



HAL
open science

Effet de la présence d'inclusions d'oxyde sur la prévision de l'amorçage de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu REP

Colette Perez

► **To cite this version:**

Colette Perez. Effet de la présence d'inclusions d'oxyde sur la prévision de l'amorçage de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu REP. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLM007 . tel-03699531

HAL Id: tel-03699531

<https://pastel.hal.science/tel-03699531>

Submitted on 20 Jun 2022

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 la présence d'inclusions d'oxyde sur la
prévision de l'amorçage de la corrosion sous contrainte
de l'alliage 600 en milieu REP**

Soutenue par

Colette PEREZ

Le 06 avril 2022

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Energétique**

Spécialité

**SCIENCES ET GENIE DES
MATERIAUX**

Composition du jury :

Marion, FREGONESE Professeur, INSA Lyon	<i>Présidente</i>
Eric, ANDRIEU Professeur, INP Toulouse	<i>Rapporteur</i>
Jerôme, FAVERGEON Professeur, UTC	<i>Rapporteur</i>
Sergio, LOZANO-PEREZ Professor, University of Oxford	<i>Examineur</i>
Ian, DE CURIERES Ingénieur, Docteur, IRSN	<i>Examineur</i>
Thierry, COUVANT Ingénieur, Docteur, EDF	<i>Examineur</i>
Cécilie, DUHAMEL Professeur, Mines Paris	<i>Directrice de thèse</i>

*Au milieu de l'hiver, j'apprenais enfin
qu'il y avait en moi un été invincible*
Albert Camus, L'Été

Remerciements

Ainsi s'achèvent ces trois années de thèse... Au cours de ces derniers mois de rédaction, j'ai longtemps imaginé le soulagement que procurerait l'écriture de cette première page. Etrangement, c'est sans doute celle sur laquelle les mots ont été les plus retouchés, modifiés et réécrits, signe de leur importance toute particulière... Voyez en ces quelques lignes s'exprimer la reconnaissance que je porte à ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à m'amener jusque-là.

En premier lieu, je tiens à remercier les personnes extérieures à mon encadrement qui ont accepté de juger mon travail de thèse : Marion Frégonèse, pour avoir assuré la présidence de ce jury, Eric Andrieu et Jérôme Favergeon, qui ont accepté d'en être les rapporteurs, Sergio Lozano-Perez et Ian de Curières en leur qualité d'examineurs. Je garderai cette soutenance en mémoire, pour la fierté d'avoir pu défendre mes travaux devant un jury que j'estime scientifiquement, dans une langue qui n'est pas ma langue maternelle, ainsi que pour le grand intérêt des discussions qui s'en sont suivies.

Ensuite, je ne peux qu'avoir une pensée émue pour les personnes qui m'ont guidée au quotidien, en m'accordant leur confiance dès mon recrutement. Cécilie, Thierry, ces mots sont en partie pour vous. Vous avez su suivre ma progression, vous m'avez apporté beaucoup, autant scientifiquement qu'humainement. Vos expériences ont été complémentaires et je n'aurai, je crois, pas pu imaginer de meilleur encadrement. La justesse de vos remarques, bien que parfois nombreuses (Cécilie, c'est à toi que je pense, avec toutefois un sourire au bord des lèvres), m'ont emmenée à un niveau de rigueur qui, je n'en ai aucun doute, me permettra d'aborder sereinement la suite de ma carrière. J'éprouve beaucoup de respect pour votre travail et la qualité de vos enseignements. Je voudrais également remercier Vincent et Guillaume qui ont assuré leur rôle, bien que l'axe scientifique principal de la thèse se soit finalement éloigné de leur cœur de métier. Ce sont les aléas de l'expérimental (et de la situation sanitaire) ... En revanche, de chacune de nos discussions, il est ressorti de bonnes choses : par le recul que vous aviez, vous m'avez poussée à approfondir chacune des notions pour les rendre accessibles. Je soulignerais qu'il m'a souvent été fait la réflexion que 4 encadrants, ça semblait être beaucoup pour gérer sereinement l'organisation d'une thèse. Désormais, je pourrais affirmer que nous avons formé une belle équipe !

Je souhaite également adresser de sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à faire de ces travaux ce qu'ils sont aujourd'hui. D'avance je tiens à présenter mes excuses aux noms qui auraient pu m'échapper : n'y voyez pas un manque de considération pour votre contribution, simplement une maladresse de ma part. Je commencerai par citer mes collègues de EDF qui se sont assurés du bon déroulement des essais d'oxydation : T. Ghys, S. Dominé, M. Porredon, T. Girard ; et de leur arbitrage : E. Riquelme, C. Monchy-Leroy ; à ceux qui ont été sollicités pour la microscopie électronique et la DRX : N. Brynaert, R. Badyka, J. Tremblay, F. Delabrouille ; à ceux qui ont contribué au développement du banc de meulage : S. Pareti, N. Aliouane, P. Fillon, Y. Fontaine, J. Voisin ; à ceux des traitements thermiques et des essais mécaniques : C. Gourgues, T. Taboulot, R. Rodrigues ; à ceux en charge des analyses chimiques : J. Dubois, C. Bourriaux ; et à tous les autres avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années. Je remercie également : M. Weissenberger pour le travail qu'elle a fourni au cours de son stage et dont les résultats ont permis d'apporter du contenu supplémentaire à ce manuscrit ; M. Bachet qui nous a apporté des réponses fortement utiles quant à la thermodynamique des oxydes. Je salue également les personnes du Centre des Matériaux : G. Brabant, F. Bluzat, F. Gaslain, C. Monteiro, L.-T. Tran-Hoang... et ceux des Mines de Saint-Etienne : N. Peillon, G. Blanc, M. Ondon qui ont apporté leur pierre à l'édifice. Bien évidemment je pense à toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger : aux collègues du volley, à ceux des pauses café, à ceux croisés au détour d'un couloir, ... votre bonne humeur quotidienne a été tout aussi importante et j'espère que vous vous reconnaitrez dans ces mots. En particulier, me viennent quelques mots pour mes co-bureaux thésards avec qui nous avons partagé de bons moments, malgré le contexte sanitaire qui nous a éloigné quelques temps : Thomas, Pierre, Zimin,... Pour ceux qui n'ont pas fini, je vous souhaite beaucoup de courage dans la poursuite de votre thèse.

Enfin, je souhaite dédier ce paragraphe à tous mes proches, amis et famille, qui ont cru en moi et qui m'ont accompagnée au quotidien. Vous avez contribué à la qualité de ces travaux, par le soutien que vous m'avez apporté. Vous avez été ma force, vous êtes dans ces noms qui me viennent à l'esprit quand je repense au chemin parcouru, vous êtes dans mes sourires passés et futurs... Ce n'est guère en quelques lignes que je peux vous témoigner la reconnaissance que je vous porte. Nul doute que vous vous reconnaitrez ici.

En guise de conclusion de ces remerciements, je me contenterai d'écrire cela : *la thèse est une épopée solitaire, au cours de laquelle je n'ai jamais été seule...* Il est désormais temps pour ma plume émotionnelle de laisser sa place, pour offrir aux lecteurs assidus le résultat de trois années de travail.

Table des matières

Liste des figures et tableaux	i
<i>Introduction générale</i>	1
I. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau sous Pression	1
II. Pénétrations de Fond de Cuve	2
II-1 Présentation du composant	2
II-2 Retour d'expérience concernant la PFC n° 4 de Gravelines 1	3
III. Modélisation de la CSC	4
IV. Objectif des travaux de thèse	5
<i>Premier chapitre : revue bibliographique</i>	7
I. Présentation de l'alliage 600	7
I-1 Composition de l'alliage 600	7
I-2 Microstructure et carbures de chrome	9
I-2.1 Etat recuit : A600 Mill-Annealed (MA)	9
I-2.2 Traitement thermique : A600 Thermally-Treated (TT)	10
II. Oxydation de l'A600 en conditions du milieu primaire	10
II-1 Description de l'oxydation	11
II-1.1 Oxydation de surface	11
II-1.2 Oxydation intergranulaire	12
II-2 Influence de l'environnement	13
II-2.1 Température	13
II-2.2 Ecart au potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO	13
II-2.3 Chimie du milieu	16
II-3 Influence des paramètres matériaux	16
II-3.1 Teneur en chrome	16
II-3.2 Carbures de chrome	17
II-3.3 Joints de grains	18
II-3.4 Eléments mineurs et impuretés	19
II-4 Influence de l'état de surface	19
III. CSC de l'A600 en milieu primaire simulé	21
III-1 Description phénoménologique de la CSC	21
III-2 Influence de l'environnement	24
III-2.1 Température	24
III-2.2 Potentiel Ni/NiO	24
III-2.3 Chimie du milieu	25
III-3 Paramètres matériau	25
III-3.1 Teneur en chrome	25
III-3.2 Carbures	25
III-3.3 Nature des joints de grains	26
III-4 Etat de surface	26
III-4.1 Finition de surface	26

III-4.2	Ecrouissage	27
III-4.3	Contraintes	30
III-4.4	Présence d'inclusions	31
III-5	Mécanismes de CSC	33
III-5.1	Rupture du film passif et repassivation	34
III-5.2	'Corrosion Enhanced Plasticity Model'	35
III-5.3	Oxydation interne	36
IV.	Modélisation de la CSC	38
IV-1	Modèle empirique de CSC	39
IV-1.1	Modèle des 'indices' pour l'amorçage	39
IV-1.2	Approche de Monte-Carlo	40
IV-1.3	Propagation	40
IV-2	'Modèle local'	42
IV-2.1	Description et fonctionnement du modèle local	42
IV-2.2	Simulation de composants par le modèle 'local'	45
IV-2.3	Evolution du modèle local	45
V.	Synthèse de la revue bibliographique	47
	<i>Deuxième chapitre : microstructure des coulées modèles d'alliage 600 et stratégie de modélisation</i>	49
I.	Procédés d'élaboration et présentation des coulées modèles	49
II.	Méthodologie	51
II-1	Préparation des échantillons	51
II-2	Caractérisations	52
II-2.1	Microscopie électronique à balayage	52
II-2.2	Microsonde de Castaing	53
II-2.3	Diffraction d'électrons rétrodiffusés	53
III.	Microstructure initiale de l'alliage 600 : coulées mères et coulées modèles	53
III-1	Compositions chimiques	53
III-2	Microstructures	54
III-2.1	Texture et contraintes résiduelles	54
III-2.2	Morphologie et taille de grain	57
III-2.3	Nature des joints de grains	60
III-3	Précipitation	61
III-3.1	Carbures de chrome	61
III-3.2	Autres précipités	64
IV.	Microstructure initiale : inclusions d'oxyde	65
IV-1	Identification des phases d'inclusions d'oxyde	66
IV-1.1	Composition chimique	66
IV-1.2	Structure cristalline	71
IV-2	Morphologie des amas d'inclusions	73
IV-2.1	Inclusions Al_{oxyde}	76
IV-2.2	Inclusions Mg_{oxyde}	76

V. Modélisation de la microstructure	77
V-1 Objectifs	77
V-2 Définition du joint filaire	78
V-3 Gestion de l'anisotropie	79
V-4 Définition des phases	79
V-4.1 Phase en contact avec la surface	79
V-4.2 Enchaînement des phases	79
V-5 Longueur des phases	79
V-5.1 Inclusions d'oxyde	79
V-5.2 Alliage 600	80
V-6 Joints filaires modèles	81
VI. Synthèse du Chapitre Deux	83
<i>Troisième chapitre : comportement en corrosion des inclusions d'oxyde et influence sur le comportement en oxydation de l'A600</i>	84
I. Essais d'oxydation et méthodologie	84
I-1 Essais d'oxydation	84
I-1.1 Echantillons	84
I-1.2 Conditions expérimentales	84
I-2 Caractérisation du comportement en oxydation	87
II. Oxydation de l'alliage 600 des coulées modèles	87
II-1 Oxyde de surface	87
II-2 Caractérisations en profondeur	88
II-2.1 Couche d'oxyde après 10 h à 325 ° C	88
II-2.2 Couches d'oxyde formées pour des temps longs	89
III. Comportement en corrosion des amas d'inclusions	91
III-1 Comportement de type I	92
III-1.1 Corrosion des inclusions Al_{oxyde}	92
III-1.2 Corrosion des inclusions Mg_{oxyde}	94
III-1.3 Comportement de l'alliage aux interfaces	101
III-2 Comportement de type II	109
III-2.1 Caractérisation en surface	109
III-2.2 Caractérisations en coupe transverse	110
III-3 Défauts traversants	121
III-3.1 Rupture de la couche d'oxyde de surface	122
III-3.2 Décohésion intergranulaire	122
IV. Discussion	128
IV-1 Dissolutions des inclusions	129
IV-1.1 $MgAl_2O_4$	129
IV-1.2 Al_2O_3	129
IV-1.3 MgO	131
IV-2 Formation d'espèces borées	132
IV-3 Oxydation de l'alliage 600 aux interfaces avec les inclusions aux temps longs	134
<i>Quatrième chapitre : influence des inclusions d'oxyde sur la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'A600 et modélisation</i>	136

I. Méthodologie expérimentale	137
I-1 Essais d'oxydation	137
I-1.1 Echantillons	137
I-1.2 Conditions expérimentales	137
I-2 Caractérisations après essai	138
I-2.1 Grandeurs mesurées	138
I-2.2 Traitement des données	139
II. Oxydation des joints de grains primaires	140
II-1 Effets matériaux	140
II-1.1 Influence de la coulée	141
II-1.2 Carbures de chrome	144
II-1.3 Discussions sur l'effet coulée	148
II-2 Effets environnementaux sur l'oxydation des JDG primaires	149
II-2.1 Température	149
II-2.2 ΔECP	151
III. Oxydation des joints de grains secondaires	152
III-1 Influence de la coulée	153
III-2 Distance du joint secondaire à la surface	156
III-3 Comparaison avec l'oxydation des joints primaires	157
III-3.1 Valeurs p_{moy} et p_{max}	157
III-3.2 Distributions de p	159
IV. Stratégie de modélisation de l'étape d'incubation	161
IV-1 Organisation de la base de données	161
IV-1.1 Données matériaux	161
IV-1.2 Valeurs de p considérées	161
IV-2 Choix des lois cinétiques	162
IV-2.1 Joints primaires	163
IV-2.2 Joints secondaires	164
IV-2.3 Amas d'inclusions d'oxydes	165
IV-2.4 Système amas - joint secondaire	166
IV-3 Ajustements de la loi d'oxydation des joints de grains	167
IV-3.1 Paramètres matériaux	168
IV-3.2 Rôle de la température	168
V. Simulation des données expérimentales	171
V-1 Critères de validité du modèle	171
V-2 Rappel des paramètres	172
V-3 Simulation des joints primaires réels	172
V-3.1 Construction des joints	172
V-3.2 Calcul des profondeurs d'oxydation	173
V-4 Simulation des joints secondaires réels	176
V-4.1 Construction des joints	176
V-4.2 Calcul des profondeurs d'oxydation	177
V-4.3 Discussions des hypothèses et réajustements	180
V-4.4 Evaluation de l' <i>ajustement 2</i>	181
VI. Simulation du comportement de joints modèles et étude de sensibilité	183
VI-1 Mise en place de la simulation	183
VI-1.1 Construction des joints	183
VI-1.2 Données de la simulation	184
VI-1.3 Représentativité	185

VI-2 Résultats	185
VI-2.1 Accélération de la cinétique entre les amas	185
VI-2.2 Nombre d'amas	188
 <i>Cinquième chapitre : identification du critère d'amorçage</i>	193
I. Essais de corrosion sous contrainte sur éprouvettes U-Bends	193
I-1 Eprouvettes U-Bend à l'état initial	194
I-1.1 Description des éprouvettes	195
I-1.2 Amas d'inclusions en surface et influence du pliage	195
I-2 Essais de CSC sur des éprouvettes U-Bend	197
I-2.1 Matrice d'essais	197
I-2.2 Stratégie d'observation	198
I-2.3 Résultat des essais de CSC	198
I-3 Discussion : rôle des inclusions sur l'amorçage et la propagation	204
I-3.1 Facteur de concentration de contrainte	204
I-3.2 Facteur d'intensité de contrainte	206
 II. Fonctionnement du modèle 'local' de CSC	208
 III. Identification d'un critère d'amorçage pour les joints primaires	209
III-1 Essai de traction in-situ au MEB	209
III-1.1 Echantillons	209
III-1.2 Description de l'essai	210
III-1.3 Rupture des JDG en profondeur	212
III-2 Calcul de la contrainte critique d'amorçage	213
III-2.1 Principe	213
III-2.2 Agrégat polycristallin	214
III-2.3 Données d'entrée du calcul d'agrégat	215
III-2.4 Valeur de la contrainte d'amorçage	215
III-3 Critère d'amorçage	216
III-3.1 Discussion autour du critère d'amorçage	217
 IV. Rôle des inclusions d'oxyde sur le critère d'amorçage	220
IV-1 Amas d'inclusions qui émergent en surface	220
IV-2 Amas d'inclusions non émergents	221
IV-2.1 Amas atteint par le front d'oxydation	221
IV-2.2 Amas non atteint par le front d'oxydation	221
IV-3 Implémentation du critère dans le modèle 'local'	222
 <i>Conclusion générale et perspectives</i>	225
I. Conditions initiales	225
II. Incubation de la CSC : dégradation des inclusions et oxydation des joints de grains	226
III. Amorçage et propagation de la CSC	229
Références	232
 <i>Annexes</i>	246
I. Annexe : laminage	246

II. Annexe : inclusions d'oxydes

247

Table des figures

FIGURE 1 : Fonctionnement d'une centrale sans aéroréfrigérant	1
FIGURE 2 : Schéma d'une cuve de réacteur à eau sous pression et d'une pénétration de fond de cuve et photographie d'une maquette de PFC	2
FIGURE 3 : Micrographie optique d'une nappe d'inclusions observée en surface interne de la PFC 4 du réacteur n� 1 de la centrale de Gravelines	3
FIGURE 4 : Diagramme ternaire Ni-Cr-Fe à 400 � C	8
FIGURE 5 : Microstructures identifiées pour l'A600 selon la précipitation des carbures de chrome	9
FIGURE 6 : Diagramme TTT de l'alliage 690	10
FIGURE 7 : Représentation schématique de la couche d'oxyde duplex formée en surface de l'alliage 600 en contact du milieu primaire REP	11
FIGURE 8 : Evolution schématique de la couche d'oxyde duplex formée en surface de l'alliage 600 avec la teneur en hydrogène	12
FIGURE 9 : �volution de la couche de surface avec la teneur en hydrogène dissous et la température	14
FIGURE 10 : Evolution schématique de la couche d'oxyde duplex formée en surface de l'alliage 600 avec la teneur en hydrogène	14
FIGURE 11 : Diagramme de stabilité thermodynamique des solides st�ochiom�triques du système Ni-Cr-Fe-H2O	15
FIGURE 12 : Diagramme de stabilité thermodynamique des oxydes en condition de fonctionnement du milieu primaire	15
FIGURE 13 : Evolution de la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire pour les joints sans carbure, en fonction de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO.	16
FIGURE 14 : Interaction de l'oxyde intergranulaire avec un carbure de chrome sous-jacent ou émergeant à la surface	17
FIGURE 15 : Influence du GBC sur la longueur de pénétration d'oxyde moyenne et maximale pour 1000 h à 360 � C (A600)	18
FIGURE 16 : Diagramme de Venn de la CSC	21
FIGURE 17 : Description phénoménologique de la fissuration par CSC.	22
FIGURE 18 : Vitesse de propagation des fissures de CSC dans l'alliage 600 en fonction du facteur d'intensité de contraintes, pour des températures et des teneurs et hydrogène dissous variables	23
FIGURE 19 : Evolution du temps à l'amorçage et de la vitesse de propagation en fonction de la teneur en hydrogène dissous	24
FIGURE 20 : Temps à rupture observé pour des alliages Ni-Cr-Fe en fonction de la teneur massique en chrome	25
FIGURE 21 : Temps à rupture observé pour des alliages 600 en fonction du traitement thermique MA ou TT.	26
FIGURE 22 : Influence de la finition de l'état de surface sur le temps à l'amorçage.	27
FIGURE 23 : Influence de l'écrouissage et de la dureté sur la vitesse de propagation pour un alliage 690 testé en milieu primaire nominal � 360 � C	28
FIGURE 24 : Influence schématique de l'effet de l'écrouissage sur l'amorçage et la propagation des fissures de CSC pour un alliage 600 selon son degré de plasticité	28
FIGURE 25 : Amorçage de CSC au niveau d'un grain allongé et propagation le long de ce joint de grain.	29
FIGURE 26 : Différence dans la morphologie des couches d'oxyde formées sur un acier 304L pour un état rectifié et une finition à l'OPS	30
FIGURE 27 : Temps à rupture observé pour des alliages 600 en fonction du traitement thermique MA ou TT.	30
FIGURE 28 : Influence de la contrainte relaxée sur une éprouvette C-Ring sur le temps à la fissuration par CSC pour un A600 testé en milieu primaire hydrogéné � 360 � C	31

FIGURE 29 : Amorçage de CSC au niveau de cavités qui résultent de déchaussements de carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) lors du polissage et percolation par fissuration par CSC.	32
FIGURE 30 : Amorçage de CSC au niveau de carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) sur un A690 testé sous chargement constant en milieu primaire nominal à 360 ° C	32
FIGURE 31 : Dissolution d'une inclusion en surface d'un acier 304L et amorçage de CSC intragranulaire. Essais de traction lente à 300 ° C en eau pure avec addition de 2 ppm de Li, 3 ppm de H_2	33
FIGURE 32 : Fissuration par CSC au niveau d'une inclusion après essai de traction lente sur un acier 304SS en eau pure avec 2 ppm de Li et 30 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène dissous	33
FIGURE 33 : Schéma du mécanisme de CSC par rupture de film en pointe de fissure	34
FIGURE 34 : Schéma du mécanisme de CSC par adsorption - corrosion assistée par la plasticité	35
FIGURE 35 : Représentation schématique des interactions entre lacunes, formation de cavités et plasticité induite par l'hydrogène, tenues responsables du mécanisme de CSC	36
FIGURE 36 : Schéma du mécanisme de CSC par oxydation interne	37
FIGURE 37 : Schéma du mécanisme de CSC par oxydation interne	37
FIGURE 38 : Simulation de la sensibilité à la fissuration par CSC des PFC périphériques du parc nucléaire français avec le modèle des 'indices' déterministe couplé à une approche Monte Carlo déterministe	39
FIGURE 39 : Comparaison entre l'évolution du modèle des 'indices' par une approche de Monte-Carlo et un ajustement selon une loi de Weibull avec les données du retour d'expérience	41
FIGURE 40 : Fonctionnement du modèle local et comportements étudiés pour chaque étape du mécanisme.	43
FIGURE 41 : Représentation schématique de l'enchaînement de phases pour le calcul de la cinétique d'oxydation du joint de grains.	44
FIGURE 42 : Exemple de la faisabilité de la simulation de l'amorçage et de la propagation de fissures de CSC sur un composant réel (PFC) à partir du modèle 'local'	45
FIGURE 43 : Cinétiques d'oxydation de la phase de teneur nominale en chrome calculées pour un milieu primaire hydrogéné à 290 ° C et 360 ° C et comparaison avec les données expérimentales pour un A600 pré-déformé entre 0 et 30%	46
FIGURE 44 : Schémas des directions et plans de référence des tôles laminées.	51
FIGURE 45 : Photographies de deux tôles approvisionnées par l'UMET à l'état de réception	51
FIGURE 46 : Figures de pôles inverses des coulées mères référencées B528 et B532	55
FIGURE 47 : Figures de pôle inverse des coulées modèles référencées T279DEF01, T297 et T321	55
FIGURE 48 : Cartographie d'orientations cristallines des coulées mères B528 et B532	57
FIGURE 49 : Cartographie d'orientations cristallines de la coulée modèle référencée T279DEF01	58
FIGURE 50 : Cartographie d'orientations cristallines des coulées modèles référencées T297 et T321	58
FIGURE 51 : Histogramme de la taille de grain des deux coulées mères dans le plan radial	59
FIGURE 52 : Histogramme de la taille de grain des coulées modèles dans le plan ST	60
FIGURE 53 : Observation nappe de carbure intragranulaire	62
FIGURE 54 : Mesure de la longueur de joint L_{JDG} et de la longueur de 5 carbures $l_{carb,1-5}$.	63
FIGURE 55 : Carbure de chrome identifié au MET le long d'un joint de grains	64
FIGURE 56 : Carbonitrides de titane identifiés en surface des coulées modèles	64
FIGURE 57 : Sulfures de Manganèse identifiés sur les coulées référencées T279DEF01 et REF01	65
FIGURE 58 : Illustration schématique de l'organisation des inclusions d'oxyde dans un échantillon issu d'une coulée modèle	66
FIGURE 59 : Inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} analysées à la microsonde de Castaing	67
FIGURE 60 : Cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing des inclusions Al_{oxyde}	68

FIGURE 61 : Cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing des inclusions Mg_{oxyde}	69
FIGURE 62 : Profil EDS semi-quantitatif (% atomique) à 15 kV acquis dans la matrice au voisinage de Al_2O_3	70
FIGURE 63 : Profil EDS semi-quantitatif (% atomique) à 15 kV acquis dans la matrice au voisinage d'un amas Mg_{oxyde}	71
FIGURE 64 : Analyse par EBSD sur un amas d'inclusions Al_{oxyde}	72
FIGURE 65 : Analyse par EBSD sur un amas d'inclusions Mg_{oxyde}	72
FIGURE 66 : Représentation schématique de la morphologie type des nappes de chaque famille d'inclusions.	74
FIGURE 67 : Représentation schématique de la morphologie type des nappes de chaque famille d'inclusions.	74
FIGURE 68 : Distributions de taille pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}	75
FIGURE 69 : Distributions de taille d'amas pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}	75
FIGURE 70 : Distributions de distance entre amas pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}	75
FIGURE 71 : Représentation schématique des étapes de la modélisation d'un joint filaire.	78
FIGURE 72 : Stratégie de simplification d'un joint de grains d'après la réalité expérimentale	78
FIGURE 73 : Exemple d'ajustement de la taille des inclusions selon T par une loi normale	80
FIGURE 74 : Joints filaires modélisés selon les directions L ou S et T	81
FIGURE 75 : Conditions électrochimiques des essais engagés par rapport à la courbe de l'équilibre Ni/NiO selon la température d'essai et la teneur en hydrogène dissous	86
FIGURE 76 : Observation des oxydes primaires formés en surface de l'alliage 600 à 290 ° C et 360 ° C	88
FIGURE 77 : Comportement de l'alliage après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 325 ° C et 18mLH ₂ /kgH ₂ O	89
FIGURE 78 : Observation en mode STEM-HAADF de la couche d'oxyde de surface duplex formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297.	89
FIGURE 79 : Caractérisation au MET d'une cristallite d'oxyde externe formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297.	90
FIGURE 80 : Caractérisation au MET de la couche d'oxyde interne duplexe formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297.	90
FIGURE 81 : Profil quantitatif par STEM-EDX de la composition des couches d'oxyde formées après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297.	91
FIGURE 82 : Observations et analyses EDS comparatives de l'état initial et après 10 h en milieu primaire simulé à 325 ° C sur un amas de type Al_{oxyde}	93
FIGURE 83 : Observations comparatives de l'état initial et après 304 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur un amas de type Al_{oxyde}	93
FIGURE 84 : Observation MEB après abrasion ionique transverse au FIB d'inclusions d'oxyde de type Al_{oxyde} (10 h d'exposition au milieu primaire simulé)	94
FIGURE 85 : Comportement en surface des inclusions Mg_{oxyde} après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 325 ° C	95
FIGURE 86 : Observations au MEB des amas d'inclusions Mg_{oxyde} à l'état initial et après 304 h d'exposition à 360 ° C	95
FIGURE 87 : Comportement en profondeur des inclusions Mg_{oxyde} après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 325 ° C et 18mLH ₂ /kgH ₂ O	96
FIGURE 88 : Cartographies élémentaires sur coupe transverse d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde} , au niveau de la surface exposée, après 10 h d'essai en milieu primaire simulé désaéré à 325 ° C et 18mLH ₂ /kgH ₂ O	97
FIGURE 89 : Cartographies élémentaires sur coupe transverse d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde} , au niveau d'une inclusion MgO , après 10 h d'essai en milieu primaire simulé désaéré à 325 ° C et 18mLH ₂ /kgH ₂ O	97

FIGURE 90 : Observations au MEB en coupe transverse d'une bande d'inclusions Mg_{oxyde} sujette à une dissolution. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 ° C.	98
FIGURE 91 : Observations au MEB en coupe transverse de détails d'une bande d'inclusions Mg_{oxyde} sujette à une dissolution partielle. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 ° C.	99
FIGURE 92 : Caractérisation par MEB-EDS à 10 kV des inclusions résiduelles observées après 304 h d'exposition à 360 ° C.	99
FIGURE 93 : Analyses chimiques par MEB-EDS à 10 kV des oxydes mis en évidence après 304 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 360 ° C	100
FIGURE 94 : Diagramme binaire $MgO - B_2O_3$	100
FIGURE 95 : Mise en évidence de la dissolution d'un amas d'inclusions d'oxydes Al_{oxyde} après 2015 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 290 ° C.	101
FIGURE 96 : Observations de cristallites formées au niveau d'une bande d'inclusions . . .	102
FIGURE 97 : Observations de surfaces oxydées de la coulée référencée T297 après (a) 3060 h ou (b) 7180 h d'exposition à 360 ° C.	102
FIGURE 98 : Observations au MEB d'une des zones d'aspect craquelée, mise en évidence à la surface d'un échantillon de la coulée référencée T297 après 3060 h d'exposition au milieu primaire simulé à 360 ° C.	103
FIGURE 99 : Analyses par MEB-EDS 15 kV au niveau du film et des cristallites identifiés sur la figure 98.	103
FIGURE 100 : Observations et analyse chimique qualitative par MEB-EDS de la surface, en périphérie de la couche qui cerne les zones craquelées	104
FIGURE 101 : Observations transversales après abrasions ioniques au MEB-FIB au niveau d'une bande recouverte de cristallites et d'une bande d'inclusions dissoutes	105
FIGURE 102 : Observations transversales après abrasions ioniques progressives au FIB au niveau de la zone craquelée mise en évidence en surface de l'échantillon exposé 3040 h à 360 ° C.	105
FIGURE 103 : Localisation du prélèvement de la lame pour des analyses au MET et vue d'ensemble de la lame. L'échantillon a été oxydé 7180 h à 360 ° C.	106
FIGURE 104 : Vue d'ensemble de la zone d'intérêt en mode STEM-HAADF et MET en fond clair	106
FIGURE 105 : Cartographies EDX au MET de la zone d'intérêt, en échelle de coups.	107
FIGURE 106 : Forêt de filaments caractérisées par MET (diffraction et EDX)	108
FIGURE 107 : Observation au MEB en électrons secondaires à 10 kV d'un défaut ouvert dont la morphologie de la cavité n'est pas caractéristique de l'état initial.	109
FIGURE 108 : Observations au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV de l'interface entre le défaut ouvert de l'alliage	110
FIGURE 109 : Observation de la dissolution d'une bande d'inclusions et de l'oxydation secondaire après 304 h d'exposition à 360 ° C.	111
FIGURE 110 : Observation de la dissolution d'une bande d'inclusions et de l'oxydation secondaire après 304 h d'exposition à 360 ° C.	112
FIGURE 111 : Cartographies élémentaires au niveau de la zone rouge de la figure 109 acquises à la microsonde de Castaing à 15 kV et 81 nA.	113
FIGURE 112 : Cartographies élémentaires au niveau de la zone bleue de la figure 109 acquises à la microsonde de Castaing à 15 kV et 81 nA.	114
FIGURE 113 : Observation en coupe transverse de la bande d'inclusions modifiée par l'oxydation, mise en évidence après 2040 h d'exposition à 360 ° C	115
FIGURE 114 : Caractérisations par EBSD à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (B).	116
FIGURE 115 : Profil quantitatif acquis par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA au niveau de la zone (B), depuis l'interface résine / oxyde jusqu'à l'alliage.	117
FIGURE 116 : Caractérisations par EBSD à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (A)	118

FIGURE 117 : Caractérisations par EBSD (zone encadrée en rouge) à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (C)	120
FIGURE 118 : Profil quantitatif acquis par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA au niveau de la zone (c), depuis l'interface avec l'oxyde.	121
FIGURE 119 : Observations au MEB de l'apparente rupture d'une couche d'oxyde de surface. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 ° C.	122
FIGURE 120 : Observations d'un phénomène décohésion de joints de grains observé en surface d'un échantillon exposé 2040 h au milieu primaire simulé à 360 ° C et non soumis à un chargement mécanique.	123
FIGURE 121 : Observations d'un phénomène décohésion de joints de grains observé en surface d'un échantillon exposé 4120 h au milieu primaire simulé à 290 ° C et non soumis à un chargement mécanique.	123
FIGURE 122 : Observations du faciès de décohésion mis en évidence après 2040 h d'exposition à 360 ° C sur un échantillon de la coulée référencée T321 non soumis à une sollicitation mécanique au cours de l'essai	125
FIGURE 123 : Observations sur coupe transverse du phénomène de décohésion mis en évidence après 4120 h d'exposition à 290 ° C sur un échantillon de la coulée référencée T320 non soumis à une sollicitation mécanique au cours de l'essai	126
FIGURE 124 : Représentation schématique des deux types de corrosion des inclusions observés en surface	128
FIGURE 125 : Représentation schématique des deux types de corrosion des inclusions et d'oxydation secondaire observés en profondeur	128
FIGURE 126 : Diagramme de phases selon la pression et la température de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3	129
FIGURE 127 : Diagrammes de Pourbaix de l'alumine Al_2O_3 en conditions d'eau supercritique (350 ° C) pour une concentration initiale en espèces dissoutes de 10^{-8} mol/kg	130
FIGURE 128 : Contrainte d'expansion exercée par le changement volumique, qui accompagne l'hydratation de MgO en $Mg(OH)_2$	131
FIGURE 129 : Morphologie de l'oxyde de magnésium après hydratation en $Mg(OH)_2$	132
FIGURE 130 : Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO : hydratation de MgO	133
FIGURE 131 : Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO : formation de $Mg_2B_2O_5$ et $M_2M'BO_5$	133
FIGURE 132 : Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO : substitution	134
FIGURE 133 : Ajustement des profils de composition atomique du chrome des zones (B) et (C) avec avec la solution de concentration constante de la 2ème loi de Fick pour une durée d'exposition de 2040 h à 360 ° C	135
FIGURE 134 : Méthodologie de mesure d'une pénétration d'oxyde le long d'un joint de grain primaire, depuis une observation au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV.	139
FIGURE 135 : Méthodologie de mesure d'une profondeur de pénétration d'oxyde le long de joints de grains secondaires, depuis une observation au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV.	139
FIGURE 136 : Evolution des longueurs de pénétration d'oxyde le long des joints primaires en fonction de la durée d'oxydation et de la coulée, à 360 ° C.	142
FIGURE 137 : Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde pour la coulée mère référencée B528 et les coulées modèles référencées T279REF01, T320, T321 et T322, oxydées environ 2xxx h à 360 ° C.	143
FIGURE 138 : Influence du taux de recouvrement des JDG par les carbures de chrome sur les profondeurs moyennes de pénétration d'oxyde primaires, considérée après 2xxx h d'oxydation à 360 ° C.	145
FIGURE 139 : Influence de la durée d'exposition sur la position du front d'oxydation des pénétrations primaires par rapport au premier carbure intergranulaire à 360 ° C	146

FIGURE 140 : Observation en STEM-HAADF d'une pénétration d'oxyde intergranulaire (coulée référencée T297) après 7180 h d'oxydation à 360 ° C en milieu primaire hydrogéné et cartographies élémentaires EDX (en nombre de coups).	147
FIGURE 141 : Profils quantitatifs (% atomique) par EDX au MET au niveau d'un carbure intergranulaire et de l'oxyde intergranulaire. L'échantillon (coulée référencée T297) a été oxydé 7180 h à 360 ° C.	147
FIGURE 142 : Influence de la température sur les profondeurs de pénétration d'oxyde moyennes et maximales aux joints de grains primaires, considérée à 4 durées d'exposition différentes.	150
FIGURE 143 : Influence de la température sur la distribution des profondeurs de pénétrations d'oxyde le long des joints de grains primaires à 2xxx h d'essai	150
FIGURE 144 : Influence de l'écart au potentiel d'équilibre électrochimique Ni/NiO sur les profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires, considérée après 2xxx h et 4xxx h d'oxydation.	151
FIGURE 145 : Évolution des profondeurs de pénétration d'oxyde le long des joints de grains secondaires avec le temps d'oxydation et selon la coulée modèle, à 360 ° C et 20 mL H ₂ /kg H ₂ O.	154
FIGURE 146 : Observations en électrons rétrodiffusés et en électrons secondaires à 10 kV d'un oxyde formé au niveau des joints de grains de la coulée référencée T297, oxydée 5075 h à 360 ° C et 20 mL H ₂ /kg H ₂ O. Une pellicule qui contient du chlore et du soufre est observée à proximité.	155
FIGURE 147 : Observation en électrons rétrodiffusés à 10 kV d'une oxydation intergranulaire qui relie dans le plan de la coupe transverse, deux amas d'inclusions. Une zone écrouie est mise en évidence. L'échantillon (coulée référencée T320) a été oxydé 2015 h à 360 ° C et 20 mL H ₂ /kg H ₂ O.	155
FIGURE 148 : Pénétration d'oxyde intergranulaire observée au niveau de l'amas d'inclusions présenté au chapitre 3. L'échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h) 360 ° C et 20 mL H ₂ /kg H ₂ O.	156
FIGURE 149 : Evolution de la longueur de pénétration d'oxyde aux joints secondaires en fonction de leur distance a_0 à la surface pour les coulées référencées T320 et T321. Les échantillons ont été oxydés environ 2000 h à 360 ° C.	157
FIGURE 150 : Comparaison entre l'évolution des pénétrations d'oxyde moyenne et maximales aux joints primaires et aux joints secondaires, en fonction de la durée d'exposition à 360 ° C.	158
FIGURE 151 : Comparaison des distributions de pénétration d'oxyde aux joints primaires et secondaires pour la coulée référencée T321, après 2040 h d'oxydation à 360 ° C.	159
FIGURE 152 : Distribution expérimentale des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires ajustées par une loi normale pour des échantillons oxydés 2xxx à 290 ° C ou 360 ° C. Toutes les coulées sont confondues.	162
FIGURE 153 : Cinétique d'oxydation des joints primaires à 360 ° C et 290 ° C.	164
FIGURE 154 : Cinétique d'oxydation des joints secondaires à 360 ° C et 290 ° C.	165
FIGURE 155 : Cinétique de corrosion d'un joint filaire pour lequel se succèdent plusieurs amas d'inclusions d'oxyde.	167
FIGURE 156 : Résultat de l'ajustement des paramètres matériaux b_{nom} et c_{nom} de la phase de teneur nominale en chrome, comparé aux données expérimentales obtenues à 360 ° C sur les joints primaires et secondaires.	168
FIGURE 157 : Révision de l'énergie d'activation et comparaison avec les données expérimentales obtenues à 290 ° C sur les joints primaires et secondaires	169
FIGURE 158 : Comparaison des valeurs expérimentales obtenues sur les joints primaires (rouge, bleu) et secondaire (vert, jaune) avec l'ajustement 1 et la loi d'oxydation issue des travaux de Chen pour un écrouissage $\epsilon = 0,45$	170
FIGURE 159 : Exemple de reconstruction d'un joint filaire numérique à partir d'une observation expérimentale. Les zones déchromées sont ajoutées automatiquement.	173

FIGURE 160 : Comparaison entre les profondeurs de pénétrations d'oxyde calculées et mesurées expérimentalement pour les joints primaires	173
FIGURE 161 : Évolution du rapport p_{calc}/p_{obs} en fonction de la profondeur de pénétration d'oxyde observée.	174
FIGURE 162 : Evolution de l'écart entre la profondeur d'oxyde au joint primaire calculée p_{calc} et observée p_{obs} , en fonction des coulées d'alliage 600 pour une simulation à $360^{\circ}\text{C} - 20\text{mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$	175
FIGURE 163 : Exemple de construction d'un joint filaire numérique à partir d'une observation expérimentale. En jaune : les amas d'inclusions. En noir : les portions d'alliage. La ligne rouge positionne la surface.	176
FIGURE 164 : Comparaison des profondeurs d'oxydation aux joints secondaires calculées en fonction des profondeurs observées expérimentalement pour les paramètres non ajustés et l' <i>ajustement 1</i>	178
FIGURE 165 : Comparaison des profondeurs d'oxydation aux joints secondaires calculées en fonction des profondeurs observées expérimentalement pour les paramètres non ajustés et l' <i>ajustement 1</i> . La longueur des amas en amont du ou des joints secondaires ont été retranchées.	179
FIGURE 166 : Cinétique d'oxydation de l' <i>ajustement 2</i> , comparée aux profondeurs observées au niveau des joints secondaires et au modèle non ajusté.	181
FIGURE 167 : Comparaison des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints secondaires observées et calculées d'après les paramètres non ajustés ou <i>ajustement 2</i> . La droite noire correspond au cas où $p_{calc} = p_{obs}$	182
FIGURE 168 : Construction de 50 joints modèles qui contiennent aléatoirement 1 ou 2 amas d'inclusions et qui sont enterrés aléatoirement sous la surface. La surface en contact avec le milieu primaire simulé est représentée en bas (à 0 nm).	184
FIGURE 169 : Oxydation schématique d'une portion d'alliage 600 sur un joint de grain filaire 1D, accélérée par la présence d'amas d'inclusions d'oxyde dissous en amont, en aval et sur les joints de grains adjacents.	184
FIGURE 170 : Evolution des profondeurs de dégradation calculées moyennes et maximales en fonction du facteur accélérateur f_b appliqué au paramètre $b_{nom,s}$ (<i>ajustement 2</i>) pour la phase de joint secondaire qui sépare deux amas d'inclusions. Simulations conduites sur 100 joints de grains modèles. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.	186
FIGURE 171 : Evolution des profondeurs de dégradation calculées moyennes et maximales en fonction du choix d'accélérer ou non la cinétique d'oxydation de la phase qui émerge à la surface. Simulations conduites sur 100 joints de grains modèles. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.	187
FIGURE 172 : Evolution des profondeurs de dégradation calculées en fonction du nombre d'amas simulés (la longueur totale de la phase <i>Ox</i> vaut 2000 nm pour tous les cas de figure). La distance entre amas vaut 1000 nm (bleu) ou la taille de l'amas (jaune). La simulation se base sur le calcul de l'oxydation de 100 joints de grains modèles, pour une durée de 10 000 h.	189
FIGURE 173 : Observation d'une fissure de CSC en vue de dessus d'une éprouvette U-Bend. La fissure est orientée selon <i>T</i>	194
FIGURE 174 : Présentation d'une éprouvette U-Bend et mise en évidence de l'apex	194
FIGURE 175 : Reconstruction numérique de la localisation des amas d'inclusions qui émergent à la surface d'une éprouvette U-Bend	196
FIGURE 176 : Comparaison par observations au MEB entre l'état à plat et après pliage d'une éprouvette U-Bend prélevée dans la coulée référencée <i>T321</i> . La contrainte macroscopique est alignée avec la direction <i>L</i>	197
FIGURE 177 : Exemple d'une fissure de CSC au niveau de l'apex d'une éprouvette de la coulée référencée <i>T321</i> . L'échantillon a été mis en essai pendant 2105 h à 360°C et $20\text{mL H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$	198

FIGURE 178 : Trois orientations de fissures de CSC ont été observées après 2105 h d'essai à 360 ° C sur les éprouvettes U-Bend de la coulée référencée T321 par rapport à la contrainte macroscopique principale.	199
FIGURE 179 : Fissure de CSC observée à proximité d'amas d'inclusions après 2105 h à 360 ° C (coulée référencée T321)	200
FIGURE 180 : Fissure de CSC observée en coupe transverse au niveau d'une éprouvette U-Bend de la coulée référencée T321, exposée 2105 h à 360 ° C.	201
FIGURE 181 : Observation d'une fissure de CSC qui s'étend sur 3 mm selon T et 10 mm selon L et reconstitution schématisée de sa position par rapport aux inclusions d'oxyde repérées en surface.	203
FIGURE 182 : Observation d'une fissure de CSC en coupe transverse au niveau d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde}	204
FIGURE 183 : Observation d'une fissure de CSC en coupe transverse. Des amas d'inclusions Al_{oxyde} sont observés et disjoints de la fissure.	204
FIGURE 184 : Représentation schématisée de trois cas de figures pour lesquels ont été calculés des coefficients de concentration de contrainte et des facteurs d'intensité de contrainte.	205
FIGURE 185 : Positionnement des valeurs de $K_{ellipse,1}$ au niveau de l'évolution de la vitesse de propagation avec le facteur d'intensité de contraintes et de la courbe modèle pour l'alliage 600	207
FIGURE 186 : Plan des éprouvettes pour les essais de traction in-situ au MEB.	210
FIGURE 187 : Fissuration d'un joint de grains oxydé (flèche rouge) observée au MEB en électrons secondaires à 20 kV après essai de traction in-situ au MEB sur la coulée modèle référencée T321. L'éprouvette est pré-oxydée 4120 h à 360 ° C.	211
FIGURE 189 : Ruptures intergranulaires observées au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV au niveau des joints de grains oxydés des coulées modèles (a) T279DEF01 et (b) T321.	212
FIGURE 190 : Rupture intergranulaire observée en coupe transverse et mesure de la profondeur d'amorçage.	213
FIGURE 191 : Agrégat de 21 grains, le déplacement est appliqué sur la face supérieure.	214
FIGURE 192 : Distribution des contraintes principales au sein de l'agrégat polycristallin sollicité en tension jusqu'à ce que l'ajustement sur la gaussienne soit centré sur la contrainte maximale de l'essai de traction in-situ au MEB.	215
FIGURE 193 : Détermination de la contrainte seuil d'amorçage à partir de la gaussienne ajustée sur les contraintes principales de l'agrégat polycristallin et des valeurs de contrainte maximale de l'essai et de la fraction de joints rompus.	216
FIGURE 194 : Distribution de la profondeur d'oxydation ou de fissuration pour chaque coulée considérée.	217
FIGURE 195 : Critère d'amorçage des coulées référencées T279DEF01 et T321, comparées à des données internes EDF et aux travaux de Caballero et Wehbi (alliage 182).	218
FIGURE 196 : Estimation de la ténacité apparente des oxydes intergranulaires à partir des données de la thèse et de la littérature, exception faite de la coulée référencée T321.	219
FIGURE 198 : Comportement des joints de grains selon leur orientation par rapport à la sollicitation macroscopique et schématisation selon une représentation 1D.	222
FIGURE 199 : Description des conditions initiales : les amas Mg_{oxyde} (MgO et $MgAl_2O_4$) et Al_{oxyde} (Al_2O_3) sont modélisés par la phase Ox . Les joints secondaires sont ceux qui débouchent au niveau des interfaces amas d'inclusions / alliage 600.	225
FIGURE 200 : Les inclusions se dégradent (hydratation et/ou dissolution). Le comportement est différent selon les inclusions mais la modélisation considère une dissolution 'instantanée' quel que soit le cas de figure.	227

FIGURE 201 : L'alliage 600 loin des inclusions d'oxyde se comporte de manière similaire à ce qui est attendu lorsque qu'il est exposé au milieu primaire simulé. Les couches hydratées peuvent interagir avec le bore du milieu. Les cinétiques d'oxydation sont différentes pour les joints primaires, qui émergent en surface et pour les joints secondaires, qui émergent au niveau des interfaces amas / alliage.	228
FIGURE 202 : L'oxydation est favorisée pour les joints de grains secondaires qui séparent deux amas d'inclusions d'oxyde. Cela est lié à la nature tridimensionnelle des nappes et bandes d'inclusions d'oxyde. D'un point de vue modélisation, un facteur accélérateur est appliqué au paramètre $b_{nom,s}$ de la phase de joint secondaire.	229
FIGURE 203 : L'amorçage intervient lorsque la contrainte locale est supérieure à la contrainte seuil d'amorçage. Du fait des facteurs de concentration de contrainte (définis dans les conditions initiales du modèle local), les joints secondaires sont plus susceptibles d'amorcer de la CSC.	230
FIGURE 204 : Lorsqu'une fissure est amorcée, le facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure amorcée sur un joint secondaire est susceptible de la placer dans le régime de propagation rapide, en particulier dans le cas des amas Mg_{oxyde} . Les fissures amorcées en surface ou au niveau de zones dont la concentration de contrainte est moindre, suivent une avancée progressive.	231
FIGURE 205 : Présentation de la variété, en matière de morphologie et composition chimique, des inclusions d'oxydes retrouvées dans les coulées modèles	248
FIGURE 206 : Observations et analyse MEB-EDS d'une inclusion Al_{oxyde} enrichie en chrome, repérée sur la coulée référencée $T297$	249
FIGURE 207 : Observations d'un amas d'inclusions de type $MgAl_2O_4$, enrichies en chrome, repérées à l'état initial de l'échantillon de la coulée référencée $T320$ pour lequel a été observé une décohésion intergranulaire à l'issue de 4120 h d'oxydation à $290^\circ C$	249
FIGURE 208 : MET en fond clair de la couche d'oxyde interne formée à l'interface entre l'alliage 600 et la forêt de filaments et clichés de diffraction (rose) de l'oxyde et (vert) à l'interface avec l'alliage. L'échantillon (coulée $T297$) a été oxydé 7180 h à $360^\circ C$ et $20 mLH_2/kgH_2O$	250
FIGURE 209 : Profil quantitatif par EDX au MET des couches d'oxydes formées au niveau de l'interface entre l'alliage 600 et la forêt de filaments.	250
FIGURE 210 : Evolution des longueurs de pénétration d'oxyde le long des joints primaires en fonction de la durée d'oxydation et de la coulée, à $290^\circ C$	251
FIGURE 211 : Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde pour les coulées mères référencées $B528$ et $B532$ et les coulées modèles référencées $T320$ et $T322$, oxydées environ $2xxx$ h à $290^\circ C$	252
FIGURE 212 : Influence du taux de recouvrement des JDG par les carbures de chrome sur les profondeurs moyennes de pénétration d'oxyde primaires, considérée après $2xxx$ h d'oxydation à $290^\circ C$	252
FIGURE 213 : Evolution des longueurs de pénétration d'oxyde le long des joints secondaires en fonction de la durée d'oxydation et de la coulée, à $290^\circ C$	253
FIGURE 214 : Evolution de l'écart entre la profondeur d'oxyde au joint primaire calculée p_{calc} et observée p_{obs} , en fonction de la teneur massique en chrome pour une simulation à $360^\circ C - 20mLH_2/kgH_2O$	253
FIGURE 215 : Lois Ramberg-Osgood (courbes noires) tracées à partir des paramètres du tableau 50 à $300^\circ C$. Les lois sont identifiées sur les données expérimentales (points rouges) des figures (a) $T279DEF01$ (traction in-situ au MEB jusqu'à 11% d'allongement) et (c) $T321$ (traction in-situ au MEB sur éprouvette pré-oxydée jusqu'à rupture de joints de grains oxydés). Les figures (b) et (c) correspondent aux essais de traction in-situ sur éprouvettes pré-oxydées des coulées (b) $T279DEF01$ et (c) $T321$	255
FIGURE 216 : Comportement de l'agrégat polycristallin pour les paramètres matériaux $T279DEF01$ et $T321$, comparés à la loi Ramberg-Osgood.	257

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : Spécificités du milieu du circuit primaire.	2
TABLEAU 2 : Composition chimique de l'alliage base nickel 600	2
TABLEAU 3 : Composition chimique de l'alliage base nickel 600 selon les spécifications RCC-M	7
TABLEAU 4 : Composition chimique (pourcentage massique) des barres B532 (données fournisseur et données EDF - analyses par spectrométrie à plasma à couplage inductif sur copeaux) et B528 (en alliage 600) - données fournisseur. Le carbone n'a pas été dosé pour la coulée référencée B532. La composition de l'A600 d'après les Règles de Conception et de Construction des matériels Mécaniques (RCC-M) des îlots nucléaires REP est spécifiée.	50
TABLEAU 5 : Description succincte des paramètres d'élaboration des coulées modèles étudiées au cours des travaux de thèse	51
TABLEAU 6 : Gamme de polissage des échantillons en A600 en vue des observations, et des essais d'oxydation ou de CSC	52
TABLEAU 7 : Gamme de polissage des échantillons en A600 enrobés en vue des observations	52
TABLEAU 8 : Composition chimique (pourcentage massique) des coulées référencées T279REF01, T297, T321 et T322	54
TABLEAU 9 : Analyse des contraintes résiduelles par DRX en surface d'échantillons préparés par polissage mécanique et chimique.	56
TABLEAU 10 : Taille de grain des coulées mères et modèles d'alliage 600.	59
TABLEAU 11 : Répartition, en longueur, des joints de grains selon leur désorientation en fonction de la coulée (LAGB : $[5-15[^\circ$, HAGB $\geq 15^\circ$ et joints spéciaux CSL $\Sigma 3$). . . .	61
TABLEAU 12 : Estimation du taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome pour les coulées mères et les coulées modèles.	63
TABLEAU 13 : Composition (% atomique) des inclusions Mg_{oxyde} et Al_{oxyde} - d'après analyses à la microsonde de Castaing	68
TABLEAU 14 : Paramètres cristallographiques des phases renseignées pour l'indexation EBSD sur les amas d'inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}	71
TABLEAU 15 : Taille de grain des inclusions d'oxyde indexées selon les phases Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ ou MgO	73
TABLEAU 16 : Valeurs moyennes et maximales de taille d'inclusions, taille d'amas et distance entre amas pour les deux catégories d'oxydes identifiées	76
TABLEAU 17 : Conditions opératoires des essais d'oxydation conduit sur une boucle à recirculation équipée d'autoclaves en acier inoxydable.	86
TABLEAU 18 : Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV des phases mises en évidence après 304 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à $360^\circ C$	100
TABLEAU 19 : Quantifications par STEM-EDX des filaments et cristallites formés après 7180 h d'exposition à $360^\circ C$ et $20mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T297).	108
TABLEAU 20 : Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV d'oxydes formés après 2040 h d'exposition à $360^\circ C$	111
TABLEAU 21 : Composition en % atomique (analyse quantitative ou semi-quantitative) et rapports stœchiométriques des oxydes formés après 2040 h d'exposition à $360^\circ C$. . .	117
TABLEAU 22 : Composition en % atomique (analyse quantitative ou semi-quantitative) et rapports stœchiométriques des oxydes formés sur la zone B après 2040 h d'exposition à $360^\circ C$	119
TABLEAU 23 : Composition en % atomique semi-quantitative et rapports stœchiométriques des oxydes formés sur la zone C après 2040 h d'exposition à $360^\circ C$	121
TABLEAU 24 : Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV après 4120 h à $290^\circ C$	126
TABLEAU 25 : pH correspondant à l'équilibre entre l'alumine hydratée et les ions $Al(OH)_4^-$ pour différentes concentrations molaires C en ions (équation 26).	130

TABLEAU 26 : Conditions opératoires des essais d'oxydation conduits sur une boucle à recirculation équipée d'autoclaves en acier inoxydable. Le milieu d'essai est de l'eau désoxygénée avec un ajout à hauteur de $20mLH_2/kgH_2O$ d'hydrogène. Le milieu contient 1000 ppm de B et 2 ppm de Li.	138
TABLEAU 27 : Longueurs de pénétrations d'oxyde le long des joints de grains primaires à $360^\circ C$ et $290^\circ C$	141
TABLEAU 28 : Longueurs de pénétrations d'oxyde le long des joints de grains secondaires à $360^\circ C$ et $290^\circ C$	153
TABLEAU 29 : Paramètres de la loi cinétique d'oxydation des joints primaires de teneur nominale en chrome.	163
TABLEAU 30 : Paramètres matériaux de la loi d'oxydation pour la phase de teneur nominale en chrome après ajustement à partir des données expérimentales.	168
TABLEAU 31 : Rappel des paramètres matériaux b et c de la loi d'oxydation pour les phases carbures (<i>carb</i>), déplétion en chrome (<i>depl</i>) et teneur nominale en chrome (<i>nom</i>) dans le modèle non ajusté et pour l' <i>ajustement 1</i>	172
TABLEAU 32 : Pourcentage de joints pour lesquels l'estimation est inférieure, égale ou conservative par rapport au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l'estimation et la réalité expérimentale, détaillés pour chaque jeu de paramètres. La simulation concerne les joints primaires, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 8849 h à $360^\circ C$	174
TABLEAU 33 : Pourcentage de joints pour lesquels l'estimation est inférieure, égale ou supérieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l'estimation et la réalité expérimentale, détaillés pour chaque jeu de paramètres. La simulation concerne les joints secondaires, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 7180 h à $360^\circ C$	179
TABLEAU 34 : Paramètres matériaux de la loi d'oxydation pour la phase de teneur nominale en chrome (<i>nom, s</i>) des joints secondaires selon l' <i>ajustement 2</i>	180
TABLEAU 35 : Pourcentage de joints pour lesquels l'estimation est inférieure, égale ou supérieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l'estimation et la réalité expérimentale, pour le jeu de paramètres de l' <i>ajustement 2</i> . La simulation concerne les 43 joints secondaires de la base de données <i>simulation</i> , toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 7180 h à $360^\circ C$	181
TABLEAU 36 : Pourcentage de joints pour lesquels l'estimation est inférieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l'estimation et la réalité expérimentale, pour le jeu de paramètres non ajusté et l' <i>ajustement 2</i> . La simulation concerne les 38 joints secondaires de la base de données <i>évaluation</i> , toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 4120 h à $360^\circ C$	182
TABLEAU 37 : Conditions expérimentales des essais de CSC sur les éprouvettes U-Bend.	197
TABLEAU 38 : Temps à la fissuration (t_a) à $290^\circ C$ ou $360^\circ C$ pour les éprouvettes U-Bends prélevées dans la coulée référencée <i>T321</i>	199
TABLEAU 39 : Calcul de facteurs de concentration de contrainte pour chaque catégorie d'oxyde, en fonction des paramètres morphologiques mesurés expérimentalement de leur orientation par rapport à la contrainte macroscopique	205
TABLEAU 40 : Valeurs du coefficient d'intensité de contrainte K calculés pour une fissure d'une taille de 300 nm amorcée au niveau d'amas d'inclusions	206
TABLEAU 41 : Durée de pré-oxydation et dimensions des éprouvettes sollicitées in-situ au MEB pour l'identification du critère d'amorçage.	210
TABLEAU 42 : Contrainte maximale σ_{essai} (en MPa), allongement résiduel dl (en mm), déformations plastiques ϵ_p et totales ϵ_t calculées pour chaque essai de traction in-situ MEB.	211
TABLEAU 43 : Profondeur minimale d'amorçage p_{seuil} et fraction de joints de grains rompus f_r calculées pour les coulées modèles référencées <i>T279DEF01</i> et <i>T321</i> , pré-oxydées 3015 et 4120 h à $360^\circ C$ respectivement et sollicitées en traction in-situ au MEB à $300^\circ C$	213

TABLEAU 44 : Contrainte maximale et déformation totale des essais de traction in-situ MEB. Le module d'Young E et les paramètres d'une loi Ramberg-Osgood S_y , K_y et M sont indiqués pour chaque référence matière.	215
TABLEAU 45 : Contrainte seuil d'amorçage à 300 ° C σ_{seuil} (en MPa) déterminées pour chaque coulée modèle. Les échantillons ont été oxydés 3050 et 4120 h à 360 ° C, respectivement pour la coulée référencée $T279DEF01$ et $T321$	216
TABLEAU 46 : Contrainte seuil d'amorçage à 300 ° C σ_{seuil} (en MPa) et profondeur critique d'amorçage p_{seuil} (en nm) déterminées pour chaque coulée modèle. Les échantillons ont été oxydés 3050 et 4120 h à 360 ° C, respectivement pour la coulée référencée $T279DEF01$ et $T321$	216
TABLEAU 47 : Paramètres de laminage et de dureté Vickers 10 kg des coulées après laminage dans le plan (LT)	246
TABLEAU 48 : Inclusions d'oxydes observées en surface d'échantillons prélevés dans les coulées modèles.	247
TABLEAU 49 : Propriétés mécaniques de la tôle $T279DEF01$, selon la direction DL . Les propriétés mécaniques sont estimées d'après des essais sur éprouvettes de traction, sollicitées in-situ au MEB à 20 ° C et 300 ° C.	255
TABLEAU 50 : Contrainte maximale et déformation totale des essais de traction in-situ MEB. Le module d'Young E et les paramètres d'une loi Ramberg-Osgood S_y , K_y et M sont indiqués pour chaque référence matière.	256
TABLEAU 51 : Paramètres à 300 ° C de la loi de comportement cristalline calculés pour les coulées modèles référencées $T279DEF01$ et $T321$. L'agrégat compte 21 grains.	257

Liste des abréviations et des symboles courants

A600	: Alliage 600
CFC	: Cubique Face Centrée
CSC	: Corrosion Sous Contrainte
CRUD	: Chalk River Unidentified Deposits
CSL	: Coincidence Site Lattice (en français : joints de grains de coïncidence)
DRX	: Diffraction des Rayons X
EBSD	: Electron BackScattered Diffraction (en français : Diffraction des électrons rétrodiffusés)
EDF	: Electricité De France
GBC	: Grain Boundary Coverage (en français : taux de couverture des JDG - par les carbures de chrome)
HAGB	: High Angular Grain Boundary (en français : joint de grains fortement désorienté)
ICP	: Inductively Coupled Plasma (en français : Spectrométrie à plasma à couplage inductif)
IPF	: Inverse Pole Figure (en français : Figure de Pôle Inverse)
JDG	: Joint de Grains
LAGB	: Low Angular Grain Boundary (en français : joint de grains faiblement désorienté)
LSP	: Laser Shot Peening (en français : grenailage laser)
MA	: Mill-Annealed (traitement thermique de l'A600)
MEB	: Microscope Electronique à Balayage
MET	: Microscope Electronique en Transmission
OPS	: Solution de silice colloïdale
PFC	: Pénétration de Fond de Cuve (des REP)
RCC-M	: Règles de Conception et de Construction des Matériels mécaniques des îlots nucléaires des REP
REP	: Réacteur à Eau sous Pression
REX	: Retour d'Expérience
STEM-HAADF	: High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy
TT	: Thermally-Treated (traitement thermique de l'A600)
TTD	: Traitement Thermique de Détensionnement
UMET	: Unité Matière et Transformation
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectrometry (en français : spectrométrie photo électronique X)

Al_{oxyde}	: amas d'inclusions Al_2O_3
Mg_{oxyde}	: amas d'inclusions $MgAl_2O_4$ et/ou MgO
b_i, c_i	: paramètre matériaux de la cinétique d'oxydation dans le <i>modèle local</i>
i_m, i_T, i_σ	: paramètres matériaux, de température et de contrainte du modèle des indices
p	: profondeur d'oxydation (ou de fissuration)
E_a	: énergie d'activation
T	: température
ΔEcP	: écart au potentiel électrochimique de l'équilibre Ni/NiO
t_a	: temps à l'amorçage
k_σ	: facteur de concentration de contrainte
K	: facteur d'intensité de contrainte
K_{IGSCC}	: facteur d'intensité de contrainte qui permet la propagation rapide de la CSC
σ	: contrainte
τ	: cisaillement

Introduction générale

I. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau sous Pression

En 2019, 70,6% de la production d'électricité française provenait des centrales nucléaires. C'est la principale source d'énergie électrique sur le territoire français et le pays est le deuxième producteur d'électricité d'origine nucléaire à l'échelle mondiale. Le parc national regroupe 56 réacteurs de type réacteurs à eau sous pression, de différents niveaux de puissance (900 MW, 1300 MW et 1450 MW) [1, 2].

La réaction nucléaire se produit dans le circuit primaire, représenté en jaune sur la figure 1. La chaleur produite est transportée par de l'eau sous pression, qui fait office de fluide calo-porteur et également de modérateur.

Pour rester à l'état liquide malgré le fait que la température soit supérieure à 300 °C, l'eau est maintenue à haute pression (150 bar).

La chaleur générée par la réaction nucléaire est échangée entre l'eau du circuit primaire et celle du secondaire, représenté en bleu sur la figure 1, à travers les tubes des générateurs de vapeur. La vapeur générée du côté secondaire permet la mise en rotation de la turbine qui, entraînant l'alternateur, produit de l'électricité.

Enfin, le refroidissement de la vapeur d'eau s'effectue au sein du condenseur. Ce composant appartient au circuit de refroidissement, représenté en vert sur la figure 1, qui est le seul circuit ouvert. Le fluide qui y circule peut être de l'eau, en provenance d'une mer ou d'un fleuve ou de l'air circulant dans des tours appelées aéroréfrigérants.

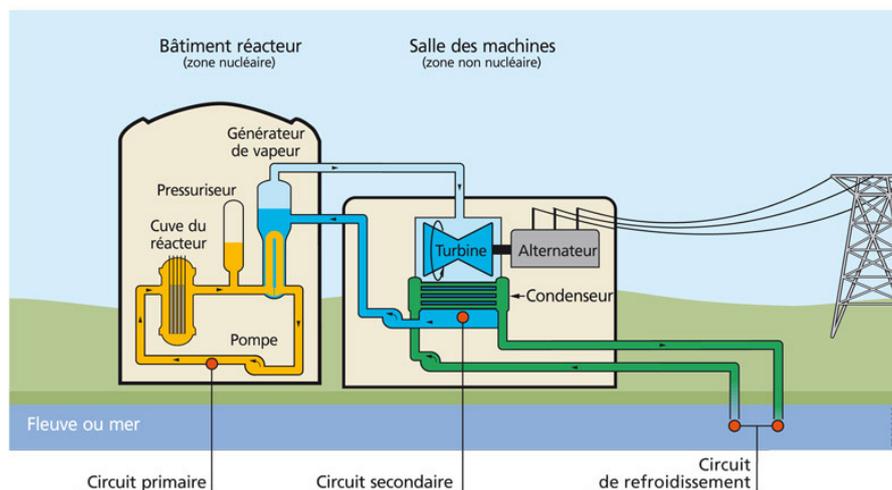


FIGURE 1 – Fonctionnement d'une centrale sans aéroréfrigérant - [3].

Du fait de l'utilisation de combustible radioactif, la composition chimique du milieu du circuit primaire est spécifique. L'objectif est de contrôler la réaction de fission, de minimiser la contamination et de préserver les composants d'un vieillissement prématuré. Il s'agit d'eau déminéralisée et désoxygénée qui comprend également :

- de l'acide borique (H_3BO_3), qui permet de modérer le flux de neutrons afin de contrôler la réaction nucléaire (le bore est un élément neutrophage),
- de la Lithine (LiOH), dont le rôle est de maintenir un pH légèrement basique de 7,2 à 300 °C,

- du dihydrogène H_2 , qui permet ajuster les conditions d'oxydo-réduction du milieu et de limiter les phénomènes de radiolyse de l'eau sous l'effet du flux neutronique.

Les spécificités du milieu primaire sont résumées dans le tableau 1.

TABLEAU 1 – Spécificités du milieu du circuit primaire.

Température	285-340 ° C
Pression	155 (<i>bar</i>)
<i>pH</i> (à 320 ° C)	7,2
$Li(OH)$	2 ppm
H_3BO_3	1000 ppm

II. Pénétrations de Fond de Cuve

II-1 Présentation du composant

Les pénétrations de fond de cuve permettent d'instrumenter le cœur du réacteur afin d'obtenir des informations sur la distribution du flux de neutrons et les températures de l'eau en plusieurs zones de la cuve. Selon la puissance des réacteurs, leur nombre varie entre 50 et 58. Les sondes sont introduites dans la cuve par le biais de doigts de gants qui peuvent coulisser. Les PFC sont fabriquées en alliage base nickel 600, dont la composition est détaillée dans le tableau 2. Les tubes, forés, ont une épaisseur d'environ 11 mm et sont fixés sur le fond de la cuve, comme présenté en figure 2, par une soudure en alliage base nickel 182 (A182).

TABLEAU 2 – Composition chimique (pourcentage massique) de l'alliage base Nickel 600 selon les spécifications RCC-M.

Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Al	Ti
>72,0	14-17	6-10	<0,10	<1,0	<0,5	<0,015	<0,025	<0,5	0,2-0,8	0,65-1,15

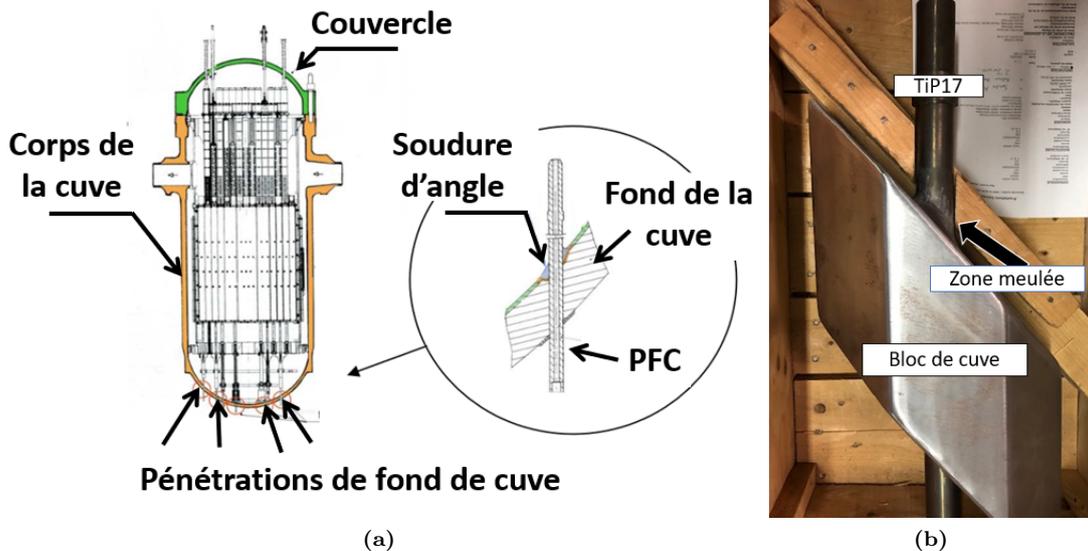


FIGURE 2 – (a) Schéma d'une cuve de réacteur à eau sous pression (gauche) et d'une pénétration de fond de cuve (droite) - [4] (b) Photographie d'une maquette de PFC.

La rectification des surfaces du cordon de soudure en A182 et du tube en A600 à proximité directe est effectuée par une opération de meulage manuel. Un traitement thermique de détensionnement

(TTD)¹ est ensuite appliqué à la cuve et permet de relaxer les contraintes introduites par les procédés de fabrication. Enfin, en cas de perte de la rectitude à l'issue du soudage et du TTD, les PFC peuvent être redressées manuellement.

II-2 Retour d'expérience concernant la PFC n° 4 de Gravelines 1

L'alliage base nickel 600 a été reconnu par la communauté scientifique comme sensible au phénomène de Corrosion Sous Contrainte (CSC). Au contact de l'eau primaire, un couplage entre oxydation et sollicitations mécaniques appliquées (ou contraintes résiduelles) peut opérer et conduire à la fissuration des joints de grain du matériau. La phénoménologie de la fissuration par CSC se définit en trois stades clés : un temps d'incubation, suivi de l'amorçage de fissures puis de la propagation lente puis rapide de celles-ci.

À la suite du retour d'expérience de cas de fissurations par CSC sur des composants en alliage 600 du circuit primaire des REP dans les années 90, EDF a entrepris des études visant à étudier les cinétiques d'apparition de ces phénomènes de CSC. Certains composants ont été remplacés par des composants en alliage 690, connu pour son excellente résistance à la fissuration par CSC, car deux fois plus riche en chrome. En revanche, le remplacement d'autres composants, tels que les PFC n'est pas envisageable sur le parc français. Dans le cadre du programme de surveillance des différentes zones en Inconel du circuit primaire, les PFC du réacteur n° 1 de la centrale de Gravelines ont été contrôlées par ultrason lors de la troisième visite décennale de 2011. Deux défauts d'environ 10 mm de profondeur ont été mis en évidence sur la PFC n° 4. Celle-ci a été condamnée et une partie a été extraite dans le but d'être expertisée.

La propagation de fissures de CSC, depuis la surface au contact du fluide primaire, a été observée le long d'une nappe de défauts métallurgiques issus de l'élaboration du matériau.

La figure 3 présente les nappes d'inclusions identifiées. Leur analyse chimique indique la présence de magnésium, aluminium, titane, oxygène et azote [5]. Les fissures de CSC semblent s'être amorcées sur ces défauts, expertisés comme des bandes d'inclusions d'oxyde.

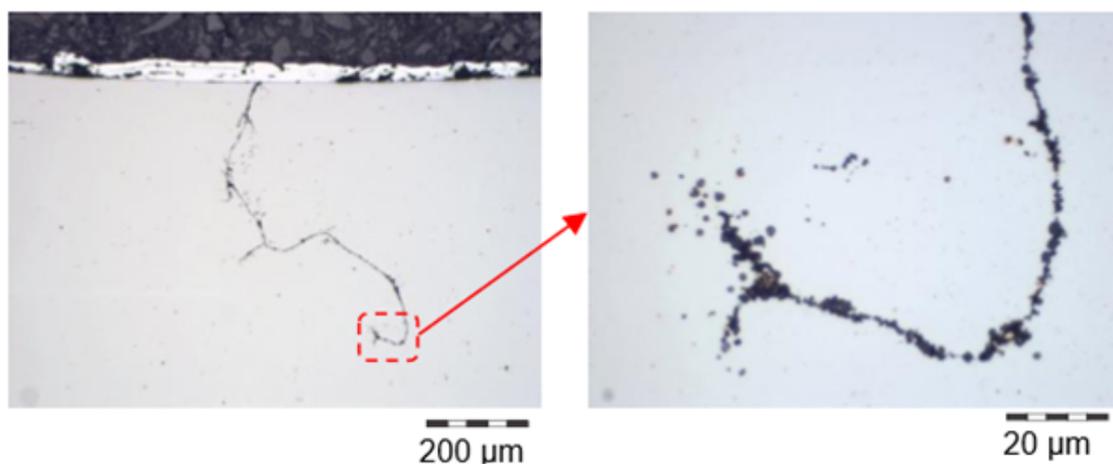


FIGURE 3 – Micrographie optique d'une nappe d'inclusions observée en surface interne de la pénétration de fond de cuve 4 du réacteur n° 1 de la centrale de Gravelines (alliage base nickel 600) - [5].

1. les caractéristiques du TTD sont les suivantes : (i) montée progressive en température à 30 °C / heure, (ii) palier de 8h à 610 °C, (iii) descente progressive en température à 20 °C / heure jusqu'à 230 °C et (iv) refroidissement final à l'air

III. Modélisation de la CSC

Des modèles de prévision de l'amorçage et de la propagation de la CSC des alliages de nickel sont développés à EDF afin d'estimer la sensibilité à la fissuration de certains composants des REP. Le modèle des indices est le modèle historique développé conjointement par EDF et Framatome. C'est un modèle empirique, qui se base sur une description de la fissuration sur la base de paramètres matériaux, de la sollicitation mécanique, de la température du milieu et du niveau en dihydrogène dissous [6–8].

Ce modèle présente plusieurs limitations, que nous détaillerons plus amplement dans le premier chapitre. Entre autres, il estime un temps à l'amorçage de la CSC, qui est un phénomène local qui opère à l'échelle des joints de grains, par des variables macroscopiques. De plus, l'identification et l'implémentation de nouvelles variables nécessite la fissuration - *en laboratoire* - d'échantillons qui, lorsque les matériaux sont résistants à la CSC, peut prendre du temps. De ce fait, en parallèle de l'utilisation du modèle des indices, le développement d'un modèle qui permet de réduire ces limites s'est imposé à EDF.

Ainsi, le modèle dit '*local*' repose sur une simulation qui associe (i) un comportement mécanique simulé par éléments finis à l'échelle de la structure à (ii) un comportement en CSC défini à l'échelle des joints de grains. Les prévisions se basent ainsi sur les paramètres locaux de la microstructure (précipitation aux joints de grains, ...) et sur des champs de contraintes et déformations les plus réalistes possibles [9–14]. La fissuration par CSC y est décrite par des lois physiques, différentes pour chaque étape :

(i) les conditions initiales du matériau (nuance d'alliage, précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, appauvrissement en chrome, ...) sont premièrement définies ainsi que son état mécanique (par un calcul par éléments finis : contraintes locales, écrouissage résiduel, ...),

(ii) l'oxydation des joints de grains est simulée par une loi cinétique, qui considère les paramètres matériaux, environnementaux (température, conditions électrochimiques du milieu),

(iii) la probabilité de fissuration d'un joint de grains est définie par un critère d'amorçage,

(iv) la propagation est décrite par des lois de propagation.

Dans la philosophie de ce modèle, les joints de grains sont définis en une dimension : ce sont des joints de grains filaires.

Pour progresser dans la compréhension et la prévision de la fissuration par CSC de l'alliage 600, de nouvelles variables sont définies et introduites dans le modèle. A l'heure actuelle, une évolution du modèle '*local*' (modèle ingénieur de CSC) est essentielle pour considérer l'influence du rôle de l'état de surface complexe des composants industriels (contraintes résiduelles, déformation plastique, taille de grain, inclusions d'oxyde, ...) sur les quatre étapes de la CSC que nous venons d'introduire.

IV. Objectif des travaux de thèse

Dans cette thèse, seule l'influence des inclusions d'oxyde issues de l'élaboration a pu être étudiée dans son ensemble : description approfondie de la microstructure initiale, effet sur l'oxydation des joints de grains et modification du critère d'amorçage de la CSC.

Pour ce qui concerne des deux autres variables, les essais mis en œuvre et résultats obtenus devraient permettre de conduire de futures études. Ainsi, les travaux qui concernent la taille de grain ont permis de développer un banc de meulage instrumenté à EDF R&D dans l'objectif de produire des surfaces meulées de manière reproductible. Les travaux qui concernent les contraintes résiduelles se sont intéressés au grenailage par choc laser. Une large campagne d'essai a été menée sur le dispositif LASAT du Centre des Matériaux des Mines de Paris, avec la volonté d'obtenir des contraintes de compression. Bien que cet objectif n'ait pas été atteint, les échantillons obtenus couvrent une large gamme de contraintes résiduelles (100 - 640 MPa environ).

Des premiers essais d'oxydation en milieu primaire simulé ont été conduits sur les échantillons ainsi produits : état meulés et état foré (tronçon de maquette de PFC) détensionné ou non, état grenailé laser. Les résultats devraient permettre *a minima* de comparer les profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains en fonction de la variabilité des paramètres (taille de grain ou contraintes résiduelles).

Dans ce présent manuscrit, nous nous focaliserons sur le rôle des inclusions d'oxyde afin de :

- (i) caractériser le rôle des inclusions sur l'oxydation et la CSC de l'alliage 600,
- (ii) modifier le modèle local de CSC, en particulier les étapes d'incubation et d'amorçage afin de prendre en compte ces inclusions.

Pour répondre à ces objectifs, l'étude s'est focalisée sur des matériaux '*modèles*', c'est à dire des tôles d'alliage 600 issue de coulées de laboratoire, où ont été introduites des inclusions d'oxyde. La dimension de ces tôles n'excède pas la dizaine de centimètres. Ces matériaux ont été produits par l'Unité Matériaux et Transformation (UMET) de Lille. Des essais d'oxydation et de CSC sur des éprouvettes de type U-Bends ont ensuite été mis en œuvre sur les matériaux '*modèles*' dans le but d'améliorer et d'évaluer les modèles de comportement existants et ajustés.

Ce manuscrit présente l'intégralité de la démarche, des caractérisations, des résultats expérimentaux et de la modélisation et s'articule autour de cinq chapitres :

- le premier chapitre offre une contextualisation scientifique de l'étude, par des descriptions du phénomène de fissuration par CSC, une revue du comportement en corrosion et en oxydation de l'alliage 600 en conditions du circuit primaire et par une synthèse de l'influence de l'état de surface sur les différentes étapes de la fissuration par CSC. La fin du deuxième chapitre aborde la modélisation de la fissuration par CSC, en particulier selon le modèle '*local*', modèle ingénieur de CSC.
- le deuxième chapitre porte sur la caractérisation détaillée de la microstructure initiale des matériaux de référence et les matériaux '*modèles*' de l'étude. L'accent sera particulièrement mis sur la description des inclusions d'oxyde, dans l'optique d'implémenter cette phase dans le modèle '*local*'.
- le troisième chapitre détaille la caractérisation de l'oxydation / la corrosion en conditions du milieu primaire de cet alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde.
- le quatrième chapitre concerne la caractérisation de l'oxydation intergranulaire, car précurseur

supposé de la fissuration par CSC.

- le cinquième chapitre présente les résultats qui concernent la sensibilité à l'amorçage de la CSC de ces matériaux modèles.

Enfin, la conclusion synthétise la stratégie d'implémentation des résultats expérimentaux dans le modèle local de CSC, en particulier le rôle des inclusions d'oxyde sur le comportement en CSC de l'alliage 600 en conditions du circuit primaire.

Premier chapitre : revue bibliographique

Les propriétés de l'A600 le rendent intéressant pour une utilisation dans des environnements tels que ceux des Réacteurs à Eau Sous Pression. En revanche, les différents retours d'expérience, que nous avons évoqués dans l'introduction de ces travaux de thèse montrent sa sensibilité à la fissuration par CSC, premièrement anticipée en 1959 par Henri Coriou [15] dans de l'eau pure désoxygénée à 350 ° C. Ce matériau et son comportement en milieu primaire ont fait l'objet de nombreuses études. L'A600 Mill-Annealed (MA) a progressivement été remplacé par de l'A600 Thermally-Treated (TT), dont les retours d'expérience internationaux confirment sa meilleure résistance à la CSC [16] puis par l'A690TT dont la teneur en chrome est plus importante (environ 30%) ce qui le rend très peu sensible à ce type de dégradation.

Nous nous proposons, dans ce chapitre 1, de présenter les résultats de travaux antérieurs :

- une première partie présente les spécificités de l'A600, en matière de composition et de microstructure,
- une deuxième partie aborde l'oxydation de l'A600 en milieu primaire. En particulier, les influences des paramètres matériaux, environnementaux et de l'état de surface sont abordées,
- une troisième partie présente la CSC, en discutant des paramètres qui influencent l'amorçage et la propagation des fissures puis en décrivant les mécanismes de CSC principalement admis,
- enfin, la dernière partie décrit les différentes modélisations (d'un point de vue ingénieur) qui ont été proposées au fil du temps. Nous finissons par la description du '*modèle local*', dont l'amélioration fait l'objet de ce travail de thèse.

I. Présentation de l'alliage 600

Cette première section s'axe sur la présentation de l'alliage 600 à travers une description de sa composition chimique et de ses principales propriétés.

La description des microstructures obtenues à l'issue des traitements thermiques est effectuée dans une seconde sous-partie.

I-1 Composition de l'alliage 600

L'alliage 600 est un alliage base nickel (> 72% massique) allié au chrome, dont la teneur est comprise entre 14-17 % massique et au fer à hauteur de 6-10% massique. La composition chimique selon les spécifications RCC-M est détaillée dans le tableau 3 [17].

TABLEAU 3 – Composition chimique (pourcentage massique) de l'alliage base Nickel 600 selon les spécifications RCC-M [17].

Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Al	Ti
>72,0	14-17	6-10	<0,10	<1,0	<0,5	<0,015	<0,025	<0,5	0,2-0,8	0,65-1,15

La figure 4 présente le diagramme ternaire Ni-Cr-Fe à 400 ° C. Les alliages d'intérêts de l'industrie du nucléaire sont reportés. L'A600 est encadré en vert.

L'A600 est de structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC). Le paramètre de maille est $a = 3,5 \text{ \AA}$ à température ambiante. La stabilité de la structure austénitique permet de conférer à l'alliage de très bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une haute ductilité sur une gamme large de

températures.

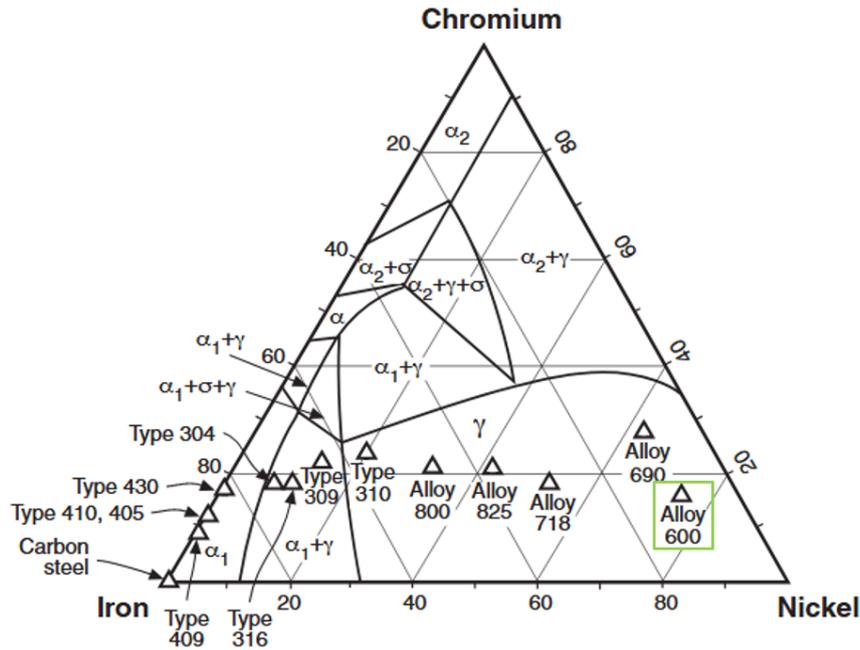


FIGURE 4 – Diagramme de phase ternaire des alliages Ni-Cr-Fe à 400 °C avec positionnement des alliages d'intérêt - [18]. L'A600 est encadré en vert.

- La haute teneur en nickel a pour but de stabiliser l'austénite [19] et de conférer à l'alliage une bonne résistance à la corrosion généralisée ainsi qu'à la fissuration par CSC induite par les ions chlorures.
- Le rôle du chrome est multiple puisqu'il renforce la solution solide et améliore également la résistance à l'oxydation du fait de la formation d'une couche passive en surface. Lorsque la teneur en carbone et le traitement thermique le permettent, le chrome forme des carbures $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 .
- A l'instar du chrome, le fer permet de renforcer l'alliage par effet de solution solide.
- Le carbone est un élément d'alliage mineur mais qui agit sur les caractéristiques mécaniques. Il conditionne également la microstructure résultante du fait de la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 . Cette précipitation est dépendante du traitement thermique final appliqué et s'explique par la faible solubilité du carbone dans la phase γ .
- La présence de traces de Mn, Si, Al et Ti se justifie du fait de leur utilisation au cours des étapes de mise en forme de l'alliage (désoxygénation, désulfurisation, décarburation). Le titane peut précipiter avec l'azote sous forme de nitrures de titane ou carbonitrures de titane. Leur influence sur la capacité de déformation, restauration et recristallisation est avérée mais globalement favorable.
- Les éléments tels que Cu, P, S, Mo, Co, N, Nb peuvent être présents et sont considérés comme des impuretés et leur niveau doit se maintenir à l'état de trace. Ils ont tendance à ségréger au niveau des joints de grains [19–21]. Le manganèse peut précipiter avec le soufre sous la forme de sulfures de manganèse MnS mais son ajout ne permet pas de réduire la ségrégation du soufre aux joints de grains. Une augmentation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire a par ailleurs été mise en évidence dans le cas de sulfures localisés aux joints de grains [21].

I-2 Microstructure et carbures de chrome

La microstructure finale et la répartition des carbures de chrome dépend du traitement thermique appliqué en fin de fabrication. Ce traitement thermique a pour objectif d'ajuster les caractéristiques mécaniques, la taille de grain, la précipitation des carbures M_7C_3 (maille hexagonale) et $M_{23}C_6$ (maille cubique) et d'homogénéiser la teneur en chrome à proximité des joints de grains.

Trois microstructures de références sont mises en évidence par la littérature et sont représentées sur la figure 5 :

- la microstructure (a) se compose exclusivement de carbures intergranulaires, qui couvrent de manière continue ou quasi-continue les joints de grains.
- la microstructure (b) correspond à un réseau fantôme, intragranulaire, de carbures qui ont précipité aux joints de grains initiaux (avant la dernière recristallisation de l'alliage).
- la microstructure (c) représente une microstructure où les carbures intragranulaires précipitent de manière uniforme.

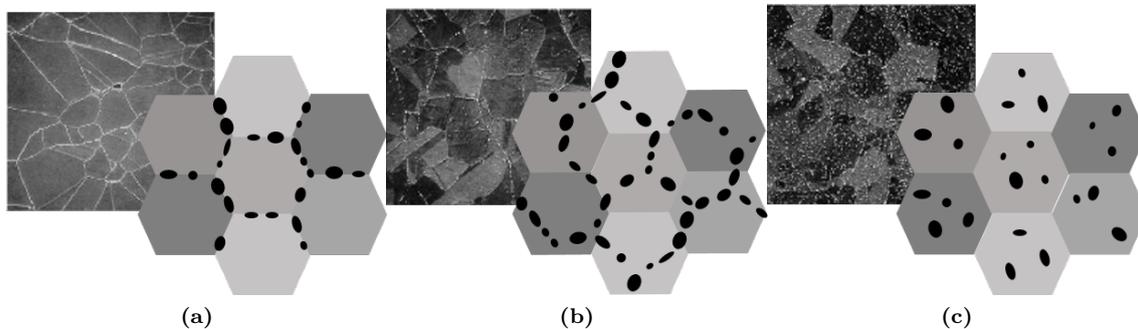


FIGURE 5 – Microstructures identifiées selon la précipitation des carbures de chrome. Les micrographies sont issues de [22].

L'alliage 600 utilisé dans l'industrie du nucléaire se décline historiquement sous deux états finaux : l'alliage 600 Mill-Annealed (MA) et l'alliage 600 Thermally-Treated (TT). Ces deux traitements sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

I-2.1 Etat recuit : A600 Mill-Annealed (MA)

Le traitement thermique de recuit s'effectue entre 940 et 1010 °C jusqu'à atteindre la restauration du matériau, sa recristallisation complète et la mise en solution solide du carbone par la dissolution des carbures formés au cours de l'élaboration du matériau.

Le processus de recristallisation se définit selon trois étapes, majoritairement dépendantes de la température du traitement thermique : une température basse favorise la relaxation des contraintes par la formation d'une structure de sous-joints. La nucléation de grains de petite taille au niveau de ces sous-joints sera favorisée si la température est augmentée et l'annihilation des dislocations permettra de finaliser le processus de recristallisation. Enfin, une température plus importante entraînera une croissance isotrope des grains par la suppression des portions de joints les moins stables.

La température du traitement de recuit est un paramètre important dans le type de microstructure qui sera obtenu. Une température comprise entre 940 et 1010 °C est nécessaire à la remise en solution du carbone [23]. A noter que la température de recristallisation est inférieure à celle de mise en solution du carbone. La vitesse de trempe a également une influence du fait de la sursaturation en carbone de la solution solide, tel qu'illustré sur la figure 6.

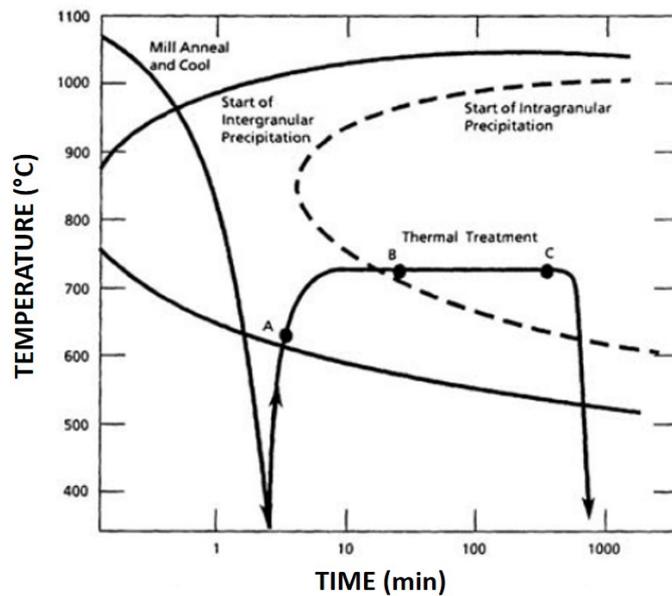


FIGURE 6 – Diagramme TTT de l'alliage 690. La courbe TTT pour l'alliage 600 est similaire mais les carbures intragranulaires se forment plus rapidement du fait de la solubilité inférieure du carbone - figure tirée de [24].

I-2.2 Traitement thermique : A600 Thermally-Treated (TT)

Le traitement thermique appliqué à l'issue du recuit a pour principal objectif de contrôler la précipitation des carbures de chrome (M_7C_3 et $M_{23}C_6$) en favorisant une précipitation quasi-continue aux joints de grains de ces carbures, tout en minimisant l'appauvrissement en chrome qui en résulte.

L'alliage 600 TT correspond à un traitement thermique effectué entre 5 et 15 h à une température comprise entre 700 et 730 °C, température seuil nécessaire à la précipitation du carbone de la solution solide sursaturée. L'appauvrissement en chrome induit par la formation des carbures est réduit par le maintien en température, qui permet l'homogénéisation de la teneur en chrome.

A noter que les paramètres de ce traitement thermique ne sont pas les seuls à conditionner la microstructure finale puisque la température du traitement de recuit est également importante. La littérature met en évidence qu'un traitement TT sur un A600-MA recuit en dessous de 1000 °C conduit à une précipitation intragranulaire des carbures [25]. A l'inverse, une température de recuit supérieure à 1040 °C favorise des réseaux continus et quasi-continus de carbures intergranulaires [26].

Synthèse : Alliage 600

(1) L'alliage 600 est un alliage Ni-Fe-Cr de structure austénitique. Il se décline en deux états : l'A600 MA et l'A600 TT qui sont différenciés par le traitement thermique final appliqué.

(2) Le carbone permet la précipitation de carbures de chrome qui peuvent précipiter aux joints de grains ou de manière intragranulaire. Le traitement thermique TT favorise leur précipitation intergranulaire et réduit l'appauvrissement en chrome des zones adjacentes.

II. Oxydation de l'A600 en conditions du milieu primaire

L'oxydation de l'alliage 600 en conditions du milieu primaire fait l'objet de cette deuxième partie. Nous décrivons les oxydes qui s'y forment en surface ainsi qu'aux joints de grains puis détaillons les influences des divers paramètres sur l'oxydation et en particulier l'oxydation intergranulaire. Nous ne détaillons pas les couches de surface, ni les mécanismes d'oxydation. Pour le lecteur intéressé, les

thèses suivantes offrent une revue de la littérature et des description plus étayées des oxydes de surface et des mécanismes : [27–30].

Ponctuellement, d'autres alliages que l'A600, tels que l'A690, l'A182, ou les aciers austénitiques 316(L) et 304(L), peuvent être évoqués pour illustrer l'influence de certains paramètres.

II-1 Description de l'oxydation

L'alliage base nickel 600, lorsqu'exposé au milieu primaire désaéré, hydrogéné, est sujet à l'oxydation. Se forme à sa surface une couche d'oxyde duplex, telle que schématisée en figure 7. Cette couche est composée d'une couche d'oxyde interne continue et d'une couche externe discontinue.

L'état de l'art met en évidence plusieurs cas de figures en matière de morphologie et de composition des oxydes formés au sein des deux couches, qui évoluent en fonction des paramètres environnementaux du milieu primaire.

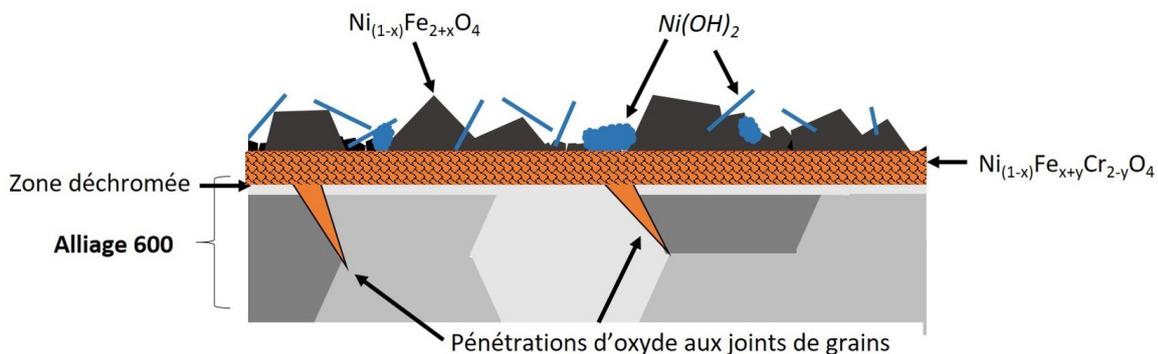


FIGURE 7 – Représentation schématique, sur une vue en coupe, de la couche d'oxyde duplex formée en surface de l'alliage 600 en contact du milieu primaire REP.

II-1.1 Oxydation de surface

1.(a) Couche externe discontinue

En ce qui concerne la couche externe discontinue, les études antérieures s'accordent globalement sur sa description et la nature des oxydes qui la composent. Trois types de morphologies sont mises en évidence et peuvent être retrouvées simultanément à la surface de l'alliage :

- (1) **des cristallites de forme pyramidale** d'une taille de quelques dizaines de nanomètres qui recouvrent la surface. Elles sont identifiées comme des spinelles riches en fer et en nickel ($Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_4$) ou NiO. Ponctuellement leur taille peut atteindre quelques microns [9, 28, 31–33]. Ces cristallites résultent pour l'essentiel d'un mécanisme de dissolution-précipitation des cations nickel et fer. Ces cations proviennent à la fois de la corrosion des échantillons et de l'autoclave s'il est en acier inoxydable ou en alliage base nickel. La formation de la couche externe peut être limitée par l'utilisation d'autoclaves en titane ou d'une boucle à recirculation avec résines échangeuses d'ions permettant de purifier le milieu [27].
- (2) **des plaquettes d'oxyde** d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur ont été mentionnées par Carrette [34].
- (3) **de fins filaments d'oxydes**, riches en nickel, d'une largeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et d'une longueur de quelques microns ont été rapportés par certains auteurs [9, 32, 35]. De petits globules ou agrégats d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$, dont la formation résulterait d'une précipitation ont également été mis en évidence [27, 34].

La couche externe se construit par croissance cathodique et par déposition d'espèces. La densité de cristallites en surface est dépendante de la saturation du milieu : plus le milieu est saturé en cations

métalliques, plus la concentration en cristallites riches en fer et en nickel et en hydroxydes de nickel, qui résulteraient de phénomènes de redéposition, est importante [27, 36–38].

1.(b) Couche d'oxyde interne continue

La couche d'oxyde continue est décrite comme étant riche en chrome, du fait de la faible solubilité du chrome dans le milieu primaire [27, 28, 32, 34, 39]. La présence de spinelles $Ni_{1-x}Fe_{x+y}Cr_{2-y}O_4$ est mentionnée et certains auteurs observent la présence de nodules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 dans le cas de l'A690 [27] à l'interface entre la couche continue et la matrice. Les conditions de formation de la chromine Cr_2O_3 ne sont pas encore bien identifiées.

La couche interne croît de façon anionique ; elle se forme sous le niveau initial de la surface.

Certaines études mentionnent la présence d'une zone appauvrie en chrome sous la couche d'oxyde continue et qui est attribuée à la formation de la chromine [28, 30, 32, 34]. Ce résultat n'est pas unanimement avancé dans le cadre de l'oxydation des alliages base nickel en conditions primaires [27].

II-1.2 Oxydation intergranulaire

L'oxydation intergranulaire consiste en la formation d'oxydes au niveau des joints de grains de l'alliage 600, du fait de l'exposition au milieu primaire.

La figure 8 montre un exemple de pénétration d'oxyde observée au MET (mode STEM-HAADF).

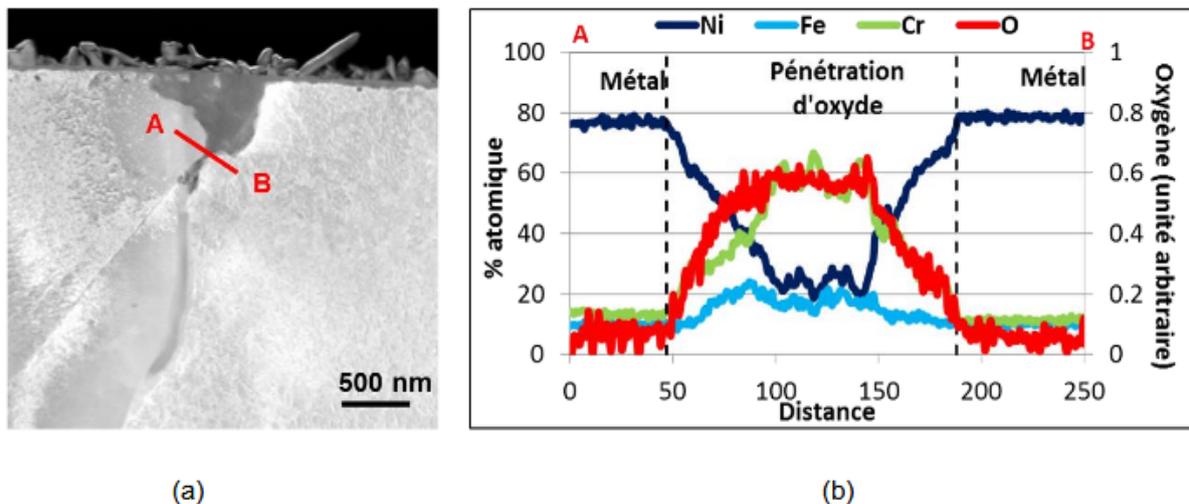


FIGURE 8 – Pénétration d'oxyde intergranulaire (a) observée par STEM-HAADF et (b) profil EDX associé. A600 oxydé 1000 h à 360 ° C avec $20mLH_2/kgH_2O$ - d'après [9].

Les pénétrations d'oxyde sont riches en chrome. La formation de chromine Cr_2O_3 et/ou de spinelles dont la composition est proche de celle de la couche interne a été mentionnée [40–43, 43, 44].

Certains auteurs rapportent la présence de pores dans l'oxyde intergranulaire [44, 45].

Une zone appauvrie en chrome et enrichie en nickel, dissymétrique, adjacente à l'oxyde intergranulaire a été rapportée [44, 46–49]. Fujii et al. mentionnent la présence d'une phase de nickel métallique ainsi qu'une zone hautement poreuse à l'interface métal / oxyde [41]. Cette zone pourrait résulter de la migration des joints de grains assistée par la diffusion qui a été observée dans certaines études [40, 49–51].

Les études de laboratoire montrent que l'oxydation des joints de grains en milieu primaire simulé suit une évolution parabolique [46, 52] ou logarithmique [9, 13, 53] avec le temps. Dans le cas d'une

cinétique parabolique, cela suggère que le mécanisme d'oxydation intergranulaire est limité par un processus de diffusion à l'état solide [46].

II-2 Influence de l'environnement

II-2.1 Température

1.(a) Activation thermique

Les croissances des couches d'oxydes pourraient être des processus thermiquement activés : Szklarska et al. ont montré que l'épaisseur des couches d'oxydes (couche interne + couche externe) augmentait avec la température (pour de l'alliage 600 exposé à de l'eau hydrogénée et lithiée, pour des températures comprises entre 25 ° C et 350 ° C), avec une augmentation importante à partir de 200 ° C [54].

Zienmniak et Hanson puis Morton et al. évaluent l'énergie d'activation apparente de l'oxydation de surface de l'A600 à 110 et 120 kJ/mol [39, 55].

Terachi et al. estiment une énergie d'activation apparente entre 70 et 100 kJ/mole pour l'oxydation de surface [56].

Caballero évalue une énergie d'activation apparente pour l'oxydation des joints de grains de 139 kJ/mol [9].

II-2.2 Ecart au potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO

Le rôle de l'hydrogène semble différent selon la température du milieu. La littérature montre qu'il existe un effet conjoint de la température et de l'hydrogène sur les couches formées (épaisseurs, nature chimique).

Attanasio et al. proposent ainsi un modèle thermodynamique qui donne l'évolution du potentiel d'équilibre électrochimique du couple Ni/NiO , en fonction de la température d'essai et du taux d'hydrogène dissous [57]. A une température d'essai donnée, l'écart à ce potentiel d'équilibre, noté ΔEcP est donné par l'équation 1 :

$$\Delta EcP = 1000 * (RT/2F) * \ln([H_2]_{essai}/[H_2]_{Ni/NiO}) \quad (1)$$

- R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J /mol/K)
- T est la température d'essai en Kelvin
- F est la constante de Faraday (96485 C/mol),
- $[H_2]_{essai}$ et $[H_2]_{Ni/NiO}$ sont respectivement la teneur en hydrogène dissous du milieu et la teneur en hydrogène dissous qui correspond à l'équilibre Ni/NiO à la température d'essai T et qui est calculée selon l'équation 2 :

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 2 * 10^{-6} * \exp(0,0256 * T) \quad (2)$$

2.(a) Influence sur les oxydes de surface

Le diagramme de la figure 9 montre l'évolution des oxydes formés en surface (couche externe) selon le positionnement des essais par rapport à l'équilibre Ni/NiO .

Terrachi et al. [33] montrent par des essais à 320 ° C pour une durée de 1000 h avec 0 ; 1 ; 2,75 et 4 ppm de dihydrogène dissous (soit environ 0, 11, 30 et 44 mL $H_2/kg H_2O$ - figure 10) :

- **sans ajout d'hydrogène** : la couche externe est riche en nickel et la couche continue est riche en chrome. Cela se justifie par la stabilité thermodynamique de l'oxyde de nickel NiO dans ces conditions expérimentales ($\Delta EcP < 0$ mV si la teneur en hydrogène dissous tend vers 0 à 320 ° C). La couche continue est amorphe ou constituée de petites cristallites.

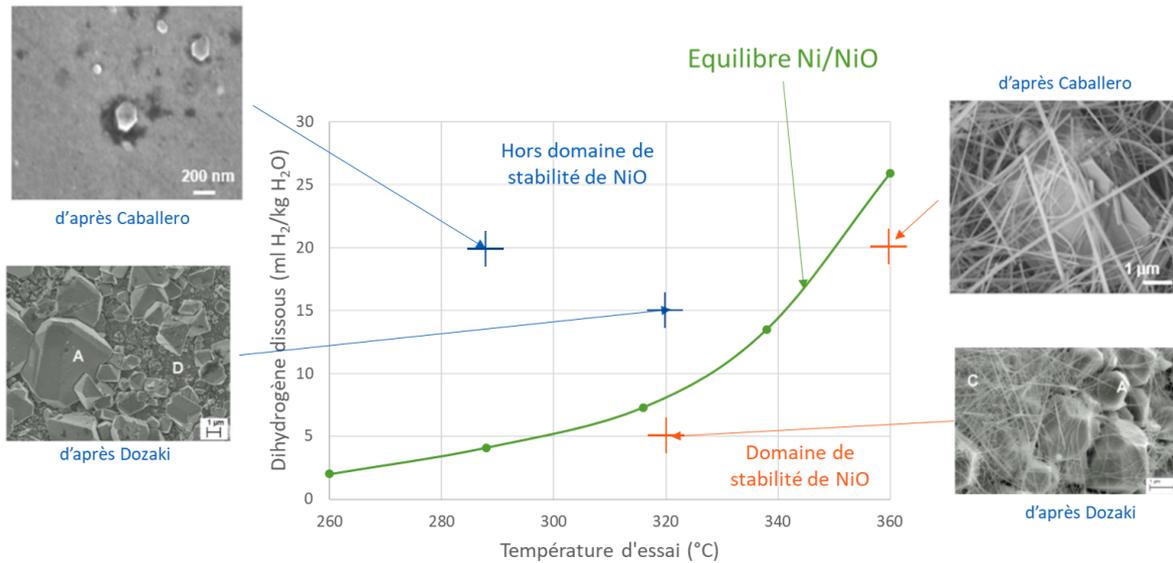


FIGURE 9 – Évolution de la couche de surface avec la teneur en hydrogène dissous et la température - observations tirées des travaux de [9, 35].

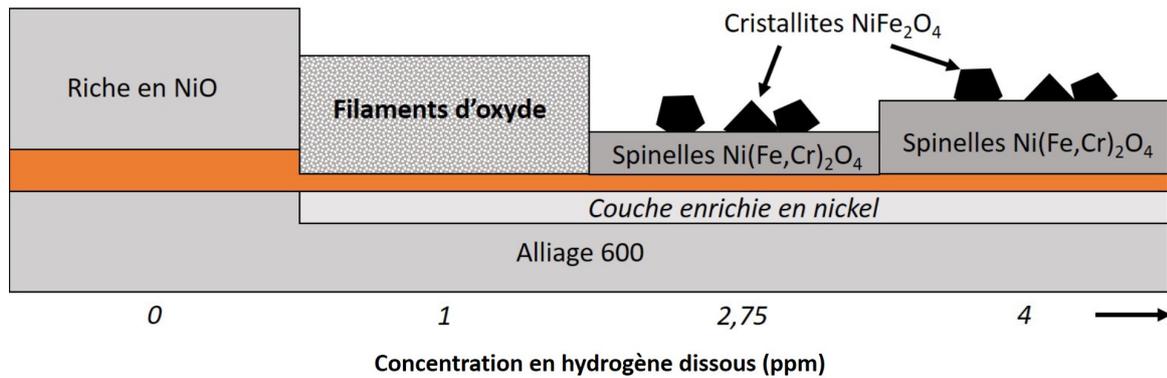


FIGURE 10 – Evolution schématique de la couche d'oxyde duplex formée en surface de l'alliage 600 avec la teneur en hydrogène, en conditions du milieu primaire - d'après [33].

- dès lors que les essais se positionnent **en dehors du domaine de stabilité de NiO**, *i.e* pour 1 ppm ($\Delta EcP \simeq 9$ mV), 2,75 ppm ($\Delta EcP \simeq 34$ mV) ou 4 ppm ($\Delta EcP \simeq 44$ mV) d'hydrogène dissous : une couche continue de faible épaisseur est formée et surplombe une couche appauvrie en chrome. La couche externe change de morphologie : des filaments sont retrouvés en surface lorsque la teneur d'hydrogène dissous est plus faible (1 ppm) tandis que des spinelles se forment en surface au-delà de 2,75 ppm d'hydrogène dissous.

Ces descriptions sont étayées par les calculs thermodynamiques des travaux de Caron [58] (gamme de température [290 °C - 360 °C] et gamme d'hydrogène dissous [0,1 - 50 mLH₂/kgH₂O]), puis de Marchetti [27], qui mettent en évidence la présence de domaines de stabilité des oxydes différents selon (1) les fractions molaires X_{Ni} , X_{Cr} , X_{Fe} des éléments d'alliage, (2) la température et (3) le pouvoir oxydant du milieu (qui dépend de la teneur en hydrogène et de la température). En conditions nominales du circuit primaire (325 °C), les oxydes thermodynamiquement stables sont :

Pour $X_{Ni} \gg X_{Cr} \gg X_{Fe}$: (diagramme de stabilité de la figure 11) :

- NiO, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ si l'hydrogène dissous est comprise entre 0,1 et 20 mLH₂/kgH₂O
- Ni, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ pour la gamme 20 - 50 mLH₂/kgH₂O .

Pour $X_{Ni} \gg X_{Fe} \gg X_{Cr}$:

- NiO, NiFe₂O₄, FeCr₂O₄ si l'hydrogène dissous est compris entre 0,1 et 20 mLH₂/kgH₂O

- Ni, $NiFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$ pour la gamme 20 - 50 mLH₂/kgH₂O .

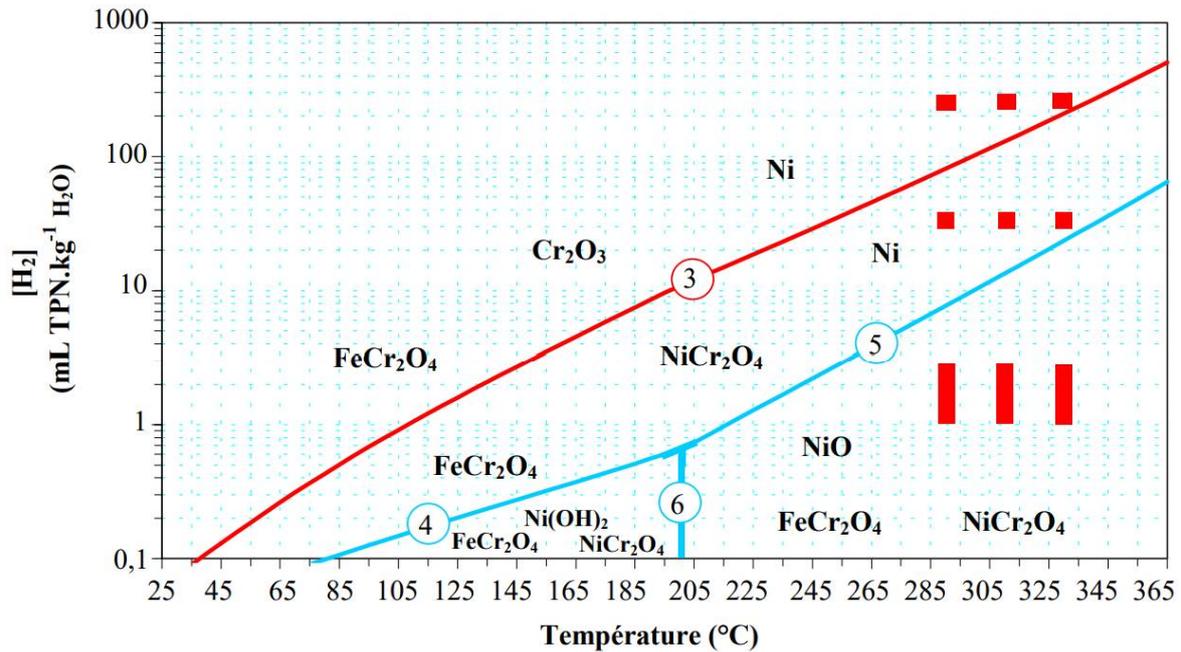


FIGURE 11 – Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stoechiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O quand $x_{Ni} > x_{Cr} > x_{Fe}$ [58].

L'organisation des couches depuis la surface (figure 12), *i.e* la chromine, puis les spinelles riches en chrome, puis les oxydes riches en nickel, dépend du pouvoir oxydant du milieu. Ainsi, les oxydes riches en chrome se forment lorsque le pouvoir oxydant du milieu est le plus faible [27].

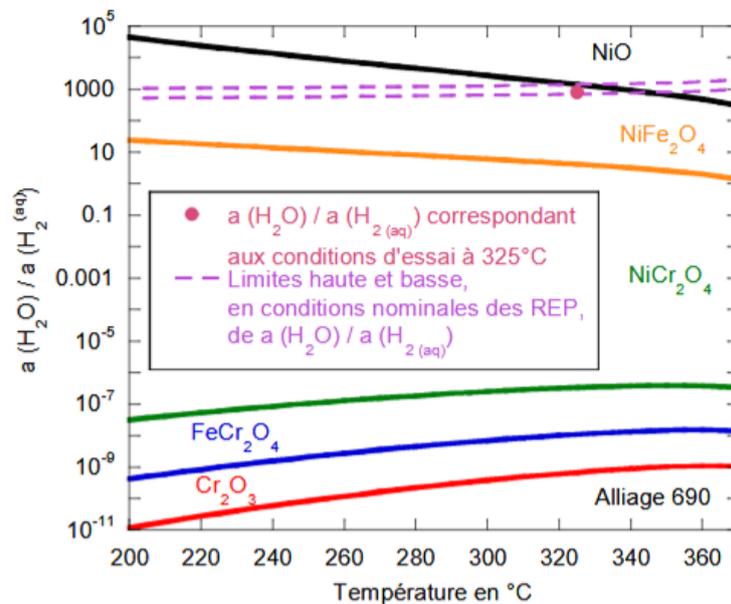


FIGURE 12 – Diagramme de stabilité thermodynamique des oxydes en condition nominale de fonctionnement du milieu primaire. a est l'activité chimique des espèces - [27].

L'épaisseur de la couche d'oxyde continue dépend également de la teneur en hydrogène dissous dans l'eau et passe par un maximum qui se situe au niveau du potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO [31, 59–61]. A l'inverse, Terachi et al. [33] suggèrent qu'une augmentation de la teneur en hydrogène conduit systématiquement à une épaisseur de couche plus faible mais leurs mesures considèrent la couche duplex d'oxyde.

Loucif montre également une évolution des propriétés semi-conductrices des couches en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Pour des essais de 500 h à 325 ° C, conduits en milieu primaire simulé en autoclave sans recirculation, des propriétés isolantes sont retrouvées pour des teneurs d'hydrogènes dissous plus élevées. Elles sont justifiées par une teneur en chrome dans l'oxyde plus importante [29].

2.(b) Influence sur les pénétrations d'oxyde intergranulaires

Les pénétrations d'oxyde sont plus profondes dans le domaine de stabilité de NiO (figure 13). Lorsque le milieu se retrouve hors du domaine de stabilité de NiO, une augmentation de l'écart au potentiel d'équilibre conduit à des profondeurs d'autant plus faibles [9, 10, 43].

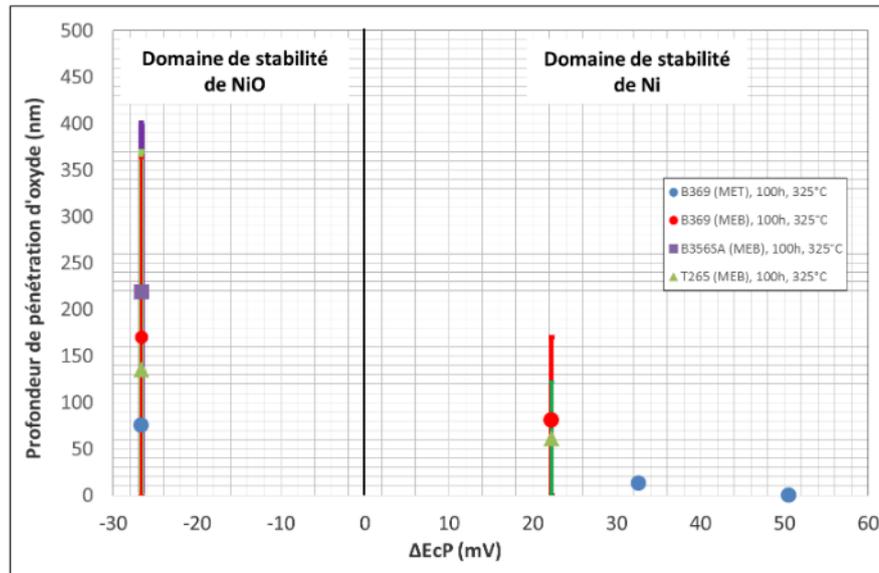


FIGURE 13 – Evolution de la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire pour les joints sans carbure, en fonction de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO. L'oxydation a été conduite 10 h à 325 ° C avec une teneur en hydrogène dissous variable - figure tirée de [9].

Fournier et al. montrent que les pénétrations d'oxyde les plus importantes sont retrouvées à proximité du potentiel d'équilibre Ni/NiO [46].

II-2.3 Chimie du milieu

3.(a) Bore et lithium

De manière générale, les études qui concernent le lithium et le bore qui proviennent du milieu d'essai (incorporés sous la forme LiOH et H_3BO_3) montrent que :

- le lithium peut être retrouvé dans les couches d'oxyde riches en chrome ou dans les oxydes intergranulaires, à une teneur de quelques centaines de ppm [62,63], [64]¹. Une concentration importante en lithium au niveau du joint de grain pourrait changer le potentiel électrochimique local ainsi que le pH [64].

- le bore n'est pas retrouvé dans les couches d'oxyde ni dans les pénétrations d'oxyde [62, 64]. Lozano-Perez et al. montrent également que le bore contenu dans le matériau, qui peut avoir ségrégré aux joints de grains, n'est plus présent au niveau des oxydes intergranulaires [62].

II-3 Influence des paramètres matériaux

La première section explicite l'influence de la teneur en chrome et est dédiée à l'oxydation de surface. Les autres parties sont axées sur l'oxydation intergranulaire.

1. acier 304L

II-3.1 Teneur en chrome

Delabrouille et al. [32, 65, 66] ont travaillé sur des alliages de nickel, avec une teneur massique d'environ 10% en fer et une teneur en chrome qui varie de 5 à 30% massique. Les essais ont été réalisés pour une durée de 1000 h, hors du domaine de stabilité de NiO en milieu primaire simulé à 360 ° C pour une pression partielle en hydrogène de 0,17 bar ($\simeq 25 \text{ mL } H_2/\text{kg } H_2O$). Ils montrent que :

- la formation de la couche interne continue est observée lorsque la teneur en chrome est supérieure à 10% massique. Une teneur massique de 15% est requise pour atteindre de très bonnes propriétés protectrices.

- au-delà de 10% massique, la couche est fine d'une dizaine de nanomètres et la concentration en chrome des éléments métalliques de l'oxyde peut atteindre 75 à 80%.

- à 30% massique, la couche passive contient jusqu'à 90% de chrome parmi les éléments métalliques de l'oxyde.

- une zone appauvrie en chrome, étendue sur environ 100 nm pour une concentration en chrome dans l'alliage de 15% massique est observée sous la couche passive et la concentration en chrome est plus faible de 10% que dans l'alliage. Delabrouille et al. suggèrent une oxydation préférentielle du chrome pour expliquer ces observations.

La teneur en chrome influence également l'oxydation intergranulaire. L'A690, par exemple, qui contient environ 30% massique de chrome, tient sa résistance à la CSC principalement du fait qu'il est très peu sensible, voire immunisé, à l'oxydation intergranulaire. Ce point se justifie par la présence d'une couche d'oxyde riche en chrome, empêchant la diffusion de l'oxygène dans l'alliage sous-jacent [32, 38, 65–69].

II-3.2 Carbures de chrome

L'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 dépend de la répartition des carbures dans la microstructure. De manière générale, l'alliage 600MA est plus sensible à l'oxydation intergranulaire que l'A600TT (température de traitement entre 700-720 ° C) [9, 22, 25, 26, 47, 70, 71].

La présence de carbures intergranulaires permet de ralentir la progression de l'oxyde le long du joint de grains [72], aussi bien dans le cas d'un carbure qui émerge à la surface que dans le cas d'un carbure sous-jacent [9]. Le front d'oxyde tend à contourner le précipité (figure 14).

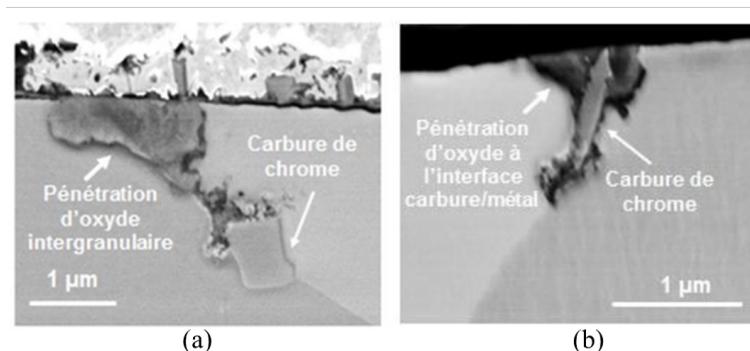


FIGURE 14 – Observations MEB en coupe transverse de joints oxydés où (a) le carbure de chrome sous-jacent est contourné par le front d'oxyde et (b) le carbure qui émerge en surface est intégralement contourné par la pénétration d'oxyde. Le matériau est de l'alliage 600 oxydé 1000 h à 360 ° C avec un taux d'hydrogène de 20 $\text{mL } H_2/\text{kg } H_2O$ - figures tirées de [9].

La sensibilité à la CSC dépend principalement de la microstructure qui résulte du traitement thermique final. Le cas où la majorité des carbures précipite de manière intergranulaire correspond à la microstructure la plus résistante vis-à-vis de l'oxydation des joints de grains [9, 22, 25, 26, 47, 70].

2.(a) Taux de couverture des JDG

L'oxydation intergranulaire est, dans certaines études, mise en regard du taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome (acronyme GBC pour l'anglais "grain boundary coverage"). Ce GBC est calculé comme indiqué par l'équation 3 et correspond à un rapport linéique entre la somme des n longueurs des carbures de chrome : l_{carb} et la longueur totale du joint de grains : L_{JDG} (au niveau de la zone d'observation) [9, 10, 13].

$$\frac{\sum_i^n (l_{carb,i})}{L_{JDG}} \quad (3)$$

Plus le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome est important, plus l'oxydation intergranulaire s'en voit réduite (figure 15). Ainsi, une microstructure où les joints de grains seraient intégralement décorés de carbures de chrome, verrait sa sensibilité à l'oxydation intergranulaire être réduite [10, 13, 43, 58].

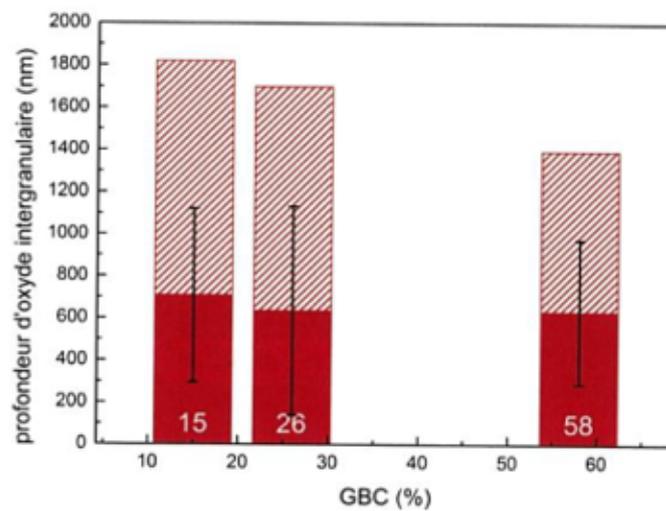


FIGURE 15 – Influence du GBC sur la longueur de pénétration d'oxyde moyenne (barre pleine) et maximale (barre hachurée) formée aux joints de grains d'un alliage 600 oxydé 1000 h à 360 °C avec un taux d'hydrogène de 20 mLH_2/kgH_2O - [9, 43].

2.(b) Taille des carbures

D'après des simulations conduites par Caballero, la propension des carbures à ralentir l'oxydation intergranulaire serait également dépendante de la taille des carbures. Pour un GBC équivalent, elle compare l'influence de carbures d'une taille de 700 nm et de 100 nm et elle montre via des calculs que la microstructure la plus résistante vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire correspond à celle pour laquelle les carbures sont de taille plus petite [9].

Dans certains cas, une zone appauvrie en chrome peut entourer ces carbures.

II-3.3 Joints de grains

Dans la littérature, certains auteurs se sont intéressés à la différence de comportement entre les joints de grains et les jonctions triples tandis que d'autres ont étudié l'influence de la nature et de la désorientation entre deux grains adjacents.

3.(a) Nature et désorientation des joints de grains

L'influence de la nature du joint de grains sur l'oxydation intergranulaire [9, 10, 43, 73, 74] est avérée. Trois types de joints de grains peuvent être définis selon leur sensibilité à l'oxydation intergranulaire. Les essais concernent un alliage 600 (ou son alliage de soudure : A182) exposé 1000 h d'exposition à 360 °C pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mLH_2/kgH_2O (ou 30 mLH_2/kgH_2O pour l'A182) :

(1) les pénétrations d'oxyde les plus profondes sont retrouvées pour les joints de grains de forte désorientation (HAGB), dont la désorientation θ entre deux grains adjacents est $\geq 15^\circ$.

(2) les pénétrations les plus faibles sont observées au niveau des joints de grains de coïncidence CSL $\Sigma 3$. Ces joints sont un cas particulier des joints de forte désorientation puisque la relation d'orientation entre les deux grains adjacents est telle qu'une fraction des positions atomiques des deux réseaux cristallins adjacents se superposent au niveau du joint. Pour l'alliage 600, la relation de désorientation qui conduit à des joints CSL $\Sigma 3$ se définit par une désorientation de la direction $\langle 111 \rangle$ de 60° entre les grains adjacents. Certaines études montrent qu'aucune pénétration d'oxyde n'y est observée [74] (1400 h - milieu primaire simulé à 340°C - $30\text{ mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ d'hydrogène dissous), voire que l'oxygène n'est pas détecté (par examen MET après 3600 h d'exposition au milieu primaire à 325°C avec ajout de $30\text{ mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ d'hydrogène dissous) [73].

Les joints de grains faiblement désorientés (LAGB : $\theta \in [5-15]^\circ$) présentent une sensibilité à l'oxydation intermédiaire entre les HAGB et les joints de coïncidence CSL $\Sigma 3$.

II-3.4 Eléments mineurs et impuretés

4.(a) Cuivre

Un enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde ou dans les oxydes intergranulaires sur les alliages 600 et 690 (base nickel) exposés au milieu primaire simulé (technique : tomographie atomique) a été mentionné [40, 42]. L'hypothèse de Kruska et al. sur l'origine de l'enrichissement repose sur la différence de noblesse des métaux : le cuivre étant un métal plus noble que le nickel (et le chrome et le fer) formerait une couche de cuivre non oxydée au niveau de l'interface métal/oxyde du fait de l'oxydation préférentielle des éléments majeurs d'alliage.

4.(b) Soufre

Schreiber et al. montrent la formation de sulfures de chrome (d'une taille de quelques nanomètres) en aval de la pénétration intergranulaire, qui résulteraient de l'influence de l'exposition au milieu primaire à 325°C sur une surface contaminée au soufre. La formation de sulfures est expliquée par un phénomène de diffusion à l'état solide aux joints de grains du chrome et du soufre. Ils observent une déplétion en chrome, fer, titane et manganèse au niveau du joint de grains [40]. Des résultats similaires sont observés par Fournier et al. (formation de Cr_7S_8) au niveau des joints de grains oxydés où la pénétration s'arrête au niveau du carbure de chrome [46].

4.(c) Bore

La formation de borures de chrome Cr_5B_3 au niveau des joints des grains a été observée (100 nm) et est attribuée à la ségrégation du bore (lors de l'élaboration). Une zone enrichie en titane et chrome est observée à proximité de ces précipités [63].

Ces borures de chrome sont solubles dans l'eau à haute température et le bore semble s'incorporer aux oxydes intergranulaires (1% atomique), contrairement aux cas où le bore est ségrégué sous forme atomique. La présence de lithium dans des teneurs plus importantes qu'usuellement mesuré a également été observée (2% atomique) en présence de ces borures. Ces résultats suggèrent une modification locale des propriétés de l'environnement du fait de la dissolution [63].

II-4 Influence de l'état de surface

Le rôle de l'état de surface est abordé via plusieurs paramètres qui, parfois, sont difficiles à décorrélés les uns des autres. En effet, la description d'un état de surface est complexe car ce dernier résulte d'une combinaison d'effets (i) de rugosité (voire de défauts de fabrications tels que des replis de métal par exemple), (ii) de déformation plastique, (iii) de contraintes résiduelles, (iv) de taille de grain, voire (v) de composition chimique.

Industriellement (et dans le cas des PFC par exemple), les procédés de rectifications des surfaces qui peuvent être retrouvés concernent essentiellement le meulage et le forage. Des redressements de tubes à l'issue de traitements thermique de détensionnement sont également possibles.

L'influence de l'état de surface est abordée d'un point de vue écrouissage, contraintes, présence d'inclusions en surface et finition de l'état de surface.

Au sein de la communauté, le rôle de l'écrouissage ne fait pas consensus. Certaines études montrent que l'écrouissage serait responsable d'une oxydation accrue des joints de grains à partir d'un certain niveau de pré-déformation [53] (A600 - pré-déformation à froid en flexion), [75, 76]² (déformation par traction bidirectionnelle et laminage à froid - 20% de réduction d'épaisseur, respectivement). Au niveau de la surface, la présence de dislocations pourrait favoriser la germination de nodules de Cr_2O_3 (alliage base nickel) et la croissance de la couche d'oxyde. Il en résulterait des couches plus épaisses [27]. Cette oxydation accrue peut se justifier par la présence de dislocations qui constituent des courts-circuits de diffusion. Par ailleurs, le rôle du chemin de déformation pourrait être important car un chemin complexe serait davantage susceptible de conduire à un empilement de dislocations au niveau des joints de grains [75], ou des obstacles (carbures par exemple) [77].

D'autres études montrent que la pré-déformation n'influe pas sur les profondeurs de pénétration d'oxyde observées, dans la gamme de déformation étudiée (acier 316L, laminage à froid - réduction d'épaisseur de 20%) [78], (acier 316L, canne chauffante de pressuriseur déformée par martelage, niveau de déformation relative estimé entre 0 et 19% d'après acquisitions EBSD) [79].

Outre l'effet de la pré-déformation, la présence d'une couche rugueuse et déformée, à petits grains, issue d'une rectification par meulage, (acier austénitique 304L ou 316L, forgé à chaud) peut conduire (oxydation à 300 °C en conditions primaires simulées à 3 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène dissous) à la formation d'un oxyde de surface qui (1) est plus épais et (2) présente des porosités par rapport à une oxydation similaire sur l'état poli avec finition OPS [80, 81].

Des études se sont également intéressées à l'oxydation sous contrainte et montrent que l'oxydation intergranulaire serait favorisée lorsque les échantillons sont soumis à une contrainte [44], [82]³. Le rôle de la déformation plastique serait d'ordre secondaire devant le rôle des contraintes appliquées [82].

Ces résultats sont corroborés par des simulations conduites sur l'oxydation d'un système Ni/NiO (oxydation sèche, 900 °C) où les auteurs montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la contrainte (de -30 MPa à 30 MPa). Ils justifient cela par l'accélération des vitesses de corrosion et des vitesses de diffusion du fait de la contrainte [83].

Le rôle des inclusions en surface sur l'oxydation des alliages base nickel en conditions primaires est peu documenté. Flambard suggère néanmoins que des poches d'oxyde de chrome puissent être retrouvées en lieu et place d'inclusions d'alumine Al_2O_3 issues de la mise en forme des tubes [84] (alliage 690, surface brute de réception, 325 °C).

Synthèse : Oxydation de l'A600

L'influence de l'**environnement** peut se décrire selon trois facteurs principaux :

(1) la température joue un rôle par l'activation thermique de l'oxydation et de l'oxydation intergranulaire,

(2) l'écart au potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO, fixé par la température et la teneur en hydrogène dissous, détermine les espèces présentes dans les couches d'oxyde. Les profondeurs de pénétrations d'oxyde sont maximales dans le domaine de stabilité de NiO,

2. aciers inoxydables 304L 316L [75] et 304L [76]

3. essais d'oxydation sous contrainte sous vapeur d'eau hydrogénée à 480 °C, les conditions du milieu sont supposées se rapprocher des conditions du milieu primaire

(3) la chimie du milieu influence les espèces redéposées en surface ou les espèces incorporées dans les couches d'oxyde.

L'influence des **paramètres matériaux** peut se discuter d'un point de vue composition chimique, précipitation ou microstructure :

(1) une teneur en chrome supérieure à 15% est nécessaire pour la formation d'une couche passive. Si cette teneur est très élevée (cas du A690), la formation d'oxydes intergranulaires est empêchée,

(2) les carbures de chrome intergranulaires favorisent la résistance à l'oxydation intergranulaire,

(3) les joints de grains *CSL* $\Sigma 3$ sont moins sensibles à l'oxydation intergranulaire que les LAGB, eux même moins sensibles que les HAGB,

(4) des impuretés peuvent interagir avec le chrome ou l'oxydation, tels que le cuivre, le soufre et le bore. Une modification associée des propriétés de l'environnement électrochimique est envisagée.

L'influence de l'**état de surface** concerne principalement :

(1) l'érouissage, qui peut favoriser l'oxydation intergranulaire. La dépendance à l'érouissage est plus marquée à 290 ° C,

(2) outre l'érouissage, la rugosité et la présence de grains de petite taille, qui favoriseraient l'oxydation généralisée.

III. CSC de l'A600 en milieu primaire simulé

Nous avons vu dans la section précédente que différents paramètres peuvent influencer l'oxydation uniforme et l'oxydation intergranulaire.

Les étapes d'amorçage et de propagation sont présentées dans la suite de ce chapitre. Dans la phénoménologie de la CSC, ces étapes suivent l'étape d'incubation. En effet, nous avons expliqué précédemment que l'incubation de la CSC correspond à l'établissement de sites d'amorçages potentiels, tels que l'oxydation des joints de grains.

III-1 Description phénoménologique de la CSC

La CSC est un phénomène de fissuration, depuis la surface en contact avec l'environnement, qui résulte d'un **couplage** entre un matériau, un milieu agressif et des contraintes de traction (résiduelles ou de service) et qui peut conduire à une rupture fragile de matériaux normalement ductiles.

Il s'agit d'un phénomène **thermiquement activé**, lent (50 000 à 100 000 h pour les premiers retours d'expérience de rupture sur composants [85]) et qui nécessite une synergie de trois paramètres pour s'amorcer (figure 16). La modification de l'une des composantes peut permettre de s'affranchir de la CSC.

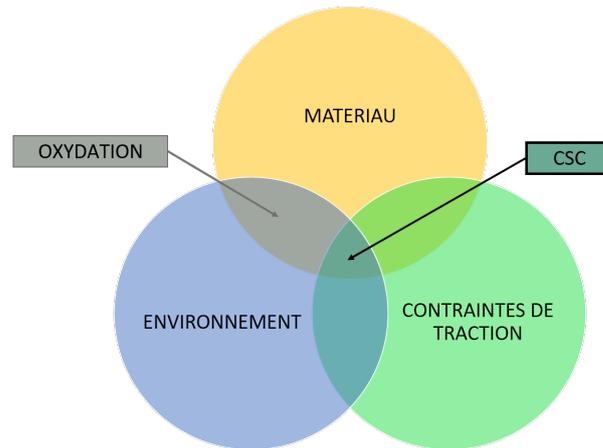


FIGURE 16 – Diagramme de Venn de la corrosion sous contrainte.

Phénoménologiquement, la fissuration par CSC résulte d'une succession d'étapes, schématisées sur la figure 17 [86, 87].

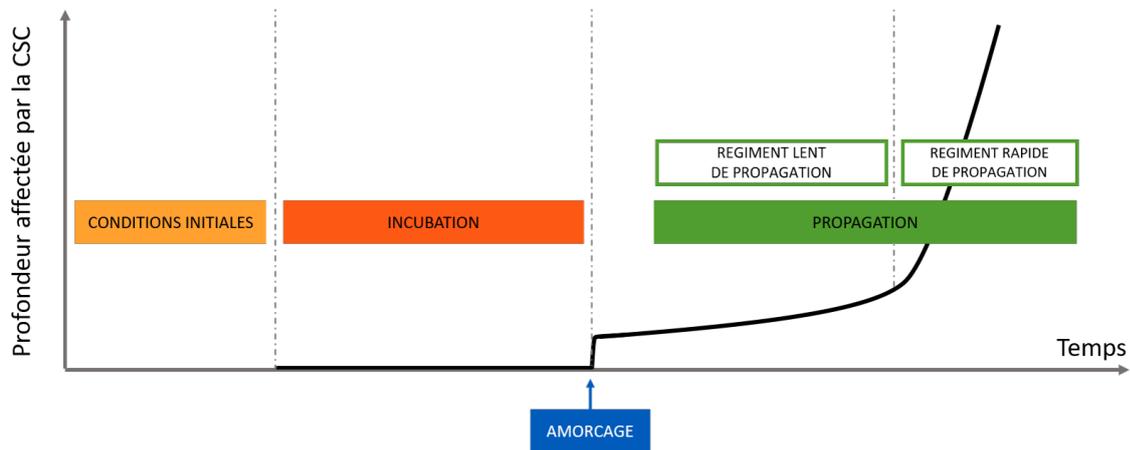


FIGURE 17 – Description phénoménologique de la fissuration par CSC.

La première étape correspond à la mise en place des conditions favorables à un éventuel amorçage. Ces conditions sont le résultat, par exemple, de l'élaboration du matériau et de la microstructure associée, de l'état de contrainte auquel il est soumis et des propriétés du milieu auquel il est exposé.

Ainsi, certains joints de grains seront naturellement plus sensibles du fait de leur composition chimique (ségrégation d'espèces, présence de carbures de chrome, appauvrissement en chrome, ...), de leur état mécanique (déformation localisée, empilement de dislocations, ...), de leur nature (joints de grains de haute énergie, joints de grains spéciaux, ...), voire de leur orientation par rapport à la contrainte macroscopique (orientation en mode I, ...).

L'étape d'**incubation** de la CSC correspond à la formation de précurseurs pour l'amorçage, tels que des pénétrations d'oxyde le long des joints de grains ou des bandes de déformations qui émergent à la surface de l'alliage.

Les études menées par Boursier estiment à 100 h la durée d'incubation pour l'alliage 600 en conditions primaires des REP [88].

L'**amorçage** d'une fissure de CSC intervient à un instant t_a pour lequel sont atteints les critères d'amorçages définis. La durée est variable et dépend (1) de la sensibilité à la CSC du matériau dans les conditions mécaniques et environnementales établies et (2) des critères choisis pour définir l'amorçage :

- d'un point de vue *physique*, l'amorçage *vrai* correspond à la rupture à l'échelle **micrométrique**, voire **nanométrique**, d'un ou plusieurs sites précurseurs (joints de grains oxydés dans le cas de

l'A600).

- d'un point de vue *expérimental*, l'amorçage correspond à la première rupture observable avec un moyen de laboratoire. Selon le type d'essai, les moyens utilisés ou les fréquences d'observation, la profondeur de l'amorce est comprise entre **quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns**. Ceci s'explique du fait que les essais mis en œuvre peuvent rendre difficile la distinction entre l'amorçage vrai et le début de la propagation.

- d'un point de vue *ingénieur*, l'amorçage est considéré dès lors qu'un défaut est détectable par des contrôles non destructifs. La taille d'un défaut critique est ainsi généralement de l'ordre du **millimètre**.

Finalement, la définition de l'amorçage a été résumée par Scott et Combrade à *"la formation d'une aspérité en surface, dont la géométrie physique, qui la distingue de son voisinage, est adaptée à la croissance d'une fissure"* [86]. Ainsi, est considérée comme amorce une fissure susceptible de se propager. C'est cette définition que nous retiendrons : le terme amorçage sera employé pour désigner la rupture d'un joint de grains oxydé. En effet, il a été montré que l'oxydation intergranulaire conduit à une diminution de la ténacité des joints de grains. Fujii et al. estiment, par des essais sur des cantilevers sollicités in-situ au MEB-FIB, que la contrainte à rupture d'un joint non oxydé est de 1000 MPa environ contre 273 MPa après 1500 h d'oxydation (en eau primaire simulée à 360 ° C et 30 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène). Cette contrainte diminue lorsque la durée d'oxydation augmente (191 MPa après 2700 h d'oxydation) [41].

Des travaux plus récents viennent corroborer les ordres de grandeurs mentionnés par Fujii et al. : Lozano-Perez et Dohr estiment une contrainte entre 300 et 1000 MPa (essais conduits sur des cantilevers au MEB-FIB) [44, 45], Caballero propose un seuil de rupture à environ 600 MPa (d'après un essai de traction in-situ au MEB à 300 ° C sur une éprouvette oxydée 1000 h à 360 ° C en milieu primaire simulé et un calcul par éléments finis) [9].

La dernière étape de la CSC correspond à la **propagation** des fissures : les fissures amorcées se propagent, voire coalescent, premièrement selon un régime lent. Elle est pilotée par les contraintes (résiduelles ou de service) qui existent dans l'environnement de la fissure. Un facteur d'intensité de contrainte seuil est généralement admis pour que la propagation de fissure ait lieu. La littérature propose une gamme de 5 à 10 $MPa\sqrt{m}$ [89, 90]. La figure 18 montre l'évolution de la vitesse de propagation des fissures en fonction du facteur d'intensité de contrainte, pour une compilation de plusieurs bases de données [91] dans les gammes de paramètres suivantes :

- température comprise entre 288 et 363 ° C
- teneur en hydrogène dissous comprise entre 3 et 239 mLH_2/kgH_2O
- écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO entre -50 et 61 mV
- écrouissage entre 0 et 15%
- limite d'élasticité entre 166 et 526 MPa.

Lorsque le facteur d'intensité de contrainte est suffisamment important, le régime de propagation des fissures est rapide. Dans le cas d'alliages 600-MA (traitement de recuit à basse température), sous chargement constant, en eau à haute température (330-360 ° C; pH 7-8), ce seuil est défini entre 20 – 40 $MPa\sqrt{m}$ par une étude de Rebak et. al de 1996 qui regroupe les résultats de plusieurs auteurs [92].

Ainsi, l'oxydation et la contrainte agissent conjointement sur la capacité de l'alliage à amorcer une fissure de CSC et à la propager. Si la contrainte à elle seule n'est pas responsable de la CSC, il est indéniable que l'oxydation pilote le temps nécessaire à l'amorçage [10, 13, 41, 44] et influence les premiers stades de propagation puisque le mécanisme de fissuration est discontinu [47, 71, 93]. Quant au trajet de fissuration, les études montrent que la fissuration opère majoritairement au niveau de l'interface métal/oxyde [9, 10, 41, 45, 49].

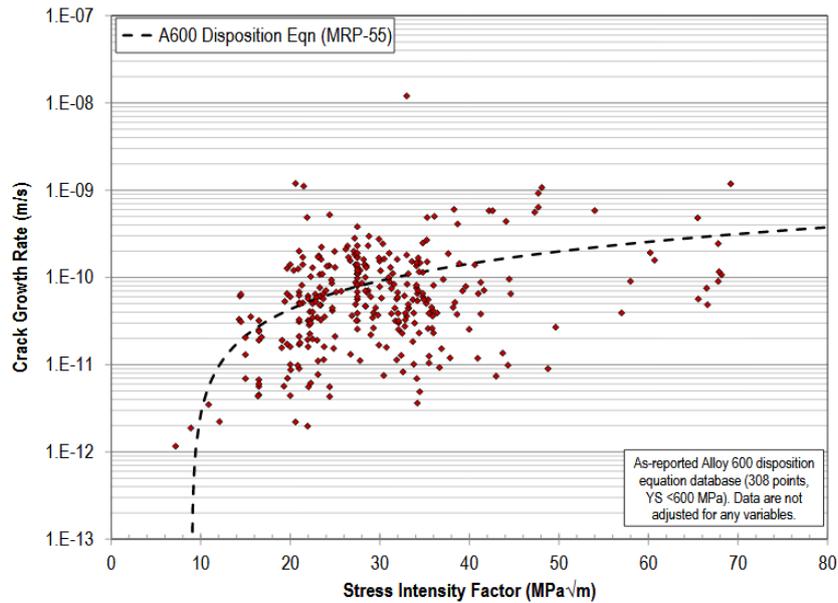


FIGURE 18 – Vitesse de propagation des fissures de CSC dans l’alliage 600 en fonction du facteur d’intensité de contraintes, pour des températures et des teneurs et hydrogène dissous variables - figure tirée de [91].

A l’instar de l’oxydation, la dépendance de l’amorçage et de la propagation à des paramètres environnementaux, matériaux et à l’état de surface, a été étudiée. Ce sont ces paramètres sur lesquels nous allons désormais nous focaliser.

III-2 Influence de l’environnement

III-2.1 Température

Tout comme l’oxydation de l’A600, les étapes d’amorçage et de propagation sont thermiquement activées. Les valeurs d’énergie d’activation ne font pas consensus au sein de la communauté et sont différentes pour les deux étapes :

amorçage : les valeurs d’énergie d’activation de l’amorçage listées dans la littérature se situent autour de 100-200 kJ/mol et semblent dépendre essentiellement du traitement thermique appliqué [94–96]. Une valeur de 180 kJ/mol est communément admise [11, 13, 26].

propagation : la valeur de l’énergie d’activation de la propagation semble dépendre de la teneur en hydrogène dissous (et donc de l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO). Une gamme de valeurs comprises entre 85 et 163 kJ/mol est rapportée dans un rapport de l’EPRI qui regroupe des données de plusieurs études [91]. Une valeur de 140 kJ/mol est généralement retenue.

III-2.2 Potentiel Ni/NiO

La sensibilité maximale à la CSC se situe à proximité du potentiel de l’équilibre Ni/NiO (figure 19a), que ce soit pour l’amorçage ou bien la vitesse de propagation [91, 93, 96–99].

III-2.3 Chimie du milieu

Le rôle de la chimie du milieu a été majoritairement étudié en modifiant les teneurs en lithium et bore (sous la forme LiOH et H_3BO_3). Bien que les effets soient difficiles à décorrélérer de celui du pH, les tendances suivantes ont été observées :

lithium : le rôle du lithium serait néfaste vis-à-vis de la vitesse de propagation, qui serait accélérée lorsque la teneur en lithium augmente de 2 à 3,5 ppm (pH à 300 ° C de 7,2 - teneur

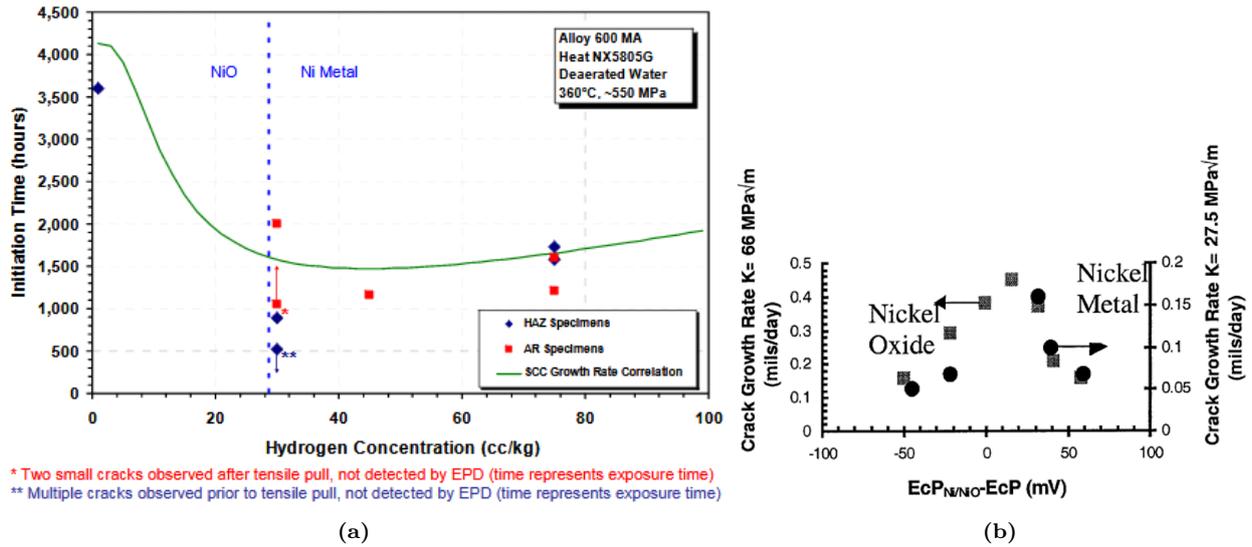


FIGURE 19 – (a) Evolution du temps à l'amorçage en fonction de la concentration en hydrogène dissous pour un A600MA testé en milieu primaire à 360 °C [96]. (b) Vitesse de propagation des fissures pour l'A600 testé à 338 °C en milieu primaire simulé pour deux valeurs de chargement différentes, en fonction de la teneur en hydrogène dissous. La vitesse maximale de propagation est retrouvée à proximité de l'équilibre Ni/NiO [93].

en acide borique ajustée en fonction) [98].

bore : en comparaison, le rôle du bore pourrait être moins néfaste [100].

III-3 Paramètres matériau

III-3.1 Teneur en chrome

Outre le rôle sur l'oxydation intergranulaire que nous avons déjà évoqué, la teneur en chrome est importante vis-à-vis de la fissuration par CSC. La littérature montre que à la fois la longueur des fissures [65], le pourcentage de rupture intergranulaire par CSC [101] et la vitesse de propagation des fissures [102] diminuent lorsque la teneur en chrome massique augmente de 5 à 30%. En conséquence, le temps à rupture est augmenté [103] (figure 20)

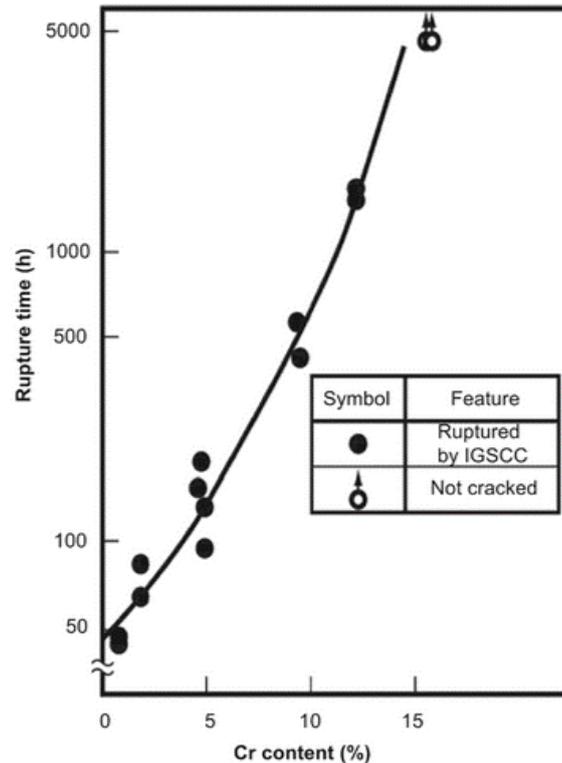


FIGURE 20 – Temps à rupture observé pour des alliages Ni-Cr-Fe en fonction de la teneur massique en chrome, sous chargement constant. La teneur en fer est de 10% massique. Le milieu d'essai est de l'eau pure à 360 °C. Figure tirée de [103].

III-3.2 Carbures

Les carbures jouent un rôle sur la propagation puisqu'ils permettraient de réduire la vitesse de propagation des fissures du fait qu'ils ralentiraient le glissement intergranulaire et réduiraient la cinétique d'oxydation et la concentration des contraintes (sources d'émission de dislocations) [104,105].

Des études plus récentes montrent que les carbures pourraient empêcher la migration des joints de grains assistée par la diffusion et donc de réduire l'oxydation des joints de grains. De plus, leur présence nécessiterait à la fissure amorcée de dévier son chemin pour contourner le carbure. Il en résulterait une contrainte nécessaire à la rupture du joint de grains plus importante [106–108].

La figure 21.a compare le temps à rupture, en fonction de la contrainte appliquée, pour l'alliage 600MA et l'alliage 600TT. Le milieu d'essai est un milieu primaire simulé à 360 °C. Les résultats confirment la bonne résistance à la CSC de la microstructure TT, attribuée aux carbures intergranulaires et en particulier à la présence d'une interface cohérente avec un des 2 grains de la matrice. Des études suggèrent qu'une précipitation des carbures intergranulaire semi-cohérente et continue (figure 21.b) permet une meilleure résistance à la CSC qu'une précipitation non cohérente [103,109].

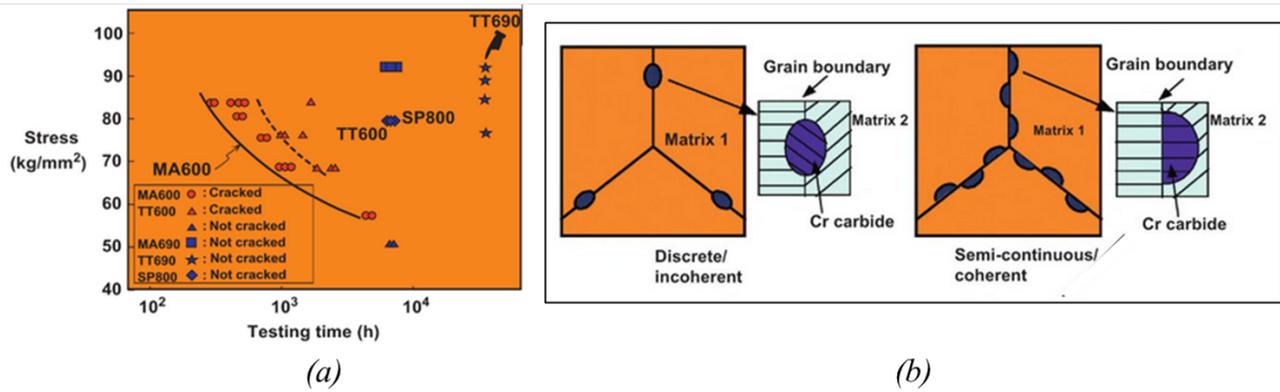


FIGURE 21 – (a) Temps à rupture observé pour des alliages 600 en fonction du traitement thermique *MA* ou *TT*. Le milieu d'essai est de l'eau primaire à 360 °C. (b) Précipitation des carbures intergranulaires et relations de cohérence avec la matrice. Figures tirées de [103].

III-3.3 Nature des joints de grains

Amorçage : la fissuration des joints de grains oxydés semble opérer préférentiellement au niveau des joints de haute énergie [110]. Ainsi, les joints de grains spéciaux (joints de grains de coïncidence) seraient plus résistants à la CSC [104] du fait de leur propension à transférer le glissement d'un grain à l'autre, ce qui pourrait affecter les concentrations de contraintes et l'empilement de dislocations. En particulier, certaines études suggèrent que les joints CSL $\Sigma 3$ pourraient être immunisés vis-à-vis de l'amorçage de fissures par CSC [111, 112].

Propagation : la vitesse de propagation pourrait dépendre des types de joints de grains. Tout comme l'amorçage, elle serait minimale dans le cas des joints de grains où le transfert du glissement d'un grain à l'autre est favorisé [111].

III-4 Etat de surface

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la description d'un état de surface est complexe et résulte d'une combinaison d'effets.

L'influence de la finition de surface, de la présence d'inclusions en surface puis de l'érouissage à proprement parler et des modifications microstructurales qu'il peut engendrer sont abordés dans cette dernière partie. Une description du rôle des contraintes est également proposée.

III-4.1 Finition de surface

De nombreuses études cherchent à évaluer la sensibilité à la CSC en fonction de certains paramètres par le biais de surfaces qualifiées de "polies miroir", *i.e* des surfaces polies mécaniquement puis chimiquement avec une finition à la silice colloïdale (OPS). L'objectif est de pouvoir interpréter simplement les résultats alors obtenus. Or, depuis quelques années, plusieurs études montrent que les surfaces avec cet état de surface sont plus sensibles à la CSC que celles polies mécaniquement, voire brutes de réception. Ainsi, les résultats de Toloczko et al. (figure 22) montrent que les échantillons dont la finition correspond à un polissage au diamant 1 μm amorcent de la CSC plus rapidement (1700 h) que ceux dont la surface est terminée par un polissage au grade 1200 (2000 h) [113]. De la même manière pour un acier 304, une meilleure résistance à l'amorçage de la CSC est obtenue pour un polissage au grade 600 comparée à une finition par OPS [114].

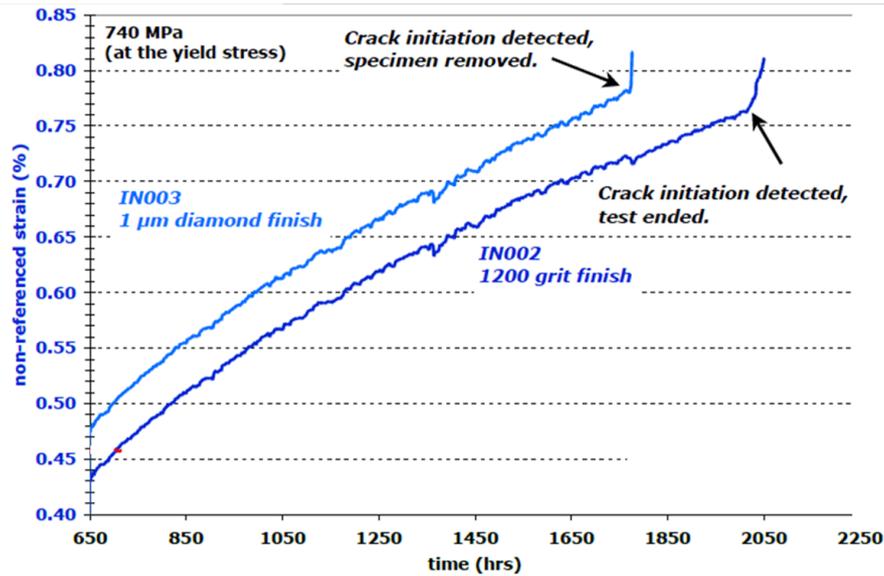


FIGURE 22 – Influence de la finition de l'état de surface sur le temps à l'amorçage. Les essais concernent un A600MA, sollicité sous charge constante (au niveau de l'écoulement plastique), écroui à 18%. Le milieu est un milieu primaire simulé à 360 ° C, 25 mLH₂/kgH₂O d'hydrogène - 2,0 ppm de Li, 1000 ppm de B - figure adaptée de [113].

III-4.2 Ecrouissage

Comme nous l'avons évoqué en introduction de ce paragraphe sur l'influence de l'état de surface, le rôle de l'écrouissage est difficile à interpréter par lui-même car de nombreuses autres variables peuvent en dépendre, telles que : le niveau de déformation cumulée (qui peut être appréhendé par une mesure de dureté, paramètre indicateur du niveau d'écrouissage) voire le trajet de déformation suivi, une modification de la contrainte d'écoulement plastique, la présence de zones à petits grains (micrométriques, voire nanograins), ...

L'écrouissage est présenté ici par une description premièrement macroscopique, avant de raffiner vers une échelle plus microscopique. Il est cependant nécessaire de garder en tête les interdépendances de certains paramètres.

2.(a) Niveau de déformation.

Le Hong a comparé le temps à rupture d'éprouvettes en A600 sollicitées sous chargement constant (360 ° C, milieu primaire, 30mLH₂/kgH₂O d'hydrogène dissous) pour des éprouvettes à l'état brut de réception (avec une couche écrouie) ou à l'état électropoli (entre 50 et 100 µm ont été retirés pour chaque face exposée). Il montre que le temps à rupture est plus rapide lorsque la couche écrouie est conservée et que la couche écrouie augmente la vitesse de propagation lente [7]. Les travaux de Bruemmer et al. [115] sur de l'A690 écroui entre 0 et 31% (éprouvettes de type CT, milieu primaire simulé à 360 ° C et 25 mLH₂/kgH₂O, K fixé à 30 MPa√m) montrent que la vitesse de propagation augmente avec l'écrouissage et d'autant plus après un seuil à 13-14% d'écrouissage (figure 23).

Si la vitesse de propagation peut augmenter du fait de l'écrouissage, certains auteurs suggèrent que la vitesse de propagation serait alors négligeable dès lors que la fissure atteindrait l'alliage sous-jacent, non écroui [116]. De plus, la sensibilité à la CSC dépendrait du chemin de déformation [117].

2.(b) Limite d'élasticité

Le niveau de sollicitation par rapport à la limite d'élasticité aurait une influence sur la sensibilité à la CSC. Ainsi, Le Hong montre par des essais sous chargement constant sur de l'A600MA (360 ° C, milieu primaire, 30 mLH₂/kgH₂O d'hydrogène dissous), qu'aucune fissuration par CSC n'a été observée lorsque la contrainte de l'essai était inférieure à la limite d'élasticité même pour des matériaux écrouis [7].

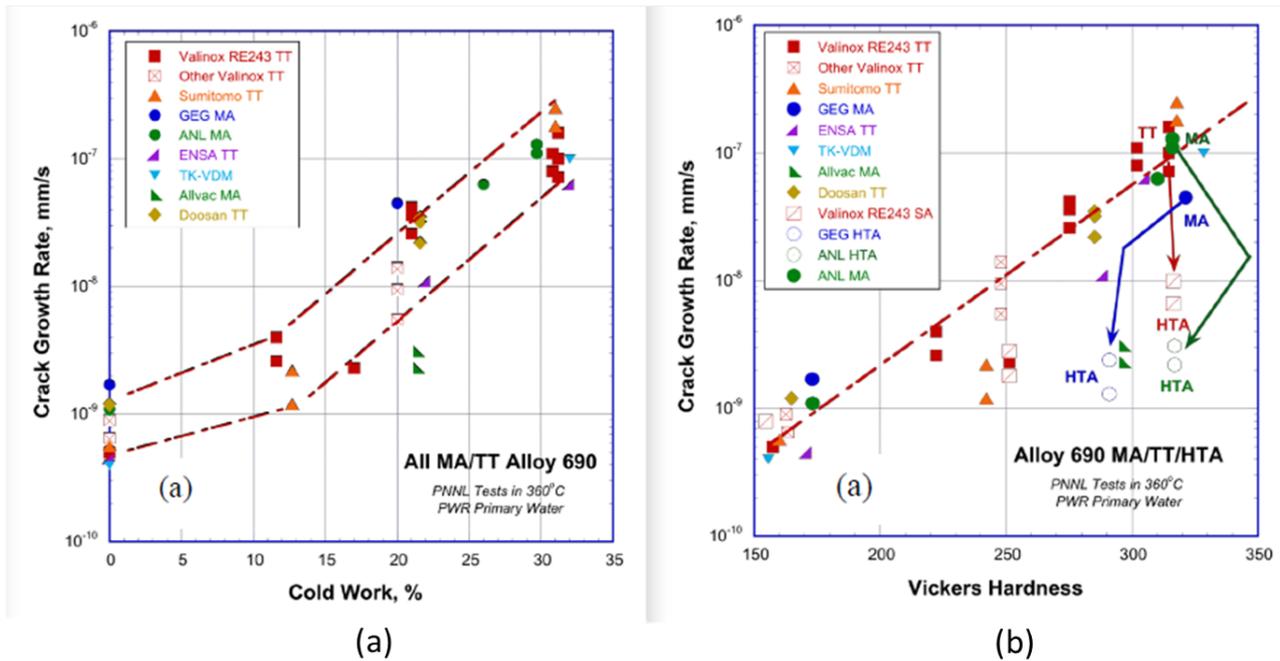


FIGURE 23 – Influence (a) de l'écroissage et (b) de la dureté sur la vitesse de propagation pour un alliage 690 testé en milieu primaire nominal à 360°C - [115].

De plus, le temps à l'amorçage tout comme la vitesse de propagation décroît fortement si un matériau est plus faiblement écroi, ce qui signifie qu'il y a nécessité de plastifier le matériau, *i.e* le niveau de sollicitation mécanique par rapport à la limite d'élasticité doit être suffisant, pour aboutir à de la fissuration par CSC [91,113] (figure 24). A noter que la présence de microplasticité, même pour une sollicitation macroscopiquement élastique, peut entraîner l'amorçage de CSC.

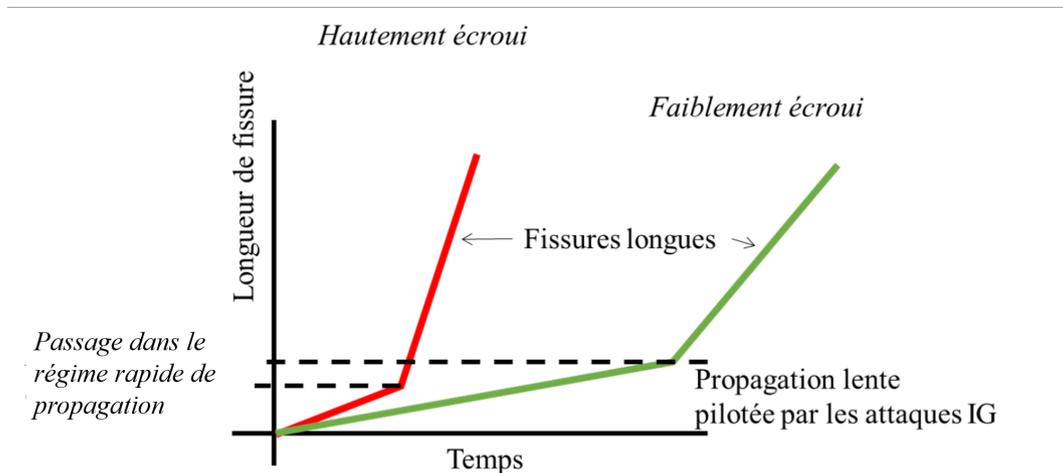


FIGURE 24 – Influence schématique de l'effet de l'écroissage sur l'amorçage et la propagation des fissures de CSC pour un alliage 600 selon son degré de plasticité - figure adaptée d'après [113].

2.(c) Dureté.

La dureté et la microdureté sont des indicateurs du niveau d'écroissage, qui sont couramment utilisés lors des expertises pour évaluer et localiser les zones écroies dans un composant. En revanche, la dureté est difficile à interpréter car elle ne dépend pas uniquement du niveau de déformation plastique du matériau.

Amorçage : une couche de dureté supérieure en surface pourrait être bénéfique vis-à-vis de l'amorçage de la CSC. Dans ce cas, le niveau de dureté élevé pourrait être davantage témoin du

niveau de contrainte associé ou de la présence d'une couche recristallisée. Youssef, par exemple, montre qu'à l'issue de 750 h en conditions primaires simulées à 360 ° C sur des éprouvettes U-Bends (A690 meulé), que si la dureté de la couche de surface évolue de 335 à 380 HV_{25g} à 20 μm , le nombre d'éprouvettes fissurées passe de 4 à 1 [118].

Propagation : les résultats qui concernent la vitesse de propagation font consensus et montrent que l'augmentation de la dureté, correspondant à une augmentation de la déformation plastique, entraîne une augmentation de la vitesse de propagation (figure 23) [115]. Des résultats similaires ont été observés sur de l'alliage 316L laminé à froid (éprouvettes de type CT, milieu primaire simulé à 320, 350 ou 360 ° C, 30 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène dissous) [116]. En revanche, certaines données ne sont pas en accord avec ce consensus (figure 27), ce qui révèle l'intervention d'autres facteurs sur le niveau dureté que le seul niveau de déformation plastique [103].

2.(d) Taille de grain.

Dans le cas de microstructures hétérogènes, en matière de taille et de morphologie de grains, lorsque des grains de morphologie allongée se retrouvent perpendiculaires à la sollicitation mécanique, certains auteurs suggèrent qu'ils favoriseraient l'amorçage puis la propagation des fissures (figure 25). Cela pourrait se justifier (1) par une concentration de contraintes au niveau des ces joints lors des procédés de laminage, (2) par un alignement de ces joints, exempts d'obstacles à la propagation (telles que des jonctions triples sur lesquelles est susceptible de s'arrêter la fissuration [47]) selon le mode de rupture I, (3) par une hétérogénéité dans la ségrégation et la précipitation entre les différents joints [119] ou (4) par une différence de comportement mécanique (les gros grains sont parfois plus écrouis car non restaurés que les petits, qui sont recristallisés). Yonezawa et al. montrent par exemple qu'il existe une dépendance sur la vitesse moyenne de fissuration pour un 690 TT écroui après laminage à froid (milieu d'essai : eau primaire à 350 ° C) qui fait intervenir à la fois la dureté et la taille de grain. Ils montrent que les vitesses de propagation les plus rapides sont retrouvées pour la taille de grain la plus importante (figure 27) [120] .



FIGURE 25 – Amorçage de CSC au niveau d'un grain allongé et propagation le long de ce joint de grain. L'échantillon est un A600MA, milieu primaire simulé à 360 ° C et 25 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène dissous - [119].

Des études conduites par Bruemmer et al. sur de l'A600 qui présente une couche recristallisée montrent une sensibilité moindre à l'amorçage. Les auteurs suggèrent que la couche recristallisée favorise la diffusion du chrome et donc la formation d'oxydes davantage protecteurs. En outre, cette couche permettrait de retarder le moment où les grains de la matrice et en particulier les grains de haute énergie HAGB, davantage sensibles à l'amorçage, sont exposés au milieu oxydant. Ainsi, ils montrent que si une pénétration d'oxyde dépasse la couche recristallisée, l'amorçage peut être observé [121]. Des résultats similaires ont été observés par Chang et al. pour un acier 304L ou 316L en eau primaire hydrogénée à 300 ° C. Ils observent des fissures moins nombreuses et moins profondes pour un état meulé par rapport à une finition par OPS qu'ils attribuent à la présence d'une couche de grains de petite taille conduisant à une oxydation plus uniforme (figure 26). [80,81]. En revanche,

rien ne prouve que seule la taille de grain soit responsable de cette meilleure résistance.

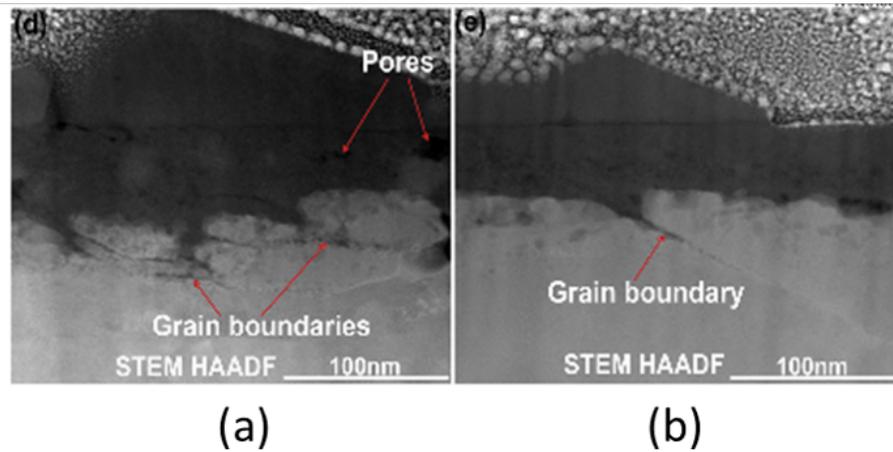


FIGURE 26 – Différence dans la morphologie des couches d'oxyde formées sur un acier 304L, oxydé en milieu primaire hydrogéné à 300 ° C pour (a) un état rectifié et (b) une finition à l'OPS - [80].

Néanmoins, la sensibilité à la CSC après rectification (meulage par exemple) est intimement liée à la sévérité du procédé : si les états bruts de réception peuvent être moins sensibles à la CSC [80,81,122], lorsque le procédé est sévère, il semble judicieux de retirer la couche de surface. Ainsi, Pemberton et al. qui montrent que si le procédé conduit à une rugosité et des contraintes de traction importantes, une sensibilité accrue à la CSC est observée par rapport aux états polis jusqu'à l'OPS [118,122].

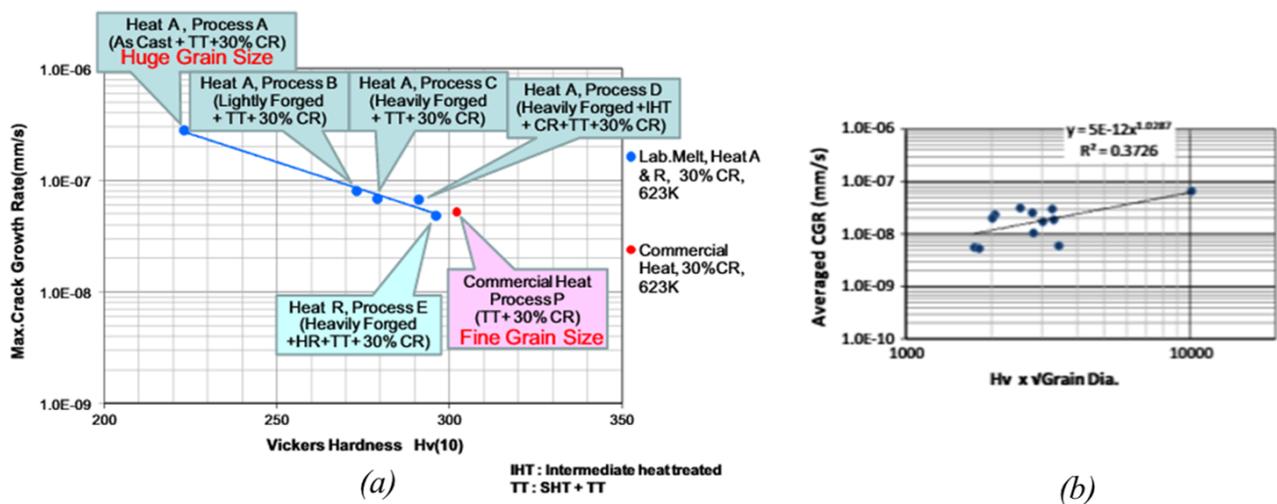


FIGURE 27 – Influence de la taille de grain et de la dureté sur la vitesse de propagation des fissures (A690 TT) en milieu primaire simulé à (a) 350 ° C et (b) 360 ° C. Figures tirées de [103].

III-4.3 Contraintes

3.(a) Contrainte de traction

La sollicitation macroscopique influence la capacité à amorcer la CSC selon son niveau et son orientation par rapport aux joints de grains. Nous avons vu en introduction de cette section qu'un seuil de contrainte local était nécessaire à amorcer de la CSC au niveau du joint de grains (ouverture en mode I) et à propager la fissure par la suite. Outre ces résultats, la littérature montre que (1) si la contrainte appliquée est trop faible, la fissuration n'est pas possible (figure 28) et (2) une augmentation de la contrainte appliquée réduit le temps à l'amorçage et entraîne des fissures qui se font plus profondes et plus nombreuses [9,119]. La relaxation est d'autant plus grande que la contrainte initiale est élevée.

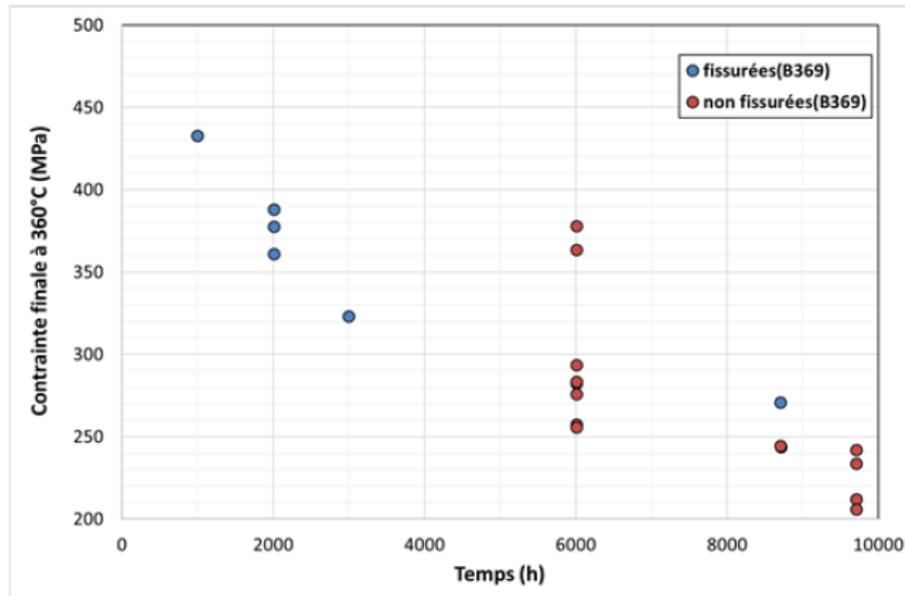


FIGURE 28 – Influence de la contrainte de traction à l’apex sur une éprouvette C-Ring sur le temps à la fissuration par CSC pour un A600 testé en milieu primaire hydrogéné à 360 °C - [9].

3.(b) Contrainte de compression

Certains procédés de rectifications de surface des composants industriels peuvent générer une couche de surface en compression, qui peut être bénéfique vis-à-vis de la CSC [89, 118, 122]. En revanche, une couche initialement en compression peut, en service et du fait des contraintes appliquées, passer en tension et donc ne plus protéger de la CSC [89].

A l’inverse, une couche en compression pérenne dans le temps pourrait permettre de grandement réduire la sensibilité à la CSC de l’A600 [89, 123–127]. C’est d’ailleurs cette approche qui est étudiée depuis quelques années comme solution de protection des surfaces. Ainsi, les procédés de grenailage par jet de cavitation ou par choc laser sont étudiés afin d’améliorer l’état de surface de composants actuellement en service par introduction de contraintes de compression à leur surface.

III-4.4 Présence d’inclusions

Outre les modifications de l’état mécanique et microstructural, certains matériaux peuvent contenir des inclusions, présentes en surface voire sous-jacentes. Bien que peu de données existent à l’heure actuelle sur leur rôle vis-à-vis de la sensibilité à la CSC en conditions primaires, nous pouvons déjà appréhender leur rôle néfaste par le retour d’expérience de la PFC n° 4 de Gravelines que nous avons présenté dans le chapitre introductif [5]. Nous pouvons également citer les résultats isolés suivants :

Déchaussement et cavités : dans certains cas la présence de carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) dans un alliage 182 et qui se déchaussent au moment du polissage en laissant place à des cavités micrométriques, pourraient former des sites d’amorçage préférentiels. Les auteurs observent une percolation de ces cavités par un chemin de fissuration de l’une à l’autre [128] (figure 29).

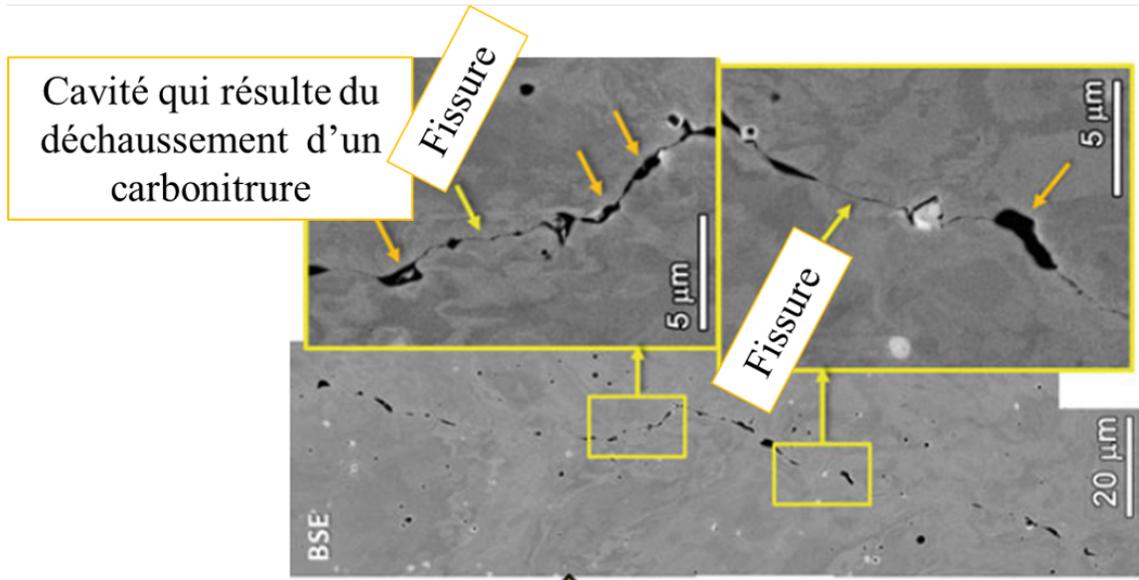


FIGURE 29 – Amorçage de CSC au niveau de cavités qui résultent de déchaussements de carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) lors du polissage et percolation par fissuration par CSC. L'échantillon est un alliage 182 testé sous chargement constant en milieu primaire nominal à 360 °C et 25 mLH₂/kgH₂O d'hydrogène dissous - [128].

Sites préférentiels d'amorçage : des fissures de CSC ont pu être amorcées sur des carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) (figure 30), mais *a priori*, ces fissures évoluent peu et restent peu profondes (de l'ordre de quelques micromètres), malgré un temps d'exposition de 10 000 h [129].

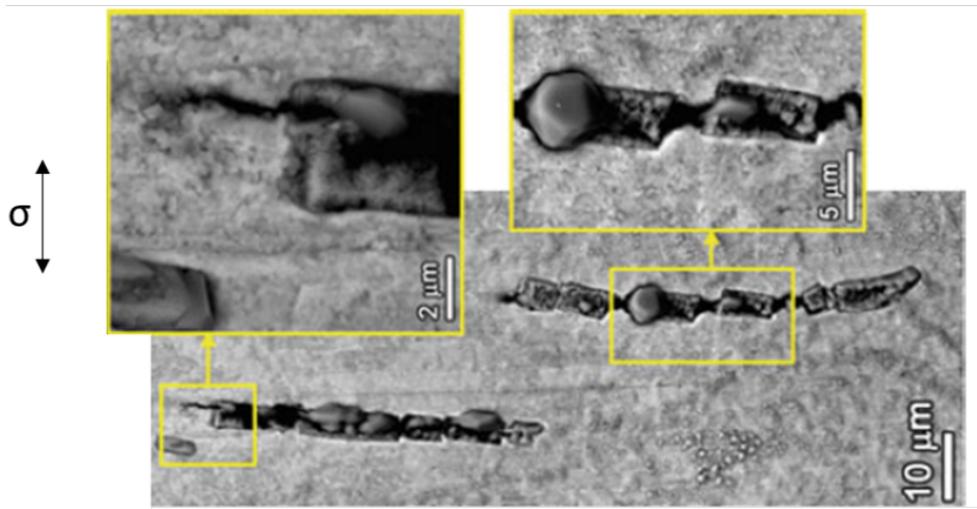


FIGURE 30 – Amorçage de CSC au niveau de carbonitrides (Ti,Cr)(C,N) sur un A690 testé sous chargement constant en milieu primaire nominal à 360 °C - [129].

Dissolution et rupture de l'oxyde de surface : la rupture de l'oxyde de surface a été observée au niveau d'inclusions de type oxyde d'aluminium, ou sulfure de manganèse *MnS* avec un enrichissement local en titane (dans un acier 304L) et dissoutes après exposition au milieu primaire. Les auteurs suggèrent que ces fissures de surface pourraient s'étendre en profondeur, bien que leur capacité à propager dans le métal n'a pas pu être observée [130]. De la même manière, des observations de fissuration intragranulaire "apparente" (acier 304L) ont été attribuées à la dissolution d'une inclusion d'oxyde (figure 31), préalablement fissurée par la mise en forme de la surface [114].

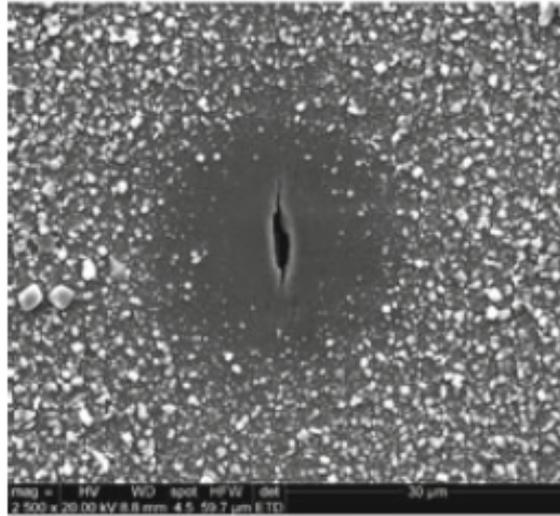


FIGURE 31 – Dissolution d’une inclusion en surface d’un acier 304L et amorçage de CSC intragranulaire. Essais de traction lente à 300 ° C en eau pure avec addition de 2 ppm de Li, 3 ppm de H_2 - [114].

Sensibilité accrue à la CSC : les fissures les plus importantes ont été observées au niveau d’inclusions. A titre d’exemple, l’état initial l’acier 304 de la figure 32 met en évidence des inclusions d’oxyde d’aluminium, avec la présence de régions enrichies en titane, manganèse, magnésium,... Les fissures observées sont de morphologie irrégulière et asymétrique (figure 32). Un enrichissement en titane et en manganèse a été mis en évidence, ainsi que l’absence d’aluminium à l’issue de l’essai [131].

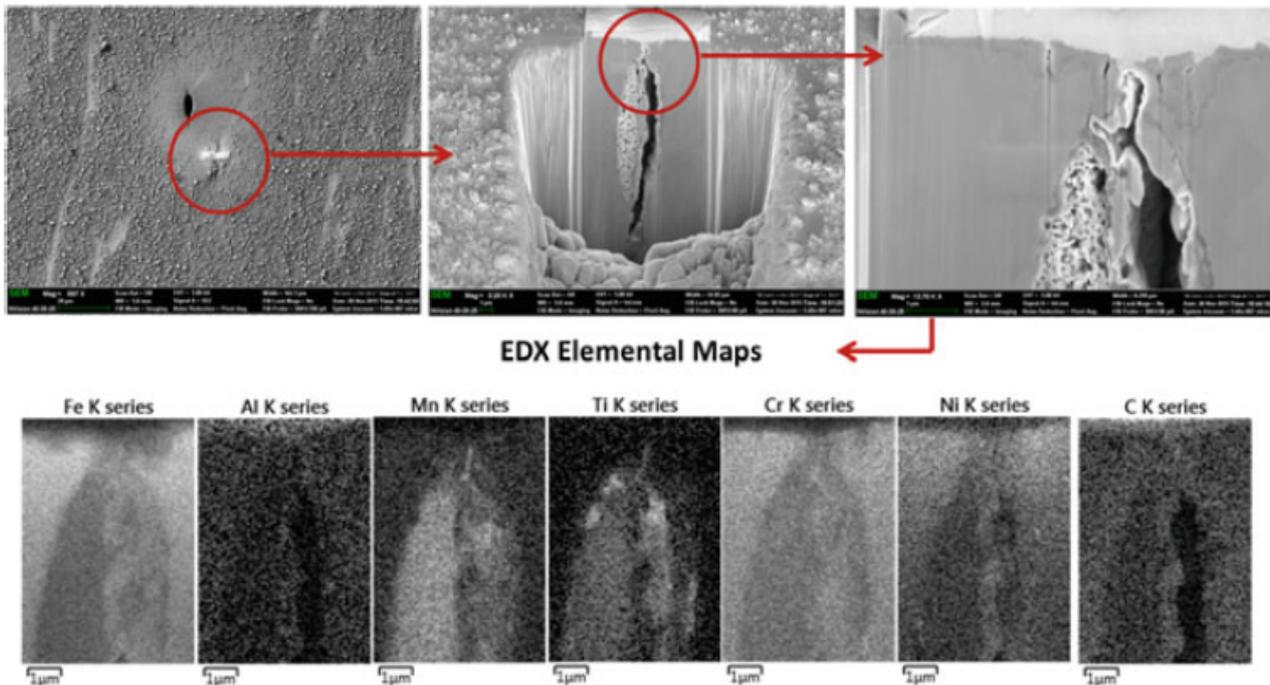


FIGURE 32 – Fissuration par CSC au niveau d’une inclusion (probablement une inclusion d’oxyde d’aluminium, enrichie en titane, manganèse, magnésium) après essai de traction lente sur un acier 304 en eau pure avec 2 ppm de Li et 30 mLH_2/kgH_2O d’hydrogène dissous - [131].

III-5 Mécanismes de CSC

Depuis la mise en évidence de la sensibilité à la CSC de l’A600 en eau pure par Coriou et al. en 1959 [15], de nombreux auteurs ont proposé des mécanismes pour expliquer ce phénomène.

A l'heure actuelle, plusieurs scénarii sont encore sujets à débat. Les mécanismes qui ont été historiquement proposés peuvent se classer selon le caractère anodique (dissolution d'éléments de l'alliage en pointe de fissure) ou cathodique (fragilisation par l'hydrogène) des phénomènes qu'ils décrivent.

Les descriptions proposées doivent permettre de décrire aussi bien la formation, voire la nucléation des fissures, le chemin de fissuration, leur cinétique, les faciès de rupture ainsi que l'influence des paramètres matériaux, de l'environnement et des sollicitations mécaniques.

Parmi les mécanismes proposés dans la littérature, aucun ne permet de rendre compte de l'intégralité des observations faites sur le REX et en laboratoire [92]. Cependant, certains mécanismes paraissent plus probables. Ils concernent : les mécanismes basés sur la rupture/dissolution du film passif [132], le modèle de Magnin "*corrosion enhanced plasticity model*" [133], ou des mécanismes basés sur l'oxydation interne et sélective [134,135]. Ce sont ceux-ci que nous allons présenter à présent.

III-5.1 Rupture du film passif et repassivation

Le mécanisme de rupture de film / re-passivation explique la fissuration par CSC par la rupture du film passif formé en surface et/ou en pointe de fissure [132,136–140]. Ce mécanisme est itératif et peut conduire à de la fissuration par CSC du fait d'une compétition entre vitesse de déformation et vitesse de repassivation.

Les étapes de base de ce mécanisme sont schématisées sur figure 33 :

- (a) formation du film passif en surface de l'alliage
- (b) rupture du film passif de surface, du fait de l'émergence de bandes de glissement, qui entraîne la mise à nu du métal sous-jacent
- (c) dissolution anodique localisée de l'alliage puis repassivation des lèvres de fissure. La compétition entre dissolution et repassivation conditionne la propagation par CSC de la fissure.
- (d) le mécanisme reprend à l'étape a.

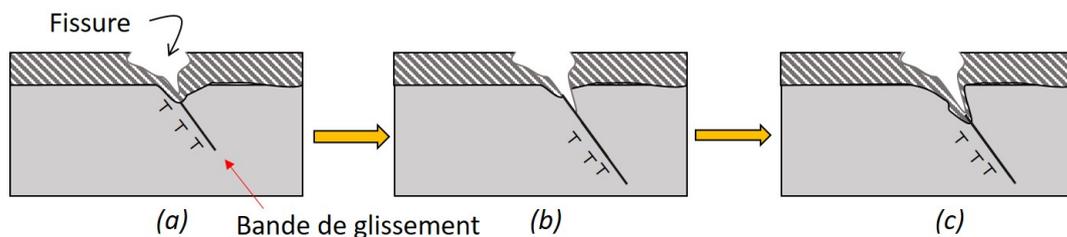


FIGURE 33 – Schéma du mécanisme de CSC en pointe de fissure par rupture de film et passivation - d'après [136].

Dans ce mécanisme, si la vitesse de repassivation est plus rapide que la vitesse de dissolution, la propagation de la fissure n'est pas possible. A l'inverse, une vitesse de dissolution rapide conduit à émousser l'amorce et donc la géométrie n'est plus favorable à la propagation.

Ainsi, pour que la fissure puisse se propager, il faut que la vitesse de dissolution soit à peu près équivalente à la vitesse de repassivation. La vitesse de déformation doit, quant à elle, être suffisante pour que la rupture du film passif puisse opérer.

Ce mécanisme permettrait d'expliquer la présence de stries - qui correspondent aux bandes de glissement émergentes - qui ont pu être observées au niveau des faciès de rupture. En revanche, le caractère purement intergranulaire de la fissuration des alliages 600 en milieu primaire est difficile à expliquer sur la base de ce mécanisme.

III-5.2 'Corrosion Enhanced Plasticity Model'

L'état de l'art met en évidence des similitudes entre la fissuration par CSC et la fissuration par fragilisation induite par l'environnement (hydrogène) [133, 136, 141, 142]. En milieu primaire, l'hydrogène peut provenir soit du H_2 dissous, soit de la réaction cathodique (électrolyse l'eau). A 300°C (température du milieu primaire), l'adsorption de l'hydrogène est faible [143].

Les résultats de nombreuses études suggèrent que l'hydrogène adsorbé puis absorbé en pointe de fissure serait susceptible d'interagir avec les dislocations et de favoriser leur nucléation. L'énergie d'interface serait également abaissée du fait de l'hydrogène, ce qui favoriserait la rupture.

Magnin et al. proposent en 1996 un modèle basé sur la plasticité et sur le rôle de l'hydrogène en pointe de fissure [133]. Le mécanisme se décrit tel que schématisé en figure 34 :

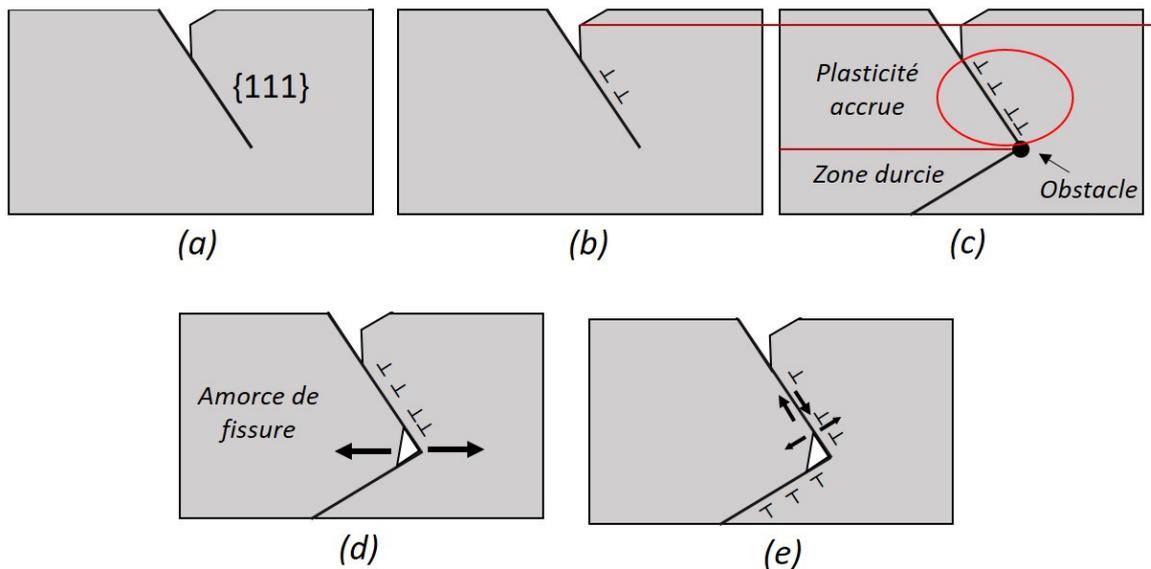


FIGURE 34 – Schéma du mécanisme de CSC par adsorption - corrosion assistée par la plasticité - d'après [133]

- (a) en pointe de fissure s'opère une dissolution anodique localisée de l'alliage mis à nu suite à l'émergence des bandes de glissement selon des plans $\{111\}$. Des lacunes sont ainsi créées par la dissolution anodique.
- (b) La réaction cathodique produit de l'hydrogène (H_2) qui s'adsorbe sur les plans de glissement. Il conduit à un écrantage du champ de contrainte issu des dislocations dans la zone plastique en pointe de fissure. Ainsi, l'activation de la plasticité, *i.e.* l'émission de dislocation, est facilitée. Il en résulte un adoucissement local et donc, une plasticité accrue.
- (c) les dislocations émises peuvent s'empiler sur des obstacles (tels que les précipités, les joints de grains, d'autres dislocations). L'hétérogénéité de déformation entre la zone adoucie et la zone écrouie conduit à l'augmentation de la contrainte locale.
- (d) lorsque cette contrainte locale atteint la contrainte à rupture, une fissure est susceptible de s'amorcer sur l'obstacle. En parallèle, l'hydrogène absorbé peut réduire la valeur de la contrainte seuil.
- (e) la propagation de la fissure s'opère le long des plans $\{111\}$ du fait de la diminution de l'énergie de cohésion des plans par l'absorption de l'hydrogène. Des dislocations sont émises pour accommoder la déformation et s'arrangent en pointe de fissure.
- (f) des fissures intragranulaires en zig-zag peuvent propager le long des facettes $\{111\}$.

La description de la fissuration par CSC expliquée par l'adsorption de l'hydrogène ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique. En effet, des études ont permis de mettre en évidence que le rôle de l'hydrogène lorsqu'il diffuse rapidement (cas de l'austénite à chaud) n'est pas systématique

et ne permettrait pas d'expliquer, à lui seul, la CSC observées expérimentalement [144,145]. Ainsi, Terachi et al. montrent, à l'issue d'essais sur de l'alliage 690 écroui, que la migration de lacunes et la formation de cavités sont responsables d'une sensibilité accrue à la CSC. Leurs travaux ne font pas consensus dans la communauté scientifique. Ils suggèrent une plasticité accrue du fait de la présence d'hydrogène, qui serait responsable d'un affaiblissement des propriétés des joints de grains et donc de l'ouverture d'une fissure (figure 35). Ils concluent néanmoins sur la difficulté à estimer quantitativement le rôle de l'hydrogène sur le mécanisme [146].

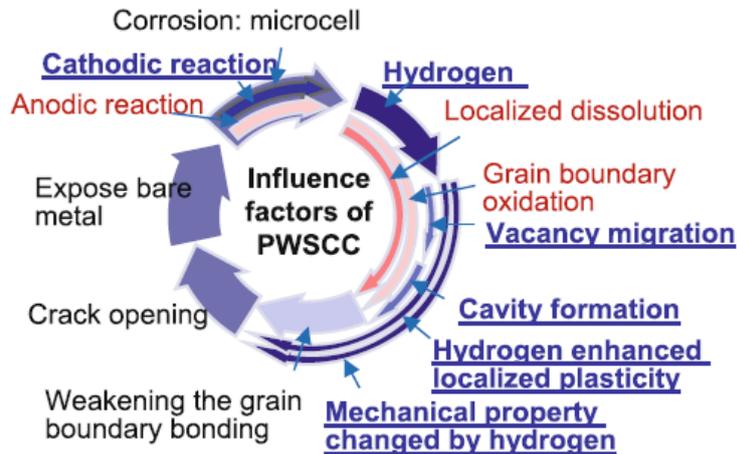


FIGURE 35 – Représentation schématique des interactions entre lacunes, formation de cavités et plasticité induite par l'hydrogène, tenues responsables du mécanisme de CSC - [146].

III-5.3 Oxydation interne

Le mécanisme d'oxydation interne a été proposé par Scott en 1993 pour l'alliage 600 en conditions primaires [135] et dérive du mécanisme proposé par Wood en 1983 (postulé pour le nickel allié au chrome ou à l'aluminium à haute température (800-1000 °C) [134]).

Wood et. al [134] ont mis en évidence une différence dans l'oxydation subie par les alliages de nickel selon leur teneur en chrome (oxydation sèche, à haute température : 800 - 1000 °C) : leurs résultats montrent une propension à l'oxydation intergranulaire pour les teneurs en chrome plus importantes et pour les températures plus faibles. Des nodules d'oxydes, *i.e* une oxydation intergranulaire discontinue, ont été observés le long des joints de grains, en profondeur de l'alliage.

Le mécanisme proposé par Scott en 1993 repose principalement sur la capacité de diffusion de l'oxygène sous forme atomique aux joints de grains de l'alliage 600. L'oxygène s'adsorberait à l'état atomique ou entraînerait l'oxydation sélective de certains éléments présents aux joints de grains. Ces actions fragiliseraient les joints de grains du fait de (i) la formation d'oxydes intergranulaires fragiles ou (ii) l'affaiblissement des liaisons métalliques par un transfert de charge entre les atomes de l'alliage et l'oxygène adsorbé.

Le mécanisme, tel que postulé dans ces travaux, se décrit en plusieurs étapes, schématisées en figure 36 :

- (a) formation d'un oxyde (poreux) aux joints de grains, par oxydation préférentielle du chrome. Cette oxydation localisée entraîne une fragilisation des joints de grains.
- (b) amorçage de microfissures intergranulaires le long des zones fragilisées.
- (c) la propagation s'explique par l'alternance de phases d'oxydation, donc de fragilisation des joints de l'alliage, puis de rupture de cet oxyde, qui conduit à l'avancée progressive de la fissure.

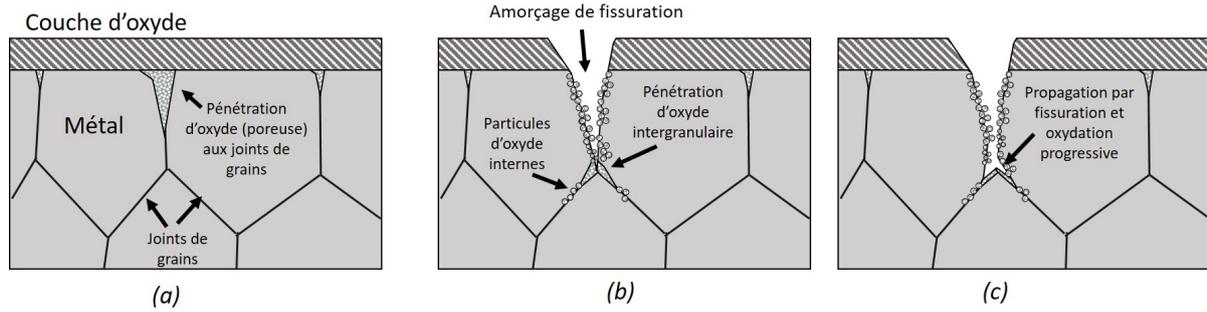


FIGURE 36 – Schéma du mécanisme de CSC par oxydation interne - d'après [135].

Le mécanisme a depuis été repris et étoffé. Laghoutaris met ainsi en évidence en 2009 (alliage 600 en milieu primaire) une distinction dans la nature des oxydes formés sur les lèvres et en pointe de fissure sur des fissures selon qu'elles semblent avoir, ou non, propagé [47]. Les fissures qu'il qualifie d'actives, *i.e* celles qui se propagent, présentent de la chromine Cr_2O_3 en pointe et des oxydes de type NiO , $Ni(Fe, Cr)_2O_4$ au niveau des lèvres de la fissure, tel que schématisée sur la figure 37. Il montre la présence d'une zone déchromée **dissymétrique**, enrichie en fer et nickel, en amont de la pointe. Il justifie les différences dans les oxydes par une modification du potentiel électrochimique local, réducteur en pointe de fissure et qui augmente en s'en éloignant, pour se rapprocher de celui du milieu qui est plus favorable à la formation des oxydes NiO , $Ni(Fe, Cr)_2O_4$. Les fissures qui ne se propagent pas ne présentent ni zone déchromée, ni oxyde de chrome.

La fissuration par CSC résulterait ainsi d'un mécanisme discontinu, où la fragilisation des joints de grains s'opère du fait (1) de l'appauvrissement local en Cr de l'alliage et (2) de la présence de Cr_2O_3 en pointe de fissure. Deux hypothèses permettraient d'expliquer la formation de cet oxyde de chrome dissymétrique :

- (i) la diffusion rapide du Cr depuis la matrice vers la pointe de fissure, favorisée par la présence de courts-circuits de diffusion, telles que les lacunes et les dislocations engendrées par la déformation des grains. Cette étape est cinétiquement limitante car le transport d'oxygène en pointe de fissure est rapide [47]. En revanche, Laghoutaris n'a pas observé de nodules d'oxyde discontinus en pointe de fissure (examens MET), à l'inverse de Panter qui en avait mis en évidence par SIMS inverse [37].
- (ii) la formation d'une zone appauvrie en Cr dissymétrique résulterait de la présence de courts-circuits de diffusion (lacunes et/ou dislocations). Du fait que le matériau étudié par Laghoutaris était déformé, il peut exister des hétérogénéités de déformation de part et d'autre du joint de grains, *i.e* des hétérogénéités de courts-circuits de diffusion qui favoriseraient la diffusion du chrome dans un des deux grains [47]. La dissymétrie de l'appauvrissement pourrait également résulter de la migration des joints de grains assistée par la diffusion (DIGM) [40, 49–51].

Dans ce modèle, la plasticité influencerait sur la diffusion du Cr et donc sur la formation de Cr_2O_3 avec la zone appauvrie, tous deux supposés marqueurs de la propagation des fissures.

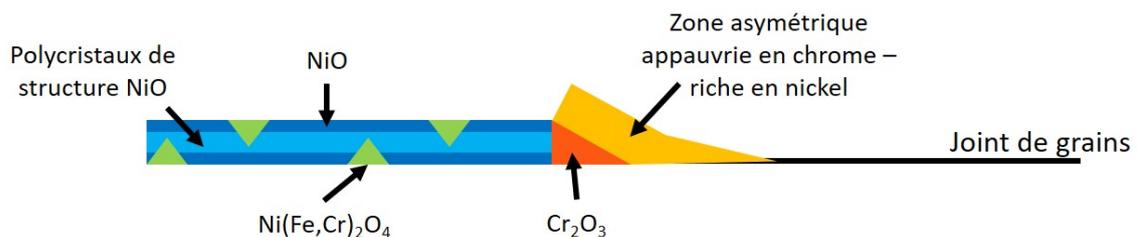


FIGURE 37 – Représentation schématique des oxydes formés en pointe et sur les lèvres des fissures principales, pour de l'alliage 600 en conditions primaires. La pointe de fissure et les lèvres ne sont pas schématisés selon la même échelle - d'après [47].

Synthèse : CSC de l'A600 en milieu primaire simulé

L'amorçage et la propagation dépendent de **paramètres environnementaux** :

- (1) ce sont des processus thermiquement activés ;
- (2) la sensibilité est maximale au niveau du potentiel d'équilibre du couple Ni/NiO ;
- (3) une légère augmentation de la teneur en lithium pourrait accélérer la propagation.

L'influence des **paramètres matériaux** concerne :

- (1) la teneur en chrome, qui lorsqu'elle augmente est bénéfique en tous points sur la fissuration par CSC ;
- (2) les carbures intergranulaires qui réduisent la sensibilité à la CSC ;
- (3) le type de joint : les joints de grains de forte désorientation ont plus de probabilité d'amorcer de la fissuration, les joints CSL $\Sigma 3$ pourraient être immunisés.

Les études sur l'influence de l'**état de surface** sur la CSC montrent que :

- (1) dans certains cas, les surfaces brutes de réception ou polies mécaniquement sont moins sensibles à la CSC que des surfaces polies miroir avec finition à l'OPS. Cela peut s'expliquer par la présence (i) de contraintes de compression dans les surfaces brutes, (ii) de couches à petits grains, (iii) de couches écrouies, ...
- (2) de manière générale, l'écrouissage favorise la CSC, en réduisant le temps à l'amorçage et en augmentant la vitesse de propagation ;
- (3) la dépendance à la dureté ne semble pas faire consensus et pourrait être couplée à l'influence d'un autre paramètre tel que la taille de grain ;
- (4) la présence d'inclusions, au sens large du terme et qui regroupe plusieurs familles (oxydes, carbonitrides, MnS, ...) paraît néfaste vis-à-vis de la CSC par leur capacité à se dissoudre, à se déchausser ou à modifier les conditions électrochimiques locales.

A l'heure actuelle, plusieurs scénarii sont encore sujets à débat pour expliquer la fissuration par CSC. **Trois mécanismes** historiques ont été présentés :

- (1) mécanisme par rupture de film et repassivation qui se base sur une compétition entre (i) vitesse de déformation, (ii) vitesse de dissolution et (iii) vitesse de repassivation ;
- (2) 'corrosion enhanced plasticity model', dans lequel l'hydrogène et son rôle sur la plasticité jouent un rôle important ;
- (3) mécanisme d'oxydation interne, qui considère l'oxydation préférentielle du chrome. La plasticité est supposée favoriser la diffusion du Cr ;

IV. Modélisation de la CSC

Comme le soulignent régulièrement de nombreux ingénieurs, le besoin d'un modèle fiable pour prévoir le comportement en CSC des composants en service est important [8,89]. En 2009, Benhamou et al. publient un graphique (figure 38), qui montre les prévisions de rupture par CSC sur des pénétrations de fond de cuve périphériques estimées sensibilisées à la CSC. Ils estiment qu'entre 40 et 60 années de service, des PFC périphériques sensibles à la CSC pourraient amorcer des fissures. Le modèle qu'ils utilisent est un modèle empirique déterministe (modèle des indices), couplé à une approche Monte Carlo.

En introduction de ce manuscrit, nous avons vu que certains retours d'expérience (survenus après la publication de cette communication), montrent qu'il a été possible d'observer des amorces de CSC avant ce seuil de 40 années de service [5], du fait d'un état microstructural en surface et en volume particulier (présence d'inclusions d'oxyde riches en aluminium et magnésium issues de l'élaboration). Ces hétérogénéités microstructurales ne sont, en l'état, pas considérées dans les modèles empiriques qui considèrent des paramètres macroscopiques, tant pour le matériau, que pour la contrainte et le milieu.

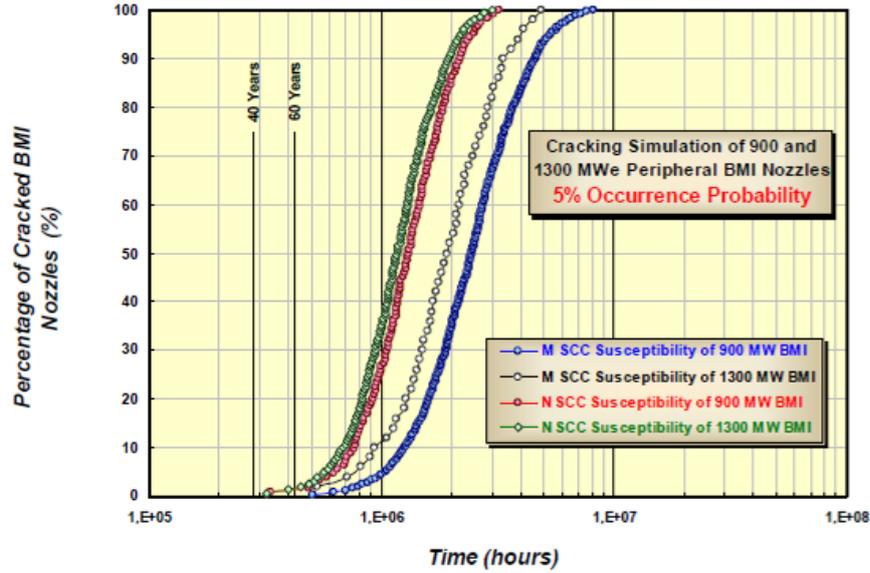


FIGURE 38 – Simulation de la sensibilité à la fissuration par CSC des PFC périphériques du parc nucléaire français avec le modèle des 'indices' déterministe couplé à une approche Monte Carlo déterministe - [8].

Ces allers-retours entre évolutions des modèles et retours d'expérience montrent la nécessité de décrire le comportement en CSC par des variables plus locales (définies là où se produit la fissuration) et qui décrivent l'ensemble du scénario de fissuration. De nombreuses études ont ainsi été conduites dans l'objectif de comprendre le phénomène de CSC pour (1) raffiner les modèles existants et (2) en développer de nouveaux.

Nous présentons ici les modèles ingénieurs de prévision de la fissuration par CSC de l'A600 en milieu primaire, en débutant par la présentation des modèles historiques et leurs limitations, pour terminer par la présentation du modèle ingénieur développé à EDF, pour lequel l'implémentation de nouvelles variables a motivé ces travaux de thèse : le '*modèle local*'.

IV-1 Modèle empirique de CSC

IV-1.1 Modèle des 'indices' pour l'amorçage

Le modèle des indices est un modèle déterministe mais qui peut être couplé à une approche de Monte-Carlo, développé conjointement par Framatome et EDF [6] et qui relie le temps à l'amorçage t_a à trois indices, selon l'équation empirique 4 :

$$t_a = \frac{10000}{i_m * i_T * i_\sigma} \quad (4)$$

avec :

- i_m l'indice matériau et qui définit la sensibilité à la CSC de la coulée / du composant industriel.

Il prend essentiellement en compte la répartition des carbures de chrome.

- i_T qui rend compte de l'activation thermique de l'amorçage de la CSC selon l'équation 5, avec $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ et $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$, l'énergie d'activation de l'amorçage. T est en Kelvin.

$$i_T = 9,49 * 10^{15} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

- i_σ qui considère l'effet de la contrainte selon l'équation 5.

$$i_\sigma = 2,44 * 10^{-11} * \sigma^4 \quad (6)$$

Le modèle a été calibré de sorte que le temps d'amorçage des tubes de générateur de vapeur (température de 325 °C) soit de 10 000 h si la contrainte de service est de 450 MPa. En revanche, ce modèle ne permet pas de relier le temps à l'amorçage à une profondeur d'amorce.

Pour identifier les paramètres, il a été nécessaire de conduire des essais de CSC sur des éprouvettes (de type U-Bend, C-Ring, O-Ring, selles de cheval) jusqu'à l'amorçage de fissuration.

Depuis lors, des indices matériaux, de contrainte et de température ont été déterminés pour plusieurs éprouvettes de laboratoires et composants en A600, tels que les PFC.

Ces résultats ont par ailleurs motivé des programmes de surveillance adaptés et des évolutions des dépendances des indices. Par exemple, Le Hong conseille, lorsque les matériaux sont sollicités au-delà de leur limite d'élasticité, de corriger l'indice i_σ pour les matériaux écrouis [7].

De manière générale, ce modèle empirique présente les limitations suivantes :

(1) il est nécessaire d'observer expérimentalement ou avec le REX l'amorçage de la fissuration par CSC pour identifier les paramètres. De plus, la modèle ne relie pas le temps à l'amorçage à une profondeur d'amorce. Or, en l'absence de détection d'amorçage précise, les fissures observées peuvent se trouver dans le régime de propagation lente, voire rapide. A l'inverse, un modèle de propagation peut être chaîné dès lors que le temps à l'amorçage est atteint, quand bien même aucune fissuration n'a eu lieu. Pour ces deux raisons, il est difficile d'appliquer une loi de propagation à l'issue du modèle d'amorçage.

(2) il est empirique et ne se base sur aucun phénomène physique pour expliquer la fissuration.

Ainsi, ces limitations rendent difficile l'extrapolation du modèle identifié en laboratoire à un composant industriel.

IV-1.2 Approche de Monte-Carlo

Un modèle probabiliste a été développé en parallèle du modèle des indices pour l'amorçage [8]. Il repose sur une distribution de Weibull pour déterminer le temps à rupture, selon l'équation 7 :

$$\ln(\ln(\frac{1}{1-F(t)})) = \beta * \ln(t - t_0) + \beta * \ln(\eta - t_0) \quad (7)$$

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

Benhamou et al. expliquent que ce modèle n'est pas pertinent lorsqu'appliqué aux composants, tels que les PFC, qui n'ont pas encore fissurés car il induit une très large surestimation du temps à rupture [8].

Une évaluation du 'modèle des indices' par une approche de Monte-Carlo a ainsi été proposée, et repose sur des tirages aléatoires des données d'entrée du modèle dans une distribution normale centrée sur la moyenne de chaque indice. Le temps à rupture des composants est ainsi évalué selon une probabilité d'occurrence. Les comparaisons entre la distribution de Weibull et l'évolution du 'modèle des indices' montrent que le deuxième modèle reproduit mieux le retour d'expérience (figure 39).

IV-1.3 Propagation

Un modèle de propagation rapide, chaîné à la description de l'amorçage, permet de prévoir l'avancée d'une fissure principale et de garantir l'intégrité du composant ou d'anticiper des opérations de maintenance.

A EDF, deux lois de propagation ont été définies : une loi puissance et une loi qui se base sur une dépendance sigmoïde [147].

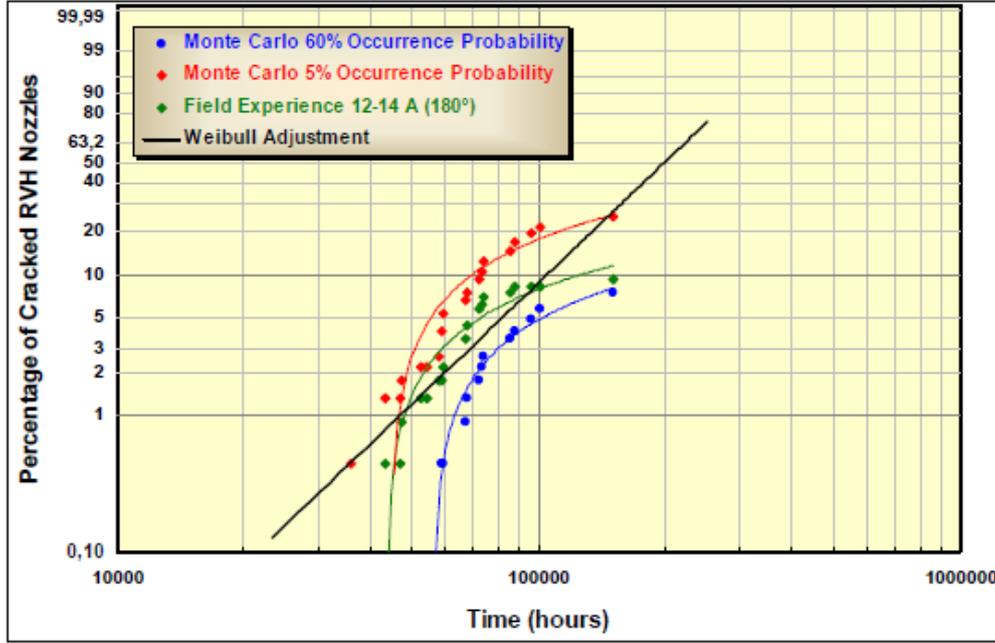


FIGURE 39 – Comparaison entre l'évolution du modèle des 'indices' par une approche de Monte-Carlo et un ajustement selon une loi de Weibull avec les données du retour d'expérience - [8].

3.(a) Loi Puissance

Une loi de propagation a été empiriquement définie [148, 149]. La vitesse de propagation de la fissure da/dt est définie à partir du facteur d'intensité de contrainte K , calculé à la pointe de la fissure (équation 8) :

$$\frac{da}{dt} = \alpha * (K - K_{IGSCC})^n * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

où da/dt est en $\mu m/h$, K est le facteur d'intensité de contrainte en $MPa\sqrt{m}$, α et n sont des constantes, E_a est l'énergie d'activation de la propagation, K_{IGSCC} est le seuil de facteur d'intensité de contrainte pour lequel est observé la propagation. Pour rappel, la littérature montre que K_{IGSCC} vaut entre 5 et 10 $MPa\sqrt{m}$.

Cette loi a été adaptée selon les besoins pour considérer l'évolution de la fissuration dans certains composants, en intégrant l'effet de l'écroutissage ou par la suite, de la teneur en hydrogène dissous.

L'équation 9 permet d'intégrer l'effet de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures, définie par une loi enveloppe [147, 150] :

$$Max\left(\frac{da}{dt}\right) = \alpha * (K - K_{IGSCC})^n * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * h(\Delta EcP) * g(\epsilon) \quad (9)$$

avec dans le cas des pénétrations de fond de cuve : $K_{IGSCC} = 9 MPa\sqrt{m}$, $n = 0,5$

$h(\Delta EcP)$ est défini selon l'équation 10, d'après les paramètres identifiés par Young et al. [151] :

$$h(\Delta EcP) = 1 + 3,604 * \exp\left(-\frac{1}{2} * \left(\frac{\Delta EcP + 11,33}{43,36}\right)^2\right) \quad (10)$$

$g(\epsilon)$ est défini selon l'équation 11.

$$g(\epsilon) = 1 + 31\epsilon \quad (11)$$

La limitation principale de cette loi est la suivante : la vitesse de propagation est nulle dans le cas où $K < K_{IGSCC}$, même si l'amorçage est prévu par le modèle des indices. Ainsi, le stade lent de

fissuration ne doit pas être oublié et doit être inclus soit dans la prévision de l'amorçage, soit dans le modèle de propagation.

3.(b) Loi sigmoïde

L'équation 12 donne la loi de vitesse de propagation selon une dépendance sigmoïde au facteur d'intensité de contrainte. La loi intègre ainsi explicitement le régime de fissuration lent, ce qui contre la limitation précédemment rencontrée dans le cas d'une description par la loi puissance :

$$\text{Max}\left(\frac{da}{dt}\right) = \alpha * \frac{K^n}{1 + \exp(-\lambda(K - K_{IGSCC}))} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * h(\Delta EcP) * g(\epsilon) \quad (12)$$

avec dans le cas des pénétrations de fond de cuve : $K_{IGSCC} = 12 \text{ MPa}\sqrt{m}$, $n = 0,5$ et $\lambda = 0,8$. Les fonctions $h(\Delta EcP)$ et $g(\epsilon)$ sont données par les équations 10 et 11, respectivement.

IV-2 'Modèle local'

Nous avons vu que le modèle empirique des indices, malgré une évolution probabiliste, entraîne nécessairement des limitations par la façon dont il a été construit. En particulier (1) la propagation est difficile à chaîner dès lors que le temps à l'amorçage ne couvre pas la totalité de la propagation lente, (2) les phénomènes décrits ne sont pas locaux, à l'inverse de la fissuration par CSC et (3) il est nécessaire d'observer expérimentalement de la CSC pour définir des indices. Dès lors, l'étude d'une nouvelle coulée ou d'un nouveau paramètre s'accompagne d'essais dont la durée, à l'échelle du laboratoire (plusieurs milliers d'heures) peut être contraignante. S'est ainsi imposée la nécessité du développement d'un nouveau modèle, qui puisse pallier ces limitations et être plus facilement transposable du laboratoire vers les composants industriels, en s'appuyant davantage sur les mécanismes impliqués.

IV-2.1 Description et fonctionnement du modèle local

Le modèle 'local' est un modèle phénoménologique de CSC dont le développement a été motivé par la nécessité de prévoir la fissuration par CSC à partir de paramètres définis à l'échelle du joint de grains ou de la pointe de fissure et qui puisse décrire l'intégralité du processus, *i.e* l'incubation (fragilisation des joints de grains par l'oxydation), l'amorçage (probabilité de rupture des joints affaiblis) et la propagation. Il a d'abord été développé pour l'alliage 182 [10,13] puis adapté à l'alliage 600 [9,11,14,53] et plus récemment aux alliages 718, 725 et aciers 316(L), A286 et Nitronic 50 HS.

Ce modèle permet de calculer un temps à l'amorçage ainsi que la localisation des amorces, puis le chemin de propagation d'une ou plusieurs fissures de CSC. Pour fonctionner, il est nécessaire d'avoir préalablement défini l'état microstructural (nombre de joints de grains simulés et répartition des carbures aux joints de grains essentiellement), les conditions environnementales (température, hydrogène dissous), les champs de contraintes et de déformation ainsi que le critère d'arrêt (qui peut être un temps de simulation et/ou une profondeur maximale de fissuration). Le modèle constitué de trois briques qui permettent, chacune, de décrire une étape de la fissuration par CSC (figure 40)⁴ :

1.(a) Conditions initiales (encadré gris)

1.(a).i Etat mécanique

Les champs de contrainte et de déformation du composant ou de l'éprouvette sur lequel le modèle local sera appliqué sont simulés par calculs éléments finis. Pour chaque nœud de surface de la structure modélisée par éléments finis, une population de joints de grains est simulée.

Une contrainte d'ouverture est ensuite attribuée à chaque joint de grains par un tirage aléatoire dans une gaussienne centrée sur la contrainte principale maximale calculée au nœud de la structure macroscopique. L'écart-type de la gaussienne est extrapolé à partir de la valeur moyenne des contraintes

4. Le lecteur pourra se référer aux thèses de Wehbi (2014) [10] et Caballero (2016) [9] pour davantage d'indications sur les stratégies d'identifications du modèle local

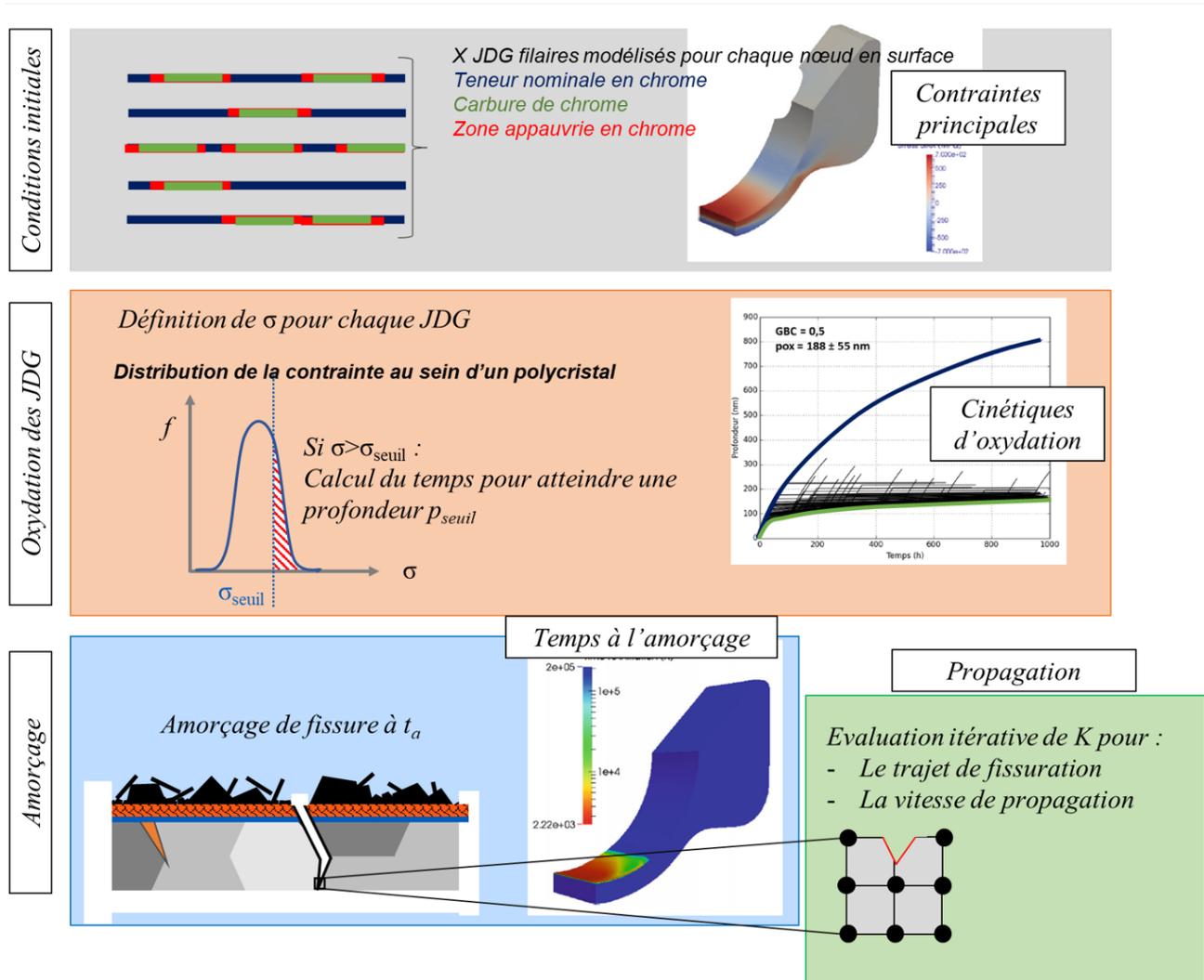


FIGURE 40 – Fonctionnement du modèle local et comportements étudiés pour chaque étape du mécanisme. Les simulation des éprouvettes de C-Ring ouverts sont issues de [14] et les cinétiques d'oxydation de [9].

de la distribution, à l'aide d'une fonction analytique déterminée à partir de calculs par éléments finis sur des agrégats polycristallins.

1.(a).ii Etat microstructural

Dans le modèle local, les joints de grains sont des objets filaires, décrits en 1D et qui peuvent contenir les phases suivantes : phase de teneur nominale en chrome (bleu), carbure de chrome (vert), zone appauvrie en chrome (rouge). La répartition de ces phases est définie statistiquement selon les paramètres microstructuraux de sorte que le comportement des joints de grains modélisés au niveau du nœud coïncident avec le GBC défini ainsi que la taille des carbures et de l'étendue de zones appauvries en Cr adjacentes.

1.(b) Incubation et amorçage (encadrés orange et bleu)

L'incubation (fragilisation des joints de grains) est un prérequis à l'amorçage. Dans le modèle local, l'amorçage est défini par la probabilité qu'un joint oxydé rompe. Il est défini par deux critères :

- une contrainte seuil. Pour l'alliage 600 elle est évaluée à 330°C à 670 MPa [9, 11]
- une profondeur critique d'amorçage. Pour l'alliage 600 elle vaut 300 nm [9, 11].

Pour réduire les temps de calculs sur de grandes populations de joints de grains (plusieurs centaines de milliers à l'échelle d'un composant), le temps d'oxydation n'est évalué que pour les joints qui sont susceptibles de rompre, *i.e* ceux pour lesquels la contrainte tirée aléatoirement dans la gaussienne est

supérieure à 670 MPa.

L'oxydation est définie par une loi logarithmique, fonction du temps d'oxydation et qui repose sur des paramètres matériaux, une dépendance à la température, à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et à l'écroutissage.

La profondeur d'oxydation pour la phase i à l'instant t est définie par l'équation 13 :

$$p_i(t) = b_i * \ln(1 + c_i * t) * f(T) * g(\Delta EcP) \quad (13)$$

avec b_i et c_i les paramètres matériaux définis pour chaque phase (teneur nominale en chrome, carbure de chrome, zone appauvrie en chrome). $f(T)$ est une loi d'Arrhenius, définie selon l'équation 14 et $g(\Delta EcP)$ est défini selon l'équation 15 :

$$f(T) = A * \exp\left(\frac{-E_{a_{ox}}}{RT}\right) \quad (14)$$

où A est une constante, $E_{a_{ox}}$ l'énergie d'activation de l'oxydation (en J/mol), R la constante des gaz parfaits et T la température d'essai (en K).

$$g(\Delta EcP) = q_1 + q_2 * \exp(-q_3 * \Delta EcP) \quad (15)$$

où q_1 , q_2 et q_3 sont des constantes et ΔEcP l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO.

Lorsque la phase i est intégralement consommée (la longueur d'oxydation vaut p_i), le modèle calcule la profondeur d'oxydation de la phase $i + 1$. Pour ce faire, la cinétique d'oxydation de cette deuxième phase débute au niveau de la profondeur p_i (figure 41). Du fait des carbures, il se peut donc que le passage d'une phase à l'autre positionne la cinétique au niveau de l'asymptote. Le passage d'une phase à l'autre s'effectue sans délai.

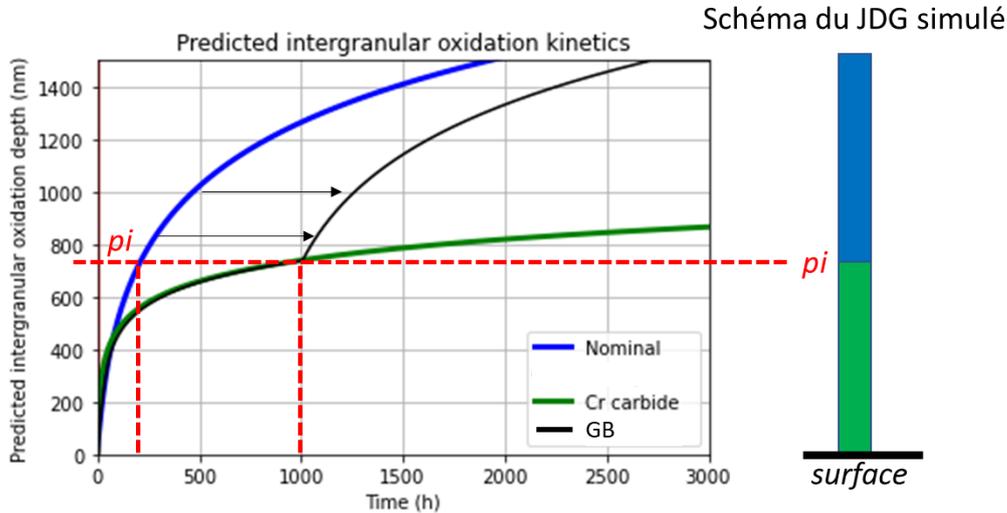


FIGURE 41 – Représentation schématique de l'enchaînement de phases pour le calcul de la cinétique d'oxydation du joint de grains.

Lorsque $p(t)$ atteint la profondeur seuil, il y a amorçage de fissure (puisque la contrainte est supérieure à la contrainte seuil). Le temps nécessaire pour atteindre cette profondeur seuil est le temps d'amorçage.

Un champ du temps à l'amorçage minimal peut ainsi être obtenu et affecté à chaque nœud de surface du maillage de l'éprouvette ou du composant (éprouvette C-Ring ouvert dans l'encadré bleu sur la figure 40).

1.(c) Propagation

Lorsqu'une fissure est amorcée, son extension est définie par une loi de propagation puissance ou sigmoïde, introduites dans le paragraphe précédent (équations 9 et 12).

Pour chaque incrément d'avancée de la fissure, le facteur d'intensité de contrainte K est réévalué selon une fonction analytique, comme celle donnée par l'équation 16 :

$$K = \alpha * \sigma * \sqrt{\frac{\pi * p}{1000}} \quad (16)$$

où p est la profondeur de fissure (mm), σ la contrainte macroscopique (en MPa), α une constante égale à 1,3.

1.(d) Arrêt de la simulation

La simulation s'arrête lorsque la profondeur de fissure atteint la profondeur de fissure définie par l'utilisateur ou lorsque le temps simulé atteint le temps limite imposé.

IV-2.2 Simulation de composants par le modèle 'local'

Le modèle local commence à être utilisé pour évaluer la sensibilité à la CSC des composants (en parallèle du modèle des indices), pour valider les retours d'expériences ou pour des études paramétriques.

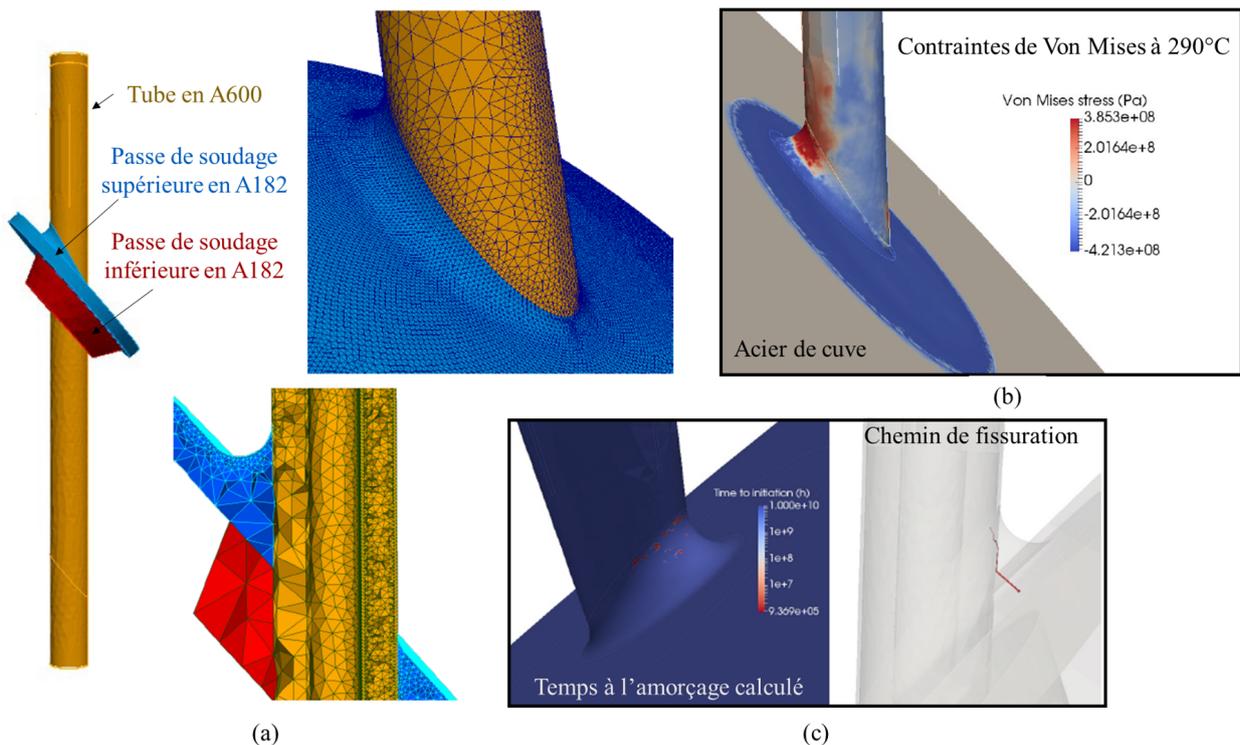


FIGURE 42 – Exemple de la faisabilité de la simulation de l'amorçage et de la propagation de fissures de CSC sur un composant réel (PFC) à partir du modèle 'local'. L'acier de cuve n'est pas représenté sur la figure (a) - [152].

La figure 42 montre l'exemple d'une simulation sur une PFC en A600 (pour laquelle l'amorçage résulterait du champ de contraintes induit par le procédé de soudage), qui valide la capacité du modèle à simuler le comportement à l'échelle macroscopique, à partir de données et de simulations à l'échelle des joints de grains [14, 152].

IV-2.3 Evolution du modèle local

La dépendance à de nouveaux paramètres est en cours d'étude et le 'modèle local' est en constante évolution et consolidation. En 2019, par exemple, la mise à jour par les travaux de Chen a permis

d'y intégrer l'effet de l'écroutissage sur l'oxydation intergranulaire de l'A600 [53] par la dépendance du paramètre b_i avec la déformation ϵ (équation 17).

$$b_i(\epsilon) = b_0 * \left(1 + \frac{b_1 * \epsilon^{b_2}}{1 + \exp(-b_3 * (\epsilon - b_4))}\right) \quad (17)$$

avec b_0 , b_1 , b_2 , b_3 et b_4 des constantes.

Ses travaux montrent en effet que l'écroutissage a peu d'effet à 360 ° C, tandis que son effet est important à 290 ° C au-delà de 10% d'écroutissage (pré-déformation par traction uniaxiale). Une forte réduction de l'énergie d'activation apparente (30 kJ/mol au lieu de 139 kJ/mol) a été nécessaire pour décrire les effets couplés de température et d'écroutissage.

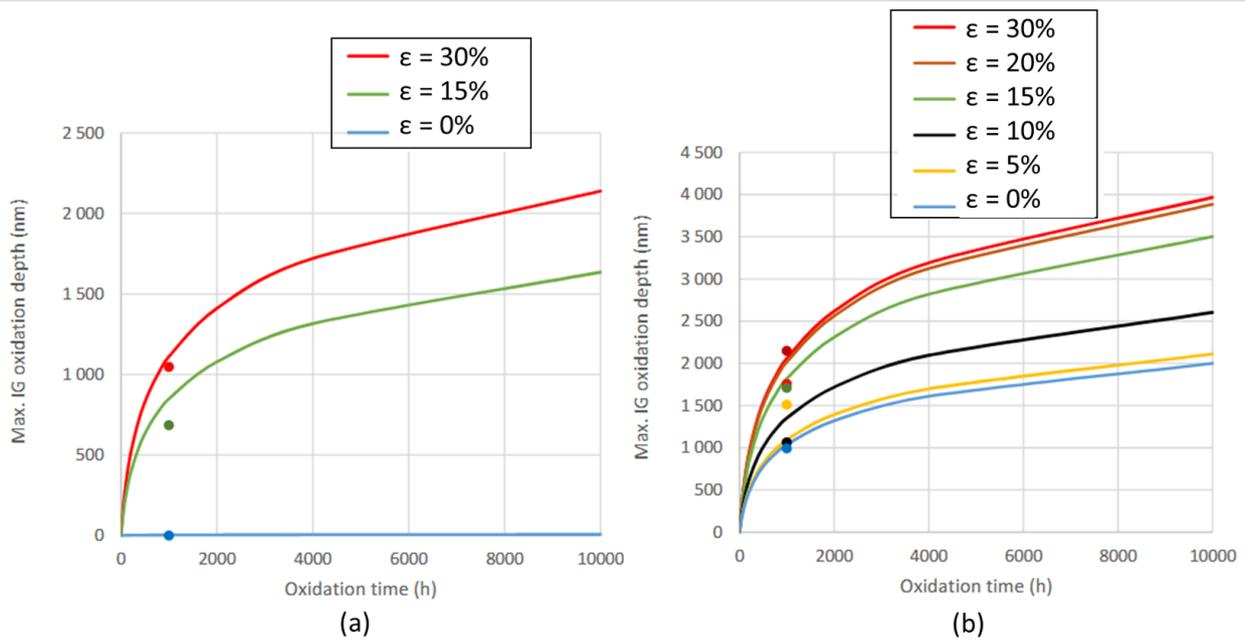


FIGURE 43 – Cinétiques d'oxydation de la phase de teneur nominale en chrome d'après calculs pour un milieu primaire hydrogéné à (a) 290 ° C et (b) 360 ° C et comparaison avec les données expérimentales (points) pour un A600 pré-déformé entre 0 et 30% - [53].

Par ailleurs, la nécessité de prendre en compte l'état de surface sur la modélisation de la CSC a motivé les présents travaux de thèse, en particulier l'effet de la présence d'inclusions d'oxyde issues de l'élaboration, ainsi que l'effet du raffinement de la taille de grain ou de la présence de contraintes résiduelles de traction.

Ces évolutions visent à se rapprocher de la complexité des surfaces réelles car, comme nous l'avons vu, les couches de surface jouent un rôle important sur la CSC, que ce soit sur le comportement en oxydation des joints de grains ou bien sur le temps et la localisation de l'amorçage et la propagation des fissures. Il n'est donc pas nécessaire d'observer la CSC pour identifier les paramètres du modèle.

V. Synthèse de la revue bibliographique

Cette revue bibliographique nous a permis de faire le point sur l'influence de différents paramètres (environnement, matériaux, état de surface, ...) sur les étapes de la fissuration par CSC de l'alliage 600 en conditions nominales du milieu primaire. Des mécanismes de fissuration par CSC proposés dans la littérature ont été présentés. Nous avons terminé cette revue de l'état de l'art par la présentation des modélisations actuelles. Les résultats à retenir principalement et qui nous permettront de cibler les travaux de thèse peuvent être classés selon cinq catégories : (1) rôle des paramètres environnementaux, (2) rôle des paramètres matériaux, (3) influence de l'état de surface, (4) mécanismes et (5) stratégies de modélisations :

I. Rôle des paramètres environnementaux :

- les étapes de la CSC sont thermiquement activées. Les énergies d'activation de chacune des étapes sont différentes, ce qui suggère que les mécanismes sous-jacents sont différents.
- l'hydrogène et la température influent conjointement sur la sensibilité à la CSC parce qu'ils fixent la valeur du ΔEcP . Les conditions les plus sévères correspondent au domaine de stabilité de NiO, avec un maximum de sensibilité au niveau du potentiel d'équilibre du couple Ni/NiO.
- les teneurs en bore et en lithium fixent la valeur du pH et il a été montré que la sensibilité à la CSC (propagation) est maximale lorsque la teneur en lithium augmente (ajouté sous la forme LiOH). Le lithium peut, par ailleurs, s'incorporer au niveau des couches et des pénétrations intergranulaires d'oxyde, à l'inverse du bore.

II. Rôle des paramètres matériaux : le rôle des paramètres matériaux se décline principalement autour des teneurs en chrome, de la précipitation et de la microstructure :

- une teneur importante en chrome (> 15% massique) augmente la résistance de l'alliage à l'oxydation et à la CSC, ce qui justifie par ailleurs la meilleure résistance de l'alliage 690 par rapport à l'alliage 600.
- les carbures intergranulaires sont bénéfiques vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire, car ils permettent de freiner l'avancée du front d'oxydation et vis-à-vis de la propagation des fissures.
- par ordre de sensibilité croissante, les joints de grains de coïncidence CSL $\Sigma 3$ sont moins sensibles que les joints faiblement désorientés *LAGB*. Les joints fortement désorientés *HAGB* sont les plus sensibles.
- une microstructure hétérogène, en matière de taille de grain, peut être sensible à l'amorçage et à la propagation de CSC si des grains sont allongés dans un sens favorable à une propagation de fissure en mode I. A l'inverse, une couche à petits grains peut présenter une meilleure résistance car les contraintes responsables de l'amorçage seraient mieux réparties.
- les impuretés présentes aux joints de grains, telles que le bore ou le soufre peuvent conduire à la formation d'espèces avec le chrome. Une modification locale des propriétés électrochimiques peut en résulter.

III. Rôle de l'état de surface : le rôle de l'état de surface a été discuté selon quatre axes majeurs : la finition de surface, l'écrouissage, la présence d'inclusions en surface et les contraintes :

- les procédés de rectification ou de polissage mécanique de surface peuvent être bénéfiques vis-à-vis de l'amorçage et de la propagation par rapport à une surface polie miroir à l'OPS par exemple. Cela se justifie par la présence de couches à petits grains et/ou par la présence d'une couche écrouie qui peut être bénéfique dans certains cas. Une rugosité importante, ou des contraintes de traction, en revanche, sont néfastes.
- l'écrouissage peut favoriser l'oxydation, l'amorçage et peut augmenter la vitesse de propagation des fissures. Ce paramètre semble par ailleurs avoir un rôle plus ou moins marqué selon la température d'essai.
- quant au rôle général des inclusions sur la CSC, il semble majoritairement néfaste du fait qu'elles peuvent conduire à la formation de cavités (par déchaussement ou dissolution).

IV. Mécanismes : au cours de cette revue de l'état de l'art, nous nous sommes principalement intéressés aux mécanismes de CSC supposés les plus probables qui sont encore sujets à débat au sein de la communauté. Quel que soit le mécanisme développé, il en ressort une synergie au niveau local entre les oxydes formés et les phénomènes qui opèrent au niveau du joint de grains (réactions chimiques, adsorption d'espèces, accumulation de dislocations, migrations de lacunes, etc...). L'oxydation et/ou des hétérogénéités de comportement se retrouvent au cœur des descriptions formulées, notamment parce que ces phénomènes sont à même de devenir des sites d'amorçage potentiels de fissures de CSC.

V. Stratégies de modélisation : la modélisation de la CSC d'un point de vue ingénieur se base sur la description phénoménologique de la fissuration et chaîne différentes lois pour chacune des étapes :

- le modèle des indices s'intéresse à l'amorçage par une prévision du temps à amorçage d'après des paramètres macroscopiques propres au matériau, à la contrainte et à la température d'essai. Il a été réadapté pour considérer une distribution statistique des paramètres. Une loi de propagation puissance ou sigmoïde s'enchaîne ensuite.
- le modèle local permet de décrire par des lois physiques les trois étapes de la fissuration : l'incubation, par une loi cinétique d'oxydation des joints de grains, l'amorçage, par un critère de rupture des joints de grains oxydés mixte qui fait intervenir une contrainte seuil et une profondeur d'oxyde seuil et la propagation, par une loi puissance ou une loi sigmoïde.

Deuxième chapitre : microstructure des coulées modèles d'alliage 600 et stratégie de modélisation

Les travaux de thèse se sont intéressés au rôle des inclusions d'oxyde sur le comportement en oxydation et en CSC de l'alliage 600. Dans cet objectif, des coulées d'alliage '*modèle*', c'est à dire des tôles d'alliage 600 issue de coulées de laboratoire où ont été introduites des inclusions d'oxyde, ont été produites par l'UMET (Lille) à partir de barres commerciales d'A600. Ces dernières seront dénommées '*coulées mères*' et constituent les matériaux de référence de l'étude. Le choix de travailler avec des '*coulées modèles*' s'est justifié car cela permet de contrôler la quantité d'inclusions introduites ainsi que leur composition chimique (inclusions d'oxyde riche en aluminium et magnésium). Le comportement en oxydation, voire en CSC de ces '*coulées modèles*' a ensuite pu être comparé à celui des '*coulées mères*'.

Or, nous avons vu dans l'introduction et dans l'état de l'art que le comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage 600 dépend de paramètres matériaux et microstructuraux tels que la teneur en chrome, les carbures de chrome intergranulaires, la nature et le type de joint de grains, l'état de surface...

Il est donc nécessaire de caractériser la microstructure initiale de chaque matériau de l'étude (coulée mère et coulée modèle) pour être en mesure d'interpréter les résultats qui seront présentés dans les chapitres suivant (oxydation et amorçage de la CSC).

Ainsi, ce chapitre se découpe en cinq parties.

La première partie décrit les procédés d'élaboration des coulées approvisionnées pour les travaux de thèse. Puis un point méthodologique détaille la préparation des échantillons ainsi que les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées.

Les deux parties suivantes proposent des descriptions de la microstructure initiale des matériaux d'un point de vue (1) composition chimique, microstructure et éventuels précipités qui ont été observés et (2) caractérisations chimiques, cristallographiques et morphologiques des inclusions d'oxyde présentes dans l'alliage.

Enfin, la stratégie adoptée pour modéliser les joints de grains d'un alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde, en vue de son utilisation dans le modèle local de CSC est présentée dans une cinquième et dernière partie.

I. Procédés d'élaboration et présentation des coulées modèles

Cette première section décrit les procédés d'élaboration qui ont permis d'élaborer les coulées '*modèles*' approvisionnées dans le cadre des travaux de thèse.

Des coulées de laboratoire en alliage base nickel 600 qui contiennent des inclusions d'oxydes riches en aluminium et/ou magnésium ont été élaborées avant le début de la thèse par l'Unité Matériaux et Transformation (UMET) de Lille. Les informations relatives aux procédés d'élaboration sont issues des rapports techniques fournis lors de leur approvisionnement. Ces coulées seront désignées comme *coulées modèles* dans la suite de ce manuscrit.

Deux barres d'alliage 600 commerciales, référencées *B528* et *B532*, désignées par la suite comme *coulées mères*, dont les compositions respectives sont détaillées dans le tableau 4, ont été fondues puis coulées dans des moules en sable, recouverts d'une couche de zircone. Une partie de chacune

des barres a été conservée en l'état pour permettre de caractériser les microstructures et d'établir un comportement en oxydation de référence.

TABLEAU 4 – Composition chimique (pourcentage massique) des barres B532 (données fournisseur et données EDF - analyses par spectrométrie à plasma à couplage inductif sur copeaux) et B528 (en alliage 600) - données fournisseur. Le carbone n'a pas été dosé pour la coulée référencée B532. La composition de l'A600 d'après les Règles de Conception et de Construction des matériels Mécaniques (RCC-M) des îlots nucléaires REP est spécifiée.

Ref.	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Al	Ti	Co	Mo
RCC-M	>72,0	14-17	6-10	<0,10	<1,0	<0,5	<0,015	<0,025	<0,5	0,2-0,8	0,65-1,15	-	-
B532 ICP	75,56	15,40	8,45	nc	0,24	0,24	0,02	0,05	0,20	0,25	0,24	0,08	0,27
B532	75,03	15,44	6,90	0,12	0,24	0,06	0,001	-	0,21	-	-	-	-
B528	75,58	15,33	7,61	0,063	0,58	0,36	0,001	0,01	0,01	-	0,13	0,016	-

Un total de 6 coulées modèles a été produit à partir des deux coulées mères. Elles sont référencées : *T279REF01*, *T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322*. Les coulées *T279REF01* et *T279DEF01* ont été élaborées selon le même protocole, à la différence près qu'aucune poudre d'oxydes n'a été ajoutée pour la première. Ainsi, cette coulée permettra d'offrir un état "de référence", dont les caractéristiques résulteront uniquement du procédé d'élaboration, sans influence aucune des inclusions d'oxyde.

Les conditions de coulées sont listées dans le tableau 5. La coulée a été effectuée sous air ou sous argon. Le deuxième cas permet d'éviter l'oxydation de l'alliage. Un pisé (mélange de poudres d'oxydes) a été introduit dans le flux de métal liquide lors de la coulée. Dans certains cas, le pisé a été étuvé sous vide 2 h avant son ajout pour réduire la quantité d'oxygène ad/absorbée en surface des poudres et prévenir l'oxydation de l'alliage.

Le pisé correspond soit :

- à un mélange commercial de poudres dont la composition renseignée par le fournisseur est $Al_2O_3(62\%)-MgO(34\%)$. L'analyse des poudres a été menée par Bureau Veritas. Les phases analysées en radiocristallographie sont les suivantes : Al_2O_3 (corindon) - MgO (périclase) - $Al_{0,65}Mg_{0,35}$ - $MgAl_2O_4$ (spinelle) [153]. Des traces de silicium et de calcium ont été mises en évidence par l'analyse des poudres effectuée par l'UMET [154, 155]. La distribution en taille de ces poudres est centrée à $5 \mu m$. Elles ont été tamisées à $63 \mu m$.

- à une poudre d'aluminium (coulée référencée *T322*) et au mélange de poudres décrit ci-dessus.

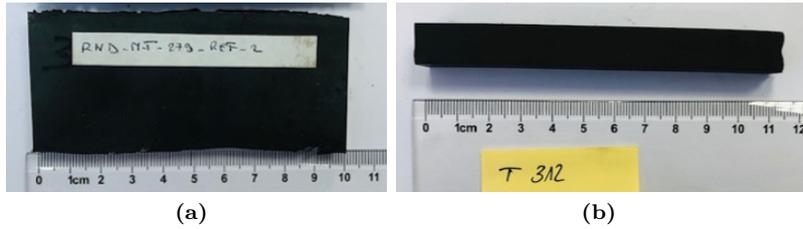
Les lingots ont ensuite subi plusieurs traitements thermomécaniques, avec une dernière étape de laminage à chaud selon la direction *L*. La température de cette étape de laminage est comprise entre environ $700^\circ C$ et $1200^\circ C$. Les directions et plans de référence des barres et des tôles laminées qui seront détaillées dans l'étude, sont définis selon le schéma de la figure 44. Ces repères seront mentionnés sur les figures présentées dans le manuscrit. La figure 45 présente l'aspect final des tôles telles qu'elles ont été réceptionnées par EDF. Les dimensions sont en moyenne : 1 cm d'épaisseur, 1 cm à 4 cm de large et 10 cm de long. Les deux géométries de tôle (différence de largeur) se justifient du fait que certaines coulées ont été sujettes à une rotation de 180° autour de la direction *L* entre chaque passe de laminage tandis qu'une rotation de 90° a été appliquée dans d'autres cas. Les rotations entre passes pour chaque coulée sont détaillées dans le tableau 5.

1. moyennes sur 4 mesures par ICP sur copeaux
2. données fournisseur
3. le carbone n'a pas été dosé selon cette technique



(a)

FIGURE 44 – Schéma des directions de laminage (L), transverse (T) et épaisseur (S) des tôles laminées. Ces repères seront identifiés sur les figures présentées ultérieurement.



(a)

(b)

FIGURE 45 – Photographie de deux tôles élaborées par l'UMET à l'état de réception. Dans les deux cas, il s'agit d'une vue selon le plan (LT).

TABLEAU 5 – Description succincte des paramètres d'élaboration des coulées modèles étudiées au cours des travaux de thèse. Les paramètres de coulée, en matière d'atmosphère (Atm), ainsi que la préparation du pisé en amont sont détaillés. Les rotations (r) autour de L entre chaque passe de laminage ainsi que la réduction d'épaisseur (Δ_e) sont renseignées. *nd* indique que la donnée n'a pas été déterminée.

Ref	Coulée		Laminage	
	Atm	Pisé	r ($^\circ$)	Δ_e (%)
T279REF01	Air	Non	180	nd
T279DEF01		Oui		nd
T297			nd	
T320	Argon	Oui	90	33
T321		Mis sous vide		31
T322		Aluminium		33

Le tableau 47, disponible en annexe, propose une description plus détaillée du procédé de laminage et de la caractérisation des coulées en matière de dureté Vickers 10 kg.

II. Méthodologie

Cette première section détaille la méthodologie (1) d'un point de vue préparation des échantillons avant leur caractérisation dans les chapitres correspondants ainsi que les techniques utilisées pour caractériser la microstructure.

II-1 Préparation des échantillons

Avant toute observation et essai d'oxydation ou de CSC, les surfaces des échantillons sont polies mécaniquement et chimiquement avec une finition par une suspension de silice colloïdale (OPS). Des passages dans un bain à ultrasons sont régulièrement effectués car les inclusions d'oxyde tendent à se déchausser au cours du polissage.

Le protocole est différent pour les échantillons non enrobés (gamme présentée dans le tableau 6) ou enrobés (gamme présentée dans le tableau 7) dans une résine conductrice de la marque Struers (référence Polyfast). Cette résine conductrice présente une dureté voisine de celle de l'alliage 600.

TABEAU 6 – Gamme de polissage des échantillons en A600 en vue des observations, et des essais d'oxydation ou de CSC. Les vitesses de rotation de la tête et du plateau sont renseignées. La colonne "rotation" indique que le plateau et la tête tournent selon le même sens (R) ou en contre-rotation (CR). Le lubrifiant Blue correspond au lubrifiant de la marque Struers, DP-Lubrifiant-Blue. La fréquence des cycles ultra-sons se justifie par la présence des inclusions d'oxyde qui tendent à se déchausser au cours du processus. Lors de l'utilisation des Piano, le refroidissement du socle doit être activé.

Support	Durée (min)	Force (N)	Plateau (tr/min)	Tête (tr/min)	Rotation	Lubrifiant	Cycle Ultrason
Piano 500	à planéité	100	300	150	R	Eau	-
Piano 1200	3	80	300	150	R	Eau	-
SiC 2000	2'30	100	100	100	R	Eau	à la fin du cycle
Floc 6 μm	5	60	80	80	CR	Blue	toutes les 1 min
Mol 3 μm	6'30	60	80	80	CR	Blue	toutes les 1 min
Nap 1 μm	8	30	80	80	CR	Blue	toutes les 1 min
Nap 1/4 μm	10	30	80	80	CR	Blue	toutes les 1 min
Chem	13	5	40	50	CR	OPS	à la fin du cycle

TABEAU 7 – Gamme de polissage des échantillons en A600 enrobés en vue des observations. Les vitesses de rotation de la tête et du plateau sont renseignées. La colonne "rotation" indique que le plateau et la tête tournent selon le même sens (R) ou en contre-rotation (CR). Le lubrifiant Red correspond au lubrifiant à base d'eau de la marque Struers : DP-Lubrifiant-Red. La fréquence des cycles ultra-sons se justifie par la présence des inclusions d'oxyde qui tendent à se déchausser au cours du processus. Lors de l'utilisation des Piano, le refroidissement du socle est activé.

Support	Durée	Force (N)	Plateau (tr/min)	Tête (tr/min)	Rotation	Lubrifiant	Cycle Ultrason
Piano 220	à planéité	30	300	150	R	Eau	-
Piano 500	45 s	20	300	150	R	Eau	-
Piano 1200	50 s	20	300	150	R	Eau	-
Piano 2000	4 min	20	300	150	R	Eau	-
Piano 4000	5 min	20	300	150	R	Eau	à la fin du cycle
Dur 3 μm	7 min	20	130	130	R	Red	toutes les 1'30
Dur 1 μm	7 min	10	100	100	R	Red	toutes les 1'30
Nap 1 μm	4 min	10	150	100	R	Red	toutes les 2'
Nap 1/4 μm	8 min	10	100	100	R	Red	toutes les 2'
Nap 1/10 μm	10 min	10	100	100	R	Red	toutes les 2'
Chem	15 min	5	40	50	CR	OPS	à la fin du cycle

II-2 Caractérisations

Cette seconde partie décrit les conditions expérimentales de caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage, microsonde de Castaing ou diffraction des électrons rétrodiffusés.

II-2.1 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB) ne sont pas métallisés. Les échantillons non enrobés sont fixés mécaniquement à un support ou bien collés à la laque d'argent. Les échantillons enrobés sont collés à la laque d'argent sur un support métallique puis un pontage en laque d'argent ou avec un scotch d'argent est effectué entre la surface de l'échantillon et le support.

Les observations ont été conduites dans la chambre du MEB-FEG FEI QUANTA du laboratoire de microscopie de EDF R&D. Ce MEB est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés de haute sensibilité (détecteur Rebecka) et d'une sonde pour analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de la marque Oxford Instruments. Elle est pilotée par la suite logicielle Aztec). L'EDS qualitative ou semi-quantitative présente l'avantage d'être une technique aisée à mettre en place car elle ne nécessite pas de longues calibrations.

II-2.2 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing qui a été utilisée est la microsonde Cameca SX100 du Centre des Matériaux de l'école des Mines de Paris. Elle est équipée d'un filament tungstène, de quatre cristaux analyseurs et d'une sonde EDS. Les échantillons sont métallisés (carbone) pour minimiser les phénomènes de charge. La microsonde permet la quantification de la composition chimique locale et la détection des éléments légers et/ou mineurs et/ou difficiles à déconvoluer par EDS. Sa précision est supérieure à l'EDS mais nécessite une étape de calibration qui est longue.

II-2.3 Diffraction d'électrons rétrodiffusés

Les analyses par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été conduites dans la chambre du MEB-FEG ZEISS SIGMA du laboratoire expertises de EDF R&D. Ce MEB est équipé d'un détecteur EBSD Oxford Instruments qui peut fonctionner en simultané avec une sonde EDS Oxford Instruments. Les deux sondes sont pilotées par la suite logiciel Aztec.

Le couplage EBSD-EDS permet d'apporter une fiabilité supplémentaire aux résultats de l'indexation par l'appui de l'analyse chimique.

III. Microstructure initiale de l'alliage 600 : coulées mères et coulées modèles

La matrice en alliage 600 des coulées mères (référéncées *B528* et *B532*) et modèles (référéncées *T279REF01*, *T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322*) considérée loin des inclusions d'oxyde pour les coulées modèles, a été caractérisée d'un point de vue :

- des compositions chimiques,
- des propriétés microstructurales,
- de la précipitation.

Certaines coulées n'ont pu être que partiellement caractérisées car les dimensions des barres et des tôles n'ont pas permis de conduire des essais ou analyses normalisés. Les propriétés non caractérisées seront extrapolées de celles des coulées produites avec un procédé d'élaboration similaire.

III-1 Compositions chimiques

L'analyse chimique de la matrice en alliage 600 des coulées modèles étudiées au cours de la thèse (à l'exception de la coulée référencée *T320*) a été effectuée par spectrométrie à plasma à couplage inductif sur deux prélèvements distincts par coulée. Les résultats sont présentés dans le tableau 8. Pour la coulée référencée *T321*, le résultat des analyses ICP est comparé à celui obtenu par microsonde de Castaing (moyenne sur 16 points de mesure). Pour rappel, la composition chimique des coulées mère est détaillée dans le tableau 4.

Les quantités de matière n'ont pas permis un dosage de tous les éléments, en particulier le carbone, qui nécessite une calcination en four de copeaux métalliques.

De manière générale, la composition de l'A600 est similaire d'une coulée modèle à l'autre et proche de celles des coulées mères.

A l'exception du nickel et du silicium, le dosage par ICP et microsonde de Castaing sur la coulée référencée *T321* conduit à des résultats comparables malgré une légère différence sur le niveau de chrome. Les fluctuations peuvent s'expliquer par le fait que la microsonde est une analyse très localisée. L'ICP est également tributaire de la localisation du prélèvement, bien qu'une plus grande quantité de matière soit analysée. Une inhomogénéité dans la composition des coulées à cœur ou en peau des lingots est possible, bien que ce point n'ait pas été vérifié. La coulée référencée *T321* présente une teneur en cuivre très importante (environ 1,4 %) et supérieure aux exigences du RCC-M.

La coulée référencée *T279REF01* apparait comme la plus riche en chrome, avec une teneur massique supérieure à 16%.

La teneur en aluminium des coulées est inférieure à la spécification du RCC-M quelle que soit la coulée modèle considérée. La teneur la plus élevée concerne la coulée référencée *T322* et cela peut se justifier par le fait que de l'aluminium ait été ajouté directement lors de l'élaboration de l'alliage, à la différence des autres coulées où un pisé d'oxydes a été introduit. La teneur en magnésium est inférieure à la limite de détection.

TABLEAU 8 – Composition chimique (pourcentage massique) des coulées référencées *T279REF01*, *T297*, *T321* et *T322*. La première ligne *T321* concerne une analyse par microsonde de Castaing (moyenne sur 16 mesures). Les autres lignes sont le résultat de deux mesures par ICP. Le carbone n'a pas été dosé.

Ref.	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Al	Ti	Co	Mo
RCC-M	>72,0	14-17	6-10	<0,10	<1,0	<0,5	<0,015	<0,025	<0,5	0,2-0,8	0,65-1,15	-	-
T321 ¹	76,20	15,43	8,60	nc	0,64	0,66	nc	nc	nc	0,13	0,05	nc	nc
T321	72,98	14,51	8,04	nc	0,53	0,26	0,02	0,05	1,52	0,12	0,07	0,05	0,02
T279REF01	73,08	16,19	8,42	nc	0,64	0,19	0,02	0,05	0,26	0,01	0,07	0,023	0,01
T297	74,47	14,73	8,09	nc	0,48	0,08	0,02	0,05	0,12	0,00	0,01	0,04	0,06
T322	75,32	15,04	8,18	nc	0,56	0,21	0,02	0,05	0,15	0,19	0,07	0,04	0,02

III-2 Microstructures

La microstructure des coulées mères et modèles a été caractérisée par EBSD en matière de texture cristallographique, taille de grain et types de joints de grains dans le plan normal (*ST*) à la direction de laminage. Par souci de comparaison, des cartographies de taille équivalente ($700 \times 700 \mu m^2$) ont été acquises avec un pas de $0,7 \mu m$, une tension de 20 kV et un diaphragme de $120 \mu m$. Le choix de ce plan de caractérisation se justifie car il correspond au plan dans lequel se trouvent les joints de grains qui seront oxydés en profondeur.

Les caractérisations concernent :

- les coulées mères référencées *B532* et *B528*
- les coulées modèles référencées *T279REF01* et *T279DEF01* (rotation de 180° autour de la direction *L* entre chaque passe de laminage). Seule la coulée référencée *T279DEF01* sera présentée car les deux tôles sont similaires en tous points.
- les coulées modèles *T297* et *T321* (rotation de 90° autour de la direction *L* entre chaque passe de laminage). Les coulées référencées *T320* et *T322* n'ont pas pu être caractérisées mais seront supposées proches de la coulée référencée *T321* car les procédés de coulée (sous argon) et de laminage sont similaires.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées pour évaluer les contraintes résiduelles perpendiculairement à l'axe *Z* de la barre pour la coulée mère référencée *B532* et dans le plan de laminage pour la coulée modèle référencée *T320* (similaire à *T321* et *T322*). Le choix de ce plan se justifie car l'épaisseur des échantillons dans le plan *ST* (1 mm) ne permet pas de contenir l'intégralité du diamètre du faisceau d'analyse qui peut atteindre environ 4 mm.

III-2.1 Texture et contraintes résiduelles

1.(a) Texture

La littérature montre que lors du laminage à chaud des aciers de structure cubique à faces centrées

1. analyse par microsonde de Castaing, moyenne sur 16 mesures

il est possible d'observer l'orientation d'une direction selon la direction de laminage avec rotation aléatoire possible autour de cette direction [156, 157].

1.(a).i Coulées mères

La figure 46 montre les figures de pôle inverse des coulées mères référencées *B528* et *B532* (projections stéréographiques, *Z* est la direction normale au plan d'observation).

La coulée référencée *B528* présente une texture cristallographique : les directions cristallines $\langle 111 \rangle$ s'orientent préférentiellement le long de la direction *L* et les directions $\langle 110 \rangle$ tendent à s'orienter selon une direction radiale. Cependant, les coefficients de l'échelle n'excèdent pas 2,12 : la texture est légère.

La coulée référencée *B532* présente aussi une texture cristallographique : la direction cristalline $\langle 111 \rangle$ semble s'orienter préférentiellement dans l'une des directions radiales.

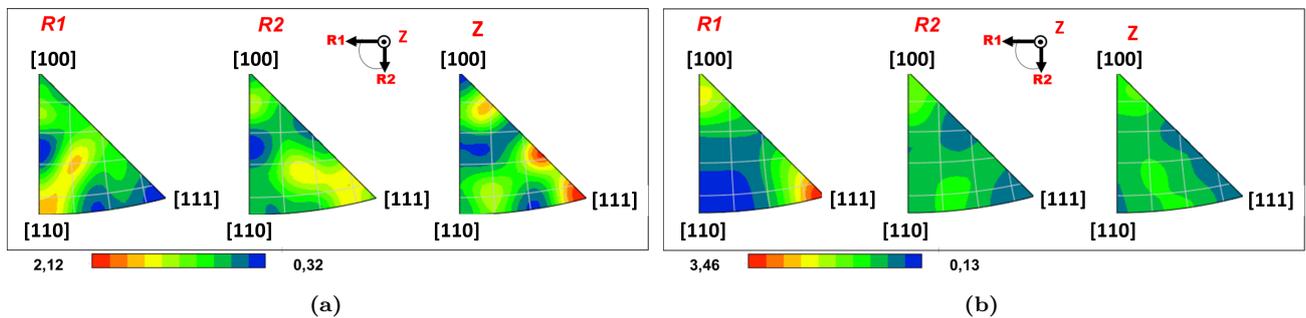


FIGURE 46 – Figures de pôles inverses des coulées mères référencées (a) *B528* et (b) *B532*.

Ces textures particulières peuvent s'expliquer par le fait que le laminage à chaud des barres entraîne des hétérogénéités de texture selon la zone analysée et que les mesures par EBSD restent des mesures locales.

1.(a).ii Coulées modèles

La figure 47 montre les figures de pôle inverse des coulées modèles référencées *T279DEF01*, *T297* et *T321* (projections stéréographiques, *L* est la direction normale au plan d'observation).

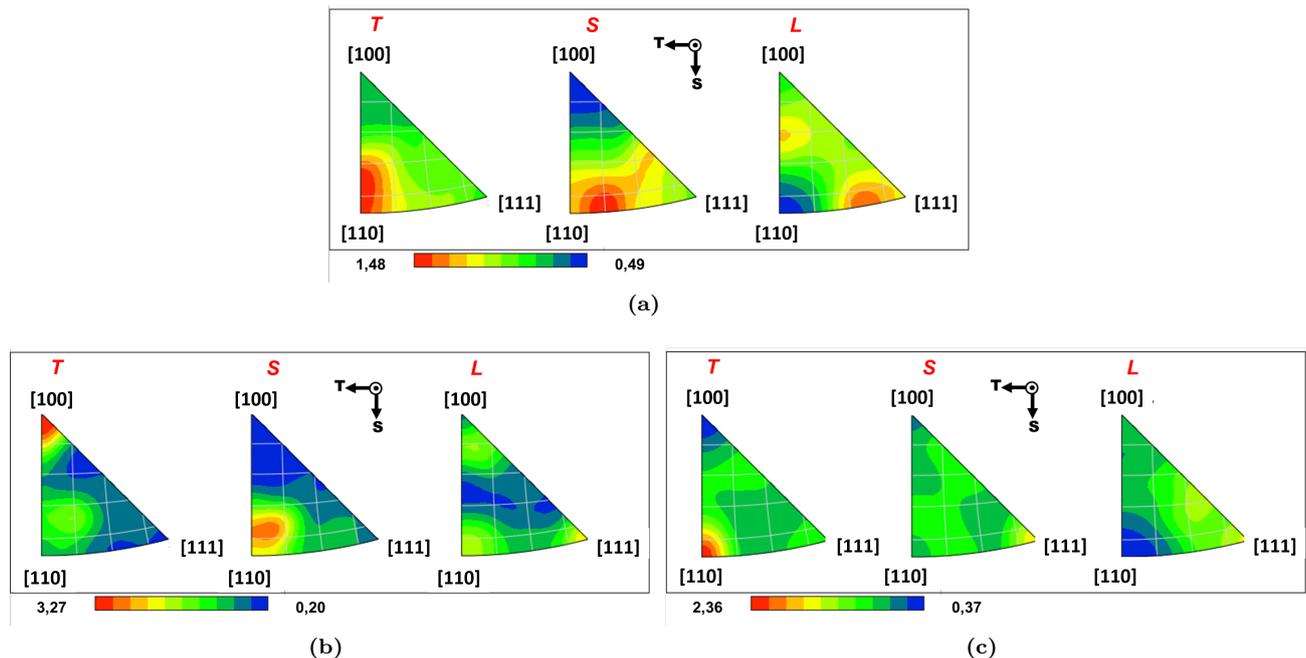


FIGURE 47 – Figures de pôle inverse des coulées modèles (a) *T279DEF01*, (b) *T297* et (c) *T321*.

La coulée référencée *T279DEF01* est légèrement texturée : les directions cristallines proches de $\langle 110 \rangle$ s'orientent préférentiellement selon la direction *T* ou *S* et les directions proches de $\langle 111 \rangle$ selon la direction *L*.

Une orientation préférentielle des directions cristallines $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ selon *T* ou *S* (directions à peu près équivalentes du fait de la rotation de 90°) est observée pour les coulées référencées *T297* et *T321*.

1.(b) Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles ont été mesurées par diffraction de rayons X avec une cathode au manganèse (longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ de l'ordre de $2,1 \text{ \AA}$) positionnée à $2\theta = 157,5^\circ$ pour la diffraction des plans $\{311\}$. Les valeurs de contraintes σ et de cisaillement τ selon les directions *L* et *T* ou *Z* et *R* sont consignées dans le tableau 9.

L'état de contraintes résiduelles est proche de 0 MPa pour la coulée mère référencée *B532*.

Des contraintes de compression selon la direction *L* de l'ordre de -270 MPa sont mises en évidence pour la coulée référencée *T320* alors qu'un état de contrainte légèrement en traction est observé selon *T*. Ces résultats peuvent se justifier par la dernière étape de laminage à chaud, sans recuit. La littérature montre que les profils de contraintes résiduelles dans les alliages (acier ou base nickel) laminés à chaud sont dépendant des frottements, de la réduction d'épaisseur, des températures de laminage et des coefficients de dilatation thermique. Des contraintes de compression peuvent être retrouvées en peau tandis que des contraintes de traction sont estimées plus à cœur [158–160].

L'incertitude sur la mesure peut être corrélée à la microstructure : taille de grain importante et/ou texture cristallographique. Ce deuxième point a été vérifié par les analyses EBSD présentées antérieurement.

TABLEAU 9 – Analyse des contraintes résiduelles par DRX dans le plan (*ZT*) ou (*LT*) d'échantillons préparés par polissage mécanique et chimique (diffraction des plans $\{311\}$). Les valeurs de contraintes σ et de cisaillement τ sont renseignées en MPa. L'analyse a systématiquement été effectuée en deux points différents.

	σ_Z	σ_R	τ_Z	τ_R
B532	-16 ± 25	1 ± 27	2 ± 4	1 ± 4
	-13 ± 19	-8 ± 17	1 ± 3	1 ± 3
	σ_L	σ_T	τ_L	τ_T
T320	-268 ± 100	55 ± 87	23 ± 17	6 ± 14
	-272 ± 212	-14 ± 131	32 ± 35	3 ± 22

III-2.2 Morphologie et taille de grain

2.(a) Morphologie de grain

2.(a).i Coulées mères

La figure 48 montre les cartographies d'orientations cristallines des coulées mères référencées *B528* et *B532*. La direction *L* est la direction normale au plan d'observation. Une différence notable dans les microstructures est mise en évidence.

La microstructure de la coulée mère référencée *B528* est parfaitement recristallisée. La morphologie des grains semble équiaxe dans le plan radial. Il n'y a pas de variation d'orientation cristalline au sein des grains, ce qui témoigne d'une microstructure peu écrouie.

La microstructure de la coulée mère référencée *B532* présente des variations importantes d'orientation cristalline, ce qui témoigne d'un écrouissage résiduel. La morphologie des grains semble équiaxe dans le plan radial.

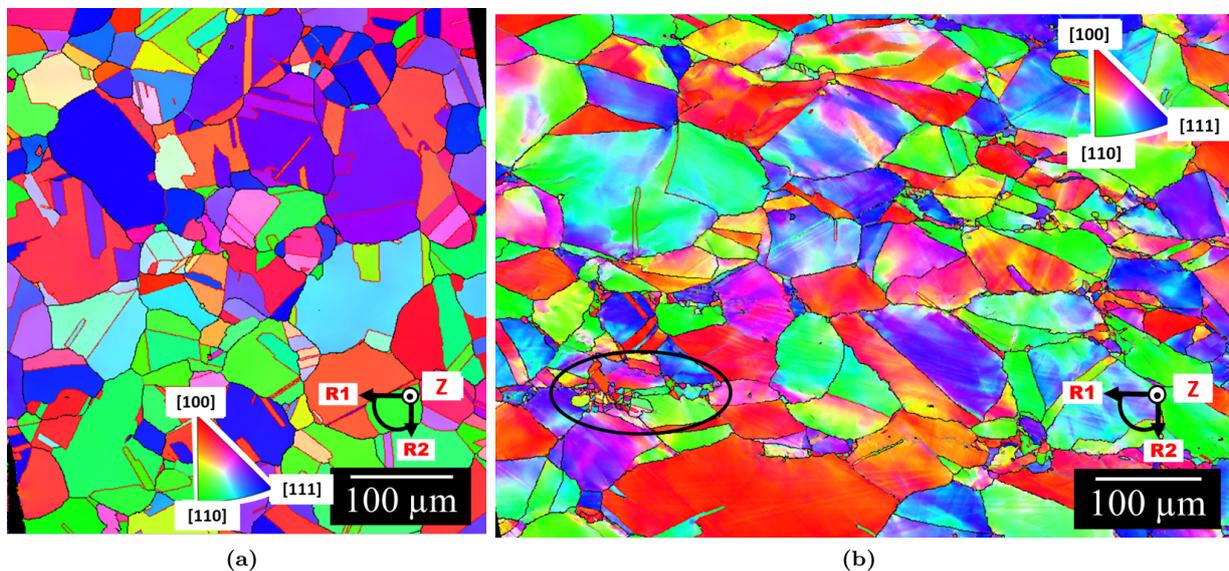


FIGURE 48 – Cartographie d'orientations cristallines des coulées mères (a) *B528* et (b) *B532* dans le plan radial. Le cercle noir met en évidence la présence locale de grains de plus petite taille.

2.(a).ii Coulées modèles

Les figures 49 et 50 montrent les cartographies d'orientations cristallines selon l'axe *L* des coulées modèles référencées *T279DEF01* puis *T297* et *T321*. La direction *L* est la direction normale au plan d'observation. Une différence dans les microstructures est mise en évidence selon la valeur de la rotation autour de la direction *L* (180 ou 90°) entre chaque passe de laminage.

La coulée référencée *T279DEF01* présente deux types de morphologies de grains : des grains de forme allongée selon la direction transverse et des petits grains équiaxes. Le procédé de laminage semble donc avoir conduit à des hétérogénéités fortes de morphologie de grain. De l'écrouissage est visible dans les gros grains allongés (il se manifeste par des contrastes d'orientation cristalline).

A l'inverse, les coulées référencées *T297* et *T321* présentent majoritairement des grains d'aspect équiaxes dans le plan *TS*. De l'écrouissage est visible dans les plus gros grains pour chacune des microstructures.

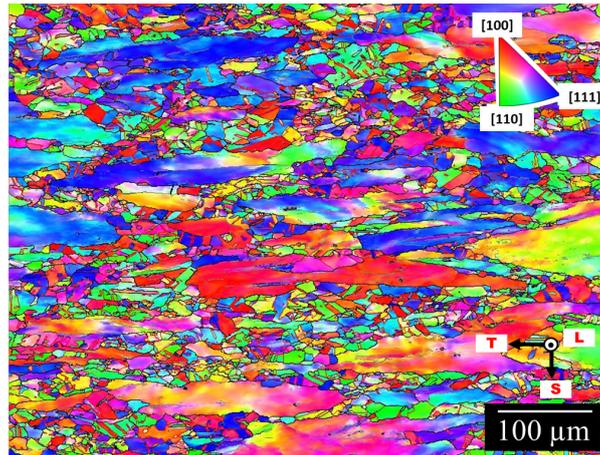


FIGURE 49 – Cartographie d'orientations cristallines de la coulée modèle référencée $T279DEF01$ dans le plan ST .

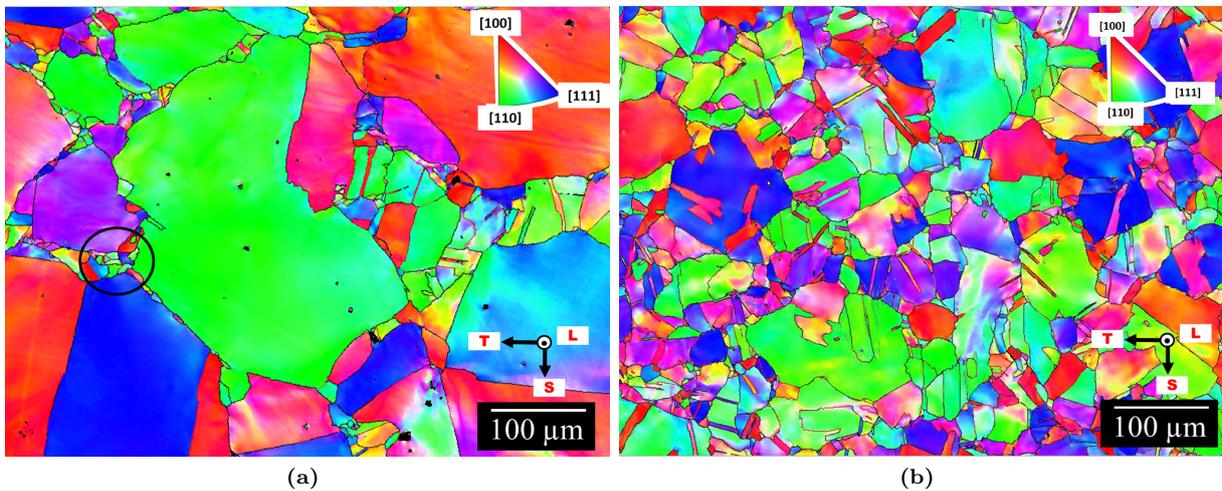


FIGURE 50 – Cartographie d'orientations cristallines des coulées modèles (a) $T297$ et (b) $T321$ dans le plan ST . Le cercle noir met en évidence la présence locale de grains de plus petite taille.

2.(b) Taille de grain

Une estimation de la taille de grain a été effectuée à partir des données EBSD en utilisant deux paramètres différents : le diamètre équivalent et le diamètre de Ferret maximal. Le premier paramètre est défini comme le diamètre d'un cercle de même aire que le grain analysé, tandis que le diamètre de Ferret maximal correspond à la dimension la plus longue du grain. Dans le cas d'une microstructure à grains équiaxes, les deux termes sont équivalents. Les grains interceptés par les bords de la cartographie, *i.e* les grains non complets, ont été exclus du calcul, tout comme les grains dont l'aire est inférieure à 10 pixels ($4,9 \mu m^2$ avec le pas d'acquisition utilisé). Les résultats sont consignés dans le tableau 10.

TABEAU 10 – Taille de grain des coulées mères et modèles d'alliage 600. Les données sont issues d'acquisitions par EBSD dans le plan radial ou le plan (ST). Les conditions d'acquisitions sont équivalentes : 20 kV, diaphragme 120 μm . Le pas d'acquisition vaut 0,7 μm . Le seuil de désorientation entre deux grains est fixé à 15°, de sorte que seuls les grains bordés par des joints de forte désorientation ($\geq 15^\circ$, hors joints CSL $\Sigma 3$) sont considérés. Les grains non complets et/ou d'une aire inférieure à 10 pixels (4,9 μm^2) sont également exclus du calcul. N est le nombre de grains.

Coulée	N (-)	Diamètre équivalent (μm)		Diamètre de Ferret (μm)	
		Moyenne	Max	Moyenne	Max
B528	287	23 \pm 19	111	38 \pm 29	180
B532	653	14 \pm 18	139	24 \pm 31	202
T279DEF01	5439	7 \pm 7	136	13 \pm 18	413
T297	231	16 \pm 26	298	27 \pm 37	404
T321	941	15 \pm 15	118	25 \pm 24	184

2.(b).i Coulées mères

L'histogramme de taille de grain des coulées mères, représenté en diamètre équivalent, est tracé sur la figure 51. Les classes de taille sont définies à 10 μm .

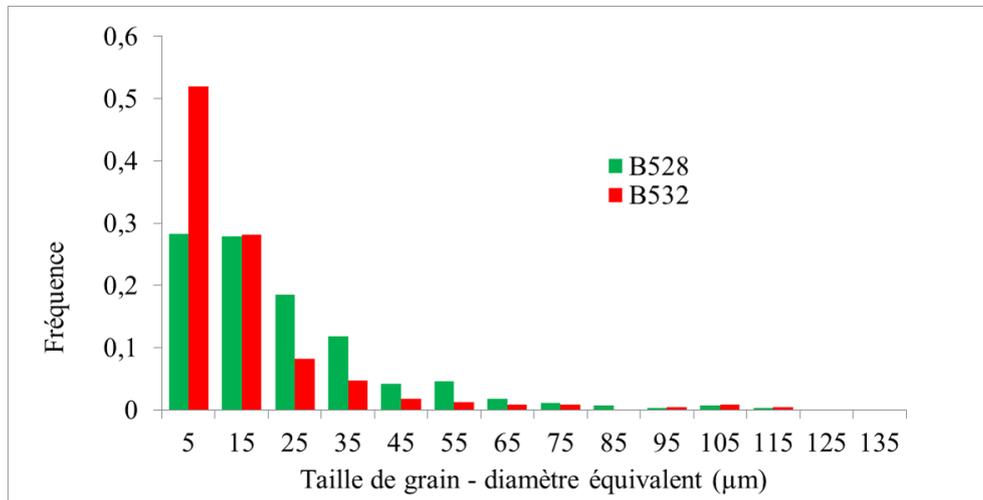


FIGURE 51 – Histogramme de la taille de grain dans le plan radial pour les coulées référencées *B528* (vert) et *B532* (rouge). L'axe des abscisses correspond à la valeur centrale des classes, qui sont larges de 10 μm . Le seuil de désorientation entre deux grains est fixé à 15°, de sorte que seuls les grains bordés par des joints de forte désorientation ($\geq 15^\circ$, hors $\Sigma 3$) sont considérés. Les grains non complets et/ou d'une taille inférieure à 10 pixels sont également exclus du calcul.

La taille de grain moyenne de la coulée référencée *B528* vaut 23 μm pour le diamètre équivalent et 38 μm pour le diamètre de Ferret, soit 1,7 fois supérieur. Ces deux valeurs sont proches, ce qui est cohérent avec la forme des grains équiaxe (figure 48.a). La distribution de taille de grain de la coulée référencée *B528* s'étend de 10 à 40 μm avec des populations importantes de grains dans chacune des classes de taille.

La taille de grain moyenne de la coulée référencée *B532* vaut 14 μm pour le diamètre équivalent et 24 μm pour le diamètre de Ferret, soit 1,7 fois supérieur. Ces deux valeurs sont proches, ce qui est cohérent avec la forme des grains équiaxe (figure 48.b). La taille de grain présente une fréquence maximale à 10 μm . Ces petits grains peuvent correspondre à des zones similaires à celle entourée en noir sur la figure 48.

La taille de grain moyenne de la coulée référencée *B528* équivaut quasiment au double de celle de la coulée référencée *B532* et ce, quel que soit le paramètre (diamètre équivalent ou diamètre de ferret) considéré.

2.(b).ii Coulées modèles

L'histogramme de taille de grain des coulées modèles, représenté en diamètre équivalent, est tracé sur la figure 52. Les classes de taille sont définies à $10 \mu m$.

Le procédé d'élaboration qui différencie les coulées référencées *T279DEF01* des coulées référencées *T297* et *T321* (la rotation de 180° ou 90° autour de la direction *L* entre chaque passe de laminage), se répercute sur la distribution de tailles.

La taille de grain moyenne de la coulée référencée *T279DEF01* vaut $7 \mu m$ pour le diamètre équivalent et $13 \mu m$ pour le diamètre de Ferret. La morphologie non équiaxe des grains, observée sur les cartographies des orientations cristallines de la figure 49, est confirmée par le fait que le diamètre de Ferret est supérieur au diamètre équivalent, que ce soit en matière de moyennes (1,9 fois supérieur) ou de maximum (3 fois supérieur). La distribution de taille de grain présente son maximum de fréquence à $10 \mu m$, ce qui correspond aux grains équiaxes observés entre les grains allongés selon la direction *T*. Le procédé de laminage semble avoir conduit à des hétérogénéités fortes de taille de grain, avec la possible présence de grains qui peuvent atteindre une taille de plusieurs millimètres selon *T* (observés sur d'autres zones que celle présentée ici).

La taille de grain moyenne des coulées modèles référencées *T297* et *T321* sont comparables entre elles : $14 \mu m$ contre $16 \mu m$ pour les diamètres équivalents et $27 \mu m$ contre $25 \mu m$ pour le diamètre de Ferret, respectivement. Les distributions de taille sont similaires, bien que les niveaux de fréquence pour chaque classe ne soient pas strictement équivalents. Le maximum des distributions se situe autour de $10 \mu m$, *i.e* autour de la même valeur que pour la tôle *T279DEF01*. Cependant, elles sont plus étalées et les tailles peuvent atteindre jusque $50 \mu m$ pour des proportions qui ne sont pas négligeables. Le diamètre de Ferret moyen est 1,7 fois supérieur au diamètre équivalents, ce qui confirme l'observation de grains plutôt équiaxes sur les cartographies d'orientations cristallines de la figure 50.

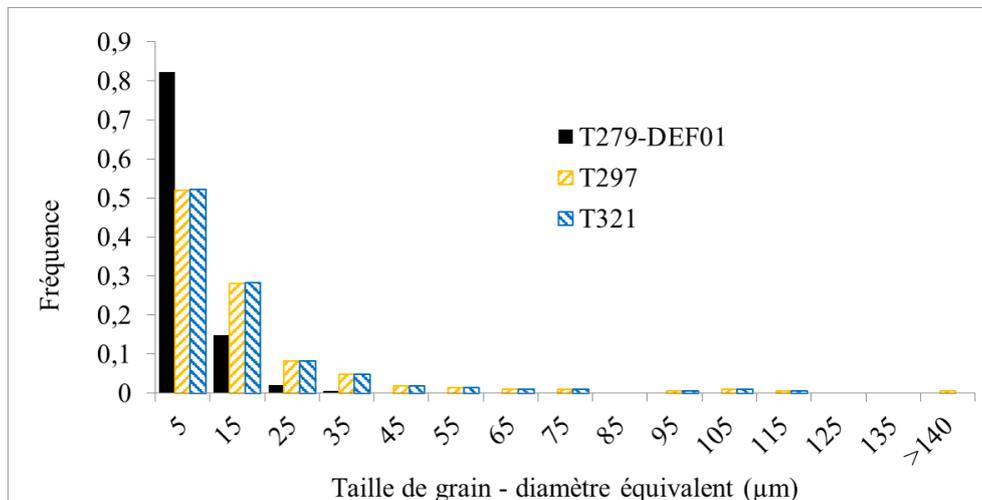


FIGURE 52 – Histogramme de la taille de grain dans le plan *ST* pour les coulées référencées *T279DEF01* (noir), *T297* (hachures jaunes) et *T321* (hachures bleu). L'axe des abscisses correspond à la valeur centrale des classes, qui sont larges de $10 \mu m$. Le seuil de désorientation entre deux grains est fixé à 15° : seuls les grains bordés par des joints de forte désorientation ($\geq 15^\circ$ hors $\Sigma 3$) sont considérés. Les grains non complets et/ou d'une taille inférieure à 10 pixels sont également exclus du calcul.

III-2.3 Nature des joints de grains

La nature des joints de grains a été étudiée selon les catégories de joints qui présentent des sensibilités différentes d'un point de vue oxydation et CSC pour l'A600 :

(1) les joints les plus sensibles qui sont les joints de forte désorientation (HAGB), dont la désorientation θ entre deux grains adjacents est $\geq 15^\circ$.

(2) les joints de grains généraux de faible désorientation (LAGB) dont la désorientation θ entre deux grains adjacents est comprise entre $[5 - 15]^\circ$.

(3) les joints les plus résistants concernent les joints de grains de coïncidence CSL $\Sigma 3$.

Le tableau 11 détaille les résultats pour les coulées mères et les coulées modèles en pourcentage de longueur de joint de grains analysé.

TABLEAU 11 – Répartition, en longueur, des joints de grains selon leur désorientation en fonction de la coulée (LAGB : $5-15[^\circ]$, HAGB $\geq 15^\circ$ et joints spéciaux CSL $\Sigma 3$). Les valeurs sont exprimées en pourcentage sur l'ensemble des joints considérés.

Coulée	LAGB	HAGB	CSL $\Sigma 3$
B528	1	35	64
B532	28	57	15
T279DEF01	21	52	27
T297	15	67	18
T321	15	62	23

3.(a) Coulées mères

A l'instar de ce qui a été détaillé pour la taille de grain, les coulées mères se différencient fortement :

- la coulée mère référencée *B528* présente une majorité de joints de coïncidence $\Sigma 3$ (64%). Le pourcentage de joints de faible désorientation est négligeable (1%). Les 35% de joints restant sont des joints généraux.
- la coulée mère référencée *B532* présente une majorité de joints généraux de forte désorientation (57%). Les joints de coïncidence $\Sigma 3$ sont la population la moins représentée (15%). Les joints de faible désorientation représentent 28% de la population totale.

3.(b) Coulées modèles

La nature des joints de grains peut se comparer selon l'angle de rotation entre les passes de laminage (180° ou 90° autour de la direction *L*) :

- un peu plus de la majorité de la population de joints (52%) de la coulée modèle référencée *T279DEF01* (rotation de 180°) sont des joints généraux de forte désorientation. La proportion de joints de coïncidence $\Sigma 3$ (27%) est tout juste supérieure à la proportion de joints de faible désorientation (21%).
- les coulées modèles référencées *T297* et *T321* (rotation de 90°) présentent une majorité de joints généraux de forte désorientation (67 et 62% respectivement). Les populations de joints de coïncidence $\Sigma 3$ sont comprises entre 23 et 18%, respectivement. Les populations de joints de faible désorientation sont les plus basses et sont comparables (15%).

La rotation de 180° entre chaque passe de laminage, par rapport à une rotation de 90° , a influé sur la nature des joints de grain. La plus grande différence se situe au niveau des proportions de joints de coïncidence $\Sigma 3$: pour la rotation de 180° ces joints sont jusque 1,5 fois plus nombreux.

III-3 Précipitation

La précipitation au sein de l'alliage 600 des coulées mères référencées *B528*, *B532* et modèles *T279REF01*, *T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322* a été investiguée, en particulier la précipitation des carbures de chrome, qui constitue une donnée importante vis-à-vis du comportement en oxydation et en CSC de l'alliage 600.

Cette partie détaille également les autres précipités qui ont pu être identifiés. Les inclusions d'oxyde ne seront pas discutées ici et feront l'objet de la section IV.

III-3.1 Carbures de chrome

Des carbures de chrome ont été identifiés sur l'intégralité des coulées étudiées (mères et modèles).

1.(a) Nature des carbures de chrome

La précipitation des carbures diffère selon les coulées :

- toutes les coulées présentent des carbures intergranulaires,
- toutes les coulées présentent des carbures intragranulaires de manière localisée,
- la coulée mère référencée *B532* et les coulées modèles référencées *T279REF01*, *DEF01* présentent

des nappes de carbures intragranulaires qui s'étendent selon la direction de laminage *L* (encadrées en rouge sur la figure 53). La nature cristallographique de ces carbures intragranulaires a été caractérisée par EBSD. Ils ont une structure orthorhombique (groupe *Pnma*) dont les paramètres de maille sont $a = 4,50\text{\AA}$; $b = 7,01\text{\AA}$; $c = 12,14\text{\AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, en accord avec la phase Cr_7C_3 . Les carbures $Cr_{23}C_6$ de structure cubique $a = b = c = 10,66\text{\AA}$ - $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (groupe $Fm\bar{3}m$) n'ont pas été identifiés au niveau de ces nappes. Des carbures intergranulaires au sein des nappes de carbures intragranulaires ont été observés.

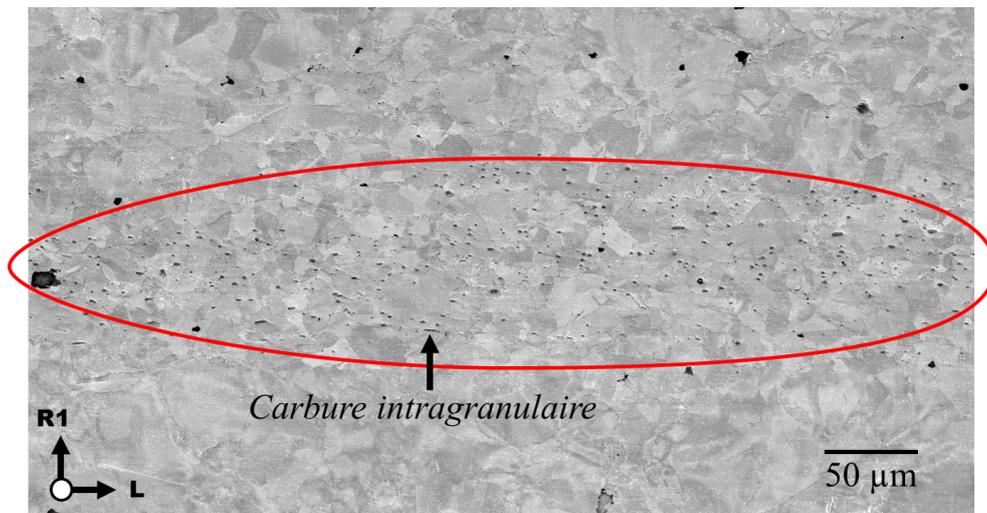


FIGURE 53 – Observation d'une nappe de carbure intragranulaires (encadrée en rouge) dans le plan radial de la coulée mère référencée *B532*. Un groupe de carbures intragranulaires est indiqué par une flèche noire. Micrographies en électrons secondaires au MEB à 3 kV.

1.(b) Taux de couverture des joints de grains

Le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome (noté par la suite *GBC* pour l'anglais *grain boundaries coverage*) a été estimé dans le plan radial, pour les deux coulées mères référencées *B528* et *B532* et dans le plan (*ST*) pour les coulées modèles. Il est calculé comme indiqué par l'équation 18 et correspond à un rapport linéique entre la somme des n longueurs des carbures de chrome : l_{carb} et la longueur totale du joint de grains : L_{JDG} (au niveau de la zone d'observation). Les joints de macles sont exclus. La figure 54 illustre un exemple de la façon dont sont mesurées l_{carb} et L_{JDG} .

Les *GBC* sont listés dans le tableau 12.

$$GBC = \frac{\sum_i^n (l_{carb,i})}{L_{JDG}} \quad (18)$$

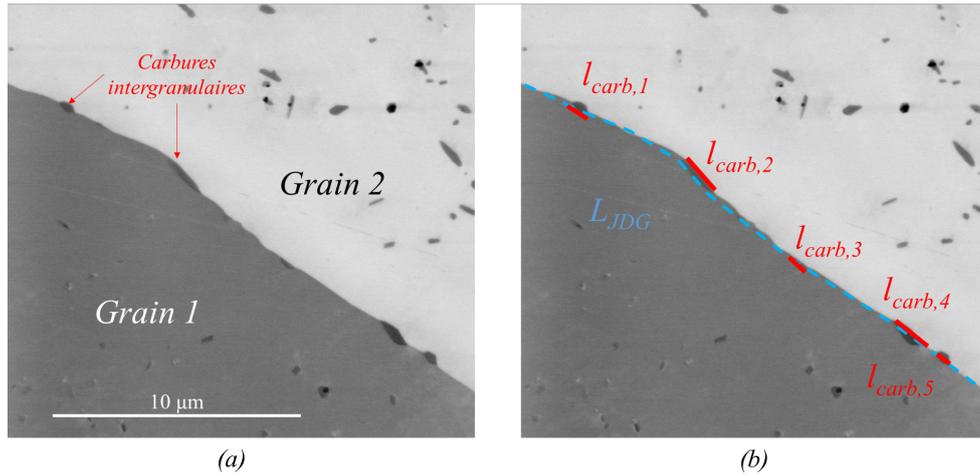


FIGURE 54 – (a) Observation de carbures intergranulaires en électrons rétrodiffusés à 5 kV. (b) Mesure de la longueur de joint L_{JDG} et de la longueur de 5 carbures $l_{carb,1-5}$.

Les coulées mères référencées *B528* et *B532* présentent les GBC les plus élevés (47% et 39% respectivement).

Les coulées qui présentent le GBC le plus faible sont les coulées référencées *T279REF01* et *T279DEF01* (14%), qui sont aussi celles qui contiennent des nappes de carbures intragranulaires. La corrélation du GBC avec la présence d'une nappe à proximité n'a pas été vérifiée.

La coulée référencée *T321*, avec un GBC de 21%, se situe légèrement en dessous des trois autres coulées modèles référencées *T297*, *T320* et *T322* (autour de 30%). Le nombre de joints de grains considéré est parmi les plus faibles pour la coulée référencée *T321*, ce qui pourrait expliquer cette différence.

TABLEAU 12 – Estimation du taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome pour les coulées mères et les coulées modèles. Les moyennes sont estimées sur N joints de grains. Ces données seront donc à interpréter avec précaution.

Référence	GBC moyen (%)	N (-)
B528	47 ± 16	18
B532	39 ± 11	7
T279REF01 et DEF01	14 ± 5	7
T297	31 ± 11	14
T320	30 ± 13	22
T321	21 ± 9	7
T322	30 ± 14	12

L'estimation du GBC présente plusieurs limites :

- les joints de grains sont difficiles à identifier au MEB du fait du fort écrouissage résiduel,
- elle a été effectuée sur les seuls joints de grains qui présentent une précipitation dans le champ d'observation du MEB, ce qui induit une surestimation de la moyenne,
- les carbures peuvent être difficiles à identifier au MEB du fait de leur petite taille. Cela peut induire une sous-estimation du GBC. Des caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) ont permis de mettre en évidence des carbures de taille $< 100 \text{ nm}$ sur la coulée référencée *T297* (figure 55) et suggèrent que certains joints sont proches d'être intégralement décorés de carbures. La précipitation de carbures aux joints de grains peut, par ailleurs, s'accompagner d'une zone appauvrie en chrome (flèches blanches) dont la longueur moyenne n'a pas été déterminée.

Pour toutes ces raisons, les valeurs de GBC seront à considérer avec précaution.

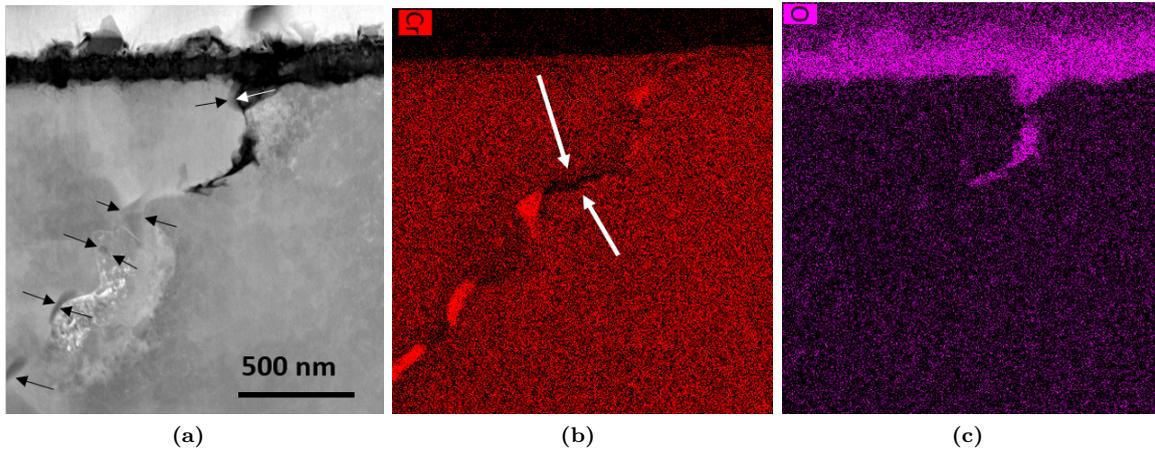


FIGURE 55 – Observation de carbures de chrome (flèches) le long d'un joint de grains, identifiés sur un échantillon de la coulée référencée *T297* caractérisé après oxydation. (a) STEM-HAADF - (b-c) Cartographies EDS en nombre de coups (échelle absolue) des signaux (b) du chrome et (c) de l'oxygène. L'enrichissement en chrome, couplé à l'image STEM-HAADF permet d'identifier la présence des carbures.

III-3.2 Autres précipités

La précipitation de carbonitrides de titane, facilement identifiables par leur forme cuboïde, a également été mise en évidence sur l'intégralité des coulées étudiées. Un exemple, pour les coulées référencées *T279DEF01* et *T321*, est présenté sur la figure 56. La figure 57 montre la précipitation conjointe de ces carbonitrides avec des sulfures de manganèse observée sur les coulées référencées *T279DEF01* et *REF01* (coulées les plus riches en manganèse). Ces sulfures, de forme allongée selon la direction *L*, précipitent de manière intragranulaire, généralement au sein de nappes de carbures de chrome. Leur présence n'a pas été identifiée sur les autres coulées de l'étude.

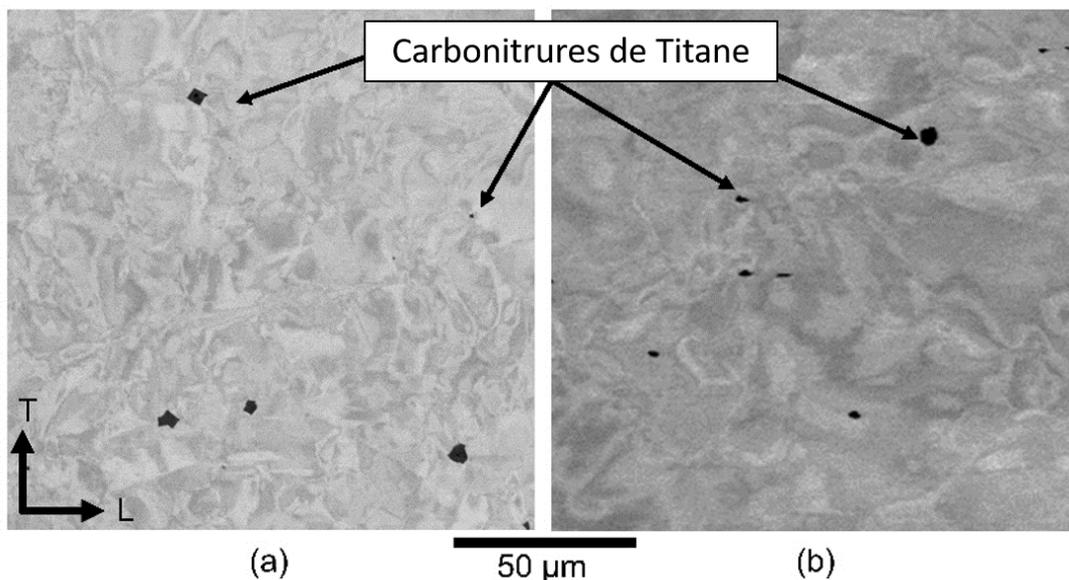


FIGURE 56 – Précipitation de carbonitrides de titane, identifiables par leur forme cuboïde, observée sur les coulées (a) *T279DEF01* et (b) *T321*. Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV.

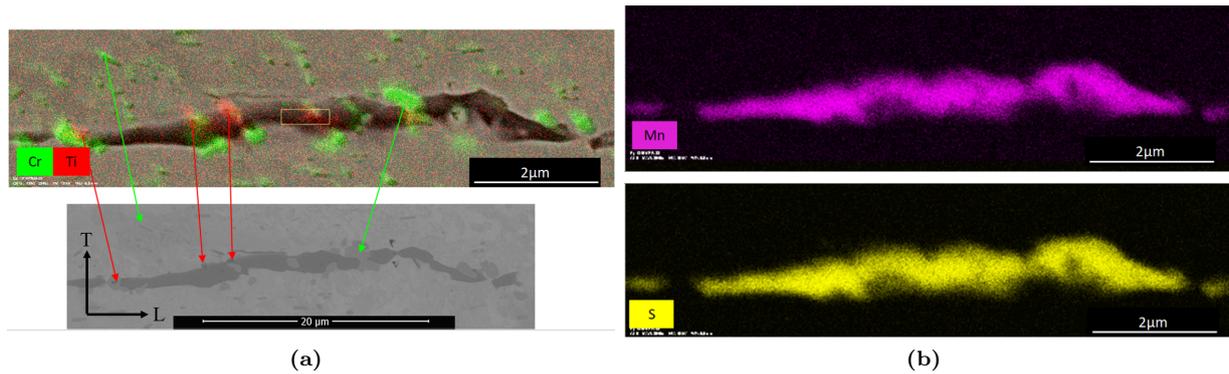


FIGURE 57 – Précipitation conjointe de sulfures de manganèses, de carbonitrides de titane et de carbures de chrome, identifiée sur les coulées référencées *T279DEF01* et *REF01*. (a) cartographie EDS du chrome et du titane et micrographie en électrons rétrodiffusés au MEB - (b) cartographies EDS du soufre et du manganèse.

Synthèse : microstructure de l'alliage 600

Les caractérisations au niveau des coulées mères (référencées *B528* et *B532*) montrent :

- la présence d'une légère texture cristalline dans le plan radial : les directions $\langle 111 \rangle$ s'orientent préférentiellement selon *L* pour la coulée référencée *B528* et selon une direction radiale pour la coulée référencée *B532*.
- des grains de morphologie équiaxes. La différence dans la taille de grain de la coulée référencée *B528* est 1,5 fois supérieure à celle de la coulée référencée *B532*.
- la présence d'un écrouissage résiduel important et de contraintes résiduelles proches de 0 MPa pour la coulée référencée *B532*.
- des différences sur la nature des joints de grains : la coulée référencée *B528* contient majoritairement des joints de coïncidence $\Sigma 3$ tandis que la coulée référencée *B532* contient majoritairement des joints de forte désorientation HAGB.

Les caractérisations au niveau des coulées modèles (référencées *T279DEF01*, *T279REF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322*) montrent :

- des différences en termes de composition. Les disparités sont constatées au niveau de la teneur en chrome, la teneur en nickel, la teneur en cuivre et la teneur en aluminium. Le carbone n'a pas pu être dosé.
- la présence d'une légère texture cristallographique pour toutes les coulées.
- la présence de contraintes résiduelles de compression autour de -200 MPa pour la coulée référencée *T320* (similaire à *T321* et *T322*).
- l'effet de l'angle de rotation entre chaque passe de laminage sur la microstructure. Au sein du couple des coulées référencées *T279DEF01* et *T279REF01* (seule la première a été présentée ici) et du groupe de coulées référencées *T297*, *T320*, *T321* et *T322*, des similitudes sont observées en matière de taille de grain, de la répartition dans la nature des joints de grains, de GBC et de nappes de carbures intragranulaires.
- aucune influence de l'ajout d'inclusions d'oxyde sur la microstructure de la matrice en alliage 600 car les résultats obtenus sur les coulées référencées *T279DEF01* et *T279REF01* sont similaires. Ce résultat est vérifié loin des zones où les inclusions sont présentes.

IV. Microstructure initiale : inclusions d'oxyde

Cette quatrième section a pour objectif de décrire les inclusions d'oxyde présentes au sein des coulées modèles d'un point de vue composition chimique, caractérisation cristallographique et taille.

La figure 58 introduit le vocabulaire qui sera employé dans la suite de ce manuscrit :

- les *inclusions d'oxyde* se regroupent au sein d'*amas*,
- une *bande* définit un alignement d'amas le long de la direction L . Du fait du laminage, elle peut s'étendre sur plusieurs centimètres. Les amas sont distinctement séparés par une portion d'alliage sans inclusion dans le plan d'observation,
- une *nappe* désigne un ensemble de bandes parallèles. Les bandes sont distinctement séparées selon les directions T ou S au sein d'une nappe, par une portion d'alliage.

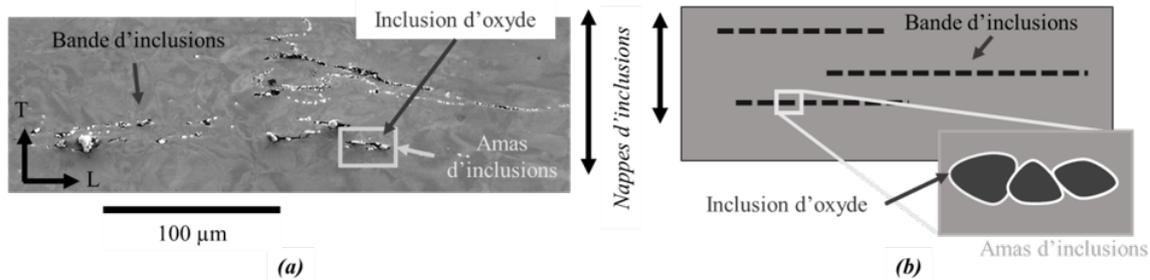


FIGURE 58 – Illustration schématique de l'organisation des inclusions d'oxyde dans un échantillon issu d'une coulée modèle. Les inclusions s'organisent dans des amas, alignés le long de bandes d'inclusions qui suivent la direction de laminage DL . Un ensemble de bandes d'inclusions constitue une nappe.

Une large variété de catégories d'inclusions a pu être identifiée. Une liste détaillée des cas de figure rencontrés est disponible en annexe (tableau 48) et propose une description des oxydes mise en regard de micrographies MEB et spectres EDS.

Les oxydes se distinguent principalement par les éléments chimiques qui les composent et par la morphologie des amas au sein desquels s'agencent les inclusions. Deux catégories d'inclusions ont été observées :

- (1) les inclusions majoritaires qui se composent d'oxydes riches en aluminium et/ou magnésium. Ces inclusions ont été identifiées sur l'intégralité des coulées modèles de l'étude.
- (2) les inclusions minoritaires qui sont des oxydes riches en zirconium ou en titane ou des nodules de cuivre quasi pur. Les inclusions minoritaires ne sont pas représentatives des pisés introduits ou sont si peu fréquemment rencontrées au sein des coulées modèles de l'étude, que leur intérêt est limité.

Les travaux de thèse se sont focalisés sur les inclusions d'oxyde majoritaires. Dans la suite de ce manuscrit, les inclusions riches en aluminium pourront être désignées comme Al_{oxyde} et dès lors que du magnésium est identifié, les inclusions pourront être définies comme Mg_{oxyde} .

La caractérisation de l'état initial des inclusions d'oxyde a deux objectifs principaux : (1) obtenir des informations sur la nature chimique et cristalline des oxydes ainsi que des données sur la morphologie des amas et (2) définir un état initial précis dans l'objectif de caractériser, par la suite, le comportement de ces inclusions lorsqu'elles sont exposées au milieu primaire simulé.

IV-1 Identification des phases d'inclusions d'oxyde

L'identification des phases des inclusions d'oxyde a été effectuée à partir de caractérisations sur la coulée modèle référencée $T321$. Les résultats obtenus sont estimés être représentatifs des inclusions de l'étude car le pisé introduit est identique d'une coulée modèle à l'autre.

IV-1.1 Composition chimique

Des acquisitions par microsonde de Castaing ont été effectuées afin de caractériser la composition des inclusions d'oxyde majoritaires. Du fait de la sensibilité de l'oxydation et la CSC à la composition chimique locale de l'alliage 600, il est également important de s'intéresser à une potentielle influence de leur présence sur la composition de l'alliage à leur voisinage.

Les analyses ont été réalisées dans le plan ST sur des échantillons prélevés dans la coulée référencée T321. Les inclusions observées sont estimées représentatives de l'ensemble des coulées modèles. Une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 51 nA ont été utilisés.

La figure 59 présente les deux amas analysés et identifiés par microsonde de Castaing comme des inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} , respectivement. Les cartographies élémentaires, acquises sur l'intégralité de la zone 59a et sur l'encadré en blanc de la figure 59b sont respectivement présentées en figures 60 et 61.

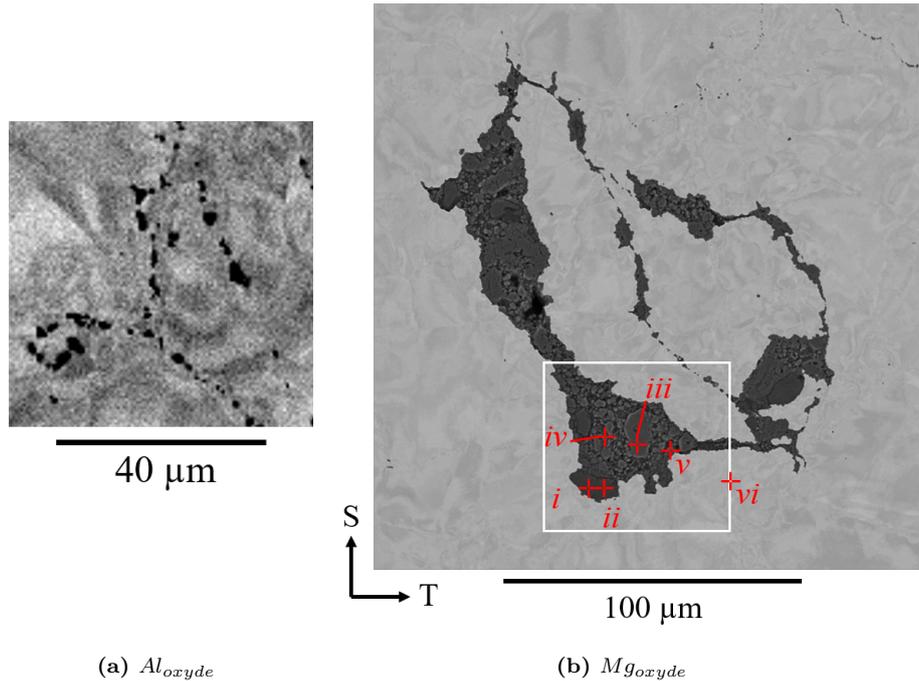


FIGURE 59 – Micrographies en électrons rétrodiffusés d'inclusions (a) Al_{oxyde} , (b) Mg_{oxyde} . Les analyses à la microsonde de Castaing ont été effectuées sur l'intégralité de la figure (a) et sur la zone encadrée en blanc de la figure (b). Les indications (i) à (vi) correspondent aux positions où des analyses quantitatives ont été réalisées. Les observations concernent la coulée modèle référencée T321.

La cartographie de l'oxygène (d) indique la présence des amas et s'accorde bien avec la cartographie de l'aluminium pour Al_{oxyde} (figure 60) et les cartographies conjointes du magnésium (e) et de l'aluminium (f) pour Mg_{oxyde} (figure 61). Deux niveaux de gris distincts (indiqués par les flèches verte et rouge) sont mis en évidence sur la cartographie du Mg de la famille Mg_{oxyde} (figure 61). Les fluctuations sur le signal du magnésium au sein de l'amas sont associées à des fluctuations inverses au niveau du signal de l'aluminium (figure 61.f) : l'aluminium n'est quasiment pas détecté au niveau de la flèche verte. L'amas Mg_{oxyde} cartographié semble donc contenir des inclusions de nature chimique différente, qui se distinguent par leurs teneurs en magnésium et en aluminium. Ces inclusions pourraient être du MgO et des spinelles.

Du titane est également observé dans les zones analysées. Si la présence de carbonitrides de titane a été évoquée précédemment et est également suspectée à certains endroits (cercles rose sur les cartographies (f) et (h)), les deux signaux (Ti et N) ne sont pas toujours associés. En effet, du titane est identifié au sein des amas Al_{oxyde} (flèches jaune - figure 60) et semble coïncider avec les signaux de l'oxygène (d) et de l'aluminium (f). Une tendance similaire est observée aux interfaces métal/amas de la famille Mg_{oxyde} (flèches bleu - figure 61).

Les cartographies du manganèse (i) renseignent sur l'absence de cet élément au sein des amas, quelle que soit la famille d'inclusions qui est considérée.

Les analyses quantitatives des deux types d'inclusions sont identifiées de (i) à (viii). Les pointés (i)

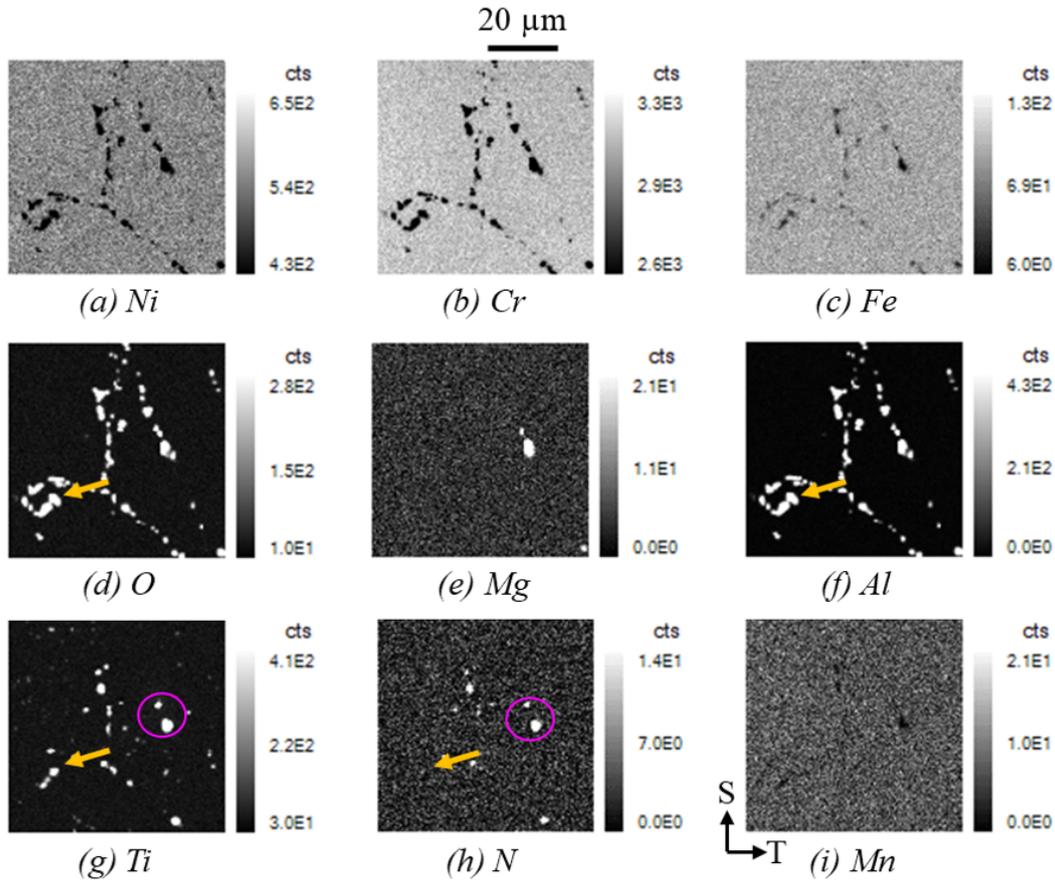


FIGURE 60 – Cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing des inclusions Al_{oxyde} . Les flèches jaunes mettent en évidence la présence de titane associée à une zone riche en oxygène et en aluminium. Les cercles roses mettent en évidence la présence de titane associée à une zone riche en azote. La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

à (vi) sont repérés sur la figure 61 et correspondent à la famille Mg_{oxyde} (i à v) ou à la matrice (vi). Les pointés (vii) et (viii) ne sont pas identifiés sur les figures, mais correspondent à des acquisitions sur des inclusions de la famille Al_{oxyde} , similaires à celles de la zone illustrée. Les résultats sont détaillés dans le tableau 13 en composition atomique (inclusions d'oxyde) ou massique (alliage 600).

TABLEAU 13 – Composition (% atomique lignes du haut, % massique ligne du bas), d'après analyses quantitatives à la microsonde de Castaing, des inclusions Mg_{oxyde} (pointés (i) à (v)), des inclusions Al_{oxyde} ((vii) et (viii)) et de la matrice en A600 (pointé (vi)). La localisation des points (i-vi) est indiquée sur la figure 59b. Les pointés (vii-viii) ont été acquis à une zone similaire à celle de la figure 59a. Les analyses concernent la coulée modèle référencée T321.

	%atomique	O	Mg	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
i.	Mg_{oxyde}	52,2	47,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	100,0
ii.	Mg_{oxyde}	52,3	46,9	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	100,0
iii.	Mg_{oxyde}	58,7	13,2	27,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	100,0
iv.	Mg_{oxyde}	59,1	13,1	27,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	100,0
v.	Mg_{oxyde}	58,8	13,1	27,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	100,0
vii.	Al_{oxyde}	60,6	0,0	37,8	0,3	0,8	0,0	0,1	0,4	100,0
viii.	Al_{oxyde}	60,3	0,0	38,1	0,3	0,9	0,0	0,1	0,4	100,0
	%massique	O	Mg	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
vi.	A600	0,07	0,02	0,06	0,04	15,01	0,53	8,59	74,89	99,21

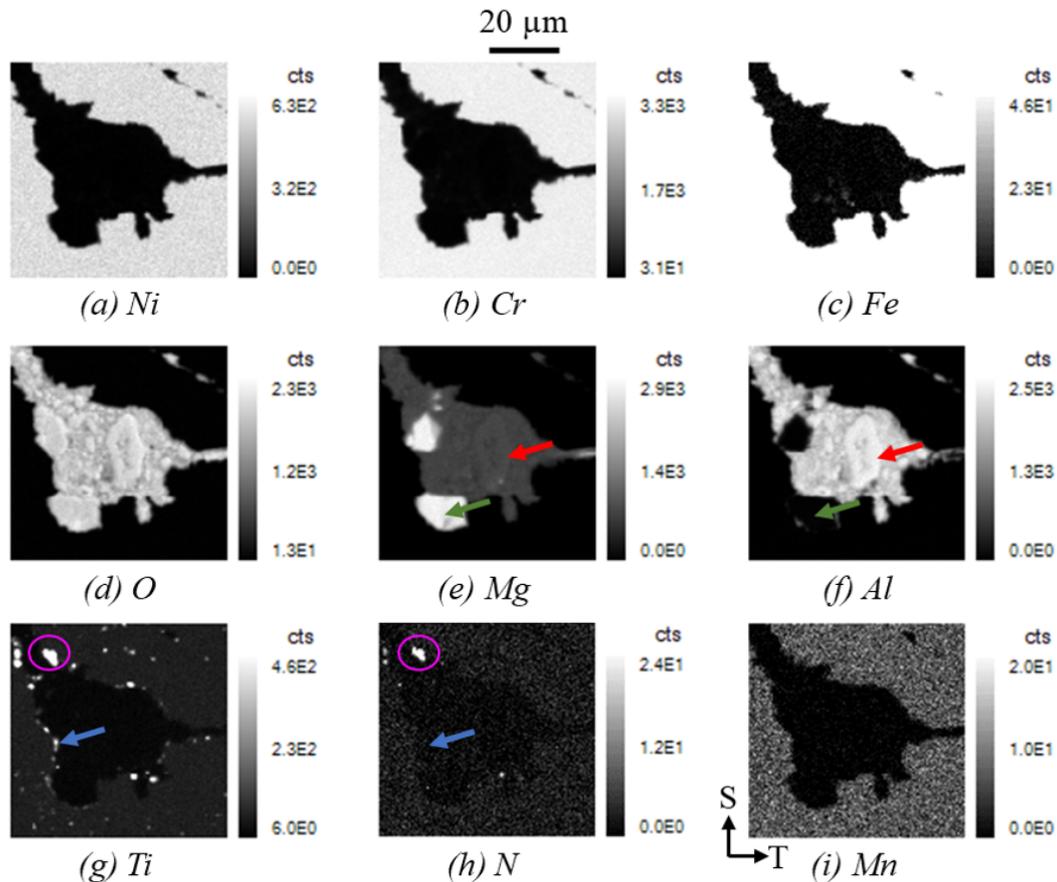


FIGURE 61 – Cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing des inclusions Mg_{oxyde} . Les flèches vertes et rouges mettent en évidence des niveaux de gris différents sur le signal du magnésium, qui s’accompagnent d’un fort signal en aluminium (rouge) ou d’une détection exclusive du magnésium (vert). Les flèches bleues indiquent un enrichissement en titane, observé au niveau de l’interface métal/amas. Les cercles roses mettent en évidence la présence de titane associée à une zone riche en azote. La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

Les teneurs atomiques corroborent les tendances mises en évidence par les cartographies et ont permis de proposer une liste des phases qui pourraient être en présence :

- les éléments d’alliage (Ni, Cr, Fe) sont présents à de très faibles niveaux $< 1\%_{atomique}$ au sein des inclusions.
- l’oxygène n’est pas détecté dans la matrice (vi). Les teneurs en magnésium et aluminium y sont également faibles. La composition de la matrice en éléments d’alliage (Ni, Cr, Fe) est similaire à celle présentée dans le tableau 8.
- le manganèse n’est pas présent dans les amas à l’état initial (i-v), (vii-ix). Il est analysé dans la matrice (vi) à hauteur de 0,5%, ce qui est comparable à la valeur (0,53 %) qui avait été mesurée par ICP et inférieure à la valeur (0,64%) qui avait été mesurée par microsonde de Castaing (loin des inclusions) sur la coulée modèle qui correspond à cet échantillon (tableau 8, coulée référencée T321).
- les teneurs en magnésium et en aluminium ne sont pas équivalentes pour tous les pointés effectués au sein des Mg_{oxyde} (i - v). Les positions (i) et (ii) contiennent exclusivement de l’oxygène (environ 52%) et du magnésium (environ 47%) avec une teneur en aluminium $< 1\%$. Le rapport O/Mg vaut 1,1, ce qui est proche de la phase MgO . Les positions (iii-v) présentent une teneur moindre en magnésium (environ 13%) et une teneur en aluminium qui n’est plus négligeable (environ 28%) avec un rapport Mg/Al constant (0,46) pour les trois pointés. Le

rapport O/(Mg + Al) vaut 1,4 et se rapproche de celui de la spinelle $MgAl_2O_4$, qui avait été identifiée dans le pisé [153].

- la teneur en aluminium et en oxygène est quasiment équivalente pour les pointés (vii) et (viii), environ 38 et 60 % respectivement pour Al et O. Les inclusions Al_{oxyde} ne contiennent pas de magnésium. Le rapport O/Al=1,6 est proche de celui de l'alumine Al_2O_3 . Cette phase était également contenue dans le pisé.
- la teneur en titane est faible dans les inclusions Mg_{oxyde} (i-v) (pour rappel, il avait été détecté surtout au niveau des interfaces métal/amas, qui n'ont pas fait l'objet d'analyses) et dans la matrice (vi). Il est détecté à hauteur de 0,3 %*atomique* (entre 0,68 et 1,06 %*massique* dans les inclusions Al_{oxyde}).

Des profils semi-quantitatifs qui traversent les interfaces métal/inclusions ont été également acquis par MEB-EDS, en complément de la quantification par microsonde, dans le but de s'intéresser au voisinage des amas. Les profils ont été acquis avec un pas de 0,5 μm et 0,25 μm , respectivement pour les amas Al_{oxyde} (figure 62) et Mg_{oxyde} (figure 63).

Les teneurs atomiques en oxygène, en aluminium, voire en magnésium dans le cas de Mg_{oxyde} sont importantes dans l'amas et négligeables dans l'alliage. A l'exception des inclusions Al_{oxyde} , dont la petite taille ne permet pas de les isoler totalement de la matrice lors de l'analyse, l'absence des éléments d'alliage (nickel, chrome, fer) est observée à l'intérieur des amas d'inclusions. Les teneurs mesurées par semi-quantification EDS pour chaque élément montrent une concentration massique :

- aux interfaces avec les inclusions Al_{oxyde} : autour de 75% de nickel, 15% de chrome et 9% de fer. Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées à la microsonde de Castaing.
- aux interfaces avec les inclusions Mg_{oxyde} : autour de 75% de nickel, 13% de chrome et 9% de fer avec d'importantes fluctuations qui pourraient être reliées à l'écroûissage à un pas trop fin.

Ces résultats, couplés aux quantifications du point (vi) et aux analyses de la composition chimique par ICP, montrent qu'à l'échelle du MEB la présence d'inclusions d'oxyde n'affecte pas la composition chimique de l'alliage à leur voisinage.

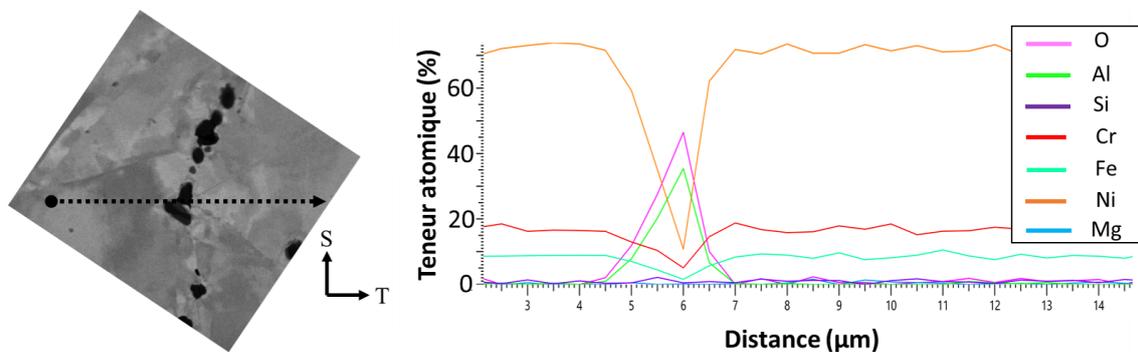


FIGURE 62 – Profil EDS semi-quantitatif (% atomique) à 15 kV acquis dans la matrice au voisinage de Al_2O_3 . Le pas d'acquisition vaut 0,5 μm . La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

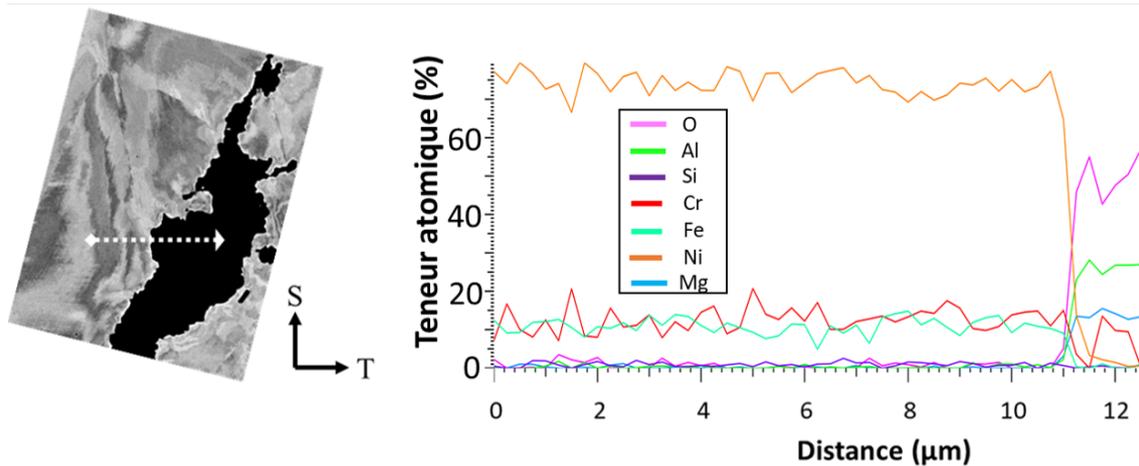


FIGURE 63 – Profil EDS semi-quantitatif (% atomique) à 15 kV acquis dans la matrice au voisinage d'un amas Mg_{oxyde} . Le pas d'acquisition vaut $0,25 \mu m$. La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

Résumé : composition chimique

- Trois compositions d'oxydes sont mises en évidence : (i) MgO , (ii) $MgAl_2O_4$ et (iii) Al_2O_3
- La composition de l'alliage à proximité des amas ne semble pas avoir été altérée par la présence des inclusions.
- Du titane est identifié au sein des amas Al_{oxyde} ou à l'interface des inclusions Mg_{oxyde} avec l'alliage.

IV-1.2 Structure cristalline

Afin de confirmer la nature des phases déterminée précédemment à partir des analyses chimiques à la microsonde de Castaing, l'acquisition de cartographies EBSD a été réalisée toujours sur la coulée référencée T321. Les conditions d'acquisition sont les suivantes : tension d'accélération de 20 kV, fort courant, diaphragme $120 \mu m$, temps d'exposition de $0,75 ms$ et résolution de Hough de 60 (logiciel Aztec). Les phases renseignées pour l'indexation sont détaillées dans le tableau 14 et s'appuient sur les résultats des analyses chimiques à la microsonde. L'algorithme "précision améliorée" du logiciel Aztec a été utilisé pour l'indexation.

TABLEAU 14 – Paramètres cristallographiques des phases renseignées pour l'indexation EBSD sur les amas d'inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} .

Dénomination	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille
MgO	Cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 4,216 \text{ \AA}$
$MgAl_2O_4$	Cubique	$Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 8,083 \text{ \AA}$
$\alpha - Al_2O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}c$	$a = b = 4,754 \text{ \AA}$ $c = 12,982 \text{ \AA}$
A600	Cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 3,516 \text{ \AA}$

Les figures 64 et 65 présentent le résultat des indexations par EBSD conduites sur les amas d'inclusions Al_{oxyde} (dans le plan ST) et Mg_{oxyde} (dans le plan LT), respectivement. Les plans sont différents car les inclusions présentées sont celles pour lesquelles a été obtenu le meilleur taux d'indexation. Les zones noires sont des pixels qui n'ont pas pu être indexés, généralement du fait d'une mauvaise résolution des clichés de Kikuchi.

Les résultats obtenus confirment les analyses chimiques présentées précédemment :

- l'alumine est indexée (figure 64) dans l'amas Al_{oxyde} .

- $MgAl_2O_4$ et MgO sont indexés au niveau de l'amas Mg_{oxyde} (figure 65).

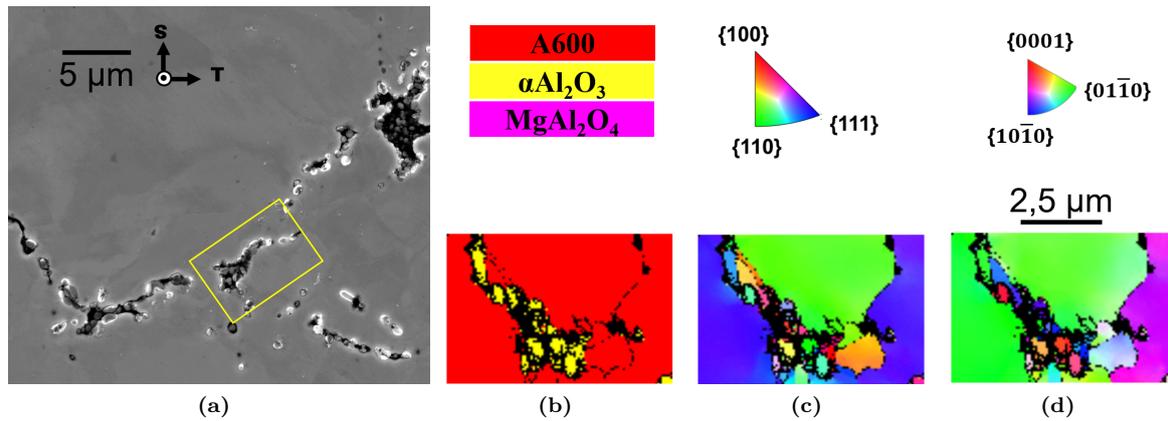


FIGURE 64 – Analyse par EBSD à 20 kV sur un amas d'inclusions de type Al_{oxyde} . (a) Micrographie MEB en électrons secondaires à 15 kV avec mise en évidence de la zone indexée par EBSD. (b) Cartographie de phases - (c-d) Cartographies d'orientations cristallines selon S et L respectivement. Les zones noires correspondent à des pixels non indexés. Le pas d'acquisition a été fixé à $0,067 \mu m$. La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

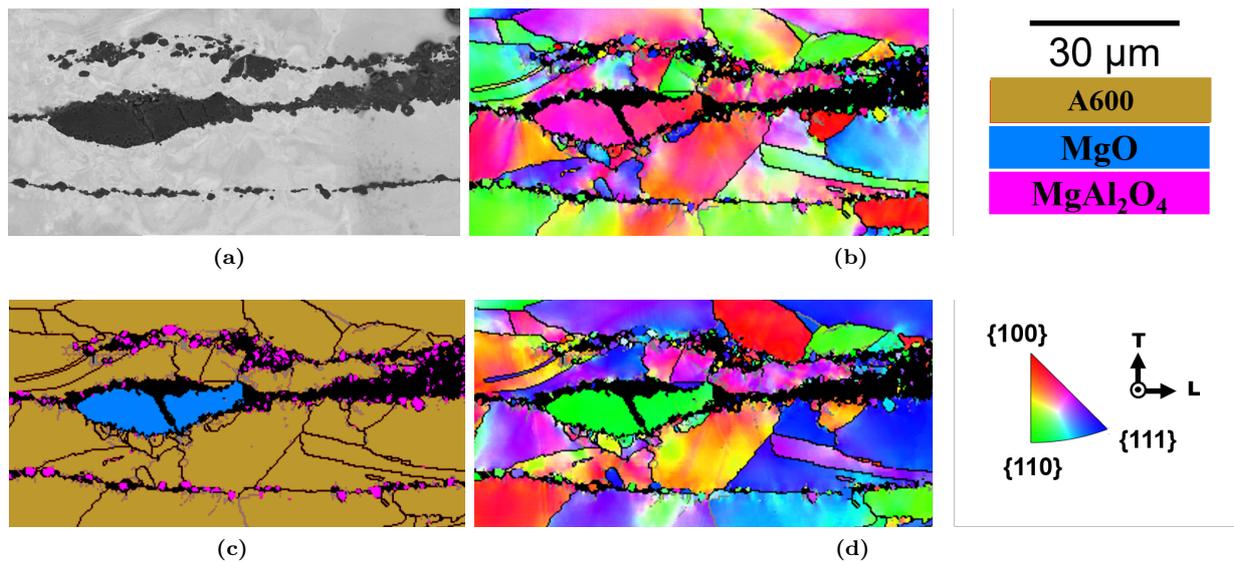


FIGURE 65 – Analyse par EBSD à 20 kV sur un amas d'inclusions de type Mg_{oxyde} . (a) Micrographie MEB en électrons secondaires à 15 kV avec mise en évidence de la zone indexée par EBSD. (c) Cartographie de phases - (b-d) Cartographies d'orientations cristallines selon S et L respectivement. Les zones noires correspondent à des pixels non indexés. Le pas d'acquisition a été fixé à $0,3 \mu m$. La figure concerne la coulée modèle référencée T321.

Les cartographies d'orientations cristallines permettent de mettre en évidence la présence de petits grains d'oxydes pour les phases Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$. La phase MgO ne contient qu'un seul grain qui semble s'être cassé en deux : la même orientation cristalline par rapport aux directions S et L est retrouvée (même contraste d'orientation cristalline). Par ailleurs, chaque inclusion semble être un monocristal (contraste d'orientation cristalline homogène au sein d'un même grain d'oxyde). La taille de grain des inclusions est détaillée dans le tableau 15. Les grains pris en compte dans le calcul sont ceux bordés par des joints de grains généraux (angle de désorientation supérieur à 15°) et définis par une aire de plus de 10 pixels (soit $0,05 \mu m^2$ pour Al_{oxyde} et $0,9 \mu m^2$ pour Mg_{oxyde}).

Les inclusions indexées selon les phases Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$ présentent une taille de grain moyenne comparable, comprise entre 1,9 et $1,5 \mu m$ (diamètre équivalent) et 2,6 et $2,1 \mu m$ (diamètre de Ferret), respectivement. Par ailleurs, cette taille est relativement homogène comme en témoigne le fait que les maxima, quel que soit le paramètre considéré, ne soient jamais plus de deux fois supérieurs aux moyennes.

Les inclusions indexées selon la phase MgO sont plus imposantes : la taille de grain est comprise entre 11,4 et 19,3 μm en moyenne pour le diamètre équivalent et le diamètre de Ferret, respectivement.

TABEAU 15 – Taille de grain des inclusions d'oxyde indexées selon les phases Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ ou MgO . Les données sont issues d'acquisitions par EBSD dans le plan (ST) (Al_{oxyde}) ou (LT) (Mg_{oxyde}) sur N grains indexés. Les grains pris en compte dans le calcul sont ceux bordés par des joints de grains généraux (angle de désorientation supérieur à 15°) et définis par une aire de plus de 10 pixels. Les résultats concernent la coulée modèle référencée T321.

Phase indexée	N (-)	Diamètre équivalent (μm)		Diamètre de Ferret (μm)	
		Moyenne	Max	Moyenne	Max
Al_2O_3	12	1,9 \pm 0,3	2,4	2,6 \pm 0,5	3,8
$MgAl_2O_4$	219	1,5 \pm 0,4	2,6	2,1 \pm 0,5	3,7
MgO	2	11,4 \pm 1,6	12,5	19,3 \pm 3,1	21,5

Pour les deux catégories d'oxydes les cartographies d'orientation indiquent que l'orientation des grains de la matrice n'est pas la même de part et d'autre de l'amas. Ce résultat suggère le caractère intergranulaire des bandes d'oxyde.

Résumé : structure cristalline

- (1) Les analyses EBSD confirment les résultats des analyses chimiques : les phases MgO , $MgAl_2O_4$ et Al_2O_3 ont été indexées. Les phases qui contiennent du magnésium ont été exclusivement indexées au sein des amas d'inclusions Mg_{oxyde} tandis que l'alumine a été exclusivement indexée au sein des amas d'inclusions Al_{oxyde} .
- (2) Les bandes d'inclusions sont présentes aux joints de grains de l'alliage.

IV-2 Morphologie des amas d'inclusions

Les amas d'inclusions Al_{oxyde} (Al_2O_3) et Mg_{oxyde} ($MgAl_2O_4$ et MgO) ont été observés sur l'intégralité des coulées. Les inclusions Al_{oxyde} sont présentes sur la totalité des échantillons observés, à l'inverse des inclusions Mg_{oxyde} qui ne sont pas toujours présentes dans le plan d'observation.

Pour étudier la morphologie des amas d'inclusions, il a été établi un jeu de données qui considère un total de 162 inclusions tirées aléatoirement. Ces données ont été collectées d'après des observations au MEB sur les coulées référencées T320, T321 et T322 dans le plan LT. Le choix de ces coulées s'est justifié car ce sont les seules qui ont pu être caractérisées intégralement pendant la thèse. Ce jeu de données est estimé comme représentatif de la morphologie de l'ensemble des inclusions.

Les résultats montrent (1) que le laminage entraîne une anisotropie dans la microstructure et (2) que les amas d'inclusions Al_{oxyde} (Al_2O_3) se différencient des amas d'inclusions Mg_{oxyde} ($MgAl_2O_4$ et MgO) par :

- la fréquence d'observation. Les inclusions Al_{oxyde} sont légèrement plus fréquentes puisqu'elles constituent 57% du jeu de données.
- la taille des inclusions et leur organisation en amas au sein de l'alliage. La figure 66 illustre schématiquement ces différences.

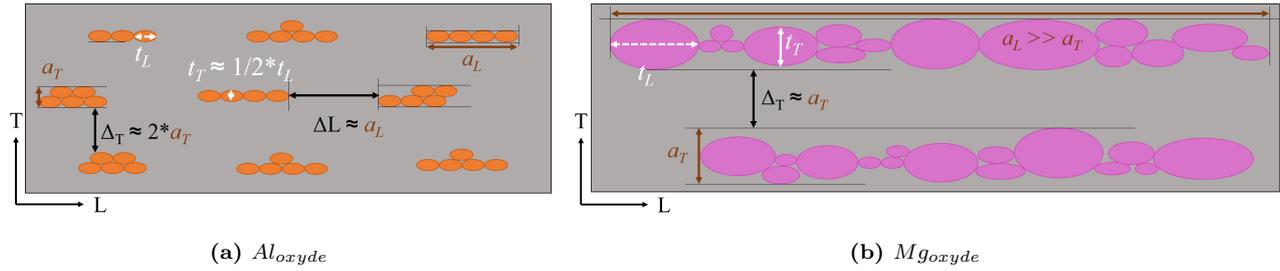


FIGURE 66 – Représentation schématique de la morphologie type des nappes de chaque famille d'inclusions d'oxyde. (a) Al_{oxyde} - (b) Mg_{oxyde} . Dans la mesure du possible, les échelles de taille relative d'inclusion t , d'amas a et de distance entre amas Δ ont été conservées pour les deux schémas (basées sur les valeurs moyennes). La taille des amas a_L est toutefois largement sous-estimée pour la représentation des Mg_{oxyde} .

La figure 67 montre comment ont été mesurés les paramètres qui seront définis ainsi :

- t_L, t_T (mesures en bleu) désignent la taille d'une inclusion selon la direction L ou T . Elle a été mesurée pour les 162 inclusions et correspond à la plus grande distance entre les bords de l'inclusion, mesurée selon une droite alignée avec la direction L ou T .
- a_L, a_T (mesures en rouge) désignent la taille d'un amas le long de la direction L ou T . La mesure concerne seulement les amas pour lesquels peu d'inclusions se sont déchaussées lors du polissage.
- n_L, n_T désigne le nombre moyen d'inclusions dans un amas selon la direction L ou T . Il a été calculé selon l'équation 19, où a est la taille moyenne de l'amas et t la taille moyenne des inclusions.

$$n = \frac{a}{t} \tag{19}$$

- Δ_L désigne la longueur d'alliage qui sépare des amas alignés dans une même bande (direction de référence L , comme indiqué en vert sur la figure 67). Δ_T désigne la distance d'alliage qui sépare des amas alignés dans une même nappe (direction de référence T , comme indiqué en rose sur la figure 67). Ces distances n'ont pas été mesurées si des inclusions ont été déchaussées au niveau des interfaces métal/inclusions considérées.

Les figures 68, 69 et 70 montrent respectivement les histogrammes de fréquence de taille d'inclusion, taille d'amas et distance entre amas. Le tableau 16 détaille les valeurs moyennes et maximales calculées.

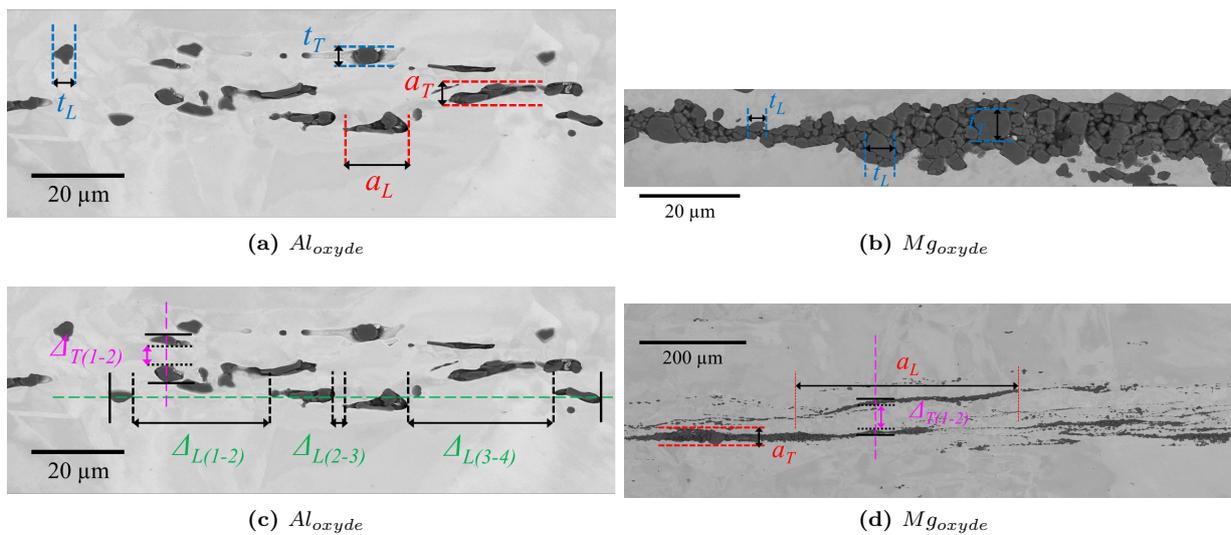


FIGURE 67 – Observations de l'organisation des inclusions (a-c) Al_{oxyde} et (b-d) Mg_{oxyde} . Les indications montrent comment ont été mesurés les paramètres de taille d'inclusions t , de taille d'amas a , de distance entre amas Δ selon les directions L et T . Les observations concernent la coulée référencée T321.

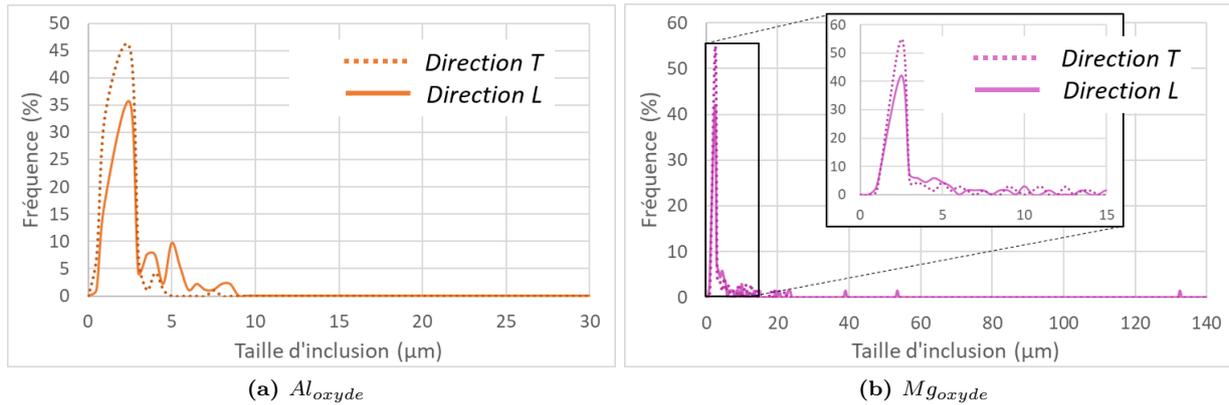


FIGURE 68 – Distributions de taille d'inclusions pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} . Les données ont été mesurées dans le plan (LT). La distribution de la figure (b) a été agrandie par souci de lisibilité. Les mesures concernent des inclusions observées pour les coulées référencées T320, T321 ou T322.

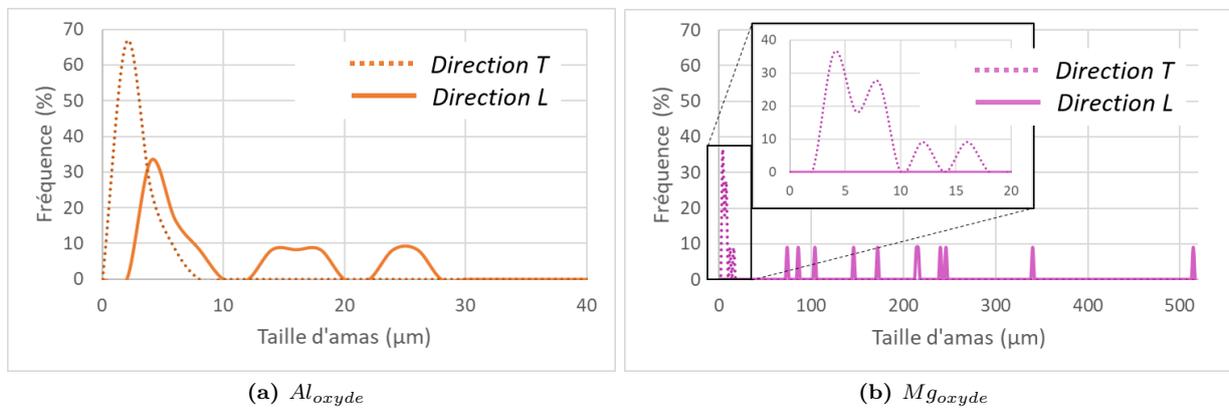


FIGURE 69 – Distributions de taille d'amas pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} . Les données ont été mesurées dans le plan (LT). La distribution de la figure (d) a été agrandie par souci de lisibilité. Les mesures concernent des amas d'inclusions observés pour les coulées référencées T320, T321 ou T322.

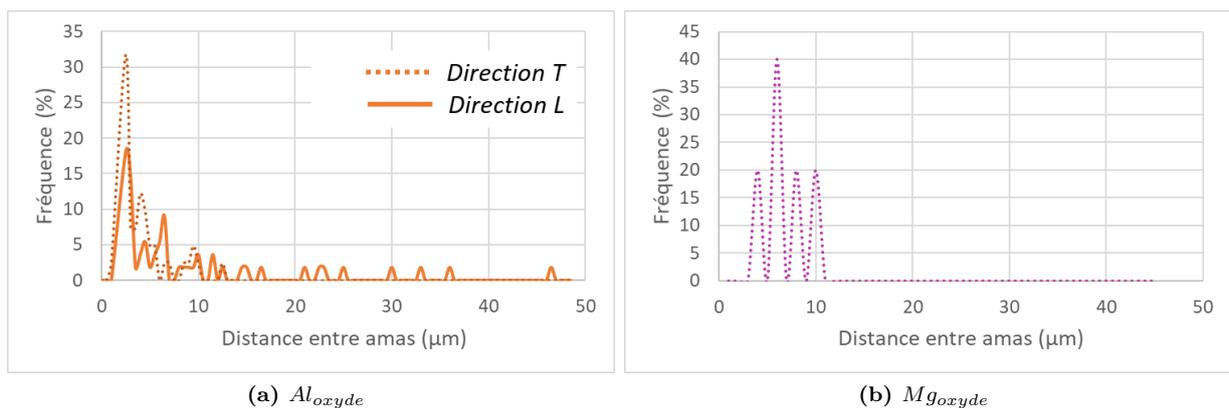


FIGURE 70 – Distributions de distance entre amas pour les inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} . Les données ont été mesurées dans le plan (LT). Seule la direction T est représentée sur la figure (f) du fait qu'une seule mesurée a été obtenue selon L. Les mesures concernent les coulées référencées T320, T321 ou T322.

TABEAU 16 – Valeurs moyennes et maximales de taille d'inclusions t , taille d'amas a et distance entre amas Δ pour les deux catégories d'oxydes identifiées, calculées d'après N mesures dans le plan (LT), selon la direction T ou L . Le nombre moyen n d'inclusions par amas (calculé d'après la taille d'amas et la taille d'inclusion) est renseigné. Les mesures concernent les coulées référencées $T320$, $T321$ et $T322$.

Paramètre	Al_{oxyde}			Mg_{oxyde}		
	Moyenne (μm)	Max (μm)	N (-)	Moyenne (μm)	Max (μm)	N (-)
t_T	$1,5 \pm 1,1$	7,1	93	$4,4 \pm 4,7$	21,8	69
t_L	$2,9 \pm 2,0$	8,4	93	$7,8 \pm 17,6$	132,5	69
a_T	$2,1 \pm 1,0$	4,3	12	$6,4 \pm 3,6$	14,5	11
a_L	$10,3 \pm 8,2$	25,1	12	213 ± 127	513	11
n_T	2			2		
n_L	4			13		
Δ_T	$4,1 \pm 2,7$	12,2	41	$11,0 \pm 4,7$	17,6	5
Δ_L	$9,0 \pm 9,7$	46,3	55	18,3	18,3	1

IV-2.1 Inclusions Al_{oxyde}

Les inclusions Al_{oxyde} sont de forme légèrement allongée, ce qui se traduit par une taille moyenne jusqu'à deux fois supérieure selon L que selon T ($2,9 \mu m$ contre $1,5 \mu m$ respectivement). Par ailleurs, la taille d'inclusion selon T est très proche de la taille de grain estimée selon le diamètre équivalent dans le plan ST ($1,9 \mu m$ - tableau 15). La différence entre les directions L et T est peu marquée au niveau des distribution de taille (figure 68a).

De la même façon, la taille des amas varie selon les directions L et T , avec une taille moyenne et maximale presque 5 fois supérieure selon L que selon T ($10,3 \mu m$ contre $2,1 \mu m$ pour les moyennes et $25,1 \mu m$ contre $4,3 \mu m$ pour les maxima, selon L et T respectivement). Une différence sur les distributions est également observée (figure 69a) : trois pics majeurs sont mis en évidence selon L , dont les maxima sont respectivement 5, 10 et $15 \mu m$, tandis que la distribution selon T présente un maximum à $2 \mu m$ et semble suivre une loi log-normale.

Selon la direction T , les tailles d'amas et d'inclusions sont similaires alors que la taille d'amas est 3 à 4 fois supérieure à celle des inclusions selon la direction L . Ceci suggère qu'un amas est constitué d'une série de 3 à 4 inclusions selon L en accord avec les observations de la figure 67.

Dans les deux directions, il est observé que les distances moyennes entre amas sont quasiment équivalentes aux tailles moyennes d'amas. Cependant, le caractère discontinu de la distribution selon L montre qu'il est possible que deux amas soient plus espacés les uns des autres.

IV-2.2 Inclusions Mg_{oxyde}

Les inclusions Mg_{oxyde} présentent une disparité en matière de taille. Bien qu'un maximum d'inclusions aient une taille de l'ordre de $2 \mu m$ selon L et T (ce qui est proche de la taille de grain moyenne des inclusions $MgAl_2O_4$ mesurée dans le plan ST - tableau 15), les distributions s'étendent jusqu'à environ $25 \mu m$, avec ponctuellement une fréquence non nulle autour de 40, 60 et $132 \mu m$, selon L (figure 68b). Ces valeurs plus importantes correspondent aux inclusions MgO .

Cette disparité, en matière de taille d'inclusions, se traduit également par le fort écart-type autour des valeurs moyennes, qui est, pour les deux directions, supérieur à la valeur moyenne ($4,4 \pm 4,7 \mu m$ et $7,8 \pm 17,6 \mu m$ selon T et L , respectivement).

Les inclusions sont allongées selon la direction L avec une taille moyenne selon L deux fois plus grande que celle selon T . La différence majeure concerne les valeurs maximales, qui peuvent atteindre $132 \mu m$ selon L , soit 6 fois la taille maximale ($21,8 \mu m$) selon T .

La taille des amas est hétérogène en fonction de la direction considérée (figure 69b) : si le maximum de fréquence se situe autour des faibles valeurs selon T (entre 2 et $10 \mu m$), la distribution est discontinue selon la direction L et présente des pics entre 70 et $500 \mu m$. Un écart important entre les directions

L et T est mis en évidence sur les valeurs moyennes ($213 \mu m$ contre $14,5 \mu m$ respectivement) et maximales ($513 \mu m$ contre $14,5 \mu m$). Ce résultat montre que les amas Mg_{oxyde} sont très allongés, mais peu larges : ils contiennent en moyenne entre 27 et 28 inclusions selon L et entre 1 et 2 inclusions selon T .

Les amas Mg_{oxyde} tendent à être seuls au sein de leur bande d'inclusions (selon L). Cela se traduit par le fait qu'une seule valeur de distance entre amas selon L a pu être mesurée. Plusieurs bandes peuvent cependant constituer une nappe car la distance moyenne entre amas selon T est comprise entre $11 \mu m$ et $17,6 \mu m$ respectivement, soit 1,2 à 1,8 fois la taille moyenne des amas.

Résumé : Morphologie des amas d'inclusions

Quel que soit le facteur considéré ou la direction de mesure (L ou T), les moyennes et les maxima sont systématiquement inférieurs pour les inclusions Al_{oxyde} .

Les catégories d'inclusions se différencient de la sorte :

- (a) les inclusions d'oxyde d'aluminium sont légèrement allongées selon la direction L et s'organisent en amas de 3-4 inclusions de long et distants d'une dizaine de microns. Les bandes d'inclusions sont constituées de plusieurs amas.
- (b) les inclusions d'oxyde de magnésium ou d'oxyde mixte aluminium-magnésium sont légèrement allongées selon la direction L et s'organisent en de longs amas, qui constituent à eux seuls une bande et dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns.

V. Modélisation de la microstructure

Cette cinquième section présente la stratégie de modélisation de la microstructure d'un alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde.

La première étape du modèle local de CSC consiste à modéliser la cinétique d'oxydation des joints de grains. Dans ce modèle, les joints de grains sont des objets en 1D : les joints filaires. Ils sont décrits comme une succession de phases. Le modèle actuel permet de décrire le comportement des trois phases suivantes : (i) alliage 600 avec une teneur nominale en chrome, (ii) carbures de chrome ou (iii) zone déchromée. La donnée d'entrée qui permet de construire l'enchaînement de ces phases du joint de grains filaire est le GBC et la taille des carbures ainsi que la taille de la zone appauvrie qui résulte éventuellement de leur précipitation.

V-1 Objectifs

L'objectif des travaux de thèse est de prendre en compte les inclusions d'oxyde : Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ et MgO , de manière *représentative de la réalité expérimentale* dans la description filaire des joints de grains faite dans ce modèle. Dans la suite de ce manuscrit, le terme joint de grains secondaire (JDG_S) sera employé pour décrire les joints d'alliage en aval des amas d'inclusions d'oxyde. Le terme joint de grains primaire (JDG_P) désignera le joint d'alliage qui émerge en surface.

Les étapes de la modélisation sont schématisées sur la figure 71 et comparées à la philosophie de construction d'un joint de grain primaire. La modélisation doit permettre d'aboutir à une simplification de la réalité expérimentale tout en restant représentatif en un modèle filaire, comme schématisée sur la figure 72. Nous avons présenté dans le chapitre bibliographie la construction des joints de grains sans inclusion (figure 40).

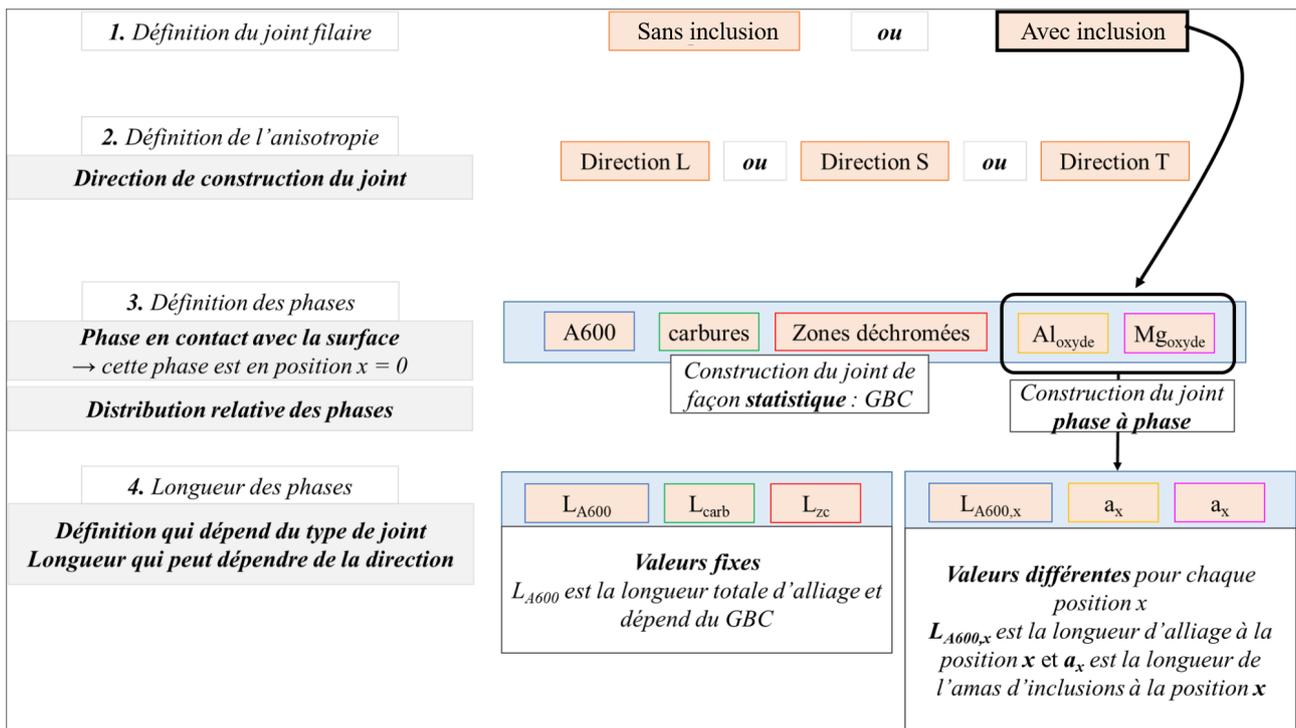


FIGURE 71 – Représentation schématique des étapes de la modélisation d'un joint filaire.

La suite de ce manuscrit présente chaque étape de la modélisation et les hypothèses simplificatrices qui lui sont associées :

- (1) définition générale du joint filaire,
- (2) définition de l'anisotropie entre les directions L , S et T ,
- (3) définition d'un pourcentage d'inclusions d'oxyde par rapport à l'alliage 600 et positionnement de chaque phase constitutive par rapport à la surface,
- (4) définition de la longueur de chaque phase.

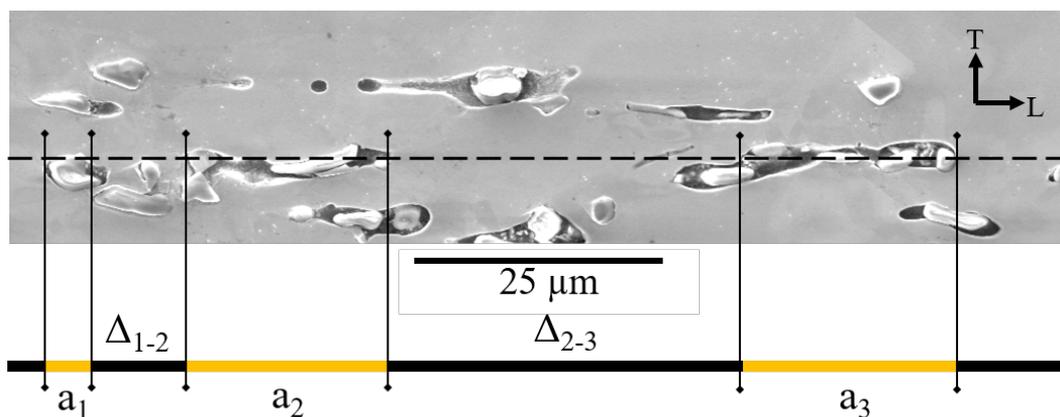


FIGURE 72 – Stratégie de simplification d'un joint de grains d'après la réalité expérimentale. Trois amas (jaune) de taille a_1 à a_3 sont projetés sur un joint filaire selon la direction L .

V-2 Définition du joint filaire

Les phases propres aux carbures de chrome et aux zones déchromées ne sont pas considérées dans un premier temps, que ce soit pour les joints primaires et les joints secondaires.

Chaque joint filaire est considéré comme un objet individuel qui est indépendant des autres. Tous les amas d'inclusions sont modélisés comme des phases intergranulaires puisque le caractère intergranulaire des inclusions d'oxyde a été vérifié (figures 64 et 65).

V-3 Gestion de l'anisotropie

La modélisation des joints de grains filaires peut être effectuée sur l'une des trois directions de référence.

Les caractérisations morphologiques des amas ont été effectuées dans le plan (LT), qui est exposé au milieu d'essai. Les joints secondaires soumis à l'oxydation, *i.e* ceux dont on cherche à modéliser le comportement, sont exclusivement contenus dans le plan (ST). Les observations ont mis en évidence une grande anisotropie dans les paramètres des bandes d'inclusions selon qu'elles soient considérées selon la direction L ou S .

Les figures 59b - 59a (plan ST) et 65 67 (plan LT) montrent qu'il existe une similitude dans la morphologie des amas entre les directions S et T .

Ainsi, les paramètres morphologiques des bandes d'inclusions mesurés selon la direction T sont attribués à la direction S .

V-4 Définition des phases

x est le numéro de la phase par rapport à la surface et vaut 0 pour la première phase.

V-4.1 Phase en contact avec la surface

Le joint filaire est construit par un enchaînement des phases une à une sur la longueur du joint de grains. La première étape consiste à définir la phase qui est en contact avec la surface : alliage 600, amas d'inclusions d'oxyde Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde} :

(1) la probabilité de trouver l'alliage en tant que phase en contact de la surface exposée n'a pas pu être identifiée (car les inclusions à l'état initial ont été caractérisées dans le plan LT). Un pourcentage de 25% a été fixé arbitrairement pour vérifier le bon fonctionnement de la construction des joints. Il pourra être revu ultérieurement et être remplacé par un tirage aléatoire.

(2) les 75% de cas restant correspondent à des joints filaires où un amas d'inclusions d'oxyde est la première phase. Expérimentalement, la présence des deux types d'inclusion au sein d'un même amas n'a pas été mise en évidence. Ainsi, un joint filaire ne contient qu'une seule catégorie d'inclusions : Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde} . La catégorie d'oxyde du premier amas fixe la catégorie d'oxyde des amas qui suivront. Les probabilités sont de 57% pour Al_{oxyde} et 43% pour Mg_{oxyde} (section IV.).

V-4.2 Enchaînement des phases

Lorsque la première phase est choisie, les phases suivantes s'enchaînent avec une alternance stricte amas d'inclusions d'oxyde - alliage 600 et ce, jusqu'à ce que le nombre d'amas à implanter (défini par l'utilisateur) soit atteint. Ce nombre est défini arbitrairement pour réduire le temps de calcul et ne pas aboutir à la construction de joints de grains de taille trop importante. Le choix est défini pour ne pas altérer la réalité expérimentale et vaut, dans un premier temps : pour Al_{oxyde} 4 ou 9, selon L et T respectivement et pour Mg_{oxyde} 2 ou 4, selon L et T respectivement.

V-5 Longueur des phases

Pour chaque phase du joint filaire : (1) alliage 600 - (2) Al_{oxyde} ou (3) Mg_{oxyde} une longueur est attribuée. Cette longueur est associée à la phase dès lors de son implantation dans le joint, de sorte qu'elle est différente pour chaque cas. Les longueurs de phase sont définies aléatoirement à partir des données sur les longueurs d'amas et les distances entre amas.

V-5.1 Inclusions d'oxyde

La longueur d'une phase d'inclusions d'oxyde correspond à une longueur d'amas et est dénommée a_x : a_0 correspond à un amas d'oxyde qui émerge en surface et a_1 à un amas d'oxyde enterré etc...

Ces amas d'inclusions d'oxyde sont numériquement considérés comme une seule et même phase continue, bien que des inclusions de petite taille les constituent. Les interstices entre inclusions ne

seront pas modélisés dans un premier temps. La longueur a de la phase d'inclusions est calculée d'après l'équation 20 et correspond à la somme de la taille $t(n)$ des n inclusions.

$$a = \sum_{i=1}^n t(n) \quad (20)$$

Le nombre d'inclusions dans l'amas est défini par un tirage aléatoire dans la liste $[1; n_{oxyde,direction}]$ avec $n_{oxyde,direction}$ qui correspond à la quantité moyenne expérimentale d'inclusions par amas selon la direction T , L ou S (tableau 16).

Pour chaque inclusion, la taille est définie par un tirage dans la loi normale ajustée sur le jeu de paramètre $t_{oxyde,direction}$ (valeurs de moyenne et écart-type issues du tableau 16).

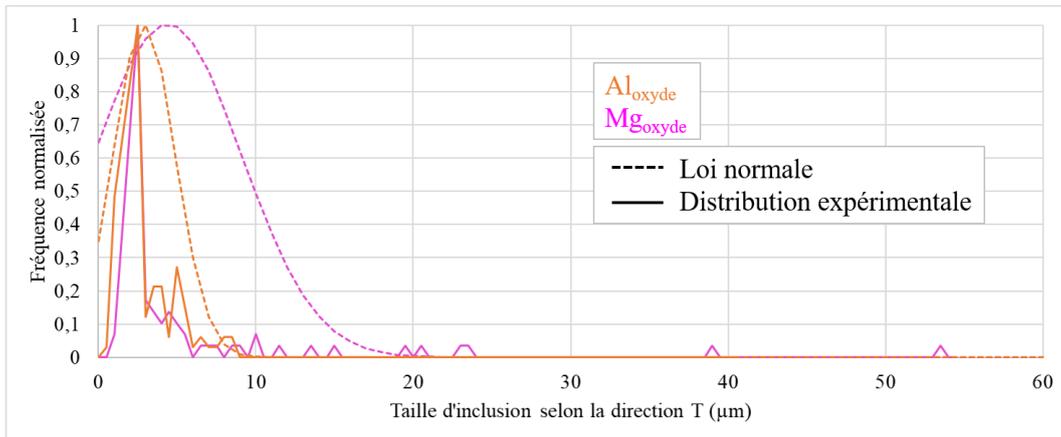


FIGURE 73 – Exemple d'ajustement de la taille des inclusions selon T par une loi normale. Les données des inclusions Al_{oxyde} sont comparées à celles des inclusions Mg_{oxyde} .

Le choix de procéder de la sorte pour définir la taille d'amas se justifie car :

(1) dans une optique d'évolution du modèle, la philosophie de construction des joints secondaires doit pouvoir traduire le chaînage d'inclusions unitaires ;

(2) le jeu de données de la taille d'inclusions peut être approximé par une loi normale, à l'inverse de la taille d'amas qui est une distribution discontinue plus difficile à modéliser. L'exemple d'un ajustement sur la taille des inclusions Al_{oxyde} selon T est illustré sur la figure 73 et comparé à l'ajustement Mg_{oxyde} selon T . Malgré la différence entre la loi normale et le jeu de données, elle est estimée comme adaptée car elle retranscrit les différences expérimentales entre les deux familles d'inclusions d'oxyde, notamment le fait que les inclusions Mg_{oxyde} peuvent atteindre une taille importante.

V-5.2 Alliage 600

La longueur d'alliage 600 est dénommée $L_{A600,x}$ et est assimilée au paramètre Δ (tableau 16) bien qu'expérimentalement la mesure ne corresponde pas nécessairement à un joint de grains. Il n'était pas possible d'établir une banque de données suffisamment fournie car cela aurait nécessité beaucoup de temps d'observations, par le simple fait que les joints de grains ne sont pas aisément identifiables et qu'une attaque chimique n'était pas envisageable du fait de la faible quantité de matière. Cependant, la tortuosité des nappes en 3D et le nombre conséquent de données collectées rendent réaliste l'hypothèse de cette simplification : les ordres de grandeurs entre portions d'alliage des joints filaires qui séparent des amas et Δ sont comparables.

A l'instar de la taille d'amas, la longueur $L_{A600,x}$ d'alliage 600 est choisie par un tirage aléatoire dans une loi normale (moyenne, écart-type). Le nombre restreint de données induit un écart entre la loi et le jeu de paramètres réel, en particulier pour la famille Mg_{oxyde} , où une seule valeur de Δ selon

L a été mesurée. La loi normale est approximée en considérant que $\sigma = \mu$ (l'écart-type est égal à la moyenne).

Le résultat des simplifications est considéré satisfaisant car les ajustements par une loi normale conservent les différences dans l'organisation expérimentale des amas.

V-6 Joints filaires modèles

Plusieurs joints filaires ont été simulés via un tirage aléatoire. Les paramètres d'entrée, nécessaires à cette simulation concernent :

- la probabilité de retrouver l'une ou l'autre famille d'inclusions,
- la taille d'inclusion,
- le nombre d'inclusions par amas,
- la distance d'alliage entre amas distincts.

Ces paramètres, tirés aléatoirement dans des lois normales, pourront être changés à l'avenir pour adapter les joints simulés au besoin de l'étude.

La figure 74 illustre un cas de figure avec 20 joints modèles : 10 selon L (figure 74a) et 10 selon T ou S (figure 74b). La surface qui sera en contact avec le milieu simulé se situe au niveau du 0 nm , en bas de chaque joint. Un exemple de JDG_S avec amas enterré est mis en évidence par une flèche rouge sur chaque figure.

La différence entre les deux directions est bien retranscrite : les amas, en particulier Al_{oxyde} (jaunes) sont plus rapprochés selon la direction T . La différence en matière de tailles d'amas entre les deux catégories d'oxyde est également retranscrite.

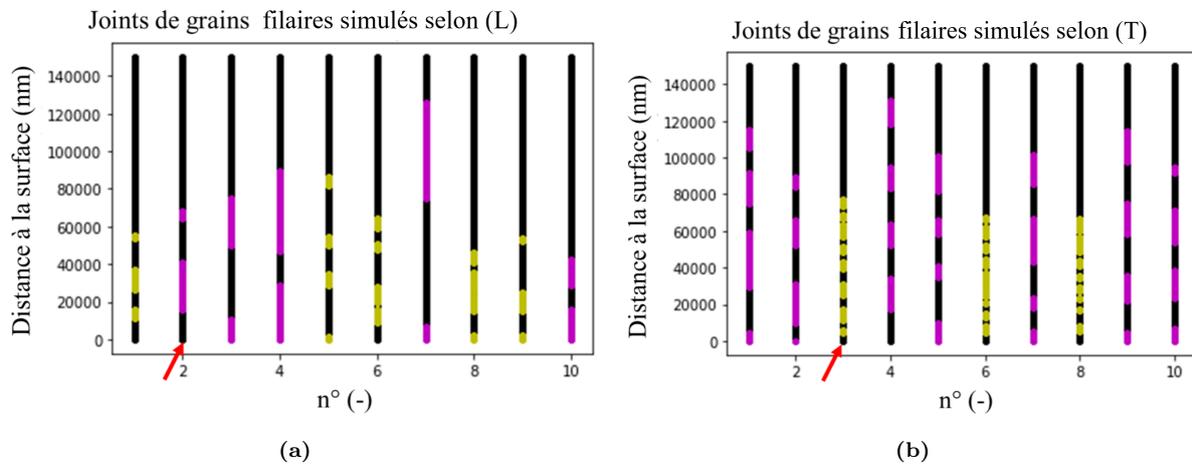


FIGURE 74 – Joints filaires modélisés selon les directions (a) L et (b) T ou S. Les inclusions Al_{oxyde} apparaissent en jaune et les inclusions Mg_{oxyde} en rose.

Il est important de noter que du fait de la taille des inclusions, la longueur de joint filaire est supérieure à la portion qui est habituellement modélisée ($150\,000 \text{ nm}$ contre 1000 nm habituellement). Cela induit un temps de calcul augmenté pour construire une banque de joints de grains conséquente. Ce paramètre présente peu d'impact à l'échelle de la simulation de quelques joints de grains mais pourrait être limitant dès lors que plusieurs centaines de joints de grains sont simulés.

Résumé : modélisation des joints filaires

- un joint filaire ne contient qu'une seule catégorie d'oxyde ;
- la longueur de phase d'oxyde est notée a_x et représente une taille d'amas. Elle est estimée par le produit de la taille unitaire d'inclusion t et le nombre d'inclusions par amas n ;
- la longueur d'alliage 600 est notée $L_{600,x}$ et représente la distance entre amas. Elle est estimée par le paramètre Δ .

VI. Synthèse du Chapitre Deux

(1) Les coulées mères (référéncées *B528* et *B532*) sont des coulées commerciales qui ne contiennent pas d'inclusion d'oxyde. Leurs compositions chimiques sont assez similaires. Leurs microstructures sont sensiblement différentes en matière de texture, morphologie et taille de grain, écrouissage résiduel et nature des joints de grains.

(2) Les coulées modèles (référéncées *T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322*) contiennent des inclusions d'oxyde identifiées comme Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ et MgO par analyses chimiques et cristallographiques. La coulée modèle référéncée *T279REF01* n'en contient pas.

(3) Les coulées modèles se différencient par les paramètres de rotation entre chaque passe de laminage (180° ou 90°). Les microstructures sont similaires en matière de texture, morphologie et taille de grain et nature des joints de grains pour les coulées du groupe : *T279DEF01*, *T279REF01* et du groupe : *T297*, *T320*, *T321* et *T322*, respectivement. Les coulées du premier groupe se différencient de celles du second groupe.

(4) La microstructure et la composition chimique de l'alliage 600 ne sont pas influencées par l'ajout d'inclusions d'oxyde.

(5) Les inclusions d'oxyde Al_{oxyde} (Al_2O_3) et Mg_{oxyde} ($MgAl_2O_4$ et MgO) se différencient par leur morphologie : les inclusions d' Al_2O_3 s'organisent en de petits amas rapprochés de 3-4 inclusions selon L alors que les inclusions Mg_{oxyde} s'organisent en de longs amas dont la taille selon L peut atteindre plusieurs centaines de microns.

(6) Les joints de grains ont été modélisés en joints filaires qui ne contiennent qu'une catégorie d'oxyde. Ils sont modélisés comme un enchaînement de phase d'inclusions d'oxyde de longueur a_x et d'alliage de longueur $L_{A600,x}$. $x = 0$ indique que la phase est en contact avec la surface exposée au milieu d'essai. A l'heure actuelle les données d'entrées de la modélisation sont : la direction par rapport au sens de laminage, la probabilité de retrouver l'une ou l'autre famille d'inclusions, la taille d'inclusion, le nombre d'inclusions par amas, la distance d'alliage entre amas distincts.

Ces paramètres pourront être changés à l'avenir pour adapter les joints simulés au besoin de l'étude.

Le chapitre 2 a donc permis d'aboutir à une modélisation selon une simplification filaire des joints de grains, qui sera implantée dans le modèle local. Les portions d'alliage qui sont sous-jacentes à un amas d'inclusion d'oxyde seront désormais appelées *joints de grains secondaires*, par opposition aux *joints de grains primaires* qui sont ceux qui émergent à la surface de l'alliage.

Ainsi, deux nouvelles phases viennent compléter le modèle local :

- Al_{oxyde} ,
- Mg_{oxyde} .

Elles s'ajoutent aux phases : teneur nominale en chrome (*nom*), carbures de chrome (*carb*) et zone appauvrie en chrome (*depl*). Les chapitre trois et quatre sont consacrés à décrire le comportement à l'oxydation et les cinétiques de corrosion pour chacune de ces phases. Le chapitre trois s'axe sur l'étude du comportement des phases Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} tandis que le chapitre quatre se concentre sur le comportement des joints de grains (secondaires et primaires).

Troisième chapitre : comportement en corrosion des inclusions d'oxyde et influence sur le comportement en oxydation de l'A600

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les oxydes formés en milieu primaire de ces coulées modèles. L'étude de l'oxydation des joints de grains fera l'objet du chapitre quatre.

Dans ce but, des essais d'oxydation ont été réalisés pour observer :

- (1) le comportement en corrosion des inclusions d'oxyde préexistantes en milieu primaire simulé hydrogéné ;
- (2) leur influence sur le comportement en oxydation de l'A600 exposé au milieu primaire.

Ce chapitre se découpe en plusieurs parties. Dans un premier temps, les essais d'oxydation sont présentés et la méthodologie de caractérisation est décrite. Puis, une section présente l'oxydation de l'alliage 600 des coulées modèles, loin des inclusions d'oxyde. Le comportement en corrosion des amas d'inclusions est abordé dans un troisième temps. Enfin, une quatrième partie permet de discuter les résultats obtenus.

I. Essais d'oxydation et méthodologie

I-1 Essais d'oxydation

I-1.1 Echantillons

1.(a) Dimensions

Les échantillons d'oxydation sont des plaquettes de dimensions : $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. La surface exposée est contenue dans le plan de laminage *LT* pour les tôles modèles. La direction *L* correspond au sens long de l'échantillon et donc à l'orientation des amas d'inclusions. Les échantillons sont percés en leur extrémité pour pouvoir les positionner dans les autoclaves d'essais. Ils sont isolés électriquement des portants par une bague en Zircaloy oxydé. Une dizaine d'échantillons a été prélevée pour chaque coulée, dans l'objectif de s'assurer d'une certaine représentativité et d'étudier la de corrosion de la coulée.

Un seul échantillon, usiné dans le but de réaliser un essai de courte durée, prélevé dans la coulée référencée *T321*, présente des dimensions différentes : $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ et la surface exposée au milieu d'essai s'inscrit dans le plan *ST*.

1.(b) Préparation des surfaces

Une face des échantillons est préparée avant essai tandis que l'autre est brute d'électroérosion. La préparation de la surface qui sera caractérisée avant et après l'essai d'oxydation est polie mécaniquement puis chimiquement avec une finition par une suspension de silice colloïdale (OPS). La gamme de polissage est similaire à celle présentée dans le chapitre 2 (voir tableau 6).

Certaines surfaces (précisées dans le tableau 17) ont été caractérisées avant leur mise en autoclave, afin de permettre la comparaison des mêmes zones avant et après essai d'oxydation.

I-1.2 Conditions expérimentales

2.(a) Milieu d'essai

Les essais d'oxydation sont conduits dans des boucles à recirculation, équipées de résines échangeuses

d'ions, de sondes à hydrogène et de sondes à oxygène. Le milieu d'essai est de l'eau désoxygénée à 125 ° C puis chauffée à 290 ° C ou 360 ° C et mise sous pression (autour de 150 bar). De l'hydrogène à hauteur de 20 mLH_2/kgH_2O est injecté. Le milieu contient 1000 ppm de bore sous forme de H_3BO_3 et 2 ppm de lithium sous forme de $LiOH$.

2.(b) Conditions d'essai

Trois types d'essai ont été conduits et se distinguent principalement par la durée de l'essai. Ils concernent :

(I.) Un essai court d'une durée de 10 h, conduit dans la boucle à recirculation TITANE (micro-autoclave en titane) de EDF R&D à une température de 325 ° C (température maximale de fonctionnement de l'installation). Le niveau d'hydrogène vaut 18 $mL H_2 /kg H_2O$. Cette installation permet de contrôler précisément le temps d'exposition de la surface au milieu et de s'affranchir de l'influence des étapes transitoires [53]. L'échantillon est isolé sous argon hydrogéné (95% Ar, 5% H_2) lors de la montée en température de la boucle. Le temps $t = 0$ h correspond à l'entrée dans l'autoclave du milieu d'essai, chauffé à 325 ° C. A l'issue des 10 h d'essai, la cellule est isolée et l'échantillon est quasiment instantanément séché sous argon hydrogéné. La descente en température s'effectue à sec, sous atmosphère inerte.

(II.) Un essai d'une durée de 304 h, conduit dans la boucle d'essai CAMELIA (autoclave en acier inoxydable) de EDF R&D, à 360 ° C avec ajout de 20 $mL H_2/kg H_2O$. La durée de cet essai rend négligeable les phases transitoires en comparaison au temps de maintien à 325 ° C.

(III.) Des essais longs, de durées comprises entre 1000 et plus de 9271 h, conduits sur les boucles ACACIA et CAMELIA (autoclaves en acier inoxydable) de EDF R&D, à deux températures d'essai : 360 ° C ou 290 ° C avec ajout de 20 mLH_2/kgH_2O .

Du point de vue des conditions électrochimiques, le graphique 75 permet de situer ces trois types d'essais par rapport à la courbe relative à l'équilibre Ni/NiO. Pour rappel, l'équation 21 donne la formule qui permet de calculer ΔEcP [57], qui correspond à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO.

Les essais réalisés à 290 ° C ($\Delta EcP = 41 mV$ pour 20 mLH_2/kgH_2O) et 325 ° C ($\Delta EcP = 18 mV$ pour 18 mLH_2/kgH_2O) se positionnent en dehors du domaine de stabilité de NiO , tandis que les essais conduits à 360 ° C ($\Delta EcP = -2,5mV$ pour 20 mLH_2/kgH_2O) se situent dans le domaine de stabilité de NiO. Des trois conditions testées, les essais à 360 ° C sont les plus sévères car la littérature a mis en évidence des cinétiques d'oxydation intergranulaires plus rapides et des temps à l'amorçage réduits pour ces conditions [9, 10].

$$\Delta EcP = 1000 * (RT/2F) * \ln([H_2]_{essai}/[H_2]_{Ni/NiO}) \quad (21)$$

où $[H_2]_{Ni/NiO}$ est la concentration en hydrogène dissous au potentiel d'équilibre Ni/NiO à la température d'essai T (en K), donnée par l'équation 22.

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 2 * 10^{-6} * \exp(0,0256 * T) \quad (22)$$

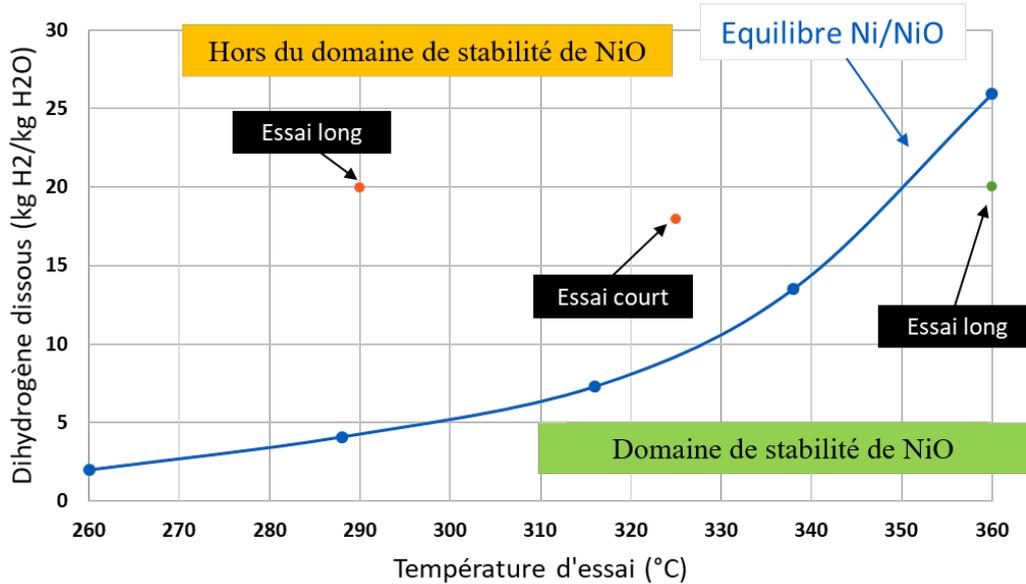


FIGURE 75 – Conditions électrochimiques des essais engagés par rapport à la courbe de l'équilibre Ni/NiO selon la température d'essai et la teneur en hydrogène dissous.

2.(c) Matrice d'essai

Le tableau 17 présente la matrice des essais présentés dans ce chapitre. Sont précisées :

- les coulées,
- la caractérisation éventuelle de la surface à l'état initial,
- les conditions opératoires, en termes de température d'essai et de durée.

Une mention spécifique est apportée si l'échantillon est présenté dans ce chapitre par le biais des caractérisations en surface, en coupe transverse ou en microscopie électronique en transmission. Les conditions opératoires non présentées dans ce chapitre permettront de discuter du comportement des JDG, et feront l'objet du chapitre 4.

TABLEAU 17 – Conditions opératoires des essais d'oxydation conduit sur une boucle à recirculation équipée d'autoclaves en acier inoxydable. Les dimensions de l'échantillon sont les suivantes : 20 mm x 10 mm x 1 mm et la face exposée s'inscrit dans le plan *LT*. Le milieu d'essai est de l'eau désoxygénée avec un ajout à hauteur de $20mLH_2/kgH_2O$ d'hydrogène. L'essai de 10 h à 325 °C a été conduit sur une boucle à recirculation (autoclave en titane). Les conditions sont spécifiées en note de bas de page¹. Les caractérisations concernent : la surface avant essai S_{ini} , après essai S_{ap} , les coupes transverses *CT* ou le MET. O indique qu'elles ont été effectuées.

Coulée	Essai		Caractérisations			
	t (h)	T (°C)	S_{ini}	S_{ap}	CT	MET
T279DEF01	4729	360		O		
T297	3060	360		O	O	
	7180			O		O
T320	4120	360	O	O		
T321	10 ¹	325 ¹	O	O	O ²	
	304	360	O	O	O ²	
	2040			O	O	
T320	2015	290	O	O		
	4120		O	O	O	

1. Les dimensions sont : 3 mm x 3 mm x 1 mm. La surface oxydée s'inscrit dans le plan *ST*. Les essais ont été conduits dans un autoclave en titane et la valeur d'hydrogène dissous vaut $18mLH_2/kgH_2O$

2. Les observations en coupe transverse ont été réalisées sur des coupes préparées classiquement et certaines ont bénéficié d'une finition de la surface par polissage ionique. Voir paragraphe I-2

I-2 Caractérisation du comportement en oxydation

Les caractérisations du comportement en oxydation ont été effectuées :

- **systématiquement en surface et en coupe transverse**, par microscopie électronique à balayage dans un MEB FEI-QUANTA. Les conditions d'observations sont les suivantes : distance de travail de 10 mm, tension d'accélération comprise entre 10 kV et 25 kV, spot 3,5, diaphragme 5. Les détecteurs utilisés sont un détecteur d'électrons rétrodiffusés (détecteur Rebeka) et un détecteur d'électrons secondaires. Pour les observations en coupe transverse, la découpe est effectuée à la micro-tronçonneuse perpendiculairement au sens long de l'échantillon. Elles sont enrobées dans une résine conductrice référencée "résine Polyfast" par Struers. La gamme de polissage des coupes transverse correspond à celle présentée antérieurement dans le tableau 7. Certaines caractérisations ont nécessité une finition par polissage ionique. Le polissage ionique permet de s'affranchir des phénomènes de déchaussement ou de contamination (notamment par la silice colloïdale), dans l'objectif de préserver les phases les plus fragiles. Il peut résulter de cette finition de surface, un phénomène de "rideaux". Les conditions du polissage ionique sont les suivantes : 40 min sous flux d'argon ionisé (8 kV), rotation de l'échantillon, inclinaison de 5° par rapport au faisceau d'ions, décalage de 1 mm par rapport au centre. Les échantillons sont collés avec un scotch carbone sur un support métallique puis un pontage à la laque d'argent ou par un scotch cuivre est effectué entre les bords de l'échantillon et le support métallique pour garantir la bonne évacuation des électrons.

- **par des analyses chimiques**, ponctuellement en surface ou en coupe transverse par MEB-EDS à 10 ou 15 kV. Très ponctuellement, des analyses à la microsonde de Castaing (sonde Cameca SX100 du Centre des Matériaux de Mine Paris) ont été effectuées.

- **préparées par abrasion ionique** au MEB-FIB dans un MEB FEI HELIOS, équipé d'un faisceau aux ions Galium. Ces analyses ont été ponctuellement effectuées pour caractériser l'oxydation en coupe transverse, sans risquer d'abimer les oxydes par une préparation classique. Les abrasions ioniques présentent également l'avantage de pouvoir être très précisément ciblées sur des zones d'intérêt.

- **par des analyses cristallographiques** effectuées sur un échantillon par MEB-EBSD dans un MEB ZEISS Sigma, équipé de détecteurs Oxford Instruments.

- **par des analyses en microscopie électronique en transmission (MET)** effectuées sur un échantillon, dans le MET-FEG Tecnai F20 du Centre des Matériaux de Mines Paris, opéré à 200 kV et équipé d'un détecteur EDS et d'un filtre en énergie.

II. Oxydation de l'alliage 600 des coulées modèles

L'oxydation de l'alliage 600 des coulées modèles a été observée loin des amas d'inclusions. Les descriptions de l'oxyde de surface s'appuieront sur des résultats obtenus après 4120 h à 290 °C et 4729 h à 360 °C. Les descriptions des couches d'oxyde en coupe transverse s'appuieront sur des résultats obtenus au MET après 7180 h à 360 °C.

Cette section a pour objectif de vérifier que le comportement en oxydation de l'alliage 600 des coulées modèles est fidèle à ce qui est attendu (voir chapitre 1). L'étude n'a pas cherché à caractériser précisément les couches d'oxydes formées loin des inclusions. Les descriptions de la littérature seront considérées comme état de référence pour l'oxydation de l'A600.

II-1 Oxyde de surface

La figure 76 présente la morphologie des cristallites observées en surface après 4120 h d'oxydation à 290 °C (a et c) (coulée référencée *T320*) et 4729 h à 360 °C (b et d) (coulée référencée *T279DEF01*).

Des cristallites géométriques sont dispersées en surface de l'alliage 600, avec une densité et des tailles moyennes qui semblent plus importantes à 360 ° C. Les joints de grains ne sont pas observés sur la vue en électrons rétrodiffusés à 360 ° C (b), ce qui peut témoigner d'une couche d'oxyde plus épaisse que dans le cas à 290 ° C (a), où le contraste cristallographique de l'alliage est remarqué.

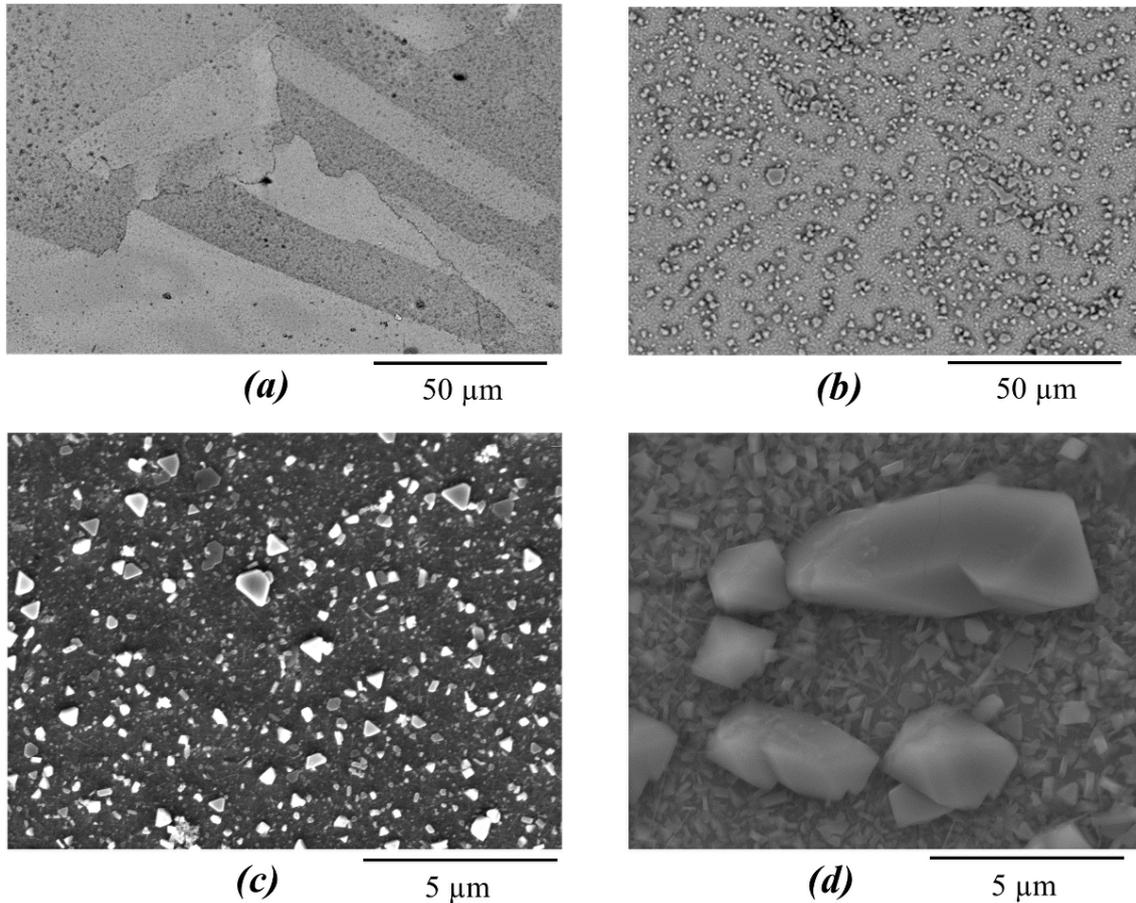


FIGURE 76 – Observation de l'oxyde formé en surface de l'alliage 600. (a) et (c) après 4120 h d'exposition à 290 ° C (coulée référencée T320). (b) et (d) après 4729 h d'exposition à 360 ° C (coulée référencée T279DEF01). Les micrographies (a) et (b) correspondent à des micrographies en électrons rétrodiffusés à 10 et 20 kV respectivement. (c) et (d) sont des micrographies en électrons secondaires à 10 kV.

Ponctuellement, il a été observé des regroupements de cristallites ou de fins filaments dont la densité est très importante à 360 ° C au point de gêner l'observation de la surface. Ces filaments sont retirés en frottant légèrement la surface de l'échantillon sur un drap de polissage Floc, lubrifié à l'éthanol. Cette manipulation n'est pas nécessaire pour observer les échantillons exposés à 290 ° C.

Une différence dans la taille des cristallites ou l'épaisseur apparente de l'oxyde de surface a pu être observée entre les coulées pour une même température et une même durée d'oxydation même si l'ensemble des observations effectuées reste conforme à ce qui est décrit dans la littérature [9, 27, 32, 33]. Des cinétiques d'oxydation différentes pourraient justifier la variation dans la taille et/ou l'épaisseur apparente de la couche d'oxyde. Les coulées référencées T279REF01 et T279DEF01 en particulier présentent un oxyde de surface plus épais, qui ne permet pas de distinguer la microstructure sous-jacente même à forte tension d'accélération au MEB. La densité de cristallites géométriques y semble également plus importante.

II-2 Caractérisations en profondeur

II-2.1 Couche d'oxyde après 10 h à 325 ° C

Une abrasion ionique au FIB sur l'échantillon oxydé 10 h à 325 ° C a permis l'observation au MEB de la couche formée au niveau de la surface. La figure 77 montre la présence d'une fine couche continue

d'oxyde (flèches rouges) ainsi que des pénétrations d'oxyde le long des *JDG* (flèche bleue).

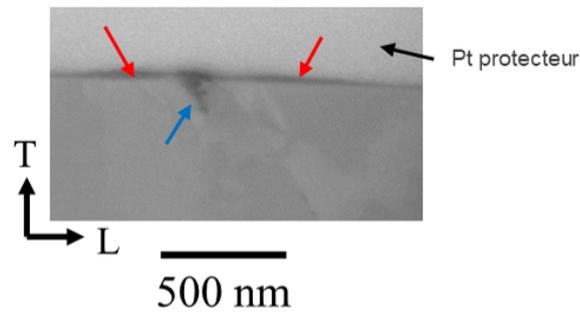


FIGURE 77 – Micrographie en électrons secondaires après abrasion ionique transverse au FIB au niveau de la couche d'oxyde formée après 10 h à 325 ° C (coulée référencée T321).

II-2.2 Couches d'oxyde formées pour des temps longs

La couche d'oxyde (formée après 7180 h d'oxydation à 360 ° C, coulée référencée T297) se compose (figures 78 et 81) :

- d'une couche externe discontinue constituée de cristallites géométriques ($Ni_xFe_{2-x}O_4$, flèche verte et figure 79),

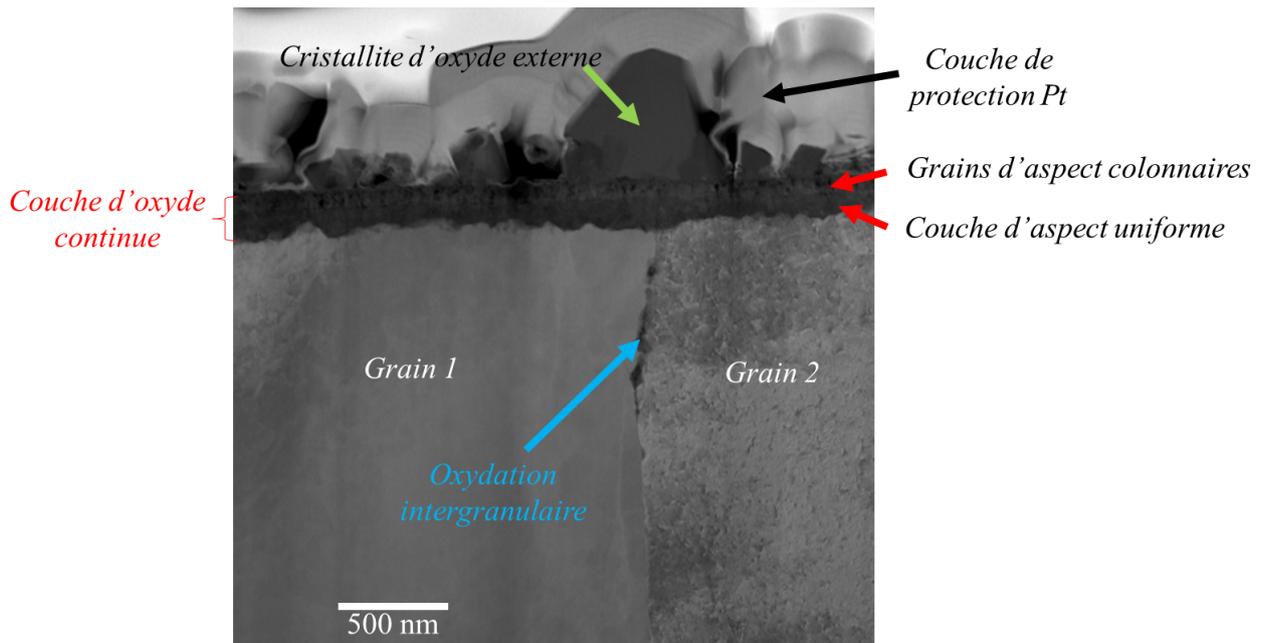


FIGURE 78 – Observation en mode STEM-HAADF¹ de la couche d'oxyde de surface duplex formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297.

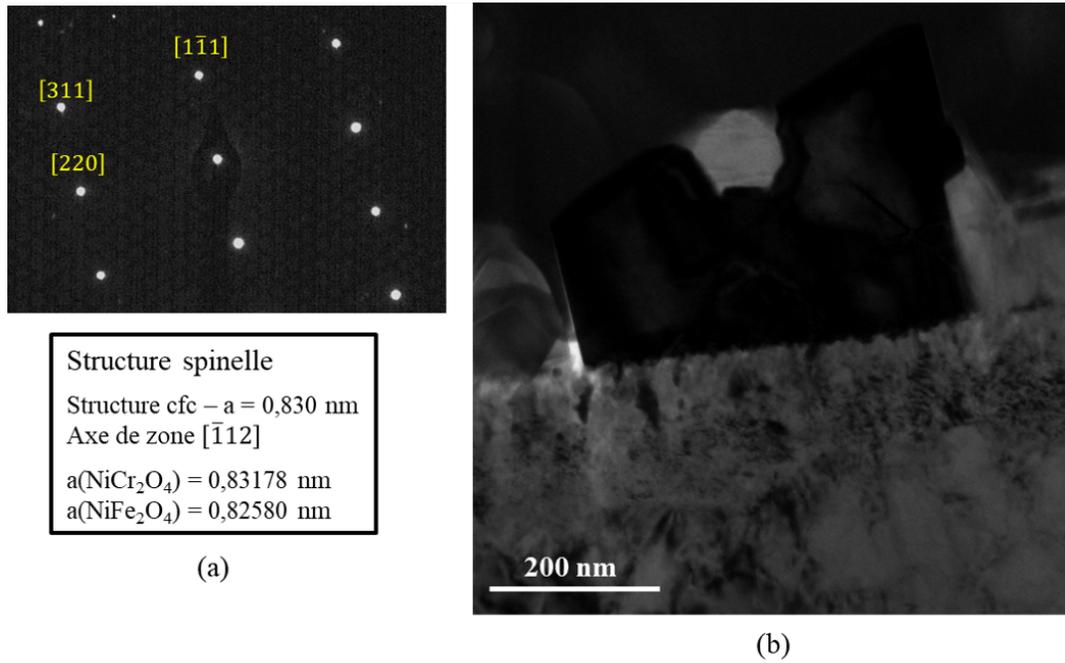


FIGURE 79 – Caractérisation au MET d'une cristallite d'oxyde externe formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297. (a) Cliché de diffraction, axe de zone $[\bar{1}12]$ et (b) micrographie en fond clair correspondante

- d'une couche interne continue (rouge) duplex de structure spinelle avec une relation d'orientation cube-cube avec l'alliage 600 à l'interface (figure 80). La partie supérieure est d'épaisseur homogène avec des grains plutôt colonnaires (100 nm). Elle est moins riche en chrome. La partie inférieure, au contact avec l'alliage, est équiaxe avec une relation d'orientation cube-cube avec la matrice. L'épaisseur est variable (125-250 nm), du fait de la rugosité de l'interface alliage / oxyde et le rapport Cr/Ni est proche de 1,

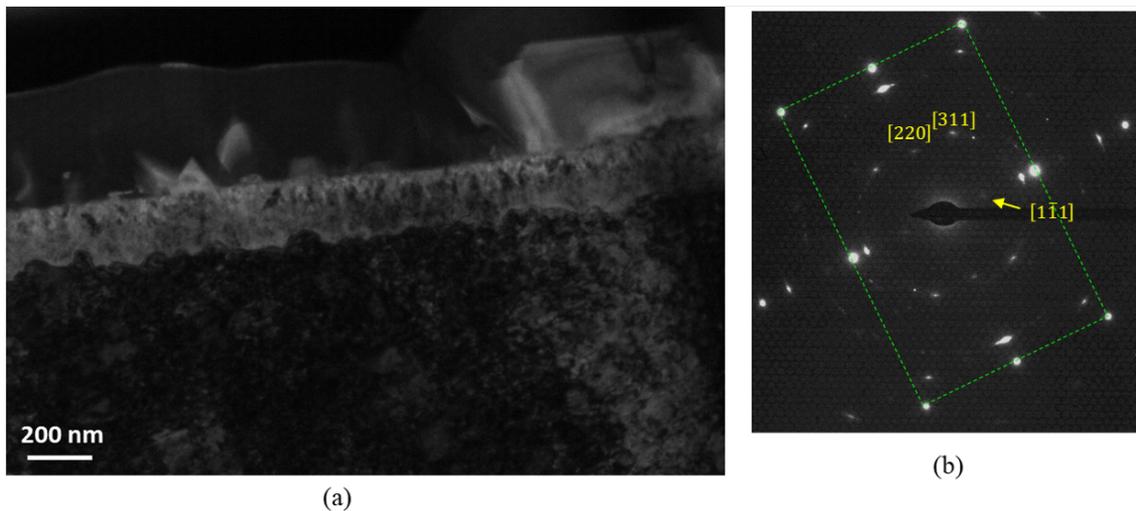


FIGURE 80 – Caractérisation au MET de la couche d'oxyde interne duplex formée après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 ° C sur la coulée modèle référencée T297. (a) Micrographie en fond clair. Le grain d'alliage est en axe de zone $[\bar{1}12]$. (b) Cliché de diffraction en sélection d'aire acquis à l'interface alliage / couche interne. Le réseau mis en évidence par les pointillés verts correspond à l'A600 en axe de zone $[\bar{1}12]$. Des tâches de diffraction caractéristiques de l'oxyde de la couche interne sont mises en évidence en jaune, la structure est CFC. $a \simeq 0,825nm$.

- des pénétrations d'oxyde le long des JDG (flèche bleue) sont également observées, elles seront plus amplement détaillées dans le chapitre 4.

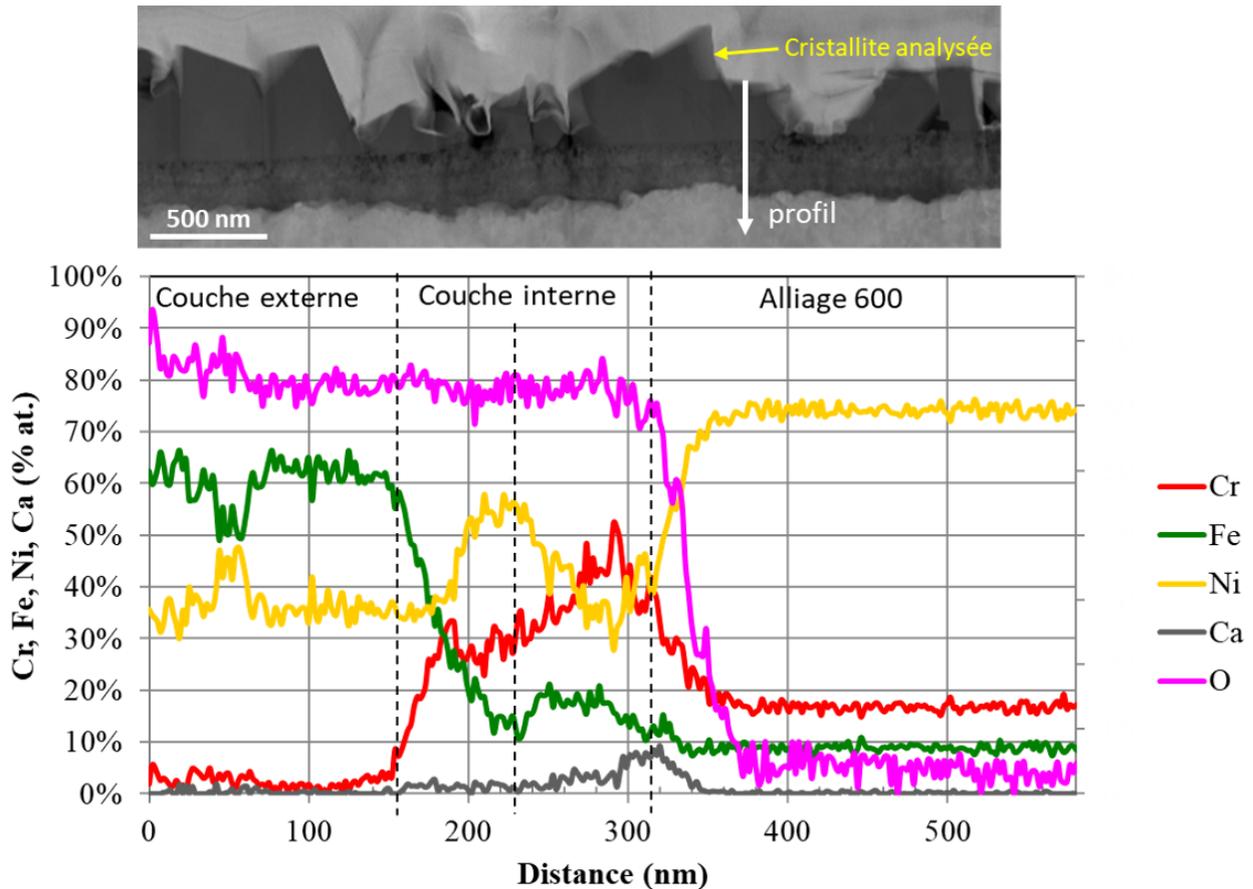


FIGURE 81 – Profil quantitatif par STEM-EDX de la composition des couches d'oxyde formées après 7180 h en milieu primaire simulé à 360 °C sur la coulée modèle référencée T297. L'oxygène est donné en unité arbitraire.

Synthèse : oxydation de l'A600

La couche d'oxyde se compose :

- d'une couche externe dont la composition est proche des spinelles $NiFe_2O_4$
- d'une couche interne duplexe de structure spinelle où la partie supérieure est colonnaire, riche en nickel et contient également du chrome et du fer. La partie inférieure est équiaxe avec une relation d'orientation cube-cube avec la matrice et un rapport Cr/Ni proche de 1.

Cette description est plutôt en accord avec les données de la littérature [9, 27, 32, 33].

III. Comportement en corrosion des amas d'inclusions

La description du comportement en corrosion des amas d'inclusions se base sur des observations en surface et en coupe transverse. Le terme *défaut* pourra être employé pour décrire des observations. Il fera alors référence à tout objet (1) qui ne s'apparente pas à un amas d'inclusion tel que caractérisé sur les états initiaux (chapitre 2) et/ou (2) qui ne peut pas être rapproché du comportement classique en oxydation de l'A600.

Parmi tous les cas de figures observés, il est identifié :

- **un comportement qui sera dénommé de type I.** Il s'agit du cas de figure le plus fréquemment retrouvé sur l'ensemble des coulées modèles. Dans ce cas, le comportement en corrosion des amas d'inclusions permet de retrouver (1) des inclusions résiduelles en surface ou en

profondeur et/ou (2) la morphologie des amas d'inclusions telle qu'elle a été caractérisée à l'état initial. Ce comportement est décrit dans une première section et s'appuie sur les essais de 10 h (325 ° C) et 304 h (360 ° C). Quelques essais plus longs seront également présentés.

- **un comportement qui sera dénommé de type II**. Il concerne les cas de figure où l'aspect global des amas d'inclusions est modifié par rapport à l'état initial. Ce comportement est décrit dans un second temps et s'appuie exclusivement sur des essais de 304 et 2040 h à 360 ° C effectués sur la coulée référencée T321. Ce comportement de type II a été exclusivement identifié au niveau de cette coulée.

- **la présence de défauts traversant** l'intégralité de l'échantillon dans l'épaisseur. Ce comportement fait l'objet d'un dernier paragraphe et s'appuie sur des observations réalisées à l'issue d'essais de 304 et 2040 h à 360 ° C (coulée référencée T321) et de 4120 h à 290 ° C (coulée référencée T320).

III-1 Comportement de type I

Cette première partie décrit le comportement de type I (comportement le plus fréquemment observé sur l'intégralité des coulées modèles), à partir de caractérisations qui ont été conduites sur les amas d'inclusions dont la nature (Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde}) a été identifiée, soit :

- (1) avant essai d'oxydation par MEB-EDS, voire EBSD. Les observations après l'essai se sont focalisées sur la même zone que celle caractérisée à l'état initial.
- (2) après essai d'oxydation, en se basant sur la morphologie des amas.

Dans un premier temps, le comportement en corrosion de chaque type d'inclusion (Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}) est illustré par des observations réalisées sur des échantillons oxydés 10 h à 325 ° C et 304 h à 360 ° C. Les surfaces ont été caractérisées à l'état initial.

Dans un second temps, le comportement en oxydation de l'alliage situé à l'interface avec les amas d'inclusions est abordé par la description d'échantillons exposés pour des durées longues (> 2000 h) à 290 ° C ou 360 ° C. Certaines surfaces ont été observées à l'état initial.

III-1.1 Corrosion des inclusions Al_{oxyde}

1.(a) Comportement en surface

Les observations conduites en surface au MEB seront premièrement décrites, en s'appuyant sur des comparaisons entre les mêmes zones observées à l'état initial et après les essais d'oxydation.

Les figures 82 et 83 montrent la comparaison entre l'état initial et la même zone caractérisée après 10 h ou 304 h d'exposition en milieu primaire à 325 ° C ou 360 ° C. Pour les deux conditions d'essai, la disparition des inclusions au sein des amas (flèche rouge) ainsi que la formation de cristallites au voisinage des amas (flèches blanches) est observée.

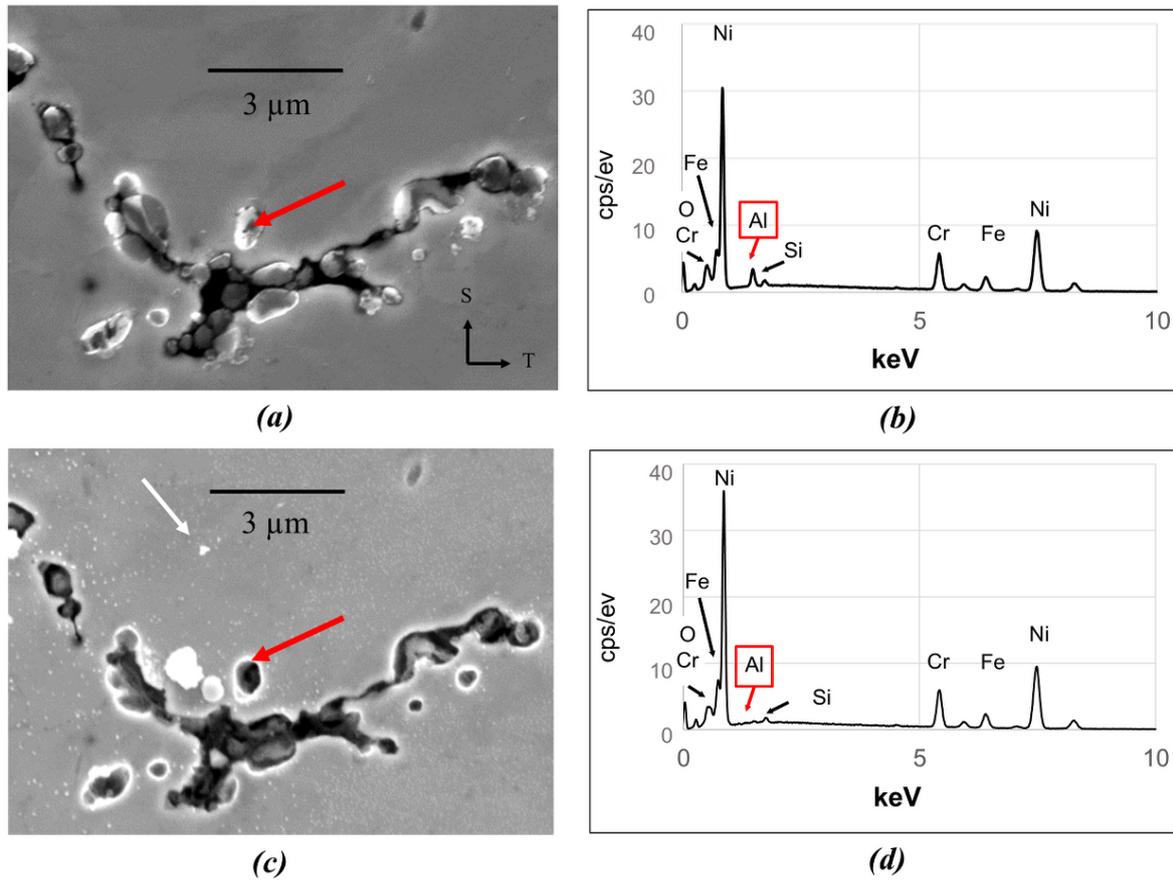


FIGURE 82 – Observations et analyses MEB-EDS à 15 kV comparatives au niveau d'amas Al_{oxyde} (a-b) à l'état initial et (c-d) après 10 h à 325 °C (coulée référencée T321) en milieu primaire simulé. Les spectres MEB-EDS sont des spectres moyennés sur la surface de la micrographie. Les conditions d'acquisitions sont strictement similaires.

Des analyses par MEB-EDS ont été conduites sur les inclusions identifiées avant les essais de 10 h. Les spectres EDS des figures 82(b) et (d) correspondent à la moyenne des spectres acquis sur les zones présentées². L'analyse met en évidence l'absence du signal de l'aluminium sur le spectre moyen acquis sur l'état post-essai. La différence état initial / état post-essai est faible mais il ne s'agit pas d'un artefact puisque ce phénomène a systématiquement été observé sur les trois amas Al_{oxyde} analysés par EDS.

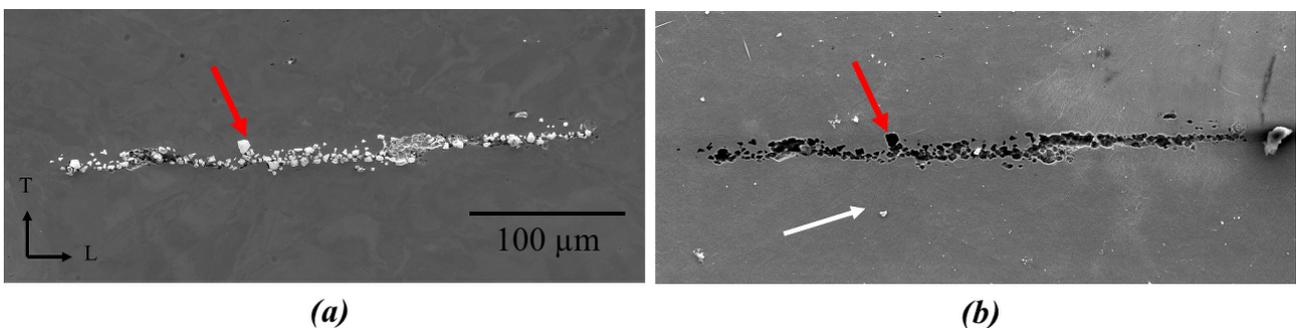


FIGURE 83 – Observations comparatives au MEB à 10 kV au niveau d'amas de type Al_{oxyde} entre (a) l'état initial et (b) après 304 h à 360 °C en milieu primaire simulé (coulée référencée T321).

1.(b) Comportement en coupe transverse

Les observations en coupe transverse concernent exclusivement les essais d'une durée de 10 h et ont

2. Les analyses EDS à l'état initial et post-essai ont été conduites dans des conditions strictement similaires en matière de temps et pas d'acquisition, temps mort et paramètres MEB.

été effectuées à l'issue d'abrasions ioniques au FIB.

La figure 84 montre deux micrographies en électrons secondaires effectuées à l'issue de deux abrasions ioniques incrémentales au FIB en coupe transverse sur des inclusions Al_{oxyde} . Deux phénomènes distincts sont observés :

- le long des amas qui émergent à la surface, il est observé (I) la disparition totale des inclusions ou (II) la présence de pores interconnectés à l'interface A600/inclusion. Ces observations suggèrent un phénomène de dissolution totale ou partielle des inclusions ;

- les inclusions (III), non émergentes à la surface, restent enrobées dans la matrice l'A600. Pour ces inclusions, la présence de pores à l'interface A600/inclusions, à l'échelle du FIB, n'est pas mise en évidence.

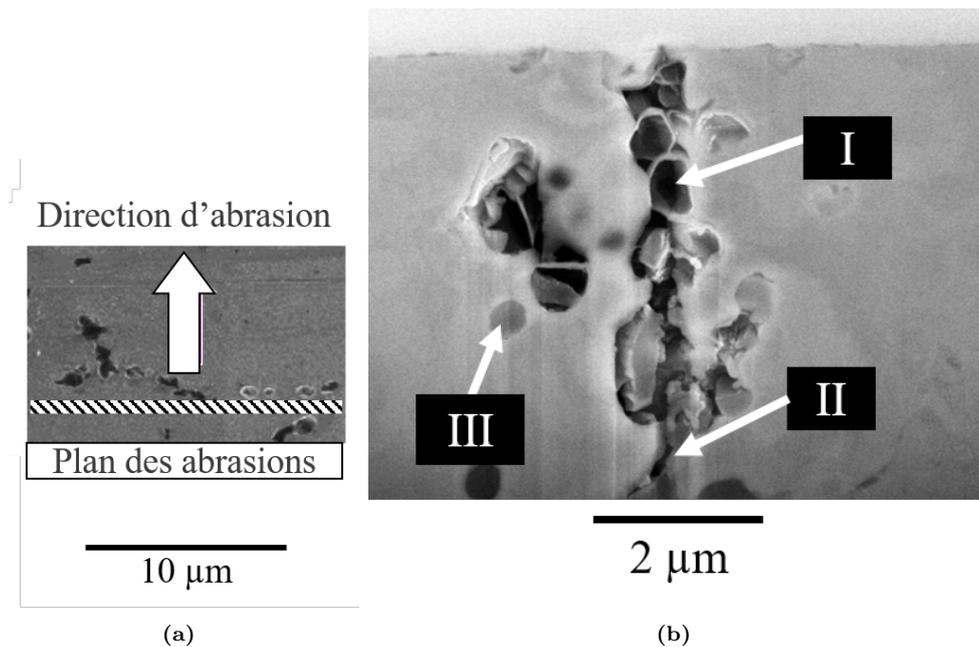


FIGURE 84 – Observation MEB après abrasion ionique transverse au FIB d'inclusions d'oxyde de type Al_{oxyde} après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé à 325 °C, avec ajout de 18 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321).

L'étendue complète du phénomène n'a pas pu être déterminée car la profondeur d'abrasion du FIB est limitée (5,8 μm dans le cas des observations présentées ici).

III-1.2 Corrosion des inclusions Mg_{oxyde}

Le comportement en corrosion des inclusions Mg_{oxyde} a été observé en surface et en coupe transverse après 10 h et 304 h d'essai à 325 °C et 360 °C, respectivement.

2.(a) Comportement en surface

Les observations conduites en surface au MEB seront premièrement décrites, en s'appuyant sur les comparaisons entre les mêmes zones observées à l'état initial et après essai d'oxydation.

La figure 85 montre la formation de cristallites (entourées en rouge) au niveau des amas d'inclusions. Elles présentent un niveau de gris plus clair en électrons rétrodiffusés que les inclusions d'oxydes Mg_{oxyde} . Au sein des amas, plusieurs comportements sont observés. Certaines inclusions demeurent intactes (I) tandis que d'autres sont sujettes à un phénomène de dégradation localisé (II).

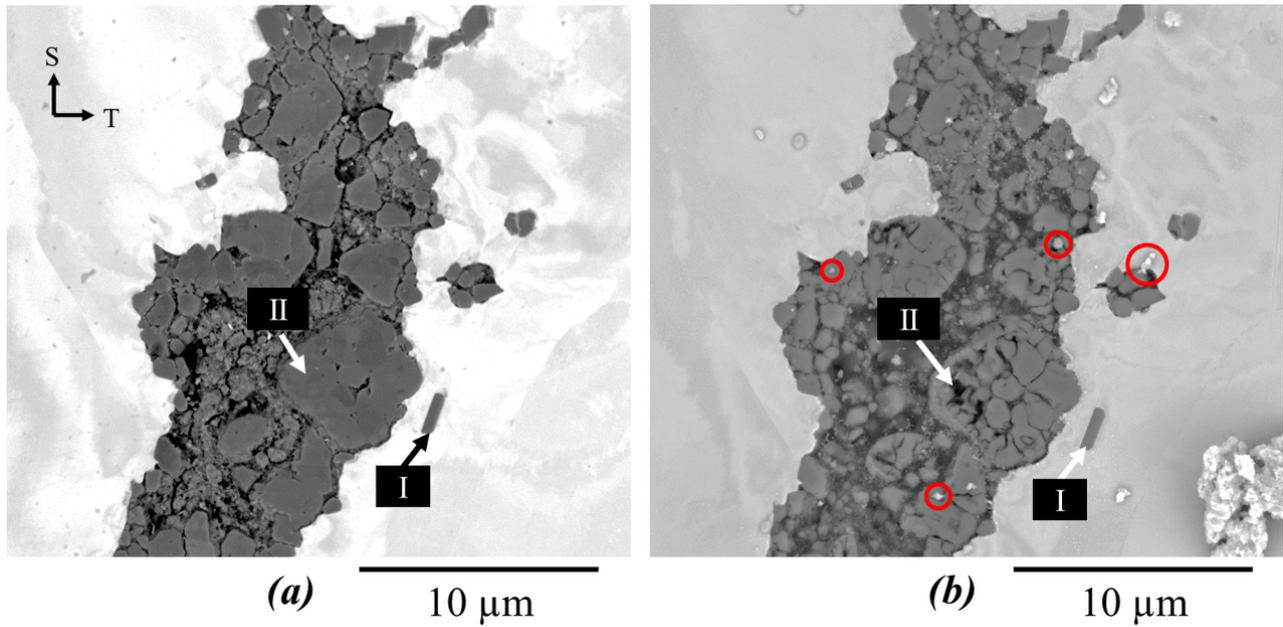


FIGURE 85 – Micrographies en électrons rétrodiffusés des inclusions Mg_{oxyde} après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 325 °C et 18mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). (a) Observation BSE à 5 kV de la surface à l'état initial. (b) Observation BSE à 10 kV de la surface post-essai.

La figure 86 montre que si le temps d'essai est augmenté de 10 à 304 h, la disparition des inclusions Mg_{oxyde} en surface est observée. Les analyses par MEB-EBSD qui avaient été conduites en surface avaient permis de distinguer les inclusions $MgAl_2O_4$ des inclusions MgO , entourées en bleu. Dans les deux cas, aucun des oxydes n'est retrouvé dans l'amas.

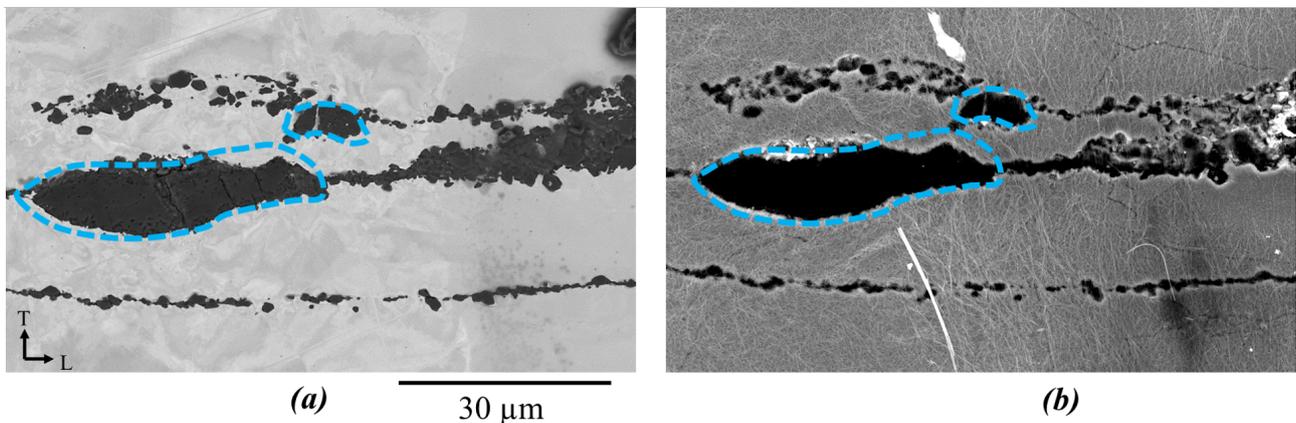


FIGURE 86 – Observations au MEB des amas d'inclusions Mg_{oxyde} (a) à l'état initial - micrographie en BSE et (b) après 304 h d'exposition à 360 °C (coulée référencée T321) - micrographie en électrons secondaires. Les contours en bleu indiquent les inclusions MgO .

2.(b) Comportement en transverse

La caractérisation en profondeur du comportement des amas d'inclusions Mg_{oxyde} a été effectuée après 10 h et 304 h d'exposition au milieu primaire. Les phénomènes observés après 10 h seront premièrement décrits.

2.(b).i 10 h d'oxydation à 325 °C

La figure 87 montre des observations sur des coupes transverses (finition de surface par polissage ionique) effectuées au niveau des amas Mg_{oxyde} . Des phénomènes différents sont observés selon la profondeur par rapport à la surface exposée :

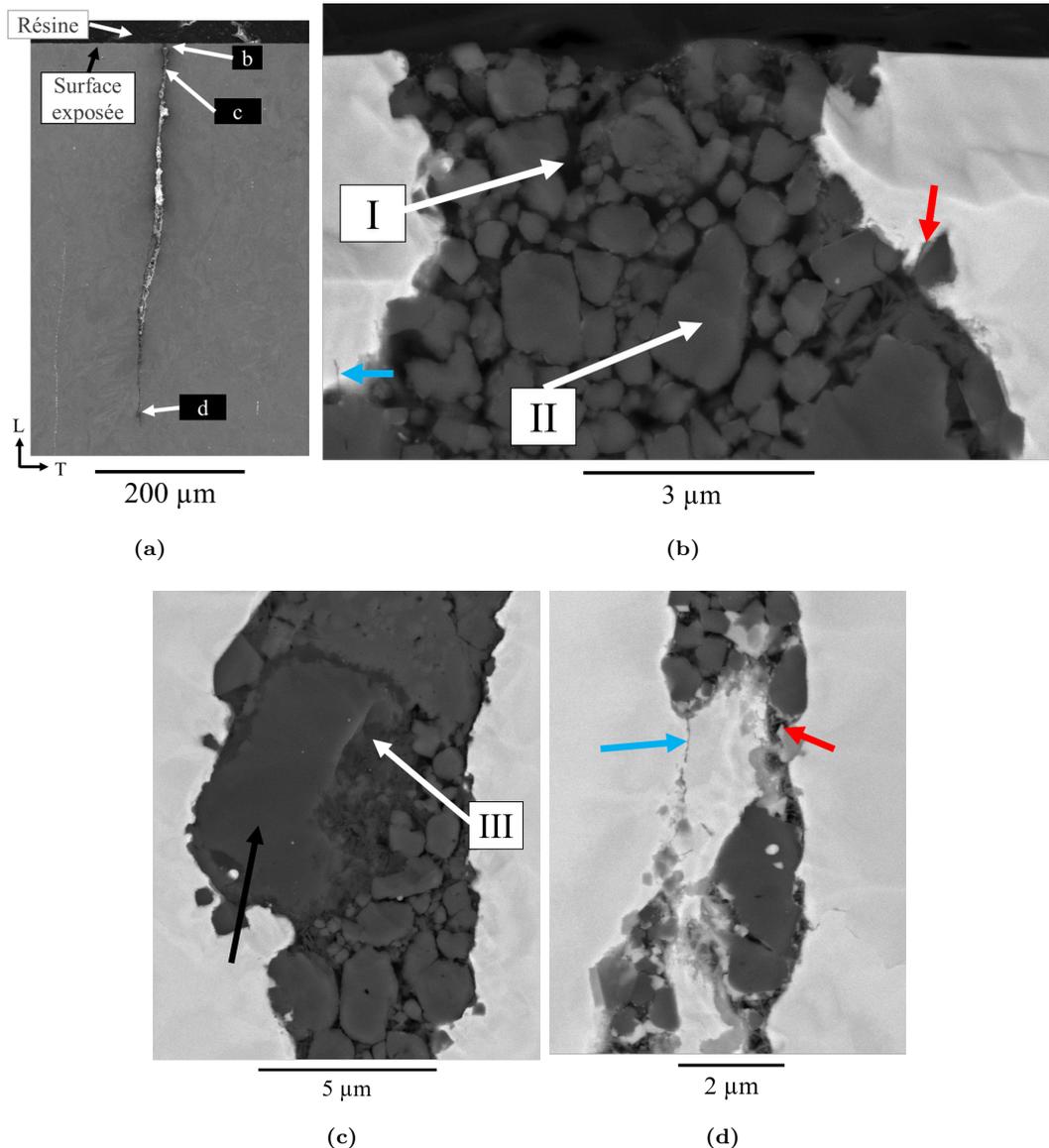


FIGURE 87 – Micrographies en électrons rétrodiffusés et secondaire en coupe transverse des inclusions Mg_{oxyde} après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 325 °C et 18mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). (a) Observation en électrons secondaires à 10 kV de l'ensemble de l'amas. (b-c-d) Détails en (b) surface, (c) cœur et (d) fond de l'amas.

(figure b) des porosités interconnectées, situées entre les inclusions sont observées (I). La plupart des inclusions (II) semble non affectée par la corrosion. L'oxydation de l'alliage au niveau des interfaces métal / amas d'inclusions est observée et se manifeste par la présence de cristallites et/ou une couche qui ressemble à une couche interne (flèche rouge) ou d'oxyde intergranulaire (flèche bleue). Une analyse à la microsonde de Castaing conduite sur cette zone (figure 88) confirme la présence d'inclusions résiduelles Mg_{oxyde} . Du Fluor (e) et du Bore (f) sont détectés au niveau des interfaces entre inclusions (flèche bleue pour le fluor) ou des interfaces métal/inclusions (flèche orange pour le bore). L'origine du fluor n'est pas connue, les analyses conduites sur le milieu d'essai indiquent qu'il n'est pas pollué. Leur présence ne constitue pas un artefact car ils n'ont pas été détectés loin des amas d'inclusions.

(figure c) en profondeur, la cartographie du magnésium par microsonde³ (figure 89) suggère la présence d'inclusions de type MgO (flèche noire sur la figure 87) tandis que les autres inclusions (plus petites, où moins de magnésium est analysé) correspondent à $MgAl_2O_4$. Ces inclusions sont entourées par une couche qui semble poreuse (III) et dont le contraste en magnésium

3. les cartographies de l'aluminium et de l'oxygène n'ont pas pu être acquises car la microsonde a rencontré un problème matériel. Un balayage rapide effectué en amont mais non enregistré confirmait leur présence.

(flèche jaune - figure 89) est intermédiaire entre celui de MgO et de $MgAl_2O_4$. L'analyse semi-quantitative par EDS à 10 kV indique la composition atomique suivante : 54% Oxygène, 45% Magnésium et 1% Nickel. La présence de Calcium (d) et de Bore (e) est mise en évidence au sein de l'amas (flèche verte) (F - figure 87c).

(figure d) à une profondeur d'environ $500 \mu m$, la présence de cristallites (flèche rouge) et d'oxyde au niveau des joints de grains (flèche bleue) est toujours observée. La quantité d'oxydes formés semble supérieure à celle en surface (zone (b)).

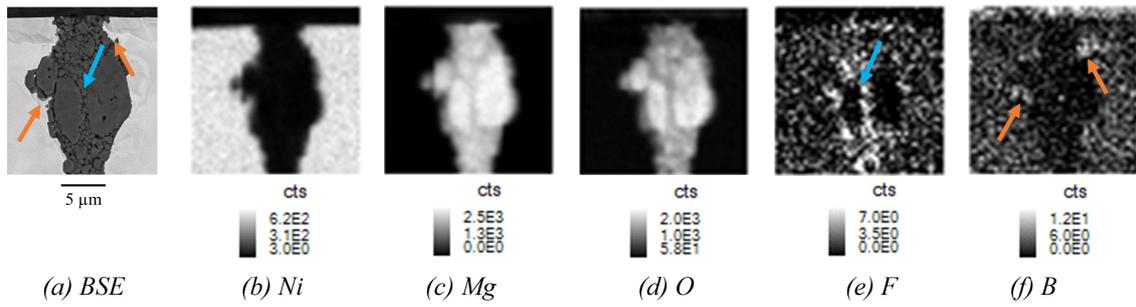


FIGURE 88 – Cartographies élémentaires par analyses à la microsonde de Castaing (15 kV, 81 nA) sur coupe transverse d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde} , au niveau de la surface exposée, après 10 h d'essai en milieu primaire simulé désaéré à $325^\circ C$ et $18mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T321). (a) Image en électrons rétrodiffusés à 10kV au MEB . (b) Nickel. (c) Magnésium. (d) Oxygène. (e) Fluor. (f) Bore.

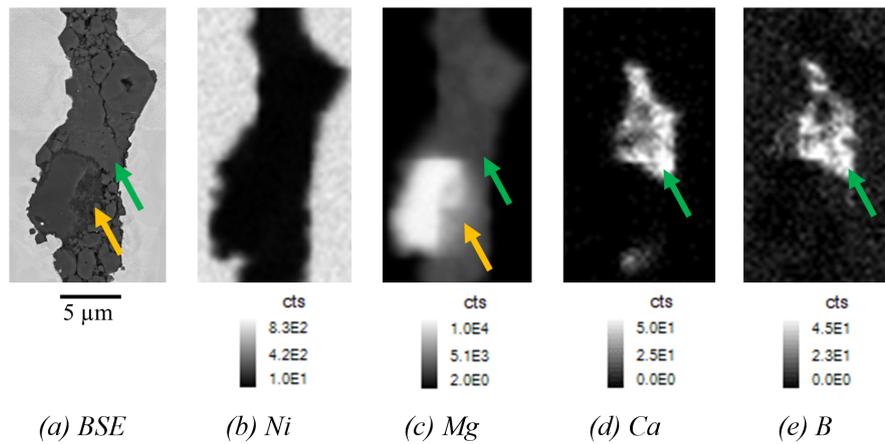


FIGURE 89 – Cartographies élémentaires par analyses à la microsonde de Castaing (15 kV, 81 nA) sur coupe transverse d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde} , au niveau d'une inclusion MgO , après 10 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à $325^\circ C$ et $18mLH_2/kgH_2O$. (a) Image en électrons rétrodiffusés à 10kV au MEB . (b) Nickel. (c) Magnésium. (d) Calcium. (e) Bore.

2.(b).ii 304 h d'oxydation à $360^\circ C$

Ce paragraphe décrit le comportement des amas Mg_{oxyde} après 304 h d'exposition à $360^\circ C$.

La figure 90 montre l'observation en coupe transverse (finition de surface par polissage ionique) au niveau d'un amas Mg_{oxyde} . Les détails des zones bleue, verte et rouge sont reportés sur la figure 91.

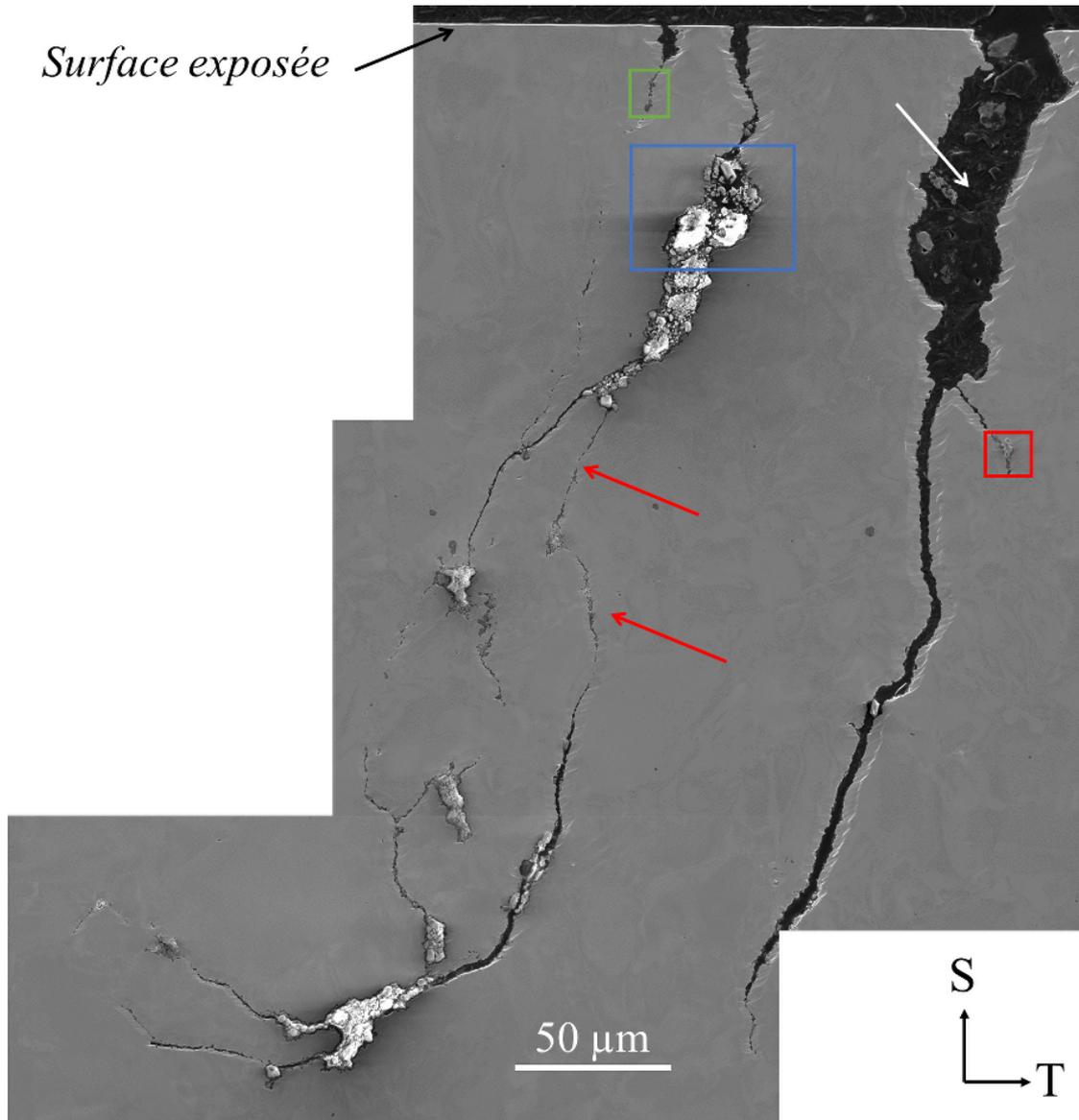


FIGURE 90 – Observations au MEB en coupe transverse d'une bande d'inclusions Mg_{oxyde} sujette à une dissolution partielle. L'échantillon a été oxydé 304 h à $360^{\circ}C$ et $20mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T321).

Au niveau des amas qui émergent à la surface, une zone remplie de résine (flèche blanche) est systématiquement observée et témoigne de la disparition des inclusions. Sous ces zones vides, des zones qui présentent des inclusions résiduelles sont observées (encadrement en bleu). Elles sont facilement identifiées car elles ressortent très brillantes en électrons secondaires. Les fonds d'amas remplis de résine (donc vides d'inclusions) semblent comblés par une phase qui ressort moins brillante (zone verte et zone rouge). Des portions plus fines (flèches rouges) qui semblent localement vides relient les différents amas, mêmes s'ils comportent des inclusions résiduelles. La morphologie de ces zones est différente de ce qui a été décrit à l'état initial pour les amas Mg_{oxyde} et s'apparente à de la fissuration.

Le détail au niveau de la zone encadrée en bleu (figure 91.a) montre qu'au sein des amas encore présents, des pores (comblés de résine) sont observés (I). Des inclusions résiduelles (II) sont présentes et entourées d'une couche d'oxyde (III). La figure 92g montre que les oxydes (II) et (III) contiennent exclusivement du magnésium. Le rapport stœchiométrique Mg/O passe d'environ 1 à 0,7 pour le pointé (II) et (III), respectivement (tableau 18). Ceci pourrait suggérer que l'inclusion (III) a commencé à dissoudre, à l'inverse de (II). D'autres inclusions, riches en aluminium et magnésium ($MgAl_2O_4$) sont également présentes dans l'amas (figure 92). La figure 92d montre que les éléments d'alliage ne sont pas détectés dans l'amas. Du bore est détecté et se localise au niveau des zones qui contiennent des oxydes riches en aluminium et en magnésium. Il n'est pas détecté au niveau des inclusions qui contiennent exclusivement du magnésium.

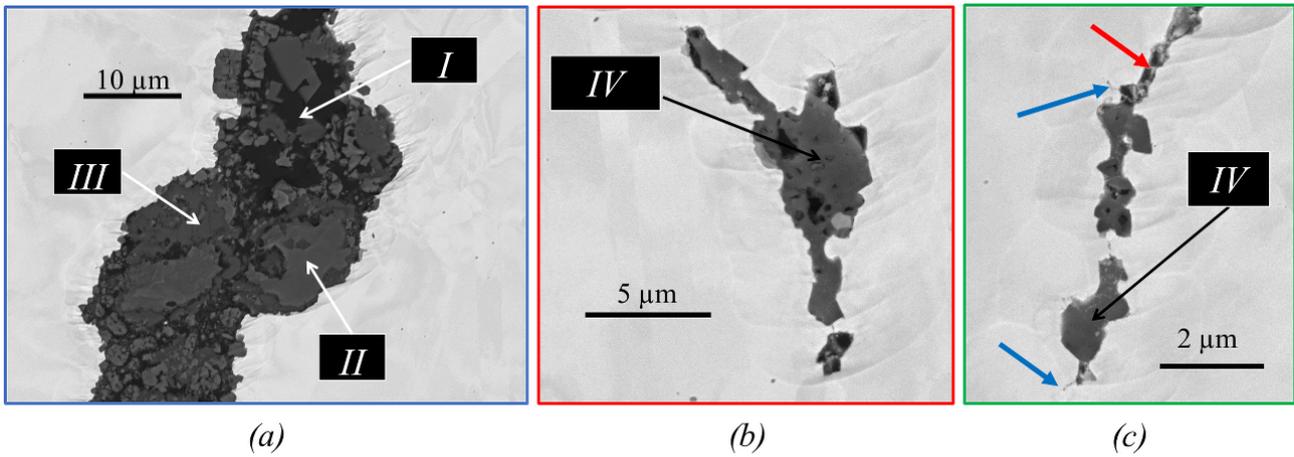


FIGURE 91 – Observations au MEB en coupe transverse de détails d'une bande d'inclusions Mg_{oxyde} sujette à une dissolution partielle. L'échantillon a été oxydé 304 h à $360^{\circ}C$ et $20mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T321).

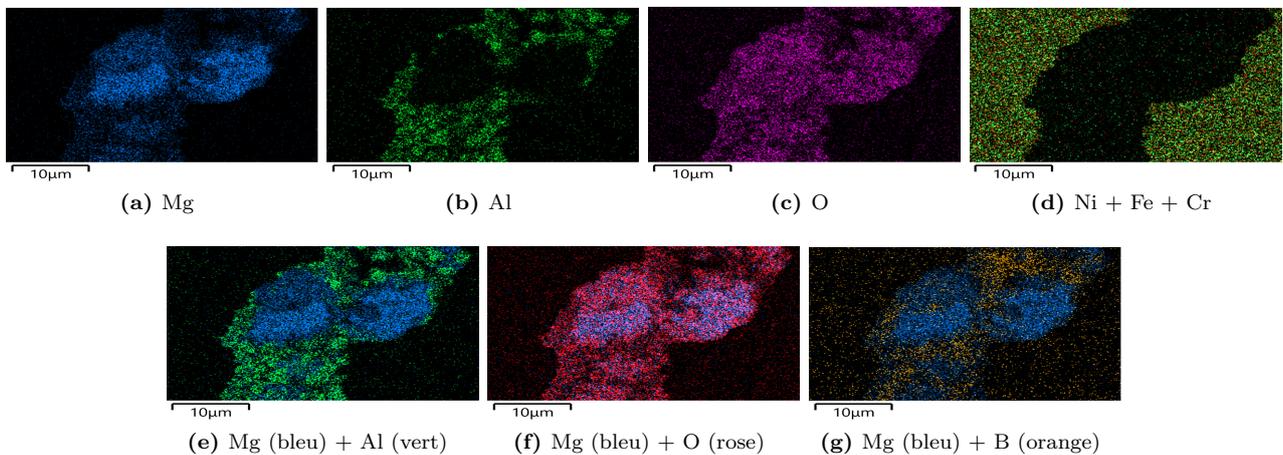


FIGURE 92 – Caractérisation par MEB-EDS à 10 kV des inclusions résiduelles (zone encadrée en bleu sur la figure 90) observées après 304 h d'exposition à $360^{\circ}C$ et $20mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T321).

Dans les zones en pointe d'amas qui sont encadrées en vert et en rouge sur la figure 90, il est observé la présence d'une phase dense de contraste, en électrons rétrodiffusés, plus sombre que la matrice (IV) - figure 91.b. Des cristallites sont également observées (flèches rouges) ainsi que l'oxydation des joints de grains (flèches bleues) - figure 91.c.

Les analyses chimiques par MEB-EDS au niveau de la phase (IV) indiquent la présence d'oxygène, de magnésium et de bore (figure 93) dans des proportions O/B et O/Mg qui se situent en moyenne à 2,4 et 2,0, respectivement (tableau 18).

Quel que soit le cas de figure, ces rapports stœchiométriques sont proches des valeurs théoriques du composé défini $(MgO)_2B_2O_3$ dont la présence en conditions primaires, a déjà été mentionnée [161]. De plus, en considérant le diagramme binaire des espèces $(MgO + B_2O_3)$ à basse température et pour la fraction molaire en MgO qui correspond aux rapports $O/B = 2,4$ et $O/Mg = 2,0$, les espèces stables sont $Mg_2B_2O_5$ (qui est la phase $(MgO)_2B_2O_3$ que nous avons identifiée) et $Mg_3B_2O_6$ [162] (figure 94).

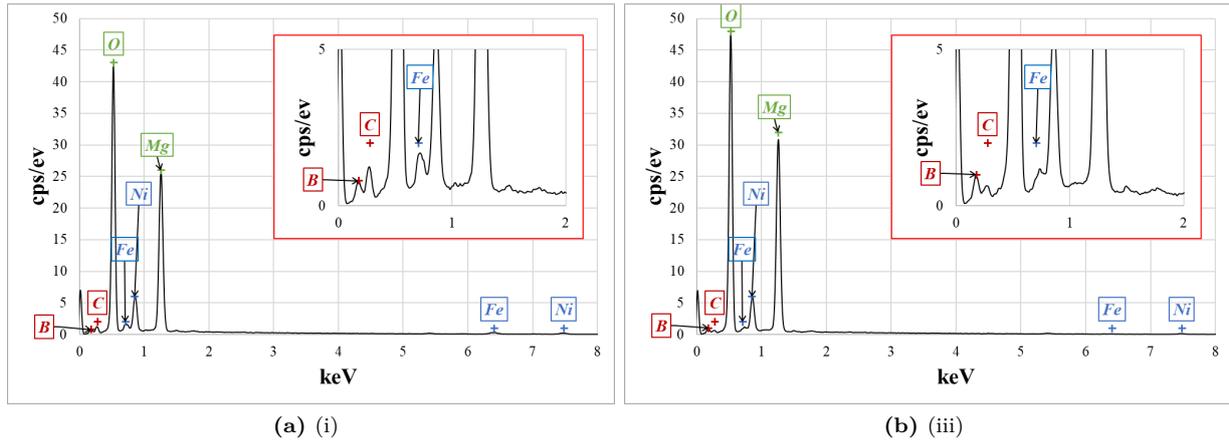


FIGURE 93 – Analyses chimiques par MEB-EDS à 10 kV des oxydes (IV) mis en évidence sur la figure 90, après 304 h d'exposition au milieu primaire simulé désaéré à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). Le résultat de l'analyse semi-quantitative est détaillé dans le tableau 18

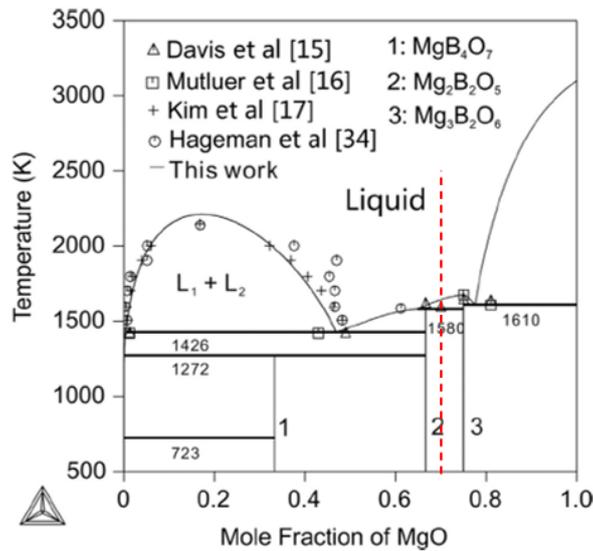


FIGURE 94 – Diagramme binaire $MgO - B_2O_3$. La droite rouge correspond à l'analyse semi-quantitative MEB-EDS du tableau 18 - [162]

TABLEAU 18 – Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV des phases (II), (III) et (IV) mises en évidence sur la figure 90. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). Trois points d'analyses ont été effectués pour le (IV), le résultat correspond à la moyenne. Les données sont présentées en pourcentage atomique. Les rapports stœchiométriques O/B et O/Mg sont calculés.

	Éléments						
	B	O	Mg	Al	Cr	Fe	Ni
II	0	48	51	1	0	0	0
III	0	57	42	1	0	0	0

	Éléments							Stœchiométrie	
	B	O	Mg	Al	Cr	Fe	Ni	O/B	O/Mg
IV	21	51	25	0	0	0	3	2,4	2,0
	$(MgO)_2B_2O_3$ théorique							2,5	2,5

III-1.3 Comportement de l'alliage aux interfaces

Les essais sur des temps courts montrent que l'alliage s'oxyde au niveau des interfaces avec les amas d'inclusions. Cette section présente l'oxydation de l'alliage observée après des temps plus longs. Les caractérisations concernent :

- des caractérisations en surface d'un échantillon de la coulée référencée T320 oxydé 2015 h à 290 ° C,
- des caractérisations en surface et sur coupe transverse au FIB d'un échantillon de la coulée référencée T321 oxydé 2040 h à 360 ° C,
- des caractérisations en surface et sur coupe transverse au FIB d'un échantillon de la coulée référencée T297, oxydé 3060 h à 360 ° C,
- des caractérisations en surface et par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de la coulée référencée T297, oxydé 7180 h à 360 ° C.

Quel que soit le cas de figure (coulée ou conditions expérimentales), l'empreinte de l'amas d'inclusions initial est toujours aisément identifiable malgré l'oxydation des interfaces.

3.(a) Caractérisation en surface

Quelle que soit la durée et la température d'essai, dans la très grande majorité des cas, les inclusions ne sont pas retrouvées en surface.

3.(a).i Échantillon oxydé 2015 h à 290 ° C

La figure 95a illustre un exemple pour les inclusions Al_{oxyde} (coulée référencée T320), qui sont sujettes à la dissolution à 290 ° C. L'alliage adjacent aux anciens amas d'inclusions ne présente pas un comportement en oxydation particulier.

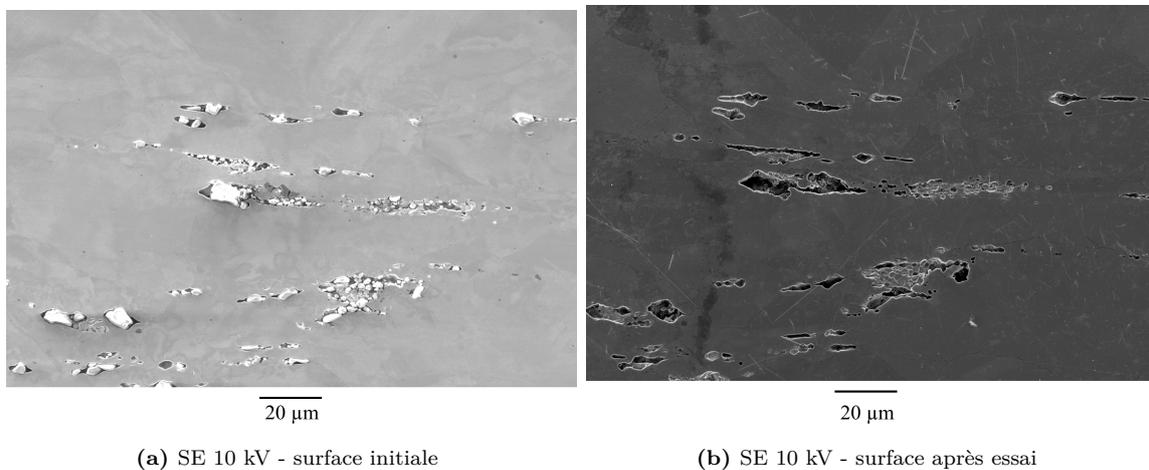


FIGURE 95 – Mise en évidence par observations en électrons secondaires au MEB à 10 kV de la dissolution d'un amas d'inclusions d'oxydes Al_{oxyde} après 2015 h d'exposition au milieu primaire simulé hydrogéné à 20 mLH_2/kgH_2O à 290 ° C (coulée référencée T320). (a) Etat initial. (b) Surface après exposition.

3.(a).ii Échantillon oxydé 2040 h à 360 ° C

La figure 96 montre l'observation de deux bandes d'inclusions d'oxyde, l'une recouverte de cristallites externes en surface, l'autre où la dissolution des inclusions préexistantes (vraisemblablement des inclusions Al_{oxyde} au vu de la morphologie des cavités) est visible. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 ° C.

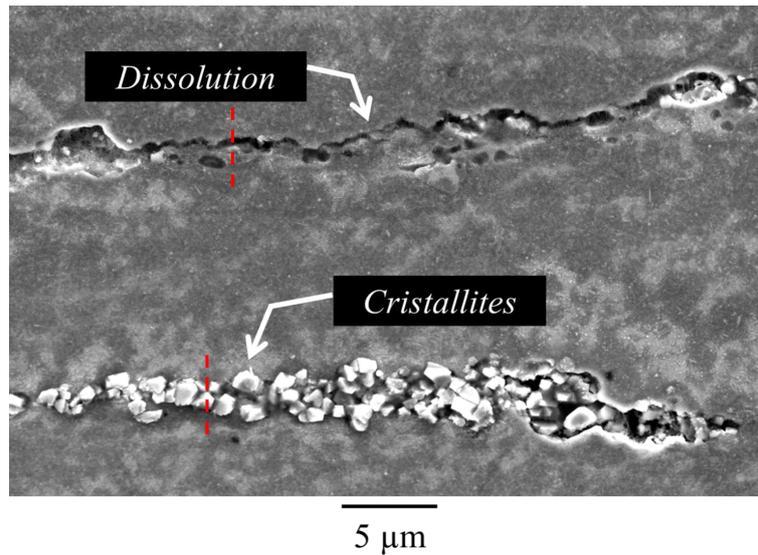


FIGURE 96 – Observations au MEB en électrons secondaires à 10 kV d'un amas surplombé de cristallites et d'inclusions dissoutes. Les lignes en pointillés renseignent sur la position des abrasions ioniques présentées sur la figure 101. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 ° C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321).

3.(a).iii Échantillons oxydés 3060 et 7180 h à 360 ° C

Les descriptions du comportement de l'alliage à proximité des amas d'inclusions de la coulée référencée T297 sont similaires pour 3060 et 7180 h d'exposition au milieu. Elles sont ainsi regroupées dans ce paragraphe. Des inclusions légèrement différentes de Mg_{oxyde} et Al_{oxyde} avaient été identifiées à l'état initial (voir figure 206 en annexe).

Quel que soit le temps d'essai compris dans la gamme 1000 à 7180 h, à 360 ° C, les surfaces oxydées des échantillons issus de la coulée référencée T279 présentent ponctuellement des zones où la morphologie des oxydes est différente de ce qui est habituellement observé. Le contraste en électrons rétrodiffusés est très foncé (flèches rouges sur la figure 97), par rapport à l'oxyde en surface de la matrice mais semble similaire à celui des inclusions d'oxyde. Ces zones présentent une taille de l'ordre de la centaine de micromètres. Les spectres par MEB-EDS (figure 99) confirment la présence d'oxygène. Ces poches d'oxyde sont craquelées en leur centre (figure 97) et constituées de larges cristallites non facettées en surface (I-II).

A proximité de ces oxydes, des bandes d'inclusions surplombées de cristallites sont observées.

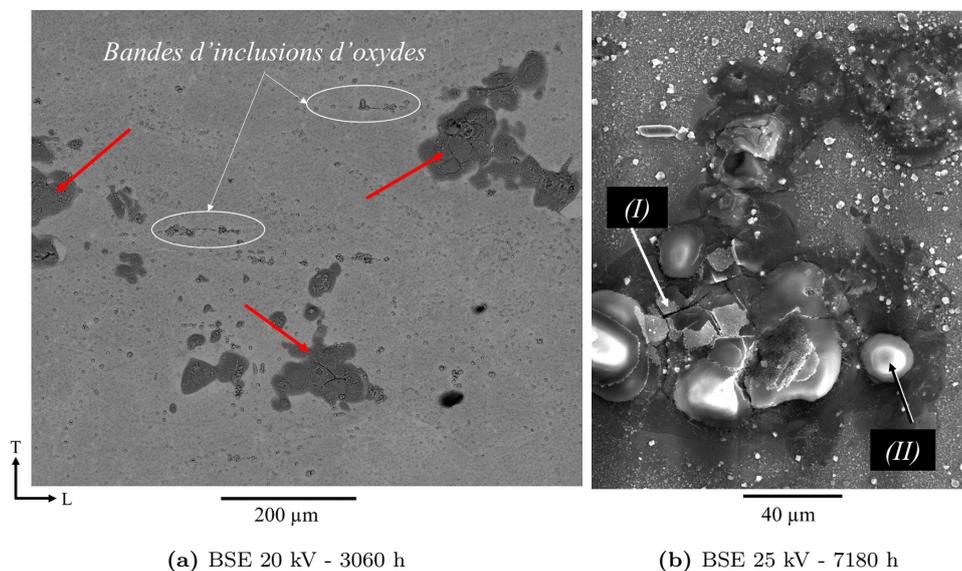


FIGURE 97 – Observations de surfaces oxydées de la coulée référencée T297 après (a) 3060 h ou (b) 7180 h d'exposition au milieu primaire simulé à 360 ° C et 20mLH₂/kgH₂O .

La figure 98 montre que la zone craquelée se compose d'un film très fin (I), fissuré et écaillé, sous lequel se trouvent des larges cristallites (II) qui présentent par endroits des décohésions entre elles (flèches rouges). La composition chimique élémentaire en surface du film et en surface des cristallites est similaire (spectres noir et bleu, respectivement) : les éléments d'alliage (fer, nickel et chrome) sont détectés ainsi que le magnésium, le manganèse et le soufre (figure 99a). A titre de comparaison, le spectre EDX acquis en surface de l'alliage 600 est présenté sur la figure 99b.

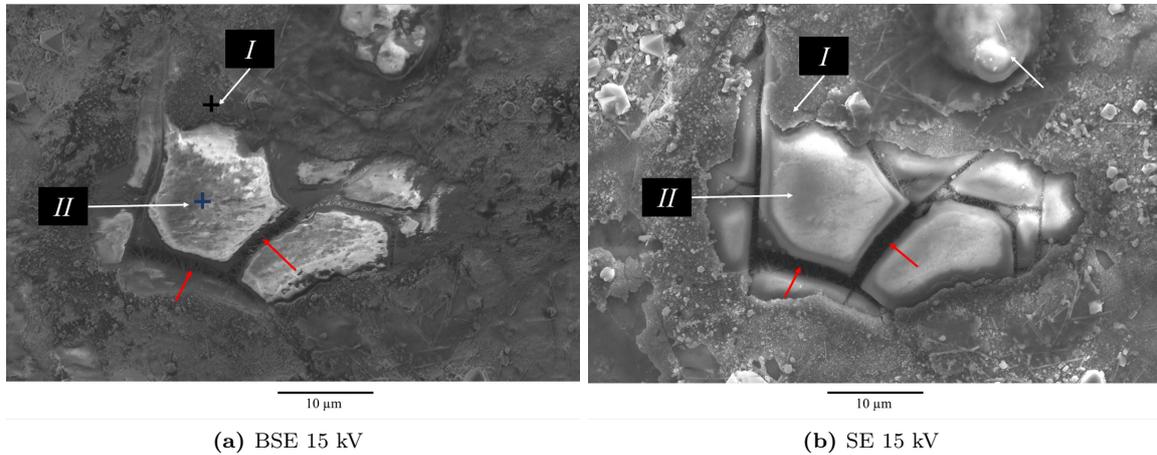


FIGURE 98 – Observations au MEB en (a) électrons rétrodiffusés ou (b) électrons secondaires à 15 kV d'une des zones d'aspect craquelée, mise en évidence à la surface d'un échantillon de la coulée référencée T297 après 3060 h d'exposition au milieu primaire simulé à 360 ° C et 20mLH₂/kgH₂O . Des analyses EDS ont été effectuées aux points noir et bleu : voir figure 99.

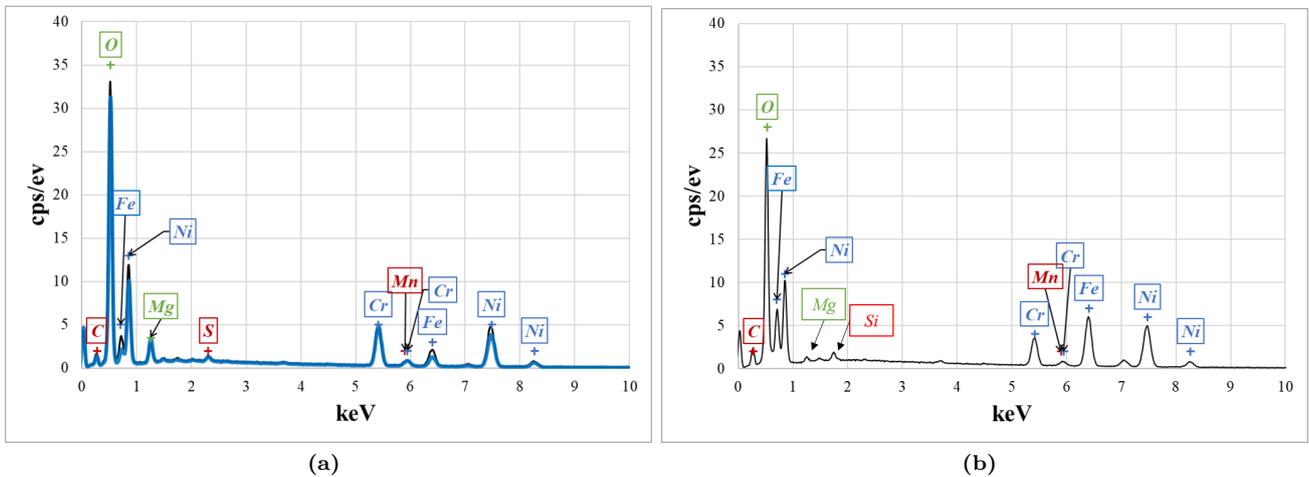


FIGURE 99 – Analyses par MEB-EDS 15 kV au niveau (a) en noir : du film et en bleu : des cristallites identifiées sur la figure 98. (b) Spectre EDS acquis en surface de l'A600 (coulée référencée T297).

Au voisinage de ces zones craquelées, la surface de l'échantillon est vierge de toute cristallite externe (flèche blanche, figure 100). Le profil par MEB-EDS de la figure 100c montre que de l'oxyde est cependant bien présent en surface puisque l'oxygène est détecté. Le signal du fer, caractéristique des cristallites externes, diminue en intensité dans cette zone. Le nickel et le chrome présentent un niveau qui demeure haut et peut s'expliquer soit par la contribution des oxydes de la couche interne et/ou par la contribution de la matrice. Le magnésium et l'aluminium ne sont pas mis en évidence.

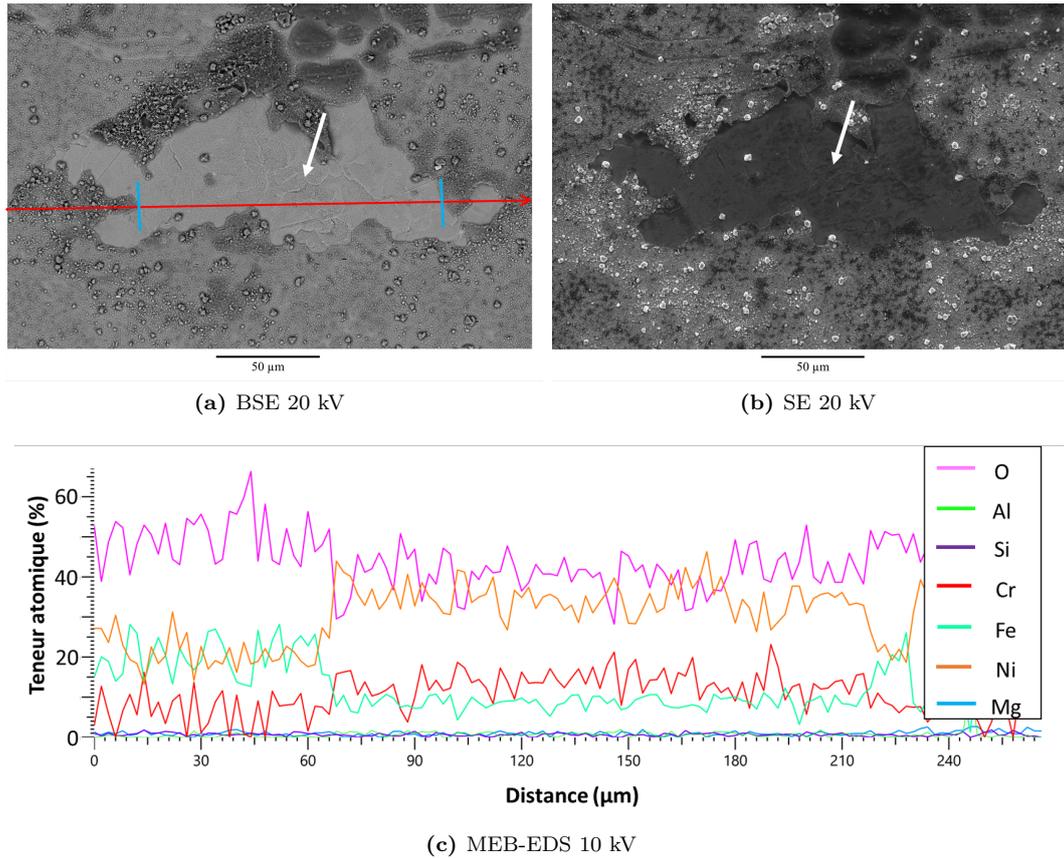


FIGURE 100 – (a-b) Observations au MEB à 20 kV de la surface, en périphérie des zones craquelées. (c) Profil d'analyse chimique par MEB-EDS à 10 kV acquis au niveau de la flèche rouge. Les lignes bleues indiquent les limites de la zone vierge de cristallites externes (coulée référencée T297).

3.(b) Caractérisations en profondeur

Des examens en coupe transverse par abrasions ioniques au MEB-FIB ont été effectués :

- sur l'échantillon de la coulée référencée T321 qui a été oxydé 2040 h à 360 ° C,
- sur l'échantillon de la coulée référencée T297 qui a été oxydé 3060 h à 360 ° C.

Des observations au MET ont également été conduites sur l'échantillon de la coulée référencée T297 oxydé 7180 h.

Les observations en coupe transverse sont d'abord discutées pour les deux échantillons. Dans un second temps, les caractérisations au MET sont présentées.

3.(b).i Observations en coupe transverse

Pour l'échantillon de la coulée référencée T321 oxydé 2040 h, l'observation en coupe transverse après abrasion ionique au FIB est effectuée au niveau des lignes en pointillés sur les deux bandes d'inclusions présentées sur la figure 96. L'une des bandes est recouverte de cristallites externes en surface et pour l'autre, la dissolution des inclusions préexistantes est visible.

Pour l'échantillon de la coulée référencée T297 oxydé 3060 h, l'observation en coupe transverse après abrasion ionique au FIB est effectuée au niveau du film d'oxyde et des cristallites non facettées, sur une zone similaire à celle de la figure 98.

L'organisation des couches d'oxydes, en profondeur, est similaire pour les deux échantillons et est présentée sur les figures 101 et 102, respectivement pour l'échantillon de la coulée référencée T321 et celui de la coulée référencée T297 (pour cet échantillon, la surface initiale est indiquée par une ligne rouge) :

- des cristallites (I) sont observées autour d'une cavité. Cette cavité pourrait résulter de la dissolution des inclusions préexistantes. Aucune cristallite externe n'est observée autour de la cavité de la figure 96b. En revanche, des filaments sont observés.

- une couche d'oxyde continue (II) est observée au niveau de l'interface entre l'alliage et la cavité. Cette couche semble d'ailleurs plus épaisse que l'oxyde formée en surface, comme en témoigne les flèches rouges (figure 101).

- des filaments d'oxyde sont observés à l'intérieur des cavités (flèches jaunes).

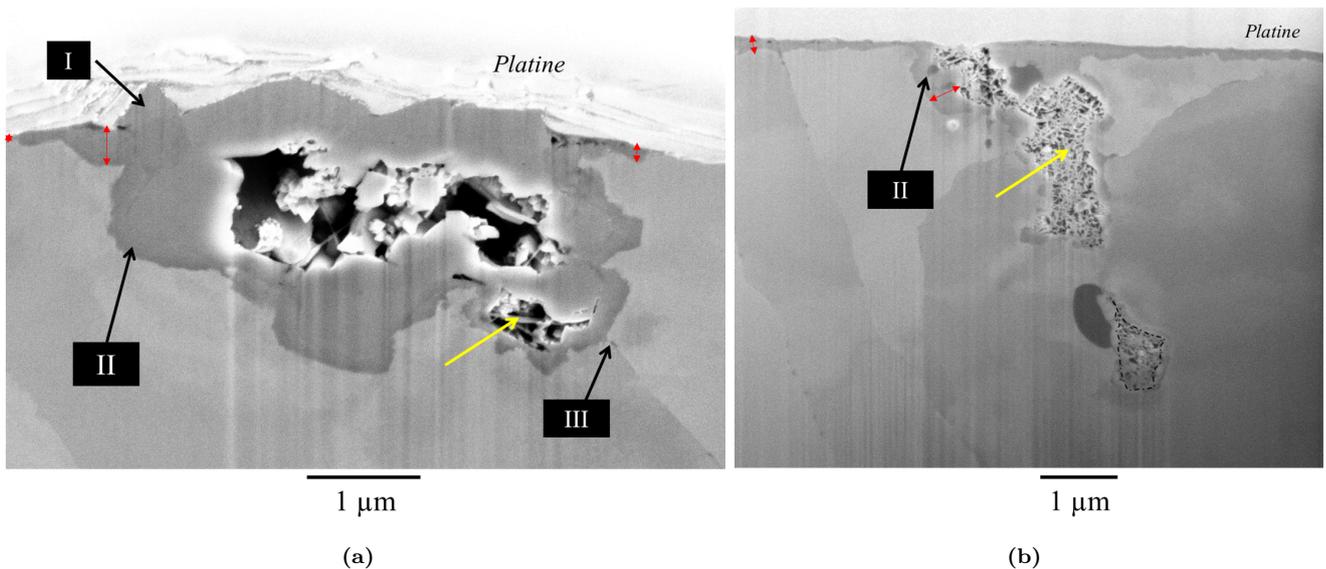


FIGURE 101 – Observations transversales après abrasions ioniques au MEB-FIB au niveau (a) d'une bande d'inclusions recouverte de cristallites externes en surface et (b) d'une bande d'inclusions vierge de cristallites externes. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321).

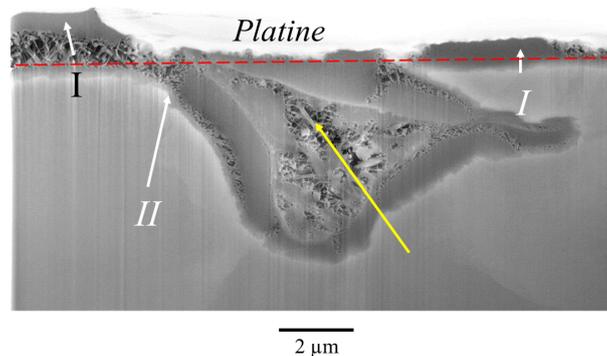


FIGURE 102 – Observations transversales après abrasions ioniques progressives au FIB au niveau de la zone craquelée mise en évidence en surface de l'échantillon de la coulée référencée T297 exposé 3040 h à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O.

Ponctuellement, des pénétrations d'oxyde secondaires (III) sont observées. Elles feront l'objet du chapitre 4.

3.(b).ii Caractérisations au MET

Des caractérisations par microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur un échantillon oxydé 7180 h à 360 °C de la coulée référencée T297. La zone analysée est une zone similaire à celles présentées sur les figures 97 (surface) et 102 (coupe transversale). Pour rappel et pour des points de comparaison, l'analyse des oxydes formés loin des inclusions ont été présentées dans la section II-2.2.

La figure 103 présente la localisation du prélèvement et une vue d'ensemble de la lame prélevée

au FIB⁴. Avant le prélèvement, la zone d'intérêt est recouverte d'une couche de tungstène (flèche rouge) afin de conserver la surface intacte lors du prélèvement. Trois joints de grains (bleu) sont mis en évidence ainsi qu'une zone surélevée par rapport à la surface initiale et qui correspond à une zone craquelée de la surface (flèche jaune), que nous appellerons *défaut*.

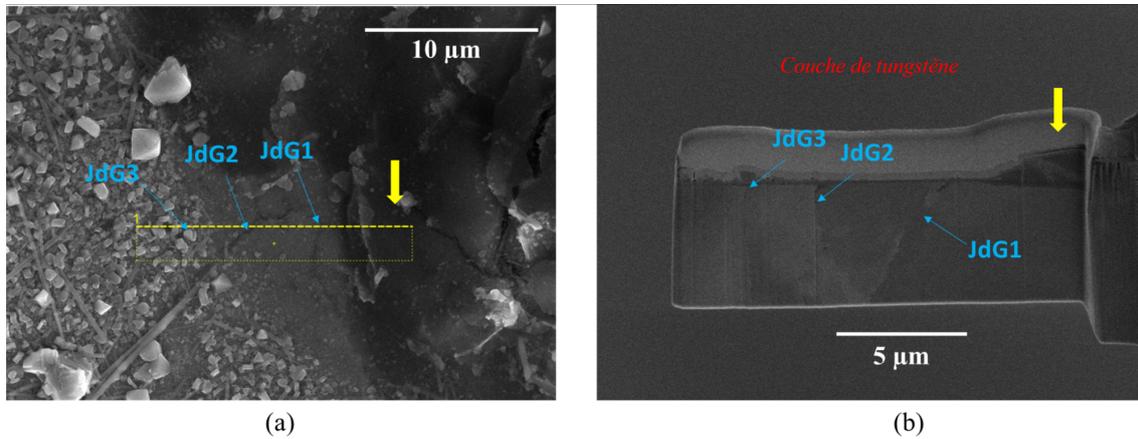


FIGURE 103 – (a) Localisation du prélèvement de la lame pour des analyses au MET et (b) vue d'ensemble de la lame. L'échantillon a été oxydé 7180 h à 360 ° C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T297).

La vue agrandie de la zone avec le défaut (figure 104 - analyse MET-EDX en figure 105) permet de mettre en évidence les éléments suivants :

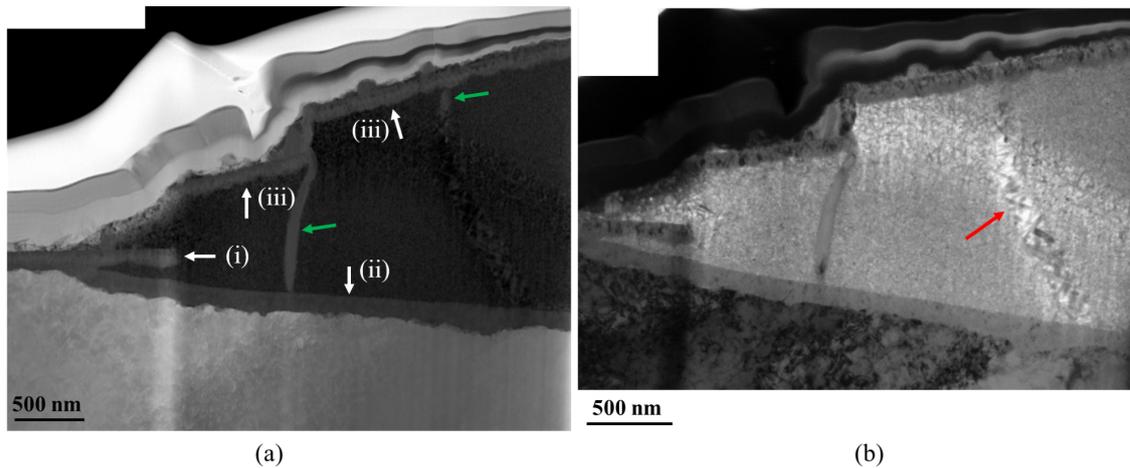


FIGURE 104 – Vue d'ensemble de la zone d'intérêt. (a) STEM-HAADF. (b) MET en fond clair. Les flèches blanches montrent la couche d'oxyde interne. Les flèches vertes, des cristallites. La flèche rouge montre des filaments dont la densité est plus faible (coulée référencée T297).

4. le prélèvement FIB de la lame a été réalisé par SERMA Technologies à Grenoble

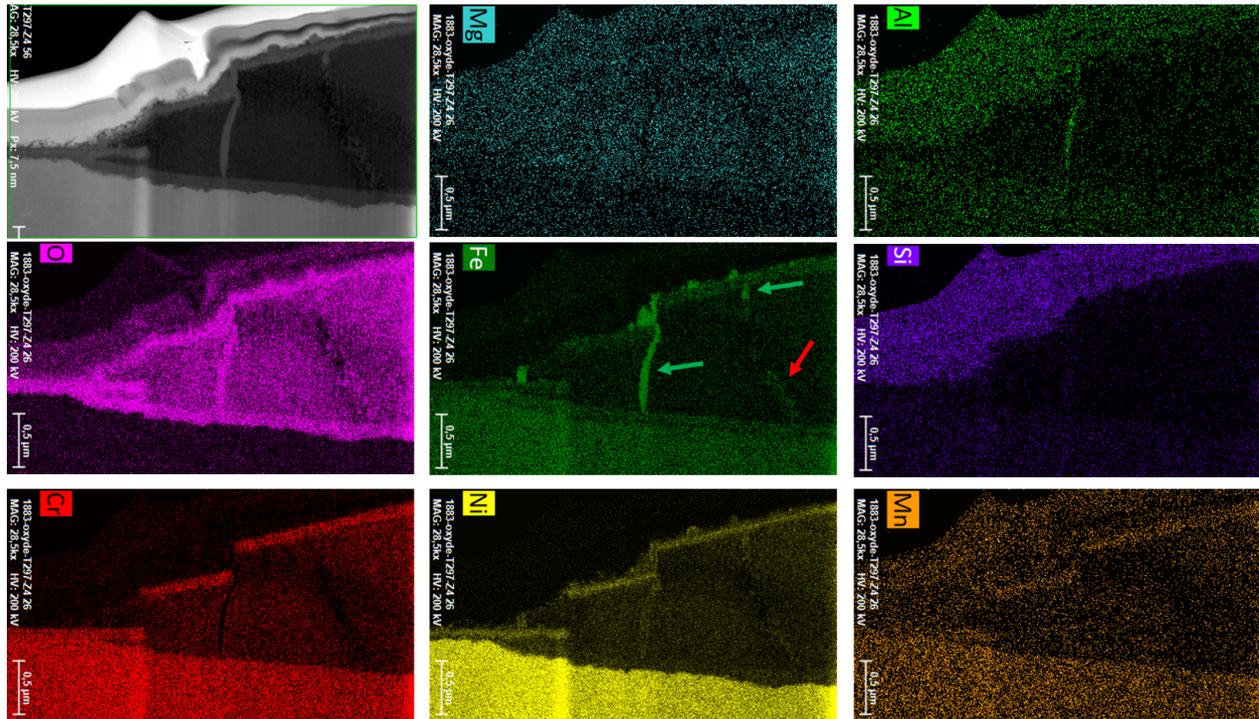


FIGURE 105 – Cartographies EDX au MET de la zone d'intérêt, en échelle de coups. L'échantillon a été oxydé 7180 h à 360 ° C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T297).

(1) La couche d'oxyde interne (riche en chrome et contenant du nickel) se sépare au niveau de la zone de l'inclusion (flèches blanches). La partie supérieure se retrouve en surface et suit l'interface externe du défaut (iii). Seule la portion (i) se trouve dans la continuité de la partie supérieure de la couche interne formée en surface de l'alliage 600 adjacent. A l'inverse, la partie inférieure (ii) longe l'interface défaut / alliage 600. La composition chimique des couches (i) et (iii) d'une part, (ii) d'autre part, est similaire à celle déterminée pour la couche interne duplexe formée en surface de l'alliage 600 dans une zone éloignée de l'inclusion (en annexe - figures 208 et 209). Elles contiennent du nickel, du chrome et du fer avec un rapport Ni/Cr supérieur 1 pour la partie supérieure (i et iii) et égal à 1 pour la partie inférieure (ii). La structure cristalline de cette couche est par ailleurs en accord avec un oxyde de type spinelle. Des cristallites géométriques et ponctuelles sont mises en évidence au surplomb de la couche d'oxyde interne.

(2) Entre les deux couches d'oxyde riche en chrome (ii et iii), des cristallites géométriques (flèches vertes) sont observées. Elles sont riches en fer et contiennent du nickel (tableau 19), voire de l'aluminium. Une forêt de filaments d'oxyde est également observée (figure 106). Du magnésium est détecté ainsi que du bore (tableau 19). Les clichés de diffraction ainsi que la quantification effectuée au niveau des 'petits filaments' (moyenne sur 4 mesures) coïncident avec la phase Ni_2FeBO_5 (système cristallin orthorhombique, groupe d'espace $Pbam$ (55), paramètres de maille $a=9,213\text{\AA}$, $b=12,229\text{\AA}$, $c=3,001\text{\AA}$), où Ni peut être substitué par Mg et Fe par Al ou Cr (figure 106). Certaines zones montrent une densité réduite de filaments, dont la taille est plus importante (flèche rouge sur la figure 104, figure 106.c). La teneur en fer et en nickel augmente avec la taille des filaments, ce qui coïncide avec une diminution de la teneur en bore et en chrome (tableau 19). La teneur de magnésium et d'aluminium est équivalente. Une cristallite est observée dans le prolongement de la zone à gros filaments (figure 106.c).

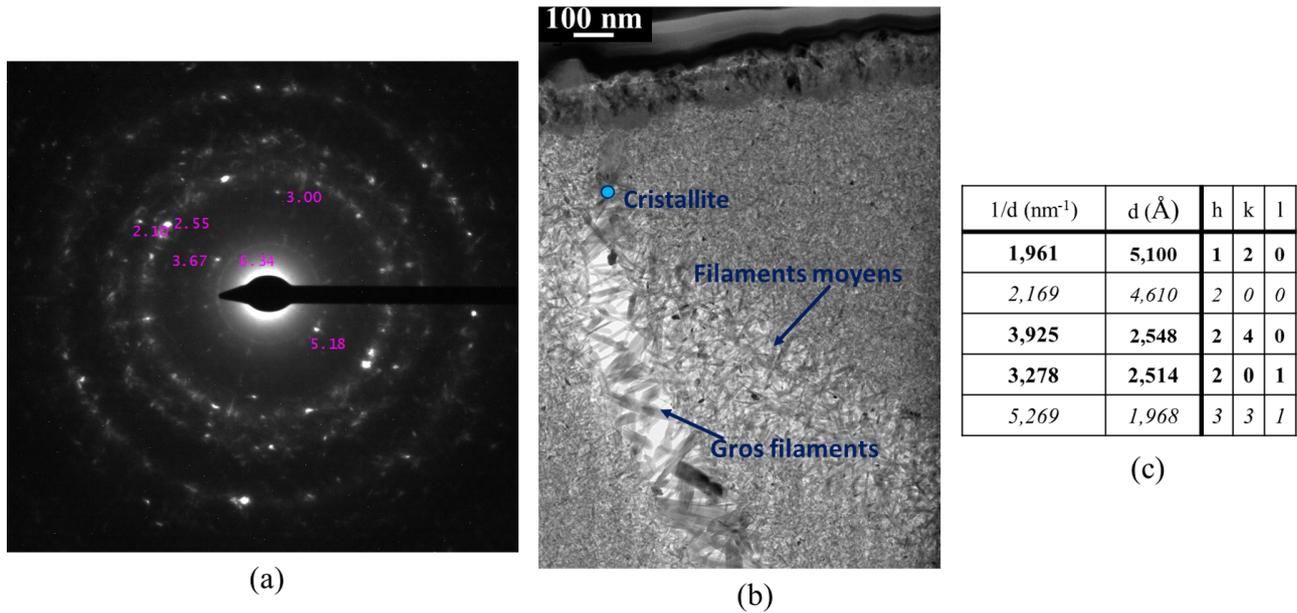


FIGURE 106 – Forêt de filaments caractérisées par MET. (a) Cliché de diffraction d'une zone à petits filaments. (b) Densité de filaments variables. (c) Raies les plus intenses de la phase Ni_2FeBO_5 [163]. L'échantillon a été oxydé 7180 h à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T297).

TABLEAU 19 – Quantifications par STEM-EDX des filaments et cristallites formés après 7180 h d'exposition à 360 °C et 20mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T297).

% _{at}	Petits filaments	Filaments moyens	Gros filaments	Cristallite
O	59,2 ± 1,2	60,0 ± 0,8	60,4 ± 4,3	62,4
Ni	16,8 ± 0,3	17,0 ± 0,5	18,5 ± 2,0	19,2
Fe	3,3 ± 0,2	4,0 ± 0,2	6,8 ± 0,8	6,7
Cr	6,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,6
B	11,1 ± 1,5	11,0 ± 2,1	7,5 ± 2,1	5,2
Al	-	0,2	0,2 ± 0,1	0,4
Mg	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,5	2,0
Si	0,2 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,1	-
Ti	-	-	0,1	-
Mn	-	-	0,1 ± 0,0	0,1
Ca	0,15 ± 0,1	-	0,2 ± 0,1	0,3

Résumé du comportement de type I

Les observations en surface montrent la disparition des inclusions d'oxyde, avec une différence selon leur composition chimique :

- Al_{oxyde} après 10 h d'essai à 325 °C.
- Mg_{oxyde} après 304 h d'essai à 360 °C.

Les observations en profondeur montrent la présence de pores aux interfaces avec l'alliage et entre les inclusions. Les observations suggèrent un phénomène de dissolution très rapide des inclusions d'oxyde.

Des cristallites d'oxyde et des pénétrations intergranulaires sont observées. La présence de bore a été détectée au niveau des amas où toutes les inclusions n'ont pas disparu. Dans certains cas,

la composition est proche du composé défini $(MgO)_2B_2O_3$. Des filaments dont la composition est de type Ni_2FeBO_5 ont été observés par ailleurs et sont bordés par une couche continue de composition similaire à celle de la couche interne.

III-2 Comportement de type II

Cette section décrit le comportement de type II. Pour rappel, il concerne les cas où la morphologie des amas d'inclusions est grandement altérée par rapport à ce qui a été caractérisé à l'état initial. Ce comportement a été exclusivement identifié au niveau de la coulée référencée T321.

La description de l'oxydation des interfaces entre les amas et l'alliage, en profondeur, s'appuie sur les observations effectuées en coupe transverse sur des échantillons exposés 304 h et 2040 h à 360 °C. Les deux échantillons ont été prélevés dans la coulée modèle référencée T321. Les phénomènes ont été observés :

- au niveau de la surface brute d'électroérosion pour l'échantillon exposé 304 h,
- au niveau de la surface polie pour l'échantillon exposé 2040 h.

Les phénomènes observés sont similaires. L'échantillon exposé 304 h est premièrement décrit.

III-2.1 Caractérisation en surface

La caractérisation en surface du comportement de type II s'appuie sur les observations effectuées au niveau de l'échantillon oxydé 2040 h. Aucune observation de surface n'a été effectuée pour l'échantillon oxydé 304 h car le phénomène est survenu au niveau de la surface électro-érodée.

Un défaut ouvert, d'une largeur moyenne de 230 μm , observé sur l'intégralité de la longueur de l'échantillon (2 cm) et orienté selon la direction L est observé en surface de la coulée T321 après 2040 h d'exposition à 360 °C (figure 107). La majeure partie de ce défaut se présente sous la forme d'une cavité en surface (flèche blanche) dont les interfaces avec l'alliage sont recouvertes d'oxydes (figure 107.b). Des oxydes, alignés avec ce défaut, sont observés à proximité et présentent un aspect similaire de ceux observés à l'interface.

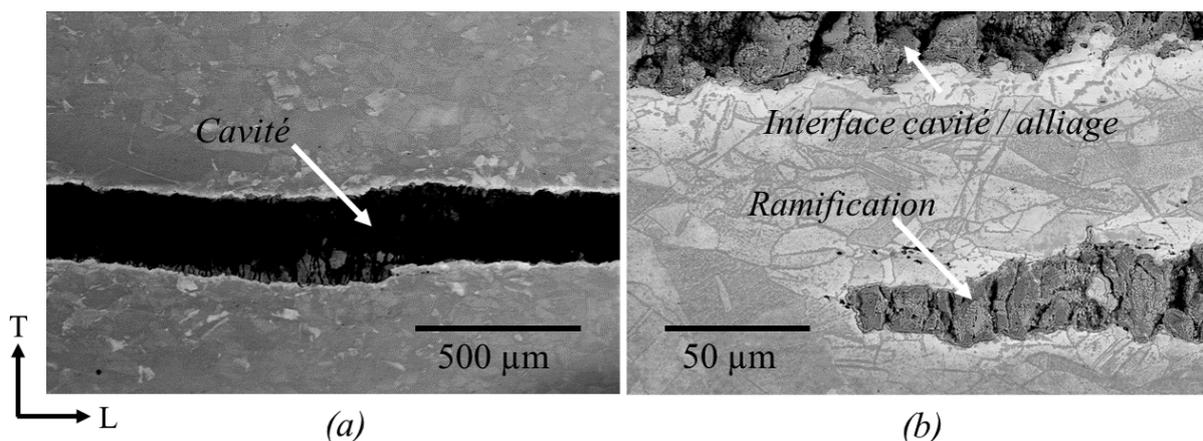


FIGURE 107 – Observation au MEB en électrons secondaires à 10 kV d'un défaut ouvert dont la morphologie de la cavité n'est pas caractéristique de l'état initial. L'échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O

La figure 108 illustre plus en détail les oxydes observés respectivement (a) à l'interface entre la cavité et l'alliage et (b) alignés avec ce défaut. Dans la matrice et à proximité des phases d'oxydes, des cavités dont la forme rappelle celle des inclusions à l'état initial sont observées (flèches rouges).

Des différences de contraste en électrons rétrodiffusés au sein des parties oxydées (plus sombres que la matrice) sont observées. Des analyses par MEB-EDS à 10 kV, référencées (i) à (v) et reportées sur la figure 108 ont été effectuées. Les résultats sont détaillés dans le tableau 20 en pourcentage atomique et comparés aux rapports stœchiométriques O/M avec M qui correspond aux éléments Mg, Ni, Mn, Fe, Cr et/ou Al. Quatre oxydes différents sont identifiés et se distinguent par des morphologies et des compositions différentes :

- un liseré d'oxyde peu épais (I) entoure la partie de la bande qui est contenue dans l'alliage 600. L'épaisseur, trop fine, n'a pas permis d'y effectuer une analyse chimique au MEB.

- les oxydes qui présentent le contraste le plus sombre (II) sont majoritairement à l'interface avec l'alliage 600. Ils sont riches en chrome ((i) et (ii) - entre 36% et 38%) et peuvent contenir de l'aluminium ou du nickel et du fer. La stœchiométrie de l'oxyde (ii), qui contient exclusivement de l'aluminium et du chrome, se rapproche de celle d'une phase M_2O_3 .

- au centre, des cristallites de forme géométrique sont observées (III). Elles présentent un contraste plus clair que l'oxyde (II). Des teneurs en nickel comprises entre 17% et 19% sont mesurées, ainsi que des teneurs en fer comprises entre 18% et 26%, respectivement au niveau des pointés (iii) et (iv). L'aluminium et le magnésium sont exclusivement détectés au niveau du pointé (iii). La stœchiométrie pourrait être celle d'une ferrite de nickel MM'_2O_4 non stœchiométrique.

- enfin, les oxydes avec le contraste le plus clair (IV) sont situés au cœur du défaut. Il s'agit d'oxyde de nickel NiO comme indiqué par les analyses EDS (v).

- des cavités sont observées entre les oxydes.

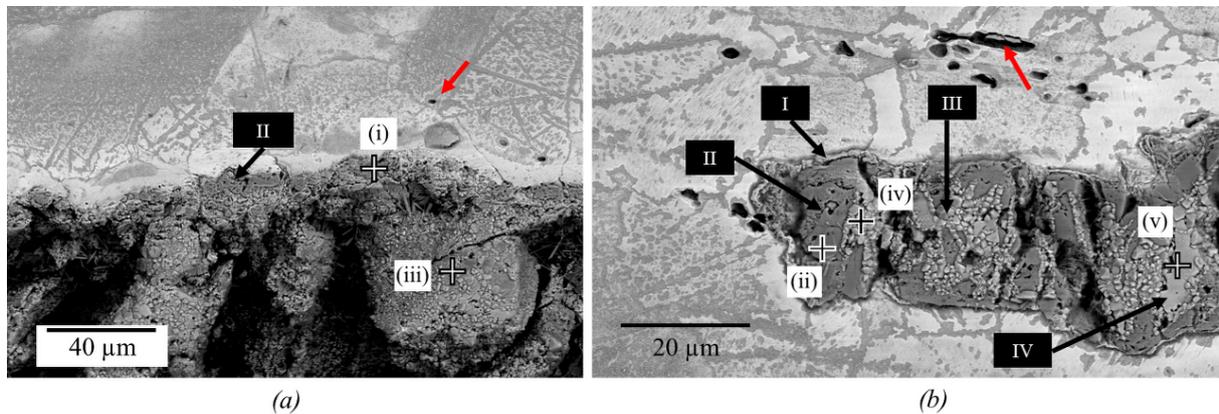


FIGURE 108 – Observations au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV de (a) l'interface entre le défaut ouvert de l'alliage et (b) une zone oxydée alignée avec la cavité. L'échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h à 360 °C et $20mLH_2/kgH_2O$.

III-2.2 Caractérisations en coupe transverse

La caractérisation en profondeur du comportement de type II s'appuie sur les observations effectuées au niveau des échantillons oxydés 304 h et 2040 h à 360 °C.

L'échantillon oxydé 304 h est premièrement décrit.

2.(a) 304 h d'essai à 360 °C

La figure 109 montre l'organisation des oxydes en coupe transverse. Une couche d'oxyde quasi-continue est observée au niveau de la surface exposée. Une large cavité, remplie de résine (flèche blanche), s'étend depuis la surface vers le cœur de l'alliage sur une distance d'environ 110 μm . Les parois sont recouvertes d'une couche d'oxyde quasi-continue dont l'épaisseur est plus importante proche de la surface qu'en profondeur. Trois zones distinctes sont observées et présentées sur la figure 110 :

TABEAU 20 – Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV au niveau des oxydes (i à v) mis en évidence sur la figure 107, après 2040 h d'exposition à 360 °C. Les données sont présentées en pourcentage atomique. Les rapports stœchiométriques O/M sont évalués. L'échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h à 360 °C et $20mLH_2/kgH_2O$.

	Eléments							O/M
	O	Ni	Cr	Fe	Al	Mg	Mn	
i	57	6	36	1	-	-	-	1,3
ii	58	-	38	-	4	-	-	1,4
iii	51	19	5	18	4	3	-	1,0
iv	53	17	4	26	-	-	-	1,1
v	46	47	2	3	-	1	1	0,9

la zone encadrée en rouge, qui correspond aux oxydes formés proches de la surface sur une épaisseur d'environ $30 \mu m$; la zone encadrée en vert qui concerne les oxydes formés à l'interface cavité / A600 et enfin la zone encadrée en bleu qui concerne le fond de la cavité, depuis laquelle est observée une bande d'inclusions. Les paragraphes suivants visent à décrire plus en détail les oxydes de ces zones.

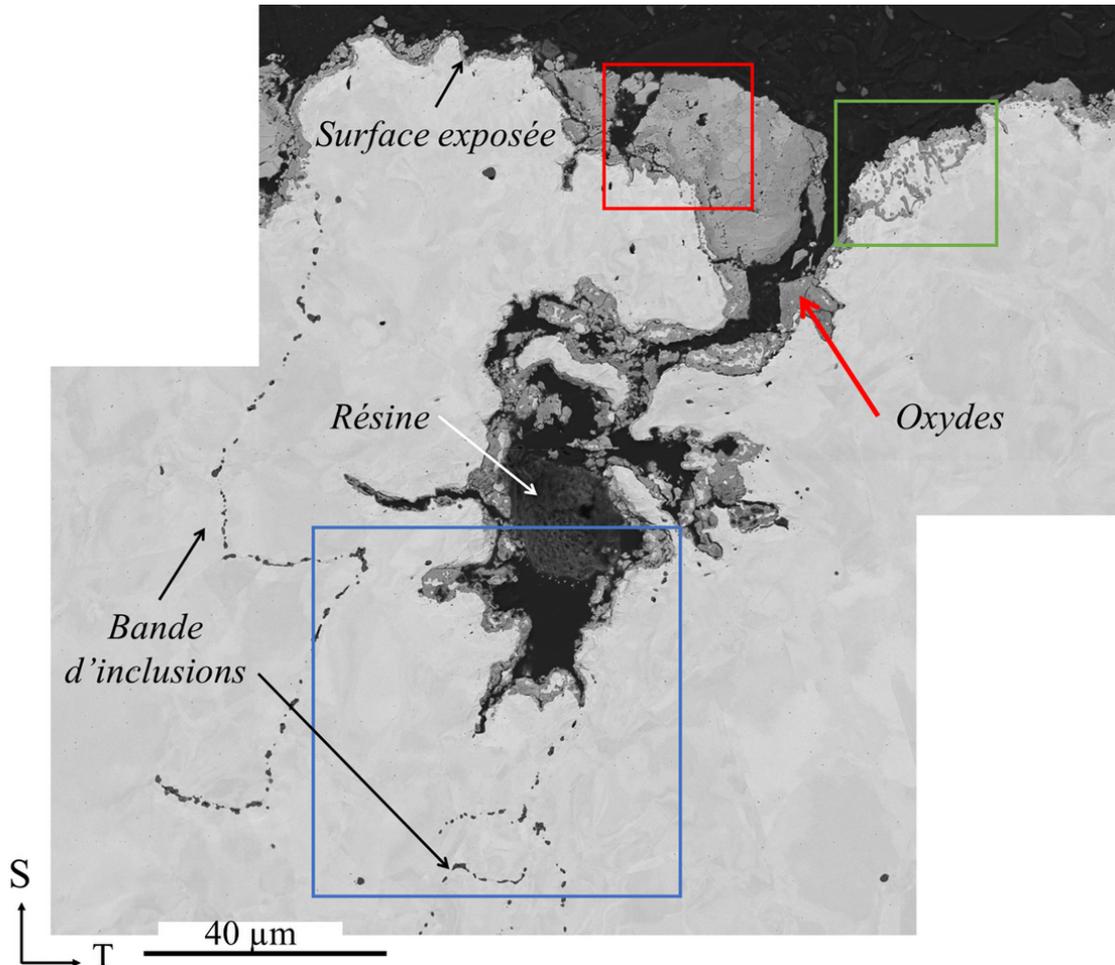


FIGURE 109 – Observation de la dissolution d'une bande d'inclusions et de l'oxydation des interfaces après 304 h d'exposition à 360 °C et $20 mLH_2/kgH_2O$ (coulée référencée T321). Trois zones distinctes sont mises en évidence (rouge, verte, bleu).

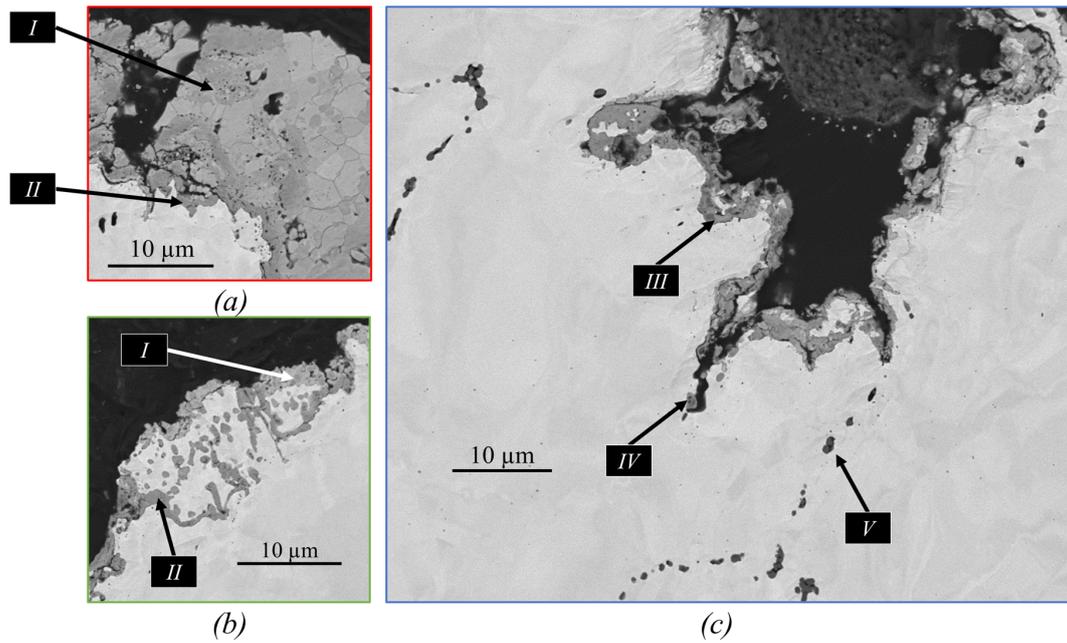


FIGURE 110 – Détail des trois zones distinctes mises en évidence au niveau de la dissolution d'une bande d'inclusions et de l'oxydation des interfaces après 304 h d'exposition à 360 ° C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321). (a) Au niveau de la surface. (b) A l'interface, proche de la surface. (c) Pointe du défaut.

2.(a).i Oxydes formés proche de la surface

Les oxydes qui se forment aux interfaces de la cavité et proche de la surface (zones rouge et verte) sont constitués :

- (I) en surface, plusieurs oxydes qui se distinguent par des hétérogénéités en matière de contraste en électrons rétrodiffusés et donc de composition chimique.
- (II) à l'interface avec l'alliage 600, d'une couche continue d'oxyde de contraste homogène.

La figure 111 montre les cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing au niveau de la zone rouge. En surface, les zones les plus claires sont des oxydes riches en nickel (flèche jaune). Les signaux du manganèse et du chrome sont souvent associés. La couche continue située à l'interface avec l'alliage semble ne contenir que du chrome.

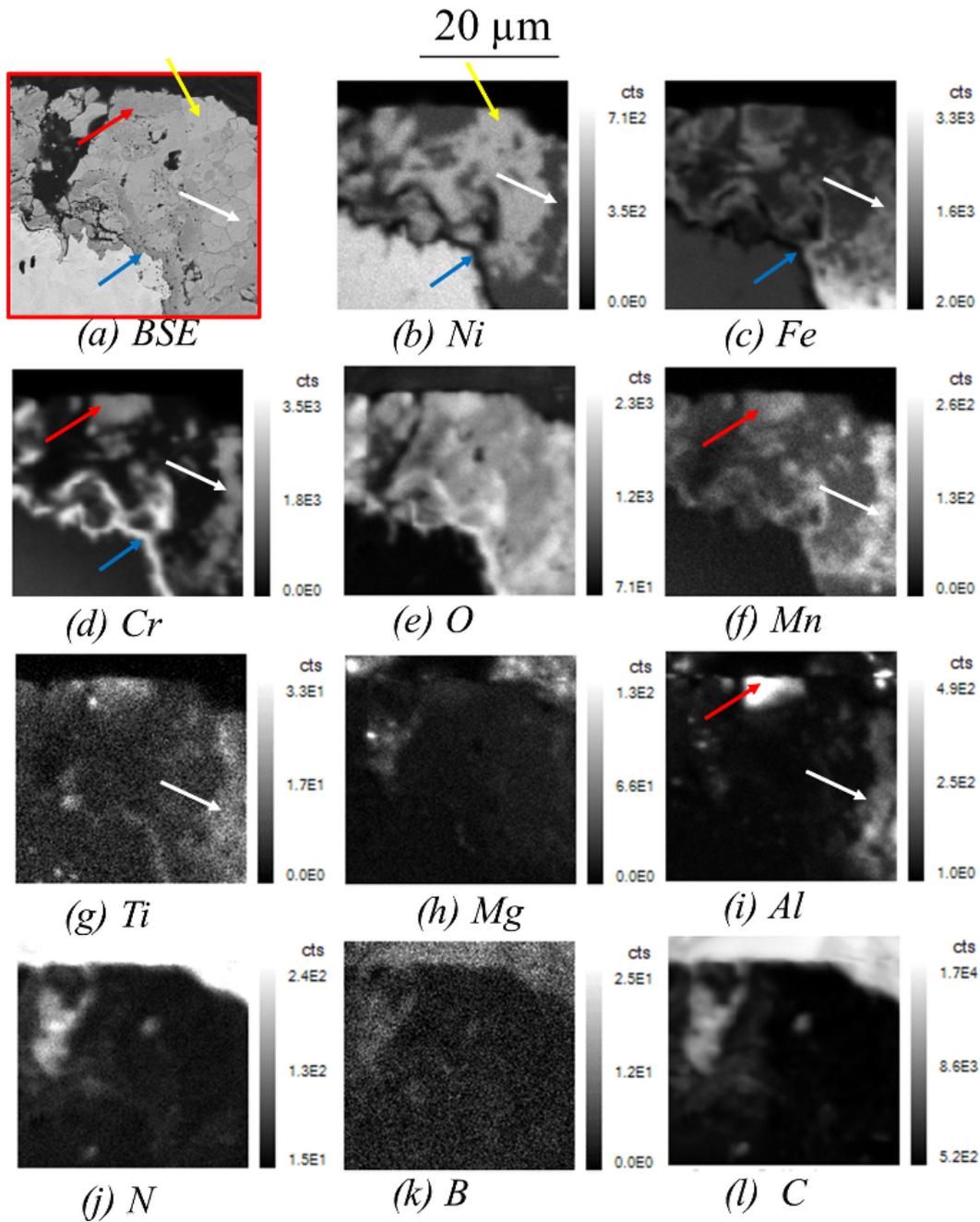


FIGURE 111 – Cartographies élémentaires au niveau de la zone rouge de la figure 109 acquises à la microsonde de Castaing à 15 kV et 81 nA. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 °C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321).

2.(a).ii Oxydes formés plus en profondeur

Plus en profondeur (zone bleue), une couche continue d'oxyde (III) est formée au niveau de l'interface. Au fond de la cavité, des oxydes dont la morphologie s'apparente à une inclusion (IV) sont observés, ainsi qu'une bande d'inclusions enrobées dans l'alliage (V).

La figure 112 montre les cartographies élémentaires acquises à la microsonde de Castaing. La couche continue d'oxyde (III) est riche en chrome et ponctuellement enrichie en manganèse, aluminium et titane (flèche rouge). Les oxydes (IV) et (V) correspondent à des inclusions de type *Mg*_{oxyde} et/ou *Al*_{oxyde} (flèches vertes).

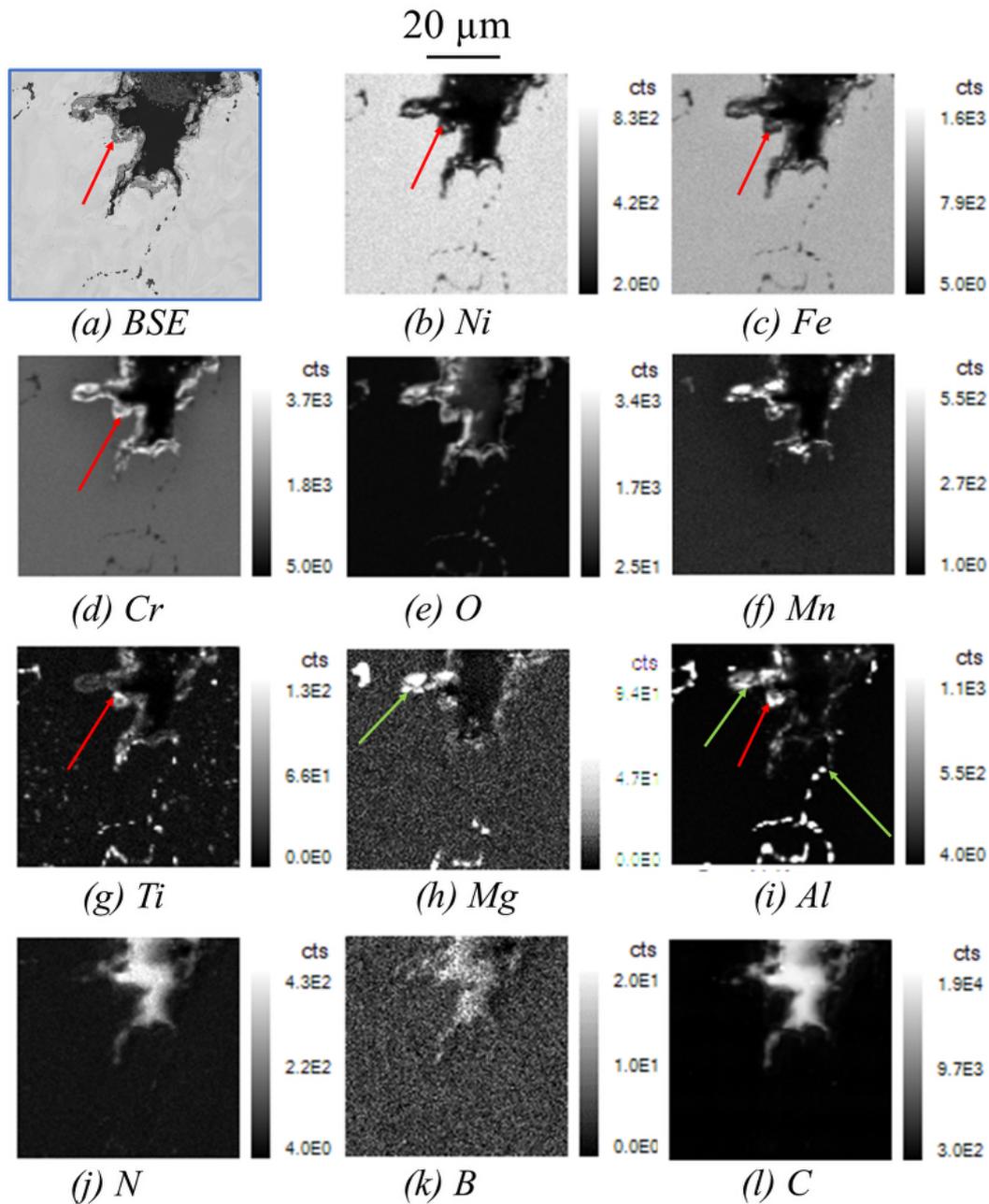


FIGURE 112 – Cartographies élémentaires au niveau de la zone bleue de la figure 109 acquises à la microsonde de Castaing à 15 kV et 81 nA.

2.(b) 2040 h d'essai à 360 ° C

Des observations sur coupes transverses, prélevées de manière classique (découpe et enrobage), ont été réalisées au niveau de la cavité observée en surface de l'échantillon oxydé 2040 h à 360 ° C (figure 107). Les caractérisations sont supposées représentatives du comportement du défaut observé.

La figure 113 montre que la cavité est oxydée sur une profondeur d'environ 250 μm . Du vide (rempli de résine) est observé au niveau de la première centaine de microns sous la surface. L'ouverture est large d'environ 130 μm .

La profondeur de la cavité oxydée pourrait être assimilée à une taille d'amas Mg_{oxyde} selon la direction S (se référer au chapitre 2, tableau 16, a_S supposée similaire à a_L). En revanche, la largeur de l'ouverture ne peut pas être rapprochée de la dimension d'un amas selon T (a_T vaut en moyenne 6,4 μm). Une alternance d'amas et d'alliage qui s'est oxydé, pourrait être supposée.

La morphologie de la cavité oxydée est très similaire à ce qui a été décrit au niveau de l'échantillon oxydé 304 h : trois zones distinctes (A), (B) et (C) sont identifiées. La zone (A) correspond aux oxydes

formés à l'interface, à proximité de la surface. La zone (B) regroupe l'interface ainsi que les oxydes formés au cœur de la cavité. Enfin, la zone (C) correspond aux oxydes formés en fond de cavité. Des oxydes sont détachés des interfaces et piégés dans la résine (flèches rouges).

Les trois paragraphes suivants décrivent ces zones en s'appuyant sur des analyses chimiques à la microsonde de Castaing et cristallographiques par EBSD. Les phases renseignées pour l'indexation par analyse EBSD sont celles listées dans le tableau 14 : une phase MO , une phase M_2O_3 , une phase AM_2O_4 et l'alliage 600.

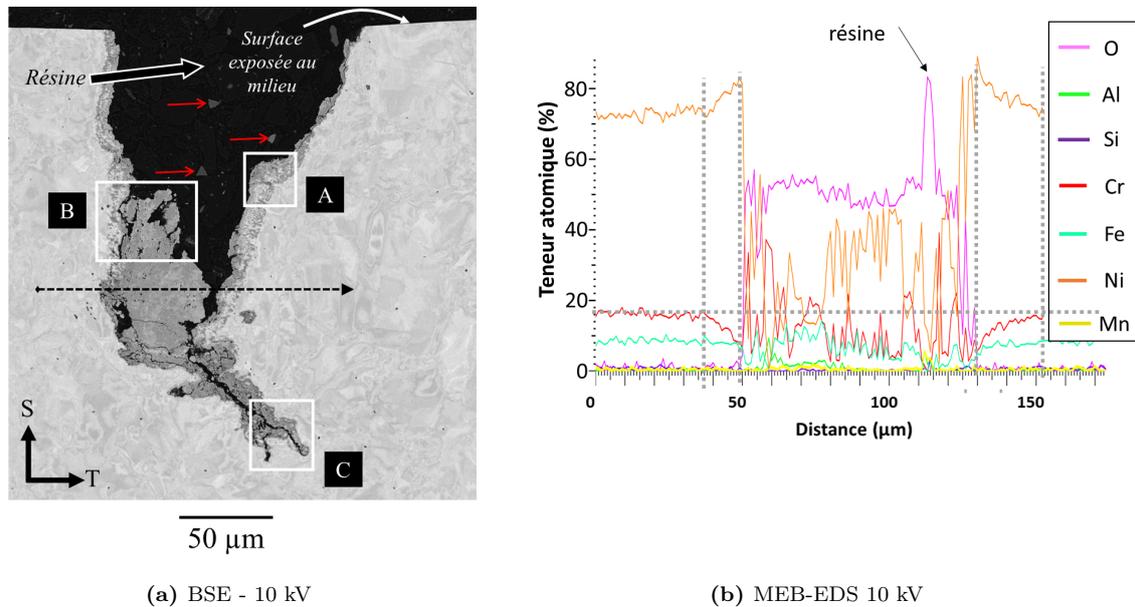


FIGURE 113 – Observation en coupe transverse de la cavité, mise en évidence après 2040 h d'exposition à 360°C et $20\text{ mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (coulée référencée T321) et présentée sur la figure 107. (a) Observation en électrons rétrodiffusés. Trois zones sont distinguées, listées (A) - (B) et (C). La flèche noire correspond au profil acquis par MEB-EDS à 10 kV et reporté sur la figure (b).

2.(b).i Oxydes aux interfaces

La zone (A) correspond à l'interface métal / cavité. La figure 114 présente les résultats des analyses chimiques à la microsonde de Castaing et cristallographiques par acquisition EBSD.

Depuis l'alliage vers l'interface, il est observé :

- une zone d'oxydation interne avec des nodules d'oxyde dispersés dans l'alliage 600 (I) et (II). Ces nodules sont riches en chrome (I) dans les proportions de la chromine Cr_2O_3 (tableau 21) ou riches en fer et en nickel (II) et correspondent à une structure cristalline du type AM_2O_4 . Les nodules de Cr_2O_3 sont plus proches de l'alliage que la spinelle.

- au niveau de la zone d'oxydation interne, la matrice métallique est constituée de nickel quasiment pur (III). Les teneurs en fer et en chrome y sont de l'ordre de 1 à 3% massique (tableau 21). Un appauvrissement en Cr accompagné d'un enrichissement en nickel est ensuite observé sur le profil quantitatif acquis à la microsonde de Castaing (figure 115), dans l'alliage, au-delà du front d'oxyde interne.

- au niveau de la cavité, une couche dont l'épaisseur vaut en moyenne $3,9 \pm 1,8\mu\text{m}$ riche en chrome et en fer (IV), quasi-continue, est observée. Les données EBSD montrent la présence de phases du type Cr_2O_3 et AM_2O_4 .

- des nodules de titane (V) sont observés au niveau de l'alliage. Cet enrichissement ne peut être le signe de la présence de carbonitrides de titane puisqu'aucun enrichissement local en azote n'est observé. L'origine du signal du titane reste non expliquée.

- un enrichissement en manganèse local (zone entourée en jaune), au niveau des nodules de spinelle AM_2O_4 . La teneur massique atteint 1,1% (flèche noire sur le profil de la figure 115).

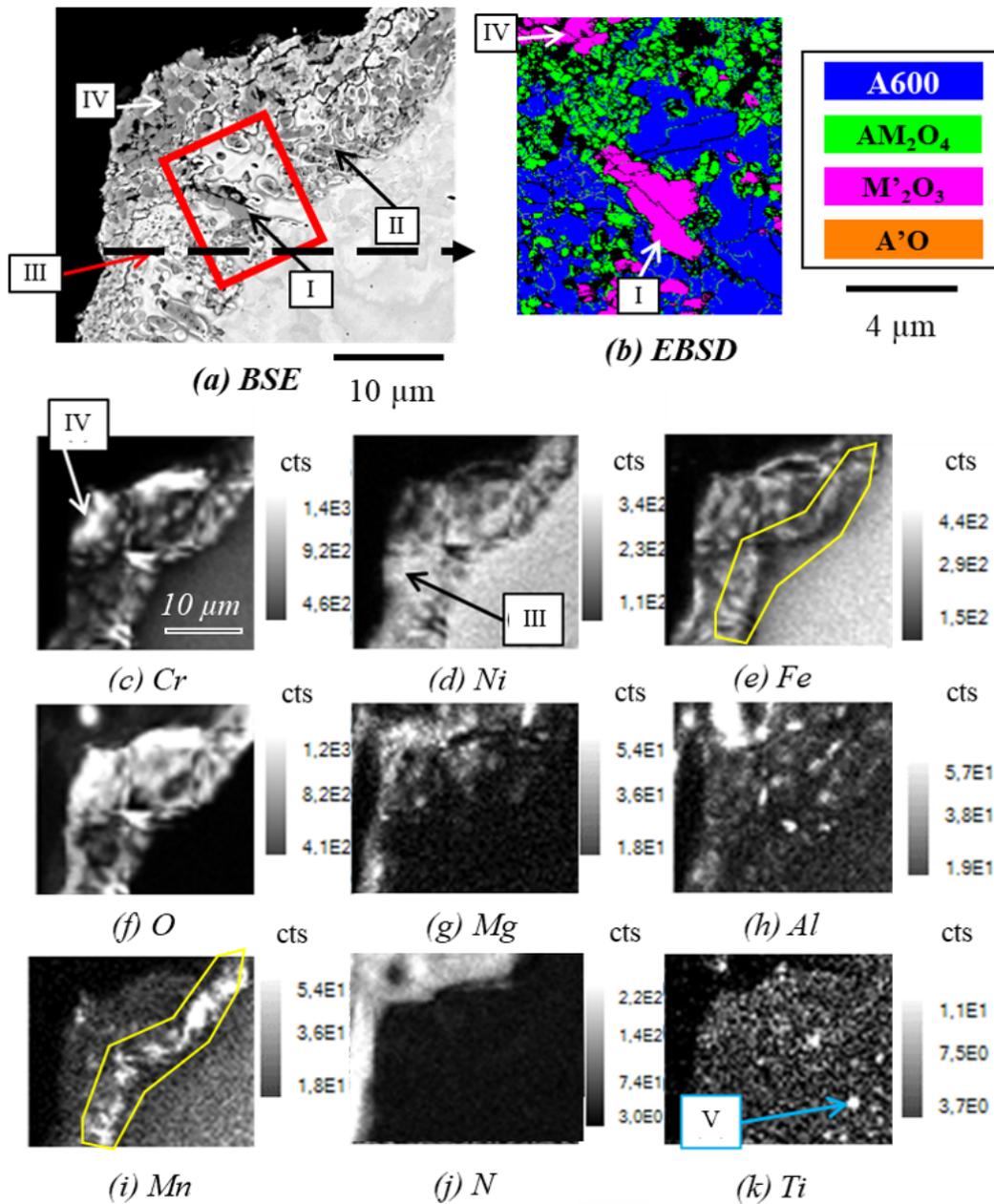


FIGURE 114 – Caractérisations par EBSD (zone encadrée en rouge) à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (A). L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321). Des analyses quantitatives et semi-quantitatives par MEB-EDS ont été effectuées au niveau de la ligne noire (figure 115) et des zones (I) et (III) et le résultat est détaillé dans le tableau 21.

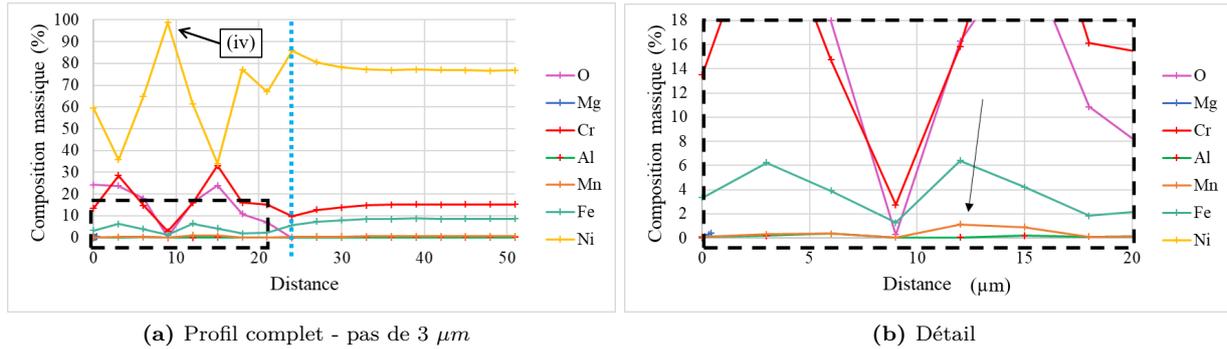


FIGURE 115 – Profil quantitatif (composition en % atomique) acquis par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA au niveau de la flèche noire reportée sur la zone (A) (figure 114). L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321). (a) L'interface avec le dernier nodule d'oxyde est indiquée par une ligne bleue.

TABLEAU 21 – Analyses chimiques quantitatives par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA (1) ou analyse chimique semi-quantitative par MEB-EDS (2) à 10 kV, au niveau des oxydes présentés sur la figure 114. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321). Les données sont présentées en pourcentage atomique. Le rapport stœchiométrique O/Cr est évalué pour l'oxyde I.

	Elements							O/Cr
	O	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	
I (2)	56	0	0	39	0	1	4	1,4
III (1)	1	0	0	3	0	1	95	nc

2.(b).ii Oxydes en cœur de cavité

La figure 116 présente les résultats des analyses chimiques à la microsonde de Castaing et cristallographiques par acquisitions EBSD au niveau de la zone B.

Cette zone correspond aux oxydes formés au niveau des interfaces ainsi que plus au cœur de la cavité. La description des oxydes de l'interface rejoint celle de la zone A :

- les oxydes de contraste plus sombre (I)-(II) sont de deux catégories. Les oxydes (I) les plus proches de l'alliage sont riches en chrome (33 %) et les teneurs en nickel et en fer sont faibles. La structure cristallographique et les rapports O/Cr correspondent à la chromine Cr_2O_3 (tableau 22). Les oxydes (II) sont riches en fer, en nickel et en chrome. Des traces de manganèse, magnésium et aluminium sont détectées. La structure cristallographique et les rapports O/M correspondent à la phase AM_2O_4 (tableau 22).

- les oxydes plus à cœur semblent denses et présentent des contrastes différents en électrons rétrodiffusés (figure 114.a). La phase la plus claire est du type MO (III). Elle est riche en Ni avec un rapport O/Ni proche de 1, ce qui suggère qu'il s'agit de la phase NiO (tableau 22).

- du bore (IV) est identifié, préférentiellement au niveau des zones riches en magnésium.

- une dispersion de nodules riches en silicium est observée sur la cartographie élémentaire obtenue par microsonde de Castaing (116.1). Elle résulte probablement de résidus de silice colloïdale, issus du polissage, piégés au niveau de petites cavités.

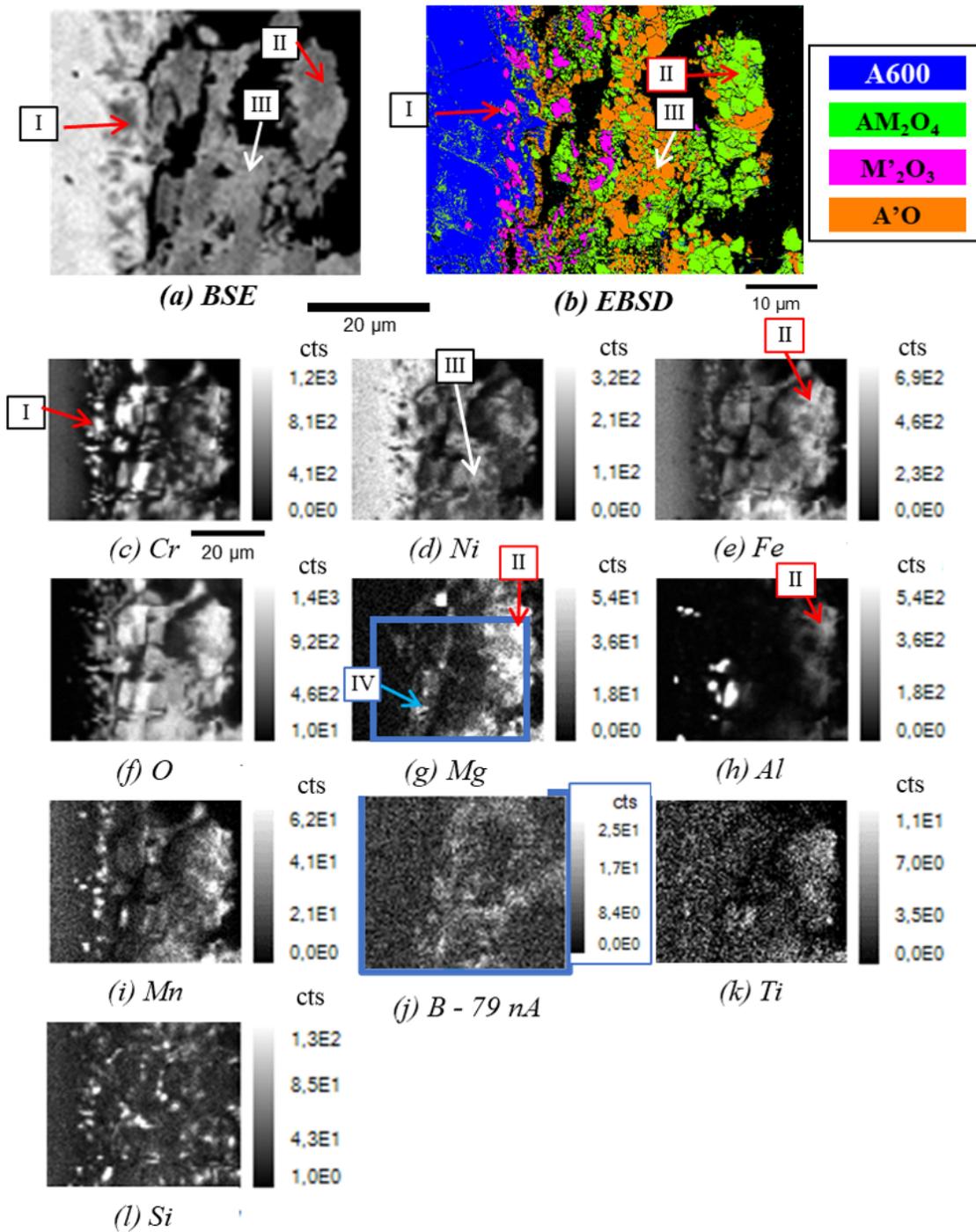


FIGURE 116 – Caractérisations par EBSD à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV - 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (B). L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321). La cartographie du Bore (f) a été acquise à 15 kV et 79 nA. Les analyses quantitatives au niveau des oxydes (I) - (II) et (III) sont détaillées dans le tableau 22.

TABLEAU 22 – Analyses chimiques quantitatives (% atomique) par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA au niveau des oxydes présentés sur la figure 116. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). Les rapports stœchiométriques O/M sont évalués.

	Eléments							O/M
	O	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	
I	59	0	0	33	0	2	5	1,5
II	57	2	6	11	1	8	16	1,3
III	51	0	0	3	0	3	42	1,1

2.(b).iii Oxydes à l'extrémité du défaut

La figure 117 présente les résultats des analyses chimiques à la microsonde de Castaing et cristallographiques par acquisitions EBSD au niveau de la zone C.

La zone (C) correspond à l'extrémité, en profondeur, du défaut oxydé. Le défaut est ouvert et oxydé sur les parois de l'ouverture jusqu'à cette extrémité. Les caractérisations depuis l'alliage, vers l'interface montrent :

- la présence d'une couche quasi-continue d'oxyde riche en chrome (I), dont la composition et la structure correspondent à M'_2O_3 à l'interface avec l'alliage (tableau 23). L'aluminium est détecté, conjointement au chrome, à l'extrême pointe du défaut oxydé (II).

- des oxydes riches en fer, chrome voire manganèse et magnésium sont identifiés à cœur (III) et associés à une structure spinelle $(NiFeMgMn)(CrFeAl)_2O_4$ (tableau 23).

- des zones métalliques (IV) sont observées par endroit entre les grains d'oxydes.

- du titane et du silicium au sein des oxydes est mis en évidence (V), ainsi que sous forme de nodules dans l'alliage (VI). Les quantifications au niveau des pointés le situent à une teneur < 1% massique.

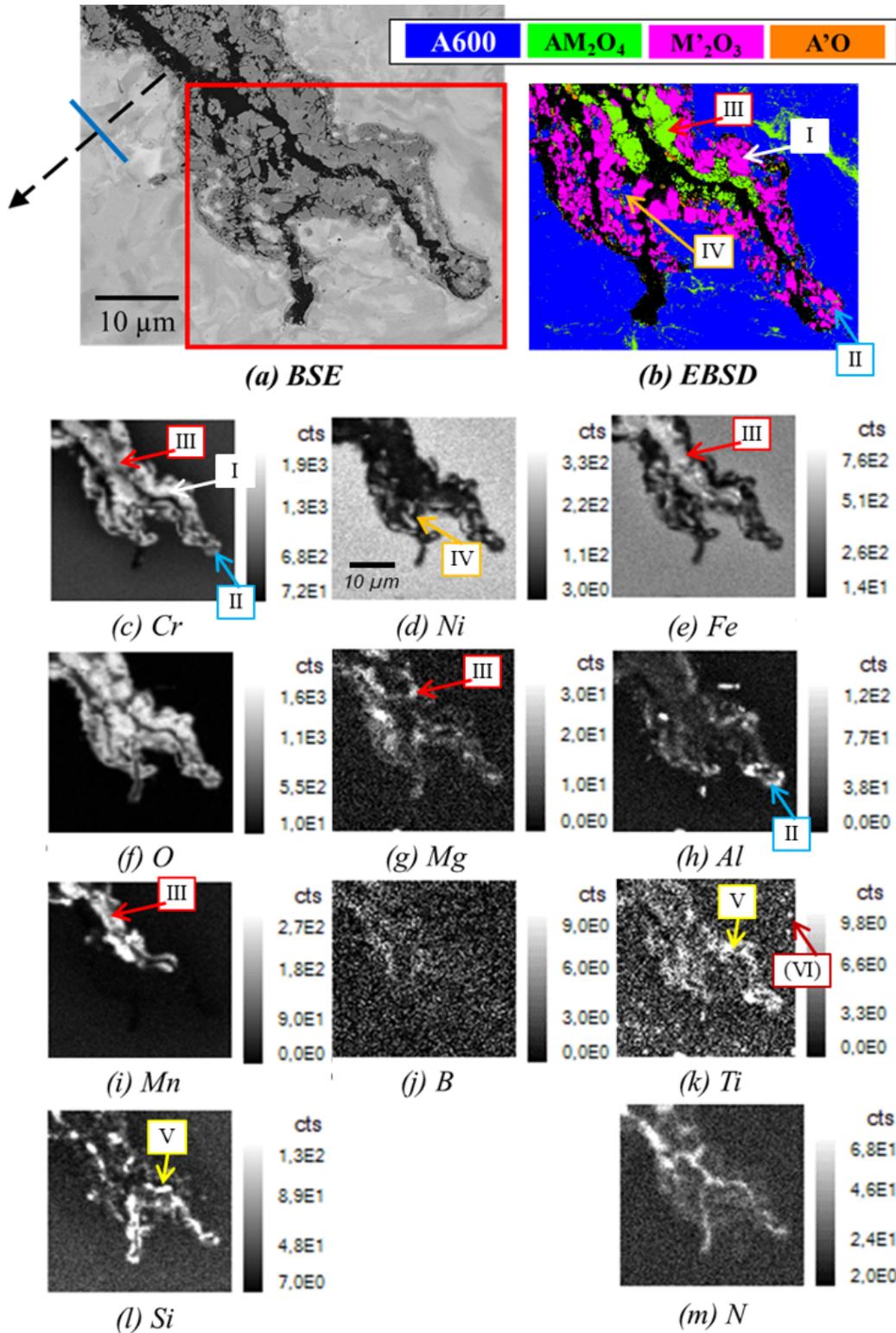


FIGURE 117 – Caractérisations par EBSD (zone encadrée en rouge) à 20 kV et microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA des oxydes formés au niveau de la zone (C). L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). Des analyses quantitatives ont été effectuées au niveau de la ligne noire (figure 118) et des zones (I), (II) et (III) et le résultat est détaillé dans le tableau 23.

La figure 118 montre le profil de composition obtenu par microsonde de Castaing acquis au niveau de la flèche noire, depuis l'interface (ligne en pointillés) jusque dans l'alliage. Un enrichissement en nickel est observé à proximité de l'interface (86,8% massique) et s'accompagne d'une déplétion en chrome (5,5% massique). Un enrichissement en fer est également constaté à l'interface (9,7% massique contre 8,5% à la fin du profil).

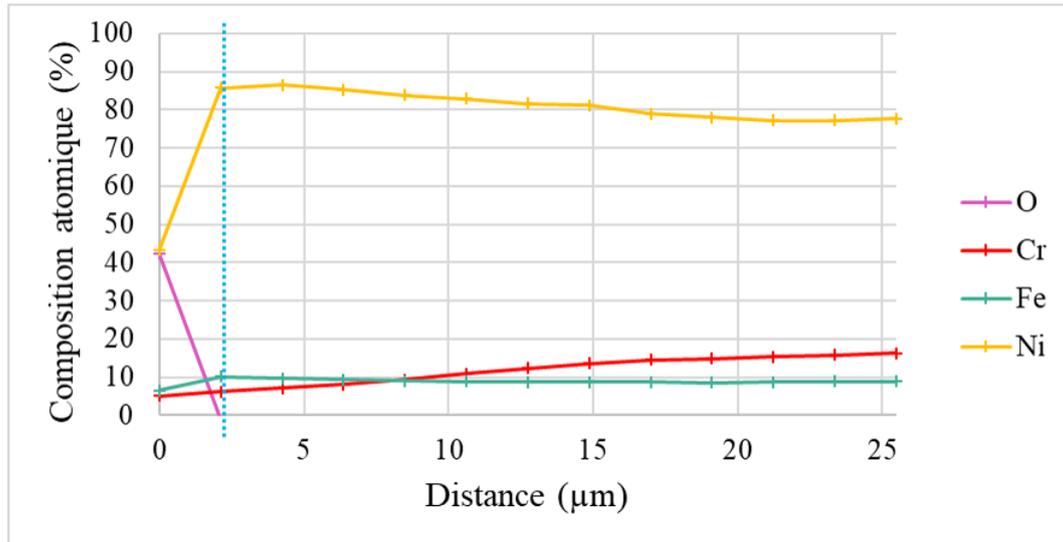


FIGURE 118 – Profil quantitatif (composition en % massique) acquis par microsonde de Castaing à 15 kV et 51 nA au niveau de la flèche noire reportée sur la zone (C) (figure 117). L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). L'interface avec l'oxyde est indiquée par une ligne bleue.

TABLEAU 23 – Analyses chimiques semi-quantitative par EDS au MEB à 10 kV au niveau des oxydes présentés sur la figure 117. L'échantillon a été oxydé 2040 h à 360 °C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T321). Les données sont présentées en pourcentage atomique. Les rapports stœchiométriques O/M sont évalués.

	Eléments								O/M
	O	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Si	
I	57	0	0	31	4	4	3	0	1,4
II	45	0	1	17	0	4	31	2	-
III	59	0	0	27	4	7	3	0	1,4

Synthèse du comportement de type II

Une couche interne d'oxyde riche en chrome, dont la stœchiométrie et la structure cristalline correspondent à la chromine est observée à l'interface métal / oxyde ainsi qu'en pointe du défaut. Cette couche présente une épaisseur de l'ordre de plusieurs microns.

Des spinelles sont ensuite observées et contiennent plusieurs éléments métalliques (Cr, Fe, Ni, Mn, Ti, Mg, Al, ...).

Plus à cœur des amas d'inclusions, *i.e* plus proche du milieu d'essai, de l'oxyde riche en nickel, qui pourrait être du NiO est identifié. Dans le cas de l'A600, NiO peut être identifié au niveau des cristallites externes [33], ce qui n'est pas le cas dans un comportement de type II.

Du nickel quasi-pur est observé sous l'interface oxyde riche en chrome / alliage 600.

Des inclusions sont observées à proximité de ces défauts contenant des oxydes, en particulier pour l'échantillon oxydé 304 h. La présence des éléments associés aux inclusions (aluminium et magnésium) sous forme de traces dans les oxydes tend à témoigner de leur présence à l'état initial.

La présence de manganèse et du titane est sujette à questionnement car les caractérisations du chapitre 2 montrent qu'ils n'avaient pas été identifiés dans les inclusions à l'état initial (le titane avait éventuellement été identifié aux interfaces). Du bore est identifié.

III-3 Défauts traversants

Cette section vise à décrire les défauts traversant qui ont été observés. Pour rappel, ils ont été définis en surface comme la décohésion des joints de grains ou la rupture d'oxydes de surface, dans le

prolongement de bandes d'inclusions d'oxyde. Ils ont été observés au niveau de plusieurs échantillons, prélevés dans des coulées modèles différentes et oxydés à des températures différentes. Les descriptions de ce paragraphe concernent les caractérisations en surface et en coupe transverse de trois échantillons :

- l'échantillon de la coulée référencée *T321*, oxydé 304 h à 360 ° C, où la fissuration de la couche d'oxyde de surface a été observée entre deux amas d'inclusions,
- un échantillon de la coulée référencée *T321*, oxydé 2040 h à 360 ° C, où une décohésion intergranulaire a été observée. Il s'agit du même échantillon que celui où une large cavité avait été observée en surface, à l'état oxydé (figure 107),
- un échantillon de la coulée référencée *T320*, oxydé 4120 h à 290 ° C, où une décohésion intergranulaire a été observée entre deux amas d'inclusions. Cet échantillon avait été caractérisé à l'état initial, des inclusions légèrement éloignées de Mg_{oxyde} et Al_{oxyde} avaient pu être identifiées (voir figure 207 en annexe).

III-3.1 Rupture de la couche d'oxyde de surface

La figure 119 montre l'observation en électrons rétrodiffusés (image du haut) de deux amas distincts dans le plan d'observation (flèches bleues) pour lesquels les inclusions ont été dissoutes lors de l'essai en milieu primaire. Entre ces deux amas (encadré rouge), il est observé ce qui s'apparente à de la fissuration d'une couche d'oxyde. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 ° C. Or, l'échantillon caractérisé est initialement poli miroir et n'a pas été soumis à une sollicitation mécanique en cours d'essai ni post-essai.

Il est supposé que la rupture puisse avoir été induite par des contraintes, soit résiduelles, soit engendrées par l'oxydation. L'introduction de contraintes thermiques du fait de l'arrêt de l'essai et / ou la précipitation d'espèces solides si la température diminue, peut également être envisagée. En l'état, les travaux de thèse ne permettent pas de répondre à cette question. Des pistes de réflexion seront proposées dans la partie discussion de ce chapitre (section IV.)

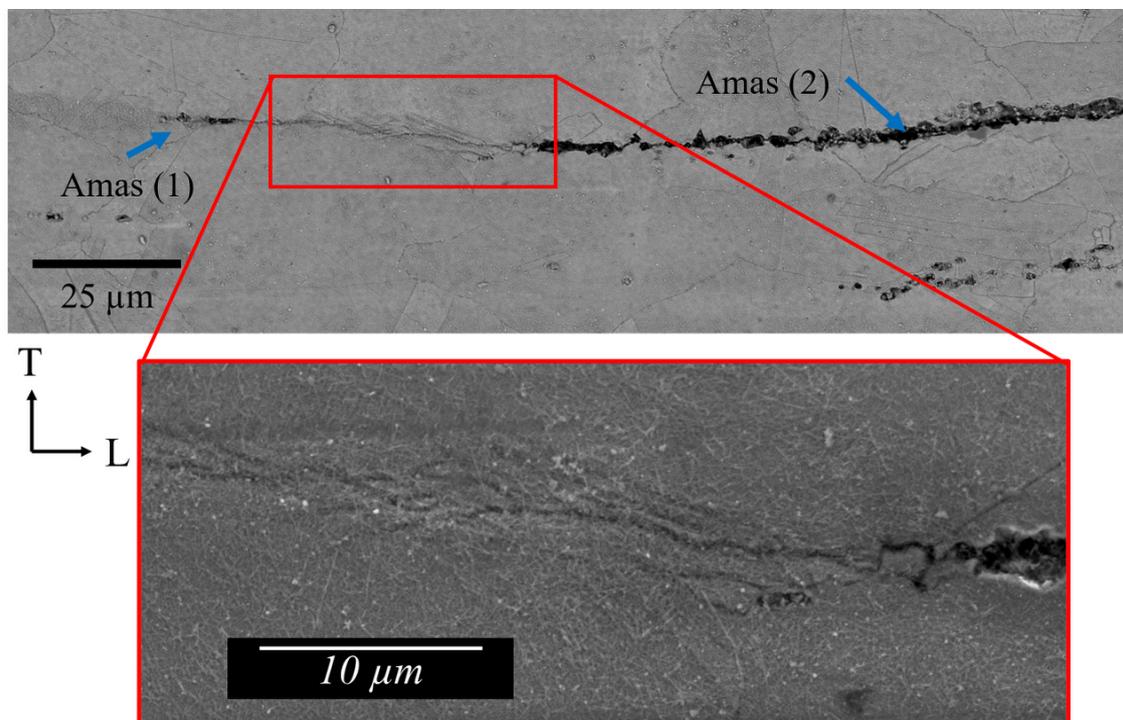


FIGURE 119 – Observations au MEB (haut) en électrons rétrodiffusés à 10 kV et (bas) en électrons secondaires à 10 kV de l'apparente rupture d'une couche d'oxyde de surface. L'échantillon a été oxydé 304 h à 360 ° C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée *T321*).

III-3.2 Décohésion intergranulaire

L'ouverture intergranulaire a été observée sur des échantillons des coulées référencées *T321* et *T320*, oxydés respectivement 2040 h à 360 ° C et 4120 h à 290 ° C. Ce paragraphe vise à décrire les

caractérisations qui ont été effectuées en surface et en coupe transverse pour ces deux échantillons. Les observations de surface seront premièrement décrites.

2.(a) Observations en surface

Des décohésions alignées selon la direction L ont été observées au voisinage de bandes d'inclusions. Les échantillons n'ont été soumis à aucune sollicitation mécanique au cours de l'exposition au milieu primaire, ni à l'issue de celui-ci.

La décohésion des joints de grains la plus importante (étendue sur 4 mm) a été observée sur l'échantillon oxydé 2040 h à 360 °C (figure 120). A 290 °C (4120 h d'exposition), la longueur maximale de la décohésion observée est d'environ 300 μm (figure 121). Les caractérisations de l'état initial, présentées dans le chapitre 2, n'ont pas mis en évidence la présence de bandes de glissement en surface à proximité des amas d'inclusions.

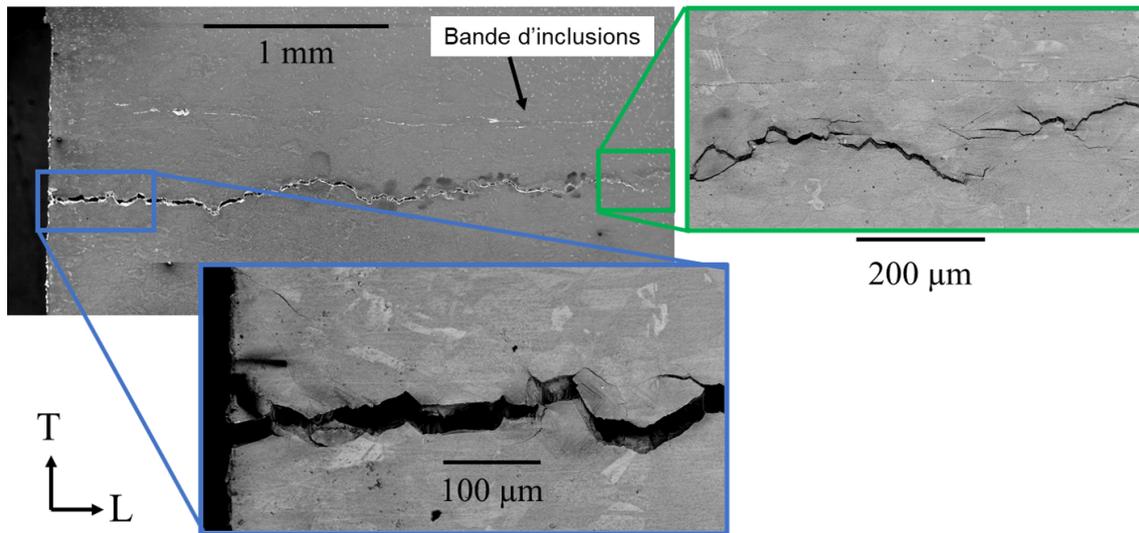


FIGURE 120 – Observations d'un phénomène décohésion de joints de grains observé en surface d'un échantillon exposé 2040 h au milieu primaire simulé à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T321) et non soumis à un chargement mécanique.

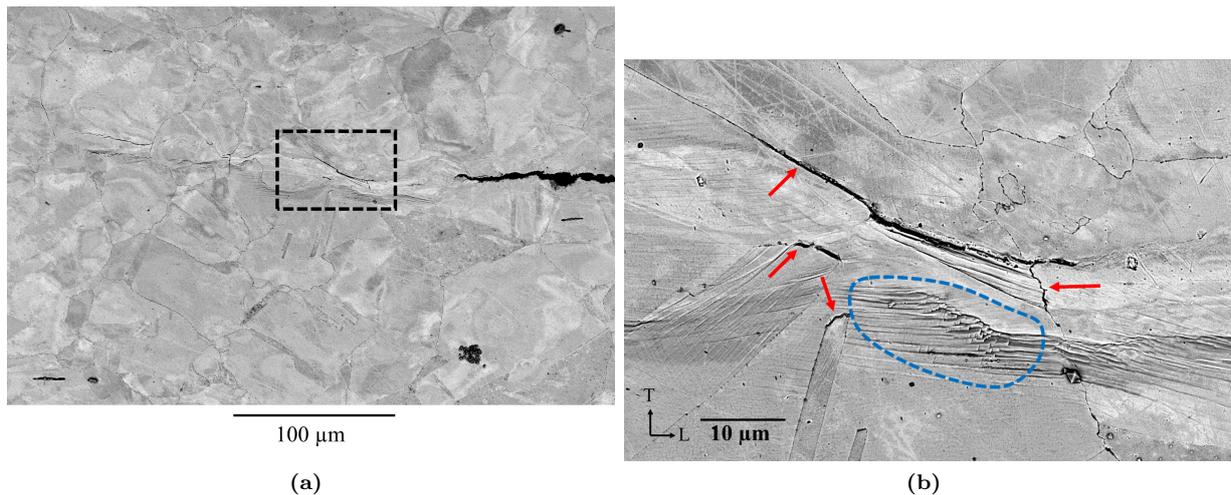


FIGURE 121 – Micrographies d'un phénomène décohésion de joints de grains observé en surface d'un échantillon exposé 4120 h au milieu primaire simulé à 290 °C et 20 mLH_2/kgH_2O (coulée référencée T320) et non soumis à un chargement mécanique. (a) La décohésion est observée dans le prolongement d'une bande d'inclusions. (b) Des bandes de glissement sont observées (zone entourée en bleu) à proximité de plusieurs joints de grains qui présentent une décohésion (flèches rouges).

2.(b) Caractérisations en profondeur

La caractérisation de la décohésion des joints de grains en profondeur a été effectuée de deux manières :

- pour l'échantillon oxydé 2040 h à 360 ° C, la caractérisation du phénomène en profondeur a été effectuée par l'observation au MEB des faciès des lèvres de la zone en décohésion.
- pour l'échantillon oxydé 4120 h à 290 ° C, la caractérisation a été effectuée par des observations au MEB sur une coupe transverse prélevée classiquement puis enrobée.

Des oxydes ont été observés en profondeur, comme le montrent les figures 122 et 123.

2.(b).i Lèvres de la zone en décohésion

La figure 122 montre le faciès d'une des lèvres de la zone en décohésion. L'échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h à 360 ° C. Deux zones distinctes, respectivement identifiées (A) et (B) sont observées.

La partie (A) se situe sous les surfaces initialement polie (haut) ou brute d'électroérosion (bas) et correspond à la matrice oxydée. Des joints de grains sont identifiés par des flèches rouges (figure 122c). Des filaments d'oxyde, (entourés en bleu) sont observés.

La zone (B) est sur un plan différent par rapport à la zone (A). Les parois sont décorées d'inclusions résiduelles, identifiées par EDS comme des inclusions d'oxyde de magnésium (MgO) qui présentent des traces de nickel. Des cristallites en forme de plaquettes sont également observées (zone encerclée en blanc sur la figure 122d). De fortes contaminations organiques (qui apparaissent en noir en BSE et en brillant en SE) sont observées vers le bas de la zone, plus proches de la surface brute d'électroérosion.

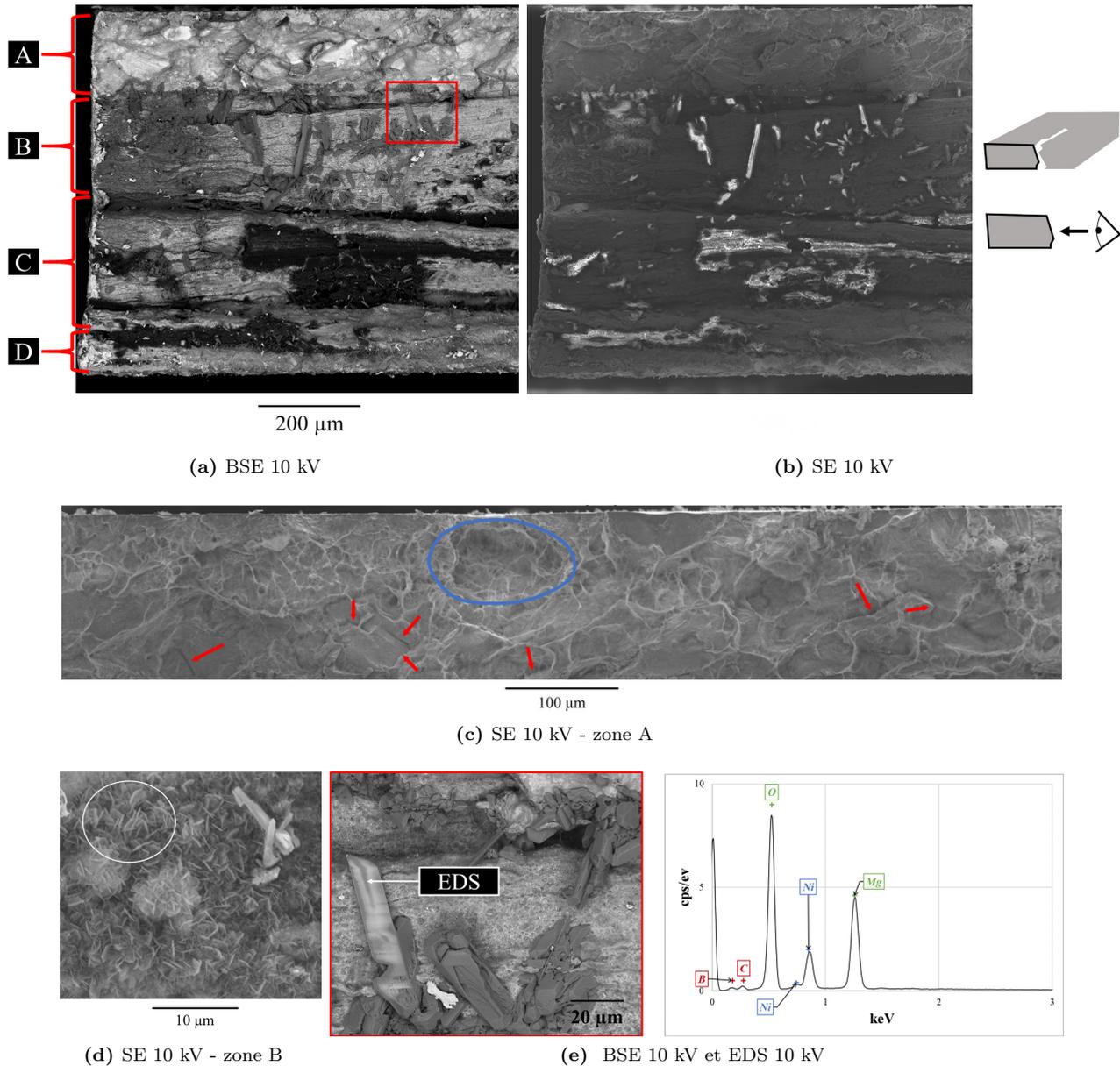


FIGURE 122 – Observations du faciès de décohésion mis en évidence après 2040 h d'exposition à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O sur un échantillon de la coulée référencée T321 non soumis à une sollicitation mécanique au cours de l'essai. (a-b) Deux zones sont identifiées. (c) Détail de la zone A. (d) Plaquettes d'oxydes observées sur la zone (B). (e) Inclusions d'oxydes résiduelles riches en Mg et Ni au niveau de la zone (B) .

2.(b).ii Coupe transverse

La figure 123 montre les observations effectuées au MEB en coupe transverse sur l'échantillon (coulée référencée T320) qui a été oxydé 4120 h à 290 ° C.

Une cavité (flèche rouge) qui traverse l'intégralité de l'échantillon (1 mm) est observée, entre la surface du haut, initialement polie et celle du bas, initialement brute d'électroérosion. Plusieurs branches sont observées au cœur du matériau et semblent suivre la position des amas d'inclusions.

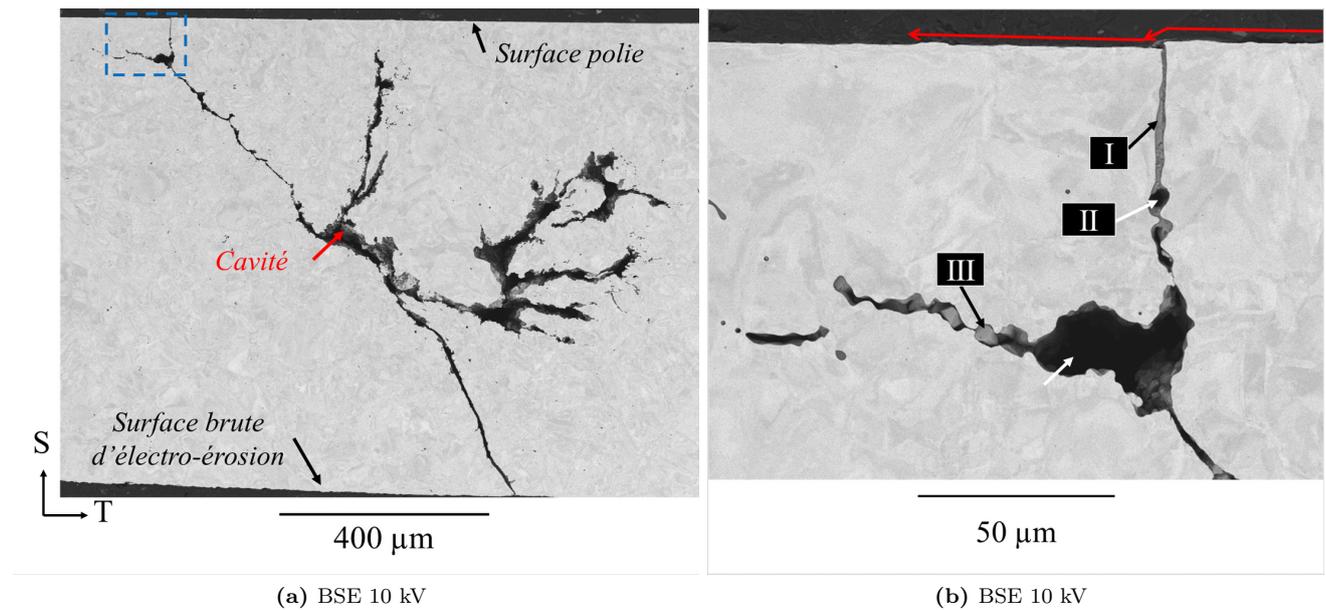


FIGURE 123 – Observations sur coupe transverse du phénomène de décohésion mis en évidence après 4120 h d'exposition à 290 °C et 20 mLH₂/kgH₂O sur un échantillon de la coulée référencée T320 non soumis à une sollicitation mécanique au cours de l'essai. (a) Une cavité importante. (b) Le décalage du niveau de la surface (flèche rouge) est observé ainsi qu'un oxyde perpendiculaire à l'interface avec la surface polie.

La figure 123b montre qu'un affaissement est observé en surface (flèches rouges). Un oxyde riche en nickel et en chrome, qui contient des traces de Mg, Al et Mn (tableau 24) est observé (I) perpendiculairement à la surface polie. L'épaisseur maximale de cet oxyde est de 2,3 µm. Il pourrait s'agir d'un oxyde NiCr₂O₄, mais le nickel détecté pourrait également provenir de la matrice. Une cavité (II) est observée dans le prolongement de l'oxyde, probablement laissée par une inclusion qui s'est dissoute ou déchaussée. Des oxydes sont à nouveau observés puis une cavité de plus grosse ampleur. Au voisinage de celle-ci, la présence d'inclusions résiduelles (Mg, Mn)(Al, Cr)₂O₄ (III) est mise en évidence. La composition des inclusions (III) est comparée à celles de l'état initial (figure 207) où les teneurs atomiques (semi-quantification) en magnésium et en manganèse valaient respectivement 13 et 2 contre 4 et 9 après essai. Ce changement dans la composition pourrait suggérer la transformation des inclusions d'oxyde. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

L'observation d'un oxyde, perpendiculaire à la surface au niveau de la zone où une décohésion des JDG a été constatée, couplée à l'observation (1) de cavités laissées par des inclusions et (2) la présence d'inclusions résiduelles, suggère le rôle de ces dernières sur le phénomène noté en surface.

TABLEAU 24 – Analyses chimiques semi-quantitatives par MEB-EDS à 10 kV au niveau de l'oxyde sous l'interface (I) et de l'inclusion résiduelle (III) présentés sur la figure 123, après 4120 h à 290 °C et 20 mLH₂/kgH₂O (coulée référencée T320). Un rappel de la composition chimique semi-quantitative analysée à l'état initial est également présenté (figure 207). Les données sont présentées en pourcentage atomique. Les rapports stœchiométriques O/M sont évalués.

	Elements									O/M
	O	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Si	Na	
I	48	1	4	22	7	4	11	2	1	0,9
III	58	4	4	25	9	0	0	0	0	1,4
état initial	57	13	5	23	2	0	0	0	0	1,3

Synthèse : oxydation de l'alliage 600 en présence d'inclusions d'oxyde.

(1) Quelle que soit la durée d'essai, le comportement de l'alliage 600 n'est **pas affecté par la présence des inclusions d'oxyde** dès lors qu'il en est éloigné.

(2) Deux comportements ont été observés au niveau des inclusions, dénommés et présentés comme le *type I* et le *type II*. Ils sont schématisés en vue de surface et en vue transverse sur les figures 124 et 125, respectivement.

Type I : le phénomène de type I correspond à une probable **dissolution** des inclusions contenues au sein des bandes d'inclusions en surface et en profondeur et à l'**oxydation des surfaces libérées**. La **morphologie** des cavités formées en lieu et place des anciens amas **reste fidèle à l'état initial**. Cette dissolution est extrêmement rapide puisqu'elle est quasi-intégrale dès 10 h d'exposition pour les inclusions Al_{oxyde} et dès 304 h pour les inclusions Mg_{oxyde} . A l'issue des essais longs, les inclusions ne sont pas retrouvées en surface, très rarement en profondeur. Certaines inclusions MgO sont entourées d'une couche additionnelle d'oxyde. La présence de bore, dans des rapports proches de ceux du complexe $(MgO)_2B_2O_3$ a été observée. Les caractérisations conduites au *MET* ont également mis en évidence la présence d'une phase borée Ni_2FeBO_5 . Les traces résiduelles de magnésium et d'aluminium suggèrent que les inclusions d'oxyde pourraient être à l'origine de l'observation de cette phase inhabituelle.

Les oxydes observés au niveau des surfaces libérées par la dissolution se composent d'une couche d'oxyde continue, surplombée de cristallites externes géométriques ou de filaments. Des pénétrations d'oxyde le long des joints de grains secondaires sont observées à des **profondeurs de l'ordre de grandeur de la taille de la bande** malgré une dissolution qui parfois n'est pas intégrale. L'oxygène est en mesure d'atteindre des profondeurs importantes par diffusion ou par accès direct du milieu par transport.

Type II : le phénomène de type II entraîne une modification de la morphologie des bandes initiales.

La formation d'oxydes dont la nature chimique et cristallographique (identification de NiO , de Cr_2O_3 et de spinelles enrichies en manganèse) diffère de ce qui est habituellement identifié au niveau de l'alliage 600 est observée.

Les quantités d'oxydes formées sont supérieures aux épaisseurs des couches habituelles (plusieurs dizaines de microns). Il en résulte un fort appauvrissement en chrome à proximité des interfaces, qui s'accompagne d'un enrichissement en nickel qui peut atteindre 98,8% massique.

Des traces résiduelles d'aluminium et de magnésium sont détectées. Des cavités dont la forme rappelle celle des amas d'inclusions initiaux sont observées à proximité directe des oxydes formés, en surface et en profondeur.

(3) La rupture de l'oxyde de surface et un phénomène de décohésion dont pu être reportés à 290 ° C et 360 ° C pour des temps compris entre 304 h et 4120 h d'oxydation.

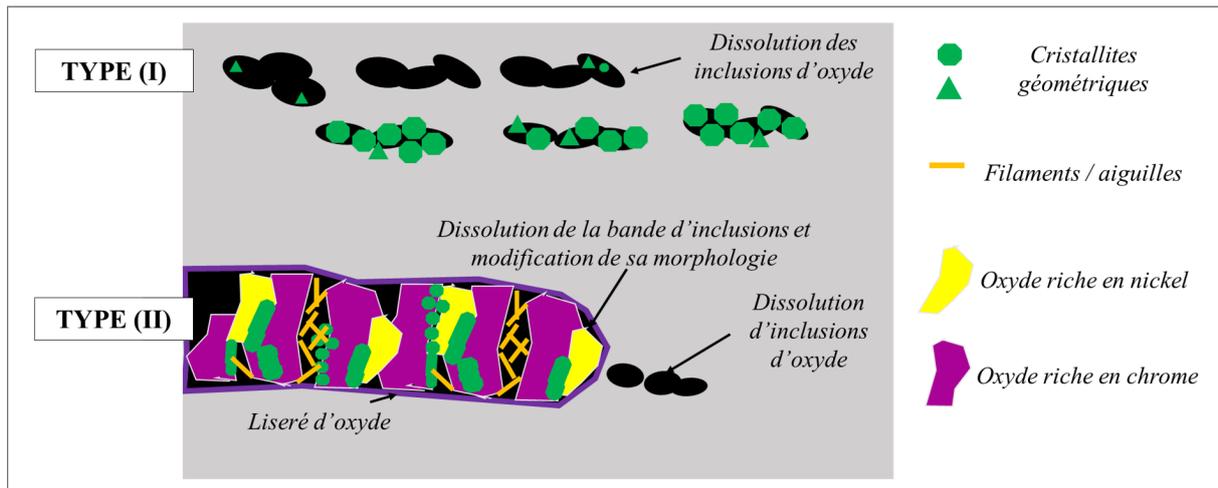


FIGURE 124 – Représentation schématique des deux types de corrosion des inclusions observés en surface. Les échelles ne sont pas respectées.

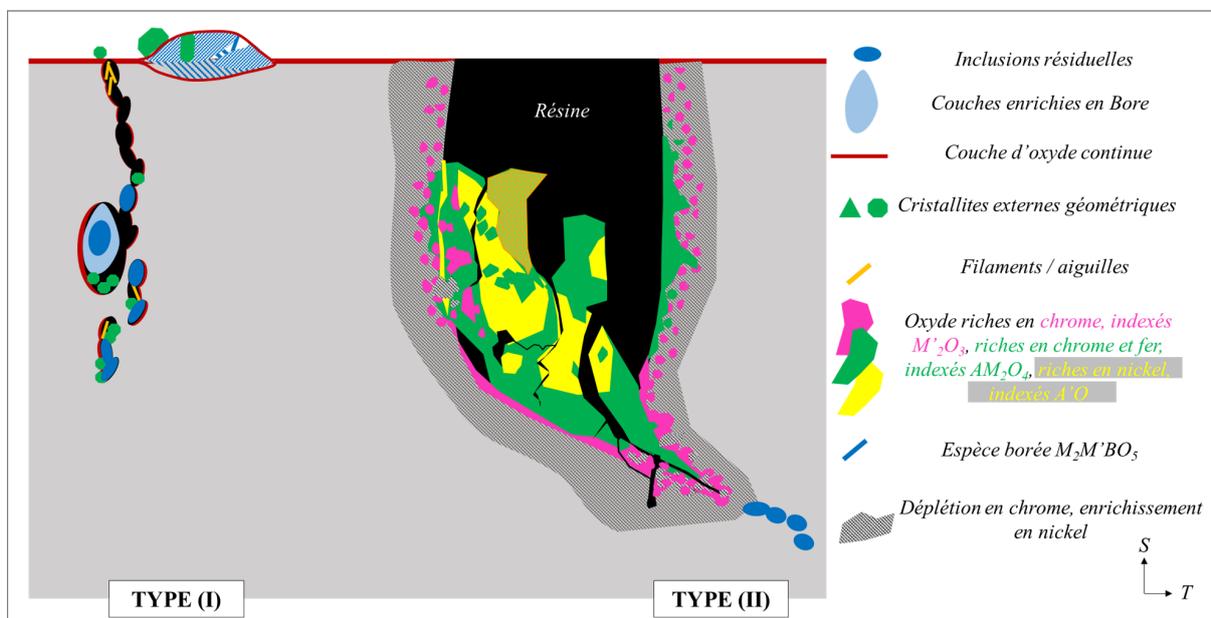


FIGURE 125 – Représentation schématique des deux types de corrosion des inclusions observés en profondeur. Les échelles ne sont pas respectées.

IV. Discussion

La caractérisation expérimentale du comportement en corrosion des inclusions d'oxyde a révélé la présence de phases oxydes qui ne sont généralement pas observées lors de l'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire (par exemple Cr_2O_3 , Ni_2FeBO_5). L'épaisseur des couches d'oxyde formées en surface de ces défauts est également, dans certains cas, très inhabituelle car bien supérieure à celle de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage.

Ainsi, nous cherchons à proposer des hypothèses qui expliqueraient la formation des oxydes identifiés en mode Type I, Type II, voire une explication des décohésions observées.

Cette partie s'axe autour de deux thèmes principaux : (1) le devenir des inclusions et (2) l'oxydation de l'alliage adjacent. Une proposition de 'mécanisme' de corrosion basé sur les observations et les références bibliographiques est détaillée.

IV-1 Dissolutions des inclusions

La réaction de chaque type d'inclusion ($MgAl_2O_4, Al_2O_3, MgO$) avec le milieu primaire est discutée dans ce paragraphe.

IV-1.1 $MgAl_2O_4$

La différence de comportement observée après 10 h d'exposition au milieu d'oxydation entre Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$ pourrait s'expliquer par le fait que les spinelles présentent une meilleure stabilité chimique [164].

Les données qui concernent $MgAl_2O_4$ en conditions proches de celles du circuit primaire sont peu fournies, voire inexistantes. En revanche :

(i) l'état de l'art s'est intéressé au comportement de ces céramiques en atmosphère humide ou en milieu aqueux à basse température ($T < 100^\circ C$). Ainsi, les oxydes $MgAl_2O_4$ sont particulièrement sensibles à l'humidité de l'air et des complexes hydratés sont formés à la surface des céramiques du fait de l'adsorption des molécules d'eau. En particulier, les transferts de charges à la surface d'un film $MgAl_2O_4$ sont favorisés lorsque le degré d'humidité de l'atmosphère augmente de 40 à 60% [165]. La formation d'une couche stable d'ions OH^- chimisorbée à la surface de l'oxyde a été suspectée. Outre l'aspect chimique, la ténacité des oxydes $MgAl_2O_4$ est réduite lorsque le taux d'humidité de l'atmosphère augmente (0 à 80%) [166].

(ii) $MgAl_2O_4$ peut être formé par réaction entre Al_2O_3 et MgO , dont nous allons détailler le comportement.

IV-1.2 Al_2O_3

Au contact de l'eau, l'alumine va s'hydrater selon la réaction 23.



Pour les conditions de température et de pression du milieu primaire (155 bar, $290^\circ C$ et $360^\circ C$), la forme stable de l'hydrate (figure 126) est la diasporite [167] $AlOOH$ ($\beta Al_2O_3 \cdot H_2O$).

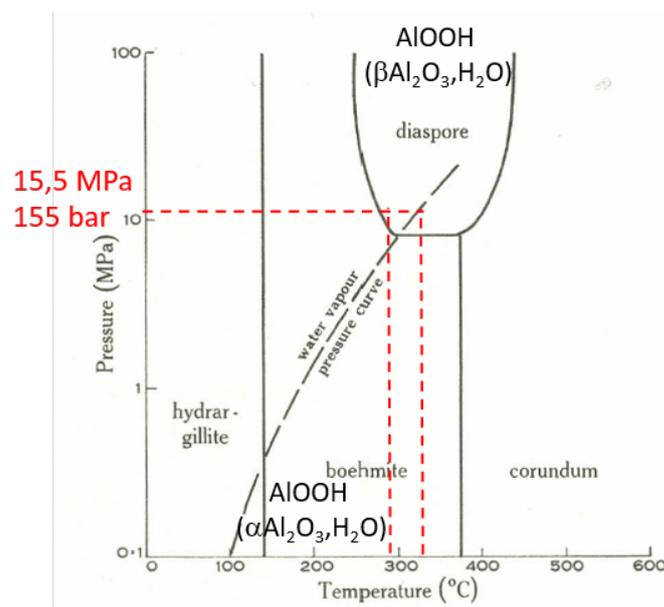


FIGURE 126 – Diagramme de phases selon la pression et la température de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Les droites rouges correspondent aux conditions du milieu primaire - [167]

La boehmite, de formule ($\alpha Al_2O_3, H_2O$), se différencie de la diasporite par sa structure cristalline. Nous formulons l'hypothèse que la diasporite et la boehmite se comportent de la même manière. Les calculs thermodynamiques⁵, montrent que la dissolution de la boehmite en $Al(OH)_4^-$ est possible dans les conditions du milieu primaire ($pH = 7,2$). En effet, les résultats du tableau 25 montrent que la solubilité de l'alumine est observée pour un pH inférieur à 7,2 dès que l'on considère une concentration molaire en ions $Al(OH)_4^-$ inférieure à $10^{-4} mol.L^{-1}$.



$$K_{24} = 0,59 \quad (325^\circ C)$$

K_{24} est la constante d'équilibre.



$$K_e = -11,71 \quad (325^\circ C)$$

K_e est la constante de dissociation de l'eau.

$$pH_S = \log[Al(OH)_4^-] - \log(K_{24}) - \log(K_e) \quad (26)$$

TABEAU 25 – pH correspondant à l'équilibre entre l'alumine hydratée et les ions $Al(OH)_4^-$ pour différentes concentrations molaires C en ions (équation 26).

$\log C$	pH_S
-4	7,2
-5	6,2
-6	5,2
-7	4,2
-8	3,2
-9	2,2

Ces données sont en accord avec les diagrammes de Pourbaix publiés par Cook et Olive [168] qui montrent que, dans de l'eau en condition supercritiques à $350^\circ C$ (figure 127), l'alumine se dissout sous forme $Al(OH)_4^-$.

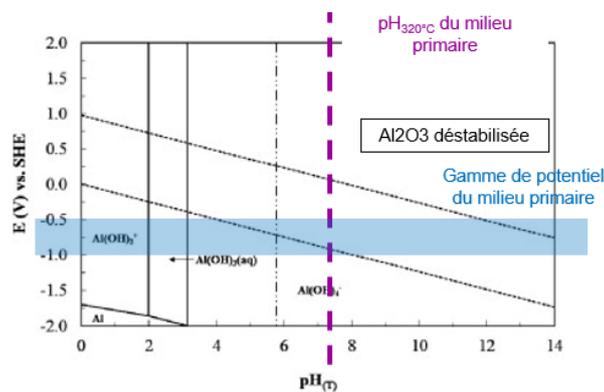


FIGURE 127 – Diagrammes de Pourbaix de l'alumine Al_2O_3 en conditions d'eau supercritique ($350^\circ C$) pour une concentration initiale en espèces dissoutes de $10^{-8} mol/kg$. Les conditions nominales de fonctionnement du milieu primaire sont reportées - d'après [168]

La combinaison des équations 24 et 25 conduit à l'équation 27 qui montre que la dissolution de la boehmite pourrait conduire à une acidification locale du milieu.



5. Les calculs ont été réalisés par M. Bachet (EDF R&D), avec le logiciel Multeq.

IV-1.3 *MgO*

La littérature sur le comportement de *MgO* en conditions proches du milieu primaire est peu fournie. En revanche, des données sont disponibles dans la littérature sur l'interaction de *MgO* avec un milieu aqueux boré pour des températures plus basses ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) à pression atmosphérique [169–171]. En effet, *MgO* est étudié pour des propriétés de dépollution des eaux.

Le mécanisme proposé est le suivant :

(i) au contact de l'eau, *MgO* est dissous (équation 28),



(ii) lorsque la saturation du milieu en ions Mg^{2+} est atteinte, la précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s'effectue (équation 29).



La dissolution est l'étape cinétiquement limitante car la solubilité de *MgO* est faible et à basse température, cette hydratation ne se fait qu'en surface. Elle s'accompagne d'une expansion volumique, qui peut atteindre un facteur 2,21 [171,172]. Les volumes molaires des deux composés sont les suivants :

$$V_m(\text{MgO}) = 18,70 \text{ A}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$V_m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 40,95 \text{ A}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Cette expansion volumique implique une mise en compression de l'inclusion et une mise en tension de l'alliage adjacent. La contrainte d'expansion, associée à ce changement de volume molaire, est estimée entre 40 et 200 MPa selon le taux d'hydratation de *MgO* (poudres compactées, testées en eau à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) [172] (figure 128). Le niveau de contrainte dépend de la composition initiale de la poudre d'oxyde de magnésium et augmente avec son niveau de pureté. Ce point pourrait contribuer au fait que les inclusions paraissent endommagées, voire qu'elles ne soient plus observées après des temps longs, leur endommagement pouvant conduire à leur déchaussement.

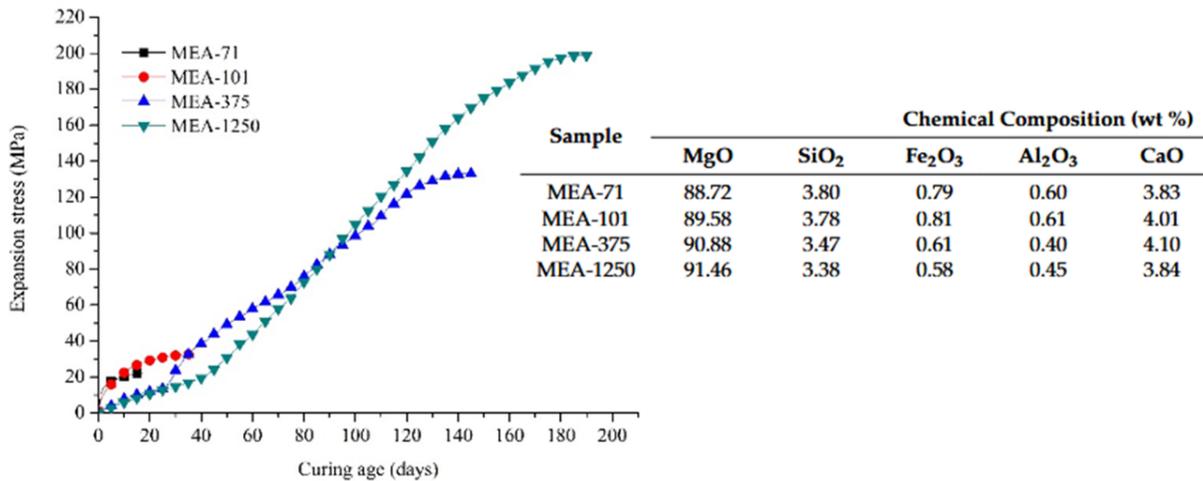


FIGURE 128 – Contrainte d'expansion exercée par le changement volumique, qui accompagne l'hydratation de *MgO* en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les essais sont réalisés en eau, à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, sur de la poudre d'oxyde compactée de niveau de pureté variable - [172]

Les observations conduites au niveau du faciès de décohésion avaient permis de mettre en évidence des oxydes sous forme de petites plaquettes (dont la composition n'avait pas pu être identifiée) ainsi que des aiguilles d'oxyde riche en magnésium et nickel (figures 122d et e). La littérature montre que la morphologie du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (et donc $(\text{Ni}, \text{Mg})(\text{OH})_2$ du fait de la miscibilité complète des oxydes [173,174]) issue de la transformation de phase présente une morphologie similaire (figure 129) [171] à ce que nous avons observé.

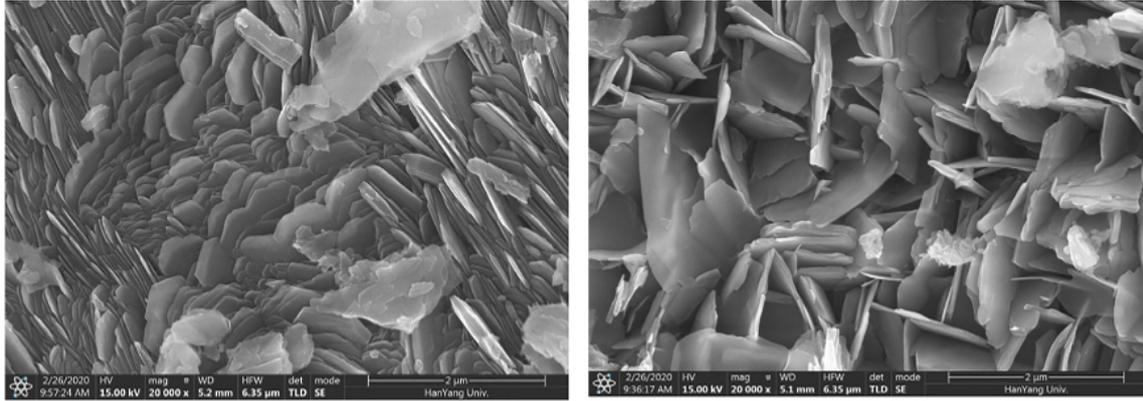


FIGURE 129 – Morphologie de l’oxyde de magnésium après hydratation en $Mg(OH)_2$ [171].

IV-2 Formation d’espèces borées

Deux espèces borées ont été identifiées expérimentalement : $(MgO)_2B_2O_3$ et Ni_2FeBO_5 . L’interaction avec les espèces borées ne concerne a priori que les oxydes MgO .

Dans la continuité du mécanisme de dissolution / hydratation de MgO décrit ci-dessus dans le cadre de la dépollution des eaux ($T < 100^\circ C$, pression atmosphérique [169–171]), l’hydratation de MgO entraîne une alcalinisation de la solution. Ainsi, la forme stable de l’acide borique est $B(OH)_4^-$.

En surface de $Mg(OH)_2$, il y a adsorption puis chimisorption de $B(OH)_4^-$. L’espèce $MgB(OH)_5$ peut se former dans ces conditions. Elle correspond à la forme hydratée de $Mg_2B_2O_5$, qui a été identifiée expérimentalement.

Nous supposons ensuite que la formation de Ni_2FeBO_5 (bonnacordite), observée au MET au niveau d’une inclusion de Type I, pourrait résulter de la réaction de la phase $Mg_2B_2O_5$ avec un oxyde de type spinelle (par exemple celui formée par oxydation de l’alliage 600) et l’oxyde MgO non encore hydraté selon la réaction suivante (équation 30) :



avec $M = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ et $M' = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$.

Cette hypothèse se base sur des résultats issus de plusieurs études :

(1) Ni_2FeBO_5 est composé rare à l’état naturel mais qui a pu être identifié dans certaines conditions d’exposition au milieu primaire (REX ou études de laboratoire) [175–179]. Il est généralement retrouvé dans les dépôts (dénommés CRUD pour *Chalk River Unidentified Deposits*) qui se forment au niveau des gaines combustibles. Ces dépôts sont étudiés car ils peuvent être responsables d’une diminution du flux neutronique (du fait de l’accumulation du bore, élément neutrophage, dans ces dépôts) et donc d’une perte de puissance du réacteur. Ce composé boré se forme préférentiellement lorsque les conditions du milieu sont alcalines. La formation de Ni_2FeBO_5 résulterait d’une réaction hydrothermique de NiO et $NiFe_2O_4$ [178] en présence d’un composé boré.

(2) L’oxyde de magnésium pourrait également jouer un rôle de catalyseur dans les réactions d’oxydation et dans la formation de Ni_2FeBO_5 [180]. Dumnernchanvanit et al. ont étudié la quantité de dépôts formés en surface de différents revêtements. Ils montrent que, parmi les différents matériaux qu’ils ont étudiés, l’oxyde de magnésium MgO est l’un des seuls qui favorise la formation de ces dépôts. Cela pourrait être justifié par des propriétés de surface, telles que la force d’adhérence. La composition exacte des dépôts n’a pas été analysée par les auteurs.

(3) En élargissant le domaine d'étude aux réactions en milieu géologique des borates de magnésium, il ressort que $Mg_2B_2O_5$ est une espèce non stable dans les conditions géologiques. Elle se dégrade en borate de la famille des ludwigites [181, 182]. Cette réaction semble particulièrement facilitée en présence de magnétite (Fe_3O_4). La substitution de l'aluminium et du fer III par du chrome est également mentionnée par ces auteurs, ainsi que celle du magnésium par du nickel, du fer II, voire du manganèse II. Par ailleurs, ils mentionnent que la capacité de substitution de Mg par $Fe(II)$ ou Ni est très bonne.

En résumé, les étapes de formation de Ni_2FeBO_5 pourraient résulter du 'mécanisme' schématisé sur les figures 130, 131 et 132 et pourraient découler d'une interaction avec les espèces du milieu, de phénomènes de substitution et de la déstabilisation de $Mg_2B_2O_5$. MgO pourrait jouer un rôle "catalyseur" sur la formation de Ni_2FeBO_5 . Ce point en particulier pourrait expliquer la raison pour laquelle à mesure que les quantifications par MET se sont éloignées d'une cristallite MM'_2O_4 , la teneur en bore augmentait (tableau 19). La zone à gros filaments de la figure 106, dans le prolongement de la cristallite, pourrait être une zone réactionnelle (rapport O/B > 11) tandis que les filaments les plus fins correspondraient à la réaction terminée (stœchiométrie de Ni_2FeBO_5). Son hydratation et l'expansion volumique pourraient expliquer le dédoublement de la couche interne observé (schéma de la figure 130b).

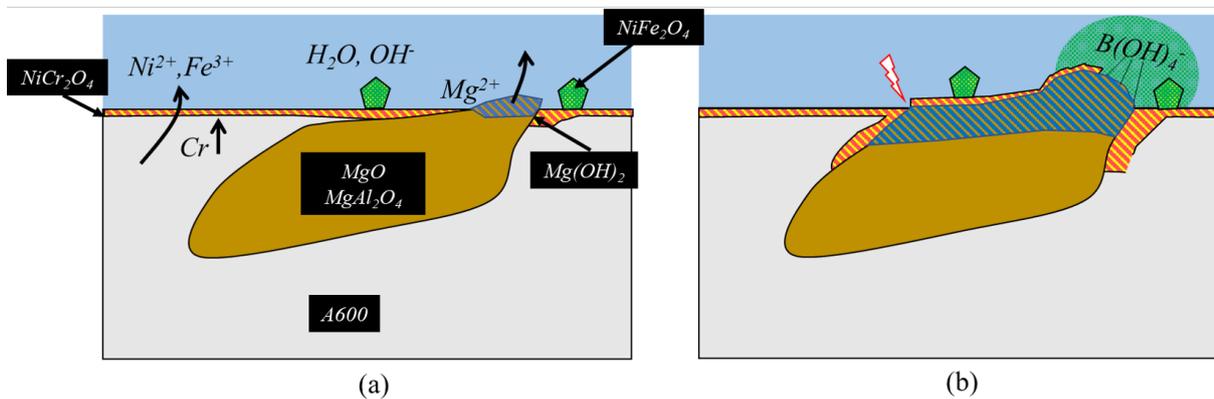


FIGURE 130 – Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO . (a) Oxydation de l'alliage 600 et hydratation de MgO en $Mg(OH)_2$. (b) L'hydratation de MgO entraîne une alcalinisation du milieu : il y a ensuite adsorption de $B(OH)_4^-$ en surface. L'expansion volumique entraîne une rupture voire des déchaussements des couches d'oxyde formées à la surface de l'A600.

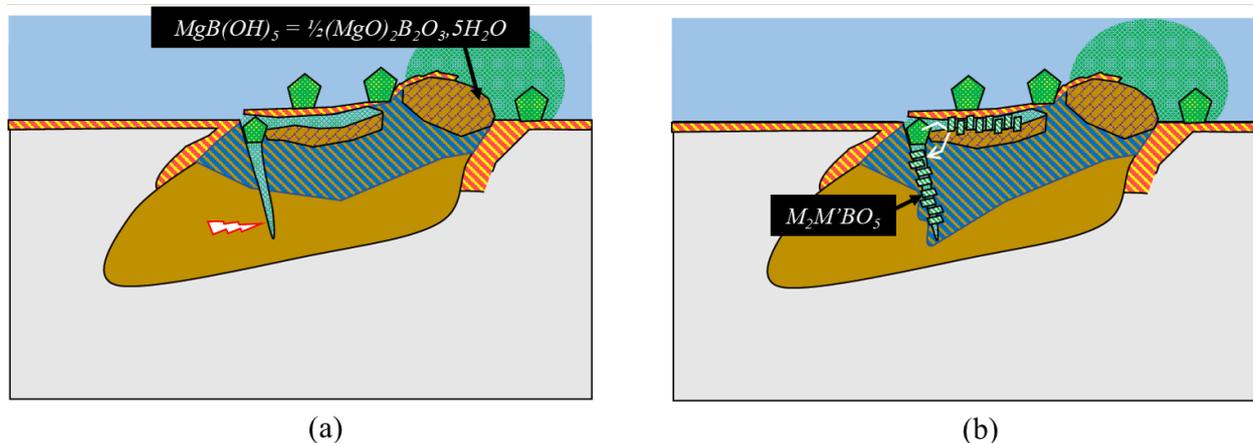


FIGURE 131 – Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO . (a) Formation de $Mg_2B_2O_5$ à partir de $Mg(OH)_2$ et de l'acide borique. L'expansion volumique liée à l'hydratation de MgO entraîne des ruptures au sein de l'inclusion, ce qui permet l'accès au milieu. (b) Formation de l'espèce $M_2M'BO_5$ à partir de $Mg_2B_2O_5$ et de spinelles.

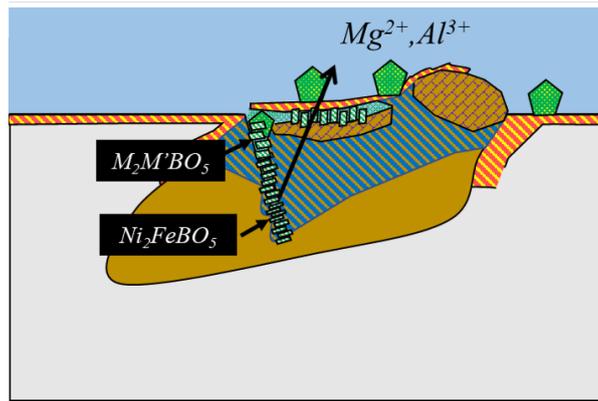


FIGURE 132 – Étapes supposées de la formation de Ni_2FeBO_5 à partir de MgO . Le nickel et le fer se substituent peu à peu dans le composé $M_2M'BO_5$ jusqu'à atteindre la stoechiométrie de l'espèce Ni_2FeBO_5 .

L'occurrence effective de cette réaction demeure au stade d'hypothèse et n'a pas pu être prouvée en l'état, autrement que par les justifications que nous venons de décrire. En revanche, il est évident que du bore a été incorporé dans les oxydes que nous avons identifiés au MET, mais également au sein des couches décrites dans le type II bien que la quantification à la microsonde n'a pas été possible. Les réactions de substitution permettraient d'expliquer la présence du manganèse, mais également les traces d'aluminium et de magnésium résiduelles, ainsi que les niveaux de fer élevés.

IV-3 Oxydation de l'alliage 600 aux interfaces avec les inclusions aux temps longs

La modification des morphologies d'amas, qui semble intervenir dans le cas défini de type II reste difficile à expliquer avec les connaissances dont nous disposons à l'heure actuelle.

Si nous avons montré qu'il pouvait y avoir :

- une modification locale des conditions électrochimiques,
- une modification locale de la chimie du milieu,
- une interaction avec le bore du milieu,

il reste difficile de proposer une explication quant au passage d'amas d'inclusions aux couches d'oxydes épaisses et inhabituelles que nous avons observées. De prime abord et au vu de la teneur résiduelle en magnésium et en aluminium et de la taille de la cavité, nous supposons que les amas Mg_{oxyde} sont davantage susceptibles de conduire à ce type de dégradation par rapport aux amas Al_{oxyde} et ce, d'autant plus s'ils contiennent des inclusions MgO , pour les raisons que nous venons d'évoquer en amont. Dans les deux cas de figure, la morphologie des amas d'inclusions est susceptible de favoriser le confinement du milieu, ce qui conduirait à la modification locale de la chimie. En conséquence, le pH et la teneur en ions dissous s'éloigneraient des conditions nominales. Cette remarque est d'autant plus vraie quand la morphologie réduit les chances de renouvellement du milieu, *i.e* dans le cas des amas étendus sous la surface. Ce cas de figure correspond typiquement aux amas Mg_{oxyde} , qui sont très peu ouverts devant leur longueur. Des caractérisations et essais supplémentaires pourraient permettre de savoir si les observations d'espèces borées ($(MgO)_2B_2O_3$ et Ni_2FeBO_5) au niveau du type I résultent d'un mécanisme de formation qui est à l'origine du passage en type II, ou si le type II provient d'un mécanisme séparé et bien particulier.

En revanche, la structuration des couches d'oxyde depuis le cœur des amas vers l'alliage respecte la stabilité thermodynamique des oxydes (figure 12) [27, 58], *i.e* la chromine Cr_2O_3 est retrouvée à l'interface, puis les spinelles $NiFe_2O_4$ sont observées et enfin NiO est au cœur des amas, davantage à proximité du milieu d'essai.

Cependant, certains oxydes qui ne sont pas habituellement observés sont présents dans les organisations des couches en type II. Ainsi, la formation de NiO n'est a priori pas prévue d'un point de vue thermodynamique dans les conditions d'essai qui ont été étudiées. Ce point suggère une évolution locale des conditions du milieu, qui seraient devenues favorables à sa stabilité.

La chromine Cr_2O_3 est rarement observée en conditions du milieu primaire pour des questions d'ordre cinétique. Si l'oxyde est thermodynamiquement stable, il ne se forme pas car il se transforme dès les premiers stades d'oxydation en spinelle $NiCr_2O_4$ par réaction avec Ni, voire NiO (dans le cas des lèvres de fissure de CSC) [22, 47, 183]. Il est ainsi difficile de justifier la quantité formée et le très fort appauvrissement en chrome et enrichissement en nickel qui résulte de sa formation. Nous avons en effet ajusté le profil de composition atomique en chrome, obtenu par microsonde de Castaing (figures 116 et 117) à partir de l'interface avec le dernier nodule d'oxyde par une solution de la 2^{ème} loi de Fick (figure 133, courbe noire - hypothèse d'une concentration constante en surface. Les triangles sont les résultats expérimentaux). La solution de la deuxième loi de Fick est rappelée par l'équation 31). C_{Cr} est la concentration atomique en chrome à la distance x (cm) de l'interface et au temps d'essai t (s). D_{Cr} [cm^2/s] est le coefficient de diffusion du chrome, dans l'alliage 600, à la température T d'essai. La concentration à l'interface $C_{Cr,i}$ vaut respectivement 11% atomique et 6% atomique pour (B) et (C) et la concentration nominale $C_{Cr,nom}$ est égale à 17% atomique. Le temps d'essai est de 2040 h.

$$C_{Cr}(x, t) = (C_{Cr,i} - C_{Cr,nom}) * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 * \sqrt{D_{Cr} * t}}\right) + C_{Cr,nom} \quad (31)$$

Le coefficient D_{Cr} qui permet de proposer un ajustement satisfaisant par rapport aux points expérimentaux est différent pour les deux profils.

La valeur du profil (B) est ajustée pour $D_B = 1,42 * 10^{-12} cm^2/s$, ce qui est dix fois plus faible que celui obtenu pour la zone (C) : $D_C = 1,3 * 10^{-11} cm^2/s$.

Les différences entre ces deux coefficients peuvent s'expliquer par des temps d'oxydation réels qui ne seraient pas équivalents.

Ces valeurs sont nettement supérieures aux coefficients de diffusions du chrome dans l'alliage 600 extrapolés à $360^\circ C$ à partir des données de la littérature. A titre de comparaison, la valeur extrapolée de la littérature (courbe rouge) pour la diffusion du chrome en volume dans l'alliage 600 à $350^\circ C$ vaut $1,9 * 10^{-22} cm^2/s$ [51, 184, 185].

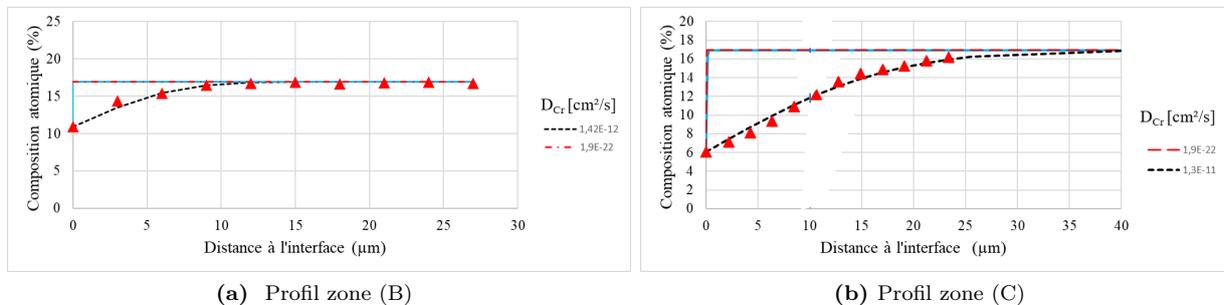


FIGURE 133 – Ajustement des profils de composition atomique du chrome des zones (B) et (C) avec la solution de concentration constante de la 2^{ème} loi de Fick pour une durée d'exposition de 2040 h à $360^\circ C$. La courbe noire correspond systématiquement au cas ajusté sur les points expérimentaux (triangle rouge). La valeur de D_{Cr} est différente pour les deux cas de figure. La courbe rouge est tracée avec le coefficient de diffusion du chrome en volume dans l'alliage 600 à $350^\circ C$ extrapolé de la littérature.

A l'instar de ce que propose Flambard dans ses travaux de thèse, l'alumine Al_2O_3 pourrait être un site de germination de la chromine [84]. De plus, les oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 peuvent former des solutions solides dont la miscibilité est partielle [186–188].

Quatrième chapitre : influence des inclusions d'oxyde sur la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'A600 et modélisation

Dans le début de ce manuscrit, nous avons vu que le modèle local de CSC et en particulier l'étape d'incubation de la CSC vise à prévoir l'avancée du front d'oxydation le long d'un joint de grain filaire qui contient plusieurs phases. L'objectif de cette étape est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la profondeur critique d'amorçage, que nous avons présentée dans le chapitre 1 et dont nous discuterons dans le chapitre 5.

Le chapitre deux a permis de proposer une modélisation des joints de grains qui contiennent des inclusions d'oxyde, selon une représentation filaire en 1D. Nous avons proposé d'introduire deux nouvelles phases propres aux inclusions, que nous avons dénommées Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} , en référence à leur composition (Al_2O_3 dans le premier cas, $MgAl_2O_4$ et MgO dans le second).

Le chapitre trois a ensuite permis de caractériser le comportement en corrosion de ces inclusions d'oxyde Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} . Nous avons montré que, quelle que soit la famille d'oxyde considérée, dès les premiers instants d'exposition, le milieu, ou *a minima* l'oxygène, a la capacité d'atteindre des joints de grains qui n'émergent pas à la surface du fait de la dissolution partielle ou totale des inclusions. Des comportements en oxydation particuliers ont pu être observés. Du fait de la présence de ces oxydes, il convient de s'intéresser au comportement des joints de grains sous-jacents à la surface, qui débouchent sur l'interface amas d'inclusions / A600, pour voir si leur comportement en oxydation répond aux descriptions de la littérature et si leur cinétique se rapproche de celle des joints de grains émergents à la surface.

Ainsi, le chapitre quatre se propose :

- (1) d'étudier l'oxydation des joints de grains primaires, qui sont les joints de grains qui émergent en surface de l'A600 et sur lesquels aucune inclusion d'oxyde n'est présente.
- (2) d'étudier l'oxydation des joints de grains qui n'émergent pas à la surface mais qui débouchent sur des interfaces alliage 600 / amas d'inclusions d'oxyde.
- (3) d'établir les cinétiques de corrosion de chacune des phases, *i.e* les inclusions et la phase de teneur nominale en chrome, constitutive des joints sous-jacents, que nous avons appelés *joints secondaires*.
- (4) d'évaluer la pertinence de ces cinétiques par la modélisation (i) de joints de grains réels et (ii) de joints de grains modèles, tels qu'ils ont été aléatoirement construits à partir des postulats et des valeurs présentés dans le chapitre 2.

Dans un premier temps, les essais d'oxydation sont présentés ainsi que la méthodologie de caractérisation pour mesurer les profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains. Puis, l'oxydation des joints de grains primaires est discutée en s'appuyant sur le comportement des coulées mères et des coulées modèles. L'influence des inclusions d'oxyde est abordée dans un troisième temps. Enfin, les deux dernières sections définissent la stratégie de modélisation de l'influence des inclusions d'oxyde

sur les cinétiques d'oxydation et son identification par le biais de la simulation de joints réels et de joints modèles.

I. Méthodologie expérimentale

Cette première partie permet de présenter la méthodologie employée pour évaluer l'influence des inclusions d'oxyde sur l'oxydation des joints de grains. La présentation des essais d'oxydation est abordée dans un premier temps. Puis, une seconde section présente les caractérisations menées.

I-1 Essais d'oxydation

I-1.1 Echantillons

La description des échantillons utilisés pour les essais d'oxydation et la préparation des surfaces ont été préalablement présentées dans le chapitre 2, section I-1. Pour rappel :

- les échantillons sont plats, de dimensions : $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. Ils ne sont soumis à aucune sollicitation mécanique lors de l'essai.
- la surface exposée est contenue dans le plan RC pour les barres $B528$ et $B532$ et LT pour les tôles modèles $T279REF01$, $T279DEF0$, $T297$, $T320$, $T321$ et $T322$. Une face des échantillons est préparée avant essai (polissage mécanique et finition chimique par une suspension de silice colloïdale) tandis que l'autre est brute d'électroérosion.

I-1.2 Conditions expérimentales

La description détaillée des conditions d'oxydation a été préalablement présentée dans le chapitre 2, section I-1.2 . Pour rappel :

- le milieu d'essai est un milieu primaire simulé, désaéré et hydrogéné. La température d'essai est de 290°C ou 360°C . La teneur en hydrogène dissous est de $20 \text{ mL } H_2/\text{kg } H_2O$. Du bore et du lithium sont incorporés sous la forme H_3BO_3 et $LiOH$, à hauteur de 1000 ppm et 2 ppm , respectivement.
- les essais sont conduits dans des boucles à recirculation du fluide équipées d'autoclaves en acier inoxydable. Les boucles sont instrumentées par des sondes (hydrogène, oxygène) et équipées de résines échangeuses d'ions.
- les durées d'oxydation sont comprises entre 304 h et 9271 h .

La matrice de tous les essais d'oxydation qui ont été effectués dans le cadre des travaux de thèse est détaillée dans le tableau 26.

TABLEAU 26 – Conditions opératoires des essais d’oxydation conduits sur une boucle à recirculation équipée d’autoclaves en acier inoxydable. Le milieu d’essai est de l’eau désoxygénée avec un ajout à hauteur de $20mLH_2/kgH_2O$ d’hydrogène. Le milieu contient 1000 ppm de B et 2 ppm de Li.

Matériau	T (° C)	t (h)	Matériau	T (° C)	t (h)
B528	360	2040	B528	290	2040
T279REF01	360	2040			4120
T279DEF01	360	1000			6160
		2689	B532	2015	
		4729		4120	
		6744	T279DEF01	3111	
8829	7166				
T297	360	1020		9271	
		3060	T320	2015	
		5075		4120	
		7180	T322	2015	
T320	360	2015		4120	
		4120	T321	304	
T321	360	2040			
		4055			
		T322	360	2015	
4120					

I-2 Caractérisations après essai

A l’issue des essais, l’oxydation des joints de grains est caractérisée en coupe transverse dans le plan *ST* des tôles et radial des barres. Pour ce faire, les échantillons sont découpés à la micro-tronçonneuse perpendiculairement au sens long de l’échantillon. Les coupes transverses sont enrobées dans une résine conductrice référencée "résine Polyfast" par Struers. La gamme de polissage des coupes transverse correspond à celle présentée antérieurement dans le tableau 7.

Les observations ont été ensuite effectuées dans un MEB-FEG FEI-QUANTA. Les échantillons enrobés sont collés avec un scotch carbone sur un support métallique puis un pontage à la laque d’argent ou par un scotch cuivre est effectué entre les bords de l’échantillon et le support pour garantir la bonne évacuation des électrons.

Les conditions d’observations sont les suivantes : distance de travail de 10 mm, tension d’accélération de 10 kV, spot 3,5, diaphragme 5. Le détecteur utilisé est un détecteur d’électrons rétrodiffusés (détecteur Rebeka).

I-2.1 Grandeurs mesurées

Les profondeurs de pénétration d’oxyde le long des joints de grains sont nommées *p*.

Elles ont été mesurées à l’aide du logiciel ImageJ à partir de micrographies MEB en électrons rétrodiffusés. La mesure dépend de la catégorie du joint de grains en question : joint de grains qui émerge en surface (joint de grains primaire) ou joint de grains qui intercepte une interface avec un amas d’inclusions (joint de grains secondaire). Les deux paragraphes suivants détaillent chaque cas.

1.(a) Joints de grains primaires

Les profondeurs de pénétration d’oxyde ont été mesurées depuis le niveau initial de la surface, en suivant la longueur de joint oxydé, comme indiqué sur la figure 134. La couche continue d’oxyde de surface est incluse dans la mesure. Dans le cadre d’une approche statistique, un objectif de mesure d’une vingtaine de joints de grains a été fixé pour chaque condition expérimentale (coulée, température, durée).

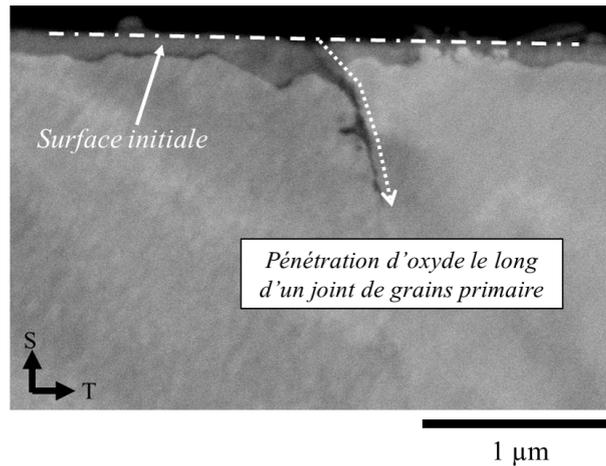


FIGURE 134 – Méthodologie de mesure d’une pénétration d’oxyde le long d’un joint de grains primaire, depuis une observation au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV. L’échantillon (coulée T321) a été oxydé 2040 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O .

1.(b) Joints de grains secondaires

Dans le cas des joints de grains qui sont sous-jacents à la surface et qui débouchent sur une interface entre l’alliage et les amas d’inclusions, la profondeur de pénétration d’oxyde est mesurée depuis l’interface jusqu’à la pointe de la pénétration, comme indiqué sur la figure 135.

Une autre grandeur est également mesurée : a_0 . Cette longueur correspond à la taille de l’amas d’inclusions en amont du joint de grains secondaire.

Le nombre de joints secondaires est dépendant de la présence d’amas d’inclusions.

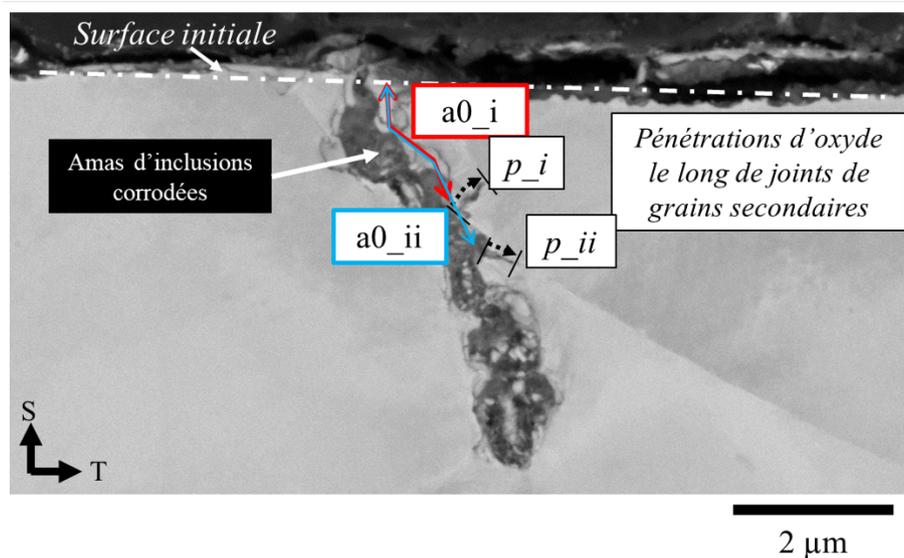


FIGURE 135 – Méthodologie de mesure d’une profondeur de pénétration d’oxyde le long de joints de grains secondaires, depuis une observation au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV. L’échantillon (coulée T321) a été oxydé 2040 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O .

I-2.2 Traitement des données

Pour chaque condition expérimentale (joint primaire ou secondaire, coulée d’alliage, température, durée d’essai), les profondeurs de pénétration d’oxyde le long des joints de grains sont traitées de la sorte :

- l’histogramme de la distribution de l’ensemble des données p selon des classes de profondeurs de 200 nm est tracé. Cette représentation permet de visualiser la dispersion naturelle des valeurs expérimentales.
- la moyenne p_{moy} et l’écart-type s_p sont calculés.

- la profondeur maximale p_{max} est consignée.

II. Oxydation des joints de grains primaires

L'oxydation des joints primaires est présentée dans un premier temps. Les résultats permettront de présenter des données de références, auxquelles sera comparée l'oxydation des joints secondaires.

Un total de 700 pénétrations d'oxyde aux joints de grains primaires a été mesuré, toutes conditions expérimentales confondues. Cette section se découpe en plusieurs parties qui mettent les résultats en regard :

- des effets matériaux,
- des effets environnementaux.

II-1 Effets matériaux

Dans un premier temps, l'influence des paramètres matériaux a été évaluée. Le tableau 27 détaille toutes les valeurs de p_{moy} et p_{max} pour chaque condition expérimentale. Les effets matériaux seront discutés selon deux paramètres :

- (1) l'influence de la coulée sur l'évolution des dispersions de p et des grandeurs p_{moy} et p_{max} .
- (2) l'influence des carbures de chrome sur les grandeurs p_{moy} et p_{max} .

Les essais d'une durée proche de 2000 (2015 et 2040 h), 3000 (3060 et 3111 h) ou 4000 h (4055 ou 4120 h) pourront être désignés comme suit : 2xxx, 3xxx et 4xxx h, respectivement.

TABEAU 27 – Longueurs de pénétrations d’oxyde le long des joints de grains primaires à 360 ° C et 290 ° C pour différentes durées t (en h) : sont indiquées, les moyennes p_{moy} et les maxima p_{max} (en nm) pour les N joints de grains observés pour chaque coulée et condition d’essai. s_p (en nm) est l’écart type.

Coulée	360 ° C					290 ° C				
	t	p_{moy}	s_p	p_{max}	N	t	p_{moy}	s_p	p_{max}	N
B528	2040 h	670	394	1667	9	2040 h	598	320	1205	16
						4120 h	640	310	1310	17
						6160 h	866	526	1832	24
B532						2015 h	178	62	280	18
						4120 h	675	323	1172	19
T279REF01	2040 h	394	122	787	29					
T279DEF01	1000 h	455	141	752	29					
	2689 h	759	286	1365	31	3111 h	466	180	712	4
	4729 h	772	237	1399	17					
	6744 h	753	275	1383	19	7166 h	472	170	942	17
	8829 h	1127	480	2824	39	9271 h	855	455	2153	22
T297	1020 h	503	206	881	26					
	3060 h	830	578	2352	18					
	5075 h	810	394	2422	33					
	7180 h	1038	319	1543	15					
T320	2015 h	859	476	2208	38	2015 h	1105	399	1777	18
	4120 h	1354	589	2868	23	4120 h	984	687	1882	11
T321	304 h	642	304	1283	24					
	2040 h	731	275	1480	23					
	4055 h	964	605	2606	20					
T322	2015 h	1236	567	3050	40	2015 h	544	237	1112	23
	4120 h	1346	669	2815	51	4120 h	974	469	1986	27

II-1.1 Influence de la coulée

L’influence de la coulée sur l’oxydation des joints de grains sera discutée d’après les résultats obtenus à 360 ° C car il s’agit de la température pour laquelle le nombre de données est le plus conséquent.

Des tendances similaires sont retrouvées à 290 ° C. Le lecteur pourra se référer à l’annexe II.

1.(a) Evolution de p_{moy} et p_{max}

L’évolution des profondeurs d’oxyde moyennes et maximales en fonction de la durée d’exposition, à 360 ° C, est reportée sur les graphiques de la figure 136. Toutes les coulées (mères et modèles) sont confondues sur le même graphique :

- les symboles pleins font référence aux coulées sans inclusion d’oxyde (*B528* et *T279REF01*) et les symboles vides aux coulées qui en contiennent (*T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322*).
- les coulées référencées *T279REF01* et *T279DEF01* sont les deux coulées modèles, élaborées de manière similaire avec et sans inclusions d’oxyde. Elles sont représentées par des rectangles noirs.

- les triangles sont utilisés pour les trois coulées modèles ($T320$, $T321$, $T322$) pour lesquelles les microstructures sont considérées comme équivalentes.

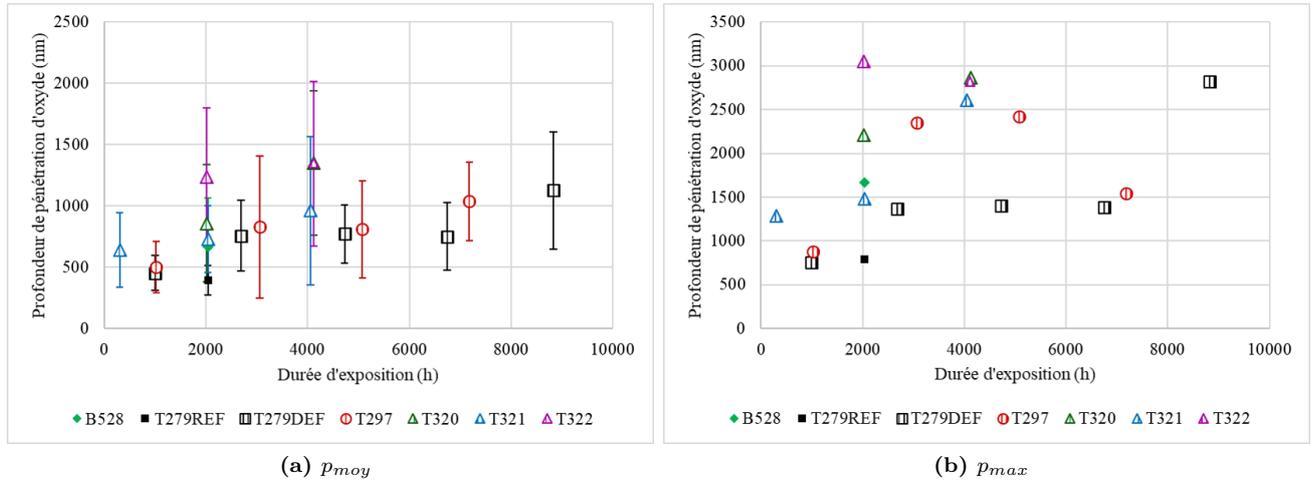


FIGURE 136 – Evolution des longueurs de pénétration d’oxyde le long des joints primaires en fonction de la durée d’oxydation et de la coulée, à 360 °C. (a) p_{moy} . (b) p_{max} . Les coulées référencées $B528$ et $T279REF01$ ne contiennent pas d’inclusion d’oxyde. La barre d’erreur correspond à l’écart-type.

Il est constaté que :

- à durée d’oxydation équivalente, les profondeurs moyennes et maximales peuvent différer d’une coulée à l’autre.

Au niveau des coulées sans inclusion :

- après 2xxx h d’oxydation, la coulée modèle référencée $T279REF01$ montre des profondeurs de pénétrations en moyenne et au maximum plus faibles (394 et 787 μm , respectivement) que la barre référencée $B528$ (670 et 1667 μm , respectivement).

Concernant les coulées avec inclusions :

- une grande disparité est observées entre les coulées : les coulées référencées $T279DEF01$ et $T297$ constituent les deux coulées avec inclusions où les joints s’oxydent le plus faiblement (en moyenne) et les coulées référencées $T320$, $T321$ et $T322$ sont celles pour lesquelles les profondeurs sont les plus importantes, bien que des écarts d’une coulée à l’autre soient constatés.

- les profondeurs moyennes et maximales des pénétrations d’oxyde aux joints primaires sont globalement plus faibles pour la coulée référencée $T279DEF01$ et sont similaires à 3xxx, 5xxx et 7xxx h (759, 772 et 753 μm respectivement pour les profondeurs moyennes et 1365, 1399 et 1383 μm pour les profondeurs maximales respectivement).

- à 4000 h d’oxydation, les profondeurs moyennes des coulées modèles référencées $T320$ et $T322$ sont équivalentes (1350 nm environ) et supérieures à celle de la coulée référencée $T321$ (964 nm). Les pénétrations maximales pour les trois coulées sont équivalentes (entre 2800 et 2600 nm). Les écarts-types sont importants, ce qui témoigne d’une disparité importante dans l’oxydation des joints de grains primaires pour ces coulées-ci.

De manière générale, les coulées référencées $T279REF01$ et $T279DEF01$ sont celles où les pénétrations sont les plus faibles. Ce sont également les deux coulées pour lesquelles (1) la texture morphologique est la plus importante : une partie des grains est allongée selon la direction L et (2) la taille de grains est la plus petite au niveau du plan ST , qui est celui d’observation des coupes transverses.

1.(b) Dispersion de p

La distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde a été comparée à 2xxx h d'oxydation (360 °C) pour les coulées sans inclusion : *B528* et *T279REF01* et pour trois des coulées modèles : *T320*, *T321* et *T322* (figure 137).

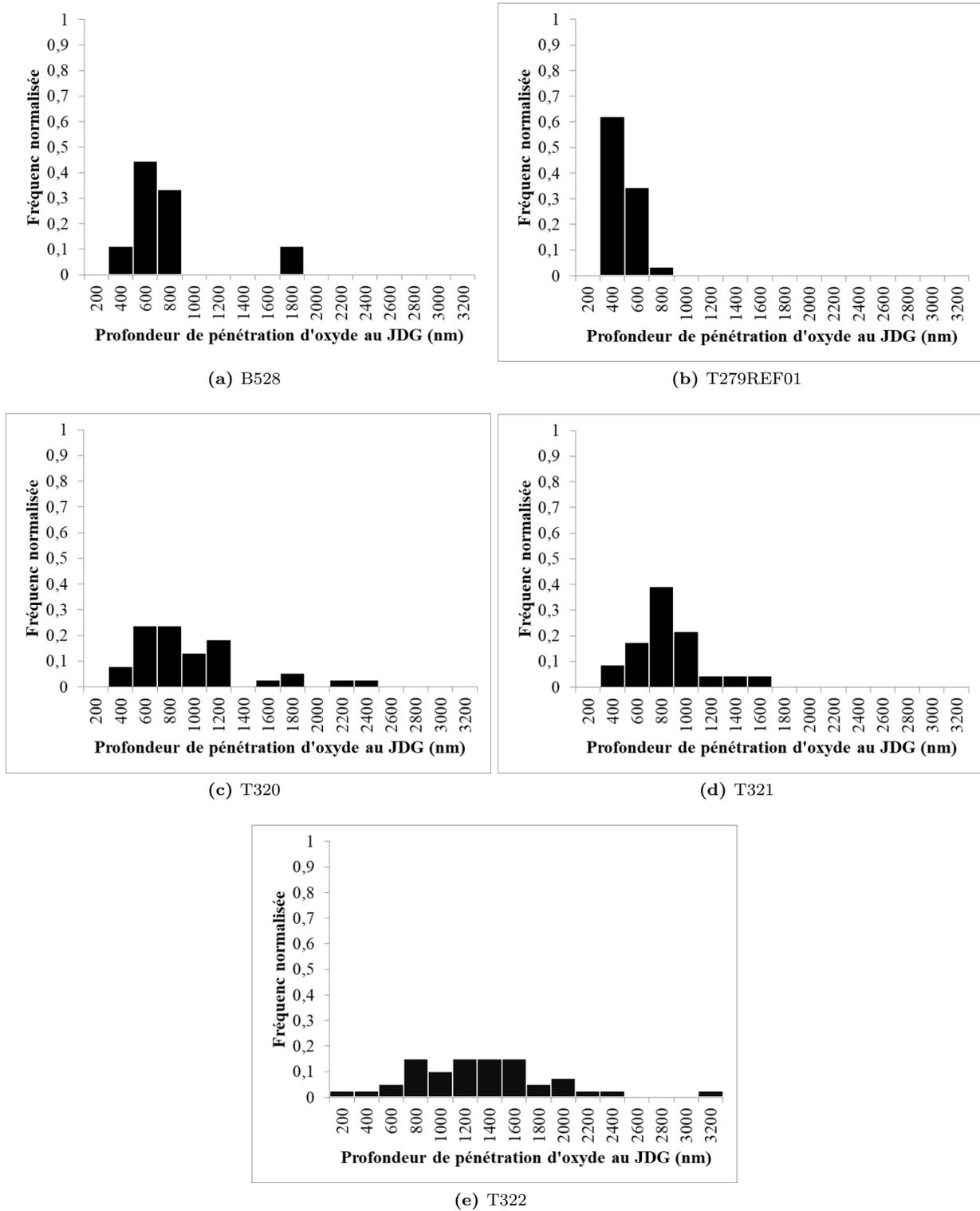


FIGURE 137 – Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde pour la coulée mère référencée *B528* et les coulées modèles référencées *T279REF01*, *T320*, *T321* et *T322*, oxydées environ 2000 h à 360 °C. (a-b) : les coulées ne contiennent pas d'inclusion d'oxyde. (c-d-e) : les coulées contiennent des inclusions d'oxyde.

Les deux figures du haut (a-b) correspondent aux coulées sans inclusion et les trois du bas (c-d-e) aux coulées qui en contiennent. Aucune des classes entre 0 et 200 nm ne compte de données (à

l'exception de la coulée référencée *T322*) puisque les joints de grains qui présentent une profondeur d'oxydation inférieure à 200 nm sont difficiles à observer au MEB et le nombre de joints non oxydés (ou très faiblement) n'a pas été consigné dans cette étude. Il est constaté que :

- la dispersion de p n'est pas équivalente entre les coulées.
- la coulée référencée *T279REF01* est la coulée pour laquelle la distribution est la plus resserrée (b). La coulée référencée *T322* est celle pour laquelle elle est la plus étendue (e).
- les coulées sans inclusion présentent le maximum de la distribution vers 400-600 nm (a-b). A noter qu'il y a une pénétration éloignée du reste de la population, ce qui peut biaiser le calcul de la moyenne pour la coulée référencée *B528*. Exception faite de ce point, la distribution de p est similaire avec celle de la coulée référencée *T279REF01*.
- pour les coulées qui contiennent des inclusions, les distributions de p sont relativement étalées avec des fréquences pour chaque classe qui sont proches. La distribution de p est plus étalée que pour les coulées sans inclusions. Notamment, la coulée référencée *T321*, pour laquelle les profondeurs moyennes et maximales à 2040 h étaient proches de celles de la coulée sans inclusions *B528*, présente une distribution différente (qui pourrait aussi se justifier par le faible nombre de joints mesurés pour la coulée référencée *B528*)
- parmi les coulées modèles avec inclusions, la coulée référencée *T321* (d) est celle qui présente la distribution la plus resserrée.

II-1.2 Carbures de chrome

Nous avons vu dans le chapitre 1 (revue de la littérature) que les carbures de chrome intergranulaires améliorent la résistance à l'oxydation des joints de grains de l'alliage.

La quantité de carbures de chrome intergranulaires est une donnée importante dans le modèle local actuel : les joints de grains modélisés en 1D sont polyphasiques et sont constitués de phases nominales, phases de déplétion en chrome et phases de carbures de chrome. La quantité de carbures de chrome modélisée est définie de manière statistique à partir du GBC (taux de recouvrement des JDG par des carbures de chrome).

Dans cette section, le rôle des carbures de chrome sur l'oxydation des joints de grains est présenté dans la logique du modèle local. Ainsi, il est indispensable :

- (1) d'évaluer l'influence du GBC de la coulée sur l'évolution des profondeurs moyenne d'oxydation aux joints de grains ;
- (2) définir la position du front d'oxyde par rapport à la position du premier carbure de chrome sous la surface.

La présence de carbures de chrome aux joints de grains et leur influence sur la cinétique d'oxydation des JDG primaires a été étudiée par des observations au MEB et au MET.

2.(a) Influence du GBC

Le rôle des carbures de chrome sur p_{moy} a été comparé à 2xxx h d'oxydation à 360 ° C en regard du GBC de la coulée.

La figure 138 montre que l'évolution des profondeurs moyennes de pénétrations d'oxyde est croissante pour un GBC entre 14 et 30%, passe par un maximum à 30% (coulée référencée *T322*), puis décroît entre 30 et 47%.

Si la tendance à la décroissance de la profondeur avec l'augmentation du GBC correspond à ce qui est attendu (rôle bénéfique des carbures vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire), l'augmentation

des profondeurs avec le GBC entre 14 et 30% est inhabituelle. Plusieurs explications peuvent être proposées pour justifier de ces tendances inhabituelles :

(1) la taille des carbures de chrome ne semble pas équivalente d'une coulée à l'autre car certains ont pu être observés au MEB tandis que d'autres n'ont été identifiés qu'après des caractérisations au MET (chapitre 2). Ainsi, l'estimation d'un GBC au MEB peut entraîner une sous-estimation du GBC qui peut fausser les tendances dégagées. Par exemple, un GBC de 31% avait été estimé pour la coulée référencée T297, alors que les carbures d'une taille inférieure à 100 nm n'ont pas pu être considérés.

(2) le GBC peut présenter une hétérogénéité au sein d'une même coulée. Or, le GBC moyen a été estimé sur une population relativement faible de joints de grains. La même estimation à un autre endroit de la microstructure pourrait avoir conduit à des résultats différents.

(3) les coulées ne présentent pas des microstructures strictement identiques par ailleurs.

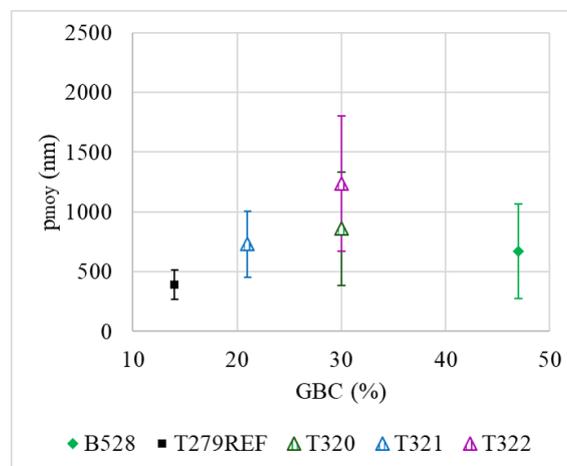


FIGURE 138 – Influence du taux de recouvrement des JDG par les carbures de chrome sur les profondeurs moyennes de pénétration d'oxyde primaires, considérées après 2xxx h d'oxydation à 360 ° C. La barre d'erreur correspond à l'écart-type.

2.(b) Position du front d'oxyde par rapport au premier carbure

La figure 139 montre l'évolution de la position du front d'oxyde par rapport au premier carbure sous la surface en fonction de la durée d'oxydation, à 360 ° C. N'ont été considérés dans le calcul du pourcentage que les joints sur lesquels *a minima* un carbure a été identifié à une profondeur inférieure ou égale à 3000 nm sous la surface. A noter que certains carbures ont pu être omis du fait de leur petite taille et/ou de leur oxydation.

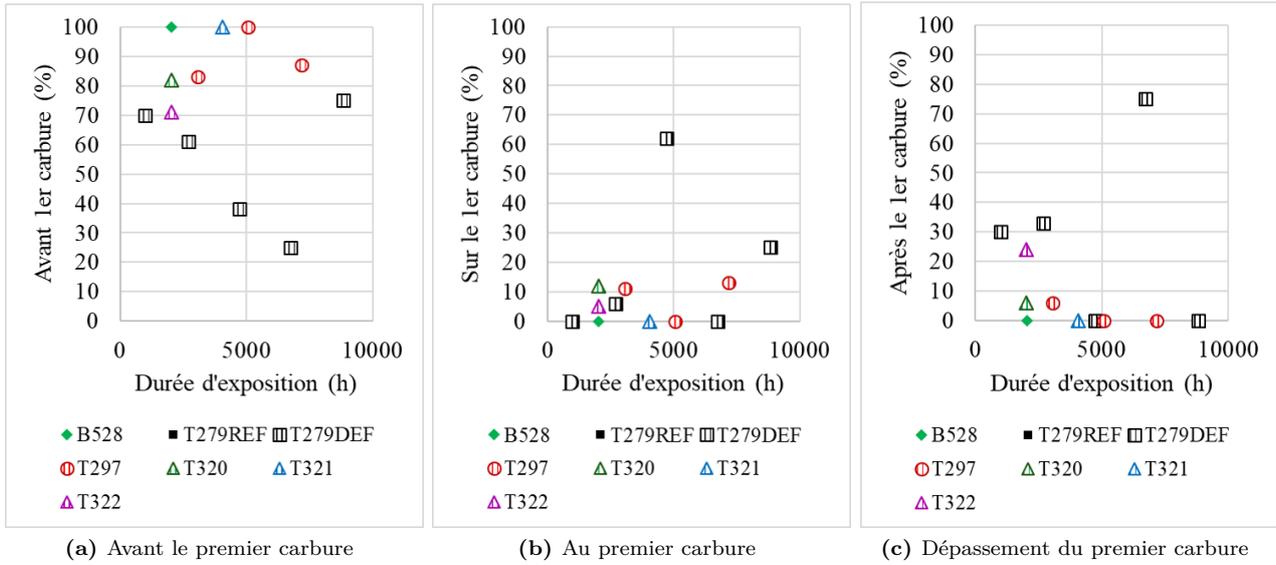


FIGURE 139 – Influence de la durée d'exposition sur la position du front d'oxydation des pénétrations primaires par rapport au premier carbure intergranulaire à 360 °C. (a) L'oxyde s'arrête avant le premier carbure, (b) l'oxyde s'arrête sur le premier carbure, (c) le premier carbure est contourné partiellement ou intégralement par le front d'oxydation.

Il est constaté que :

- de manière générale, le front d'oxyde ne dépasse pas le premier carbure sous la surface (a)-(b) : soit il ne l'atteint pas, soit il s'arrête au niveau du premier carbure.

- à mesure que le temps d'exposition augmente, le premier carbure est plus souvent atteint par le front d'oxyde, voire dépassé (b-c).

- quelle que soit la durée, le front d'oxyde semble se trouver principalement avant le premier carbure pour la coulée référencée *T297* mais les caractérisations au MET ont mis en évidence leur très petite taille pour cette coulée.

- les points à 8849 h (*T279DEF01*) et 5075 h (*T297*) sont en dehors des tendances. Cela peut s'expliquer par le fait que seuls 4 ou 5 joints ont respectivement été considérés dans le calcul du pourcentage, contre *a minima* 8 pour les autres cas de figure.

2.(c) Caractérisations par microscopie en transmission

Des caractérisations au MET ont été effectuées au niveau d'un joint de grains de la coulée référencée *T297* (après 7180 h d'oxydation à 360 °C). Elles visaient à observer l'oxydation intergranulaire et à identifier d'éventuels carbures.

La figure 140 montre une observation en mode STEM-HAADF ainsi que des cartographies par EDX conduites au niveau d'une pénétration d'oxyde intergranulaire. Deux profils EDX ont été acquis perpendiculairement à la pénétration d'oxyde, au niveau de la flèche noire (figure 141) ou perpendiculairement à un carbure intergranulaire (flèche rouge).

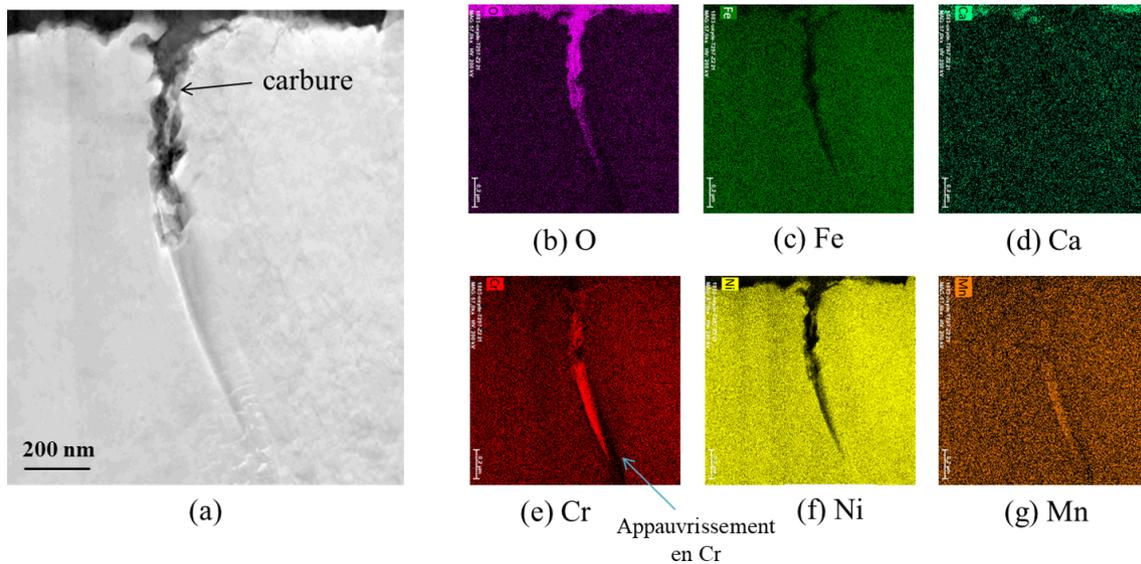


FIGURE 140 – (a) Observation en STEM-HAADF d’une pénétration d’oxyde intergranulaire (coulée référencée T297) après 7180 h d’oxydation à 360 ° C en milieu primaire hydrogéné à 20mLH₂/kgH₂O . (b)-(h) Cartographies élémentaires EDX (en nombre de coups).

Un carbure de chrome est identifié. Il est long de plusieurs centaines de nanomètres mais sa largeur est inférieure à 100 nm, ce qui justifie les observations de carbures rendues difficiles à l’échelle du MEB. Un appauvrissement en chrome est mis en évidence au niveau du joint de grains sur un des côtés et en aval du carbure de chrome (figure 140e).

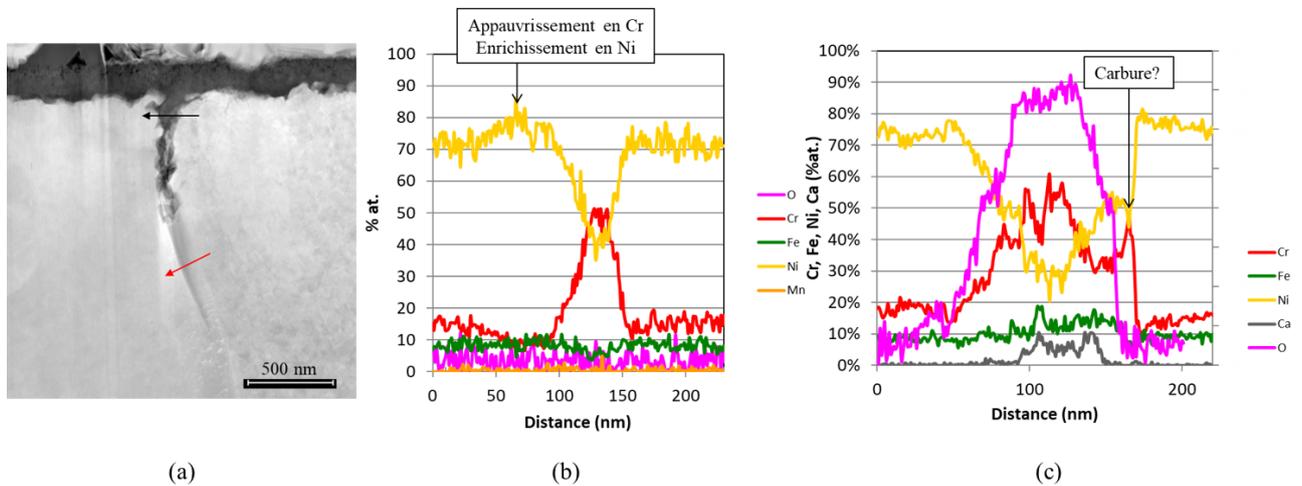


FIGURE 141 – (a) image STEM-HAADF d’un joint de grains primaire oxydé. (b-c) Profils quantitatifs (% atomique ou unité arbitraire pour l’oxygène) par EDX au MET au niveau (b) d’un carbure intergranulaire (flèche rouge) et (c) de l’oxyde intergranulaire (flèche noire). L’échantillon (coulée référencée T297) a été oxydé 7180 h à 360 ° C.

Le profil 141.c montre la présence d’oxygène, de nickel, de chrome et de fer au sein de la pénétration intergranulaire avec une composition qui est variable dans l’épaisseur : les zones à proximité directe de la matrice semblent plus riches en nickel (50% at environ) que celles au cœur de l’oxyde intergranulaire, où la teneur en chrome est la plus importante (globalement > à 50% at). A l’instar de ce qui avait été observé au niveau de la surface (chapitre 3), du calcium est mis en évidence dans la zone riche en chrome. Par ailleurs, la présence d’un carbure de chrome est suspectée à l’une des interfaces avec la matrice (peu d’oxygène, teneur en chrome d’environ 50% atomique). Cette analyse montre que, même à l’échelle du MET, l’identification des carbures de chrome intergranulaire est rendue difficile.

II-1.3 Discussions sur l'effet coulée

L'oxydation des joints de grains primaires est différente selon les coulées à 360 ° C aussi bien qu'à 290 ° C.

(I) Les différences en matière de composition chimique (détaillées dans le chapitre 2) entre les coulées semblent trop peu importantes pour expliquer les résultats obtenus ici. En revanche, un appauvrissement en chrome ou une ségrégation d'impuretés au niveau des joints de grains, qui puisse être différent pour chaque coulée, pourraient être responsables des écarts constatés.

(II) Les coulées référencées *T279REF01* et *T279DEF01* sont celles où les pénétrations sont les plus faibles. Ce sont également les deux coulées pour lesquelles (1) la texture morphologique est la plus importante : une partie des grains est allongée selon la direction *L* et (2) la taille de grain est la plus petite dans le plan d'observation des coupes transverses.

(III) La nature des joints de grains pourrait également expliquer les différences constatées. En effet, nos coulées modèles présentent une population de joints faiblement désorientés variables (entre 1 et 28%). La coulée référencée *T279DEF01*, en particulier, est celle parmi les coulées modèles, pour lequel le pourcentage de LAGB est le plus important (21%). Pour les coulées référencées *T320*, *T321* et *T322*, l'oxydation semble préférentielle, ce qui pourrait se justifier par le type de joints de grains. En effet, 62% des joints sont des joints généraux fortement désorientés (HAGB). Cette hypothèse, néanmoins, ne permet pas d'expliquer simplement les différences entre coulées, notamment parce que la coulée référencée *T297* est parmi les moins sensible (en matière de profondeurs moyennes, l'évolution des profondeurs maximales est plus discutable), bien que sa population de HAGB soit la plus importante (67%).

(IV) Bien que l'oxydation des joints de grains primaires ait été caractérisée loin de toute inclusion, les inclusions d'oxyde pourraient modifier le comportement des joints de grains primaires. En effet, la distribution des profondeurs est plus étalée lorsque les coulées contiennent des inclusions que lorsqu'elles n'en contiennent pas. Ce point n'a pas été étudié plus en détail. Cependant, les caractérisations conduites au MET montrent que du calcium a pu être incorporé au cœur des pénétrations d'oxyde primaires. Ainsi, il pourrait être supposé que la dissolution des inclusions d'oxyde et le relâchement dans le milieu d'espèces qualifiées "d'impuretés" (aluminium, magnésium, calcium, silicium, soufre, etc...), initialement présentes dans les inclusions d'oxyde, puissent conduire à leur incorporation dans les couches d'oxyde de surface ou dans les oxydes intergranulaires et modifier leur cinétique de croissance. La littérature montre effectivement que des interactions entre les espèces de surface ou du milieu (soufre, bore, lithium, cuivre, ...) et les joints de grains ont pu être identifiées (chapitre 1) [40,42,62–64]. En conséquence, une modification des propriétés électrochimiques peut être envisagée et pourrait justifier du fait que certains oxydes intergranulaires aux joints primaires soient plus profonds. Des analyses complémentaires des compositions des oxydes intergranulaires devront être conduites à terme pour conclure quant à ces hypothèses.

(V) En considérant le GBC à l'échelle du MEB, les différences observées dans l'oxydation des joints de grains des différentes coulées n'ont pas pu être expliquées. En revanche, pour la majorité des joints de grains, les pénétrations d'oxyde s'arrêtent avant ou au niveau du premier carbure observé. Dans le cas où le front d'oxyde se situe avant le premier carbure observé, l'effet des carbures est difficile à discuter. Les observations au MET ont par ailleurs permis de mettre en évidence la présence de carbures d'une largeur < 100 nm, voire de carbures en partie oxydés. Des caractérisations supplémentaires devront être conduites pour conclure quant à l'effet des carbures.

Ainsi, les hypothèses les plus vraisemblables quant aux paramètres matériaux qui pourraient justifier des différences constatées entre les coulées sont, par ordre de pertinence :

- (1) la différence de microstructure, avec une influence de la taille de grain et de la nature des joints

de grains, de la texture morphologique, voire cristalline ou des niveaux d'écrouissage ;

(2) l'influence à plus grande échelle des éléments relâchés dans le milieu par la dissolution d'inclusions.

(3) la présence de davantage de carbures de chrome que ce qui a pu être mesuré au niveau des coulées qui présentent les pénétrations d'oxyde les plus faibles (*T279DEF01* et *REF01, T297*) ;

(4) une influence de la composition à l'échelle du joint de grains, telle que la présence de zones appauvries en chrome ;

II-2 Effets environnementaux sur l'oxydation des JDG primaires

Dans cette seconde partie, les résultats des mesures des profondeurs de pénétration d'oxyde sont mis en regard des paramètres environnementaux.

Ils concernent :

- la température
- le potentiel électrochimique.

La température intervient (i) via l'activation thermique de la cinétique d'oxydation des joints de grains, décrite par une loi d'Arrhenius et (ii) via la valeur de l'écart au potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO (ΔEcP) à taux d'hydrogène dissous constant. Pour rappel, ΔEcP est calculé d'après l'équation 32 [57].

$$\Delta EcP = 1000 * (RT/2F) * \ln([H_2]_{essai}/[H_2]_{Ni/NiO}) \quad (32)$$

où $[H_2]_{Ni/NiO}$ est la concentration en hydrogène dissous au potentiel d'équilibre Ni/NiO à la température d'essai T (en K), donnée par l'équation 33.

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 2 * 10^{-6} * \exp(0,0256 * T) \quad (33)$$

L'effet de la température sera d'abord discuté. L'influence du ΔEcP sera présentée dans un second temps.

II-2.1 Température

L'influence de la température a été évaluée à partir d'essais d'oxydation de durées similaires pour une même coulée : (i) 2015 et 2040 h - (ii) 4055 et 4120 h - (iii) 6744 et 7166 h et (iv) 8849 et 9271 h. Les graphiques de la figure 142 montrent l'évolution des profondeurs de pénétration d'oxyde (a) moyennes et (b) maximales en fonction de la durée d'essai et de la température.

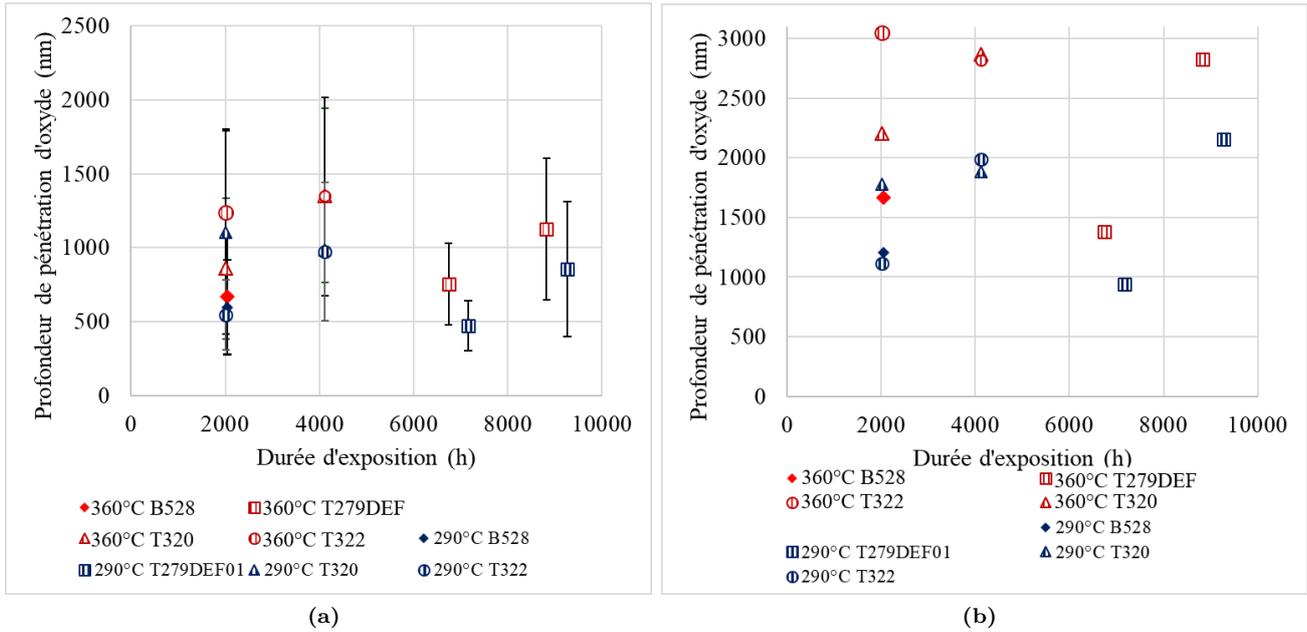


FIGURE 142 – Influence de la température sur les profondeurs de pénétration d’oxyde (a) moyennes et (b) maximales aux joints de grains primaires, considérées à 4 durées d’exposition différentes. Les essais ont été conduits en milieu primaire simulé désaéré à $20mLH_2/kgH_2O$.

Il est constaté que quelle que soit la durée d’exposition considérée, les profondeurs de pénétrations d’oxyde moyennes et maximales sont plus faibles à $290^\circ C$ qu’à $360^\circ C$. L’écart entre les deux températures, en revanche, dépend de la coulée considérée.

La figure 143 compare la distribution des pénétrations p à 2xxx h d’oxydation à $360^\circ C$ et $290^\circ C$ pour (a) la coulée mère référencée *B528* et (b) la coulée modèle référencée *T322*.

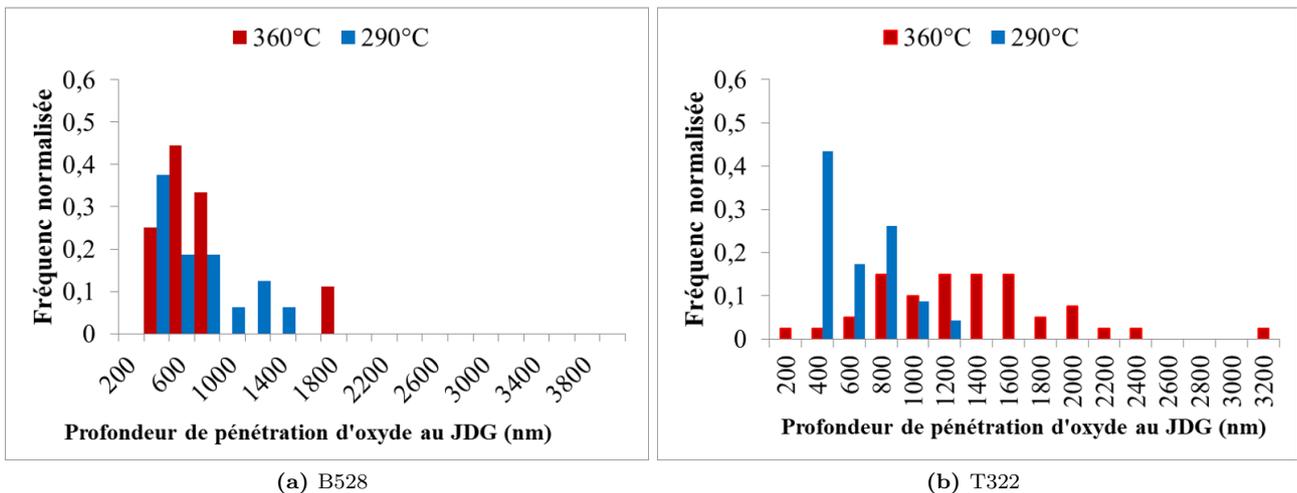


FIGURE 143 – Influence de la température sur la distribution des profondeurs de pénétrations d’oxyde le long des joints de grains primaires à 2xxx h d’essai pour (a) la coulée mère référencée *B528* et (b) la coulée modèle référencée *T322*.

Il est observé que, pour les deux coulées, la distribution des pénétrations d’oxyde aux joints de grains est plus étalée et décalée vers les profondeurs plus élevées à $360^\circ C$, quelle que soit la coulée. Les écarts sont toutefois moins marqués pour la coulée référencée *B528* (mais cela peut venir d’un biais statistique puisque seules 9 pénétrations ont été mesurées à $360^\circ C$ contre 16 à $290^\circ C$).

La littérature montre que l’oxydation de l’alliage 600, dont celle des joints de grains, est un processus activé thermiquement qui se décrit par une loi d’Arrhenius. Les travaux de thèse de Caballero

ont estimé que l'énergie d'activation de la cinétique d'oxydation des joints de grains vaut 139 kJ/mol [9]. Or, cette valeur ne permet pas de rendre compte des écarts observés pour nos matériaux et nos conditions d'essais.

II-2.2 ΔEcP

L'influence de l'écart au potentiel d'équilibre électrochimique du couple Ni/NiO a été évaluée à partir d'essai d'oxydation de durées similaires : (i) 2015 et 2040 h et (ii) 4055 et 4120 h.

La variation de l'écart au potentiel s'explique car la température évolue de 290 °C à 360 °C tandis que le niveau d'hydrogène dissous est conservé constant à hauteur de 20 mL H₂/kg H₂O. Les valeurs de ΔEcP valent respectivement 41 mV et -2,5 mV.

La figure 144 montre que quelle que soit la durée d'exposition considérée (2xxx h, 4xxx h), les profondeurs moyenne et maximale de pénétration d'oxyde le long des joints de grains primaires sont systématiquement supérieures pour un ΔEcP de -2,5 mV que pour 41 mV.

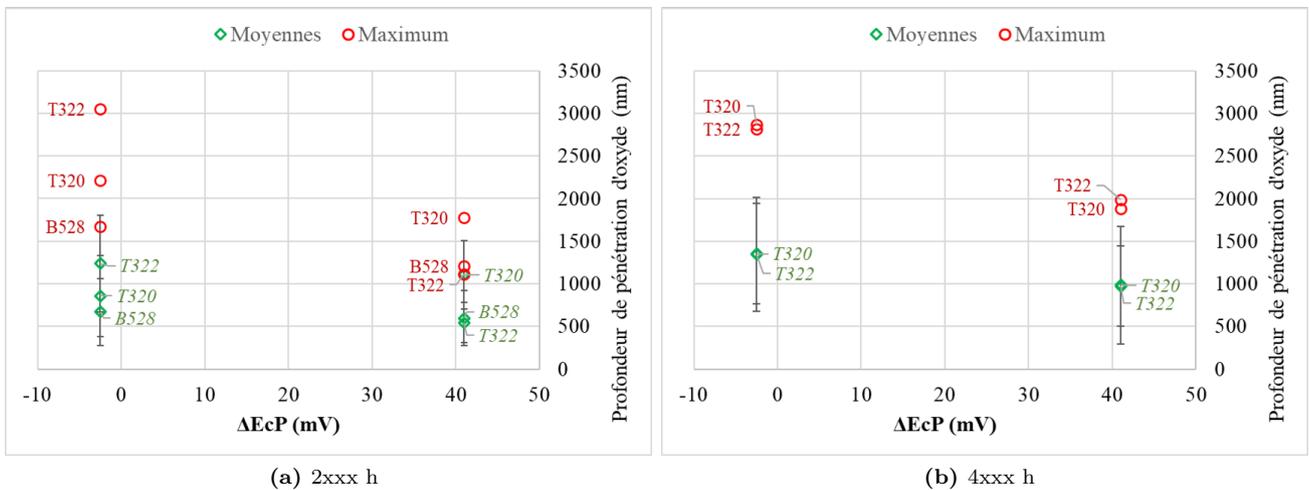


FIGURE 144 – Influence de l'écart au potentiel d'équilibre électrochimique Ni/NiO sur les profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires, considérée après (a) 2xxx h et (b) 4xxx h d'oxydation.

Ces résultats sont en accord avec de précédents travaux conduits sur de l'alliage 182 et l'alliage 600 puisque des profondeurs de pénétration plus importantes sont mesurées lorsque le ΔEcP diminue [9, 10].

Synthèse et discussion : oxydation des joints primaires

Des différences de comportement entre les coulées ont été observées. La coulée modèle référencée T279DEF01 témoigne d'une bonne résistance à l'oxydation intergranulaire puisqu'il s'agit de la coulée pour laquelle les profondeurs de pénétration d'oxyde moyennes et maximales sont les plus faibles.

Les coulées référencées T320, T321 et T322 sont celles pour lesquelles les pénétrations d'oxyde aux joints primaires sont les plus profondes.

La coulée référencée T297 se situe à l'intermédiaire puisque les profondeurs moyennes sont similaires à celles de la coulée référencée T279DEF01 mais les maxima peuvent être importants.

Plusieurs pistes ont été évoquées pour discuter de ces différences de comportement. Elles concernent : la présence de carbures de chrome, l'influence des différences microstructurales ou

encore l'influence à plus large échelle des inclusions d'oxyde qui, par leur dissolution, relâchent dans le milieu des espèces qui sont susceptibles de s'incorporer aux oxydes et donc de modifier le comportement électrochimique local.

Néanmoins, quels que soient les cas de figure qui ont été évalués, les coulées modèles se comportent fidèlement, en matière d'oxydation intergranulaire, à ce qui est attendu d'un alliage 600 exposé en conditions représentatives du milieu primaire. Ainsi :

(i) l'activation thermique et l'influence de l'écart au potentiel électrochimique semblent vérifiées. Ces résultats, en accord avec les données de la littérature [9, 10, 39, 43, 55, 56], mériteraient toutefois d'être confirmés par des essais complémentaires : essais à température constante et teneurs en H_2 variables pour l'effet du potentiel, essais à potentiel électrochimique constant et températures variables pour l'activation thermique.

(ii) l'oxyde formé aux joints de grains est riche en chrome, en nickel et en fer, ce qui correspond aux structures spinelles usuelles décrites [40–44] bien que des traces de calcium aient pu être identifiées au niveau de la pénétration étudiée. Cela pourrait témoigner du rôle de la chimie environnante (que ce soit celle du milieu ou du matériau) sur la capacité de certaines espèces à s'incorporer dans les oxydes formés : du calcium avait en effet été identifié au niveau de certains amas d'inclusions (chapitre 3, figure 89). L'incorporation d'éléments mineurs ou d'impuretés dans les couches d'oxyde ont par ailleurs été mises en évidence dans la littérature [40, 42, 62–64].

(iii) les profondeurs de pénétration d'oxyde moyennes et maximales augmentent avec le temps mais tendent vers une asymptote, ce qui rejoint les évolutions décrites dans des études antérieures [9, 13, 46, 52, 53]. Cela suggère que l'oxydation des joints de grains de nos coulées modèles pourrait, à l'instar de ce que propose Fournier, être pilotée et limitée par un processus diffusif [46], à la manière des descriptions logarithmiques, voire parabolique, proposées par des études .

Les matériaux modèles de l'étude présentent donc le comportement attendu, tant au niveau des oxydes intergranulaires que des cinétiques apparentes d'oxydation. Les résultats obtenus montrent qu'il sera possible d'utiliser ces données comme données de référence lors de l'étude du comportement en oxydation des joints secondaires. Il faudra néanmoins garder à l'esprit que le relâchement de certaines espèces en solution pourrait entraîner une légère augmentation de la sensibilité à l'oxydation des joints primaires, bien que cela ne semble pas modifier les dépendances globales aux autres variables (temps, température, écart au potentiel électrochimique, etc...). De ce fait, lorsque nous aborderons la modélisation du comportement des joints primaires, il sera important de vérifier la bonne pertinence du modèle 'local' sur nos résultats.

III. Oxydation des joints de grains secondaires

L'étude de l'oxydation des joints de grains secondaires, *i.e* les joints de grains qui émergent au niveau de l'interface entre l'alliage 600 et un amas d'inclusions, a été menée sur 278 joints de grains, toutes conditions confondues (coulée, durée d'exposition et température). Pour rappel, les premiers signes d'oxydation de joints de grains secondaires ont été observés dès 304 h voire 10 h d'exposition au milieu primaire simulé (résultats du chapitre 3).

La présentation des résultats s'axe autour de trois parties : dans un premier temps, l'influence de la coulée est discutée. Dans un deuxième temps, l'influence de la distance du joint secondaire à la surface sera évaluée. Puis, une comparaison avec les valeurs de profondeurs de pénétrations d'oxyde aux joints primaires est effectuée.

III-1 Influence de la coulée

Le tableau 28 liste les profondeurs de pénétration moyennes et maximales mesurées le long des joints de grains secondaires.

L'influence de la coulée sur l'oxydation des joints de grains secondaires est discutée d'après les résultats obtenus à 360 ° C car il s'agit de la température pour laquelle le nombre de données est le plus conséquent.

TABEAU 28 – Longueurs de pénétrations d'oxyde le long des joints de grains secondaires à 360 ° C et 290 ° C pour différentes durées t (en h) : sont indiquées, les moyennes p_{moy} et les maxima p_{max} (en nm) pour les N joints de grains observés pour chaque coulée et condition d'essai. s_p (en nm) est l'écart type.

Coulée	360 ° C					290 ° C				
	t	p_{moy}	s_p	p_{max}	N	t	p_{moy}	s_p	p_{max}	N
T279DEF01	1000 h	296	17	308	2					
	2689 h	1291	192	1427	2					
	4729 h	843	395	1812	14					
						9271 h	187	103	260	2
T297	1020 h	471	223	921	20					
	3060 h	649	448	1863	29					
	5075 h	9042	9450	20272	5					
T320	2015 h	1402	2373	12705	36	2015 h	632	370	1434	9
	4120 h	701	459	2431	48	4120 h	1575	697	2633	8
T321	304 h	711	231	1222	16					
	2040 h	1148	2117	12440	64					
	4055 h	710	271	1118	10					
T322	4120 h	558	264	950	9	4120 h	1576	164	1725	4

La figure 145 présente l'évolution des profondeurs moyennes et maximales au niveau des joints de grains secondaires, pour les coulées modèles référencées $T279DEF01$, $T297$, $T320$, $T321$ et $T322$ et chaque durée d'oxydation. L'échelle des ordonnées est logarithmique pour permettre une meilleure visualisation des résultats.

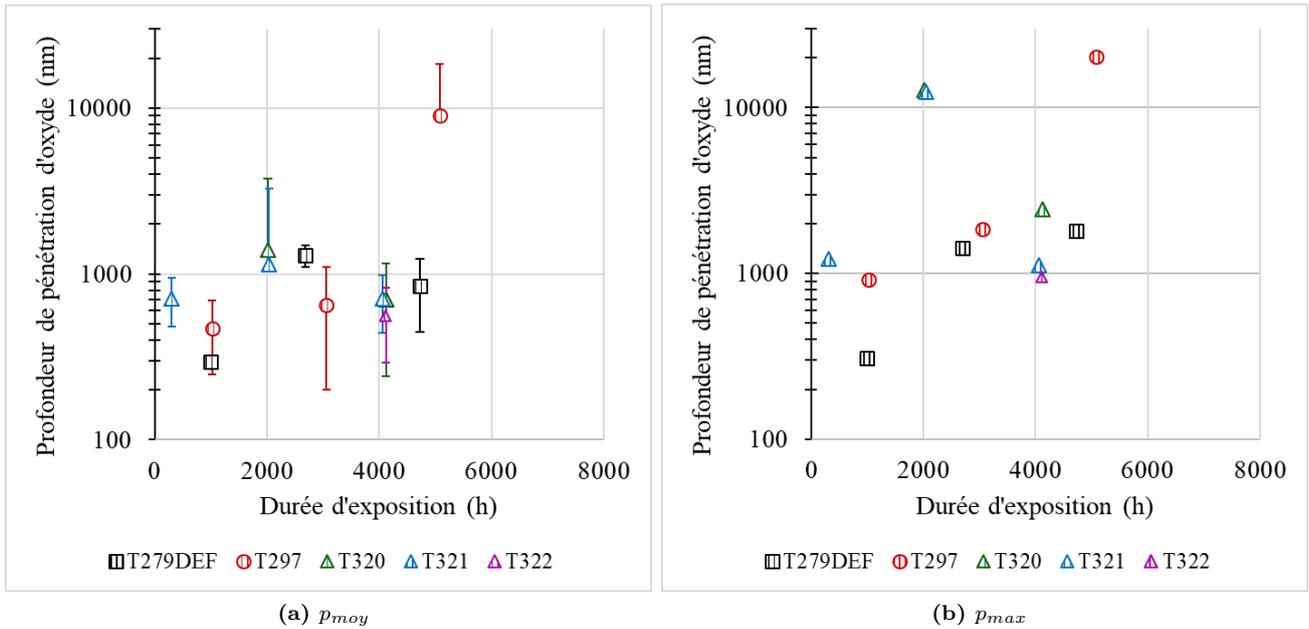


FIGURE 145 – Évolution des profondeurs de pénétration d'oxyde le long des joints de grains secondaires avec le temps d'oxydation et selon la coulée modèle, à 360 °C et 20 mL H₂/kg H₂O. (a) Profondeurs moyennes et (b) profondeurs maximales. L'échelle des ordonnées est logarithmique.

Il est constaté que :

- quelle que soit la coulée, l'évolution des profondeurs moyennes ou maximales ne suit pas une tendance monotone : les essais de durées supérieure à 4000 h peuvent conduire à des profondeurs de pénétration inférieures par rapport aux essais de plus courtes durées. Cela peut venir d'un problème d'échantillonnage car le nombre de joints secondaires observé par coulée n'est pas constant et peut être faible (2 joints pour certaines conditions expérimentales).

- pour trois conditions expérimentales (*T*297 à 5075 h, *T*320 et *T*321 à 2xxx h), les profondeurs maximales dépassent les 10 000 nm.

Ces profondeurs de pénétrations d'oxyde concernent respectivement :

- (i) Une pénétration d'oxyde à proximité d'une zone recouverte par une pellicule qui contient du chlore et du soufre, dont l'origine n'a pas pu être déterminée (*T*297 - figure 146). Un amas d'inclusions d'oxyde dissoutes se trouve probablement au niveau de la surface, sous la pellicule de contamination, comme le suggère la figure (c) qui montre l'observation d'une zone similaire après nettoyage, où la pellicule a pu être retirée. L'oxyde intergranulaire se présente sous la forme de poches épaisses, reliées entre elles et au sein desquelles des ruptures sont observées (cercles jaunes). Cet échantillon a été préparé et oxydé dans des conditions similaires aux autres, dans les mêmes autoclaves. Or, il s'agit de la seule coulée à présenter ce type d'oxydation intergranulaire. Les analyses du milieu ne révèlent aucune contamination.

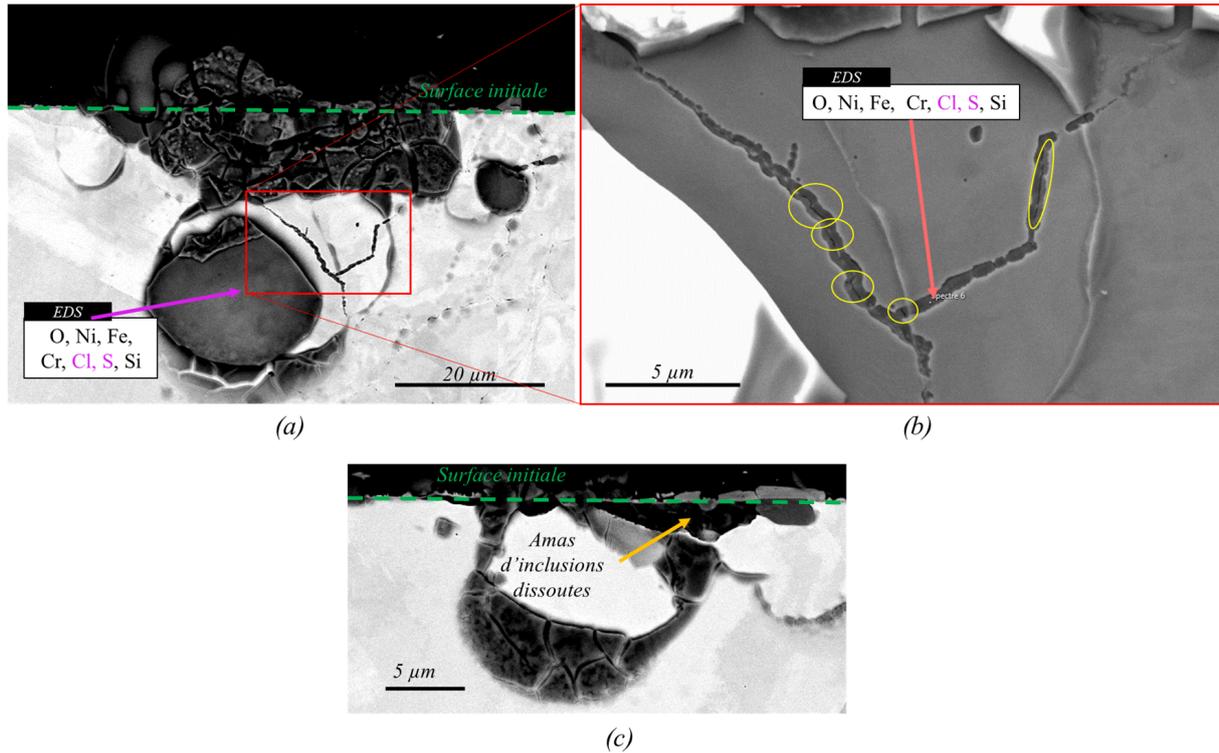


FIGURE 146 – (a) Observations en électrons rétrodiffusés et (b) en électrons secondaires à 10 kV d'un oxyde formé au niveau des joints de grains de la coulée référencée T297, oxydée 5075 h à 360 ° C et 20 mL H₂/kg H₂O. Une pellicule qui contient du chlore et du soufre est observée à proximité. Des ruptures sont observées à l'intérieur des poches d'oxyde (cercles jaunes). (c) La pellicule de contamination (sur une zone similaire) a pu être retirée et l'observation en électrons rétrodiffusés montre qu'elle recouvre initialement un amas d'inclusions dissoutes.

(ii) Un oxyde intergranulaire qui relie deux amas d'inclusions d'oxyde pour lesquels ont été identifiés du manganèse, du soufre et du calcium (T320, figure 147). La pénétration d'oxyde présente une morphologie particulière (par rapport aux cas habituels) car de très petites ramifications sont observées et suivent les contrastes en électrons rétrodiffusés, qui témoignent vraisemblablement de la présence d'une zone écaillée (flèche jaune).

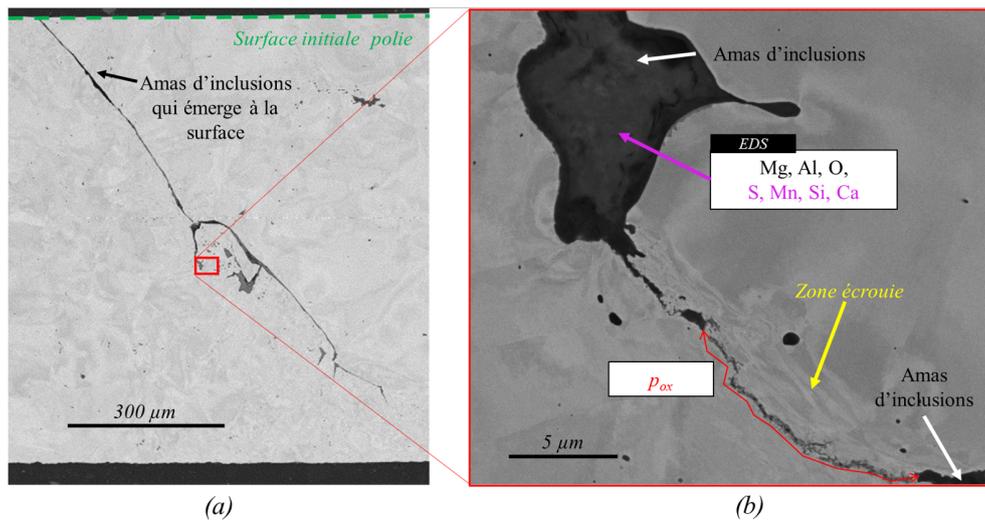


FIGURE 147 – Observation en électrons rétrodiffusés à 10 kV (a) d'un amas d'inclusions qui émerge à la surface initialement polie et (b) d'une oxydation intergranulaire qui relie dans le plan de la coupe transverse, deux amas d'inclusions. Une zone écaillée est mise en évidence par la présence de contrastes en électrons rétrodiffusés. L'échantillon (coulée référencée T320) a été oxydé 2015 h à 360 ° C et 20 mL H₂/kg H₂O.

(iii) Une pénétration d'oxyde à proximité du défaut qui a été présenté au chapitre 3 et où un fort appauvrissement en chrome a été quantifié (T321, figure 148), accompagné d'un fort enrichissement

en nickel.

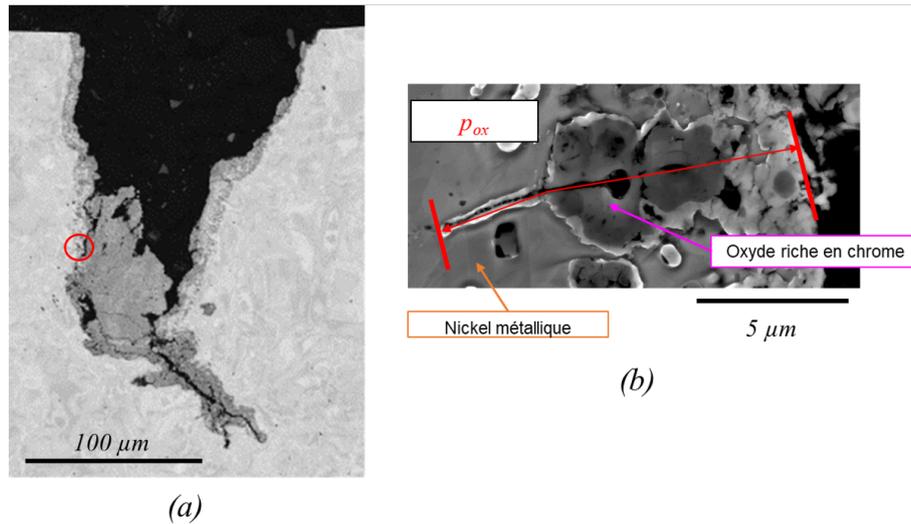


FIGURE 148 – Pénétration d’oxyde intergranulaire observée au niveau de la zone rouge sur l’amas d’inclusions présenté au chapitre 3. (b) Une forte déplétion en chrome avait été identifiée au niveau des interfaces avec un oxyde riche en chrome, avec par endroit des zones dont la composition indiquait la présence de nickel quasi métallique. L’échantillon (coulée référencée T321) a été oxydé 2040 h) 360 ° C et 20 mL $H_2/kg H_2O$.

Bien qu’elles puissent traduire un effet des inclusions d’oxyde sur l’oxydation intergranulaire, ces pénétrations d’oxyde résultent *a priori* de comportements particuliers qui ne reflètent pas le comportement global des joints secondaires, tant par la morphologie qu’elles adoptent que par la composition des oxydes observés à proximité.

- l’influence de la coulée semble importante puisque les profondeurs moyennes et maximales sont dispersées pour des durées d’oxydation similaires, même en excluant les profondeurs supérieures à 10 000 nm.

- les écarts types sont très importants pour la plupart des coulées et des conditions d’essais. Cela s’explique par le fait que (1) les profondeurs maximales sont bien plus importantes que les profondeurs moyennes et (2) le nombre de pénétrations mesurées peut être faible pour certaines conditions.

Une grande disparité est observée pour une même coulée. L’absence de tendance peut s’expliquer par le fait que les échantillons ne présentent pas une répartition similaire des inclusions. La nature des inclusions peut également changer d’un cas à l’autre (Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde} , voire les inclusions plus rarement observées et listées en annexe - tableau 48). A l’issue de l’oxydation, il n’est pas possible d’identifier la nature de l’inclusion qui était présente à l’état initial.

III-2 Distance du joint secondaire à la surface

La distance des joints de grains secondaires à la surface a été mesurée. Elle permettra, entre autres, de construire des joints de grains filaires polyphasiques dont le comportement en oxydation pourra être simulé. Cette distance est dénommée a_0 et est différente pour chaque joint de grains secondaire considéré. Elle est dépendante de la morphologie des amas d’inclusions.

Nous avons cherché à voir s’il existait une relation entre la profondeur d’un joint sous la surface et la longueur de l’oxyde qui s’y forme. Le graphique de la figure 149 trace l’évolution de p en fonction de a_0 , pour certains joints des coulées référencées T320 et T321, oxydées 2xxx h à 360 ° C. Ne sont reportés que les joints pour lesquels la valeur de a_0 a pu être mesurée, soit 22 et 13% de la population totale de joints secondaires pour cette durée d’oxydation, respectivement pour les coulées référencées T320 et T321. En effet, dans certains cas, l’amas d’inclusions n’émerge pas en surface (du fait que les nappes d’inclusions soient tridimensionnelles) ou bien le trajet vers la surface est difficile à estimer.

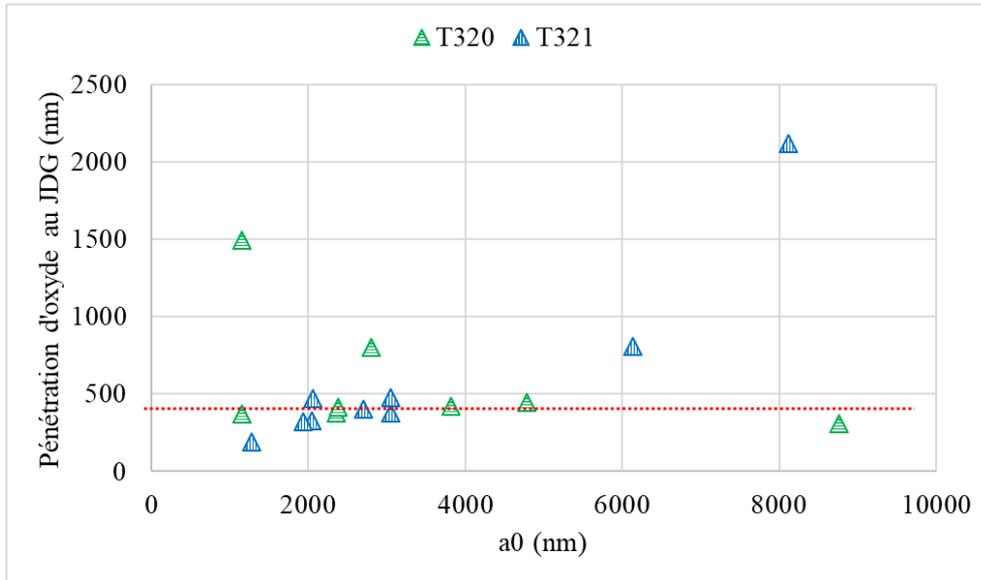


FIGURE 149 – Evolution de la longueur de pénétration d’oxyde aux joints secondaires en fonction de leur distance a_0 à la surface. Vert : coulée référencée T320. Bleu : coulée référencée T321. Les échantillons ont été oxydés environ 2000 h à 360 ° C.

Pour les deux coulées, la profondeur de pénétration d’oxyde au joint secondaire ne semble pas dépendre de la valeur de a_0 : quelle que soit la valeur de a_0 comprise entre environ 1000 nm et 9000 nm, la plupart des profondeurs de pénétration d’oxyde sont équivalentes (ligne rouge). Il existe toutefois des exceptions.

III-3 Comparaison avec l’oxydation des joints primaires

III-3.1 Valeurs p_{moy} et p_{max}

La comparaison entre les profondeurs (moyennes et maximales) de pénétration d’oxyde aux joints primaires et aux joints secondaires est représentée sur les graphiques de la figure 150. Seules les coulées pour lesquelles il était possible de comparer un minimum de trois durées d’oxydation ont été reportées :

- (a-d) se réfèrent à la coulée référencée T279DEF01,
- (b-e) se réfèrent à la coulée référencée T297,
- (c-f) se réfèrent à la coulée référencée T321.

Les échelles des ordonnées sont logarithmiques pour faciliter la visualisation des résultats. Les symboles vides correspondent aux pénétrations le long des joints secondaires et les symboles pleins aux pénétrations aux joints primaires.

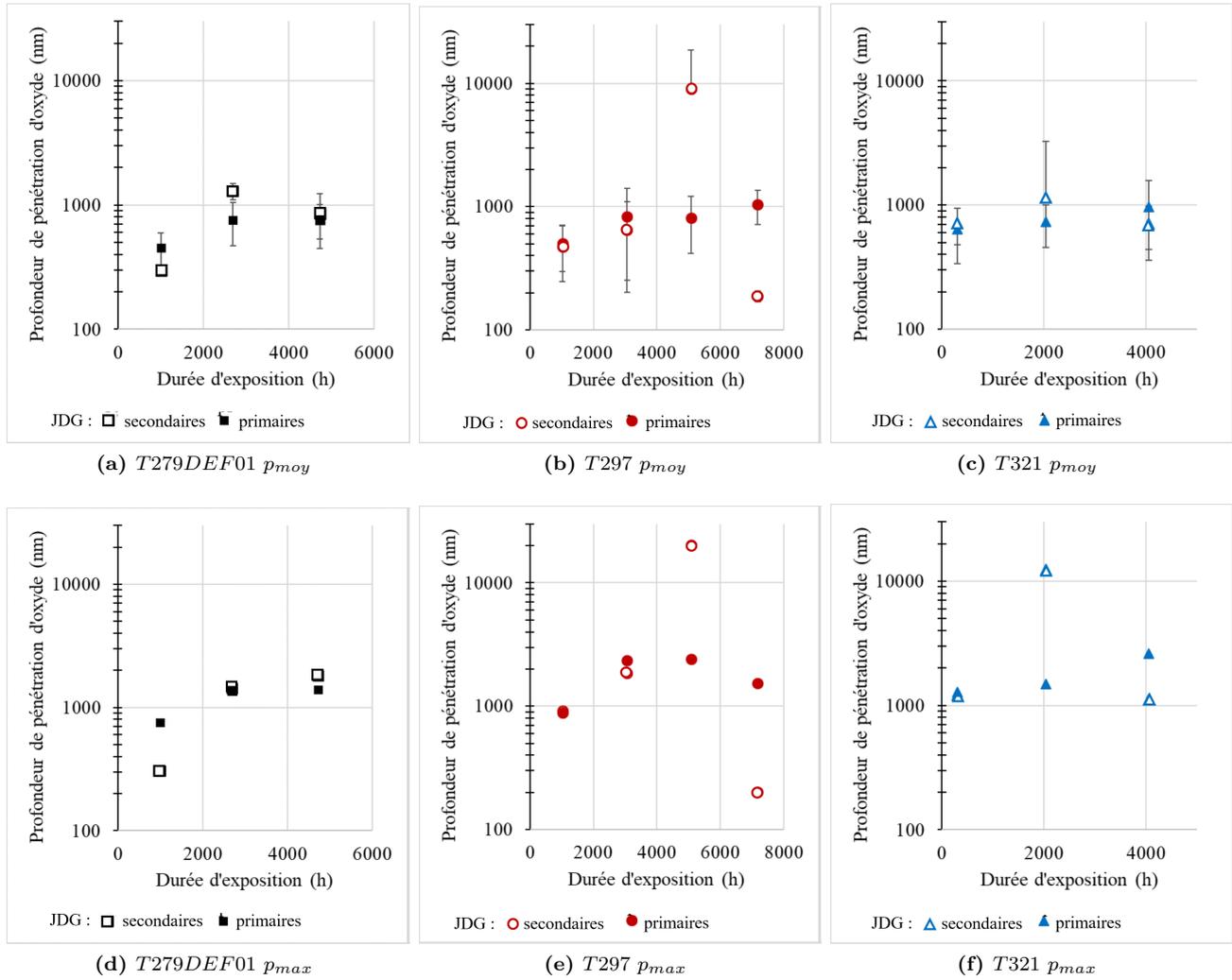


FIGURE 150 – Comparaison entre l'évolution (a-b-c) des profondeurs de pénétrations d'oxyde moyennes et (d-e-f) maximales aux joints primaires (symboles pleins) et aux joints secondaires (symboles vides), en fonction de la durée d'exposition à 360 ° C. Les coulées référencées T279DEF01, T297 et T321 sont reportées.

Il est observé que :

- globalement, les profondeurs moyennes sont équivalentes pour les deux types de joints de grains. Des exceptions sont retrouvées au niveau des coulées référencées T297 et dans une moindre mesure T321, et sont liées au fait que des profondeurs maximales supérieures à 10 000 nm influencent fortement la valeur de la profondeur moyenne.

- quelle que soit la coulée modèle ou le paramètre considéré, l'écart de valeur des profondeurs de pénétrations d'oxyde aux joints secondaires par rapport aux joints primaires n'est pas équivalent aux trois durées d'essai.

Sur la base de ces résultats, deux hypothèses peuvent être formulées :

- (1) la vitesse de corrosion des inclusions est très rapide devant la vitesse d'oxydation des joints de grains. Du moins, le milieu a rapidement accès aux joints sous-jacents qui débouchent aux interfaces alliage 600 / amas d'inclusions d'oxyde.

- (2) la cinétique d'oxydation maximale des joints secondaires pourrait, localement, être plus rapide que celles des joints primaires. Ce point pourrait être relié à des modifications locales de la chimie environnante au joint de grains secondaire, que ce soit en matière de modification du milieu ou de

composition de l’alliage. En effet, nous avons montré dans le chapitre 1 que :

- la teneur en chrome influence fortement l’oxydation de l’alliage 600 et plus elle est importante, moins l’alliage y est sensible.

- la présence d’autres éléments au sein des joints de grains ou des oxydes est susceptible de modifier les propriétés électrochimiques locales. Il est possible que, dans certains cas, le milieu et l’alliage, affectés par la dissolution et/ou la présence d’inclusions, soient susceptibles de favoriser des conditions électrochimiques néfastes vis-à-vis de l’oxydation intergranulaire. Des caractérisations supplémentaires devront être conduites pour statuer sur ce point en particulier.

III-3.2 Distributions de p

La dispersion des profondeurs de pénétrations d’oxyde aux joints primaires ou secondaires a été comparée pour la coulée référencée T321 oxydée 2040 h (figure 151). Les joints secondaires oxydés sont représentés par des barres hachurées et les joints primaires oxydés par des barres pleines. Du fait que le nombre de joints de grains considérés est important pour cette coulée (23 joints primaires et 64 joints secondaires), la tendance de l’histogramme est estimée représentative de l’influence des inclusions d’oxyde sur la dispersion de p .

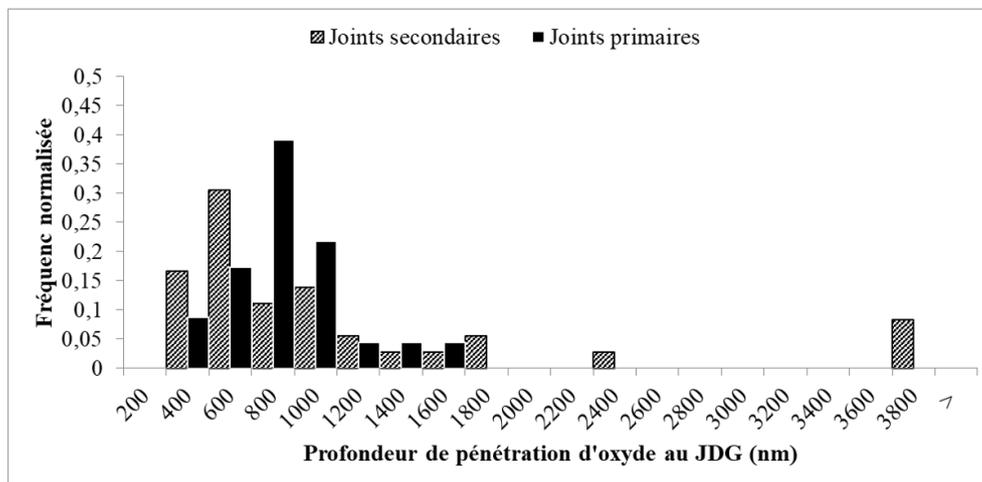


FIGURE 151 – Comparaison des distributions de pénétration d’oxyde aux joints primaires (barres pleines) et joints secondaires (barres hachurées) pour la coulée référencée T321, après 2040 h d’oxydation à 360 ° C.

Il est observé que la distribution des profondeurs de pénétrations d’oxyde aux joints secondaires est plus étalée que celle des joints primaires. La majorité des pénétrations observées le long des joints secondaires ont une profondeur équivalente, voire légèrement inférieure à celles observées le long des joints primaires. Cependant, quelques joints secondaires sont particulièrement oxydés avec des profondeurs 1,5 à 2 fois plus élevées que la profondeur maximale observées pour les joints primaires.

Synthèse : oxydation des joints secondaires

(1) En moyenne, les joints de grains secondaires s’oxydent de la même manière que les joints de grains primaires. Ce constat est fait dès lors que l’échantillonnage est important et qu’il permet de s’affranchir des cas particuliers. Cela suppose que le milieu a la capacité d’atteindre rapidement les joints de grains sous-jacents par une dissolution très rapide (totale ou partielle) des inclusions constitutives de l’amas.

(2) Les joints de grains secondaires peuvent s’oxyder jusqu’à 20 μm de profondeur à 360 ° C. Cela est probablement lié au fait qu’il peut, du fait de la dissolution d’inclusions, y avoir une modification des paramètres matériaux et environnementaux locaux, favorables à une oxydation importante de l’alliage 600. Cela peut se justifier soit, à l’instar de ce qui a été évoqué pour

l'oxydation des joints primaires, par la présence d'espèces qui s'incorporent au niveau des oxydes, soit, à l'instar de ce qui a été évoqué dans le chapitre 3, par la capacité des amas d'inclusions à créer des zones confinées dont le pH, la teneur en hydrogène dissous, la teneur en espèces relâchées, l'effet 3D de la répartition des bandes d'inclusions... seraient favorables à sensibiliser l'alliage à l'oxydation intergranulaire. Des analyses complémentaires au niveau de ces pénétrations d'oxyde en particulier pourraient permettre de discuter plus en détail de ce point. Néanmoins, ces cas particuliers représenteraient 1% de l'échantillonnage total des profondeurs de pénétrations aux joints de grains secondaires qui ont été mesurées.

Synthèse : oxydation des joints de grains primaires et secondaires

Deux types de joints de grains ont été étudiés pour les coulées qui contiennent des inclusions d'oxyde : les joints primaires et les joints secondaires. Les joints primaires sont ceux qui émergent à la surface de l'alliage. Les joints secondaires sont ceux qui débouchent à l'interface amas d'inclusions - alliage.

(I) Des différences au niveau du comportement des coulées ont été mises en évidence et discutées. Elles pourraient traduire des différences microstructurales, de recouvrement des joints de grains par des carbures de chrome variable ou encore du rôle à plus large échelle de la présence d'inclusions d'oxyde.

(II) Les dépendances de l'oxydation des joints de grains primaires et secondaires avec les paramètres environnementaux coïncident avec les descriptions proposées dans la littérature (chapitre 1).

(III) Ponctuellement, les modifications du comportement en oxydation de l'alliage 600, induites par la présence d'inclusions d'oxyde, présentées dans le chapitre 3, se ressentent sur l'oxydation des joints de grains secondaires. Ainsi, dans certains cas, des pénétrations dont la profondeur dépasse les 10 μm ont pu être observées.

Malgré ce dernier point, la plupart des joints secondaires semble répondre aux mêmes phénomènes d'oxydation que les joints primaires. D'un point de vue modélisation, il semble pertinent de les traiter avec des lois cinétiques similaires. Il s'agit maintenant de voir si les paramètres de ces lois correspondent aux descriptions proposées dans le modèle local (évolution logarithmique avec le temps d'exposition, dépendance à des paramètres matériaux et environnementaux) et surtout si les paramètres sont identiques pour les deux catégories de joints.

IV. Stratégie de modélisation de l'étape d'incubation

Dans le chapitre 1, nous avons expliqué que l'étape d'incubation du modèle local décrit l'avancée du front d'oxydation en fonction du temps le long d'un joint de grain filaire qui contient plusieurs phases. Cette étape d'incubation est la première brique du modèle de CSC et est nécessaire pour définir le temps à l'amorçage, *i.e* le temps nécessaire pour atteindre la profondeur d'oxydation critique au-delà de laquelle le joint affaibli par l'oxydation peut fissurer.

Les joints de grains filaires modélisés jusqu'alors contiennent jusqu'à trois phases :

- une phase de teneur nominale en chrome : *nom.*
- une phase pour les carbures de chrome : *carb.*
- une phase pour les zones appauvries en chrome autour de ces carbures : *depl.*

Dans le chapitre trois nous avons proposé d'introduire deux nouvelles phases propres aux inclusions : Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} .

La stratégie de modélisation se découpe en quatre volets qui consistent à :

- (1) organiser une base de données expérimentales ;
- (2) choisir les lois cinétiques de chaque phase ;
- (3) ajuster les paramètres des lois ;
- (4) évaluer le modèle et réajuster au besoin les lois et/ou les paramètres.

Ce sont ces quatre aspects que nous nous proposons de décrire dans la suite de ce manuscrit.

IV-1 Organisation de la base de données

L'organisation de la base de données expérimentales est nécessaire pour choisir et ajuster les lois des cinétiques d'oxydation.

Cette section présente :

- l'organisation d'un point de vue données matériaux (joint primaire ou secondaire, référence de coulée)
- le traitement des valeurs de profondeur de pénétration d'oxyde.

IV-1.1 Données matériaux

Les profondeurs de pénétrations aux joints primaires et aux joints secondaires seront distinguées.

L'ensemble des données sera regroupé pour une même durée d'oxydation et une même température. Les coulées ne seront plus distinguées car l'approche adoptée se veut être une approche conservative, qui se base sur la description des cinétiques d'oxydation par le biais de lois enveloppes. L'ajustement des lois cinétiques d'oxydation est donc une approche statistique. Une base de données importante est nécessaire pour que les paramètres identifiés soient pertinents afin de conduire à un modèle prédictif et conservatif.

La référence à la coulée pourra être rappelée pour expliquer d'éventuels écarts.

IV-1.2 Valeurs de p considérées

Jusqu'alors, les résultats ont été présentés principalement sous la forme p_{moy}, p_{max} . Or, l'intégralité de la distribution est importante à considérer pour la modélisation. Ces dernières se rapprochent du comportement d'une loi normale, dès lors que le nombre de points est suffisant ($N > 20$). La figure 152 montre l'évolution de la fréquence cumulée de joints de grains qui atteignent une certaine profondeur d'oxydation p d'après une loi normale à deux paramètres (moyenne et écart-type). Un total de 86 et 173 observations est respectivement considéré à 290 ° C et 360 ° C pour 2xxx h d'oxydation. Les classes de taille expérimentale sont définies à 250 nm.

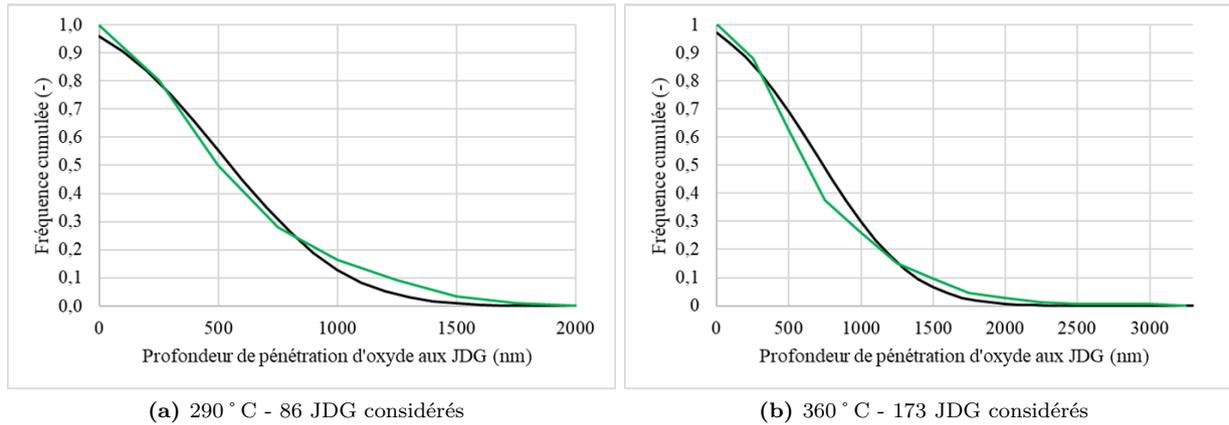


FIGURE 152 – Distribution expérimentale des profondeurs de pénétration d’oxyde aux joints de grains primaires (courbes vertes) ajustées par une loi normale. Les courbes représentent la fréquence cumulée. Les échantillons ont été oxydés 2xxx à (a) 290 °C ou (b) 360 °C. Toutes les coulées exposées dans ces conditions (mères B528, B532 et modèles T320, T321 et T322) sont confondues.

Pour discuter des ajustements, l’ensemble des données expérimentales pourra être présenté dans un intervalle de confiance à 95%, basé sur un coefficient de Student et une loi normale de paramètres (moyenne, écart type). Le coefficient de Student $t_{95\%}$ permet d’estimer l’aire sous la courbe de la distribution normale pour laquelle la profondeur de pénétration d’oxyde a 95% de probabilité de se situer [189].

L’intervalle de confiance est calculé d’après l’équation 34.

$$p_{reel} \in [p_{moy} \pm t_{95\%} * s_p] \tag{34}$$

La valeur de $t_{95\%}$ est définie à partir du nombre de degrés de liberté de l’échantillon, qui vaut $N - 1$. $t_{95\%}$ vaut 1,96 si le nombre de données est grand ($N > 100$). Sinon, il est estimé à partir d’une table de Student, donnée en annexe II.

Cette approche complémentaire permet de savoir, lors de la discussion sur un ajustement de loi cinétique, s’il est possible de s’affranchir des données qui s’écartent de façon importante du reste de la distribution lorsque le nombre de données est suffisant ou, au contraire, d’extrapoler une population sur la base d’une moyenne et d’un écart type, lorsque le nombre de données est plus restreint.

Pour les deux ajustements présentés sur la figure 152, en appliquant un intervalle de confiance à 95%, 8 données sont exclues dans chaque cas de figure, ce qui représente 9 et 5% du jeu de donnée total, respectivement pour la figure (a) et la figure (b).

IV-2 Choix des lois cinétiques

La modélisation du comportement en oxydation des joints primaires et secondaires nécessite de définir une cinétique de corrosion pour chaque phase du joint filaire en 1D.

Les phases sont les suivantes :

- trois phases dont le comportement est déjà défini par les travaux précédents et qui concernent : *l’alliage 600 de teneur nominale en chrome (joints primaires) - carbure de chrome - zone déchromée* [9–11, 13, 53].
- une phase qui correspond au *joint secondaire*.
- deux phases qui concernent les *inclusions d’oxyde Al_{oxyde} et Mg_{oxyde}* .

Dans un premier temps, seules les phases suivantes seront considérées : joints primaires, inclusions d’oxyde et joints secondaires. Le rôle des carbures et des zones déchromées sera considéré au moment de l’évaluation du modèle, sur la base des paramètres préexistants.

La suite du manuscrit décrit les choix et les hypothèses relatifs à chacune de ces phases, puis les compare avec les données expérimentales.

IV-2.1 Joints primaires

1.(a) Loi cinétique

Les paramètres utilisés ici correspondent à ceux préalablement identifiés pour des alliages 600 industriels [9] et récemment réajustés à partir d'essais conduits à 290 ° C, 325 ° C et 360 ° C, avec 3 ; 10 ; 20 ou 30 mLH_2/kgH_2O d'hydrogène dissous et des durées comprises entre 100 et 7000 h d'exposition, sur des échantillons déformés plastiquement [53] ou non soumis à une sollicitation mécanique avant ni en cours d'essai [190].

La cinétique d'oxydation des joints primaires de teneur nominale en chrome (phase : *nom*), *i.e.* les joints de grains qui émergent à la surface, suit une loi logarithmique. Lors de son identification, les paramètres sont ajustés de sorte que la loi soit conservative : les extrema des distributions de profondeur de pénétration d'oxyde servent généralement de points de repères.

La profondeur d'oxyde p au niveau de la phase *nom* (joints de grains primaires, de teneur nominale en chrome) est calculée pour la durée d'oxydation t selon l'équation 35.

$$p_{nom}(t) = b_{nom} * \ln(1 + c_{nom} * t) * f(T) * g(\Delta EcP) \tag{35}$$

où b_{nom} et c_{nom} sont des paramètres propres à la phase considérée.

La fonction de T est une loi d'Arrhenius, dont l'énergie d'activation est celle identifiée par les travaux de Chen (30 kJ/mol) [53]. Les paramètres matériaux de la phase de teneur nominale en chrome *nom* sont reportés dans le tableau 29 et correspondent à un état métallurgique peu écroui [190].

L'effet du ΔEcP est défini par l'équation 36. Les valeurs des paramètres q_1, q_2 et q_3 sont listées dans le tableau 29.

$$g(\Delta EcP) = q_1 + q_2 * \exp(-q_3 * \Delta EcP) \tag{36}$$

TABLEAU 29 – Paramètres de la loi cinétique d'oxydation des joints primaires de teneur nominale en chrome.

b_{nom} (nm)	c_{nom} (1/h)	Ea (J/mol)	q1 (-)	q2 (-)	q3 (1/mV)
255000	0,03	30000	0,1	0,3	0,04

1.(b) Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure 153 présente l'ensemble des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints primaires, ainsi que les intervalles de confiances à 95% , en fonction de la durée d'exposition à 360 ° C et 290 ° C. La loi cinétique d'oxydation des joints de grains, telle que définie dans le paragraphe précédent, est reportée en rouge ou bleu, respectivement.

A 360 ° C, la majorité des intervalles de confiance est enveloppée par le modèle d'oxydation, voire surestimée. Ce n'est pas le cas à 290 ° C, où une grande partie des données est sous-estimée par la loi enveloppe. Ce point en particulier sera discuté dans le paragraphe IV-3.2 .

Les écarts avec le modèle à 360 ° C concernent :

- (1) les temps d'oxydation très courts (304 h).
- (2) les données à 4xxx h d'oxydation, pour laquelle 1/4 de l'intervalle de confiance est exclu. Cet écart peut se justifier par le fait que certaines coulées se comportent différemment des autres (voir graphique 136).
- (3) les données comprises entre 6000 et 8000 h d'essai, pour lesquelles les intervalles de confiance ainsi que la majorité du jeu de données sont surestimés par la courbe enveloppe.

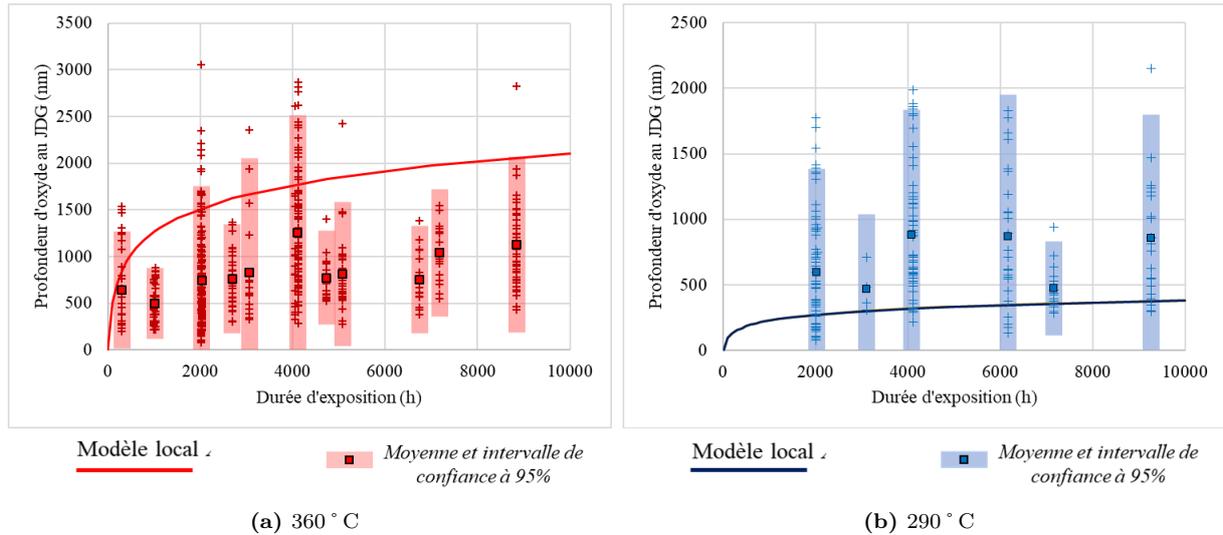


FIGURE 153 – Cinétique d’oxydation des joints primaires à (a) 360 ° C et (b) 290 ° C. Toutes les coulées sont confondues. Les paramètres sont ceux du tableau 29.

Ces écarts seront plus amplement discutés dans la section relative à l’ajustement (section IV-3).

IV-2.2 Joints secondaires

2.(a) Loi cinétique

Les joints secondaires s’oxydent de sorte que, pour une durée d’exposition donnée, les profondeurs d’oxydation intergranulaires sont globalement similaires à celles des joints primaires. De plus ; pour une majorité de cas ; il n’est, *a priori*, observé aucune dépendance à la distance à laquelle ils sont éloignés de la surface (figure 149).

L’influence du ΔEcP n’a pas été vérifiée mais nous considérons qu’elle est similaire à celle observée pour les joints primaires.

Dans un premier temps, la cinétique d’oxydation des joints secondaires et des joints primaires est estimée équivalente et donnée par l’équation 37.

$$p_{nom,s}(t) = p_{nom}(t) \tag{37}$$

2.(b) Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure 154 montre l’évolution des profondeurs de pénétration d’oxyde aux joints secondaires, à 360 ° C et 290 ° C, mises en regard de la loi cinétique d’oxydation de la phase nominale, selon les paramètres listés dans le tableau 29.

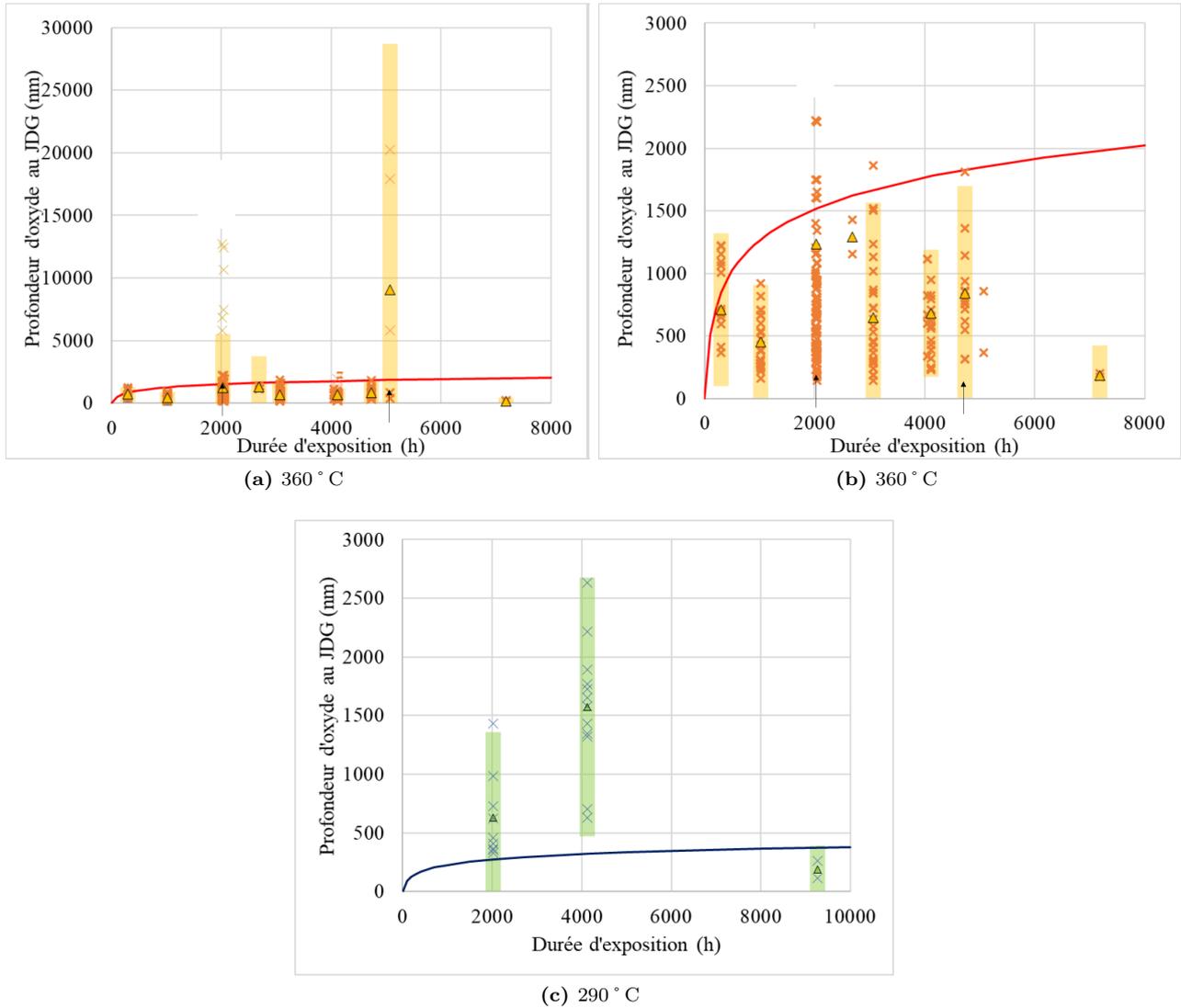


FIGURE 154 – Cinétique d’oxydation des joints secondaires à (a-b) 360 ° C et (c) 290 ° C. Toutes les coulées sont confondues. Les paramètres de la loi sont ceux du tableau 29.

A 360 ° C :

- la majorité des points est enveloppée par la courbe du modèle ainsi que l’intervalle de confiance lorsqu’il a été reporté. Ont été volontairement omis les intervalles de confiance calculés à partir (1) de jeux de données qui ne comptent que peu de valeurs (typiquement 3 profondeurs mesurées) ou (2) de jeux de données qui contiennent des profondeurs importantes et éloignées du reste de la distribution (c’est le cas des essais à 2xxx h indiqués par des flèches sur la figure 145).

- les profondeurs moyennes et les intervalles de confiance à 95% peuvent être sous-estimés par rapport à la loi enveloppe du modèle local.

A 290 ° C, la courbe du modèle ne permet d’envelopper ni les profondeurs moyennes, ni la majorité des données, à l’exception des conditions d’essai de 9000 h. Ces remarques sont les mêmes que celles pour les joints primaires. Elles seront discutées ultérieurement (section IV-3.2).

IV-2.3 Amas d’inclusions d’oxydes

Le chapitre précédent (chapitre 3) a permis de montrer que, dans la majorité des cas, la corrosion des inclusions d’oxyde se traduit par la dissolution partielle voire quasi intégrale des amas d’inclusions. Ce comportement est observé dès 10 h d’exposition, sans distinction de catégorie d’oxyde (Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde}) et aux deux températures d’essai. Il a également été montré que les joints de grains

secondaires peuvent être oxydés bien que l'amas d'inclusions s'étende sur des profondeurs importantes sous la surface. Ainsi, l'espèce oxydante a la capacité d'atteindre tous les joints de grains sous-jacents très rapidement après l'exposition de l'amas au milieu d'essai.

A la différence des joints de grains où la corrosion se traduit par la formation d'une phase solide, la corrosion des inclusions se manifeste par le relâchement d'espèces dans le milieu. Les phénomènes physiques inhérents sont donc différents et nécessitent de définir une nouvelle loi cinétique de corrosion. Les hypothèses formulées sont les suivantes :

(1) la vitesse de corrosion des inclusions, *i.e.* ici leur dissolution, est beaucoup plus rapide que la vitesse d'oxydation intergranulaire, quelle que soit la catégorie d'oxyde considérée (Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde}).

(2) les phases Al_{oxyde} ou Mg_{oxyde} répondent à la même cinétique de "dissolution". Cette cinétique de "dissolution" correspond ici à la vitesse à laquelle le milieu / l'espèce oxydante peut se propager en profondeur. Quelle que soit la catégorie d'inclusions, le milieu a la capacité d'atteindre rapidement les joints sous-jacents. Les phases seront donc simplement différenciées par leur longueur. Elles seront désormais nommées Ox .

(3) le comportement de Ox est identique quelle que soit la température et le ΔEcP .

De ces hypothèses, il est déduit que la profondeur de dissolution des inclusions p_{ox} est constante dans le temps et instantanée à partir du moment où l'inclusion est en contact avec le milieu. La profondeur de dégradation de la phase Ox est donc définie selon l'équation 38.

$$p_{ox}(t) = a_0 \tag{38}$$

a_0 est la longueur d'amas d'inclusions connexes de la phase Ox .

IV-2.4 Système amas - joint secondaire

Les cinétiques de chaque phase constitutive d'un joint de grains qui contient des inclusions d'oxyde ont été définies. Cette partie présente la façon dont les cinétiques s'enchaînent.

L'amas seul, qui émerge à la surface, sera discuté dans un premier temps. Puis, les cas des amas "enterrés" et de la succession d'amas disjoints seront présentés.

4.(a) Amas qui émerge à la surface

Sur la base des hypothèses définies dans les paragraphes précédents, la profondeur d'oxydation à l'instant t pour un joint où l'amas émerge à la surface est donnée par l'équation 39 et équivaut à la distance à laquelle se trouve le joint de grains par rapport à la surface (a_0), additionnée à la cinétique d'oxydation du joint de grains, selon les paramètres de la phase nominale.

$$p(t) = a_0 + b_{nom,s} * \ln(1 + c_{nom,s} * t) * f(T) * g(\Delta EcP) \tag{39}$$

4.(b) Amas enterré et succession d'amas

Dans les cas où (1) l'amas est enterré ou bien (2) plusieurs amas sont présents au niveau du joint de grains, il est émis l'hypothèse que dès lors qu'un amas d'inclusions est atteint par le front d'oxydation, il est instantanément corrodé. En conséquence, la portion de joint de grains de composition nominale suivante est soumise à l'oxydation. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les nappes d'inclusions sont tridimensionnelles et favorisent l'accès du milieu en profondeur.

Il s'agit ensuite de définir la cinétique d'oxydation de la portion d'alliage qui succède à cet amas d'inclusion. Deux cas de figure sont possibles :

- la cinétique d'oxydation de l'alliage est renouvelée (elle reprend à 0).
- la cinétique d'oxydation reprend au niveau où elle s'est arrêtée avant d'atteindre l'amas.

Dans un premier temps, il a été décidé de modéliser l'enchaînement par le deuxième comportement et de considérer que traverser des amas d'inclusions revient à effectuer des sauts dans la cinétique de l'alliage, sans transitoire. Le comportement d'un tel système est illustré sur une simulation simple par la figure 155, où 3 amas d'inclusions (jaune) se succèdent (joint modèle, 360 ° C). Les sauts dans la cinétique sont indiqués par les flèches.

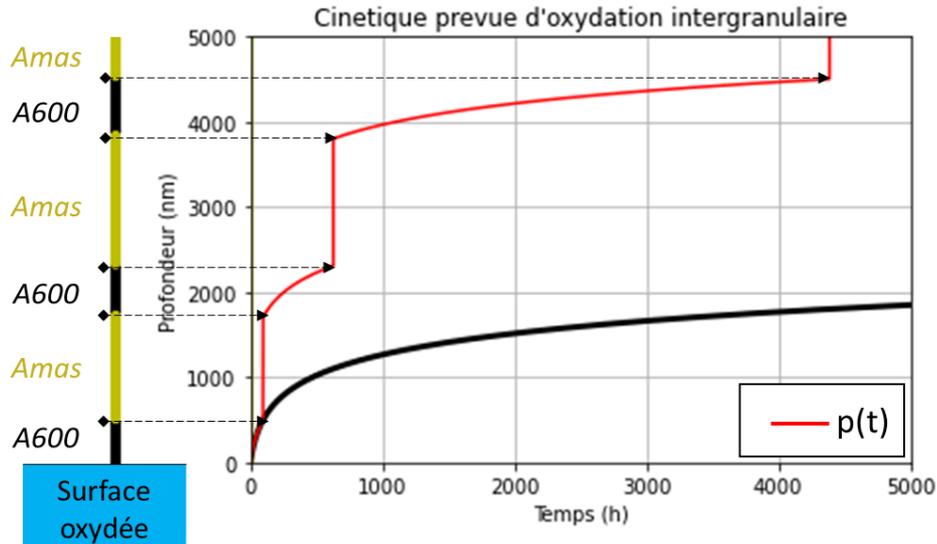


FIGURE 155 – Cinétique de corrosion d'un joint filaire pour lequel se succèdent plusieurs amas d'inclusions d'oxyde.

Sur la base des hypothèses formulées, la profondeur totale p_{tot} affectée par la corrosion des joints de grains qui contiennent n amas d'inclusions d'oxyde de longueur $a_{ox,n}$ est donc définie par l'équation 40, pour le temps simulé $t = t_{final}$.

$$p_{tot} = \left(\sum_{n=1} a_{0,n} \right) + b_{nom,s} * \ln(1 + c_{nom,s} * t_{final}) * f(T) * g(\Delta EcP) \tag{40}$$

Résumé : choix des lois cinétiques

- (I) Dans un premier temps, la cinétique d'oxydation des joints secondaires est choisie identique à la cinétique d'oxydation des joints de grains primaires de teneur nominale en chrome.
- (II) La cinétique de corrosion des amas d'inclusion est quasi instantanée et la profondeur affectée est définie par la longueur d'amas en amont du joint.
- (III) En cas d'enchaînement d'amas d'inclusions, la cinétique d'oxydation du joint de grains est supposée continue dans le temps, indépendamment de la localisation de la portion de joint par rapport à l'amas.

IV-3 Ajustements de la loi d'oxydation des joints de grains

Lors du choix des lois cinétiques, il a été mis en évidence des écarts entre la loi enveloppe du modèle de la phase nominale identifiée antérieurement à nos essais et le comportement des joints primaires et secondaires observés expérimentalement à 360 ° C et 290 ° C. Dans cette section, nous cherchons à améliorer les modélisations actuelles pour adapter les paramètres de la loi cinétique d'oxydation intergranulaire.

A 360 ° C, outre quelques données à 4xxx h qui peuvent se justifier par l'influence de certaines coulées, les premiers instants d'oxydation (304 h) sont mal estimés par la loi enveloppe. Un ajustement

des paramètres matériaux b_{nom} et c_{nom} pourrait permettre de mieux considérer ces premiers instants. Ce point fera l'objet de la première partie.

A 290 ° C, la quasi-intégralité des joints expérimentaux est exclue de la loi enveloppe. Les fonctions $f(T)$, $g(\Delta EcP)$ et l'influence de l'écrouissage seront discutées dans une deuxième partie.

IV-3.1 Paramètres matériaux

L'ajustement des paramètres matériaux b_{nom} et c_{nom} est basé sur les données expérimentales obtenues à 360 ° C. Il cherche à mieux décrire les premiers stades de l'oxydation, en particulier les durées d'exposition pour lesquelles pourra être atteinte la profondeur critique d'amorçage (qui vaut actuellement 300 nm [9]), sans dégrader les tendances observées pour les durées d'exposition plus longues.

Le meilleur ajustement correspond au cas où une minorité de points se retrouve exclue de la courbe enveloppe. Il correspond aux paramètres listés dans le tableau 30. La figure 156 compare les données expérimentales avec cet ajustement (vert) et la loi cinétique avant ajustement (rouge).

TABLEAU 30 – Paramètres matériaux de la loi d'oxydation pour la phase de teneur nominale en chrome après ajustement à partir des données expérimentales.

b_{nom} (nm)	c_{nom} (1/h)
190000	0,32

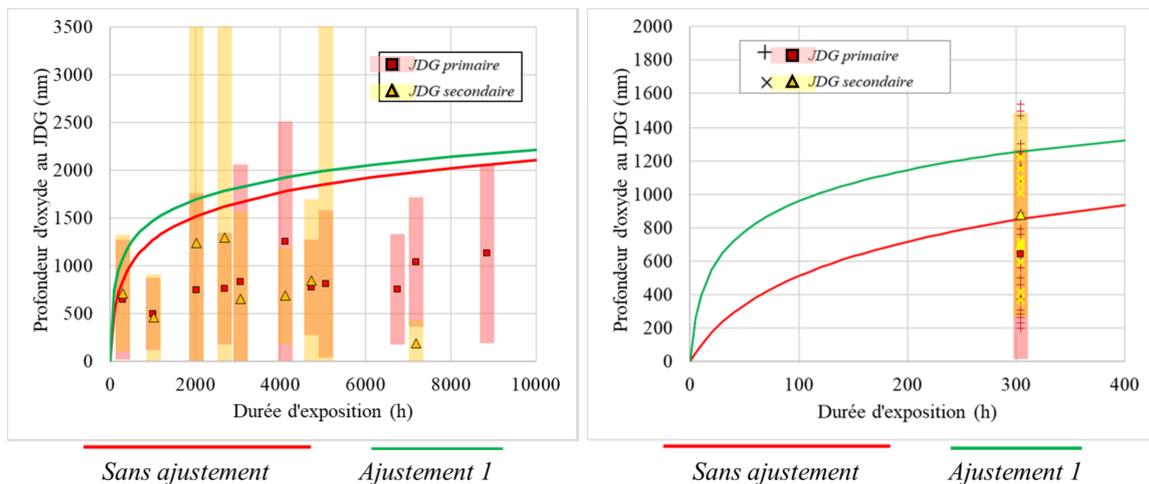


FIGURE 156 – Résultat de l'ajustement des paramètres matériaux b_{nom} et c_{nom} de la phase de teneur nominale en chrome, comparé aux données expérimentales obtenues à 360 ° C sur les joints primaires et secondaires. (b) Zoom sur les premiers instants d'oxydation.

Le modèle *ajustement 1* (vert) permet, à 304 h, de mieux envelopper un grand nombre de données sans pour autant conduire à une trop forte surestimation des prévisions après plus de 5000 h d'essai.

L'intervalle de confiance à 4xxx h n'est pas totalement enveloppé par la loi. Des essais d'oxydation de durées supérieures ou bien des essais sur des durées proches de 304 h pour d'autres coulées modèles. pourraient permettre de proposer un meilleur ajustement.

IV-3.2 Rôle de la température

La température a un rôle mixte :

- elle est considérée au niveau de la fonction $f(T)$, qui est pilotée par une énergie d'activation.
- elle intervient également au niveau de $g(\Delta EcP)$, avec la teneur en hydrogène dissous. La teneur en dihydrogène dissous a été maintenue constante à $20mLH_2/kgH_2O$ dans le cadre des travaux de thèse.

2.(a) Energie d'activation

Lors de l'ajustement des lois de la cinétique d'oxydation de la phase de teneur nominale en chrome, les travaux récents de Chen, puis de Rinn montrent que l'énergie d'activation premièrement évaluée par Caballero ne permet pas de décrire les résultats obtenus à 290 ° C, en particulier dans le cas d'alliages 600 écrouis [53, 190]. Ainsi, ils proposent une valeur de l'énergie d'activation à 30 kJ/mol [53] pour ajuster les courbes modèles sur leurs données expérimentales.

Nos résultats montrent un faible écart entre les données à 360 ° C et 290 ° C. La figure 157 illustre le fait qu'en ne considérant qu'un ajustement de l'énergie d'activation au niveau de la fonction $f(T)$, il faut imposer une énergie d'activation négative, ici fixée à $Ea_{fictive} = -50kJ/mol$, pour décrire aussi bien les points à 360 ° C qu'à 290 ° C. Ceci impose de réajuster les paramètres matériaux en conséquence ($b_{nom} = 0,048 \text{ nm}$, $c_{nom} = 0,32 \text{ h}^{-1}$). Toutefois, Cet ajustement ne présente pas de sens physique.

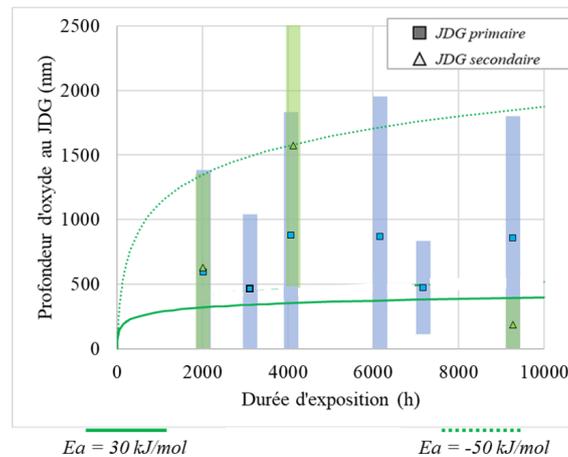


FIGURE 157 – Ajustement de $f(T)$ par une modification de l'énergie d'activation et comparaison avec les données expérimentales obtenues à 290 ° C sur les joints primaires et secondaires. Seule une énergie d'activation négative permet de décrire les données expérimentales : $Ea = -50kJ/mol$, $b_{nom} = 0,048 \text{ nm}$ et $c_{nom} = 0,32 \text{ h}^{-1}$.

Synthèse :

A la lumière de nos résultats et des résultats de la littérature, une réévaluation de l'énergie d'activation n'est pas estimée pertinente. Une énergie d'activation négative ne présente pas de sens physique dans le cas de l'oxydation des joints de grains de l'alliage 600. Si l'utilisation d'une énergie d'activation négative permet de mieux décrire nos données expérimentales, elle traduit surtout l'influence d'un ou plusieurs autres paramètres qui ne sont pas ici considérés, tel que l'écrouissage.

L'ajustement 1 est conservé avec une énergie d'activation de 30 kJ/mol (énergie d'activation d'après [53, 190]).

2.(b) Ecart au potentiel électrochimique

Du fait que la teneur en hydrogène dissous a été conservée constante dans le cadre de ces travaux de thèse, il n'est pas pertinent de discuter de l'influence de la température sur la fonction qui donne le ΔEcP . Toutefois, il conviendrait de vérifier à l'avenir la validité de la dépendance à l'écart au potentiel électrochimique d'équilibre en conduisant des travaux à température constante dans la gamme 290 ° C - 360 ° C et en imposant des variations de H_2 .

2.(c) Ecrouissage

Chen a étudié dans ses travaux de thèse l'effet d'une pré-déformation par traction sur la cinétique d'oxydation pour des niveaux de pré-déformation (à froid) plastique de 0%, 5%, 10%, 15% et 20%.

Les essais d'oxydation ont ensuite été conduits en milieu primaire hydrogéné à 290 ° C ou 360 ° C pour une durée de 1000 h.

Les résultats montrent que l'effet de l'érouissage sur l'oxydation intergranulaire est nettement plus marqué à 290 ° C qu'à 360 ° C [53]. En particulier, l'alliage 600 non pré-déformé et oxydé à 290 ° C, ne présente pas de joints de grains oxydés après 1000 h d'essai contrairement au même matériau à l'état pré-déformé.

Une déformation généralisée peut être estimée pour les tôles laminées, d'après l'équation 41 [191].

$$DG = \frac{2}{\sqrt{3}} * \ln\left(\frac{h_0}{h_1}\right) \tag{41}$$

avec h_0 l'épaisseur initiale et h_1 l'épaisseur finale.

Dans le cadre des coulées de l'étude, la réduction d'épaisseur est d'environ 30%, ce qui induit une déformation généralisée d'environ 45%. En première approximation et faute d'avoir pu estimer la déformation de nos matériaux, nous utiliserons cet ordre de grandeur pour évaluer l'influence de l'érouissage. Toutefois, les modes de déformation entre la traction à température ambiante et le laminage à chaud ne sont pas équivalents. Il s'agit ici de tester le modèle avec les paramètres pour un A600 écroui, selon ces approximations, pour voir s'il permet de mieux rendre compte de nos observations et d'ouvrir la piste vers de nouvelles perspectives d'évolutions.

La figure 158 compare les résultats de l'ajustement 1 avec le modèle de Chen estimé pour un érouissage de 0,45. Pour rappel, l'érouissage modifie le paramètre b_{nom} selon l'équation 42 :

$$b_i(\epsilon) = b_0 * \left(1 + \frac{b_1 * \epsilon^{b_2}}{1 + \exp(-b_3 * (\epsilon - b_4))}\right) \tag{42}$$

Cette valeur de déformation généralisée adaptée au modèle local d'oxydation conduit à des résultats satisfaisants pour les données à 290 ° C. En revanche, une forte surestimation des données expérimentales à 360 ° C est observée.

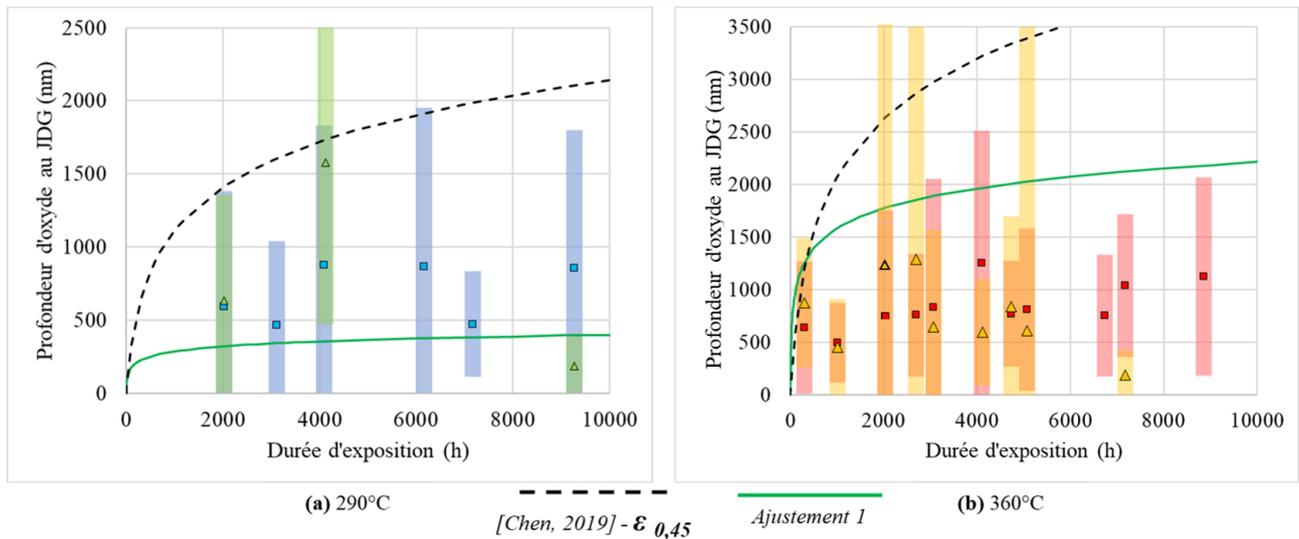


FIGURE 158 – Comparaison des valeurs expérimentales obtenues sur les joints primaires (rouge, bleu) et secondaire (vert, jaune) avec l'ajustement 1 et la loi d'oxydation issue des travaux de Chen pour un érouissage $\epsilon = 0,45$.

L'érouissage et son influence sur l'oxydation avec la température pourraient permettre de mieux décrire une partie des résultats. Les écarts observés à 360 ° C avec la courbe $\epsilon = 0,45$ pourraient suggérer :

- (1) que le rôle de l'érouissage n'est pas seul responsable des écarts observés entre l'ajustement 1 et les données expérimentales à 290 ° C ;
- (2) que la manière dont il est introduit dans le modèle n'est ici pas adapté au cas des tôles laminées ;

(3) que le rôle de l'écrouissage est plus compliqué à appréhender qu'une simple déformation cumulée. En particulier, certaines études suggèrent que le chemin de déformation pourrait jouer un rôle sur la sensibilité à l'oxydation [191]. Une évolution de la microstructure de dislocations au cours de l'exposition au milieu sous l'effet de la température et des très longues durées d'oxydation pourrait également être envisagée.

Synthèse et discussions : ajustements

(I) Un ajustement des paramètres matériaux b et c de la phase nominale $_{nom}$ a été proposé pour permettre une meilleure description des données expérimentales. Il sera comparé au modèle non ajusté dans la partie qui vise à simuler les données expérimentales (partie V.).

(II) Les écarts entre la loi enveloppe du modèle et les données expérimentales à 290 ° C sont attribués à la façon dont est modélisé la dépendance à la température, soit au niveau :

- de la modélisation du rôle du ΔEcP
- de son influence couplée aux niveaux de déformation plastique
- de son influence couplée à un ou plusieurs autres paramètres microstructuraux (contraintes résiduelles, taille de grain, type de joint de grains, etc...) qui n'ont pas été explicités ni déterminés dans le cadre de ces travaux.

V. Simulation des données expérimentales

Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons d'évaluer le modèle d'incubation des joints de grains qui contiennent des inclusions d'oxyde tel que nous venons de le définir et de l'ajuster. Nous nous intéresserons uniquement aux données à 360 ° C car (1) les écarts à 290 ° C n'ont pas pu être réduits dans l'état des connaissances actuelles et (2) le nombre de données expérimentales à 360 ° C est plus important, en particulier pour les joints de grains secondaires dont la compréhension du comportement en milieu primaire est au cœur des travaux de thèse.

Cette section se divise en plusieurs parties. Dans un premier temps, sont rappelés les différents paramètres considérés. Puis, le comportement de joints primaires expérimentaux réels est simulé. Un travail similaire sur les joints secondaires est présenté et permet de discuter d'un nouvel ajustement. Enfin, l'évaluation du modèle est proposée et discutée sur la base de la simulation du comportement de joints modèles.

V-1 Critères de validité du modèle

Dans la partie précédente, nous avons cherché à discuter les résultats expérimentaux et à y ajuster la loi de cinétique d'oxydation selon une stratégie de '*courbe enveloppe*'. De fait, nous nous sommes basés sur les distributions des données expérimentales en évaluant un intervalle de confiance à 95%.

A présent, nous cherchons à modéliser le comportement de chaque joint de grains séparément et à valider le modèle établi en s'intéressant aux valeurs des écarts entre les profondeurs observées et les profondeurs simulées. Pour ce faire, nous nous intéressons au comportement de chacune des phases constitutives des joints. Le rôle des carbures qui, jusqu'à présent n'a pas été évalué par les courbes enveloppes, devrait permettre de rapprocher les prévisions de la réalité expérimentale du fait de leur cinétique propre.

Les jeux de paramètres sont estimés convenables lorsque les prévisions se rapprochent des données expérimentales, avec un nombre de données expérimentales sous-estimées qui est le plus faible possible. La prévision est considérée comme exacte avec une tolérance de 10%, soit lorsque l'écart relatif e_R (équation 43) est compris entre 0,00 et 0,10.

$$e_R = \frac{\Delta_p}{p_{obs}} \quad (43)$$

avec Δ_p la différence (en valeur absolue) entre la profondeur observée et la profondeur calculée (équation 44) :

$$\Delta_p = |p_{obs} - p_{calc}| \quad (44)$$

Ont également été calculés : $\Delta_{p,moy}$, $\Delta_{p,max}$ et $\Delta_{p,min}$, l'écart entre les profondeurs moyennes, maximales ou minimales calculées et observées (équation 45) .

$$\Delta_p(x) = p_{obs}(x) - p_{calc}(x) \quad (45)$$

Avec x qui indique soit la valeur minimale, soit la valeur moyenne, soit la valeur maximale.

Pour évaluer nos jeux de paramètres et le nouvel ajustement, nous cherchons à réduire la valeur de Δ_p sans dégrader la valeur de ϵ_R et en restant dans l'idée d'un modèle qui se veut conservatif.

Dans l'objectif de trouver le jeu de paramètres le plus adapté, nous comparons selon ces critères :

- le modèle non ajusté, avec les paramètres déterminés par les études précédentes [9, 53, 190] ;
- l'*ajustement 1* que nous avons proposé dans la partie précédente ;
- l'*ajustement 2* que nous détaillerons dans la suite de cette section.

V-2 Rappel des paramètres

Les phases considérées et les paramètres associés sont les suivants :

- carbures de chrome : b_{carb} , c_{carb}
- zone déchromée : b_{depl} , c_{depl}
- teneur nominale en chrome b_{nom} , c_{nom}
- amas d'inclusions d'oxyde a_0

Le tableau 31 rappelle la valeur prise par chacun des paramètres b et c dans le modèle d'incubation et dans l'*ajustement 1*. La valeur de a_0 est ajustée à la taille de chaque amas d'inclusions qui sera considéré.

TABLEAU 31 – Rappel des paramètres matériaux b et c de la loi d'oxydation pour les phases carbures (*carb*), déplétion en chrome (*depl*) et teneur nominale en chrome (*nom*) dans le modèle non ajusté et pour l'*ajustement 1*.

Phase	Non ajusté		<i>Ajustement 1</i>	
	b (nm)	c (h^{-1})	b (nm)	c (h^{-1})
<i>carb</i>	8,00E4	0,6	8,00E4	0,6
<i>depl</i>	4,13E14	0,01	4,13E14	0,01
<i>nom</i>	2,55E5	0,03	1,90E5	0,32

L'énergie d'activation est fixée à $Ea = 30$ kJ/mol pour toutes les phases. Les paramètres $q1$, $q2$ et $q3$ de la fonction du ΔEcP valent respectivement 0,1 ; 0,3 et 0,04 mV^{-1} pour toutes les phases également.

V-3 Simulation des joints primaires réels

V-3.1 Construction des joints

Le comportement de 421 joints primaires a été simulé. Les joints sont issus de toutes les coulées testées à 360 ° C (coulée mère référencée *B528*, coulées modèles référencées *T279REF01*, *T279DEF01* -toutes deux nommées *T279-*, *T320*, *T321* et *T322*). Chaque joint de grains a été construit numériquement de sorte que l'organisation des phases *nom*, *carb* et *depl* soit fidèle à ce qui a été observé au MEB. Pour la phase *depl*, le MEB ne permet pas l'observation des zone appauvries en Cr adjacentes aux carbures. Leur présence et leur dimension (constante) sont donc postulées sur la base d'observations antérieures [11]. Ainsi, la longueur de la phase *depl* a été fixée à 30 nm. La figure 159 illustre un exemple schématique de construction d'un joint filaire modèle à partir d'une observation expérimentale.

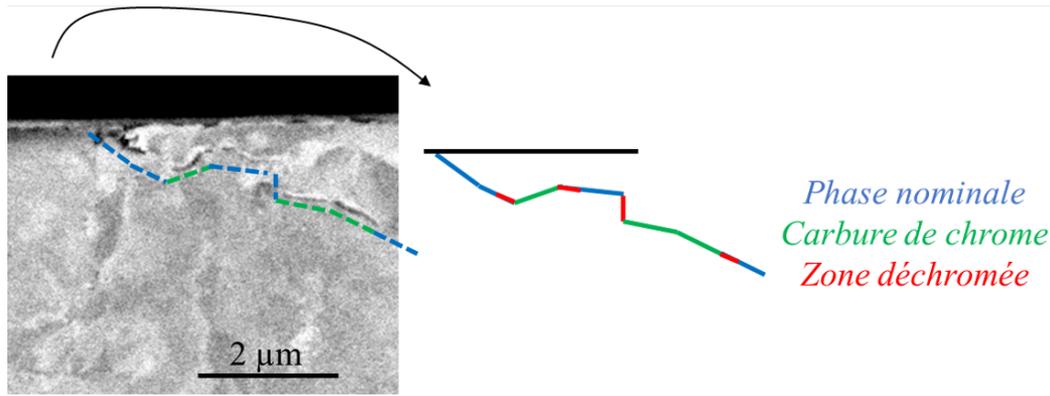


FIGURE 159 – Exemple de reconstruction d'un joint filaire numérique à partir d'une observation expérimentale. Les zones déchromées sont ajoutées automatiquement.

V-3.2 Calcul des profondeurs d'oxydation

La simulation a été conduite à 360 ° C, pour une teneur en hydrogène dissous de 20 mLH_2/kgH_2O et des durées d'oxydation comprises entre 304 et 8849 h. Les paramètres du modèle non ajusté et de l'*ajustement 1* ont été testés séparément.

La comparaison entre la profondeur de pénétration calculée et la profondeur expérimentale mesurée est reportée sur la figure 160. Les résultats concernent (a) la simulation avec les jeux de paramètres de la phase *nom* non ajustés et (b) avec les paramètres de l'*ajustement 1*.

Le tableau 32 détaille le nombre de joints pour lesquels l'estimation est inférieure au cas réel, égale au cas réel ou conservatrice vis-à-vis du cas réel, pour chaque jeu de paramètres, avec la tolérance de 10%.

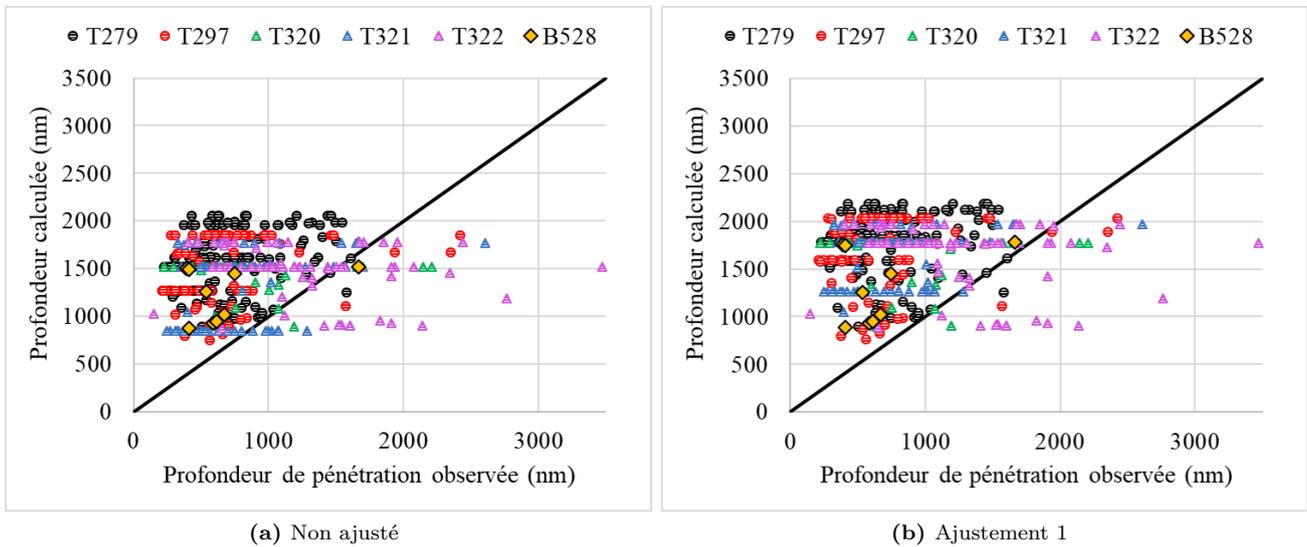


FIGURE 160 – Comparaison entre les profondeurs de pénétrations d'oxyde calculées et mesurées expérimentalement pour les joints primaires. La droite noire correspond aux cas où $p_{calc} = p_{obs}$.

Quel que soit le jeu de paramètres utilisé, la plupart des points se situent au-dessus de la bissectrice (droite noire), pour laquelle $p_{calc} = p_{moy}$, c'est-à-dire que dans la majorité des cas la modélisation est conservatrice. Cela concerne 84% et 89% des joints simulés, respectivement pour le modèle non ajusté et l'*ajustement 1*. Par ailleurs, une grande dispersion est observée au niveau du nuage de points expérimentaux pour une coulée donnée, tandis que les prévisions tendent à s'aligner sur une valeur constante. Ce point sera abordé dans la discussion sur l'origine des écarts.

Les joints dont la simulation est inférieure à la valeur réelle sont plus nombreux dans le cas du

modèle non ajusté (8% contre 5% pour l'ajustement 1).

La proportion de joints pour lesquels la simulation est exacte pour les deux jeux de paramètres et vaut 8% pour le modèle non ajusté et 6% pour l'ajustement 1.

Les écarts Δ_p entre les profondeurs moyennes sont plus faibles pour le jeu de paramètre non ajusté mais la valeur de l'écart entre les maxima est plus importante : -1413 nm contre -1288 nm pour l'ajustement 1. Ces écarts correspondent à des cas où les profondeurs d'oxydation sont sous-estimées par le calcul.

TABLEAU 32 – Pourcentage de joints pour lesquels l'estimation est inférieure, égale ou conservative par rapport au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l'estimation et la réalité expérimentale, détaillés pour chaque jeu de paramètres. La simulation concerne les joints primaires, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 8849 h à 360 ° C.

	Inférieure	Exacte	Conservative	$\Delta_{p,moy}$ (nm)	$\Delta_{p,min}$ (nm)	$\Delta_{p,max}$ (nm)
Non ajusté	8%	8%	84%	663	606	-1413
Ajustement 1	5%	6%	89%	860	615	-1288

En l'état, les jeux de paramètres conduisent à des résultats proches. La différence que nous avons montré dans la partie précédente concerne principalement les essais de courte durée (304 h), dont l'ajustement du comportement s'est basé sur l'étude des joints de grains de la coulée référencée T321.

2.(a) Conséquences sur la prévision de la sensibilité à la CSC

Les conséquences de ces écarts sur les prévisions de la sensibilité à la CSC sont à considérer d'un point de vue de l'amorçage. Dans la description phénoménologique de l'amorçage par le modèle local de CSC, la probabilité d'amorcer un joint oxydé repose sur le temps nécessaire pour atteindre la profondeur critique d'amorçage. Les travaux de Caballero ont montré que cette profondeur se situait à 300 nm pour l'A600 en milieu primaire [9]¹. Les droites rouges sur la figure 161 montrent qu'à 300 nm, le rapport p_{calc}/p_{obs} varie entre 4,5 et 8 pour l'ajustement 1 et entre 3 et 7 pour les paramètres non ajustés. Cela montre qu'en l'état, le risque d'amorçage est surestimé car la profondeur critique est atteinte trop rapidement par le calcul. Il est d'autant plus surestimé pour l'ajustement 1.

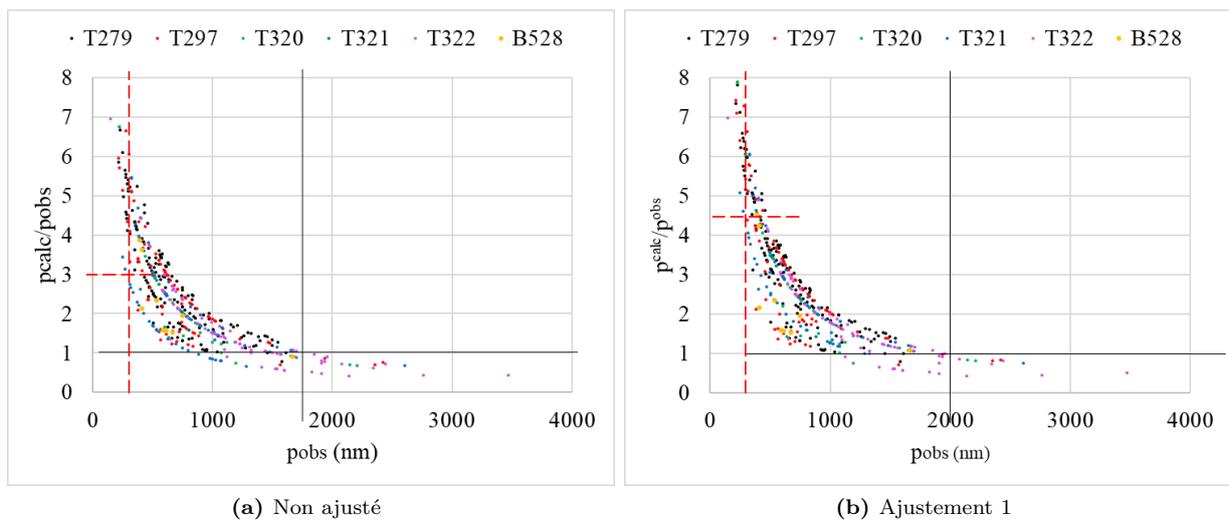


FIGURE 161 – Évolution du rapport p_{calc}/p_{obs} en fonction de la profondeur de pénétration d'oxyde observée.

2.(b) Origine des écarts et analyse de sensibilité

Plusieurs explications peuvent être proposées pour justifier les écarts observés :

1. Nous évaluerons par la suite des profondeurs critiques d'amorçage pour les coulées modèles référencées T279DEF01 et T321 dans le chapitre 5

- la modélisation de l'oxydation se base sur une loi enveloppe tandis que les profondeurs de pénétration d'oxyde suivent une dispersion naturelle. Il en résulte nécessairement une surestimation des profondeurs expérimentales les plus faibles, d'autant que nous avons montré dans le début de ce chapitre que les différentes coulées se comportent de manière différente vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire. Ainsi, la figure 162 montre que le rapport p_{calc}/p_{obs} n'évolue pas entre les mêmes bornes inférieures et supérieures selon la coulée. Les coulées référencées $T279DEF01/REF01$ sont celles pour lesquelles les écarts sont les plus dispersés (toutes durées confondues). Il s'agit aussi de la coulée pour laquelle le nombre de données expérimentales collectées est le plus important.

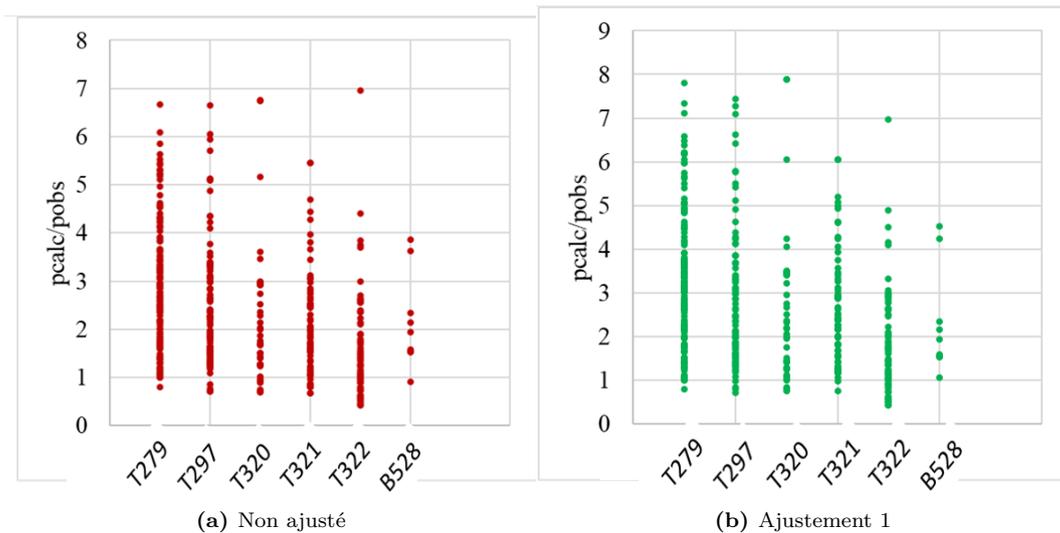


FIGURE 162 – Evolution de l'écart entre la profondeur d'oxyde au joint primaire calculée p_{calc} et observée p_{obs} , en fonction des coulées d'alliage 600 pour une simulation à $360^{\circ}\text{C} - 20mLH_2/kgH_2O$ avec (a) les paramètres non ajustés et (b) l'ajustement 1.

- les carbures de chrome n'ont probablement pas tous pu être identifiés au MEB et donc n'ont pas pu être simulés au niveau de l'oxydation du joint de grains. De la même manière, la zone déchromée éventuellement associée n'a pas pu être mise en évidence au MEB. Une simulation de l'oxydation des joints réels évoqués ci-dessus a été conduite, cette fois avec une longueur de la zone déchromée fixée à 0 nm. Pour les deux jeux de paramètres, les résultats sont identiques à ceux qui ont été présentés, tant en matière d'écarts que de pourcentages de joints pour lesquels l'estimation correspond à la réalité expérimentale.

Une étude de sensibilité a ensuite été effectuée pour évaluer l'influence du GBC sur le résultat de la simulation de l'oxydation de 50 joints modèles, construits aléatoirement avec les paramètres suivants :

- GBC : 14^2 , 30^3 ou $60\%^4$.
- taille de carbure : 100 nm^5
- longueur de la zone déchromée : 30 nm.
- conditions de simulation : 1000 h, 360°C , $20mLH_2/kgH_2O$.
- jeux de paramètres : modèle non ajusté.

Les résultats de la simulation montrent que 50% des joints de grains présentent une profondeur d'oxydation comprise entre :

- 750 et 1250 nm pour un GBC de 14%. La valeur maximale de pénétration d'oxyde est de 1280 nm.
- 750 et 870 nm pour un GBC de 30%. La valeur maximale de pénétration d'oxyde est de 1280 nm.
- 730 et 770 nm pour un GBC de 60%. La valeur maximale de pénétration d'oxyde est de 920 nm.

Il existe un facteur 1,6 entre les valeurs médianes et 1,4 entre les valeurs maximales atteintes. Une sous-estimation de la densité de carbures aux joints de grains a donc bien une influence sur

2. GBC estimé pour la coulée référencée $T279REF01$

3. GBC estimé pour les coulées référencées $T297, T320\text{et}T322$

4. surestimation artificielle du GBC sur le postulat que tous les carbures n'ont pas pu être observés

5. taille des carbures difficilement observables au MEB

les résultats de la simulation et pourrait justifier du fait que certaines profondeurs observées soient fortement surestimées par le modèle. Caballero montre par ailleurs que pour un GBC équivalent, si les carbures présentent une taille inférieure à 100 nm, les profondeurs moyennes seront d'autant plus réduites que la taille du carbure est faible [9].

- La figure 161 montre que les durées pour lesquelles les estimations ne sont pas conservatives concernent : (i) la coulée référencée $T321$ à 304 h pour les paramètres non ajustés et (ii) la coulée référencée $T322$, à 2xxx et 4xxx h d'oxydation pour les deux jeux de paramètres. Le premier point (i) avait justifié l'*ajustement 1*, il est donc cohérent de ne pas être conservatif avec le modèle non ajusté. Le deuxième point (ii) avait été mis en évidence au niveau des résultats : certaines coulées se comportent différemment des autres et ces écarts n'ont pas été considérés dans la modélisation.

Ainsi, du fait que les deux jeux de paramètres conduisent à un pourcentage de profondeurs d'oxydation sous-estimées quasiment similaire, **nous conserverons les paramètres du modèle non ajusté pour la cinétique d'oxydation des joints primaires**, car (1) ils conduisent à des écarts entre les valeurs moyennes plus faibles sans pour autant dégrader déraisonnablement la description des premiers instants d'oxydation et (2) ils ont donné satisfaction pour la description de précédentes études [53,190], en plus de nos résultats.

V-4 Simulation des joints secondaires réels

V-4.1 Construction des joints

Une base de données de 81 joints secondaires a été construite. Les joints concernent toutes les coulées testées à 360°C ($T279DEF01$, $T297$, $T320$, $T321$ et $T322$). Seuls les joints pour lesquels il a été possible de mesurer une longueur d'amas d'inclusions et des longueurs de phase *nom* ont été reconstruits. Ainsi, ne sont concernés que les joints pour lesquels les amas d'inclusions émergent en surface. Les joints pour lesquels la taille d'amas est supérieure à 100 000 nm n'ont pas été reconstruits pour des raisons de lourdeur de calcul et également car ces dimensions sont très importantes par rapport aux profondeurs d'oxydation des joints de grains. Les carbures, s'ils ont été observés, ont été positionnés sur le joint filaire.

La figure 163 illustre schématiquement un exemple de reconstruction d'un joint filaire numérique à partir d'une observation expérimentale.

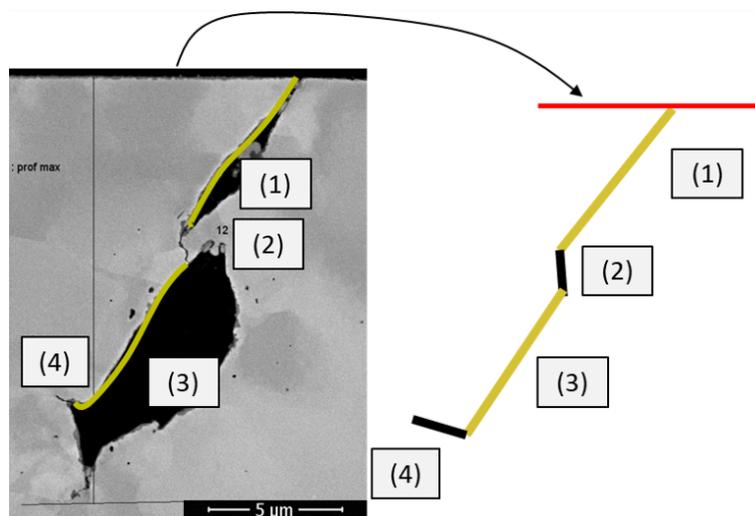


FIGURE 163 – Exemple de construction d'un joint filaire numérique à partir d'une observation expérimentale. En jaune : les amas d'inclusions. En noir : les portions d'alliage. La ligne rouge positionne la surface.

Cette base de données a été scindée en deux jeux, avec une répartition équitable de durées d'oxydation pour chaque coulée modèle. Ainsi, si 10 joints de la coulée référencée $T321$ ont été oxydés

expérimentalement 304 h, 5 joints ont été placés dans le premier jeu de données et 5 dans le deuxième jeu de données.

Le premier jeu sera utilisé pour discuter de la simulation et de la pertinence du choix des lois cinétiques : il sera dénommé jeu de données *simulation*. Il contient 43 joints secondaires :

- parmi eux, un joint est concerné par un chaînage de deux amas d'inclusions d'oxyde ;
- la taille moyenne des amas $a_{0,moy}$ est de $16\,458 \pm 20\,191$ nm ;
- l'amas le plus long mesure 81 788 nm et le plus petit amas mesure 545 nm.

Le deuxième jeu de données permettra d'évaluer les ajustements effectués à partir du jeu *simulation*. Il sera dénommé jeu de donnée *évaluation*. Il contient 38 joints secondaires :

- la taille moyenne des amas $a_{0,moy}$ est de $18\,592 \pm 20\,968$ nm ;
- l'amas le plus long mesure 85 285 nm et le plus petit amas mesure 790 nm.

V-4.2 Calcul des profondeurs d'oxydation

La simulation a été effectuée sur les 43 joints du jeu de données *simulation*, pour des durées comprises entre 304 et 7180 h d'oxydation à 360° C. Le niveau d'hydrogène dissous vaut $20\text{ mlH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$. Bien que les paramètres du modèle non ajusté aient été retenus pour la cinétique d'oxydation des joints primaires, la cinétique d'oxydation des joints secondaires a été évaluée à partir des jeux de paramètres du modèle non ajustés et de l'ajustement 1. La profondeur de dégradation de la phase *Ox* est constante dans le temps.

La figure 164 présente l'évolution de la profondeur de dégradation (dissolution de *Ox* et oxydation de *nom*) par rapport aux profondeurs expérimentalement mesurées. Les figures (a) et (c) sont des agrandissements du graphique au niveau des profondeurs < 8000 nm.

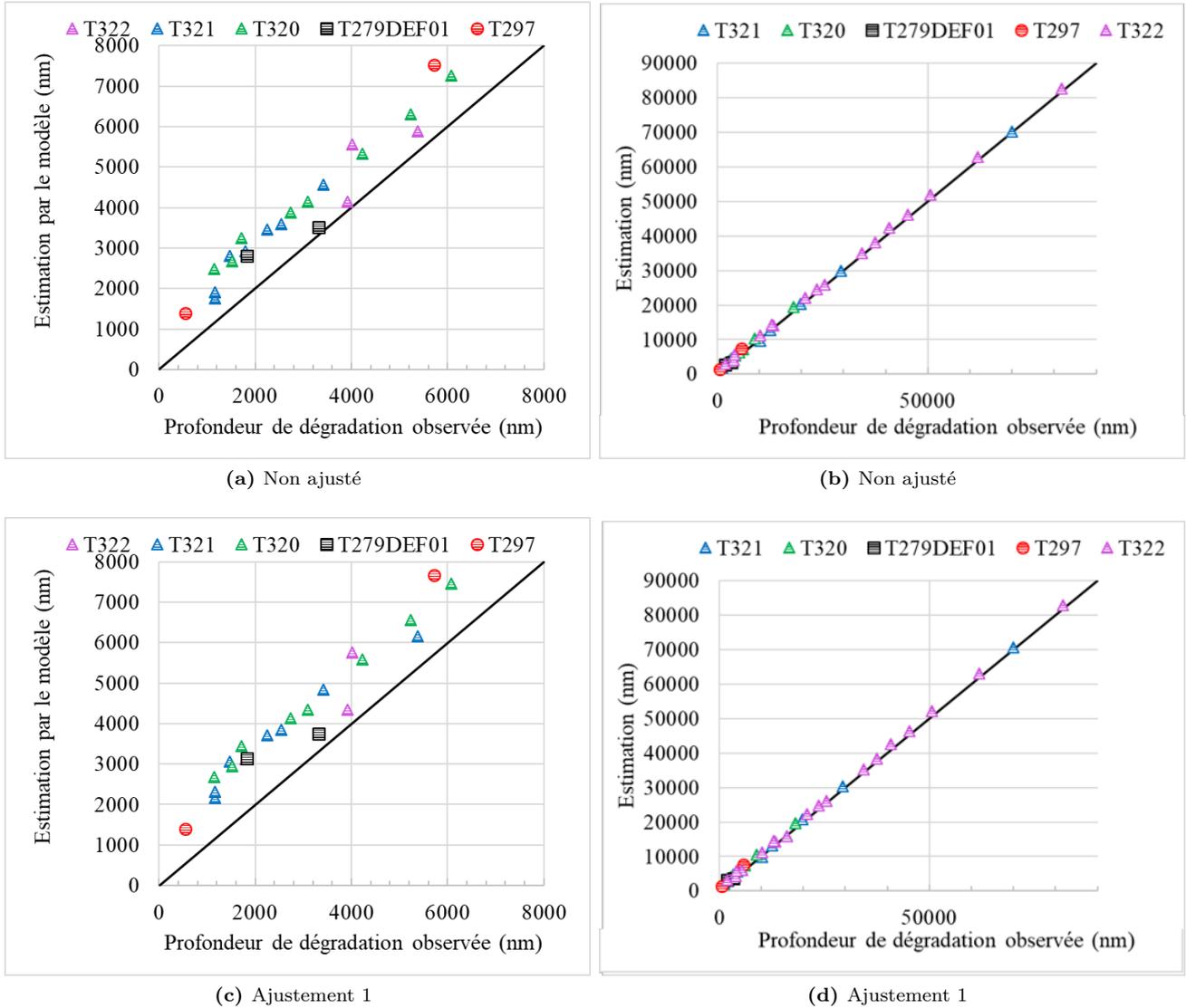


FIGURE 164 – Comparaison des profondeurs de dégradation estimées par la modélisation par rapport à la réalité expérimentale pour (a-b) les paramètres non ajustés et (c-d) l'*ajustement 1*. (a-c) : Détail sur les profondeurs < 8000 nm. La droite noire correspond au cas où $p_{calc} = p_{obs}$.

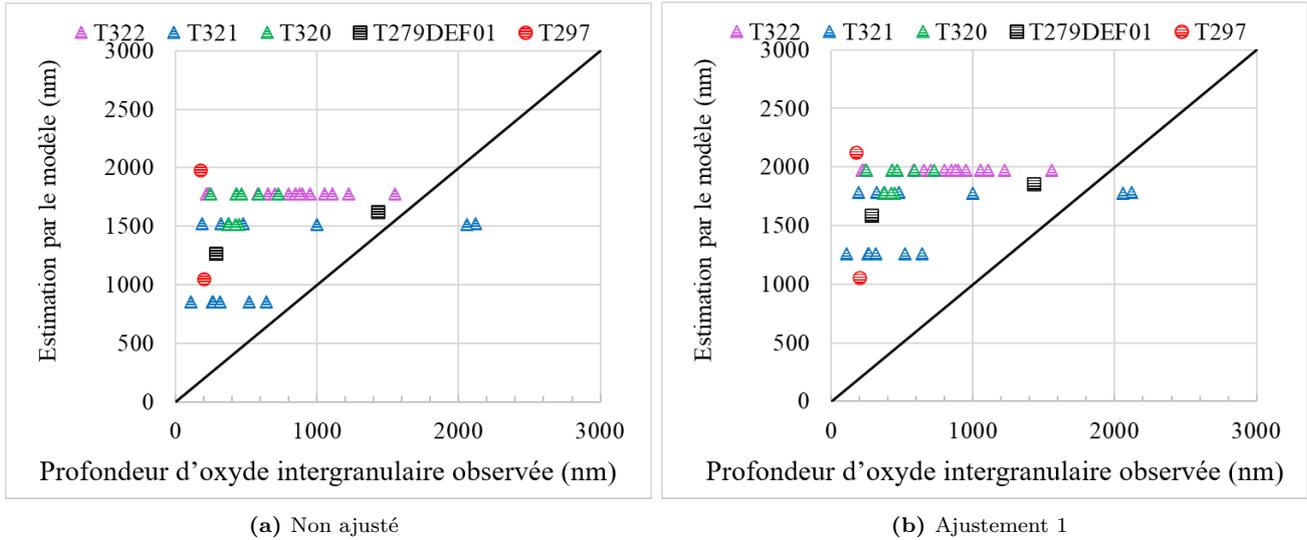


FIGURE 165 – Comparaison des profondeurs d’oxydation aux joints secondaires calculées en fonction des profondeurs observées expérimentalement pour (a) les paramètres non ajustés et (b) l’ajustement 1. La droite noire correspond au cas où $p_{calc} = p_{obs}$. La longueur des amas en amont du ou des joints secondaires a été retranchée.

La figure 165 présente l’évolution de la profondeur d’oxydation aux joints secondaires calculée, en fonction de la profondeur observée. La longueur des amas en amont du ou des joints secondaires a été retranchée.

Le tableau 33 liste les pourcentages de joints (exclusion faite des longueurs de la phase *Ox*) pour lesquels la modélisation est inférieure, égale ou supérieure à l’expérimental, avec une tolérance à 10%, ainsi que la valeur des écarts (valeur absolue) moyens, maximum et minimum pour chaque jeu de paramètres.

TABEAU 33 – Pourcentage de joints pour lesquels l’estimation est inférieure, égale ou supérieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l’estimation et la réalité expérimentale, détaillés pour chaque jeu de paramètres. La simulation concerne les joints secondaires, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 7180 h à 360 ° C. Les résultats concernent seulement l’oxydation du joint de grains, la longueur en amont des amas a été retranchée.

	inférieur	égale	supérieure	$\Delta_{p,moy}$ (nm)	$\Delta_{p,min}$ (nm)	$\Delta_{p,max}$ (nm)
Non ajusté	0%	7%	93%	918	745	-139
Ajustement 1	0%	5%	95%	1162	1085	4

Il est constaté que :

- pour l’ensemble des conditions matériaux et expérimentales testées, quel que soit le jeu de paramètre ou la longueur de la phase *Ox*, les profondeurs de dégradation (figure 164) estimées s’alignent avec la bissectrice. Cela est lié au fait que l’oxydation induite par le milieu primaire est minime comparée à la taille des amas d’inclusions dissoutes. Cela montre également que l’hypothèse formulée pour le comportement de la phase *Ox* conduit à des résultats qui sont cohérents avec la réalité expérimentale. Lorsque la longueur de cette phase est retranchée, des dispersions sont observées (figure 165).

- les deux jeux de paramètres conduisent à un pourcentage de profondeurs d’oxydation évaluées avec exactitude (tolérance de 10%) de 7 et 5%, respectivement pour les paramètres non ajustés et l’ajustement 1.

- dans le reste des cas, le modèle est conservatif.

- les écarts entre les profondeurs d’oxydation moyennes et la réalité expérimentale sont systématiquement plus faibles pour le modèle non ajusté. En revanche, la profondeur maximale est mieux décrite

par les paramètres de l'ajustement 1.

V-4.3 Discussions des hypothèses et réajustements

Cette section permettra de discuter des hypothèses qui ont été formulées lors du choix des lois cinétiques par la comparaison entre la réalité expérimentale et la simulation. À la suite de cela, de nouveaux ajustements seront exposés pour progresser dans l'identification du processus réel de corrosion.

3.(a) Validation des hypothèses

La simulation du comportement de 43 joints qui contiennent des inclusions d'oxyde a permis de tester la validité des hypothèses formulées lors du choix des lois cinétiques.

Le choix des lois cinétiques pour chaque phase semble pertinent car les données simulées s'alignent avec la bissectrice, quels que soient les paramètres matériaux ou expérimentaux. Ainsi, l'hypothèse d'une dissolution quasi instantanée pour la phase Ox et de l'oxydation des joints de grains secondaires selon la cinétique nom permet de reproduire les tendances observées expérimentalement.

En revanche, des écarts plus importants au niveau des profondeurs moyennes sont observés pour la simulation du système amas - joint secondaire, par rapport à la simulation des joints primaires : respectivement 918 nm contre 663 nm pour le modèle non ajusté et 1162 nm contre 860 nm pour l'ajustement 1. A l'instar de ce qui a été montré précédemment, l'ajustement 1 conduit à de plus grands écarts avec les moyennes expérimentales, bien que la tendance sur les maxima soit plus fidèlement reproduite.

Ces résultats pourraient suggérer que la cinétique d'oxydation des joints secondaires est différente de celle des joints primaires ou bien que l'hypothèse de la dissolution instantanée de la phase Ox est un peu forte.

Nous nous proposons de vérifier, par le biais d'un réajustement des paramètres matériaux, l'hypothèse d'une cinétique d'oxydation différente pour les joints secondaires, dans l'objectif de réduire les écarts entre les moyennes sans pour autant dégrader le côté conservatif du modèle.

3.(b) Réajustement des paramètres matériaux

Un ajustement des paramètres matériaux de la phase nom des joints secondaires a été effectué. Les paramètres b_{nom} et c_{nom} ont été modifiés pour réduire les écarts entre les profondeurs d'oxydation estimées et les profondeurs observées, sans modifier la fraction de joints pour laquelle le modèle sous-estime la réalité.

Les paramètres qui ont conduit au meilleur ajustement sont listés dans le tableau 34. La figure 166 compare la courbe de la cinétique d'oxydation de l'ajustement 2 à celle du modèle non ajusté avec les profondeurs expérimentales des joints secondaires et les intervalles de confiance à 95%. Cet ajustement est un juste milieu entre une description satisfaisante des premiers instants d'oxydation sans pour autant conduire à une forte surestimation des tendances pour les temps longs d'oxydation.

TABLEAU 34 – Paramètres matériaux de la loi d'oxydation pour la phase de teneur nominale en chrome (nom, s) des joints secondaires selon l'ajustement 2.

$b_{nom,s}$ (nm)	$c_{nom,s}$ (h^{-1})
1,85E5	0,1

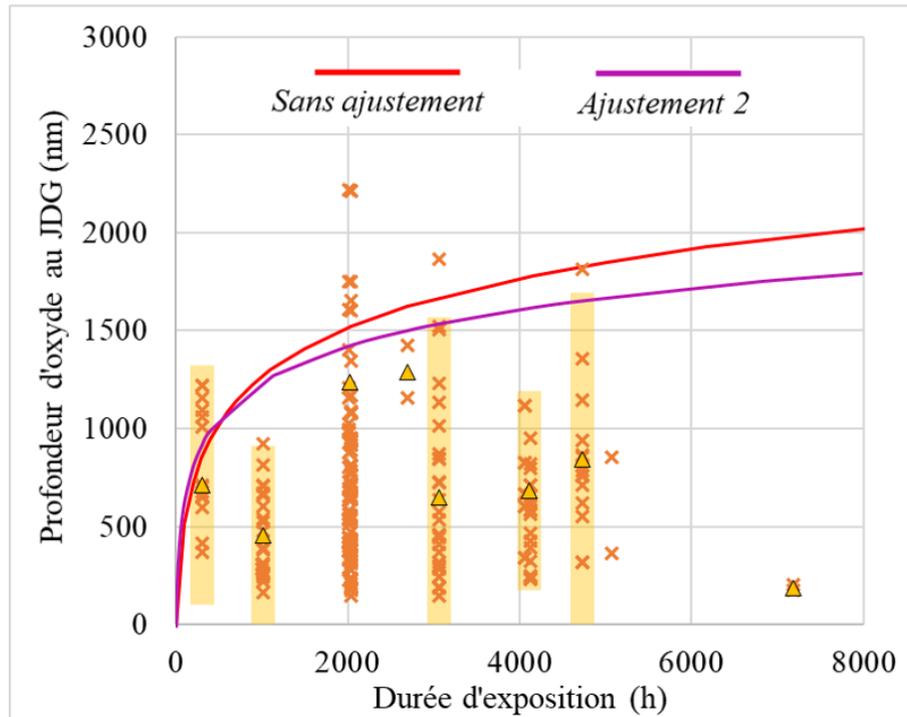


FIGURE 166 – Cinétique d’oxydation de l’ajustement 2, comparée aux profondeurs observées au niveau des joints secondaires et au modèle non ajusté.

Le tableau 35 détaille le pourcentage de joints pour lesquels le modèle sous-estime, équivaut ou surestime la réalité expérimentale (avec une tolérance de 10%) ainsi que la valeur des écarts. La fraction de joints sous-estimés est supérieure à ce qui a été trouvé au niveau des paramètres non ajustés (5%). Le modèle reste conservatif dans 90% des cas. L’écart entre les valeurs moyennes a pu être réduit mais reste supérieur à celui des profondeurs de pénétration d’oxyde aux joints primaires. L’écart sur le maximum est moins bon que pour le modèle sans ajustement.

TABLEAU 35 – Pourcentage de joints pour lesquels l’estimation est inférieure, égale ou supérieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l’estimation et la réalité expérimentale, pour le jeu de paramètres de l’ajustement 2. La simulation concerne les 43 joints secondaires de la base de données *simulation*, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 7180 h à 360 ° C.

	inférieure	égale	supérieure	$\Delta_{p,moy}$ (nm)	$\Delta_{p,min}$ (nm)	$\Delta_{p,max}$ (nm)
Ajustement 2	5%	5%	90%	808	814	-362

V-4.4 Evaluation de l’ajustement 2

Nous proposons dans cette section d’évaluer l’ajustement 2 et de le comparer au modèle non ajusté, sur la base de la population de joints de grains pour laquelle la simulation conduit à une sous-estimation des observations et sur la valeur des écarts entre les moyennes et les maxima. Pour ce faire, le comportement des 38 joints secondaires de la base de données *évaluation* a été simulé à 360 ° C pour des durées comprises entre 304 h et 4120 h. Le niveau d’hydrogène dissous vaut 20 mL $H_2/kg H_2O$.

La figure 167 montre l’évolution des profondeurs d’oxyde intergranulaire aux joints secondaires calculées (sans considérer la longueur des amas) en fonction de la profondeur mesurée, pour chaque jeu de paramètres. Le tableau 36 liste la valeur des écarts entre calcul et mesure expérimentale ainsi que les fractions de joints pour lesquels le modèle est équivalent ou sous-estime la réalité expérimentale, avec une tolérance de 10%.

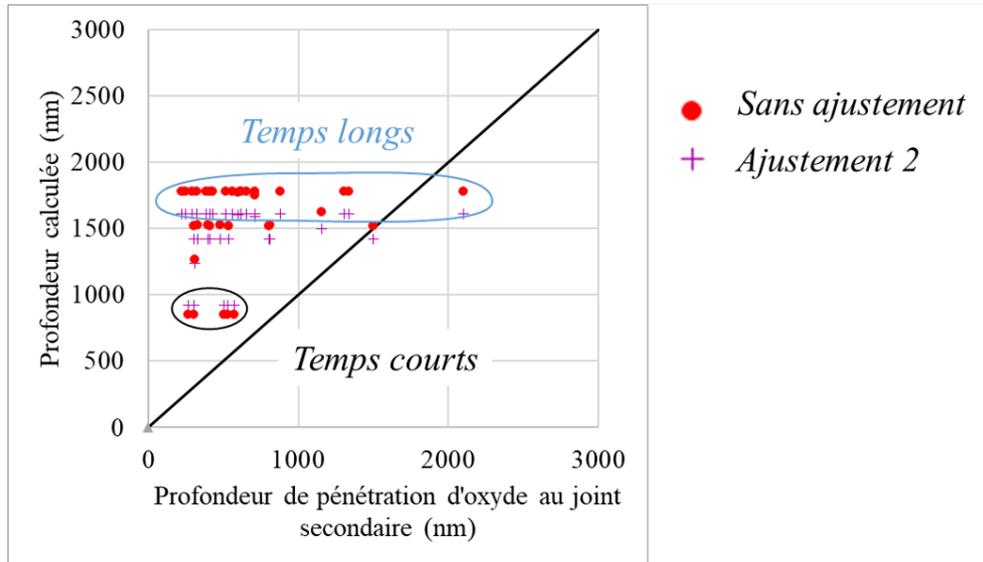


FIGURE 167 – Comparaison des profondeurs de pénétration d’oxyde aux joints secondaires observées et calculées d’après les paramètres non ajustés ou *ajustement 2*. La droite noire correspond au cas où $p_{calc} = p_{obs}$.

TABLEAU 36 – Pourcentage de joints pour lesquels l’estimation est inférieure au cas réel et valeurs des écarts Δ_p entre l’estimation et la réalité expérimentale, pour le jeu de paramètres non ajusté et l’*ajustement 2*. La simulation concerne les 38 joints secondaires de la base de données *évaluation*, toutes coulées confondues, oxydés entre 304 et 4120 h à 360 ° C.

	inférieure	exacte	$\Delta_{p,moy}$ (nm)	$\Delta_{p,min}$ (nm)	$\Delta_{p,max}$ (nm)
Non ajusté	3%	3%	928	63	511
Ajustement 2	3%	6%	775	700	344

Il est remarqué que :

- quels que soient les paramètres utilisés, la modélisation est juste ou conservatrice dans 97% des cas, avec un seuil de tolérance sur les écarts de 10%.

- l’*ajustement 2* est celui pour lequel les écarts entre les profondeurs moyennes et maximales sont les plus faibles. Il permet de mieux décrire le comportement en oxydation sur les temps longs (ellipse bleue sur la figure 34) sans dégrader la description des temps courts.

Synthèse : simulation des données expérimentales

La simulation des données expérimentales par la construction de joints réels primaires et de joints réels secondaires a permis de retenir les paramètres de simulation suivants :

(i) la phase de teneur nominale en chrome des joints primaires suit la cinétique d’oxydation telle qu’elle est actuellement définie par le modèle local. Les paramètres matériaux sont les suivants :

$$b_{nom} = 255\ 000\ \text{nm};$$

$$c_{nom} = 0,03\ h^{-1}.$$

(ii) l’hypothèse que les inclusions d’oxyde se dissolvent *instantanément*, *i.e.* permettent l’accès du milieu aux joints sous-jacents, conduit à des résultats qui sont proches de la réalité expérimentale ;

(iii) la phase d'alliage de teneur nominale en chrome en aval d'un amas d'inclusions d'oxyde, premièrement considérée avec la même cinétique que les joints primaires, a nécessité de proposer un réajustement. Les paramètres sont ceux définis par l'*ajustement 2*, qui a été évalué sur un jeu de données expérimentales séparé. Les paramètres matériaux sont les suivants :

$$b_{nom,s} = 185\,000 \text{ nm};$$

$$c_{nom,s} = 0,1 \text{ h}^{-1}.$$

Ce jeu de paramètres permet de réduire les écarts constatés aux temps longs, sans dégrader les différences au niveau des profondeurs calculées à l'issue des temps courts.

VI. Simulation du comportement de joints modèles et étude de sensibilité

Nous avons développé dans le chapitre 2 la construction de joints de grains synthétiques qui contiennent des inclusions. À présent, nous allons utiliser cette modélisation pour étendre la discussion des modèles définis sur la base de la simulation du comportement en oxydation de joints fictifs.

VI-1 Mise en place de la simulation

VI-1.1 Construction des joints

La simulation a été conduite sur des jeux de données qui contiennent 100 joints de grains synthétiques. Par souci de rapidité d'exécution du code de calcul, il a été fait le choix de réduire la banque de données à des amas d'inclusions Al_{ox} (paramètres de taille de la direction L).

Chaque amas contient aléatoirement entre 1 ou 2 inclusions. Selon les simulations qui seront décrites, le nombre d'amas simulés varie de 1 à 4.

Les amas d'inclusions émergent aléatoirement à la surface. La longueur d'alliage qui précède le premier amas d'inclusion est tirée aléatoirement dans une loi normale dont nous expliciterons les paramètres pour chaque simulation.

Les phases suivantes sont considérées (la figure 168 illustre un exemple pour 50 joints de grains) :

- la phase Ox (jaune)
- la phase en amont du premier amas correspond à la phase d'alliage 600 de teneur nominale en chrome du joint primaire (bleu foncé).
- la phase qui sépare deux amas d'inclusions distincts (bleu clair) et celle en aval du dernier amas (noir) correspond à la phase d'alliage 600 de teneur nominale en chrome, identifiée comme la phase de joint secondaire. La raison de la distinction sera discutée lors de la présentation des paramètres.
- les carbures ne sont pas simulés.

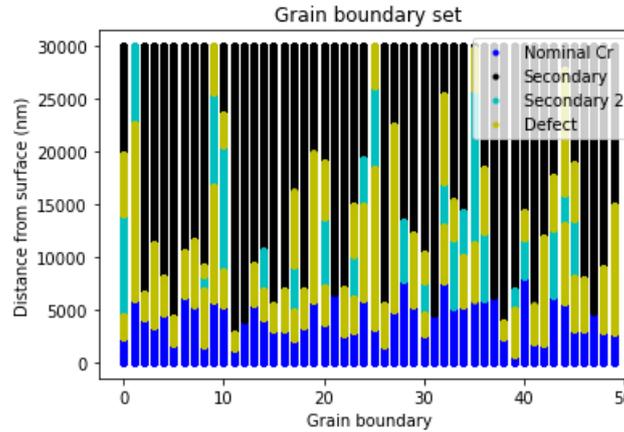


FIGURE 168 – Construction de 50 joints modèles qui contiennent aléatoirement 1 ou 2 amas d’inclusions et qui sont enterrés aléatoirement sous la surface. La surface en contact avec le milieu primaire simulé est représentée en bas (à 0 nm).

VI-1.2 Données de la simulation

Les données d’entrée de la simulation sont les suivantes :

- **joints de grains** : chaque nouvelle simulation est effectuée sur un nouveau jeu de 100 joints de grains aléatoires. Les carbures et les zones appauvries en chrome ne sont pas considérés.

- **durée d’oxydation** : entre 1000 et 10 000 h.

- **conditions du milieu** : 360 ° C et teneur en hydrogène dissous de 20 mL H₂/kg H₂O.

- **paramètres du modèle** :

(i) pour la phase d’alliage 600 qui émerge en surface et de teneur nominale en chrome : b_{nom} et c_{nom} (cas d’un joint primaire) selon les paramètres du modèle non ajusté ;

(ii) pour la phase de joint secondaire : $b_{nom,s}$ et $c_{nom,s}$ selon les paramètres de l’ajustement 2. Dans un premier temps, les portions de joints qui séparent deux amas d’inclusions sont testées avec la même cinétique que les portions d’alliage de phase secondaire en aval du dernier amas simulé. Dans un second temps, l’influence d’un coefficient multiplicateur f_b sera été testée. Il est appliqué à $b_{nom,s}$ de sorte que $b'_{nom,s} = f_b * b_{nom,s}$. Cette étude repose sur l’hypothèse que la cinétique d’oxydation suivie par la portion d’alliage résulte d’une oxydation depuis des fronts différents (figure 169), ce qui se justifie par la morphologie tridimensionnelle des amas d’inclusions d’oxyde et de fait, par la capacité du milieu à atteindre des joints de grains par d’autres accès que la surface dans une vue en coupe en deux dimensions.

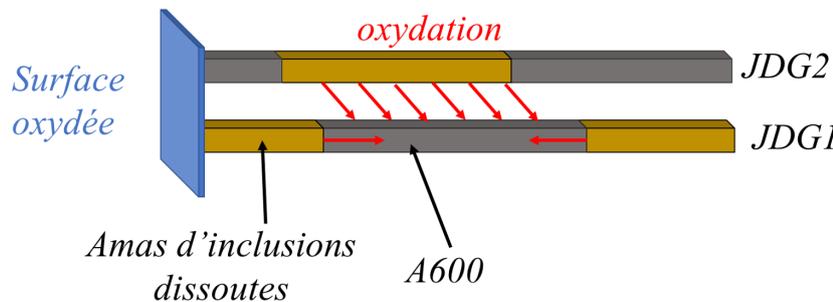


FIGURE 169 – Oxydation schématique d’une portion d’alliage 600 sur un joint de grain filaire 1D (JDG 1), accélérée par la présence d’amas d’inclusions d’oxyde dissoutes en amont, en aval et sur les joints de grains adjacents (JDG 2).

L’application d’un facteur $f_b = 2$ (qui correspond aux deux points d’applications de l’oxydation, un pour chaque amas) semble être pertinente puisque la pondération correspond ainsi à l’intégrale de

b_{nom} sur une longueur de 2, comme indiqué par l'équation 46.

$$b'_{nom,s} = \int_0^2 b_{nom,s} d(x) \quad (46)$$

Le problème se complexifie dès lors que nous considérons l'arrivée latérale du front d'oxydation (figure 169). De la même manière, il faudrait intégrer la cinétique sur chaque nanomètre d'amas adjacent (équation 47). Dans l'absolu, cette donnée n'est ni connue, ni modélisée, c'est pourquoi nous testerons d'autres facteurs accélérateurs : 2, 4 et 8, que nous comparerons à des cas où la cinétique n'est pas accélérée entre deux amas.

$$b'_{nom,s} = \int_0^{a_{tot}} b_{nom,s} d(x) \quad (47)$$

avec a_{tot} la longueur de tous les amas en contact avec la portion de joint dont l'oxydation cherche à être calculée. Un amas en amont ou en aval de la portion de joint a une longueur de 1 du fait que la représentation soit un modèle filaire.

VI-1.3 Représentativité

La représentativité des données d'entrée a été évaluée sur la base de la simulation du comportement de 100 joints modèles, pour 10 000 h d'oxydation simulées. Un seul amas de taille aléatoire⁶, sous-jacent à la surface à une profondeur aléatoire⁷ a été modélisé.

Trois simulations ont été conduites :

- les moyennes de '*profondeur de dégradation*' (oxydation de l'alliage et dissolution des inclusions) prennent les valeurs suivantes : $2775 \pm 1590 \text{ nm}$, $2620 \pm 1370 \text{ nm}$ et $2643 \pm 1403 \text{ nm}$;
- les maxima prennent les valeurs suivantes : $11\,031 \text{ nm}$, 8467 nm , 9975 nm .

Les profondeurs de dégradation moyennes calculées sont reproductibles. La variabilité au niveau des maxima est plus importante, ce qui témoigne du rôle des inclusions d'oxyde. Cependant, la variabilité expérimentale est également importante. Nous considérons ainsi qu'une population de 100 joints de grains constitue un échantillonnage suffisamment représentatif du comportement des joints de grains contenant des inclusions d'oxydes prévu par le modèle.

VI-2 Résultats

VI-2.1 Accélération de la cinétique entre les amas

L'accélération de la cinétique entre les amas a été évaluée sur la base de :

- une durée d'oxydation simulée entre 1000 et 10 000 h ;
- une distance du premier amas à la surface qui est définie par un tirage aléatoire dans une distribution arbitrairement centrée à 1000 nm, avec un écart-type de 1900 nm, de sorte qu'il est possible que des amas d'inclusions soient émergents et qu'il puisse y avoir des joints pour lesquels les amas ne seront jamais atteints après 10 000 h d'essai ;
- la présence de deux amas par joints qui contiennent aléatoirement une ou deux inclusions. La taille de chaque inclusion est définie par un tirage aléatoire dans une distribution normale centrée à 2000 nm avec un écart-type de 2900 nm, ce qui correspond à une inclusion Al_2O_3 ;

6. Dont la longueur est définie par un tirage aléatoire dans une distribution normale centrée à 2000 nm avec un écart-type de 2900 nm, ce qui correspond à un amas d'inclusions Al_2O_3 qui contiendrait une seule inclusion.

7. La distance à la surface n'est pas connue, elle a été définie par un tirage aléatoire dans une distribution arbitrairement centrée à 1000 nm, avec un écart-type de 1900 nm, de sorte qu'il est possible que, de manière raisonnable, des amas d'inclusions soient émergents et qu'il puisse y avoir des joints pour lesquels les amas ne seront jamais atteints après 10 000 h d'essai.

- la distance entre les deux amas est définie aléatoirement par un tirage dans une distribution centrée à 2000 nm, écart-type de 2900 nm, ce qui correspond aux cas des amas d'inclusions d'alumine où la distance entre amas est globalement de l'ordre de grandeur de la taille de l'amas ;

- un facteur accélérateur f_b de 1, 2, 4 ou 8 pour la phase de joint secondaire qui sépare les deux amas est appliqué au paramètre $b_{nom,s}$.

Les résultats sont évalués sur la base des profondeurs de dégradation calculées moyennes et maximales. Ils sont reportés sur la figure 170.

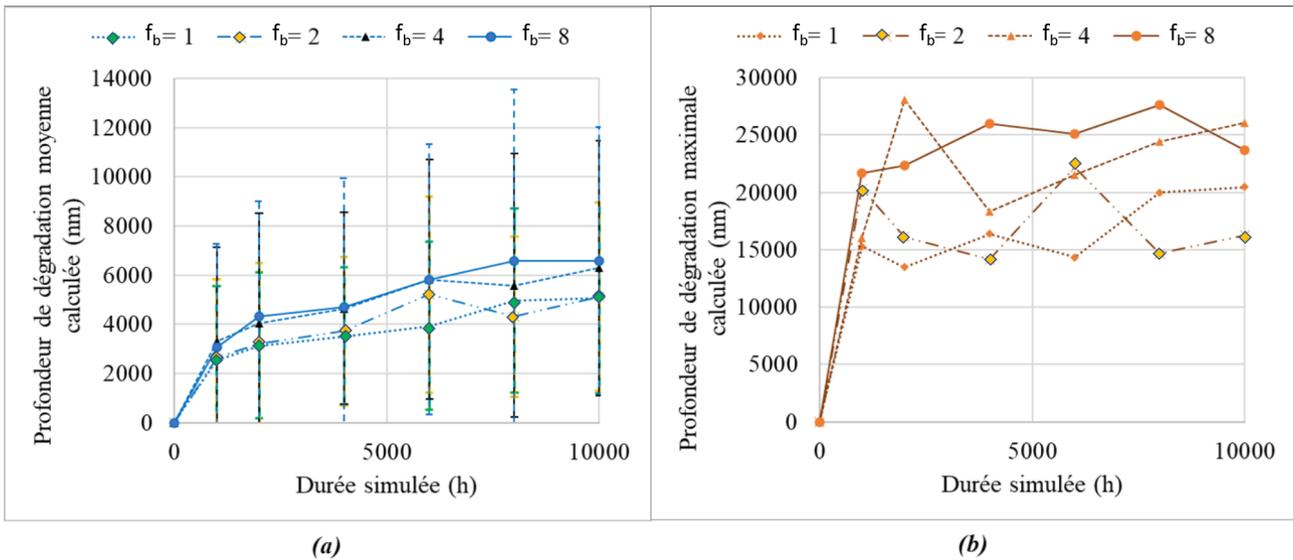


FIGURE 170 – Evolution des profondeurs de dégradation calculées (a) moyennes et (b) maximales en fonction du facteur accélérateur f_b appliqué au paramètre $b_{nom,s}$ (ajustement 2) pour la phase de joint secondaire qui sépare deux amas d'inclusions. Simulations conduites sur 100 joints de grains modèles. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.

Les profondeurs moyennes sont dépendantes du facteur accélérateur, que ce soit dans leur valeur ou dans la dispersion autour d'elles. Ainsi, les valeurs les plus importantes et la plus grande dispersion est retrouvée pour le facteur $f_b = 8$.

Aux temps courts d'oxydation (1000 h principalement), la valeur du facteur appliqué a peu d'influence sur les valeurs des profondeurs moyennes calculées. Au-delà, les valeurs peuvent varier du simple au double pour un facteur $f_b = 1$ ou $f_b = 8$.

L'évolution des profondeurs maximales n'est pas monotone avec la durée d'oxydation simulée. Cela montre qu'elle est intrinsèquement dépendante de la taille des amas d'inclusions et de la distance qui les sépare : dès lors que le deuxième amas est atteint, la profondeur maximale est importante. Un facteur important, typiquement $f_b = 8$ favorise l'accès à ce deuxième amas dès les temps d'oxydation les plus courts.

La différence entre un facteur $f_b = 1$ ou $f_b = 2$ semble faible pour les conditions simulées. Au vu de ce que nous avons expliqué plus tôt, il semble pertinent de retenir un facteur 2 du fait de la présence possible de deux fronts d'oxydation conjoints.

Dans la suite de l'étude de sensibilité, nous retiendrons $f_b = 2$.

1.(a) Accélération de la cinétique de la phase d'alliage qui émerge à la surface

De la même manière que ce que nous avons développé pour les portions d'alliage qui séparent deux amas, il est possible que la portion d'alliage en surface soit soumise à deux fronts d'oxydation : l'effet

du milieu depuis la surface et l'accès du milieu par un amas sous-jacent.

Nous avons donc testé la sensibilité de la cinétique d'oxydation de ces joints en appliquant une cinétique 'hybride' au niveau de ce point, dont les paramètres sont les suivants :

- $b_{nom,surface} = b_{nom} + b_{nom,s}$, sur le modèle du facteur $f_b = 2$ dont nous venons de discuter ;
- $c_{nom,surface} = (c_{nom} + c_{nom,s})/2$.

Les autres paramètres d'entrée sont ceux que nous avons explicités dans le paragraphe précédent.

Les résultats sont évalués sur la base des profondeurs de dégradation calculées moyennes et maximales. Ils sont reportés sur la figure 171.

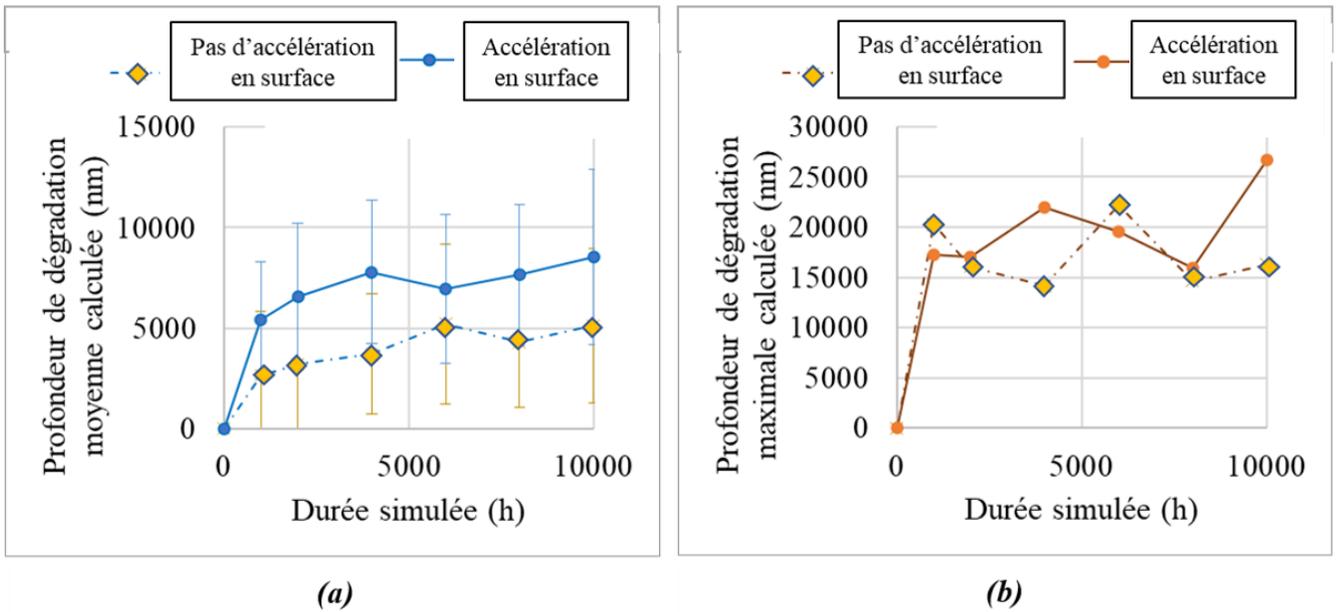


FIGURE 171 – Evolution des profondeurs de dégradation calculées (a) moyennes et (b) maximales en fonction du choix d'accélérer ou non la cinétique d'oxydation de la phase qui émerge à la surface. Simulations conduites sur 100 joints de grains modèles. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type.

L'influence sur les profondeurs moyennes est importante puisque les valeurs évoluent du simple au double. Cela témoigne du fait que les premiers amas sont atteints avec plus de facilité si la cinétique d'oxydation du joint émergeant en surface est accélérée.

L'influence sur les profondeurs maximales semble négligeable puisque cette profondeur maximale est essentiellement pilotée par la capacité du front d'oxydation à atteindre le deuxième amas, donc du facteur f_b appliqué sur la portion de joint entre deux amas plus que de la cinétique modifiée en surface.

Sur la base de ces résultats, nous estimons qu'il n'est pas pertinent de modifier la cinétique des portions d'alliage qui émergent en surface. En effet, un facteur correctif pour la cinétique d'oxydation des joints de grains entre deux amas peut se justifier par le fait de l'influence des amas adjacents et permet de raccrocher la réalité tridimensionnelle des nappes d'amas d'inclusions d'oxyde.

Dans le cas où les amas n'émergent pas en surface, il est plus difficile d'envisager l'influence de la répartition tridimensionnelle. Cela reviendrait à dire que n'importe quel amas sous-jacent est susceptible, dès les premiers instants d'oxydation, d'être en contact du milieu et donc d'influencer la cinétique d'oxydation des joints de grains. Cette hypothèse ne semble pas raisonnable. De plus, dans l'optique d'un modèle conservatif, les résultats de la simulation montrent que ne pas la considérer ne modifie pas excessivement les profondeurs maximales calculées.

Dans la suite de cette étude, nous considérerons que la cinétique d'oxydation des joints qui émergent en surface, en amont des amas d'inclusions, est identique à celle de la phase de teneur nominale en chrome des joints primaires.

VI-2.2 Nombre d'amas

Nous avons évalué l'influence du nombre d'amas (et donc de l'alliage qui sépare les amas) sur les profondeurs de dégradation calculées. La durée d'oxydation est de 10 000 h. Un facteur $f_b = 2$ est appliqué pour la phase qui sépare les deux amas, sur le paramètre $b_{nom,s}$. Aucun facteur accélérateur n'est appliqué à la phase d'alliage de teneur nominale en chrome en surface. Les joints modèles ont été construits de la façon suivante :

- la longueur totale de la phase Ox est constante et fixée à 2000 nm. Elle est répartie équitablement selon six cas de figures :

- 1 amas de 2000 nm ;
- 2 amas de 1000 nm ;
- 3 amas de 666 nm ;
- 4 amas de 500 nm ;
- 5 amas de 400 nm ;
- 6 amas de 333 nm.

- la position des amas par rapport à la surface est aléatoire et est définie par un tirage aléatoire dans une distribution arbitrairement centrée à 1000 nm, avec un écart-type de 1900 nm, de sorte qu'il est possible que des amas d'inclusions soient émergents et qu'il puisse y avoir des joints pour lesquels les amas ne seront jamais atteints après 10 000 h d'essai.

- la distance entre les amas vaut : (les deux cas de figure ont été simulés séparément) 1000 nm quel que soit le cas de figure ou la longueur de l'amas.

Les résultats sont évalués sur la base des profondeurs de dégradation calculées moyennes et maximales. Ils sont reportés sur la figure 172. Les résultats en bleu correspondent aux cas où la distance entre amas systématiquement 1000 nm (distance fixe), par opposition aux distances variables, où la longueur d'alliage entre deux amas est de la taille de l'amas. Le cas où le nombre d'amas est de 0 correspond à l'oxydation d'un joint primaire, sans l'influence d'aucune d'oxyde.

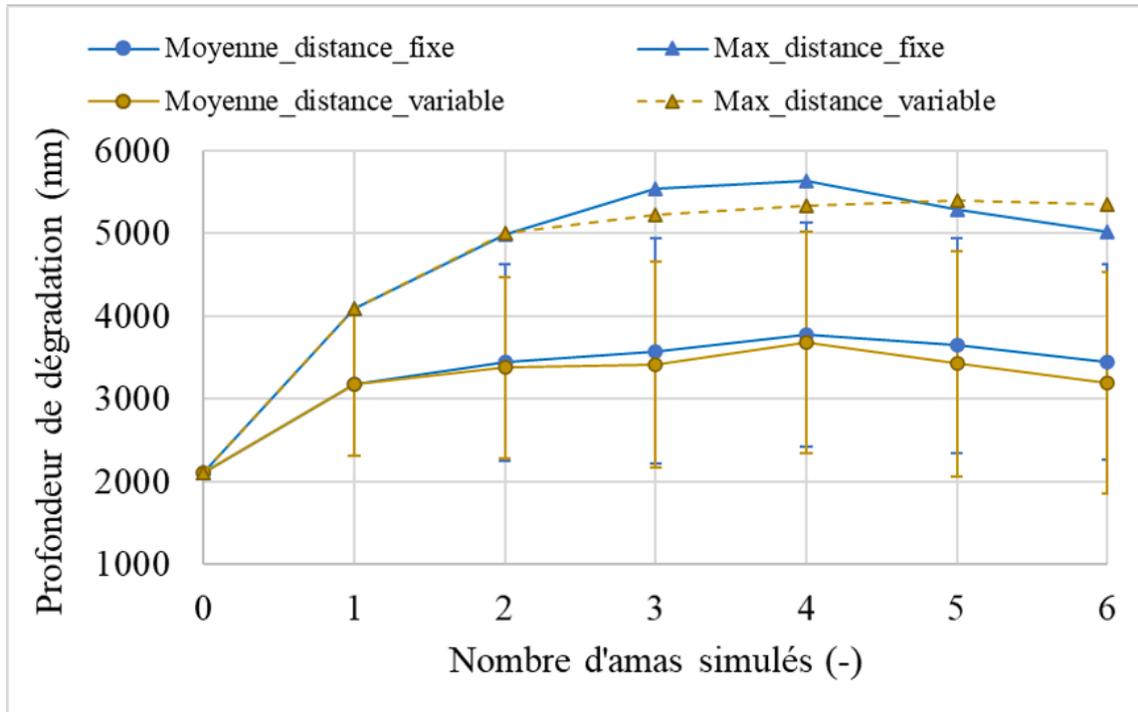


FIGURE 172 – Evolution des profondeurs de dégradation calculées en fonction du nombre d'amas simulés (la longueur totale de la phase Ox vaut 2000 nm pour tous les cas de figure). La distance entre amas vaut 1000 nm (bleu) ou la taille de l'amas (jaune). La simulation se base sur le calcul de l'oxydation de 100 joints de grains modèles, pour une durée de 10 000 h.

Les résultats montrent que les profondeurs moyennes de dégradation sont relativement peu influencées par la répartition des amas d'inclusions, que ce soit pour une longueur d'alliage entre amas du même ordre de grandeur que dans les autres simulations (bleu), ou pour une longueur de la taille de l'amas (jaune).

Une légère diminution est constatée pour un nombre d'amas supérieur à 4 pour les moyennes, dans les deux cas. Cela peut se justifier par le fait que lorsque le dernier amas est franchi, la cinétique d'oxydation retombe sur celle d'un joint secondaire, sans accélération par le facteur f_b .

Les profondeurs maximales augmentent avec le nombre d'amas puis se stabilisent lorsque celui-ci est supérieur ou égal à 3 si la distance entre amas est variable. Si elle est fixe, une légère diminution est observée quand le nombre d'amas augmente. De la même manière que pour les profondeurs moyennes calculées, cela se justifie par le retour à la cinétique non accélérée des joints secondaires ou par le fait que certains des derniers amas ne sont plus atteints par le front d'oxydation.

Ainsi, ces résultats suggèrent que, a priori, la configuration la plus néfaste concerne l'enchaînement d'amas rapprochés. A partir du moment où les amas sont suffisamment séparés pour que l'alliage entre dans le régime asymptotique de la cinétique d'oxydation, soit sur les portions entre alliage, soit à la sortie du dernier amas, il est alors possible d'observer un effet moins défavorable du chaînage d'inclusions par rapport au cas d'un seul amas de très longue taille, continu sur plusieurs dizaines de micromètres par exemple.

Ces résultats confirment donc le rôle sensibilisant des inclusions Mg_{oxyde} , pour lesquels les amas sont constitués d'un bloc continu, par rapport aux amas d'inclusions Al_{oxyde} qui se retrouvent dans le cas d'un chaînage d'inclusions, où l'oxyde a la capacité de ralentir sa progression dans l'alliage, malgré la présence de facteurs accélérateurs.

En revanche, les inclusions d'oxyde n'offrent aucune résistance à l'oxydation intergranulaire. Quel que soit le cas de figure dans laquelle la simulation a été conduite, les profondeurs d'oxydation les plus faibles sont systématiquement retrouvées dans le cas d'un joint qui ne contient aucune inclusion d'oxyde ou dans le cas d'un joint primaire où le premier amas n'est pas atteint.

Synthèse : simulation de l'oxydation de joints modèles

La simulation de l'oxydation de joints modèles a permis de conduire une étude de sensibilité. Elle a été réalisée sur la base de la simulation du comportement de 100 joints de grains modèles qui contiennent un nombre variable d'amas d'inclusions, sous-jacents à la surface à une distance aléatoirement définie. Les résultats se basent sur l'interprétation des évolutions des profondeurs de dégradation moyennes et maximales en fonction soit de la durée d'oxydation simulée, soit du paramètre étudié.

Les paramètres de la simulation retenus sont les suivants :

(i) la phase d'alliage qui émerge à la surface, même en amont d'un ou plusieurs amas d'inclusions d'oxyde, suit la cinétique d'oxydation de la phase de teneur nominale en chrome. Les paramètres sont ceux du modèle non ajusté : $b_{nom} = 255\ 000\ \text{nm}$ et $c_{nom} = 0,03\ \text{h}^{-1}$;

(ii) la phase *Ox* suit une dissolution instantanée ;

(iii) la phase d'alliage de teneur nominale en chrome, en aval d'un amas d'inclusions d'oxyde, suit la cinétique d'oxydation de la phase secondaire. Les paramètres sont ceux de l'ajustement 2 : $b_{nom,s} = 185\ 000\ \text{nm}$ et $c_{nom,s} = 0,1\ \text{h}^{-1}$;

(iv) la phase d'alliage de teneur nominale en chrome, qui sépare deux amas d'inclusions d'oxyde, suit la cinétique d'oxydation de la phase secondaire mais le paramètre $b_{nom,s}$ est pondéré par un facteur accélérateur $f_b = 2$. Il introduit l'effet tridimensionnel de la morphologie des amas d'inclusions d'oxyde, qui permet d'oxyder le joint secondaire au niveau de deux points d'application.

Les résultats obtenus montrent que les profondeurs moyennes de dégradation calculées sont relativement peu sensibles aux différents cas qui ont été étudiés. A l'inverse, la profondeur maximale de dégradation résulte intrinsèquement de la capacité du front d'oxydation à atteindre l'amas le plus enterré / le plus long.

Ainsi, les configurations critiques identifiées sont les suivantes :

(i) un amas qui émerge à la surface ou qui est facilement atteignable par le front d'oxydation et dont la taille est importante. Il s'agit typiquement du cas des amas d'inclusions Mg_{oxyde} dont la taille maximale est de plusieurs centaines de micromètres. Ces amas auront la capacité de favoriser l'oxydation des joints sous-jacents profondément enfouis ;

(ii) plusieurs amas qui se succèdent à des distances rapprochées.

Synthèse du quatrième chapitre

Le chapitre 4 s'est axé autour de la description de l'oxydation des joints primaires et des joints secondaires puis de la modélisation de la cinétique d'oxydation et de dégradation des joints de grains qui contiennent des inclusions d'oxyde. Ce résumé vise à reprendre les idées principales de ces deux parties.

D'un point de vue expérimental :

(I) L'oxydation des joints de grains est différente selon les coulées, à conditions d'essais similaires. Plusieurs pistes ont été évoquées pour discuter de ces différences de comportement. Elles concernent : la présence de carbures de chrome, des appauvrissements préférentiels en chrome au niveau des joints de grains de certaines coulées, l'influence des différences microstructurales ou encore l'influence à plus large échelle des inclusions d'oxyde qui, par leur dissolution, relâchent dans le milieu des espèces qui sont susceptibles de s'incorporer aux oxydes et donc de modifier le comportement électrochimique local.

(II) La dépendance aux paramètres environnementaux (température et écart au potentiel électrochimique d'équilibre Ni/NiO) est fidèle aux descriptions de la littérature, tant pour les joints primaires que pour les joints secondaires.

D'un point de vue modélisation :

(III) La cinétique d'oxydation des joints primaires répond aux descriptions faites par le modèle local à 360 ° C, sans ajustement requis. En revanche, la modélisation du rôle de la température (essais à 290 ° C) à partir de l'énergie d'activation (30 kJ/mol) et du ΔEcP sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde ne donne pas satisfaction. Nous suggérons de conduire des essais à potentiel électrochimique constant, en imposant des variations du couple (T , H_2 dissous) pour avoir une meilleure estimation de l'énergie d'activation.

(IV) L'oxydation des joints secondaires avec le temps suit une dépendance similaire à celle des joints primaires. Les phénomènes physiques à l'origine de leur oxydation semblent donc similaires à ceux qui opèrent au niveau des joints primaires.

(V) La modélisation des joints qui contiennent des inclusions d'oxyde se base sur les hypothèses suivantes, qui ont été vérifiées :

- les **inclusions d'oxyde** suivent une cinétique de dissolution quasi **instantanée**, ce qui traduit la capacité du milieu à accéder à n'importe quel joint sous-jacent. Cette cinétique **ne varie ni avec la durée d'exposition, ni avec les conditions du milieu**. Le franchissement d'un amas par le front d'oxyde, dans un modèle filaire en 1D, se traduit par **un saut quasi instantané (mais qui pourrait être allongé) dans la cinétique d'oxydation de la phase nominale**.
- la longueur de la phase d'inclusions d'oxyde n'influe pas sur l'oxydation du joint secondaire en aval.
- la cinétique des **joints secondaires** a, dans un premier temps, été considérée comme équivalente à celle des joints primaires, *i.e* les paramètres matériaux sont ceux de la phase *nom*. La simulation d'une quarantaine de joints secondaires a montré que les écarts avec la réalité expérimentale étaient importants. Un ajustement a été proposé : **la cinétique**

est donc différente de celle suivie par les joints primaires.

(VI) Les cas de chaînage d'amas ont été évalués mais les données expérimentales sont insuffisantes pour aboutir à une modélisation complète. Les résultats se basent donc sur une étude de sensibilité, qui a permis d'évaluer l'influence d'un facteur multiplicatif qui pondère la cinétique d'oxydation de l'alliage entouré d'amas. Ce point permet de se rapprocher du cas expérimental où le réseau d'inclusions d'oxyde est tridimensionnel. De plus, les cas les plus critiques vis-à-vis de l'oxydation intergranulaire sont estimés être ceux où (i) les amas sont nombreux et rapprochés ou (ii) peu nombreux mais très longs. Lorsque la distance entre amas est plus étendue, l'oxydation de l'alliage peut, en comparaison, être ralentie d'un amas à l'autre.

(VII) Quelle que soit la simulation du comportement en oxydation de joints fictifs, **le facteur le plus néfaste vis-à-vis de la profondeur de dégradation réside dans la taille des amas d'inclusions.** Ainsi, du point de vue de la CSC, les joints qui contiennent des amas d'inclusions d'oxyde pourraient être les maillons faibles **puisqu'ils sont plus à même, à durée équivalente, d'atteindre la profondeur critique d'amorçage.**

Le chapitre suivant permettra de discuter plus amplement le comportement en CSC de ces joints de grains primaires et des joints de grains qui contiennent des amas d'inclusions d'oxyde.

Cinquième chapitre : identification du critère d'amorçage

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'oxydation de joints de grains filaires qui contiennent des inclusions d'oxyde. Les résultats de nos simulations montrent que le facteur principal qui conditionne la profondeur de dégradation est la taille des amas d'inclusions d'oxyde. A présent, il s'agit de s'intéresser au comportement en CSC de ces joints filaires, *i.e.* à leur propension d'amorcer une fissure et à la propager.

Les connaissances apportées par les chapitres précédents nous permettent désormais (1) de modéliser une microstructure qui contient des inclusions d'oxyde et (2) de simuler le comportement en oxydation des joints de grains en milieu primaire simulé à 360 ° C. Afin de modéliser le comportement en CSC d'un tel matériau, il est désormais nécessaire de s'intéresser à l'ensemble des étapes de la description phénoménologique, *i.e.* de chaîner l'incubation avec un critère d'amorçage puis des lois de propagation.

Dans ce chapitre nous nous focaliserons uniquement sur deux aspects : (1) la description de la fissuration par CSC observée expérimentalement et (2) la discussion du critère d'amorçage pour un alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde.

Le chapitre cinq se propose donc :

(1) De présenter les résultats expérimentaux qui concernent les éprouvettes de CSC (éprouvettes U-Bends). Nous basons la plupart des constats à partir des résultats obtenus sur la coulée repérée T321, qui est la coulée pour laquelle nous avons obtenu le plus de résultats tout au long de ces travaux de thèse.

(2) D'établir un critère d'amorçage pour les joints primaires et de discuter le critère d'amorçage des joints secondaires. L'approche de cette deuxième partie repose sur de nombreuses hypothèses, que nous avons dû formuler pour aborder le problème dans un temps restreint. Nous expliciterons ces dernières et exposerons les limitations induites.

I. Essais de corrosion sous contrainte sur éprouvettes U-Bends

Cette section a pour objectif de présenter les résultats des essais de corrosion sous contrainte.

La figure 173 illustre le cas d'une fissuration par CSC au niveau de l'apex d'une éprouvette U-Bend (échantillon issu de la coulée repérée T297, oxydé 5075 h à 360 ° C) mise en forme avant le début des travaux de thèse et qui a motivé le développement d'un protocole particulier.

Cette fissuration présente la particularité :

- (1) d'être quasi-traversante.
- (2) d'avoir conduit à une perte de parallélisme entre les deux branches de l'éprouvette.

Généralement, les essais sont stoppés dès l'observation de l'amorçage d'une fissure de CSC. Cette fissuration, dont l'amorçage n'avait pas été observé (au MEB) après environ 3000 h d'essai, témoigne vraisemblablement du rôle des inclusions d'oxyde sur la fissuration par CSC. Le protocole qui a été

développé consiste en :

(1) une caractérisation détaillée de l'état initial des éprouvettes avant leur mise en forme pour recenser la présence d'inclusions en surface.

(2) une liste des éprouvettes qui, *a priori*, seraient les plus sensibles à la fissuration (par la densité d'inclusions présentes en surface), pour des contrôles plus ciblés.

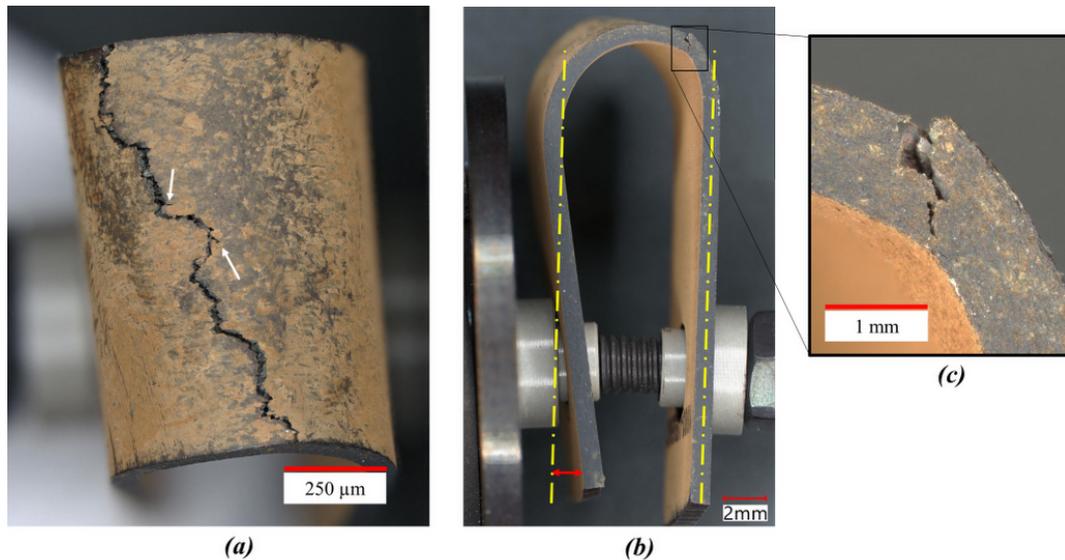


FIGURE 173 – (a) Observation d'une fissure de CSC en vue de dessus d'une éprouvette U-Bend. La fissure est orientée selon T . (b) Les branches ne sont plus parallèles. (c) La fissure est traversante dans l'épaisseur. L'échantillon est issu de la coulée repérée T297 et a été oxydé 5075 h à 360 ° C et 20 mL $H_2/kg H_2O$.

Dans la suite de cette section, nous décrivons l'état initial des éprouvettes U-Bends puis les observations après essai en milieu primaire simulé.

I-1 Eprouvettes U-Bend à l'état initial

Les éprouvettes U-Bend sont des éprouvettes de CSC qui adoptent la forme d'un U et pour lesquelles la contrainte maximale en traction est située à l'apex sur la face externe (figure 174).

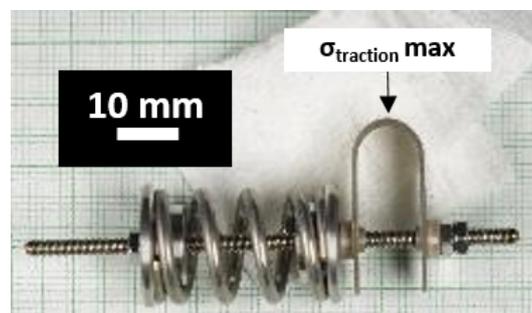


FIGURE 174 – Présentation d'une éprouvette U-Bend : les extrémités de l'éprouvette U-Bend sont maintenues par un ressort pour éviter la relaxation des contraintes au cours de la montée en température au démarrage de l'essai. L'apex (zone où la contrainte de traction est maximale) est mis en évidence par une flèche

Le choix de ce type d'éprouvettes pour l'étude de la sensibilité à la CSC se justifie par la faible quantité de matière disponible. Certains échantillons se sont rompus lors de leur seule manipulation du fait de la présence de bandes d'inclusions étendues au sein de la matière. Les éprouvettes U-Bends présentent l'avantage, par rapport à un chargement totalement unidirectionnel (éprouvettes de traction), que le gradient de contrainte dans l'épaisseur (tension puis compression) permet d'assurer

une certaine cohésion de l'éprouvette.

Une première partie présente plus en détail les éprouvettes de l'étude. Dans un second temps, la méthode de repérage des inclusions d'oxyde en surface, suspectées d'être néfastes vis-à-vis de la sensibilité à la CSC de l'alliage, est présentée.

I-1.1 Description des éprouvettes

Les éprouvettes U-Bends sont des éprouvettes de corrosion sous contrainte qui se présentent initialement sous la forme de languettes percées aux deux extrémités. Elles sont longues de 60 mm, larges de 10 mm et épaisses de 1 mm et ont été prélevées dans toutes les coulées de l'étude, *i.e* dans les deux coulées mères repérées *B528* et *B532* et dans les coulées modèles repérées *T279REF01*, *T279DEF01*, *T297*, *T320*, *T321* et *T322* (pour rappel, les coulées repérées *T320*, *T321* et *T322* présentent des similitudes en matière de microstructures).

Le sens long des éprouvettes correspond à la direction *L* et l'épaisseur à la direction *S*.

Les éprouvettes sont mises en forme après polissage (finition à l'OPS) à l'aide d'une empreinte de 1 cm de diamètre, puis les extrémités sont maintenues dans un ressort afin de limiter la relaxation des contraintes lors de la montée en température au cours de l'exposition au milieu d'essai. Le ressort est isolé de l'éprouvette par une bague en Zircaloy oxydé pour éviter les couplages galvaniques.

La sollicitation est statique, avec une déformation initiale (rayon de courbure de 5 mm, épaisseur des éprouvettes d'environ 1 mm), qui se situe généralement autour de 10-15%. Le niveau de contrainte (en surface et en profondeur) et les relaxations induites par la montée en température peuvent être estimées grâce à des calculs par éléments finis. L'amorçage est déterminé par examen au MEB de la surface et se localise généralement au niveau de l'apex, indiqué par une flèche sur la figure 174, qui correspond à la zone de contrainte maximale de traction en surface. Les fissures sont orientées perpendiculairement à la contrainte macroscopique principale [47, 192].

I-1.2 Amas d'inclusions en surface et influence du pliage

2.(a) Repérage des inclusions avant mise en forme

Les amas d'inclusions d'oxyde sont estimés être à l'origine de zones sensibilisées vis-à-vis du comportement en CSC, du fait qu'elles se dissolvent et/ou que des oxydes particuliers sont susceptibles de se former. Ainsi, il est important de les localiser en amont de l'exposition des éprouvettes U-Bends au milieu d'essai.

La présence d'amas d'inclusions au niveau de la surface exposée au milieu a été évaluée pour les coulées repérées *T320*, *T321* et *T322* (les essais de CSC sur les autres coulées modèles ont été commencés avant le début de la thèse et la mise en place de ce protocole). La zone caractérisée correspond au tiers central de la surface de l'éprouvette U-Bend. Les paramètres d'observation du MEB sont les suivants : HFW (acronyme de l'anglais Horizontal Field Width, pour la largeur de champ) = 4,5 mm, temps de pause 15 μs , résolution d'image 3072x2048 pixels, tension de 10 kV, WD (distance de travail) = 20 mm, spot de 3,5, diaphragme 6. Dans ces conditions, il est possible de détecter des inclusions d'une taille de l'ordre de 2 μm .

Chaque image acquise en électrons rétrodiffusés a été post-traitée à l'aide du logiciel ImageJ pour extraire un jeu de données constitué de l'aire de chaque amas d'inclusions et de sa position. Une reconstruction numérique de la surface, où chaque amas d'inclusions est positionné selon ses coordonnées (x,y) et où son aire est matérialisée par une bulle de taille proportionnelle, a été tracée pour chaque U-Bend. Un exemple est illustré sur la figure 175.

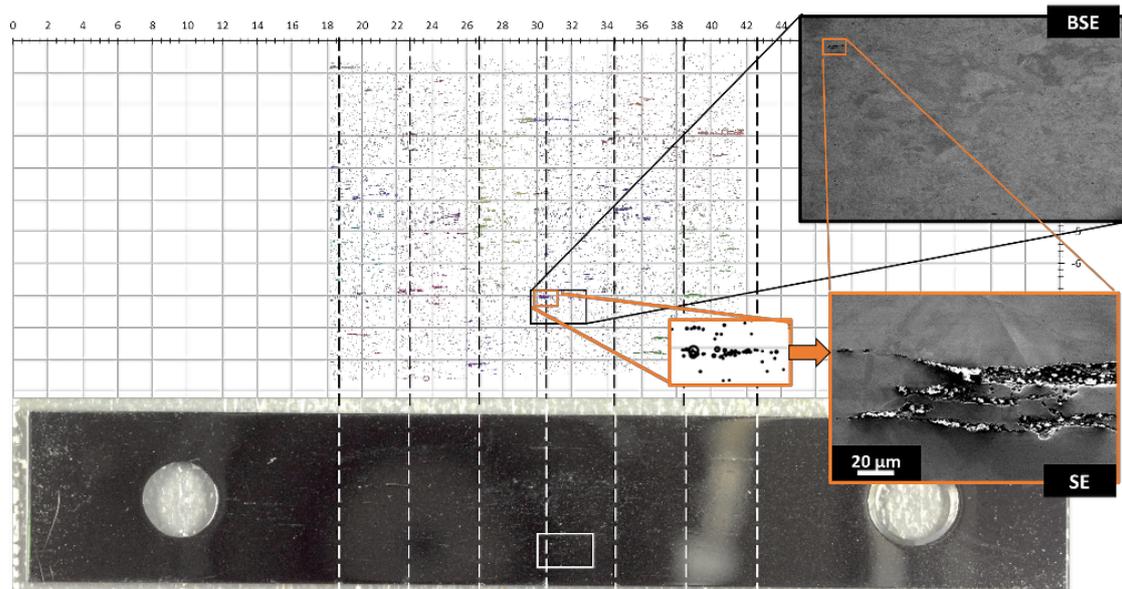


FIGURE 175 – Reconstruction numérique de la localisation des amas d'inclusions qui émergent à la surface d'une éprouvette U-Bend. Les amas d'inclusions sont représentés par des cercles de diamètre proportionnel à leur aire réelle. Les deux micrographies (encadrées en noir et orange) offrent un point de comparaison entre la microstructure et la reconstruction. L'encadré blanc sur la photographie correspond à l'emplacement de l'observation MEB présentée. Les lignes pointillées indiquent les emplacements des encoches sur la tranche et permettent de délimiter des zones d'observation.

Des zones d'observation ont été délimitées par des encoches peu profondes et espacées d'environ 2 mm réalisées à la scie à fil sur une des tranches. Ces encoches ont pour objectif de faciliter le repérage des zones d'observation à l'issue du pliage. Du fait qu'elles soient émoussées, leur impact sur la CSC est estimé négligeable devant le rôle des inclusions d'oxyde.

2.(b) Influence du pliage

La fissuration par CSC résulte d'un couplage matériau - milieu d'essai - contraintes de traction. Le couplage entre le matériau et le milieu d'essai a fait l'objet des deux chapitres précédents. En amont de l'évaluation de la synergie des trois facteurs et au regard de la présence de zones fragiles (les amas d'inclusions) dans l'alliage 600 de l'étude, il était indispensable d'étudier l'influence du pliage sur la tenue des amas d'inclusions. Ces observations ont également permis de discriminer la rupture purement mécanique de la fissuration par CSC et d'apporter une fiabilité supplémentaire aux résultats expérimentaux présentés par la suite.

La mise sous contrainte de l'éprouvette U-Bend correspond à une sollicitation macroscopique de type flexion dont l'axe de pliage est aligné avec la direction L , qui est le sens long de l'éprouvette U-Bend. Les observations des joints de grains ont été réalisées au MEB avec une tension d'accélération de 20 kV (spot 3,5 ; diaphragme 5) et une distance de travail proche de $WD = 25$ mm afin de faciliter l'inclinaison de l'échantillon.

La figure 176 montre la rupture mécanique des portions d'alliage et des amas d'inclusions de joints de grains orientés le long de la direction L (donc alignés avec la direction de sollicitation mécanique). Ceci a été observé aussi bien dans le cas où les joints de grains présentaient majoritairement des amas d'inclusions dans le plan d'observation que dans le cas où il s'agissait de joints de grains de l'alliage "sain", toujours en surface. Ceci pourrait s'expliquer par l'influence d'amas d'inclusions sous-jacents. Cependant, aucune éprouvette U-Bend n'a été observée en coupe après pliage pour évaluer ce point-là.

Des bandes de glissement (flèches rouges) sont observées au voisinage de la zone rompue. Une représentation schématique du comportement du joint de grains selon une représentation filaire en 1D où les zones hachurées correspondent aux ruptures observées est reportée.

La rupture de joints de grains avec inclusions d'oxyde a été observée jusqu'à des distances (projetées) de l'apex de 10 mm, zone limite d'observation du fait de l'inclinaison de l'échantillon.

TABLEAU 37 – Conditions expérimentales des essais de CSC sur les éprouvettes U-Bend. Le milieu est un milieu primaire nominal qui contient $20 \text{ mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ d'hydrogène dissous. La référence matériau, la température d'essai et la durée maximale d'essai cumulée sont indiquées. Le nombre de cycles correspond aux ouvertures d'autoclave pour vérifier l'amorçage de CSC, qui ont lieu environ toutes les 1000-2000 h.

Matériau	T	t_{max}	Cycles	Matériau	T	t_{max}	Cycles
B528	290	4210	2	B528	360	4178	2
B532	290	4210	2	B532	360	4178	2
T320	290	4210	2	T279REF01	360	2105	1
T321	290	4210	2	T279DEF01	360	7160	4
T322	290	4210	2	T297	360	7180	4
				T320	360	4178	2
				T321	360	4178	2
				T321	360	4178	2

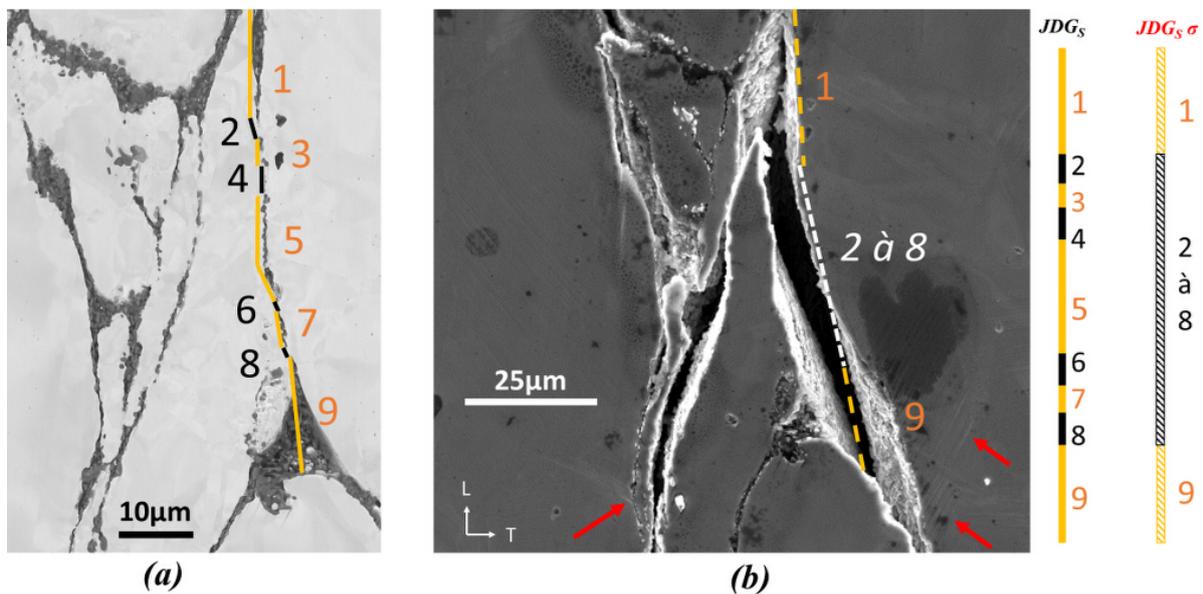


FIGURE 176 – Comparaison par observations au MEB entre l'état (a) à plat et (b) après pliage d'une éprouvette U-Bend prélevée dans la coulée référencée T321. La contrainte macroscopique est alignée avec la direction L . Des joints de grains filaires ont été schématisés pour l'état initial JDG_S et l'état plié $JDG_S\sigma$. Les zones hachurées correspondent aux ruptures. Les portions en noir correspondent à l'alliage et celles en jaune aux amas d'inclusions d'oxyde.

I-2 Essais de CSC sur des éprouvettes U-Bend

I-2.1 Matrice d'essais

Les éprouvettes U-Bends sont exposées au milieu primaire simulé dans une boucle d'essai avec recirculation du fluide (boucle ACACIA ou CAMELIA, présentée dans le chapitre 3) à 360°C ou 290°C . De l'hydrogène est ajouté à hauteur de $20 \text{ mLH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ de sorte que les conditions d'essai sont similaires à celles des essais d'oxydation du chapitre 3.

Le tableau 37 liste les conditions opératoires appliquées à chaque coulée. Pour s'assurer de la reproductibilité des essais, quatre à cinq éprouvettes U-Bends sont testées pour chaque condition expérimentale. Certaines coulées modèles (T279REF01, T279DEF01 et T297) n'ont ainsi pu être testées qu'à une seule température du fait de la faible quantité de matière disponible. La température de 360°C a alors été retenue car dans le cadre d'une étude de durée réduite (quelques milliers d'heures d'essai), il était plus probable d'observer un éventuel amorçage par CSC qu'à 290°C où les phénomènes sont plus lents. La durée indiquée correspond à la durée maximale d'exposition au milieu cumulée à l'issue des travaux de thèse. Le nombre de cycles correspond au nombre d'ouvertures de l'autoclave pour vérifier l'amorçage ou non de la CSC. Généralement, un cycle dure entre 1000 et 2000 h environ.

I-2.2 Stratégie d'observation

Toutes les éprouvettes n'ont pas été caractérisées (observations de surface et découpe), afin de prolonger les durées d'essais au-delà de la thèse. Une priorité de caractérisations (en surface et en coupe transverse) a été donnée à la coulée modèle repérée *T321* sur laquelle le nombre de données expérimentales cumulées était le plus conséquent, en matière de caractérisations de l'état initial, de caractérisation du comportement en oxydation des inclusions et des joints de grains (durées d'oxydation concernées, nombre de joints de grains observés, ...) et d'identification du critère d'amorçage (qui sera présenté dans la suite de ce chapitre). Sauf mention contraire, nous évoquerons essentiellement cette coulée pour tout ce qui concerne la description des résultats des essais de CSC sur les éprouvettes U-Bend.

A l'issue d'un cycle d'essai, certaines éprouvettes ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG FEI-QUANTA), avec les paramètres suivants : détecteurs d'électrons rétrodiffusés et secondaires, distance de travail comprise entre 20 et 10 mm (selon l'inclinaison de l'échantillon), tension d'accélération de 20 kV, spot de 3,5, diaphragme 5.

Les observations visent à repérer des joints de grains fissurés en surface, tel que présenté sur la figure 177. Les cartographies des inclusions d'oxyde qui émergent en surface permettent de cibler des zones prioritaires d'observation.

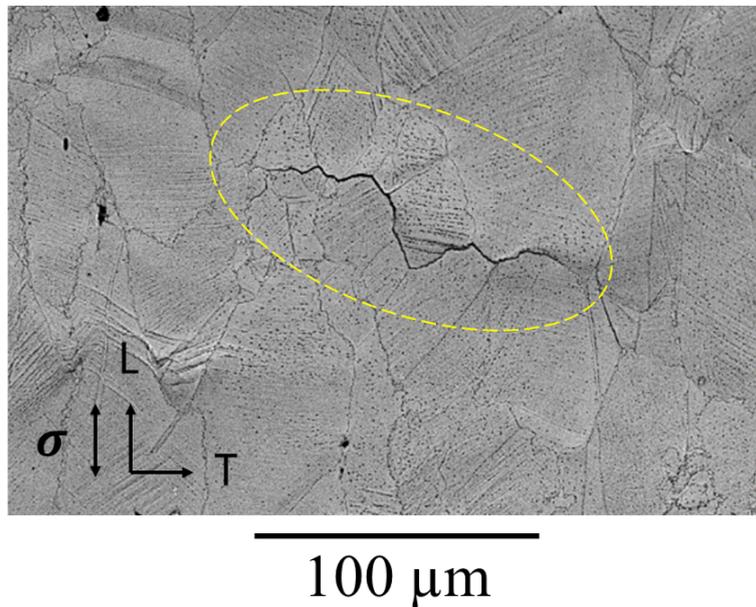


FIGURE 177 – Exemple d'une fissure de CSC au niveau de l'apex d'une éprouvette de la coulée référencée *T321*. L'échantillon a été mis en essai pendant 2105 h à 360 °C et 20 mL $H_2/kg H_2O$.

Le temps à fissuration se définit ici comme la durée d'exposition au milieu à l'issue de laquelle est constatée l'ouverture d'un ou plusieurs joints de grains. Du fait que les observations sont effectuées à l'issue d'un cycle d'essai d'une durée comprise entre 1000 et 2000 h environ, le temps à l'amorçage couvre toute une plage de durée.

I-2.3 Résultat des essais de CSC

3.(a) Temps à la fissuration et profondeurs d'amorces

3.(a).i Estimation du temps à la fissuration

Le tableau 38 liste les temps d'essai cumulés et le nombre d'éprouvettes (parmi celles observées) pour lesquelles des fissures de CSC ont été observées (coulée référencée *T321*), à chaque température d'essai. Que ce soit à 360 °C ou 290 °C, la fissuration a pu être observée dès la fin du premier cycle

d'essai (d'une durée de 2105 h).

TABLEAU 38 – Temps à la fissuration (t_a) à 290 ° C ou 360 ° C pour les éprouvettes U-Bends prélevées dans la coulée référencée T321. La colonne nb/nb_{tot} indique le nombre d'éprouvettes concernées (nb) parmi celles observées pour la condition expérimentale (nb_{tot})

Matériau	T (° C)	t_a (h)	nb / nb_{tot}
T321	290	< 2105	1/2
	360	< 2105	3/3

La fissuration n'est pas systématique pour toutes les éprouvettes U-Bend (1 éprouvette à 290 ° C n'a pas montré de fissuration) et surtout, l'orientation des amorces par rapport à la contrainte principale macroscopique n'est pas identique pour toutes les éprouvettes exposées 2105 h à 360 ° C, bien qu'elle semble systématiquement présenter un caractère intergranulaire. Ainsi, trois cas de figures ont été observés (chaque cas correspond à une éprouvette, 0 ° correspond à un joint fissuré orienté quasi parallèlement avec la contrainte macroscopique, 90 ° un joint fissuré orienté quasi perpendiculairement à la contrainte macroscopique et 45 ° à un joint orienté d'environ 45 ° par rapport à la contrainte macroscopique - voir figure 178) :

- (1.) 1 joint fissuré à 45 °
- (2.) 4 joints fissurés à 90 ° , 11 à 45 ° et 8 à 0 °
- (3.) 1 joint fissuré à 90 ° , 4 à 45 ° et 7 à 0 °

A 290 ° C, la fissuration a été observée à 90 ° pour 2 joints de grains et 0 ° pour 1 joint de grains.

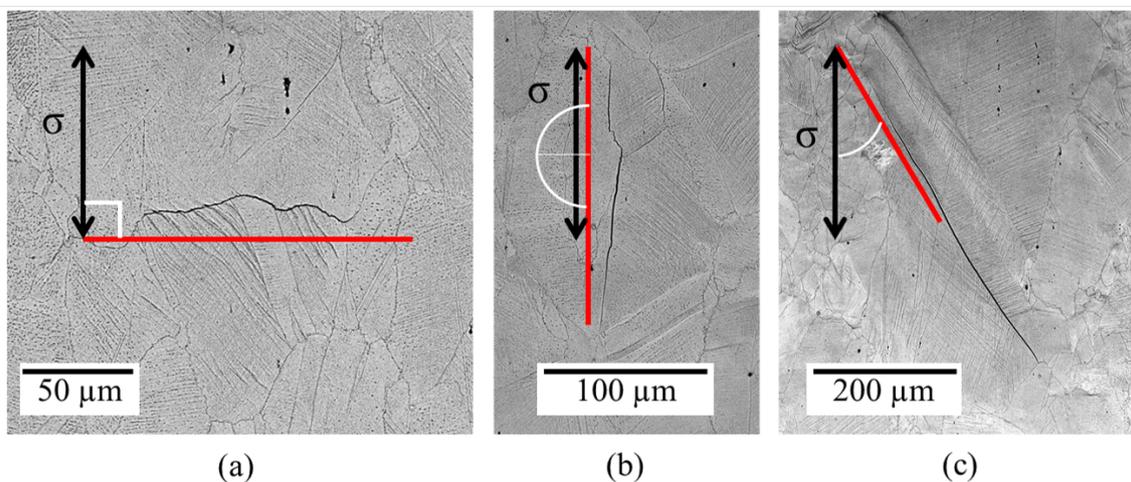


FIGURE 178 – Trois orientations de fissures de CSC ont été observées après 2105 h d'essai à 360 ° C sur les éprouvettes U-Bend de la coulée référencée T321 : (a) orientation globalement perpendiculaire, (a) globalement parallèle, (c) globalement à 45 ° par rapport à la contrainte macroscopique principale.

La littérature montre qu'usuellement la fissuration par CSC sur des éprouvettes de type U-Bend est plutôt perpendiculaire à la contrainte macroscopique [47, 192]. Le fait (1) qu'il ait été observé des fissures orientées différemment par rapport à la contrainte et dans des proportions différentes d'un échantillon à l'autre (pour une même coulée) et (2) que pour une même condition d'essai l'observation de CSC n'est pas systématique, pourrait témoigner d'une différence de sensibilité au sein même de la coulée qui résulte probablement d'un effet de la quantité et de la disposition des inclusions présentes à l'état initial. En effet, les paramètres de polissage et de mise en forme sont identiques pour toutes les éprouvettes.

La différence de sensibilité peut s'expliquer par le fait que la densité d'inclusions n'est pas homogène au sein d'une même coulée. Certaines éprouvettes U-Bend peuvent contenir davantage d'inclusions d'oxyde et donc davantage de zones sensibles à la CSC. La localisation des inclusions varie également d'une éprouvette à l'autre

Afin de vérifier un potentiel lien entre inclusions et fissuration, la localisation et l'orientation des amorces et la présence d'inclusions ont été étudiées.

3.(b) Localisation des amorces et orientation

De manière générale, dès lors que des amorces ont été observées avec une orientation de 0° ou 45° par rapport à la contrainte macroscopique, elles sont observées dans le voisinage direct d'amas d'inclusions d'oxyde, comme le montre la figure 179a.

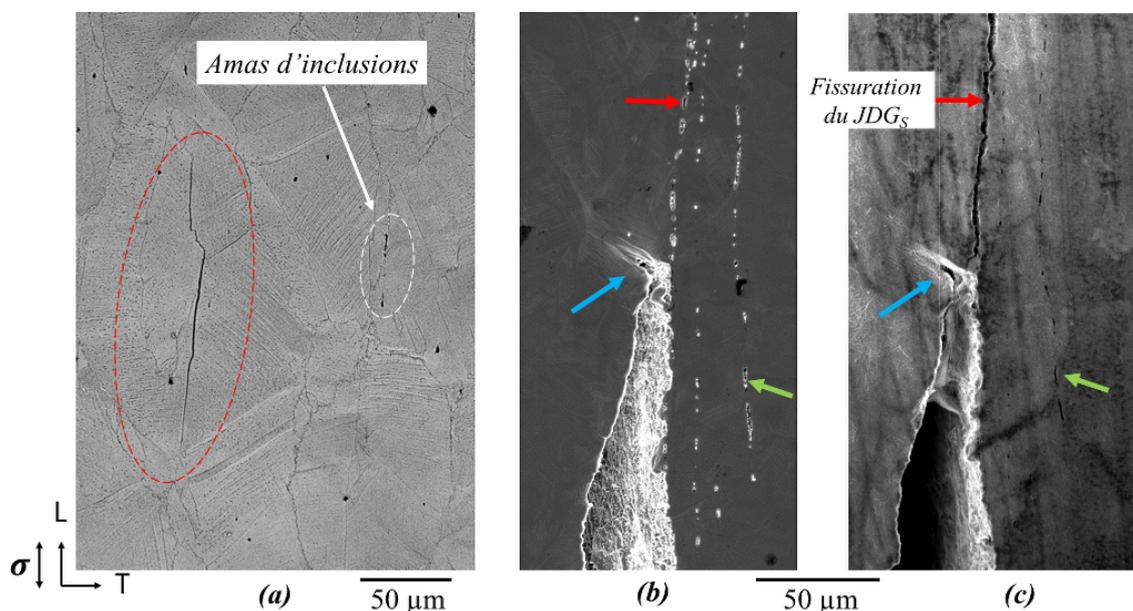


FIGURE 179 – (a) Fissure de CSC observée à proximité d'amas d'inclusions après 2105 h à 360°C (coulée référencée T321). (b)-(c) Comparaison entre l'état (b) plié et (c) après 2105 h exposition au milieu primaire nominal à 360°C (coulée référencée T322). La fissuration opère au niveau des amas d'inclusions.

Lorsque l'amas dissous au voisinage des fissures est de taille importante (plusieurs inclusions, longueur de plusieurs dizaines de micromètres), l'orientation est généralement de 0° par rapport à la contrainte principale macroscopique.

Les figures 179 (b) et (c) illustrent un cas de fissure de CSC (coulée repérée T322, exposée 2105 h à 360°C), où la comparaison de la surface avant (b) et après (c) exposition au milieu d'essai montre que la fissuration (flèche rouge) opère de proche en proche entre des petits amas d'inclusions d'oxyde. L'état initial témoigne du fait que la zone était non fissurée à l'issue du pliage. La rupture mécanique (flèche bleue) intervenue lors du pliage n'a pas subi de modification. Ce point suggère le rôle fort des inclusions d'oxyde sur la propension d'un joint de grains à amorcer la CSC à proximité d'inclusions d'oxyde, même s'il n'est pas favorablement orienté en mode I de rupture.

3.(c) Profondeurs des fissures

Des caractérisations en profondeur, selon une coupe transverse contenant la direction L (pour que l'intégralité de la courbure de l'éprouvette U-Bend soit observable), sur l'échantillon exposé 2105 h à 360°C , qui correspond au cas n° 2 (4 joints fissurés à 90° , 11 à 45° et 8 à 0°), ont été conduites pour évaluer la profondeur des fissures et l'éventuel lien entre inclusions et joints rompus.

La figure 180 montre un exemple d'amorce de fissure de CSC (flèche rouge) au niveau d'un joint de grains oxydé. La fissuration semble discontinue dans le plan d'observation : des portions d'alliage sont observées entre les zones oxydées (flèche jaune). Les flèches noires montrent des portions qui semblent s'être réoxydées.

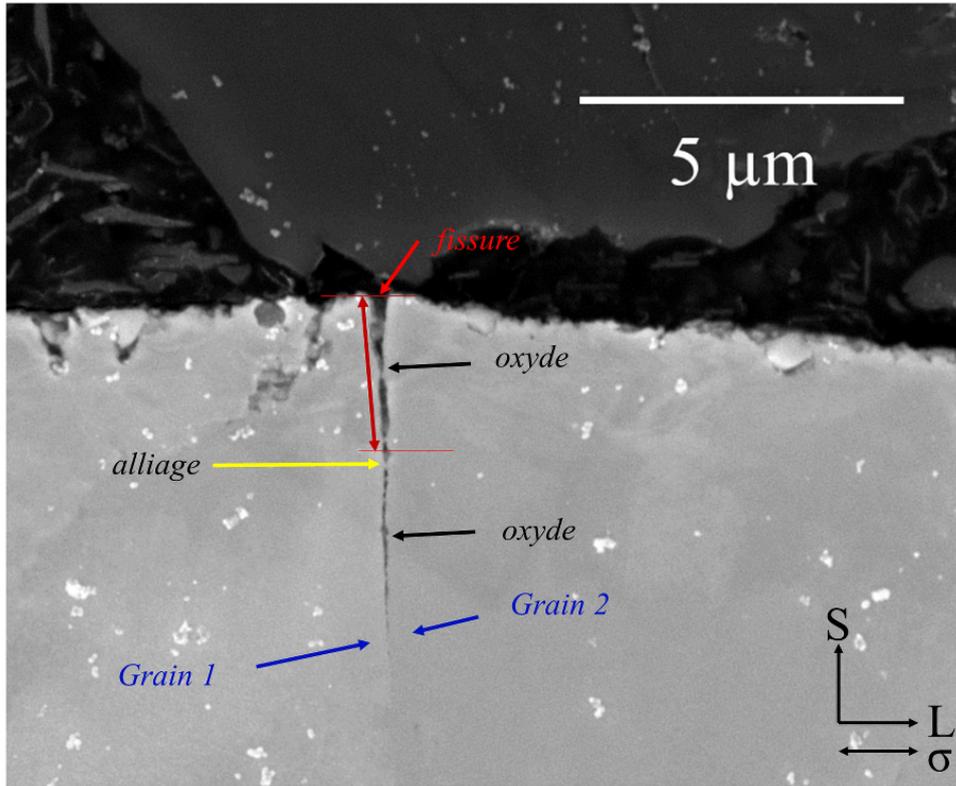


FIGURE 180 – Fissure de CSC observée en coupe transverse au niveau d'une éprouvette U-Bend de la coulée référencée T321, exposée 2105 h à 360 ° C.

Au total, 3 amorces ont pu être identifiées dans le plan *SL* sur une longueur de 2,9 mm au niveau de la zone pliée (1 seule est localisée à proximité de l'apex). La profondeur moyenne d'amorce est de 2990 ± 1460 nm. L'amorce la plus petite mesure 2120 nm et la plus étendue 4676 nm.

Dans certains cas, il est difficile de distinguer un joint oxydé d'un joint rompu. Il n'est donc pas exclu que le nombre de joints rompus soit supérieur.

Aucun amas d'inclusions d'oxyde n'a pu être observé au niveau de cette coupe transverse.

Bien que le lien entre amas d'inclusions et fissuration n'a pas pu être établi au niveau de la coupe transverse (car aucun amas n'a pu être repéré), les observations de surface témoignent du rôle des inclusions d'oxyde sur la propension de l'alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde à amorcer des fissures de CSC. Il est alors supposé que deux phénomènes puissent expliquer ces observations :

(1) un effet concentration de contrainte par la présence de zones dissoutes ou de faible résistance au cisaillement, qui permettrait à des joints de fissurer bien qu'ils ne soient pas alignés favorablement (en mode I) par rapport à la contrainte macroscopique.

(2) une modification de la chimie environnante par la dissolution des inclusions d'oxyde, qui sensibiliserait davantage les zones voisines.

Des caractérisations supplémentaires en surface et en profondeur sur un échantillon exposé

pour deux cycles d'essai (4178 h d'exposition cumulée) à 360 ° C (coulée référencée T321) ont été conduites pour tenter de répondre à ces hypothèses.

3.(d) Etendue des fissures

La figure 181 montre la fissuration observée à l'issue de 4178 h d'exposition à 360 ° C (coulée repérée T321). Une partie de la fissure est alignée sur environ 3 mm à 90 ° par rapport à la contrainte macroscopique principale, au niveau de l'apex. La majorité de la fissure (environ 10 mm de long) est alignée selon la direction principale de la contrainte macroscopique. L'étendue complète de la fissure n'a pas pu être déterminée car elle s'étend jusqu'au niveau des branches parallèles et il n'a pas été possible d'incliner suffisamment l'échantillon dans la chambre du MEB.

Le chemin de fissuration observé en surface a été reporté en rouge sur la reconstruction numérique de la surface de l'éprouvette U-Bend qui situait les amas d'inclusions d'oxyde (figure 181b). L'apex théorique est indiqué par la ligne discontinue en noir. La flèche noire montre la présence d'un amas de taille conséquente dont la localisation s'inscrit dans la continuité de la fissure. A l'état initial, cet amas avait été identifié comme une bande d'inclusions *Mg_{oxyde}*.

Cette éprouvette U-Bend a été caractérisée en coupe transverse (coupe transverse le long de la direction *L* pour que l'intégralité de la zone pliée soit observable) pour évaluer le chemin de fissuration en profondeur.

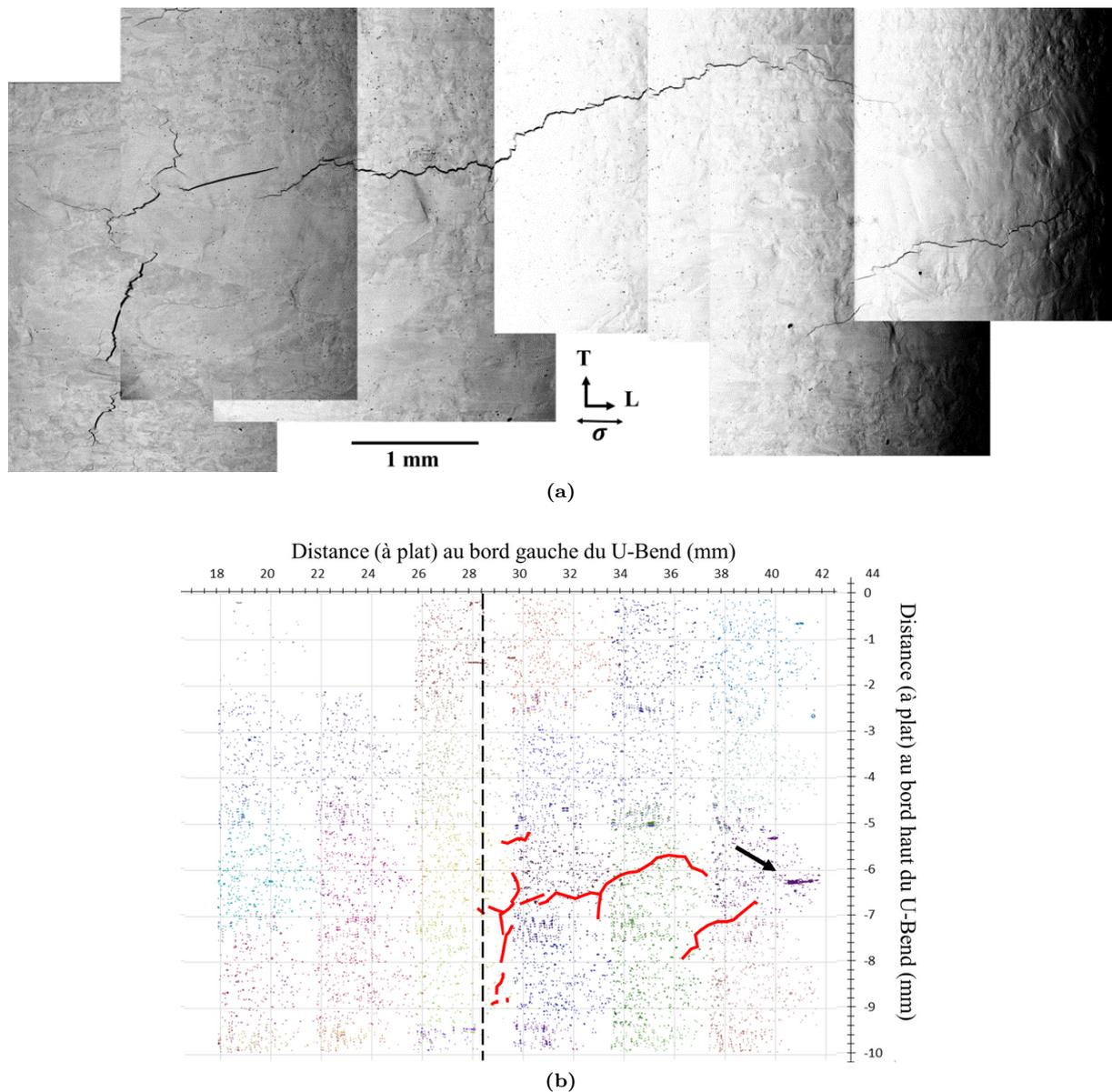


FIGURE 181 – (a) Observation d'une fissure de CSC qui s'étend sur 3 mm selon T et 10 mm selon L et (b) superposition schématique du chemin de la fissure avec la position des amas d'inclusions observés en surface à l'état initial. La flèche noire indique la présence d'un amas d'inclusions Mg_{oxyde} . L'échantillon est issu de la coulée référencée T321 et a été oxydé 4178 h à $360^{\circ}C$.

3.(e) Chemin de fissuration en profondeur

Les figures 182 et 183 montrent une partie du réseau de fissuration en profondeur de l'éprouvette U-Bend (4178 h d'essai à $360^{\circ}C$). Le caractère intergranulaire de la fissuration a été vérifié par des acquisitions EBSD.

La figure 182 montre que les fissures s'inscrivent dans le prolongement d'un ancien amas d'inclusions type Mg_{oxyde} (morphologie définie dans le chapitre 2) dissoutes et désormais rempli de résine. Pour rappel, un amas similaire avait été identifié en surface à l'état initial. Ces amas d'inclusions semblent conduire préférentiellement à la fissuration par rapport aux amas de type Al_{oxyde} , comme le suggère la figure 183 où l'amas d'inclusions d'alumine est non affecté par l'oxydation et non atteint par la fissuration.

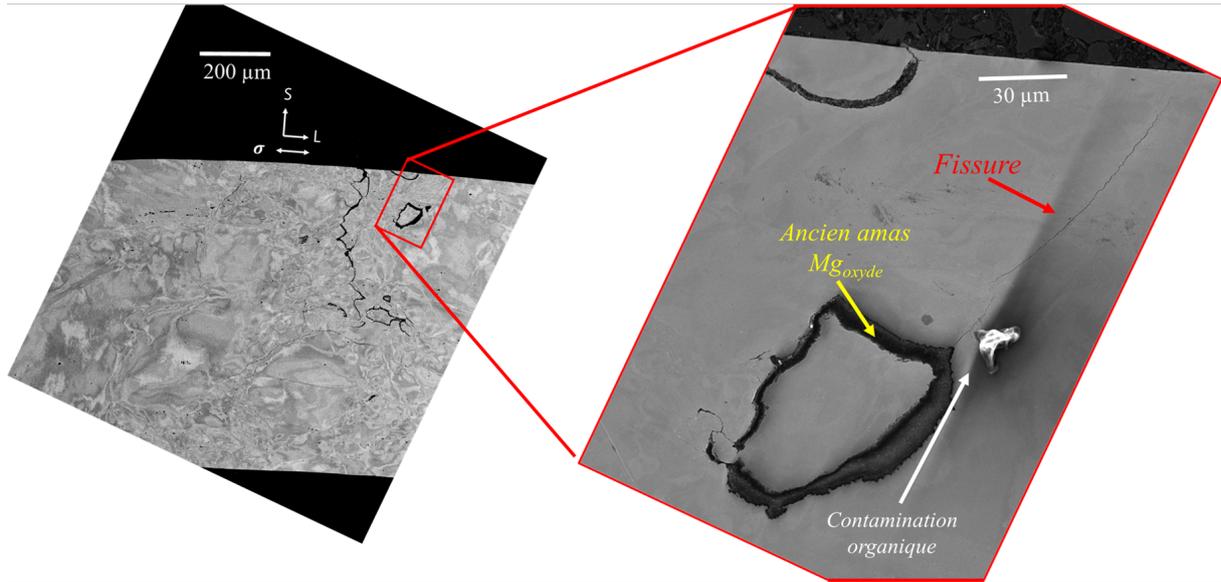


FIGURE 182 – Observation d’une fissure de CSC en coupe transverse. La flèche jaune met en évidence la dissolution d’un amas d’inclusions Mg_{oxyde} . L’échantillon est issu de la coulée référencée T321 et a été oxydé 4178 h à $360^{\circ}C$.

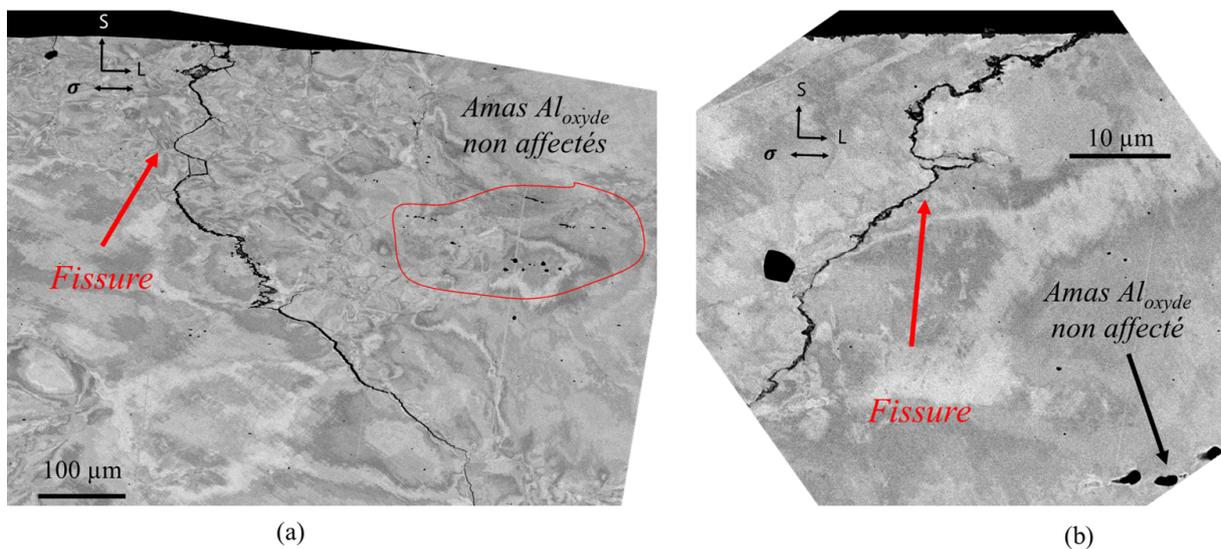


FIGURE 183 – Observation d’une fissure de CSC en coupe transverse. Des amas d’inclusions Al_{oxyde} sont observés et disjoints de la fissure. L’échantillon est issu de la coulée référencée T321 et a été oxydé 4178 h à $360^{\circ}C$.

Ces observations suggèrent que les inclusions pourraient davantage sensibiliser l’alliage 600 à la fissuration dès lors que leur taille et leur morphologie sont favorables à une concentration locale de contraintes. En conséquent, les amas d’inclusions de type Mg_{oxyde} , qui sont plus longs, pourraient être plus néfastes que les amas d’inclusions Al_{oxyde} , plus petits et plus épars.

I-3 Discussion : rôle des inclusions sur l’amorçage et la propagation

Cette discussion s’axe essentiellement sur le rôle mécanique des amas d’inclusions d’oxyde vis-à-vis de l’amorçage et de la propagation de fissures de CSC, l’oxydation des joints de grains ayant fait l’objet du chapitre précédent.

I-3.1 Facteur de concentration de contrainte

Deux grandeurs ont été évaluées : un facteur de concentration de contrainte (k_{σ}), pour le fond d’un défaut plus ou moins émoussé ((a) et (b) - figure 184). Le cas (a) correspond plutôt aux amas qui sont

alignés perpendiculairement à une sollicitation macroscopique et le cas (b) au cas où ils sont alignés parallèlement avec la contrainte macroscopique principale (cas des amas en surface des éprouvettes U-Bends, typiquement). La valeur de la contrainte au fond de l'amas est calculée d'après la formule donnée par l'équation 48 :

$$\sigma_{inclusion} = k_{\sigma} * \sigma \quad (48)$$

où $\sigma_{inclusion}$ est la contrainte au fond de l'inclusion, σ est la contrainte macroscopique et k_{σ} est donné par l'équation 49 :

$$k_{\sigma} = (1 + 2 * \sqrt{\frac{0,5 * a_0}{\rho}}) \quad (49)$$

avec a_0 la longueur d'amas en amont du joint de grains oxydé et ρ le rayon en fond d'amas, au niveau du joint de grains oxydé.

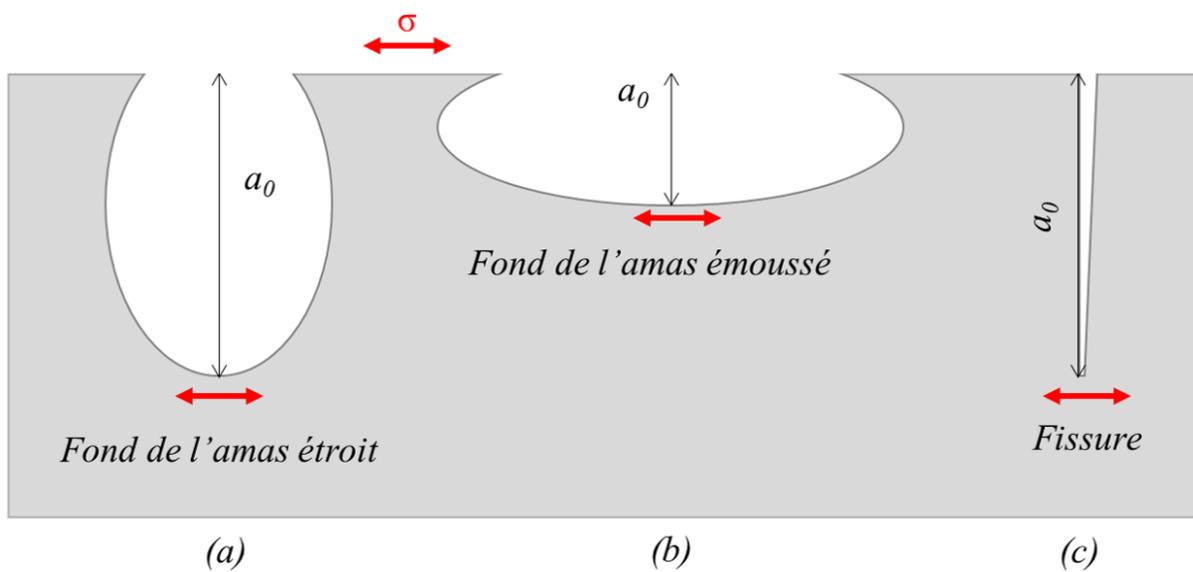


FIGURE 184 – Représentation schématique de trois cas de figures pour lesquels ont été calculés (a-b) des coefficients de concentration de contrainte k et (c) des facteurs d'intensité de contrainte K . (a) $k_{\sigma,1}$: amas alignés perpendiculairement à la sollicitation macroscopique. (b) $k_{\sigma,2}$: amas alignés parallèlement à la sollicitation macroscopique. (c) cas d'une fissure alignée perpendiculairement à la sollicitation macroscopique.

Les valeurs de facteur de concentration de contrainte k_{σ} ont été calculées pour les amas présentés précédemment sur les figures 182 (amas Mg_{oxyde} sur lequel est observé une fissure, qui pourrait correspondre au cas de l'amas étroit) et 183 (amas Al_{oxyde} disjoint de la fissure). Les paramètres de rayon ρ en fin d'amas et de longueur d'amas a_0 utilisés, ainsi que les valeurs de $k_{\sigma,1}$, sont détaillées dans le tableau 39. Le facteur de concentration de contrainte $k_{\sigma,2}$ correspond au cas où la sollicitation macroscopique aurait été alignée avec l'amas considéré.

TABLEAU 39 – Calcul de facteurs de concentration de contrainte pour les catégories d'oxyde, en fonction des paramètres morphologiques mesurés sur les figures 182 et 183 et de leur orientation par rapport à la contrainte macroscopique. Les deux cas de figure sont schématisés sur la figure 184.

	Al_{oxyde}	Mg_{oxyde}
ρ (μm)	1	2
a_0 (μm)	1	85
$k_{\sigma,1}$ (-)	3	14
$k_{\sigma,2}$ (-)	3	1

Si le facteur de concentration de contrainte k_σ est assimilé au cas d'un défaut elliptique sollicité en mode I, les valeurs des contraintes sont plus importantes aux pointes des amas d'inclusions Mg_{oxyde} , par rapport aux inclusions Al_{oxyde} , dès lors que le sens long des amas est aligné perpendiculairement à la contrainte macroscopique principale. Cela est d'autant plus vrai s'il existe une protubérance qui entraîne une valeur de rayon de courbure ρ bien plus faible que la longueur de l'amas. Ainsi, bien qu'*a priori* le fait que les amas soient alignés avec la contrainte en surface (du fait du sens de prélèvement par rapport au laminage) rendrait la configuration moins sensible à la concentration de contraintes (cas du $k_{\sigma,2}$), leur morphologie en profondeur peut être source de concentrations de contrainte.

Ainsi, un joint secondaire est plus susceptible d'amorcer une fissure de CSC qu'un joint de grains sans amas d'inclusion car la contrainte seuil à rupture pourrait être atteinte plus rapidement, du fait du facteur de concentration de contrainte qui s'applique.

I-3.2 Facteur d'intensité de contrainte

Dès lors qu'un joint de grains secondaire amorce une fissure, un facteur d'intensité de contrainte (K) pour un défaut dont l'acuité est celle d'une fissure (voir figure 184, cas (c)) peut être calculé. La formule est donnée par l'équation 50 :

$$K \propto \alpha * k_\sigma * \sigma_{macro} * \sqrt{\pi * (a_0 + p)} \quad (50)$$

avec α une constante, σ_{macro} la contrainte macroscopique, k_σ le facteur de concentration de contrainte, a_0 la longueur d'amas et p la profondeur de l'amorce (ou de la fissure, si celle-ci s'est propagée).

En considérant les valeurs actuelles du critère d'amorçage ($\sigma_{macro} = 670$ MPa et $p = 300$ nm) [9], il est possible de calculer le facteur d'intensité de contrainte K en pointe de l'amorce pour les cas de figure que nous venons d'explicitier. Les valeurs sont données dans le tableau 40.

TABLEAU 40 – Valeurs du coefficient d'intensité de contrainte K calculés pour une fissure d'une taille de 300 nm amorcée au niveau des amas d'inclusions dont les coefficients de concentrations de contrainte ont été détaillés dans le tableau 39, en fonction de leur orientation (K_1 : amas orienté perpendiculairement et K_2 : amas orienté parallèlement) par rapport à la contrainte macroscopique principale.

	Al_{oxyde}	Mg_{oxyde}
K_1 (MPa \sqrt{m})	1,4	11,0
K_2 (MPa \sqrt{m})	1,4	1,8

La différence entre le facteur d'intensité de contrainte K_1 (amas d'inclusion aligné perpendiculairement à la contrainte macroscopique principale) pour le cas Mg_{oxyde} et le cas Al_{oxyde} est de l'ordre d'un facteur 8. De plus, en reprenant la figure que nous avons présentée en introduction de la propagation des fissures par CSC dans le chapitre 1 et en y positionnant ces facteurs d'intensité de contrainte (figure 185), il est possible de constater que :

- le facteur d'intensité de contrainte des fissures amorcées au niveau des inclusions Mg_{oxyde} se positionne juste avant l'inflexion entre le régime lent et le régime rapide de propagation.
- le facteur d'intensité de contrainte des fissures amorcées au niveau des inclusions Al_{oxyde} se positionne en dehors de la courbe de propagation.

Cela montre bien une différence de sensibilité entre les deux types d'amas d'inclusions puisque pour les amas Mg_{oxyde} :

- (i) l'amorçage est favorisé du fait de la présence d'un facteur de concentration de contrainte qui permet d'atteindre la contrainte seuil d'amorçage pour un plus grand nombre de joints de grains secondaires

(ii) dès l'amorçage, il est possible que les conditions mécaniques soient favorables à l'entrée dans le régime de propagation rapide.

Ces résultats permettent ainsi d'expliquer le chemin de fissuration qui a été observée sur les éprouvettes U-Bends et de justifier la fissuration quasi-intégrale de certaines après des temps d'exposition qui n'excèdent pas 5000 h.

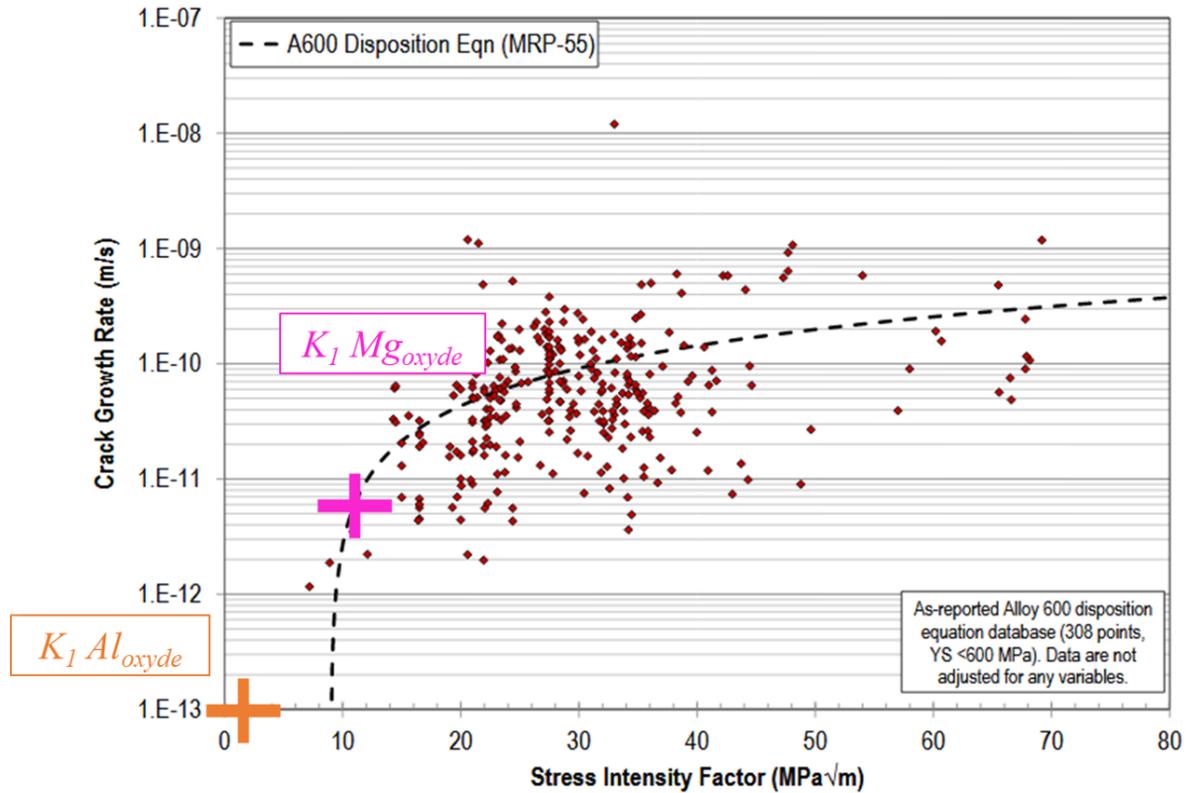


FIGURE 185 – Positionnement des valeurs de K_I au niveau de l'évolution de la vitesse de propagation avec le facteur d'intensité de contraintes et de la courbe modèle pour l'alliage 600 - données recensées par l'EPRI [91].

Synthèse : Essais de CSC sur éprouvettes U-Bends

- Toutes les coulées modèles avec inclusions qui ont pu être observées ont montré de l'amorçage de CSC.
- Les temps minimaux à l'amorçage sont équivalents à 290 ° C et 360 ° C. Ils valent environ 2000 h.
- Des différences de sensibilité à la CSC au sein d'une même coulée sont constatées.
- Des fissures sont observées en dehors de l'apex selon des orientations à 45 ° (cas majoritaire), 90 ° et 180 ° avec la contrainte macroscopique.
- Des fissures étendues sur plusieurs millimètres en surface et en profondeur ont été observées. Elles résultent de l'exposition au milieu primaire car elles n'ont pas été observées à l'issue du pliage (en surface).

De ces observations nous pouvons en déduire que les inclusions d'oxyde sensibilisent l'alliage à la fissuration par CSC. Si le rôle du changement local d'environnement du fait de la dissolution des inclusions d'oxyde n'a pas pu être directement étudié, il a été montré que les amas dissous jouent un rôle mécanique sur le niveau de concentration de contraintes.

Ainsi, les inclusions Mg_{oxyde} sensibilisent davantage l'alliage car elles conduisent à un facteur de concentration de contrainte plus important du fait de leur morphologie. De plus, lorsqu'un joint de grains secondaire amorce de la CSC, il en résulte automatiquement un facteur d'intensité de contrainte important, qui peut entraîner l'entrée quasi-instantanée de la fissure dans le régime de propagation. Selon la morphologie de l'amas, l'amorce peut se trouver directement dans le régime de propagation rapide. Cette remarque permet d'expliquer l'étendue des fissurations qui ont été observées.

En conclusion, les inclusions d'oxyde sensibilisent l'alliage à la CSC d'un point de vue mécanique (facteur de concentration de contrainte puis d'intensité de contrainte si le joint de grains amorce de la CSC), d'un point de vue oxydation (car les ruptures et dissolutions favorisent l'accès aux joints sous-jacents) voire d'un point de vue chimique en modifiant l'environnement local des joints de grains et des fissures. Bien que ce point n'ait pas pu être vérifié explicitement, les résultats qui montrent (i) la présence d'oxyde de nature inhabituelle et d'épaisseur importante (chapitre 3) et (ii) des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains d'une taille supérieure à $10 \mu m$ (chapitre 4) appuient cette dernière hypothèse.

II. Fonctionnement du modèle 'local' de CSC

Pour rappel, les étapes phénoménologiques de la fissuration par CSC dans le modèle local sont les suivantes :

(1) **la description des conditions initiales** : qui permet de définir les propriétés matériaux (présence d'inclusions d'oxyde et de carbures au niveau des joints de grains), environnementales (teneur en hydrogène dissous du milieu et température) et mécaniques (niveau de contrainte, voire d'érouissage). Pour la simulation, les champs de contrainte et de déformation de l'éprouvette ou du composant sont calculés par éléments finis. En chaque nœud du maillage, une population de joints de grains est définie, pour lesquels sont attribués (i) la répartition des phases le long du joint filaire et (ii) un niveau de contrainte tiré aléatoirement à partir du comportement d'un agrégat polycristallin, pour lequel il est considéré une répartition des contraintes intergranulaires selon une distribution normale centrée sur la contrainte du nœud.

(2) **l'incubation** : elle est définie par l'oxydation des joints de grains de l'alliage 600¹. L'objectif de cette étape est de calculer le temps nécessaire pour atteindre la profondeur critique d'amorçage pour chaque joint de grains 1D simulé en fonction des phases constitutives.

(3) **l'amorçage** : il est défini par la probabilité pour un joint oxydé, de rompre à un niveau de contrainte intergranulaire donné. Pour un alliage 600 sain, le critère d'amorçage est défini par un couple p_{seuil} et une contrainte σ_{seuil} qui valent respectivement 300 nm et 670 MPa [9, 11].

(4) **la propagation** : elle est définie par la progression des fissures selon une loi à seuil ou sigmoïde, pour laquelle le facteur d'intensité de contrainte est recalculé à chaque incrément d'avancée de la fissure.

Le modèle 'local' induit un dialogue systématique entre les paramètres à l'échelle macroscopique et le comportement à l'échelle du joint de grains. En effet, en données d'entrées de chaque étape sont considérés :

1. cette étape a fait l'objet du chapitre 4

- **les paramètres matériaux**, en particulier le taux de répartition des carbures de chrome aux joints de grains, leur taille et l'étendue des zones déchromées adjacentes.
- **les paramètres environnementaux** : la température du milieu, la teneur en hydrogène dissous.
- **les paramètres mécaniques** : les champs de déformation et de contraintes, calculés par éléments finis sur une éprouvette ou un composant.

Chacune de ces données d'entrée intervient sur le comportement d'un des joints de grains filaires aléatoirement défini pour chaque nœud de surface du maillage de la structure simulée, que ce soit au niveau de l'incubation, de l'amorçage ou de la propagation. Il est ainsi nécessaire d'avoir défini au préalable l'influence des paramètres macroscopiques sur le comportement des joints de grains.

Pour l'amorçage, il est nécessaire de s'intéresser au comportement mécanique des joints oxydés et donc de se baser sur des lois de comportement cristallines pour se rapprocher au mieux du comportement réel du matériau à l'échelle locale. C'est donc ce point que nous allons à présent illustrer.

La propagation n'a pas été abordée dans le cadre de ces travaux de thèse. Dès lors que le comportement en CSC devra être simulé, elle pourra, dans un premier temps, être considérée de la même manière qu'elle est définie pour un A600 sain (chapitre 1).

III. Identification d'un critère d'amorçage pour les joints primaires

Cette section vise à présenter l'amorçage du point de vue du modèle local, dans lequel il est défini comme un critère mixte. Il y a amorçage de fissures lorsque les deux conditions du critère sont remplies :

- une profondeur d'oxyde aux joints de grains supérieure à une profondeur seuil ;
- une contrainte locale supérieure à la contrainte critique d'amorçage, au-delà de laquelle le joint de grain fragilisé est rompu.

Nous nous proposons d'identifier un critère d'amorçage pour les joints de grains primaires des coulées modèles oxydées à 360 ° C et de discuter d'un critère d'amorçage pour les joints de grains secondaires.

Le critère d'amorçage est déterminé par un couplage entre méthodes expérimentales et calculs numériques que nous détaillons dans les deux premières parties, *via* :

- (1) un essai de traction in-situ au MEB à 300 ° C sur des éprouvettes pré-oxydées en milieu primaire simulé ;
- (2) un calcul de plasticité cristalline sur un agrégat polycristallin.

Nous discutons uniquement du critère d'amorçage des coulées modèles référencées *T279DEF01* et *T321*. Ces deux coulées ont été choisies car (1) elles se différencient l'une de l'autre en matière de microstructures initiales (chapitre 2) et de comportement en oxydation des joints de grains (chapitre 4) et (2) ce sont les deux coulées sur lesquelles sont cumulées le plus de données expérimentales en matière de nombre de joints de grains caractérisés après les essais d'oxydation. Les critères d'amorçage des coulées mères référencées *B528* et *B532* n'ont pas été déterminés.

III-1 Essai de traction in-situ au MEB

III-1.1 Echantillons

Les échantillons sollicités en traction in-situ au MEB sont des éprouvettes de traction planes dont la géométrie est indiquée sur la figure 186. Les dimensions de la zone utile sont d'environ 10 x 2 x 1 mm³. Les échantillons sont pré-oxydés dans les boucles à recirculation de fluide décrites précédemment (milieu primaire simulé désaéré) à 360 ° C, avec ajout de 20 mLH₂/kgH₂O d'hydrogène. Avant l'essai d'oxydation, l'une des faces de l'échantillon est polie mécaniquement avec une finition OPS selon la gamme présentée dans le chapitre 2 tableau 6.

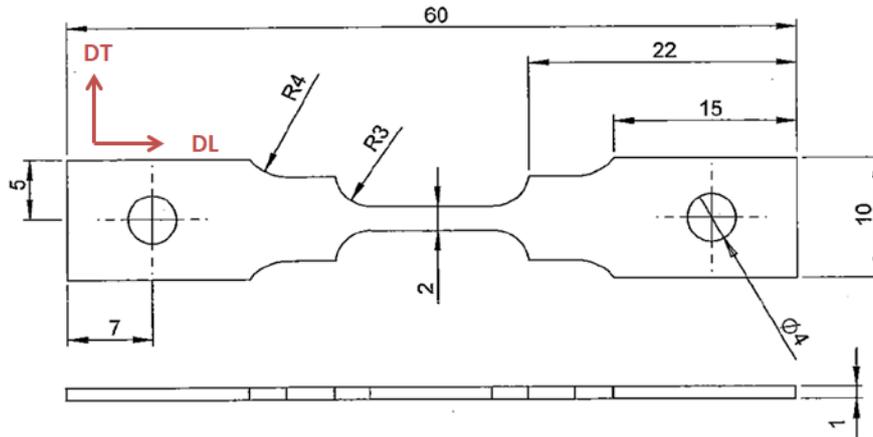


FIGURE 186 – Plan des éprouvettes pour les essais de traction in-situ au MEB.

Le tableau 41 présente les conditions de pré-oxydation des éprouvettes, ainsi que les dimensions des sections initiales et longueurs initiales. Le sens long des éprouvettes est aligné avec la direction de laminage L . Deux éprouvettes ont été sollicitées in-situ au MEB sous vide à 300°C pour chaque coulée modèle mais les résultats ne seront détaillés que pour une éprouvette.

TABLEAU 41 – Durée de pré-oxydation et dimensions des éprouvettes sollicitées in-situ au MEB pour l'identification du critère d'amorçage. L_0 est la longueur de la zone utile (en mm) de section S_0 (en mm^2), à l'état initial.

Coulée	Pré-oxydation (h)	S_0 (mm^2)	L_0 (mm)
T279DEF01	3015	1,59	10,19
T321	4120	1,86	10,29

III-1.2 Description de l'essai

Les essais de traction ont été réalisés à EDF R&D au laboratoire de Microscopie, par *N. Brynaert*. Les éprouvettes sont chauffées jusqu'à 300°C (température de service des composants industriels) par courant de Foucault. Un thermocouple soudé à la sortie de la zone utile permet d'assurer le suivi de la température. La force ainsi que le déplacement des mors de la platine de traction sont consignés au cours de l'essai. L'essai est réalisé sous vide.

Une fois la température de 300°C atteinte, l'essai se déroule en plusieurs étapes :

1. Une zone d'observation est définie au niveau de la zone utile. Les observations sont conduites en électrons rétrodiffusés à forte tension d'accélération. Elles doivent permettre de visualiser un nombre suffisant de joints de grains.

2. L'éprouvette est sollicitée sans interruption jusqu'au seuil d'écoulement plastique.

3. Des incréments de déplacement (d'environ $0,05\text{ mm}$) sont effectués et la zone définie au départ est observée après chaque arrêt. L'état des joints de grains est examiné.

4. Dès lors que l'ouverture d'au moins un joint de grains est identifiée, l'essai est arrêté. L'éprouvette est déchargée puis le chauffage est arrêté.

5. La rupture des joints oxydés est ensuite observée à température ambiante (figure 187) en surface puis en coupe transverse.

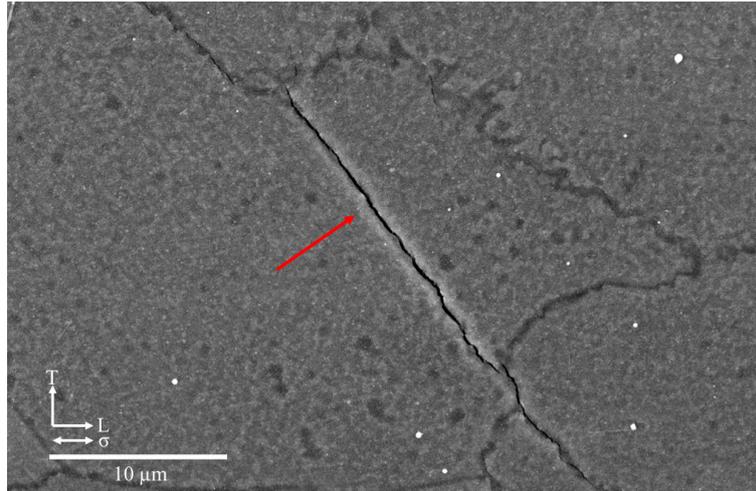


FIGURE 187 – Fissuration d'un joint de grains oxydé (flèche rouge) observée au MEB en électrons secondaires à 20 kV après essai de traction in-situ au MEB sur la coulée modèle référencée *T321*. L'éprouvette est pré-oxydée 4120 h à 360 °C.

Les courbes de force et de déplacement enregistrées en cours d'essai sont présentées sur la figure 188. La contrainte maximale à laquelle a été soumise l'éprouvette est calculée ainsi que l'allongement résiduel et la déformation plastique, à partir de la pente élastique et de la contrainte avant déchargement de l'éprouvette (droites rouges). Les valeurs sont listées dans le tableau 42 pour chaque éprouvette de traction pré-oxydée sollicitée in-situ au MEB (coulées modèles référencées *T279DEF01* et *T321*).

TABLEAU 42 – Contrainte maximale σ_{essai} (en MPa), allongement résiduel dl (en mm), déformations plastiques ϵ_p et totales ϵ_t calculées pour chaque essai de traction in-situ MEB.

Coulée	σ_{essai} (MPa)	dl (mm)	ϵ_p (%)	ϵ_t (%)
T279DEF01	518	0,165	16%	19%
T321	546	0,126	11%	14%

Les résultats montrent que les comportements des deux matériaux sont légèrement différents : la coulée référencée *T279DEF01* a été sollicitée à une contrainte plus faible et a atteint un niveau de déformation plus important que la coulée référencée *T321*.

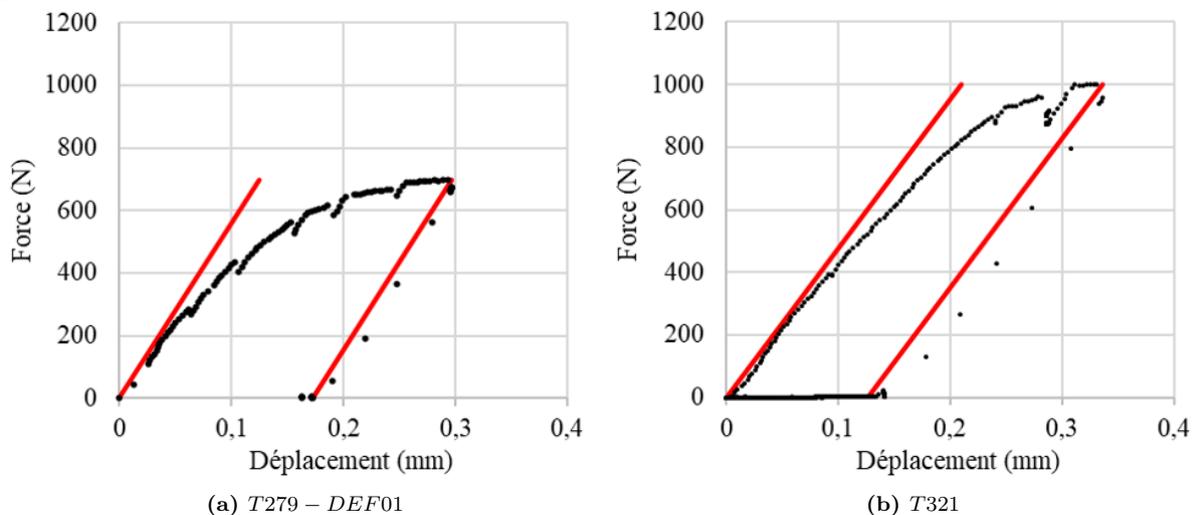


FIGURE 188 – Courbes expérimentales force (N) - déplacement (mm) enregistrée pour les essais de traction in-situ au MEB (a) de l'éprouvette *T279DEF01* et (b) de l'éprouvette *T321*. Les droites rouges correspondent au retour élastique ajusté pour chaque essai.

III-1.3 Rupture des JDG en profondeur

L'observation de la rupture des joints de grains est réalisée au MEB en coupe transverse (plan SL de l'alliage), en électrons rétrodiffusés et secondaires. L'observation en électrons secondaires permet de confirmer la rupture tandis que celle en électrons rétrodiffusés permet de localiser les joints de grains. La procédure de préparation des échantillons est identique à celle décrite au chapitre 2.

3.(a) Localisation de la fissure

La figure 189 montre des joints de grains (flèches bleues) où a été observée la rupture (flèche rouge) pour les deux coulées modèles. Il a été observé que la rupture opère soit dans l'oxyde puis à l'interface métal/oxyde (figure 189b) soit intégralement au niveau de l'interface métal/oxyde (figure 189a). Ce deuxième cas correspond à 25% des cas de fissuration observés pour la coulée référencée $T279DEF01$ et 50% des cas pour la coulée référencée $T321$. Les travaux de Caballero, Dohr et Wehbi montrent des ruptures préférentielles au niveau de l'interface métal/oxyde [9, 10, 193].

Des bandes de glissement (entourées en vert) sont observées au niveau du joint de grains et témoignent de la déformation plastique de l'alliage. Sur la figure qui illustre ce phénomène, elles ne sont observées que dans un seul grain.

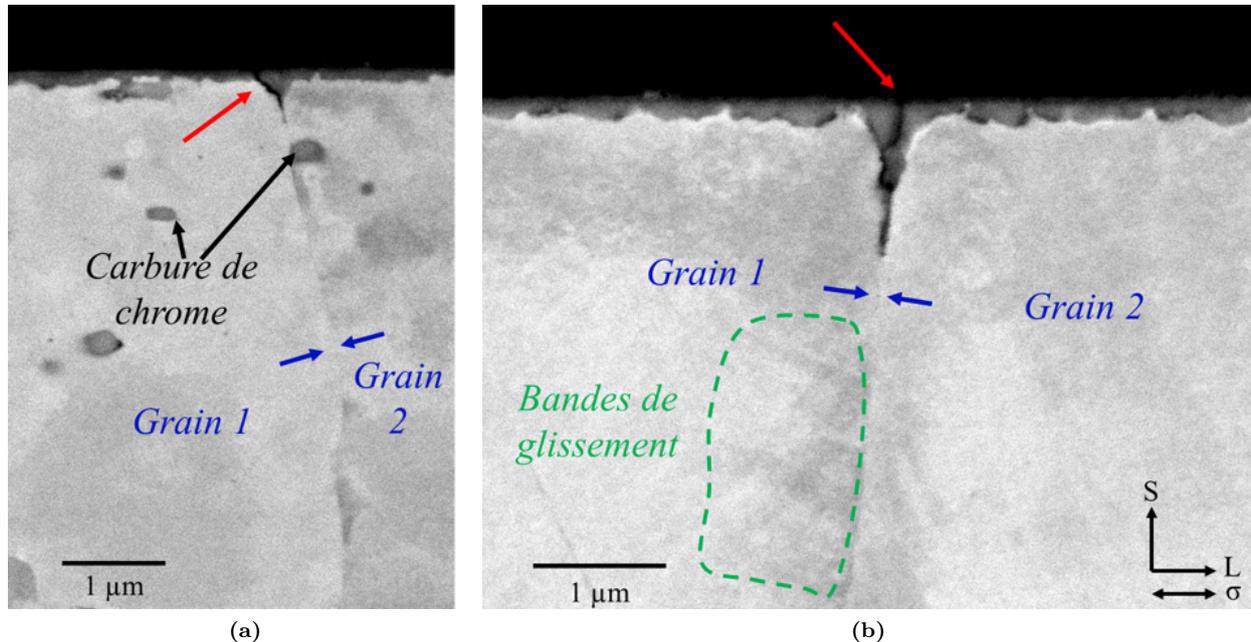


FIGURE 189 – Ruptures intergranulaires observées au MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV au niveau des joints de grains oxydés des coulées modèles (a) $T279DEF01$ et (b) $T321$. Les échantillons ont été pré-oxydés 3015 et 4120 h à 360 °C et 20 mLH_2/kgH_2O , respectivement. Des carbures de chrome sont observés (flèches noires). Le cercle vert montre la présence de bandes de glissement.

A l'échelle des observations au MEB, les fissures observées s'arrêtent là où l'oxyde intergranulaire s'arrête.

3.(b) Profondeurs de fissures

Les profondeurs de fissures sont mesurées pour toutes les ruptures intergranulaires observées, depuis la surface jusqu'à la pointe, comme indiqué sur la figure 190. La profondeur minimale p_{min} de joint rompu, qui correspond à la longueur de la plus petite rupture parmi toutes celles observées, est consignée. La profondeur seuil d'amorçage correspond à la profondeur minimale p_{min} de joint rompu.

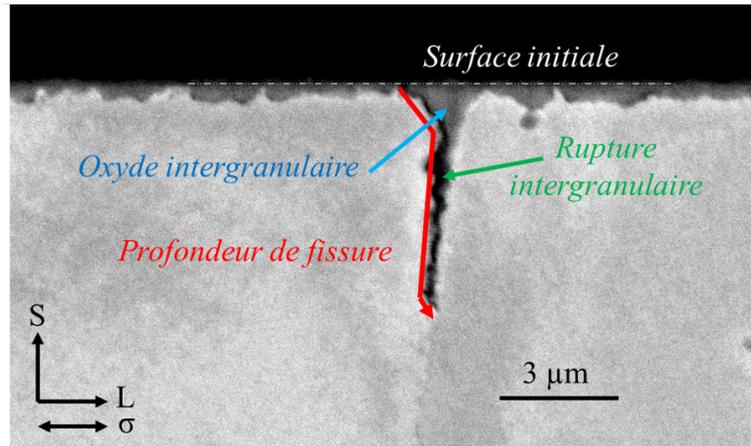


FIGURE 190 – Rupture intergranulaire (flèche verte) observée en coupe transverse en électrons rétrodiffusés à 10 kV au MEB. L'oxyde intergranulaire est pointé par la flèche bleue. La profondeur de fissure correspond à la longueur indiquée par la flèche rouge. L'observation concerne la coulée modèle référencée T321, préoxydée 4120 h à 360 ° C et 20 mLH_2/kgH_2O .

La profondeur minimale est égale à 519 et 1105 nm, respectivement pour la coulée référencée T279DEF01 et T321 (tableau 43). Cette profondeur est considérée en l'état comme la profondeur critique d'amorçage de chacune de ces coulées.

3.(c) Fraction de joints rompus

La fraction de joints rompus f_r se détermine selon l'équation 51, en comptabilisant les joints de grains rompus n_r par rapport au nombre total de joints de grains n_{tot} , tous deux quantifiés sur la même longueur d'observation.

$$f_r = \frac{n_r}{n_{tot}} \quad (51)$$

La fraction de joints de grains rompus f_r est détaillée dans le tableau 43 pour chaque coulée. Elle est égale à 12,1 et 17,4 % respectivement pour les coulées référencées T279DEF01 et T321. La valeur la plus importante concerne la coulée modèle référencée T321.

TABLEAU 43 – Profondeur seuil d'amorçage p_{seuil} et fraction de joints de grains rompus f_r calculées pour les coulées modèles référencées T279DEF01 et T321, pré-oxydées 3015 et 4120 h à 360 ° C et 20 mLH_2/kgH_2O respectivement et sollicitées en traction in-situ au MEB à 300 ° C.

Coulée	p_{seuil} (nm)	f_r (%)
T279DEF01	519	12,1
T321	1105	17,4

III-2 Calcul de la contrainte critique d'amorçage

La contrainte intergranulaire seuil d'amorçage est déterminée par un calcul par éléments finis sur un agrégat polycristallin qui exploite en données d'entrée les paramètres matériaux de la coulée considérée, les données de l'essai de traction in-situ au MEB et la fraction de joints rompus.

III-2.1 Principe

Le calcul sur un agrégat permet de traduire des concentrations de contraintes aux joints de grains par la considération de l'anisotropie de comportement à l'échelle microscopique. Il considère l'activation des systèmes de glissement, pour obtenir les concentrations de contraintes aux niveaux des joints de grains.

Le calcul² se base sur les hypothèses et postulats suivants :

2. le lecteur pourra trouver des ressources détaillées sur le calcul dans les articles suivants : [11, 13]

- (i) la déformation intragranulaire est la principale contribution à la déformation totale. Elle correspond à la somme des cisaillements élémentaires.
- (ii) à basse température (typiquement 300 ° C), le glissement des dislocations au sein des systèmes de glissement activés est responsable du taux de cisaillement. Les rotations de réseau sont considérées, ce qui induit une modification de la direction de la normale aux plans de glissement par rapport à l'axe de traction en fonction du chargement appliqué à l'agrégat et de la rotation des grains que cela induit.
- (iii) l'écoulement plastique dépend de la viscosité et de la sensibilité de cette dernière à la contrainte.
- (iv) l'écroutissage cinématique est considéré.
- (v) l'écroutissage isotrope dépend de la déformation cumulée.
- (vi) l'élasticité est orthotrope, ce qui permet de traduire des concentrations de contraintes aux joints de grains induites par l'anisotropie de déformation. Ce point est important à considérer du fait que les valeurs prises par la contrainte d'amorçage sont généralement proches de la contrainte d'écoulement plastique [9, 11, 13].

III-2.2 Agrégat polycristallin

La contrainte seuil d'amorçage est déterminée par un calcul sur un agrégat de 21 grains³ dont les orientations cristallines sont telles que l'ensemble se comporte de manière isotrope [13]. L'agrégat⁴ a été produits dans une étude antérieure [13].

L'agrégat est maillé avec 3885 éléments tétraédriques à 10nœuds, soit 835 nœuds. La face inférieure du cube est bloquée suivant Z ainsi que des nœuds à ses quatre coins suivants X et Y . Le déplacement est appliqué suivant Z sur la face supérieure (figure 191).

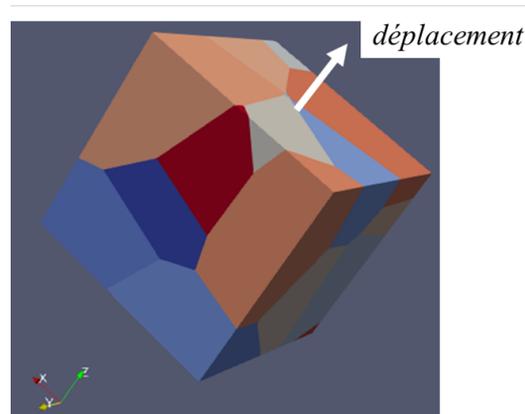


FIGURE 191 – Agrégat de 21 grains (chaque grain est représenté avec une couleur différente), le déplacement est appliqué sur la face supérieure.

3. Les calculs sont généralement conduits sur des agrégats de 172 grains. L'étape des 21 grains permet de simplifier le problème pour s'intéresser aux premières tendances. Un nombre réduit de grains entraîne nécessairement des incertitudes et des effets de bords importants.

4. Des orientations sont tirées aléatoirement dans le triangle standard des orientations cristallines, de sorte que la répartition soit non texturée. Puis, les germes de grains croissent jusqu'aux bords (carrés) de l'agrégats ou jusqu'à rencontrer les grains voisins, ce qui forme les joints de grains.

III-2.3 Données d'entrée du calcul d'agrégat

Le calcul requiert les données d'entrée suivantes :

- une loi de comportement du matériau de type Ramberg-Osgood (équation 55).

$$\sigma = S_y + K_y * \epsilon_p^{1/m} \quad (52)$$

où ϵ_p est la déformation plastique et S_y , K_y et m les paramètres de la loi. Le tableau 50 liste les paramètres retenus pour les deux coulées étudiées ici (*T279DEF01* et *T321*).

- des lois de comportement cristalline qui considèrent l'activation des systèmes de glissement cristallins.

Le lecteur pourra trouver plus de détails concernant la détermination des paramètres des lois ainsi que les calculs en annexe II.. Les calculs ont été réalisés avec le code de calcul *Code_Aster* (version 14.6), implémenté dans le logiciel *Salome_Meca 2020* [194].

TABLEAU 44 – Contrainte maximale et déformation totale des essais de traction in-situ MEB. Le module d'Young E et les paramètres d'une loi Ramberg-Osgood S_y , K_y et M sont indiqués pour chaque référence matière.

Coulée	σ_{essai} (MPa)	ϵ_t (-)	E (MPa)	S_y (MPa)	K_y (MPa)	m (-)
T279DEF01	518	0,019	200	400	400	4
T321	546	0,014	200	420	430	4

III-2.4 Valeur de la contrainte d'amorçage

La distribution des contraintes principales au sein de l'agrégat de 21 grains sollicité en tension est présentée sur la figure 192. La contrainte moyenne est égale à la contrainte pour laquelle les essais de traction in-situ au MEB ont été interrompus du fait de la rupture des joints de grains oxydés pour les coulées référencées *T279DEF01* et *T321*. La courbe en pointillés correspond à l'ajustement par une gaussienne.

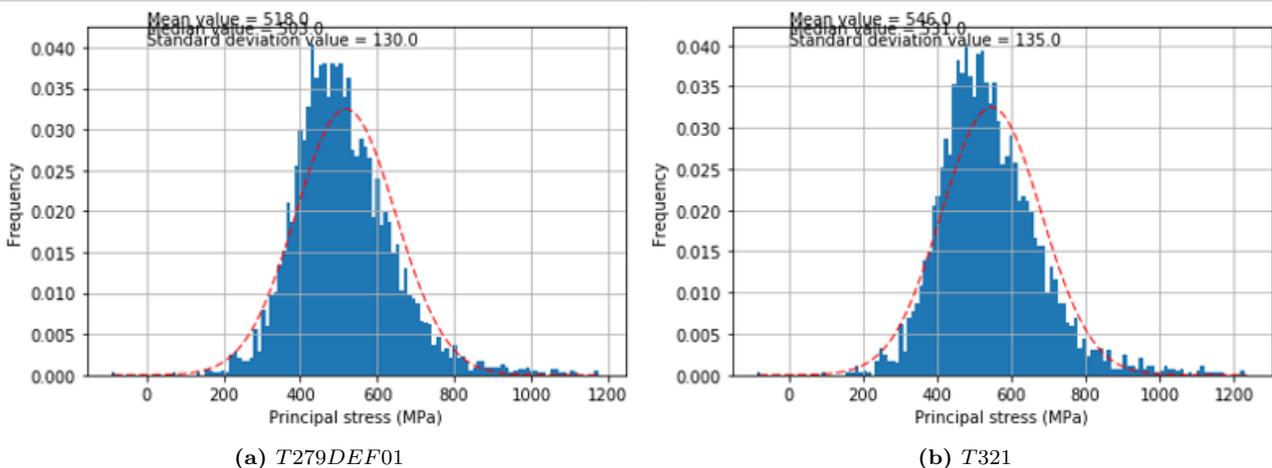


FIGURE 192 – Distribution des contraintes principales au sein de l'agrégat polycristallin sollicité en tension jusqu'à ce que l'ajustement sur la gaussienne soit centré sur la contrainte maximale de l'essai de traction in-situ au MEB. (a) *T279DEF01*. (b) *T321*.

La contrainte seuil d'amorçage est la contrainte au-delà de laquelle la fraction d'aire de la gaussienne est égale à la fraction de joints de grains rompus déterminée expérimentalement (figure 193).

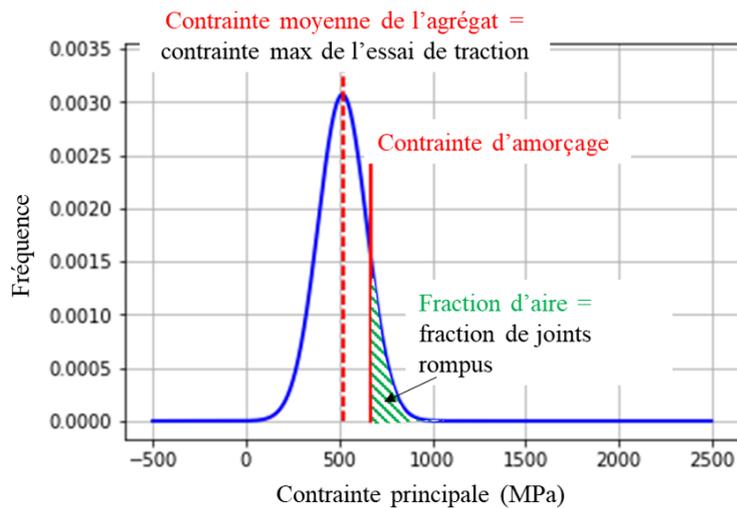


FIGURE 193 – Détermination de la contrainte seuil d'amorçage à partir de la gaussienne ajustée sur les contraintes principales de l'agrégat polycristallin et des valeurs de contrainte maximale de l'essai et de la fraction de joints rompus.

Les valeurs sont listées dans le tableau 45 (contraintes d'amorçage déterminées à 300 ° C pour les coulées référencées *T279DEF01* et *T321*, respectivement après 3050 et 4120 h d'oxydation).

TABLEAU 45 – Contrainte seuil d'amorçage à 300 ° C σ_{seuil} (en MPa) déterminées pour chaque coulée modèle. Les échantillons ont été oxydés 3050 et 4120 h à 360 ° C, respectivement pour la coulée référencée *T279DEF01* et *T321*.

Coulée	σ_{seuil} (MPa)
T279DEF01	671
T321	674

Au vu de l'ajustement des contraintes par la gaussienne, il est possible que ces contraintes soient légèrement surestimées : le maximum de la gaussienne est décalé vers les plus fortes valeurs par rapport à la distribution des contraintes de l'agrégat. Un calcul plus précis serait nécessaire (nombre plus grand de grains) ainsi qu'une identification plus précise des paramètres de la loi de comportement, basée sur des essais différents (traction, cisaillement, cyclage...), mais cela est matériellement impossible (manque de matière)

III-3 Critère d'amorçage

Le critère d'amorçage est déterminé par le couple profondeur d'oxydation seuil p_{seuil} (déterminée expérimentalement) et contrainte seuil σ_{seuil} (déterminée par le calcul d'agrégat polycristallin). Le tableau 46 détaille le critère d'amorçage déterminé pour chaque coulée modèle. Les deux contraintes d'amorçage sont très proches (671 et 674 MPa) quand bien même la fraction de joints rompus et la profondeur critique d'amorçage ne sont pas similaires.

TABLEAU 46 – Contrainte seuil d'amorçage à 300 ° C σ_{seuil} (en MPa) et profondeur critique d'amorçage p_{seuil} (en nm) déterminées pour chaque coulée modèle. Les échantillons ont été oxydés 3050 et 4120 h à 360 ° C, respectivement pour la coulée référencée *T279DEF01* et *T321*.

Coulée	σ_{seuil} (MPa)	p_{seuil} (nm)
T279DEF01	671	519
T321	674	1105

La figure 194 montre l'évolution de la population de joints de grains rompus avec la profondeur d'oxydation (ou de fissuration, sachant que la fissuration s'arrête au niveau de la fin de l'oxyde intergranulaire) pour les deux matériaux. De manière générale, les joints de grains rompus sont toujours ceux qui sont les plus oxydés. Deux exceptions sont retrouvées pour la coulée référencée *T279DEF01*

où 2 joints de grains non fissurés sont retrouvés à des profondeurs supérieures à 519 nm. Cela peut s'expliquer par une direction du joint oxydé par rapport à la contrainte macroscopique, qui n'est pas favorable à la fissuration du joint en question.

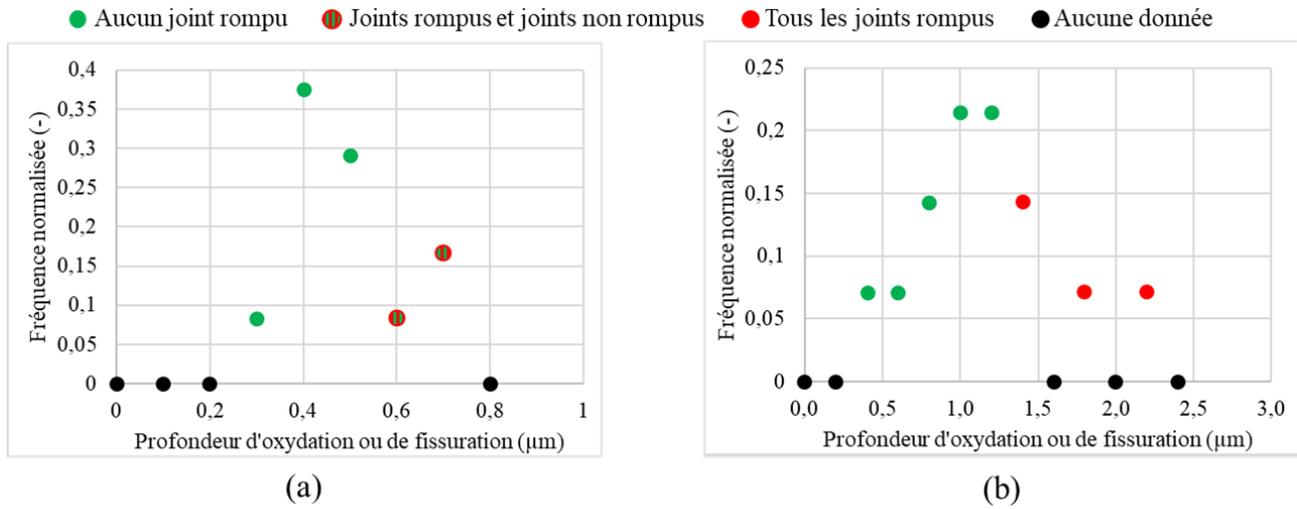


FIGURE 194 – Distribution de la profondeur d'oxydation ou de fissuration pour chaque coulée considérée. (a) T279DEF01 (classes de taille de 100 nm, 24 observations). (b) T321 (classes de taille de 200 nm, 14 observations). En vert : les joints sont non fissurés.

III-3.1 Discussion autour du critère d'amorçage

Le critère d'amorçage et en particulier la profondeur seuil est à mettre en regard des cinétiques d'oxydation. Le chapitre 4 a montré que la coulée référencée *T279DEF01* était parmi celle qui présentait les pénétrations d'oxyde intergranulaire les plus faibles (455 nm en moyenne et 752 nm au maximum pour 1000 h d'oxydation à 360 °C pour la coulée référencée *T279DEF01* contre 642 nm en moyenne et 1283 nm au maximum pour 304 h à 360 °C pour la coulée T321).

La figure 194 montre bien cette différence puisque l'ensemble des données se situe sous 1 μm de profondeur (d'oxydation ou de fissure) pour la coulée référencée *T279DEF01* tandis que la plupart des joints de grains sont oxydés à une profondeur supérieure à 1 μm pour la coulée référencée T321. Obligatoirement, les profondeurs minimales d'amorçage ne peuvent pas être les mêmes puisque les cinétiques d'oxydation sont différentes. En conséquence, pour une durée d'oxydation imposée, la profondeur critique d'oxydation est d'autant plus grande que la cinétique d'oxydation des joints de grains est rapide. Il est donc nécessaire d'évaluer le critère pour différents temps d'oxydation.

Ce qui est plus difficile à expliquer, en revanche, c'est pourquoi les contraintes critiques d'amorçage sont similaires. En effet, le critère d'amorçage couple une profondeur et une contrainte seuil, ce qui correspond à décrire la "pseudo-ténacité" d'un joint oxydé. Ainsi, lorsque la profondeur d'oxydation intergranulaire augmente, la contrainte nécessaire pour rompre le joint oxydé doit diminuer [13, 41, 195]. Le critère d'amorçage défini sur la coulée référencée T321 contredit cette observation, comme le montre la figure 195 qui trace l'évolution de la contrainte seuil d'amorçage avec la profondeur critique d'amorçage pour les deux matériaux de l'étude et les valeurs issues des travaux de Caballero, Wehbi (alliage 182), des résultats internes EDF (références B536 et U509) [9, 10, 196] et des travaux de Fujii et al. sur des joints non oxydés [41] (testés à 20 °C). La droite rouge représente l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la profondeur seuil, à l'exclusion du point de la coulée référencée T321.

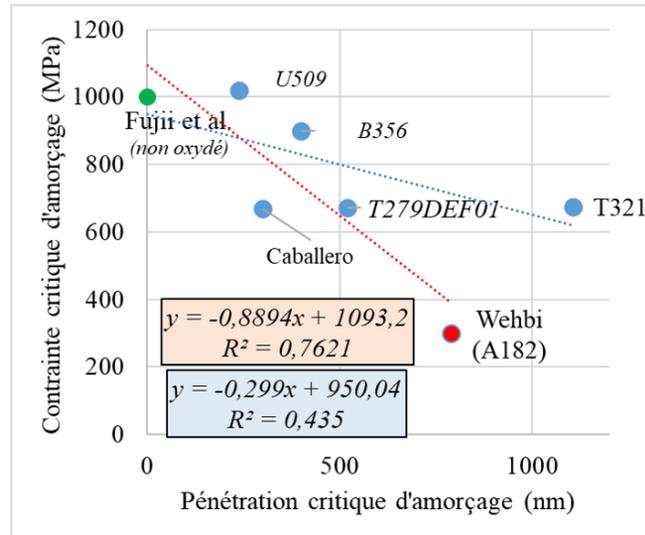


FIGURE 195 – Critère d'amorçage des coulées référencées *T279DEF01* et *T321*, comparées à des données internes EDF (*U509* et *B536*) [196], aux travaux de Caballero [9] et Wehbi [10] et aux travaux de Fujii et al. sur des joints non oxydés [41] (à 20 ° C). La droite rouge trace l'évolution des tendances, exception faite de la coulée référencée *T321* alors que la droite bleue exclut la coulée d'*A182*.

L'extrapolation de la droite rouge donne, pour une profondeur d'oxydation seuil de **1105 nm**, une contrainte seuil d'amorçage de la coulée référencée *T321* aux alentours de **110 MPa**. L'évolution qui exclut la coulée d'alliage 182 présente un coefficient de régression linéaire qui est moins bon (et qui est encore plus dégradé en retirant le point de Fujii et al.). Les travaux de Dohr et Lozano-Perez estiment quant à eux une contrainte à rupture comprise entre 300 et 1000 MPa, ce qui est supérieur à cette valeur théorique de 110 MPa [44, 45]. La coulée référencée *T321* semble donc bien présenter un comportement qui s'éloigne des tendances ici présentées et des résultats avancés par d'autres auteurs.

Nous avons donc cherché à évaluer la résistance des joints de grains oxydés par l'estimation d'une "ténacité" apparente. Pour ce faire, nous avons considéré la relation suivante (équation 53) :

$$K \propto \alpha * \sigma_{seuil} * \sqrt{\pi * p_{seuil}} \quad (53)$$

avec K la "ténacité" apparente, σ_{seuil} et p_{seuil} les valeurs du critère d'amorçage pour chaque coulée et α une constante.

L'évolution de σ_{seuil} avec $1/\sqrt{\pi * p_{seuil}}$ est reportée sur la figure 196. Une régression linéaire est définie de sorte que (i) le point de la coulée référencée *T321* a été exclu et (ii) une condition aux limites à été imposée et définie : pour $\sigma_{seuil} = 0$ MPa ; la profondeur d'oxydation tend vers l'infini. Ainsi, la ténacité apparente est de $K = 0,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, avec une régression linéaire qui permet de montrer que les estimations sur les valeurs d'amorçage semblent pertinentes. En revanche, la coulée référencée *T321* est, là aussi, en dehors de ces tendances.

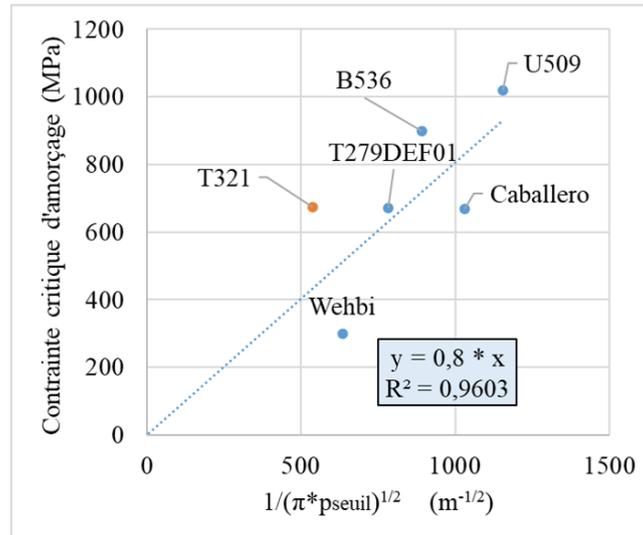


FIGURE 196 – Estimation de la ténacité apparente des oxydes intergranulaires à partir des données de la thèse et de la littérature, exception faite de la coulée référencée *T321*.

Plusieurs explications peuvent être proposées pour discuter de ces écarts :

- les propriétés matériaux des deux coulées modèles sont différentes. Ainsi, la coulée référencée *T321* a été sollicitée à une contrainte légèrement supérieure à la coulée référencée *T279DEF01* (546 contre 518 MPa) mais ses propriétés mécaniques sont plus hautes.

- la différence de fraction de joints rompus (qui est supérieure dans le cas de la coulée référencée *T321*) pourrait s'expliquer par le fait que les longueurs d'échantillon observées ne soient pas suffisamment importantes pour être statistiquement représentatives (24 et 14 joints observés, respectivement pour les coulées *T279DEF01* et *T321*). Des observations sur des zones plus étendues pourraient permettre de vérifier ce point. En revanche, il semble difficile d'expliquer un écart de 500 MPa (entre la contrainte calculée à partir de la tendance et la contrainte calculée à partir de la figure 195) uniquement à partir de ce point.

- le rôle des inclusions d'oxyde en profondeur, ou des nappes de carbures intragranulaires (ces dernières ont été observées exclusivement sur la coulée référencée *T279DEF01*), pourraient entraîner des relaxations de contrainte au niveau des joints oxydés. Des inclusions d'oxyde ont été observées en coupe sur les deux éprouvettes mais, en l'état, il n'est pas possible de quantifier leur rôle sur l'ensemble de l'éprouvette.

- les estimations des contraintes seuil d'amorçage ont été obtenues à partir de calculs qui se basent sur de nombreuses hypothèses. Elles peuvent être sources d'un cumul d'erreurs et d'incertitudes. Entre autres : paramètres matériaux estimés à partir d'essais de traction non rationnelles (et par ailleurs des écarts sont constatés entre la loi Ramberg-Osgood et les deux essais de la coulée référencée *T279DEF01* - figure 215), ajustement de la loi cristalline sur un agrégat de 21 grains qui entraîne des écarts avec la loi Ramberg-Osgood (figure 216), calcul de la contrainte seuil à partir du calcul sur un agrégat de 21 grains, donc l'ajustement des contraintes par la gaussienne est légèrement décalé vers les plus hautes valeurs (figure 192).

Il sera nécessaire de réduire ces incertitudes pour discuter des critères d'amorçage, notamment en faisant des essais sur une même coulée, pour différentes durées d'oxydation (donc différentes profondeurs d'oxydation). Si malgré tout, les écarts persistent, des caractérisations des oxydes intergranulaires par microscopie électronique en transmission pourront être envisagées dans le but de statuer sur d'éventuelles différences de composition chimique ou de nature cristallographique ou l'existence de relations d'épitaxies.

IV. Rôle des inclusions d'oxyde sur le critère d'amorçage

Cette partie discute le critère d'amorçage pour les joints de grains qui contiennent des inclusions d'oxyde et vise à proposer une façon de le considérer au niveau du modèle 'local'.

Plusieurs cas de figure peuvent être abordés selon que les amas émergent ou non en surface.

IV-1 Amas d'inclusions qui émergent en surface

La situation d'un amas d'inclusions qui émerge en surface peut se discuter à partir du postulat que les inclusions se dissolvent dans la majorité des cas (résultats du chapitre 3). Les amas d'inclusions dissoutes constituent ainsi des zones fragilisées car il peut en résulter des concentrations de contrainte. La figure 197 montre la fissuration d'un joint de grains oxydé adjacent à une zone d'inclusions dissoutes, observée en surface de la coulée référencée T321 après la sollicitation en traction in-situ au MEB.

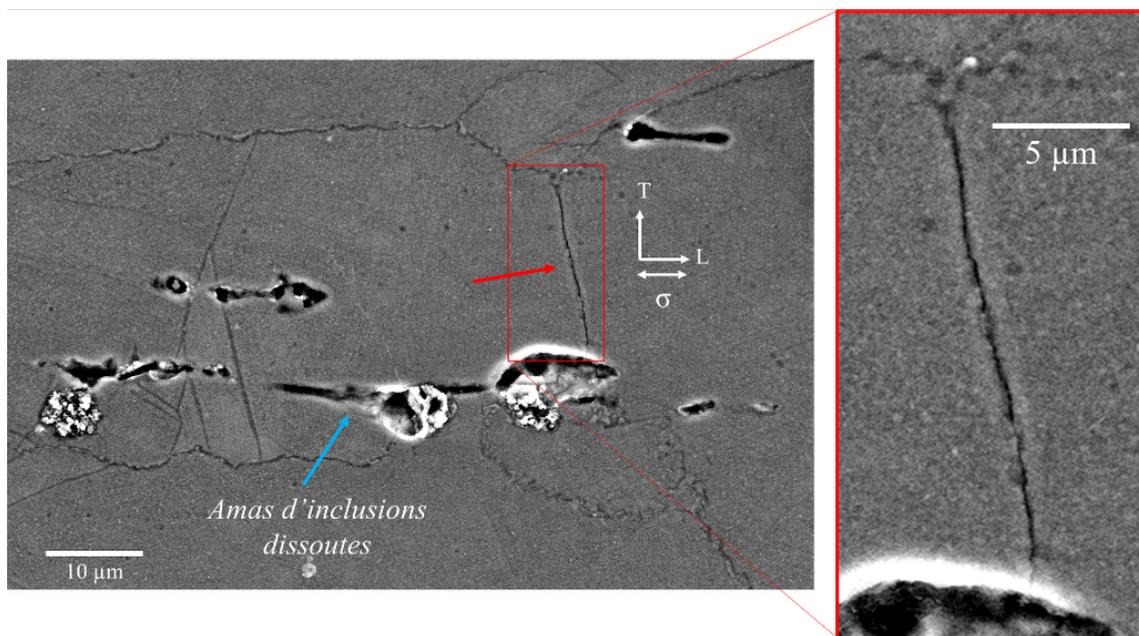


FIGURE 197 – Fissuration d'un joint de grains oxydé (flèche rouge) observée au MEB en électrons secondaires à 20 kV après essai de traction in-situ au MEB au niveau d'un amas d'inclusions.

En partant du postulat que l'oxyde formé au niveau des joints de grains secondaires est similaire à celui des joints primaires, en matière de propriétés mécaniques, la résistance de ce type de joints de grains peut être estimée comme équivalente à celle des joints primaires. Ainsi, le couple profondeur seuil et contrainte seuil d'amorçage est équivalent.

Cependant, du fait de la concentration de contrainte induite par la présence d'amas d'inclusions dissoutes, la contrainte seuil peut être atteinte plus rapidement.

La profondeur critique d'amorçage, d'un point de vue donnée d'entrée du modèle local et donc critère d'arrêt pour définir le temps à l'amorçage, vaut alors :

1. la profondeur seuil d'amorçage pour les joints de grains qui émergent en surface.
2. la profondeur seuil d'amorçage, additionnée à la longueur de l'amas qui précède le joint de grains, pour les joints sous-jacents (équation 54) :

$$p'_{seuil} = a_0 + p_{seuil} \quad (54)$$

Le rôle des inclusions d'oxyde dissoutes se traduit donc essentiellement par une probabilité accrue d'atteindre la contrainte seuil du fait du coefficient de concentration de contrainte. A contrainte macroscopique équivalente, les inclusions Mg_{oxyde} sont davantage susceptibles de conduire à l'amorçage de CSC puisqu'elles génèrent plus de concentration de contrainte que les inclusions Al_{oxyde} (tableau 39).

IV-2 Amas d'inclusions non émergents

Le cas des amas d'inclusions non émergents peut se décliner en deux situations : les amas qui sont atteints par le front d'oxydation et ceux qui ne sont pas atteints par le front d'oxydation.

IV-2.1 Amas atteint par le front d'oxydation

Si l'amas a été atteint par le front d'oxydation la situation est quasiment similaire au cas où l'amas émerge en surface : la profondeur d'amorçage correspond à celle donnée par l'équation 54 et le facteur de concentration de contrainte s'applique.

IV-2.2 Amas non atteint par le front d'oxydation

Si l'amas n'a pas été atteint par le front d'oxydation, cela revient à considérer une sollicitation sur un élément de matière ductile dans lequel il existe une zone fragile. La figure 198 montre les observations conduites en surface de l'éprouvette de la coulée référencée *T279DEF01* qui avait été sollicitée en traction jusqu'à 6% d'allongement in-situ au MEB à 20 ° C (essai qui visait à déterminer les propriétés mécaniques et décrit précédemment pour l'ajustement de la loi Ramberg-Osgood).

Une schématisation du comportement de trois joints de grains selon une représentation de joint filaire accompagne la figure. Des ruptures sont observées au niveau des amas d'inclusions et au niveau de l'alliage :

- pour les joints de grains 1 et 2 qui sont orientés perpendiculairement à la sollicitation mécanique macroscopique :

(1) si plusieurs amas se succèdent, l'intégralité de l'alliage est rompue : portions 2 - 4 et 6 sur la figure (a). La rupture intervient après la déformation plastique de l'alliage, comme en témoignent les bandes de glissement en surface.

(2) si l'alliage n'est pas suivi d'un deuxième amas, seule la portion proche de l'interface, favorablement orientée par rapport à la contrainte est rompue (portion 2). La portion 3 est non rompue car elle est alignée avec la contrainte macroscopique.

- pour le joint de grains 3 qui est orienté parallèlement à la contrainte macroscopique, la rupture intervient au sein des amas d'inclusions (portions 9 et 11) et au niveau des portions d'alliage proches des interfaces (5 et 7, les portions sont de très petite taille).

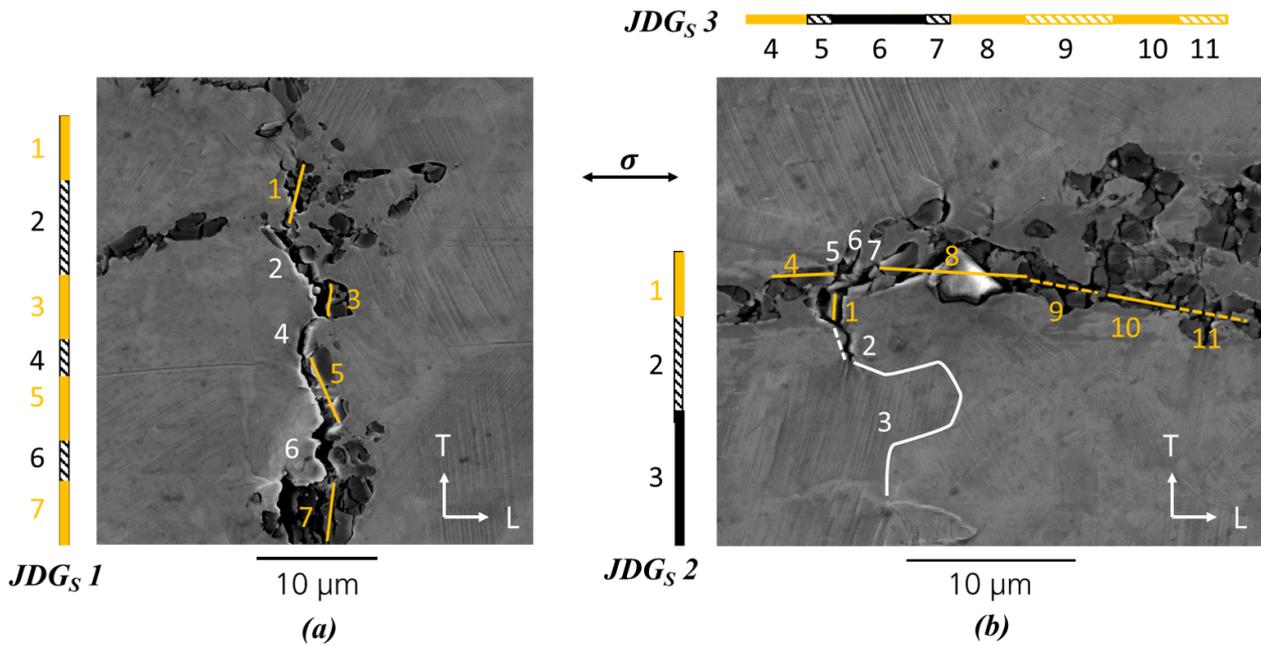


FIGURE 198 – Observations en électrons secondaires au MEB du comportement des joints de grains selon leur orientation par rapport à la sollicitation macroscopique. Trois joints de grains sont schématisés selon une représentation 1D. Les portions noires correspondent à l'alliage 600. Les portions jaunes à des amas d'inclusions d'oxyde. Les zones hachurées sont des zones rompues. Les portions sont numérotées et la correspondance avec l'expérimental est reportée sur la micrographie (a) pour le $JDG_S 1$ et (b) pour les $JDG_S 2$ et $JDG_S 3$

Ces observations montrent que les amas d'inclusions d'oxyde non dissous et les interfaces présentent une très faible résistance à la rupture. La présence d'inclusions non dissoutes revient à considérer des concentrations de contrainte au niveau du joint, de la même manière que ce qui vient d'être décrit.

IV-3 Implémentation du critère dans le modèle 'local'

Comme nous l'avons défini dans le chapitre 1, dans la philosophie du modèle 'local' actuel, l'oxydation des joints de grains n'est calculée que lorsque la contrainte au niveau de ce joint est supérieure à la contrainte critique d'amorçage.

De la même manière, pour les joints de grains secondaires, il sera nécessaire d'estimer le coefficient de concentration de contrainte au moment de définir les conditions initiales, avant de s'intéresser à l'oxydation des joints de grains. Cela revient à définir des facteurs de forme pour les amas d'inclusions d'oxyde.

Synthèse : critère d'amorçage

Le critère d'amorçage des coulées modèles référencées $T279DEF01$ et $T321$ a été déterminé sur la base d'un essai de traction in-situ au MEB et d'un calcul d'agrégat polycristallin sur 21 grains. Si le calcul pourra être amélioré à l'avenir, des premières tendances ont pu être établies :

- le critère d'amorçage de la coulée référencée $T279DEF01$ est cohérent avec les critères établis par les travaux antérieurs (A600 oxydé et non oxydé, A182).
- les résultats obtenus sur la coulée référencée $T321$ montrent que l'oxyde présente une résistance à la rupture apparente supérieure à ce qui est attendu.

Le **critère d'amorçage d'un joint secondaire pour un amas qui émerge en surface** a été défini, d'un point de vue du modèle local (c'est à dire en matière de critère d'arrêt du calcul

pour définir le temps à l'amorçage) comme suit :

- $p'_{seuil} = p_{seuil} + a_0$, avec p_{seuil} la profondeur d'amorçage d'un joint primaire et a_0 la longueur de l'amas d'inclusion qui émerge en surface
- $\sigma'_{seuil} = \sigma_{seuil}$. L'application d'un coefficient de concentration de contrainte (défaut de forme elliptique) est proposée sur la base des observations de fissures sur des éprouvettes U-Bends après essais de CSC. Il est plus important dans le cas des inclusions Mg_{oxyde} orientées perpendiculairement à la contrainte macroscopique principale.

Le **critère d'amorçage d'un joint filaire pour lequel l'amas est enterré** est identique à celui d'un joint secondaire, à la différence que la longueur d'amas d'inclusions considérée (a_0) est égale à la longueur totale des amas présents en amont des portions de joint secondaire oxydées.

Synthèse du cinquième chapitre

(I). Un protocole a été mis en place dans l'objectif de caractériser les surfaces des éprouvettes de CSC avant mise en forme et avant essai. Les inclusions d'oxyde ont été repérées.

(II). La sensibilité à la CSC de l'alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde est avérée car :

- l'amorçage de CSC a été observé dès le premier cycle d'essai (2105 h) à 290 ° C et 360 ° C ;
- des fissures d'une longueur de plusieurs millimètres ont été observées pour des durées comprises entre 4000 et 5000 h d'essai ;
- l'orientation des fissures par rapport à la contrainte macroscopique a été plus souvent observée à 0 ° ou 45 ° qu'à 90 ° . Cette observation est attribuée à la présence d'inclusions d'oxyde au voisinage des joints de grains et à la concentration de contraintes qu'elles peuvent engendrer.

(III). Des facteurs de concentration de contrainte ont été calculés. Le rôle des inclusions d'oxyde est important dès lors :

- que l'amas d'inclusion est long et peu large (cas typique des oxydes Mg_{oxyde}).
- que les amas sont orientés perpendiculairement à la contrainte principale : c'est pourquoi des fissures importantes ont été observées en profondeur.

(IV). Dès lors qu'une fissure est amorcée, le facteur d'intensité de contrainte peut, dans le cas des amas d'inclusions Mg_{oxyde} , placer l'amorce dans les conditions propices à sa propagation (lente, voire rapide).

(V). Par un couplage des résultats du chapitre 5 à ceux des chapitres 3 et 4, il semble probable que les amas d'inclusions Mg_{oxyde} sensibilisent davantage l'alliage à la fissuration. Un rôle mécanique leur a été attribué dans ce chapitre 5, en plus des modifications non négligeables de l'environnement chimique avoisinant qui peut résulter de leur dissolution. Ainsi, outre l'aspect concentration de contrainte, il pourrait être envisagé que l'oxydation aux joints secondaires conduise à une modification :

- (1) de la ténacité des oxydes formés,
- (2) de la capacité à amorcer des fissures, par des conditions électrochimiques davantage sensibilisantes. En effet, la littérature (chapitre 1) a mis en évidence une dépendance de l'amorçage et de la propagation aux paramètres environnementaux. La présence d'espèces absorbées aux joints de grains ou incorporées dans les oxydes intergranulaires pourrait modifier la sensibilité à la fissuration des joints de grains. L'influence d'impuretés sur l'oxydation des joints secondaires, directement en contact avec les amas d'inclusions, pourrait donc être envisagée ponctuellement. Des essais complémentaires (au MET) pourraient être conduits au niveau des

oxydes formés sur les lèvres des fissures observées à proximité des amas d'inclusions Mg_{oxyde} .

(V) Le critère d'amorçage des joints secondaires a été gardé identique à celui des joints primaires. En revanche, les concentrations de contrainte rendent automatiquement ces joints plus sensibles à la fissuration puisque la contrainte seuil est atteinte plus facilement.

(VI) Des critères d'amorçage différents ont été obtenus pour les coulées référencées *T279DEF01* et *T321* : la contrainte est similaire (670 MPa) mais la profondeur d'oxydation seuil passe du simple au double. Le comportement de la coulée référencée *T279DEF01* s'accorde avec les tendances des travaux précédents. Si les hypothèses formulées pour obtenir ces résultats ont été discutées, il semble pertinent de conduire des analyses complémentaires au niveau des oxydes intergranulaires pour s'intéresser à d'éventuelles différences qui pourraient expliquer une ténacité apparente plus importante des oxydes intergranulaires de la coulée référencée *T321*.

Conclusion générale et perspectives

Des expertises récentes menées sur une pénétration de fond de cuve en alliage 600 de la centrale de Gravelines, composant des REP dont le remplacement n'est pas envisageable sur le parc français, ont mis en évidence un effet sensibilisant vis-à-vis de la fissuration par CSC, d'inclusions d'oxyde provenant du processus d'élaboration de la pièce [5]. Dans ce contexte, les travaux menés au cours de cette thèse ont visé d'une part à caractériser le rôle de ces inclusions sur la fissuration par CSC, d'autre part à inclure leur effet dans le modèle local de prévision de la CSC actuellement développé par EDF R& D.

Les résultats expérimentaux confirment, par des essais de laboratoire, la sensibilité accrue à la CSC en milieu primaire de l'alliage 600 qui contient des inclusions d'oxyde par rapport à un alliage 600 sain. Cette sensibilité accrue se manifeste par l'observation de fissures, qui peuvent atteindre des longueurs importantes (plusieurs millimètres) pour la durée d'exposition considérée et dont l'orientation par rapport à la contrainte macroscopique principale n'est pas exclusivement perpendiculaire.

I. Conditions initiales

Les amas d'inclusions d'oxyde qui ont été étudiés se différencient par leur composition initiale.

(I) Au niveau des **conditions initiales**, deux types d'amas principaux sont identifiés (figure 199) :

(i) les amas Al_{oxyde} (Al_2O_3) qui sont constitués de petits amas (quelques microns) séparés par de l'alliage. Ces inclusions sont majoritaires en matière de fréquence d'observation ;

(ii) les amas d'inclusions Mg_{oxyde} (MgO et $MgAl_2O_4$), dont la taille est plus importante (quelques dizaines voire centaines de microns).

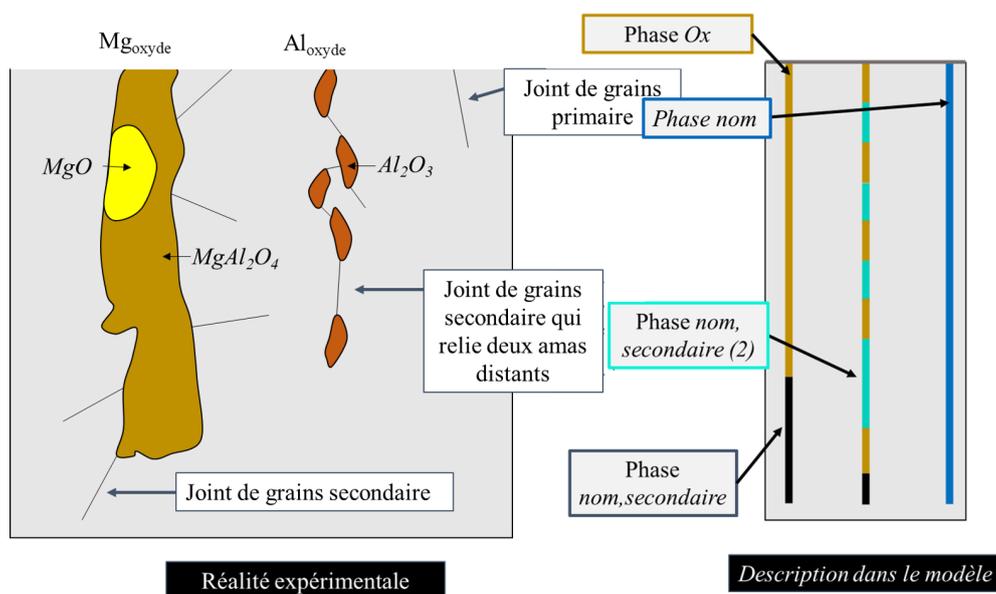


FIGURE 199 – Description des conditions initiales : les amas Mg_{oxyde} (MgO et $MgAl_2O_4$) et Al_{oxyde} (Al_2O_3) sont modélisés par la phase Ox . Les joints secondaires sont ceux qui débouchent au niveau des interfaces amas d'inclusions / alliage 600.

Ces inclusions **ne modifient pas la composition chimique de l'alliage 600 avoisinant** (à l'échelle de la microsonde).

Dans le modèle local, considérer le rôle des inclusions d'oxyde revient à ajouter **une nouvelle phase** qui concerne les amas d'inclusions d'oxyde *Ox* (figure 199 - jaune). Une distinction est également faite entre les joints de grains d'alliage 600 qui émergent à la surface (joints de grains primaires) et ceux qui émergent aux interfaces avec les amas d'inclusions d'oxyde (joints de grains secondaires)

II. Incubation de la CSC : dégradation des inclusions et oxydation des joints de grains

(II) Une différence entre ces deux amas d'inclusions d'oxyde est constatée lors de l'exposition au milieu primaire (figure 200) :

- les inclusions Al_{oxyde} se dissolvent dès les premiers instants d'exposition.
- les inclusions Mg_{oxyde} présentent un comportement différent selon qu'il s'agisse de MgO ou $MgAl_2O_4$. La dissolution des amas Mg_{oxyde} n'est pas intégrale dès les premiers instants d'oxydation, mais de manière générale ils ne sont pas retrouvés après plusieurs milliers d'heures d'exposition au milieu. Cette différence de comportement résulte de la dissolution plus lente de MgO comparativement à l'alumine. De la même manière, les inclusions $MgAl_2O_4$ sont suspectées être sujettes à une dissolution préférentielle de l'aluminium. Par ailleurs, par réactions chimiques avec le milieu et les phases résultant de l'oxydation de l'alliage 600 environnant, les inclusions Mg_{oxyde} sont susceptibles de conduire à la formation de phases solides borées telles que $Mg_2B_2O_5$ et Ni_2FeBO_5 . La dissolution partielle de ces amas d'inclusions contenant du magnésium permet toutefois au milieu d'accéder rapidement à l'alliage 600 sous-jacent comme le suggère l'oxyde formé le long de joints de grains secondaires, y compris pour des temps courts.

Pour les deux types d'amas, les interfaces avec l'alliage, voire les pourtours des inclusions partiellement dissoutes, formeraient des sites favorables de germination et de croissance d'oxyde. Des interactions entre les couches borées et hydratées des inclusions MgO et les éléments d'alliage Ni, Fe sont envisagées. De plus, quelle que soit la catégorie d'inclusions, les amas d'inclusions sont des zones qui ne permettent pas (ou difficilement) le renouvellement du milieu lorsqu'elles se dissolvent. Cela conduit à un confinement du milieu, où les conditions locales d'oxydation sont nécessairement modifiées. Ainsi, une acidification (dissolution de Al_2O_3) ou une alcalinisation du milieu (dissolution de MgO) peuvent être possibles. La saturation locale en ions 'autres' ($Mg^{2+}, Ca^{2+}, Si^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, \dots$) en plus de ceux habituels ($Ni^{2+}, Fe^{2+,3+}, \dots$) pourrait entraîner la précipitation de certains oxydes, voire l'incorporation dans les couches d'impuretés ou d'éléments mineurs (Ca, Mn, Mg, Al, Ti, B, ..).

Dans le modèle local (figure 200), la chimie des inclusions d'oxyde ne sera pas distinguée car elle n'est pas essentielle, en première approche, pour décrire la cinétique de corrosion des inclusions et l'oxydation des joints de grains secondaires qui s'en suit. Les inclusions seront ainsi décrites par une phase "Ox" dont la cinétique de corrosion sera, en première approche, décrite par une dissolution instantanée. Ceci permet de rendre compte du fait que, quelle que soit la nature de l'inclusion, l'espèce oxydante a la capacité d'atteindre très rapidement n'importe quel joint de grains d'alliage 600 émergent à l'interface inclusion / alliage.

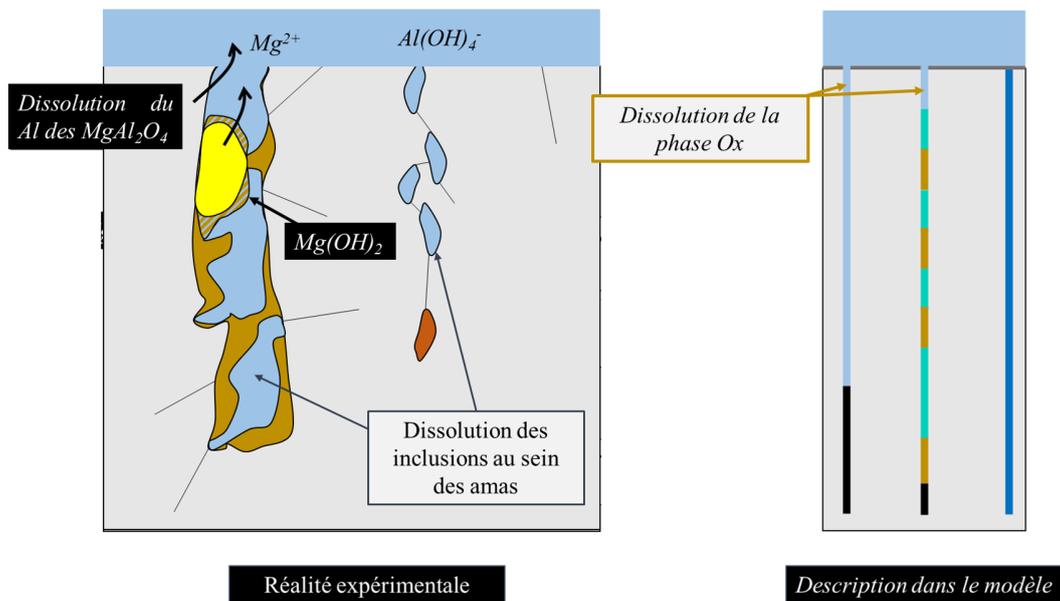


FIGURE 200 – Les inclusions se dégradent (hydratation et/ou dissolution). Le comportement est différent selon les inclusions mais la modélisation considère une dissolution 'instantanée' quel que soit le cas de figure.

(III) Loin des inclusions, l'alliage 600 se comporte de manière similaire à ce qui est retrouvé habituellement pour de l'A600 exposé à un milieu primaire simulé hydrogéné (figure 201), si ce n'est que certaines impuretés telle que le calcium sont susceptibles de s'incorporer aux couches. Ce point pourra être approfondi dans des travaux ultérieurs.

L'oxydation intergranulaire des joints primaires est fidèle aux descriptions de la littérature : que ce soit en matière de composition chimique des oxydes, de cinétique d'oxydation ou de dépendance aux paramètres environnementaux (température, hydrogène dissous). Des **différences de comportement entre les coulées** ont été observées et plusieurs hypothèses ont été formulées pour les expliquer (distribution des carbures de chrome intergranulaires, distribution de la nature des joints de grains, écrouissage, rôle des inclusions d'oxyde à large échelle). Dans le modèle local, les paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 lors de précédents travaux sont conservés pour décrire l'oxydation des joints de grains primaires, *i.e.* émergents à la surface. En effet, les écarts entre les profondeurs mesurées expérimentalement et les profondeurs calculées par le modèle 'local' (qui est conservatif) restent raisonnables. En revanche, **le rôle de la température tel qu'il est modélisé à l'heure actuelle n'a pas permis de traduire la réalité expérimentale à 290 ° C.** Ceci pourrait s'expliquer par la dépendance de la cinétique d'oxydation à d'autres paramètres (écrouissage entre autres). Une détermination plus rigoureuse de l'énergie d'activation par des essais à température variable mais potentiel électrochimique constant pourrait être envisagée. Une révision de la fonction qui modélise le rôle du ΔEcP pourrait également être proposée. Enfin, des essais visant à mieux comprendre et intégrer l'effet de l'écrouissage pourraient être conduits.

(IV) Le comportement des joints secondaires a été étudié pour le comportement de type I. En effet, deux comportements d'oxydation distincts ont été observés et nommés type I et type II. Le comportement de type I correspond à la dissolution des inclusions et l'oxydation des surfaces d'alliage 600 libérées avec une conservation de la morphologie initiale de l'amas. La formation de couches hydratées, voire de composés solides borés est possible. Les pénétrations d'oxyde aux joints secondaires sont retrouvées à des profondeurs, sous la surface, équivalentes à l'ordre de grandeur de la taille de la bande d'amas d'inclusions. Les profondeurs évoluent selon une cinétique proche de celle des joints primaires. Le type II traduit la formation d'oxydes de natures chimiques et cristallographiques différentes de ce qui est communément attendu pour les matériaux et les conditions expérimentales des essais menés (Cr_2O_3 , NiO , $FeCr_2O_4$, ...). Les épaisseurs de couche sont importantes (plusieurs micromètres là où la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 600 est de quelques centaines de nanomètres) et peuvent s'accompagner d'importants appauvrissements en Cr (en matière de longueur de zones appauvries et de sévérité de l'appauvrissement).

Les résultats obtenus n'ont pas permis d'expliquer si le comportement de type *I* peut conduire au comportement de type *II* ou s'il s'agit de phénomènes qui résultent de mécanismes différents. Ce point pourrait motiver un essai où un milieu de type 'amas confiné' serait recréé. Pour ce faire, un échantillon en alliage 600 pourrait être exposé à une petite quantité de milieu primaire simulé (idéalement quelques mL), avec (i) des poudres de MgO , (ii) des poudres de $MgAl_2O_4$ ou (iii) des poudres de Al_2O_3 dans un micro-autoclave sans recirculation. Ces conditions permettraient à la fois de conduire une analyse du milieu post-essai et de suivre et caractériser l'oxydation de l'alliage (et des joints de grains) sur différentes durées d'essai avec des conditions de couplage inclusions - alliage contrôlées.

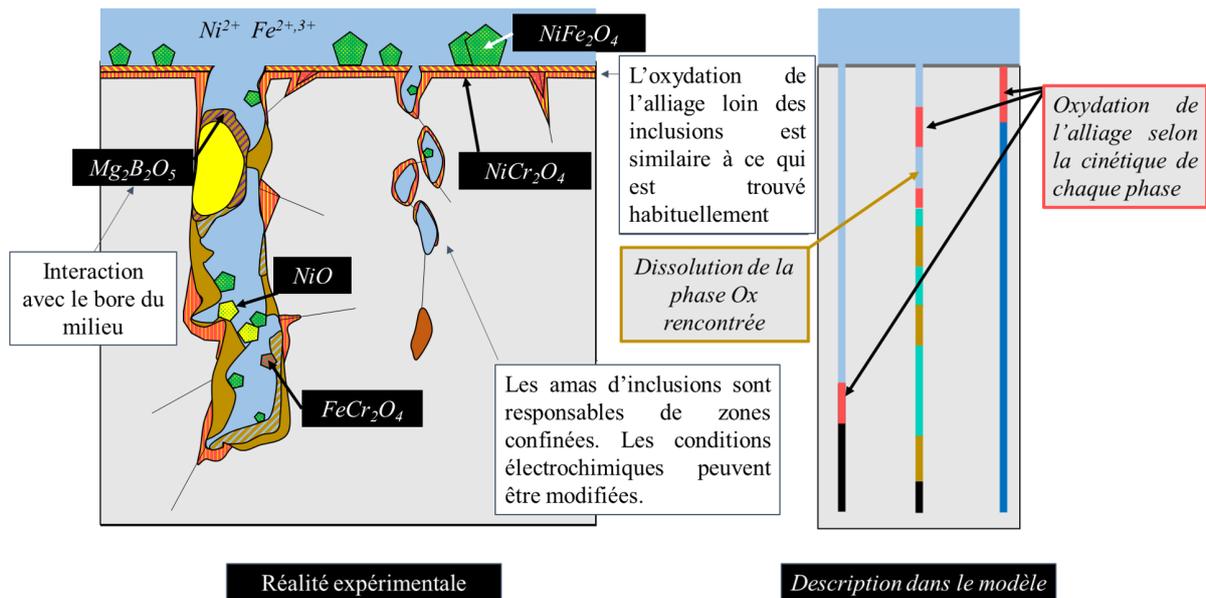


FIGURE 201 – L'alliage 600 loin des inclusions d'oxyde se comporte de manière similaire à ce qui est attendu lorsque qu'il est exposé au milieu primaire simulé. Les couches hydratées peuvent interagir avec le bore du milieu. Les cinétiques d'oxydation sont différentes pour les joints primaires, qui émergent en surface et pour les joints secondaires, qui émergent au niveau des interfaces amas / alliage.

Une distinction entre la cinétique d'oxydation des joints de grains qui émergent à la surface (joints de grains primaires) et les joints de grains qui interceptent les amas d'inclusions d'oxyde (joints secondaires), a été effectuée. En effet, les ajustements des paramètres du modèle local ont mis en évidence que les cinétiques d'oxydation y sont légèrement différentes. Les joints de grains secondaires semblent adopter une oxydation plus rapide dans les premiers instants mais qui tend rapidement vers une asymptote. Outre cet aspect, les joints de grains secondaires qui séparent deux amas d'inclusions distincts suivent la cinétique des joints secondaires, pondérée par un facteur accélérateur qui permet de rapprocher le système filaire en 1D des joints de grains de la réalité tridimensionnelle des amas d'inclusions d'oxyde où l'espèce oxydante peut agir par d'autres voies d'accès que la surface.

Lorsqu'une phase *Ox* est rencontrée par le front d'oxyde, elle est instantanément consommée.

Les configurations les plus critiques *vis-à-vis* des profondeurs totales maximales de dégradation (oxydation des joints secondaires et dissolution des phases oxydes) sont, par ordre de criticité :

- (1) les amas qui émergent à la surface ou les amas de taille importante qui sont facilement atteignables par le front d'oxydation,
- (2) l'enchaînement de plusieurs amas rapprochés.

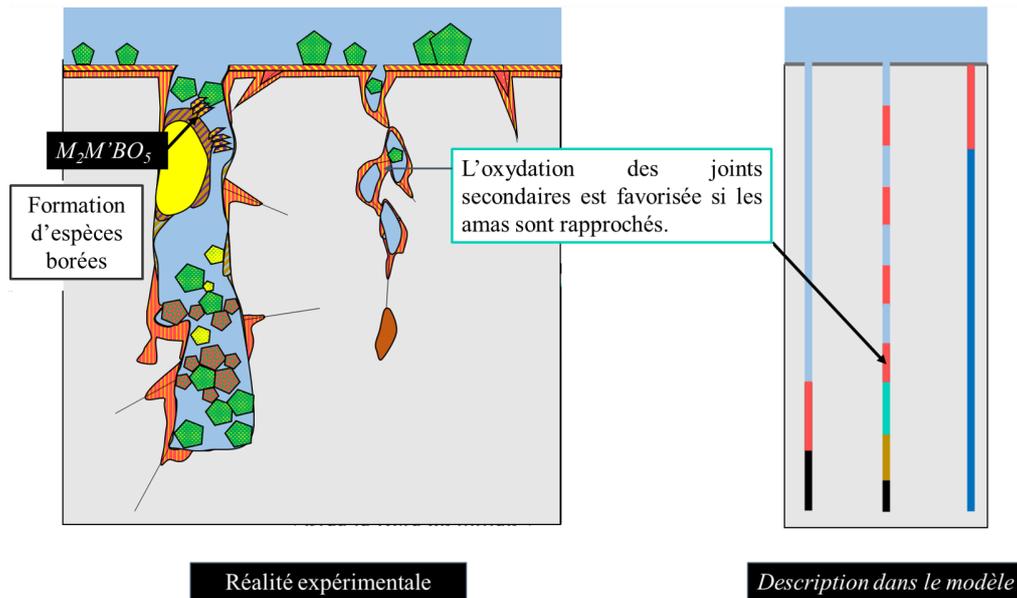


FIGURE 202 – L’oxydation est favorisée pour les joints de grains secondaires qui séparent deux amas d’inclusions d’oxyde. Cela est lié à la nature tridimensionnelle des nappes et bandes d’inclusions d’oxyde. D’un point de vue modélisation, un facteur accélérateur est appliqué au paramètre $b_{nom,s}$ de la phase de joint secondaire.

III. Amorçage et propagation de la CSC

(V) Dans le modèle local, l’amorçage est décrit comme la rupture d’un joint de grains oxydé. Le critère d’amorçage est défini par deux grandeurs : une contrainte seuil et une profondeur seuil d’oxydation.

Le critère d’amorçage a été identifié pour les joints primaires, il vaut :

- $\sigma_{seuil} = 670 \text{ MPa}$;

- $p_{seuil} = 519$ ou 1105 nm selon les coulées étudiées. Bien que ces deux grandeurs soient examinées de manière séquentielle dans le modèle, il semble raisonnable de penser que la rupture du joint oxydé intervient lorsqu’une valeur de "pseudo-ténacité" apparente seuil est atteinte et donc pour des couples (contrainte, profondeur) donnés.

L’identification de valeurs de profondeurs seuils différentes selon la coulée considérée incite à mener des essais complémentaires afin de mieux caractériser ce critère. En effet, la profondeur seuil maximale a été mesurée sur une coulée pour laquelle la cinétique d’oxydation est particulièrement rapide. Par conséquent, il serait intéressant de réaliser des essais d’oxydation plus courts à l’issue desquels la distribution des profondeurs d’oxydation serait plus discriminante.

Le critère d’amorçage d’un joint secondaire n’a pas été identifié mais il est estimé identique à celui des joints primaires, sur l’hypothèse que les oxydes intergranulaires sont similaires dans les deux cas. Ce point mériterait toutefois d’être vérifié au vu de ce que nous avons avancé sur la capacité des amas d’inclusions à entraîner un confinement du milieu et donc de modifier la stabilité des oxydes qui ont la capacité de se former.

En revanche, la contrainte *seuil* d’un joint de grains secondaire est plus facilement atteinte. En effet, la morphologie des amas d’inclusions conduit à l’existence de concentrations de contrainte en fond d’amas (figure 203). Un facteur de concentration de contrainte k_σ a été estimé pour chacune des familles d’amas rencontrées. Plus l’amas est long et constitué de petites inclusions, plus ce facteur est important. Ainsi, les amas d’inclusions Mg_{oxyde} sont plus aptes à concentrer les contraintes et donc plus propices à la rupture des joints de grains secondaires. Bien que nos travaux ne nous aient pas permis de simuler le comportement en CSC jusqu’à l’amorçage de fissures, il sera nécessaire de prendre en compte ce facteur de concentration de contrainte pour simuler la rupture des joints de grains secondaires à l’avenir. Ainsi, si les joints de grains contenant des inclusions ne représentent qu’un faible

pourcentage de la population totale simulée, ils sont plus à même de constituer les maillons faibles, en matière de sensibilité à la CSC, du matériau.

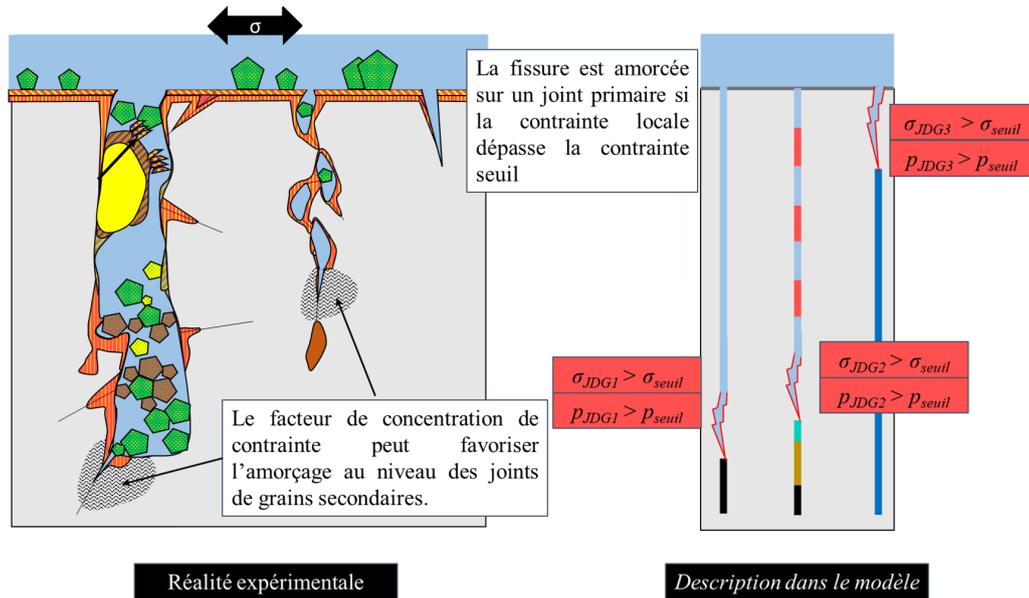


FIGURE 203 – L'amorçage intervient lorsque la contrainte locale est supérieure à la contrainte seuil d'amorçage. Du fait des facteurs de concentration de contrainte (définis dans les conditions initiales du modèle local), les joints secondaires sont plus susceptibles d'amorcer de la CSC.

Pour faire évoluer le modèle local, nous proposons d'appliquer, lors du tirage aléatoire effectué pour attribuer une contrainte à un joint de grains est effectué, un facteur de concentration de contrainte k_σ pour les joints qui comptent une (ou plusieurs) phases 'Ox', qui dépend de la morphologie des amas (longueur d'amas et taille d'inclusion). Du fait de cette méthode d'introduction du rôle mécanique des amas d'inclusions, il pourra être envisagé de tester différents facteurs de forme sur le facteur de concentration de contrainte et ainsi d'étendre, éventuellement, cette modélisation à des cas de figures plus variés rencontrés au niveau des états de surface industriels (cavités, autres types de défauts métallurgiques, ...).

(VI) Bien que le critère d'amorçage d'un joint secondaire ait été défini identique à celui des joints primaires, un joint secondaire aura plus de facilité d'amorcer une fissure du fait de la concentration de contrainte en fond d'amas. De plus, lorsqu'une fissure est amorcée, du fait d'un facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure K plus élevé, il se peut que le régime de propagation rapide soit atteint dès l'amorçage (figure 204). C'est principalement le cas pour les inclusions Mg_{oxyde} , pour lesquels les amas sont de taille bien plus grande que celle des amas Al_2O_3 . A l'inverse, pour les fissures amorcées au niveau des joints primaires et des joints secondaires en aval des amas Al_{oxyde} qui génèrent de plus faibles concentrations de contrainte, l'avancée pourrait être plus progressive.

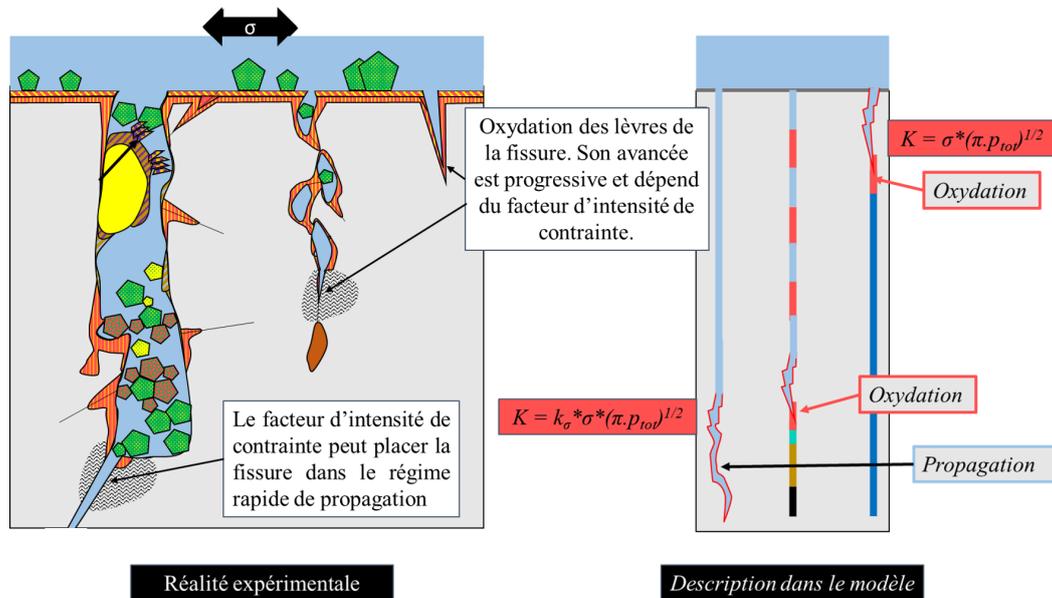


FIGURE 204 – Lorsqu’une fissure est amorcée, le facteur d’intensité de contrainte en pointe de fissure amorcée sur un joint secondaire est susceptible de la placer dans le régime de propagation rapide, en particulier dans le cas des amas Mg_{oxyde} . Les fissures amorcées en surface ou au niveau de zones dont la concentration de contrainte est moindre, suivent une avancée progressive.

Enfin, afin de rendre compte de la manière la plus représentative possible de la fissuration par CSC de composants réels, il serait nécessaire de mieux prendre en compte les effets d’états de surface dans le modèle local. Ainsi, l’étude de surfaces meulées avant et après traitement thermique de détensionnement, débutée pendant la thèse, devra être poursuivie afin d’identifier les paramètres microstructuraux associés (taille de grain, écrouissage, contraintes résiduelles) ayant un effet au premier ordre sur l’amorçage de la CSC. De la même manière, les travaux initiés dans le cadre de la thèse sur l’utilisation du grenailage par choc laser comme solution de mitigation de la fissuration par CSC mériteront d’être continués.

Les différents points que nous venons d’évoquer permettent, entre autres, d’expliquer la fissuration sur plusieurs millimètres, ayant parfois conduit à la quasi-ruine de certaines éprouvettes U-Bends qui a été observée à l’issue d’essais de laboratoire. La sensibilité de l’alliage 600 qui contient des inclusions d’oxyde est principalement attribuée à la présence des amas d’inclusions Mg_{oxyde} pour les raisons suivantes :

- (i) la morphologie de ces amas favorise la concentration des contraintes ;
- (ii) leur longueur permet au milieu d’atteindre des joints de grains secondaires profondément enfouis ;
- (iii) il existe des interactions entre les inclusions MgO , le bore du milieu primaire et les oxydes riches en nickel, fer et/ou chrome formés par l’alliage 600 ;
- (iv) leur morphologie favorise la création de zones confinées où les conditions électrochimiques pourraient être modifiées et susceptibles de sensibiliser davantage l’alliage 600 vis-à-vis de l’oxydation intergranulaire ou de l’amorçage, voire de la propagation.

Références

- [1] “Les différents types de réacteur nucléaires.” <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/les-differents-types-de-reacteurs-nucleaires/>. Consulté le 25 Avril 2018.
- [2] “Le nucléaire en chiffres.” <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>. Consulté le 23 décembre 2021.
- [3] “Fonctionnement d’un réacteur nucléaire.” http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx#.WuGD_CPpNAY. Consulté le 25 Avril 2018.
- [4] “Le point de vue de l’IRSN sur la sûreté et la radioprotection du parc électronucléaire français en 2011, rapport IRSN/DG/2013-00001.”
- [5] E. DERNIAUX, Y. THEBAULT, M.-L. LESCOAT, A. LEDRU, and E. VISSE, “Metallurgical examinations results of the bottom mounted instrumentation nozzle #4 of gravelines 1 nuclear power plant,” in *Proceedings of Fontevraud 9, Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to Light Water NPPs’ Safety, Performance and Reliability*, (Avignon, France), 2018.
- [6] R. BOUDOT, “Méthode d’évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu primaire rep de pièces métalliques de nickel,” Note EDF H-T40/NEQ 1554D, EDF, 1992.
- [7] S. LE HONG, “Modeling of SCC initiation on A600 in primary water of PWRs,” in *Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Newport Beach, USA), 1999.
- [8] C. BENHAMOU and C. AMZALLAG, “Prediction of stress corrosion initiation time of Alloy 600 PWR components,” in *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Virginia Beach, USA), 2009.
- [9] J. CABALLERO HINOSTROZA, *Modélisation de l’amorçage de la corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire*. Thèse de l’Université Paris sciences et lettres, 2016.
- [10] 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 de l’Université Paris sciences et lettres, 2014.
- [11] T. COUVANT, J. CABALLERO, C. DUHAMEL, J. CREPIN, and T. MAEGUCHI, “Calibration of the local IGSCC engineering model for Alloy 600,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [12] T. COUVANT, “Prediction of IGSCC as a finite element modeling post-analysis,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [13] T. COUVANT, M. WEHBI, C. DUHAMEL, J. CREPIN, and R. MUNIER, “Development of a local model to predict IGSCC : preliminary calibration of parameters for nickel Alloys exposed to primary water,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [14] T. COUVANT, “Prediction of IGSCC as a finite element modeling post-analysis,” in *Proceedings of the 18 th International Conference on Environm ental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.

- [15] H. CORIOU, L. GRALL, Y. LE GALL, and S. VETTIER, “Corrosion fissurante sous contrainte de l’inconel dans l’eau à haute température,” in *3ème colloque de métallurgie*, (Saclay), pp. 161–169, 1959.
- [16] J. HARRIS, V. MORONEY, and J. GORMAN, “Pressurized water reactor generic tube degradation predictions : U.S. recirculating steam generators with Alloy 600TT and Alloy 690TTtubing,” Technical Report - EPRI 1003589, EPRI, 2003.
- [17] “Règles de Conception et de Construction des Matériels Mécaniques des Îlots Nucléaires REP,” rapport RCC-M, AFCEN.
- [18] R. W. STAEHLE and J. A. GORMAN, “Quantitative assessment of submodes of Stress Corrosion Cracking on the secondary side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors : Part 1,” *Corrosion*, vol. 59, p. 64, 2003.
- [19] J. R. DAVIES, *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM Specialty Handbook, ASM International, 2000.
- [20] G. S. WAS, “Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic Nickel-base alloys — a review,” *Corrosion*, vol. 46, pp. 319–330, 1990.
- [21] “Surface and Grain Boundary segregation, Stress Corrosion Cracking and corrosion fatigue of Inconel600,” Technical Report NP-3949M, EPRI, 1985.
- [22] F. LEONARD, *Study of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature High Pressure water*. Thesis of the University of Manchester, 2010.
- [23] P. H. HOANG, A. GANGADHARAN, and S. C. RAMALINGAM, “Primary water Stress Corrosion Cracking inspection ranking scheme for Alloy 600 components,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 181, pp. 209 – 219, 1998.
- [24] F. SCENINI, *The Effect of Surface Preparation on the Oxidation and SCC Behaviour of Alloy 600 and 690 in Hydrogenated Steam*. Thesis of the University of Manchester, 2006.
- [25] G. SUI, J. TITCHMARSH, G. HEYS, and J. CONGLETON, “Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in Hydrogen/steam at 380 ° C,” *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 565–587, 1997.
- [26] J. GRAS, “Stress Corrosion Cracking of Steam Generator Tubing materials. review and assessment,” Rapport interne, EDF, 1991.
- [27] L. MARCHETTI-SILLANS, *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes*. Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [28] J. PANTER, M. FOUCAULT, J.-M. CLOUE, P. COMBRADE, B. VIGUIER, and E. ANDRIEU, “Surface layers on Alloys 600 and 690 in PWR primary water : Possible influence on stress corrosion Crack Initiation,” in *NACE - International Corrosion Conference Series*, (Houston, USA), 2002.
- [29] A. LOUCIF, *Caractérisation pHotoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée*. Thèse de l’Université de Grenoble, 2012.
- [30] S. VOYSHNIS, *Oxydation d’un alliage base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, approche expérimentale et modélisation*. Thèse de l’Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [31] C. SOUSTELLE, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI, and T. MAGNIN, “PWSCC of Alloy 600 : a parametric study of surface film effects,” in *Proceedings of the 9 th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Newport Beach, USA), pp. 105–113, 1999.

- [32] F. DELABROUILLE, B. VIGUIER, L. LEGRAS, and E. ANDRIEU, “Effect of the chromium content on the corrosion of nickel based Alloys in primary water of pressurised nuclear reactors,” *Materials at High Temperatures*, vol. 22, pp. 287–292, 2005.
- [33] T. TERACHI, N. TOTSUKA, T. YAMADA, T. NAKAGAWA, H. DEGUCHI, M. HORIUCHI, and M. OSHITANI, “Influence of dissolved Hydrogen on structure of oxide film on Alloy 600 formed in primary water of Pressurized Water Reactors,” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, pp. 509–516, 2003.
- [34] F. CARRETTE, *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*. Thèse de l’Université de Toulouse - INPT, 2002.
- [35] K. DOZAKI, D. AKUTAGAWA, H. TAKIGUCHI, N. NAGATA, and K. NORRING, “Effects of dissolved Hydrogen content in PWR primary water and PWSCC initiation property,” *E-Journal of Advanced Maintenance*, vol. 2, pp. 65–76, 2010.
- [36] S. GARDEY, *Etude de la corrosion generalisee des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution a la comprehension des mecanismes*. Thèse de l’Université Paris 6, 1998.
- [37] J. PANTER, *Étude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de REP : influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d’amorçage*. Thèse de l’INPT Toulouse, 2002.
- [38] M. SENNOUR, L. MARCHETTI, F. MARTIN, S. PERRIN, R. MOLINS, and M. PIJOLAT, “A detailed TEM and SEM study of ni-base Alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, pp. 147–156, 2010.
- [39] S. ZIEMNIAK and M. HANSON, “Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, Hydrogenated water,” *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 498–521, 2006.
- [40] D. K. SCHREIBER, M. J. OLSZTA, D. SAWEY, K. KRUSKA, K. MOORE, S. LOZANO-PEREZ, and S. M. BRUEMMER, “Examinations of oxidation and sulfidation of grain boundaries in Alloy 600 exposed to simulated pressurized water reactor primary water,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 19, pp. 676–687, 2013.
- [41] K. FUJII, T. MIURA, H. NISHIOKA, and K. FUKUYA, “Degradation of Grain Boundary strength by oxidation in Alloy 600,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.
- [42] K. KRUSKA, P. CHOU, O. CALONNE, L. FOURNIER, and S. LOZANO-PEREZ, “Atom-probe tomography of surface and Grain Boundary oxides in Alloy 600 and Alloy 690 exposed to simulated PWR primary water,” in *Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Asheville, USA), 2013.
- [43] C. DUHAMEL, *Amorçage de la Corrosion sous contrainte : une approche couplée*. Mémoire pour l’obtention de l’habilitation à diriger des recherches, 2018.
- [44] S. LOZANO-PEREZ, M. MEISNAR, J. DOHR, and K. KRUSKA, “Reviewing the internal oxidation mechanism as a plausible explanation for SCC in PWR primary water,” in *Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Asheville, USA), 2013.
- [45] J. DOHR, E. TARLETON, E. DAVID, T. COUVANT, and S. LOZANO-PEREZ, “Recent insights in the deformation and fracture of oxidized grain boundaries in austenitic alloys : A synergistic experimental and finite element study,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.

- [46] L. FOURNIER, O. CALONNE, P. COMBRADE, P. SCOTT, P. CHOU, and R. PATHANIA, “Grain Boundary oxidation and embrittlement prior to Crack Initiation in Alloy 600 in PWR primary water,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.
- [47] P. LAGHOUTARIS, *Corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes*. Thèse de l’Université Paris sciences et lettres, 2009.
- [48] C. GUERRE, P. LAGHOUTARIS, J. CHENE, L. MARCHETTI, R. MOLINS, C. DUHAMEL, and M. SENNOUR, “Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR primary water : Influence of chromium, Hydrogen and oxygen diffusion,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.
- [49] D. K. SCHREIBER, M. J. OLSZTA, L. E. THOMAS, and S. BRUEMMER, “Grain Boundary characterization of Alloy 600 prior and after corrosion by atom probe tomography and transmission electron microscopy,” in *Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Asheville, USA), 2013.
- [50] G. BERTALI, F. SCENINI, P. GILLES, and M. BURKE, “Solution annealed and thermally treated Alloy 600 preferential intergranular oxidation : a comparison,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [51] J. NGUEJIO NGUIMATSIA, *Processus diffusionnels à l’origine de l’évolution de la composition d’un alliage au cours de l’oxydation sélective en pointe de fissures intergranulaires. Application à la CSC de l’Alliage 600 en milieu primaire des REP*. Thèse de l’Université Paris sciences et lettres , 2016.
- [52] R. MORRIS, N. LEWIS, and D. MORTON, “3D analysis of surface treatment effects on the oxidation of grain boundaries of Alloy 600,” in *Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Asheville, USA), 2013.
- [53] H. CHEN, *Effets des contraintes et de la déformation plastique sur la cinétique d’oxydation d’alliages de nickel*. Thèse de l’Université Paris sciences et lettres, 2019.
- [54] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, W.-K. LAI, and Z. XIA, “Oxide films formed on Alloy 600 in Lithiated water at 25 to 350 ° c,” *CORROSION*, vol. 46, pp. 853–860, 1990.
- [55] D. MORTON, N. LEWIS, M. HANSON, S. RICE, and P. SANDER, “Nickel Alloy primary water bulk surface and SCC corrosion film analytical characterization and SCC mechanistic implications,” in *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Whistler, Canada), 2007.
- [56] T. TERACHI, N. TOTSUKA, T. YAMADA, T. MYAMOTO, K. NAKATA, and K. TAKAKURA, “Temperature dependence of oxide film thickness of Ni-based Alloy in deaerated high-temperature water,” in *Corrosion 2010*, (San Antonio, USA), 2010.
- [57] S. A. ATTANASIO and D. S. MORTON, “Measurement of the nickel/nickel oxide transition in Ni-Cr-Fe Alloys and upyeard data and correlations to quantify the effect of aqueous Hydrogen on primary water scc,” in *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Stevenson, USA), 2003.
- [58] D. CARON, *Influence de l’hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l’alliage 600 en milieu primaire*. Thèse de l’INSA Lyon, 2000.

- [59] P. COMBRADE, P. SCOTT, M. FOUCAULT, E. ANDRIEU, and P. MARCUS, "Oxidation of Ni base Alloys in PWR water : Oxide layers and associated damage to the base metal," in *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Salt Lake City, USA), 2005.
- [60] L. FOURNIER, R. ROUSSET, and O. CALONNE, "Experimental study of the influence of dissolved Hydrogen content on damage processes prior to Crack Initiation in Alloy 600 in PWR Primary Water," Technical Report, EPRI, 2014.
- [61] P. SCOTT and P. COMBRADE, "On the mechanism of Stress Corrosion Crack Initiation and growth in Alloy 600 exposed to PWR primary water," in *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Stevenson, USA), 2003.
- [62] S. LOZANO-PEREZ, J. DOHR, M. MEISNAR, and K. KRUSKA, "SCC in PWRs : Learning from a bottom-up approach," *Metallurgical and Materials Transactions E*, vol. 1, pp. 194–210, 2014.
- [63] D. SCHREIBER, M. OLSZTA, K. KRUSKA, and S. BRUEMMER, "Role of Grain Boundary Cr5B3 precipitates on intergranular attack in Alloy 600," in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [64] K. KRUSKA, S. LOZANO-PEREZ, D. W. SAXEY, T. TERACHI, T. YAMADA, and G. D. SMITH, "Nanoscale characterisation of Grain Boundary oxidation in cold-worked stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 225–233, 2012.
- [65] F. DELABROUILLE, *TEM characterization of stress corrosion cracks in nickel base alloys : influence of the chromium content and water chemistry*. Thèse de l'INPT Toulouse, 2004.
- [66] L. LEGRAS, F. DELABROUILLE, F. VAILLANT, and J. BOURSIER, "ATEM and SEM study of the oxides developed in SCC cracks and at the surface of nickel based Alloys exposed in primary water," in *Proceedings of the 13th International Conference on Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Whistler, Canada), 2007.
- [67] S. PERSAUD, S. RAMAMURTHY, and R. NEWMAN, "Internal oxidation of alloy 690 in hydrogenated steam," *Corrosion Science*, vol. 90, 2015.
- [68] M. OLSZTA, D. SHREIBER, M. TOLOCZKO, and S. BRUEMMER, "Alloy 690 Surface Nanostructures during Exposure to PWR Primary Water and Potential Influence on Stress Corrosion Crack Initiation," in *Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Asheville, USA), 2013.
- [69] L. VOLPE, *"High" Temperature Oxidation Studies of Ni-base Alloys : Understanding the Role of the "Precursor Events" during the Early Stages of Stress Corrosion Cracking*. Phd thesis of the university of manchester, 2019.
- [70] L. FOURNIER, O. CALONNE, P. SCOTT, and P. COMBRADE, "Program on technology innovation : Experimental study of damage processes prior to Crack Initiation in Nickel-base Alloys in PWR primary water," Technical Report, EPRI, 2007.
- [71] M. KENZAKI, T. NODA, and H. ANADA, "Behavior and role of Hydrogen and oxygen in PWSCC of Alloy 600MA and Alloy 600TT," in *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Stevenson, USA), 2003.
- [72] J. PANTER, B. VIGUIER, J.-M. CLOUE, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, and E. ANDRIEU, "Influence of oxide films on Primary Water Stress Corrosion Cracking initiation of Alloy 600," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 348, pp. 213–221, 2006.

- [73] Y. LIM, S. W. KIM, S. HWANG, H. KIM, and C. JANG, “Intergranular oxidation of Ni-based Alloy 600 in a simulated PWR primary water environment,” *Corrosion Science*, vol. 108, 2016.
- [74] C. DUHAMEL, J. CABALLERO, T. COUVANT, J. CREPIN, F. GASLAIN, C. GUERRE, T. LE HONG, and M. WEHBI, “Intergranular oxidation of nickel-base alloys : Potentialities of focused ion beam tomography,” *Oxidation of Metals*, vol. 88, 2017.
- [75] A. HERBELIN, T. COUVANT, L. LEGRAS, D. DELAFOSSE, and G. ILBEVARE, “Oxidation of austenitic stainless steels in PWR primary water,” in *European Corrosion Congress 2009 (EUROCORR 2009)*, vol. 3, (Nice, France), 2010.
- [76] S. LOZANO-PEREZ, K. KRUSKA, I. IYENGAR, T. TERACHI, and T. YAMADA, “The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel,” *Corrosion Science*, vol. 56, 2012.
- [77] Z. SHEN, J. DOHR, and S. LOZANO-PEREZ, “The effects of intergranular carbides on the Grain Boundary oxidation and cracking in a cold-worked Alloy 600,” *Corrosion Science*, vol. 155, 2019.
- [78] R. MATTHEWS, R. KNUSTEN, J. WESTRAADT, and T. COUVANT, “Intergranular oxidation of 316L stainless steel in the PWR primary water environment,” *Corrosion Science*, vol. 125, 2017.
- [79] C. PEREZ, *Influence de la déformation plastique locale sur la cinétique d’oxydation intergranulaire*. Rapport de stage de fin d’études, 2018.
- [80] L. CHANG, L. VOLPE, Y. WANG, M. BURKE, A. MAUROTTO, D. TICE, S. LOZANO-PEREZ, and F. SCENINI, “Effect of machining on stress corrosion Crack Initiation in warm-forged type 304L stainless steel in high temperature water,” *Acta Materialia*, vol. 165, pp. 203–214, 2018.
- [81] L. CHANG, J. DUFF, M. BURKE, and F. SCENINI, “SCC initiation in the machined austenitic stainless steel 316L in simulated PWR primary water,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [82] G. BERTALI, F. SCENINI, and M. BURKE, “The effect of residual stress on the preferential intergranular oxidation of Alloy 600,” *Corrosion Science*, vol. 111, 2016.
- [83] Y. ZHANG, X.-C. ZHANG, S.-T. TU, and F.-Z. XUAN, “Analytical modeling on stress assisted oxidation and its effect on creep response of metals,” *Oxidation of Metals*, vol. 82, 2014.
- [84] J. FLAMBARD, *Effets des étapes d’un redémarrage de réacteur à eau sous pression sur l’oxydation et le relâchement des produit de corrosion des tubes dégénérateur de vapeur en alliage 690*. Thèse de l’Université de Toulouse, 2020.
- [85] “Review of Stress Corrosion Cracking of Alloys 182 and 82 in PWR primary water service (MRP-220),” Technical Report - EPRI 1015427, 2007.
- [86] P. SCOTT and P. COMBRADE, “Status review of initiation of environmentally assisted cracking and short crack growth,” Rapport technique 1011788, EPRI, 2005.
- [87] R. STAEHLE, “Introduction to initiation,” in *Workshop on Detection, Avoidance, Mechanisms, Modelling, and Prediction of SCC Initiation in Water-Cooled Nuclear Reactor Plants*, (Beaune, France), 2008.
- [88] J. BOURSIER, D. DESJARDINS, and F. VAILLANT, “The influence of the strain-rate on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in high temperature primary water,” *Corrosion Science*, vol. 37, pp. 493–508, 1995.

- [89] P. SCOTT and C. BENHAMOU, “An overview of recent observations and interpretations of IGSCC in nickel base Alloys in PWR primary water,” in *10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Lake Tahoe, USA), 2001.
- [90] S. LEHONG, “Modélisation de l’amorçage de la fissuration sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire REP,” Note EDF H-T40-1998-0447-FR, EDF, 1998.
- [91] A. JENKS, G. WHITE, and M. BURKARDT, “Materials reliability program : Crack growth rates for evaluating Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) of thick-wall Alloy 600 materials and Alloy 82, 182, and 132 welds (MRP-420, revision 1),” Technical Report, EPRI, 2018.
- [92] R. REBAK and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, “The mechanism of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in high temperature water,” *Corrosion Science*, vol. 38, pp. 971–988, 1996.
- [93] D. S. MORTON, S. A. ATTANASIO, and G. YOUNG, “Primary water SCC understanding and characterization through fundamental testing in the vicinity of the nickel/nickel oxide phase transition,” in *10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Lake Tahoe, USA), 2001.
- [94] S. HWANG, “Review of PWSCC and mitigation management strategies of Alloy 600 materials of PWRs,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, pp. 321–330, 2013.
- [95] Z. ZHAI, B. TOLOCZKO, M. OLSZTA, K. KRUSKA, D. SCHREIBER, and S. BRUEMMER, “Stress corrosion Crack Initiation mechanisms of Nickel-base Alloys in simulated PWR primary water,” Technical Milestone Report M3LW-18OR0402033,, 2018.
- [96] E. RICHEY, D. S. MORTON, and M. K. SCHURMAN, “SCC initiation testing of Nickel-Based Alloys using in-situ monitored uniaxial tensile specimens,” in *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Salt Lake City, USA), 2005.
- [97] Q. PENG, Y. TAKEDA, J. KUNIYA, and T. SHOJI, “Effects of dissolved Hydrogen on the electronic properties of the oxide film on Alloy 600 in high temperature water,” in *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Virginia Beach, USA), 2009.
- [98] T. COUVANT, F. VAILLANT, O. DE BOUVIER, and D. DEFORGE, “Effect of a high Li chemistry on Alloy 600 PWSCC susceptibility,” in *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Virginia Beach, USA), 2009.
- [99] J. STJÄRNSÄTER, J. CHEN, F. LINDBERG, P. EKSTRÖM, and P. EFSING, “Effect of dissolved Hydrogen on the crack growth rate and oxide film formation at the crack tip of Alloy 600 exposed to simulated PWR primary water,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [100] “Materials reliability program : Effects of Hydrogen, pH, Lithium and Boron on Primary Water Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 600 for temperatures in the range 320-330 ° C (MRP-147),” Technical Report - EPRI 000000000001012145, 2005.
- [101] G. WAS, “Micromechanical and microstructural effects on SCC of nickel base alloys,” in *Parkins symposium on fundamental aspects of stress corrosion cracking*, (Cincinnati, USA), 1991.
- [102] G. OBERSON, M. AUDRAIN, J. COLLINS, and E. RCIHELDT, “NRC perspectives on primary water Stress Corrosion Cracking of high-chromium, Nickel-Based alloys,” in *Proceedings of the*

- 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [103] D. FERON and R. STAEHLE, *Stress Corrosion Cracking of Nickel Based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors : The Coriou Effect*. 2016.
- [104] P. ANDRESEN, P. W. EMIGH, M. M. MORRA, and R. HORN, “Effects 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 Systems – Water Reactors*, (Stevenson, USA), 2003.
- [105] J.-D. MITHIEUX, *Influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des REP*. Thèse de l’Université de Grenoble, 1997.
- [106] Z. SHEN, J. LIU, K. ARIOKA, and S. LOZANO-PEREZ, “On the role of intergranular carbides on improving the stress corrosion cracking resistance in a cold-worked Alloy 600,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 514, 2018.
- [107] S. BRUEMMER, J. OLSZTA, M. TOLOCZKO, and L. THOMAS, “High-Resolution Characterizations of Grain Boundary Damage and Stress Corrosion Cracks in Cold-Rolled Alloy 690,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.
- [108] M. TOLOCZKO, J. OLSZTA, and S. BRUEMMER, “One dimensional cold rolling effects on stress corrosion crack growth in Alloy 690 tubing and plate materials,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.
- [109] T. MAEGUCHI, K. SKIMA, K. SATO, K. FUJIMOTO, Y. NAGOSHI, and K. TSUTSUMI, “PWSCC susceptibility of Alloy 690, 52 and 152,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [110] Z. ZHAI, M. OLSZTA, M. B. TOLOCZKO, and S. BRUEMMER, “Precursor corrosion damage and Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 600 during exposure to PWR primary water,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [111] Z. SHEN, K. ARIOKA, and S. LOZANO-PEREZ, “A mechanistic study of SCC in Alloy 600 through high-resolution characterization,” *Corrosion Science*, vol. 132, pp. 244–259, 2018.
- [112] K.-T. JUNG, T. OGAWA, Y. MORITA, and S. FUJIMOTO, “Grain Boundary characterization for initial stage of IGSCC of Alloy 600 in PWR primary water environment,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [113] M. B. TOLOCZKO, M. OLSZTA, Z. ZHAI, and S. BRUEMMER, “Stress corrosion Crack Initiation measurements of Alloy 600 in PWR primary water,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [114] F. SCENINI, J. LINDSAY, L. CHANG, Y. WANG, M. BURKER, S. LOZANO-PEREZ, G. PIMENTEL, D. TICE, K. MOTTERSHEAD, and V. ADDEPALLI, “Oxidation and SCC initiation studies of type 304L SS in PWR primary water,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.

- [115] S. BRUEMMER, M. OLSZTA, N. OVERMAN, and M. TOLOCZKO, “Cold-work effects on stress corrosion crack growth in Alloy 690 tubing and plate materials,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [116] T. YONEZAWA, M. WATANABE, and A. HASHIMOTO, “Effect of work hardened inner surface layers on Stress Corrosion Cracking of type 316 stainless steel and TT Alloy 690 in simulated PWR primary water,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.
- [117] F. LEONARD, R. COTTIS, F. VAILLANT, F. CARRETTE, and G. ILEVBARÉ, “Mechanistic studies of Stress Corrosion Cracking of Nickel-base Alloys in high temperature high pressure PWR environment,” in *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Virginia Beach, USA), 2009.
- [118] S. YOUSSEF, *Etude des effets du meulage sur l'intégrité des surfaces des alliages à base de nickel : approche expérimentale et numérique*. Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [119] Z. ZHAI, M. TOLOCZKO, and S. BRUEMMER, “Microstructural effects on SCC initiation in PWR primary water for cold-worked alloy 600,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [120] T. YONEZAWA, M. WATANABE, and A. HASHIMOTO, “The effects of metallurgical factors on PWSCC crack growth rates in TT Alloy 690 in simulated PWR primary water,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, 2015.
- [121] S. BRUEMMER, D. SCHREIBER, M. OLSZTA, and M. TOLOCZKO, “Stress corrosion crack initiation of cold-worked alloy 600 and alloy 690 in pwr primary water,” Technical Milestone Report M2LW-14OR0404023, 2014.
- [122] S. PEMBERTON, M. CHATTERTON, A. GRIFFITHS, S. MEDWAY, D. TICE, and K. MOTTERSHEAD, “The effect of surface condition on Primary Water Stress Corrosion Cracking initiation of Alloy 600,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [123] I.-G. PARK, “Primary water Stress Corrosion Cracking behaviors in the shot-peened Alloy 600 TT Steam Generator Tubings,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 212, pp. 395–399, 2002.
- [124] H. SONG, *Analyse expérimentale et numérique de la distribution des contraintes résiduelles induites par choc-laser dans les alliages d'aluminium*. Thèse de l'ENSAM Paris, 2010.
- [125] K. HIRANO, A. SUGIHASHI, H. IMAI, and N. HAMADA, “Mechanism of anisotropic stress generation in laser peening process,” *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, vol. 2006, 2006.
- [126] Y. SANO, M. OBATA, T. KUBO, N. MUKAI, M. YODA, K. MASAKI, and Y. OCHI, “Retardation of Crack Initiation and growth in austenitic stainless steels by laser peening without protective coating,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 417, pp. 334–340, 2006.
- [127] A. MARION, F. STELTZLEN, L. FOURNIER, G. POLING, D. WOOD, G. M., O. CALONNE, and N. HUIN, “Effects of cavitation peening on surface conditions and PWSCC behavior of nickel base Alloys 600 and 182,” in *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Ottawa, Canada), 2015.

- [128] M. TOLOCZKO, Z. ZHAI, and S. BRUEMMER, “SCC initiation behavior of Alloy 182 in PWR primary water,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [129] Z. ZHAI, M. TOLOCZKO, K. KRUSKA, D. SCHREIBER, and S. BRUEMMER, “Grain Boundary damage evolution and SCC initiation of cold-worked Alloy 690 in simulated PWR primary water,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [130] D. TICE, V. ADDEPALLI, K. MOTTERSHEAD, M. BURKER, F. SCENINI, S. LOZANO-PEREZ, and G. PIMENTEL, “Microstructural effects on stress corrosion initiation in austenitic stainless steel in PWR environments,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [131] G. PIMENTEL, D. TICE, V. ADDEPALLI, K. MOTTERSHEAD, M. BURKER, F. SCENINI, J. LINDSAY, Y. WANG, and 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 *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [132] P. L. ANDRESEN and F. PETER FORD, “Life prediction by mechanistic modeling and system monitoring of environmental cracking of iron and nickel Alloys in aqueous systems,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 103, pp. 167–184, 1988.
- [133] T. MAGNIN, A. CHAMBREUIL, and J. P. CHATEAU, “Stress Corrosion Cracking mechanisms in ductile FCC materials,” *International Journal of Fracture*, vol. 79, pp. 147–163, 1996.
- [134] G. WOOD, F. STOTT, D. WHITTLE, Y. SHIDA, and B. BASTOW, “The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickel-chromium alloys,” *Corrosion Science*, vol. 23, pp. 9–25, 1983.
- [135] P. SCOTT and M. LE CALVAR, “Some possible mechanisms of intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR primary water,” in *The 6th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors*, (San Diego, California, USA), 1993.
- [136] R. H. JONES and R. E. RICKER, *Stress Corrosion Cracking*. 1992.
- [137] S. F. BUBAR and D. A. VERMILYEA, “Deformation of Passive Films,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 114, p. 882, 1967.
- [138] J. C. SCULLY, “The theory of Stress Corrosion Cracking in alloys,” vol. 19, 1972.
- [139] F. P. FORD, *“Slip dissolution model”, corrosion sous contrainte : Phénoménologie et mécanisme*. Editions de physique, 1990.
- [140] H. LOGAN, “Film rupture of stress corrosion,” *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, vol. 48, 1952.
- [141] D. DELAFOSSE and T. MAGNIN, “Hydrogen induced plasticity in Stress Corrosion Cracking of engineering systems,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, pp. 693–729, 2001.
- [142] S. P. LYNCH, “A fractographic study of gaseous Hydrogen embrittlement and liquid metal embrittlement in a tempered martensitic steel,” *Acta metallica*, vol. 32, pp. 79–90, 1984.
- [143] F. JAMBON, *Mécanismes d’absorption d’hydrogène et interactions hydrogène-défauts : implications en corrosion sous contrainte des alliages à base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée*. Thèse de doctorat de l’université Evry-Val d’Essonne, 2012.

- [144] F. FOCT, T. MAGNIN, and O. DE BOUVIER, “Stress Corrosion Cracking mechanisms of Alloy 600 polycrystals and single crystals in primary water—influence of Hydrogen,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, pp. 2025–2036, 2000.
- [145] A. YOKOBORI, JR., “The mechanism of Hydrogen embrittlement : the stress interaction between a crack, a Hydrogen cluster, and moving disaddresss,” *International Journal of Fracture*, vol. 128, pp. 121–131, 2004.
- [146] T. TERACHI, T. YAMADA, N. TOTSUKA, and K. ARIOKA, “Investigation of Hydrogen behavior in relation to the PWSCC mechanism in Alloy TT 690,” in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Portland, USA), 2017.
- [147] T. COUVANT and C. HARRINGTON, “Note interne 6125-4501-2018-00583-EN,” tech. rep., EDF, 2018.
- [148] C. AMZALLAG and F. VAILLANT, “Stress corrosion crack propagation rates in reactor vesselhead penetrations in Alloy 600,” in *9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Newport Beach, USA), 1999.
- [149] G. WHITE, J. HICKLING, and L. MATHEWS, “Crack growth rates for evaluating PWSCC of thick-walled Alloy 600 material,” in *11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Stevenson, USA), 2003.
- [150] B. MARTIN-CABANAS, “Note interne,” tech. rep., EDF, 2015.
- [151] G. YOUNG, W. WILKENING, D. MORTON, E. RICHEY, and N. LEWIS, “The mechanism and modelling of intergranular Stress Corrosion Cracking of nickel-chromium-iron Alloys exposed to high purity water,” in *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, (Salt Lake City, USA), 2005.
- [152] T. COUVANT, “Simulating the susceptibility to IGSCC of Bottom Mounted Instrumentation nozzles,” in *Fontevraud 10th, International Symposium on Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs’ Safety, Performance and Reliability*, (Avignon, France), 2022.
- [153] J. REGNIER, “Analyses de poudres, résultats d’analyse D-180413-02543,” 2013.
- [154] D. BALLOY, P. ROYES, O. LAGACHE, K. BIOTTEAU, and F. BECLIN, “Etude paramétrique des procédés d’élaboration d’Inc600 pour l’obtention d’échantillons à défauts contrôlés. synthèse du lot 1,” rapport UMET (UMR CNRS 8207), UMET (UMR CNRS 8207) Université de Lille 1 et Ecole Centrale de Lille, 2016.
- [155] D. BALLOY and P. QUAEGBEUR, “3eme rapport laminage inox et fusion Inconel 600 avec adjonction de produit de couverture,” rapport UMET (UMR CNRS 8207), UMET (UMR CNRS 8207) Université de Lille 1 et Ecole Centrale de Lille, 2015.
- [156] U. F. KOCK, C. N. TOME, and H.-R. WENK, *Texture and Anisotropy*. 1998.
- [157] L. A. I. KESTENS and H. PIRGAZI, “Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures,” *Materials Science and Technology*, vol. 32, 2016.
- [158] G. A. ALPSTEN, *Thermal residual stresses in hot-rolled steel members*. Lehigh University, 1968.
- [159] L. GARDNER and R. B. CRUISE, “Modeling of residual stresses in structural stainless steel sections,” *Journal of Structural Engineering*, vol. 135, pp. 42–53, 2009-01.
- [160] G. DENG, Q. ZHU, K. TIEU, H. ZHU, M. REID, A. SALEH, L. SU, T. TA, J. ZHANG, C. LU, Q. WU, and D. SUN, “Evolution of microstructure, temperature and stress in a high speed

- steel work roll during hot rolling : Experiment and modelling,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 240, pp. 200–208, 2017.
- [161] “Pressurized water reactor primary water chemistry guidelines revision 7 volumes 1 and 2,” Technical Report - EPRI 3002000505.
- [162] S.-H. CHEN, J. SU, Y. WANG, Y.-Q. TANG, and X.-K. HE, “Thermodynamic assessment of B₂O₃-MgO binary system,” *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 51, pp. 67–74, 2015.
- [163] International Centre for Diffraction Data, *Documentation de la phase Ni₂FeBO₅*.
- [164] I. GANESH, “A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel : synthesis, processing and applications,” vol. 58, pp. 63–112, 2013.
- [165] A. LAOBUTHEE, S. WONGKASEMJIT, E. TRAVERSA, and R. M. LAINE, “MgAl₂O₄ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors,” vol. 20, pp. 91–97, 2000.
- [166] N. J. VAN DER LAAG, A. J. M. VAN DIJK, N. LOUSBERG, G. DE WITH, and L. J. M. G. DORTMANS, “The Influence of Water on the Fracture of Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel,” vol. 88, pp. 660–665, 2005.
- [167] R. T. LOWSON, “Aluminium corrosion studies. I. Potential-pH-temperature diagrams for aluminium,” *Aust. J. Chem.*, v. 27, no. 1, pp. 105–127, vol. 27, 1974.
- [168] W. G. COOK and R. P. OLIVE, “Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions,” vol. 58, pp. 291–298, 2012.
- [169] M. FUENTE and E. CAMACHO, “Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide — modelization and mechanism,” *Desalination*, vol. 249, pp. 626–634, 2009.
- [170] K. SASAKI, X. QIU, S. MORIYAMA, C. TOKORO, K. IDETA, and J. MIYAWAKI, “Characteristic sorption of H₃BO₃/B(OH)₄ - on magnesium oxide,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 54, pp. 1809–1817, 2013.
- [171] S. PARK, J. MA, T. YUN, S. JEON, Y. BYEUN, D. KANG, and J. JANG, “Pore-scale swelling mechanism of magnesium oxide granules during hydration,” *Construction and Building Materials*, vol. 251, 2020.
- [172] P. LIU, Z. CHEN, and M. DENG, “Regulating the expansion characteristics of cementitious materials using blended MgO-type expansive agent,” *Materials*, vol. 12, 2019.
- [173] V. PROSTAKOVA, J. CHEN, E. JAK, and S. DECTEROV, “Experimental study and thermodynamic optimization of the CaO–NiO, MgO–NiO and NiO–SiO₂ systems,” *Calphad*, vol. 37, p. 1–10, 2012.
- [174] H. V. WARTENBERG and E. PROPHET, “Melting-Point Diagrams of Highly Refractory Oxides. V. Systems with Magnesia,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 208, pp. 369–379, 1932.
- [175] J. SAWICKI, “Hydrothermal synthesis of Ni₂FeBO₅ in near-supercritical PWR coolant and possible effects of neutron-induced 10B fission in fuel crud,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, pp. 179–188, 2011.
- [176] J. CHEN, F. LINDBERG, D. WELLS, and B. BENGTSSON, “EELS and electron diffraction studies on possible bonaccordite crystals in pressurized water reactor fuel CRUD and in oxide films of alloy 600 material,” *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 49, pp. 668–674, 2017.
- [177] S. VS, R. A.L, S. HARIHARAN, A. BHASKARAPILLAI, S. WILSON, N. SEVILIMEDU VEERAVALLI, and S. VELMURUGAN, “High temperature dissolution of oxides in complexing media,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, p. 39, 2011.

- [178] J. SAWICKI, “Evidence of Ni₂FeBO₅ and m-ZrO₂ precipitates in fuel rod deposits in AOA-affected high boiling duty PWR core,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 374, p. 248, 2008.
- [179] Z. RAK, E. W. BUCHOLZ, and D. W. BRENNER, “Defect formation in aqueous environment : Theoretical assessment of boron incorporation in nickel ferrite under conditions of an operating pressurized-water nuclear reactor (PWR),” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 461, 2015.
- [180] I. DUMNERNCHANVANIT, N. ZHANG, S. ROBERTSON, A. DELMORE, M. CARLSON, D. HUSSEY, and M. SHORT, “Initial experimental evaluation of crud-resistant materials for light water reactors,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 498, pp. 1–8, 2018.
- [181] S. ALEKSANDROV and M. TRONEVA, “Heterovalent isomorphism in the magnesium-iron borates,” *Geochemistry International*, vol. 46, pp. 800–813, 2008.
- [182] S. ALEKSANDROV, “Geochemical features of the endogenous hydration of magnesium borates,” *Geochemistry International*, vol. 46, pp. 578–594, 2008.
- [183] A. MACHET, S. GALTAYRUES, S. ZANNA, L. KLEIN, C. MAURICE, P. JOLIVET, P. FOUCAULT, P. COMBRADE, P. SCOTT, and P. MARCUS, “XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a Nickel-basealloy,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3957–3964, 2004.
- [184] B.-A. CHETROIU, *Corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome*. Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [185] D. PRUTHI, M. ANAND, and R. AGARWALA, “Diffusion of chromium in Inconel 600,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 64, pp. 206–210, 1977.
- [186] T. BESMANN, N. KULKARNI, and K. SPEAR, “Thermochemical analysis and modeling of the Al₂O₃-Cr₂O₃, Cr₂O₃-SiO₂, and Al₂O₃-Cr₂O₃-SiO₂ systems relevant to refractories,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, 2006.
- [187] F. BONDIOLI, A. M. FERRARI, C. LEONELLI, T. MANFREDINI, L. LINATI, and P. MUSTARELLI, “Reaction Mechanism in Alumina/Chromia (Al₂O₃-Cr₂O₃) Solid Solutions Obtained by Coprecipitation,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 2036–2040, 2000.
- [188] W. SITTE, “Investigation of the Miscibility Gap of the System Chromia–Alumina below 1300 °C,” *Reactivity of Solids*, vol. 28, pp. 451–6, 1985.
- [189] “Incetitude-type de type a.” <https://ics.utc.fr/PS90/chapitre> Consulté le 18/11/2021.
- [190] P. RINN, “Rapport de stage de fin d’étude,” 2020.
- [191] P. HUGUENIN, *Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression*. Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [192] E. CHAUMUN, *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 de l’Université Paris sciences et lettres, 2016.
- [193] J. DOHR, *Micromechanical testing of oxidized grain boundaries*. Thesis of the University of Oxford , 2016.
- [194] J.-M. PROIX, “Comportements élastoviscoplastiques mono et polycristallins,” documentation code Aster.
- [195] T. COUVANT, L. LEGRAS, T. GHYS, P. GAMBIER, N. HUIN, and G. ILEVBARÉ, “Strain path effect on IGSCC initiation and oxidation of Alloy 182 exposed to PWR primary water,” in *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, (Colorado Springs, USA), 2011.

[196] EDF, “Note edf interne,” rapport.

[197] I. SIMONOVSKI and L. CIZELJ, “Modeling Grain Boundary damage evolution in as-measured 3D microstructure,” in *Pressure Vessels and Piping Division Conference*, (Baltimore, Maryland, USA), 2011.

Annexes

I. Annexe : laminage

TABLEAU 47 – Paramètres de laminage et de dureté Vickers 10 kg des coulées après laminage dans le plan (LT)

	Section initiale (mm^2)	Taux corroyage	Plage de température du laminage (° C)	Hv_{10kg}
T320	37,40x37,40	9,17	1213-730	282
T321	37,40x37,40	10,31	1188-700	297
T322	37,03x36.80	9,21	1188-700	187

II. Annexe : inclusions d'oxydes

Le tableau 48 décrit l'intégralité des inclusions d'oxydes qui ont été observées, ainsi que les coulées modèles sur lesquelles elles ont été référencées. La figure 205 montre les morphologies et analyses chimiques par EDS associées à certaines inclusions. 52 échantillons ont été analysés (dont la répartition est la suivante : 1 échantillon pour la coulée référencée *T297*, 8 pour *T279DEF01*, 15 pour *T320*, 11 pour *T321*, 17 pour *T322*).

TABLEAU 48 – Inclusions d'oxydes observées en surface d'échantillons prélevés dans les coulées modèles. Les éléments analysés par EDS sont décrits dans la première colonne, sans proposition de structure ni composition. La dernière colonne recense les coulées concernées par l'observation de ces inclusions.

Signaux EDS	Remarques	Coulées concernées
O, Al	Petits amas d'inclusions ($<10 \mu m$) qui s'agencent sous forme de chapelets pour former des bandes d'inclusions. Les nappes, constituées par ces dernières, s'étendent sur plusieurs centaines de microns voire sur l'intégralité de l'échantillon. (figures 205a - 205b)	T279-DEF1 ; T297 ; T320 ; T321 ; T322
O, Al, Mg, (Si)	Amas de taille importante ($>10 \mu m$), d'aspect fragmenté et constitués de plusieurs inclusions. A proximité peuvent être retrouvées des bandes d'inclusions (O, Al). Le signal du silicium peut être associé de manière plus ou moins prononcée et semble surtout associé à la matière qui entoure les inclusions au sein des amas. (figures 205c - 205d)	T279-DEF1 ; T297 ; T320 ; T321 ; T322
O, Mg	Les signaux du magnésium et de l'oxygène sont rarement identifiés seuls. Les amas de ce type sont de taille importante ($>10 \mu m$) et semblent être constitués d'une seule inclusion. (figures 205e - 205f)	T321
O, Si, (Al)	Les signaux EDS d'oxyde riche en silicium sont généralement détectés à proximité des inclusions types (O, Al) ou (O, Al, Mg). Il est toutefois rare de n'avoir que les signaux oxygène-silicium. Ce cas de figure pourrait résulter d'un résidu d'OPS. (figures 205g - 205h)	T279-DEF1 ; T320 ; T321 ; T322
O, Cr, Mg, Al, Si	Cette catégorie peut résulter de la coexistence d'inclusions de type (O, Mg, Al) ; (O, Al) et (O, Si). La matrice est appauvrie en chrome et enrichie en nickel, ce qui peut suggérer que le chrome puisse avoir diffusé vers les inclusions. L'hypothèse de l'existence d'une solution solide $Mg(Al_x, Cr_{1-x})_2O_4$ peut être formulée. (205i - 205j)	T279-DEF1 ; T321 ; T322
O, Ti, (Cr, Al, Si)	Le titane peut être identifié dans les inclusions d'oxydes du fait de la précipitation de carbonitrides de titane. Des oxydes de titane ont également pu être observés.	T320 ; T322
O, Si, Cr	La détection seule des signaux de Si et de Cr est relativement rare et n'a été observée que sur une bande. L'identification a par ailleurs nécessité un pointé EDS à 20 kV pour détecter distinctement du bruit de fond les signaux (Si, Cr), qui se sont révélés peu intenses. (figures 205k - 205l)	T320
O, Zr	Cette catégorie résulte probablement de l'interaction entre la couche de zircone du moule (qui permet d'isoler le four de l'alliage) et le métal fondu.	T279-DEF1 ; T320 ; T322
Zn, Cu	La présence de nodules de cuivre quasi pur a été mise en évidence par EDS sur la coulée référencée <i>T320</i> . L'explication sur la présence du cuivre et du zinc dans les échantillons reste en suspens, avec toutefois une hypothèse sur la présence des nodules de cuivre qui pourrait être liée à la haute teneur en Cu qui a été mise en évidence sur certaines coulées (T321, T322 en particulier - tableau 8)	T320 et T322

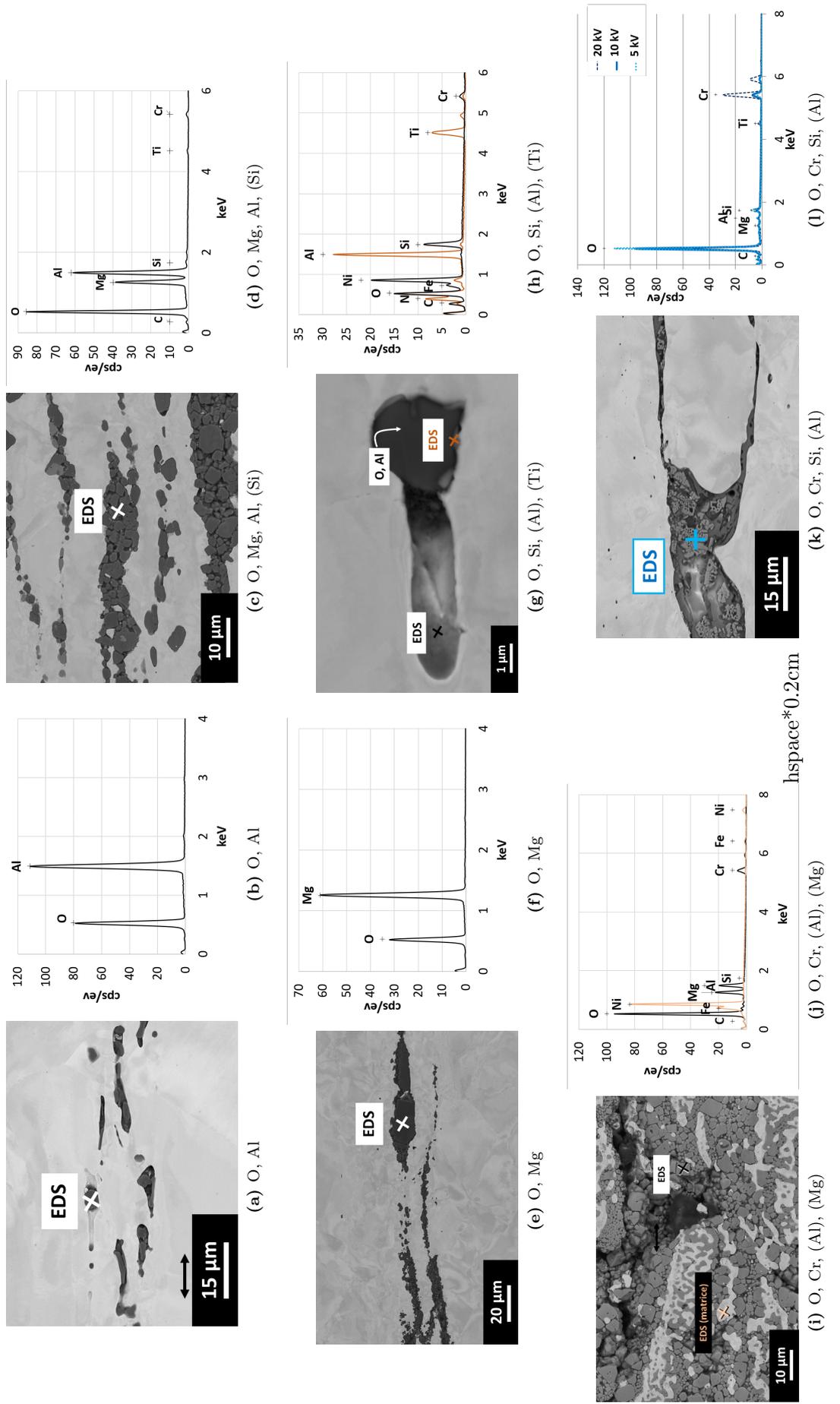


FIGURE 205 – Présentation de la variété, en matière de morphologie et composition chimique, des inclusions d'oxydes retrouvées dans les coulées modèles. Les micrographies ont été acquises en électrons rétrodiffusés à 10 kV. La flèche noire renseignée sur la figure (a) définit la direction de laminage, identique pour les 6 micrographies. Les spectres EDS à 10 kV sur les inclusions identifiées correspondent aux croix matérialisées sur les micrographies adjacentes. Pour les figures qui présentent plusieurs spectres (d-e), la couleur de la croix sur la micrographie renseigne sur l'emplacement de l'acquisition (noire ou orange). Pour la figure (f) les spectres ont été acquis au même endroit à 5 kV, 10 kV ou 20 kV

Parenthèse sur l'état initial de la coulée référencée T297 :

Des inclusions d'oxyde Al_{oxyde} très enrichies en chrome et qui contiennent des traces de Ti ont été ponctuellement identifiées au niveau de la coulée référencée T297, en plus des inclusions Al_{oxyde} et Mg_{oxyde} décrites dans le chapitre 2. Ces inclusions, observées sur une coupe transverse, sont présentées sur la figure 206. Le ratio O/M , avec $M = Al + Cr$, est proche (1,6) de la stœchiométrie d'une phase M_2O_3 .

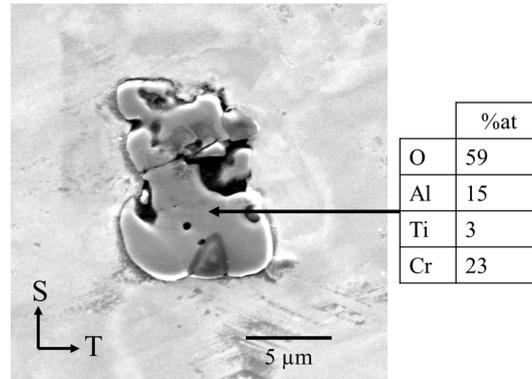


FIGURE 206 – Observations au MEB en électrons secondaire et analyse MEB-EDS à 10 kV d'une inclusion Al_{oxyde} enrichie en chrome, repérée sur la coulée référencée T297.

Parenthèse sur l'état initial de l'échantillon de la coulée référencée T320

Des inclusions de type $MgAl_2O_4$, enrichies en chrome, avaient été mises en évidence en surface (figure 207 - tableau 24).

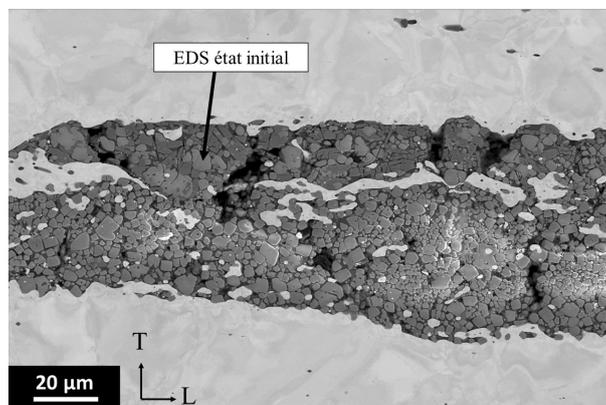


FIGURE 207 – Observations MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV d'un amas d'inclusions de type $MgAl_2O_4$, enrichies en chrome, repérées à l'état initial de l'échantillon de la coulée référencée T320 pour lequel a été observé une décohésion intergranulaire à l'issue de 4120 h d'oxydation à 290 °C. Le résultat de l'analyse MEB-EDS est présenté dans le tableau 24 .

Caractérisations MET de la couche d'oxyde interne formée au niveau de l'inclusion

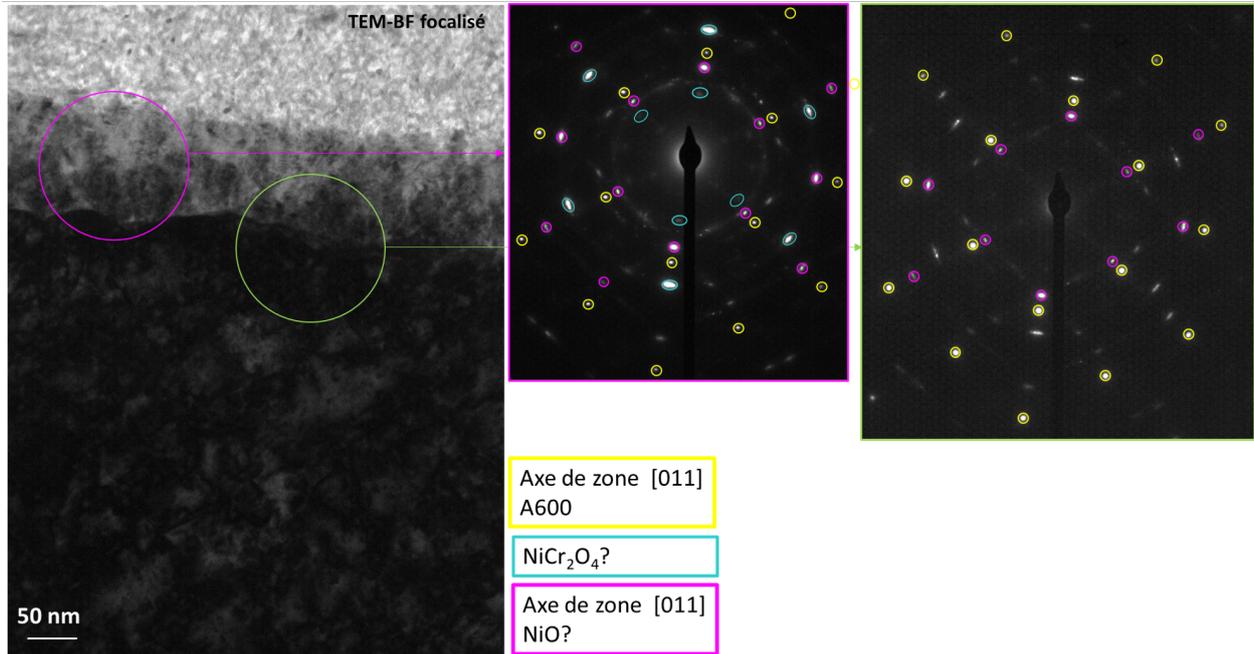


FIGURE 208 – MET en fond clair de la couche d'oxyde interne formée à l'interface entre l'alliage 600 et la forêt de filaments et clichés de diffraction (rose) de l'oxyde et (vert) à l'interface avec l'alliage. L'échantillon (coulée T297) a été oxydé 7180 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O .

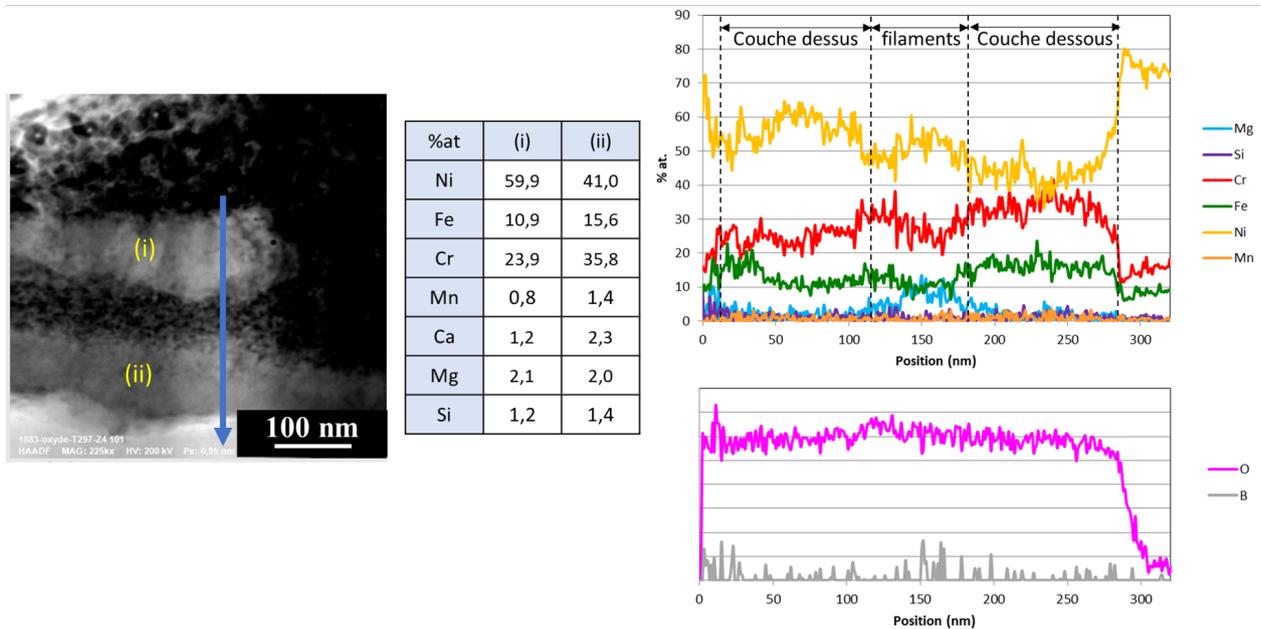


FIGURE 209 – Profil quantitatif par EDX au MET des couches d'oxydes formées au niveau de l'interface entre l'alliage 600 et la forêt de filaments. L'échantillon (coulée T297) a été oxydé 7180 h à 360 ° C et 20 mLH₂/kgH₂O .

Annexe : oxydation des joints de grains à 290 ° C

Joints de grains primaires

La figure 210 présente l'évolution des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires moyennes et maximales pour les coulées mères référencées B528 et B532 et les coulées

modèles référencées *T320* et *T322*. La durée d'oxydation est de 2xxx h. La température d'oxydation est de 290 °C et la teneur en hydrogène dissous de 20 mL $H_2/kg H_2O$.

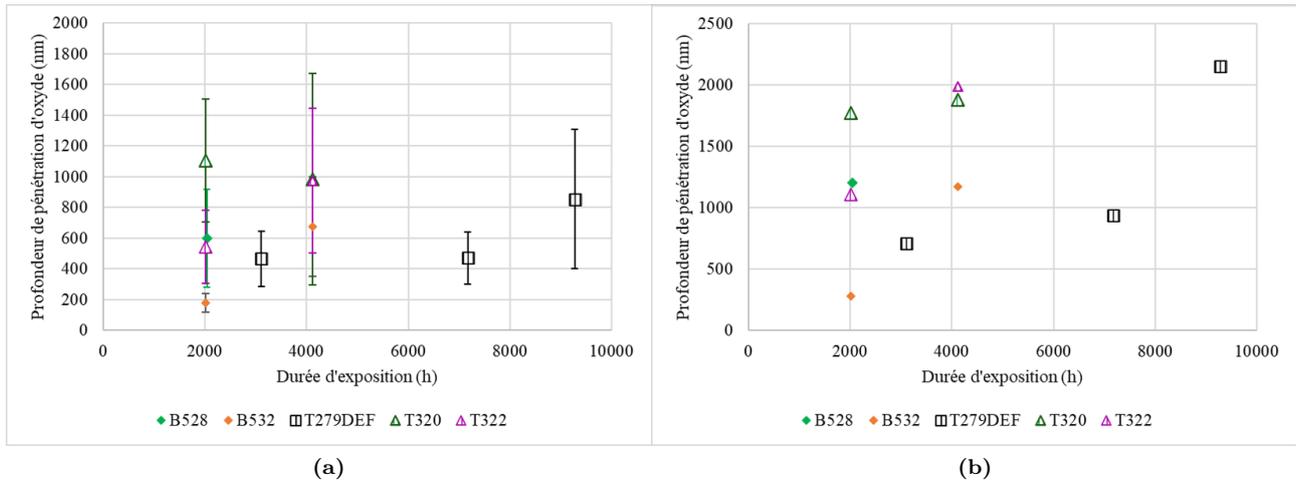


FIGURE 210 – Evolution des longueurs de pénétration d'oxyde le long des joints primaires en fonction de la durée d'oxydation et de la coulée, à 290 °C. (a) p_{moy} . (b) p_{max} . Les coulées référencées *B528* et *B532* ne contiennent pas d'inclusion d'oxyde. La barre d'erreur correspond à l'écart-type.

La figure 211 présente les histogrammes de la distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires, pour les coulées mères référencées *B528* et *B532* et les coulées modèles référencées *T320* et *T322*. La durée d'oxydation est de 2xxx h. La température d'oxydation est de 290 °C et la teneur en hydrogène dissous de 20 mL $H_2/kg H_2O$.

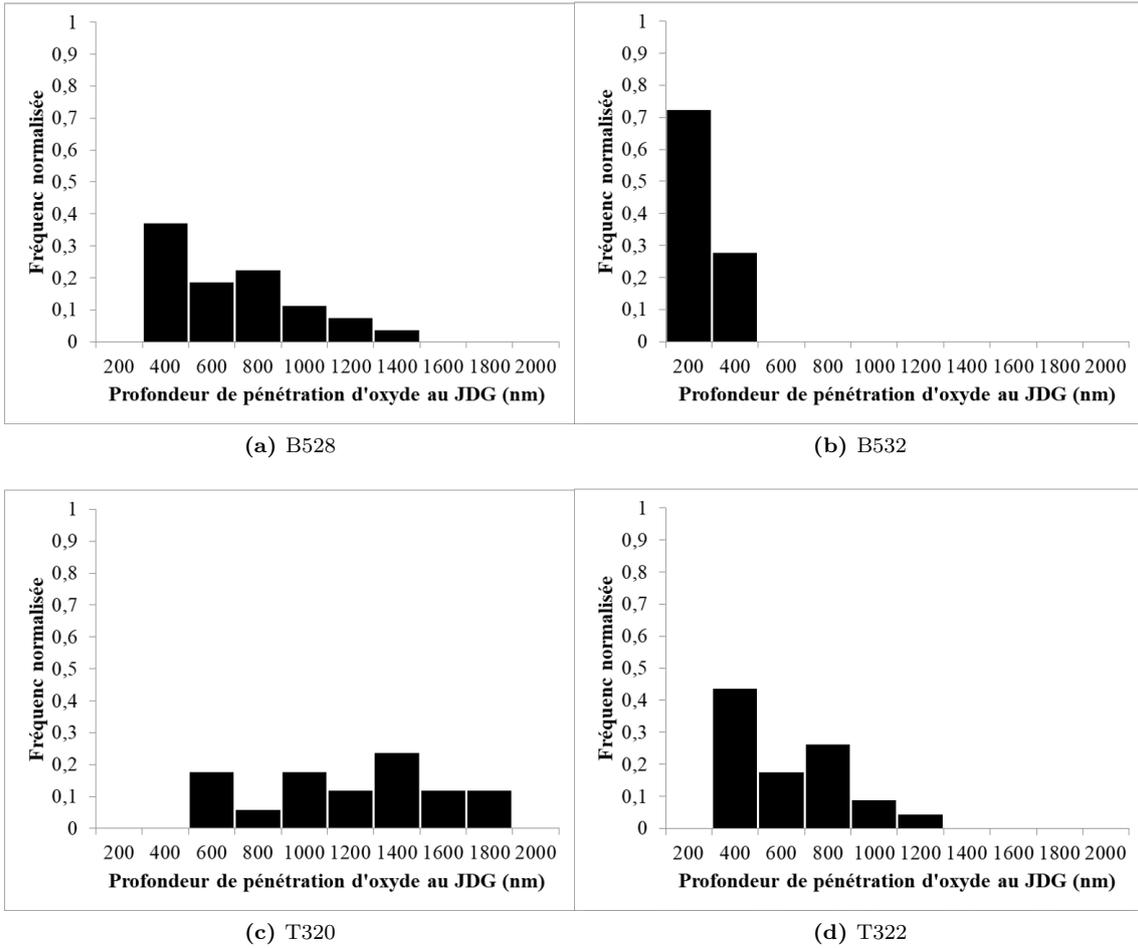


FIGURE 211 – Distribution des profondeurs de pénétration d’oxyde pour les coulées mères référencées *B528* et *B532* et les coulées modèles référencées *T320* et *T322*, oxydées environ 2xxx h à 290 ° C. (a-b) : les coulées ne contiennent pas d’inclusion d’oxyde. (c-d) : les coulées contiennent des inclusions d’oxyde.

La figure 212 présente l’évolution des profondeurs moyennes de pénétration d’oxyde aux joints de grains primaires, en fonction du GBC de la coulée. La durée d’oxydation est de 2xxx h. La température d’oxydation est de 290 ° C et la teneur en hydrogène dissous de 20 mL $H_2/kg H_2O$.

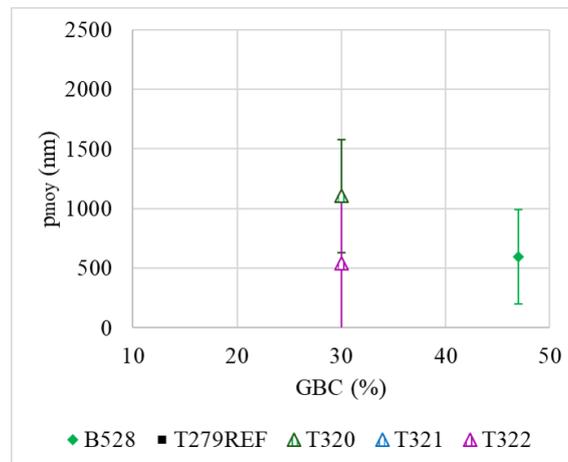


FIGURE 212 – Influence du taux de recouvrement des joints de grains par les carbures de chrome sur les profondeurs moyennes de pénétration d’oxyde primaires, considérée après 2xxx h d’oxydation à 360 ° C. La barre d’erreur correspond à l’écart-type.

Jointes de grains secondaires

La figure 213 présente l'évolution des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains primaires moyennes et maximales pour les coulées mères référencées *B528* et *B532* et les coulées modèles référencées *T320* et *T322*. La durée d'oxydation est de 2xxx h. La température d'oxydation est de 290 °C et la teneur en hydrogène dissous de 20 mL $H_2/kg H_2O$.

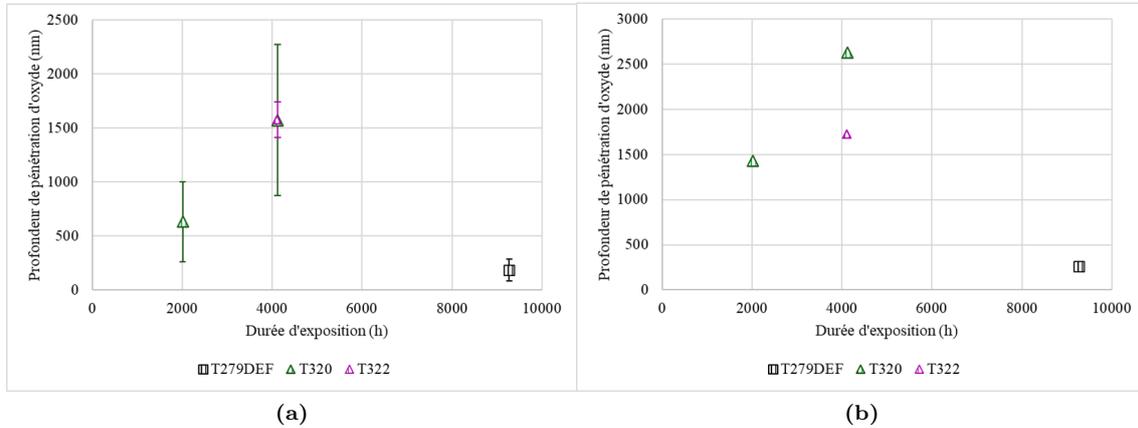


FIGURE 213 – Evolution des longueurs de pénétration d'oxyde le long des joints secondaires en fonction de la durée d'oxydation et de la coulée, à 290 °C. (a) p_{moy} . (b) p_{max} . La barre d'erreur correspond à l'écart-type.

Annexe : écarts et teneur en chrome

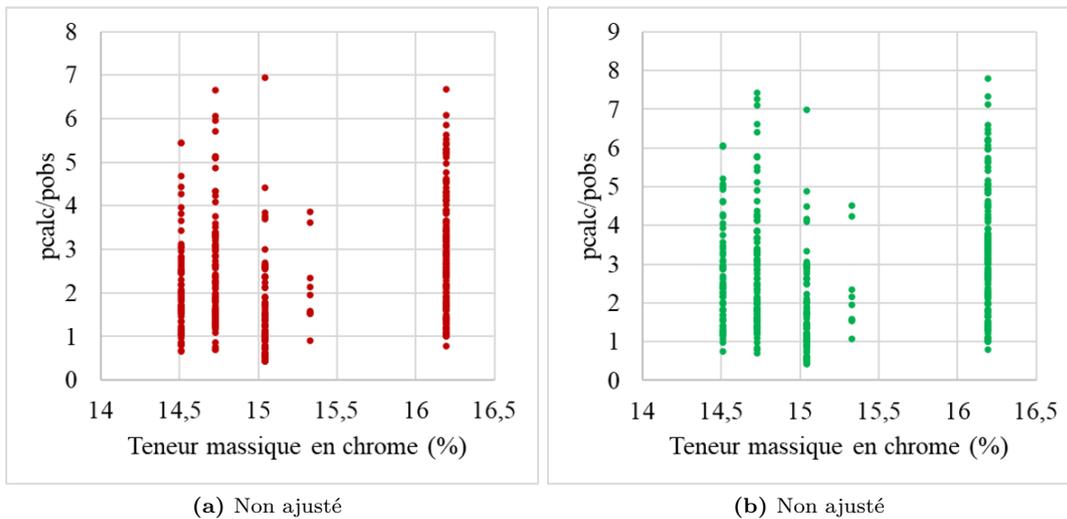


FIGURE 214 – Evolution de l'écart entre la profondeur d'oxyde au joint primaire calculée p_{calc} et observée p_{obs} , en fonction de la teneur massique en chrome pour une simulation à 360 °C - 20mL H_2/kgH_2O avec (a) les paramètres non ajustés et (b) l'ajustement 1.

Table de Student

Table de Student pour un système à $N - 1$ degrés de libertés, avec N le nombre de données dans l'échantillon. Les valeurs de t correspondent aux intervalles à 95% de confiance.

N-1	t	N-1	t	N-1	t	N-1	t
1	12,706	11	2,201	21	2,08	100	1,984
2	4,303	12	2,179	22	2,074	∞	1,96
3	3,182	13	2,16	23	2,069		
4	2,776	14	2,145	24	2,064		
5	2,571	15	2,131	25	2,06		
6	2,447	16	2,12	26	2,056		
7	2,365	17	2,11	27	2,052		
8	2,306	18	2,101	28	2,048		
9	2,2262	19	2,093	29	2,045		
10	2,228	20	2,086	30	2,042		

Annexe : Loi de comportement

Paramètres de la loi Ramberg-Osgood

La courbe de traction rationnelle du matériau utilisée est supposée suivre une loi de type Ramberg-Osgood de paramètres S_y , K_y et m (équation 55), considérés à 300 ° C (température de l'essai de traction in-situ au MEB).

$$\sigma = S_y + K_y * \epsilon_p^{1/m} \quad (55)$$

où ϵ_p est la déformation plastique.

Du fait de la faible quantité de matière disponible pour ces deux coulées modèles, il n'a pas été possible d'identifier le comportement de ces matériaux par des essais de traction rationnelle. Des hypothèses ont dû être établies pour définir (1) le module d'Young et (2) les paramètres de la loi Ramberg-Osgood.

Pour le module d'Young, sa valeur à 300 ° C est considérée égale à $E=200$ GPa. Cette valeur correspond à une référence pour une tôle laminée à chaud d'alliage 600 et est proche de la valeur du RCC-M.

Les paramètres de la loi Ramberg-Osgood ont été ajustés :

- **Pour la coulée référencée T279DEF01** : par essai de traction in-situ au MEB sur deux éprouvettes (l'axe de sollicitation mécanique correspond à la direction L), testées à 20 ° C et 300 ° C jusqu'à des allongements de 6% et 11% respectivement (l'essai à 300 ° C est reporté sur la figure 215a). La géométrie de l'éprouvette et l'axe de sollicitation sont identiques à ceux présentés ici. L'éprouvette a été testée à l'état non oxydé. Les propriétés mécaniques estimées sont détaillées dans le tableau 49. Les essais ont été arrêtés dès l'apparition de striction.

- **Pour la coulée référencée T321** : à partir de la partie élastique et du début de l'écoulement plastique des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ des essais qui visent à déterminer le critère d'amorçage et qui ont été décrits dans ce chapitre (figure 215c).

Le tableau 50 liste le module d'Young E et les paramètres de loi Ramberg-Osgood S_y , K_y et m retenus pour chaque coulée modèle. Malgré les hypothèses présentées, les résultats ne sont pas très différents de ce qui est habituellement obtenu pour l'A600 [11, 147].

TABLEAU 49 – Propriétés mécaniques de la tôle *T279DEF01*, selon la direction *DL*. Les propriétés mécaniques sont estimées d'après des essais sur éprouvettes de traction, sollicitées in-situ au MEB à 20 °C et 300 °C.

Repère	T (° C)	$Rp_{0,2}$ (MPa)	A (%)
<i>T279DEF01</i>	20	570	6
<i>T279DEF01</i>	300	480	11

La figure 215 reporte les courbes contrainte et déformation calculées d'après les données expérimentale pour (a) l'essai traction in-situ au MEB jusqu'à 11% de déformation pour la coulée modèle référencée *T279DEF01* à l'état non oxydé, (b)-(c) les essais de traction in-situ au MEB, respectivement sur les éprouvettes des coulées modèles référencées *T279DEF01*, oxydée 3015 h et *T321*, oxydée 4120 h.

La figure (b) montre que la loi Ramberg-Osgood (ajustée sur les points de la figure (a)) conduit à des écarts au niveau de l'écoulement plastique, bien que le comportement élastique et le niveau de contrainte final correspondent au comportement expérimental. Cela suggère qu'il existe une hétérogénéité des amas d'inclusions d'oxyde au sein d'un même matériau, puisqu'une même courbe ne permet pas de décrire le comportement de deux éprouvettes différentes. L'oxydation des joints de grains n'est pas tenue responsable de ces écarts.

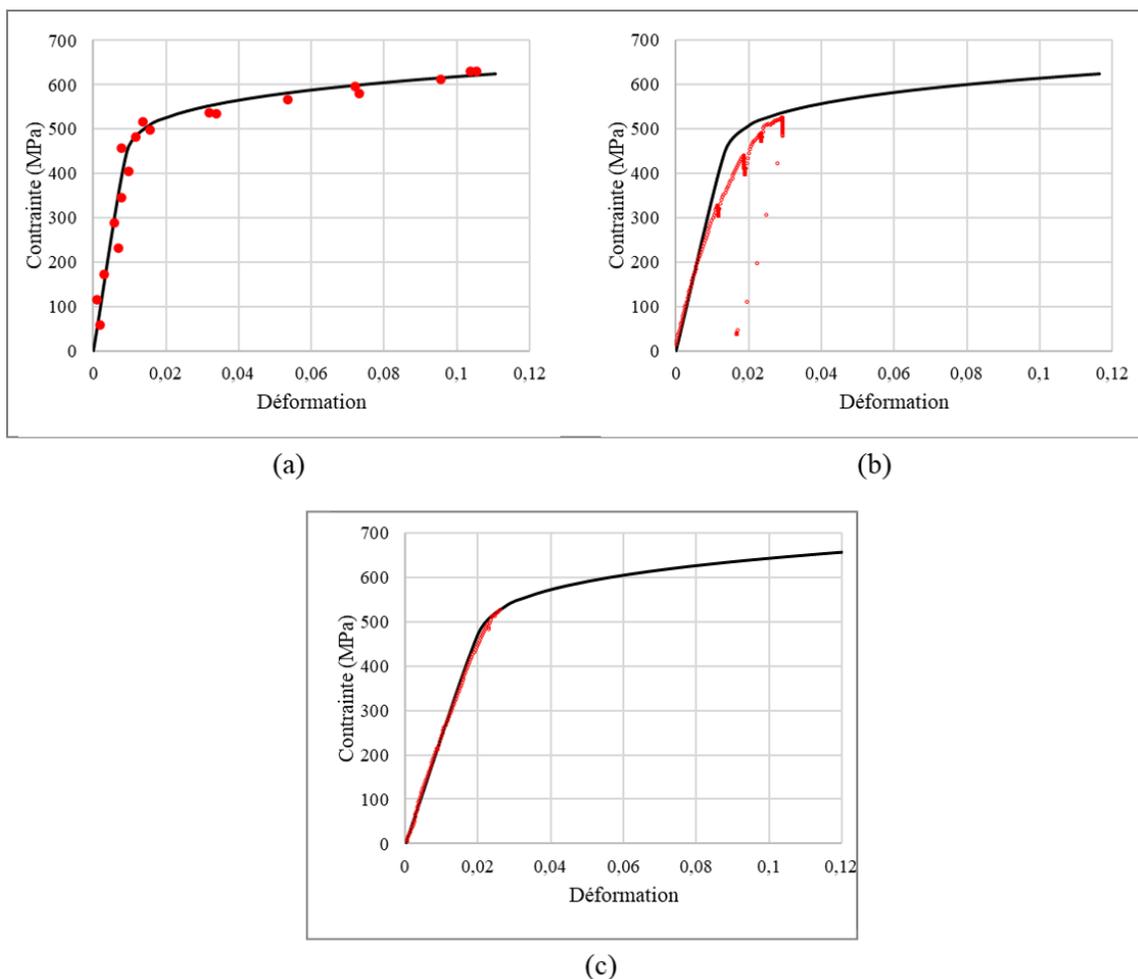


FIGURE 215 – Lois Ramberg-Osgood (courbes noires) tracées à partir des paramètres du tableau 50 à 300 °C. Les lois sont identifiées sur les données expérimentales (points rouges) des figures (a) *T279DEF01* (traction in-situ au MEB jusqu'à 11% d'allongement) et (c) *T321* (traction in-situ au MEB sur éprouvette pré-oxydée jusqu'à rupture de joints de grains oxydés). Les figures (b) et (c) correspondent aux essais de traction in-situ sur éprouvettes pré-oxydées des coulées (b) *T279DEF01* et (c) *T321*.

TABEAU 50 – Contrainte maximale et déformation totale des essais de traction in-situ MEB. Le module d'Young E et les paramètres d'une loi Ramberg-Osgood S_y , K_y et M sont indiqués pour chaque référence matière.

Coulée	σ_{essai} (MPa)	ϵ_t (-)	E (MPa)	S_y (MPa)	K_y (MPa)	m (-)
T279DEF01	518	0,019	200	400	400	4
T321	546	0,014	200	420	430	4

Loi de comportement Méric-Cailletaud

Le comportement mécanique (loi de type Méric-Cailletaud) défini dans *Code_Aster* considère :

- **l'élasticité orthotrope** par la loi **ELAS_ORTH**, de paramètres C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ils n'ont pas pu être caractérisés en l'état pour les coulées étudiées. Ils sont donc déterminés à partir du module d'Young du matériau considéré et des paramètres d'élasticité orthotrope d'un acier inoxydable austénitique, en considérant que les rapports entre les paramètres d'élasticité sont constants d'un matériau à l'autre [197]. Les valeurs retenues à 300 ° C sont identiques pour les deux coulées modèles considérées :

- $C_{11} = 200$ GPa
- $C_{12} = 135$ GPa
- $C_{44} = 123$ GPa.

- **un comportement visqueux** qui définit l'écoulement plastique $\dot{\gamma}_s$ par la loi **MONO_VISC1** de paramètres N , K et c (équation 56)

$$\dot{\gamma}_s = \left(\frac{< |\tau_s - c * \alpha_s| - R * (p_s) >}{K} \right)^N * \frac{\tau_s - c * \alpha_s}{|\tau_s - c * \alpha_s|} \quad (56)$$

avec K , la constante de viscosité et N la sensibilité de la viscosité à la contrainte. τ_s est la scission critique résolue du système de glissement s . $R(p)$ est l'écrouissage isotrope (équation 57). α_s est l'écrouissage cinématique (équation 59). Les valeurs sont prises à :

- $N = 4$ (sans unité)
- $K = 10$ (sans unité)
- $c = 600$ (sans unité).

- **l'écrouissage cinématique** (loi **MONO_CINE1**) et **l'écrouissage isotrope** avec effet mémoire (loi **MONO_ISOT1**), dont les paramètres (R_0 , b , Q pour l'écrouissage isotrope et D pour l'écrouissage cinématique) sont déterminés d'après un calcul sur un agrégat polycristallin non texturé de 21 grains¹ qui est sollicité jusqu'à une déformation $\epsilon=0,2$. L'évolution de la contrainte moyenne de l'agrégat en fonction de la déformation est comparée à la loi de Ramberg-Osgood du matériau testé. Lorsque les courbes sont similaires, les paramètres sont consignés :

R_0 et b contrôlent l'écrouissage isotrope $R(p)$ (équation 57) :

$$\Delta R(p) = b(Q - R_0) * \Delta p \quad (57)$$

avec p la déformation plastique cumulée et Q l'effet mémoire donné par l'équation 58 :

$$Q = Q_0 + (Q_m - Q_0) * (1 - \exp(-\mu q)) \quad (58)$$

où q est l'écrouissage mémoire, Q_0 le module de mémoire, Q_m la limite d'écrouissage isotrope et μ le coefficient de saturation de l'effet mémoire.

D contrôle l'écrouissage cinématique, la relation est donnée par l'équation 59

1. de la même manière qu'évoqué précédemment, le calcul sur un agrégat de 21 grains permet d'aborder les premières tendances. En revanche, il entraîne des incertitudes du fait des effets de bords et du nombre restreint de grains

$$\Delta\alpha_s = \Delta\gamma_s - D * \alpha_s \Delta p_s \quad (59)$$

Le tableau 51 liste les valeurs des paramètres de la loi cristalline, déterminées d'après le calcul d'agrégat polycristallin.

TABLEAU 51 – Paramètres à 300 °C de la loi de comportement cristalline calculés pour les coulées modèles référencées *T279DEF01* et *T321*. L'agrégat compte 21 grains.

Coulée	R_0 (MPa)	b (-)	Q (MPa)	D (-)
T279DEF01	191,9	0,73	39,46	13,53
T321	203,5	0,79	42,42	13,14

La figure 216 montre le comportement de l'agrégat polycristallin par rapport à la loi Ramberg-Osgood pour (a) la coulée référencée *T279DEF01* et (b) *T321*. Un écart est constaté au niveau de la partie élastique et du début de l'écoulement plastique (encadré vert). L'ajustement n'a pas cherché à être plus raffiné car (1) les temps de calculs sont longs, (2) l'agrégat de seulement 21 grains entraîne de toute manière des incertitudes et (3) les paramètres de la loi Ramberg-Osgood n'ont pas été déterminés à partir de courbes de traction rationnelle, ce qui en limite la précision lorsqu'elle est extrapolée aux grandes déformations. Ainsi, la précision actuelle a été estimée comme suffisante pour la suite du protocole.

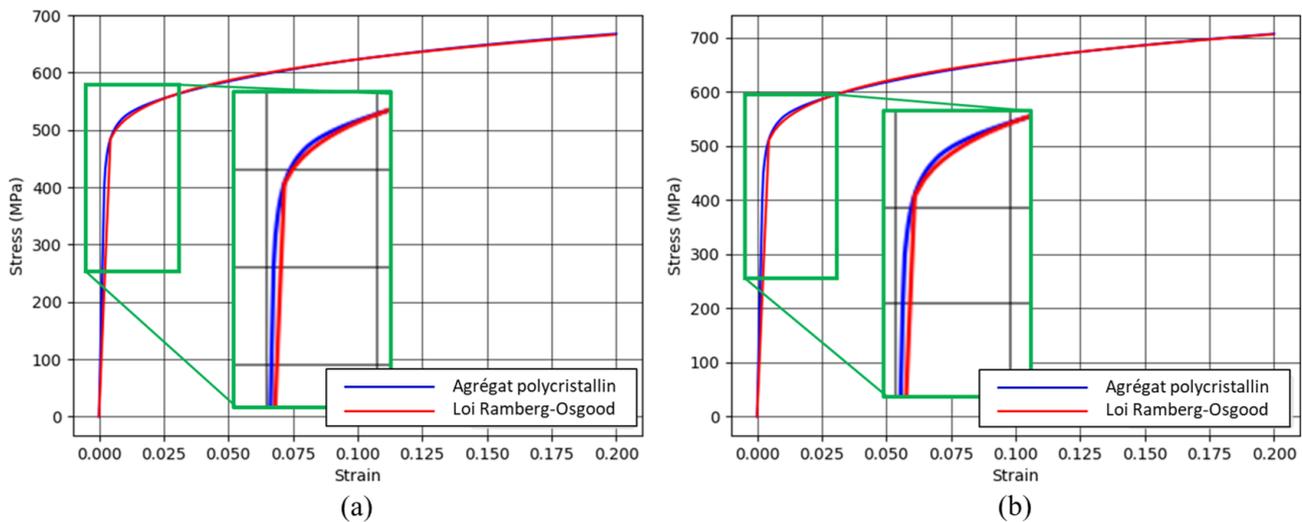


FIGURE 216 – Comportement de l'agrégat polycristallin pour les paramètres matériaux (a) *T279DEF01* et (b) *T321*, comparés à la loi Ramberg-Osgood.

RÉSUMÉ

L'alliage base nickel 600 (A600), qui contient 16% massique de chrome, est sensible à la Corrosion Sous Contrainte (CSC) dans les conditions du milieu primaire des réacteurs à eau sous pression (REP). De précédentes études ont permis de développer un modèle de prévision de la CSC (le modèle 'local') qui décrit la phénoménologie complète de la fissuration par une étape d'incubation (oxydation des joints de grains), d'amorçage (rupture des joints de grains oxydés) puis de propagation des fissures. Il se base sur des paramètres environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous), matériaux (carbures de chrome intergranulaires) et mécaniques (écrouissage, contraintes). Les paramètres propres à l'état de surface industriel tels que la présence d'inclusions d'oxyde ne sont, en revanche, pas considérés. Dans un objectif d'évolution de ce modèle, les travaux de thèse se focalisent sur le comportement d'A600 modèles qui contiennent des inclusions d'oxyde de type Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ et MgO en oxydation et en CSC en conditions représentatives du milieu primaire des REP. Ainsi, des caractérisations de la microstructure initiale ont été effectuées. Puis, le comportement en oxydation de ces matériaux a été établi avec une attention particulière qui a été apportée aux inclusions d'oxyde. Des cinétiques d'oxydation des joints de grains et de dégradation des inclusions d'oxyde ont été identifiées. Enfin, des essais de CSC ont été effectués sur des éprouvettes de type U-Bend et un critère d'amorçage de fissures de CSC pour des joints de grains qui interceptent des inclusions d'oxyde a été proposé.

MOTS CLÉS

Corrosion sous contrainte ; Alliage 600 ; Oxydation ; Amorçage ; Inclusions d'oxyde

ABSTRACT

Nickel base alloy 600 contains 16 wt% chromium. It is susceptible to Stress Corrosion Cracking (SCC) when exposed to primary water environment. A predictive model of SCC (the 'local' model) has been developed in the past. It describes the phenomenology of cracking through an incubation stage (oxidation of grain boundaries), initiation (oxidized grain boundary failure) and then crack propagation. It is based on several parameters related to the environmental (temperature, dissolved hydrogen content), the microstructure (intergranular chromium carbides) and the mechanical state (work hardening, stress). However, the variables specific to industrial surface conditions such as the presence of oxide inclusions are not considered. This work focuses on the evolution of this model by studying the oxidation and SCC behaviors of models A600 that contain oxide inclusions of type Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ and MgO and exposed to simulated primary water environment. Thus, characterizations of the initial microstructure were performed. Then, the oxidation behavior of these materials was established with a particular focus on the oxide inclusions. Grain boundary oxidation kinetics as well as oxide inclusion corrosion kinetics were identified. Finally, SCC tests have been performed on U-Bend type specimens and a SCC cracking criterion for grain boundaries that intercept oxide inclusions has been discussed.

KEYWORDS

Stress Corrosion Cracking; Alloy 600; Oxidation; Initiation; Oxide inclusions