{22}$  et le réseau de fissures en surface. Dans le cas de cet essai, l'amorçage de fissures de CSC a lieu pour des niveaux de déformation plastique faibles, de l'ordre de 1 à 1,5 % dans les zones minces non prédéformées et les congés dans l'épaisseur. Ces résultats sont relativement inhabituels, en comparaison avec ceux de la littérature (Couvant et al., 2009 ; Scenini et al., 2017 ; Tice et al., 2017), qui suggèrent qu'une déformation plastique de l'ordre de quelques pourcents est requise, et ce, dans le cas de zones prédéformées, la prédéformation étant supposée favoriser l'amorçage.

Dans le cas de notre essai, l'amorçage de fissures pourrait toutefois être favorisée par :

- L'oxydation de l'éprouvette pendant une durée de l'ordre de 1500h, majoritairement sous charge. Une préoxydation du matériau peut en effet permettre la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde, d'autant plus profondes qu'une charge est appliquée pendant l'oxydation, qui sont supposées faciliter l'amorçage de fissures intergranulaires.
- L'assistance des bandes de ferrite résiduelle, qui peuvent faciliter l'amorçage de fissures de CSC en localisant la déformation plastique dans l'austénite environnante (Pimentel et al., 2017). Pour cet essai, les bandes de ferrite sont perpendiculaires à la direction de traction lente, ce qui tendrait à renforcer cet effet. Nous n'avons toutefois pas pu vérifier dans quelle mesure les fissures de CSC sont ou non situées sur ou à proximité immédiate des bandes de ferrite, en l'absence d'analyses EBSD.

De même, la préoxydation très importante du matériau peut être à l'origine des fissures isolées relevées dans la zone mince prédéformée. Dans ce cas, même si la zone n'est pas déformée plastiquement, d'un point de vue macroscopique, une longue préoxydation, couplée à un état mécanique local favorable, peut-être en cisaillement (les grilles à proximité ont été cisailées pendant la prédéformation), pourrait expliquer les fissures observées.

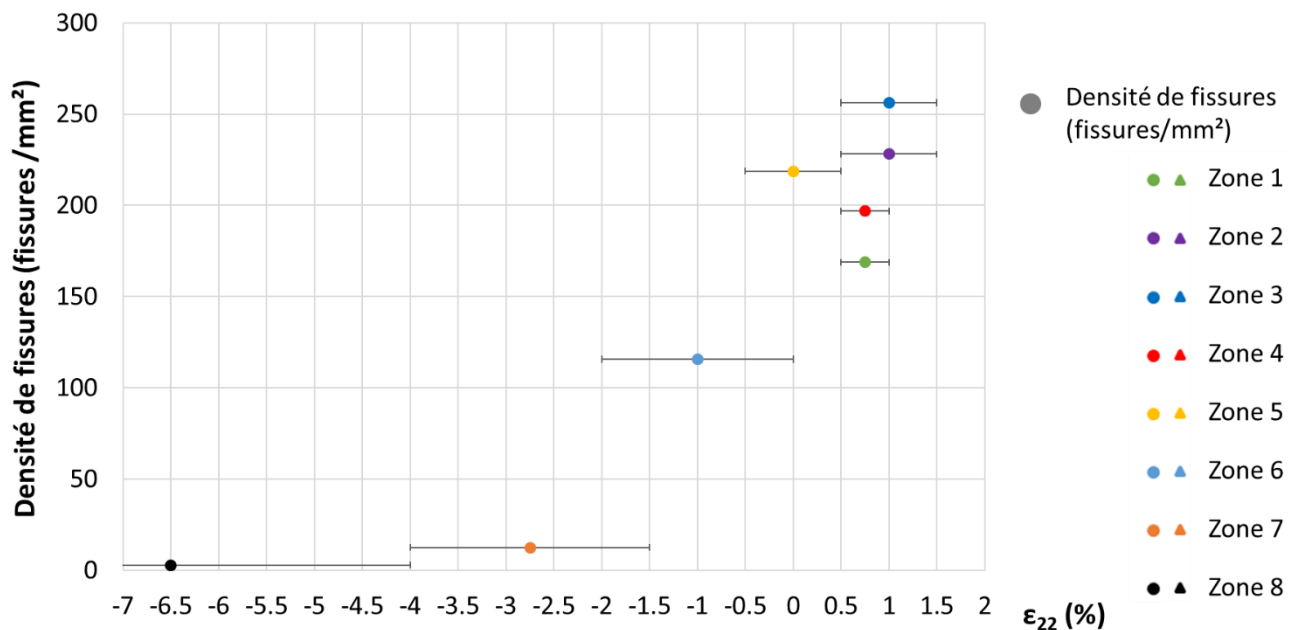


Figure 75. Densité de fissures en surface en fonction de  $\epsilon_{22}$

#### 4.2.4. Essai de CSC avec changement de trajet de chargement en milieu primaire nominal : synthèse

Au terme de l'essai de CSC réalisé avec un changement de trajet de chargement en milieu primaire nominal, un réseau relativement dense (150 à 200 fissures/mm<sup>2</sup>) de fissures intergranulaires de CSC (longueur moyenne 25 µm), orientées perpendiculairement à la direction de traction lente, a été observé dans les zones minces non prédéformées et les bras de l'éprouvette. Le réseau de fissuration a également été quantifié en coupe, et les fissures de CSC observées dans ces zones ont des profondeurs moyenne et maximale de 6,8 µm et 17,1 µm, respectivement. Ces zones ne sont pas prédéformées, mais elles sont déformées plastiquement (0,5 à 2%) pendant l'essai de CSC et la densité de fissures de CSC augmente avec la déformation plastique selon la direction de traction lente ( $\epsilon_{22}$ ).

Ainsi, la zone mince prédéformée, mais non déformée plastiquement pendant l'essai de traction lente ne montre que quelques fissures isolées (densité deux ordres de grandeurs inférieure). Du fait de la prédéformation et du faible niveau de chargement lors de l'essai de CSC la déformation résiduelle est négative selon la direction de traction lente et l'état de contrainte, certes positif risque d'être inférieur à la nouvelle limite d'élasticité du fait de l'écrouissage. Cette hypothèse peut être étayée par une analyse de la structure qui fait apparaître un état de contrainte sur les bords de l'éprouvette compatible avec l'amorçage de fissure de CSC.

Les résultats de cet essai montrent que l'amorçage de fissures de CSC est possible par traction lente en milieu primaire nominal, dans des zones non prédéformées et relativement peu déformées plastiquement pendant l'essai de CSC (de l'ordre de 1 à 2%). La prédéformation de l'éprouvette et l'application d'un changement de trajet de chargement ne sont donc pas nécessaires à l'obtention de fissures de CSC en milieu primaire nominal, en traction lente, avec une déformation plastique finale et une durée d'essai modérées.

Du fait de sa complexité, l'interprétation de l'essai a nécessité le recours à un essai mécaniquement équivalent ex-situ, et à des calculs numériques. Pour étudier l'effet de la présence d'oxygène dissous sur l'amorçage de fissures de CSC, il est donc décidé de recourir à des éprouvettes de traction simple, dont l'interprétation, du point de vue de l'histoire mécanique, est plus aisée. En l'absence de réductions de section au sein de la zone utile, on peut en effet considérer qu'une telle éprouvette se déforme plastiquement de façon homogène dans sa zone utile. Ce second volet des essais de CSC fait l'objet de la sous-partie suivante.

### 4.3. EFFET DU MILIEU SUR L'AMORÇAGE DE LA CSC

Pour étudier l'effet du milieu sur l'amorçage de fissures de CSC, trois essais de CSC mécaniquement équivalents sont réalisés, avec un essai dans chaque milieu d'intérêt (*Tableau 8*). L'essai de CSC N1, réalisé sur une éprouvette en croix, a montré que l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC est possible sans prédéformation, et donc sans changement de trajet de chargement, pour une déformation plastique de l'ordre de 1 à 2%. Par conséquent, il a été choisi d'étudier l'effet du milieu sur la sensibilité à la CSC en réalisant des essais de traction lente sur des éprouvettes préalablement pré-déformées mais sans changement de trajet de chargement. Ce type d'essai peut en effet être réalisé sur des éprouvettes de traction plates « classiques », pour lesquelles la contrainte et la déformation macroscopiques moyennes sont supposées homogènes dans la zone utile pour des faibles taux de déformation plastique.

L'étape de pré-déformation est maintenue, car l'analyse des résultats de la littérature montre qu'une pré-déformation favorise la sensibilité à l'amorçage. La prédéformation est effectuée par traction à l'air, jusqu'à un même niveau de déformation plastique que pour l'essai précédent sur l'éprouvette en croix, à savoir 11%.

Tableau 8 : Matrice des essais de CSC

Histoire mécanique / Milieu d'essai	Avec prédéformation, avec changement de trajet de chargement	Avec prédéformation, sans changement de trajet de chargement
Nominal	N1	N2
Aéré		A2
Transitoires		T1

#### 4.3.1. Principe de l'essai

La géométrie des éprouvettes de traction utilisées pour ces essais est présentée sur la *Figure 76*. Il s'agit d'éprouvettes plates avec une zone utile de 29,5 mm de long, 3,5 mm de large et 3 mm d'épaisseur.

Ces éprouvettes sont polies miroir sur les deux faces principales à l'aide de papier SiC, de pâte diamantée, et d'une étape de finition de 10 à 15 minutes à l'aide d'une solution de silice colloïdale. Des microgrilles d'or-palladium (10 pour les essais N2 et A2 et 6 pour l'essai T1) sont déposées au centre de la zone utile comme indiqué sur la *Figure 76-a*. Une analyse EBSD est réalisée sur chacune des zones recouvertes par les microgrilles, sur une superficie de 500x500  $\mu\text{m}^2$ , de manière à caractériser la microstructure sous-jacente. Pour la grille n°7 de l'éprouvette de l'essai N2, et la grille n°3 de l'éprouvette de l'essai T1, la correction de tilt automatique du logiciel d'acquisition EBSD a été désactivée, ce qui a donné lieu à l'analyse d'une surface rectangulaire, de dimensions 540x1575  $\mu\text{m}^2$ , toujours centrée sur la grille d'intérêt. Un tel réglage a été choisi de façon à minimiser au maximum les distorsions des cartographies, pour une exploitation dans le cadre de calculs par éléments finis (agrégats polycristalins) réalisés par Qi Huang (Huang, 2020).

Les éprouvettes sont prédéformées jusqu'à 11 % à l'air et à température ambiante. La déformation en cours d'essai est suivie par extensométrie vidéo sur des taches de feutre appliquées dans la zone utile de l'éprouvette. La vitesse de déformation est de  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les trois essais. Les courbes contrainte-déformation pour l'étape de prédéformation sont présentées sur la *Figure 77*. Les courbes sont superposées et on peut donc considérer que les étapes de prédéformation sont équivalentes pour les trois essais.



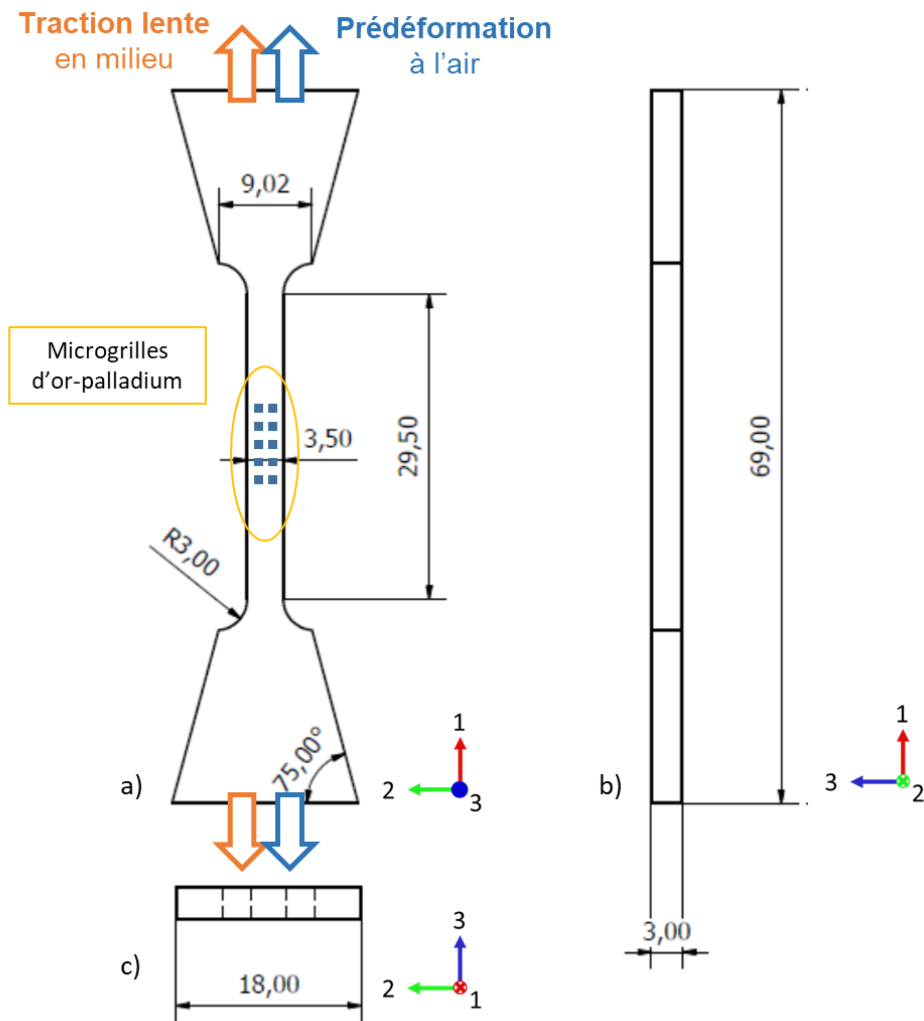


Figure 76 Plan des éprouvettes de traction uniaxiales utilisées pour étudier l'effet du milieu sur la sensibilité à la CSC : a) Face avant de l'éprouvette ; b) et c) Faces latérales. Toutes les longueurs indiquées sont en millimètre.

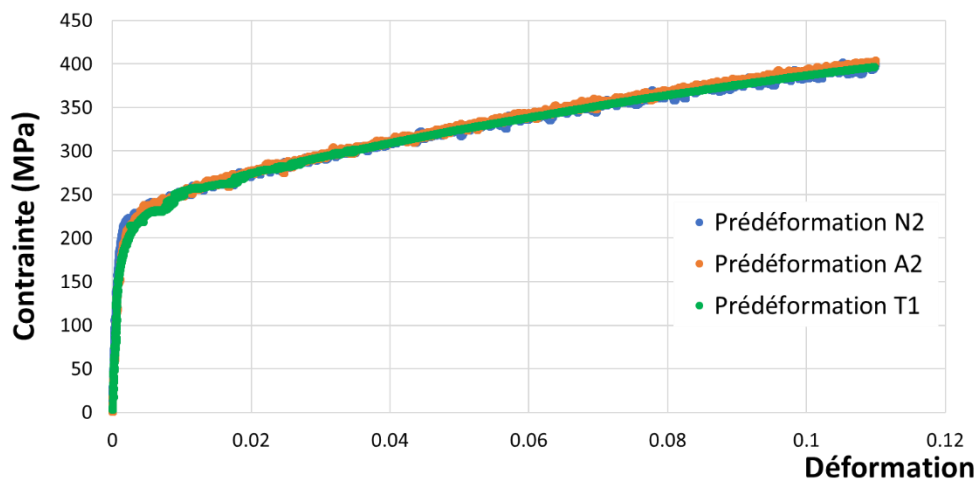


Figure 77 Courbes contrainte-déformation de l'étape de prédéformation à l'air et à température ambiante pour les éprouvettes N2, A2 et T1.

Les éprouvettes sont ensuite préoxydées, pendant 150h, en milieu primaire à 340°C, sans chargement mécanique. Pour les essais en milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés, la préoxydation est réalisée en milieu primaire nominal, tandis qu'elle est réalisée en milieu primaire aéré pour l'essai de CSC en milieu aéré.

L'essai de CSC est enfin effectué. Une précharge est réalisée à  $1 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$  (soit  $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) jusqu'à une force appliquée de 30 daN. La vitesse de déplacement est ensuite diminuée à  $5 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}$  (soit  $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ), jusqu'à une force appliquée de 165 à 175 daN selon l'éprouvette. La contrainte correspondante est comprise entre 175 et 185 MPa, soit en dessous de la limite d'élasticité du matériau, comprise entre 365 et 400 MPa (Huang, 2020). L'essai de traction lente à proprement parler est ensuite réalisé, à une vitesse de déformation de  $1,2 \pm 0,1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Les essais sont arrêtés après 905 h d'essai de traction lente (après la mise en charge), pour une déformation plastique finale de l'ordre de 4,1 à 4,5 %.

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour les trois essais sont superposées sur la *Figure 78*. Afin de s'affranchir de la faible rigidité de la machine de traction de la boucle CoPo, les courbes sont tracées de manière à ce que l'origine de la déformation corresponde à l'entrée en plasticité de l'éprouvette. De cette façon, comme détaillé au paragraphe 3.2.2, la déformation plastique tracée approche de façon satisfaisante la déformation plastique réellement appliquée à l'éprouvette. La *Figure 78* montre que les trois courbes se superposent bien et que, dans chaque cas, l'essai est arrêté pour 4,1 à 4,5 % de déformation plastique. Les trois essais de CSC sont donc reproductibles et sont considérés comme mécaniquement équivalents.

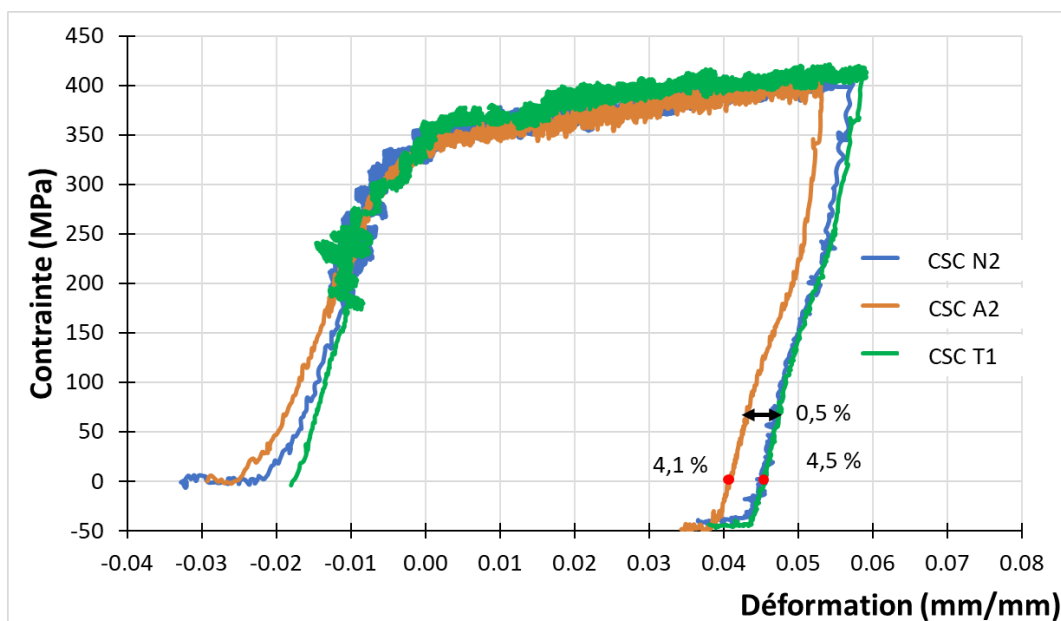


Figure 78 Courbes contrainte-déformation pour les essais de traction lente sans changement de trajet de chargement

Au terme des essais de CSC, quelle que soit la chimie du milieu, l'aspect des microgrilles d'orpalladium a fortement évolué par rapport à l'étape de préoxydation, à cause de l'exposition prolongée au milieu (*Figure 79*). La corrélation d'images numériques pour l'étape de CSC n'est possible que pour l'essai réalisé en milieu primaire nominal. Les champs mécaniques issus de cet essai ont été corrélés aux champs microstructuraux et au réseau de fissuration en surface par Qi Huang (Huang, 2020).

Néanmoins, des mesures de la distance entre deux bords d'une même grille avant et après essai de CSC confirment que la déformation plastique finale est bien du même ordre de grandeur que celle estimée à partir des courbes contrainte-déformation (*Tableau 9*). Par la suite, les valeurs de déformation issues de ces mesures sont retenues.

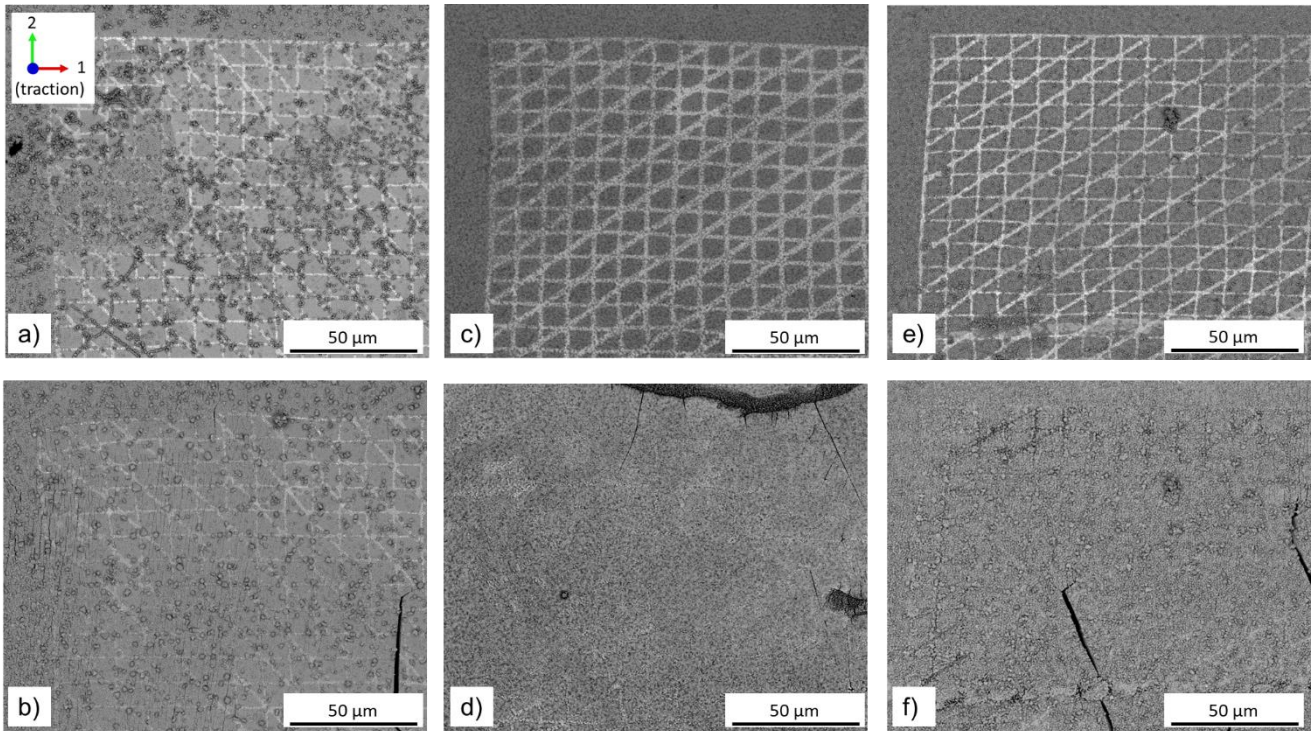


Figure 79 Micrographies MEB en surface (électrons rétrodiffusés) du quart supérieur gauche d'une microgrille d'or-palladium après l'étape de préoxydation (a,c,e) et après l'essai de CSC (b,d,f) : a) et b) en milieu nominal ; c) et d) en milieu aéré ; e) et f) avec transitoires oxygénés.

Tableau 9 Déformation plastique finale mesurée à l'issue de l'essai de CSC selon la direction de traction à partir des microgrilles d'or-palladium

Essai	N2	A2	T1
Déformation $\epsilon_{11}$	3.6%	4.3%	4.1%

### 4.3.2. Milieux utilisés pour les essais de CSC

Les trois essais de CSC sont réalisés en milieu primaire REP, à  $340 \pm 3^\circ\text{C}$  et sous une pression comprise entre 163 et 170 bars.

La chimie du milieu est contrôlée par la nature et la pression en gaz de conditionnement employé (hydrogène pur ou air synthétique). La teneur en hydrogène dissous est comprise entre 28 et 40 mL(TPN)/kg  $\text{H}_2\text{O}^{10}$  (2,48 à 3,55 ppm) pour l'essai N2, du fait d'une diminution progressive de la teneur au cours de l'essai. La teneur en oxygène dissous est comprise entre 8,0 et 11,5 ppm pour l'essai A2<sup>11</sup>, voire entre 9,9 et 11,5 ppm si l'on exclut l'étape de préoxydation, pour laquelle la teneur en oxygène dissous était de l'ordre de 8 ppm.

Des analyses de la teneur en Li, B, et en divers polluants anioniques sont effectuées au début et à la fin de chaque essai de CSC, et de chaque opération de préoxydation. Pour tous les essais, les teneurs en lithium et en bore sont comprises entre 2,5 et 2,9 ppm et de l'ordre de 1200 ppm, respectivement. Les teneurs en ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  sont inférieures à 50 ppb en dehors d'une contamination ponctuelle aux chlorures (234 ppb) au début de l'essai N2. Cette contamination est probablement liée à l'ouverture et à la mise en place des échantillons, car la teneur en  $\text{Cl}^-$  est redescendue à une vingtaine de ppb à la fin de l'essai N2. La teneur en ions  $\text{PO}_4^{3-}$  est de l'ordre de 60 à 65 ppb pour les trois essais, et celle en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est comprise entre 98 et 160 ppb tout au long de ces essais. Pour ces deux espèces, les teneurs sont légèrement supérieures aux valeurs visées pour le milieu primaire nominal ( $< 50$  ppb), voire à celles tolérées pour ce milieu (jusqu'à 150 ppb). On peut toutefois considérer qu'elles sont suffisamment faibles pour ne pas avoir à rejeter ces essais.

Pour l'essai avec transitoires oxygénés, la procédure utilisée est légèrement différente de celle de l'essai préliminaire décrit au paragraphe 3.2.2.3. L'essai est divisé en 5 cycles de 168h, pendant lesquelles 31h (soit 18% du cycle) sont passées sous air synthétique et les 137h restantes sous hydrogène pur (Figure 80). En plus de ces cinq cycles, le début (54h) et la fin (10h) de l'essai ont lieu en milieu primaire nominal.

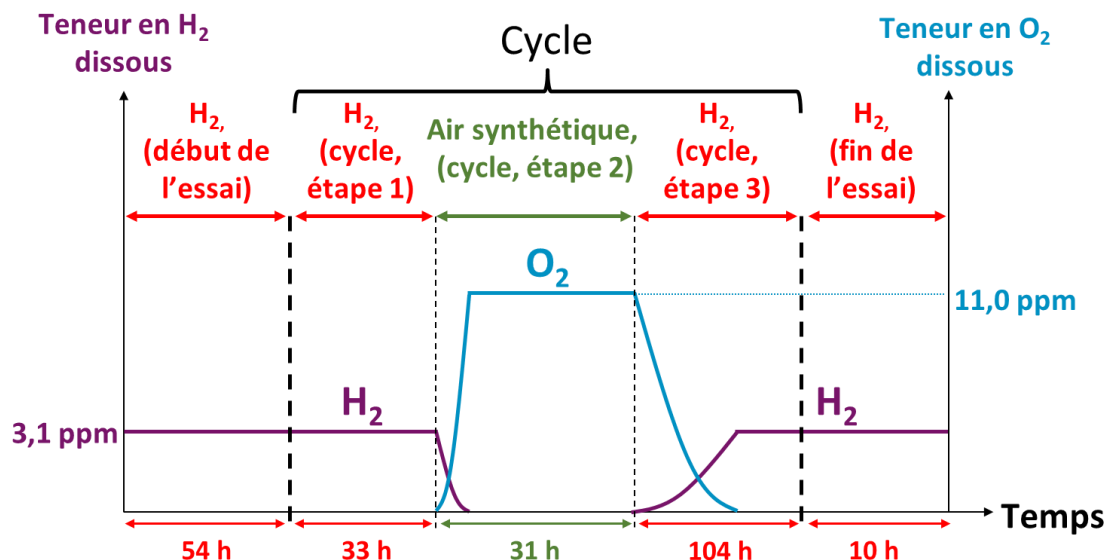


Figure 80 Représentation schématique de la procédure de pilotage de la chimie du milieu suivie pour la réalisation de l'essai avec transitoires oxygénés T1

<sup>10</sup> Teneur mesurée à l'aide de la sonde à hydrogène dissous.

<sup>11</sup> Teneur mesurée à l'aide de la sonde à oxygène dissous.

La sonde à hydrogène dissous n'est pas disponible lors de la réalisation de cet essai et seules des mesures de teneur en oxygène dissous sont effectuées. La superposition de l'évolution de la teneur en oxygène dissous en fonction du temps pour les cinq cycles est présentée sur la *Figure 81-a*. La *Figure 81-b* présente l'évolution de la pression en fonction du temps dans le réservoir de milieu pour les cinq cycles. Le réservoir de milieu contient le gaz de conditionnement, et la pression dans ce réservoir peut donc être reliée à la quantité de gaz de conditionnement dans le réservoir.

Pour l'essai avec transitoires oxygénés, l'objectif, lors du passage en milieu aéré, est d'obtenir une teneur maximale en oxygène dissous correspondant à la teneur moyenne mesurée pendant l'essai en milieu aéré, préoxydation exclue, soit entre 9,9 et 11,5 ppm.

Pour les cinq cycles, l'évolution de la teneur en oxygène dissous au cours du temps est similaire (*Figure 81*). Dans un premier temps, la teneur en oxygène dissous dans le milieu augmente rapidement puis décroît légèrement avant d'augmenter à nouveau, plus lentement, jusqu'à atteindre des teneurs maximales comprises entre 9,0 et 11,0 ppm. Au cours des deux premiers cycles, les teneurs maximales en oxygène dissous obtenues sont 9,0 et 9,5 ppm, ce qui est légèrement inférieur à la gamme de valeurs visées. Par conséquent, la pression d'air synthétique dans le réservoir a été augmentée pour les trois cycles suivants. Malgré ces différences, les teneurs en oxygène dissous sont suffisamment proches pour pouvoir considérer que le potentiel électrochimique, dans les conditions aérées, est similaire pour chacun des cycles (MacDonald et al., 1993). La durée de la transition entre milieu nominal et milieu aéré ( $[O_2] \geq 3,0$  ppm) varie entre 0,9 et 3,8h selon les cycles (*Tableau 10*). De la même manière, la durée de la transition entre milieu aéré et milieu nominal ( $[O_2] \leq 0,1$  ppm) varie entre 7,3 et 9,6 selon les cycles. La seule différence notable est que la durée de transition nominal  $\rightarrow$  aéré est plus importante lors du premier cycle. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'oxygène dissous dans le milieu est probablement consommé par l'oxydation des échantillons et de la boucle de corrosion. Après plus de 230h passées en conditions nominales (150h de préoxydation + 87h au début de l'essai), l'oxydation des échantillons et de la boucle lors de ce premier cycle consomme probablement plus d'oxygène que lors des autres cycles, d'où cette différence. Enfin, le pourcentage de temps passé dans chacune des conditions (nominale, aérée ou étape transitoire) est sensiblement identique pour tous les cycles, avec 70-73 % en milieu nominal, 20 à 24 % du temps en milieu aéré, et 5 à 7 % en transitoires oxygénés (*Tableau 10*).

Lors de la phase en milieu aéré, la pression en air synthétique dans le réservoir de milieu diminue avec le temps avant de se stabiliser (*Figure 81-b*), ce qui est cohérent avec l'évolution de la teneur en oxygène dissous précédemment décrite. Cette diminution est supposée être due à la dissolution progressive de l'oxygène gazeux dans le milieu primaire. En effet, la teneur en oxygène dissous augmente pendant que la pression dans le réservoir diminue, et la stabilisation des deux grandeurs semble avoir lieu au même moment. Les traits verticaux observés au début et à la fin de chaque cycle de pression correspondent au changement de gaz de conditionnement qui nécessite de remplir et de vider 4 à 5 fois de suite le réservoir avec le gaz de conditionnement de l'étape suivante (voir paragraphe 3.2.2.3). La pression dans le réservoir varie donc rapidement entre 1 et 3 à 4 bars absolus au début et à la fin de l'étape sous air synthétique de chaque cycle.

L'ensemble des résultats de la *Figure 81* et du *Tableau 10* montre que les 5 cycles sont équivalents, en particulier en termes d'évolution du potentiel électrochimique du milieu au cours du temps.

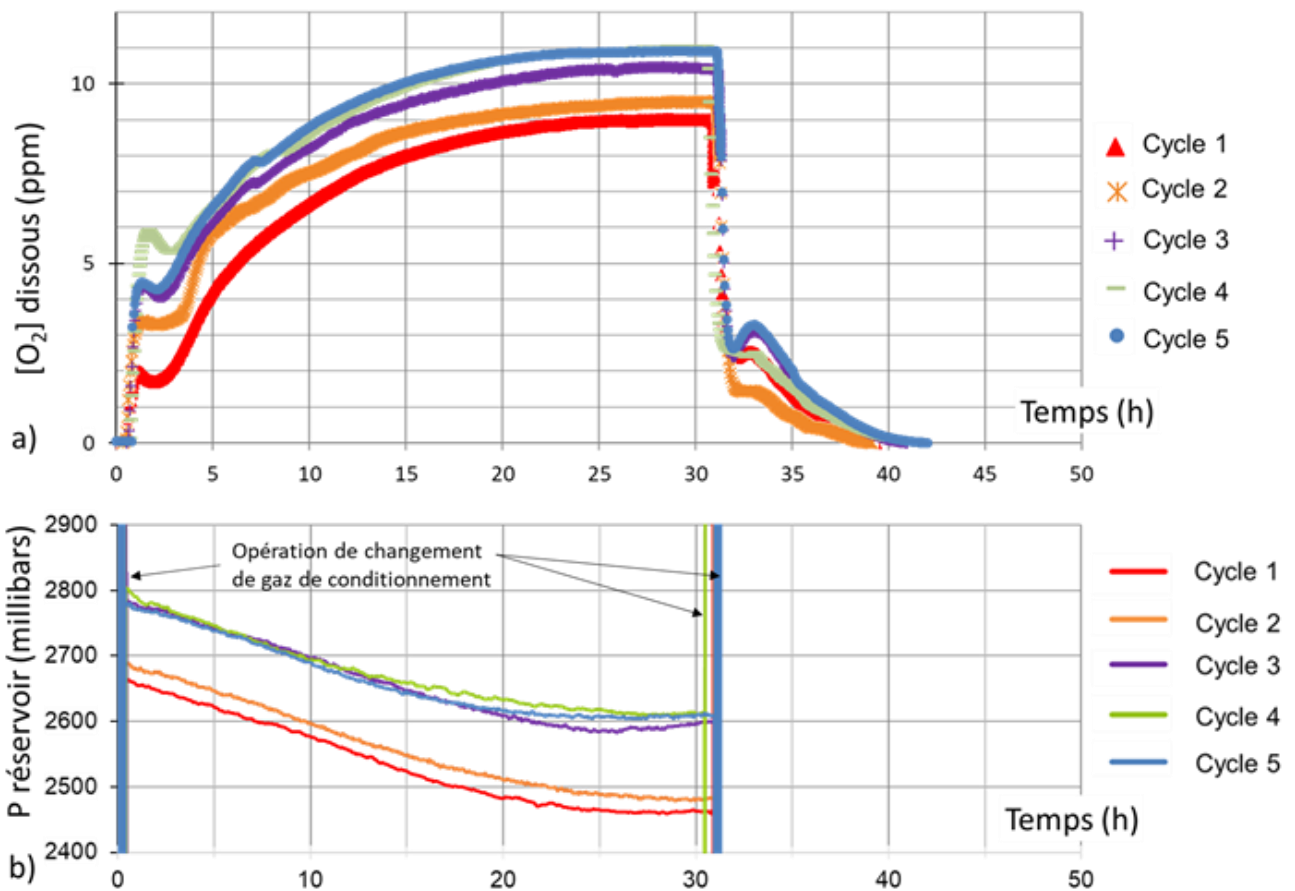


Figure 81 Superposition : a) de la teneur en oxygène dissous et b) de la pression dans le réservoir de milieu pour les 5 cycles de l'essai avec transitoires oxygénés T1. Pour chaque cycle,  $t = 0$  correspond au début du changement de gaz de conditionnement ( $H_2 \rightarrow$  air synthétique). Le changement de gaz (air synthétique  $\rightarrow H_2$ ) a lieu vers  $t = 31h$

Tableau 10 Relevé des durées passées en conditions nominales et aérées et des durées de transition pour les 5 cycles de l'essai avec transitoires oxygénés T1.

	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
Durée de transition chimie nominale $\rightarrow$ aérée (h)	3,8	1,0	0,9	0,9	< 0,9
Durée de transition chimie aérée $\rightarrow$ nominale (h)	7,6	7,3	8,9	9,6	9,4
Durée en conditions aérées (h et %/durée du cycle)	34,7 / <u>20,7</u>	37,2 / <u>22,1</u>	39 / <u>23,1</u>	39,1 / <u>23,3</u>	39,5 / <u>23,5</u>
Durée en conditions nominales (h et %/durée du cycle)	121,9 / <u>72,6</u>	122,5 / <u>72,9</u>	119,2 / <u>71,0</u>	118,4 / <u>70,5</u>	118,2 / <u>70,4</u>

### 4.3.3. Sensibilité à l'amorçage de la CSC

A l'issue des trois essais de CSC, des défauts de surface, pouvant correspondre à des fissures de CSC, sont observés (Figure 82).

En milieu primaire nominal, les défauts sont essentiellement intergranulaires, avec une ouverture importante, généralement supérieure à  $0,2\ \mu\text{m}$ , et comprise entre  $0,6$  et  $1\ \mu\text{m}$  pour les défauts les plus larges (Figure 82-a). Des défauts intragranulaires, avec une ouverture de  $100\ \text{nm}$  au maximum, sont également observés (voir Figure 82-b). La situation est similaire en milieu primaire avec transitoires oxygénés. En revanche, en milieu primaire aéré, les défauts intergranulaires sont moins ouverts. L'ouverture est généralement de l'ordre de  $0,1$  à  $0,3\ \mu\text{m}$ , plus rarement de  $0,6\ \mu\text{m}$ . Ils sont également moins nombreux et moins longs que dans les deux autres milieux, ce qui les rend plus difficiles à observer (Figure 82-b). Des défauts intragranulaires sont également présents, notamment au voisinage des bandes de ferrite résiduelle (Figure 82-f). Quel que soit le milieu, les défauts inter- et intragranulaires sont perpendiculaires à la direction de traction lente.

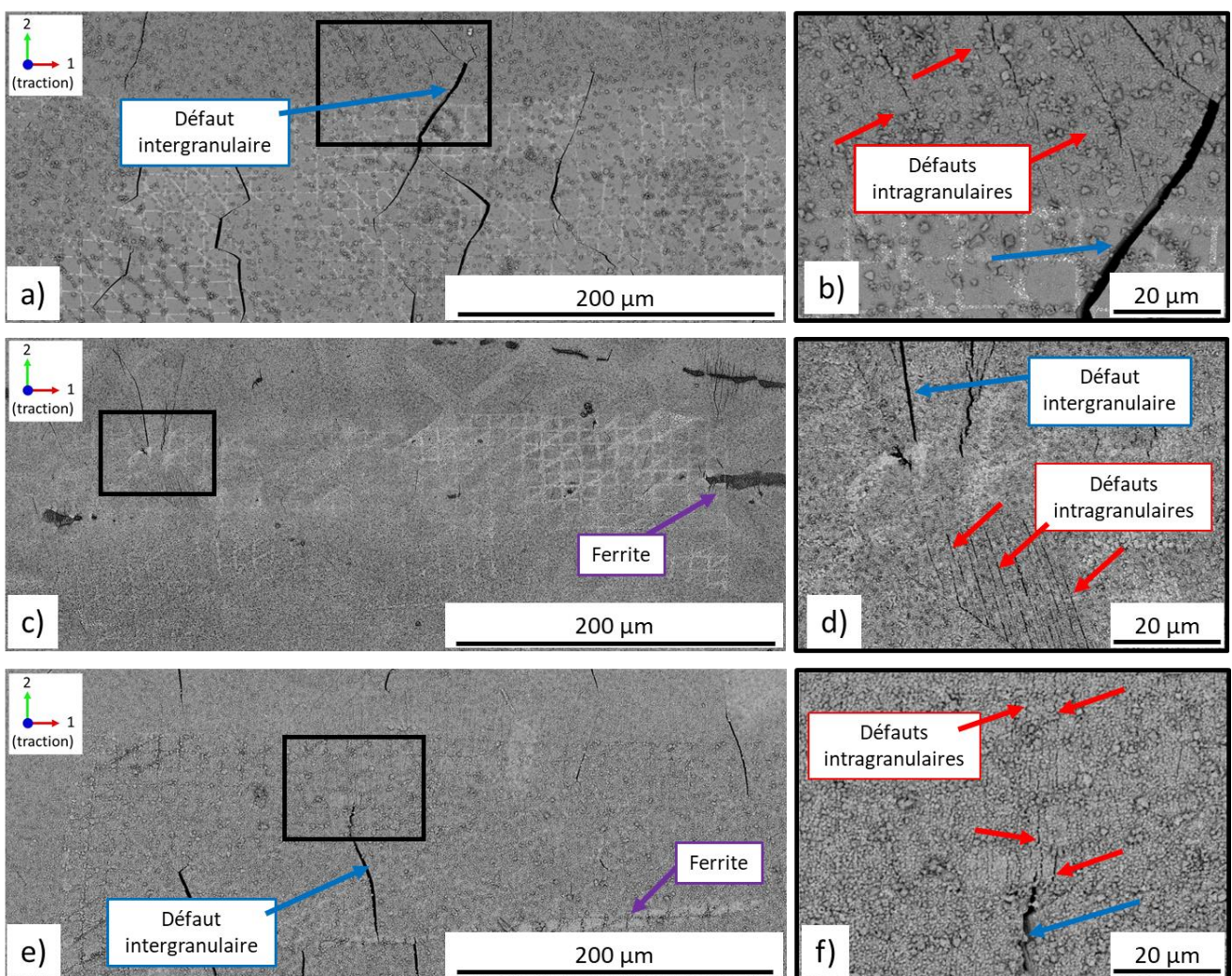


Figure 82 Micrographies MEB de surface des éprouvettes à l'issue des essais de CSC : a) Milieu nominal ; b) Milieu aéré ; c) Transitoires oxygénés.

Suivant la même démarche et les mêmes critères que pour l'essai de CSC N1, des coupes transverses par MEB-FIB sont réalisées au niveau de quelques défauts intergranulaires et intragranulaires représentatifs de leur catégorie pour chacune des trois éprouvettes. Quel que soit le milieu d'essai, les défauts intergranulaires ouverts présentent une morphologie et une profondeur permettant de les considérer comme des fissures de CSC (*Figure 83*): le rapport profondeur/épaisseur de la couche interne est généralement supérieur à 10, et le rapport profondeur/largeur du défaut est généralement compris entre 3 et 10. Toutefois, dans le cas du milieu aéré, la profondeur des défauts intergranulaires ouverts observés est nettement plus faible que dans les deux autres milieux (1 à 2  $\mu\text{m}$  au maximum). Dans ce cas, le rapport profondeur/largeur est compris entre 2 et 4, ce qui est faible, mais suffisant pour classer les défauts comme des fissures de CSC, lorsque la profondeur atteint bien 1  $\mu\text{m}$ . Au contraire, dans les trois milieux d'essai, les défauts intragranulaires sont trop peu profonds (0,8 au maximum, généralement de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ ) pour être considérés comme des fissures de CSC (*Figure 83-b*). La proximité de la ferrite ne modifie pas la morphologie en coupe transverse des défauts.

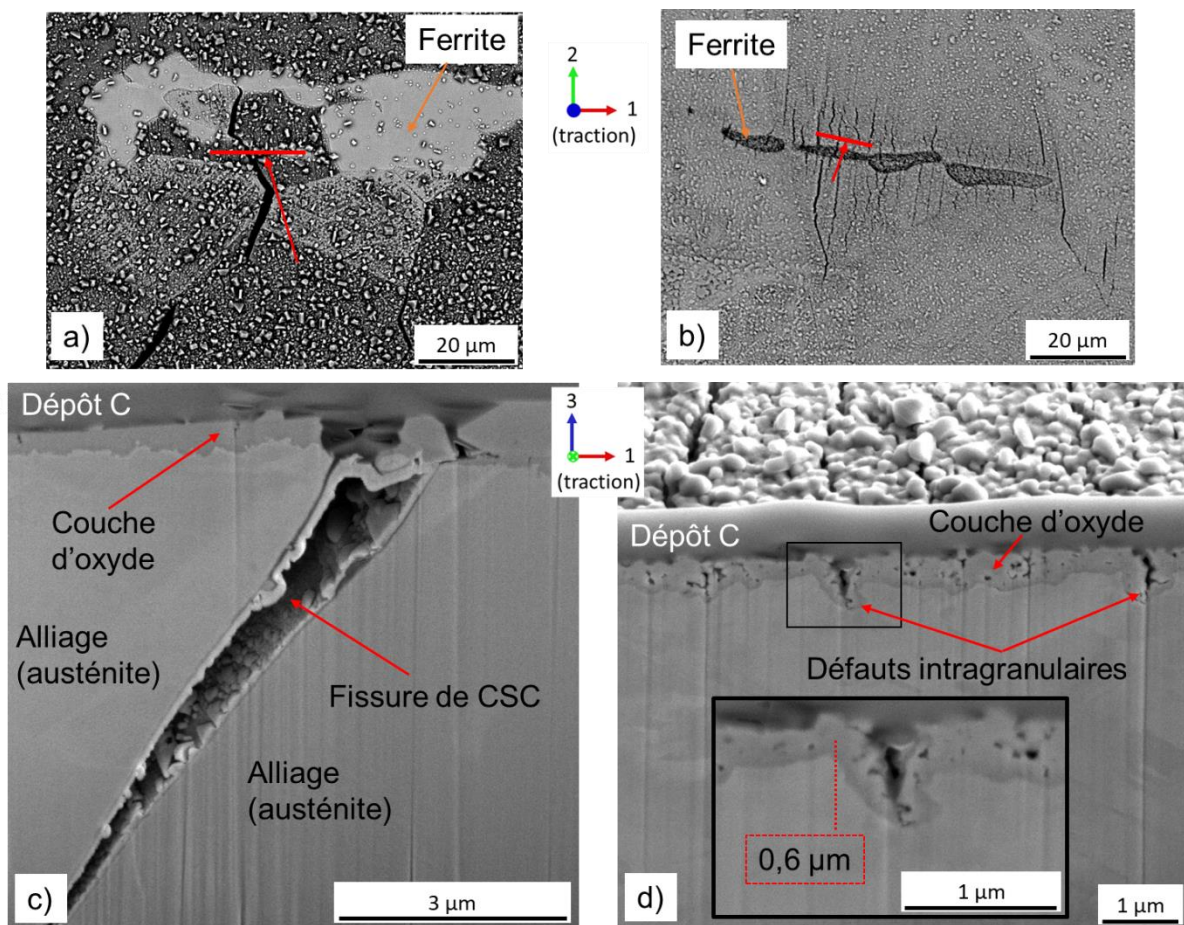


Figure 83 Micrographies MEB-FIB en coupe transverse a) et c) d'un défaut intergranulaire ouvert, formé en milieu nominal ; b) et d) d'un défaut intragranulaire formé en milieu aéré.



#### 4.3.4. Effet des analyses EBSD et du dépôt des microgrilles d'or-palladium sur la fissuration par CSC

Comme décrit au paragraphe 4.1.1, les essais de CSC ont été réalisés sur des éprouvettes dont plusieurs zones sont équipées de microgrilles d'or-palladium et sont préalablement analysées par EBSD. Des études récentes de la littérature mettent en évidence un effet des caractérisations EBSD sur la sensibilité à l'amorçage de fissures d'un acier inoxydable en milieu primaire nominal. Ainsi, Scenini et al. ainsi que Mukahiwa et al constatent qu'une zone préalablement caractérisée par EBSD présente une sensibilité à l'amorçage plus réduite que le reste de l'éprouvette (Mukahiwa et al., 2019 ; Scenini et al., 2017). De plus, la couche d'oxyde est plus épaisse en surface de la zone analysée par EBSD. La différence de comportement proviendrait de la couche de carbone de contamination générée par le faisceau du MEB lors de l'analyse EBSD. Cette hypothèse est par ailleurs validée par des essais d'oxydation en milieu primaire réalisés sur des échantillons avec et sans dépôt de carbone, qui confirment la formation d'un oxyde de surface plus épais en présence d'un dépôt de carbone (Mukahiwa et al., 2019 ; Scenini et al., 2017).

L'effet de la présence d'or sur la sensibilité à l'amorçage des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal n'est pas connu. La présence d'un dépôt d'or, même non continu, peut diminuer la cinétique d'oxydation, pour un acier 316L en milieu primaire nominal (Dumerval, 2014). De plus, dans le cas d'un alliage à base de Ni (alliage 182), Chaumon montre que la présence de microgrilles d'or a un effet accélérateur modéré sur l'amorçage de fissures de CSC, tout comme sur la formation de pénétrations d'oxyde (Chaumon, 2016). Ces résultats justifient le fait de vérifier s'il y a un effet de la présence de microgrilles d'or-palladium sur la sensibilité à l'amorçage.

Afin de vérifier l'existence d'un potentiel effet de l'analyse EBSD et du dépôt des microgrilles d'or-palladium sur la fissuration, la longueur et la densité de fissures ont été quantifiées dans trois zones différentes (*Figure 84*) :

1. une zone située hors analyse EBSD et microgrilles ;
2. une zone analysée par EBSD mais sans microgrille ;
3. une zone analysée par EBSD et avec microgrille.

Ces caractérisations ont été effectuées pour chacune des éprouvettes. Pour celle testée en milieu aéré, la zone analysée par EBSD est presque parfaitement superposable à la microgrille d'or-palladium (*Figure 84-b*). Il n'a donc pas été possible d'étudier l'effet de l'EBSD seul dans ce cas.

Les résultats de ces caractérisations sont récapitulés dans le *Tableau 11*. Les fissures se propageant sur deux zones différentes (avec et sans EBSD, par exemple) sont comptées pour moitié dans chacune de ces zones.

En milieu nominal et avec transitoires oxygénés, les longueurs moyennes en surface des fissures sont équivalentes pour les trois zones. En revanche, la densité de fissures est légèrement plus faible avec EBSD que sans, et que la combinaison de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille donne lieu à une densité un peu plus élevée qu'avec l'analyse EBSD seule. Ces tendances seraient les mêmes que pour les résultats de la littérature.

Toutefois, la surface des zones analysées n'est pas suffisante pour écarter un effet d'échantillonnage ; les différences de densité pourraient également s'expliquer par l'incertitude sur l'identification des fissures de CSC. Pour ces deux milieux, les différences de densité relevées ne nous semblent donc pas suffisantes pour conclure de manière définitive à un effet de l'analyse EBSD et du dépôt de microgrilles d'or-palladium.

En milieu aéré, la densité de fissures est, en revanche, presque 3 fois supérieure dans la zone caractérisée par EBSD et avec microgrilles, par rapport à celle obtenue en dehors de cette zone. La longueur moyenne des fissures reste en revanche équivalente. Il convient toutefois de rester prudent sur ce résultat car dans cet environnement, les fissures sont peu profondes et peu ouvertes par

rapport aux deux autres milieux d'essai. L'identification des fissures de CSC parmi les défauts de surface y est beaucoup plus complexe, ce qui induit une incertitude beaucoup plus importante sur la quantification de surface. Un essai suivant la même démarche, mais donnant lieu à des fissures de CSC plus développées, serait nécessaire pour conclure. De même, il serait nécessaire de caractériser par EBSD une zone plus vaste que la grille, comme c'est le cas en milieu nominal et avec transitoires oxygénés, afin de découpler l'effet de l'EBSD seul de celui de l'EBSD et de la grille.

En conclusion, l'analyse EBSD et la présence d'une microgrille pourraient avoir un effet limité sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC, et plus précisément sur la densité de fissures, en milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés. Cependant, les différences relevées ne sont pas jugées significatives, notamment lorsqu'on tient compte de l'incertitude sur l'identification des fissures de CSC en surface. Dans ces deux milieux, la quantification du réseau en surface peut donc être effectuée sur la même région que pour ce dépouillement, sans tenir compte de l'analyse EBSD ni de la présence de microgrilles. Il est aussi possible de mettre en relation les champs mécaniques et microstructuraux avec le réseau de fissures avec un biais dû aux analyses mises en œuvre que l'on peut considérer comme négligeable.

Au contraire, les résultats suggèrent un effet important de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille d'or-palladium sur la fissuration par CSC en milieu aéré. Dans ce cas, il sera donc important de faire la distinction entre la zone analysée par EBSD avec microgrille et le reste de l'éprouvette.

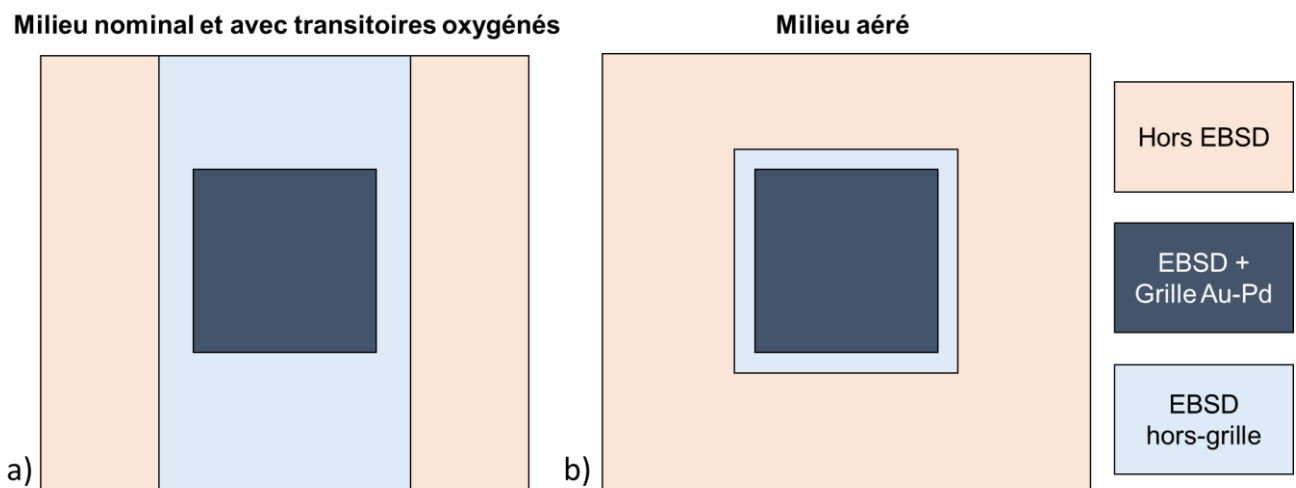


Figure 84 Représentation schématique des zones dépouillées pour déterminer l'effet de l'analyse EBSD et du dépôt de microgrilles d'or-palladium : a) en milieu primaire nominal et avec transitoires et b) en milieu primaire aéré. Dans le cas a), les grilles analysées par EBSD sans correction de tilt sont choisies car la zone couverte par l'analyse EBSD est plus étendue. Dans le cas b) la zone analysée par EBSD sans grille est trop réduite pour pouvoir être dépouillée seule.

Tableau 11 Effet de l'analyse EBSD et des microgrilles d'or-palladium sur les réseaux de fissures de CSC en surface

Milieu d'essai	Zone dépouillée	Surface (mm <sup>2</sup> )	Nombre de fissures CSC	Densité de fissures (fissures/mm <sup>2</sup> )	Longueur moyenne de fissure (µm)
Nominal	Sans EBSD	0,39	79	203	40,4
	EBSD hors-grille	0,55	92,5	168	36,2
	EBSD + grille	0,26	49,5	191	38,7
Aéré	Sans EBSD	1,07	51	48	15,0
	EBSD + grille	0,25	30,5	121	19,5
Transitoires	Sans EBSD	0,27	61	226	38,5
	EBSD hors-grille	0,53	106,5	199	37,0
	EBSD + grille	0,26	63,5	248	33,6

#### 4.3.5. Quantification des réseaux de fissures de CSC en surface

Afin de déterminer l'effet du milieu sur la sensibilité à l'amorçage de la CSC, la première étape est de comparer les réseaux de fissures obtenus en surface dans les trois milieux d'essai. Pour cela, nous nous basons sur la procédure d'identification des fissures de CSC décrite précédemment. Pour les trois éprouvettes, le réseau de fissures de CSC doit être quantifié sur une surface d'au moins 1 mm<sup>2</sup>, de façon à travailler sur un échantillon statistiquement représentatif de l'ensemble de l'éprouvette.

Ainsi, nous quantifions tout d'abord les fissures sur l'ensemble des trois zones dépouillées plus haut pour déterminer l'effet de l'analyse EBSD : zone sans EBSD, avec EBSD seul et avec EBSD + microgrille, sans faire la distinction sur la provenance des fissures parmi ces trois zones. La superficie totale ainsi dépouillée est de 1,2 mm<sup>2</sup> pour l'essai N2, de 1,4 mm<sup>2</sup> pour A2 et de 1,1 mm<sup>2</sup> pour T1. La longueur de chaque fissure est relevée ; en revanche, l'inclinaison des fissures par rapport à l'axe de traction n'est pas mesurée. En effet, il est clair que les fissures sont globalement perpendiculaires à la direction de traction lente. La densité et les longueurs moyenne et maximale des fissures sont rapportées dans le *Tableau 12*.

*Tableau 12* Tableau récapitulatif de la quantification en surface des réseaux de fissures par CSC pour les essais N2, A2, et T1, sans tenir compte de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille.

	Nominal	Aéré	Transitoires
Longueur moyenne de fissure (µm)	38,0 +/- 33,1	16,9 +/- 11,5	36,1 +/- 30,4
Longueur maximale de fissure (µm)	220,2	62,7	217,8
Densité de fissures (fissures/mm <sup>2</sup> )	185	68	216

L'essai de CSC en milieu primaire nominal conduit à une densité de fissures élevée (185 fissures /mm<sup>2</sup>), avec une longueur moyenne de 38,0 µm, proche de la taille moyenne d'un grain (36 µm). Des fissures beaucoup plus longues peuvent être observées, avec une longueur maximale de 220,2 µm pour cet essai. Les résultats obtenus en milieu primaire avec transitoires oxygénés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en milieu primaire nominal (densité de 216 fissures/mm<sup>2</sup>, longueur moyenne de 36,1 µm, longueur maximale de 217,8 µm). En revanche, le réseau de fissures est environ trois fois moins dense en milieu aéré (68 fissures/mm<sup>2</sup>). Les fissures sont également plus courtes (longueur moyenne de 16,9 µm, longueur maximale de 67,2 µm).

La *Figure 85* représente quant à elle l'opposé de la fréquence cumulée de longueur de fissures ; ainsi, pour une longueur donnée, elle donne la fraction de fissures dépassant cette taille. Elle confirme que la majorité de fissures ont une longueur inférieure à la taille moyenne d'un grain (36 µm), la taille médiane étant d'environ 20 µm en milieu aéré et de 26 µm en milieu nominal et avec transitoires oxygénés. Toutefois, dans ces deux milieux, une proportion non négligeable de fissures dépasse cette taille moyenne d'un grain (36,5 % en nominal et 40,6 % avec transitoires). Cette proportion est beaucoup plus faible en milieu aéré (6,4 %).

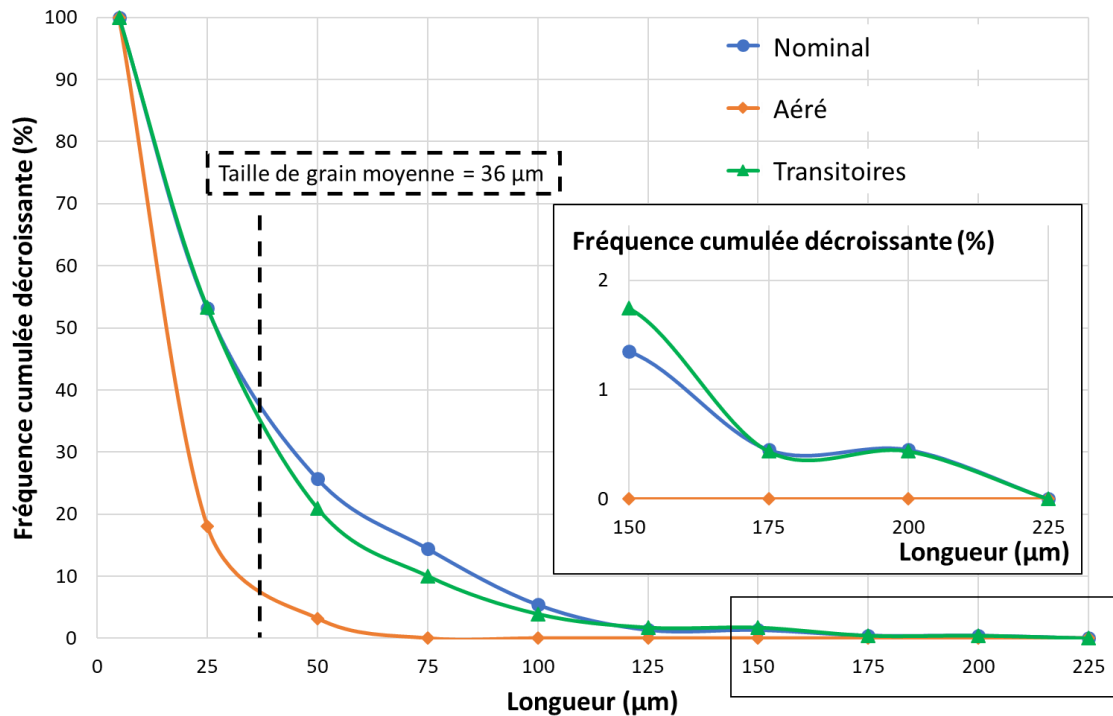


Figure 85 Fréquence cumulée décroissante de longueurs de fissures de CSC en surface pour les essais N2, A2, et T1, sans tenir compte de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille.

Enfin, ces conclusions restent valables si l'on tient compte de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille d'or-palladium. En milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés, ces paramètres n'ont qu'un effet limité sur le réseau de fissures, si bien qu'il peut être négligé. En milieu aéré, nous avons vu que la densité de fissures est bien supérieure si l'on se restreint à la microgrille d'or analysée par EBSD. Toutefois, si l'on compare uniquement la microgrille d'or analysée par EBSD, la densité de fissures comme la longueur moyenne en milieu aéré restent significativement plus faibles que dans les deux autres milieux, tout comme la longueur maximale (Tableau 13).

Ainsi, dans la suite, sauf mention contraire, nous nous baserons plutôt sur les résultats issus de la quantification sur l'ensemble des trois zones, jugé plus représentatif de l'ensemble des éprouvettes.

Tableau 13 Quantification en surface des réseaux de fissures par CSC pour les essais N2, A2, et T1, zones avec EBSD + grille uniquement.

	Nominal	Aéré	Transitoires
Longueur moyenne de fissure (µm)	38,7 +/- 25,9	19,5 +/- 14,8	33,6 +/- 25,8
Longueur maximale de fissure (µm)	110,2	62,7	160,9
Densité de fissures (fissures/mm <sup>2</sup> )	191	121	248

#### 4.3.6. Quantification des réseaux de fissuration en coupe

La caractérisation en surface des réseaux de fissures est complétée par une caractérisation en coupe, permettant d'avoir accès à la profondeur des fissures. Pour cela, les éprouvettes sont découpées et observées dans un plan perpendiculaire à la direction d'ouverture des fissures, après enrobage sous vide, polissage et finition OPS.

Des mesures au pied à coulisse indiquent que l'épaisseur d'échantillon retirée par polissage est de l'ordre de 1 mm pour l'éprouvette de l'essai N2, 0,7 mm pour celle de l'essai A2, et 0,9 mm pour celle de l'essai T1. Dans les trois cas, l'épaisseur retirée est suffisamment importante pour que l'on puisse considérer que les observations ne sont pas affectées par un éventuel effet de bord.

Le réseau de fissures en coupe est ensuite caractérisé par MEB (électrons secondaires à 5kV). Seules les fissures de plus de 2  $\mu\text{m}$  de profondeur sont incluses dans la quantification, les conditions d'observations ne permettent pas quantifier avec certitude les fissures de profondeur inférieure à 2 $\mu\text{m}$ .

La longueur d'échantillon caractérisée est supérieure à 7 mm dans les trois cas, ce qui correspond à plus de 190 grains. Les résultats présentés peuvent donc être considérés comme représentatifs du comportement moyen de chacune des éprouvettes.

Les résultats des quantifications pour les trois éprouvettes sont donnés dans le *Tableau 14* et la *Figure 86*. En milieu primaire nominal, les profondeurs moyennes et maximales de fissuration sont de 9,6 et 25,1  $\mu\text{m}$ , respectivement. Ces profondeurs sont légèrement plus faibles en milieu avec transitoires oxygénés, avec 6,2 et 15,3  $\mu\text{m}$ , respectivement. La distribution de profondeurs de fissure (*Figure 86*) montre que l'écart entre les deux milieux se situe principalement au niveau des fissures les plus profondes (15  $\mu\text{m}$  et plus), le milieu nominal conduisant à plus de fissures plus profondes que l'essai avec transitoires oxygénés. Dans le cas de l'éprouvette testée en milieu aéré, aucune fissure de 2  $\mu\text{m}$  de profondeur ou plus n'est observée ; le réseau de fissures n'est donc pas quantifié en coupe pour cette éprouvette.

Enfin, la densité linéique de fissures obtenue en milieu nominal (5,8 fissures. $\text{mm}^{-1}$ ) est légèrement supérieure à celle obtenue avec transitoires oxygénés (4,8 fissures. $\text{mm}^{-1}$ ). Ce résultat semble en désaccord avec les densités de fissures mesurées en surface pour ces deux essais (185 fissures. $\text{mm}^{-2}$  en milieu nominal, contre 216 fissures. $\text{mm}^{-2}$  avec transitoires). Cette différence peut s'expliquer par la plus faible profondeur des fissures observée à l'issue de l'essai avec transitoires oxygénés (*Figure 86*). En effet, il est possible que l'essai avec transitoire oxygéné conduise à une plus grande proportion de fissures de moins de 2  $\mu\text{m}$  que le milieu primaire nominal. Ces fissures n'étant pas comptabilisées en coupe mais pouvant être comptabilisées en surface, ceci pourrait expliquer la différence de tendance obtenue entre la densité linéique et la densité surfacique dans les deux milieux.

Tableau 14 : Tableau récapitulatif de la quantification des fissures de CSC en coupe pour les essais N2, A2, et T1

Dépouillement	Nominal	Aéré	Transitoires
Longueur dépouillée (mm)	8,47	7,22	8,16
Profondeur moyenne de fissure ( $\mu\text{m}$ )	9,6 +/- 5,5	Fissures de profondeur < 2 $\mu\text{m}$ ↓ Pas de quantification	6,2 +/- 3,3
Profondeur maximale de fissure ( $\mu\text{m}$ )	25,1		15,3
Nombre de fissures	49		39
Densité linéique de fissures (fissures/mm)	5,8		4,8

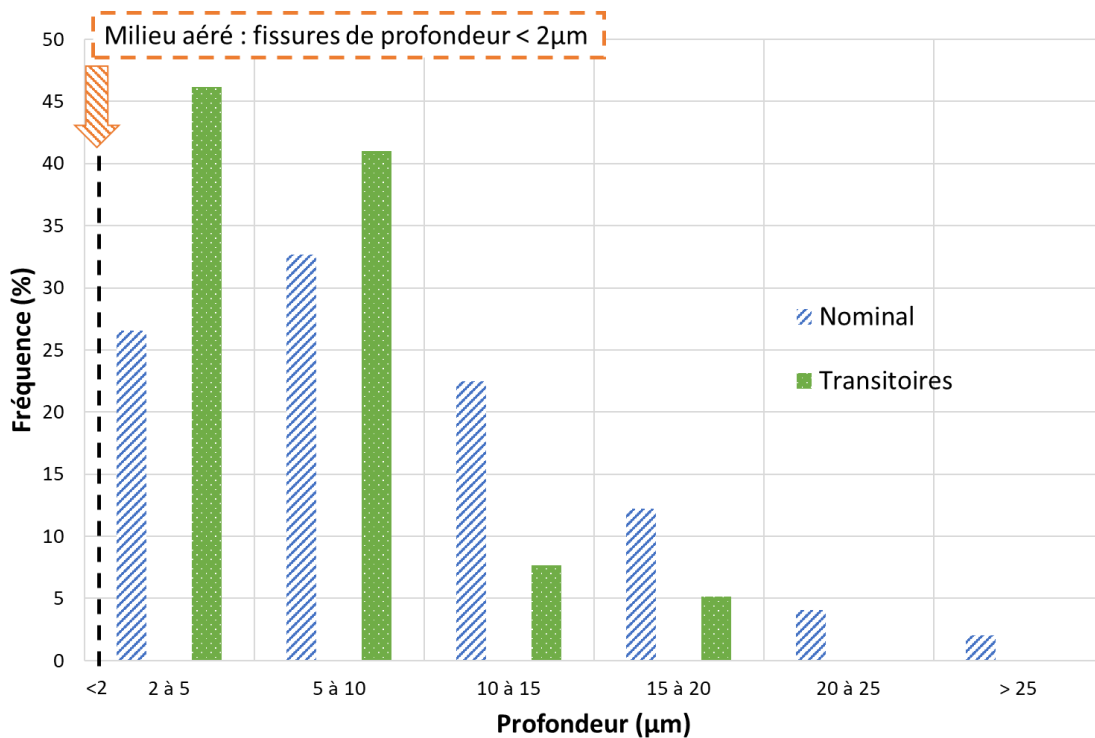


Figure 86 Distribution de profondeurs de fissures de CSC pour les essais N2, A2, et T1.

#### 4.3.7. Effet de la nature et de la désorientation des joints de grains sur la fissuration par CSC

Quel que soit le milieu d'essai, les fissures de CSC observées sont toutes intergranulaires. L'effet de la nature des joints de grains sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC semble avoir été peu ou pas étudié pour les aciers inoxydables non irradiés en milieu primaire REP, y compris en milieu nominal. En revanche, de précédentes études ont montré que la nature des joints de grains a une influence sur l'amorçage de fissures de CSC, pour un acier inoxydable irradié testé en milieu primaire nominal à 350°C (Le Millier, 2014), ou encore dans de l'eau supercritique désaérée à 500°C (West et al., 2009). Les joints de grains généraux fortement désorientés ( $> 15^\circ$ ) sont sensibles à la fissuration dans ces deux cas, tandis que les joints de grains  $\Sigma 3$  et les joints faiblement désorientés y sont résistants. Pour les joints de grains spéciaux hors  $\Sigma 3$ , la tendance est moins claire : ils peuvent présenter une meilleure résistance à la CSC que les joints de grains généraux (Le Millier, 2014) ou non (West et al., 2009).

##### Effet de la nature des joints de grains

L'effet de la nature des joints de grains sur la sensibilité à l'amorçage a donc été étudié pour les trois milieux d'intérêt de ces travaux. Pour ce faire, les fissures observées dans les zones cartographiées par EBSD ont été corrélées à la nature du joint de grains. Les surfaces analysées sont de l'ordre de 0,8 mm<sup>2</sup> pour les essais en milieu nominal et avec transitoires oxygénés, et de seulement 0,3 mm<sup>2</sup> pour l'essai en milieu aéré.

Les joints de grains sont classés en quatre catégories :

- Joints de grains généraux fortement désorientés (désorientation  $\theta \geq 15^\circ$ ) ;
- Joints de grains faiblement désorientés ( $5^\circ \leq \theta < 15^\circ$ );
- Joints spéciaux  $\Sigma 3$  ;
- Autres joints spéciaux ( $3 < \Sigma \leq 29$ ).

La *Figure 87* montre que l'essentiel des joints fissurés sont des joints généraux, avec respectivement 85%, 73% et 78% du nombre total de joints fissurés en milieu nominal, aéré, et avec transitoires, respectivement. La même tendance est obtenue en termes de longueur de joints de grains fissurés : les joints de grains généraux représentent respectivement 86%, 70% et 81% de la longueur totale de joints de grains fissurés en milieu nominal, aéré, et avec transitoires oxygénés. Le nombre de joints fissurés pour chaque classe est nettement plus faible en milieu aéré sur la *Figure 87* car la surface dépouillée est plus faible (0,3 mm<sup>2</sup> contre 0,8 mm<sup>2</sup>).

Toutefois, la caractérisation initiale du matériau (voir partie 3.1) a révélé que les joints de grains généraux et les joints  $\Sigma 3$  représentaient respectivement 52% et 39% de la longueur totale de joints de grains. Afin de tenir compte de la distribution de joints de grains au sein de la microstructure initiale, la fraction de joints de grains fissurés est calculée pour chaque classe de joints de grains en utilisant l'*Équation 5* ci-dessous. Les résultats sont présentés en *Figure 88*.

*Équation 5 :*

$$\text{Fraction de joints de grains fissurés (\%)} = 100 \times \frac{\text{longueur totale de joint de grains fissurés}}{\text{longueur totale de joint de grains}}$$



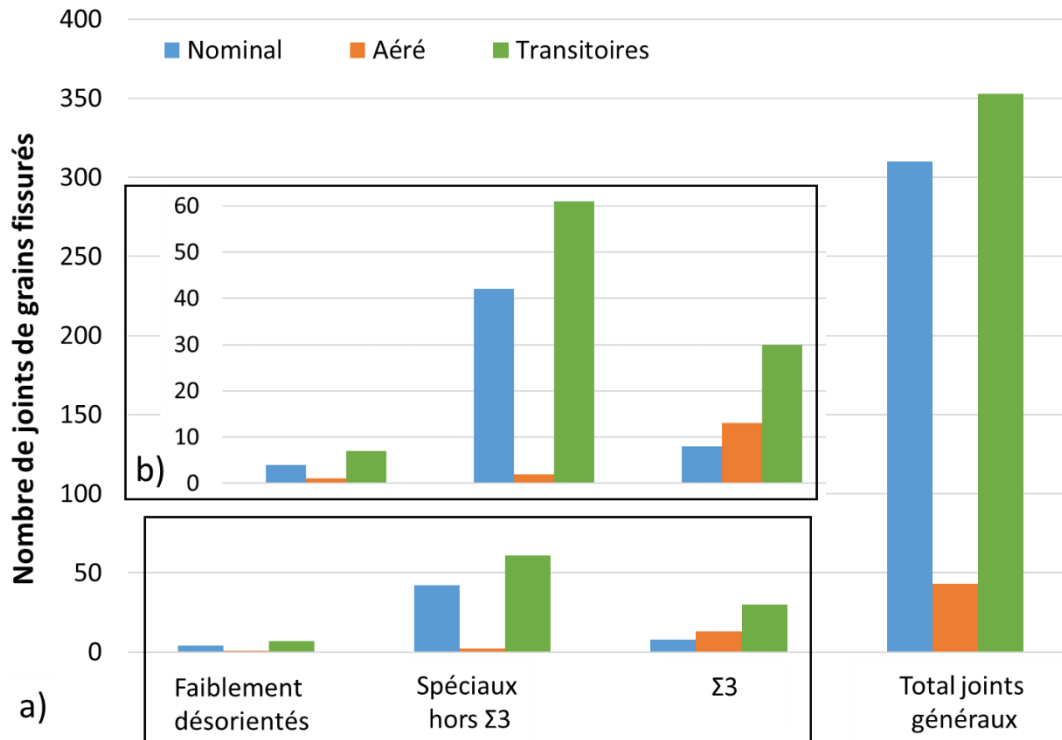


Figure 87 a) Nombre de joints de grains fissurés en fonction de la nature et de la désorientation des joints, pour les essais N2, A2 et T1 ; b) Détail de l'histogramme a), correspondant au cadre noir.

En milieu primaire nominal, et avec transitoires oxygénés, environ 16% des joints de grains généraux fortement désorientés sont fissurés. Les fractions de joints spéciaux hors  $\Sigma 3$  fissurés sont équivalentes à celles des joints fortement désorientés dans ces deux milieux, avec 14,3 % en nominal et 17,3% avec transitoires oxygénés. De même, les fractions de joints faiblement désorientés fissurés sont un peu plus faibles que pour les joints fortement désorientés (environ 3,5% en milieu nominal, et 8,7 % avec transitoires), mais restent du même ordre de grandeur. En revanche, les joints  $\Sigma 3$  sont très peu fissurés par rapport aux autres classes de joints de grains, avec 0,3% en milieu nominal, et 1,1% avec transitoires oxygénés. Une vigilance particulière s'impose pour les résultats concernant les joints faiblement désorientés, du fait du faible nombre de joints de cette classe dans la microstructure initiale, et parmi les joints fissurés (respectivement 4 et 8 joints fissurés en milieu nominal et avec transitoires), ce qui induit une incertitude importante pour les résultats de cette classe.

En milieu aéré, les fractions de joints de grains fissurés sont beaucoup plus faibles, pour toutes les classes à l'exception des joints  $\Sigma 3$ . Ceci est cohérent avec la quantification du réseau de surface, qui montre que la densité et la longueur moyenne des fissures sont deux à trois fois plus faibles dans ce milieu. Même si la fraction de joints généraux fortement désorientés fissurés n'est plus que de 4 % dans ce milieu, elle reste supérieure à la fraction de joints  $\Sigma 3$  fissurés (1,7%). Ainsi, les joints  $\Sigma 3$  restent très peu fissurés, mais ce résultat ne semble pas affecté par le milieu d'essai. Enfin, moins de 3 joints faiblement désorientés et spéciaux hors  $\Sigma 3$  sont fissurés pour ce milieu, ce qui est trop faible pour pouvoir en tirer une conclusion.

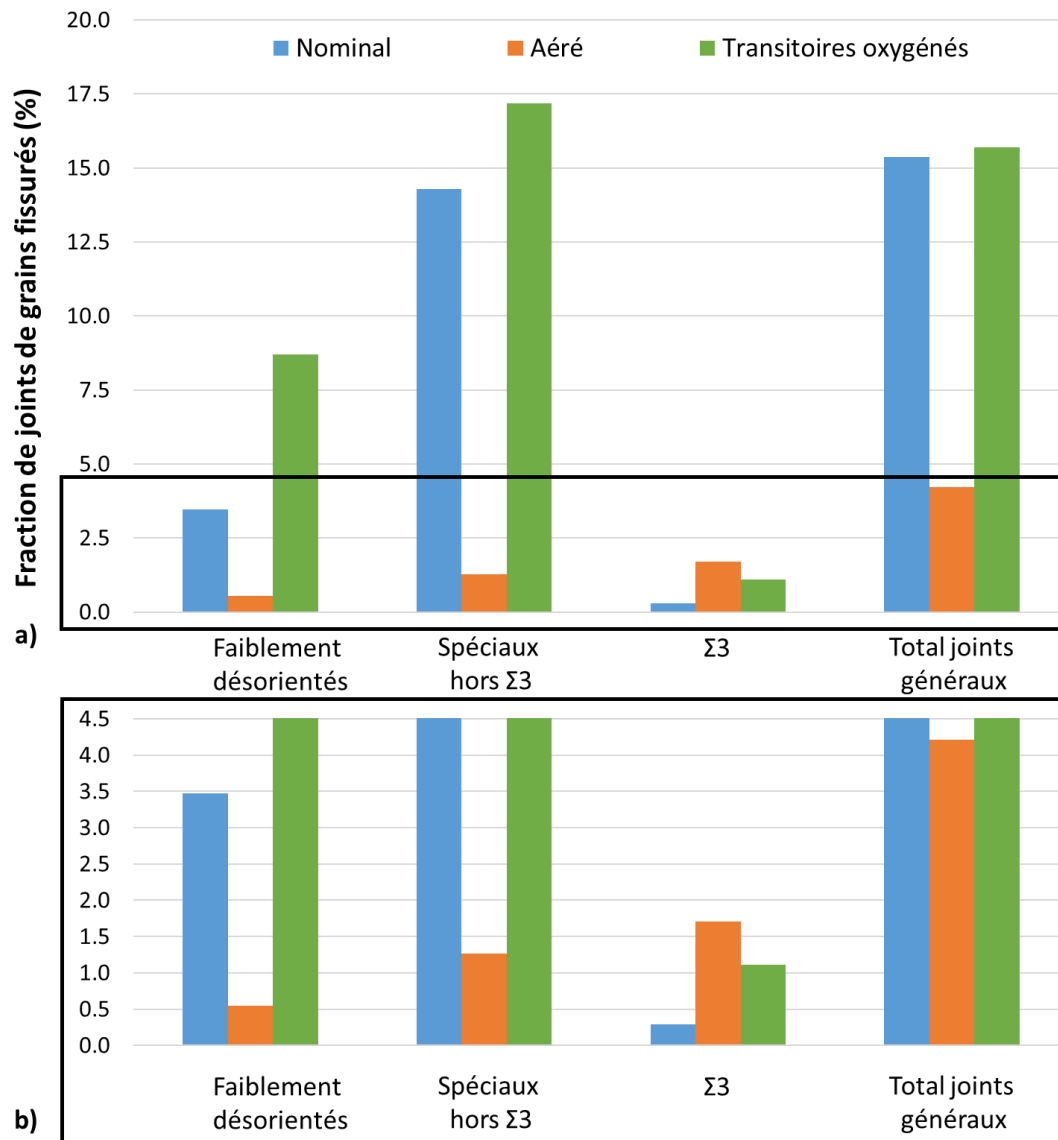


Figure 88 a) Fraction de joints de grains fissurés par CSC en fonction de la nature et de la désorientation des joints de grains, pour les essais de CSC N2, A2, et T1 ; b) Détail de l'histogramme a), correspondant au cadre noir.

#### Effet de la désorientation des joints de grains généraux

Pour les joints de grains généraux fortement désorientés, l'effet de la désorientation a également été étudié. Pour cela, ces joints ont été répartis en 10 classes selon leur désorientation. Chaque classe représente une plage de désorientation de 5°, entre 15° et 65°. Les fractions de joints fissurés pour chaque classe de désorientation sont présentées en Figure 89. En milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés, 10 à 20% des joints généraux sont fissurés, pour les désorientations comprises entre 20° et 55°. Ces fractions sont légèrement supérieures : pour la classe 55-60° (22,4 et 26,3% en milieu nominal et avec transitoires, respectivement) et un peu plus basses, de l'ordre de 5 à 10 %, pour les classes de désorientation 15-20° et 60-65°. Pour rappel, sur l'ensemble des joints de grains généraux, toutes désorientations confondues, environ 16% des joints sont fissurés.

En milieu aéré, toutes désorientations confondues, environ 4% des joints généraux sont fissurés. En fonction de la désorientation, les fractions de joints généraux sont comprises entre 1,6 et 8,7%, si l'on écarte les classes pour lesquelles aucun joint n'est fissuré. Là encore, les écarts ne sont donc pas très importants par rapport à la valeur moyenne, surtout en tenant compte de la superficie plus faible de la zone analysée pour ce milieu.

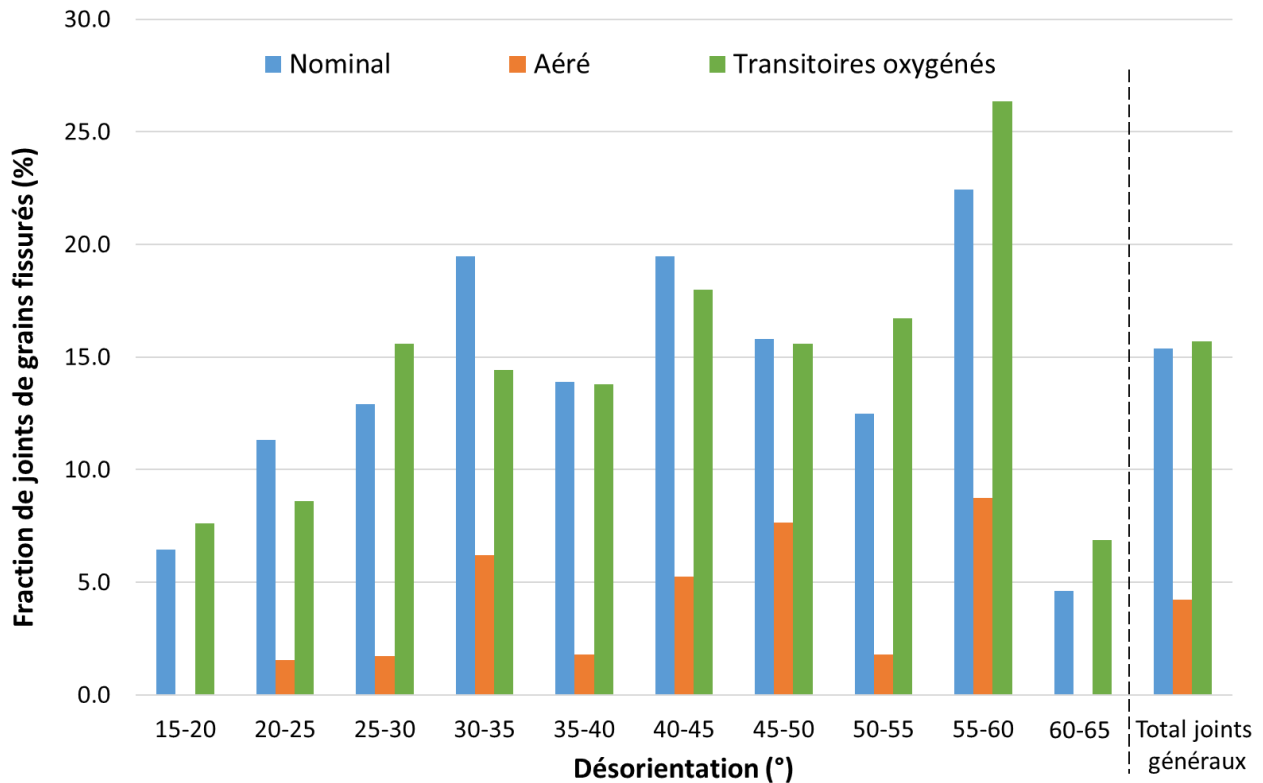


Figure 89 Fraction de joints de grains fissurés par CSC en fonction de la désorientation, pour les joints de grains généraux fortement désorientés et pour les essais de CSC N2, A2, et T1.

Dans l'ensemble, les proportions de joints de grains généraux fissurés sont donc du même ordre de grandeur quelle que soit la désorientation. Les différences d'une classe de désorientation à l'autre ne sont pas suffisamment importantes pour pouvoir mettre en évidence une sensibilité ou une résistance particulière à la fissuration en fonction de la désorientation.

Ces analyses ont donc permis de montrer que dans les trois milieux d'intérêt, l'essentiel des joints fissurés (à la fois en nombre et en longueur) sont des joints de grains généraux, et qu'au contraire les joints  $\Sigma 3$  sont très peu fissurés. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (Le Millier, 2014 ; West et al., 2009).

En milieu primaire nominal, et avec transitoires oxygénés, les joints spéciaux d'indice différent de 3 ne sont pas moins sensibles à la CSC que les joints de grains généraux. En revanche, les joints de grains faiblement désorientés présenteraient une sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC intermédiaire entre celles des joints généraux et des joints  $\Sigma 3$ . Une analyse incluant un plus grand nombre de joints de cette classe serait toutefois nécessaire pour le confirmer.

Enfin, en milieu aéré, la surface analysée est trop faible pour pouvoir conclure sur les joints de grains faiblement désorientés et spéciaux hors  $\Sigma 3$ .

#### 4.3.8. Bilan des essais

Un essai de traction lente a été réalisé sur un acier inoxydable austénitique 316L prédéformé à 11%, sans changement de trajet de chargement, dans les trois milieux d'intérêt de cette étude : nominal, aéré et avec transitoires oxygénés. Les trois essais peuvent être considérés comme mécaniquement équivalents.

Au terme des essais, des fissures de CSC ont été observées dans les trois milieux. Ce résultat montre que, pour les conditions d'essai choisies, l'acier inoxydable 316L étudié est sensible à l'amorçage de fissures de CSC dans les trois milieux d'intérêt. Quel que soit le milieu d'essai, les fissures sont intergranulaires et perpendiculaires à la direction de traction lente, compatibles avec une ouverture en mode I.

L'effet de l'analyse EBSD et de la présence d'une microgrille d'or-palladium sur la fissuration a été évalué dans les trois milieux. En milieu primaire nominal, et avec transitoires oxygénés, les résultats suggèrent que la densité de fissures diminue légèrement avec l'analyse EBSD, tandis qu'elle augmenterait légèrement en présence d'une microgrille d'or-palladium, pour des longueurs moyennes de fissures équivalentes. Ces effets sont toutefois limités, et pourraient être expliqués par l'incertitude inhérente à l'identification des fissures de CSC. En milieu aéré, en revanche, la présence de microgrilles, analysées par EBSD, conduit à une densité de fissures deux à trois fois plus élevée qu'en son absence. Là encore, ce résultat reste à confirmer, du fait de la faible superficie de la zone analysée, et de l'identification des fissures de CSC, particulièrement incertaine en milieu aéré, où les défauts de surface sont quasi-exclusivement courts et peu ouverts.

La quantification des réseaux de fissures montre que les longueurs et profondeurs moyennes et maximales sont équivalentes en milieu nominal et avec transitoires oxygénés, tandis qu'elles sont nettement plus faibles dans le cas du milieu aéré. De plus, la densité de fissures en surface est nettement plus faible en milieu aéré que dans les deux autres milieux, où elles sont équivalentes. Cette conclusion reste valable en comparant uniquement les microgrilles analysées par EBSD, pour lesquelles la densité de fissures est nettement plus élevée qu'en dehors, en milieu aéré.

Enfin, la corrélation entre les réseaux de fissures obtenu dans les trois milieux et les cartographies EBSD a permis de montrer que l'essentiel des joints fissurés sont des joints de grains généraux. Nous n'avons toutefois pas pu mettre en évidence d'effet clair de la désorientation des joints généraux sur leur sensibilité à la CSC. Au contraire, les joints spéciaux  $\Sigma 3$  sont les plus résistants à la CSC, indépendamment du milieu d'essai. En milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés, les autres joints de grains spéciaux sont aussi sensibles à la CSC que les joints de grains généraux. Les joints faiblement désorientés sont un peu plus résistants à la CSC que les joints généraux et spéciaux hors  $\Sigma 3$ , mais restent moins résistants que les  $\Sigma 3$  dans ces deux milieux. En milieu aéré, nous ne disposons pas d'un volume de résultats suffisamment important pour conclure sur la résistance à la CSC des joints de grains spéciaux hors  $\Sigma 3$  et faiblement désorientés.

Pour mieux comprendre ces différences de sensibilité à l'amorçage en fonction du milieu, l'effet du milieu sur l'oxydation doit être étudié. En effet, les essais pouvant être considérés comme mécaniquement équivalents, l'hypothèse la plus plausible pour expliquer ces différences est une altération des propriétés des oxydes formés en fonction du milieu. La partie suivante est donc consacrée à l'étude de l'oxydation d'échantillons non prédéformés, prédéformés, ainsi que des éprouvettes de CSC, dans les trois milieux d'intérêt.



Chapitre 5 :  
Oxydation de l'acier inoxydable 316L  
en milieu primaire REP nominal  
et avec présence d'oxygène dissous

## 5. OXYDATION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L EN MILIEU PRIMAIRE REP NOMINAL ET AVEC PRESENCE D'OXYGENE DISSOUS

Dans le chapitre précédent, nous avons traité l'effet de l'oxygène dissous sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire REP. Le présent chapitre est consacré aux couches d'oxyde de surface et pénétrations localisées d'oxyde formées dans les différents milieux de cette étude. En effet, les caractéristiques des oxydes sont supposées avoir une influence sur les premiers stades de l'amorçage des fissures de CSC. L'analyse de la bibliographie met en évidence un effet de la présence d'oxygène dissous dans le milieu primaire REP, y compris sous forme de transitoires, sur la nature des couches d'oxyde de surface. Toutefois, son effet sur les pénétrations localisées d'oxyde, qui affaiblissent mécaniquement le joint de grains, n'est pas traité. La synthèse bibliographique n'a pas non plus permis de déterminer l'effet de la prédéformation sur l'oxydation, y compris en milieu primaire REP nominal. Des essais d'oxydation ont donc été réalisés, sur des échantillons prédéformés et non prédéformés, dans les trois milieux d'essais de cette étude.

Dans un premier temps, la morphologie (nombre de couches, caractère continu ou discontinu, aspect, porosité,) des oxydes formés sans ou avec présence d'oxygène dissous (présence permanente ou transitoire) sur des coupons non prédéformés est étudiée. Puis, la nature et la composition des oxydes est déterminée sur des échantillons non prédéformés à l'aide d'analyses par MET. Ensuite, la morphologie des oxydes rencontrés sur des éprouvettes prédéformées par traction hors milieu et sur des éprouvettes de CSC est étudiée. L'objectif est de déterminer l'effet du pré-écrouissage et de la traction lente sur l'oxydation de surface et sur les pénétrations d'oxyde. Enfin, la cinétique d'oxydation dans chaque milieu sera abordée.

### 5.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE

#### 5.1.1. Préparation des échantillons

Trois géométries d'échantillons sont utilisées pour les essais d'oxydation.

Des coupons rectangulaires ou carrés, de 1 à 2 cm de côté et de 2 à 3 mm d'épaisseur sont utilisés pour étudier l'effet du milieu en l'absence de pré-déformation ou chargement mécanique.

L'effet d'une pré-déformation a été étudié, en utilisant des éprouvettes de traction plates à têtes rectangulaires (*Figure 90*) ou à têtes triangulaires. Ces dernières ont la même géométrie que celles utilisées pour les essais de CSC présentés dans la section 4.3. Le niveau de prédéformation choisi pour les essais d'oxydation est égal à 11%, de manière à être en cohérence avec celui utilisé pour les essais de CSC.

Enfin, l'effet d'un chargement mécanique sur l'oxydation a été étudié en caractérisant les couches d'oxyde formées en surface des éprouvettes de CSC présentées dans le précédent chapitre (essais N1, N2, A2 et T1).

Dans tous les cas, les échantillons sont polis à l'aide de papiers SiC, de pâte diamantée, jusqu'à une granulométrie de 1/4  $\mu\text{m}$ , et d'une solution de silice colloïdale (OPS) de granulométrie 0,04  $\mu\text{m}$  sur au moins une des deux faces principales. L'autre face principale est généralement polie mécaniquement à l'aide de papier SiC au grade 800 ou 1200. Pour certaines éprouvettes, les deux faces principales sont polies jusqu'à l'étape de finition OPS.

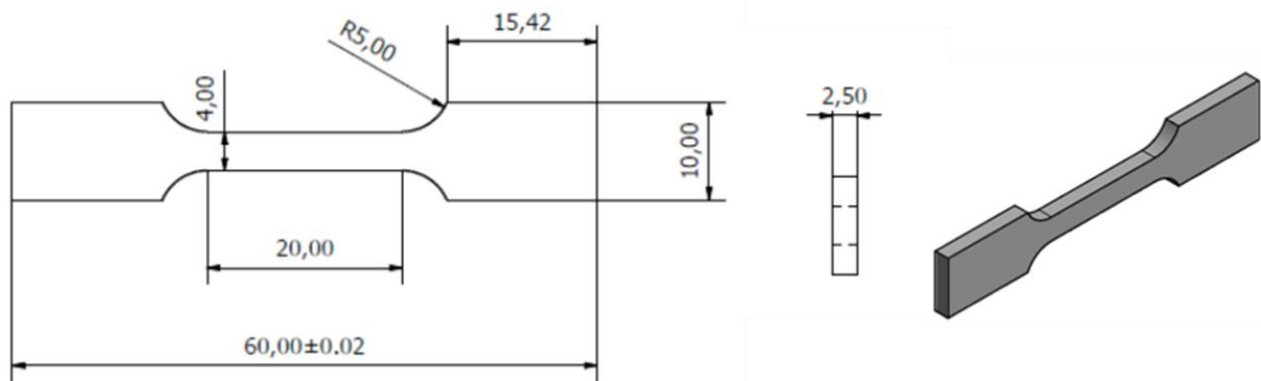


Figure 90 Géométrie des éprouvettes de traction simple à têtes rectangulaires utilisées pour les essais d'oxydation avec prédéformation

Pour une partie des coupons, une zone de 1 mm<sup>2</sup>, repérée par des indents de microdureté, est caractérisée par EBSD avant les essais d'oxydation, de façon à disposer d'une zone sur laquelle la microstructure est connue : orientation des grains d'austénite, emplacement des bandes de ferrite, nature des joints de grains, etc. Le pas de l'analyse EBSD est compris entre 1 et 2 µm. L'objectif de cette caractérisation est d'étudier l'effet de la microstructure, au sens large, sur l'oxydation. Toutefois, nous n'avons finalement pas réalisé d'étude approfondie du lien entre microstructure et oxydation au cours de cette thèse. Pour la plupart des éprouvettes prédéformées, plusieurs micro-grilles d'or sont déposées puis la surface sous-jacente est caractérisée par EBSD selon le protocole décrit au chapitre précédent, de façon à pouvoir étudier l'effet de la microstructure et de la prédéformation sur l'oxydation. La prédéformation est réalisée par traction, à température ambiante et à l'air, jusqu'à 11% de déformation plastique, pour être en accord avec les conditions de prédéformation utilisées pour l'étude du comportement en CSC. Le protocole et les équipements sont similaires à ceux utilisés pour la prédéformations des éprouvettes de CSC. La vitesse de déformation imposée est comprise entre  $3 \times 10^{-4}$  et  $10 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

### 5.1.2. Essais d'oxydation

Les essais d'oxydation sont réalisés dans les trois environnements d'intérêt de cette étude :

- le milieu nominal, qui correspond aux conditions nominales d'exploitation des REP et contient quelques ppm d'hydrogène dissous et pas d'oxygène dissous ;
- le milieu aéré, qui au contraire, présente une teneur importante en oxygène dissous (de l'ordre de 8 à 14 ppm) et pas d'hydrogène dissous ;
- les transitoires oxygénés, cycles au cours desquels le milieu primaire passe périodiquement des conditions nominales aux conditions aérées. Deux essais d'oxydation ont été réalisés dans ces conditions, avec des durées totales d'essai de 240h et 1055h. Les protocoles de réalisation des transitoires oxygénés ainsi que les courbes de teneur en oxygène et hydrogène dissous en fonction du temps ont été présentés plus haut, aux sections 3.2.2.3 (240h) et 4.3.2 (1055h), respectivement.

Les essais en milieu oxygéné (aéré et avec transitoires oxygénés) sont tous réalisés dans la boucle CoPo. Les essais en milieu nominal sont réalisés dans la boucle CoPo ou dans un autoclave statique en acier 316L ou en alliage de titane. La température d'essai dépend de l'équipement utilisé : 340°C pour CoPo et l'autoclave en acier 316L, et 320°C pour l'autoclave en alliage de titane. La durée des essais d'oxydation varie entre 100h et 1055h.



### 5.1.3. Caractérisations réalisées

Les échantillons oxydés sont d'abord observés en surface, par MEB. Puis, des coupes transverses sont réalisées et observées par MEB pour compléter l'analyse de la morphologie générale des couches.

Des mesures d'épaisseur de la couche interne, et de profondeur des pénétrations localisées d'oxyde, sont effectuées à partir des micrographies MEB en coupe transverse, de façon à pouvoir estimer des cinétiques d'oxydation. Seule la couche interne est prise en compte pour la cinétique d'oxydation en surface car seule cette couche est supposée jouer un rôle vis-à-vis de la CSC.

La méthodologie utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde est la suivante.

Pour chaque échantillon, des images en électrons rétrodiffusés sont acquises de façon discontinue sur une longueur de l'ordre du millimètre, de manière à caractériser une population de grains et de joints de grains supposée être statistiquement représentative de l'échantillon. En règle générale, ces images sont centrées sur un joint de grains, ce qui permet de mesurer, pour chaque image, à la fois la profondeur d'éventuelles pénétrations intergranulaires et l'épaisseur de la couche interne formée en surface de chacun des deux grains.

Sur chaque image, l'ensemble de la couche interne et des pénétrations localisées est isolé en sélectionnant uniquement les pixels ayant un niveau de gris correspondant à celui de la couche interne. L'épaisseur intégrant l'ensemble de la couche interne pour chaque image est alors obtenue à l'aide de la fonction *plot profile* du logiciel ImageJ®. Le dépouillement de quelques dizaines d'images suivant cette procédure permet ensuite d'obtenir une épaisseur moyenne sur l'ensemble de l'échantillon, ainsi qu'un écart-type. Vu le grandissement des images utilisées, l'incertitude sur les mesures d'épaisseur est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres.

Lorsque le contraste ne permet pas une analyse automatique des images (seuillage impossible), des mesures manuelles sont effectuées de manière aléatoire sur les images acquises. Entre 5 et 15 mesures sont effectuées par image. Au total, 200 à 300 mesures sont réalisées, ce qui permet d'obtenir une valeur moyenne d'épaisseur représentative de l'échantillon.

Sur ces mêmes images, la profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde est également mesurée, de façon à établir la cinétique de croissance de ces pénétrations, qui peuvent constituer des amorces de CSC. La profondeur totale de la pénétration et de la couche interne est mesurée, le long de l'axe du joint de grains ; en effet c'est bien le long du joint que l'oxydation a lieu. Dans un premier temps, la profondeur d'oxyde intergranulaire est mesurée, depuis l'interface interne/externe jusqu'à la pointe de la pénétration (flèches jaunes en pointillés sur la *Figure 91*). Il ne s'agit pas à proprement parler de la profondeur de la pénétration, puisque la couche interne est incluse dans cette mesure. La profondeur de la pénétration est obtenue en soustrayant l'épaisseur moyenne de la couche interne (représentative de l'ensemble de l'échantillon) de la profondeur d'oxyde intergranulaire (trait horizontal rouge en pointillés sur la *Figure 91*). En raison de la méthode utilisée, il est possible d'obtenir des valeurs négatives de pénétration, dans le cas où l'épaisseur de la couche interne de part et d'autre de la pénétration d'oxyde est inférieure à l'épaisseur moyenne déterminée sur l'ensemble de l'échantillon. C'est par exemple le cas de la pénétration centrale sur la *Figure 91* : la profondeur de pénétration obtenue est négative et représentée par la flèche verte.

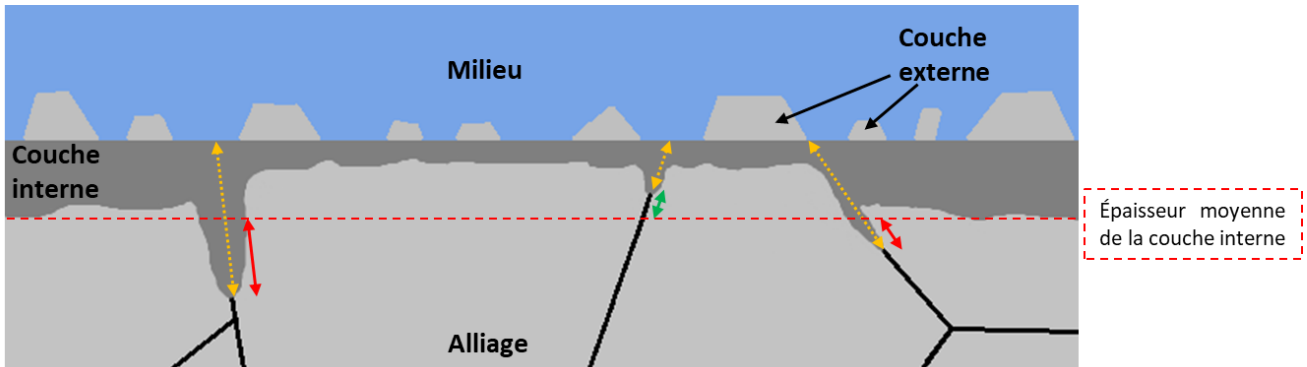


Figure 91 Schéma illustrant la méthode de mesure de la profondeur des pénétrations localisées d'oxyde.

Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) sont effectuées pour déterminer la nature, la structure et la composition des oxydes. Les lames MET sont prélevées par FIB (faisceaux d'ions focalisés) par la société SERMA Technologies à Grenoble. La surface de l'échantillon est protégée par un double revêtement de nickel et de tungstène. L'abrasion ionique est réalisée par un faisceau d'ions Ga<sup>+</sup>.

La morphologie des couches d'oxyde est observée en mode fond clair ainsi qu'en mode STEM-HAADF<sup>12</sup>. La présence de pores au sein des couches d'oxyde est mise en évidence en défocalisant légèrement les images en fond clair afin de faire apparaître les franges de Fresnel associées aux contours des pores. Les clichés acquis en mode STEM-HAADF présentent un contraste chimique ; plus précisément, l'intensité est proportionnelle au numéro atomique moyen au carré.

L'épaisseur de la couche interne sur ces échantillons est également mesurée, de façon à compléter la cinétique d'oxydation. Les mesures sont réalisées par seuillage sur des clichés STEM-HAADF. La longueur totale dépouillée est limitée par la dimension de la lame FIB, soit 20 à 30 µm.

La composition des couches d'oxyde et des pénétrations localisées a été déterminée à l'aide de cartographies en énergie filtrée des électrons (mode EF-TEM) et par EDS. Pour tous les profils EDS analysés, la quantification est effectuée uniquement sur les éléments métalliques. En effet, l'oxygène étant un élément léger et les analyses EDS étant semi-quantitatives, la quantification de l'oxygène peut être entachée d'une erreur et conduire à des incertitudes sur la quantification d'autres éléments. Un profil de l'oxygène est toutefois reporté, à titre indicatif, afin de faciliter la visualisation de la localisation des couches d'oxyde et du substrat métallique sur les profils. De même, le profil du tungstène est tracé dans certains cas, de façon à indiquer la position de la couche de protection des lames FIB, qui est constituée d'un dépôt de cet élément.

Enfin, la structure cristallographique des couches d'oxyde est déterminée à l'aide de clichés de diffraction électronique.

<sup>12</sup> Microscopie électronique en transmission à balayage - Imagerie en champ sombre avec détecteur annulaire à grand angle (*scanning transmission electron microscope – high angle annular dark field detector*)

## 5.2. EFFET DU MILIEU SUR L'OXYDATION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L NON PREDEFORME

Tout d'abord, l'effet du milieu sur l'oxydation est étudié dans le cas de coupons non prédéformés, qui constituent le système de référence. Les essais réalisés à cette fin sont récapitulés dans le

Tableau 15.

Tableau 15 Matrice des essais d'oxydation utilisés pour déterminer l'effet du milieu sur l'oxydation de coupons non prédéformés

Milieu d'essai	Référence échantillon	Teneur en gaz dissous (ppm)	Température /Autoclave	Durée totale d'oxydation (h)
Nominal	C5	1,4 (H <sub>2</sub> )	320°C Titan	100
	C7	2,7 (H <sub>2</sub> )	320°C Titan	150
	C2	2,3 - 2,7 (H <sub>2</sub> )	340°C 316L	500
Aéré	C10	11,4 -13,9 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	480
	C9	10,6 - 13,9 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	630
Transitoires	C25	2,3 - 2,7 (H <sub>2</sub> ) 9,4 - 11,0 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	240
	C21	2,2 - 3,1 (H <sub>2</sub> ) 9,0 - 11,0 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	1055

### 5.2.1. Morphologie des couches d'oxyde de surface

#### 5.2.1.1. En surface des grains d'austénite

##### Milieu primaire nominal

En milieu primaire nominal, après 500h d'oxydation à 340°C, les observations MEB en surface et coupe transverse montrent que la couche d'oxyde formée sur les grains d'austénite est de structure duplex (Figure 92-a). La couche externe est constituée de cristallites individuelles, dont la taille est comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres, de forme pyramidale, avec un aspect facetté (Figure 92-b). La densité de cristallites externes peut varier fortement d'un grain d'austénite à l'autre, ce qui peut être un effet de l'orientation cristallographique. Ces

caractéristiques restent valables pour les deux autres échantillons oxydés dans ce milieu.

L'interface interne/externe est plane et clairement visible en électrons rétrodiffusés (Figure 92). Au contraire, l'interface métal/oxyde est rugueuse. La couche interne a une épaisseur de  $140 \pm 41$  nm, avec des variations locales de l'épaisseur de quelques dizaines à une centaine de nanomètres, liées à la rugosité de l'interface métal/oxyde.

Des pénétrations localisées d'oxyde intergranulaire sont également observées, avec une profondeur du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche interne.

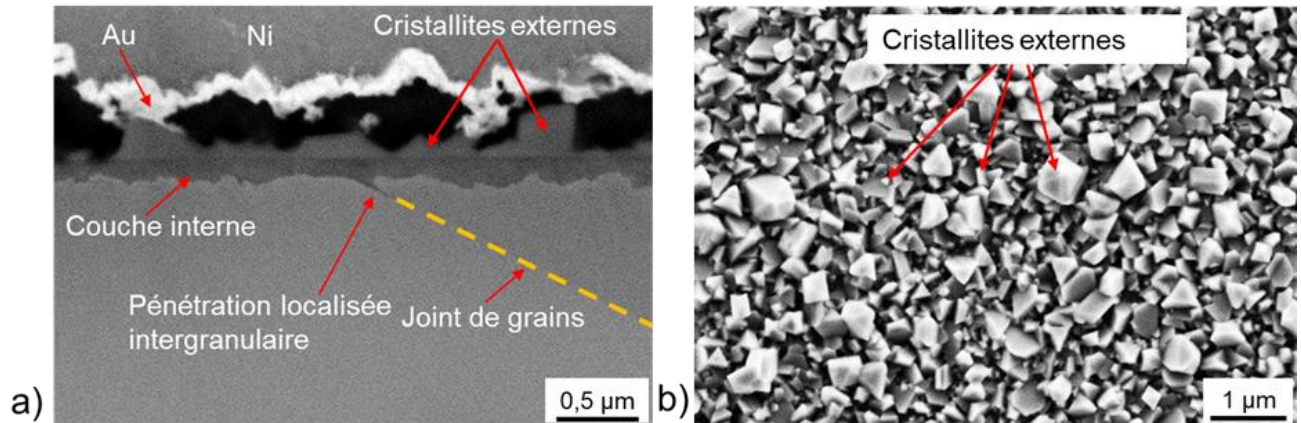


Figure 92. Micrographies MEB de la couche d'oxyde du coupon C2 (milieu primaire nominal, 500h, 340°C : a) en coupe (électrons rétrodiffusés) ; b) en surface (électrons secondaires).

A l'échelle du MEB, la couche interne n'est pas poreuse, de même que les pénétrations localisées d'oxyde. En revanche, des micrographies MET en fond clair (Figure 93) mettent en évidence la présence de pores nanométriques distribués localement aux interfaces couche externe / couche interne et couche interne / alliage.

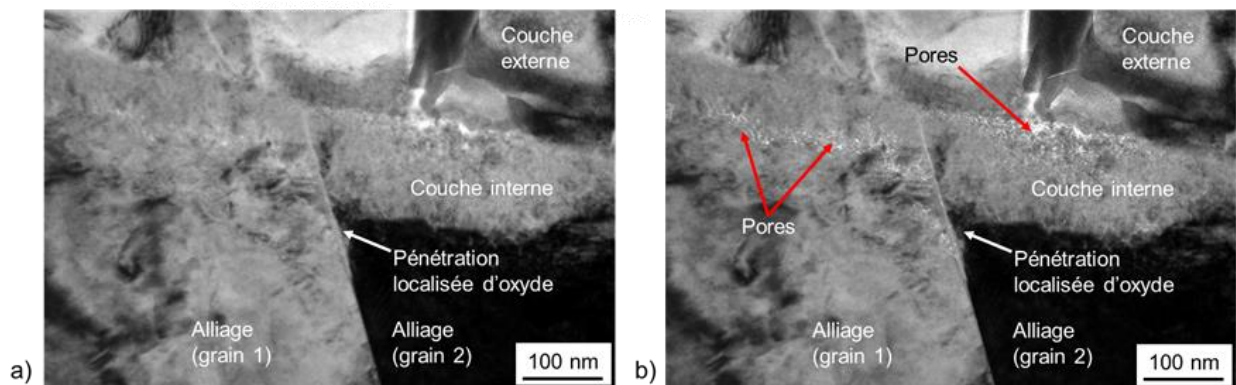


Figure 93 Micrographies MET en fond clair de l'oxyde formé en surface et le long d'un joint de grains du coupon C2 (milieu primaire nominal, 500h, 340°C) : a) Image focalisée ; b) Image sous-focalisée, mettant en évidence les pores.

#### Milieu primaire aéré

En milieu primaire aéré, après 480 h ou 630 h d'oxydation à 340°C, les observations MEB en coupe transversale montrent que la couche d'oxyde est également de structure duplex (Figure 94-a). Les cristallites externes ont le même aspect facetté qu'en milieu primaire nominal et présentent la même gamme de taille (Figure 94-b).

Par contre, contrairement au milieu nominal, l'interface interne/externe n'est pas visible sur les micrographies de la coupe transverse en électrons rétrodiffusés (Figure 94-a). Après 480h d'oxydation, l'épaisseur de la couche interne est de  $89 \pm 18$  nm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'en milieu nominal ; l'interface oxyde/métal présente également une rugosité de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Des zones plus sombres, supposées être des pores, peuvent être observées à l'intérieur de la couche interne, et notamment au niveau de l'interface métal/oxyde (Figure 94-a). Des images MET en fond clair confirment qu'il s'agit de pores (Figure 95).

Enfin, aucune pénétration localisée d'oxyde n'a été observée en milieu aéré.

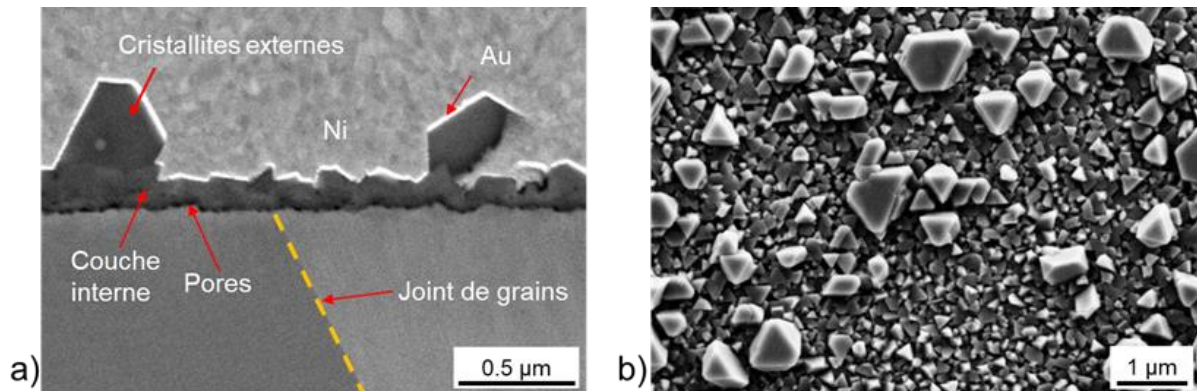


Figure 94 Micrographies MEB de la couche d'oxyde de surface du coupon C9 (milieu primaire aéré, 630h, 340°C) : a) en coupe (électrons rétrodiffusés) ; b) en surface (électrons secondaires).

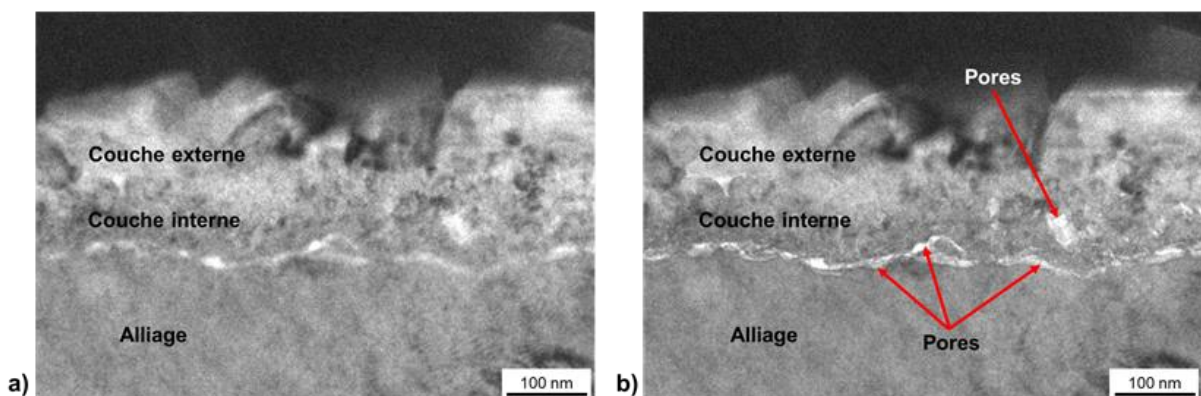


Figure 95 Micrographies MET en fond clair des couches d'oxyde de surface pour le coupon C10 (480h à 340°C en milieu primaire aéré) : a) Image focalisée ; b) Image défocalisée, mettant en évidence les pores.

#### Milieu primaire avec transitoires oxygénés

En milieu primaire avec transitoires oxygénés, comme pour les deux autres milieux, une couche duplex d'oxyde de surface est observée (Figure 96-a et b). La couche externe est constituée de cristallites individuelles, semblables en termes d'aspect et de taille à celles observées dans les deux autres milieux (Figure 96-c).

La couche interne et la couche externe présentent le même contraste au MEB en électrons rétrodiffusés. De ce fait, il est très difficile de distinguer l'interface entre la couche externe et la couche interne. Des artéfacts de préparation permettent dans certains cas de la localiser (Figure 96-b). L'interface métal/oxyde est rugueuse et l'épaisseur de la couche formée après 1055h d'oxydation est de l'ordre de 200 nm.

Les observations MEB montrent que la couche interne est très poreuse dans le cas du coupon C21, oxydé pendant 1055h. La présence de pores à l'intérieur de la couche interne est aussi confirmée par MET pour le coupon C25, oxydé pendant 240h. Ces pores sont concentrés près de l'interface métal/oxyde. La taille, la répartition et la densité de ces pores semblent identiques à ce qui est observé en milieu aéré. Des pores de très grande dimension (plusieurs dizaines de nm) peuvent aussi être observés au niveau des joints de grains. Un exemple est montré sur la *Figure 97* dans le cas d'un joint de grains général (*Figure 97-c et d*).

Enfin, contrairement à ce qui est observé en milieu aéré, des pénétrations intergranulaires sont mises en évidence. Elles semblent globalement plus larges, avec une forme moins aiguë, que celles observées en milieu nominal. L'oxyde constitutif de ces pénétrations présente le même contraste que celui de la couche interne d'oxyde et des pores y sont visibles (*Figure 96-b*).

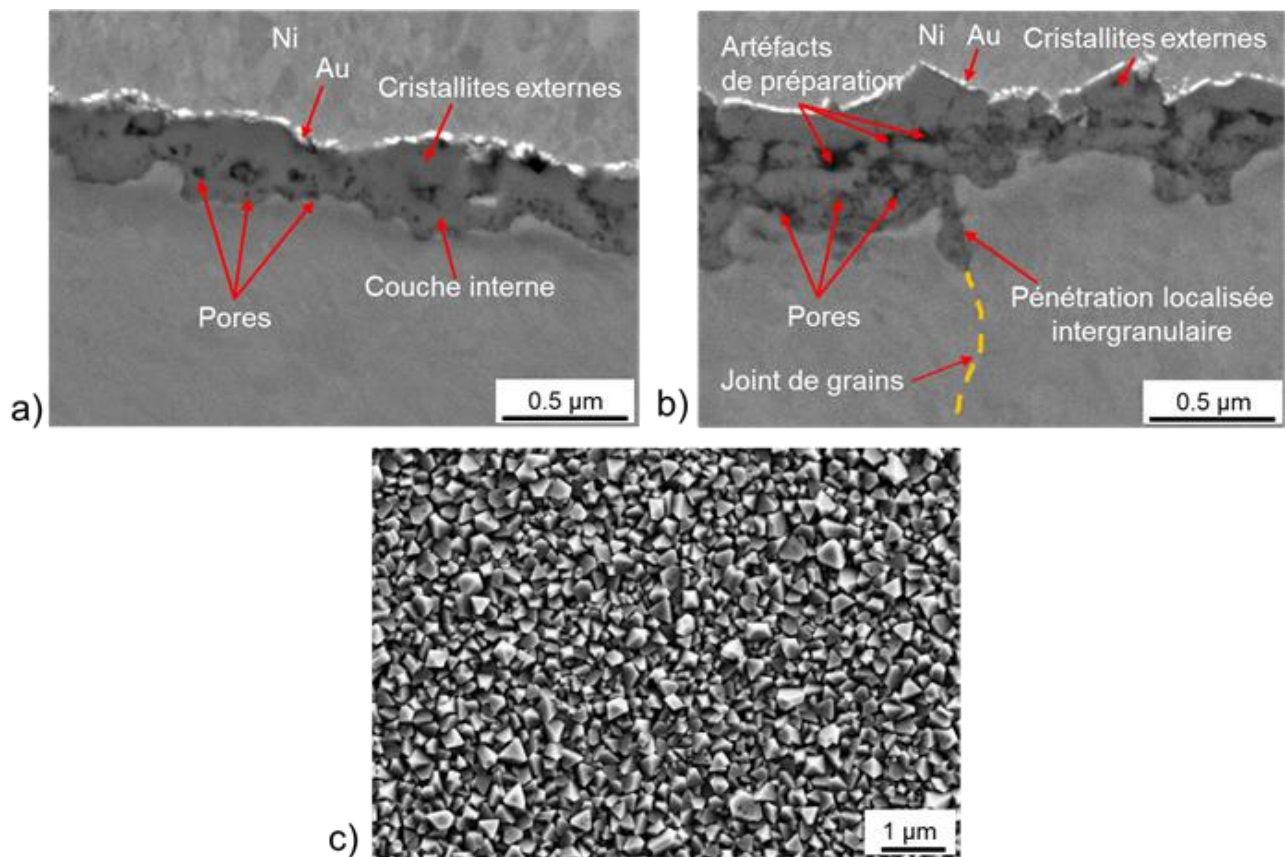


Figure 96 Micrographies MEB des couches d'oxyde du coupon C21 (milieu primaire avec transitoires oxygénés, 1055h, 340°C) : a) et b) en coupe (électrons rétrodiffusés) ; c) en surface (électrons secondaires).

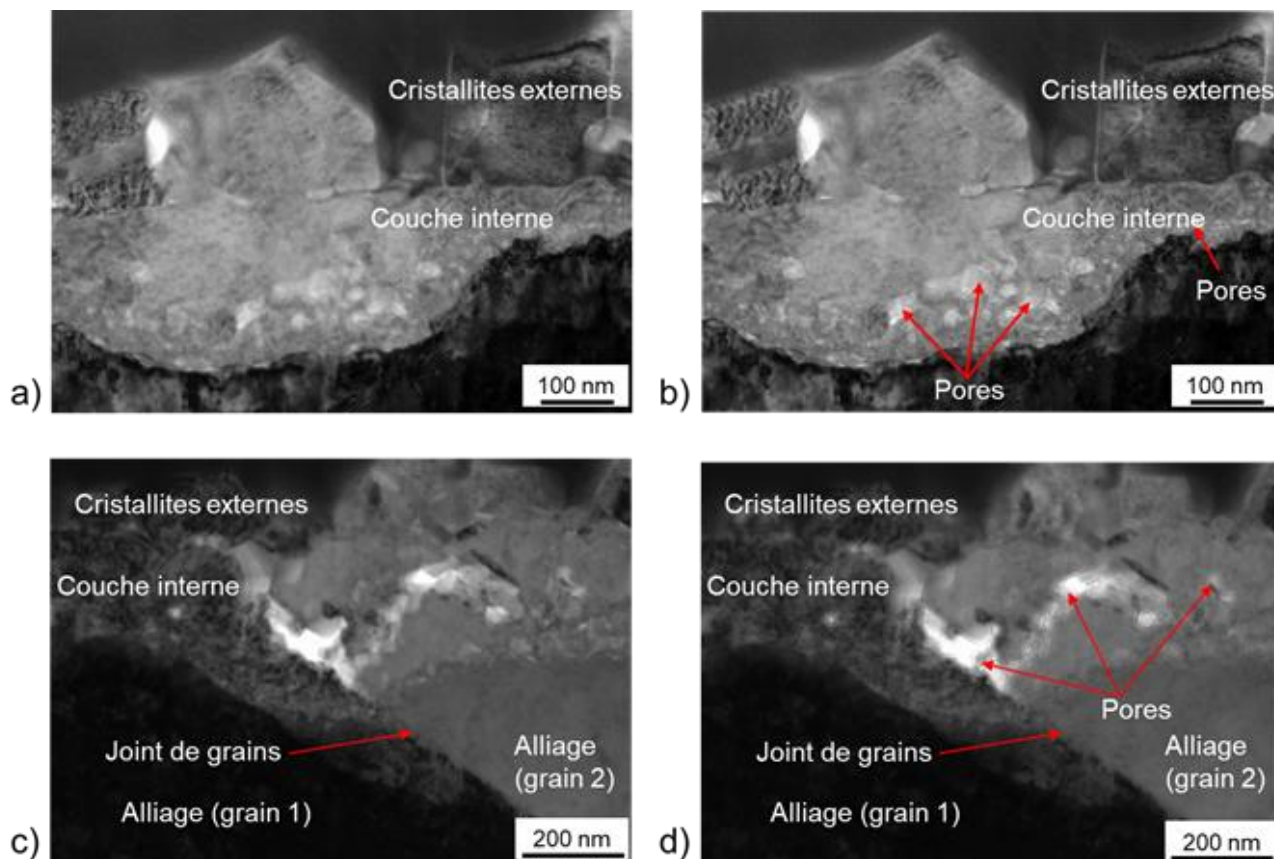


Figure 97 Micrographies MET en fond clair des couches d'oxyde du coupon C25 (240h à 340°C en milieu primaire avec transitoires oxygénés) : a) Couche de surface, image focalisée ; b) Couche de surface, image défocalisée ; c) Joint de grains, image focalisée ; d) Joint de grains, image défocalisée.

A milieu équivalent, les caractéristiques morphologiques des couches d'oxyde et des pénétrations localisées d'oxyde formées sur la phase austénitique sont valables pour tous les coupons non prédéformés observés, indépendamment de l'autoclave utilisé pour les essais.

De même, la durée d'oxydation ne semble pas avoir d'effet sur la morphologie des couches de surface, pour les trois milieux de l'étude. La cinétique de croissance de la couche interne et des pénétrations intergranulaires d'oxyde fera l'objet de la sous-partie 5.4.

#### 5.2.1.2. En surface des grains de ferrite résiduelle

En milieu primaire nominal, une couche d'oxyde duplex est observée en surface des bandes de ferrite résiduelle. Son aspect est similaire à celle formée sur la phase austénitique (Figure 98-a et c). La couche externe est également constituée de cristallites facettées de forme pyramidale mais de plus petite taille que celles formées en surface de l'austénite. La couche interne est également extrêmement fine (Figure 98-b). Dans certains cas, une forte densité de cristallites externes de grande dimension (quelques  $\mu\text{m}$ ) peut être observée au niveau de l'interface austénite/ferrite (Figure 98-c et d), qui pourrait donc constituer un site préférentiel de germination des cristallites externes.

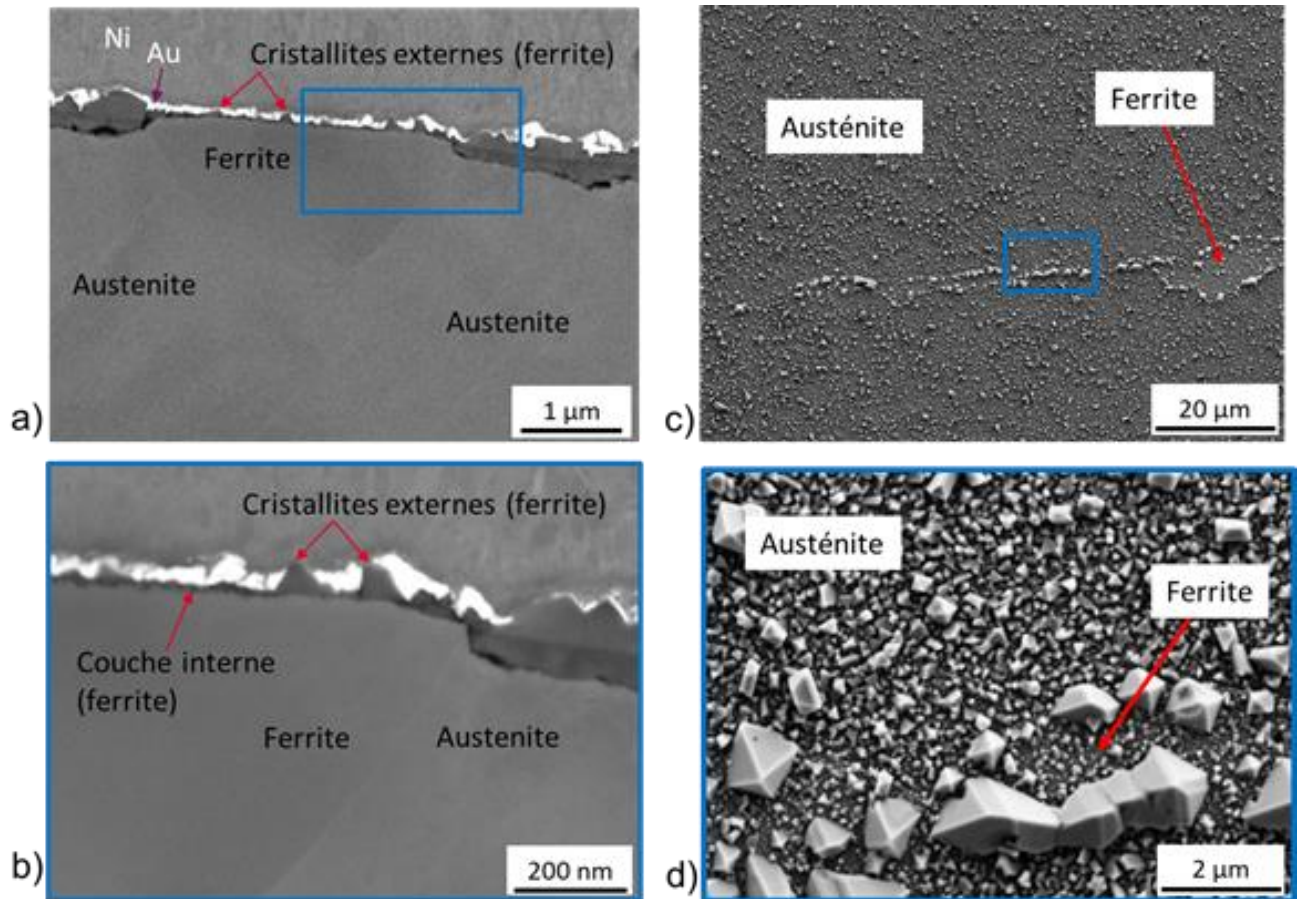


Figure 98 : a) Micrographie MEB en coupe (électrons rétrodiffusés) de la couche d'oxyde du coupon C2 (milieu primaire nominal, 500h, 340°C) formée en surface d'une bande de ferrite résiduelle et b) détail de l'image a) (cadre bleu). c) Micrographie MEB de surface (électrons secondaires) du coupon C7 (milieu primaire nominal, 150h) au voisinage d'une bande de ferrite résiduelle et d) détail de l'image c) (cadre bleu).

En milieu primaire aéré, et avec transitoires oxygénés, les images MEB de surface indiquent que les bandes de ferrite résiduelle sont situées à un niveau plus bas que les grains d'austénite environnants, ce qui n'est pas le cas en milieu nominal (Figure 99-b et -d). Les clichés en coupe transverse montrent qu'un oxyde très poreux, d'une épaisseur de l'ordre de quelques microns, est formé au niveau des bandes de ferrite résiduelle (Figure 99-a et -c) ; cela est cohérent avec les observations de surface. Le nickel utilisé pour la protection des coupes transverses peut pénétrer à l'intérieur des pores comme le montre les clichés MEB en coupe. Près de l'interface métal/oxyde, la couche d'oxyde est continue, d'une épaisseur de l'ordre de 200 à 300 nm. Avec transitoires oxygénés, l'oxyde est généralement surmonté d'une couche de cristallites externes dont l'aspect et les dimensions sont similaires à celles observées sur l'austénite.



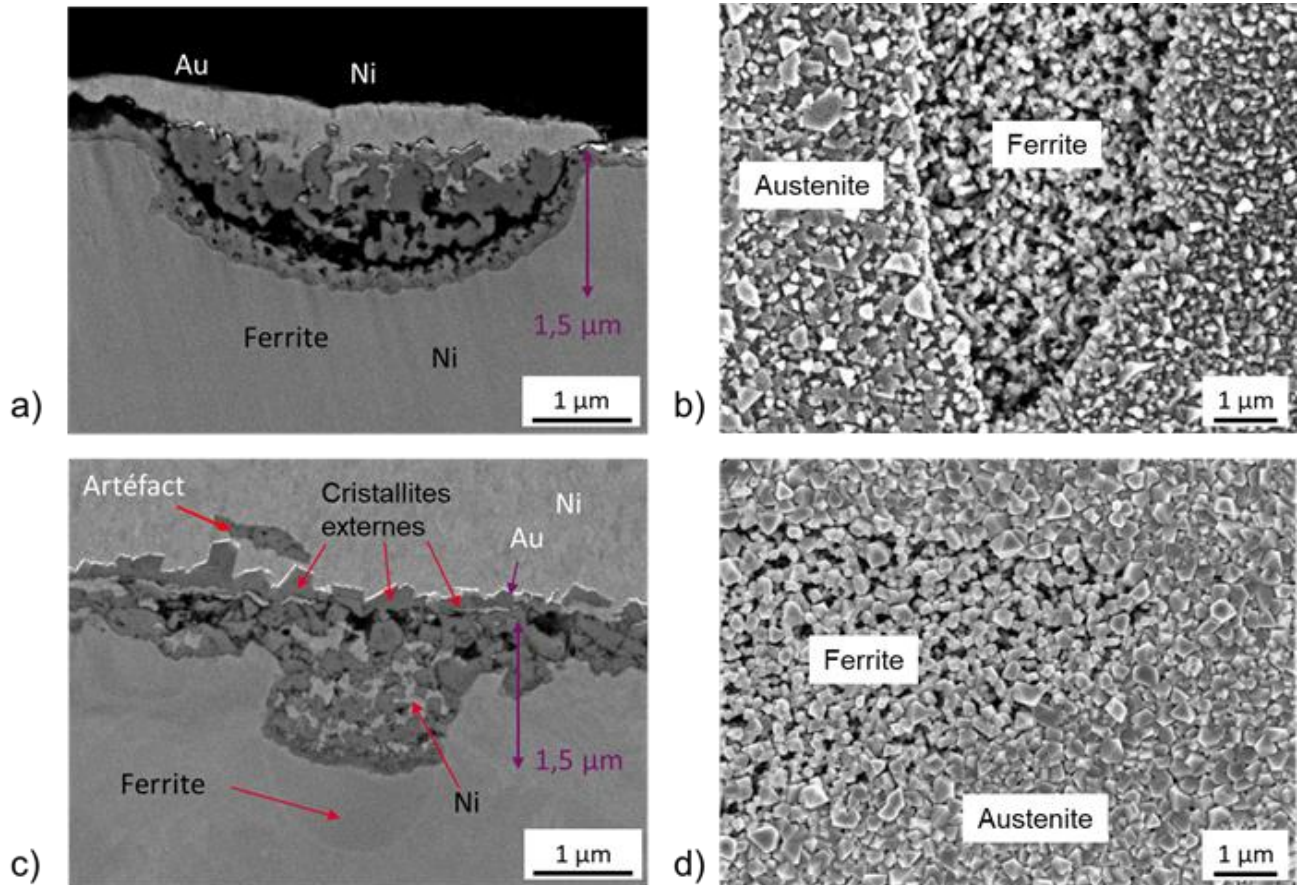


Figure 99 Micrographies MEB en surface et en coupe des couches d'oxyde formées sur la ferrite résiduelle en milieu aéré et avec transitoires oxygénés : a) Image en coupe (électrons rétrodiffusés), coupon C9 (milieu primaire aéré, 630h, 340°C) ; b) Image de surface (électrons secondaires), coupon C10 (milieu primaire aéré, 480h, 340°C) ; c) Image en coupe (électrons rétrodiffusés), coupon C21 (milieu primaire avec transitoires oxygénés, 1055h, 340°C) ; d) Image de surface, même coupon C21

## 5.2.2. Nature et composition de la couche d'oxyde

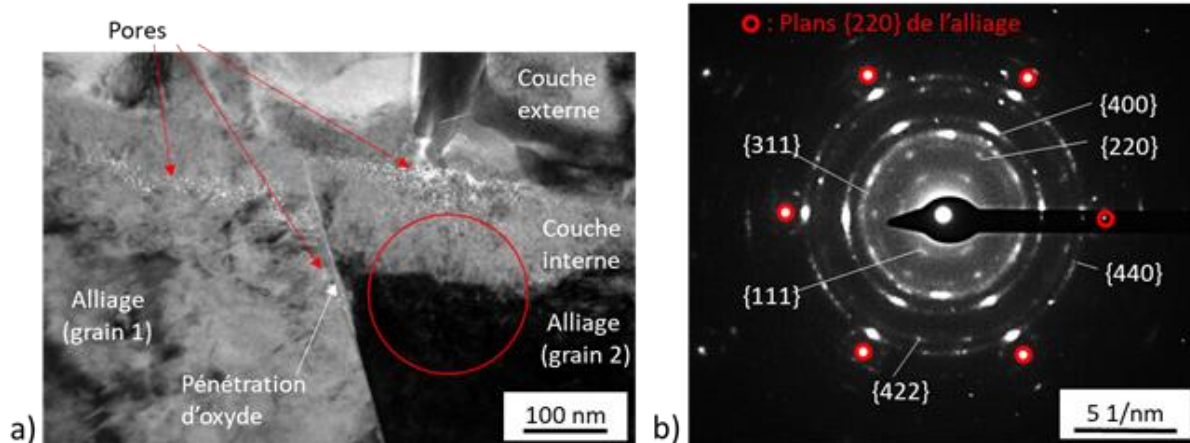
Nous allons maintenant nous intéresser à la nature et à la composition des oxydes formés en surface de la phase austénitique et des pénétrations d'oxyde formés dans les trois milieux testés.

### 5.2.2.1. Milieu primaire nominal

La caractérisation des oxydes formés en milieu primaire nominal a été réalisée sur les coupons C5 (100h à 320°C) et C2 (500h à 340°C). Dans le cas du coupon C5, la lame mince a été prélevée par FIB au niveau de deux joints de grains généraux identifiés à partir de la cartographie EBSD réalisée préalablement à l'oxydation. Pour le coupon C2, le prélèvement a été réalisé au niveau d'un joint de grains supposé être général (morphologie des grains). Aucune différence majeure n'ayant été constatée entre ces deux échantillons, seuls les résultats relatifs à l'échantillon C2 seront présentés ici.

La structure cristallographique de l'oxyde de la couche interne a été déterminée par diffraction électronique en aire sélectionnée (*Figure 100*). Le cliché de diffraction est acquis à l'interface couche interne/alliage afin de mettre en évidence une potentielle relation d'orientation entre l'oxyde et le grain d'alliage sous-jacent. Pour cela, le grain d'alliage (grain 2 sur la *Figure 100*) est orienté suivant un axe de zone  $\langle 111 \rangle$ . Les taches de diffraction correspondantes sont entourées en rouge sur le cliché de diffraction de la *Figure 100-b*.

La position des anneaux concentriques observés sur le cliché de la *Figure 100-b* est en accord avec les distances interréticulaires d'une structure de type spinelle. Ces anneaux indiquent, par ailleurs, que l'oxyde interne est constitué de grains nanométriques orientés aléatoirement. Toutefois, certaines orientations sont davantage représentées que d'autres parmi la population de nano-grains. C'est ce qu'indiquent les taches plus intenses situées sur ces anneaux. Ces taches sont alignées avec les taches de diffraction correspondant à l'alliage, ce qui indique une relation d'orientation entre l'alliage et certains grains de l'oxyde interne.



*Figure 100 : a) Micrographie MET en fond clair sous-focalisée de l'oxyde formé en surface et le long d'un joint de grains du coupon C2 (milieu primaire nominal, 500 h à 340°C) ; b) Cliché de diffraction électronique acquis à l'interface métal-oxyde interne (cercle rouge de l'image a). Les anneaux de diffraction proviennent de l'oxyde interne et les taches cerclées de rouge correspondent aux plans {220} de l'alliage en axe de zone  $\langle 111 \rangle$ .*

Afin de déterminer la composition des oxydes, des cartographies en énergie filtrée des électrons ont été acquises par MET au niveau de la même zone (*Figure 101*). Elles montrent que la couche externe d'oxyde est essentiellement composée de fer, et contient du nickel. La couche interne est

riche en chrome et contient également un peu de fer et du nickel. L'oxyde localisé dans la pénétration intergranulaire a une composition similaire à celui de la couche interne. Au centre de la pénétration, de la surface à la pointe, une zone enrichie en chrome et appauvrie en fer par rapport à la couche interne est observée. Elle semble correspondre à la position initiale du joint de grains de l'alliage. En amont de la pénétration, dans le joint de grains, un appauvrissement en fer et en chrome est constaté. Ces variations de composition au sein et en avant de la pénétration intergranulaire méritent toutefois d'être confirmées par des analyses EDX.

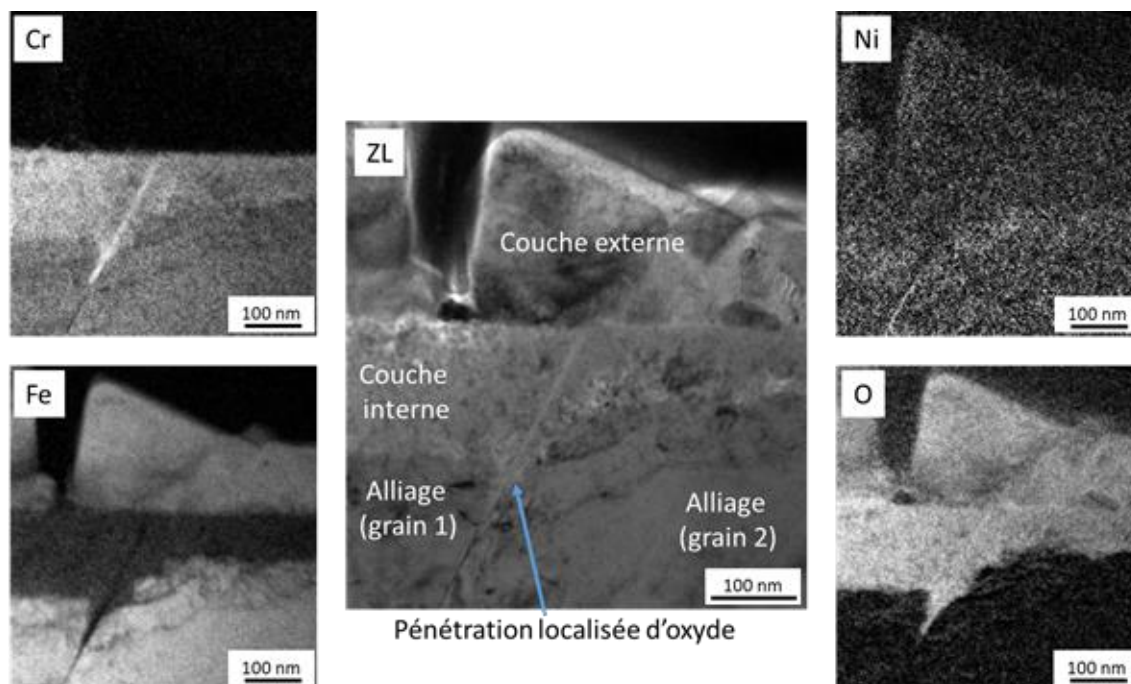


Figure 101 . Image sur le pic sans pertes (ZL pour zero loss) et cartographies EF-TEM du chrome, du fer, du nickel et de l'oxygène de la couche d'oxyde de surface et d'une pénétration intergranulaire du coupon C2 (milieu primaire nominal, 340°C, 500h).

Les résultats des cartographies EF-TEM sont confirmés et complétés à l'aide de profils EDS, réalisés notamment au niveau de cette pénétration localisée d'oxyde.

Un profil EDS à travers la couche d'oxyde de surface est présenté sur la Figure 102. Ce profil montre que la couche externe est très riche en fer (presque 90 % des éléments métalliques), contient un peu de nickel (environ 10-12 %), mais pas de chrome. La couche d'oxyde interne contient principalement du chrome, du fer, et environ 10 % de nickel. La teneur en chrome augmente de l'interface métal/oxyde à l'interface couche interne/couche externe, de l'ordre de 40 à 50 % jusqu'à plus de 60 %. Enfin, un pic de nickel, chrome et oxygène dans l'alliage, corrélé à un appauvrissement en fer, est visible à 20 nm environ du début du profil. Il correspond à ce qui semble être une très fine pénétration intragranulaire d'oxyde dans l'alliage (Figure 102-a). Ces pénétrations intragranulaires pourraient être associées à un écrouissage résiduel dû à la préparation de l'échantillon, et qui affecte 100 à 200 nm de profondeur (Figure 102).

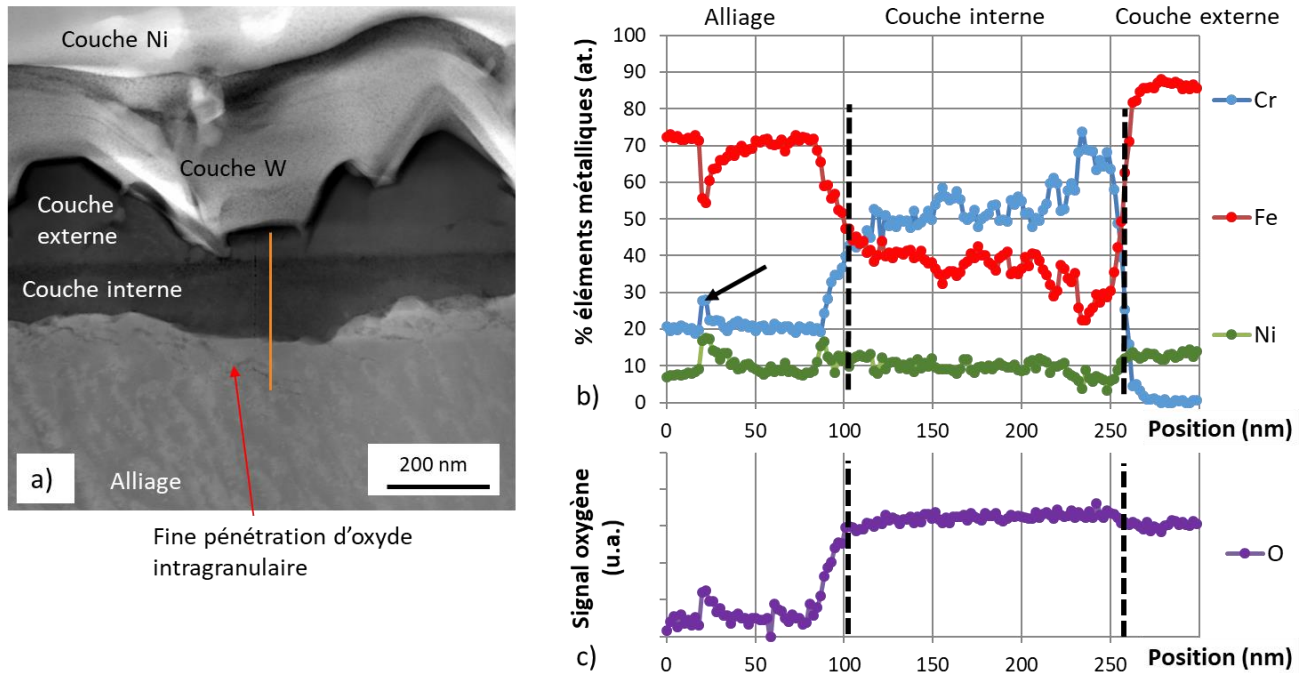


Figure 102. (a) Micrographie STEM-HAADF de la couche d'oxyde formée en surface du coupon C2 (milieu primaire nominal, 340°C, 500h) ; (b) Profil EDS associé (ligne orange) ; la flèche montre un pic en nickel, chrome, et oxygène et un appauvrissement en fer attribué à une pénétration intragranulaire d'oxyde dans l'alliage (zone indiquée par une flèche rouge sur la micrographie STEM-HAADF) ; (c) Signal de l'oxygène associé au profil b).

La composition chimique des pénétrations d'oxyde intergranulaires a également été étudiée à l'aide de profils EDS. L'oxyde est riche en chrome, avec une teneur particulièrement élevée dans le prolongement du joint de grains, où elle est similaire à celle mesurée dans la partie supérieure de la couche interne, à l'interface avec la couche externe (Figure 103-a). De plus, un enrichissement dissymétrique en nickel est observé dans l'alliage, à l'interface avec la pénétration d'oxyde (Figure 103-c).

Des profils traversant le joint de grains non oxydé en amont de la pointe de pénétration ont également été effectués. Un fort enrichissement en Ni (30% au lieu de 8%), corrélé à une déplétion en Fe et Cr, est constaté sur une distance d'au moins 60 nm en avant de la pointe de la pénétration (Figure 103-d et e). La teneur minimale en fer et en chrome mesurée dans le joint de grains est d'environ 55% (respectivement 15%) pour une teneur de 73% (respectivement 19%) dans l'alliage. Ces variations de compositions semblent cohérentes avec l'enrichissement en Ni métalliques constaté par Kruska et al en avant de pénétrations intergranulaires (Kruska et al., 2011). Les déplétions en fer et en chrome observées dans notre étude pourraient être appauvrissements relatifs, causés par un enrichissement absolu en Ni.

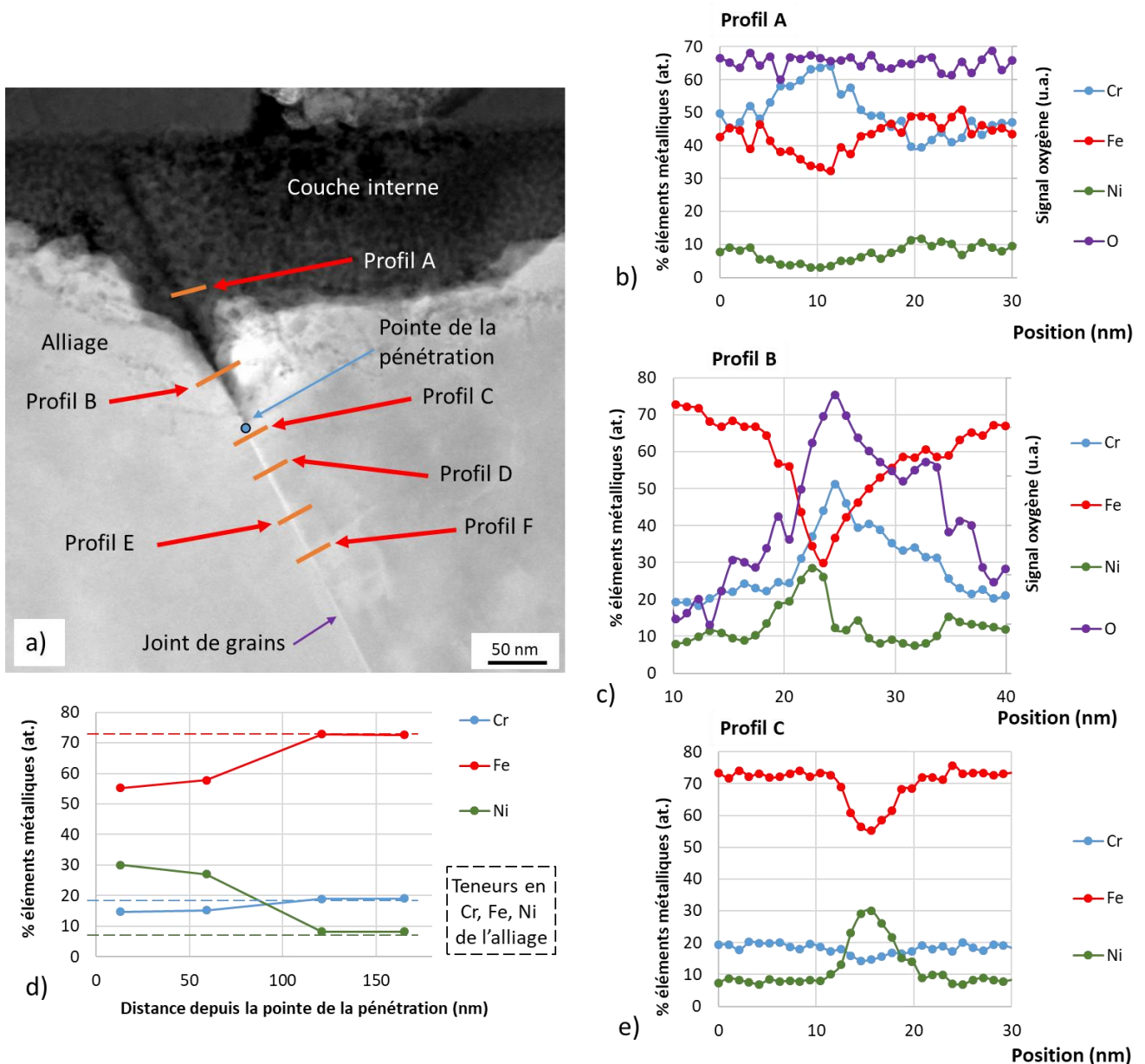


Figure 103 a) Image STEM-HAADF (contraste chimique) de la pénétration localisée intergranulaire d'oxyde du coupon C2 (milieu primaire nominal, 340°C, 500h) b) Profil A ; c) Profil B ; d) Variation de la composition chimique dans le joint de grains non oxydé en fonction de la distance par rapport à la pointe de la pénétration ; e) Profil C, à travers le joint de grains non oxydé en avant de la pénétration.

### 5.2.2.2. Milieu primaire aéré

En milieu primaire aéré, des clichés de diffraction ont été réalisés au niveau de plusieurs cristallites externes du coupon oxydé 480 h (C10). La *Figure 104* présente les résultats pour des cristallites de très grande taille (plusieurs centaines de nanomètres) et la *Figure 105* pour celles de taille plus réduite (quelques dizaines de nanomètres). La structure cristallographique est de type cubique à faces centrées pour toutes les cristallites, avec des distances interréticulaires en accord soit avec la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , soit avec un spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

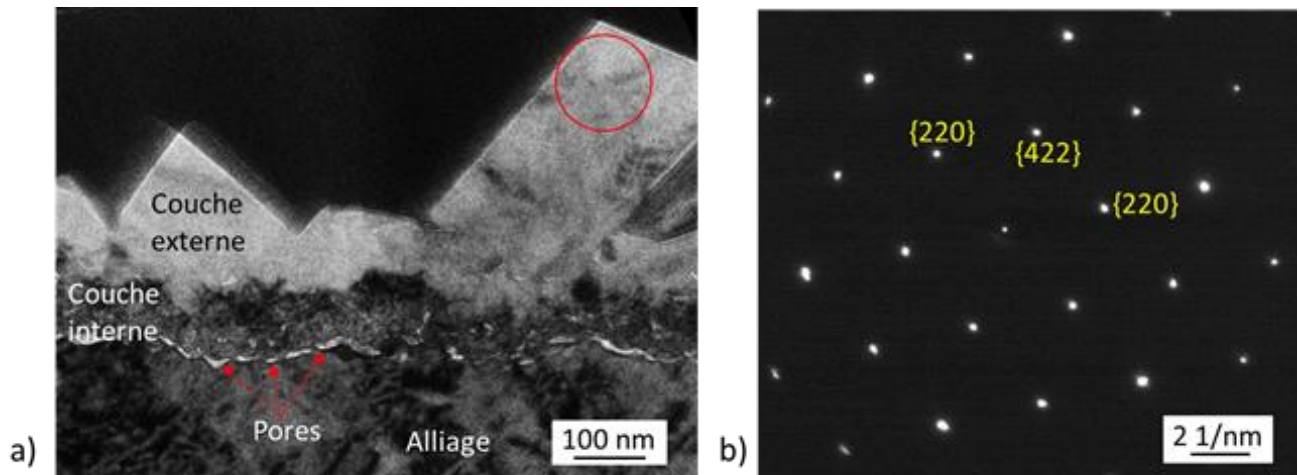


Figure 104 : a) Micrographie MET en fond clair défocalisée de la couche d'oxyde de surface du coupon C10 (milieu primaire aéré, 340°C, 480h); b) Cliché de diffraction correspondant à la grande cristallite de l'image a) (cercle rouge).

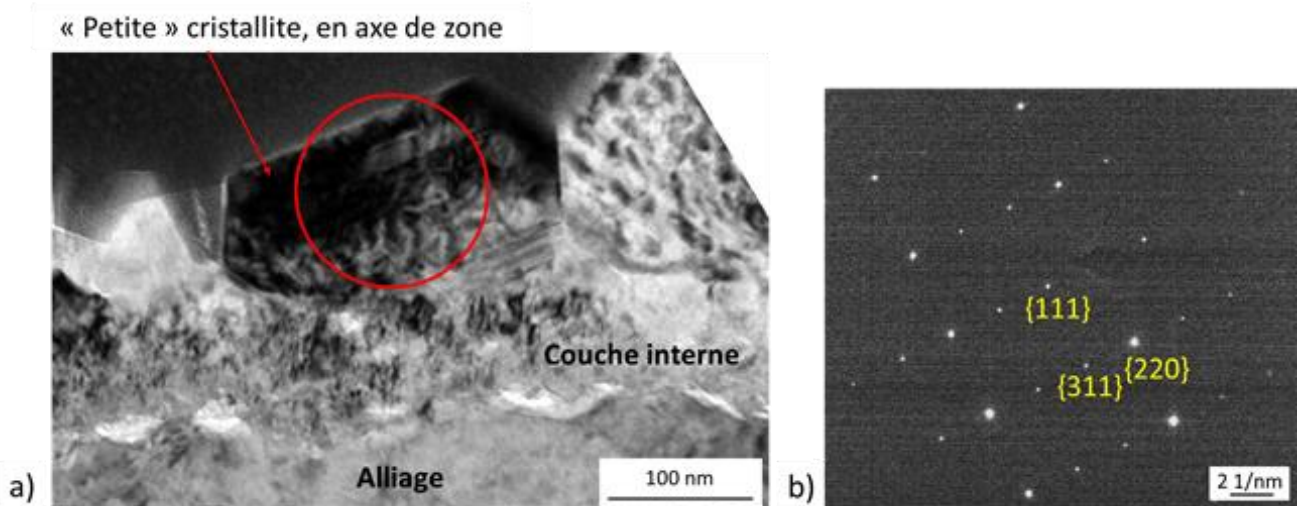


Figure 105 a) Micrographie MET en fond clair défocalisée des couches d'oxyde de surface du coupon C10 (milieu primaire aéré, 340°C, 480h) ; b) Cliché de diffraction correspondant à la petite cristallite de l'image a) (cercle rouge).

Des cartographies EF-TEM (*Figure 106*) montrent que deux types de cristallites externes peuvent être distingués : les cristallites les plus grandes contiennent du fer et du nickel mais pas de chrome alors que les cristallites les plus petites contiennent fer, nickel et chrome. La couche interne ne contient que du fer et du nickel. Aucun signal de Cr n'est observé dans la couche interne, à l'exception d'une couche très mince, d'environ 10 nm d'épaisseur, à l'interface alliage/oxyde. Ce film mince est fortement enrichi en chrome et appauvri en fer. Du fait du faible rapport signal / bruit de la cartographie du nickel, il est difficile de conclure quant à la présence de cet élément dans cette zone. Enfin, il faut noter la présence de pores au niveau de cette interface.

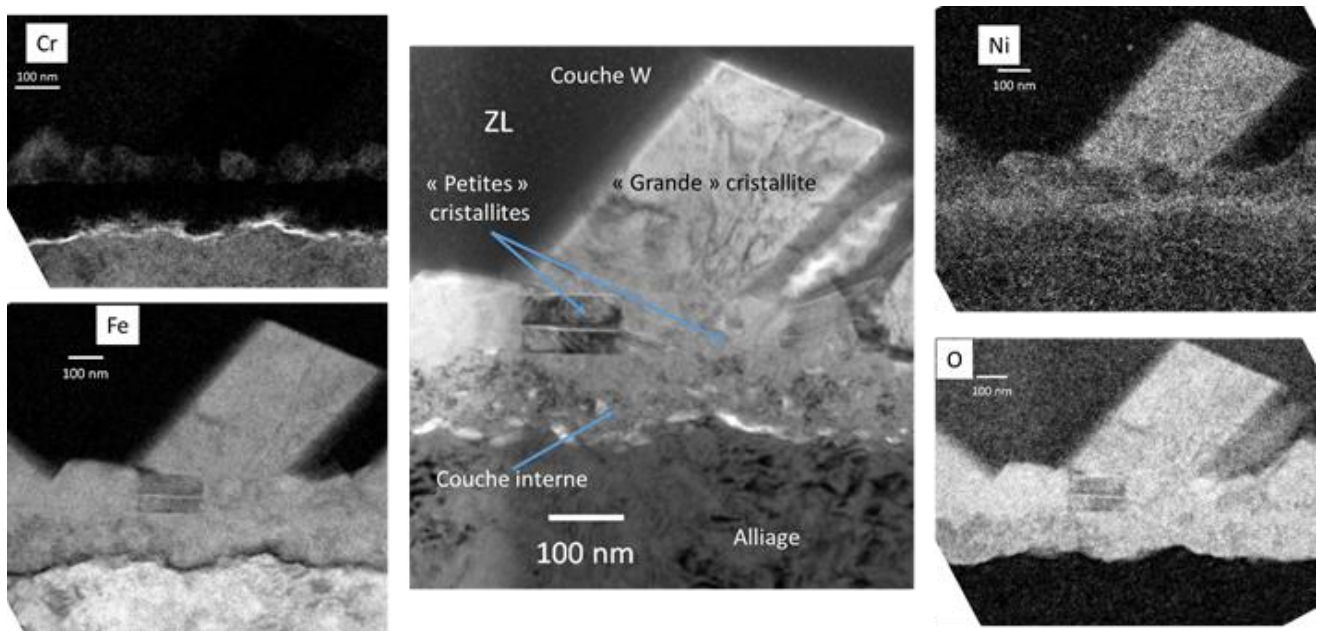


Figure 106. Image sur le pic sans perte (ZL) et cartographies EF-TEM du fer, du chrome, du nickel et de l'oxygène de la couche d'oxyde de surface du coupon C10 (milieu primaire aéré, 340°C, 480h).

Des profils EDS ont été réalisés à travers la couche d'oxyde de surface, et confirment les résultats obtenus par EF-TEM. Ainsi, la couche interne est totalement dépourvue de chrome à l'exception de la zone située à l'interface avec l'alliage (20-30% de Cr), ce qui confirme les résultats des cartographies EF-TEM. La largeur de la zone enrichie en chrome ainsi que sa composition restent toutefois à considérer avec précaution, une légère inclinaison de la lame pouvant conduire à un étalement du pic et un moyennage de sa composition chimique avec celles des zones environnantes.

Dans la couche interne dépourvue de chrome, la teneur en fer est de l'ordre de 60-65%, proche de celle de l'alliage, tandis que la couche est enrichie en nickel par rapport à l'alliage (20-30%), en particulier au voisinage de l'interface couche interne / couche externe.

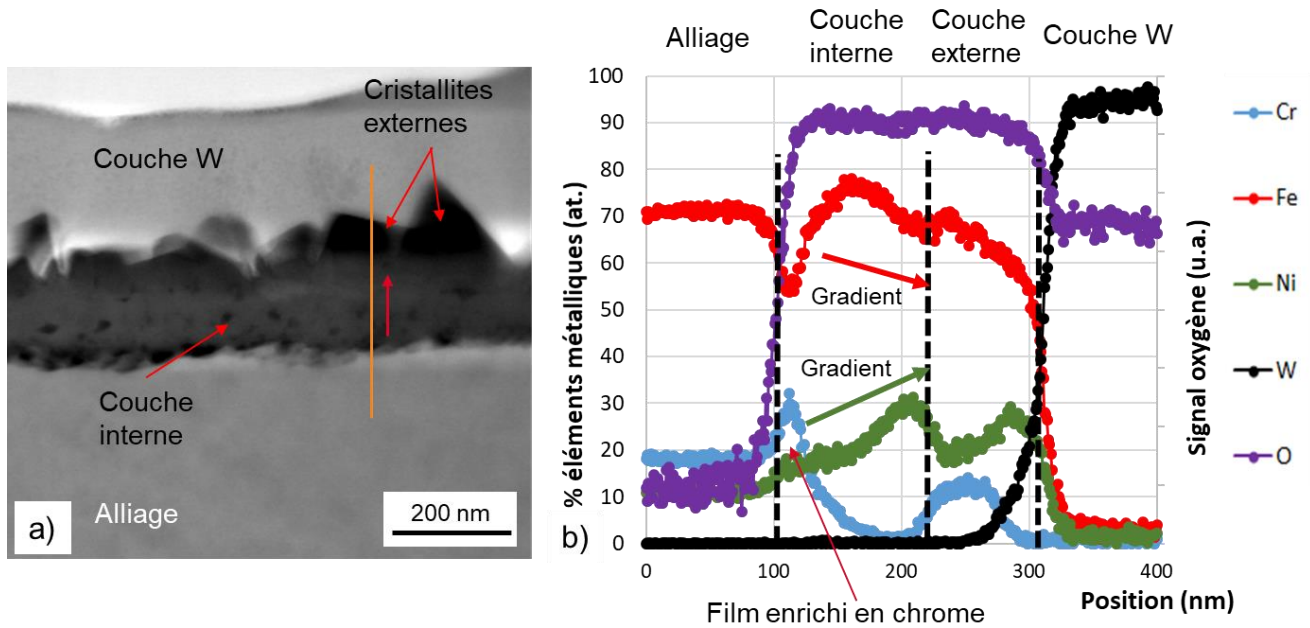


Figure 107. Profil EDS à travers les couches d'oxyde de surface du coupon C10 (milieu primaire aéré, 340°C, 480h) : a) Image STEM-HAADF de la couche d'oxyde ; b) profil EDS correspondant au trait orange de l'image a).

Enfin, les « petites » cristallites d'oxyde externe contiennent essentiellement du fer (60-70%), du nickel (20-30%), et une faible teneur en chrome, de l'ordre de 10% (Figure 107). Les « grandes » cristallites externes sont essentiellement composées de Fe, avec une teneur élevée en Ni qui peut atteindre 30% voire 35% parmi les éléments métalliques, comme c'est le cas pour le profil de la Figure 108. Dans ce cas, le ratio est proche de deux atomes de fer pour un atome de nickel.

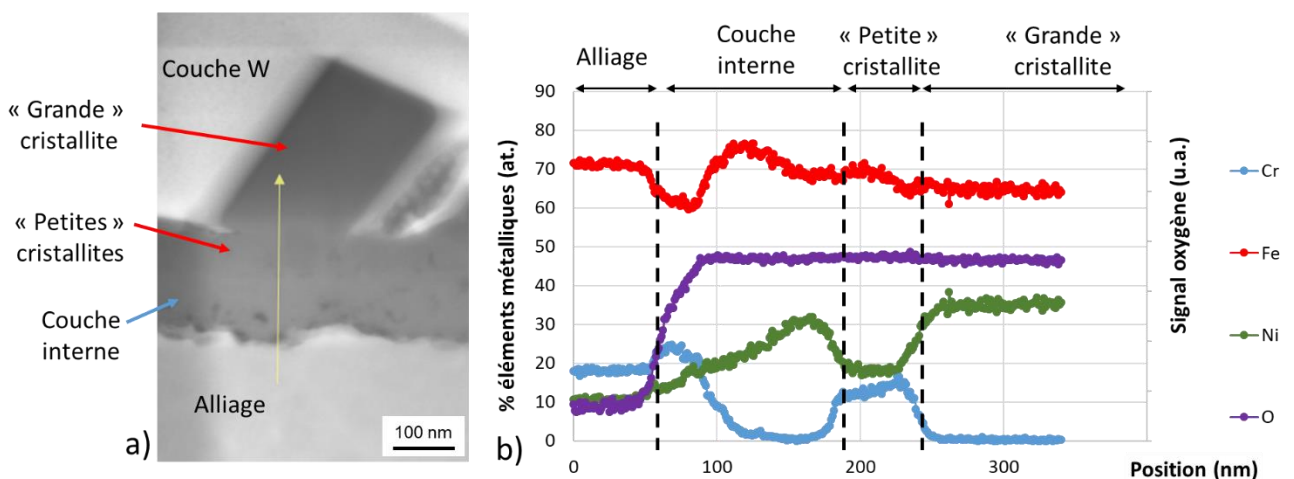


Figure 108. Profil EDS à travers la couche d'oxyde de surface du coupon C10 (milieu primaire aéré, 340°C, 480h) : a) Image STEM-HAADF de la couche d'oxyde ; b) profil EDS correspondant au trait orange de l'image a).



### 5.2.2.3. Milieu primaire avec transitoires oxygénés

Enfin, la nature et la composition chimique des oxydes formés avec transitoires oxygénés sont étudiées à l'aide d'analyses MET sur une lame FIB, contenant un joint de grains général, prélevée sur le coupon C25, oxydé pendant 240h à 340°C avec transitoires oxygénés.

Des clichés de diffraction ont été acquis au niveau de cristallites externes ainsi que de la couche interne. Les cristallites (*Figure 109-b*) sont de structure spinelle, tout comme la couche interne (*Figure 109-d*). Les plans {111} de la couche interne et de l'alliage sont alignés, ce qui indique une relation d'orientation cube-cube entre les deux. Plusieurs autres clichés ont été acquis au niveau de la couche interne formé en surface du même grain d'alliage. Tous ces clichés présentent la même orientation cristalline pour l'oxyde interne, et la même relation d'orientation cube-cube avec l'alliage sous-jacent. De plus, les clichés en fond clair correspondant aux clichés de diffraction montrent que la couche interne formé à l'aplomb de ce grain est entièrement hors contraste (*Figure 109-c*). Ces résultats suggèrent que celle-ci est donc monocristalline et en relation d'épitaxie avec l'alliage sous-jacent.

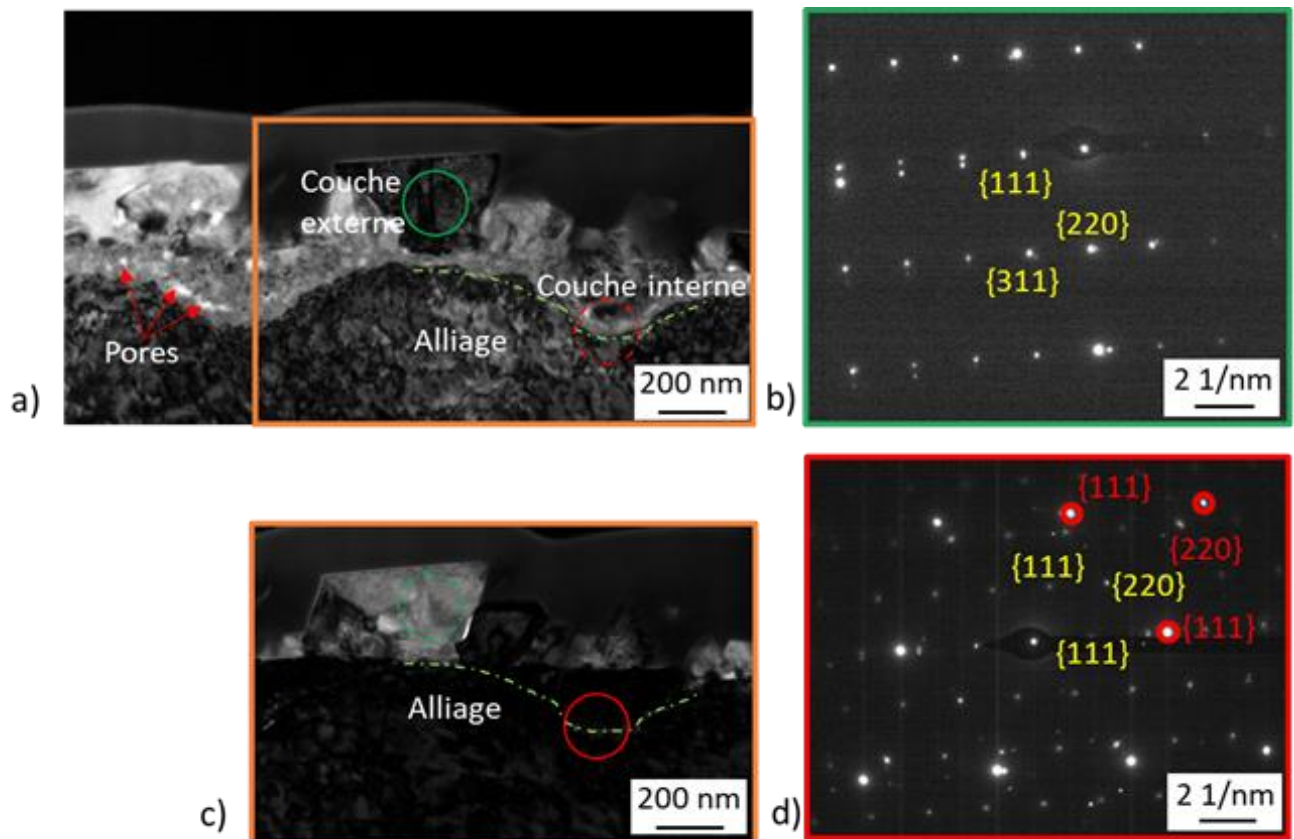


Figure 109 a) Micrographie MET en fond clair défocalisée de la couche d'oxyde de surface du coupon C25 (transitoires oxygénés, 340°C, 240h) ; b) Cliché de diffraction acquis au niveau de la cristallite externe en axe de zone de type  $\langle 112 \rangle$  sur l'image a) (cercle vert) ; c) Micrographie MET en fond clair, correspondant au cadre orange sur l'image a), avec la couche interne en axe de zone  $\langle 011 \rangle$  ; d) Cliché de diffraction acquis à l'interface alliage/couche interne (cercle rouge de l'image c). Les plans correspondants à l'alliage sont entourés en rouge sur ce cliché.

Les clichés EF-TEM (*Figure 110*) indiquent que les couches interne et externe contiennent du fer et du nickel mais pas de chrome. Comme en milieu primaire aéré, un enrichissement en chrome corrélé à un appauvrissement en fer est relevé à l'interface métal/oxyde. Des zones enrichies en chrome sont de plus observées sur les faces extérieures de certaines cristallites externes, ainsi qu'à l'interface interne/externe.

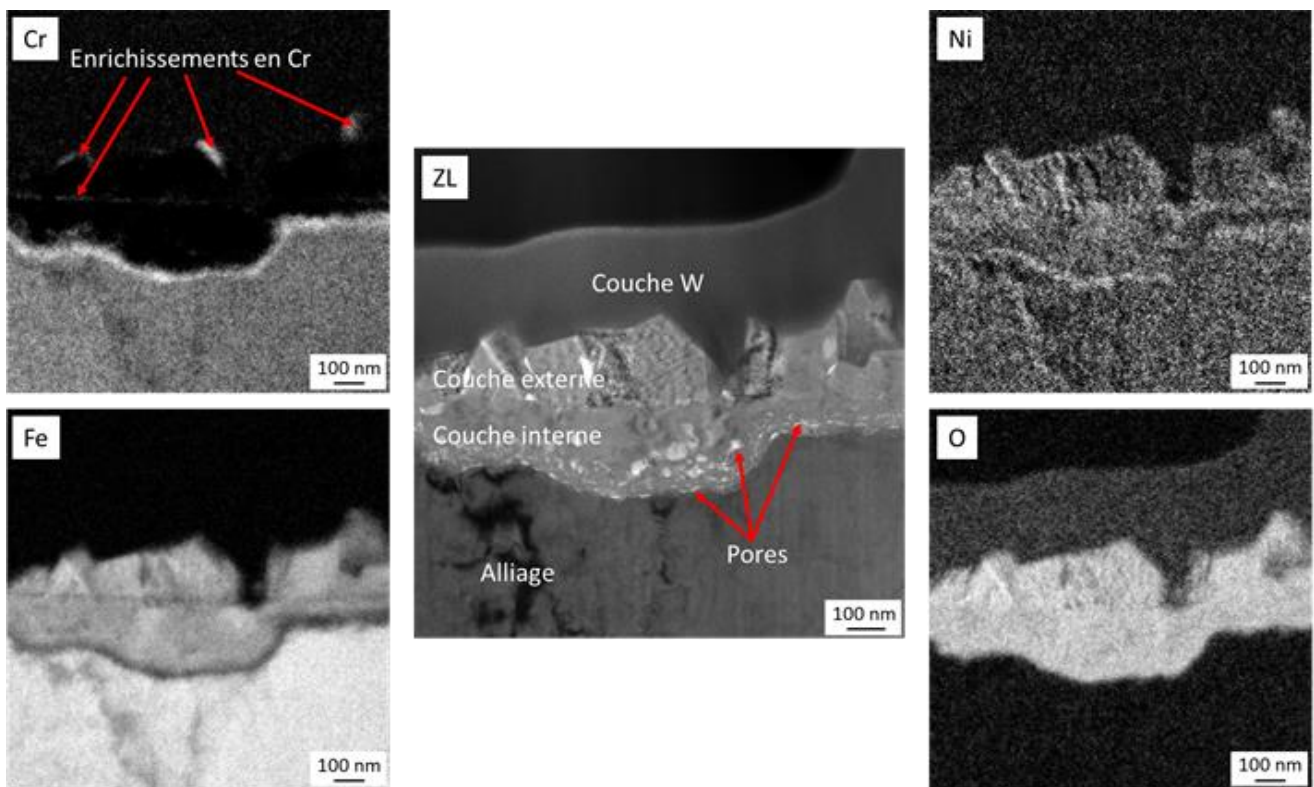


Figure 110 Image sur le pic sans perte (ZL) et cartographies EF-TEM du fer, du chrome, du nickel et de l'oxygène de la couche d'oxyde de surface du coupon C25 (transitoires oxygénés, 340°C, 240h).

Le profil EDS de la Figure 111, effectué dans la même zone que les cartographies EF-TEM de la Figure 110, confirme ces résultats. La couche externe est essentiellement composée de fer et de nickel (10-20 %), mais ne contient pas de chrome.

L'enrichissement en chrome (50%), associé à un appauvrissement en fer (40%) est confirmé sur les faces extérieures de certaines cristallites externes. De même, l'enrichissement en chrome et l'appauvrissement en fer constatés à l'interface interne/externe est également confirmé. Il a été vérifié que ces variations de composition chimique ne sont pas associées à une diminution du nombre de coups total, ce qui confirme qu'il ne s'agit pas d'un artefact de quantification.

La majeure partie de la couche interne d'oxyde est composée de fer (70-70%) et de nickel (20-30%), et, comme en milieu aéré, elle est dépourvue de chrome.

L'enrichissement en chrome, associé à un appauvrissement en fer, localisé à environ 210 nm du début du profil est un artefact. Il est associé à la présence d'un pore, comme l'indique la chute du nombre de coups à cette position (Figure 111-c) ainsi que le cliché STEM-HAADF associé au profil (Figure 111-a).

Enfin, au niveau de l'interface métal/oxyde, dans le domaine de l'oxyde, l'enrichissement en chrome (45%) et l'appauvrissement en fer (40%) sont confirmés, comme dans le cas du milieu aéré. Le nombre de coups total dans cette zone est supérieur ou égal à celui correspondant à la couche interne, ce qui indique que cet enrichissement en chrome n'est pas un artefact lié à la présence d'un pore.

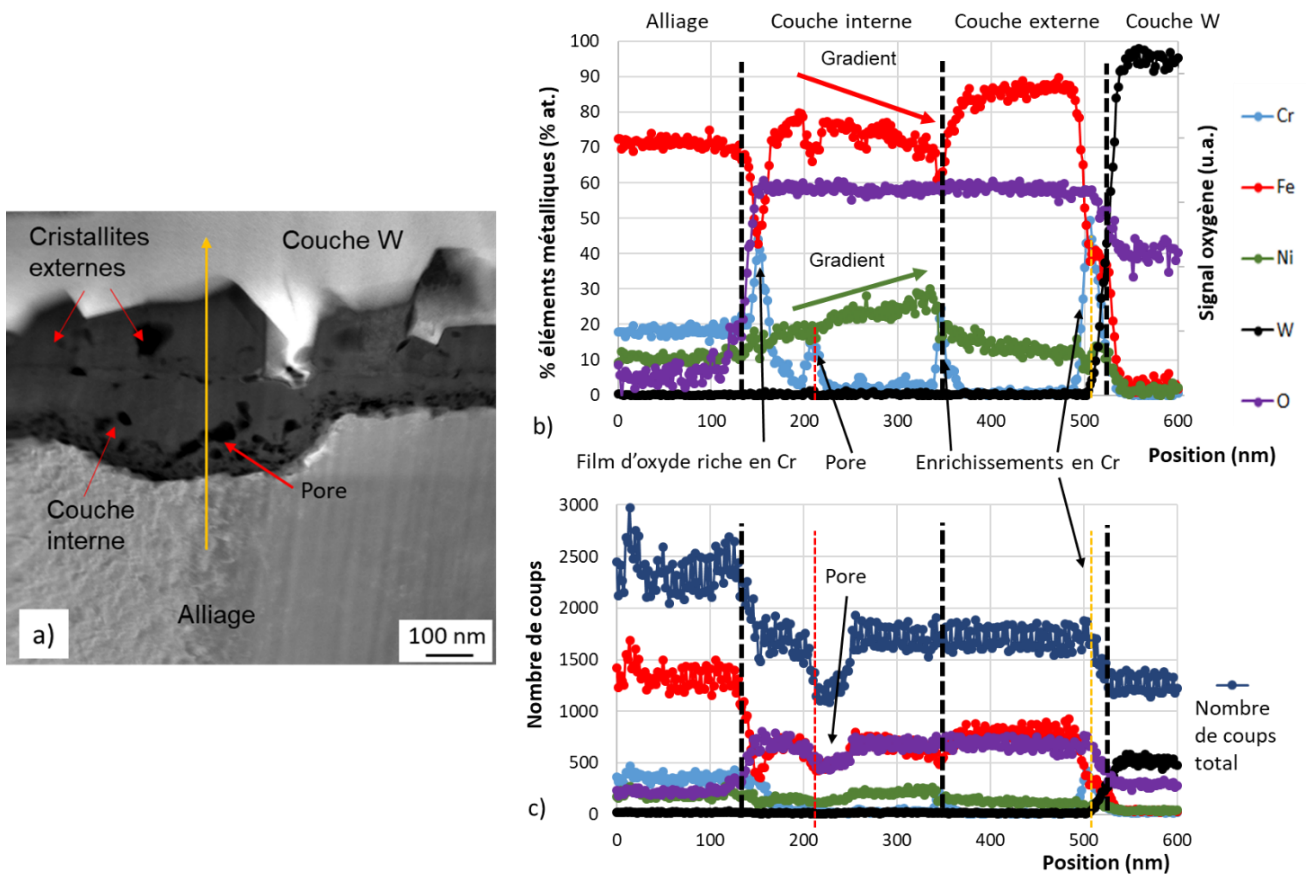


Figure 111 Couche d'oxyde de surface du coupon C25 (transitoires oxygénés, 340°C, 240 h). a) Image STEM-HAADF ; b) profil EDS correspondant à la flèche jaune de l'image a) ; c) Profil en nombre de coups correspondant à la flèche jaune.

Enfin, même si des pénétrations localisées intergranulaires ont été observées avec transitoires oxygénés (coupon C21, oxydé 1055h), la lame issue du coupon C25, oxydé 240 h, n'en contient pas. Des profils ont toutefois été acquis à travers un joint de grains général non oxydé (visible sur la Figure 97), à environ 10 et 50 nm en amont de la couche d'oxyde. Aucune différence de composition du joint de grains n'a été mise en évidence par rapport à l'alliage environnant.

### 5.2.3. Synthèse

Ces caractérisations permettent de proposer une description de la nature et de la composition des oxydes formés dans les trois milieux de l'étude, sur les coupons non prédéformés. Ces résultats sont synthétisés sous forme de schémas présentés en *Figure 112*.

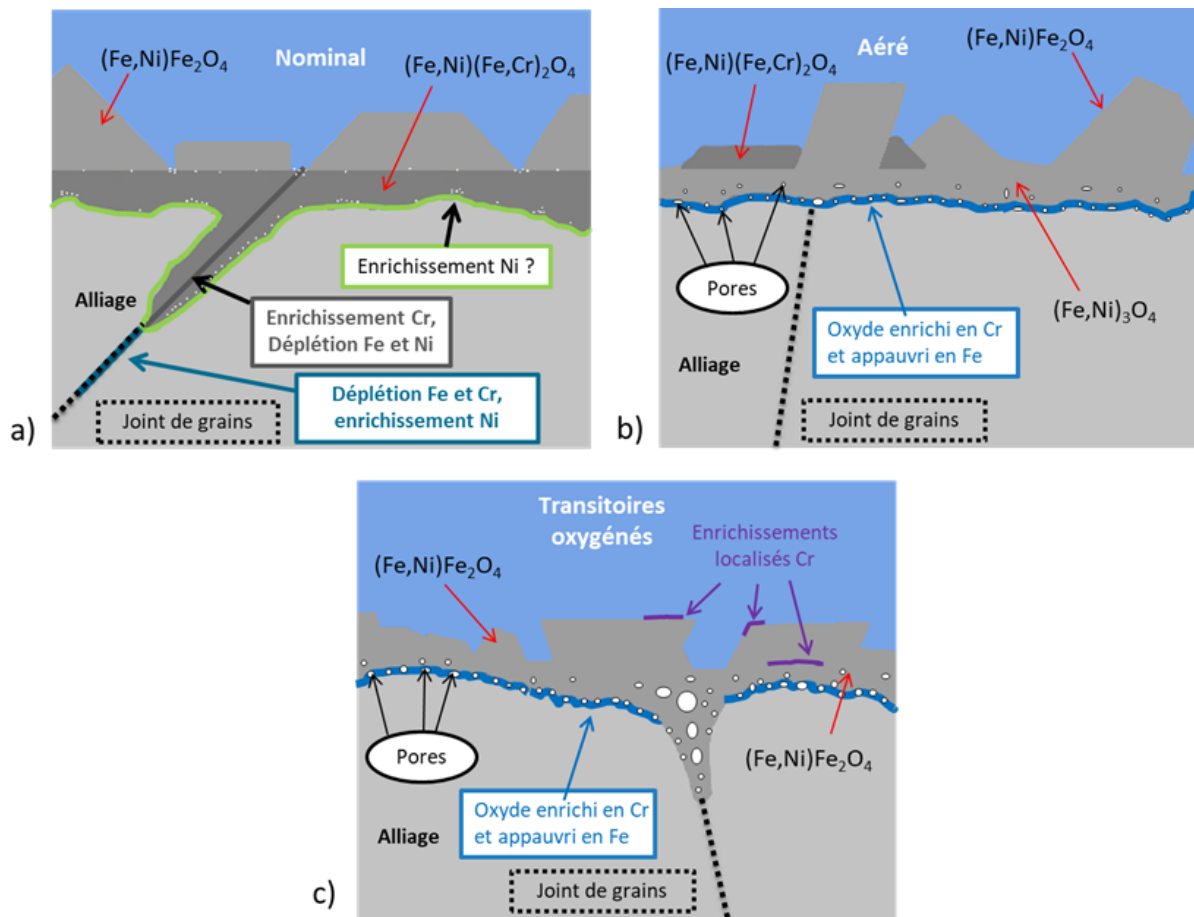


Figure 112 Schémas récapitulatif des oxydes de la phase austénitique pour les coupons non prédéformés oxydés en milieu primaire REP avec différentes conditions d'oxydation : a) Milieu primaire nominal ; b) Milieu primaire aéré ; c) Milieu primaire avec transitoires oxygénés.

Ainsi, les oxydes formés en milieu primaire nominal sur les coupons non prédéformés sont :

- Une couche externe de cristallites pyramidales, facettées, essentiellement constituées de fer et d'un peu de nickel. Etant donné les conclusions de la revue bibliographique, ces cristallites sont supposées être constituées d'une magnétite contenant un peu de nickel.
- Une couche interne continue, constituée de nanograins de structure spinelle, orientés dans toutes les directions mais présentant une relation d'épitaxie avec l'alliage, riche en chrome et en fer, et contenant un peu de nickel. L'interface métal/oxyde est rugueuse, contrairement à l'interface interne, qui est plane. Des pores nanométriques peuvent être localement observés, près de ces deux interfaces.
- Des pénétrations localisées d'oxyde intergranulaires, constituées d'un oxyde de composition similaire de la couche interne ; l'oxyde est enrichi en chrome par rapport à celle-ci, notamment en son centre.

En plus de cela, un enrichissement en nickel métallique est constaté dans l'alliage près de l'interface métal/oxyde. De même, une déplétion en fer et chrome, associée à un enrichissement en nickel, est constatée en avant de la pointe de la pénétration, sur une distance de quelques dizaines de nanomètres.

En milieu primaire aéré, aucune pénétration localisée d'oxyde n'a été observée sur les coupons non prédéformés (*Figure 112-b*). Seule une couche de surface est observée ; elle est constituée par :

- Une couche externe de cristallites pyramidales et facettées, de structure spinelle. Deux populations peuvent être distinguées en termes de composition : les plus grandes cristallites sont essentiellement constituées de fer, et de nickel. Les plus petites cristallites contiennent également une faible teneur en chrome (environ 10% à 15% atomiques).
- Une couche interne continue, essentiellement constituée de fer et d'une teneur relativement importante en nickel (20% à 30% atomiques), mais ne contenant pas de chrome. L'interface métal/oxyde est rugueuse, et des pores allant jusqu'à une dizaine de nanomètres sont observés. Etant donné les résultats de la littérature, elle est supposée être de structure spinelle, ce qu'il resterait à vérifier (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006).
- Un oxyde riche en chrome, très fin (10 - 30 nm), dont la structure n'est pas connue.

Avec transitoires oxygénés, les oxydes formés se présentent sous la forme d'une couche de surface très semblable à celle obtenue en milieu aéré, et de pénétrations intergranulaires d'oxyde (*Figure 112-c*).

En ce qui concerne la couche de surface :

- La couche externe est constituée de cristallites pyramidales et facettées de magnétite, contenant également un peu de nickel, comme en milieu primaire nominal. Des enrichissements localisés en chrome peuvent également être observés sur les faces externes de certaines de ces cristallites, ainsi qu'à l'interface interne/externe.
- La couche interne est constituée d'un oxyde spinelle, et présentant la même composition qu'en milieu aéré : essentiellement composé de fer et de nickel, et dépourvue de chrome. Cette couche présente des pores de grandes dimensions, pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Elle est également monocristalline, pour l'échantillon caractérisé ; cette caractéristique plutôt inhabituelle doit toutefois être confirmée sur d'autres grains.
- Un film très mince (30 nm au maximum) d'oxyde riche en chrome et appauvri en fer est observé sous la couche interne. Sa structure n'est pas déterminée, de même que sa composition exacte, étant donné sa très faible épaisseur.

Enfin, la composition des pénétrations localisées d'oxyde n'a pas pu être caractérisée à ce jour, en l'absence d'une telle pénétration dans la lame MET étudiée.

Ces résultats montrent que l'oxygène dissous a un effet sur la nature et la composition des oxydes formés sur les échantillons non prédéformés. L'effet sur la morphologie de l'oxyde formé sur les échantillons prédéformés et les éprouvettes de CSC a également été étudié et fait l'objet de la sous-partie suivante.

### 5.3. EFFET DU CHARGEMENT MECANIQUE SUR LA MORPHOLOGIE DE L'OXYDE

Dans de nombreux modèles de CSC, l'amorçage ou la propagation de fissures de CSC se produit par rupture mécanique de la couche d'oxyde de surface ou de pénétrations localisées d'oxyde. C'est par exemple le cas du modèle de glissement / dissolution proposé par Ford (Ford, 1984), pour la propagation de fissures de CSC en milieu REB, ou le modèle local d'amorçage de Couvant (Couvant et al., 2015a) pour l'amorçage de fissures de CSC dans le cas des alliages base nickel en milieu primaire REP nominal. Ce dernier modèle pourrait toutefois être également appliqué au cas des aciers inoxydables en milieu primaire REP, puisque des pénétrations intergranulaires sont formées. Il prévoit en particulier la rupture de pénétrations intergranulaires d'oxyde sous l'effet des contraintes mécaniques comme première étape pour l'amorçage de fissures de CSC. La densité et la forme des pénétrations localisées sont donc susceptibles de jouer un rôle de premier plan dans l'étape d'amorçage.

La revue bibliographique montre que la prédéformation donne lieu à des pénétrations intragranulaires (au niveau de bandes et de macles de déformation, par exemple), en plus des pénétrations intergranulaires. Elle montre également qu'une charge appliquée pendant l'oxydation donne lieu à des pénétrations localisées plus profondes, qu'il y ait ou non prédéformation, ainsi qu'à une couche interne plus épaisse. Au contraire, l'effet de la prédéformation seule sur la cinétique de formation de la couche interne en milieu primaire nominal n'est pas clairement déterminé. Peu de résultats sont publiés en milieu primaire nominal, et nous n'en avons pas trouvé en milieu primaire aéré ou avec transitoires oxygénés. Par conséquent, nous avons étudié l'effet de la prédéformation sur la morphologie des couches d'oxyde de surface et des pénétrations localisées d'oxyde, dans les trois milieux d'intérêt. L'effet de la prédéformation sur la cinétique d'oxydation en surface et aux joints de grains sera traité dans la sous-partie suivante.

L'effet d'un chargement mécanique a également été étudié en caractérisant la morphologie des couches d'oxyde de surface formées sur les éprouvettes testées en traction lente après prédéformation et présentées dans le chapitre 4. Faute d'observations suffisantes, le cas des pénétrations localisées d'oxyde formées sur ces éprouvettes n'a globalement pas été traité. De même, la cinétique d'oxydation en surface et intergranulaire n'a pas été étudiée pour ces éprouvettes.

La matrice des échantillons caractérisés dans cette partie est présentée dans le *Tableau 16*, à l'exception des éprouvettes de CSC, dont les conditions d'essais sont rappelées dans le

*Tableau 17.*

*Tableau 16 Eprouvettes prédéformées par traction et oxydées en milieu primaire REP*

Milieu d'essai	Référence échantillon	Teneur en gaz dissous (ppm)	Température / Autoclave	Prédéformation	Durée totale d'oxydation (h)
Nominal	EP1	2,3 - 2,5 (H <sub>2</sub> )	340°C 316L	11 %	500
	EP10	2,2 - 3,1 (H <sub>2</sub> )	340°C CoPo	11 %	905
Aéré	EP11 et EPTA-6	7,8 – 11,4 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	11 %	1055
Transitoires	EP12 et EPTA-8	2,2 – 3,1 (H <sub>2</sub> ) 9,0 – 11,0 (O <sub>2</sub> )	340°C CoPo	11 %	1055

Tableau 17 Conditions d'essais des éprouvettes de traction lente

Milieu d'essai	Essai	Teneur en gaz dissous (ppm)	Durée totale d'oxydation (h)	Durée d'essai de CSC (h)	Déformation plastique finale (%)
Nominal	N2	2,5 - 3,5 (H <sub>2</sub> )	1055	905	3,6
Aéré	A2	7,8 – 11,0 (O <sub>2</sub> )	1055	905	4,3
Transitoires	T1	2,2 – 3,1 (H <sub>2</sub> ) 9,0 – 11,0 (O <sub>2</sub> )	1055	905	4,1

### 5.3.1. Effet d'une prédéformation et du chargement mécanique sur les couches d'oxyde de surface

Les observations MEB en surface réalisées sur les éprouvettes prédéformées et les éprouvettes de CSC montrent que, dans le cas de la phase austénitique, la couche externe est constituée de cristallites individuelles, facettées, de la même taille que celles observées sur les échantillons non prédéformés (*Figure 113 a-c*). La densité de cristallites externes est plus faible sur la ferrite que sur l'austénite, en milieu nominal. En milieu aéré et avec transitoires oxygénés, les bandes de ferrite résiduelle semblent situées à un niveau plus bas que les grains d'austénite environnants, comme pour les coupons non prédéformés. Des cristallites externes facettées sont toutefois observées sur la ferrite, avec transitoires oxygénés. La prédéformation et la traction lente n'ont donc pas d'effet significatif sur la morphologie des oxydes en surface, à cette échelle d'observation.

Les observations MEB en coupe transverse (*Figure 114*) montrent que, quelles que soient les conditions d'oxydation, l'aspect des couches d'oxyde sur les éprouvettes prédéformées à 11% est similaire à celui obtenu sur des coupons non prédéformés.

En milieu primaire nominal, la couche interne n'est pas poreuse, et l'interface interne/externe est aisément visible en électrons rétrodiffusés. Cette interface interne/externe n'est pas toujours plane du fait de la rugosité générée par la prédéformation (*Figure 114-a*).

En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, des pores sont présents à l'intérieur de la couche interne et notamment au niveau de l'interface interne/externe. Il est difficile de distinguer les deux couches sur les clichés en électrons rétrodiffusés. Par ailleurs, en milieu aéré, des particules d'or-palladium provenant d'une microgrille déposée en surface de l'éprouvette avant prédéformation sont observées, à l'interface entre la couche interne et les cristallites externes (*Figure 114-d*). L'emplacement de ces particules suggère que :

- La couche externe croît au-dessus de la surface initiale, donc par un processus cationique ;
- La couche interne croît sous la surface initiale de l'échantillon, donc par un processus anionique.

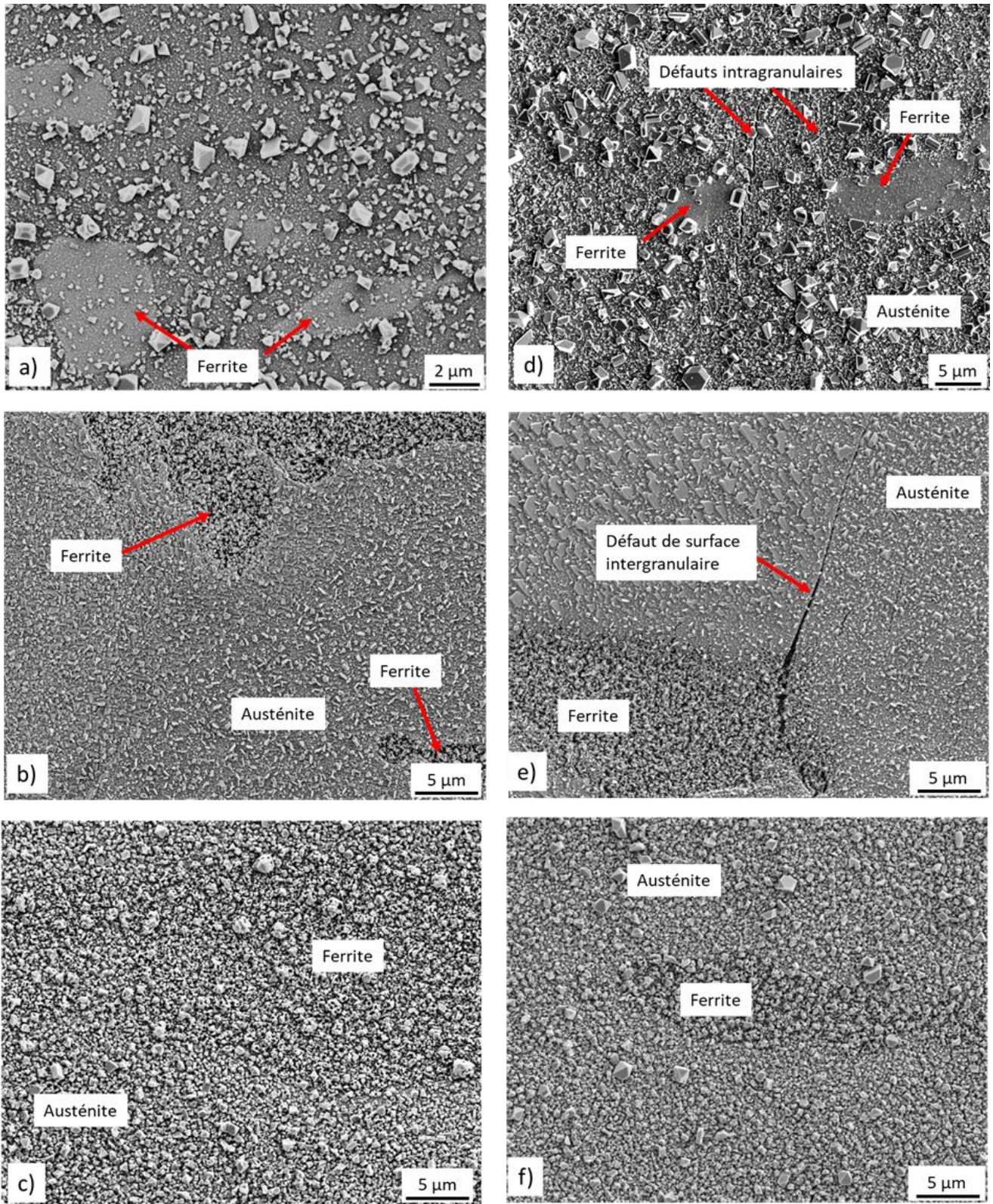


Figure 113 Micrographies MEB en surface d'éprouvettes prédéformées à 11% (a-c) et de CSC (d-f) oxydées à 340°C : a) éprouvette EP1 (500h, milieu primaire nominal) ; b) éprouvette EPTA-6 (1055h, milieu primaire aéré) ; c) éprouvette EPTA-8 (1055h, milieu primaire avec transitoires oxygénés) ; d) éprouvette EPTA-4 (1055h, milieu primaire nominal) ; e) éprouvette EPTA-5 (1055h, milieu primaire aéré) ; f) éprouvette EPTA-7 (1055h, milieu primaire avec transitoires oxygénés).



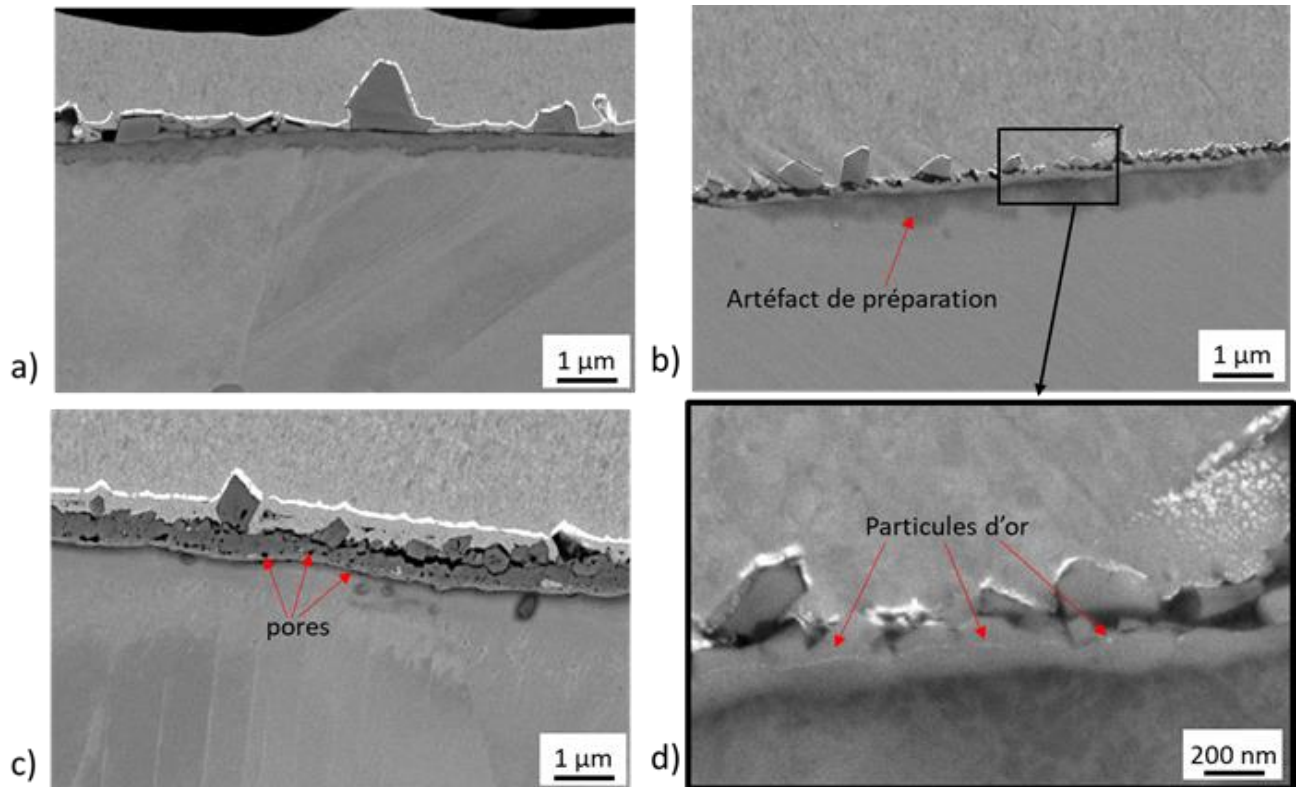


Figure 114 Micrographies MEB en coupe d'éprouvettes prédéformées 11% oxydées à 340°C, au niveau de grains d'austénite : a) éprouvette EP10 (905h, milieu primaire nominal) ; b) éprouvette EP11 (630h, milieu primaire aéré) ; c) éprouvette EP12 (1055h, milieu primaire avec transitoires oxygénés) ; d) détail de l'image b), correspondant au cadre noir.

Des observations en coupe par MEB-FIB ont été réalisées sur les éprouvettes de CSC (Figure 115). La morphologie des couches de surface est, encore une fois, similaire à celle observée sur les coupons non prédéformés et sur les échantillons prédéformés. De même, l'épaisseur de la couche interne est du même ordre de grandeur, à savoir environ quelques centaines de nm.

Des particules d'or-palladium provenant des microgrilles sont également visibles sur les micrographies de la Figure 115. Ces clichés montrent qu'en milieu nominal et aéré, les particules d'or sont situées à l'interface interne/externe. Comme pour le cas des éprouvettes prédéformées, cette position suggère une croissance anionique de la couche interne et une croissance anionique des cristallites externes.

Cependant, on peut noter que les particules d'or provenant des microgrilles ne forment pas une couche continue, à même d'empêcher complètement l'oxydation. De ce fait, en cas de dissolution de la couche interne d'oxyde, ces particules peuvent régresser en même temps que la surface initiale, vers l'intérieur de l'échantillon. Il n'est donc pas possible de conclure que ces particules marquent bien l'emplacement de la surface initiale de l'échantillon. Sans remettre en cause les sens de croissance des couches d'oxyde, ces observations ne permettent donc pas de se prononcer sur une éventuelle dissolution de la couche interne d'oxyde. Si un tel phénomène est *a priori* exclu en milieu primaire nominal, la question subsiste en milieu aéré. Il serait donc nécessaire de réaliser d'autres observations, notamment en milieu aéré, pour apporter une réponse à cette question.

Avec transitoires oxygénés, les particules d'or-palladium visibles sur les images MEB sont moins nombreuses, de plus grande taille, et sont nettement moins rapprochées. Toutefois, là encore, la couche externe semble plutôt située au-dessus de ces particules d'or et la couche interne, en-dessous. Les mêmes déductions peuvent donc être faites pour les modes de croissance des couches.

On peut également noter, localement, la présence d'espaces vides, orientés verticalement, et situés sous l'interface interne/externe. De même, des espaces vides horizontaux sont aussi observés entre la couche interne et la cristallite externe située au-dessus (*Figure 115-d*). Ces espaces vides pourraient être les indicateurs d'une dissolution (non uniforme) de la couche d'oxyde. Là encore, des essais et observations supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer ce résultat.

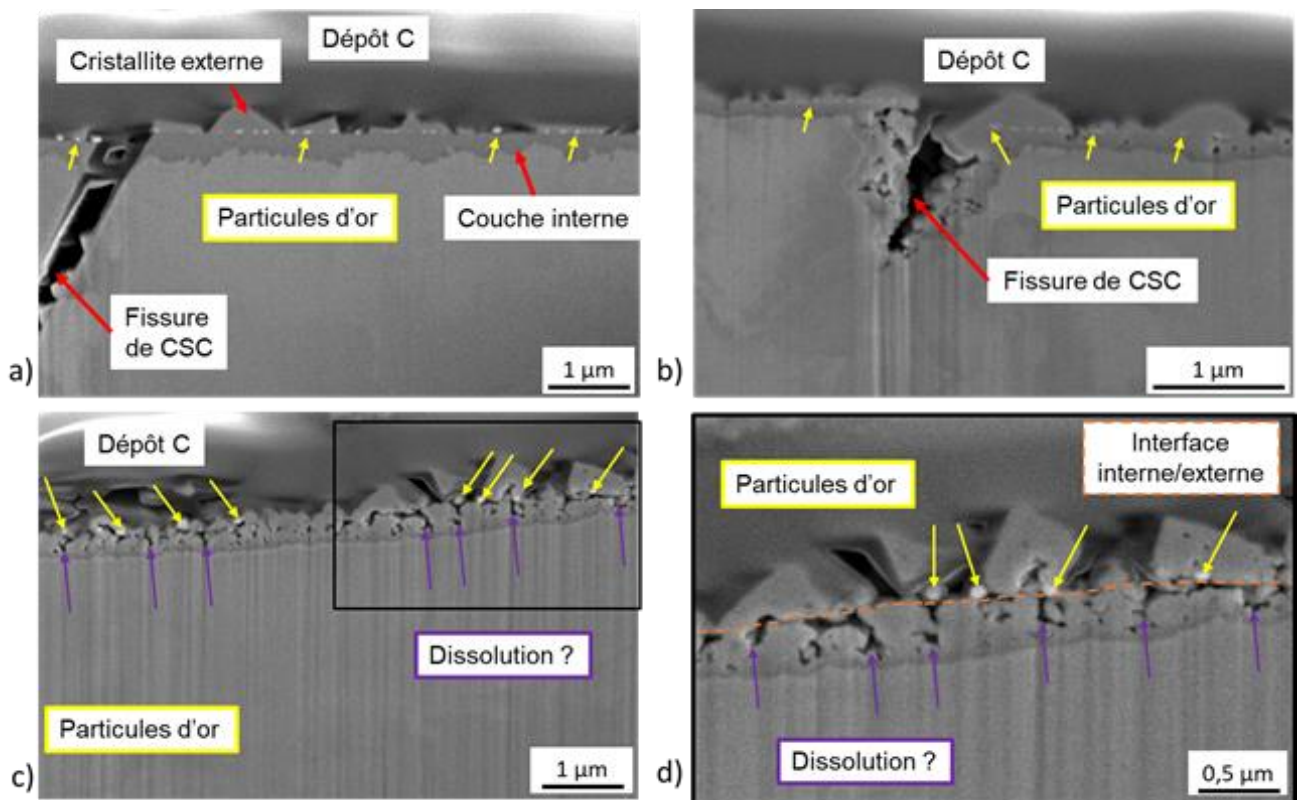


Figure 115 Micrographies MEB en coupe (électrons secondaires) de la couche d'oxyde formée en surface des éprouvettes de CSC après 1055h à 340°C. Des particules d'or-palladium provenant des microgrilles sont présentes sur les clichés. a) milieu primaire nominal ; b) milieu primaire aéré ; c) milieu primaire avec transitoires oxygénés ; d) détail de l'image c), correspondant au cadre noir.

Au niveau des bandes de ferrite, les observations en coupe réalisées sur l'éprouvette de CSC (*Figure 116*) testée en milieu primaire nominal montrent une couche d'oxyde duplex, avec une couche interne très fine, de l'ordre de 10 nm. En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, un oxyde poreux d'une épaisseur de l'ordre de quelques microns est observé. Comme pour les coupons non prédéformés, une couche de cristallites externes est présente au-dessus de l'oxyde poreux, avec transitoires oxygénés. Ces conclusions sont également valables pour les éprouvettes prédéformées.

La Figure 116-c montre également une pénétration localisée d'oxyde, qui semble rompue, située sous l'oxyde poreux. La formation de cette pénétration est peut-être liée à la traction lente, puisqu'aucune pénétration de ce type n'est observée sur l'éprouvette prédéformée. Il n'est pas possible de savoir si cette pénétration se situe le long d'une interface austénite/ferrite, ou d'un joint de grains austénite/austénite. Du fait du faible nombre d'observations par MEB-FIB, il n'est pas non plus possible de dire s'il s'agit d'un phénomène ponctuel ou non. Des observations plus détaillées sur l'éprouvette de CSC testée avec transitoires oxygénés seront nécessaires pour répondre à ces questions.

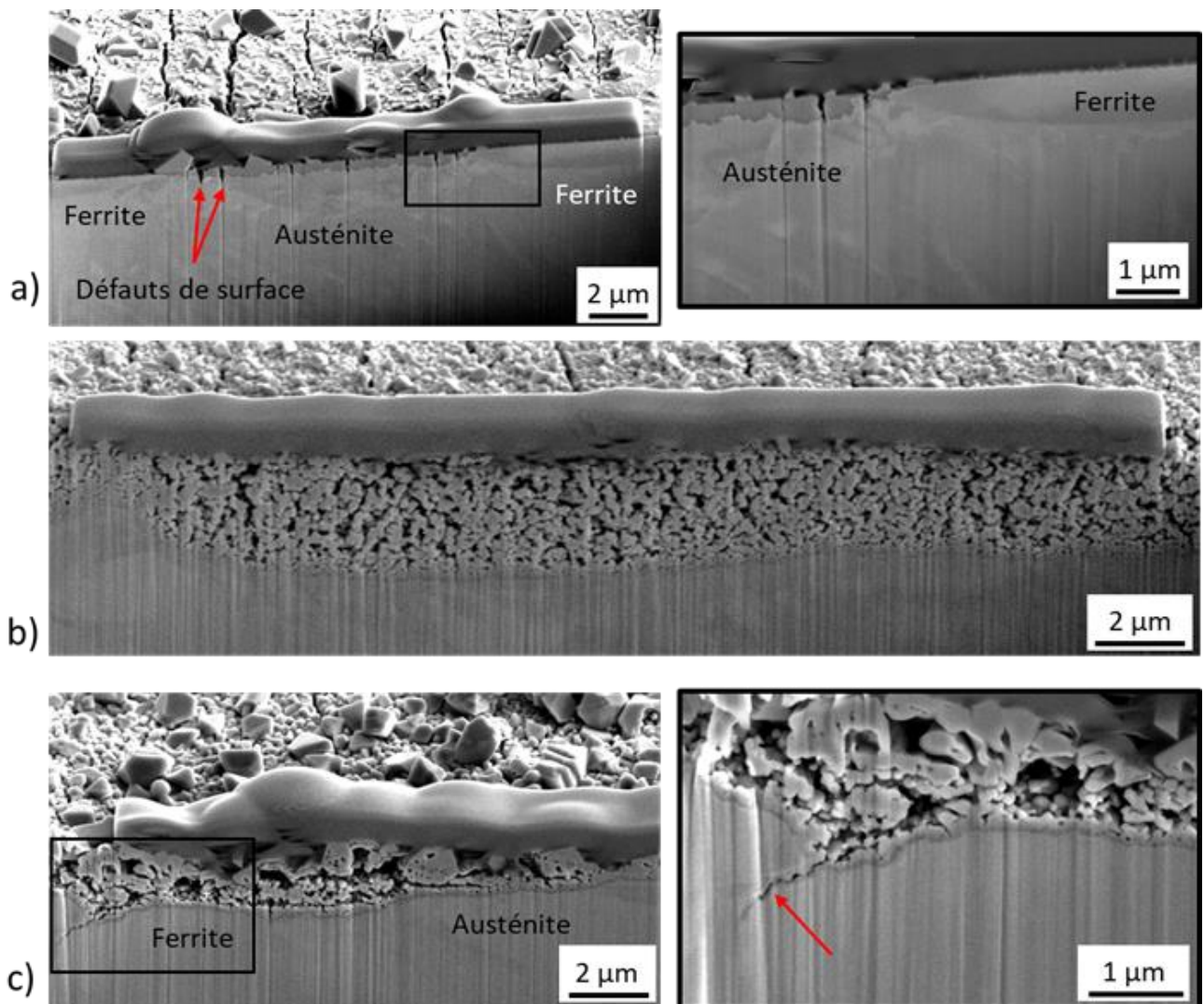


Figure 116 Micrographies MEB en coupe en électrons secondaires de l'oxyde formé en surface de bandes de ferrite résiduelles sur les éprouvettes de CSC testées pendant 1055h à 340°C a) en milieu primaire nominal ; b) en milieu primaire aéré ; c) en milieu primaire avec transitoires oxygénés.

### 5.3.2. Influence de la déformation sur les pénétrations d'oxyde

Dans le cas des éprouvettes prédéformées puis oxydées en conditions nominales, deux types de pénétrations sont observées : des pénétrations d'oxyde intergranulaires et intragranulaires. Les pénétrations intergranulaires ont généralement une forme aigüe, comme c'est le cas pour celle de la Figure 117-a. Les pénétrations intragranulaires sont localisées à l'aplomb des lignes de glissement et sont, de manière générale, nettement plus arrondies. Ponctuellement, des pénétrations intragranulaires aigües ont également été observées, comme dans le cas de la Figure 117-a.

Avec transitoires oxygénés, seules des pénétrations intergranulaires ont été observées sur les éprouvettes prédéformées. Deux types de pénétrations ont été relevés. Dans le premier cas (Figure 117-b), l'oxyde de la pénétration a le même aspect (contraste et pores) que la couche interne. Dans le second cas (Figure 117-c), l'oxyde de la pénétration présente un contraste plus sombre (en électrons rétrodiffusés) que celui de la couche interne. Ce contraste correspondrait plutôt à celui de la couche interne formée en conditions nominales.

Enfin, pour l'éprouvette prédéformée oxydée en milieu primaire aéré pendant 1055h (EP11), les observations MEB en coupe n'ont pas permis de mettre en évidence de pénétration localisée d'oxyde.

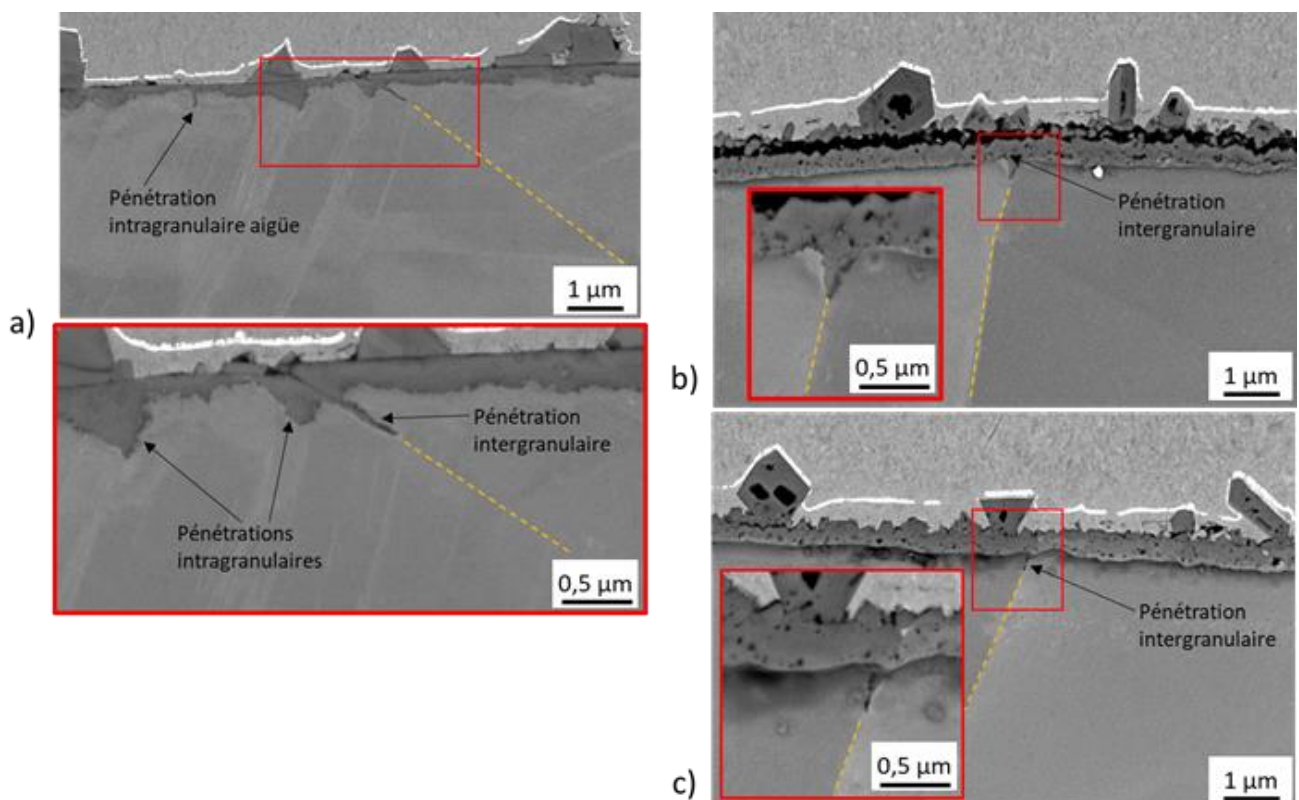


Figure 117 Micrographies MEB en coupe (électrons rétrodiffusés) de pénétrations localisées d'oxyde observées sur les éprouvettes prédéformées 11% oxydées à 340°C: a) pendant 905h en milieu primaire nominal ; b) et c) pendant 1055h en milieu primaire avec transitoires oxygénés.

Fautes d'observations, les pénétrations localisées d'oxyde ne peuvent pas être étudiées, pour les éprouvettes de CSC testées en milieu aéré et avec transitoires oxygénés.

En revanche, des pénétrations localisées intergranulaires, d'une profondeur pouvant atteindre 1 à 2  $\mu\text{m}$  (Figure 118), ont été observées par Qi Huang sur l'éprouvette de l'essai de CSC testée en milieu primaire nominal (essai N2) (Huang, 2020). La morphologie de ces pénétrations semble similaire à celles observées sur les éprouvettes prédéformées, de même que leur profondeur. En revanche, ces pénétrations sont généralement rompues, probablement sous l'effet de la traction lente. Ces résultats sont issus d'un faible nombre d'observations ; il serait donc nécessaire de réaliser des observations complémentaires, sur une longueur de coupe plus importante. Ces observations permettraient aussi de vérifier si des pénétrations intragranulaires sont également formées.

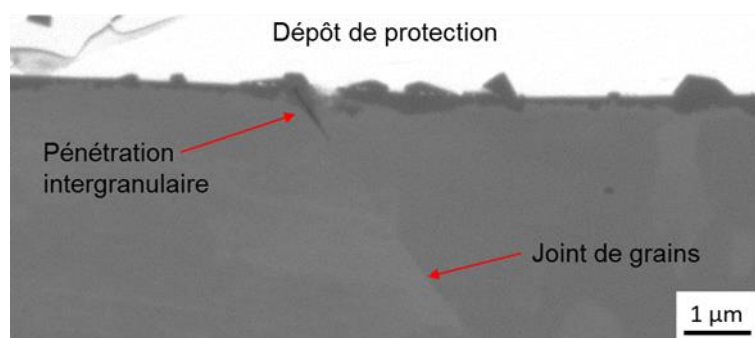


Figure 118 Micrographie MEB en coupe (électrons rétrodiffusés) d'une pénétration localisée d'oxyde observée sur l'éprouvette de CSC testée pendant 1055h à 340°C en milieu primaire nominal. D'après (Huang, 2020).

### 5.3.3. Synthèse

Ces observations montrent que la prédéformation, ainsi que la traction lente n'ont pas d'effet significatif sur la morphologie des couches d'oxyde de surface, en dehors de la rugosité de l'interface interne/externe.

Grâce aux microgrilles d'or-palladium présentes sur ces échantillons, il a pu être montré que les particules d'or sont situées à l'interface interne/externe, dans les trois milieux. Cela suggère que la couche externe croît par un processus cationique, tandis que la couche interne se forme par un processus anionique. Avec transitoires oxygénés, des espaces vides situés sous la ligne de particules d'or suggèrent également qu'un phénomène de dissolution de la couche interne pourrait avoir lieu. Etant donné les implications en termes de mécanismes d'oxydation, cette question devra donc être abordée dans la suite de l'étude, à la fois avec transitoires oxygénés et en milieu aéré.

La prédéformation n'a pas non plus d'effet sur les pénétrations intergranulaires d'oxyde : de telles pénétrations sont observées, en milieu nominal, et avec transitoires oxygénés, et leur taille est cohérente avec celles formées sur les coupons non prédéformés. En revanche, la prédéformation permet la formation de pénétrations intragranulaires d'oxyde, situées au niveau de bandes de déformation, en milieu nominal.

Enfin, la traction lente pourrait favoriser la formation de pénétrations intergranulaires de grande taille (de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ), en milieu nominal ; cela reste à confirmer par un plus grand nombre d'observations.

## 5.4. CINÉTIQUE D'OXYDATION

La cinétique d'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal semble avoir été relativement peu étudiée. La revue bibliographique montre que la dispersion et l'incertitude sur les résultats sont importantes, et que de nombreux facteurs (écrouissage de surface, charge appliquée pendant l'oxydation, température, etc) semblent avoir un effet du premier ordre sur la cinétique d'oxydation. En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, la cinétique d'oxydation ne semble pas avoir été étudiée à ce jour. Une étude sur nos échantillons oxydés dans les trois milieux d'intérêt est donc nécessaire.

En milieu primaire nominal, seule la couche interne est considérée comme protectrice vis-à-vis de la CSC. Par conséquent, dans cette partie, la couche externe n'est pas incluse dans l'étude de la cinétique d'oxydation.

De plus, les pénétrations localisées d'oxyde sont susceptibles de jouer un rôle dans l'amorçage des fissures de CSC. Les fissures de CSC observées dans le cadre de cette étude étant intergranulaires, l'évolution de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires en fonction du temps sera également étudiée, en milieu primaire nominal.

### 5.4.1. Cinétique d'oxydation en milieu primaire nominal

#### 5.4.1.1. Couche interne

L'évolution de l'épaisseur moyenne de la couche interne formée en surface est représentée en fonction de la durée d'oxydation sur la *Figure 119*. Le point à 100h correspond à une mesure d'épaisseur effectuée à partir d'images STEM-HAADF acquises sur le coupon C5, oxydé à 320°C, selon le protocole décrit à la section 5.1.3 de ce chapitre. L'ensemble des autres points correspond à des mesures effectuées à partir d'images MEB, sur des coupons et une éprouvette prédéformée oxydés à 340°C. Le protocole est également décrit à la section 5.1.3.

Bien que les températures d'essai soient légèrement différentes d'un échantillon à l'autre, elles restent proches. De plus, des résultats de la littérature (Matthews et al., 2017) montrent que l'épaisseur de la couche interne formée en milieu primaire nominal est du même ordre de grandeur à 320°C et 360°C. Ceci suggère que la comparaison entre ces différents échantillons fait sens.

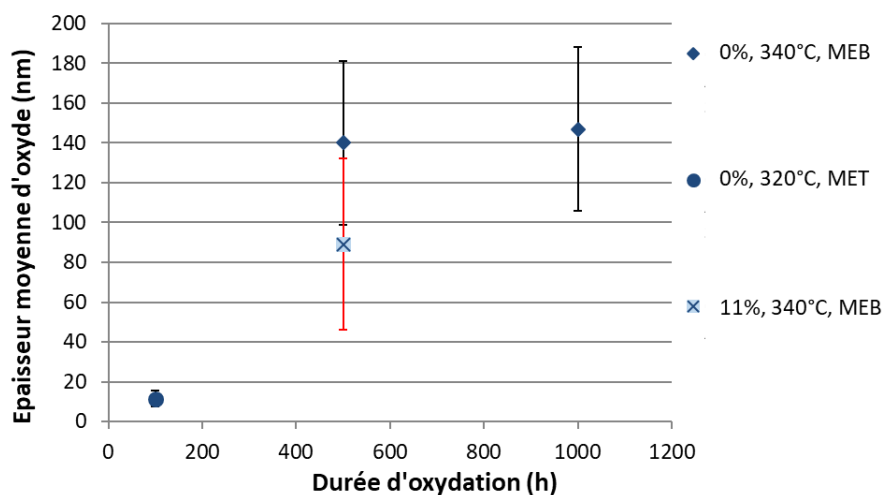


Figure 119 Épaisseur moyenne de la couche interne en fonction de la durée d'oxydation en milieu primaire nominal, mesurée sur des coupons et sur une éprouvette prédéformée à 11% par traction. La barre d'erreur pour l'éprouvette prédéformée est en rouge.

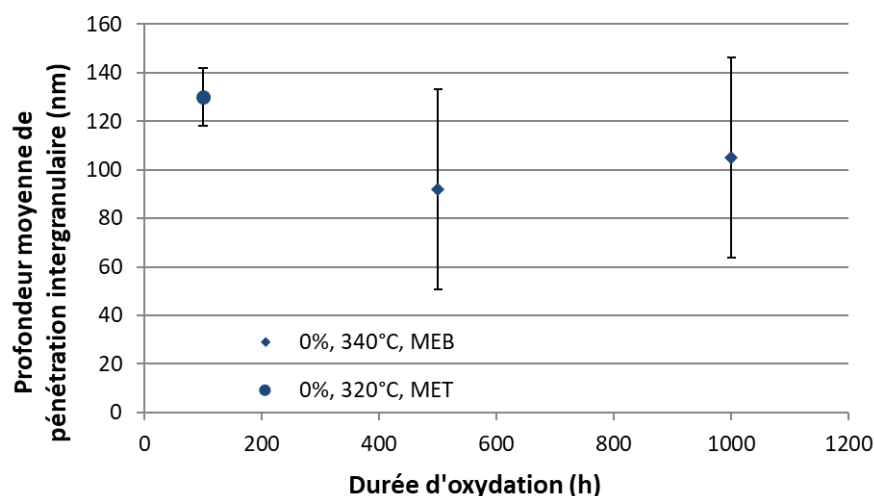
Après 100h d'oxydation à 320°C, la couche interne est extrêmement fine, avec une épaisseur d'environ 11 nm, ce qui explique l'impossibilité de la mesurer au MEB.

Après 500h et 1000h d'oxydation, l'épaisseur de la couche interne est de 140 +/- 41 nm (500h) et 147 +/- 44 nm (1000h) pour les deux coupons oxydés sans prédéformation. L'écart entre l'épaisseur obtenue après 100h et 500h d'oxydation indique que la cinétique d'oxydation est plus rapide au cours des premières heures d'oxydation, puis ralentit fortement, puisqu'elle n'évolue plus entre 500h et 1000h.

Enfin, une mesure a été réalisée sur un échantillon prédéformé par traction jusqu'à 11% de déformation plastique et oxydé 500h. L'épaisseur de la couche interne est de 89 +/- 43 nm, contre 140 +/- 41 nm pour le coupon non prédéformé. La prédéformation semblerait donc donner lieu à un ralentissement de la cinétique d'oxydation, mais les incertitudes sur les mesures d'épaisseur étant conséquentes, il convient de rester prudent. Des mesures supplémentaires, sur un coupon et une éprouvette prédéformée (11%), oxydés pendant 905 h, pourraient être réalisées pour confirmer cette conclusion. Dans tous les cas, un effet accélérateur de la prédéformation sur la profondeur moyenne des pénétrations intergranulaires semble exclu.

#### 5.4.1.2. Pénétrations intergranulaires d'oxyde

La profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde a également été mesurée, sur les coupons non prédéformés et oxydés 100h, 500h et 1000h en milieu nominal. Les résultats sont récapitulés sur le graphique de la *Figure 120*.



*Figure 120* Profondeur moyenne de pénétration d'oxyde aux joints de grains en fonction de la durée d'oxydation, pour des coupons non prédéformés oxydés en milieu primaire nominal.

Dans le cas du coupon oxydé 100h, deux pénétrations intergranulaires sont présentes sur la lame MET observée (*Figure 121*). Cette lame a été prélevée par FIB dans une zone préalablement analysée par EBSD, ce qui permet d'affirmer que ces deux pénétrations sont localisées au niveau de deux joints de grains généraux. La profondeur des deux pénétrations est de 136 et 124 nm, respectivement, soit une profondeur moyenne de 130 nm.

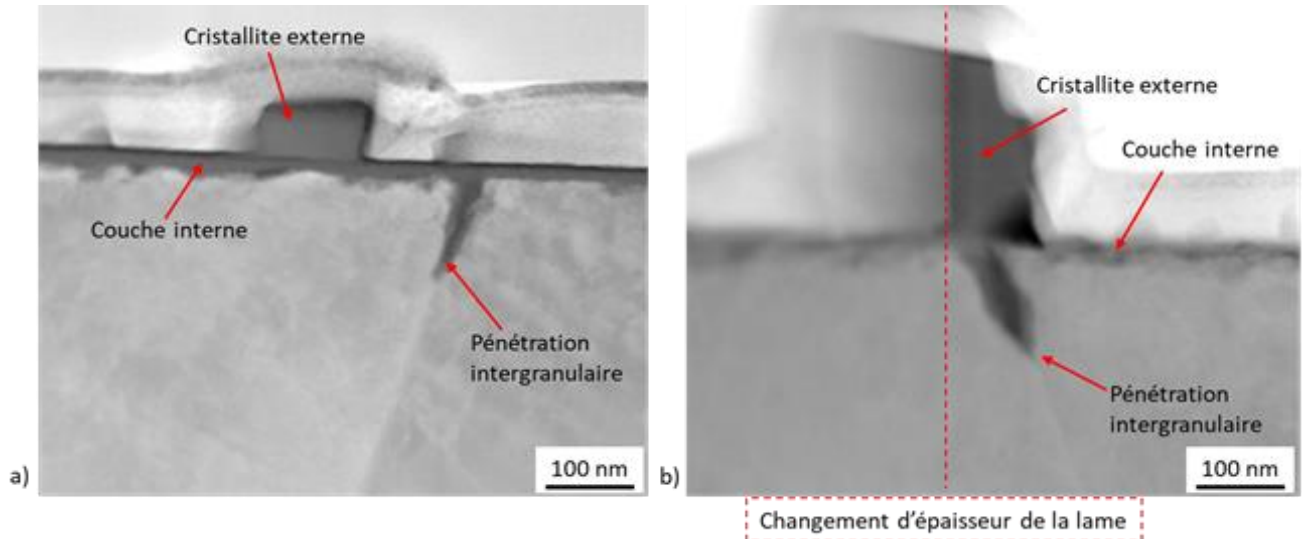


Figure 121 Micrographies STEM-HAADF des deux pénétrations intergranulaires d'oxyde observées sur la lame MET issue du coupon oxydé 100h à 320°C.

Dans le cas des coupons oxydés à 340°C, le dépouillement est effectué selon la méthodologie présentée au paragraphe 5.1.3, avec une trentaine de joints de grains analysés par échantillon. En moyenne, la profondeur de pénétration est de l'ordre de 92 +/- 78nm après 500h et de 105 +/- 74 nm après 1000h d'oxydation. Comme pour les couches de surface, la profondeur des pénétrations évolue donc peu entre 500 et 1000h d'oxydation. Cependant, la distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde (Figure 122) montre que la proportion de pénétrations les plus profondes (250 nm et plus) augmente avec la durée d'oxydation.

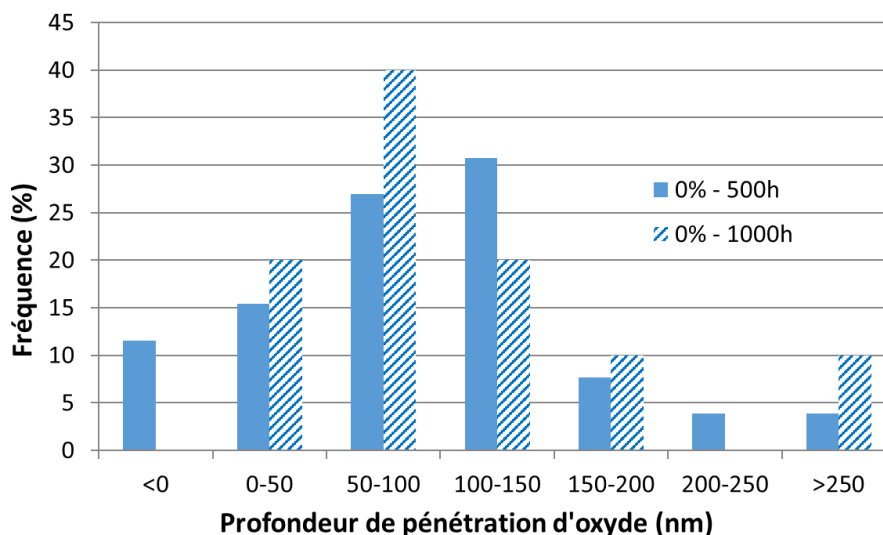


Figure 122. Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains mesurées sur des échantillons non prédéformés testés 500 h et 1000 h à 340°C en milieu primaire nominal.



#### 5.4.2. Cinétique d'oxydation en milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés

En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, l'épaisseur de la couche interne a été mesurée par MEB sur un coupon et une éprouvette prédéformée oxydés 1055 h à 340°C. Pour ces échantillons, l'épaisseur a été mesurée manuellement car les contrastes de la couche interne et de la couche externe sur les micrographies MEB en électrons rétrodiffusés sont similaires et ne permettent pas d'appliquer un seuillage sur les niveaux de gris pour les distinguer. La position de l'interface interne/externe peut toutefois être estimée grâce à la morphologie des cristallites externes, de forme pyramidale. De plus, une séparation nette entre les deux couches est observée sur beaucoup de clichés du fait d'un « décollement » de la couche externe lors de la préparation des échantillons.

L'épaisseur de la couche interne a également été mesurée à partir de micrographies STEM-HAADF pour les coupons oxydés à 340°C pendant 480h en milieu primaire aéré (coupon C10) et 240h avec transitoires oxygénés (coupon C25).

Les résultats des mesures de l'épaisseur moyenne de la couche interne d'oxyde de surface sont récapitulés sur les graphiques de la *Figure 123* pour le milieu aéré et de la *Figure 124* pour les essais avec transitoires oxygénés.

##### Milieu primaire aéré

Après 480h d'oxydation, l'épaisseur de la couche interne est estimée à 89 +/- 30 nm. Cette épaisseur est multipliée par un facteur proche de 2 après 1055h d'oxydation. Pour cette durée d'exposition, la couche interne a une épaisseur moyenne de 177 +/- 40 nm dans le cas du coupon non prédéformé, et de 110 +/- 23 nm dans le cas de l'éprouvette prédéformée jusqu'à 11%. Comme en milieu nominal, la croissance de la couche interne semble donc ralentie par la prédéformation par traction effectuée.

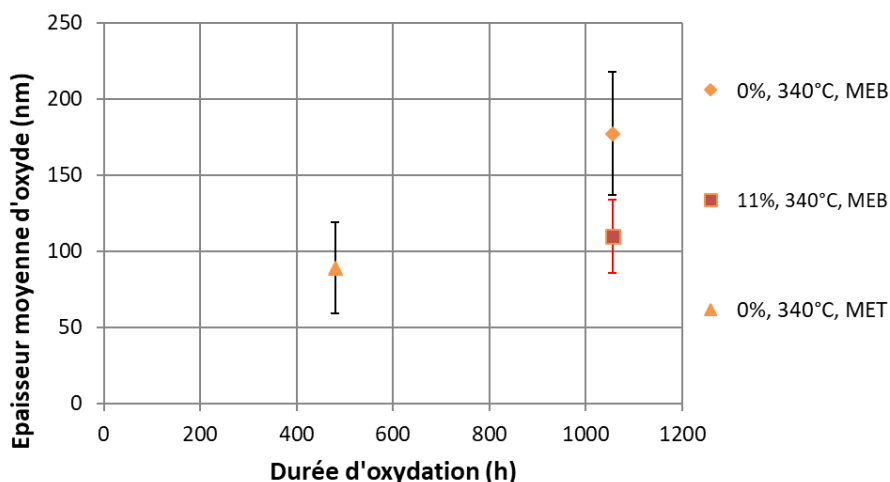


Figure 123 Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche interne avec la durée d'oxydation pour des échantillons non prédéformés et prédéformés 11% par traction, oxydés à 340°C en milieu primaire aéré. La barre d'erreur pour l'éprouvette prédéformée est en rouge.

### Milieu primaire avec transitoires oxygénés

Pour ce milieu, deux durées totales d'oxydation ont été testées : 240h et 1055h. Toutefois, il est à noter que deux protocoles légèrement différents, en termes de durée de cycle, et de proportion de phases aérées vs phases hydrogénées, ont été appliqués pour ces deux durées d'essai. S'il est toujours possible de comparer les résultats de ces deux essais, on ne peut pas, au sens strict, en déduire une cinétique d'oxydation. En effet, il n'est pas à exclure que les caractéristiques des essais avec transitoires aient un effet sur la cinétique d'oxydation.

Pour l'essai d'une durée de 240h, l'épaisseur de la couche interne est estimée à 189 nm +/- 70 nm. Après 1055h d'exposition, les épaisseurs moyennes des couches formées en surface pour le coupon non prédéformé et l'éprouvette prédéformée 11% sont presque identiques, et égales à 287 +/- 121 nm et 285 +/- 48 nm. Les points qui les représentent sont superposés sur la *Figure 124*.

Enfin, la cinétique de croissance des pénétrations intergranulaires n'a pas été étudiée de manière quantitative, pour les essais avec transitoires oxygénés, bien que des pénétrations intergranulaires aient été observées.

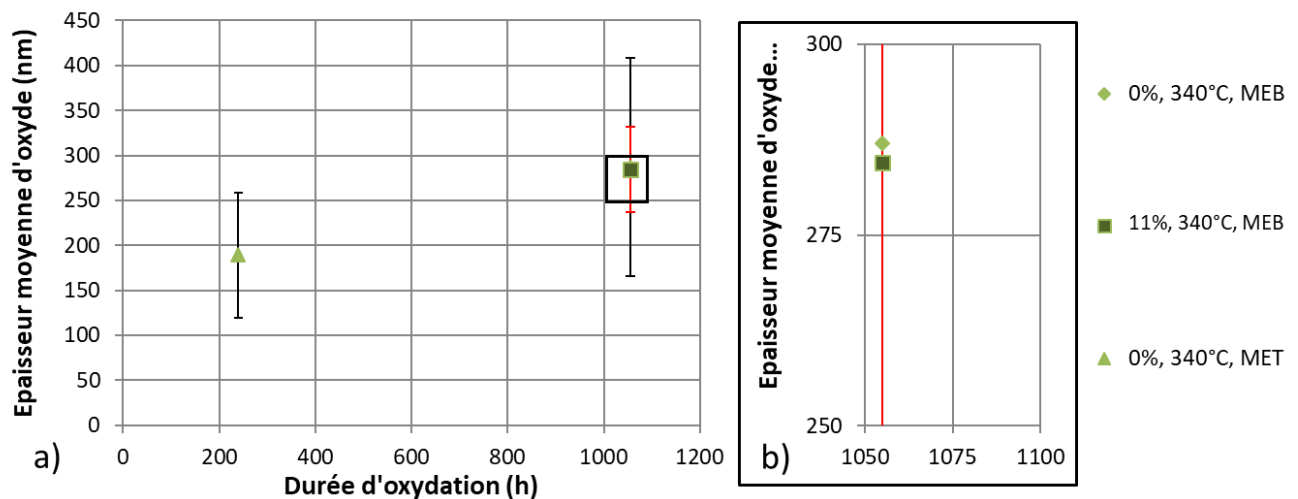


Figure 124 a) Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche interne avec la durée d'oxydation pour des échantillons non prédéformés et prédéformés 11% par traction, oxydés à 340°C en milieu primaire avec transitoires oxygénés. La barre d'erreur pour l'éprouvette prédéformée est en rouge. b) Détail de l'image a), correspondant au cadre noir.

### 5.4.3. Synthèse : effet du milieu sur la cinétique d'oxydation

L'ensemble des résultats obtenus dans les trois milieux sont rassemblés sur la *Figure 125* ci-dessous.

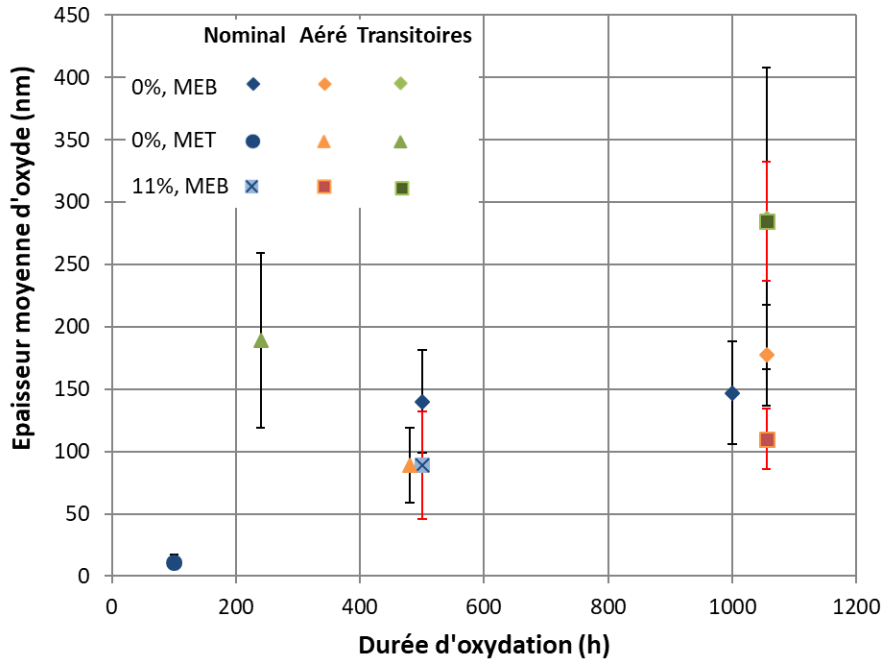


Figure 125 Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche interne avec la durée d'oxydation, pour des échantillons non prédéformés et prédéformés 11% par traction, après oxydation dans les trois milieux de l'étude. Les barres d'erreur pour les éprouvettes prédéformées sont en rouge.

Les coupons non prédéformés oxydés en milieu primaire nominal et aéré pendant 500h (respectivement 480h) et 1000h (respectivement 1055h) peuvent être comparés deux à deux : étant donné que la cinétique d'oxydation dans ces deux milieux est lente, la différence d'épaisseur due à l'écart entre les durées d'essai peut être supposée négligeable. En milieu aéré, l'épaisseur obtenue après environ 500h d'oxydation est légèrement plus faible qu'en milieu nominal, tandis que celle obtenue après environ 1000h est légèrement supérieure (*Figure 125*). On peut donc en conclure que les épaisseurs sont du même ordre de grandeur dans ces deux milieux. Il n'y a donc pas d'effet de l'oxygène dissous sur la cinétique de croissance de la couche interne. Cette conclusion semble aussi valable pour les échantillons prédéformés, puisque l'épaisseur est un peu plus faible que pour les échantillons non prédéformés, dans les deux milieux. Il faudrait néanmoins le confirmer en comparant deux échantillons avec des durées d'oxydation équivalentes.

Au contraire, l'épaisseur de la couche interne formée après 1055h en milieu primaire avec transitoires oxygénés est nettement plus élevée que dans les deux autres milieux pour des durées équivalentes (*Figure 125*). L'écart-type est également trois fois plus élevé que dans les autres milieux, ce qui traduit une hétérogénéité plus importante de l'épaisseur de la couche.

Même s'il n'y a pas d'essai de durée comparable dans les deux autres milieux, la cinétique d'oxydation avec transitoires oxygénés semble nettement plus rapide dès le début des essais, comme l'indique l'épaisseur de 189 +/- 70 nm obtenue dès 240h d'essai. Les transitoires oxygénés semblent donc avoir un effet accélérateur sur la cinétique d'oxydation, pour les faibles durées d'essai. En revanche, pour des durées d'essai plus importantes, la cinétique de croissance augmente lentement, comme dans les deux autres milieux. Dans ce milieu, l'épaisseur de la couche est équivalente avec et sans prédéformation, contrairement à ce qui est obtenu dans les deux autres

milieux. Cela pourrait néanmoins provenir de l'erreur très importante commise sur l'estimation de l'épaisseur de la couche, pour le coupon non prédéformé oxydé 1055h. Il faudrait donc comparer un autre couple d'échantillons (avec et sans prédéformation) pour déterminer une tendance, ce qui nécessitera d'effectuer d'autres essais d'oxydation.

Enfin, du fait du faible nombre de points, et des incertitudes importantes sur les valeurs d'épaisseur, il est délicat de déterminer des lois cinétiques pour la croissance de la couche interne. Des courbes de tendance logarithmiques peuvent être proposées les échantillons non prédéformés (*Figure 126*). Des lois paraboliques pourraient également être envisagées, au moins en milieu nominal et aéré. Des résultats supplémentaires seront nécessaires pour affiner les lois d'oxydation ; en particulier, la tendance pour des durées d'oxydation de l'ordre de quelques milliers d'heure.

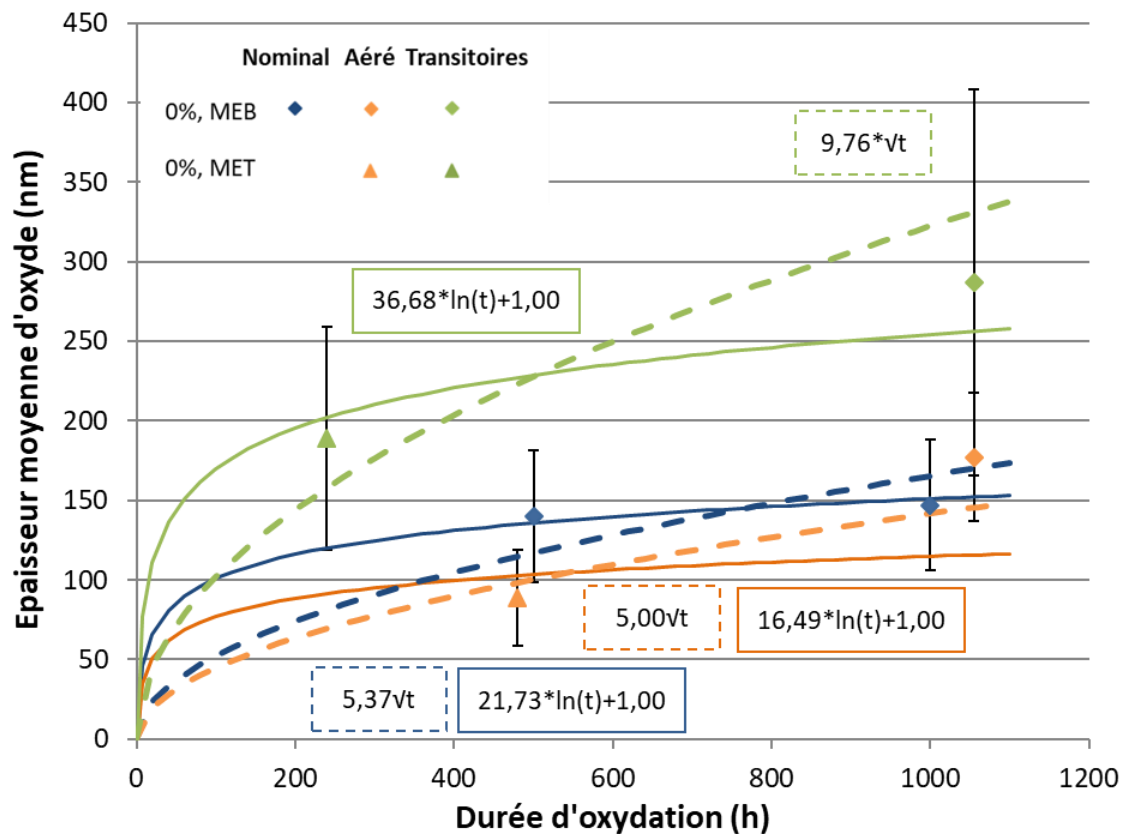


Figure 126 Courbes de tendances logarithmiques et paraboliques obtenues pour les essais d'oxydation réalisés à 340°C en milieu primaire nominal, aéré, et avec transitoires oxygénés.

Pour mieux comprendre l'origine de cet effet accélérateur des transitoires oxygénés, il est possible de décomposer les essais d'oxydation avec transitoires en une succession d'étapes en milieu nominal et aéré. Toutefois, il est nécessaire, pour cela, de préciser le scénario d'oxydation pour les essais avec transitoires oxygénés. La proposition d'un tel scénario, ainsi que son application à la cinétique d'oxydation de la couche interne avec transitoires oxygénés, seront donc réalisés dans la partie suivante.

## 5.5. SYNTHÈSE

Dans cette partie, nous avons montré que quelles que soient les conditions d'oxydation et l'histoire mécanique de l'échantillon, il y a formation d'une couche duplex d'oxyde de surface sur les grains d'austénite. La localisation de particules d'or-palladium, déposé en surface de certains échantillons, suggère que la couche interne continue est formée selon un mécanisme anionique alors que la couche externe croît selon un mécanisme cationique et/ou se forme par redéposition.

Dans les trois milieux d'essai, la couche externe d'oxyde est composée de cristallites individuelles, de forme pyramidale, facettées, avec une taille allant de quelques dizaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de cristallites de magnétite, contenant un peu de nickel, en milieu nominal et avec transitoires oxygénés. En milieu aéré, les cristallites, toujours de structure spinelle, contiennent une teneur en nickel plus importante, ou bien contiennent également une teneur limitée en chrome.

La couche interne est continue, avec une interface rugueuse avec l'alliage, et une interface interne/externe plane, dans les trois milieux d'essais. En revanche, la composition du milieu a un effet très important sur la morphologie et la composition de la couche interne.

Ainsi, la couche interne comporte des pores nanométriques à ces deux interfaces en milieu nominal, alors que des pores de plus grandes dimensions sont observés dans les deux autres milieux. Elle est constituée d'un oxyde spinelle, contenant du fer (25-50% at.) et du nickel (10% at.), et riche en chrome (40-65% at.) en milieu nominal. En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, l'oxyde spinelle, est essentiellement constitué de fer, avec une teneur relativement élevée de nickel (20 à 30%). Il est, en revanche, dépourvu de chrome. Dans ces deux milieux, un film d'oxyde de très faible épaisseur (10-30 nm au plus), situé à l'interface métal/oxyde, présente une composition riche en chrome (jusqu'à 45%) et fortement appauvrie en fer par rapport à la couche interne (40-50 %).

La cinétique de croissance de la couche interne est similaire en milieu nominal et aéré, dans le cas des coupons non prédéformés. En revanche, avec transitoires oxygénés, la croissance de la couche interne est nettement plus rapide. De plus, l'accélération par rapport aux deux autres milieux semble avoir lieu pendant les 240 premières heures d'oxydation ; la cinétique de croissance semble ensuite lente, comme dans les deux autres milieux. Nous reviendrons sur cette question dans la partie suivante (paragraphe 6.3.2).

La composition des couches de surface n'a pas été analysée dans le cas d'éprouvettes prédéformées ou de CSC, mais la structure duplex et la morphologie des couches n'est pas affectée, ce qui suggère que la composition est similaire à celle obtenue sur les coupons non prédéformés. La prédéformation ralentit de façon modérée la croissance de la couche interne, en milieu nominal et aéré ; les incertitudes sont trop importantes pour conclure avec transitoires oxygénés. Quelques observations montrent également que l'épaisseur de la couche interne reste du même ordre de grandeur sur les éprouvettes de CSC, quel que soit le milieu.

En plus des couches de surface, des pénétrations intergranulaires d'oxyde sont également observées, en milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés. La composition du milieu a également une influence sur l'oxydation localisée puisqu'aucune pénétration n'est observée en milieu aéré.

Des analyses par MET-EDS montrent qu'en milieu primaire nominal, ces pénétrations sont constituées d'un oxyde de composition similaire à celui de la couche interne. Le joint de grains non oxydé en avant de la pénétration est enrichi en nickel, et appauvri en chrome et fer, par rapport à l'alliage, sur une distance de quelques dizaines de nanomètres. Avec prédéformation, des pénétrations intragranulaires, d'une profondeur comparable aux pénétrations intergranulaires et situées au niveau de bandes de déformation, sont également observées en milieu nominal. La traction lente semble accélérer la croissance de ces pénétrations, en milieu nominal ; mais cela demanderait à être vérifié, en raison du faible volume d'observations sur ces échantillons.

Enfin, la composition du milieu a également un effet important sur la morphologie des oxydes formés sur les bandes de ferrite résiduelle. En milieu nominal, une couche duplex d'oxyde de surface, d'aspect similaire à celle formée sur l'austénite, est observée ; la principale différence est que la couche interne est extrêmement fine (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur après 500 ou 905 h d'oxydation). En milieu primaire aéré et avec transitoires oxygénés, un oxyde très poreux se forme sur une profondeur de quelques  $\mu\text{m}$ . Avec transitoires oxygénés, l'oxyde poreux est surmonté d'une couche de cristallites externes pyramidales et facettées, comme sur la phase austénitique. Ces caractéristiques sont valables pour les coupons, ainsi que pour les éprouvettes prédéformées et de CSC. Ces essais d'oxydation nous ont donc permis de montrer que l'oxygène dissous, à une teneur constante ou sous forme de transitoires oxygénés, a un effet important sur la morphologie, la composition, et la cinétique de croissance des couches d'oxyde de surface, à la fois sur l'austénite et la ferrite résiduelle  $\delta$ , ainsi que sur la formation de pénétrations localisées d'oxyde. De plus, l'effet du milieu sur les oxydes formés semble valable aussi bien avec que sans prédéformation et traction lente. Ces différences sont susceptibles d'expliquer l'effet sur la sensibilité à la CSC, mis en évidence dans la partie 4 de ce manuscrit. C'est pourquoi, le lien entre les deux phénomènes d'oxydation et de CSC fera l'objet de la partie suivante.



Chapitre 6 :  
Effet de l'oxygène dissous  
sur l'oxydation et la sensibilité à la CSC  
des aciers inoxydables écrouis



## 6. EFFET DE L'OXYGENE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA SENSIBILITE A LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES ECROUIS

Les essais de CSC réalisés en milieu primaire nominal, en milieu aéré et avec transitoires oxygénés ont mis en évidence un effet marqué du milieu d'essai sur les réseaux de fissures observés en surface des éprouvettes de traction lente préalablement pré-écrouies à 11%. Ainsi, si les densité, longueur et profondeur de fissures mesurées en milieu primaire et avec transitoires oxygénés sont équivalentes, elles sont beaucoup plus faibles en milieu aéré. Quel que soit le milieu, les fissures sont intergranulaires, orientées perpendiculairement à la direction de traction lente et affectent principalement les joints de grains généraux. Les joints de grains spéciaux  $\Sigma 3$  sont quant à eux résistants à la CSC dans tous les milieux étudiés.

La chimie du milieu a également un effet sur les oxydes formés en surface et aux joints de grains. Ainsi, la couche interne est peu poreuse et riche en chrome en milieu nominal, tandis qu'elle est fortement poreuse et dépourvue de chrome, à l'exception d'une très fine couche à l'interface alliage / oxyde, en milieu aéré et avec transitoires oxygénés. Cette différence de composition pourrait avoir un impact sur le caractère protecteur de la couche interne, et donc sur la sensibilité à la CSC. De plus, des pénétrations intergranulaires d'oxyde, qui peuvent constituer des précurseurs de fissures de CSC, sont observées en milieu nominal, et avec transitoires oxygénés, mais pas en milieu aéré.

Cette partie vise à établir un lien entre oxydation et sensibilité à la CSC pour chacun des trois milieux d'intérêt, en s'appuyant à la fois sur les résultats de cette étude ainsi que sur les données disponibles dans la littérature. Ce rapprochement des deux phénomènes nous permet de proposer :

- des éléments de mécanisme concernant l'oxydation en surface et aux joints de grains ; dans le cas des transitoires oxygénés, un scénario d'oxydation est ainsi proposé ;
- des scénarios de fissuration intergranulaire par CSC, pour le cas des essais de traction lente réalisés dans cette étude.

Ces différents points seront abordés pour chacun des trois milieux d'intérêt. Nous allons tout d'abord nous concentrer sur les résultats d'oxydation et de CSC en milieu primaire nominal, qui constitue le milieu de référence pour notre étude.

### 6.1. OXYDATION ET CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL

#### 6.1.1. Nature des oxydes et cinétique d'oxydation en milieu primaire nominal

Nature des couches de surface et cinétique d'oxydation de la couche interne

Dans le chapitre 5, nous avons montré que les échantillons oxydés en milieu primaire REP nominal forment une double couche d'oxyde de surface avec :

- une couche externe discontinue, constituée de cristallites pyramidales de  $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$  ;
- une couche interne continue et nanocristalline, d'un oxyde de type spinelle  $(\text{Fe,Ni})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ .

L'interface interne/externe est parfaitement plane dans le cas des échantillons non prédéformés, et peut être rugueuse dans le cas d'échantillons prédéformés ou après essai de CSC.

Cette description des deux couches d'oxyde est en accord avec les résultats de la littérature, obtenus en milieu primaire REP nominal ainsi qu'en milieu REB hydrogéné ou désaéré (Bach, 2018 ; Dumerval, 2014 ; Kuang et al., 2012 ; Lister et al., 1987 ; Perrin et al., 2013 ; Soulas et al., 2013 ; Terachi et al., 2006). La relation d'épitaxie mise en évidence entre une partie des nanograins de la couche interne et le grain d'alliage sous-jacent est en accord avec les résultats de Soulas et

Dumerval (Dumerval, 2014 ; Soulas et al., 2013).

La Figure 127 présente une synthèse des épaisseurs de couche interne mesurées dans le cadre de cette étude et issues d'autres travaux de la littérature. Dans tous les cas, les épaisseurs varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres, pour des durées d'oxydation comprises entre 10 et 1000h. Pour une durée d'oxydation donnée, il y a une forte dispersion des épaisseurs relevées, ce qui rend délicate l'identification d'une loi d'oxydation. Toutefois, nous pouvons dire que l'application d'une prédéformation ne semble pas avoir un effet du premier ordre sur la cinétique de croissance de cette couche, comme le montrent nos résultats ainsi que ceux de Lozano-Perez et Matthews (Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews et al., 2017 ; Matthews, 2019).

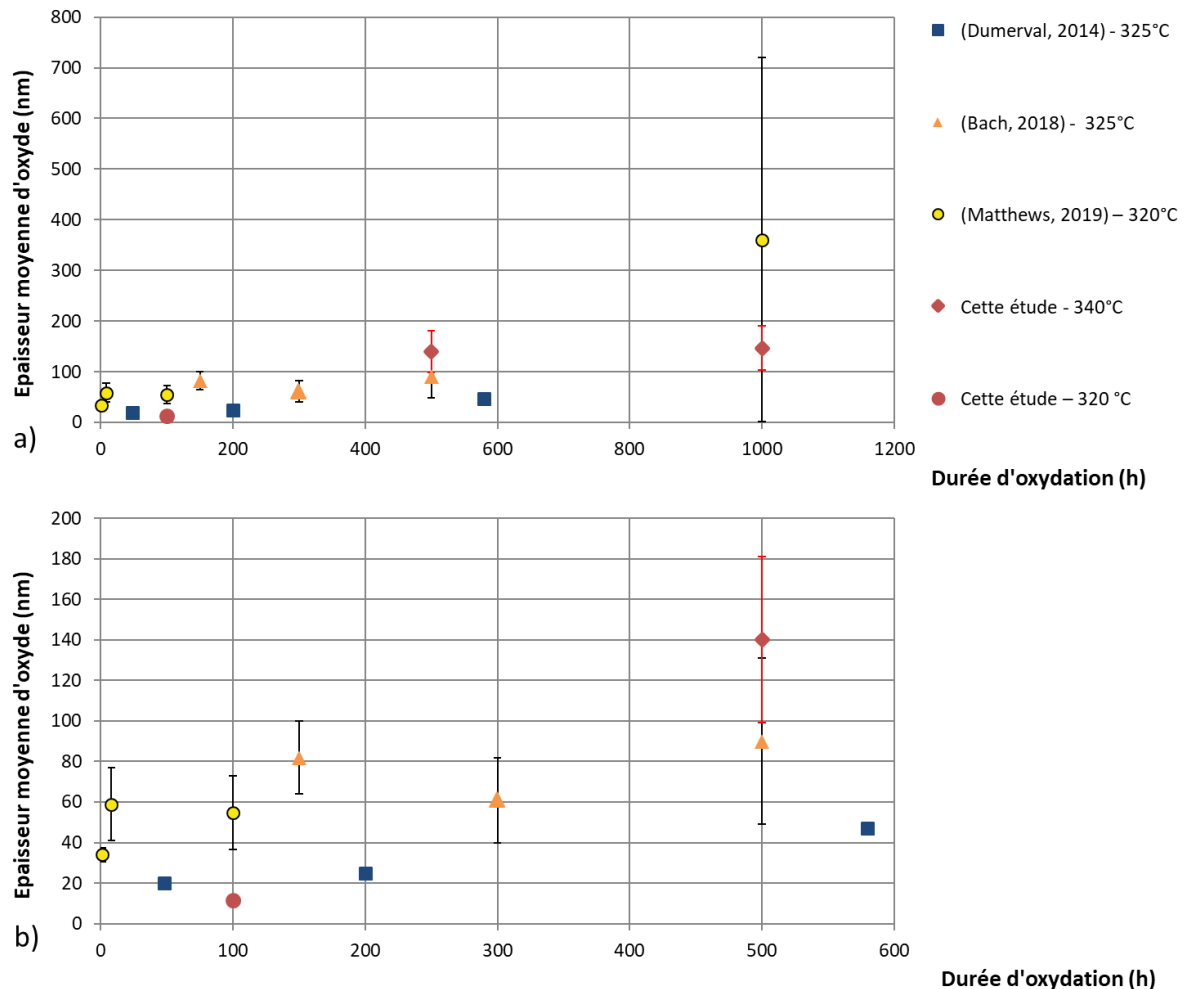


Figure 127 Épaisseur de la couche interne formée en milieu primaire nominal, pour des échantillons non prédéformés issus de notre étude, ainsi que de celles de Bach, Dumerval et Matthews (Bach, 2018 ; Dumerval, 2014 ; Matthews, 2019) : a) Résultats jusqu'à 1000h d'oxydation ; b) Zoom sur les 600 premières heures d'oxydation. Les barres d'erreur pour les résultats de cette étude sont en rouge.

Au niveau des bandes de ferrite résiduelle, nos observations montrent qu'une couche d'oxyde duplex est formée. Elle est d'aspect similaire à celle formée sur la phase austénitique, mais avec une épaisseur beaucoup plus faible. C'est également ce que concluent les études de Pimentel et al et Mukahiwa et al (Mukahiwa et al., 2019 ; Pimentel et al., 2017). La couche externe est essentiellement constituée de fer, tandis que la couche interne est un peu plus riche en chrome que celle formée sur l'austénite voisine (Mukahiwa et al., 2019 ; Pimentel et al., 2017). Cette différence de composition pourrait expliquer la différence d'épaisseur entre l'oxyde formé sur la ferrite et celui sur l'austénite : une couche plus riche en Cr serait plus protectrice vis-à-vis de l'oxydation, ce qui ralentirait la cinétique d'oxydation.

#### Nature et cinétique de croissance des pénétrations localisées d'oxyde

Des pénétrations localisées d'oxyde se forment en milieu primaire nominal. En l'absence d'une prédéformation, elles sont uniquement intergranulaires et ont généralement une morphologie aiguë. Des pénétrations intragranulaires, plus émoussées et situées au niveau de bandes de déformation, sont aussi observées dans le cas d'échantillons prédéformés.

L'oxyde constitutif des pénétrations intergranulaires est semblable à celui de la couche interne, mais présente une teneur un peu plus élevée en Cr, en particulier au centre de la pénétration. De plus, un appauvrissement en chrome et fer, accompagné d'un enrichissement en nickel est observé sur quelques dizaines de nanomètres le long du joint de grains en avant de la pointe de la pénétration. Ceci est en accord avec les observations de Lozano-Perez et al, Kruska et al, et Matthews (Kruska et al., 2011 ; Kruska et al., 2012 ; Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews et al., 2017 ; Matthews, 2019).

L'évolution de la profondeur des pénétrations d'oxydes avec la durée d'oxydation est représentée sur la *Figure 128*. Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature (Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews, 2019), l'épaisseur moyenne de la couche interne est ajoutée à nos valeurs de profondeurs données dans le chapitre 5. Il faut de plus noter que les résultats des trois études n'ont pas la même représentativité, d'un point de vue statistique. Le résultat de l'étude de Lozano-Perez et al est issu d'une reconstruction 3D par FIB de 3 joints de grains. L'incertitude associée à la valeur reportée traduit donc la dispersion de la profondeur de pénétration le long d'un même joint de grains et d'un joint à l'autre. Dans l'étude de Matthews, ainsi que dans cette étude, la profondeur de pénétration est mesurée, dans un même plan, sur plusieurs joints de grains (entre 3 et 7 pour Matthews, au moins 20 pour cette étude). Le fait que les profondeurs moyennes obtenues soient dans la même gamme de valeurs alors que les deux protocoles d'observations sont différents indique que les résultats obtenus dans ces trois études sont cohérents.

L'une des lois cinétiques utilisées dans la littérature (Caballero Hinostroza, 2016 ; Couvant et al., 2015b ; Wehbi, 2014) pour rendre compte de la cinétique d'oxydation des joints de grains en milieu primaire est une loi logarithmique, dont la forme est donnée dans l'*Équation 6*, où A et B sont des constantes positives.

$$\text{Équation 6 : Profondeur } (t) = A \cdot \ln(1 + Bt)$$

Cette loi reprend le formalisme mathématique de la loi cinétique proposée par MacDonald (MacDonald, 1999) dans le cadre du modèle des défauts ponctuels qu'il a développé pour rendre compte de la cinétique d'oxydation des alliages austénitiques en milieu primaire.

Le jeu de données issues de l'étude de Matthews, est utilisé pour identifier les paramètres de la loi de l'*Équation 6* (*Figure 128*). Etant données les différences de température et de nuance d'une étude à l'autre, il n'est pas possible de tracer une seule courbe de tendance permettant d'approcher l'ensemble des résultats présentés sur la *Figure 128*. Les résultats de Matthews sont choisis car ils permettent d'obtenir une tendance sur une plage de durée d'oxydation très étendue.

Il apparaît que la courbe de tendance ainsi obtenue permet une bonne approximation des résultats de Matthews, notamment pour les faibles durées d'oxydation (1, 8 et 100h). Même sans être tracée en fonction de ces résultats, elle passe par les barres d'erreur des points obtenus après 500 et 1000h de notre étude ; nos résultats sont donc cohérents avec ceux de la littérature.

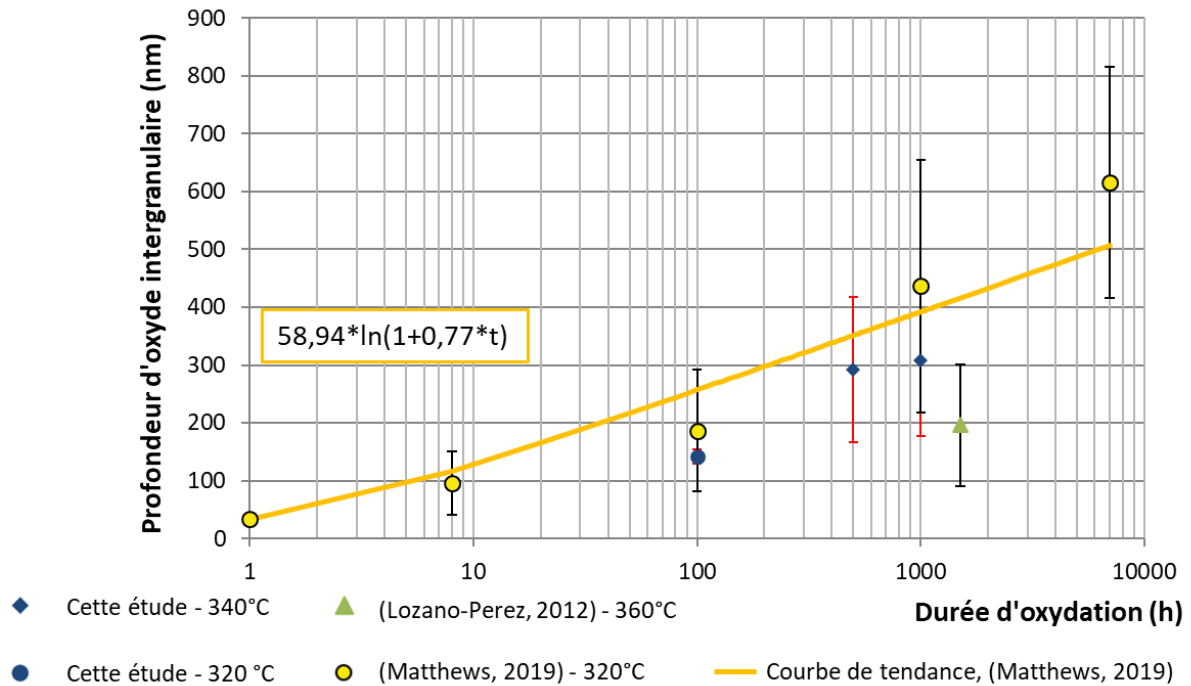


Figure 128 a) Evolution de la profondeur d'oxyde intergranulaire en fonction du temps, pour des échantillons non prédéformés issus de cette étude, ainsi que de celles de Matthews et de Lozano-Perez et al (Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews, 2019). La couche interne est incluse dans ces mesures de profondeur. Les barres d'erreur pour les résultats de cette étude sont en rouge.

Nos premières observations suggèrent que la prédéformation n'a pas d'effet significatif sur les valeurs moyennes des profondeurs d'oxydation intergranulaires, en cohérence avec les résultats de Matthews et Lozano-Perez et al (Lozano-Perez et al., 2012 ; Matthews et al., 2017 ; Matthews, 2019). Les résultats de Lozano-Perez et al semblent toutefois indiquer que la profondeur maximale des pénétrations intergranulaires d'oxyde augmente avec la prédéformation (Lozano-Perez et al., 2012), mais ceci mériterait d'être confirmé sur plus de trois grains observés.

En revanche, toujours selon Lozano-Perez et al, l'application d'une charge inférieure à la limite d'élasticité macroscopique lors de l'oxydation d'un échantillon prédéformé, conduit à une augmentation d'un facteur 2 de la profondeur moyenne des pénétrations intergranulaires d'oxyde. Suivant le même principe, un échantillon non prédéformé est également oxydé, sous une charge inférieure à sa limite d'élasticité. Cette charge donne toutefois lieu à la formation de bandes de déformation, où des pénétrations intragranulaires se forment. Cela est probablement dû au fait que localement, la contrainte peut devenir supérieure à limite d'élasticité. En revanche, la région analysée sur cet échantillon non prédéformé, oxydé sous charge appliquée, contient un seul joint de grains, qui ne présente pas de pénétration d'oxyde. On peut toutefois supposer qu'il y a bien une augmentation de la profondeur des pénétrations intergranulaires sous l'effet d'une charge appliquée, dans le cas des échantillons non prédéformés, à la fois dans le cadre de cette étude, et pour les essais de notre étude. En effet, l'effet de la charge appliquée sur l'épaisseur moyenne de la couche interne est le même avec et sans prédéformation : l'épaisseur est environ 1,5 fois plus grande avec une charge appliquée.

Bien que nous n'ayons pas réalisé d'analyse quantitative statistique des profondeurs de pénétrations localisées sur nos éprouvettes de CSC, des observations ponctuelles par MEB-FIB effectuées sur l'éprouvette de l'essai N2<sup>13</sup> montrent que des pénétrations d'oxyde intergranulaires pouvant atteindre 1,7 µm peuvent se former (Huang, 2020). La profondeur de ces pénétrations est largement

<sup>13</sup> Milieu primaire nominal, sans changement de trajet de chargement, 1055h d'exposition au milieu.

supérieure à la profondeur maximale obtenue sur le coupon non pré-déformé oxydé 1000h, ce qui semble confirmer cet effet accélérateur de la charge appliquée pendant l'oxydation.

En conclusion, les résultats obtenus sur l'oxydation d'un acier 316L en milieu primaire dans le cadre de cette thèse sont en parfait accord avec les données de la littérature. Ces résultats pourront donc être utilisés comme données de référence pour discuter par la suite de l'effet de l'oxygène dissous.

### 6.1.2. Amorçage de la CSC en milieu nominal : effet de la pré-déformation et du trajet de chargement

Effet de la prédéformation et du niveau de déformation plastique en traction lente

L'amorçage de la CSC en milieu primaire nominal a été étudié pour un acier 316L, prédéformé par traction ou non, et pour différents trajets de chargement. Les résultats sont synthétisés dans le *Tableau 18*. Ils ont permis de mettre en évidence que, lors d'essais de traction lente, l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en milieu primaire est possible dans trois configurations :

- en l'absence de pré-déformation et pour un faible niveau de déformation plastique (1 à 2%)
- lorsque le matériau est pré-déformé jusqu'à 11%, sans changement de trajet de chargement, et avec 4 % de déformation plastique ;
- lorsque le matériau est pré-déformé jusqu'à 11%, avec changement de trajet de chargement, sollicité en traction lente, mais non déformé plastiquement pendant cette étape du fait de la prédéformation (déformation trop faible pour pouvoir être mesurée).

*Tableau 18 Synthèse des conditions pour lesquelles l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire nominal a été observé dans le cadre de cette étude*

Pré-déformation	Changement de trajet de chargement	Déformation plastique en traction lente	Durée d'essai de traction lente (h)	Durée totale d'exposition au milieu (h)	Densité (fissures.m <sup>-2</sup> )	Longueur moyenne (µm)	Profondeur moyenne (µm)
0%	-	1 à 2 %	1300	2800	214	25,9 +/- 20,9	7,1 +/- 5,2
11%	Non	4 %	905	1055	185	38,0 +/- 33,0	9,6 +/- 5,5
11%	Oui - 90°	< limite de détection	1300	2800	8	19,8 +/- 11,2	3,7 +/- 1,5

Tout d'abord, le *Tableau 18* montre, qu'une pré-déformation de l'acier n'est pas indispensable pour obtenir l'amorçage de fissures de CSC après quelques pourcents de déformation plastique lors d'essais de traction lente. Une sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC a été observée sur des éprouvettes non prédéformées testées en traction lente par Couvant ainsi que Raquet et al (Couvant, 2003 ; Raquet et al., 2005). Cependant, dans les deux cas, les éprouvettes sont entaillées, et le niveau de déformation plastique pendant la traction lente est nettement plus élevé que celui de nos essais (au moins 10% pour Couvant, et essai jusqu'à rupture pour Raquet et al).

De plus, le réseau de fissuration obtenu dans ce cas est du même ordre de grandeur que celui obtenu sur un matériau pré-déformé à 11% et sollicité jusqu'à 4% de déformation plastique, sans changement de trajet de chargement. Cela semble indiquer, au premier abord, un effet limité de la prédéformation (sans changement de trajet de chargement), et de la déformation plastique finale lors de l'essai de traction lente. Là encore, la revue bibliographique montre que de manière générale, la prédéformation ainsi que le niveau de déformation plastique pendant l'essai de CSC favorisent l'amorçage de fissures.

Cependant, du fait des aléas d'essai, la durée totale d'exposition au milieu de l'éprouvette non pré-déformée est bien supérieure à celle de l'éprouvette prédéformée avec chargement monotone. La durée de préoxydation est environ 10 fois supérieure à celle de la deuxième configuration. D'après la *Figure 128*, cette exposition plus longue au milieu devrait favoriser la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde plus profondes, agissant comme des précurseurs pour les fissures de CSC. En utilisant la courbe de tendance proposée plus haut, les pénétrations formées pendant la préoxydation devraient avoir une profondeur moyenne de 280 nm pour l'essai avec prédéformation, contre 400 nm pour l'essai sans prédéformation. Cela pourrait expliquer l'obtention de deux réseaux de fissures proches, pour deux histoires mécaniques différentes.

L'amorçage de fissures de CSC dans un acier pré-déformé avec chargement monotone, semble cohérent avec les résultats de la littérature. En effet, pour des essais de traction lente interrompus, réalisés sur des éprouvettes prédéformées par laminage ou forgeage à chaud (20% de réduction d'épaisseur), et avec un état de surface équivalent, Tice, Pimentel et Scenini montrent que l'amorçage de fissures de CSC a lieu uniquement lorsque la déformation plastique finale en traction lente est supérieure à une valeur de l'ordre de 2 à 3% (Pimentel et al., 2017 ; Scenini et al., 2017 ; Tice et al., 2017). L'amorçage de fissures de CSC est également rapporté, pour 20% de réduction d'épaisseur par laminage, après 3,5% de déformation lors d'un essai de traction lente, par Chang et al (Chang et al., 2017).

De plus, la revue bibliographique nous avait permis de conclure à un effet néfaste d'un trajet de chargement complexe sur la sensibilité à la CSC. Cet effet n'a cependant pas pu être mis en évidence dans le cas de cette étude, dans la mesure où la zone sollicitée avec un changement de trajet de chargement n'a pas subi de déformation plastique macroscopique lors de l'essai de traction lente. L'amorçage de fissures isolées de CSC dans cette configuration, est supposé être dû à la longue durée de préoxydation, à l'existence de contrainte résiduelles issues de la prédéformation, et à un état de contrainte local favorable, malgré l'absence de déformation plastique à l'échelle macroscopique.

Un faible nombre de fissures intergranulaires de CSC a été rapporté par Couvant dans le cas d'une éprouvette en croix, de géométrie similaire à la nôtre, prédéformée par traction jusqu'à 7% de déformation, puis déformée, dans la direction perpendiculaire, de seulement 2 % lors d'un essai de traction lente (Couvant et al., 2009). Le réseau de fissures obtenu se rapproche de celui obtenu dans la zone prédéformée (11%), avec changement de trajet de chargement, mais non déformée plastiquement, de l'éprouvette en croix. Là encore, la proximité entre les deux réseaux de fissures, malgré deux niveaux de déformation plastique en traction lente différents, peut s'expliquer par la différence sur les durées d'essai (2800h, contre 870h), et en particulier, la différence sur les durées de préoxydation qui en découle (1500h contre 150h). Le niveau de prédéformation est également un peu plus faible dans le cas de l'essai de Couvant, et pourrait également contribuer à rapprocher les deux réseaux de fissures.

#### Effet de l'état de surface et du trajet de chargement sur la localisation des fissures

Pour les trois configurations de nos essais (*Tableau 18*), les fissures de CSC sont intergranulaires et majoritairement perpendiculaires à la direction de traction lente. La localisation des sites d'amorçage des fissures de CSC dans les aciers inoxydables austénitiques a été étudiée et discutée dans la littérature.

La localisation des fissures (intra- ou intergranulaires) peut notamment varier en fonction de l'état de surface (Chang et al., 2017 ; Tice et al., 2017) et du trajet de chargement (Couvant et al., 2009). Dans notre étude, la surface des éprouvettes est polie, avec une finition OPS. Le fait que les fissures soient exclusivement intergranulaires pour nos essais est plutôt cohérent avec les résultats de la littérature.

En conclusion, cette comparaison de nos résultats, entre eux et avec ceux de la littérature, met en évidence l'effet de la durée d'oxydation, et le rôle de l'oxydation intergranulaire, et du chargement mécanique local, sur l'amorçage des fissures de CSC. En effet, ces deux paramètres peuvent expliquer les réseaux de fissures obtenus, dans cette étude, pour des conditions mécaniques moins sévères, mais pour une durée d'essai plus importante, que dans les études de la littérature citées. C'est pourquoi nous allons nous focaliser sur ces deux paramètres dans le but d'expliquer l'amorçage de fissures de CSC en milieu nominal.

### 6.1.3. Scénario envisagé pour l'amorçage intergranulaire de fissures de CSC en milieu primaire nominal

Oxydation intergranulaire et amorçage :

Nous avons rappelé plus haut que (i) les fissures de CSC observées dans notre étude sont de nature intergranulaire, (ii) la formation de pénétrations d'oxyde intergranulaire est possible en milieu primaire nominal.

Des observations par MEB-FIB de fissures de CSC ont par ailleurs été effectuées sur l'éprouvette de l'essai N2<sup>14</sup>. Une couche d'oxyde duplexe est observée sur les flancs des fissures. Elle est constituée d'une fine couche continue (*Figure 129-a*), recouverte de quelques cristallites externes. Sa morphologie est donc similaire à celle de la couche de surface. De plus, des pénétrations intergranulaires d'oxyde en avant de la pointe de la fissure sont parfois observées (*Figure 129-b*). Sur l'exemple de la *Figure 129-b*, elle s'étend sur environ 2  $\mu\text{m}$ .

Des examens complémentaires effectués par MET seraient nécessaires pour confirmer la nature des oxydes formés dans les fissures. Toutefois, les résultats de la littérature montrent que ces oxydes ont une structure et une composition similaires à celle des couches de surface (Couvant et al., 2009 ; Lozano-Perez et al., 2009 ; Rousseau, 2013 ; Terachi et al., 2005). Des nodules discontinus de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont également rapportés par Shen et al, en avant de la pointe de fissure ; cette observation ne semble cependant pas constituer un cas général (Shen et al., 2019).

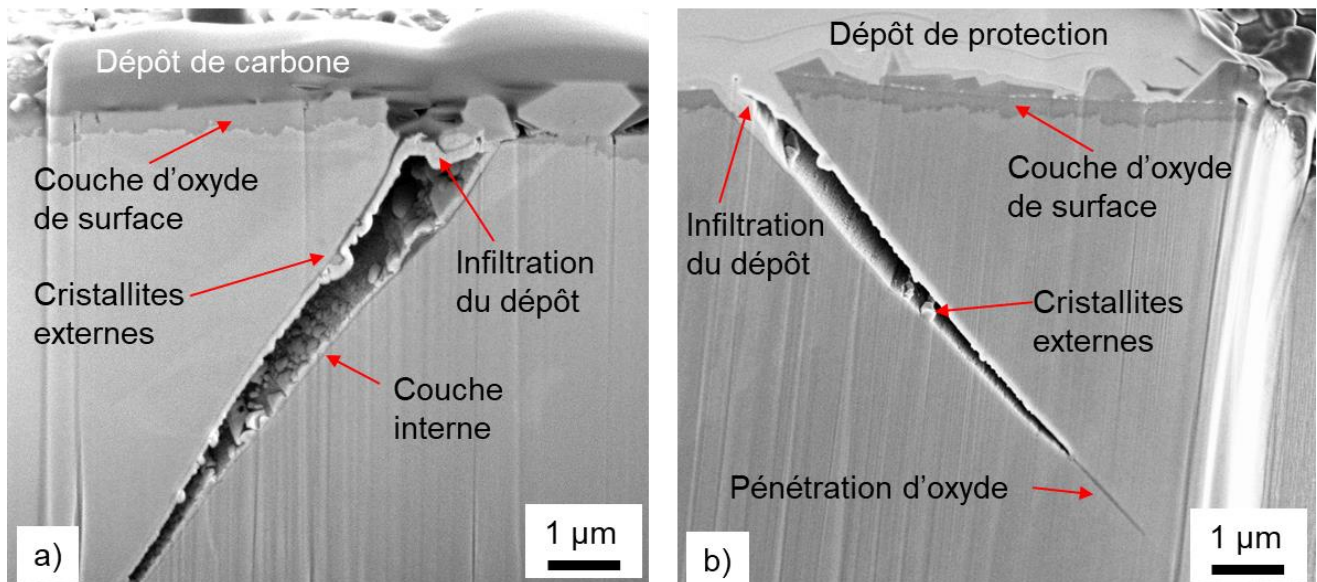


Figure 129 Exemple de fissures intergranulaires de CSC amorcées en milieu primaire nominal (essai N2).

<sup>14</sup> Eprouvette pré-déformée, milieu primaire nominal, sans changement de trajet de chargement, 1055h d'exposition au milieu.

La présence de pénétrations intergranulaires d'oxyde, en surface des échantillons prédéformés, non prédéformés, et en pointe des fissures de CSC, conforte le scénario d'un amorçage de fissures de CSC causé par la rupture de telles pénétrations. Ce scénario est en accord avec le modèle local d'amorçage proposé par Couvant pour décrire la fissuration intergranulaire par CSC dans le cas de l'Alliage 600, de l'Alliage 182, et des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal (Caballero Hinostrroza, 2016 ; Couvant et al., 2009 ; Couvant et al., 2015a ; Couvant et al., 2015b ; Couvant et al., 2017). Ce modèle part du postulat que l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC résulte de la rupture mécanique d'un joint oxydé au-delà d'une profondeur critique, et soumis à une contrainte locale supérieure à une contrainte critique d'ouverture (*Figure 130*).

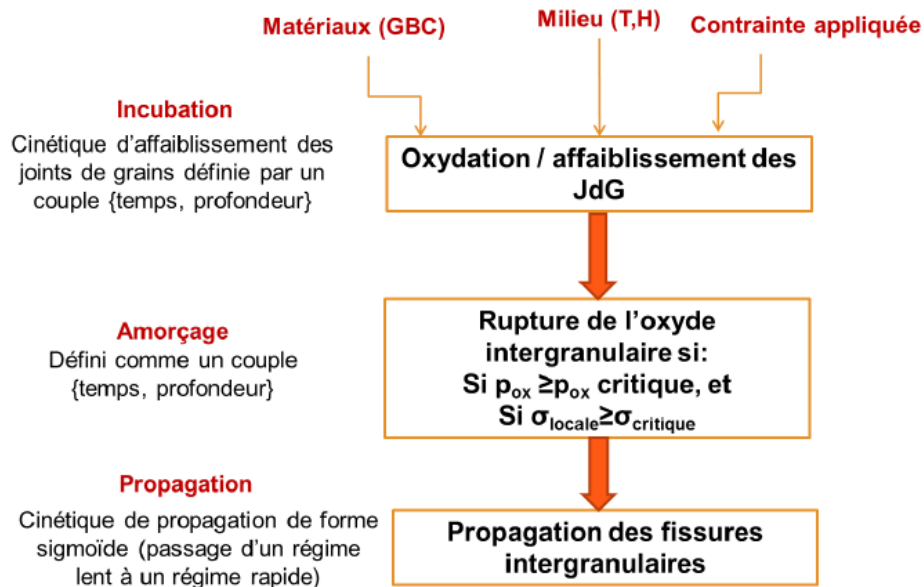


Figure 130 Principe du modèle local de CSC intergranulaire (Caballero Hinostrroza, 2016).

#### Contrainte locale et amorçage

Les contraintes locales normales s'exerçant sur les joints de grains ont été calculées par simulations par éléments finis en plasticité cristalline par Qi Huang dans le cadre de sa thèse (Huang, 2020) pour l'éprouvette N2 (prédéformation 11%, chargement monotone). Le calcul éléments finis a été réalisé sur un agrégat polycristallin généré à partir d'une cartographie EBSD obtenue sur une surface élémentaire représentative (SER) de l'éprouvette. Les champs de déplacement mesurés par corrélation d'images numériques sur les microgrilles d'or-palladium à l'issue de la prédéformation et de l'essai de CSC ont été imposés comme conditions aux limites du calcul. La démarche adoptée pour ces calculs est décrite dans l'Annexe G).

Les résultats obtenus montrent que les joints de grains généraux qui fissurent sont inclinés de plus de  $60^\circ$  par rapport à la direction de traction lente et présentent une contrainte normale au joint de grains supérieure au chargement macroscopique imposé lors de l'essai. Ils font partie des joints de grains pour lesquels la contrainte normale est la plus élevée. En revanche, près de la moitié des joints de grains présentant cette configuration ne sont pas fissurés, ce qui indique qu'un autre paramètre entre en jeu, probablement le niveau d'oxydation du joint de grains.

Une approche similaire est développée par Fujii et al, dans le cas d'un acier 304 sensibilisé (Fujii et al., 2019) testé sous déformation imposée, en milieu tétrathionate à température et pression ambiante. Dans ces conditions, le matériau est sensible à la corrosion intergranulaire. La population de fissures issue de l'essai de CSC est corrélée à la nature des joints de grains ainsi qu'à la contrainte locale normale et de cisaillement s'y appliquant. Dans cette étude, ces contraintes sont calculées analytiquement à partir des facteurs de Schmid des grains adjacents.



Les conclusions sont similaires à celles obtenues par Huang : les joints de grains généraux et faiblement désorientés sont sensibles à la CSC, tandis que les joints de grains  $\Sigma 3$  n'y sont pas complètement immunisés, mais sont beaucoup plus résistants. La probabilité pour un joint de grains de fissurer augmente avec la contrainte normale appliquée au joint ; au contraire, la contrainte de cisaillement a peu d'effet. Enfin, un critère de rupture des joints de grains, de type ténacité, a été proposé. Il prend en compte la profondeur affectée par la corrosion intergranulaire, ainsi que les contraintes normales et de cisaillement s'appliquant sur les joints.

Ainsi, les résultats de ces deux études montrent que la profondeur de joint de grains affaiblie chimiquement (par l'oxydation dans un cas, par la dissolution anodique dans l'autre cas), combinée au chargement mécanique aux joints de grains, est susceptible d'expliquer l'amorçage des fissures de CSC.

#### Proposition d'un scénario

Sur la base des résultats présentés précédemment, le scénario suivant est proposé pour rendre compte de l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC dans les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire nominal. Ce scénario repose sur deux phénomènes élémentaires : la formation, puis la rupture de pénétrations intergranulaires d'oxyde sous l'effet de la sollicitation mécanique, et en particulier des contraintes normales aux joints de grains. Les différentes étapes sont schématisées sur la *Figure 131*. Le matériau est supposé être poli, de façon à ne pas présenter de couche d'écrouissage en surface.

Etape 1) : Au cours de la préoxydation et du début de l'essai de CSC, l'éprouvette s'oxyde en surface et aux joints de grains. Une couche duplex d'oxyde de surface et des pénétrations intergranulaires d'oxyde, de même nature et composition que celles observées sur les coupons non prédéformés, se forment. Des pénétrations intragranulaires se forment également le long des bandes de glissement, avec une forme nettement plus arrondie que celle des pénétrations intergranulaires.

Etape 2) : Avec l'augmentation de la déformation plastique, une partie des joints de grains oxydés, pour lesquels la contrainte normale d'ouverture est parmi les plus élevées, rompent. Des pénétrations intragranulaires peuvent également rompre.

Etape 3) : Le milieu ayant accès au métal en pointe de la fissure, de nouvelles pénétrations intergranulaires, de même nature et composition qu'à l'étape 1, se forment en avant de la pointe des fissures formées à l'étape 2 ; en revanche, cela n'a pas lieu au niveau des pénétrations intragranulaires rompues.

Etape 4) : Tout au long de l'essai, avec l'augmentation de la déformation plastique, les fissures de CSC se développent par rupture et formation successives de pénétrations intergranulaires d'oxyde, et atteignent les dimensions micrométriques obtenues en fin d'essai. Au contraire, les défauts intragranulaires n'évoluent pas et restent de dimensions insuffisantes pour pouvoir être considérés comme des fissures de CSC.

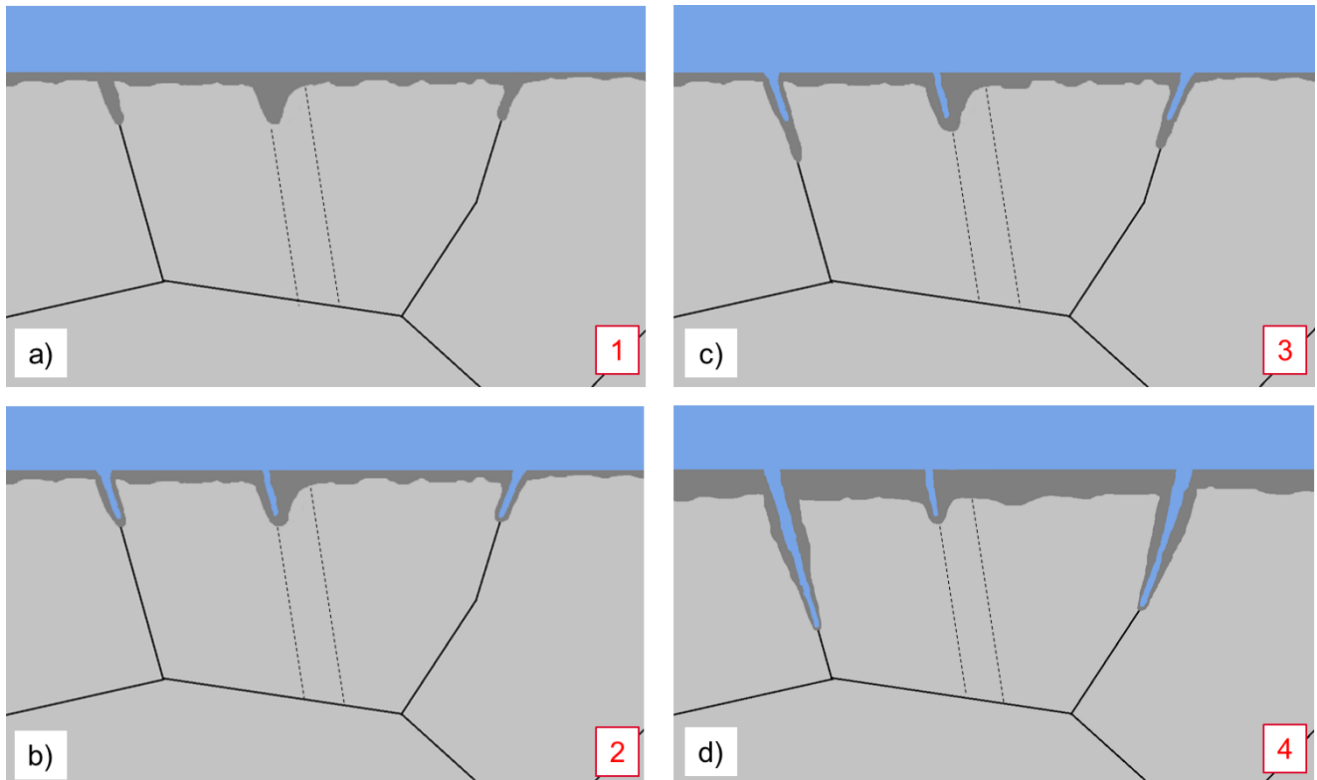


Figure 131 Scénario proposé pour l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire nominal.

#### 6.1.4. Comparaison vitesse d'avancée des fissures de CSC / cinétique d'oxydation intergranulaire

Le scénario proposé repose sur un mécanisme discontinu d'avancée des fissures. Celle-ci se produit par rupture et re-formation successives de pénétrations d'oxyde intergranulaires. Un tel mécanisme a été précédemment proposé par Laghoutaris, pour l'alliage 600 en milieu primaire REP nominal (Laghoutaris, 2009), ainsi que par Sieradzki et Newman, dans le cas du cuivre en milieu  $\text{NH}_3$  à température ambiante (Laghoutaris, 2009 ; Sieradzki et al., 1985).

Afin de vérifier qu'un tel mécanisme est cohérent avec nos observations expérimentales, nous allons vérifier que la vitesse de croissance des pénétrations intergranulaires d'oxyde est cohérente avec les vitesses moyennes d'avancée de fissure.

Dans un premier temps, les vitesses moyennes d'avancée des fissures de CSC seront calculées, pour l'essai réalisé sur une éprouvette avec 11% de prédéformation et un trajet de chargement monotone, et pour celui réalisé sans prédéformation. Puis, les vitesses ainsi obtenues seront comparées à la cinétique d'oxydation du joint de grains en pointe de fissure.

##### Vitesse d'avancée des fissures de CSC en milieu primaire nominal

Pour chaque essai, une vitesse moyenne d'avancée de fissure est estimée en divisant la profondeur moyenne des fissures mesurée à l'issue de l'essai par la durée passée dans le domaine plastique. Cette hypothèse peut conduire à sous-évaluer la vitesse de propagation de certaines fissures qui peuvent s'amorcer à un stade plus avancé de l'essai. A l'inverse, il est également possible que certaines d'entre elles s'amorcent avant l'entrée dans le domaine plastique macroscopique, ce qui conduirait au contraire à surévaluer la vitesse de fissuration. En effet, localement, la contrainte peut être supérieure à la contrainte macroscopique, et dépasser la limite d'élasticité. En première approximation, cette estimation apparaît toutefois comme un bon compromis. Les résultats de ces calculs sont récapitulés dans le *Tableau 19* ci-dessous.

Tableau 19 Calcul des vitesses moyennes d'avancée de fissures, pour les essais en milieu primaire nominal de cette étude

Essai	Profondeur moyenne des fissures ( $\mu\text{m}$ )	Durée passée dans le domaine plastique (h)	Vitesse moyenne d'avancée de fissures ( $\text{mm.s}^{-1}$ )
Avec prédéformation, sans changement de trajet de chargement	9,6 +/- 5,5	619	$(4,3 \pm 2,5) \times 10^{-9}$
Sans prédéformation	7,1 +/- 5,2	1055	$(1,9 \pm 1,4) \times 10^{-9}$

La vitesse moyenne d'avancée de fissure pour l'essai avec prédéformation et sans changement de trajet de chargement est estimée à  $(4,3 \pm 2,5) \times 10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$ . Sans prédéformation, la vitesse est un peu plus faible, mais reste du même ordre de grandeur, avec  $(1,9 \pm 1,4) \times 10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$ . Le fait que la vitesse d'avancée de fissure soit un peu plus faible dans le cas d'un matériau non prédéformé, et pour un niveau de déformation plastique finale plus faible, paraît cohérent.

En comparaison, la gamme de vitesses de propagation obtenue lors d'essais de propagation réalisés avec une grande variété de conditions d'essai, est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$  (Guerre et al., 2007 ; Meisnar et al., 2016 ; Raquet et al., 2005 ; Terachi et al., 2012). La vitesse moyenne d'avancée de fissure estimée pour nos essais se trouve donc dans la plage basse de cette gamme.

#### Comparaison avec la cinétique d'oxydation intergranulaire

La vitesse moyenne d'avancée des fissures estimée dans le paragraphe précédent va maintenant être comparée à la cinétique d'oxydation du joint de grains en avant de la pointe de fissure.

Pour cela, les hypothèses suivantes sont faites :

- La rupture des pénétrations intergranulaires d'oxyde se produit jusqu'à la fin de la zone oxydée. En effet, plusieurs études rapportent que, dans le cadre d'essais mécaniques ex-situ sur des éprouvettes préalablement préoxydées, les joints de grains oxydés peuvent rompre sur l'ensemble, ou seulement sur une partie de la zone oxydée. Ces études portent majoritairement sur des alliages base Ni (Caballero Hinojosa, 2016 ; Dohr, 2016 ; Dohr et al., 2017 ; Dugdale et al., 2013 ; Wehbi, 2014), et dans une moindre mesure sur les aciers 316L (Couvant et al., 2015b). Aucune de ces études n'a mis en évidence une fissuration au-delà de la zone oxydée. C'est pourquoi, nous supposons ici que la rupture a lieu jusqu'au bout des pénétrations intergranulaires d'oxyde, mais pas au-delà.
- Le pas d'avancée des fissures et l'intervalle de temps entre deux ruptures sont supposés constants. D'après l'hypothèse précédente, le pas d'avancée est supposé égal à la profondeur de pénétration d'oxyde formée entre deux ruptures successives.

A partir de ces hypothèses, il est possible d'exprimer la vitesse d'avancée des fissures en fonction :

- de l'intervalle de temps entre deux ruptures, noté  $\Delta t_r$  ;
- du pas d'avancée, qui correspond à la profondeur de pénétration intergranulaire formée pendant  $\Delta t_r$  :

$$\text{Équation 7} \quad \text{vitesse d'avancée} = \text{pas d'avancée} / \Delta t_r = \text{Profondeur de pénétration} (\Delta t_r) / \Delta t_r$$

D'après l'Équation 7, pour le mécanisme discontinu de rupture / reformation de l'oxyde intergranulaire en pointe de fissure soit possible, il faut que l'intervalle de temps entre deux ruptures successives corresponde à la durée pour laquelle vitesse d'avancée de fissure et cinétique d'oxydation sont égales.

Pour les essais en milieu nominal de cette étude, nous connaissons les vitesses moyennes d'avancée des fissures, qui ont été calculées plus haut. Si l'on suppose que le mécanisme discontinu de propagation proposé ci-dessus est valable, et si l'on connaît la cinétique d'oxydation intergranulaire, il est alors possible de déduire la période entre deux ruptures ( $\Delta t_r$ ) : il s'agit de la durée pour laquelle les courbes de vitesse d'avancée de fissures et de cinétique d'oxydation se croisent.

Or, la cinétique moyenne d'oxydation intergranulaire n'est pas directement connue, pour les deux essais de CSC en milieu nominal de cette étude. Nous pouvons toutefois supposer que la cinétique d'oxydation intergranulaire valable pour les coupons non prédéformés peut s'appliquer en avant des pointes de fissure. Ainsi, nous utiliserons la loi cinétique établie au paragraphe 6.1.1 (voir Figure 128). A chaque nouvelle rupture, le métal est mis à nu ; la pénétration nouvellement formée en pointe de fissure est donc supposée suivre la loi cinétique à partir de  $t = 0$  (premiers stades d'oxydation).

La loi cinétique d'oxydation intergranulaire est tracée en rouge sur la Figure 132. Les vitesses moyennes d'avancées des fissures pour les essais avec et sans prédéformation de cette étude (voir Tableau 19) sont également tracées sur cette figure, en bleu.

Pour chaque essai, l'intervalle de temps entre deux ruptures successives ( $\Delta t_r$ ) ainsi que la profondeur de pénétration d'oxyde associée, sont déduits par le point d'intersection entre la courbe de croissance des pénétrations et celle des fissures.

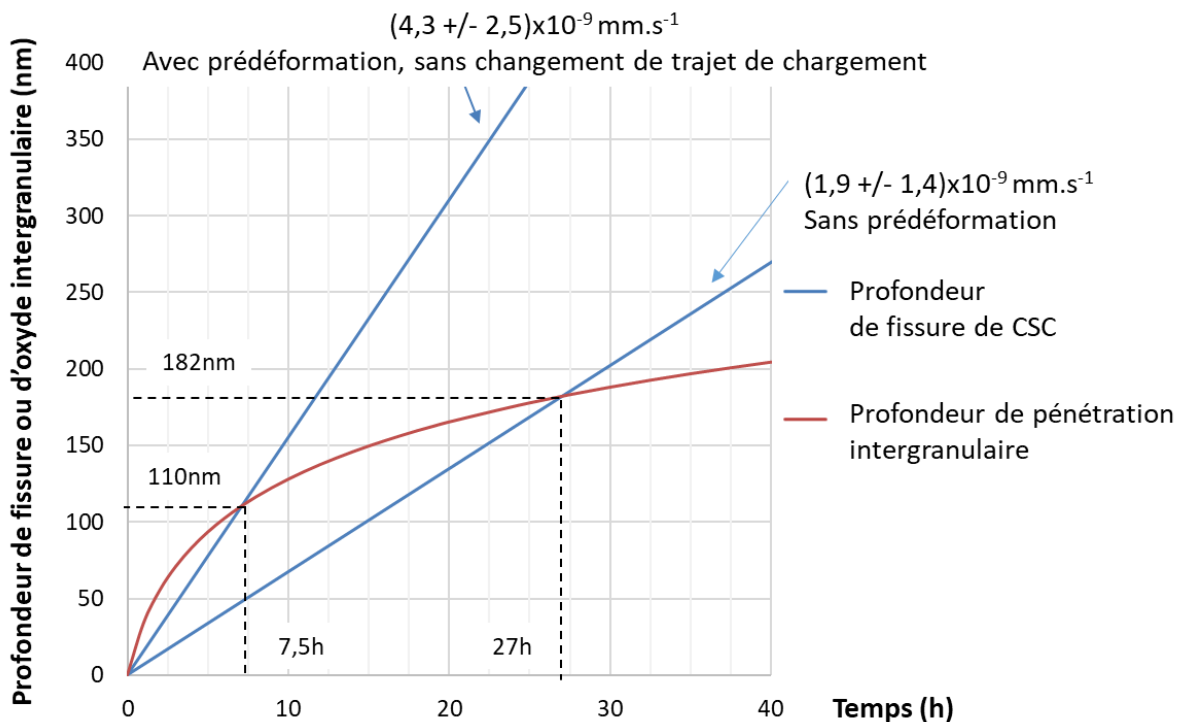


Figure 132 Loi cinétique d'oxydation intergranulaire obtenue à partir de la courbe de tendance sur les résultats de (Matthews, 2019), et présentée en Figure 128, et vitesse moyenne d'avancée de fissure pour les deux essais de CSC en milieu nominal de cette étude.

La période entre deux ruptures successives est comprise entre 7,5h pour l'essai avec prédéformation, et 27h, pour l'essai sans prédéformation, et les profondeurs de pénétrations associées sont égales à 110 nm et 182 nm, respectivement.

Des observations par MET, réalisées sur 3 pointes de fissures supposées actives de CSC et issues d'essais de propagation menés sur des aciers inoxydables 304 et 316L, ont mis en évidence une oxydation du joint de grains en avant de la pointe de fissure sur des distances comprises entre 50 et 70 nm (Lozano-Perez et al., 2009 ; Shen et al., 2019). La durée d'oxydation correspondante ne peut bien évidemment pas être connue dans ce cas. Toutefois, les profondeurs d'oxydation mesurées expérimentalement restent du même ordre de grandeur que celles déterminées via notre précédent calcul.

En conclusion, cette comparaison entre vitesses d'avancée de fissures et cinétique d'oxydation intergranulaire semble valider l'existence d'un mécanisme de propagation discontinu reposant sur des ruptures et reformation successives d'oxyde intergranulaire.

Une des limites de ce calcul réside toutefois dans la cinétique d'oxydation des pénétrations intergranulaires utilisée. En effet, elle est obtenue sur des échantillons non prédéformés, et non sollicités mécaniquement pendant l'exposition au milieu. La prédéformation ne semble pas accélérer la croissance des pénétrations intergranulaires d'oxyde, du moins en ce qui concerne les valeurs moyennes. En revanche, le chargement mécanique pendant l'oxydation augmente la vitesse de croissance de ces pénétrations (Lozano-Perez et al., 2012). L'observation de pénétrations intergranulaires de 1 à 2  $\mu\text{m}$  en surface de l'éprouvette de CSC de l'essai N2<sup>15</sup> semble appuyer ces résultats, même si plus d'observations seraient nécessaires pour confirmer la dimension de ces pénétrations (Huang, 2020). L'obtention d'une cinétique de croissance des pénétrations intergranulaires dans le cas d'éprouvettes de CSC permettrait d'améliorer la précision de ce calcul. Il serait également pertinent de vérifier si les pénétrations d'oxyde peuvent rompre au-delà de la zone oxydée, ou non.

---

<sup>15</sup> 11% de prédéformation, sans changement de trajet de chargement

## 6.2. EFFET DE L'OXYGÈNE DISSOUS SUR L'OXYDATION ET LA CSC DES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU PRIMAIRE REP

### 6.2.1. Effet de l'oxygène dissous sur l'oxydation

La couche d'oxyde formée en surface de l'acier 316L en milieu primaire aéré est significativement différente de celle formée en milieu primaire nominal (*Figure 133*). Elle est constituée :

- d'une couche externe discontinue, constituée de cristallites pyramidales et facettées de  $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$  ; les plus petites d'entre elles contiennent également du chrome ;
- d'une couche interne continue et poreuse avec des pores de plus grande taille que ceux observés en milieu nominal. Par comparaison avec les résultats de la littérature, cette couche est supposée être de structure spinelle. Dans sa partie supérieure, cette couche contient exclusivement du fer et du nickel mais pas de chrome. A l'interface alliage/oxyde, un film d'oxyde très riche en chrome est observé.

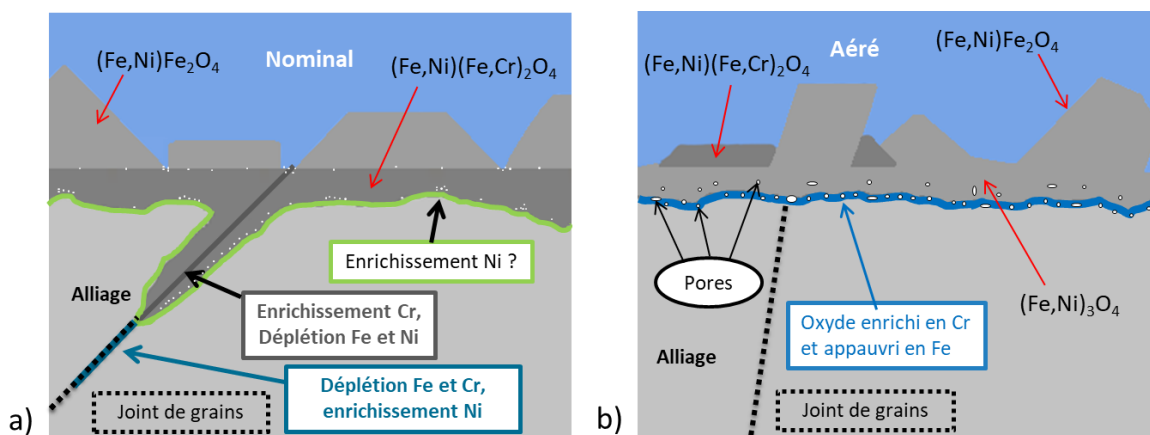


Figure 133 Schémas récapitulatifs de la couche d'oxyde formée en surface de la phase austénitique pour les coupons non prédéformés oxydés en : a) milieu primaire nominal ; b) milieu primaire aéré.

De plus, en milieu primaire aéré, aucune pénétration d'oxyde n'est observée, que ce soit sur les coupons ou sur les éprouvettes prédéformées. Des observations ponctuelles n'ont pas non plus permis d'en observer dans le cas des éprouvettes de CSC. A notre connaissance, la question des pénétrations localisées d'oxyde n'est abordée qu'en milieu nominal dans la littérature.

Concernant la couche externe, la présence de cristallites d'hématite, de morphologie moins facettée, a été mise en évidence dans d'autres travaux menés en milieu REP ou REB aéré, contrairement à nos résultats (Chen et al., 2017 ; Kuang et al., 2012). En milieu REB, de telles cristallites sont observées dès que la teneur en oxygène dissous atteint quelques dizaines de ppb. De plus, plus le milieu est riche en oxygène dissous, plus l'hématite ou la maghémite sont favorisées par rapport à la magnétite, qui peut toutefois persister (Chen et al., 2009 ; Kim, 1995 ; Kumai et al., 2007). Dans notre étude, les structures cristallographiques ont été caractérisées uniquement par diffraction électronique sur quelques cristallites. Il est donc possible que des cristallites d'hématites soient présentes mais ne fassent pas partie des cristallites analysées. Des analyses complémentaires par DRX ou spectroscopie Raman permettraient de confirmer l'absence de structure corindon pour la couche externe.

Les résultats concernant la couche interne sont globalement en accord avec les études de la littérature réalisées en milieu primaire REP aéré, que ce soit en termes de composition chimique ou de porosité (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). La partie riche en fer et en nickel observée au voisinage de l'interface avec la couche externe est identifiée comme étant de structure spinelle, de même que la fine couche riche en chrome observée à l'interface avec l'alliage. Une relation d'épitaxie entre ce film et l'alliage sous-jacent est également rapportée.

Au contraire, en milieu REB, pour une teneur en oxygène dissous plus faible, de l'ordre de 200 à 500 ppb, la nature et la composition de la couche interne ne sont pas très différentes de celles obtenues en milieu REB hydrogéné (Chen et al., 2009 ; Kim, 1995). L'oxygène dissous pourrait donc avoir un effet sur la couche interne uniquement si sa teneur dans le milieu est suffisamment élevée.

Dans notre étude, des observations par MEB-FIB au niveau de grilles d'or, montrent que les particules d'or déposées avant oxydation à la surface des échantillons sont situées au niveau de l'interface interne-externe après essai (voir paragraphe 5.3.1). Ce résultat, valable à la fois en milieu nominal et en milieu aéré, suggère que la couche externe croît par un processus cationique tandis que la couche interne croît par un processus anionique.

Toutefois, la position de ces particules ne permet pas d'exclure une dissolution de la couche interne lors de l'exposition au milieu. Un tel phénomène est envisagé dans la littérature, en milieu aéré. Il est important de vérifier, étant donné les implications sur le mécanisme d'oxydation et sur le phénomène de CSC, si une dissolution significative de la couche interne a, ou non, lieu dans ce milieu. Ainsi, Terachi et Arioka (Terachi et al., 2006) concluent que l'interface entre les couches interne et externe est rugueuse, en milieu aéré, dans le cas de coupons non prédéformés (ligne blanche en pointillés sur la *Figure 134-a*). Ils attribuent l'origine de cette rugosité à une dissolution partielle de la couche interne.

Cependant, la méthode utilisée par les auteurs pour déterminer la position de cette interface n'est pas précisée. L'interface entre les deux couches semble positionnée en séparant les régions riches en Ni, supposées correspondre à la couche interne, de celles riches en Cr, supposées correspondre à des cristallites externes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sur les cartographies EDS (*Figure 134-b*). Or, d'après nos résultats, certaines cristallites externes peuvent ne pas contenir de Cr et avoir une composition similaire à celle de la couche interne. Par conséquent, sur la micrographie MET issue des travaux de Terachi et Arioka, par analogie avec l'aspect des couches formées sur nos propres échantillons, la position de l'interface interne/externe nous paraît être plane, et se trouver au niveau des flèches rouges (*Figure 134-a*).

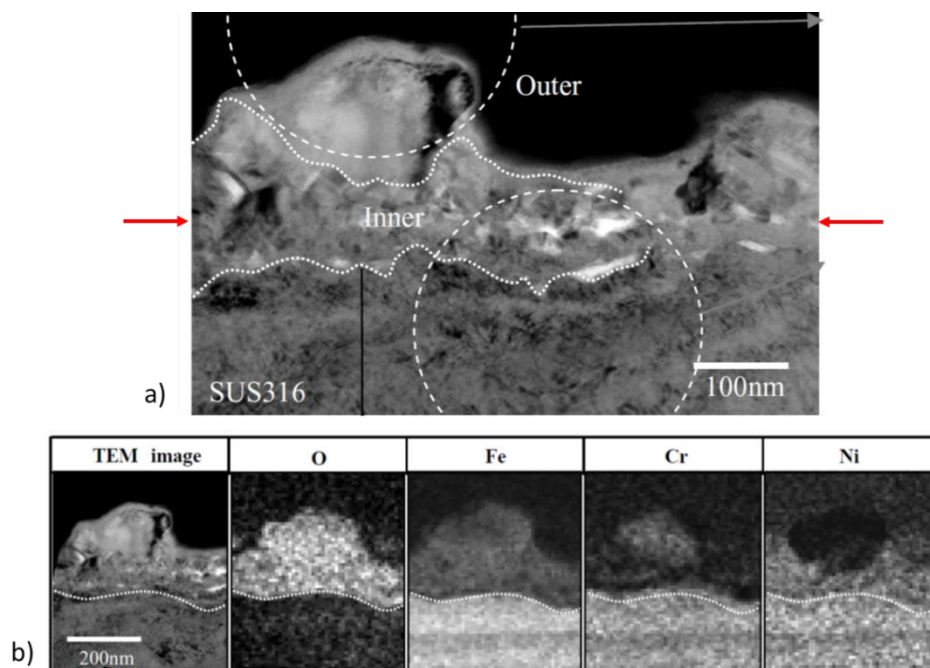


Figure 134 a) Micrographie MET en fond clair et b) cartographies EDS de la couche d'oxyde de surface formée sur un acier 316 oxydé 380h en milieu primaire aéré (8 ppm). Les flèches rouges indiquent l'emplacement de l'interface interne/externe que nous proposons, à différencier de celui proposé par Terachi et Arioka. D'après (Terachi et al., 2006).

Ainsi, les résultats de Terachi et Arioka ne nous semblent donc pas appuyer la thèse d'une dissolution significative de la couche interne en milieu aéré, qui reste donc une question en suspens. Pour vérifier si un tel phénomène a lieu, un essai d'oxydation dédié pourrait être réalisé, avec des défauts d'irradiation préalablement implantés de façon à constituer un repère fixe dans l'alliage.

Au contraire, si l'on fait l'hypothèse qu'une telle dissolution est négligeable, cela indique que la couche interne croît, en milieu aéré, selon un processus anionique. Or, en milieu aéré, un film d'oxyde riche en chrome se forme à l'interface oxyde/métal. Le caractère plus ou moins protecteur de cette couche va dépendre de sa nature, oxyde ou d'hydroxyde de chrome, qui mériterait d'être caractérisée par des études complémentaires. Dans le cas d'un oxyde protecteur, cela pourrait expliquer l'absence d'oxydation préférentielle au niveau des joints de grains, et donc la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde.

Dans le cadre de cette étude, la cinétique de croissance de la couche interne en milieu aéré a été étudiée, entre 0 et 1055h d'oxydation (voir paragraphe 5.4.2). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude dédiée à la cinétique d'oxydation en milieu primaire REP aéré dans la littérature. La *Figure 135* montre toutefois que les épaisseurs de couche interne rapportées dans la littérature (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006) sont cohérentes avec nos résultats.

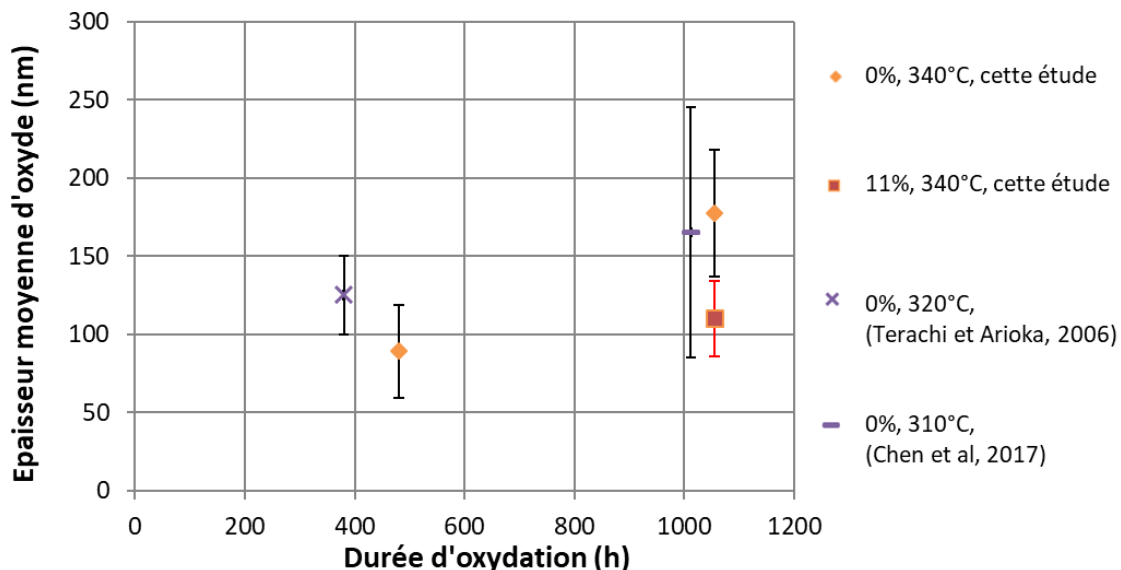


Figure 135 Epaisseur moyenne de la couche interne en fonction de la durée d'oxydation en milieu primaire REP aéré. D'après cette étude, ainsi que (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006).

Pour résumer, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont en accord avec les données de la littérature. La présence d'oxygène dissous en milieu primaire REP modifie la composition des couches d'oxydes de surface, en particulier celle de la couche interne. Les principales différences résident dans l'absence de chrome dans la partie supérieure de cette couche associée à l'existence d'un film au contraire très riche en chrome à l'interface avec l'alliage, dans la plus grande porosité de la couche interne, et dans l'absence de pénétrations d'oxyde intergranulaires en milieu aéré.



### 6.2.2. Oxygène dissous et potentiel électrochimiques

Modification des espèces thermodynamiquement stables en conditions aérées

L'une des conséquences de la présence d'oxygène dissous dans le milieu primaire REP est une élévation significative du potentiel de corrosion du matériau. Bien qu'aucune mesure de potentiel n'ait pu être faite lors des essais d'oxydation et de CSC de cette étude, des résultats issus de la littérature montrent que, lors d'essais comparables aux nôtres, le potentiel électrochimique est compris entre -0,85 et -0,5 V/ESH en conditions nominales, et -0,1 à +0,1 V/ESH en conditions aérées (Chen et al., 2017 ; Sun et al., 2012 ; Xu et al., 2015). Le pH du milieu primaire REP dans la gamme de températures d'intérêt est de l'ordre de 7,2. Les espèces thermodynamiquement stables ne sont donc pas les mêmes en conditions nominales et en conditions aérées.

Dans la suite de ce paragraphe, nous baserons sur les diagrammes de Pourbaix proposés par Beverskog et Puigdomenech (Beverskog et al., 1999), qui sont rappelés sur la Figure 136.

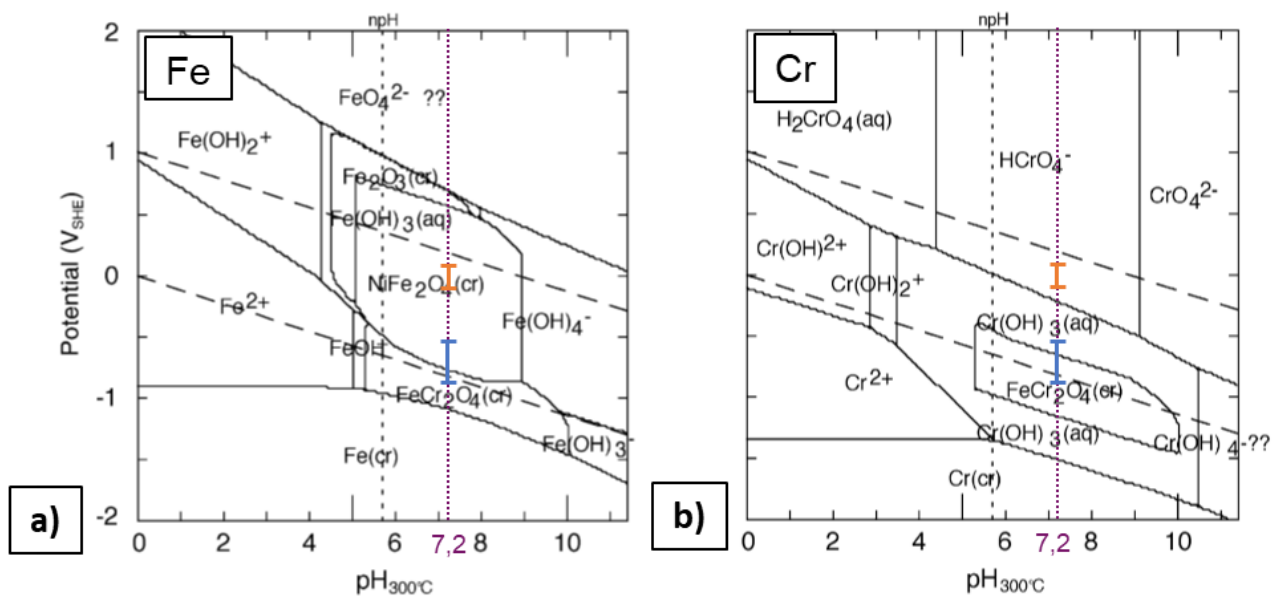


Figure 136 Diagrammes de Pourbaix : du système Fe-Cr-Ni-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> à 300°C, avec  $[Cr]_{aq}=[Fe]_{aq}=[Ni]_{aq}=10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , pour les espèces stables du fer (b) et du chrome (c), proposés par (Beverskog et al., 1999). Les barres bleues et oranges correspondent aux conditions du milieu primaire REP nominal (-0,675 +/- 0,175 V/ESH) et aéré (0 +/- 0,1 V/ESH), respectivement, avec un pH de 7,2 dans les deux cas.

Pour un potentiel de -0,675 +/- 0,175 V/ESH, caractéristique des conditions nominales, les espèces stables du Fe, du Cr et du Ni sont des oxydes de structure spinelle, à savoir NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et/ou FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces oxydes sont en accord avec ceux identifiés expérimentalement en surface des aciers inoxydables austénitiques exposés à un milieu primaire nominal.

Pour un potentiel compris entre -0,1 et +0,1 V/ESH, correspondant aux conditions aérées, les diagrammes de Pourbaix prévoient que les espèces stables sont NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Cette dernière espèce, de degré d'oxydation +VI, est une espèce ionique, donc soluble dans le milieu. La composition des oxydes de structure spinelle observés en couche interne et en couche externe dans cette étude est en accord avec NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tout comme la couche interne observée par Terachi et Arioka (Terachi et al., 2006). De plus, le diagramme de Pourbaix des espèces stables du Fe montre que l'oxyde spinelle le plus riche en Cr, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, est stable à un potentiel plus bas que celui contenant du Ni, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cette tendance est également en accord avec la structuration « duplexe »

de la couche interne observée en milieu aéré avec une partie supérieure ne contenant que du fer et du nickel et une partie inférieure riche en chrome.

En revanche, le fait que le Cr ne soit pas thermodynamiquement stable sous forme d'un oxyde dans les conditions du milieu primaire REP aéré ne semble pas cohérent avec la composition de certaines cristallites externes, qui contiennent du Cr ; de telles cristallites ont été observées dans notre étude, ainsi que dans celles de Terachi et Arioka et Chen et al (Chen et al., 2017 ; Terachi et al., 2006). L'étude de Lister, réalisée en milieu REB hydrogéné, montre que la couche externe est formée, au moins partiellement, par précipitation des produits de corrosion présents dans le milieu d'essai (Lister et al., 1987). La présence de chrome dans certaines cristallines externes pourrait alors s'expliquer par la précipitation du chrome dissous dans le milieu.

Effet de la chimie du milieu ou effet du potentiel ?

Nous venons de voir que les espèces thermodynamiquement stables prévues en conditions nominales et aérées correspondent bien à celles observées expérimentalement. Or, les prévisions sont basées uniquement sur le potentiel de corrosion, et pas spécifiquement sur la nature des espèces chimiques conduisant à ces valeurs de potentiel. Ce constat soulève donc la question suivante : les différences constatées entre les oxydes formés en milieu nominal et aéré sont-elles dues à un seul effet du potentiel électrochimique ou la chimie du milieu, en particulier la présence d'oxygène dissous, joue-t-elle également un rôle ?

Afin de répondre à cette question, les couches d'oxyde formées en milieu aéré sont comparées à celles formées sous irradiation. En effet, l'irradiation du milieu primaire conduit à la formation de produits de radiolyse tels que  $H_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O_2$  ; ces deux dernières espèces augmentent le potentiel électrochimique du milieu (MacDonald et al., 1993).

Tout d'abord, l'étude de Wang (Wang, 2013) montre que la couche d'oxyde formée en surface d'un acier inoxydable 316L irradié aux électrons *in situ* en milieu primaire REP à 300°C présente des cristallites externes d'hématite, contenant un peu de Cr. Un relâchement de Cr dans le milieu est également observé. En comparaison, les échantillons non irradiés présentent des cristallites de magnétite, et la teneur en Cr dissous dans le milieu après essai est beaucoup plus faible. En revanche, aucun effet de l'irradiation n'est mis en évidence sur la structure et la composition de la couche interne. Le potentiel de corrosion mesuré *in situ* pendant l'oxydation n'augmente que de quelques dizaines à une centaine de mV en présence du faisceau d'électrons. Il est de l'ordre de -0,7 V/ESH dans les deux cas. Cette faible différence de potentiel de corrosion explique peut-être que la couche interne soit pas ou peu affectée par l'irradiation.

Raiman et al réalisent des essais similaires d'oxydation sous irradiation aux protons, en eau pure hydrogénée à une teneur caractéristique du milieu REP (3 ppm, soit 34 mL/kg  $H_2O$  STP) à 320°C (Raiman et al., 2017). Le principal produit stable de radiolyse dans ces conditions est du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , à une teneur comprise entre 30 et 270 ppb selon les cas. Au niveau des zones exposées au flux de produits de radiolyse, les oxydes correspondent à ceux formés en milieu primaire aéré (hématite et magnétite en couche externe, oxyde spinelle très pauvre en chrome en couche interne). De plus, un pic de chrome, pouvant correspondre au film riche en chrome de notre étude, est observé à l'interface métal/oxyde. Au contraire, dans les zones non irradiées et non affectées par les produits de radiolyse, les oxydes formés correspondent à ceux obtenus en milieu primaire nominal. Dans ce cas, la teneur en  $H_2O_2$  serait suffisante pour avoir une influence significative sur la composition de la couche interne.

Ainsi, la similarité entre les effets de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène sur l'oxydation en milieu primaire REP, ou en eau pure, suggère que c'est l'élévation du potentiel de corrosion qui est responsable de la différence de nature des oxydes formés en conditions nominales et aérées.

### 6.2.3. Sensibilité à la CSC en milieu aéré : effet des conditions d'essai

Les résultats du chapitre 4 montrent que, pour nos conditions d'essai, l'acier 316L testé est peu sensible à l'amorçage de fissures de CSC en milieu aéré. La densité des fissures, leurs longueurs moyenne et maximale ainsi que leur profondeur sont plus faibles qu'en milieu nominal. Toutefois, les joints fissurés présentent les mêmes caractéristiques dans les deux milieux : ce sont des joints généraux, orientés perpendiculairement à la direction de traction lente, et donc probablement fortement chargés mécaniquement (voir Annexe G).

Dans la littérature, seulement deux études ont été relevées concernant la sensibilité à la CSC en milieu primaire REP aéré : celles de Huin et al et Herbst et al (Herbst et al., 2017 ; Huin et al., 2015). A ces deux études, vient s'ajouter celle de Huang et al, réalisée en milieu primaire REB hydrogéné ou oxygéné (Huang et al., 2018).

Huin et al montrent que la sensibilité à la CSC est beaucoup plus importante en milieu primaire REP aéré (10 ppm ou 0,1 ppm d'oxygène dissous) qu'en milieu hydrogéné (65 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) d'hydrogène dissous). En effet, la profondeur maximale de fissure est de 1,4 mm après 930 h d'essai en milieu très aéré (10 ppm), 500 µm pour 1150 h d'essai avec une faible teneur en oxygène dissous (0,1 ppm), contre quelques dizaines de µm après 2000 h en milieu nominal (Huin et al., 2015). Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de traction plates, issues d'une plaque laminée à chaud, embouties en V en leur centre, et sollicitées en traction lente en milieu. Herbst et al obtiennent des résultats conformes à ceux-ci, à l'aide d'essais réalisés sur des éprouvettes RUB<sup>16</sup> comportant des défauts de surface introduits volontairement (rayures, défauts de soudage, inclusions de fer), et testées dans des conditions similaires (65 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) d'hydrogène dissous ou 8 ppm d'oxygène dissous).

L'étude de Huang et al donne des résultats différents (Huang et al., 2018). L'acier 316L étudié est testé à l'état non prédéformé. Les essais de traction lente sont réalisés jusqu'à rupture sur des éprouvettes de traction plates, sans entaille ou emboutissage, à une vitesse de  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Les faciès de rupture montrent alors qu'avec 16 mL/kg H<sub>2</sub>O (TPN) d'hydrogène dissous, il y a amorçage de fissures intergranulaires de CSC, qui se propagent ensuite de manière intragranulaire. Au contraire, avec 0,2 ou 10 ppm d'oxygène dissous, la rupture est purement ductile.

Ainsi, les études de Huin et al et Herbst et al concluent à une sensibilité à la CSC beaucoup plus importante en milieu primaire aéré qu'en milieu primaire nominal, ce qui paraît contradictoire avec nos résultats. Au contraire, les travaux de Huang et al semblent cohérents avec ceux obtenus dans notre étude.

Notre étude s'intéresse aux premiers stades de l'amorçage de fissures de CSC, qui donnent lieu à des fissures de dimensions micrométriques, tandis que les fissures observées dans les études de Huin et al et Herbst et al sont de l'ordre du millimètre. Le stade de propagation rapide est donc atteint dans ce cas, et l'effet de l'oxygène dissous mis en évidence porte alors sur l'amorçage et la propagation plutôt que sur l'amorçage seul. Il est donc délicat de comparer ces résultats à ceux de notre étude.

Par ailleurs, les différences observées entre les différentes études pourraient s'expliquer de la manière suivante.

En milieu nominal, des pénétrations d'oxyde intergranulaires se forment dès lors que le matériau est exposé au milieu, avec ou sans chargement mécanique. Ces pénétrations constituent des précurseurs pour l'amorçage de fissure de CSC, l'amorçage se produisant, lors d'un essai de CSC, lorsque la contrainte normale s'appliquant au joint de grains est suffisamment élevée pour les rompre.

---

<sup>16</sup> Reverse U-Bend

Au contraire, en milieu aéré, de telles pénétrations ne se forment pas spontanément et une corrosion plus généralisée (et donc moins localisée) est observée. La formation de précurseurs, nécessaires à l'amorçage de fissures, nécessite donc une localisation spatiale de l'activité anodique, qui pourrait être favorisée par une localisation de la déformation et/ou de la contrainte.

Au cours d'un essai de traction lente sur une éprouvette plate, telle que celles utilisées lors de nos essais, l'éprouvette est déformée plastiquement, de manière homogène, tout au long de l'essai (en l'absence de toute striction). Cette augmentation de la déformation plastique conduit à l'émergence en continu de lignes de glissement en surface, et donc à la rupture de la couche d'oxyde. De ce fait, il y a création permanente de nouveaux sites anodiques, constitués de l'alliage mis à nu lors de la rupture de la couche d'oxyde. Ces sites sont donc sans cesse renouvelés, et distribués sur l'ensemble de la surface de l'éprouvette, ce qui réduit la probabilité d'une localisation de l'activité anodique en quelques sites ponctuels. Ceci pourrait expliquer l'absence d'amorçage de fissures de CSC en milieu aéré dans le cadre de l'étude de Huang et al, et la faible profondeur des fissures observées en milieu REP aéré, dans le cadre de notre étude.

Des géométries telles que celle des éprouvettes plates embouties en V ou d'éprouvettes de type U-bend ou RUB conduisent à l'existence de gradients de contrainte et de déformation, à l'échelle macroscopique, le long de la surface exposée au milieu. La localisation de la déformation et/ou de la contrainte à l'apex de l'éprouvette (ou du V) pourrait conduire, en milieu aéré, à des déstabilisations localisées de la couche d'oxyde en surface et ainsi favoriser la localisation de l'activité anodique au niveau de certains sites de la surface et donc la formation de précurseurs pour l'amorçage de la CSC.

Ainsi, les différences de tendance constatées entre nos résultats et ceux de Huang et al d'une part, ceux de Huin et al et Herbst et al, d'autre part pourraient s'expliquer par la facilité à réunir les conditions nécessaires pour former et rompre les précurseurs nécessaires pour l'amorçage de fissures de CSC, conditions qui dépendraient de la géométrie des éprouvettes et des essais de CSC choisis.

Afin de tester cette hypothèse, une campagne d'essais de CSC sur des éprouvettes de type U-bend, pourra être réalisée en milieu primaire nominal et aéré. La sensibilité à la CSC devrait être plus importante en milieu aéré qu'en milieu nominal.

#### 6.2.4. Scénario envisagé pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en traction lente en milieu aéré

##### Oxydation intergranulaire et amorçage

Des observations MEB-FIB en coupe montrent que les oxydes sur les flancs et en pointe des fissures n'ont pas la même morphologie en milieu nominal et aéré. En milieu nominal, des cristallites de forme géométrique sont observées à l'intérieur des fissures, et une couche d'oxyde très fine tapisse les flancs des fissures, avec des pénétrations intergranulaires en avant d'une partie des fissures. En milieu aéré, des cristallites externes ainsi qu'une couche interne sont également observées sur les flancs des fissures, mais la couche interne est poreuse, et beaucoup plus épaisse qu'en milieu nominal (*Figure 137*). De plus, en milieu aéré, aucune pénétration significative d'oxyde n'est observée en avant des fissures dans ce milieu. Ainsi, dans les deux milieux, les caractéristiques des oxydes sur les flancs et en pointe des fissures sont similaires à celles des couches de surface.

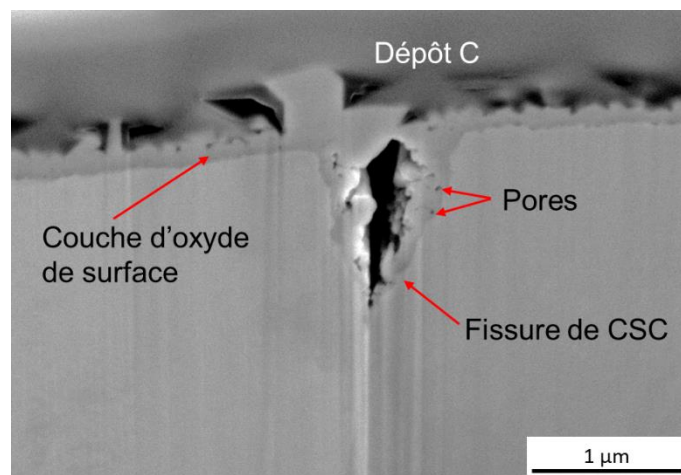


Figure 137 Fissure intergranulaire de CSC amorcée en milieu aéré (essai A2)

La différence de sensibilité à l'amorçage constatée entre l'essai en milieu nominal et celui en milieu aéré pourrait être directement corrélée à l'absence de pénétrations intergranulaires d'oxyde. En effet, contrairement à ce qui est observé en milieu primaire nominal, aucune pénétration intergranulaire n'a été observée en milieu aéré, sur les coupons et éprouvettes prédéformées. On peut faire l'hypothèse qu'il en va de même pour les éprouvettes de CSC, bien que cela mériterait d'être confirmé à l'avenir.

##### Présentation du scénario

Pour expliquer la formation de fissures de CSC intergranulaires dans le cas d'un essai de traction lente en milieu aéré, le scénario envisagé est détaillé ci-dessous et en *Figure 138* :

Etape 1) : L'éprouvette s'oxyde en surface au contact du milieu aéré, tout d'abord lors de l'étape de préoxydation, puis lors de l'essai de CSC. Dans ce milieu, il ne se forme pas de pénétrations d'oxyde, ni intergranulaires, ni intragranulaires.

Etape 2) : Quand les conditions mécaniques sont réunies, la couche d'oxyde fissure au niveau des joints de grains les plus chargés mécaniquement. En l'absence de pénétrations d'oxyde, la rupture se produit sur une profondeur ne dépassant pas l'épaisseur de la couche interne de surface.

Etape 3) : Le métal mis à nu s'oxyde, mais seulement sur une épaisseur de l'ordre de celle de la couche interne.

Etape 4) : La fissure ainsi amorcée se propage ensuite via une succession de ruptures et d'oxydation successives du métal mis à nu.

Ce scénario permet d'expliquer la morphologie et la dimension des fissures de CSC observées en fin d'essai en milieu aéré. Il s'appuie toutefois sur l'hypothèse que la cinétique de formation de la couche interne est rapide, et permet d'obtenir une couche d'une centaine de nm en une centaine d'heures. En effet, il s'agit de l'ordre de grandeur nécessaire pour expliquer la taille des fissures observées en fin d'essai.

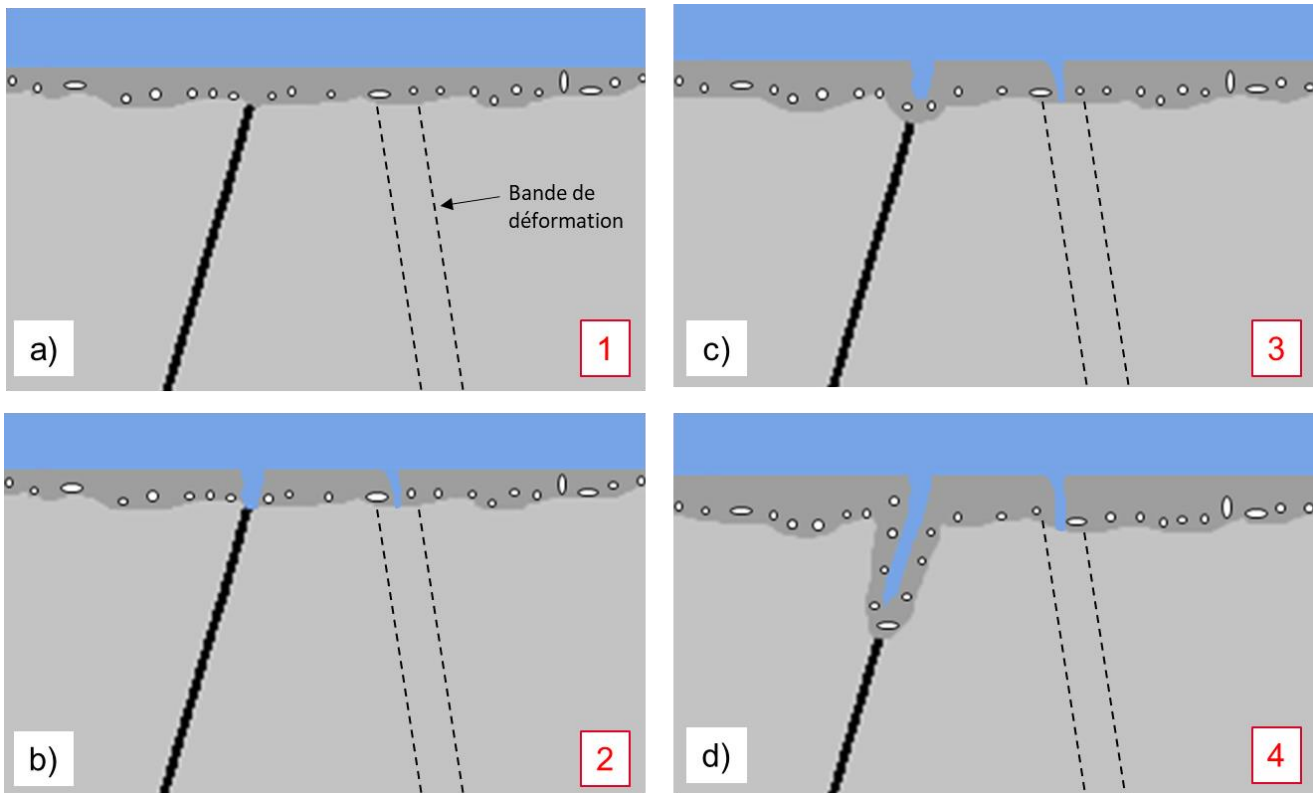


Figure 138 Scénario proposé pour la fissuration par CSC en traction lente, en milieu primaire aéré

En conclusion, le fait que les fissures de CSC observées en milieu aéré soient moins profondes que celles observées en milieu nominal s'expliquerait à la fois par :

- la taille de la zone fissurée à chaque rupture, qui est plus faible puisqu'il ne se forme pas de pénétration d'oxyde intergranulaire en milieu aéré ;
- la géométrie des zones oxydées au niveau du joint de grains, peu profonde et peu aiguë, qui n'est pas favorable à la concentration de contraintes.

### 6.3. EFFET DES TRANSITOIRES OXYGENES SUR L'OXYDATION ET LA CSC

#### 6.3.1. Effet des transitoires oxygénés sur l'oxydation

Effet sur les couches d'oxyde de surface

Avec transitoires oxygénés, la couche d'oxyde de surface est de structure duplex, comme dans les deux autres milieux de l'étude (Figure 139).

La couche externe est constituée de cristallites pyramidales de magnétite, contenant un peu de nickel. Certaines cristallites sont enrichies en chrome sur leurs faces externes et/ou à l'interface avec la couche interne.

La couche interne a une morphologie et une composition similaires à celle formée en milieu aéré : elle est de structure spinelle, contient du fer et du nickel mais est dépourvue de chrome, à l'exception d'une très fine couche riche en chrome à l'interface avec l'alliage. La couche interne est monocristalline à l'échelle d'un grain d'alliage, et en relation d'épitaxie avec le grain sous-jacent.

Enfin, l'interface entre les couches interne et externe, bien que difficilement distinguable, semble globalement plane. Localement, de la microrugosité, révélatrice d'un potentiel phénomène de dissolution de la couche interne, est observée. Comme en milieu aéré, la question d'une dissolution significative de la couche interne avec transitoires oxygénés n'est pas tranchée, et des essais d'oxydation complémentaires, avec une couche de défauts d'irradiation servant de repère fixe, pourraient aussi être réalisés dans cet environnement pour répondre à cette question. A ce stade, nous n'allons pas supposer qu'un tel phénomène ait lieu.

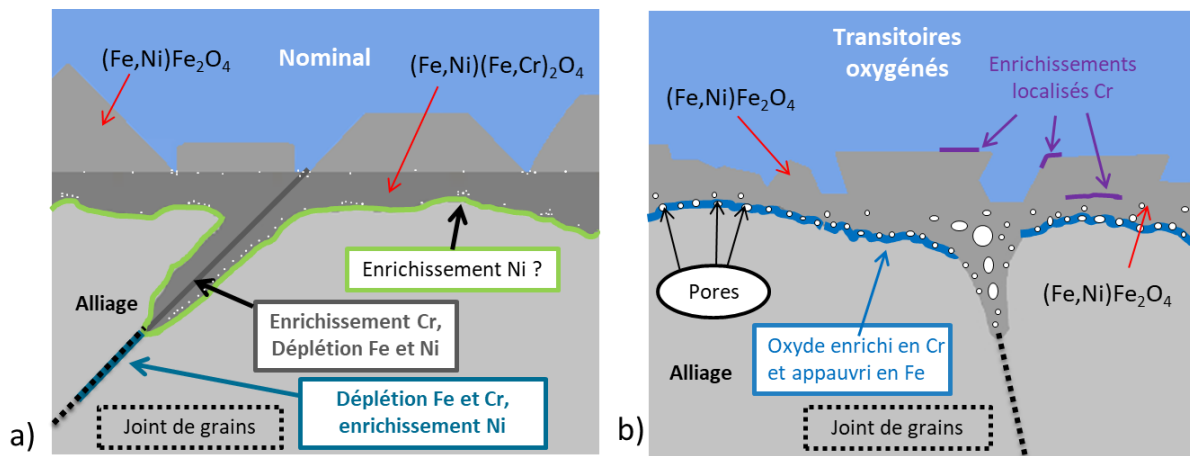


Figure 139 Schémas récapitulatif des oxydes formés en surface et aux joints de grains de la phase austénitique pour les coupons non prédéformés oxydés en : a) milieu primaire nominal ; b) milieu primaire avec transitoires oxygénés.

Ainsi, la nature, la composition et la porosité de la couche interne d'oxyde observée à la fin des essais avec transitoires oxygénés sont similaires à celle de la couche formée en milieu aéré, et complètement différentes de celle formée en milieu nominal. Cette conclusion est vraie alors même que la première et la dernière exposition ont été réalisées en milieu nominal. Il a été conclu de cette observation que :

- la transformation de la couche interne caractéristique du milieu nominal, en celle caractéristique du milieu aéré, est possible (Figure 140) ;
- une fois que l'oxyde caractéristique du milieu aéré est obtenu, il n'est plus possible de revenir à la composition du milieu nominal, dans les conditions de nos essais.

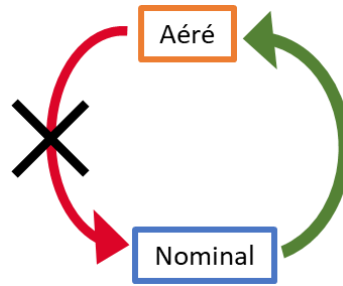


Figure 140 Schéma illustrant les transformations de la couche interne au cours d'un essai avec transitoires oxygénés

A notre connaissance, dans la littérature, seuls les travaux de Xu et al (Xu et al., 2015) portent sur l'étude des couches d'oxydes formées lors d'une exposition en milieu primaire REP avec transitoires oxygénés. La structure et la composition des couches sont déterminées à la fin de chaque étape dans un des deux milieux - et pas seulement à la fin de l'essai - par spectroscopie Raman et XPS. Après la première exposition en milieu primaire nominal, la couche interne est riche en chrome et de structure spinelle, donc conforme à ce qui est classiquement reporté dans la littérature. Dès la fin de la première exposition en milieu aéré, elle est fortement appauvrie en chrome, et conserve cette composition même après les étapes suivantes en milieu nominal. De plus, un pic très étalé de chrome à l'état oxydé est visible au niveau de l'interface métal/oxyde dès la première exposition au milieu aéré, et pourrait correspondre au film riche en chrome observé dans notre étude.

Ainsi, à l'instar de ce qui est observé dans notre étude, la couche d'oxyde ne se transforme plus après la première étape en milieu aéré et conserve les caractéristiques de la couche formée dans ce milieu, lors de nouvelles expositions au milieu nominal.

Pour mieux comprendre les conditions permettant de transformer les oxydes lors du changement de milieu (et, par extension, du potentiel de corrosion), nous pouvons nous intéresser à l'étude de Kuang et al (Kuang et al., 2012), réalisée en milieu REB. En effet, après une première exposition pendant 100h en milieu REB aéré (3 ppm d'oxygène dissous), des échantillons sont oxydés pendant 200, 400 ou 600h en milieu REB désaéré. A l'issue de ces essais, la composition de la couche interne est différente de celle obtenue sur un échantillon-témoin, oxydé seulement en milieu REB désaéré. Ce résultat est cohérent avec cette étude, ainsi que de celle de Xu et al.

Pour traiter cette question de la transformation ou de la non-transformation de l'oxyde « aéré » vers l'oxyde « nominal », il est possible, en première approximation, de se reporter aux diagrammes de Pourbaix des espèces stables du fer et du chrome, présentés plus haut (paragraphe 6.2.2).

En conditions nominales, l'oxyde de la couche interne a une composition compatible avec  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , ce qui est cohérent avec la prévision du diagramme de Pourbaix. En conditions aérées,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  se transforme en un oxyde du type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , là encore en accord avec le diagramme de Pourbaix du fer. En revanche, lors du retour au potentiel caractéristique des conditions nominales,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est toujours thermodynamiquement stable ; de ce fait, la transformation inverse en  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  n'est pas prévue, d'un point de vue thermodynamique.

De même, le diagramme de Pourbaix des espèces stables du chrome montre que le chrome, dissous dans le milieu à l'état d'oxydation +VI en conditions aérées, peut être réduit en chrome +III et précipiter sous forme d'un hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en conditions nominales. Cet hydroxyde pourrait être à l'origine des enrichissements localisés observés en surface de certaines cristallites externes, à la fin des essais avec transitoires oxygénés.

Il serait ensuite pertinent, pour la suite de l'étude, de réaliser des calculs thermodynamiques pour



notre système (nuance d'acier 316L utilisée, température = 340°C) afin de vérifier si quelles transformations sont thermodynamiquement possibles, pour nos conditions d'essai.

Ensuite, si la transformation s'avère possible, des essais dédiés d'oxydation pourraient être réalisés afin d'en étudier la cinétique. Après une première étape en milieu aéré, une seconde étape serait réalisée en milieu nominal, pour différentes durées d'exposition (jusqu'à quelques milliers d'heures), afin d'estimer le temps nécessaire à un retour à une couche typique du milieu primaire nominal. Les expositions les plus longues testées dans la littérature, sont de 600h (Kuang et al., 2012), et ne permettent pas d'observer une telle transformation. Si de tels essais sont réalisés, la transformation ne pourrait être envisagée que pour une durée supérieure à 600h.

De plus, le caractère monocristallin de la couche interne est un résultat original, qui mérite également des investigations supplémentaires, notamment pour vérifier si ce caractère monocristallin de la couche interne est systématique ou non.

Enfin, la possibilité d'une dissolution du chrome contenu dans la couche interne lors des étapes en milieu aéré devra également être traitée dans la suite de l'étude.

#### Pénétrations localisées d'oxyde

Avec transitoires oxygénés, des pénétrations localisées d'oxyde uniquement intergranulaires, ont été observées sur les coupons non prédéformés et sur les éprouvettes prédéformées. L'oxyde constitutif de ces pénétrations présente deux morphologies ; la première correspondrait plutôt à l'oxyde formé en conditions aérées, tandis que la seconde, observée majoritairement, correspondrait à l'oxyde formé en conditions nominales (voir *Figure 117*). Des caractérisations par MET seraient nécessaires pour confirmer que la composition des deux oxydes observés correspond respectivement à l'oxyde obtenu en milieu nominal et aéré. Les premières observations montrent que la profondeur des pénétrations intergranulaires est du même ordre de grandeur que celles formées en milieu primaire nominal pour une durée d'oxydation équivalente.

L'hypothèse d'une transformation incomplète de l'oxyde lors des transitions du milieu nominal vers le milieu aéré est écartée à ce stade. Les pénétrations contenant un oxyde de morphologie nominale se seraient plutôt formées pendant la dernière étape de l'essai en milieu nominal.

Enfin, l'absence de pénétrations intragranulaires, dans le cas des éprouvettes prédéformées exposées aux transitoires oxygénés semble peu cohérente avec les résultats des essais en milieu nominal, qui concluent que de telles pénétrations peuvent se former en milieu nominal. Des observations complémentaires devraient être réalisées pour vérifier l'absence de telles pénétrations.

### 6.3.2. Scénario d'oxydation avec transitoires oxygénés

#### Présentation du scénario

Sur la base des résultats reportés ci-dessus, un scénario décrivant l'oxydation dans un milieu primaire avec transitoires oxygénés est proposé (*Figure 141*). Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La première exposition est réalisée en milieu primaire nominal ;
- La transformation d'un oxyde formé en milieu nominal vers un oxyde caractéristique du milieu aéré lors de l'introduction d'oxygène dissous aéré est possible, mais la transformation inverse n'a pas lieu ;
- Le chrome contenu dans la couche interne se dissout dans le milieu lors de la première étape en milieu aéré ;
- Des pénétrations intergranulaires peuvent se former, ou croître, uniquement pendant les étapes en milieu nominal, et l'oxyde résultant est de composition nominale ;
- Des pénétrations intragranulaires d'oxyde se forment pendant la première étape en milieu nominal, dans le cas des éprouvettes prédéformées.

Les étapes du scénario sont alors les suivantes :

Etape 1) : Première exposition au milieu primaire nominal

Une couche interne typique de celle observée en milieu primaire nominal est formée (oxyde spinelle de fer et de chrome, contenant une faible teneur en nickel). Des pénétrations d'oxyde intergranulaires et intragranulaires se forment au niveau de joints de grains et de bandes de déformation dans le cas d'un matériau pré-déformé.

Etape 2) : Première exposition au milieu aéré

L'oxyde de la couche interne et des pénétrations localisées d'oxyde se transforme, et adopte la morphologie et la composition typique de la couche interne formée en milieu aéré. Pour rappel, la couche interne est poreuse, dépourvue de chrome, mais un mince film d'oxyde riche en chrome est observé à l'interface métal/oxyde.

Etape 3) : Succession des cycles nominal/aéré

Lors des étapes suivantes en milieu nominal, la couche interne ne retrouve pas la composition caractéristique du milieu nominal. Elle conserve la structure et la composition de la couche caractéristique du milieu aéré. En revanche, l'oxydation des joints de grains se poursuit en milieu primaire nominal. Par conséquent, à la fin de l'essai, la couche interne est constituée de l'oxyde caractéristique du milieu aéré (poreux et dépourvu de Cr), tandis que les pénétrations intergranulaires présentent deux morphologies différentes, la dernière étape étant réalisée en milieu nominal (*Figure 141*). De plus, lors des étapes ultérieures en milieu nominal, le chrome dissous dans le milieu pendant les étapes aérées se dépose au niveau de l'interface interne/externe, et sur certaines faces externes des cristallites externes, conduisant à des enrichissements localisés en chrome, observés en fin d'essai.

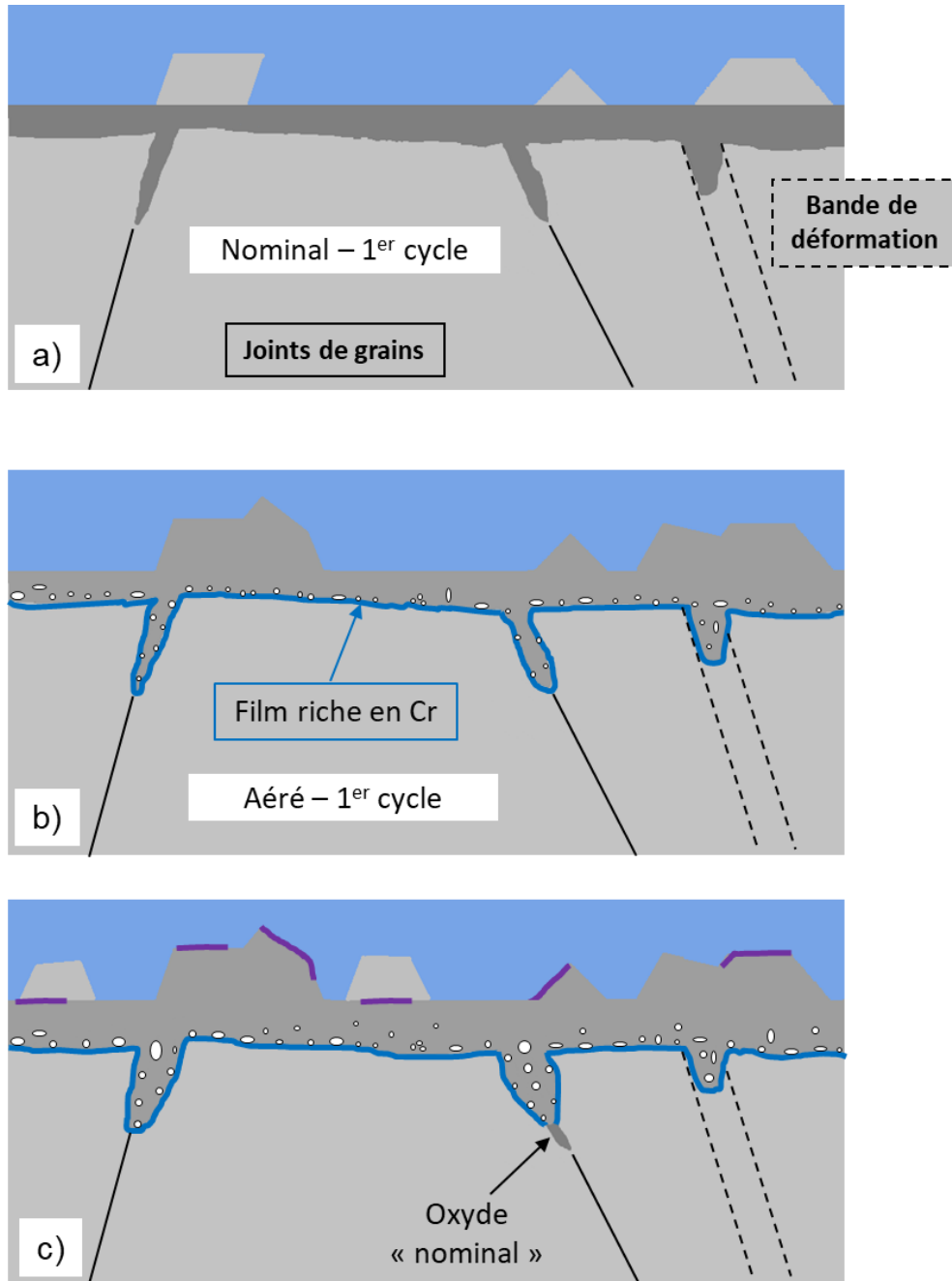


Figure 141 Scénario d'oxydation proposé pour les essais avec transitoires oxygénés, aspect des oxydes à différentes étapes de l'essai : a) fin de la première étape, en milieu nominal ; b) fin de la première exposition en milieu aéré ; c) fin de l'essai.

Des essais complémentaires d'oxydation avec transitoires oxygénés pourraient être réalisés afin de lever les doutes sur certaines étapes de ce scénario.

Tout d'abord, la transformation des oxydes formés en conditions nominales lors de la transition vers le milieu aéré pourrait être étudiée en réalisant des essais avec une exposition en milieu nominal, suivie d'une exposition en milieu aéré. L'exposition en milieu nominal aurait une durée de l'ordre de quelques centaines d'heures, suffisante pour obtenir une couche de quelques dizaines à centaines de nanomètres, plus aisément observable par MEB et par MET. La durée d'exposition en conditions

aérées serait beaucoup plus faible, de l'ordre de quelques heures. Un tel essai donnerait lieu à deux situations :

- Soit la transformation des oxydes formés en conditions nominales est complète ; dans ce cas, l'essai aura permis d'étudier la cinétique de la transformation.
- Soit la transformation n'est pas complète, et les oxydes présentent des propriétés intermédiaires entre celui obtenu en conditions nominales, et celui obtenu en conditions aérées. Ces caractéristiques intermédiaires pourraient alors permettre de mieux comprendre les phénomènes à l'œuvre pendant cette transformation.

En fonction des résultats, plusieurs essais pourront être réalisés, en ajustant la durée d'exposition en conditions aérées afin de se placer dans un cas, ou dans l'autre. Des caractérisations de la morphologie, de la structure et de la composition des oxydes par MET seront nécessaires pour vérifier si la transformation des oxydes est complète ou non.

D'autres essais suivant un protocole inverse, pourraient également être réalisés afin d'étudier l'évolution des oxydes (couches de surface ainsi que pénétrations localisées) formés en conditions aérées, après une exposition prolongée en milieu nominal. Au-delà de la question d'une éventuelle transformation d'un oxyde « aéré » en un oxyde « nominal », il serait nécessaire de vérifier si des pénétrations localisées d'oxyde peuvent se former sous la couche interne formée en conditions nominales, ce qui est supposé dans le scénario proposé ci-dessus. Ces essais consisteraient en une courte exposition en milieu aéré, de l'ordre de quelques heures, suivie d'une exposition longue en milieu nominal (plusieurs centaines à quelques milliers d'heures).

Pour les deux campagnes d'essai proposées ci-dessus, il serait également pertinent, comme discuté plus haut (paragraphe 6.2.1), d'inclure un ou plusieurs échantillons comportant des défauts d'implantation (repères fixes dans l'alliage) afin d'étudier la question de la dissolution de la couche interne.

#### Discussion sur la vitesse de croissance de la couche interne

A durée équivalente, la couche interne formée en milieu primaire avec transitoires oxygénés est plus épaisse que celle formée en milieu nominal ou en milieu aéré seuls, et ce, dès 240h d'oxydation.

Dans la littérature, seule l'étude de Xu et al (Xu et al., 2015) contient des résultats concernant la cinétique d'oxydation avec transitoires oxygénés. Au cours de l'essai, un profil XPS est réalisé à l'issue de chaque étape. La durée d'abrasion dans une même phase est supposée directement proportionnelle à la profondeur de matière abrasée. Par conséquent, la durée d'abrasion nécessaire pour que le signal de l'oxygène atteigne la moitié de sa valeur maximale peut alors être utilisée pour représenter l'épaisseur de la couche d'oxyde (couche interne + couche externe). La durée d'abrasion en fonction du temps et des étapes de l'essai est représentée sur la *Figure 142*. Elle montre que la courbe apparente de durée d'abrasion en fonction du temps suit une tendance logarithmique. A l'échelle des étapes dans chacun des milieux, les résultats peuvent s'écarter de cette courbe moyenne ; en particulier, à chaque transition nominal → aéré, l'épaisseur de la couche augmente rapidement, et même plus rapidement que suivant la courbe apparente, pour les deux dernières transitions.

Malgré ces écarts, ces résultats montrent qu'une courbe de tendance logarithmique, de la forme  $A \cdot \ln(t) + B$ , où A et B sont deux constantes positives, peut donc être utilisée pour approcher les résultats de plusieurs essais avec transitoires comportant des nombres de cycles différents.

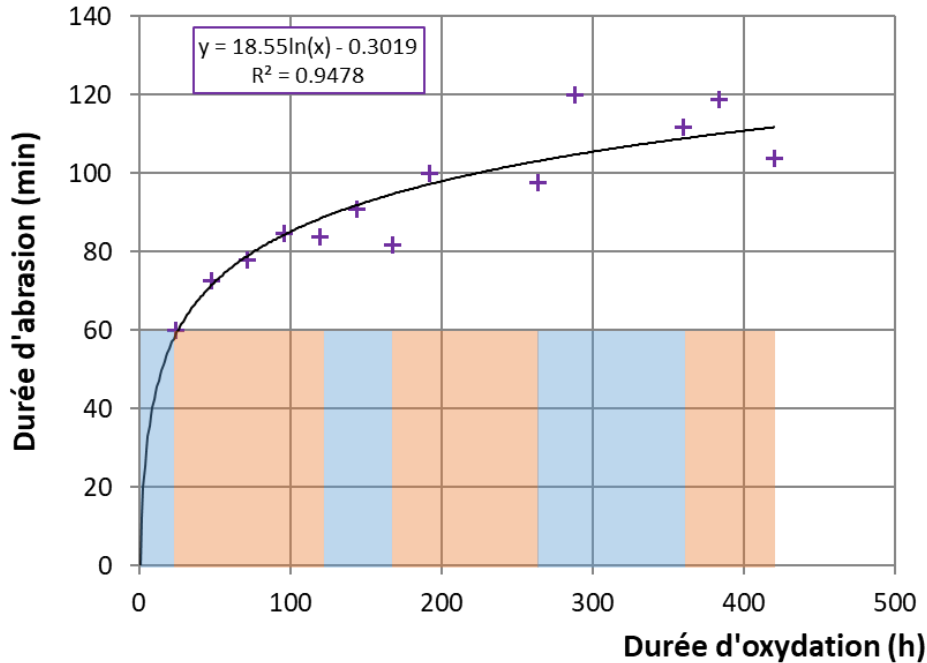


Figure 142 Durées d'abrasion (analyses XPS) en fonction de la durée d'oxydation, telles que le signal de l'oxygène atteint la moitié de sa valeur maximale. Les rectangles bleus et orange représentent respectivement les étapes en milieu nominal et aéré de l'essai. D'après (Xu et al., 2015). Les essais sont réalisés à 290°C.

Ainsi, une loi logarithmique, de la forme  $A \cdot \ln(t) + B$ , peut être utilisée pour ajuster la courbe d'évolution de l'épaisseur de la couche interne en fonction du temps, pour les deux essais avec transitoires oxygénés de cette étude. Elle est comparée aux lois cinétiques de la même forme établies pour le milieu nominal et le milieu aéré, sur la Figure 143 ci-dessous.

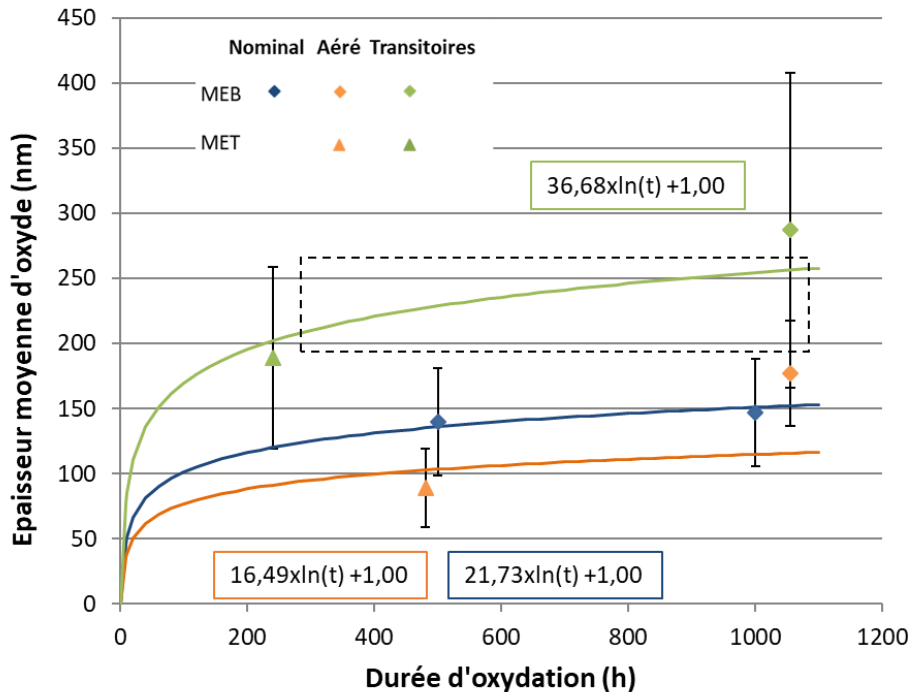


Figure 143 Cinétiques d'oxydation obtenues à 340°C en milieu primaire nominal, aéré, et avec transitoires oxygénés sur des coupons non prédéformés.

En s'appuyant sur le scénario d'oxydation proposé plus haut, nous cherchons à déterminer la variation d'épaisseur, pendant la première étape en milieu aéré des essais avec transitoires oxygénés. Nous cherchons également à déterminer la forme de la courbe d'épaisseur en fonction du temps, pendant cette étape. Celle-ci est supposée être la même pour les deux essais, car les mêmes phénomènes, responsables de la transformation des oxydes, sont supposés avoir lieu pendant cette étape.

Pour ce faire, nous allons décomposer les deux essais avec transitoires oxygénés de cette étude (essai de 240h et essai de 1055h) selon les différentes étapes en milieu nominal et aéré. Le détail des différentes étapes en milieu aéré et nominal peut être trouvé dans les sections 3.2.2.3 et 4.3.2 de ce manuscrit.

La reconstitution de la croissance de la couche interne au cours des essais avec transitoires oxygénés est réalisée en faisant les hypothèses suivantes :

- Lors de la première exposition, qui a lieu en milieu nominal, la couche interne croît en suivant la cinétique d'oxydation en milieu nominal (courbe bleue sur la *Figure 143*) ;
- Après la première exposition au milieu aéré, la couche interne ne subit plus de modifications de sa nature et de sa composition. A partir de la fin de cette première étape en milieu aéré, la croissance de la couche interne suit la cinétique d'oxydation « moyenne » établie pour les essais avec transitoires oxygénés (courbe verte sur la *Figure 143*). En effet, même si à l'échelle des différentes étapes des essais, cette courbe apparente ne serait pas convenable, comme la courbe moyenne tracée pour les résultats de Xu et al de la *Figure 142*, elle permet bien de représenter la variation d'épaisseur entre la fin de la première étape en milieu aéré et la fin de l'essai. Par exemple, pour l'essai de 1055h, il s'agit du tronçon encadré en pointillés sur la *Figure 143*.
- L'épaisseur moyenne mesurée expérimentalement est supposée être atteinte à la fin de l'essai. Ceci impose que la portion de courbe verte (*Figure 143*) décrivant l'évolution de l'épaisseur d'oxyde avec le temps après la fin de la première étape en milieu aéré passe par le point expérimental correspondant à l'épaisseur moyenne finale.

Les courbes tracées en utilisant ces hypothèses sont présentées sur la *Figure 144*, et les valeurs d'épaisseur obtenues à l'issue de différentes étapes des essais sont récapitulées dans le *Tableau 20*.

Ainsi, la couche interne doit croître de 63 nm (respectivement 120 nm) pendant la première étape en milieu aéré afin de pouvoir obtenir l'épaisseur observée expérimentalement à la fin de l'essai de 240h (respectivement 1055h). Cette augmentation rapide de l'épaisseur de la couche interne est cohérente avec la transformation de phase supposée se produire dans cette couche lors de la première transition nominal → aéré. Sans tenir compte de la forme de la courbe pendant cette étape, les vitesses moyennes de croissance de la couche pendant cette étape sont de 2,5 nm.h<sup>-1</sup> pour l'essai de 240h, et de 3,4 nm.h<sup>-1</sup> pour celui de 1055h.

Pour comparaison, ces vitesses seraient de 2,2 nm.h<sup>-1</sup> pour l'essai de 240h, et de 1,7 nm.h<sup>-1</sup> pour celui de 1055h, en appliquant la loi d'oxydation logarithmique valable à t=0 en milieu aéré (*Tableau 20*, dernière ligne). Autrement dit, on calcule l'épaisseur qui serait formée pendant une durée équivalente, au début d'un essai en milieu aéré. Les vitesses moyennes de croissance estimées à partir du « modèle » précédent sont supérieures à celles obtenues au début de l'essai en milieu aéré (voir *Figure 145*). Cela suggère un phénomène très rapide pendant cette étape.

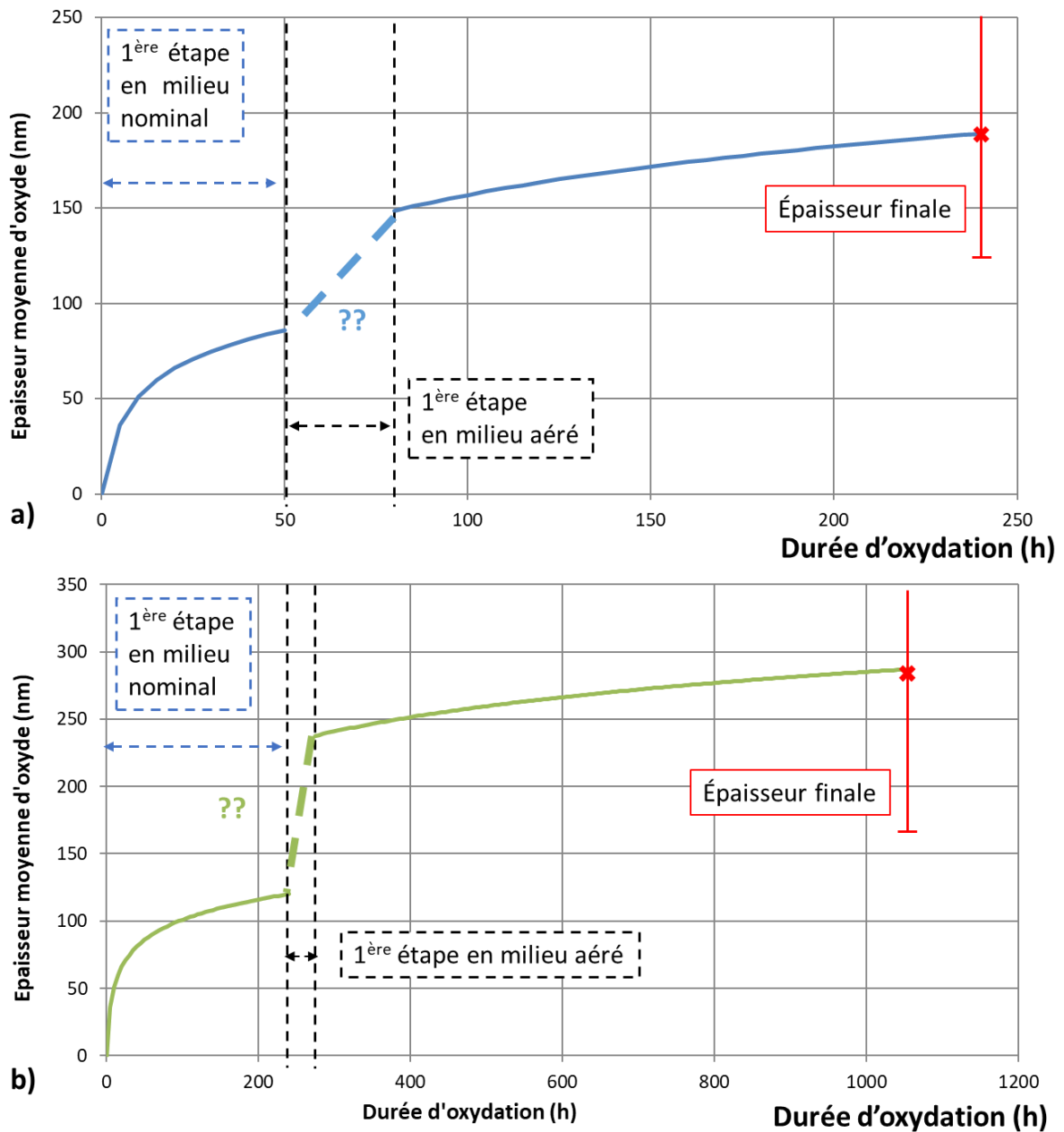


Figure 144 Evolution de l'épaisseur de la couche interne en fonction du temps reconstituée à partir des lois d'oxydation en milieu nominal et avec transitoires oxygénés : a) pour l'essai de 240h et b) pour l'essai de 1055 h avec transitoires oxygénés.

Tableau 20 Synthèse des résultats de la cinétique de croissance de la couche interne avec transitoires oxygénés : résultats expérimentaux et simulations

	Essai de 240h	Essai de 1055h
Epaisseur à la fin de la première étape en milieu nominal (nm)	86	120
Epaisseur à la fin de la première étape en milieu aéré (nm)	149	238
Epaisseur moyenne finale (nm)	189 +/- 70	287 +/- 121
Variation d'épaisseur pendant la première étape en milieu aéré (nm)	63	118
Vitesse moyenne de croissance de la couche pendant la première étape en milieu aéré, d'après le modèle (nm.h <sup>-1</sup> )	2,5	3,4
Vitesse moyenne de croissance de la couche pendant la première étape en milieu aéré, suivant la loi cinétique en milieu aéré (nm.h <sup>-1</sup> )	2,2	1,7

La variation d'épaisseur en fonction de la durée de la première étape en milieu aéré est représentée en *Figure 145*. Cette variation d'épaisseur a été approchée suivant une droite ou une courbe logarithmique. La courbe de tendance logarithmique correspondant au milieu aéré seul a également été tracée, pour comparaison.

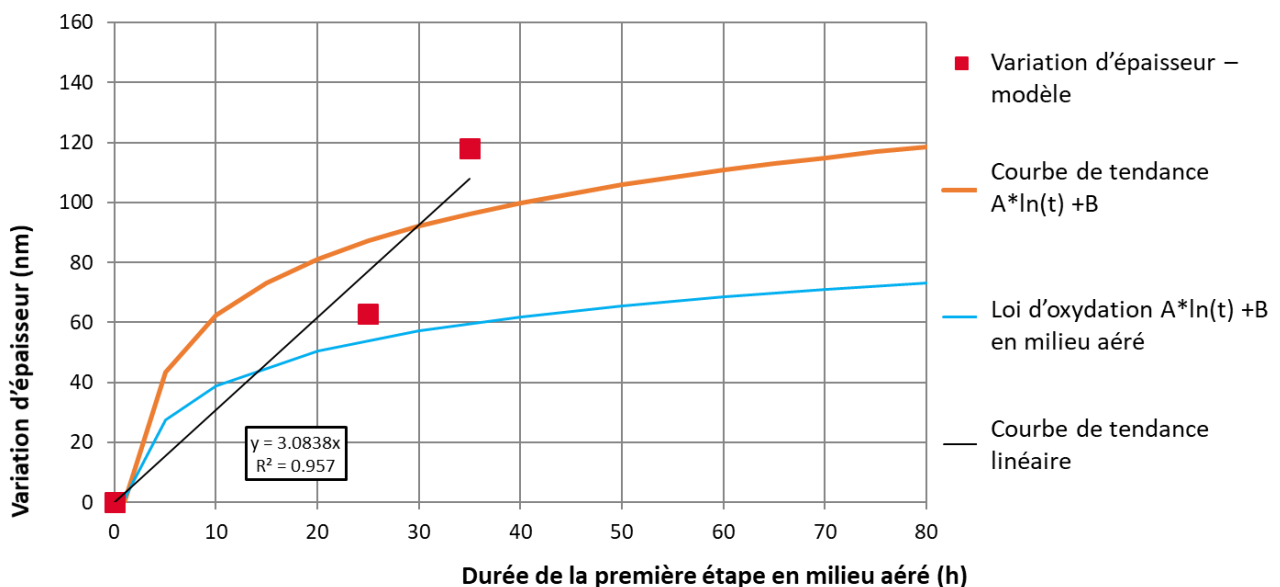


Figure 145 Variation de l'épaisseur de la couche interne pendant la première étape en milieu aéré.



En l'état, les résultats issus du modèle présenté ci-dessus ne peuvent pas être approchés de façon satisfaisante par une courbe logarithmique, mais plutôt par une droite. Une telle forme impliquerait un mécanisme de croissance de la couche complètement différent, par rapport au milieu aéré seul. Cependant, compte tenu des incertitudes liées à l'utilisation de la courbe de tendance en milieu nominal pour la première étape, et de celle obtenue avec transitoires oxygénés pour la fin de l'essai, il est délicat de conclure de manière définitive sur la forme de la courbe pendant la première étape en milieu aéré des essais avec transitoires oxygénés. De plus, une transformation des oxydes (« nominal » vers « aéré ») a lieu pendant cette étape. Ce phénomène, dont les mécanismes ne sont pas connus, pourrait donc donner lieu à une cinétique linéaire. La croissance de la couche interne en conditions aérées peut également s'ajouter à cette transformation des oxydes, si celle-ci est terminée avant la fin de la première exposition en milieu aéré. Cela vient ajouter à la complexité des phénomènes d'oxydation pour cette première transition.

Une meilleure compréhension des mécanismes de transformation et de croissance de la couche d'oxyde en milieu aéré sera donc nécessaire pour prévoir la forme attendue pendant cette étape.

En conclusion, cette décomposition montre que la cinétique de croissance avec transitoires oxygénés peut être expliquée par :

- La cinétique valable au début des essais en milieu nominal, appliquée à la première étape des essais ;
- Une augmentation rapide de l'épaisseur de la couche lors de la première exposition au milieu aéré. Cette cinétique rapide serait associée à la transformation rapide de l'oxyde formé en milieu nominal.
- Une augmentation lente de l'épaisseur de la couche après la première étape en milieu aéré, conforme à la partie correspondante de la courbe de tendance valable pour les essais avec transitoires.

Le scénario d'oxydation proposé va maintenant pouvoir être utilisé pour discuter l'effet des transitoires oxygénés sur la sensibilité à la CSC.

### 6.3.3. Sensibilité à la CSC avec transitoires oxygénés

Les réseaux de fissures obtenus en milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés sont similaires en termes de densité et longueurs moyenne et maximale. Toutefois, les fissures sont, en moyenne, un peu moins profondes avec transitoires oxygénés qu'en milieu nominal, tout en restant du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, elles sont majoritairement situées au niveau de joints de grains généraux (85% et 78% des fissures en milieu nominal et avec transitoires, respectivement) et orientées perpendiculairement à la direction de traction lente. Les résultats de cette étude ne permettent donc pas de mettre en évidence un effet aggravant des transitoires oxygénés sur l'amorçage de fissures de CSC par rapport au milieu nominal, pour nos conditions d'essai. En revanche, la densité de fissures est plus importante qu'en milieu aéré et les fissures sont plus profondes.

Dans la littérature, seule l'étude de Herbst et al (Herbst et al., 2017) porte sur l'effet de transitoires oxygénés sur la sensibilité à la CSC. Pour rappel, ces essais sont réalisés sur des éprouvettes RUB issues de plusieurs nuances d'acier différentes et comportant des défauts de surface ajoutés intentionnellement, en conditions nominales (64 cm<sup>3</sup>/kg H<sub>2</sub>O (TPN) de H<sub>2</sub>), aérées (8 ppm O<sub>2</sub>), et avec transitoires oxygénés (cycles de 7 jours, 5 jours en milieu nominal suivis de 2 jours en milieu aéré) (Herbst et al., 2017).

Au terme des essais de Herbst et al, ni les éprouvettes testées en milieu nominal, ni celles testées avec transitoires oxygénés, ne présentent de fissures millimétriques, après 5000h (nominal) ou 5656h (transitoires oxygénés) d'essai. Au contraire, des éprouvettes sont fissurées après 500h ou 1500h, en milieu aéré. Ainsi, ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence d'effet néfaste des transitoires sur la sensibilité à la CSC, par rapport aux conditions nominales.

Dans notre étude, les observations par MEB-FIB de fissures de CSC formées avec transitoires oxygénés montrent qu'un oxyde poreux et épais, ayant la même morphologie que celui obtenu pour les fissures en milieu aéré, est systématiquement observé sur les flancs des fissures, loin de la pointe (Figure 146). En revanche, deux configurations sont observées en pointe de fissure : soit l'oxyde est épais, comme en milieu aéré (Figure 146-a), soit il est très fin et non poreux, avec des cristallites externes géométriques, comme en milieu nominal (Figure 146-b).

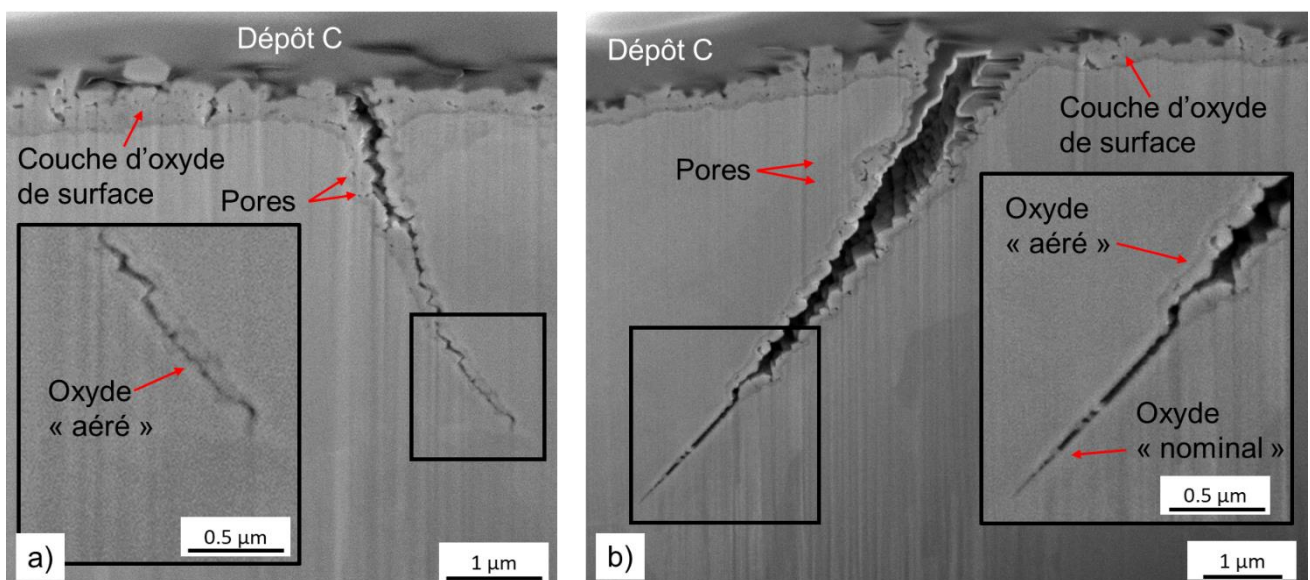


Figure 146 Pointes de fissures intergranulaires de CSC amorcées en milieu primaire avec transitoires oxygénés : a) oxyde avec une morphologie caractéristique d'une exposition en milieu aéré; b) oxyde avec une morphologie caractéristique d'une exposition en milieu nominal.

Le scénario de fissuration avec transitoires oxygénés doit permettre de rendre compte des deux morphologies différentes en pointe de fissure.

Ces observations suggèrent en effet que dans le premier cas, le développement de la dernière partie de la fissure a eu lieu pendant, ou avant une étape en milieu aéré, et donc avant la dernière exposition au milieu nominal. Dans le deuxième cas, le développement de la dernière partie de la fissure ne peut avoir eu lieu que pendant la dernière étape en milieu nominal. Dans le cas contraire, sur la base du scénario d'oxydation proposé plus haut, l'oxyde devrait présenter la morphologie caractéristique du milieu aéré.

L'objectif du paragraphe suivant est de proposer un scénario permettant d'expliquer l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC pour un essai de traction lente avec transitoires oxygénés.

#### 6.3.4. Scénario envisagé pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en traction lente avec transitoires oxygénés

##### Présentation du scénario

Les hypothèses suivantes sont considérées pour ce scénario :

- L'éprouvette est sollicitée en traction lente et la première étape a lieu en milieu nominal ;
- L'éprouvette est polie miroir, et de ce fait, elle ne présente pas de couche écrouie en surface ;
- La propagation des fissures a lieu par rupture et re-formation successives de pénétrations intergranulaires d'oxyde en avant de la pointe de fissure ;
- La rupture de joints de grains oxydés a lieu lorsque une contrainte d'ouverture critique et une profondeur de pénétration critique sont atteintes, de la même manière que ce qui est supposé pour le scénario de CSC en milieu nominal (6.1.3) ;
- Le scénario d'oxydation avec transitoires oxygénés proposé plus haut est valable ;

Les étapes du scénario sont détaillées ci-dessous, et représentées schématiquement sur la *Figure 147*, pour le cas de l'essai avec transitoires oxygénés réalisé dans cette étude. Chaque étape du scénario est associée à une ou plusieurs phases de l'essai, en termes de milieu d'essai (nominal ou aéré), et de sollicitations mécaniques (domaine élastique ou plastique). La correspondance entre les étapes du scénario, le milieu d'essai et la déformation plastique est représentée schématiquement sur la *Figure 147-f*.

Etape 1) : Première étape : exposition au milieu primaire nominal

Lors de cette étape, l'éprouvette n'est pas déformée plastiquement. Elle s'oxyde, avec formation d'une couche d'oxyde en surface et de pénétrations localisées d'oxyde, intergranulaires et intragranulaires, dont la composition est caractéristique d'une exposition au milieu nominal (oxyde riche en fer et en chrome et peu poreux).

Etape 2) : Première transition vers le milieu aéré

Le premier transitoire oxygéné se produit alors que la contrainte appliquée n'a pas encore permis d'atteindre le domaine plastique. Les oxydes formés en conditions nominales se transforment et adoptent la composition et la morphologie des oxydes formés en conditions aérées (couche interne poreuse et dépourvue de chrome, film riche en chrome à l'interface métal/oxyde). L'oxyde des pénétrations formées pendant l'exposition en milieu nominal se transforme également.

Etape 3) : Entrée en plasticité de l'éprouvette

Lorsque l'éprouvette commence à se déformer plastiquement, si les conditions mécaniques locales sont réunies, et si la profondeur de pénétration est suffisante, il y a rupture des pénétrations intergranulaires d'oxyde. Le nombre de joints réunissant ces critères augmente avec le temps. De ce fait, la densité de fissures augmente avec le temps, donnant lieu à la formation de fissures de différentes profondeurs (si l'on suppose que leur vitesse d'avancée est similaire). Les pénétrations intergranulaires d'oxyde sont supposées se former uniquement pendant les étapes en milieu nominal de l'essai. En revanche, il n'y pas d'éléments permettant d'exclure que la rupture de ces pénétrations puisse également avoir lieu pendant les étapes en milieu aéré. Enfin, les observations montrent que les pénétrations intragranulaires ne donnent pas lieu à la formation de fissures de CSC, même si elles sont supposées pouvoir rompre sous l'effet de la déformation plastique. La profondeur rompue est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche interne d'oxyde.

Etape 4) : Dernière exposition en milieu aéré

A ce stade, l'oxyde sur les flancs et en pointe de fissure a la morphologie et la composition caractéristiques d'une exposition à un milieu aéré.

Etape 5) : Fin de l'essai : dernière exposition au milieu primaire nominal

L'essai de CSC se termine alors que l'éprouvette est exposée au milieu nominal. Les fissures de CSC se répartissent selon deux configurations : l'oxyde en pointe de fissure a les caractéristiques de celui formé en milieu aéré ou il présente la morphologie et la composition d'un oxyde formé en conditions nominales.

Dans le premier cas, l'oxyde formé en milieu primaire se transformant au contact du milieu aéré, cela signifie que la dernière avancée de fissure s'est produite avant la dernière exposition au milieu nominal. La fissure ne s'est donc pas propagée pendant les 114 dernières heures de l'essai, au moins.

Dans le second cas, l'oxydation de la pointe de la fissure est supposée se produire pendant la dernière étape d'exposition au milieu primaire nominal. Cela signifie que la dernière étape de propagation de la fissure s'est produite lors des 114 dernières heures de l'essai, alors que l'éprouvette était exposée au milieu nominal.

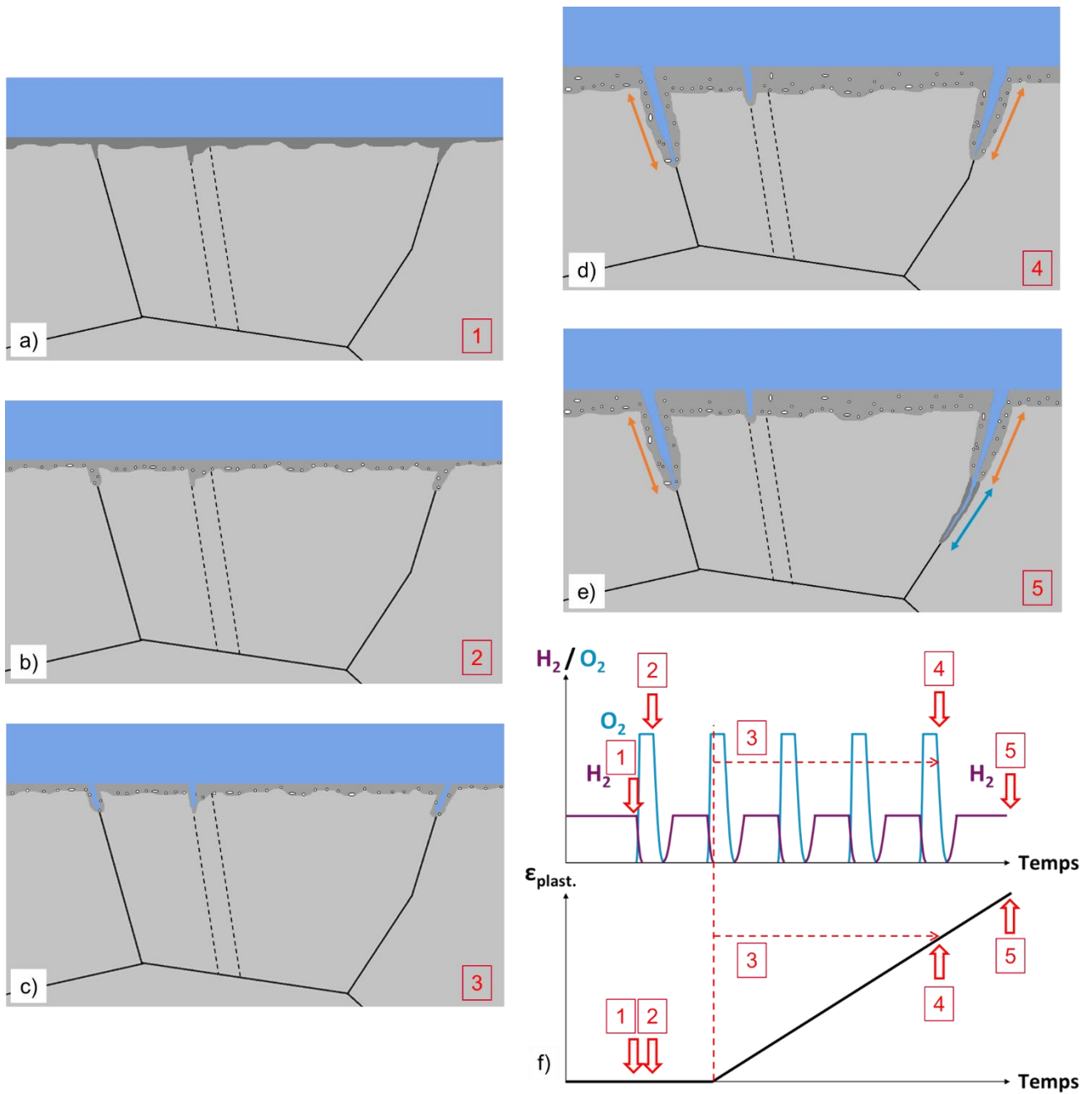


Figure 147 Scénario proposé pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC, lors de l'essai de CSC avec transitoires oxygéné de cette étude : a) à e) étapes 1 à 5 du scénario ; f) Evolutions de la teneur en hydrogène et oxygène dissous et de la déformation plastique, en fonction du temps ; les étapes du scénario sont encadrées en rouge.

Influence du milieu sur la vitesse d'avancée des fissures pendant les essais de CSC avec transitoires oxygénés

Le scénario proposé ci-dessus laisse une question en suspens : les fissures se propagent-elles uniquement pendant les étapes en milieu nominal, ou également pendant celles en milieu aéré ? Si oui, la vitesse moyenne d'avancée des fissures est-elle la même dans les deux milieux ?

Pour tenter de répondre à ces questions, trois scénarios vont être testés.

- Scénario 1 : La propagation des fissures a lieu uniquement pendant les étapes en milieu nominal de l'essai.
- Scénario 2 : La propagation des fissures a lieu à la fois pendant les étapes en milieu nominal et celles en milieu aéré de l'essai. La vitesse d'avancée des fissures dépend du milieu considéré.
- Scénario 3 : La propagation des fissures a lieu à la fois pendant les étapes en milieu nominal et celles en milieu aéré de l'essai, mais la vitesse d'avancée des fissures est indépendante du milieu.

Quel que soit le scénario, on supposera que l'amorçage, et donc la propagation des fissures, n'a lieu qu'après l'entrée dans le domaine plastique macroscopique.

L'observation en coupe du réseau de fissures montre que, dans les cas où un oxyde de morphologie nominale peut être clairement identifié en pointe de fissure, la portion de la fissure bordée par cet oxyde est comprise entre 0,8 et 2,4  $\mu\text{m}$  avec une longueur moyenne de 1,8  $\mu\text{m}$ . En supposant que la fissure s'est propagée dès le début de la dernière étape en milieu nominal, la vitesse d'avancée de la fissure correspondante est de  $4,4 \times 10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette vitesse est identique à celle de l'essai équivalent en milieu nominal, à savoir  $4,3 \times 10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette valeur pourra donc être retenue comme vitesse moyenne d'avancée des fissures pendant les phases en milieu nominal.

Sur la base du résultat précédent, une vitesse d'avancée des fissures en milieu aéré est estimée à partir des résultats obtenus lors de l'essai en milieu aéré seul. Dans ce cas, la profondeur moyenne des fissures n'a pas été déterminée précisément expérimentalement, les fissures étant trop peu profondes (profondeur inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ). Pour évaluer une vitesse moyenne d'avancée de fissure dans ce milieu, une profondeur de 1,5  $\mu\text{m}$  est retenue. Cela correspond à l'ordre de grandeur de la profondeur des fissures qui ont été observées par MEB-FIB. La vitesse résultante est environ un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue en milieu nominal, à savoir  $0,7 \times 10^{-9} \text{ mm.s}^{-1}$ .

La profondeur des fissures obtenues en considérant chacun des deux scénarios proposés est comparée à celle mesurée expérimentalement à la fin de l'essai avec transitoires. Les résultats sont synthétisés dans le *Tableau 21*.

Tableau 21 évaluation de la profondeur des fissures obtenues avec ou sans propagation pendant les étapes en milieu aéré de l'essai avec transitoires oxygénés.

	Scénario 1 : propagation uniquement pendant les étapes en milieu nominal	Scénarios 2 et 3 : propagation pendant les étapes en milieu nominal et aéré	
Vitesse moyenne d'avancée de fissure en milieu nominal (mm.s <sup>-1</sup> )	4,4x10 <sup>-9</sup>		
Vitesse moyenne d'avancée de fissure en milieu aéré (mm.s <sup>-1</sup> )	0	0,7 x10 <sup>-9</sup>	4,4x10 <sup>-9</sup>
Profondeur calculée (µm)	7,6	7,9	9,4
Profondeur observée expérimentalement (µm)	6,2 +/- 3,3		

Le premier scénario, qui suppose une propagation uniquement en milieu nominal, permet d'obtenir une profondeur de fissure en fin d'essai de 7,6 µm. Cette valeur est légèrement supérieure, mais conforme à celle obtenue expérimentalement. Ce scénario est donc cohérent avec nos résultats expérimentaux.

Le deuxième scénario, qui suppose en plus une propagation pendant les étapes en milieu aéré conduit à une profondeur moyenne de fissure proche, égale à 7,9 µm. La contribution des phases en milieu aéré à l'avancée des fissures est donc très faible. De ce fait, il n'est pas possible de confirmer, ni de rejeter ce scénario.

Au contraire, le scénario 3 donne lieu à une profondeur de fissure largement supérieure à celle obtenue expérimentalement. Ce scénario est donc rejeté.

Un essai complémentaire de traction lente pourrait être réalisé pour vérifier si la propagation des fissures a lieu pendant les étapes en milieu aéré des essais avec transitoires oxygénés. Cet essai serait mécaniquement équivalent à l'essai avec transitoires, aurait de ce fait la même durée totale ; la même durée de préoxydation serait aussi appliquée, toujours en milieu nominal. En revanche, la proportion de temps passé en conditions aérées serait augmentée, de façon à ce que les étapes en milieu aéré représentent la majorité de la durée d'essai. Ainsi, l'impact des étapes en milieu aéré sur la profondeur totale des fissures sera moins négligeable et il sera possible de conclure. Par exemple, un essai alternant 48h en conditions nominales et 132h en conditions aérées devrait donner lieu à des fissures de 2,2 µm en moyenne si le scénario 1 est valable, et de 3,4 µm si c'est le scénario 2.

En conclusion, ces calculs montrent que :

- pendant les étapes en milieu nominal de l'essai avec transitoires oxygénés, la propagation des fissures a lieu, avec la même vitesse que pendant l'essai de CSC équivalent en milieu nominal. Cela permet d'expliquer à la fois la profondeur totale des fissures observées, et la dimension des portions présentant un oxyde de morphologie nominale.
- pendant les étapes en milieu aéré, soit les fissures ne se propagent pas, soit elles se propagent avec une vitesse d'avancée de fissure faible, du même ordre de grandeur que celle obtenue sur l'ensemble de l'essai de CSC en milieu aéré. Une vitesse d'avancée des fissures du même ordre de grandeur que celle de l'essai équivalent en milieu nominal ne convient pas car elle donnerait lieu à une profondeur totale de fissure trop élevée.



#### 6.4. SYNTHÈSE

Pour conclure, la mise en parallèle des résultats obtenus sur les volets CSC et oxydation de cette étude ont permis de proposer des scénarios d'amorçage de fissures intergranulaires de CSC, qui reposent sur la rupture et la re-formation de l'oxyde au niveau des joints de grains. En milieu nominal, il a été montré que la vitesse moyenne d'avancée des fissures peut être cohérente avec la vitesse de croissance des pénétrations intergranulaires d'oxyde, si l'on suppose un pas d'avancée de 100 à 200 nm. Cet ordre de grandeur semble raisonnable, en comparaison avec la profondeur d'oxyde intergranulaire observé sur plusieurs pointes de fissures actives. Ainsi, la durée d'exposition en milieu nominal avant essai, est un paramètre du premier ordre sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC dans ce milieu. Il peut permettre l'amorçage dans des régions où le niveau de prédéformation et de déformation plastique seraient trop faibles, et favoriser la localisation des fissures au niveau des joints de grains.

L'acier 316L de cette étude est moins sensible à l'amorçage en milieu primaire aéré qu'en milieu nominal, ce qui semble cohérent avec l'absence de pénétrations intergranulaires dans ce milieu. Au contraire, avec transitoires oxygénés, les fissures ont des longueurs et des profondeurs proches de celles obtenues en milieu nominal. Cette similarité s'expliquerait par la formation de pénétrations intergranulaires pendant la première étape, en milieu nominal, des essais.

L'oxydation, et en particulier les pénétrations intergranulaires d'oxyde, sont supposées jouer un rôle prépondérant dans ces scénarios. A ce titre, les mécanismes d'oxydation en milieu aéré ne sont pas connus précisément et devront être mieux cernés dans le futur pour expliquer l'absence de telles pénétrations dans ce milieu. En effet, ce constat est une des bases essentielles pour les trois scénarios proposés.

De même, le scénario d'oxydation avec transitoires oxygénés devra être étudié plus en détail pour préciser le scénario de fissuration par CSC. En particulier, des doutes subsistent quant au devenir des pénétrations intergranulaires au-delà du premier cycle nominal/aéré. Il serait également nécessaire de mieux connaître les mécanismes physiques à l'œuvre lors des transitions d'un milieu à l'autre. Pour cela, des essais complémentaires d'oxydation, avec une seule transition nominal → aéré, ou inversement, ont été proposés pour étudier ces mécanismes.

Un autre point à approfondir concerne le fait que nos essais ne nous permettent pas de conclure à un effet aggravant de l'oxygène dissous sur la sensibilité à l'amorçage, que ce soit en conditions aérées ou sous forme de transitoires oxygénés, contrairement à une partie des résultats de la littérature et du retour d'expérience sur le parc. L'hypothèse avancée à ce stade pour expliquer cet écart est une influence des conditions d'essai (dynamique contre statique, localisation de la déformation à l'échelle de l'éprouvette). Une campagne d'essais d'amorçage statiques, réalisés sur des éprouvettes U-bend ou RUB, pourrait alors être réalisée afin d'étudier cette hypothèse. Si celle-ci est confirmée, la sensibilité à l'amorçage devrait être plus importante en milieu aéré qu'en milieu nominal, en accord avec certaines études de la littérature, et le retour d'expérience.





# Chapitre 7 :

## Conclusion générale

## 7. CONCLUSION GENERALE

Le retour d'expérience sur les composants en acier inoxydable dans le circuit primaire des REP montre une très bonne résistance à la corrosion en général, et à la CSC en particulier, de ces matériaux. Néanmoins, des cas de CSC ont été relevés, notamment lorsque les composants sont à l'état écroui. De plus, en conditions normales de fonctionnement, des additions d'eau provenant de réservoirs auxiliaires peuvent être réalisées. Le fluide provenant de ces réservoirs est, selon l'exploitant, désaéré et contrôlé, ou bien aéré. D'après la littérature, ces transitoires oxygénés peuvent avoir un effet néfaste sur la tenue à la CSC des aciers inoxydables austénitiques. En effet, même si peu d'études sont disponibles, certaines d'entre elles indiquent un effet aggravant sur la sensibilité à la CSC ainsi que des modifications significatives de la nature et de la composition des couches d'oxyde.

L'objectif de cette thèse était donc de compléter ces résultats en étudiant l'effet de la présence permanente ou transitoire d'oxygène dissous en milieu primaire REP sur la sensibilité à l'amorçage, et sur les propriétés des oxydes formés, dans le cas d'un acier inoxydable 316L écroui.

Pour cela, des essais de CSC et d'oxydation ont été réalisés en milieu primaire REP de composition nominale (désaéré et hydrogéné), aérée (et déshydrogénée), et avec transitoires oxygénés (les conditions nominales et aérées sont appliquées en alternance).

Ainsi, des coupons non prédéformés ont été testés dans les trois milieux d'essais. Il a été mis en évidence un effet du milieu sur la morphologie, la nature et la composition des couches d'oxyde de surface. La couche interne formée en conditions nominale est riche en chrome et peu poreuse, tandis que celle formée en milieu aéré et avec transitoires oxygénés est dépourvue de chrome et très poreuse, à l'exception d'un film de faible épaisseur situé à l'interface métal-oxyde.

Un effet du milieu sur la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde a également été constaté : de telles pénétrations sont observées en milieu nominal et avec transitoires oxygénés, mais pas en milieu aéré.

L'oxyde formé en milieu nominal se transforme lors des expositions ultérieures en milieu aéré. A contrario, l'oxyde formé en milieu aéré ne semble plus se transformer lors des expositions ultérieures en milieu nominal. Ce résultat original a été obtenu systématiquement pour deux protocoles d'essai différents. En perspectives, il serait intéressant de réaliser des calculs thermodynamiques pour mieux comprendre ce constat expérimental.

Des essais de CSC (traction lente) ont également été réalisés. En milieu primaire nominal, deux essais ont été réalisés, avec changement de trajet de chargement (éprouvette en croix) et sans (éprouvette de traction uniaxiale). Il peut en être conclu que l'acier 316L étudié est sensible à l'amorçage de fissures de CSC en milieu primaire nominal pour les conditions suivantes :

- lorsqu'il est prédéformé (11% de déformation plastique par traction), puis déformé plastiquement d'environ 4% en milieu, sans changement de trajet de chargement ;
- sans prédéformation, et pour une déformation plastique de l'ordre de 1 à 2%, s'il a été préalablement oxydé pendant une longue durée (1500h) ;
- dans une moindre mesure, s'il est prédéformé (11% de déformation plastique par traction), oxydé longuement en milieu nominal (1500h), puis sollicité en dessous de sa limite d'élasticité pendant l'essai de CSC, avec un changement de trajet de chargement ; dans ce cas, la densité de fissures est inférieure d'un à deux ordres de grandeur par rapport aux deux autres configurations.

Ainsi, ces résultats montrent qu'il n'était pas nécessaire d'avoir une prédéformation, ni un changement de trajet de chargement, pour amorcer des fissures de CSC en milieu nominal.

Des essais de CSC sans changement de trajet de chargement, mécaniquement équivalents à celui réalisé en milieu nominal, ont également été effectués en milieu aéré, et avec transitoires aérés. Il en a été conclu que, pour les conditions testées, la présence d'oxygène dissous n'augmente pas la sensibilité du 316L à l'amorçage de fissure de CSC, ce qui est en désaccord avec une partie de la littérature et le retour d'expérience. A ce stade, nous supposons que cette contradiction apparente avec la littérature peut être expliquée par un effet des conditions d'essai, et en particulier, du caractère statique ou dynamique de ceux-ci, combiné à un effet de la localisation de la déformation à l'échelle de l'éprouvette.

Dans les trois milieux, les fissures de CSC sont intergranulaires, et affectent majoritairement des joints de grains généraux, orientés perpendiculairement à la direction de traction lente. La composition du milieu n'a donc pas d'influence, pour les conditions d'essai de cette étude, sur la localisation des fissures, mais seulement sur la densité de joints de grains fissurés. Des examens approfondis ont, toutefois montré que la morphologie des oxydes (épaisseur, porosité) situés sur les flancs et en pointe de fissures de CSC diffèrent selon le milieu, ce qui confirme que des mécanismes différents peuvent être mis en jeu.

En milieu primaire nominal, et avec transitoires oxygénés, la préoxydation ainsi que le début de l'essai ont lieu en milieu nominal, ce qui permet la formation de pénétrations intergranulaires d'oxyde. Il est supposé que l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC dans ces deux milieux résulte de la succession d'étapes de rupture et de re-formation de telles pénétrations intergranulaires. Ce scénario permet d'expliquer la similarité des réseaux de fissures de CSC observés en surface, pour ces deux milieux.

En milieu aéré, l'amorçage de fissures intergranulaires est également expliqué par la rupture et la re-formation successives d'un oxyde au niveau des joints de grains ; celui-ci ne constitue pas de pénétrations intergranulaires, ce qui explique que la profondeur des fissures est nettement plus faible que dans les deux autres milieux.

De plus, il a été montré, en milieu primaire nominal, que les vitesses d'avancée de fissure et la vitesse de croissance des pénétrations intergranulaires sont cohérentes avec ce scénario, en supposant que le pas d'avancée des fissures, correspondant à la taille à laquelle les pénétrations intergranulaires sont rompues, est de 100 à 200 nm. Deux autres phénomènes pourraient avoir lieu pendant nos essais, et sont susceptibles d'appuyer ce scénario, en étendant la gamme de vitesses d'avancée de fissures qu'il peut expliquer :

- un effet accélérateur de la charge appliquée sur la cinétique d'oxydation intergranulaire, mis en évidence dans la littérature ;
- la rupture d'une partie du joint de grains non oxydé en avant de la pénétration, même si ce phénomène n'a pas, à notre connaissance, été observé dans la littérature à ce jour.

Il serait donc pertinent de réaliser des essais permettant de vérifier l'effet d'un chargement mécanique, en-dessous de la limite d'élasticité mais aussi avec une déformation plastique, sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Avec transitoires oxygénés, la vitesse d'avancée des fissures est un peu plus faible que pour l'essai équivalent en milieu nominal, et serait cohérente avec une propagation des fissures uniquement pendant les étapes en milieu nominal de l'essai. Toutefois, le scénario proposé pour ce milieu est basé sur l'observation par MEB-FIB d'oxydes de morphologie « nominale » et « aérée » sur les flancs et en pointe de fissure. Il est supposé que la nature et la composition de ces deux oxydes sont bien celles des oxydes formés en milieu nominal et aéré sur les coupons non prédéformés. Il sera donc nécessaire dans la suite de l'étude d'étudier la nature, la composition et la structure des oxydes formés sur les flancs et en pointe de fissures de CSC, en particulier avec transitoires oxygénés, afin de vérifier cette hypothèse. Ces caractérisations peuvent notamment être réalisées en prélevant des lames MET par FIB en pointe de fissure.

La principale interrogation soulevée par nos résultats reste la contradiction apparente avec certains résultats de la littérature et avec le REX concernant l'effet de l'oxygène dissous sur la sensibilité à la CSC. Nous avons avancé l'hypothèse selon laquelle cet écart peut être expliqué par un effet des conditions d'essai (traction lente contre essai à déformation imposé, localisation de la déformation à l'échelle de l'éprouvette). Pour vérifier cette hypothèse, des essais d'amorçage statiques, réalisés sur des éprouvettes U-bend ou RUB, pourront être réalisés, en milieu primaire nominal et aéré.

La propagation de fissures de CSC en milieu aéré n'a pas été abordée dans cette étude, mais les résultats de la littérature s'accordent sur le fait que vitesses de propagation sont bien plus élevées en conditions aérées qu'en conditions nominales. Cela constituera donc un autre axe pour la suite de l'étude.

Des essais complémentaires d'oxydation, avec une seule alternance nominal/aéré (et réciproquement) et différentes durées pour chacune des deux étapes, seraient également utiles pour une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation à l'œuvre lors des essais avec transitoires oxygénés.

D'autres angles d'étude pourraient également être utilisés afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation : mesure du potentiel de corrosion *in situ*, pendant les essais avec transitoires en particulier, utilisations de traceurs isotopiques, implantation d'ions pour vérifier l'importance des phénomènes de dissolution sont quelques-unes des pistes envisagées.

Enfin, s'il n'a pas été démontré ici que la présence d'oxygène dissous dans le milieu rend l'acier 316L plus sensibilisé à l'amorçage de fissures de CSC, il est clairement mis en évidence qu'elle a un effet sur son oxydation et le mécanisme de fissuration. Des examens et des essais complémentaires devraient permettre de mieux cerner les conditions en laboratoires qui peuvent avoir un effet néfaste sur la sensibilité à la CSC et permettre une transposition aux composants du parc électronucléaire.







# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

(Andresen et al., 2003) - P. L. Andresen, P. W. Emigh, M. M. Morra, R. M. Horn. « Effect of Yield Strength, Corrosion Potential, Stress Intensity Factor, Silicon and Grain Boundary Character on the SCC of Stainless Steels ». In : *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Stevenson, Washington, USA, 2003.

(Andresen et al., 2005) - P. L. Andresen, P. W. Emigh, M. M. Morra, J. Hickling. « Effects of PWR Primary Water Chemistry and Deaerated Water on SCC ». In : *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors*, Salt Lake City, Utah, USA, 2005.

(Arioka, 2002) - K. Arioka. « Effect of Temperature, Hydrogen and Boric Acid on IGSCC Susceptibility of Annealed 316 Stainless Steel ». In : *International Symposium Fontevraud 5*, Avignon, France, 2002.

(Arioka et al., 2003) - K. Arioka, Y. Kaneshima, T. Yamada, T. Terachi. « Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water ». In : *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Stevenson, Washington, USA, 2003.

(Arioka et al., 2005) - K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba. « Influence of carbide precipitation and rolling direction on IGSCC growth behaviors of austenitic stainless steels in hydrogenated high temperature water ». In : *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Salt Lake City, Utah, USA, 2005.

(Arioka et al., 2007) - K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, G. Chiba. « Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water ». *Corrosion*, 63, p. 1114-1123, 2007.

(Bach, 2018) - A.-C. Bach. « Etude du piégeage de l'hydrogène dans un acier inoxydable austénitique dans le cadre de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation ». Thèse Université PSL, 2018.

(Beverkog et al., 1999) - B. Beverkog, I. Puigdomenech. « Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel ». *Corrosion*, 55, p. 1077-1087, 1999.

(Bilanin et al., 1987) - W. Bilanin, D. Cubiccioti, R. L. Jones, A. J. MacHiels, L. Nelson, C. J. Wood. « Hydrogen Water Chemistry for BWRs ». *Progress in Nuclear Energy*, 30, p. 43-70, 1987.

(Birnbaum et al., 1994) - H. K. Birnbaum, P. Sofronis. « Hydrogen-enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture ». *Materials Science and Engineering A*, 176, p. 191-202, 1994.

(Boursier et al., 2002) - J.-M. Boursier, S. Gallet, Y. Rouillon, P. Bordes. « Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in PWR Primary Water: an Update of Metallurgical Investigations Performed on French Withdrawn Components. » In : *International Symposium Fontevraud 5*, Avignon, France, 2002.

(Caballero Hinojosa, 2016) - J. Caballero Hinojosa. « Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte en milieu primaire de l'alliage 600 ». Thèse Université PSL, 2016.

(Castano Marin et al., 2003) - M. L. Castano Marin, M. S. Garcia Redondo, G. De Diego Velasco, D. Gomez Briceno. « Crack Growth Rate of Hardened of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR environments ». In : *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Stevenson, Washington, USA, 2003.

(CEA, 2018) - CEA. « Mémento sur l'énergie ». Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Institut de technico-économie des systèmes énergétiques, 2018.

(Chang et al., 2017) - L. Chang, J. Duff, M. G. Burke, F. Scenini. « SCC Initiation in the Machined Austenitic Stainless Steel in 316L in Simulated PWR Primary Water ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Portland, Oregon, USA, 2017.

(Chaumon, 2016) - E. Chaumon. « Corrosion sous contrainte de l'Alliage 82 en vapeur d'eau hydrogénée à 400°C : influence de la microstructure et du comportement mécanique sur l'amorçage ». Thèse Université PSL, 2016.

(Chen et al., 2009) - J. Chen, H. Bergqvist, D. Jadernas, G. Granath. « High resolution electron microscopy study of the thin oxide films formed on type 316L stainless steel exposed under simulated BWR water chemistry conditions ». In : *14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Virginia Beach, Virginia, USA, 2009.

(Chen et al., 2017) - J. Chen, Q. Xiao, Z. Lu, X. Ru, H. Peng, Q. Xiong, H. Li. « Characterization of interfacial reactions and oxide films on 316L stainless steel in various simulated PWR primary water environments ». *Journal of Nuclear Materials*, 489, p. 137-149, 2017.

(Cissé et al., 2013) - S. Cissé, L. Laffont, B. Tanguy, M.-C. Lafont, E. Andrieu. « Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water ». *Corrosion Science*, 56, p. 209-219, 2013.

(Combrade et al., 2014) - P. Combrade, F. Vaillant. « Corrosion des alliages de nickel et des aciers inoxydables en milieux REP pollués ou confinés ». *Techniques de l'ingénieur*, 2014.

(Couvant, 2003) - T. Couvant. « Corrosion sous contrainte en milieu primaire REP de l'acier inoxydable austénitique écroui 304L ». Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble, 2003.

(Couvant et al., 2006) - T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon, T. Balon. « PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers ». In : *International Conference Fontevraud 6*, Avignon, France, 2006.

(Couvant et al., 2007) - T. Couvant, L. Legras, C. Pokor, F. Vaillant, Y. Brechet, J.-M. Boursier, P. Moulart. « Investigations on the mechanisms of PWSCC of strain-hardened austenitic stainless steels ». In : *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, Canada, 2007.

(Couvant et al., 2009) - 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 ». In : *14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Virginia Beach, Virginia, USA, 2009.

- (Couvant et al., 2015a) - T. Couvant, M. Wehbi, C. Duhamel, J. Crépin, R. Munier. « Development of a “local” model to predict IGSCC: preliminary calibration of parameters for nickel alloys exposed to primary water ». In : *17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- (Couvant et al., 2015b) - T. Couvant, D. Haboussa, S. Meunier, G. Nicolas, E. Julan, K. Sato, F. Delabrouille. « A Simulation of IGSCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary Water ». In : *17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- (Couvant et al., 2017) - T. Couvant, J. Caballero, C. Duhamel, J. Crépin, T. Maeguchi. « Calibration of the Local IGSCC Engineering Model for Alloy 600 ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Portland, Oregon, USA, 2017.
- (Cunat, 2000) - J.-P. Cunat. « Aciers inoxydables - Critères de choix et structure ». *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- (Dohr, 2016) - J. Dohr. « Micromechanical testing of oxidized grain boundaries ». Thèse University of Oxford, 2016.
- (Dohr et al., 2017) - J. Dohr, D. E. J. Armstrong, E. Tarleton, T. Couvant, S. Lozano-Perez. « The influence of surface oxides on the mechanical response of oxidized grain boundaries ». *Thin Solid Films*, 632, p. 17-22, 2017.
- (Dong et al., 2015) - L. Dong, Q. Peng, Z. Zhang, T. Shoji, E.-H. Han, W. Ke, L. Wang. « Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water ». *Nuclear Engineering and Design*, 295, p. 403-414, 2015.
- (Du et al., 2015) - D. Du, K. Chen, L. Yu, L. Zhang, X. Shi, X. Xu. « SCC crack growth rate of cold worked 316L stainless steel in PWR environment ». *Journal of Nuclear Materials*, 456, p. 228-234, 2015.
- (Dugdale et al., 2013) - H. Dugdale, D. E. J. Armstrong, E. Tarleton, S. G. Roberts, S. Lozano-Perez. « How oxidized grain boundaries fail ». *Acta Materialia*, 61, p. 4707-4713, 2013.
- (Dumerval, 2014) - M. Dumerval. « Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée ». Thèse Université de Grenoble, 2014.
- (Ford, 1984) - F. P. Ford. « Current understanding of the mechanisms of stress corrosion and stress fatigue ». In : Dean SW, Pugh EN, Ugiansky GM (éd.). *Environment sensitive fracture: evaluation and comparison of tests methods*, 1984.
- (Fujii et al., 2019) - T. Fujii, K. Tohgo, Y. Mori, Y. Miura, Y. Shimamura. « Crystallographic and mechanical investigation of intergranular stress corrosion crack initiation in austenitic stainless steel ». *Materials Science and Engineering A*, 751, p. 160-170, 2019.
- (Ghosh et al., 2013) - S. Ghosh, M. Kiran Kumar, V. Kain. « High temperature oxidation behavior of AISI 304L stainless steel—Effect of surface working operations ». *Applied Surface Science*, 264, p. 312-319, 2013.
- (Guerre et al., 2007) - C. Guerre, O. Raquet, E. Herms, S. Marie, M. Le Calvar. « SCC crack growth rate of cold-worked austenitic stainless steels in PWR primary water conditions ». In : *13th*

*International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, Canada, 2007.

(Herbelin et al., 2009) - A. Herbelin, T. Couvant, L. Legras, D. Delafosse, G. Ilevbare. « Oxidation of austenitic stainless steels in PWR primary water ». In : *Eurocorr 2009*, Nice, France, 2009.

(Herbst et al., 2017) - M. Herbst, R. Kilian, O. Calonne, N. Huin. « SCC of Austenitic Stainless Steels Under Off-Normal Water Chemistry and Surface Conditions - Part II : Off Normal Chemistry - Long Term Oxygen Conditions and Oxygen Transients ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. Portland, Oregon, USA, 2017.

(Herms, 2009) - E. Herms. « SCC of Cold-Worked Austenitic Stainless Steels Exposed to PWR Primary Water Conditions : Susceptibility to Initiation ». Présentation orale, *Eurocorr 2009*, Nice, France, 2009.

(Huang, 2020) - Q. Huang. « Analyse expérimentale et numérique de l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables pré-écrouis ». Thèse Université PSL et Université Paris-13, 2019.

(Huang et al., 2018) - Y.-J. Huang, T. Yamaguchi, H. Murai, H. Sugino, T. Nakajima, M. Nono, K. Kawakita, A. Kimura. « SCC susceptibility of solution-annealed 316L SS in hydrogenated hot water below 288 °C ». *Corrosion Science*, 145, p. 1-9, 2018.

(Huguenin, 2012) - P. Huguenin. « Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression ». Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

(Huguenin et al., 2013) - P. Huguenin, J. Crépin, C. Duhamel, H. Proudhon, F. Vaillant. « Initiation of Stress Corrosion Cracking in pre-strained austenitic stainless steels exposed to primary water ». In : *16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Asheville, North Carolina, USA, 2013.

(Huin et al., 2015) - N. Huin, O. Calonne, S. Berger, B. Devrient, R. Kilian, L. Fournier, A. Marion. « Stress Corrosion Cracking of stainless steels tested by dynamic loading in oxidizing and reducing PWR primary environment ». In : *17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.

(Ilevbare et al., 2010) - G. O. Ilevbare, F. Cattant, N. K. Peat. « SCC of Stainless steels under PWR service conditions ». In : *International Symposium Fontevraud 7*, Avignon, France, 2010.

(Kim, 1995) - Y.-J. Kim. « Characterization of Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288°C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries ». *Corrosion*, 51, p. 849-860, 1995.

(Kruska et al., 2011) - K. Kruska, S. Lozano-Perez, D. W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, G. D. W. Smith. « 3D Atom-Probe Characterization of Stress and Cold-work in Stress Corrosion Cracking of 304 Stainless Steel ». In : *15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Colorado Springs, Colorado, USA, 2011.

(Kruska et al., 2012) - K. Kruska, S. Lozano-Perez, D. S. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, G. D. W. Smith. « Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels ». *Corrosion Science*, 63, p. 225-223, 2012.

- (Kuang et al., 2012) - W. Kuang, X. Wu, E.-H. Han. « Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on 304 stainless steel in high temperature water ». *Corrosion Science*, 63, p. 259-266, 2012.
- (Kumai et al., 2007) - C. S. Kumai, T. M. Devine. « Influence of Oxygen Concentration of 288°C Water and Alloy Composition on the Films Formed on Fe-Ni-Cr Alloys ». *Corrosion*, 63, p. 1101-1113, 2007.
- (Laghoutaris, 2009) - P. Laghoutaris. « Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes ». Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- (Le Millier, 2014) - M. Le Millier. « Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques sous irradiation : évolution de la microstructure et amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation en milieu REP ». Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- (Lister et al., 1987) - D. H. Lister, R. D. Davison, E. Mc Alpine. « The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water ». *Corrosion Science*, 27, p. 113-140, 1987.
- (Logan, 1952) - H. L. Logan. « Film-rupture mechanism of stress corrosion ». *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 48, p. 99-105, 1952.
- (Lozano-Perez et al., 2009) - S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C. A. English, G. D. W. Smith, C. R. M. Grovenor, B. L. Eyre. « Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content ». In : *Acta Materialia*, 2009.
- (Lozano-Perez et al., 2012) - S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada. « The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel ». *Corrosion Science*, 56, p. 78-85, 2012.
- (Lu et al., 2008) - Z. Lu, Y. Takeda, T. Shoji. « Some fundamental aspects of thermally activated processes involved in stress corrosion cracking in high temperature aqueous environments ». *Journal of Nuclear Materials*, 383, p. 92-96, 2008.
- (Lynch, 2012) - S. Lynch. « Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms ». *Corrosion Reviews*, 30, p. 105-123, 2012.
- (MacDonald et al., 1985) - D. D. MacDonald, G. Cragolino. « The Critical Potential for the IGSCC of Sensitized Type 304 SS in High Temperature Aqueous Systems ». In : *2nd International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Houston, Texas, USA, NACE, 1985.
- (MacDonald, 1992) - D. D. MacDonald. « Viability of hydrogen water chemistry for protecting in-vessel components of boiling water reactors ». *Corrosion*, 48, p. 194-205, 1992.
- (MacDonald et al., 1993) - D. D. MacDonald, H. Song, K. Makela, K. Yoshida. « Corrosion potential measurements on type 304 SS and alloy 182 in simulated BWR environments ». *Corrosion*, 49, p. 8-16, 1993.
- (MacDonald, 1999) - D. D. MacDonald. « Passivity - the key to our metals-based civilization ». *Pure and Applied Chemistry*, 71, p. 951-978, 1999.

- (Maekawa et al., 1968) - T. Maekawa, M. Kagawa, N. Nakajima. « Corrosion behaviors of stainless steel in high temperature water and superheated steam ». *Transactions of Japan Institute of Metals*, 9, p. 130-136, 1968.
- (Magnin et al., 1996) - T. Magnin, A. Chambreuil, B. Bayle. « The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys ». *Acta Materialia*, 44, p. 1457-1470, 1996.
- (Matthews et al., 2017) - R. P. Matthews, R. D. Knusten, J. E. Westraadt, T. Couvant. « Intergranular oxidation of 316L stainless steel in the PWR primary water environment ». *Corrosion Science*, 125, p. 175-183, 2017.
- (Matthews, 2019) - R. P. Matthews. « Oxidation Kinetics of 316L Stainless Steel in the Pressurized Water Reactor Environment ». Thèse University of Cape Town, 2019.
- (Meisnar et al., 2016) - M. Meisnar, A. Vilalta-Clemente, M. Moody, K. Arioka, S. Lozano-Perez. « A mechanistic study of the temperature dependence of the stress corrosion crack growth rate in SUS316 stainless steels exposed to PWR primary water ». *Acta Materialia*, 114, p. 15-24, 2016.
- (Miyazawa et al., 2006) - T. Miyazawa, T. Terachi, S. Uchida, T. Satoh, T. Tsukada, S. Satoh, Y. Wada, H. Hosowaka. « Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (V) - Characterization of Oxide Film with Multilateral Surface Analyses ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43, p. 884-895, 2006.
- (Mukahiwa et al., 2019) - K. Mukahiwa, G. Bertali, M. G. Burke, J. Duff, F. Scenini. « The beneficial effect of surface carbon coating on stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steels in high temperature water ». *Scripta Materialia*, 158, p. 77-82, 2019.
- (Nordmann et al., 2013) - F. Nordmann, G. Pinard Legry. « Chimie de l'eau et corrosion dans les réacteurs à eau sous pression (REP) ». *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- (Peng et al., 2012) - Q. Peng, Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, W. Ke. « Influence of Dissolved Hydrogen on Oxidation of Stainless Steel 316L in Simulated PWR Primary Water ». *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 32, p. 217-222, 2012.
- (Perrin et al., 2013) - S. Perrin, L. Marchetti, C. Duhamel, M. Sennour, F. Jomard. « Influence of Irradiation on the Oxide Film Formed on 316 L Stainless Steel in PWR Primary Water ». *Oxidation of Metals*, 80, p. 623-633, 2013.
- (Pezze et al., 1989) - C. M. Pezze, I. L. W. Wilson. « Transgranular stress corrosion cracking of 304 stainless steel Canopy seal welds in PWR systems ». In : *4th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Jekyll Island, Georgia, USA, NACE, 1989.
- (Pimentel et al., 2017) - G. Pimentel, D. Tice, V. Addepalli, K. Mottershead, M. G. Burke, F. Scenini, J. Lindsay, Y. L. Wang, S. Lozano-Perez. « High-Resolution Characterisation of Austenitic Stainless Steel in PWR Environments: Effect of Strain and Surface Finish on Crack Initiation and Propagation ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*. Portland, Oregon, USA, 2017.
- (Raiman et al., 2017) - S. S. Raiman, D. M. Bartels, G. S. Was. « Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water ». *Journal of Nuclear Materials*, 493, p. 40-52, 2017.



- (Raquet et al., 2005) - O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, J.-M. Boursier. « SCC of cold-worked austenitic stainless steels in PWR conditions ». In : *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Salt Lake City, Utah, USA, 2005.
- (Rasband, 2018) - W.S. Rasband. « ImageJ », U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018.
- (Rousseau, 2013) - M. Rousseau. « TEM characterizations of SCC cracks in a CW 316L austenitic stainless steel after exposure to PWR primary water conditions ». Présentation orale, *Eurocorr 2013*, Estoril, Portugal, 2013.
- (Scenini et al., 2017) - F. Scenini, J. Lindsay, L. Chang, Y. L. Wang, M. G. Burke, S. Lozano-Perez, G. Pimentel, D. Tice, K. Mottershead, V. Addepalli. « Oxidation and SCC initiation Studies of Type 304L SS in PWR primary water ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Portland, Oregon, USA, 2017.
- (Schmitt et al., 1985) - J. H. Schmitt, E. Aernoudt, B. Baudelet. « Yield Loci for Polycrystalline Metals without Texture ». *Materials Science and Engineering*, 75, p. 13-20, 1985.
- (Scott et al., 1993) - P. M. Scott, M. Le Calvar. « Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water ». In : *6th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, San Diego, California, USA, 1993.
- (Scott, 1999) - P. M. Scott. « An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWRs ». In : *9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Newport Beach, California, USA, 1999.
- (Shen et al., 2019) - Z. Shen, D. Du, L. Zhang, S. Lozano-Perez. « An insight into PWR primary water SCC mechanisms by comparing surface and crack oxidation ». *Corrosion Science*, 148, p. 213-227, 2019.
- (Shoji et al., 1992) - T. Shoji, S. Moriya. « Computer Simulation of Stress Corrosion Cracking ». In : *International Conference on Corrosion-Deformation Interactions*, Fontainebleau, France, 1992.
- (Shoji et al., 2003) - T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima, Z. Lu. « Quantification of Yield Strength Effects on IGSCC of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water ». In : *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Stevenson, Washington, USA, 2003.
- (Shoji, 2003) - T. Shoji. « Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants ». In : *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Stevenson, Washington, USA, 2003.
- (Shoji et al., 2010) - T. Shoji, Z. Lu, H. Murakami. « Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanics and crack tip oxidation kinetics ». *Corrosion Science*, 52, p. 769-779, 2010.
- (Sieradzki et al., 1985) - K. Sieradzki, R. C. Newman. « Brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking ». *Philosophical Magazine A*, 51, p. 95-132, 1985.

- (Soulas, 2012) - R. Soulas. « Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L ». Thèse Université Grenoble Alpes, 2012.
- (Soulas et al., 2013) - R. Soulas, M. Cheynet, E. Rauch, T. Neisius, L. Legras, C. Domain, Y. Brechet. « TEM investigations of the oxide layers formed on a 316L alloy in simulated PWR environment ». *Journal of Materials Science*, 48, p. 2861-2871, 2013.
- (Staehele, 2016) - R. W. Staehle. « Historical view on stress corrosion cracking of nickel-based alloys: the Coriou effect ». In : Féron D, Staehle RW (éd.). *Stress Corrosion Cracking of Nickel-based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors*, 2016.
- (Sugama et al., 2004) - J. Sugama, S. Uchida, N. Yamashiro, Y. Morishima, T. Hirose, T. Miyazawa, T. Satoh, S. Satoh, K. Iinuma, Y. Wada, M. Tachibana. « Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (II) - Evaluation of Oxide Film Properties by Complex Impedance Spectroscopy ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41, p. 880-889, 2004.
- (Sun et al., 2012) - H. Sun, X. Wu, E.-H. Han, Y. Wei. « Effects of pH and dissolved oxygen on electrochemical behavior and oxide films of 304SS in borated and lithiated high temperature water ». *Corrosion Science*, 59, p. 334-342, 2012.
- (Terachi et al., 2005) - T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka. « Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, 42, p. 225-232, 2005.
- (Terachi et al., 2006) - T. Terachi, K. Arioka. « Characterization of Oxide Film Behaviors on 316 Stainless Steels in High Temperature Water-Influence of Hydrogen and Oxygen Considerations for Initiation of SCC ». In : *Proceedings CORROSION NACEExpo 2006*, San Diego, California, USA, 2006.
- (Terachi et al., 2008) - T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya. « Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45, p. 975-984, 2008.
- (Terachi et al., 2012) - T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka. « SCC growth behaviors of austenitic stainless steels in simulated PWR primary water ». *Journal of Nuclear Materials*, 426, p. 59-70, 2012.
- (Tice et al., 2005) - D. Tice, N. Platts, K. Rigby, J. Stairdman, H. Fairbrother. « Environmentally Assisted Crack Growth of Cold-worked type 304 Stainless Steel in PWR Environments ». In : *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Salt Lake City, Utah, USA, 2005.
- (Tice et al., 2007) - D. R. Tice, J. W. Stairdman, H. Fairbrother, A. Stock. « Crack Growth Testing of Cold-worked Stainless Steel in a Simulated PWR Primary Water Environment to Assess Susceptibility to Stress Corrosion Cracking ». In : *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, Canada, 2007.
- (Tice et al., 2017) - D. R. Tice, V. Addepalli, K. J. Mottershead, M. G. Burke, F. Scenini, S. Lozano-Perez, G. Pimentel. « Microstructural effects on Stress Corrosion Initiation in Austenitic Stainless Steel in PWR Environments ». In : *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Portland, Oregon, USA, 2017.

(Tribouilloy, 2007) - L. Tribouilloy. « Etude de la propagation par corrosion sous contrainte des aciers inoxydables écrouis en milieu primaire des REP. Vers un modèle d'amorçage. » Thèse Université de Bordeaux 1, 2007.

(Verchère, 2016) - L. Verchère. « Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables écrouis en milieu primaire des réacteurs nucléaires de type REP ». Rapport MINES ParisTech, 2016.

(Wang, 2013) - M. Wang. « Electrochemical Behaviour of Stainless Steel under Radiation and Exposed to Representative Chemistry in Pressurised Water Reactor Conditions ». Thèse Ecole Polytechnique, 2013.

(Watanabe et al., 2013) - M. Watanabe, T. Yonezawa, T. Shobu, T. Shoji. « Measurement methods for surface oxides on SUS 316L in simulated light water reactor coolant environments using synchrotron XRD and XRF ». *Journal of Nuclear Materials*, 434, p. 189-197, 2013.

(Wehbi, 2014) - M. Wehbi. « Modélisation de l'amorçage de la corrosion sous contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression ». Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

(West et al., 2009) - E. A. West, G. S. Was. « IGSCC of grain boundary engineered 316L and 690 in supercritical water ». *Journal of Nuclear Materials*, 392, p. 264-271, 2009.

(Xu et al., 2015) - J. Xu, S. Xia, X. Zhong, T. Shoji. « The Corrosion Behavior of Nickel-Based Alloys 182 and 52 and 316 Stainless Steel in Cyclic Hydrogenated and Oxygenated Water Chemistry in High Temperature Aqueous Environment ». In : *17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.

(Yeh et al., 2006) - T.-K. Yeh, D. D. MacDonald. « The Efficiency of Noble Metals in Reducing the Corrosion Potential in the Primary Coolant Circuits of Boiling Water Reactors Operating under Hydrogen Water Chemistry Operation ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43, p. 1228-1236, 2006.

(Zhang et al., 2014) - L. Zhang, J. Wang. « Effect of dissolved oxygen content on stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water environment ». *Journal of Nuclear Materials*, 446, p. 15-26, 2014.

(Zhu et al., 2018) - R. Zhu, J. Wang, H. Ming, Z. Zhang, E.-H. Han. « Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of forged 316 stainless steel in simulated primary water ». *Materials and Corrosion*, 69, p. 328-336, 2018.





# Annexes

## Annexe A) TABLEAU DE SYNTHÈSE DES ÉTUDES D'OXYDATION SUR ÉCHANTILLONS NON PREDEFORMÉS EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL

Tableau 22 Nature des couches d'oxyde de surface formées sur la phase austénitique des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire REP nominal ou en eau à haute température.

Référence	Nuance testée Conditions d'essai	Morphologie, structure, composition (% at., parmi les éléments métalliques)		Techniques de caractérisation
		Couche externe	Couche interne	
(Lister et al., 1987)	304, eau lithiée, T = 279°C, pH = 10,3 [Li] = 2 ppm [H <sub>2</sub> ] = 18 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN), Δt = 168h	Cristallites individuelles composition compatible avec (Ni,Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Couche continue riche en chrome, composition compatible avec un mélange de FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AES <sup>17</sup> , XPS <sup>18</sup> , MEB <sup>19</sup> , SIMS <sup>20</sup>
(Terachi et al., 2006)	316, milieu primaire REP, T = 320°C, [B] = 500 ppm, [Li] = 2 ppm [H <sub>2</sub> ] = 31,0 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN) Δt = 380 h	Cristallites individuelles, structure spinelle, 90 % Fe, 10 % Ni	Couche continue, structure spinelle, oxyde riche en chrome (35 % Fe, 45% Cr, 20 % Ni)	MEB, AES, DRX <sup>21</sup> , MET <sup>22</sup> (diffraction électronique, EDS <sup>23</sup> )
(Soulas et al., 2013)	316L, milieu primaire REP, T = 325°C [B] = 1000 ppm, [Li] = 2 ppm [H <sub>2</sub> ] = 30 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN) Δt = 24h	Cristallites individuelles, structure spinelle, composition compatible avec Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Couche continue, structure spinelle, composition compatible avec Fe <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> , relation d'épitaxie avec l'alliage sous-jacent	EBSD <sup>24</sup> , MEB, DRX en incidence rasante, spectroscopie Raman, MET (haute résolution, EELS <sup>25</sup> )
(Bach, 2018)	316L, milieu primaire REP, T = 320°C, [B] = 1000 ppm, [Li] = 2 ppm [H <sub>2</sub> ] = 30 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN) Δt = 500h	Cristallites individuelles, structure spinelle, 80-90 % Fe, 10-20% Ni	Couche continue, structure spinelle, oxyde riche en Fe et Cr, variations marquées dans l'épaisseur : 30-40% Fe, 40-50% Cr, 5% Ni (sous-couche la plus interne) 40-50% Fe, 30-40%, 10-20% Ni (sous-couche la plus externe)	MEB, SIMS, SDL <sup>26</sup> , MET (EDX, STEM-HAADF, diffraction électronique),

<sup>17</sup> Spectrométrie Auger (*Auger Electron Spectroscopy*)

<sup>18</sup> Spectrométrie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

<sup>19</sup> Microscopie Electronique à Balayage

<sup>20</sup> Spectrométrie de masse des ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*)

<sup>21</sup> Diffraction des rayons X

<sup>22</sup> Microscopie Electronique en Transmission

<sup>23</sup> Spectroscopie X à dispersion d'énergie (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

<sup>24</sup> Diffraction des électrons rétrodiffusés (*Electron backscatter diffraction*)

<sup>25</sup> Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (*electron energy loss spectrometry*)

<sup>26</sup> Spectrométrie de masse à décharge luminecente

**Annexe B) TABLEAU DE SYNTHÈSE : EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURES DE CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL**

*Tableau 23 Récapitulatif des résultats de quelques études portant sur l'effet de la température sur la vitesse de propagation de fissures de CSC, pour des aciers inoxydables testés en milieu primaire nominal.*

Etude	Conditions d'essai	Gamme de température étudiée	Résultats	Energie apparente d'activation et températures de validité
(Arioka et al., 2003)	Acier 316, éprouvettes embouties non préfissurées, Traction lente	300 - 360°C	Augmentation linéaire de la vitesse de propagation avec la température sur le domaine testé	90 kJ/mol pour 300 - 360°C
(Tice et al., 2005)	Acier 304, éprouvettes laminées préfissurées, Chargement trapèze	288 - 340°C		65 kJ/mol pour 288 - 340°C
(Guerre et al., 2007)	Acier 316L, éprouvettes laminées préfissurées, Chargement trapèze	290 et 325°C		65 kJ/mol pour 290 - 325°C
(Terachi et al., 2012)	Aciers 304 et 316, éprouvettes laminées (15 et 20% pour 304 et 20% pour 316) préfissurées, Chargement constant, K entre 25 et 35 MPa.m <sup>1/2</sup>	250 - 340°C (304), 250 - 360°C (316)		≈ 90 kJ/mol pour 250-340°C (304, 15 et 20%), 75 kJ/mol pour 250-360°C (316 20%)
(Terachi et al., 2012)	Acier 316, éprouvettes laminées (10 et 15%) préfissurées, Chargement constant, K entre 25 et 35 MPa.m <sup>1/2</sup>	290 - 360°	Vitesse de propagation maximale à 320°C	/
(Shoji et al., 2003)	Acier 316L, éprouvettes laminées préfissurées,	290 - 340°C	Vitesse de propagation maximale à 315°C	/



## Annexe C) TABLEAU DE SYNTHÈSE : ETUDES DE CSC EN MILIEU PRIMAIRE NOMINAL

Tableau 24 Synthèse d'études de CSC par essais de traction lente en milieu primaire REP nominal, par ordre chronologique

Références	Conditions d'essais	Caractéristiques des fissures de CSC
(Arioka, 2002)	Acier 316, Milieu primaire nominal, entre 300 et 360°C, Eprouvettes embouties en V, $\dot{\epsilon} = 1$ ou $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	Fissures mixtes, amorçage intergranulaire et propagation intragranulaire
(Couvant, 2003)	Acier 304L, Milieu primaire nominal, 360°C	
	éprouvettes plates non prédéformées entaillées, $\dot{\epsilon}$ de l'ordre de $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	Fissures intragranulaires
	éprouvettes embouties en V, plusieurs rayons de coude, $\dot{\epsilon}$ de l'ordre de $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	Fissures intergranulaires et intragranulaires
	éprouvettes non prédéformées coudées, $\dot{\epsilon}$ de l'ordre de $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	Fissures essentiellement intragranulaires
	éprouvettes plates prédéformées par cisaillement : $\gamma = 0,2$ et $0,4$ et $\beta = -1$ ou $0$ ou $+1$ $\dot{\epsilon}$ de l'ordre de $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	Fissures intragranulaires si trajet de chargement simple ( $\beta = +1$ ) Fissures intergranulaires et intragranulaires si trajet de chargement complexe ( $\beta = 0$ ou $-1$ ) Pour ( $\gamma = 0,4$ et $\beta = -1$ ), fissures intergranulaires peu profondes sans entaille, et intragranulaires en fond d'entaille
(Raquet et al., 2005)	Aciers 304L (toutes géométries) + 316L (éprouvettes embouties en V), Milieu primaire nominal, 360°C	
	Eprouvettes non prédéformées avec entaille en V ( $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )	Fissures intergranulaires, vitesse de fissuration moyenne $0,3 \text{ }\mu\text{m/h}$
	Eprouvettes embouties en V ( $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ au niveau du coude)	Fissures intergranulaires (304L) ou intragranulaires (316L), vitesse de fissuration moyenne $1,5 \text{ }\mu\text{m/h}$
	Eprouvettes prédéformées par fatigue (traction/compression) ( $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )	Fissures majoritairement intragranulaires, vitesse de fissuration moyenne $1,6 \text{ }\mu\text{m/h}$
	Eprouvettes grenillées, différents niveaux de dureté ( $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )	Fissures intragranulaires, vitesse de fissuration moyenne entre $0,05$ et $1 \text{ }\mu\text{m/h}$ , qui augmente avec la dureté initiale
(Couvant et al.,	Aciers 304L et 316L, Milieu primaire nominal, 360°C Eprouvettes en croix (voir paragraphe 2.1.3.2),	Fissures majoritairement intergranulaires

2009)	prédéformation 4 à 17 %, puis 2 à 50 % (rupture) de déformation en traction lente suivant la direction perpendiculaire, $\dot{\epsilon}$ entre 1 et $10 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , $\Delta t$ entre 313 et 1864h	
(Huin et al., 2015)	Acier 316L laminé à chaud, Milieu primaire nominal, 345°C Eprouvette emboutie en V, $\dot{\epsilon}$ entre 3 et $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , $\Delta t = 2000\text{h}$	Fissures majoritairement intragranulaires (bandes de glissement) Fissures intergranulaires (joints de grains avec forte incompatibilité de déformation, ie systèmes de glissement des deux grains incompatibles)
(Tice et al., 2017)	Acier 304, nuances A et B, Milieu primaire nominal, 300°C Eprouvettes plates avec : -une face polie miroir, finition OPS -une face polie au papier SiC, finition #2500 (A) ou #600 (B) $\dot{\epsilon} = 1$ ou $2,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , $\Delta t$ entre 350 et 920h, $\epsilon$ en fin d'essai = 1,7 à 6%	$\epsilon_{\text{plastique}} > 2$ à 3 % nécessaire pour l'amorçage Augmentation de la densité, de la longueur et de la profondeur avec la déformation plastique
	Nuance A : laminé à l'ambiante, 20% de réduction d'épaisseur	Fissures essentiellement intergranulaires sur les deux faces
	Nuance B : forgé à 170-360°C, 20% de réduction d'épaisseur	Face OPS : fissures intergranulaires Face polie #600 : amorçage intragranulaire (bandes de déformation), propagation intragranulaires
(Chang et al., 2017)	Acier 316L, Milieu primaire nominal, 300°C Eprouvettes plates avec -une face polie miroir avec finition OPS -une face brute d'usinage avec marques d'usinage à 90° ou 36-51° par rapport à la direction de traction lente) $\dot{\epsilon} = 2,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , $\epsilon$ en fin d'essai = 5%	
	2 éprouvettes non prédéformées (une avec marques à 36-51°, une avec marques à 90°)	Face polie OPS et usinée avec marques d'usinage à 36-51°: pas de CSC Face usinée avec marques d'usinage à 90°: fissures intragranulaires au niveau des marques d'usinage
	1 éprouvette laminée à froid (20% de réduction d'épaisseur), avec marques à 90°	Fissures intergranulaires (ouvertes) et intragranulaires (fines) sur les deux faces

## **Annexe D) PRINCIPAUX MODELES DE CSC – CAS DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES ET ALLIAGES BASE NICKEL, EN MILIEU PRIMAIRE REP ET REB**

Les modèles de CSC proposés dans la littérature pour les aciers inoxydables ainsi que les alliages base nickel en milieu primaire REP ou en milieu primaire REB peuvent être classés selon trois grandes familles : les modèles basés sur la rupture du film passif, ceux basés sur le rôle de l'hydrogène, et ceux basés sur l'oxydation localisée. Nous allons brièvement présenter ces trois familles de modèles.

### Modèles basés sur la rupture du film passif

La première grande famille de modèles de CSC suppose que la rupture de la couche d'oxyde passive, est nécessaire pour le développement des fissures de CSC. Parmi ces modèles, l'un des plus répandus est le modèle de glissement / dissolution initialement proposé par (Logan, 1952) puis repris et développé par Ford (Ford, 1984). Il s'agit d'un modèle de propagation, basé sur la compétition entre dissolution du métal, mis à nu lors de la rupture du film passif sous l'effet du chargement mécanique, et sa passivation. Il peut être décomposé en trois étapes :

- Au niveau d'une pointe de fissure de CSC, il y a rupture de la couche passive lorsque la déformation de l'alliage sous-jacent dépasse une valeur critique de déformation plastique ;
- Il y a alors dissolution du métal mis à nu en pointe de fissure ;
- Une couche passive se reforme en pointe de fissure.

La propagation de la fissure résulte d'une répétition cyclique de ces trois étapes. La vitesse de propagation de la fissure dépend de la vitesse de déformation en pointe de fissure, de la déformation plastique du métal critique pour la rupture du film passif, ainsi que des vitesses de dissolution et de repassivation du métal. La compétition entre ces deux phénomènes est particulièrement importante dans le cadre de modèle.

Le modèle de Ford tel que décrit ci-dessus a été développé ultérieurement par d'autres auteurs. On peut notamment citer Shoji, qui en a donné une quantification permettant de calculer la vitesse de déformation en pointe de fissure et la charge électrique échangée pendant la dépassivation (Shoji et al., 1992 ; Shoji, 2003 ; Shoji et al., 2010). Les expressions prennent en compte la contribution de différents paramètres (chargement, endommagement, fluage et dissolution) (Shoji et al., 1992), ou du mode d'ouverture (Shoji et al., 2010).

Dans l'ensemble, le modèle de Ford et les modèles qui en sont dérivés permettent de bien décrire la vitesse de propagation sur les aciers inoxydables en milieu REB, qu'ils soient sensibilisés ou non. En revanche, Tribouilloy (Tribouilloy, 2007) a montré qu'il ne convient pas pour décrire la vitesse de propagation en milieu REP. En particulier, le modèle de Ford ne semble pas adapté au cas des aciers inoxydables en milieu REP, où le potentiel de corrosion est bas. En effet, en eau pure à 288°C, la vitesse de corrosion (généralisée) des aciers inoxydables est plus élevée à bas potentiel qu'à haut potentiel (Andresen et al., 2003). Ce modèle prévoirait donc une vitesse de propagation plus rapide à bas potentiel qu'à haut potentiel, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux (Andresen et al., 2003). Enfin, ce modèle ne permet pas d'expliquer que les fissures soient intergranulaires, comme c'est le cas pour les cas de CSC en circuit primaire des REP, pour des conditions non-occluses (Ilevbare et al., 2010).

---

## Modèles basés sur l'action de l'hydrogène

En milieu primaire REP nominal, l'hydrogène provenant du milieu ou de la réaction de réduction de l'eau peut interagir avec les matériaux. Il peut notamment diffuser dans le volume du matériau, du fait de sa faible taille. La présence de l'hydrogène génère des distorsions du réseau cristallin, si bien que l'hydrogène se concentre préférentiellement dans les zones où le réseau est dilaté, par exemple sous l'effet des contraintes hydrostatiques. L'hydrogène peut également diminuer l'énergie de cohésion interatomique du fer, *via* des interactions entre l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et les bandes électroniques des atomes de fer.

Du fait de ces interactions avec le matériau, des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH) sont observés, généralement en dessous de 200°C pour les aciers inoxydables. Plusieurs modèles impliquant des interactions hydrogène/matériau en milieu primaire REP ont été proposés :

- plasticité localisée induite par l'hydrogène en pointe de fissure de CSC (modèle HELP<sup>27</sup>) : l'hydrogène, concentré par les fortes contraintes hydrostatiques en pointe de fissure, induit une réduction de la barrière d'énergie associée au mouvement des dislocations par un écrantage des interactions de nature élastique et/ou électronique qui favorise la localisation du glissement, ce qui conduit à un adoucissement en pointe de fissure (Birnbaum et al., 1994) ;
- décohesion induite par l'hydrogène (modèle HED<sup>28</sup>), basé sur la diminution de l'énergie de cohésion d'une l'interface (réseau cristallin ou joint de grains) associée à la ségrégation de l'hydrogène ;
- le modèle CEP<sup>29</sup> (Magnin et al., 1996), développé pour la propagation intragranulaire des fissures de CSC pour les aciers inoxydables en milieu MgCl<sub>2</sub> bouillant, à 153°C, suppose une rupture fragile (quasi-clivage) induite par l'adoucissement localisé ;
- sous l'action de l'hydrogène adsorbé (diminution de l'énergie de décohesion interatomique), des dislocations sont émises par la pointe de la fissure, et viennent former des cavités en avant de la pointe qui facilitent la propagation de celle-ci (modèle AIDE<sup>30</sup>) (Lynch, 2012).

Ces modèles qui prennent en compte explicitement et majoritairement un effet de l'hydrogène ne sont pas développés dans la littérature pour le cas des aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal. Toutefois, ils montrent que l'hydrogène peut avoir un effet sur les différentes étapes de la CSC (effet sur la plasticité, sur le glissement intergranulaire, sur la répartition des contraintes, sur les énergies de cohésion des interfaces, sur la distribution des lacunes, etc...). La question qui se pose est de savoir si son effet est du premier ordre et s'il doit être explicitement considéré lors de la mise en équation des modèles.

---

<sup>27</sup> Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity

<sup>28</sup> Hydrogen-Enhanced Decohesion

<sup>29</sup> Corrosion-Enhanced Plasticity Model

<sup>30</sup> Adsorption-Induced Dislocation Emission

### Modèles basés sur l'oxydation localisée

D'autres modèles de CSC mettent en avant le rôle joué par l'oxydation, notamment sous forme de pénétrations localisées.

Ainsi, on peut citer le modèle d'oxydation interne proposé par Scott et Le Calvar (Scott et al., 1993 ; Scott, 1999) appliqué initialement au cas de l'Alliage 600 en milieu primaire nominal. Dans ce modèle, l'oxygène diffuse le long de du joint de grains en avant de la fissure et forme des oxydes à l'intérieur de l'alliage, en oxydant préférentiellement les éléments d'alliage les moins nobles (Fe, Cr et C dans le cas de l'Alliage 600). Ces oxydes, discontinus, fragilisent le joint de grains, qui est alors plus susceptible de rompre sous l'effet de la contrainte mécanique. La principale limite de ce modèle repose sur la cinétique de diffusion de l'oxygène aux joints de grains, qui serait bien trop lente pour expliquer les vitesses de propagation de fissures relevées en milieu primaire REP.

L'affaiblissement du joint de grains par ségrégation d'atomes d'oxygène ou formation de bulles de gaz (Co ou CO<sub>2</sub>) sont également des phénomènes envisagés initialement. La formation de bulles de gaz au niveau des joints de grains semble toutefois peu crédible, dans la mesure où leur présence n'a pas été prouvée expérimentalement.

Toujours dans le cadre de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire REP, Laghoutaris (Laghoutaris, 2009) propose un modèle de propagation mettant en jeu l'oxydation du joint de grains, au niveau de la pointe de fissure. Ce modèle ne suppose pas la diffusion d'oxygène sur plusieurs  $\mu\text{m}$  en avant de la pointe de fissure et semble donc plus cohérent avec la cinétique de diffusion de l'oxygène dans ces conditions. Un oxyde riche en chrome se forme, de manière dissymétrique, en pointe de fissure, et le joint de grains ainsi oxydé est fragilisé ; il rompt sous l'effet de la contrainte. Un oxyde riche en chrome se re-forme au niveau de la « nouvelle » pointe de fissure, fragilisant le joint de grains plus en profondeur, et ainsi de suite. L'avancée de la fissure a alors lieu de manière discontinue.

Enfin, Couvant a proposé un modèle d'amorçage de fissures intergranulaires de CSC, appliqué au cas d'alliages à base de nickel (Alliage 600, Alliage 182) et d'aciers inoxydables en milieu primaire REP nominal (Couvant et al., 2015a). D'après ce modèle, l'amorçage de fissures intergranulaires a lieu du fait de la rupture mécanique de pénétrations intergranulaires d'oxyde. Celle-ci a lieu uniquement si la profondeur de la pénétration dépasse une valeur critique, et si la contrainte locale d'ouverture est supérieure à une valeur critique. Dans le cas des aciers inoxydables, la valeur retenue pour la rupture des joints oxydés, suite à un calcul par éléments finis, lui-même basé sur un essai de traction hors-milieu sur une éprouvette pré-oxydée (Couvant et al., 2007), est de 493 MPa (Couvant et al., 2015b). La propagation des fissures est ensuite modélisée en utilisant une loi sigmoïde, pour la vitesse de propagation en fonction du facteur d'intensité de contraintes.

## Annexe E) TABLEAU DE SYNTHÈSE DES ÉTUDES D'OXYDATION SUR ÉCHANTILLONS NON PRÉDEFORMÉS EN MILIEU REB HYDROGÈNE (HWC) OU OXYGÈNE NWC)

Tableau 25 Nature des couches d'oxyde de surface d'aciers inoxydables austénitiques 304 et 316 en milieu REB NWC ou HWC

Référence	Nuance testée - Conditions d'essai	Caractéristiques de l'oxyde : morphologie, structure, composition (% at., parmi les éléments métalliques)		Techniques de caractérisation utilisées
		Couche externe	Couche interne	
(Kim, 1995)	316, milieu REB, 288°C			MEB, MET (EDS, diffraction électronique), spectroscopie Auger, mesures de potentiel de corrosion
	NWC : [O <sub>2</sub> ] = 200 ppb O <sub>2</sub> , [H <sub>2</sub> ] = 20 ppb Δt = 336h	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Fe,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , avec : 30-40 % de Cr, 50-60% de Fe, et 10% Ni parmi les éléments métalliques	
	HWC : [O <sub>2</sub> ] = 15 ppb O <sub>2</sub> , [H <sub>2</sub> ] = 150 ppb Δt = 336h	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Idem	
	Conditions NWC et HWC en alternance, par périodes de 336h, première et dernière étape en NWC, Δt = 2688h au total	FeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Idem	
	Conditions NWC et HWC en alternance, par période de 336h, première étape en NWC, dernière étape en HWC, Δt = 3024h au total	FeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	idem	
(Kumai et al., 2007)	304, milieu REB, 288°C, conditions HWC ou NWC appliquées en alternance, Δt = 360 h au total			MEB, spectroscopie Raman et SERS <sup>31</sup> , mesures de potentiel de corrosion
	NWC, périodes de 24h, [O <sub>2</sub> ] croissante, 4 ppb (premier cycle) - 208 ppb (dernier cycle)	Structure Me <sub>3</sub> O <sub>4</sub> quelle que soit [O <sub>2</sub> ], où Me = Cr, Fe ou Ni + structures α-Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et γ-Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour [O <sub>2</sub> ] > 8 ppb		
	HWC, périodes de 24h	Structure Me <sub>3</sub> O <sub>4</sub> uniquement, où Me = Cr, Fe ou Ni		
	304, milieu REB, 280°C			

<sup>31</sup> Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

(Miyazawa et al., 2006)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 ppb, Δt = 300h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (« grandes ») et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (« petites »)	(Fe,Cr,Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (faibles teneurs en Cr et Ni) + enrichissement Cr à l'interface metal/oxyde	MEB, spectroscopie Raman, SIMS, MET (champ clair, diffraction électronique, EDS), mesures de potentiel de corrosion
	[O <sub>2</sub> ] = 200 ppb, Δt = 200h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Fe,Cr,Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (faibles teneurs en Cr et Ni) + enrichissement Cr à l'interface metal/oxyde	
(Chen et al., 2009)	316L, milieu REB, 280°C, [O <sub>2</sub> ] = 500 ppb, ions métalliques (Cr, Ni, Fe) injectés en cours d'essai Δt = 2000h	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	couche poreuse, structure spinelle, composition Ni <sub>0.68</sub> Cr <sub>0.61</sub> Fe <sub>1.74</sub> O <sub>4</sub> , relation d'orientation avec le métal sous-jacent	MEB, MET (imagerie, diffraction, EDS, haute résolution)
(Kuang et al., 2012)	304, milieu REB, 290°C			MEB, DRX, XPS
	[O <sub>2</sub> ] = 5 ppb, Δt = 400h	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60-70% Fe, 25-30 % Cr, 5-15% Ni	
	[O <sub>2</sub> ] = 30 ppb, Δt = 365h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
	[O <sub>2</sub> ] = 3000 ppb, Δt = 388h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95% Fe	
(Watanabe et al., 2013)	316L, laminé 28% à l'ambiante, milieu REB, 288°C, conditions <i>NWC</i> , puis <i>HWC</i> (1904 au total)			DRX in-situ
	Conditions <i>NWC</i> , [O <sub>2</sub> ] = 2000 ppb Δt = 1104h	Structures α-Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Me <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , où Me = Fe, Cr, ou Ni		
	Conditions <i>HWC</i> , [H <sub>2</sub> ] = 30 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN) Δt = 840 h	Structure Me <sub>3</sub> O <sub>4</sub> uniquement		

**Annexe F) TABLEAU DE SYNTHÈSE DES ÉTUDES D'OXYDATION SUR ÉCHANTILLONS NON PRÉDEFORMÉS TESTÉS EN MILIEU PRIMAIRE REP NOMINAL OU AÉRÉ**

*Tableau 26 Nature des couches d'oxyde de surface d'aciers inoxydables austénitiques 304 et 316 en milieu primaire REP nominal ou aéré*

Référence	Nuance testée - Conditions d'essai	Caractéristiques de l'oxyde : morphologie, structure, composition (% at., parmi les éléments métalliques)		Techniques de caractérisation utilisées
		Couche externe	Couche interne	
(Terachi et al., 2006)	316, Milieu primaire REP, 320°C			MEB, Spectroscopie Auger, DRX, MET (imagerie, diffraction, EDS, haute résolution)
	[H <sub>2</sub> ] = 31 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN), Δt = 380h	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	[O <sub>2</sub> ] = 8 ppm, Δt = 380h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Fe, Cr, Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
(Xu et al., 2015)	316, Milieu primaire REP, 290°C, [H <sub>2</sub> ] = 5 ppm (nominal), [O <sub>2</sub> ] = 3 ppm (aéré) Séquence d'oxydation : 24h nominal, 96h aéré, 48h nominal, 96h aéré, 96h nominal, et 60h aéré.	Oxyde riche en Fe (XPS), pour tous les étapes	1 <sup>ère</sup> étape en nominal : FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Raman), spinelles riches en Cr (XPS)  Autres échantillons : NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Raman), spinelles appauvries en chrome par rapport à la 1 <sup>ère</sup> étape en nominal (XPS)	MEB, XPS, spectroscopie Raman, mesures de potentiel,
(Chen et al., 2017)	316L, Milieu primaire REP, 310°C			MEB, spectroscopie Raman, MET(imagerie, diffraction, EDS)
	[H <sub>2</sub> ] = 30 mL/kg H <sub>2</sub> O (TPN), Δt = 500h	(Ni,Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Couche continue non poreuse, structure spinelles, oxyde riche en Cr et Fe	
	[O <sub>2</sub> ] et [H <sub>2</sub> ] < 5 ppb, Δt = 1107h			
	[O <sub>2</sub> ] = 8 ppm, Δt = 1012h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Couche continue poreuse, structure spinelle, oxyde riche en Fe et Ni	



## Annexe G) LIEN ENTRE LE RESEAU DE FISSURES ET LE COMPORTEMENT MECANIQUE LOCAL.

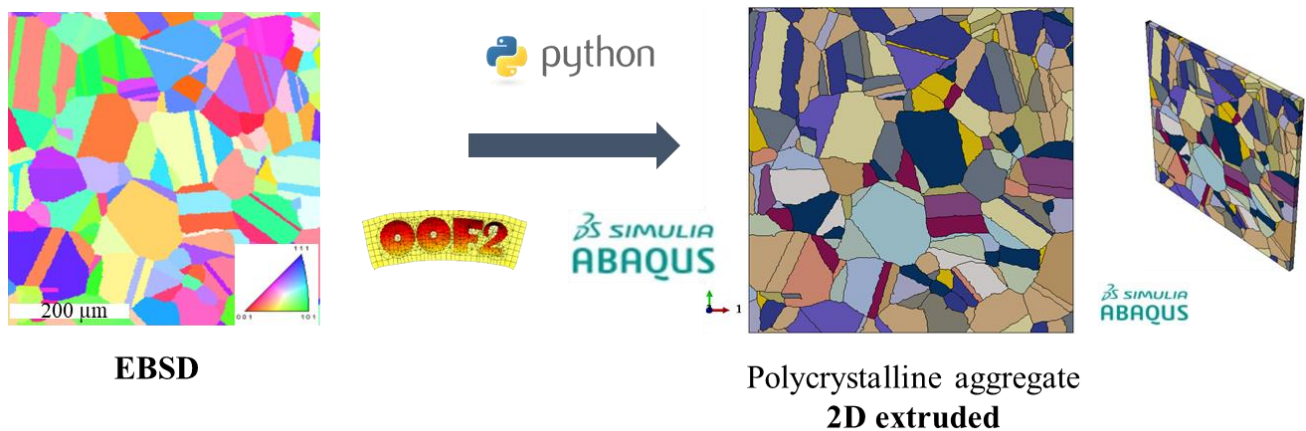
L'un des objectifs de cette étude est d'étudier le lien entre la fissuration par CSC, les champs mécaniques locaux obtenus par corrélation d'images et par simulation éléments finis, et la microstructure, caractérisée Par EBSD. La corrélation d'images est effectuée sur les microgrilles d'or-palladium déposées en surface des éprouvettes, afin d'avoir une résolution spatiale à l'échelle du polycristal (base de mesure intragranulaire). Du fait de l'évolution très importante de l'aspect des grilles après essai de CSC en milieu aéré et avec transitoires oxygénés, la corrélation d'images n'a pas été possible pour ces deux essais (*Figure 79*, partie 0). Cette analyse est en revanche possible en milieu nominal. Elle a été effectuée par Qi Huang dans le cadre de sa thèse (Huang, 2020), en s'appuyant sur une des grilles de l'essai de CSC N2, réalisé en milieu primaire nominal, sans changement de trajet de chargement.

Dans un premier temps, les champs de déplacement locaux ont été mesurés par corrélation d'images à l'issue de l'étape de pré-déformation et à l'issue de l'essai de CSC. Les champs de déformation ont été dérivés de ces champs de déplacement.

Ensuite, un calcul par éléments finis a été effectué sur un agrégat polycristallin, afin de calculer les champs de déformation et de contrainte obtenus à l'issue de l'essai de CSC et intégrant toute l'histoire thermo-mécanique de l'éprouvette (pré-déformation + essai de CSC). L'agrégat polycristallin, de dimensions  $500 \times 500 \times 12 \mu\text{m}^3$ , est généré à partir d'une cartographie expérimentale d'orientation cristalline obtenue par EBSD, extrudée dans la direction perpendiculaire à la surface (*Figure 148*). Les plans des joints de grains ainsi obtenus sont donc perpendiculaires à la surface. A chaque grain du polycristal est affecté son orientation cristallographique réelle telle que déterminée par EBSD. Afin de simuler la présence du matériau sous la surface de l'agrégat, une plaque homogène est ajoutée au-dessous de ce dernier

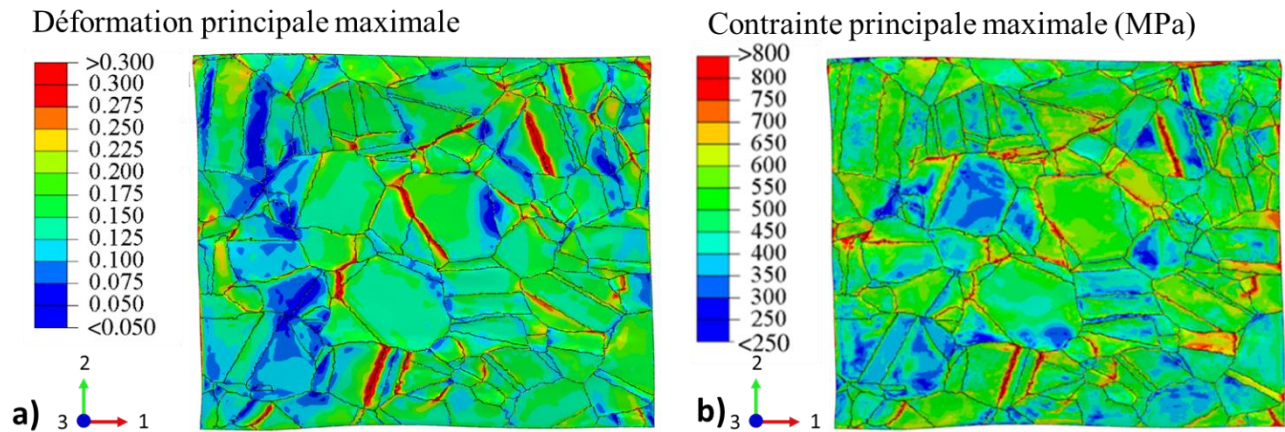
Les champs de déplacement expérimentaux mesurés à l'issue de la pré-déformation et de l'essai de CSC sont imposés comme conditions aux limites aux contours de l'agrégat. Enfin, la loi de comportement utilisée est une loi cristalline élasto-viscoplastique avec un écrouissage isotrope dont les paramètres ont été identifiés à partir d'essais de traction réalisés à  $20^\circ\text{C}$  et  $340^\circ\text{C}$ .

A l'aide de ces calculs par éléments finis, les champs mécaniques locaux peuvent être déterminés sur l'ensemble de l'agrégat et être corrélés avec la microstructure et le réseau de fissures. En particulier, les fissures étant perpendiculaires à l'axe de traction et s'ouvrant donc en mode I, la contrainte normale au niveau des joints de grains a été calculée.



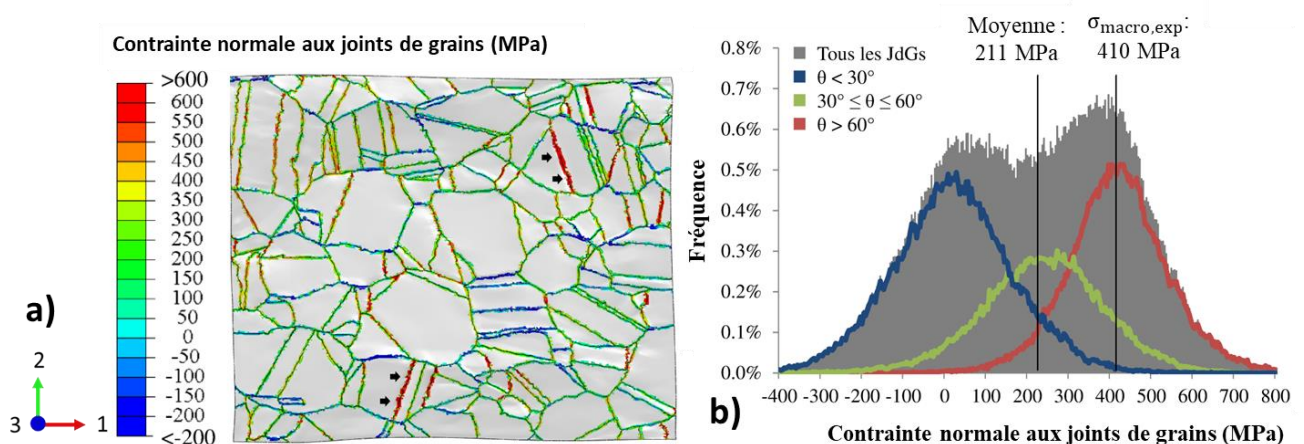
*Figure 148* Plaque d'épaisseur  $12 \mu\text{m}$  utilisée pour le calcul par éléments finis des champs mécaniques locaux, obtenue par extrusion (2D extrudé) de la microstructure réelle.

Les calculs par éléments finis montrent qu'à l'issue de l'essai de CSC, la déformation est globalement homogène à l'intérieur des grains, avec une localisation de la déformation au voisinage de certains joints de grains (*Figure 149-a*). Ce résultat est important dans la mesure où les zones de forte déformation et de fort gradient de déformation sont supposées être plus sensibles à l'amorçage de la CSC (Couvant, 2003 ; Couvant et al., 2009 ; Huin et al., 2015). De même, la contrainte principale est localisée au niveau de certains joints de grains (*Figure 149-b*).



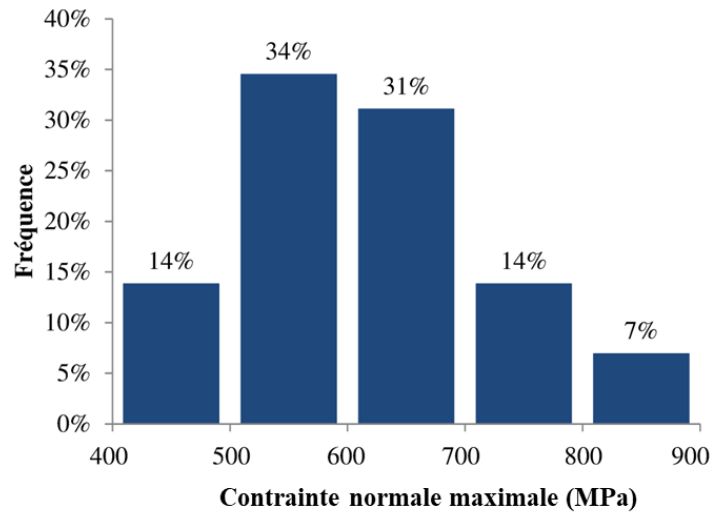
*Figure 149* Champs a) de la déformation principale maximale et b) de la contrainte principale maximale numériques après l'essai de CSC.

La cartographie et la distribution des contraintes normales aux joints de grains extraites des champs de contrainte numériques sont présentées sur la *Figure 150*. La contrainte normale est positive pour tous les joints de grains orientés perpendiculairement (angle  $> 60^\circ$ ) à la direction de traction lente, et peut atteindre des valeurs très élevées (700 à 800 MPa) par rapport à la contrainte macroscopique à la fin de l'essai de CSC (410 MPa) (*Figure 150-b*). Les distributions des contraintes normales sont décalées vers les faibles valeurs lorsque l'inclinaison par rapport à la direction de traction lente diminue. Ainsi, la cartographie montre que les joints de grains orientés parallèlement à la direction de traction lente peuvent être soumis à une contrainte normale négative, ce qui semble cohérent avec le fait qu'ils ne sont pas fissurés par CSC.



*Figure 150* a) Cartographie de la contrainte normale au voisinage des joints de grains déterminée à l'aide d'un calcul par éléments finis après l'essai de CSC. b) Distributions des contraintes normales aux joints de grains. La contrainte macroscopique expérimentale à la fin de l'essai est de 410 MPa.

Le réseau de fissures en surface est ensuite quantifié, en utilisant la même méthodologie que pour notre étude. Les fissures de CSC sont quasi-exclusivement situées au niveau de joints de grains généraux (27 fissures sur 29), orientés perpendiculairement à la direction de traction lente : l'angle d'inclinaison par rapport à cette direction est supérieur à  $80^\circ$  pour 19 fissures, et compris entre  $60^\circ$  et  $80^\circ$  pour 9 fissures. Une seule fissure a une inclinaison de l'ordre de  $45^\circ$  par rapport à la direction de traction lente. Pour tous ces joints fissurés, la valeur maximale de la contrainte normale au joint est supérieure à la contrainte macroscopique en fin d'essai (*Figure 151*).



*Figure 151 Distribution de la contrainte normale maximale pour les joints de grains fissurés.*

Toutefois, l'ensemble des joints de grains généraux, perpendiculaires à la direction de traction lente et soumis à une contrainte supérieure à 410 MPa ne fissurent pas. Cette configuration est donc nécessaire, mais pas suffisante pour expliquer l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC en milieu nominal. L'hypothèse avancée par Huang est qu'en plus de relever de cette configuration, l'oxydation des joints de grains est nécessaire pour l'amorçage. Des travaux sont encore en cours afin de vérifier cette hypothèse.



## RÉSUMÉ

---

Le retour d'expérience sur les réacteurs à eau sous pression (REP) fait état de cas de corrosion sous contrainte (CSC), sur des composants en acier inoxydable écroui du circuit primaire de ces réacteurs. Le milieu primaire des REP est usuellement désaéré et hydrogéné. Des transitoires de fonctionnement nécessitent des appoints en eau au circuit primaire à partir de réservoirs dont le fluide est, pour certains exploitants, aéré, pour d'autres désaéré et contrôlé. Ces opérations peuvent induire des transitoires oxygénés qui peuvent constituer un facteur aggravant de la CSC des aciers inoxydables.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de déterminer l'effet de l'oxygène dissous, en milieu primaire REP, sur l'oxydation et la CSC d'un acier inoxydable 316L écroui. Pour cela, des essais d'oxydation et de CSC ont été réalisés en milieu primaire nominal (hydrogéné et désaéré), en milieu primaire aéré de façon permanente, et en milieu primaire avec transitoires oxygénés.

La présence d'oxygène dissous dans le milieu modifie la nature et la composition des couches d'oxyde de surface des aciers inoxydables. Ainsi, la couche interne, compacte et riche en chrome en milieu nominal, est dépourvue de chrome et fortement poreuse dans les deux autres milieux, à l'exception d'un film mince (10 à 30 nm d'épaisseur) situé à l'interface métal/oxyde. De plus, des pénétrations intergranulaires d'oxyde, susceptibles de constituer des précurseurs pour la fissuration par CSC, sont observées en milieu nominal, sans et avec transitoires oxygénés, mais pas en milieu aéré.

A l'issue des essais de CSC, des fissures intergranulaires de profondeur micrométrique ont été obtenues dans les trois milieux. Toutefois, la densité et la profondeur des fissures sont nettement plus élevées en milieu nominal, avec et sans transitoires oxygénés, qu'en milieu aéré. Ces différences semblent cohérentes avec l'absence de pénétrations intergranulaires d'oxyde en milieu aéré. De plus, avec transitoires oxygénés, les oxydes observés sur les flancs et en pointe de fissure de CSC ont une morphologie différente de ceux formés en milieu nominal, ce qui suggère que les transitoires oxygénés peuvent avoir un effet sur la sensibilité à la CSC.

Ces résultats ont permis de proposer des scénarios pour l'amorçage de fissures intergranulaires de CSC, pour les trois milieux d'intérêt de cette étude.

## MOTS CLÉS

---

Acier inoxydable, corrosion sous contrainte, oxydation, transitoires oxygénés, réacteurs à eau sous pression (REP), milieu primaire REP.

## ABSTRACT

---

Operational feedback on the primary circuit of Pressurized Water Reactors (PWR) shows cases of stress corrosion cracking (SCC) affecting cold-worked stainless steel components. Some working steps require water from auxiliary reservoirs to be added to the primary water. Depending on the operator, this water can be either aerated, or deaerated and monitored. These aerated transients may have a detrimental effect on the SCC susceptibility of stainless steels.

In this context, the aim of this work is to study the influence of dissolved oxygen on the oxidation and SCC susceptibility of a cold-worked 316L stainless steel in PWR primary water. For this purpose, oxidation and SCC tests were performed in PWR primary water with nominal (hydrogenated and deaerated), fully aerated, and aerated transients conditions.

Dissolved oxygen was found to have a significant impact on the oxidation processes of stainless steels. In particular, the inner surface oxide layer is chromium-rich and dense in nominal conditions, while it is chromium depleted and porous in the two other environments, with the exception of a thin oxide film (10 to 30 nm thick) located at the oxide/alloy interface. Moreover, intergranular oxide penetrations, which can be considered as precursors for SCC initiation, were observed in nominal and aerated transients conditions, but not in fully-aerated ones.

Intergranular and micrometric SCC cracks were observed after the SCC tests, in all three environments. A detailed quantification showed that they are more numerous and significantly longer and deeper in nominal conditions, and with aerated transients, compared to the fully-aerated ones. This difference seems coherent with the absence of intergranular oxide penetrations in fully-aerated conditions. Moreover, with aerated transients, oxides at the crack flanks and tip can either have a different morphology than in nominal conditions, suggesting that aerated transients may have an effect on SCC susceptibility.

Based on these results, scenarios were proposed for intergranular SCC cracks initiation, in the three environments of this study.

## KEYWORDS

---

Stainless steel, stress-corrosion cracking, oxidation, aerated transients, pressurized water reactors (PWR), PWR primary water