



**HAL**  
open science

# Modèle local de corrosion sous contrainte intergranulaire des alliages de nickel exposés aux zones confinées du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression

Pierre Mestre-Rinn

## ► To cite this version:

Pierre Mestre-Rinn. Modèle local de corrosion sous contrainte intergranulaire des alliages de nickel exposés aux zones confinées du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLM044 . tel-04440460

**HAL Id: tel-04440460**

**<https://pastel.hal.science/tel-04440460>**

Submitted on 6 Feb 2024

**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 Paris-PSL

**Modèle local de corrosion sous contrainte  
intergranulaire des alliages de nickel exposés aux zones  
confinées du circuit secondaire des réacteurs à eau  
sous pression**

Soutenue par

**Pierre MESTRE-RINN**

Le 29/11/2023

Ecole doctorale n° 621

**ISMME**

Spécialité

**Science et Génie des  
Matériaux**

Composition du jury :

Philippe, MARCUS Directeur de recherche émérite, Chimie ParisTech	<i>Président</i>
Lydia, LAFFONT Professeure des universités, Toulouse INP	<i>Rapporteuse</i>
Frédéric, CHRISTIEN Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne	<i>Rapporteur</i>
Ian, DE CURIERES Ingénieur de recherche, IRSN	<i>Examineur</i>
Romain, VERLET Ingénieur de recherche, EDF	<i>Examineur</i>
Cécilie, DUHAMEL Professeure, Mines Paris-PSL	<i>Directrice de thèse</i>



*A mon grand-père,*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été pour moi l'occasion de poursuivre ma formation scientifique et d'y découvrir le monde industriel. J'avais à cœur de mettre en pratique les nombreuses connaissances théoriques de métallurgie et les méthodes de caractérisation que j'avais acquises en Master, mais que nous n'avons pas toujours le temps ni les moyens de mettre en pratique. Même s'il me reste encore beaucoup à apprendre, la réalisation d'une thèse sur la métallurgie a répondu pleinement à mes attentes personnelles. C'était mon premier pas vers les méthodes industrielles.

Je remercie les membres du jury, M. Philippe Marcus qui a eu la lourde tâche de présider ce jury, et les rapporteurs qui ont eu la patience de décortiquer ce manuscrit, M. Frédéric Christien qui a été un de mes professeurs à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne durant ma formation d'ingénieur, ainsi que Mme. Lydia Laffont. Je remercie M. Ian De Curières qui a accepté de faire partie du jury de thèse, avec qui j'avais déjà eu divers échanges au cours de conférences sur le sujet et qui m'a également amené à avoir un regard critique sur certains résultats, afin de mieux les présenter et les comprendre.

Je remercie ensuite mon encadrement, M. Thierry Couvant, qui a accepté de me prendre en stage à EDF R&D, avant de me permettre de prolonger mon parcours dans la même équipe en thèse. Sans son initiation à l'utilisation des méthodes numériques pour le traitement des résultats jusqu'à la modélisation qui suit l'expérience, je n'aurais pas pu traiter une aussi grande quantité de données sans m'y perdre ; Mme. Cécilie Duhamel, ma tutrice au centre des matériaux d'Evry rattaché à Mines Paris PSL, pour sa rigueur, aussi bien sur l'analyse des résultats que sur la rédaction. Mme Duhamel m'a toujours poussé à clarifier mes propos, dans l'objectif d'apporter une meilleure compréhension à mes interlocuteurs et surtout à moi-même sur ce sujet très complexe ; M. Romain Verlet, pour m'avoir également permis de réaliser cette thèse, pour son appui dans le laboratoire et pour les discussions nombreuses sur la corrosion ou l'électrochimie.

Je voudrais saluer la bonne humeur, la bienveillance, les encouragements, et la volonté de transmission de mon encadrement, au-delà de toutes les connaissances scientifiques et techniques qu'ils m'ont enseignées, qui ont permis à ce travail de 3 ans de se dérouler sans écueils et sans désespoir ! J'exprime ici également ma reconnaissance envers mes professeurs et encadrants à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne lors de mon parcours d'ingénieur, notamment Mme. Anna Fraczkiewicz et M. Guillaume Kermouche, et tous ceux qui m'ont intéressé à la métallurgie et m'ont accompagné jusqu'à cette thèse.

Je porte une attention particulière à mes collègues de bureau : Colette et Thomas, avec qui j'ai passé tant de bons moments, ainsi que Marion, Raphael, Joris et (petit) Alain.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu échanger au sein de EDF R&D, Jérôme D., Cécilie B., Yannick, Thomas P., Thomas G., Rémy, Adèle., Quentin, Marc, Thomas B., Thierry G., Jérôme B., Guillaume H. Alain F., Claire, Carole, Valérie P., Bruna, Yves, Morgan, Emmanuel, Emmanuelle, Romain B., Julien T., Laurence, Jonathan, Martin, Audrey D., Théo, ...

Je remercie également tous ceux avec qui j'ai travaillé et réalisé des essais, notamment au sein d'EDF R&D Alexis Lorin et Sébastien Dominé pour les lancements d'essais en autoclave, Nicolas Brynaert pour les essais de traction in-situ au MEB et Adrien Le Drou pour ses conseils et son aide en microscopie électronique, et au Centre des Matériaux Fabrice Gaslain pour son appui au MEB et Mohammed Sennour pour la préparation et les analyses au MET.

Je suis reconnaissant envers tous ceux qui se sont déplacés pour assister à ma soutenance de thèse, particulièrement Odile De Bouvier et Anthony Muccioli de la Direction Industrielle d'EDF avec qui j'ai eu de nombreux échanges au cours de la thèse, qui m'ont permis d'avoir une vision large du projet dans lequel s'inscrivait ma thèse. Je remercie également Amélie Gringault côté UNIE pour sa présence et ses remarques lors des réunions d'avancement de thèse à Saint-Denis. Ces échanges avec la branche ingénierie d'EDF m'ont également fait prendre conscience du rôle de la science dans le développement

et le bon fonctionnement de l'industrie, pour mon cas fournissant l'énergie, qui nous concerne toutes et tous.

Je veux enfin remercier ma famille, ma mère Mireille, mes frères Simon et Jean-Michel, mon beau-père Pierre-Emmanuel, qui m'ont soutenu jusqu'à la fin, et ont préparé un pot de thèse bourguignon bien garni ! Je garde une pensée pour ma sœur Mathilde. Je remercie Quentin, Olivier, Nicolas, Antonin et Chloé qui m'ont entouré de leur solide amitié durant ce long travail. Je remercie ma femme, Ruth, qui m'a accompagné tous les jours durant ce long et tortueux chemin, qui m'a toujours apporté son soutien, ainsi que notre petite fille, auprès de laquelle je m'excuse d'avoir parfois eu en tête la modélisation de joints de grains décorés par des carbures de chrome lors de nos jeux ! Avoir un enfant pendant la thèse n'a jamais été une charge supplémentaire car, contrairement aux idées préconçues, cela oblige à mieux organiser son temps et à se concentrer sur l'essentiel : ce qui constitue également des qualités indispensables à tout chercheur.

Enfin, je dédie ce travail à mon grand-père André Mestre, ingénieur à l'ONERA, qui m'a donné durant toute ma scolarité, jusqu'aux classes préparatoires, des leçons de mathématiques et de physique. Il suivait mes études au jour le jour. J'aurais aimé qu'il soit présent dans cette grande et belle institution de l'Ecole des Mines de Paris qu'il estimait tant, pour assister à ma soutenance de thèse, afin qu'il puisse constater la finalité de toutes ses leçons dont j'ai bénéficié.

# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>III</b>
<b>TABLE DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>XX</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>XXVII</b>
<b>1. REACTEUR A EAU SOUS PRESSION ET GENERATEUR DE VAPEUR .....</b>	<b>XXVII</b>
<b>2. ORIGINES DES POLLUANTS ET LOCALISATION DES ZONES CONFINEES .....</b>	<b>XXVIII</b>
<b>3. DEFINITION DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE ET RETOUR D'EXPERIENCE.....</b>	<b>XXIX</b>
<b>4. OBJECTIFS DE LA THESE .....</b>	<b>XXX</b>
<b>PREMIER CHAPITRE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>1</b>
<b>1. PRESENTATION DES ALLIAGES 600 MA ET TT ET 690TT.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES EN MILIEU SECONDAIRE NOMINAL ET DANS LES ZONES CONFINEES .....</b>	<b>4</b>
2.1. MILIEU SECONDAIRE NOMINAL.....	4
2.2. FACTEUR DE CONCENTRATION.....	4
2.3. EFFET DE LA SOLUBILITE DES ESPECES .....	5
2.4. CONDUCTIVITE IONIQUE ET ESPECES PRESENTES DANS LES ZONES CONFINEES.....	6
2.5. PH DANS LES ZONES CONFINEES.....	7
2.6. SYNTHESE SUR LA DETERMINATION DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES ZONES CONFINEES DU CIRCUIT SECONDAIRE .....	8
<b>3. OXYDATION DE SURFACE ET INTERGRANULAIRE.....</b>	<b>10</b>
3.1. OXYDATION EN MILIEUX MODELES DES ZONES CONFINEES DU CIRCUIT SECONDAIRE .....	10
3.1.1. <i>Phénoménologie de l'oxydation de surface et intergranulaire</i> .....	10
3.1.2. <i>Paramètres liés au milieu</i> .....	12
3.1.3. <i>Modèle de type défauts ponctuels (PDM)</i> .....	19
3.1.4. <i>Oxydation intergranulaire en milieux secondaires</i> .....	22
3.2. OXYDATION DE SURFACE ET INTERGRANULAIRE EN MILIEU PRIMAIRE .....	23
3.2.1. <i>Oxydation de surface et intergranulaire en milieu primaire</i> .....	23
3.2.2. <i>Phénoménologie et mécanismes</i> .....	25
3.2.3. <i>Paramètres matériaux</i> .....	25
3.2.4. <i>Effets de paramètres mécaniques</i> .....	27
3.3. SYNTHESE SUR L'OXYDATION.....	29
<b>4. CORROSION SOUS CONTRAINTE .....</b>	<b>30</b>
4.1. DEFINITION DE L'AMORÇAGE ET DE LA PROPAGATION .....	30
4.2. EFFET DES PRINCIPAUX PARAMETRES SUR LA CSC.....	31
4.2.1. <i>Effet des paramètres liés au milieu</i> .....	31
4.2.2. <i>Effet du matériau et de l'état de surface</i> .....	38
4.3. CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DANS UNE FISSURE.....	42
4.4. SYNTHESE SUR LES PARAMETRES INFLUENÇANT LA CSC DU COTE SECONDAIRE .....	44
4.5. MODELES DE CSC.....	44
4.5.1. <i>Modèle de rupture du film passif</i> .....	45
4.5.2. <i>Oxydation intergranulaire</i> .....	45
4.5.3. <i>Modèles empiriques</i> .....	46
4.5.4. <i>Modèle local de CSC en milieu primaire des REP</i> .....	48
4.5.5. <i>Fonctionnement de code Coriolis pour la simulation de la CSC</i> .....	50



<b>5. SYNTHÈSE SUR LA CSC .....</b>	<b>52</b>
<b>DEUXIÈME CHAPITRE : PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DE MICROSTRUCTURE</b>	
<b>MODELES D'ALLIAGE 600 ET DE TUBES DE GÉNÉRATEUR DE VAPEUR, ET DE MILIEUX</b>	
<b>MODELES DES ZONES CONFINÉES DU CÔTÉ SECONDAIRE .....</b>	
<b>1. MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE.....</b>	<b>55</b>
1.1. ALLIAGES 600 DE L'ÉTUDE.....	55
1.2. OBTENTION DE MATÉRIAUX MODÈLES PAR TRAITEMENT THERMIQUE.....	56
<b>2. CARACTÉRISATION DES MICROSTRUCTURES INITIALES.....</b>	<b>58</b>
2.1. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	58
2.1.1. <i>Taille de grains et texture</i> .....	58
2.1.2. <i>GBC et appauvrissement en chrome</i> .....	59
2.2. MICROSTRUCTURE DU TUBE .....	60
2.2.1. <i>Microstructure à cœur</i> .....	60
2.2.2. <i>Microstructure en peau</i> .....	62
2.2.3. <i>Caractérisation de la précipitation intergranulaire</i> .....	64
2.3. MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX MODÈLES ISSUS DE LA TOLE .....	66
2.3.1. <i>Taille de grains, texture et nature des joints de grains</i> .....	66
2.3.2. <i>Précipitation des carbures de chrome</i> .....	68
2.3.3. <i>Appauvrissement en chrome des joints de grains</i> .....	72
2.4. SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR LA MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE.....	79
<b>3. MILIEUX D'ESSAIS .....</b>	<b>81</b>
3.1. DÉFINITION D'UN MILIEU DE RÉFÉRENCE POUR LES ÉTUDES EN LABORATOIRE .....	81
3.2. DÉFINITION DES MILIEUX D'ESSAI.....	82
3.3. RÉALISATION DES ESSAIS .....	84
3.4. MESURE ET CALCUL DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES .....	85
3.4.1. <i>Méthodologie</i> .....	85
3.4.2. <i>Évolution des paramètres physico-chimiques au cours des essais</i> .....	86
3.5. SYNTHÈSE DE LA COMPOSITION DES MILIEUX ET DES PARAMÈTRES PHYSIQUES MESURÉS ET SIMULÉS PAR MULTÉQ .....	91
<b>TROISIÈME CHAPITRE : OXYDATION DE SURFACE ET INTERGRANULAIRE .....</b>	
<b>95</b>	
<b>1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....</b>	<b>95</b>
<b>2. EFFET DE LA CONDUCTIVITÉ ET DE LA COMPOSITION DU MILIEU SUR L'OXYDATION EN MILIEU BASIQUE .....</b>	<b>96</b>
2.1. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MILIEU SUR L'OXYDATION DE SURFACE .....	96
2.1.1. <i>Effet de la composition chimique du milieu sur la morphologie des oxydes de surface</i> .....	96
2.1.2. <i>Analyse chimique de la composition des oxydes de surface formés dans les milieux 200SCI3b et SCI1b</i> .....	103
2.1.3. <i>Synthèse</i> .....	109
2.2. EFFET DU MILIEU ET DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE 600 SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....	110
2.2.1. <i>Morphologie des oxydes intergranulaires en milieu basique</i> .....	111
2.2.2. <i>Composition chimique des oxydes intergranulaires formés sur l'état S2</i> .....	113
2.3. EFFET DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DU MILIEU ET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA CINÉTIQUE D'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....	120
2.3.1. <i>Composition chimique du milieu</i> .....	120
2.3.2. <i>Microstructure</i> .....	121
2.3.3. <i>Conductivité</i> .....	123
2.3.4. <i>Durée d'exposition</i> .....	124

2.4. SYNTHÈSE.....	125
<b>3. EFFET DU PH SUR L'OXYDATION .....</b>	<b>125</b>
3.1. EFFET DU PH SUR L'OXYDATION.....	125
3.1.1. Effet du pH sur l'oxydation de surface.....	126
3.1.2. Nature des couches d'oxyde interne et externe.....	127
3.2. EFFET DU PH SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....	131
3.2.1. Morphologie des pénétrations d'oxydes intergranulaires.....	131
3.2.2. Rôle du pH sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.....	134
3.3. SYNTHÈSE SUR L'EFFET DU PH ET DE LA CONDUCTIVITÉ.....	135
<b>4. DISCUSSION SUR LES PARAMÈTRES INFLUENÇANT L'OXYDATION .....</b>	<b>137</b>
4.1. EFFET DE LA MICROSTRUCTURE.....	137
4.2. EFFET MILIEU.....	138
4.2.1. Effet des chlorures et des sulfates.....	139
4.2.2. Effet du pH.....	141
4.2.3. Effet de la conductivité.....	143
<b>5. CONCLUSION SUR LA CARACTÉRISATION DE L'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....</b>	<b>143</b>
<b>QUATRIÈME CHAPITRE : MODELISATION DE L'OXYDATION INTERGRANULAIRE.....</b>	<b>147</b>
<b>1. MODELISATION DES JOINTS DE GRAINS .....</b>	<b>147</b>
1.1. DÉFINITION DU JOINT FILAIRE .....	147
1.2. JOINTS FILAIRES MODÈLES.....	148
<b>2. STRATÉGIE DE MODELISATION .....</b>	<b>149</b>
<b>3. MODELISATION DES ÉTATS NON APPAUVRIS .....</b>	<b>153</b>
3.1. À PARTIR D'UNE BASE DE DONNÉES GÉNÉRÉES À PARTIR DE JOINTS DE GRAINS « REELS ».....	153
3.2. À PARTIR D'UNE BASE DE DONNÉES GÉNÉRÉE À PARTIR DES PARAMÈTRES MATÉRIELLES .....	156
3.2.1. Création de la base de données .....	156
3.2.2. Effet du nombre de joints de grains et de la longueur des joints de grains .....	157
3.2.3. Résultats de la modélisation .....	158
3.3. ANALYSE CRITIQUE LA MODELISATION DES ÉTATS SANS APPAUVRISSEMENT EN CHROME DES JOINTS DE GRAINS.....	160
<b>4. MODELISATION DES ÉTATS APPAUVRIS .....</b>	<b>160</b>
4.1. IDENTIFICATION À PARTIR D'UNE BASE DE DONNÉES GÉNÉRÉE À PARTIR DES PARAMÈTRES MATÉRIELLES SUR L'ÉTAT S2.....	161
4.2. APPLICATION AUX ÉTATS S1 ET STT.....	161
4.3. ESTIMATION DU TAUX DE CR MINIMAL POUR DISTINGUER PHASE NOMINALE ET PHASE APPAUVRIE ....	163
<b>5. CONCLUSIONS SUR LA MODELISATION DE L'OXYDATION INTERGRANULAIRE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>164</b>
<b>CINQUIÈME CHAPITRE : DÉFINITION D'UN CRITÈRE D'AMORÇAGE .....</b>	<b>167</b>
<b>1. MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES .....</b>	<b>167</b>
1.1. IDENTIFICATION DE LA PROFONDEUR D'OXYDATION CRITIQUE.....	167
1.1.1. Essai de traction <i>in-situ</i> au MEB.....	167
1.1.2. Observation au MEB des joints de grains oxydés et éventuellement rompus.....	169
<b>2. CALCUL DE LA CONTRAINTE CRITIQUE D'AMORÇAGE.....</b>	<b>169</b>
2.1. DÉFINITION DE L'AGREGAT POLYCRISTALLIN.....	169
2.2. LOIS DE COMPORTEMENT .....	171
2.3. DISTRIBUTION DES CONTRAINTES AU SEIN DE L'AGREGAT .....	174

2.4.	DEFINITION DU CRITERE D'AMORÇAGE DE FISSURES.....	176
<b>3.</b>	<b>CRITERE D'AMORÇAGE IDENTIFIE POUR LES MATERIAUX DE L'ETUDE .....</b>	<b>176</b>
3.1.	COMPARAISON DES COURBES DE TRACTION IN-SITU AU MEB ET D'UN ESSAI NORME .....	177
3.2.	OBSERVATION DE LA RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS OXYDES .....	179
3.3.	PROFONDEURS DES JOINTS DE GRAINS OXYDES ROMPUS ET NON ROMPUS.....	181
<b>4.</b>	<b>IDENTIFICATION D'UN CRITERE DE RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS OXYDES .....</b>	<b>184</b>
4.1.	IDENTIFICATION DU CRITERE DE RUPTURE EN UTILISANT LES COURBES DE TRACTION DES ESSAIS NORMES .....	185
4.2.	IDENTIFICATION DU CRITERE DE RUPTURE EN UTILISANT LES PROPRIETES MECANQUES DES COURBES DE TRACTION OBTENUES IN-SITU AU MEB .....	187
4.3.	DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU CRITERE D'AMORÇAGE.....	190
4.4.	SYNTHESE SUR L'IDENTIFICATION DU CRITERE DE RUPTURE.....	193
<b>5.</b>	<b>DISCUSSION .....</b>	<b>194</b>
5.1.	CHEMIN DE FISSURATION DE L'OXYDE INTERGRANULAIRE .....	194
5.2.	CRITERES DE RUPTURE DES JOINTS DE GRAINS OXYDES.....	195
5.2.1.	<i>Essais de traction in-situ sur éprouvettes pré-oxydées.....</i>	<i>195</i>
5.2.2.	<i>Essais micromécaniques.....</i>	<i>196</i>
5.3.	ESTIMATION D'UN CRITERE DE TYPE « TENACITE » DE L'OXYDE INTERGRANULAIRE .....	197
5.3.1.	<i>Base de données.....</i>	<i>197</i>
5.3.2.	<i>Evolution de <math>\sigma_{crit}</math> avec <math>p_{oxcrit}</math> .....</i>	<i>198</i>
5.3.3.	<i>Critère de type « ténacité » de l'oxyde intergranulaire.....</i>	<i>199</i>
<b>6.</b>	<b>SYNTHESE .....</b>	<b>201</b>
<b>SIXIEME CHAPITRE : OXYDATION ET FISSURATION INTERGRANULAIRES SUR DES EPROUVETTES DE CSC .....</b>		<b>205</b>
<b>1.</b>	<b>LISTE DES EPROUVETTES DE CSC ET CALCUL DES CHAMPS DE CONTRAINTE SUR LES EPROUVETTES C-RING ET U-BEND .....</b>	<b>205</b>
1.1.	GEOMETRIE ET MISE EN FORME DES EPROUVETTES DE CSC .....	206
1.1.1.	<i>Eprouvettes C-ring.....</i>	<i>206</i>
1.1.2.	<i>Eprouvettes U-bend.....</i>	<i>206</i>
1.2.	SIMULATION DU CHAMP DE CONTRAINTE SUR LES EPROUVETTES C-RING.....	208
1.3.	SIMULATION DU CHAMP DE CONTRAINTE SUR UNE EPROUVETTE U-BEND .....	211
<b>2.</b>	<b>METHODOLOGIE DE DEPOUILLEMENT DES ESSAIS DE CSC .....</b>	<b>214</b>
2.1.	IDENTIFICATION DES PENETRATIONS D'OXYDE ET DES FISSURES .....	214
2.2.	POSITION DES DEFANTS INTERGRANULAIRES .....	216
2.3.	LE CAS PARTICULIER DU MILIEU SCL1A .....	217
<b>3.</b>	<b>OXYDATION INTERGRANULAIRE DES EPROUVETTES DE CSC .....</b>	<b>220</b>
3.1.	EPROUVETTES C-RING ISSUES DU TUBE .....	220
3.1.1.	<i>Après 250 h d'oxydation .....</i>	<i>220</i>
3.1.2.	<i>Après 1000 h d'oxydation .....</i>	<i>221</i>
3.2.	EPROUVETTES U-BEND ISSUES DE LA TOLE APRES TRAITEMENTS THERMIQUES STT ET S2.....	223
<b>4.</b>	<b>FISSURATION DES EPROUVETTES DE CSC .....</b>	<b>224</b>
4.1.	EPROUVETTES C-RINGS ISSUES DU TUBE .....	224
4.1.1.	<i>Après 250 h d'exposition .....</i>	<i>224</i>
4.1.2.	<i>Après 1000 h et 2250 h d'exposition .....</i>	<i>224</i>
4.2.	EPROUVETTES U-BEND .....	226
4.2.1.	<i>Milieux neutres SCIXn.....</i>	<i>226</i>

4.2.2. Milieu SCI1a .....	227
<b>5. DISCUSSION DES RESULTATS DE CORROSION SOUS CONTRAINTE .....</b>	<b>229</b>
5.1. EFFET D'UN CHARGEMENT MECANIQUE SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....	229
5.2. EFFET DE L'ETAT DE SURFACE SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE .....	230
5.3. EFFET DU MILIEU SUR L'OXYDATION INTERGRANULAIRE ET LA FISSURATION .....	231
5.3.1. Effet de la conductivité .....	231
5.3.2. Effet du pH.....	231
5.4. ESTIMATION DES VITESSES DE FISSURATION SUR LES EPROUVETTES C-RING ET U-BEND .....	232
5.5. AMORÇAGE DE FISSURES SUR LES EPROUVETTES C-RING .....	232
<b>6. APPLICATION DU MODELE LOCAL DE CSC AUX EPROUVETTES C-RING.....</b>	<b>235</b>
6.1. APPLICATION DU MODELE D'OXYDATION AUX C-RINGS .....	235
6.2. ZONES D'AMORÇAGE ET PROFONDEURS MINIMALES DE FISSURES SUR LES EPROUVETTES C-RING... 237	
6.2.1. Estimation des contraintes intergranulaires sur l'éprouvette C-ring.....	237
6.2.2. Critère d'amorçage .....	239
6.3. CONCLUSION SUR LES EPROUVETTES DE CSC .....	241
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>243</b>
1. CONCLUSIONS.....	243
2. PERSPECTIVES.....	245
<b>REFERENCES .....</b>	<b>247</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>259</b>
<b>ANNEXE 1 : ACQUISITION DES CARACTERISTIQUES MECANQUES DES MATERIAUX.....</b>	<b>259</b>
1. EPROUVETTES DE TRACTION PRELEVEES DANS LES TUBES .....	259
2. EPROUVETTES DE TRACTION PRELEVEES DANS LA TOLE .....	260
3. COMPARAISON DES ESSAIS MECANQUES NORMES ET SUR LA PLATINE DE TRACTION IN-SITU AU MEB A TEMPERATURE AMBIANTE .....	260
<b>ANNEXE 2 : DONNEES DES PROFONDEURS DE PENETRATIONS D'OXYDES ET DE FISSURES SUR LES ECHANTILLONS.....</b>	<b>262</b>
1. PROFONDEUR ET PROFONDEUR PROJETEE DES PENETRATIONS D'OXYDES SUR LES PLAQUETTES.....	262
2. PROFONDEURS DE DEFAUTS SUR LES PLAQUETTES D'OXYDATION .....	263
3. PROFONDEUR DE DEFAUTS SUR LES EPROUVETTES C-RING .....	267
4. PROFONDEURS DE DEFAUTS SUR LES U-BENDS .....	271
<b>ANNEXE 3 : TRACE DES PROFILS DES ELEMENTS MINEURS AU MET .....</b>	<b>272</b>
<b>ANNEXE 4 : EVALUATION DES CALCULS MULTEQ SUR LES MILIEUX TESTES .....</b>	<b>273</b>
<b>ANNEXE 5 : RAPPEL DE LA DEFINITION DU TENSEUR DES CONTRAINTES ET DU TENSEUR D'ELASTICITE .....</b>	<b>275</b>
<b>ANNEXE 6 : DETAILS DES DONNEES UTILISEES DANS LA BIBLIOGRAPHIE, NOUVEAU CRITERE D'AMORÇAGE ET ESSAIS DE TRACTION A TEMPERATURE AMBIANTE.....</b>	<b>276</b>
1. ESSAIS SUPPLEMENTAIRES REALISES EN MILIEUX SECONDAIRES .....	276
2. ESSAIS EN MILIEU PRIMAIRE (BIBLIOGRAPHIE).....	277
3. RESULTATS D'IDENTIFICATION DU NOUVEAU CRITERE DE RUPTURE .....	278



## Table des figures

Figure 1 : schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression (REP) [2].....	xxvii
Figure 2 : schéma du générateur de vapeur [4] .....	xxviii
Figure 3 : dégradations observées du côté secondaire sur des tubes en alliage 600TT extraits sur site : a) corrosion intergranulaire sur un tube ne présentant pas de corrosion sous contrainte [13] , b) fissures intergranulaires de corrosion sous contrainte [14] .....	xxix
Figure 4 : zones confinées au niveau de la plaque à tubes et évolution du dugeonnage (a) « partially expanded », (b) « fully expanded », (c) « fully expanded with top kiss roll » [20].....	xxx
Figure 5 : principales étapes de la fabrication des tubes de générateurs de vapeur par Vallourec [27] 2	
Figure 6 : exemples de précipitation en carbures de chrome sur des alliages 600 contenant a) 0.04 %at (0.19 %mass), les petites flèches indiquent des petits carbonitrides de titane et b) 0.06% at (0.29 %mass) de C après un traitement SA (1100°C 30min) puis TT (704°C 12h) [28].....	2
Figure 7 : évolution de la concentration en chrome (en % at.) en fonction de la distance au joint de grains pour un alliage Ni-Cr-Fe-C à a) différentes températures pendant 100h et b) pour différentes tailles de grains après 100h à 700°C [30].....	3
Figure 8 : évolution de la solubilité massique de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec la concentration a) en NaOH et b) NaCl pour différentes températures [50] .....	5
Figure 9 : a) conductivités mesurées pour des solutions contenant 1.5M de NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou CaCl <sub>2</sub> à différentes températures, b) simulation par MULTEQ de la forme prise par Na et SO <sub>4</sub> selon la température [51] .....	6
Figure 10 : écarts entre le pH <sub>280°C</sub> simulé par MULTEQ et mesuré pour différentes compositions de milieux modèles de CSC secondaire [51] .....	7
Figure 11 : évolution du pH moyen (275-320°C) dans les zones confinées à partir de données extraites sur site industriel en fonction de l'année [57] .....	8
Figure 12 : identification des conditions physico-chimiques probables dans les zones confinées à 300°C. Les flèches représentent des gammes de variation possibles du potentiel d'électrode. [37].....	9
Figure 13 : a) exemple de couche d'oxyde formée en milieu pH <sub>320°C</sub> =4 après 3500h d'exposition à 320°C dans un milieu contenant entre autres des chlorures et du PbO, b) profil GDEOS de la couche d'oxydes de surface .....	11
Figure 14 : images MEB de la surface oxydée d'un alliage 800 en milieu basique contenant 0,3M NaCl et 0,15 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après 24h d'oxydation à 300°C avec un pH <sub>300°C</sub> =9.32 [65].....	11
Figure 15 : profils de composition par GDEOS en % massique des éléments O, Ni, Cr et Fe après oxydation d'échantillons en alliage 600MA en milieu sulfates à 320°C pendant plusieurs milliers d'heures a) un pH=5, b) un pH=8 et c) un pH=9.5 .....	12
Figure 16 : diagramme de Pourbaix à 300°C du a) Ni et du b) Cr dans H <sub>2</sub> O, a <sub>ion</sub> =10 <sup>-6</sup> , A <sub>gaz</sub> =1, A <sub>solid</sub> =1 [20]. Les éléments du Tableau 5 ont été reportés : bleu [87], rouge [89] et vert [61] .....	14
Figure 17 : diagrammes de Pourbaix à 300°C du a) Ni et du b) Cr dans le système ternaire Fe-Cr-Ni dans H <sub>2</sub> O, [Fe(aq)]=[Ni(aq)]=[Cr(aq)]=10e-6 mol/L [[91]. Les éléments du Tableau 5 ont été reportés : bleu [87], rouge [89] et vert [61].....	15
Figure 18 : Effet de l'application d'une surtension sur la composition de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 600 en fonction du pH à 315°C [61] dans les milieux décrits dans le Tableau 5. OCP= Open Circuit Potential.....	15
Figure 19 : a) diagramme de Pourbaix du système S-H <sub>2</sub> O, a <sub>liquid</sub> =a <sub>solid</sub> =a <sub>gaz</sub> =1, a <sub>dissolved sulfides</sub> =10 <sup>-1</sup> [92]. Les rectangles bleus sont relatifs aux conditions du , b) diagramme de Pourbaix Ni-S-H <sub>2</sub> O 300°C, a <sub>ion</sub> =10 <sup>-6</sup> , a <sub>dissolved sulfides</sub> =10 <sup>-1</sup> , a <sub>gaz</sub> =a <sub>solid</sub> =1 [92]. Les carrés bleus correspondent aux conditions des essais de la Figure 39.....	16
Figure 20 : a) courbes de polarisation cathodiques et anodiques avec un pouvoir oxydant croissant des courbes 1 à 3 [93] , b) potentiel d'équilibre de différents couples rédox en fonction du pH à 600 K, pour le soufre les +6 et -2 correspondent aux degrés d'oxydation (327°C) [37].....	17
Figure 21 : schéma de déstabilisation des couches passives par la présence de chlorures dans le milieu aqueux sur du 690TT [95] .....	18

Figure 22 : a) réactions prises en compte dans la 2 <sup>ème</sup> version du modèle des défauts ponctuels, $V_m$ = lacune cationique dans le métal, $VM\chi$ + lacune cationique sur le sous-réseau cationique, $Mi\chi$ + = interstitiel cationique, $M^{\delta+}_{(aq)}$ = cation à l'interface dans la couche externe ou la solution, $M_M$ = cation métallique sur un site cationique du sous-réseau cationique, $VO$ = lacune anionique (oxygène) dans l'oxyde, $O_o$ = oxygène sur un site anionique du sous réseau anionique, $MO_{x/2}$ = oxyde stœchiométrique. Les réactions (1), (2), (4), (5) et (6) laissent l'interface où elles se produisent immobile, contrairement aux réactions (3) et (7) [104], b) évolution du potentiel d'électrode aux différentes interfaces [103]....	20
Figure 23 : ajout de réactions impliquant le soufre au modèle PDM. $S_o$ = soufre sur le sous-réseau anionique, $MS_{x/2}$ = couche stœchiométrique de sulfure métallique. La réaction (i) est non conservative [65,106].....	21
Figure 24 : mécanisme d'amorçage de piqûres par l'action du $Cl^-$ proposé dans le modèle des défauts ponctuels [103] .....	21
Figure 25 : cartographies d'analyses chimiques filtrées en a) O et b) Cr d'une pénétration d'oxydes, c) et d) profils MET-EDS après 5000h d'oxydation d'alliage 600 en milieu 1% NaOH à 320°C ( $pH_{320^\circ C}=10.1$ ) .....	22
Figure 26 : a) vue MEB SE, b)vue MET et c) cartographies EDS-MET d'une pénétration d'oxydes sur de l'alliage 690TT oxydé 7000h à 320°C en milieu acide $pH_{320^\circ C}=4$ contenant du Pb et du S [67].....	23
Figure 27 : schéma de la structure des couches d'oxydes en surface après oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire REP [124].....	24
Figure 28 : images MET HAADF et cartographies EDS-MET de pénétrations d'oxydes en milieu primaire sur de l'alliage 600 après a) 1000h d'oxydation à 360°C avec 2,1 ppm de $H_2$ [28] b) 1270h d'oxydation à 350°C avec 1.8 ppm de $H_2$ [125], le milieu primaire simulé par de l'eau déminéralisée avec 1000 ppm de B et 2 ppm de Li .....	24
Figure 29 : Effet des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire et la formation d'un oxyde stable riche en chrome [140].....	27
Figure 30 : a) influence du taux de déformation sur des éprouvettes de traction pré-déformées puis oxydées à 360°C en milieu primaire hydrogéné pendant 1000h [138] et b) profondeur de pénétrations d'oxydes après 200, 1000 et 2000h d'oxydation à 360°C sur des C-rings dans les zones de contraintes plastiques et élastiques [142] .....	28
Figure 31 : 316L poli OPS oxydé 1000h sous charge constante à 340°C en milieu primaire hydrogéné, $P=165-170$ bar (25-35 cc soit 2.2 à 3.1 ppm) ou oxygéné (11 ppm) [113] .....	29
Figure 32 : a) position des profondeurs d'amorçages physiques et d'ingénieur en fonction du temps ; b) schéma de détermination du $K_{ISCC}$ [150] .....	30
Figure 33 : Effet du pH sur la vitesse de fissuration à 315°C dans différents milieux modèles de CSC secondaire pour l'alliage 600MA [152] .....	31
Figure 34 : effet du pH et de la teneur en ions sulfate sur la sensibilité à la CSC pour les alliages a) 600MA et b) 600TT .....	32
Figure 35 : a) comparaison de la sensibilité à la CSC et b) du potentiel pour différents alliages en fonction du pH pour $[SO_4^{2-}] = 0.6$ M .....	33
Figure 36 : Effet d'espèces oxydantes sur le potentiel de corrosion de l'alliage 600 en milieu 40% NaOH [154]. L'axe des ordonnées représente la valeur de la surtension correspondante. ....	34
Figure 37 : potentiel (V/ESH) de corrosion de l'alliage 600 en présence d'oxygène et d'hydrazine en fonction de la concentration en oxygène dissous, du rapport $N_2H_4/O_2$ et de la température (250°F=120°C et 520°F=270°C) [40].....	35
Figure 38 : a) réduction du temps à l'amorçage de fissures de CSC dans l'alliage 600 avec l'augmentation du potentiel/ESH [37], b) Effet de la polarisation sur la vitesse de fissuration de l'alliage 600 pour différents traitements thermiques en milieu 10% NaOH à 315°C [155].....	36
Figure 39 : effet de l'ajout d'oxyde de Cu ou de Cu métallique, ou d'une polarisation sur la vitesse de fissuration par CSC d'alliages 600 MA et 600 TT [73] .....	37
Figure 40 : a) effet de la variation du taux de Cr sur des alliages Fe-Ni-Cr sur le temps d'amorçage en eau pure à 360°C; b) effet de la variation du taux de Ni pour 3 taux de Cr pour des alliages ternaires	

Fe-Cr-Ni sur la profondeur de fissuration sur des U-bends après 2000h d'exposition à un milieu 10% soude à 325°C [37].....	38
Figure 41 : a) temps à l'amorçage de fissures en milieu primaire à 350°C d'un alliage 600 en fonction du taux de couverture intergranulaire par des carbures de chrome (unité arbitraire), b) temps à l'amorçage de la CSC dans de l'eau pure à 360°C pour différentes microstructures [37].....	39
Figure 42 : a) Oxyde formé en fond d'une fissure intergranulaire de CSC en milieu 20 %soude à 330°C pendant 1040h , b) schéma de la composition des oxydes et du mécanisme d'oxydation conduisant à de la fissuration [160] .....	39
Figure 43 : structures de dislocations dans a) un alliage 600 MA et b) un alliage 600TT [161] ; c) image MEB et d) cartographie de désorientation après déformation autour de carbures de chrome intergranulaires [118].....	40
Figure 44 : CSC de C-rings en 690TT en milieu 10% NaOH+PbO à 330°C pour différents états de surface et niveaux de contrainte appliquée à l'Apex [162].....	41
Figure 45 : a) évolution du potentiel et du pH en surface et en fond de fissure, obtenue à partir de données expérimentales sur de la corrosion cavernueuse, b) effet de la présence d'oxygène sur l'évolution de la chimie dans une fissure [35].....	43
Figure 46 : densité de courant anodique en pointe de fissure en fonction du temps dans le modèle de rupture du film passif [177] .....	45
Figure 47 : a) schéma d'un grain sur lequel des joints de grains sont simulés, b) maillage d'une éprouvette C-rings, c) exemple d'un lot de joints de grains décorés par des carbures dont l'oxydation peut être simulée .....	50
Figure 48 : a) agrégat polycristallin tractionné uniaxialement, b) exemple de répartition des contraintes sur les joints de grains d'un polycristal après une traction uniaxiale, c) répartition des contraintes intergranulaire et modélisation par une loi normale .....	51
Figure 49 : exemple du trajet de fond de fissure sur un C-ring après simulation.....	52
Figure 50 : position des traitements thermique appliqués sur la tôle dans un diagramme TTT pour l'alliage 600 [31]. Les blocs sont introduits en four chaud. Les cinétiques de chauffage et de refroidissement ne sont pas connues. La position des courbes de précipitation peut varier avec le taux de carbone.....	57
Figure 51 : procédure de détermination du GBC, a) image MEB en électrons secondaires originale, b) image seuillée pour ne laisser apparaître que les carbures, c) tracé du joint de grains à la main en rouge et d) image reconstruite avec le joint de grains et les carbures en vision 1D (avec un zoom sur une petite portion).....	60
Figure 52 : représentation des axes X Y Z en repère direct pour les observations du tube .....	60
Figure 53 : cartographie d'orientations selon l'axe Z pour le tube en alliage 600 MA à cœur, pas de 500 nm .....	61
Figure 54 : Distribution de la nature des joints de grains à cœur du tube U442 .....	61
Figure 55 : Figures de pôles inverses obtenues à cœur du tube en alliage 600 MA. L'échelle représente le multiple de la densité uniforme (MUD) d'orientation présente par rapport à une répartition aléatoire. ....	61
Figure 56 : a) cartographie d'orientations selon l'axe Z et b) cartographies de désorientation Kernel aux 3èmes voisins pour le tube en alliage 600 MA à l'extrados - pas de 300 nm. L'échelle indique la désorientation moyenne entre le pixel central et ses plus proches voisins. ....	62
Figure 57 : défauts initiaux à la surface d'un tube an alliage 600MA; a) délaminage, b) déchaussement de précipités, c) zone fortement écrouie .....	63
Figure 58 : image MEB SE sur une lame mince préparée par amincissement électrolytique extraite du tube en alliage 600MA.....	64
Figure 59 : a) micrographie STEM HAADF et profils EDS associés sur b) un carbure et c) sur une portion de joint de grains entre 2 carbures sur le tube en alliage 600MA .....	65
Figure 60 : distributions des tailles de carbures et des distances intercarbures aux joints de grains pour le tube en alliage 600MA, avec des classes de 200 nm de large, centrées sur la limite minimale de la classe.....	66



Figure 61 : cartographies d'orientations cristallines selon l'axe Z après les traitements a) MA (pas de 1,5 $\mu\text{m}$ ), b) S1 (pas de 10 $\mu\text{m}$ ) et c) STT (pas de 8 $\mu\text{m}$ ) .....	67
Figure 62 : figures de pôles inverses de la tôle à l'état MA. L'échelle représente le multiple de la densité uniforme (MUD) d'orientation présente par rapport à une répartition aléatoire. Les valeurs sont moyennées avec une demi-largeur de 10° .....	68
Figure 63 : distributions de la nature des joints de grains obtenus à l'issue des différents traitements thermiques de la tôle. La fréquence élevée de joints de grains de faible désorientation (5-15°) sur l'état SA est probablement due à la présence de rayures .....	68
Figure 64 : images MEB en électrons secondaires de la microstructure des joints de grains pour les différents états métallurgiques a) SA, b) MA, c) S1, d) S2 et e) STT .....	69
Figure 65 : a) image FSD, b) cartographies des phases et c) cartographies d'orientations acquises sur la tôle en alliage 600 à l'état MA (pas = 100 nm) .....	70
Figure 66 : distributions expérimentales des tailles de carbures et des distances intercarbures aux joints de grains pour les traitements thermiques a) SA, b) MA, c) S1, d) S2 et e) STT. Les classes font 200 nm de large et sont centrées sur la limite minimale de la classe. Pour le MA, les flèches indiquent que la dernière valeur affichée contient toutes les valeurs supérieures à 2000 nm. ....	71
Figure 67 : a) micrographie STEM-HAADF d'un carbure intergranulaire sur la tôle à l'état MA, b) profil EDS perpendiculaire au carbure. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage	72
Figure 68 : a) micrographie STEM-HAADF d'un joint de grains sur la tôle à l'état MA, b) schématisation de la position des carbures sur le joint de grains et c) profil EDS entre 2 carbures indiqué par une flèche verte. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage .....	73
Figure 69 : a) et c) images STEM-HAADF, b) profil EDS sur un joint de grains à l'état SA ne montrant pas d'appauvrissement en chrome, d) profil EDS sur un joint de grains montrant un léger appauvrissement. La présence de carbures intergranulaires est indiquée par des flèches bleues. Les traits en pointillés représentent le taux nominal de Cr dans l'alliage .....	73
Figure 70 : micrographie STEM-HAADF et cartographies élémentaires par STEM-EDS du Ni, du Cr et du Fe d'un joint de grains en présence de carbures intergranulaires sur le matériau à l'état S1 .....	74
Figure 71 : a) micrographie STEM HAADF et profils EDS de composition sur b) un carbure et c) une portion de joint de grains entre 2 carbures de chrome intergranulaires pour le matériau à l'état S1. Les traits en pointillés représentent le taux nominal de Cr dans l'alliage .....	74
Figure 72 : pointés (en % at) réalisés le long d'un joint de grains près d'un carbure sur le matériau à l'état S1 .....	75
Figure 73 : a) micrographie STEM HAADF et b) profil EDS de composition entre deux carbures. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage .....	75
Figure 74 : image MEB SE sur une lame mince du matériau à l'état STT mettant en évidence la présence de carbures intergranulaires et de carbures intragranulaires autour du joint de grains .....	76
Figure 75 : a) image STEM HAADF sur l'état STT, b) profil EDS en %at. Le trait en pointillés indique le taux de Cr nominal .....	76
Figure 76 : a) image STEM HAADF sur l'état STT, b) profil EDS en %at. Le trait en pointillés indique le taux de Cr nominal. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage .....	77
Figure 77 : a) Micrographie STEM HAADF, profils EDS sur b) un carbure intergranulaire et c) une portion de joint de grains entre 2 carbures de chrome intergranulaires pour l'état STT. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage. ....	77
Figure 78 : schéma de la microstructure autour des joints de grains après le traitement thermique STT sur la tôle T265 .....	78
Figure 79 : teneur moyenne en Cr (%at) et écarts-types associés aux joints de grains pour les différents traitements thermiques appliqués .....	79
Figure 80 : schéma de l'autoclave, du panier avec les échantillons et du doigt de gant pour la mesure de la température [4] .....	85
Figure 81 : Evolution du pH avec la concentration en ions acétates (ppm) à 25°C et 320°C pour le milieu Sb. Le pH mesuré à 25°C et calculé à partir de l'analyse chimique du milieu avant essai sont positionnés sur la courbe, ainsi que l'incertitude de mesure sur la mesure finale en ions acétates. ....	88

Figure 82 : Evolution du pH à 25 et 320°C avec la concentration en ions Na<sup>+</sup> pour le milieu Sb avec la composition mesurée après 250h d'essai. Le pH mesuré à 25°C et calculé à partir de l'analyse chimique du milieu sont positionnés sur la courbe. La valeur de pH<sub>320°C</sub> retenue est obtenue en prenant la concentration en ions Na<sup>+</sup> qui serait cohérente avec la mesure de pH à 25°C ..... 89

Figure 83 : schéma des plaquettes, localisation de la surface polie avant oxydation et découpe..... 96

Figure 84 : images MEB, observation de la surface des plaquettes à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans les milieux a) 200SCI1b (BSE) et b) SCI1b (SE) et c) Sb (SE, 250h) et d) Sb (BSE) ..... 97

Figure 85 : a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état MA après 1000h d'oxydation dans le milieu 200SCI2b, pointés EDS b) sur l'oxyde de surface, c) une plaquette et d) un filament ..... 98

Figure 86 : a) Image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI2b, Pointés EDS sur b) le film d'oxyde en extrême surface et c) sur une particule pyramidale ..... 99

Figure 87 : micrographies MEB SE de surface des joints de grains des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 250h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2 ..... 100

Figure 88 : micrographies MEB BSE de surface des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 1000h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les flèches bleues indiquent la position de joints de grains. .... 101

Figure 89 : micrographies MEB SE de surface des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 1000h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les flèches bleues indiquent la position de joints de grains et les flèches rouges de filaments de Ni. .... 102

Figure 90 : a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 oxydée 1000h dans le milieu 200SCI3b et b) pointé EDS sur une particule riche en cuivre ..... 103

Figure 91 : image STEM HAADF, vue globale de la lame mince extraite sur une plaquette polie à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans le milieu 200SCI3b ..... 103

Figure 92 : micrographie STEM HAADF permettant de bien visualiser la structure de la couche d'oxyde interne sur le grain C ..... 104

Figure 93 : a) image STEM HAADF de la couche d'oxyde interne sur le grain C, b) profil perpendiculaire à la surface, c) et d) profils parallèles à la surface respectivement dans la zone compacte et poreuse ..... 105

Figure 94 : a) image STEM HAADF, b) – c) clichés de diffraction acquis à l'ouverture de chacune des pénétrations intergranulaires et c) sur la couche interne et l'oxyde de surface. .... 105

Figure 95 : image STEM HAADF, vue d'ensemble de la lame FIB extraite sur la plaquette à l'état S2 oxydée pendant 1000h dans le milieu SCI1b. La zone encadrée en rouge correspond à celle où ont été faites les analyses présentées par la suite..... 107

Figure 96 : a) et b) images MET en fond clair des couches d'oxyde formées en surface du grain C, c) image défocalisée pour mettre en évidence les pores présents aux interfaces indiquées par des flèches rouges. Détail de la zone encadrée en rouge sur la Figure 95. .... 107

Figure 97 : a) image STEM HAADF de la couche d'oxyde formée en surface du grain C, profils EDS b) des éléments Ni, Cr, Fe et O c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na, Cl. Les lignes en pointillés correspondent aux différentes interfaces sur l'image STEM HAADF et les profils EDS..... 108

Figure 98 : schématisation des couches d'oxydes interne et externe dans les différents milieux basiques ..... 110

Figure 99 : images MEB BSE des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées sur les plaquettes à l'état MA après 1000h d'oxydation dans les milieux a) 200SCI1b, b) SCI1b, c) Sb (250h) et d) Sb. Les flèches bleues indiquent la présence de carbures intergranulaires et les flèches rouges de la fin de la pénétration d'oxydes. .... 111

Figure 100 : images MEB SE InLens (pour avoir une meilleure résolution) de pénétrations d'oxydes après 250h d'oxydation dans le milieu Sb pour les états a) MA et b) S2..... 112

Figure 101 : images MEB BSE de joints de grains oxydés observés en coupe transverse sur des plaquettes exposées au milieu SCI1b pendant 1000h dans les états a) MA, b) S1, c) S2 et d) STT. 113

Figure 102 : image STEM HAADF des pénétrations d'oxydes à proximité de la surface sur la lame mince extraite sur une plaquette à l'état 2 dans le milieu 200SCI3b ..... 114

Figure 103 : vue globale de la pénétration d'oxyde PenB sur la lame mince extraite sur une plaquette à l'état S2 dans le milieu 200SCI3b. les flèches bleues indiquent des zones intergranulaire non oxydées .....	114
Figure 104 : a) image STEM HAADF sur le début de la pénétration B, b) profil EDS des éléments Ni, Cr, Fe et O et c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na et Cl .....	115
Figure 105 : a) image STEM HAADF acquise à mi-profondeur de la pénétration B, b) profil EDS des éléments Ni, Cr, Fe et O et c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na et Cl. Les pics d'éléments mineurs sont montrés par des flèches de même couleur que l'élément.....	116
Figure 106 : image MET en fond clair du début de Pen B .....	117
Figure 107 : a) image HAADF sur PenB, cartographies des éléments b) O, c) Ni, d) Fe, e) Cr, f) Cu et g) S. Les flèches blanches indiquent des surconcentrations de l'élément considéré .....	118
Figure 108 : a) image HAADF de la pointe de pénétration, cartographies des éléments b) O, c) Ni, d) Fe, e) Cr, f) Cu et g) S. Les numéros indiquent des pointés EDS .....	118
Figure 109 : a) et b) images MEB SE de pénétrations d'oxydes après 1000h d'oxydation de l'état S2 dans le milieu SCI1b.....	120
Figure 110 : méthodologie de mesure des profondeurs de pénétrations d'oxyde .....	120
Figure 111 : profondeurs des pénétrations d'oxydes intergranulaires pour l'état STT en fonction de la conductivité en fin d'essai dans 3 milieux après 1000h d'exposition présentant des paramètres physico-chimiques proches mais de composition chimique très différente. Les gros points représentent les moyennes .....	121
Figure 112 : profondeurs des pénétrations intergranulaires d'oxyde mesurées sur les plaquettes après 1000h d'exposition au milieu SCI1b en fonction a) du taux de Cr aux joints de grains (% at.), b) du GBC. Les gros points représentent les moyennes.....	122
Figure 113 : pourcentage de pénétrations d'oxydes ayant atteint au moins un carbure ET s'arrêtant sur un carbure intergranulaire (le premier ou un suivant) pour l'état MA exposé aux différents milieux ..	123
Figure 114 : profondeurs des pénétrations d'oxydes dans les différents milieux basiques après 1000h d'oxydation pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les gros points représentent les moyennes.....	123
Figure 115 : profondeurs des pénétrations d'oxyde dans les différents milieux basiques après 250h d'oxydation pour l'état MA. Les gros points représentent les moyennes .....	124
Figure 116 : images MEB SE de la surface après 1000h d'oxydation pour l'état S2 pour les milieux a) SCI1b, b) SCI2n et c) et d) SCI1a.....	126
Figure 117 : méthodologie de mesure des épaisseurs d'oxydes dans les milieux par seuillage dans les milieux a) et b) SCI1b et c) et d) SCI1a .....	127
Figure 118 : évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne après 1000h d'oxydation dans les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b en fonction de l'écart au pH neutre à 320°C en fin d'essai .....	128
Figure 119 : a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 après 1000h d'oxydation en milieu SCI1a ; pointés EDS b) sur l'oxyde de surface et c) sur une zone écaillée.....	129
Figure 120 : a) image MEB SE en coupe transverse de l'oxyde de surface sur un échantillon à l'état S1 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a, b) profil EDS des éléments Cr, Fe, Ni et O et c) Al, Si et S .....	130
Figure 121 : a) image MEB SE de la surface de la plaquettes à l'état S1 après 1000h d'oxydation en milieu SCI2a, , b) pointé EDS sur une particule riche en Cu et S .....	130
Figure 122 : a) image MEB SE d'une pénétration d'oxyde formée sur l'état S1 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a, b) profil EDS des éléments Cr, Fe, Ni et O et c) Al, Si et S. La flèche indique le pic de Ni et de S au niveau du liseré clair dans la pénétration d'oxydes .....	131
Figure 123 : images MEB SE de pénétrations d'oxyde après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI2n pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1, d) S2 et e) SA.....	132
Figure 124 : images MEB SE, pénétration d'oxydes sur les plaquettes dans les états a) et b) MA, c) STT, d) S2 et e) SA après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a. Les flèches bleues indiquent la présence de carbures intergranulaires et les flèches rouges de la fin de la pénétration d'oxydes.....	133

Figure 125 : profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde dans les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b pour les différents états métallurgiques en fonction de l'écart neutre au pH à 320°C et une conductivité dans l'intervalle 70-90 mS/cm à 25°C en fin d'essai .....	134
Figure 126 : profondeurs des pénétrations intergranulaires d'oxyde mesurées sur les plaquettes après 1000h d'exposition au milieu SCI1a en fonction a) du taux de Cr aux joints de grains (% at.), b) du GBC. Les gros points représentent les moyennes.....	135
Figure 127 : profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde dans les différents milieux pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2 après 1000h d'oxydation en fonction de la conductivité finale mesurée à 25°C .....	135
Figure 128 : schéma de synthèse sur l'effet a) des paramètres matériaux et b) des paramètres physico-chimiques sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde dans des milieux secondaires modèles des zones confinées.....	136
Figure 129 : diagramme de Pourbaix superposés des systèmes S-H <sub>2</sub> O et Ni-S-H <sub>2</sub> O à 300°C, $A_{ion}=10^{-6}$ , $A_{sulfides\ dissous}=-1$ , $A_{gas}=1$ , $A_{solid}=1$ [92]. Les conditions des milieux SCIXy après 1000h à 320°C (en supposant les potentiels électrochimiques proches du couple H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> ) sont indiqués.....	140
Figure 130 : profondeur de pénétrations d'oxydes moyennes en fonction de l'écart au pH neutre pour les milieux SCXy, X=1 ou 2 et y=a,n ou b après 1000h d'oxydation.....	141
Figure 131 : exemple de modélisation 1D des joints de grains avec les 3 phases.....	148
Figure 132 : modélisation d'un joint de grain oxydé à l'état MA.....	148
Figure 133 : exemple de base de données générée pour l'état MA à partir du GBC et de la taille moyenne des carbures.....	149
Figure 134 : profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les états MA, S1, S2 et STT après 1000h d'oxydation dans les différents milieux basiques testés, respectivement moyennes et maximales a) et b) pour l'approche linéaire et c) et d) pour l'approche logarithmique .....	152
Figure 135 : profondeur d'oxydation intergranulaire prédite en fonction de la profondeur mesurée a) et b) pour des joints de grains où l'oxyde intergranulaire n'a pas encore atteint de carbure, c) et d) pour les joints de grains où l'oxyde a atteint au moins un carbure de chrome. Les figures a) et c) sont représentées en fonction de la durée d'essais, les figures b) et d) en fonction du milieu. La droite rouge correspond à la bissectrice des graphes.....	154
Figure 136 : image MEB BSE de l'oxydation autour de carbures intragranulaires après 250 h d'exposition au milieu SCI1b .....	155
Figure 137 : profondeurs d'oxydation intergranulaire calculées avec les paramètres identifiés à partir des profondeurs maximales jusqu'à a) 1000 h et b) 100 000 h d'oxydation pour les phases nominales (bleu) et carbures (vert) .....	155
Figure 138 : oxydation d'un joint de grains avec des carbures (échelle de temps logarithmique) .....	156
Figure 139 : a) population de joints de grains générés pour l'état MA, b) inverse de la fréquence cumulée des profondeurs de pénétrations d'oxyde après 1000 h d'oxydation, c) cinétique d'oxydation après 1000 h d'oxydation des différentes phases et d) cinétique d'oxydation de chaque joint de grains. La conductivité est égale à 170 mS/cm à 25°C.....	157
Figure 140 : effet du nombre de joints de grains simulés sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire a) moyennes et b) maximales pour des longueurs de joints de grains comprises entre 8 et 20 µm. Le GBC est choisi égal à 0,3, la taille de carbures est égale à 250 nm et la conductivité est égale à 170 mS/cm.....	158
Figure 141 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état MA pour chacun des milieux. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.....	159
Figure 142 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxyde observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état SA pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.....	159
Figure 143 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état S2 pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains. Figures servant à l'identification des paramètres $b_{depl}$ et $C_{depl}$ .....	161

Figure 144 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxyde observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état S1, et c) moyennes et d) maximales pour l'état STT pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains. ....	162
Figure 145 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état STT pour chacun des milieux testés en le supposant non appauvri. Simulation réalisée sur 200 joints de grains. ....	163
Figure 146 : a) géométrie d'une éprouvette de traction utilisée pour les essais in-situ au MEB, b) dimensions de l'éprouvette.....	167
Figure 147 : principe de l'essai de traction in situ au MEB à 300°C a) avec et b) sans acquisition intermédiaire d'images MEB de la surface.....	168
Figure 148 : pénétration d'oxyde a) non rompue, b) rompue lors de l'essai de traction (état STT, 1000h, Milieu SCI2b) .....	169
Figure 149 : exemple d'agrégat de 172 grains avec a) une représentation des grains (une couleur par grain) et b) une représentation des mailles (une couleur par maille). Le repère orthonormé est précisé, ainsi que la position des nœuds nO, nX et nY pour les conditions aux limites.....	170
Figure 150 : a) vue de l'agrégat cubique de 172 grains et de 10 mm de côté et b) calcul d'agrégats après une déformation de 0.008 pour l'alliage 600 STT .....	173
Figure 151 : Courbes contrainte/déformation simulées sur un agrégat polycristallin en considérant soit la contrainte principale $\sigma_1$ la plus élevée (courbe orange), soit la contrainte équivalente de Von Mises (courbe bleue) et la courbe de traction normée expérimentale de référence à 320°C pour a) l'alliage 600 STT et b) l'alliage 600 S2 .....	173
Figure 152 : a) distribution des contraintes principales et b) évolution de l'écart-type des contraintes principales en fonction de la contrainte moyenne dans l'agrégat (courbe bleue). Cette évolution peut être décrite par une loi exponentielle (courbe orange). La flèche indique la position de la contrainte moyenne de la figure de gauche .....	174
Figure 153 : distribution a) des contraintes et b) de la déformation équivalente de Von Mises en fonction de la distance aux joints de grains, traction uniaxiale sur un agrégat polycristallin de 291 grains de 316L avec un maillage grossier (coarse), moyen (medium) et fin (fine) [219] .....	175
Figure 154 : identification de la contrainte critique d'amorçage à partir de la distribution gaussienne des contraintes principales calculée à l'issue de l'essai de traction in-situ.....	176
Figure 155 : courbe force/déplacement mesurée lors d'un essai de traction in-situ au MEB (courbe orange). Un décalage de la courbe est effectué (courbe bleue) pour corriger le fait que la force mesurée est non nulle après déchargement de l'éprouvette. ....	177
Figure 156 : comparaison des essais de traction in-situ au MEB à 300°C à l'essai de traction réalisé à 320°C sur une éprouvette normée a) pour les états S1 et S2 et b) pour l'état STT. Seul le domaine plastique est représenté .....	178
Figure 157 : images MEB en électrons secondaires de joints de grains oxydés et rompus après oxydation dans le milieu Sb pendant 1000h pour les états a) S1 (Tm-S1-1000-Sb) et b) STT (Tm-TT-1000-Sb).....	179
Figure 158 : images MEB en électrons secondaires d'une amorce de fissure sur une éprouvette de traction à l'état STT oxydée pendant 1000h dans le milieu SCI2b (Tm-STT-1000-SCI2b-1). Les flèches rouges indiquent la présence de l'oxyde intergranulaire et les flèches jaunes l'interface métal/oxyde rompu.....	180
Figure 159 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaires a) non rompue, b) rompue au sein de l'oxyde et c) rompue à l'interface alliage/oxyde observées sur la tôle à l'état S1 oxydé pendant 1000h dans le milieu SCI1a (Tm-S1-1000-SCI1a). Les flèches rouges indiquent la présence de l'oxyde intergranulaire de part et d'autre de la fissure et les flèches jaunes l'interface métal/oxyde rompu. ....	181
Figure 160 : distribution des profondeurs de pénétrations d'oxyde ayant rompu ou non sur des éprouvettes de traction MEB pré-oxydées dans l'état S1 exposées aux milieux Sb pendant a) 250 et b) 1000h, c) SCI2b pendant 250h, et SCI1a pendant 1000h pour les états d) S1 et e) S2 .....	182

Figure 161 : distribution des profondeurs de pénétrations d'oxydes ayant amorcé ou non des fissures sur des éprouvettes de traction MEB pré-oxydées dans l'état STT exposés au milieu Sb pendant a) 250 et b) 1000h, et SCI2b pendant c) 250h et d) et e) 1000h. ....	183
Figure 162 : a) critère d'amorçage identifié pour chacun des couples matériau/milieu et b) même représentation en prenant cette fois l'écart entre la contrainte critique et la limite d'élasticité $R_{p0.2}$ déterminée à partir des essais normés à 320°C .....	186
Figure 163: courbe de traction à 320°C pour un essai normé (éprouvette cylindrique de diamètre 10 mm) et courbe de traction in-situ recalée à 300°C obtenues sur une éprouvette en alliage 600 à l'état S2 .....	187
Figure 164 : écart-type des contraintes intergranulaires en fonction de la contrainte principale moyenne appliquée dans l'agrégat pour l'essai normé (en bleu) et les essais in-situ (en orange) pour les états a) STT et b) S2 .....	188
Figure 165 : a) critère de rupture en contrainte critique et b) critère de rupture intégrant l'écart à la limite d'élasticité identifiés à partir des courbes de traction in-situ MEB .....	190
Figure 166 : exemple de représentation d'une détermination du critère d'amorçage en prenant en compte toutes les profondeurs de joints de grains oxydés et rompus. La profondeur d'oxydation critique et la contrainte critique identifiées à partir de la méthodologie initiale sont également positionnées. ....	191
Figure 167 : identification du nouveau critère de rupture pour les éprouvettes de traction in-situ au MEB .....	192
Figure 168 : a) contrainte intergranulaire en fonction de la profondeur de pénétration d'oxyde pour des fissures amorcées à l'état STT dans les milieux Sb et SCI2b, b) différence entre la contrainte intergranulaire et la limite d'élasticité du matériau pour les états STT et S1 en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire .....	192
Figure 169 : évolution de a) $\sigma_{crit}$ en fonction de $p_{ox}$ , b) l'écart entre $\sigma_{crit}$ et la limite d'élasticité du matériau pour des éprouvettes en alliage 600 oxydé en milieux primaire et secondaire des zones confinées. Les valeurs de $p_{ox}$ et $\sigma_{crit}$ sont obtenues par méthode statistique ou essai micromécanique sur un joint individuel. Les courbes représentent une estimation de la « ténacité apparente » de l'oxyde intergranulaire. La courbe bleue fait référence aux essais en milieu primaire, rouge aux essais de cette étude et noire à tous les essais .....	198
Figure 170 : a) estimation de la ténacité apparente de l'oxyde intergranulaire, la courbe de tendance bleue fait référence aux essais en milieu primaire, rouge aux essais de cette étude et noire à tous les essais ; b) Estimation de la ténacité apparente de l'oxyde intergranulaire obtenue en soustrayant la limite d'élasticité à la contrainte critique, la courbe de tendance moyenne est tracée en trait plein et l'enveloppe en traits pointillés.....	200
Figure 171 : a) éprouvette C-ring non contrainte, b) montage de deux éprouvettes C-ring contraintes à « bords jointifs » sur une vis en acier inoxydable.....	206
Figure 172 : a) présentation du banc de mise en forme des éprouvettes U-bend, b) Exemple d'éprouvette U-bend mise en forme .....	207
Figure 173 : exemple d'éprouvette C-ring découpée et enrobée. La position de l'apex correspondant au lieu de la contrainte maximale et le repère (X,Y) sont indiqués. ....	208
Figure 174 : champ de contrainte simulé à 320°C sur une éprouvette C-ring à bords jointifs issue du tube en alliage 600 MA.....	209
Figure 175 : Déplacement selon l'axe X de la vis et température imposés à l'éprouvette C-ring à chaque instant du calcul (unité arbitraire). ....	210
Figure 176 : profil de la contrainte équivalente de von Mises et de la contrainte principale à l'extrados en fonction a) de l'angle entre l'apex et le point de mesure et b) de la distance projetée à l'apex (positionné à 0 mm).....	210
Figure 177 : schéma de la mise en forme de l'éprouvette U-bend dans la simulation. Les axes X et Y sont valables pour le reste des figures et photos du montage. ....	211
Figure 178 : a) position de l'extrados, profils b) de la contrainte de von Mises à 20°C et c) de la déformation plastique cumulée à l'extrados pour différents niveaux de serrage. ....	212

Figure 179 : a) position de l'extrados, profils b) de la contrainte de von Mises à 20°C et c) de la déformation plastique cumulée à l'extrados pour différents rayons de courbure imposés .....	213
Figure 180 : profils de la contrainte de Von Mises à 20°C estimée pour les éprouvettes U-bend mises en essai pour les alliages 600 STT et S2. La dilatation thermique n'a pas été prise en compte. L'apex correspond à la position X = 0.....	214
Figure 181 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaire après 250h d'oxydation dans les milieux a) SCI2b et b) 200SCI3b .....	215
Figure 182 : images MEB en électrons secondaires montrant la différence de contraste entre a) une pénétration d'oxyde et b) une fissure sur une éprouvette C-ring après 1000 h d'exposition dans le milieu SCI2b. ....	215
Figure 183 : images MEB en électrons secondaires d'exemples de fissures observées sur des éprouvettes C-ring après 250 h d'exposition dans les milieux a) 200SCI3b et b) SCI2b.....	215
Figure 184 : localisation des pénétrations d'oxyde et des fissures sur une éprouvette C-ring après 1000 h d'essai dans le milieu SCI2b.....	216
Figure 185 : a) position des défauts en X et Y et b) profondeur des défauts intergranulaires selon leur nature et leur position projetée X pour l'éprouvette U-bend à l'état S2 exposée 2250 h au milieu SCI2n. ....	217
Figure 186 : Vue globale au niveau de l'apex de deux éprouvettes C-ring en alliage 600 MA (U442), exposées 1000 h au milieu a) SCI2b et b) SCI1a.....	217
Figure 187 : fissure principale observée sur une éprouvette C-ring en alliage 600 MA exposée 1000 h au milieu SCI1a et zoom sur le fond de la fissure principale.....	218
Figure 188 : images MEB en électrons secondaires d'un défaut « fermé » observé sur une éprouvette C-ring en alliage 600 MA exposée 1000h au milieu SCI1a et zoom sur une zone « dissoute » proche du joint de grains. Les zones enrichies en S et C confirmées par EDS au MEB sont indiquées sur la figure. ....	219
Figure 189 : répartition des défauts intergranulaires « fermés » et des fissures ouvertes sur les éprouvettes C-ring en alliage 600 MA (U442) contraintes à bords jointifs exposées 1000 h dans le milieu SCI1a. Chaque symbole correspond à une éprouvette différente. ....	220
Figure 190 : illustration de la couche d'oxyde de surface et d'une pénétration d'oxyde.....	220
Figure 191 : a) distribution des profondeurs et profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les éprouvettes C-ring dans les différents milieux en fonction de leur conductivité après 250 h d'oxydation, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 65-75 mS/cm. Les valeurs sont présentées dans l'Annexe 2. ....	221
Figure 192 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaire observées sur des éprouvettes C-rings issues du tube en alliage 600 MA après 1000 h d'oxydation dans les milieux a) SCI2b et b) 200SCI3b.....	222
Figure 193 : a) distribution des profondeurs et profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les éprouvettes C-ring dans les différents milieux en fonction de leur conductivité après 1000 h, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 70-90 mS/cm. Les valeurs sont présentées dans l'Annexe 0. ....	222
Figure 194 : distributions des profondeurs et profondeurs moyennes des fissures mesurées pour chaque éprouvette C-ring exposée aux différents milieux en fonction de leur conductivité après 250 h. 3 éprouvettes C-ring ont été mises en essai dans la plupart des conditions. ....	224
Figure 195 : images MEB en électrons secondaires de fissures observées sur des éprouvettes C-ring après 1000 h d'exposition dans les milieux a) 200SCI3b et b) SCI2b. ....	225
Figure 196 : exemple d'une fissure amorcée sur un défaut de surface sur une éprouvette C-ring en alliage 600MA exposée 1000 h au milieu SCI1n.....	225
Figure 197 : a) distributions des profondeurs et profondeurs moyennes des fissures mesurées pour les éprouvettes C-ring exposées aux différents milieux en fonction de leur conductivité après 1000 h, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 70-90 mS/cm. 3 éprouvettes C-rings ont été mises en essai dans la plupart des conditions.....	226
Figure 198 : a) fissure et b) défaut fermé observés sur l'éprouvette U-bend Ub-S2-1000-SCI1a .....	228

Figure 199 : image MEB SE et cartographies EDS des éléments O, Ni, S, Fe et Cr sur un défaut fermé observé sur l'éprouvette U-bend Ub-S2-1000-SCI1a.....	228
Figure 200 : profondeurs des défauts intergranulaires sur les éprouvettes U-bend à l'état a) S2 et b) STT exposées 1000 h au milieu SCI1a. ....	229
Figure 201 : distribution des profondeurs de fissures et de pénétrations d'oxyde dans les différents milieux basiques après 250 h (1 <sup>ère</sup> classe 0-400 nm, 20 classes, position de la barre centrée sur la valeur minimale de la classe) sur les éprouvettes C-ring en alliage 600MA (U442). Seuls les milieux ayant conduit à de l'oxydation intergranulaire et/ou de la fissuration sont représentés .....	233
Figure 202 : distribution des profondeurs de fissures et de pénétrations d'oxydes (1 <sup>ère</sup> classe 0-400 nm, 20 classes, position de la barre centrée sur la valeur minimale de la classe) sur les éprouvettes C-ring en alliage 600MA (U442).....	234
Figure 203 : application du modèle d'oxydation intergranulaire aux éprouvettes C-rings en alliage 600 MA, comparaisons entre les profondeurs a) moyennes et b) maximales mesurées et simulées avec le jeu de paramètres identifié au chapitre 4. Simulation réalisée sur 200 joints de grains. ....	236
Figure 204 : écarts-types des contraintes intergranulaires en fonction de la contrainte moyenne appliquée à un agrégat de 172 grains pour les tubes en alliage 600 MA (U442). La courbe bleue correspond à la courbe extraite du calcul d'agrégat, la courbe orange à une loi modèle reliant contrainte moyenne et écart-type des contraintes dans l'agrégat décrite dans l'Équation 27.....	238
Figure 205 : exemple de répartition des contraintes dans un agrégat polycristallin pour la coulée des tubes en alliage 600MA (U442) avec une contrainte moyenne de 280 MPa .....	239
Figure 206 : a) profil de la contrainte de Von Mises et des contraintes intergranulaires maximales pour l'intervalle de confiance considéré sur l'extrados de l'éprouvette C-ring. Intervalles de confiance à 63% (1 écart-type=std), 95% (2 écarts-types) et 99% (3 écarts-types) et b) profondeur d'oxydation minimale à atteindre pour amorcer des fissures et différence entre la contrainte globale et la limite d'élasticité à 320°C sur le C-ring en alliage 600 MA (U442). ....	240
Figure 207 : simulation de l'oxydation intergranulaire pour 20 joints de grains sur le tube en alliage 600 MA (U442), avec un GBC=16% et une taille moyenne de carbures de 131 nm. La conductivité du milieu simulé est de 70 mS/cm à 25°C. ....	240
Figure 208 : géométrie des éprouvettes de traction prélevées dans les tubes (en mm) .....	259
Figure 209 : courbe de contrainte vraie/déformation vraie issue d'un essai de traction à 320°C pour le tube en alliage 600 MA U442 .....	259
Figure 210 : Géométrie des éprouvettes de traction cylindriques prélevées dans la tôle T265 .....	260
Figure 211 : courbes de contrainte/déformation plastique vraie pour les essais de traction sur les états a) S1 et b) STT à température ambiante pour les 2 géométries d'éprouvettes et les 2 banc d'essais de traction (normé et platine in-situ au MEB) .....	261
Figure 212 : profondeur projetée en fonction de la profondeur pour toutes les mesures de pénétrations d'oxydes.....	262
Figure 213 : profondeur moyenne en fonction de la profondeur médiane de pénétrations d'oxydes pour toutes les plaquettes oxydées .....	263
Figure 214 : profils de concentration en éléments mineurs dans une pénétration d'oxydes représentées a) pour les données brutes et b) après traitement (milieu 200SCI3b, 1000h d'exposition, état S2)...	272
Figure 215 : comparaison entre le pH mesuré et le pH simulé via MULTEQ à 25°C pour les milieux préparés. La régression linéaire avec son équation et le coefficient de corrélation sont représentés. ....	274
Figure 216 : comparaison entre la conductivité mesurée et la conductivité simulée via MULTEQ à 25°C pour les milieux préparés. La régression linéaire avec son équation et le coefficient de corrélation sont représentés, ainsi qu'une approche par une loi polynomiale de degré 2.....	274
Figure 217 : contraintes dans les différentes directions.....	275
Figure 218 : comparaison de la contrainte critique à rupture entre les essais de cette étude, des résultats présentés en annexe et de la bibliographie en milieu primaire en fonction a) de la profondeur critique et b) de l'inverse de la racine de la profondeur critique avec le nouveau critère de rupture. ....	278
Figure 219 : comparaison de la contrainte critique à rupture entre les essais de cette étude, des résultats présentés en annexe et de la bibliographie en milieu primaire en fonction a) de la profondeur critique et	



b) de l'inverse de la racine de la profondeur critique. Les lois de comportements sont identifiées avec les propriétés mécaniques des essais de traction-in situ au MEB ..... 279

## Liste des tableaux

Tableau 1 : composition chimique (%mass) de l'alliage 600 et 690 selon les spécifications du code de construction RCC-M 4102 (ed. 2018) pour les tubes de GV [21].....	1
Tableau 2 : caractéristiques mécaniques de l'alliage 600 et 690 selon les spécifications du code de construction RCC-M 4102 (ed. 2018) pour les tubes de GV [21].....	1
Tableau 3 : exemple des traitements SA+TT sur de l'alliage 600 dans la bibliographie, durée et température des traitements SA et TT, %C en %at et %mass et taux de Cr intergranulaire ainsi que l'étendue de la zone déchromée observée .....	3
Tableau 4 : exemples de milieux revenant fréquemment dans la bibliographie, liste non exhaustive ...	9
Tableau 5 : composition et épaisseur de couches d'oxydes dans des milieux de compositions et pH différents .....	13
Tableau 6 : milieux d'essais et nature des espèces soufrés dans les couches passives à 300°C [65]	17
Tableau 7 : mesures par XPS du %at de soufre et des degrés d'oxydations correspondant dans les oxydes de surface suite à 2500 à 3000h en milieu sulfate à 320°C .....	17
Tableau 8 : profondeur et largeur des pénétrations d'oxyde formées sur un alliage 600 sans carbure et avec carbures intergranulaires [119]. Les deux microstructures sont obtenues par des traitements thermiques différents à partir de la même coulée initiale. ....	27
Tableau 9 : exemples d'énergies d'activations pour l'amorçage et la propagation de la CSC en milieu secondaire .....	37
Tableau 10 : densité, profondeurs moyenne et maximale de fissures mesurées sur des éprouvettes C-ring à l'état de réception et après polissage puis finition à l'OPS oxydée 500h en milieu 0.5M NOh et 1000 ppm de PbO à 315°C [84] .....	42
Tableau 11 : constantes associées à l'expression de la loi de propagation du modèle soude .....	46
Tableau 12 : paramètres de la loi de propagation associée au modèle sulfate [4].....	47
Tableau 13 : Origine des alliages et dimension .....	55
Tableau 14 : composition chimique des matériaux étudiés .....	56
Tableau 15 : propriétés mécaniques des alliages étudiés .....	56
Tableau 16 : traitements thermiques appliqués à la tôle T265 et objectif pour chacun des traitements thermiques.....	57
Tableau 17 : gamme de polissage utilisée pour les observations au MEB.....	58
Tableau 18 : contraintes résiduelles mesurées par DRX sur le tube en alliage 600MA .....	63
Tableau 19 : densité des défauts initiaux en surface des tubes et profondeurs projetées moyenne et maximale atteintes pour tous les défauts initiaux confondus .....	64
Tableau 20 : taille de grains mesurée pour les échantillons issus de la tôle après les différents traitements thermiques .....	66
Tableau 21 : valeurs moyennes des GBC et écarts-types mesurés sur les échantillons extraits de la tôle après différents traitements thermiques .....	69
Tableau 22 : données cristallographiques des phases recherchées lors de l'indexation des cartographies EBSD fournies par le logiciel Aztec .....	70
Tableau 23 : teneur minimale en Cr mesurée pour chaque profil acquis perpendiculairement aux joints de grains et numéro du joint de grains associé .....	78
Tableau 24 : récapitulatif des propriétés microstructurales des matériaux .....	79
Tableau 25 : composition nominale moyenne (en ppm massiques) de l'eau secondaire dans les GV des centrales françaises entre 2008 et 2011, mesurées lors de la desséquestration des espèces piégées dans le GV .....	81
Tableau 26 : composition (en ppm massiques) du milieu concentré issu des suivis de desséquestration et du milieu de référence .....	82

Tableau 27 : paramètres physiques calculés à 270°C du milieu concentré issu des suivis de desséquestration et du milieu de référence moyen en laboratoire .....	82
Tableau 28 : composition des milieux d'essais (en ppm massiques) et conductivité mesurée à 25°C avant essai.....	84
Tableau 29 : variation au cours des essais de la concentration en acétates, de la mesure de pH et de conductivité mesurés à 25°C avant et après les différentes phases des essais .....	87
Tableau 30 : pH des différents milieux mesuré avant essai à 25°C et calculé à 25°C et 320°C à l'aide du logiciel MULTEQ. Pour les milieux SCIXn (cases en jaune) la deuxième valeur à 320C est une valeur corrigée en utilisant la méthodologie développée précédemment. ....	90
Tableau 31 : Valeur de pH à 25°C, estimation du pH à 25 et 320°C à partir de l'analyse chimique et « pH corrigé » simulé à 25 et 320°C en fin d'essai .....	90
Tableau 32 : valeurs de conductivité à 25°C mesurée après essai et de pH à 320°C « corrigés » simulés par MULTEQ, valeurs qui seront retenus comme les paramètres physiques des milieux pendant les essais.....	92
Tableau 33 : liste des plaquettes d'oxydation introduites dans les milieux d'essai et durées cumulées associées.....	95
Tableau 34 : liste des distances interplanaires (en Å) correspondant aux anneaux et tâches de diffraction et mesurés à partir des clichés de la figure 11 .....	106
Tableau 35 : liste de distances interréticulaires (en Å) mesurées sur les clichés de diffraction et des associations à des oxydes de Ni, Fe et/ou Cr .....	106
Tableau 36 : Quantifications (en % at) effectuées sur des boîtes dans chacune des couches de la Figure 97 .....	108
Tableau 37 : quantification EDS associés aux pointés présentés sur la Figure 108 .....	119
Tableau 38 : concentrations (en ppm massiques) de certains éléments métalliques mesurées par ICP-AES dans les solutions après essai .....	142
Tableau 39 : profondeurs moyennes et écarts-types des profondeurs de pénétrations d'oxydes après 1000h d'oxydation à 320°C en milieu primaire (pH <sub>320°C</sub> =7,2 ; [H <sub>2</sub> ] = 20 mL H <sub>2</sub> /kg H <sub>2</sub> O).....	151
Tableau 40 : paramètres des lois linéaires et logarithmiques utilisés pour modéliser l'effet de la conductivité. Les paramètres <i>plin02</i> et <i>plog02</i> sont fixés ; les autres paramètres sont ajustés.....	152
Tableau 41 : paramètres identifiés pour modéliser l'effet de la conductivité sur la cinétique d'oxydation intergranulaire des différentes phases .....	153
Tableau 42 : liste des joints de grains sélectionnés pour l'identification des paramètres pilotant la cinétique d'oxydation intergranulaire pour les phases nominale et carbure .....	153
Tableau 43 : paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire des phases nominales et carbures.....	156
Tableau 44 : paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation de la phase « appauvrie » et le phase carbure. Les autres paramètres utilisés pour l'identification sont rappelés. ....	161
Tableau 45 : paramètres pilotant l'oxydation intergranulaire pour chacune des phases .....	165
Tableau 46 : constantes d'élasticité d'un monocristal d'alliage 600 et paramètres correspondant pour un polycristal, valeurs extrapolées à 320°C. ....	172
Tableau 47 : paramètres identifiés pour modéliser la loi de comportement cristalline des matériaux étudiés .....	173
Tableau 48 : valeurs des paramètres de la loi STD( $\sigma$ )=f( $\sigma$ ) pour les matériaux utilisés pour identifier le critère d'amorçage .....	175
Tableau 49 : matrice d'essais des éprouvettes de traction in-situ au MEB .....	177
Tableau 50 : limite d'élasticité Rp <sub>0,2</sub> (MPa) pour les essais de traction normés à 320°C et pour les essais in-situ au MEB à 300°C .....	179
Tableau 51 : moyennes et écart-types des profondeurs de pénétrations d'oxydes n'ayant pas amorcé de fissure ou ayant amorcé des fissures, profondeurs minimales et maximales d'amorces de fissures mesurées, fraction de joints de grains rompus.....	184
Tableau 52 : comparaison des contraintes finales mesurées et simulées. La valeur de la limite d'élasticité Rp <sub>0,2</sub> déterminée à partir de l'essai normé est rappelée pour chaque matériau. ....	185

Tableau 53: paramètres identifiés pour la loi de comportement cristalline des matériaux étudiés sur les courbes de traction normées et sur les courbes de traction in-situ au MEB.....	188
Tableau 54 : contrainte finale mesurée et calculée, $R_{p0.2}$ , contrainte critique $\sigma_{crit}$ et écart entre la contrainte critique et $R_{p0.2}$ ( $\Delta R_{p0.2}$ ) identifiées à partir des deux types de courbe. Les valeurs sont données en MPa .....	189
Tableau 55 : critère de rupture du côté secondaire .....	193
Tableau 56 : critères de rupture en milieux primaire et secondaire .....	195
Tableau 57 : ténacité et énergie de rupture d'oxydes à base Fe-Ni-Cr et comparaison avec des valeurs estimées à partir d'essais de rupture de joints de grains oxydés.....	201
Tableau 58 : comparaison entre les profondeurs d'oxydation ayant amenée à des fissures ou non sur les éprouvettes de traction MEB, sur les plaquettes équivalentes prélevées sur la tôle. ....	202
Tableau 59 : liste des essais de corrosion sous contrainte réalisés à 320°C. Les éprouvettes C-ring sont issues du tube en alliage 600 MA et les éprouvettes U-bend de la tôle dans les états STT et S2.....	205
Tableau 60 : liste des éprouvettes U-bend mises en essais et valeur de l'écartement interbranches	207
Tableau 61 : profondeurs des pénétrations d'oxyde sur les éprouvettes U-bend et sur les plaquettes à l'état STT et S2 après exposition dans les milieux neutres.....	223
Tableau 62 : profondeur de fissures sur les éprouvettes U-bend pour les états S2 et STT après 1000 et 2250 h d'exposition aux milieux SCIXn. ....	227
Tableau 63 : comparaison des profondeurs (en $\mu\text{m}$ ) de pénétrations d'oxyde sur les éprouvettes C-ring et les plaquettes à l'état MA (polies OPS) entre les différents milieux.....	231
Tableau 64 : profondeurs de fissures maximales dans les U-bends et les C-rings exposés aux milieux SCI1a 1000 h et SCI2n 2250 h. ....	232
Tableau 65 : paramètres des lois de plasticité cristalline pour la coulée de l'alliage 600 MA (U442) à 320°C.....	238
Tableau 66 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SCI1b en $\mu\text{m}$ .....	263
Tableau 67 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SCI2b en $\mu\text{m}$ .....	263
Tableau 68 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SCI3b en $\mu\text{m}$ .....	264
Tableau 69 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI1b en $\mu\text{m}$ .	264
Tableau 70 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI2b en $\mu\text{m}$ .	264
Tableau 71 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu Sb en $\mu\text{m}$ .....	265
Tableau 72 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI1a en $\mu\text{m}$ .	265
Tableau 73 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI2a en $\mu\text{m}$ .	265
Tableau 74 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI1n en $\mu\text{m}$ .	266
Tableau 75 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI2n en $\mu\text{m}$ .	266
Tableau 76 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SCI1b en $\mu\text{m}$ .....	267
Tableau 77 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SCI2b en $\mu\text{m}$ .....	267
Tableau 78 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SCI3b en $\mu\text{m}$ .....	268
Tableau 79 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1b en $\mu\text{m}$ .....	268
Tableau 80 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2b en $\mu\text{m}$ .....	269
Tableau 81 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu Sb en $\mu\text{m}$ .....	269
Tableau 82 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1a en $\mu\text{m}$ .....	270

Tableau 83 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2a en $\mu\text{m}$ .....	270
Tableau 84 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1n en $\mu\text{m}$ .....	270
Tableau 85 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2n en $\mu\text{m}$ .....	270
Tableau 86 : profondeur de pénétration d'oxydes sur les U-bends .....	271
Tableau 87 : profondeur de fissures sur les U-bends .....	271
Tableau 88 : milieux préparés pour les essais en autoclaves ou pour des vérifications, par fioles de 50 mL ou 2L, avec les valeurs de pH et conductivité mesurée en mS/cm et simulés à 25°C, ainsi que la valeur simulée à 320°C .....	273
Tableau 89 : récapitulatif des données sur les critères de rupture de joints de grains oxydés supplémentaires en milieux secondaires .....	276
Tableau 90 : critère de ruptures pour les éprouvettes testés dans des milieux secondaire modèles des zones confinées issus des matériaux U45MA, T265 et T266. Pour le U45MA les lois de comportement ont été identifiées à partir d'essais de traction rationnelle et in-situ au MEB.....	277
Tableau 91 : récapitulatif des données extraites de la bibliographie sur les critères de rupture de joints de grains oxydés en milieu primaire .....	277



**Page à arracher afin de se repérer plus facilement dans la nomenclature des matériaux et des milieux :**

Cette page récapitule les matériaux et milieux utilisés. Afin de faciliter la bonne compréhension du document, et pour permettre au lecteur de pouvoir retrouver facilement quelles sont les caractéristiques de chacun des matériaux et milieux, il est proposé de disposer de cette page en parallèle du document au cours de sa lecture.

**Matériaux :**

	Nom	Traitement thermique	GBC	Appauvrissement en chrome
Tôle	MA	980°C 45min	0,25±0,13	Non
	SA	1150°C 30 min + trempe à l'eau	0,22±0,05	Non
	S1	1150°C 30 min + trempe à l'air	0,47±0,14	Oui
	S2	S1+650°C 2h	0,59±0,07	Oui
	STT	S1+715°C 12h	0,55±0,09	Oui
Tube	A600 MA U442	1060°C sous ammoniac craqué	0,16±0,04	Non

**Milieux :**

En ppm massiques	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Acétates	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Gamme de conductivité mesurée 25°C mS/cm fin d'essai	Ecart au pH neutre après 1000h d'essai à 320°C (simulation)
<b>200SCI1b</b>	200	55000	14000	20000	50-70	+2,3
<b>200SCI2b</b>	200	55000	20000	24000	70-80	+2,2
<b>200SCI3b</b>	200	55000	86000	72000	170-170	+3,0
<b>SCI1b</b>	28000	30000	17000	30000	70-90	+2,1
<b>SCI2b</b>	56000	60000	34000	64000	120-120	+2,2
<b>Sb</b>	56000	60000	0	37000	70-80	+2,4
<b>SCI1n</b>	15000	1000	25000	23500	70-80	+0,8
<b>SCI2n</b>	30000	1000	20000	27500	70-80	+0,9
<b>SCI1a</b>	28000	30000	17000	22000	70-70	-0,5
<b>SCI2a</b>	2800	3000	1700	1850	10-15	-0,6



# Introduction générale

## 1. Réacteur à eau sous pression et générateur de vapeur

Le parc nucléaire français est composé de 56 réacteurs nucléaires, qui représentent 85,7% de l'énergie électrique produite en France en 2022 [1]. Les puissances de ces réacteurs à eau sous pression (REP) sont de 900, 1300 ou 1450 MWe.

Un schéma de REP est présenté sur la Figure 1. Ce dernier peut être décomposé en 3 circuits [2] :

- Le circuit primaire est composé d'eau déminéralisée avec un ajout de bore (élément neutrophage pour réguler la réaction de fission) et de lithium (pour maintenir un  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}=7,2$ ). L'eau est chauffée par la réaction de fission nucléaire dans la cuve contenant le cœur du réacteur, atteignant de manière nominale  $320^\circ\text{C}$  avec une pression de 160 bar environ ;
- Le circuit secondaire est biphasique, l'eau déminéralisée (contenant des amines de conditionnement pour maintenir un pH alcalin ; ammoniac, éthanolamine et/ou morpholine) qui le compose passe sous forme vapeur dans le générateur de vapeur (GV), puis vient faire tourner la turbine qui produit l'électricité. Elle est ensuite refroidie pour revenir en phase liquide en bas du GV ;
- Le circuit de refroidissement abaisse la température de l'eau du circuit secondaire ; 2 modes principaux sont possibles : de l'eau est prélevée, chauffée pour refroidir le circuit secondaire dans un condenseur, puis rejetée dans un fleuve, ou alors une partie de l'eau du fleuve est prélevée et mise en vapeur avant de s'évacuer dans les tours de refroidissement.

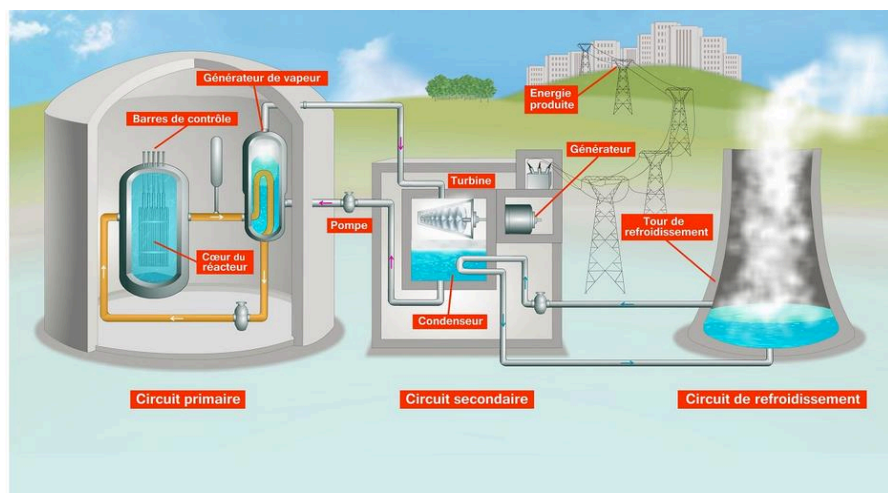


Figure 1 : schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression (REP) [2]

Un schéma du GV est présenté sur la Figure 2. L'eau du circuit secondaire y entre à environ  $220^\circ\text{C}$  et s'écoule sur les bords pour atteindre la plaque à tubes au fond du GV. L'eau du circuit secondaire, qui circule à l'extérieur des tubes, est chauffée par l'eau du circuit primaire qui circule à l'intérieur des tubes et se vaporise. La vapeur s'échappe par le sommet du GV. Les conditions physico-chimiques du milieu secondaire sont un  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}=9,2-9.6$  [3], avec une température de  $270^\circ\text{C}$  et une pression de 75 bar. La conductivité de ce milieu est de l'ordre du  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Le milieu secondaire est désaéré, avec un taux d' $\text{O}_2$  inférieur à 3 ppb<sup>1</sup> au niveau du condenseur et de 1 ppb au niveau du GV. Un composé réagissant avec l' $\text{O}_2$ , l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), est également ajouté pour imposer un potentiel réducteur (proche du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ).  $\text{H}_2$  n'est pas rajouté dans le circuit secondaire contrairement au circuit primaire.

<sup>1</sup> Les ppm et ppb seront toujours relatives à des rapports massiques dans ce document.



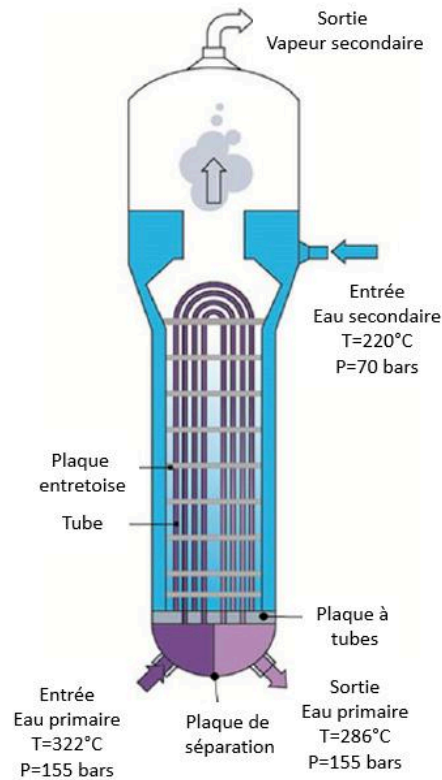


Figure 2 : schéma du générateur de vapeur [4]

4 alliages étaient ou sont principalement utilisés pour les tubes de générateur de vapeur dans le monde [3,5,6]:

- L'alliage 600MA (pour Mill Annealed), un alliage base nickel contenant 14 à 17% de Cr et 6 à 10% de Fe. Cet alliage a ensuite été remplacé progressivement par l'alliage 600TT (pour « Thermal Treated ») ayant subi un traitement thermique final supplémentaire appliqué au départ pour éliminer les contraintes résiduelles de fabrication. Ce traitement thermique conduit à la précipitation intergranulaire de carbures de chrome qui s'est avérée bénéfique pour réduire les dégradations par CSC intergranulaire de l'alliage 600 [3].
- L'alliage 690TT, un autre alliage base Ni contenant 2 fois plus de Cr que l'alliage 600, qui a actuellement remplacé 50% des tubes en alliage 600TT en France.
- L'alliage 800NG (pour Nuclear Grade), un alliage base Fe contenant 30 à 35% de Ni et 19 à 23% Cr, non utilisé en France.

## 2. Origines des polluants et localisation des zones confinées

Lors de sa circulation dans le circuit secondaire, le milieu se charge en espèces solubles ou solides qui viennent s'accumuler dans certaines zones du générateur de vapeur. Ces espèces peuvent avoir différentes origines. Les espèces ioniques sont présentes à hauteur de la dizaine de ppb dans le milieu secondaire nominal. Il s'agit principalement de :

- $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  qui proviennent des entrées d'eaux brutes au niveau du condenseur [7];
- des acides organiques (acétates, glycolates, formiates), pouvant être issus de la décomposition des produits utilisés pour le conditionnement de l'eau (pour fixer le pH) ou provenant des entrées d'eaux brutes [8,9];

Les espèces sous forme solide sont :

- la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui provient de la corrosion-érosion des tuyauteries en acier bas chrome du circuit secondaire ;

- des aluminosilicates ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), résultant d'entrées d'eaux brutes au niveau du condenseur [7] ;
- Ca, Mg, C, Pb présents sous forme ionique dans le milieu secondaire et qui réagissent avec notamment les sulfates, les phosphates ou les silicates pour former des solides tels que  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ ,  $\text{CaSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{CaSiO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2(\text{s})$ ... [10]. Ils peuvent aussi former des espèces ioniques en réagissant avec des ions du milieu ( $\text{PbCl}^+(\text{aq})$ ,  $\text{PbOH}^+(\text{aq})$ ...). Ils peuvent provenir d'entrées d'eaux brutes. Pb provient également de la dissolution de certains matériaux dans le circuit secondaire ;
- du cuivre métallique ou de l'oxyde de Zn issus de la corrosion des condenseurs en laiton [3,11]

Les espèces non volatiles, solides en général, s'accumulent en général au centre du GV sur la plaque à tubes pour former une zone de boues. Les boues dites « molles » sont composées principalement de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de cuivre à l'état métallique, jusqu'à un taux pouvant atteindre 20% massiques. Le processus de formation de ces boues a été étudié par Béal [12]. Sous ces boues « molles » se trouvent des boues dites « dures », qui sont constituées de particules de magnétite piégées dans une matrice d'aluminosilicates donnant lieu à une structure assez rigide.

### 3. Définition de la corrosion sous contrainte et retour d'expérience

Depuis le début de l'exploitation de tubes GV en alliages de nickel, plusieurs types de dégradations par corrosion ont été remarqués du côté secondaire. Nous pouvons citer :

- La corrosion intergranulaire (ou IGA pour Intergranular Attack). Elle affecte un grand nombre de joints de grains sur une profondeur pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns, de façon homogène sur toute ou une partie de la surface (Figure 3 a)).
- La corrosion sous contrainte (CSC) qui est une forme de fissuration résultant de la synergie entre un matériau, un environnement corrosif et un état de contrainte (Figure 3 b)). La CSC peut être intergranulaire et/ou intragranulaire selon les conditions du milieu, du matériau ou du mode de chargement.

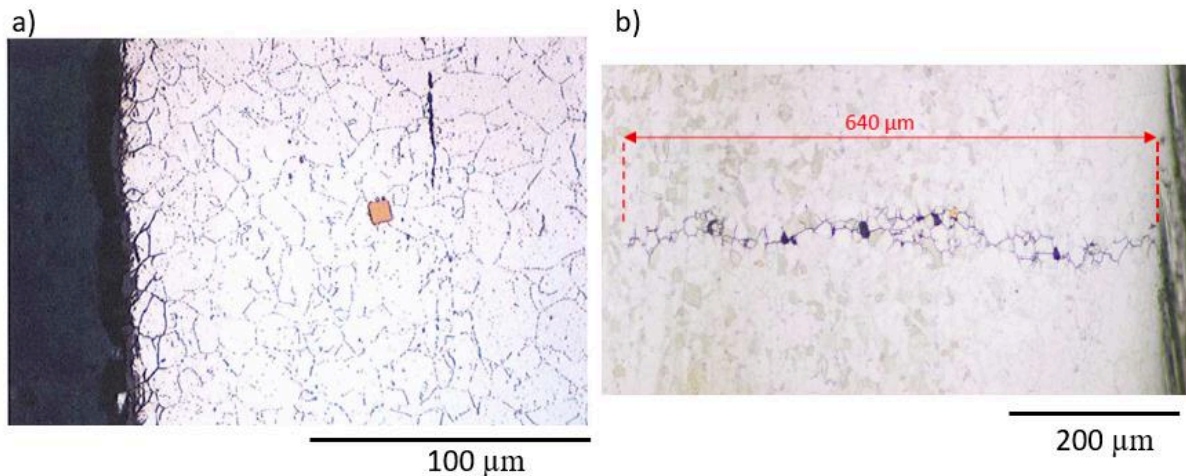


Figure 3 : dégradations observées du côté secondaire sur des tubes en alliage 600TT extraits sur site : a) corrosion intergranulaire sur un tube ne présentant pas de corrosion sous contrainte [13] , b) fissures intergranulaires de corrosion sous contrainte [14]

Les fissures du côté secondaire apparaissent sur la paroi externe des tubes, principalement au niveau de la plaque à tubes ou des plaques entretoises, dans des zones contenant de très petit volume de liquide appelées « zones confinées ». Au total, plus de 24000 tubes en alliage 600MA ont été obturés principalement pour des dégradations de type corrosion sous contrainte, avant que l'alliage 600MA sur les tranches 900 MWe ne soit totalement remplacé par les alliages 600TT puis 690TT [15].

En France, le premier cas de fissuration de tube en alliage 600TT a eu lieu en 2012 dans la tranche de Cattenom 1 après 176 796 heures de fonctionnement [16]. A date, les cas de CSC du côté secondaire sont uniquement localisés en pied de tube pour l'alliage 600TT en France. Pour les deux premiers cas de fissuration de tubes en alliage 600TT en France, aucune anomalie de microstructure ou de propriétés mécaniques qui pourrait expliquer la fissuration de ces tubes n'a été remarquée pendant l'expertise [16]. La fissuration des tubes en alliage 600TT du côté secondaire a également été notée dans d'autres pays comme par exemple en Corée du Sud dès 1990 sur le site de Kori 2 [17].

Les fissures de CSC observées sur les tubes en alliage 600MA apparaissent préférentiellement (mais pas exclusivement) dans la zone de boues, tandis que la CSC observée sur les tubes en alliage 600TT est apparue sur le parc français hors de la zone de boues, plus vers l'extérieur du GV [15] et en branche chaude. Cela ne signifie pas qu'aucun dépôt n'est présent sur les tubes ayant fissuré. En effet, des dépôts riches en aluminosilicates sont en général détectés sur toute la surface libre des tubes et dans les interstices tube/plaque à tubes ainsi que les interstices tube/plaque entretoise [18]. La présence de ces boues réduit la convection du milieu secondaire, voire peut la rendre totalement impossible dans certaines zones. Il se produit alors la formation de zones confinées. Il s'agit de zones de faible volume où les conditions sont plus sévères du point de vue de la CSC du fait de plusieurs facteurs :

- Une augmentation de la concentration des polluants par séquestration du fait de la différence de température entre le milieu secondaire (270°C) et le milieu primaire (320°C) et l'évaporation du milieu au contact des tubes [19] ;
- L'accumulation de dépôts solides rendant la circulation du milieu secondaire nominal difficile dans ces zones ;
- Des contraintes mécaniques issues du dudgeonnage des tubes au niveau de la plaque à tubes. Le dudgeonnage est une expansion mécanique du tube appliquée avec des galets par l'intérieur afin de le mettre en contact avec la plaque à tubes (Figure 4) [20].

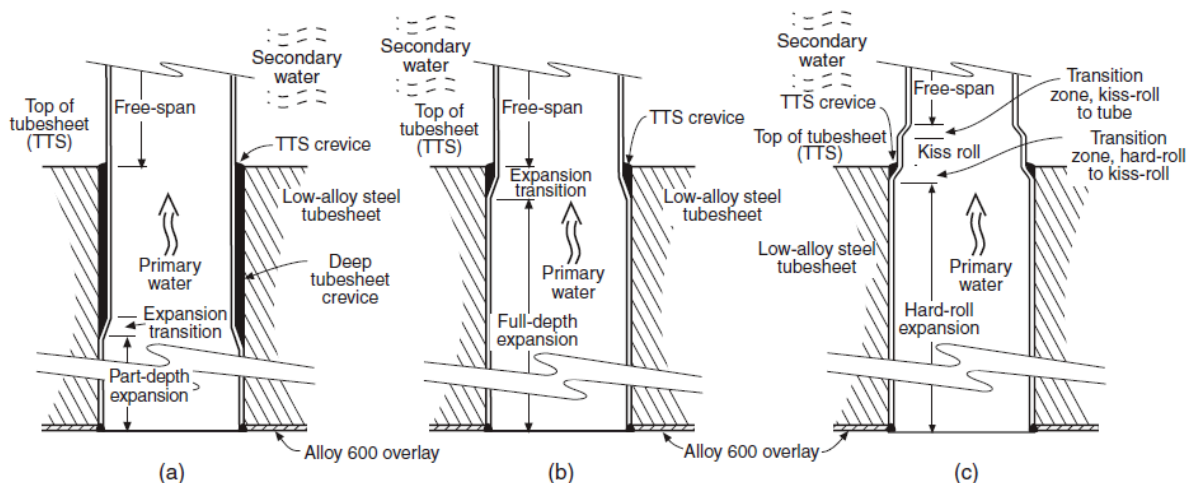


Figure 4 : zones confinées au niveau de la plaque à tubes et évolution du dudgeonnage (a) « partially expanded », (b) « fully expanded », (c) « fully expanded with top kiss roll » [20]

Le design des dudgeonnages de tubes dans la plaque à tubes a également fait l'objet de modifications pour réduire la présence de zones confinées et des contraintes résiduelles de montage [20], comme présenté sur la Figure 4 montrant l'évolution de la zone expansée ou encore la transition de « Dudgeonnage Améliorée Mécaniquement » (DAM) selon la nomination usuelle en français (Figure 4 c)).

#### 4. Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse est de développer un modèle de fissuration par CSC de l'alliage 600 adapté au milieu secondaire et fondé sur la phénoménologie voire les mécanismes de la dégradation. Ce modèle

s'inspirera d'un modèle empirique à bases physiques dit « modèle local » développé pour prévoir la cinétique de CSC de l'alliage 600 en milieu primaire. Le développement d'un tel modèle nécessite de caractériser la fissuration ainsi que l'oxydation intergranulaire, étape-clé du processus d'amorçage, de l'alliage 600 en fonction de paramètres microstructuraux (carbures de chrome intergranulaires, appauvrissement en chrome des joints de grains) et de paramètres physico-chimiques des milieux d'essai. A cette fin, des milieux « modèles » des zones confinées, présentant des paramètres physico-chimiques différents (conductivité et pH) seront définis pour les essais en laboratoire, sur la base d'analyses de milieux faites sur site lors de suivi de desséquestration. Des essais d'oxydation et de CSC seront ensuite menés dans ces différents milieux sur un alliage 600 issu d'un tube représentatif de ceux des GV et un alliage 600 issu d'une tôle et après différents traitements thermiques, dont l'objectif est d'obtenir des densités de carbures de chrome et des appauvrissements en chrome associés variables aux joints de grains. Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, un modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire, première brique du modèle local, sera établi ainsi qu'un critère de rupture des joints de grains oxydés.

Le manuscrit s'organise comme suit.

Le chapitre 1 est consacré à un état de l'art. Dans un premier temps, les alliages base nickel utilisés sur le parc et les conditions physico-chimiques dans les zones confinées seront présentés. Puis, une synthèse des données de la littérature sur l'oxydation en surface et aux joints de grains d'une part, sur la CSC d'autre part, des alliages base nickel en milieu secondaire et en milieu primaire sera proposée. L'accent sera mis sur l'effet des paramètres physico-chimiques du milieu ainsi que de la microstructure sur ces deux phénomènes. Enfin, différents modèles de CSC seront décrits, notamment le modèle local développé du côté primaire.

Les matériaux et les milieux de l'étude seront présentés dans le chapitre 2. Les traitements thermiques réalisés sur l'alliage 600 de la tôle seront décrits et les microstructures résultantes, ainsi que celle du tube seront caractérisées. Enfin, la méthodologie de définition des différents milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire de l'étude sera introduite et les compositions et les paramètres physico-chimiques de chacun de ces milieux seront présentés.

L'oxydation de surface et l'oxydation intergranulaire des matériaux issus de la tôle après traitements thermiques feront l'objet du chapitre 3. L'effet de la conductivité et de la composition du milieu pour des pH basiques sur l'oxydation sera décrit, puis celui du pH. Les résultats obtenus seront discutés dans une dernière partie.

Le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire sera développé dans le chapitre 4, sur la base des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent. Ce modèle constitue la première brique du modèle local de CSC. Il inclut l'effet de paramètres physico-chimiques du milieu et de paramètres microstructuraux sur la cinétique d'oxydation des joints de grains.

Après l'étude de la phase d'incubation de la CSC, l'amorçage de fissures intergranulaires fera l'objet du chapitre 5. L'objectif de cette partie est de définir un critère de rupture des joints de grains oxydés à partir d'essais in-situ dans le MEB d'éprouvettes pré-oxydées et de calculs d'agrégats polycristallins par éléments finis. Cette étude sera menée sur l'alliage 600 issu de la tôle.

Ensuite, les résultats d'essais de CSC menés sur des éprouvettes U-bend (matériau de la tôle) et C-ring (matériau du tube) dans différents milieux seront présentés dans le chapitre 6. L'oxydation intergranulaire présente sur les tubes sera caractérisée, ainsi que l'éventuelle présence de fissures intergranulaires. Le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire développé et identifié dans le chapitre 4 sur le matériau de la tôle sera appliqué au matériau du tube afin d'évaluer sa validité. De même, la pertinence du critère d'amorçage identifié au chapitre 5 sera étudiée.

Enfin, une conclusion générale et les perspectives envisagées à la suite de ces travaux seront présentées à la fin du manuscrit.



# Premier chapitre : Revue bibliographique

La revue bibliographique a pour objectif de présenter les matériaux qui sont utilisés dans cette étude, soit l'alliage 600 après différents traitements thermiques (MA et TT). Des précisions sur les alliages 690 et 800 seront également apportées au cours de la bibliographie, alliages également utilisés pour les tubes de GV.

Les conditions physico chimiques les plus probables dans les zones confinées du circuit secondaire seront détaillées, qui résultent de la combinaison de mesures sur site et de calculs thermodynamiques.

Ensuite des études de caractérisation de l'oxydation de surface et intergranulaires dans ces milieux modèles seront exposées, avec un parallèle avec l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 du côté primaire qui a fait l'objet de nombreuses études contrairement à l'oxydation intergranulaire dans les zones confinées du circuit secondaire.

La bibliographie se poursuivra par un état de l'art de la CSC du côté secondaire pour différents alliages constituant les tubes de GV et de l'influence de paramètres matériaux, milieux et d'état de surface sur les phases d'amorçage et de propagation de fissures. Cette partie se terminera par une présentation de différents modèles de CSC intergranulaire, et du modèle local développé côté primaire dont l'objectif de la thèse vise à être adapté au côté secondaire.

## 1. Présentation des alliages 600 MA et TT et 690TT

L'alliage 600 est un alliage base nickel utilisé dans le domaine nucléaire, en particulier pour les tubes de GV. Les spécifications chimiques et mécaniques des « Règles de Conception et de Construction des matériels Mécaniques » (RCC-M) des îlots nucléaires REP sont précisées respectivement dans le Tableau 1 et le Tableau 2. La teneur en chrome, comprise entre 14 et 17 %<sub>mass.</sub>, permet d'apporter une bonne résistance à l'oxydation. Cet alliage est remplacé progressivement par de l'alliage 690, deux fois plus riche en chrome, dont les spécifications du RCC-M sont également présentées.

Tableau 1 : composition chimique (%mass) de l'alliage 600 et 690 selon les spécifications du code de construction RCC-M 4102 (ed. 2018) pour les tubes de GV [21]

Alliage	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cu	Al	Ti
600	>72	14-17	6-10	<0.1	<1	<0.5	<0.01	<0.015	<0.5	0,5	<0,5
690	>58	28-31	7-11	0.01-0.04	<0.2	<0.5	<0.01	<0.015	<0.5	<0.5	<0.5

Tableau 2 : caractéristiques mécaniques de l'alliage 600 et 690 selon les spécifications du code de construction RCC-M 4102 (ed. 2018) pour les tubes de GV [21]

Alliage	Température (°C)	Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A%
600	20°C	>240	>550	35
	350°C	>190	>497	Non précisé
690	20°C	240-400	>550	35
	650°C	>180	>497	Non précisé

Les étapes de fabrication des tubes à partir de barres sont précisées sur la Figure 5. A l'origine, un recuit final entre 950°C et 1150°C était effectué après la dernière étape de laminage à froid (nuance MA pour Mill Annealed), mais les tubes de GV présentaient fréquemment de la corrosion et/ou de la fissuration intergranulaire [15]. Un traitement thermique à une température de 700 à 715°C pendant 10 à 16h a été ajouté après le traitement MA en fin de fabrication initialement pour réduire les contraintes résiduelles en surface, mais qui fait aussi précipiter des carbures de chrome intergranulaires sans pour autant conduire à un appauvrissement en chrome des joints de grains (alliage 600 TT) [3,22]. La présence de ces carbures intergranulaires participe à lutter contre l'oxydation ou la fissuration intergranulaire par CSC du côté primaire [23,24] et du côté secondaire [22,25,26].

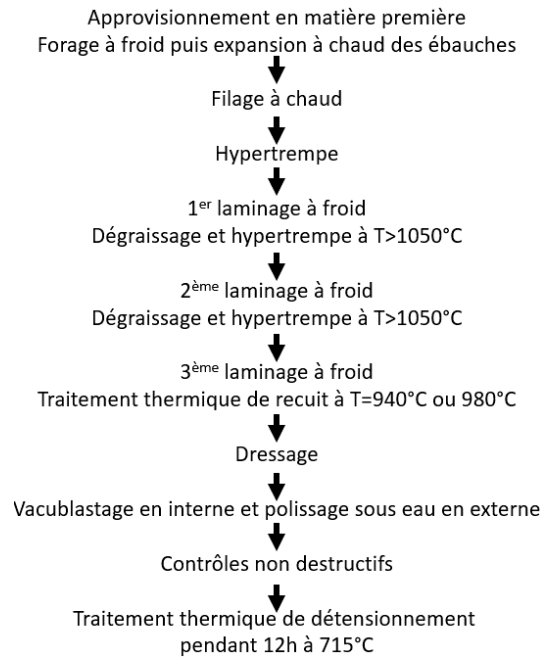


Figure 5 : principales étapes de la fabrication des tubes de générateurs de vapeur par Vallourec [27]

Les carbures de chrome peuvent précipiter de manière intra ou intergranulaire dans les alliages 600TT, comme les exemples présentés sur la Figure 6 montrant des joints de grains recouverts de carbures intergranulaires, ainsi de la précipitation intragranulaire sur la Figure 6 b).

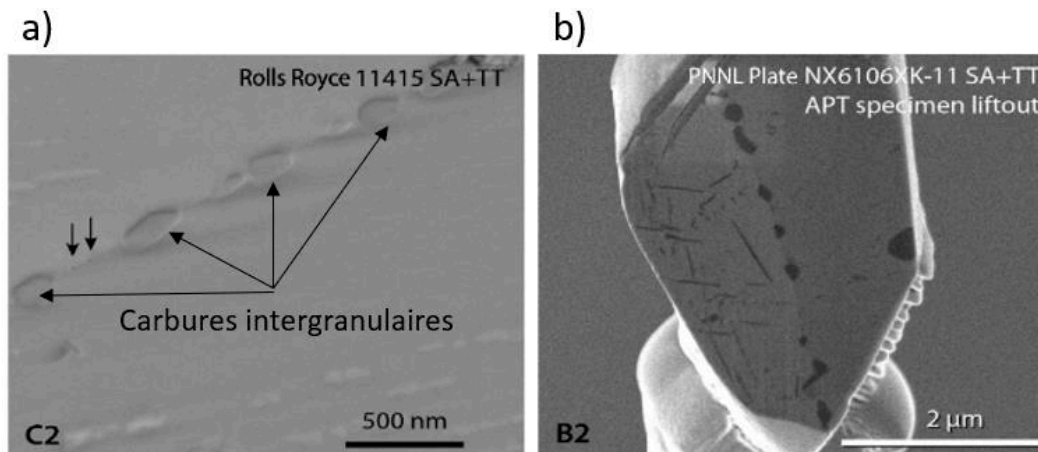


Figure 6 : exemples de précipitation en carbures de chrome sur des alliages 600 contenant a) 0.04 %at (0.19 %mass), les petites flèches indiquent des petits carbonitrides de titane et b) 0.06% at (0.29 %mass) de C après un traitement SA (1100°C 30min) puis TT (704°C 12h) [28]

La précipitation des carbures de chrome peut parfois induire un appauvrissement local en chrome du joint de grains selon la microstructure initiale, la température et la durée du traitement thermique. En effet, la diffusion du chrome dans le joint de grains est beaucoup plus rapide que dans la matrice [29]. La redistribution du chrome au voisinage des joints de grains d'un alliage 600 suite à la précipitation intergranulaire de carbures de chrome a été étudiée par Was et al [30]. Ces auteurs ont développé un modèle thermodynamique et cinétique reposant sur les hypothèses suivantes :

- Seuls des carbures de chrome  $Cr_7C_3$  sont présents et forment un film continu d'épaisseur constante aux joints de grains.
- La germination des carbures de même qu'un temps d'incubation ne sont pas pris en compte
- Une condition d'équilibre local existe à l'interface carbure/matrice et le mouvement de cette interface n'est pas considéré.
- La diffusion du carbone étant beaucoup plus rapide que celle du chrome, l'activité du carbone est supposée identique partout.

Sur la Figure 7 a) sont tracés les profils calculés de concentration en Cr pour une taille de grain de 100 µm après 100h de traitement thermique à différentes températures. Entre 500 et 700°C, pour une même durée, une température de traitement thermique croissante amènera à un taux de chrome intergranulaire croissant (toujours <10 %at) mais à une étendue de chrome appauvrie croissante également. Plus la taille de grains est importante, plus le taux de chrome dans le joint de grains est faible mais l'étendue de la zone déchromée n'est pas modifiée (Figure 7 b). Le Tableau 3 présente des exemples de traitements SA (Solution Annealing, mise en solution) +TT sur de l'alliage 600 ainsi que le taux de chrome intergranulaire pour différentes références. Après une mise en solution du carbone et un traitement classique de fin de fabrication des tubes de GV (dit TT, 700-715°C 12-16h) le taux de Cr intergranulaire atteint environ 10% au niveau du joint de grains avec un gradient de chrome jusqu'à obtenir le taux de Cr nominal de l'alliage sur 400-500 nm de part et d'autre du joint de grains.

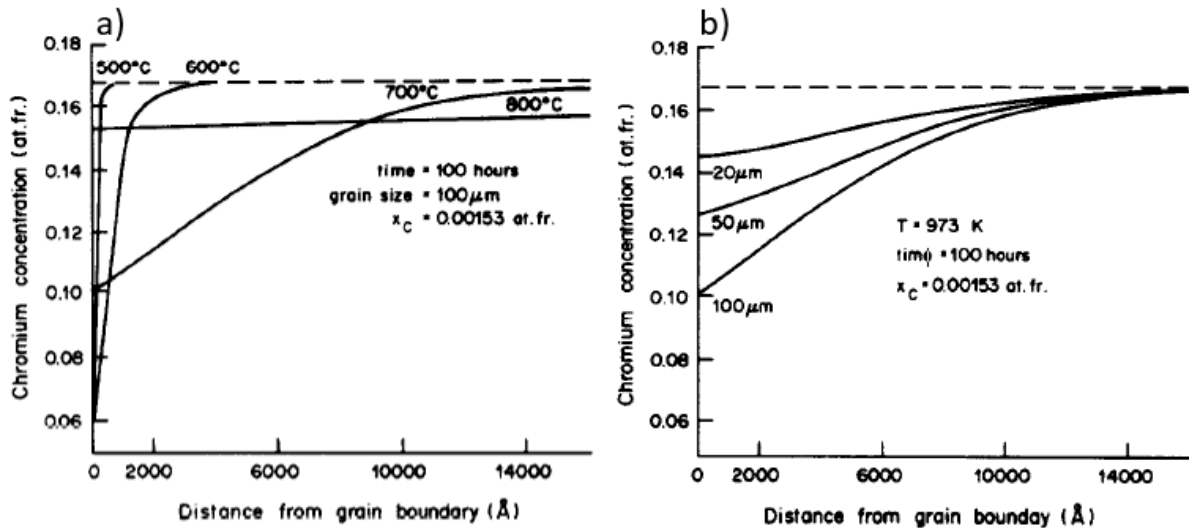


Figure 7 : évolution de la concentration en chrome (en % at.) en fonction de la distance au joint de grains pour un alliage Ni-Cr-Fe-C à a) différentes températures pendant 100h et b) pour différentes tailles de grains après 100h à 700°C [30]

Tableau 3 : exemple des traitements SA+TT sur de l'alliage 600 dans la bibliographie, durée et température des traitements SA et TT, %C en %at et %mass et taux de Cr intergranulaire ainsi que l'étendue de la zone déchromée observée

Auteur / Référence	Traitement SA	Traitement TT	% C		Taux de Cr au joint de grain	Etendue de la zone déchromée (nm)
			%at	%mass		
Was [30]	1100°C 20 min	700°C 1h	0.15	0.03	8.5	300
		700°C 10h			9	500
		700°C 30h			10	700
		700°C 100h			13	750
Schreiber [28]	1100°C 30 min	704°C 12h	0.29	0.06	≈11	≈400
			0.19	0.04	≈11	≈400
Bertali [24]	1100°C 30 min	700°C 15h	0.22	0.05	≈10	≈500

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1449 + 130.3 * \ln(\% \text{mass C})$$

Équation 1 [31]

Les résultats précédents montrent bien qu'un traitement de solubilisation complète des carbures de chrome amènera à de l'appauvrissement intergranulaire en chrome lors de l'application du traitement TT sur l'alliage 600, comme décrit par Was et al [30,32]. Plus le taux de C du matériau est élevé et plus la température de traitement thermique pour permettre la solubilisation des carbures est élevée [33], Hoang et al [31] ayant proposé l'Équation 1 pour savoir la température de recuit MA associé à la teneur



en C de l'alliage 600. Ainsi afin d'optimiser la microstructure du matériau, la température du traitement MA doit être adaptée pour permettre la solubilisation des carbures de chrome intragranulaire déjà présents dans le matériau, ce qui n'est pas toujours le cas [34], et sans provoquer d'appauvrissement intergranulaire en chrome lors de l'application du traitement TT comme décrit précédemment.

## 2. Conditions physico-chimiques en milieu secondaire nominal et dans les zones confinées

Les conditions physico-chimiques du milieu secondaire nominal et des zones confinées sont très différentes. Elles seront détaillées l'une après l'autre pour présenter l'origine des fissures de CSC observées du côté secondaire des REP sur les tubes de générateur de vapeur.

### 2.1. Milieu secondaire nominal

La composition du milieu secondaire nominal a été ajustée pour limiter les différents phénomènes de corrosion observés du côté secondaire, de type CSC sur les tubes du générateur de vapeur ou encore corrosion-érosion des tuyauteries du circuit secondaire principal en acier à bas chrome. Le pH du milieu est ajusté à l'aide de deux produits de conditionnement, un pour la phase liquide (morpholine  $C_4H_9NO$ , éthanolamine  $C_2H_7NO$ ) et un pour la phase vapeur (ammoniacque  $NH_3$ ) dans de l'eau déminéralisée. Le pH à température ambiante, noté par la suite  $pH_{25^\circ C}$ , est maintenu à 9.2 pour les tranches avec composants cuivreux tels que du laiton et 9.6 pour les tranches sans composant cuivreux. La valeur du pH en fonctionnement nominal (environ  $275^\circ C$ ) est de 6, soit légèrement alcalin, le pH de neutralité à cette température étant de 5,5. Les espèces volatiles du conditionnement chimique (éthanolamine, ammoniac) sont utilisées pour ne pas se concentrer dans le GV et dans les zones confinées, contrairement à des conditionnements réalisés avec des espèces de type phosphate par exemple [3,4].

Le potentiel d'électrode en surface des tubes ou de la plaque à tube est proche du potentiel d'équilibre du couple ( $H^+/H_2$ ) selon Pavageau [4] et Staehle [20]. Il est important de maintenir le potentiel d'électrode de la solution le plus proche possible du potentiel d'équilibre du couple  $H^+/H_2$  pour limiter les phénomènes de corrosion. En effet, la présence d'oxygène tend à fortement augmenter le potentiel de corrosion de l'alliage [35,36]. Jusqu'à 100 ppb<sup>2</sup> d'hydrazine ( $N_2H_4$ ) sont donc ajoutés [38]. L'introduction de cette espèce volatile vise à réagir avec et à épuiser le milieu en oxygène [39,40]. Notons également que cette espèce peut se décomposer en  $NH_3$ ,  $N_2$  et/ou  $H_2$  avec le temps, d'autant plus vite que la température est élevée [40].



### 2.2. Facteur de concentration

Dans les zones confinées, les espèces présentes à la hauteur du ppb dans le milieu secondaire nominal peuvent se concentrer par un phénomène de « séquestration ». Ce dernier résulte de l'évaporation du milieu secondaire au contact des tubes, qui évacue l'eau sous forme de vapeur mais maintient la présence des espèces non volatiles qui viennent se concentrer dans les zones confinées, ce qui provoque également une élévation du point d'ébullition jusqu'à l'arrêt de l'évaporation. Ce phénomène s'auto entretient jusqu'à éventuellement atteindre la température du milieu primaire, environ  $320^\circ C$  en branche chaude soit à l'entrée de l'eau du circuit primaire [19].

L'estimation de la concentration des espèces non volatiles dans les zones confinées est effectuée par des suivis de desséquestration [10,42]: lors d'un arrêt de tranche, la température du circuit primaire est abaissée graduellement. Les espèces ioniques séquestrées rediffusent alors dans le milieu secondaire nominal car le gradient thermique dans les zones confinées n'est plus présent et les précipités formés à chaud peuvent se dissoudre. L'évolution de la composition de l'eau prélevée en fond de GV au cours du temps renseigne sur la composition des zones confinées. Cette méthode présente des désavantages car des espèces provenant de toutes les parties du GV sont recueillies, et toutes les espèces ne se

<sup>2</sup> Au Japon, le taux injecté peut aller jusqu'à 600 ppb [37].

déssequestrent pas entièrement et dans les mêmes proportions. L'utilisation des suivis de desséquestration pour remonter à la composition des zones confinées est donc délicate.

Pour identifier la teneur en espèces présentes dans les zones confinées, des calculs thermodynamiques ont permis de relier l'augmentation de température à la concentration en espèces par un facteur de concentration  $F_c$  [10,19]. La teneur en espèces du milieu nominal recueillie lors des suivis de desséquestration est multipliée par le facteur de concentration obtenu par le gradient thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire pour estimer les concentrations en zones confinées. Notons qu'il n'est pas le même pour toutes les espèces, et qu'il n'y a pas consensus sur les facteurs de concentration de chacune des espèces (certains estiment par exemple qu'il est 10 fois plus élevé pour Na que Cl [37], alors que d'autres arrivent au résultat opposé [10,43]). Ces valeurs sont calculées selon le volume des zones confinées et les masses des espèces déssequestrées, le fait que l'espèce reste sous forme de précipités et ne desséquestre pas est aussi pris en compte. Des mesures de concentration sur des boucles d'essai simulant un milieu primaire et un milieu secondaire avec la présence de zones confinées ont également été réalisées pour observer la séquestration des espèces diluées, en déduire des facteurs de concentration ou les effets sur la CSC [44–47].

Un facteur de concentration global est généralement utilisé, évalué entre  $10^3$  et  $10^7$  ( $10^3$ - $10^4$  [43],  $10^5$ - $10^6$  [44],  $10^6$  [48],  $10^7$  [49]).

### 2.3. Effet de la solubilité des espèces

Comme vu dans le paragraphe précédent, des espèces dissoutes dans l'eau peuvent être présentes en grande quantités dans les zones confinées. Ces espèces peuvent réagir entre elles pour former des solides qui seront a priori « inertes » du point de vue de l'oxydation, comme les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  avec les ions sulfate pour former  $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il est donc important pour estimer la chimie de ces zones confinées d'essayer d'évaluer sous quelle forme (solide ou liquide) les différentes espèces y seront présentes et quelles peuvent être les interactions entre chacune des espèces.

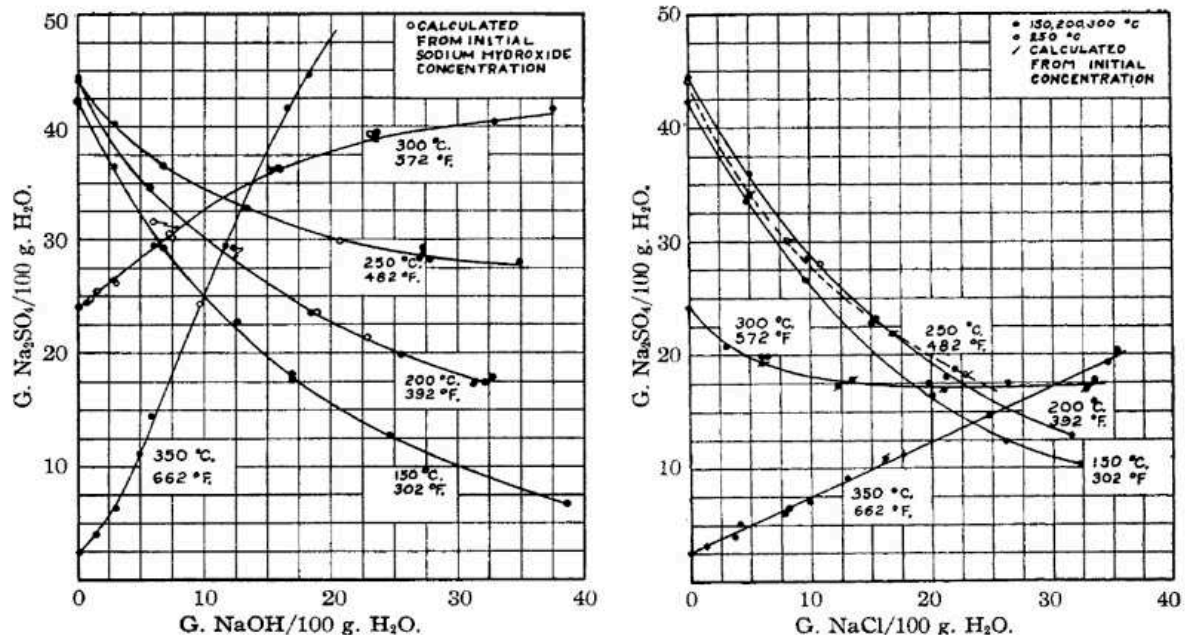


Figure 8 : évolution de la solubilité massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec la concentration a) en  $\text{NaOH}$  et b)  $\text{NaCl}$  pour différentes températures [50]

La solubilité d'un composé évolue avec différents facteurs tels que la température ou de possibles interactions avec d'autres composés. A titre d'exemple, la Figure 8 représente l'évolution de la solubilité massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , définie comme la masse maximale de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pouvant être dissoute dans 100g d'eau, en fonction de la concentration en  $\text{NaOH}$  (Figure 8 a)) et  $\text{NaCl}$  (Figure 8 b)) pour différentes températures. Pour des températures strictement inférieures à  $300^\circ\text{C}$ , la présence croissante de  $\text{NaOH}$

réduit la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mais la tendance s'inverse au-delà de  $300^\circ\text{C}$  (Figure 8 a)). La présence de  $\text{NaCl}$  agit de même sur la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mais avec une température seuil de  $350^\circ\text{C}$  (Figure 8 b)).

Pour résumer, les espèces introduites peuvent réagir entre elles et former des composés solides. Lors de la détermination de la chimie des milieux, les possibles interactions entre les différentes espèces dans ce milieu doivent donc être prises en compte pour évaluer l'effet de ce milieu sur la CSC.

## 2.4. Conductivité ionique et espèces présentes dans les zones confinées

Une méthode pour relier la composition d'un milieu à la teneur en espèces dissoutes dans ce milieu est de s'intéresser à la conductivité ionique de ce milieu. La conductivité d'un milieu est définie par  $\gamma = \sum |z_i| c_i \lambda_i$  en  $\text{S.m}^{-1}$ , avec  $z_i$  la charge des espèces,  $c_i$  la concentration molaire des espèces en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $\lambda_i$  la conductivité molaire de chacune des espèces en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

La conductivité de différentes solutions a été évaluée par Lumsden et al [51] par des mesures mises en comparaison des résultats fournis par le code de calculs « ChemWorks Tools MULTEQ ». MULTEQ est un code de calcul des conditions physico-chimiques (notamment le pH à diverses températures) des milieux primaires et secondaires des REP, développé par l'EPRI [52]. Le code MULTEQ ne donne la conductivité qu'à  $25^\circ\text{C}$ , mais simule la forme (solide ou ionique) prise par chacune des espèces à la température demandée. La Figure 9 a) présente la conductivité de différentes solutions mesurée entre  $25$  et  $280^\circ\text{C}$  contenant  $1.5 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ . L'auteur précise que la totalité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont dissous, comme prévu par MULTEQ, donc la conductivité totale croît de manière monotone avec la température. Sur cette même figure sont présentées les conductivités de solutions contenant  $1.5 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{CaCl}_2$ . Pour ces espèces, le comportement est différent, puisque la conductivité croît jusqu'à un maximum (situé à  $200^\circ\text{C}$  pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $225^\circ\text{C}$  pour  $\text{CaCl}_2$ ) puis elle décroît.

D'après les simulations effectuées avec MULTEQ (Figure 9 b)), la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  augmente jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , température pour laquelle la dissolution est totale. Les concentrations en ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NaSO}_4^-$ , ainsi que  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  croissent de manière monotone jusqu'à cette température. Au-delà de  $150^\circ\text{C}$ , les teneurs en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  commencent à décroître.

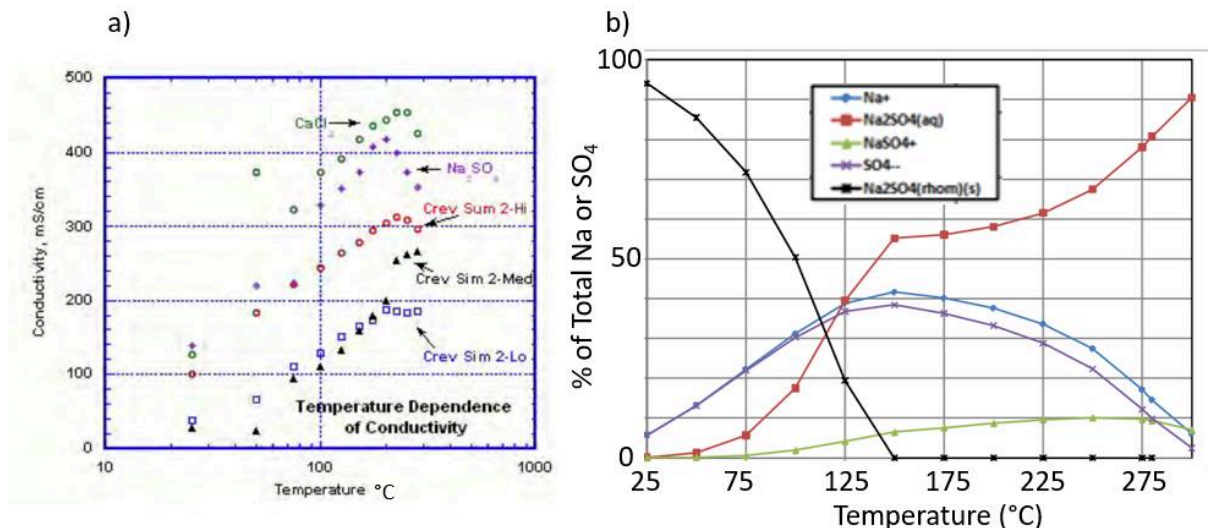


Figure 9 : a) conductivités mesurées pour des solutions contenant  $1.5 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{CaCl}_2$  à différentes températures, b) simulation par MULTEQ de la forme prise par  $\text{Na}$  et  $\text{SO}_4$  selon la température [51]

Ainsi, la conductivité de la solution dépendra fortement de la forme que les différentes espèces introduites prendront selon la température imposée. Cela devrait impacter fortement les phénomènes de corrosion.

## 2.5. pH dans les zones confinées

### Validité des estimations de pH par MULTEQ :

Le pH calculé suivant  $pH = -\log_{10}(a_{H^+})$ ,  $a_{H^+}$  étant l'activité des ions  $H^+$  (soit  $H_3O^+$ ), classiquement identifiée à la concentration molaire en ions  $H^+$  (divisé par  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour obtenir une valeur adimensionnée) pour les milieux dilués, mais cette approximation n'est plus valable pour les milieux concentrés [51]. Une évaluation de la fiabilité des calculs de pH à  $280^\circ\text{C}$  ( $pH_{280^\circ\text{C}}$ ) avec MULTEQ est présentée sur la Figure 10 pour différents milieux [51]. Il est important de noter que les « entrées » de MULTEQ sont toutes des concentrations ioniques, ainsi l'introduction de solides doit être recalculée en espèces ioniques pour obtenir des « concentrations équivalentes ». Dans le tableau de cette figure, l'écart entre le pH mesuré et calculé est généralement compris entre 0 et 0,5 unités, sauf 2 exceptions où l'écart est très important (1,5 et 4 unités à  $280^\circ\text{C}$ ). En effet, il se peut qu'à certains pH, la stabilité de certaines espèces solides soit plus ou moins bien prise en compte par MULTEQ, ce qui pourrait conduire aux écarts observés. Par exemple, la présence de magnétite dans l'autoclave, ajoutée pour imiter des dépôts présents dans les générateurs de vapeur, peut avoir un fort effet sur le pH que MULTEQ ne prévoit pas toujours bien [53–55]. Ulaganathan et al [55] ont montré que l'introduction de baguettes de Fe pur ou de magnétite dans des milieux au pH proche de 1 (à 25 et  $300^\circ\text{C}$ ) peut amener à une erreur d'estimation du pH par MULTEQ entre 1 et 5 unités à  $300^\circ\text{C}$ . MULTEQ est constitué d'une base de données régulièrement mise à jour, mais l'absence de certaines réactions peut faire que ces dernières seraient mal prises en compte lors d'une simulation.

Solution	$pH_{280^\circ\text{C}}$		
	Mesuré	MULTEQ	Ecart
1	5.31	5.08	0.23
2	7.03	7.28	-0.25
3	4.45	4.39	0.06
<b>4</b>	<b>8.13</b>	<b>4.08</b>	<b>4.05</b>
5	9.85	9.53	0.32
6	6.09	5.68	0.41
7	9.07	9.27	-0.2
<b>8</b>	<b>4.09</b>	<b>2.59</b>	<b>1.5</b>
9	3.88	4.14	-0.26

**Solutions:**

- 1.5 M  $\text{NaCl}_{(s)}$
- 1.5 M  $\text{CaCl}_{2(s)}$
- 1.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$
- 1.5 M  $\text{NaCl}_{(s)}$  + 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$  + 0.3 M  $\text{SiO}_{2(s)}$  + 0.075 M  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  + 0.00333 M  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  + 0.0318 M  $\text{PbO}_{(s)}$
- 4 + 0.5 M  $\text{KOH}_{(s)}$
- 0.3 M  $\text{NaCl}_{(s)}$  + 0.15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$  + 0.15 M  $\text{CaCl}_{2(s)}$  + 0.05 M  $\text{KCl}_{(s)}$
- 6 + 0.4 M  $\text{NaOH}_{(s)}$
- 6 + 0.05 M  $\text{NaHSO}_{4(s)}$
- 1.5 M  $\text{NaCl}_{(s)}$  + 0.02 M  $\text{HCl}$  + 0.0333 M  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$

Figure 10 : écarts entre le  $pH_{280^\circ\text{C}}$  simulé par MULTEQ et mesuré pour différentes compositions de milieux modèles de CSC secondaire [51]

### Application de MULTEQ pour la prévision des conditions physico-chimiques dans les zones confinées :

MULTEQ a été utilisé par les industriels, notamment EDF, pour tenter de connaître la composition chimique du milieu secondaire dans les zones confinées de différents réacteurs [42,56]. Pour EDF, le pH des zones confinées a été estimé entre 1980 et 2001 à partir des compositions données par les suivis de desséquestration et l'application d'un facteur de concentration égal à  $10^5$ . Le  $pH_{320^\circ\text{C}}$  a diminué avec l'évolution du conditionnement des centrales, pour tendre vers la neutralité (5,8 à  $320^\circ\text{C}$ ) comme illustré sur la Figure 11 <sup>(3)</sup>. Staehle et al [37] donnent également des résultats pour des centrales au Japon où le  $pH_{280^\circ\text{C}}$  estimé dans les zones confinées tend à s'approcher du point de neutralité, en restant généralement basique.

<sup>3</sup> Les calculs de concentration sont faits à une température de  $275^\circ\text{C}$  et une température primaire de  $321^\circ\text{C}$ . Comme détaillé précédemment la séquestration amène à une hausse de la température locale. La température finale n'est pas toujours de  $321^\circ\text{C}$ .

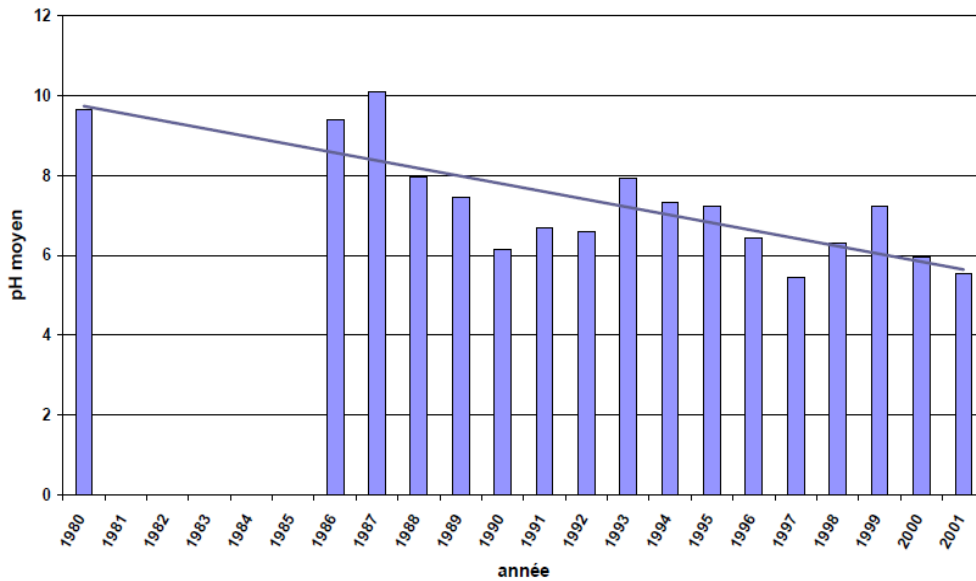


Figure 11 : évolution du pH moyen (275-320°C) dans les zones confinées à partir de données extraites sur site industriel en fonction de l'année [57]

L'utilisation des suivis de desséquestration et de MULTEQ semble donc montrer une tendance globale de l'évolution du pH vers le point de neutralité dans les zones confinées des GV avec le temps. Toutefois, les différentes zones confinées au sein d'un même GV peuvent être de compositions très différentes et ces résultats ne sont pas à généraliser à toutes les conditions possibles, mais donnent simplement une tendance.

## 2.6. Synthèse sur la détermination des conditions physico-chimiques des zones confinées du circuit secondaire

Le pH dans les zones confinées, notamment au niveau de l'interstice tube-plaques à tubes, ne peut pas être déterminé directement. Afin de s'approcher le plus possible des conditions dans ces zones de faible volume, des calculs thermodynamiques permettent de relier l'analyse d'un suivi de desséquestration à des conditions physico-chimiques probables dans les zones confinées (MULTEQ ChemWorks Tools). Cette approche présente toutefois les limites suivantes :

- Les suivis de desséquestration peuvent ne pas être très représentatifs de ces zones de très faible volume ;
- Toutes les espèces ne sont pas forcément analysées lors des suivis de desséquestration ;
- Les zones confinées, même au sein d'un seul GV, peuvent être de compositions multiples et les valeurs calculées ne sont pas représentatives de toutes ces conditions physico-chimiques possibles.

Malgré ces limites qui peuvent impacter la détermination du pH ou de la conductivité, MULTEQ reste un outil assez performant dont les prévisions sont généralement conformes (même dans des milieux présentant un nombre très varié d'espèces solubles ou de précipités) aux mesures en laboratoire.

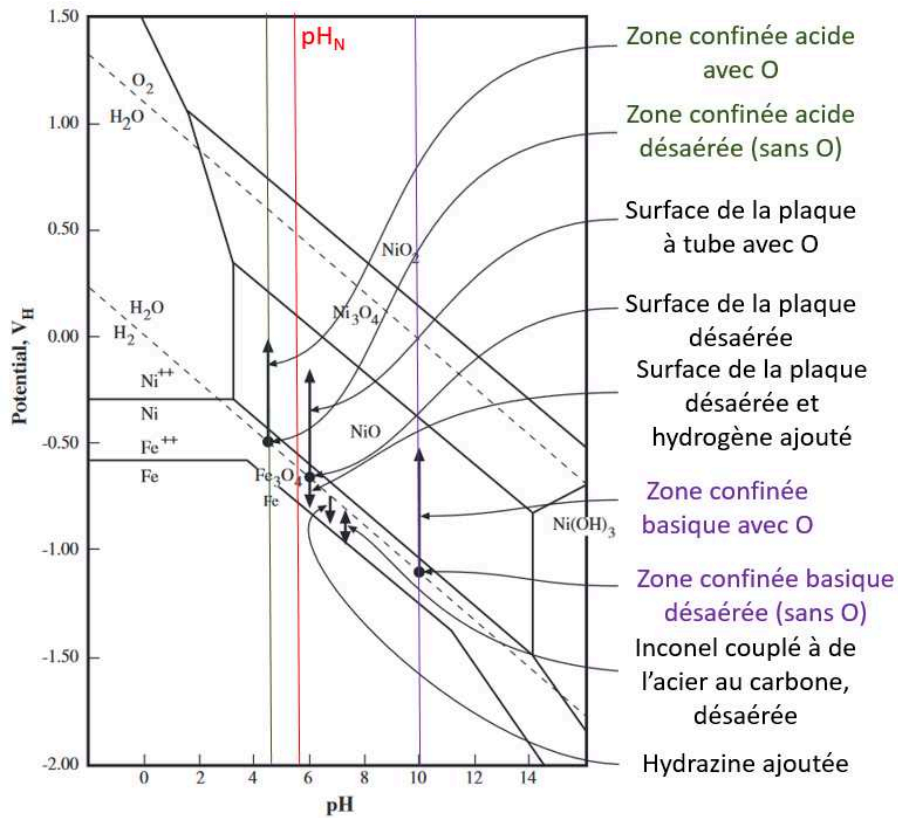


Figure 12 : identification des conditions physico-chimiques probables dans les zones confinées à 300°C. Les flèches représentent des gammes de variation possibles du potentiel d'électrode. [37]

Tableau 4 : exemples de milieux revenant fréquemment dans la bibliographie, liste non exhaustive

	Espèces soufrées	Chlorures	Soude	Autre espèce	Température °C	pH	Référence
Soufre	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>		Ajustement pH		280-335	3-9.5	[4,48,58,59]
Complexes	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 M	Ajustement pH	HCl, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,...	315-320	3-10	[60-66]
Pb	sulfates	100000 ppm	Ajustement pH	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO, PbSO <sub>4</sub> ,...	320	4-7	[67-70]
Cuivre	sulfates		0-70%	Cu, CuO, Cu <sub>2</sub> O, FeSO <sub>4</sub>	320	4.4-13	[44,71-73]
Soude			0.4-75% massique	KOH, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	288-350	9-14	[25,74-79]
Soude + Pb		0-3M	0-20% massique	500-1000 ppm PbO	307-330	8.5, 9.5, 10.5	[75,80-86]

Les conditions de pH et potentiel probables à 300°C selon les différentes localisations dans le GV, notamment des zones confinées, sont présentées sur la Figure 12. L'écart au potentiel d'équilibre du couple  $H^+/H_2$  sera surtout influencé par la présence d' $O_2$  et d'hydrazine. La gamme de pH probable à 300°C est située entre 4 et 10, soit des milieux acides à basiques. Afin de simuler ces milieux, certaines compositions de milieux d'essais en laboratoire reviennent assez fréquemment, notamment l'ajout de soude pour tester des milieux très basiques, ou encore de différentes espèces sous formes de dépôts solides contenant du Si, Al, Ca, Cu ou Pb. Des milieux peuvent être testés en laboratoire pour faire une étude de sensibilité ou pour reconstituer les conditions possibles dans les zones confinées des GV. Une liste de milieux non exhaustive dans lesquels ont été testés des éprouvettes en alliage 600MA, 600TT, 690TT et/ou 800NG sont présentés dans le Tableau 4. Ils donnent un aperçu des types de milieux testés pour évaluer la sensibilité des matériaux à la CSC du côté secondaire.

### **3. Oxydation de surface et intergranulaire**

En milieux modèles des zones confinées, les fortes variations d'effet de pH ou de composition du milieu peuvent venir influencer les phénomènes d'oxydation de surface, auxquels viennent s'ajouter des effets de composition ou de microstructure des matériaux, ou encore de l'état de surface des échantillons testés.

Dans cette partie, l'objectif est de présenter les phénomènes d'oxydation de surface et intergranulaire se produisant dans ces milieux secondaires, ainsi que les tendances qui se dégagent dans l'état de l'art.

Devant la grande quantité d'information disponibles notamment sur l'oxydation intergranulaire du côté primaire, et leur manque relatif du côté secondaire, certains éléments d'observation du côté primaire seront évoqués.

#### **3.1. Oxydation en milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire**

##### **3.1.1. Phénoménologie de l'oxydation de surface et intergranulaire**

Dans les milieux modèles des zones confinées, l'oxydation de surface se traduit généralement par la formation d'une couche d'oxydes dont l'épaisseur peut varier selon les milieux entre quelques dizaines de nm [61,83] et plusieurs  $\mu m$  [61,67,87,88] d'épaisseur selon les conditions physico-chimiques ou l'état de surface des matériaux. La Figure 13 présente un exemple de couche d'oxyde formée dans un milieu acide ( $pH_{320^\circ C}=4$ ) avec un profil GDEOS associé, montrant les variations des taux de Cr et de Ni dans les couches internes et externes. La couche d'oxyde interne est plutôt riche en chrome (jusqu'à 30%mass) alors que la couche externe est riche en Fe et Ni, avec des quantités importantes de Si. En milieu soude ( $pH_{320^\circ C}=10-14$ ), la couche d'oxyde mesure quelques  $\mu m$  d'épaisseur et est constituée d'une couche interne de structure interne  $NiFe_2O_4$  et une couche externe  $NiO$  [4]. La composition des couches est donc très dépendante du pH et de la composition du milieu.

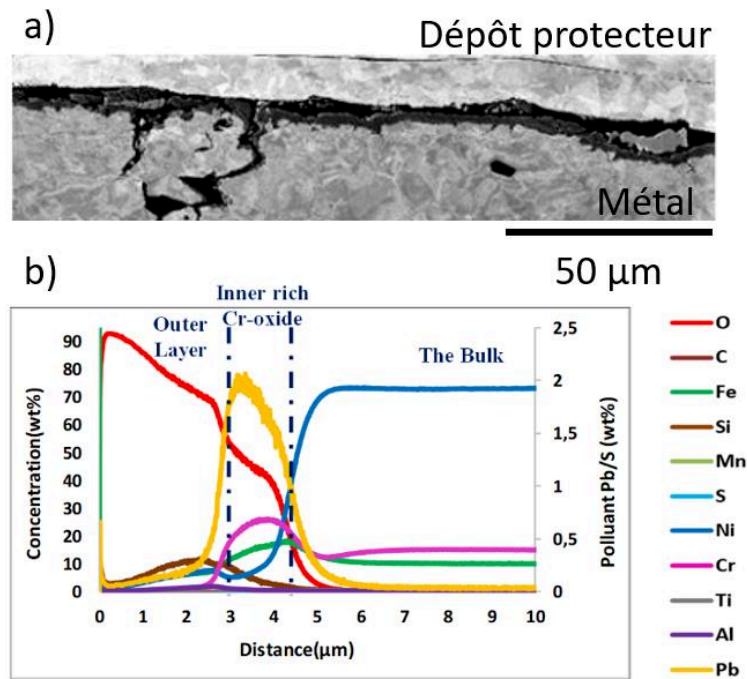


Figure 13 : a) exemple de couche d'oxyde formée en milieu  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=4$  après 3500h d'exposition à  $320^\circ\text{C}$  dans un milieu contenant entre autres des chlorures et du  $\text{PbO}$ , b) profil GDEOS de la couche d'oxydes de surface

Des particules d'oxydes peuvent également être présentes en surface, comme présenté sur la Figure 14 en conditions des basiques ( $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}=9.32$ ). Ces particules constituent la couche d'oxyde externe qui se forme par dissolution/reprécipitation des ions métalliques dans le milieu. La couche d'oxyde caractérisée au SIMS d'environ 700-800 nm d'épaisseur (en 24h) est duplex, avec une couche proche de la surface plutôt riche en Ni avec un ratio  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Ni})$  de 0.3 avec du S incorporé, puis une couche riche en Ni (ratio  $\text{Ni}/(\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Ni})$  proche de 90%) [65].

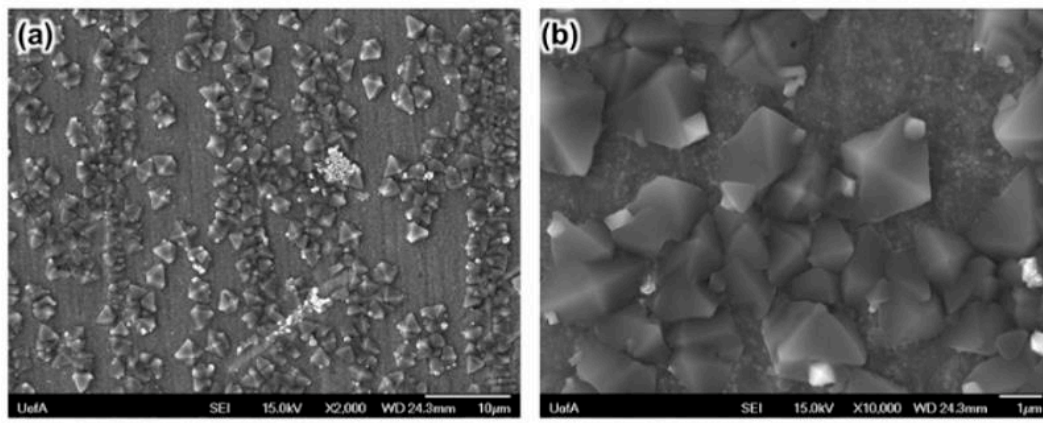


Figure 14 : images MEB de la surface oxydée d'un alliage 800 en milieu basique contenant 0,3M  $\text{NaCl}$  et 0,15 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  après 24h d'oxydation à  $300^\circ\text{C}$  avec un  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}=9.32$  [65]

La couche d'oxyde dans les milieux modèles des zones confinées est donc duplex, avec la possibilité de formation de particules d'oxydes en surface. Comme détaillé précédemment, la grande gamme de pH possibles et l'introduction d'une grande variabilité d'espèces peut modifier la nature ou la composition de ces couches.

De plus dans les études de CSC du côté secondaire, la description de la nature des couches d'oxydes n'est pas systématiquement réalisée, ce qui peut constituer un manque relatif d'informations sur leur nature, leur morphologie et/ou leur composition.



### 3.1.2. Paramètres liés au milieu

Les milieux secondaires des zones confinées pouvant être multiples, il est important de connaître l'effet de la composition du milieu et de ses paramètres physico-chimiques sur l'oxydation intergranulaire mais aussi de surface. En effet l'oxydation de surface peut influencer l'oxydation intergranulaire et servir de marqueur de la composition du milieu dans laquelle elle s'est produite comme cela sera montré.

L'effet d'espèces comme le Pb, Cu, Si, Al, Fe... introduits sous formes solides (d'oxydes, ou de sulfates de Fe par exemple) dans les essais de CSC seront évités malgré l'abondance de données à leur sujet. L'objectif de ce travail est de faire un récapitulatif des effets de paramètres physico-chimiques dans des milieux liquides où seules (dans la mesure du possible) des espèces sous forme ionique sont présentes.

#### 3.1.2.1. Effet du pH

Les compositions des couches d'oxydes (en %at ou en rapport normé  $X/(Cr+Ni+Fe)$ ,  $X=Cr$  ou  $Ni$ ) dans différents milieux d'essais à des pH acides (3 à 315°C) aux pH très basiques (13.4 à 300°C) sont présentés dans le Tableau 5. La Figure 15 montre différents profils obtenus par GDEOS à la surface de tubes en alliage 600 MA oxydés en milieu sulfates pendant plusieurs milliers d'heures à des  $pH_{320°C}=5,8$  et 9.5 présentés dans ce tableau. Ces profils montrent une augmentation de l'épaisseur des couches d'oxydes, ainsi qu'un enrichissement en Cr avec l'acidification du milieu. Dans les milieux testés par Lumsden et al [61] contenant 5 M de NaCl, la variation du pH par l'ajout de HCl ou de NaOH amène aux mêmes tendances, avec un taux de Cr pouvant atteindre globalement dans la couche d'oxyde 90%  $pH_{315°C}=3$  et descendre jusqu'à près de 0% à  $pH_{315°C}=10$  par l'ajout de NaOH. Ces résultats sont récapitulés également sur la Figure 18, pour la courbe OCP (« Open Circuit Potential ») qui correspond aux conditions aux potentiel de corrosion sans surtension appliquée. Des traces de Na ou Cl ont été détectées par GDEOS dans les couches d'oxyde pour les conditions de  $pH_{315°C}=3$  et 4,9, mais pas à des pH plus basiques par Lumsden et al [61]. L'oxydation d'un alliage 600 dans des milieux de compositions très différentes après polissage au papier 1200 SiC montre les mêmes tendances [89] : un enrichissement en Cr de la couche d'oxydes et une augmentation de l'épaisseur à des pH acides par rapport aux pH basiques.

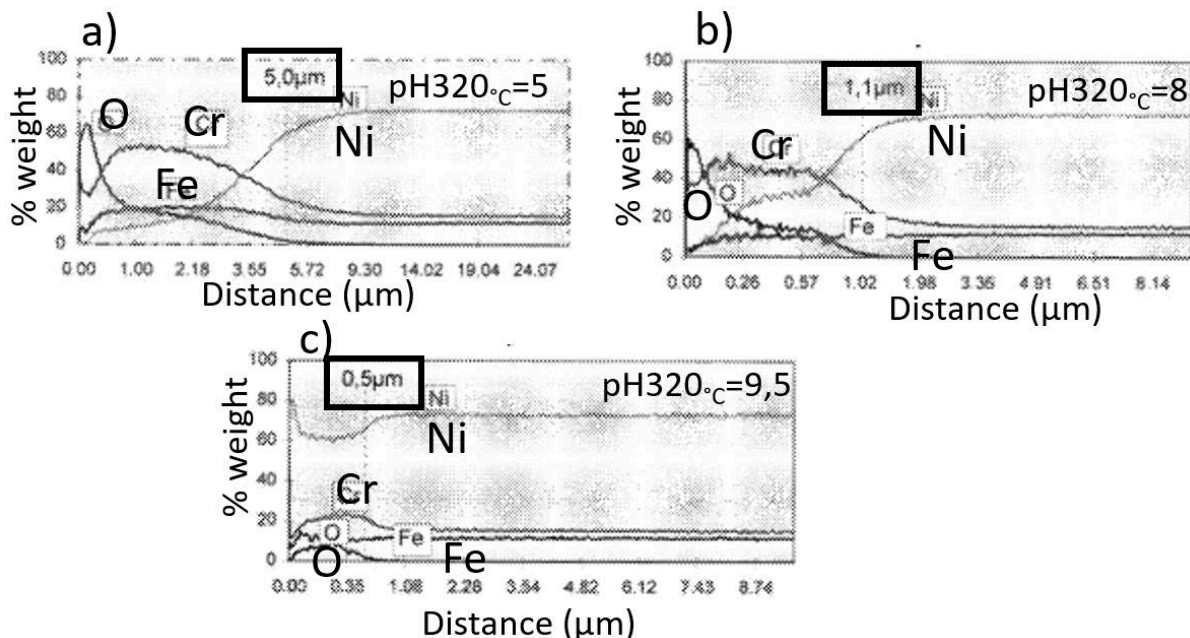


Figure 15 : profils de composition par GDEOS en % massique des éléments O, Ni, Cr et Fe après oxydation d'échantillons en alliage 600MA en milieu sulfates à 320°C pendant plusieurs milliers d'heures a) un  $pH=5$ , b) un  $pH=8$  et c) un  $pH=9.5$

Tableau 5 : composition et épaisseur de couches d'oxydes dans des milieux de compositions et pH différents

Composition	pH à température	Température °C	Composition des couches de surface (% at)			Durée d'exposition (h)	Épaisseur de la couche d'oxyde (µm)	Remarques	Références
			Min-max dans la couche						
			Ni	Cr	Fe				
56000 ppm (0.6M) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NaOH	5	320	0-60	20-50	10-20	2250	5		[87]
56000 ppm (0.6M) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NaOH	8	320	0-60	20-50	0-10	3000	1.1		[87]
56000 ppm (0.6M) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NaOH	9.5	320	60-80	10-20	10-20	3000	0.5		[87]
0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4.4	300	0-60	20-100	0-10	20	1.9		[89]
0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.5	300	60-100	0-20	0-20	20	0.9	Oxyde de Ni pur en surface	[89]
0.1 M NaOH	13.4	300	60-100	0-20	0-20	20	0.3	Oxyde de Ni presque pur en surface	[89]
5 m NaCl+0.00122 m HCL	3	315	20	90	/	48	3.16 µm	<b>Taux normalisés</b> de Cr de Ni des couches d'oxydes.	[61]
5 m NaCl	4.9	315	20	70	/	48	>1.3 µm		[61]
5 m NaCl+0,45 m NaOH	9.3	315	90	10	/	48	>2.6 µm		[61]
5 m NaCl+2,975 m NaOH	10	315	80	0	/	48	>1.3 µm		[61]
50% NaOH	11.2	315	100	0	/	48	0.1		[61]
						120	0.5		

D'après les diagrammes de Pourbaix du chrome et du nickel dans l'eau à 300°C présentés sur la Figure 16, de la chromine est formée à  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 5$  dans la gamme de potentiels supposée représentative du milieu secondaire. Aux  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$  supérieurs à 7 et à environ toute la gamme de potentiels possibles dans les milieux secondaires, le chrome adopte une forme ionique  $\text{CrO}_4^{2-}$ . A des  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$  inférieurs à 5, Ni n'est plus stable sous forme NiO et passe sous forme ionique  $\text{Ni}^{2+}$ . Une réévaluation des diagrammes de Pourbaix du Ni [90] tend à montrer que la zone de stabilité de NiO débiterait plutôt à  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6$  que 5. A des pH très basiques ( $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} > 8$ ), Ni se situe dans une zone de prédominance de l'ion  $\text{HNiO}_2^-$ , mais est proche en conditions réductrices de la zone de stabilité de  $\text{Ni}_{(s)}$ . Les diagrammes de Pourbaix des systèmes Ni-H<sub>2</sub>O et Cr-H<sub>2</sub>O sont bien cohérents avec l'enrichissement en Cr des couches d'oxydes à des  $\text{pH}_{300-320^\circ\text{C}}$  compris entre environ 3 et 7.

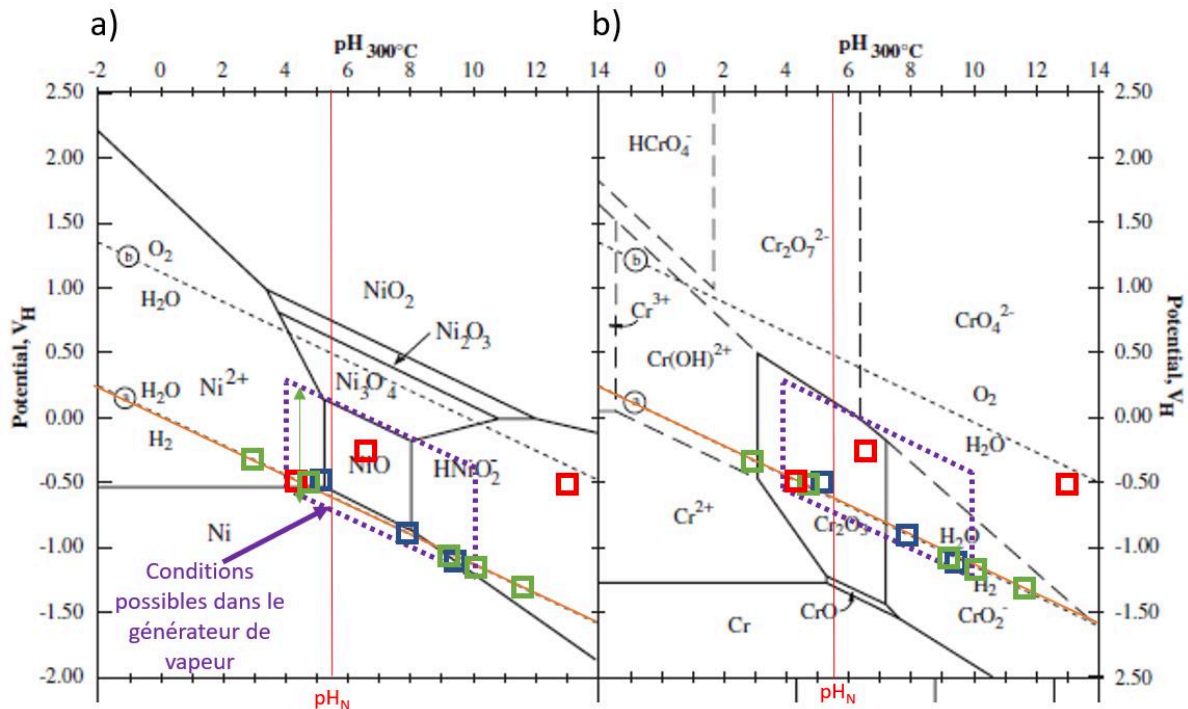


Figure 16 : diagramme de Pourbaix à 300°C du a) Ni et du b) Cr dans H<sub>2</sub>O,  $a_{\text{ion}}=10^{-6}$ ,  $A_{\text{gas}}=1$ ,  $A_{\text{solid}}=1$  [20]. Les éléments du Tableau 5 ont été reportés : bleu [87], rouge [89] et vert [61]

L'étude des diagrammes de Pourbaix des alliages ternaires Fe-Cr-Ni dans l'eau à 300°C permet de mieux approcher le comportement en corrosion des alliages base nickel constitutifs des tubes de générateur de vapeur (Figure 17). En conditions réductrices, Ni est proche de son domaine d'immunité dans une grande gamme de pH (5 à 11) à 300°C. La zone de stabilité de NiO est étendue aux pH basiques mais Ni sera toujours présent sous forme ionique pour des  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} < 4-5$ . Dans une faible zone, vers  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 5$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est stable proche du potentiel réducteur, mais aussi pour des potentiels plus élevés (en présence d'O<sub>2</sub> par exemple) dans une large gamme de pH (entre 5 et 10). A des potentiels plus élevés que les conditions réductrices, Cr formera plutôt de la spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  pour des  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$  entre 4 et 10 (et éventuellement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à des pH acides  $< 4$ ) ou bien  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour des  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} > 5$  pour des potentiels élevés.

La possibilité de former par exemple en milieu basique des spinelles  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et avec des nodules de Ni métalliques ( $\text{pH}_{315^\circ\text{C}} = 10.4 + \text{PbO}$ , avec l'ajout d'H<sub>2</sub> pour se situer autour du potentiel réducteur) [84] est bien conforme au diagrammes ternaire du Cr et Ni dans le système Fe-Ni-Cr (Figure 17). Toutefois dans la gamme de  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$  5 à 11, les diagrammes ternaires ne permettent d'expliquer les variations de composition des oxydes entre les pH 5 et 11 décrits dans le Tableau 5.

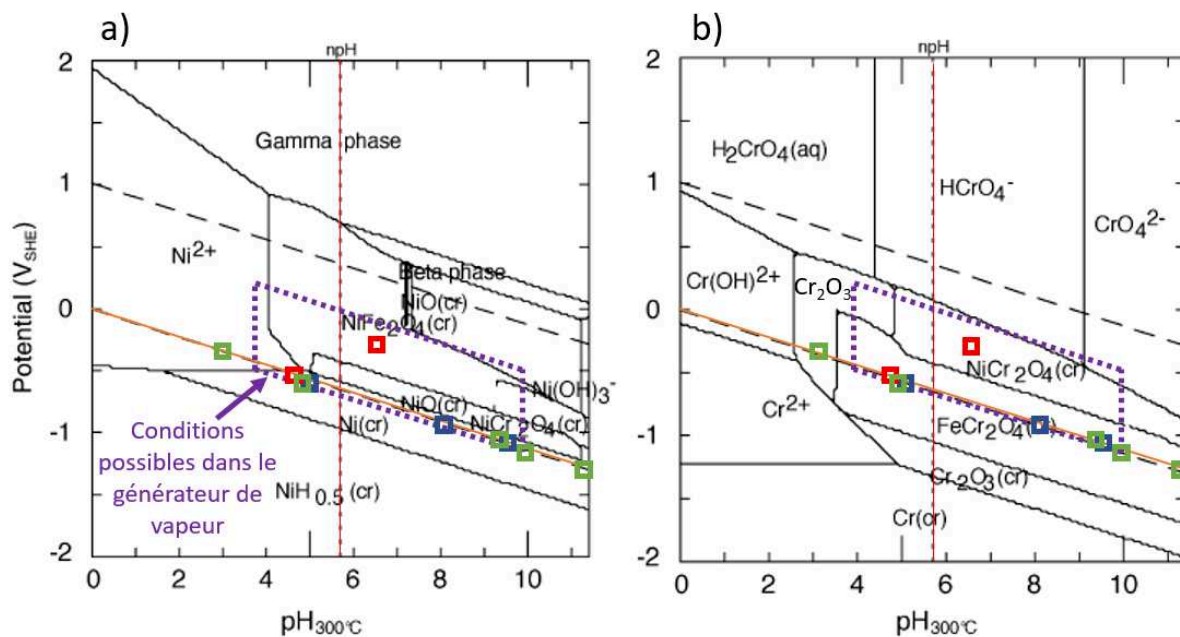


Figure 17 : diagrammes de Pourbaix à 300°C du a) Ni et du b) Cr dans le système ternaire Fe-Cr-Ni dans  $H_2O$ ,  $[Fe(aq)]=[Ni(aq)]=[Cr(aq)]=10e-6$  mol/L [91]. Les éléments du Tableau 5 ont été reportés : bleu [87], rouge [89] et vert [61]

#### Evolution des couches d'oxydes avec une polarisation à différents pH :

L'application d'une polarisation de + 100 et + 150 mV sur des échantillons en alliage 600 à différents pH produit une variation de la composition des couches d'oxydes, en particulier aux pH basiques (Figure 18). Les conditions d'oxydation étaient celles des milieux de Lumsden et al [61] décrits dans le Tableau 5. Ainsi, une augmentation du potentiel conduit à une légère augmentation de la teneur en Cr associée à une légère diminution de la teneur en nickel aux pH acides. A l'inverse, un fort enrichissement en Cr associé à un fort appauvrissement en Ni est observé aux pH basiques. Lumsden et al [51] précisent que la zone de pH entre 4 et 10 a été peu investiguée et que les courbes de tendance proposées ne sont pas forcément très représentatives. Environ 0.2 bar d'hydrogène ont été ajoutés aux milieux d'essais pour être proche du potentiel  $H^+/H_2$ . D'après les diagrammes de Pourbaix (Figure 17), des variations de 100-150 mV par rapport au potentiel  $H^+/H_2$  à des pH basiques (>10) pourrait amener les conditions de la zone de prédominance de Ni à NiO voir  $NiCr_2O_4$  pour des  $pH > 11$ , et de  $FeCr_2O_4$  à  $NiCr_2O_4$ . Ainsi la baisse du taux de Ni dans les oxydes pourrait être expliquée par le passage de NiO à  $Ni(Fe,Cr)_2O_4$ , mais la forme exacte des espèces n'est pas précisée par l'auteur.

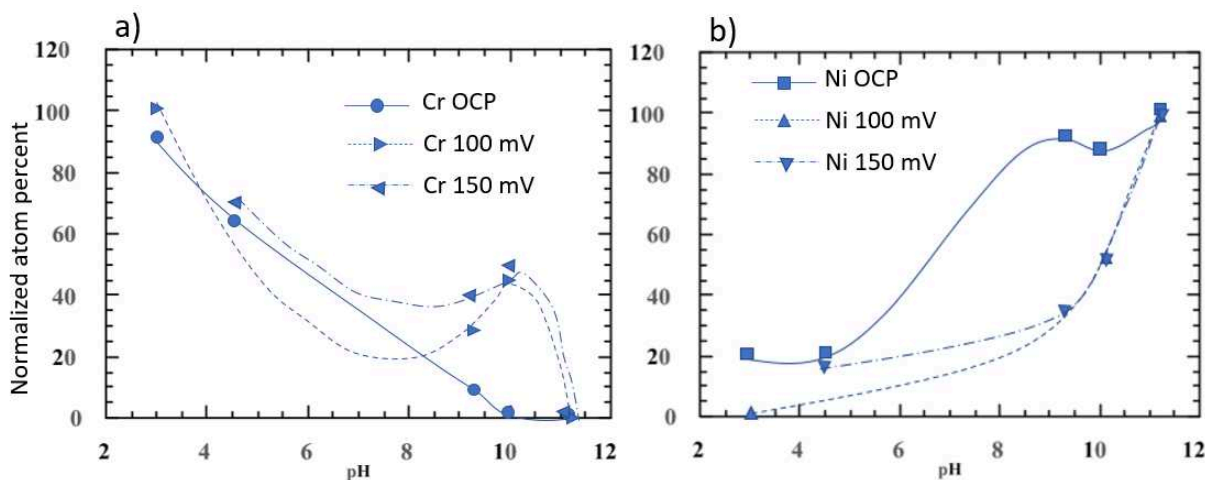


Figure 18 : Effet de l'application d'une surtension sur la composition de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 600 en fonction du pH à 315°C [61] dans les milieux décrits dans le Tableau 5. OCP= Open Circuit Potential

### 3.1.2.2. Effet du soufre

Afin de ne pas négliger l'effet intrinsèque de certaines espèces sur la corrosion, l'état de l'art présenté ici se doit de les considérer dans un premier temps et d'évaluer par la suite leur effet sur l'oxydation intergranulaire.

Le soufre peut être présent à différents degrés d'oxydation comme présenté dans la Figure 19 a). A 300°C, les espèces stables en milieu réducteur et dans les gammes de pH considérées ( $4 < \text{pH}_{300^\circ\text{C}} < 10$ ) sont  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ . Ainsi il peut se produire une décomposition des espèces soufrées au cours des essais et un dégagement gazeux de  $\text{H}_2\text{S}$  lors de l'ouverture des autoclaves servant aux essais de CSC [58].

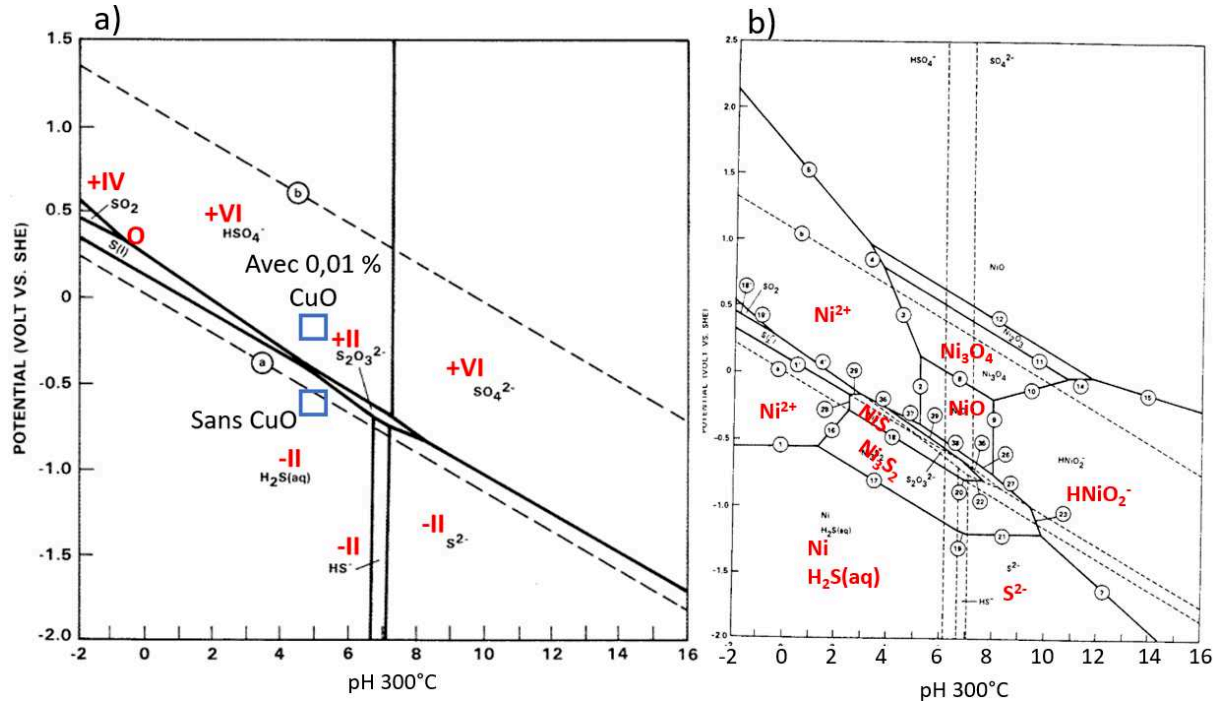


Figure 19 : a) diagramme de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O,  $a_{\text{liquid}}=a_{\text{solid}}=a_{\text{gaz}}=1$ ,  $a_{\text{dissolved sulfides}}=10^{-1}$  [92]. Les rectangles bleus sont relatifs aux conditions du , b) diagramme de Pourbaix Ni-S-H<sub>2</sub>O 300°C,  $a_{\text{ion}}=10^{-6}$ ,  $a_{\text{dissolved sulfides}}=10^{-1}$ ,  $a_{\text{gas}}=a_{\text{solid}}=1$  [92]. Les carrés bleus correspondent aux conditions des essais de la Figure 39

Pierson et al [66] ont observé la formation d'une couche de NiS de plusieurs  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, suivi d'une couche d'oxydes enrichie en Cr avec du S incorporé dans cette couche (1.4%mass), en milieu 0.082M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 0.3M  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et 170 g/L de résines cationiques (contenant du S, et suspectées sur sites de relarguer des sulfates dans le milieu), pendant 100h en milieu acide à  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=2,6$ . Donc la présence d'espèces soufrées (ici les résines cationiques) peut amener à la formation de nouvelles phases telles que NiS.

Le degré d'oxydation de l'espèce soufrée introduite semble également impacter l'oxydation. Lee et al [58] ont réalisé des essais de CSC sur des U-bends en 600 MA dans des milieux contenant 0.01M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à 340°C [58], et ont réalisé des analyses EDS sur les couches d'oxydes. Des espèces riches en S et Ni se sont rapidement formées à la surface à des teneurs différentes selon l'espèce soufrée mise en présence, même si la formation d'une couche riche en Cr a été observée. Les échantillons étaient recouverts d'une couche composée majoritairement de  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  en milieu  $\text{S}_4\text{O}_6^-$  et  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  en milieu  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ . Comme prévu dans les diagrammes, la présence de gaz  $\text{H}_2\text{S}$  en fin d'essai a été détectée, sauf en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Xia et al [65] ont mis de l'alliage 800 en présence de soufre au degré d'oxydation +VI ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et +II ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à 300°C. La composition des milieux à 300°C et la forme des espèces soufrées détectées par XPS dans les couches d'oxydes à la surface des échantillons en alliage 800 après essai sont présentées dans le Tableau 6. Dans les 3 milieux testés, des traces de sulfates sont détectées sur la surface des échantillons, ainsi que des traces de thiosulfates dans les milieux qui en contiennent

initialement, et des traces de soufre au degré d'oxydation 0 et/ou -II, ce qui montre bien que les espèces sulfurées introduites dans le milieu se sont réduites à la surface des échantillons.

Tableau 6 : milieux d'essais et nature des espèces sulfurées dans les couches passives à 300°C [65]

Test ID	Chemical composition		pH <sub>300 °C</sub> (pH <sub>neutrale</sub> = 5.14)	Atomic ratio of different S components					
	Base composition	Sulfur additive(s)		Solution	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>0</sup>	S <sup>2-</sup>	Total
AKC1	0.30 mol/L NaCl	0.15 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.32	AKC1	80.6 %	small	small	19.4 %	100 %
AKC2	0.05 mol/L KCl	0.075 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.36	AKC2	12.7 %	9.0 %	11.7 %	68.5 %	100 %
AKC3	0.15 mol/L CaCl <sub>2</sub>	0.075 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.34	AKC3	24.1 %	7.7 %	7.2 %	61.1 %	100 %
	0.05 mol/L SiO <sub>2</sub>	0.0375 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
	0.40 mol/L NaOH								

La présence de soufre à différents degrés d'oxydation a également été repérée dans les couches d'oxydes de C-ring exposés à un milieu sulfate (pH<sub>320°C</sub>=5, 5000 ppm soit 0.05M de sulfates, 2500 à 3000h à 320°C en conditions désaérées avec ajout de 0.01 ou 1% CuO), comme présenté dans le Tableau 7. L'ajout d'oxyde de Cu a amené à une augmentation du potentiel de 300 à 600 mV par rapport aux conditions de références, sans Cu métallique ou oxydé. D'après le diagramme de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O (Figure 19) où sont indiqués les conditions détaillées par cet essai, l'augmentation du potentiel observé correspond à un éloignement de la zone de prédominance des thiosulfates S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, d'où le fait qu'ils ne soient pas observés selon les auteurs en absence d'oxydes de cuivre.

Tableau 7 : mesures par XPS du %at de soufre et des degrés d'oxydations correspondant dans les oxydes de surface suite à 2500 à 3000h en milieux sulfate à 320°C

% at	Potentiel / ESH mV	S ou S <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Sulfates sans CuO	-560 / -620	0-1	5-8	0
Sulfates avec 1% CuO	0 / -300	0	0	7

La présence d'espèces sulfurées implique aussi une réaction possible avec les éléments métalliques, notamment le Ni et le Fe. Le diagramme de Pourbaix du système Ni-S-H<sub>2</sub>O à 300°C est présenté sur la Figure 19 b), et montre que les espèces NiS et Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> sont prédominantes sur les oxydes de Ni dans des conditions de potentiel proches du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> et dans une grande gamme de pH (environ 3 à 10). La formation de sulfures de Ni tels qu'observés par Lee et al [58] et Pierson et al [66] est donc cohérente avec le diagramme de Pourbaix.

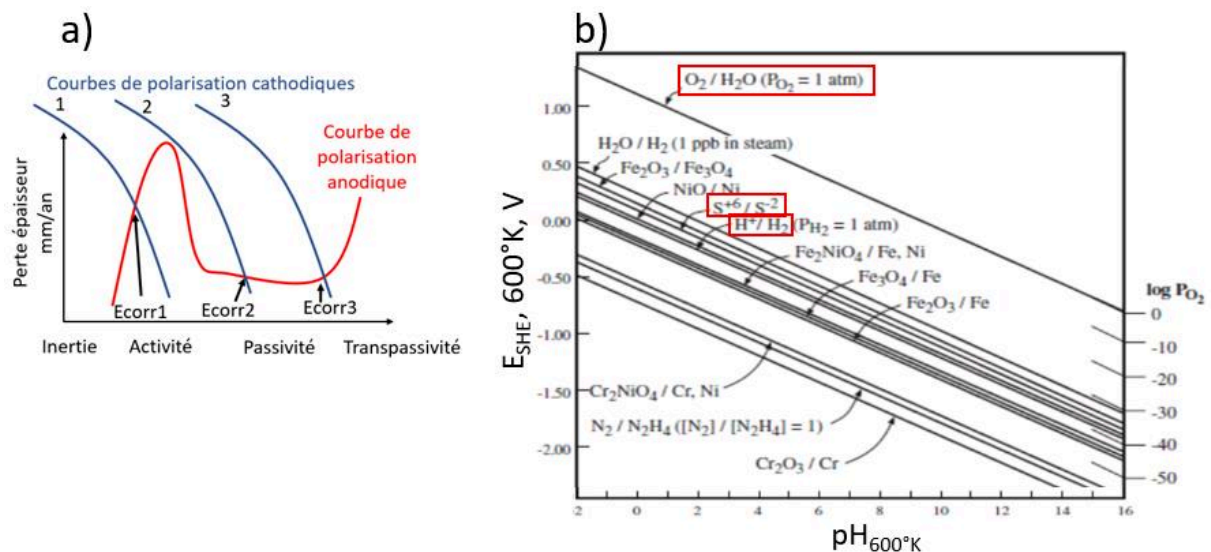


Figure 20 : a) courbes de polarisation cathodiques et anodiques avec un pouvoir oxydant croissant des courbes 1 à 3 [93], b) potentiel d'équilibre de différents couples rédox en fonction du pH à 600 K, pour le soufre les +6 et -2 correspondent aux degrés d'oxydation (327°C) [37]

La réduction du S implique également une variation du potentiel de corrosion des échantillons comme montré sur la Figure 20. La Figure 20 a) rappelle comment une modification de la réaction cathodique (réduction) vient modifier le potentiel de corrosion et le mode de corrosion du matériau (activité, passivation, transpassivation) pour les aciers inoxydables [93] (applicable également aux base nickel car passivables). Ensuite, la Figure 20 b) présente les courbes potentiel/pH associés à un certain nombre de réactions d'oxydo-réduction à 323°C (600°K), dont les couples (encadrés en rouge)  $O_2/H_2O$ ,  $H^+/H_2$  et  $S^{+6}/S^{-2}$  (relatifs aux degrés d'oxydation de l'espèce soufrée). Comme montré sur ce graphique, la réaction cathodique de réduction du soufre du degré +IV à -II se fait à un potentiel plus élevé que la réduction de  $H^+$  en  $H_2$ , et pourrait amener dans certaines conditions à une modification du processus d'oxydation/de corrosion des échantillons comme décrit dans la Figure 20 a).

### 3.1.2.3. Effet du chlore

Le chlore, comme le soufre, présente des effets intrinsèques vis-à-vis de l'oxydation. Le Cl est connu pour déstabiliser les couches passives des aciers inoxydables et provoquer notamment l'apparition de piqûres, également sur les alliages nickel [7,94]. La présence de 500 ppm d'ions chlorure a pour effet d'affiner la couche d'oxyde en surface par rapport à l'oxydation en eau pure sur de l'alliage 690TT après 4400 h d'oxydation à 320°C [95]. Des ions chlorure ont été détectés en extrême surface (<30 nm) dans ce milieu par les méthodes AES et XPS. D'après l'auteur, les ions chlorure participent à la dissolution du Fe et du Ni présents dans les oxydes suivant le mécanisme décrit dans la Réaction 2. L'adsorption des chlorures à la surface de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690TT provoque des « piqûres » dans cette couche d'oxydes et sa dissolution (Figure 21).

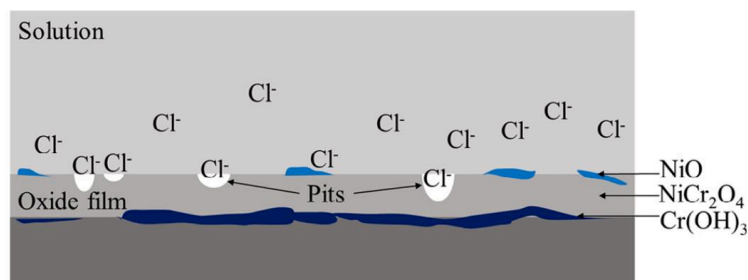


Figure 21 : schéma de déstabilisation des couches passives par la présence de chlorures dans le milieu aqueux sur du 690TT [95]

L'exposition d'alliage 690TT à une eau désaérée contenant 0.01M de NaCl à 290°C pendant 600h dans un milieu confiné pour provoquer de la corrosion cavernueuse montre un enrichissement en Cr de l'oxyde dans la crevasse et la formation  $NiFe_2O_4$  par rapport à l'oxyde formé en surface libre, ainsi qu'une réduction de l'épaisseur d'un facteur 2 environ [94]. Une concentration d'un facteur 2 à 7 est attendu dans la crevasse, ce qui amènera à une acidification du pH et à un enrichissement en Cr de l'oxyde selon les auteurs.

La présence de Cl modifie peu les domaines de prédominances des espèces en Ni et Fe dans les diagrammes de Pourbaix, sauf la formation de  $NiCl_2$  ou  $FeCl_2$  à des pH très acide ( $pH_{300^\circ C} < 2.5$ ) [92]. Ces composés (Ni,Fe)Cl n'étant pas stables ils se décomposent et provoquent la dissolution du métal et des couches d'oxydes.



La morphologie des piqûres pouvant se former en présence de chlorures est aussi dépendante de la composition du milieu. Pour des concentrations totales  $Cl^- + SO_4^{2-} = 0.294M$  (288°C, 6000 ppm  $Cu^{2+}$ ), plus le rapport chlorures/sulfates est faible et plus le rapport profondeur/largeur des piqûres est faible sur des alliages 600 et 690. A l'inverse, plus la concentration en chlorures devient élevée par rapport à celle en sulfates, plus les piqûres sont profondes [20]. Le rôle des espèces Cl et S combinés dépendra donc du ratio de ces espèces, hypothèse également formulée par Xia et al [97].

### 3.1.3. Modèle de type défauts ponctuels (PDM)

#### 3.1.3.1. Principe

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des oxydes de surface, en présence ou non de polluants, le principe du modèle des défauts ponctuels sera détaillé. Les interactions possibles du Cl et du S avec les oxydes via ce modèle seront ensuite exposées.

Afin d'essayer d'identifier les cinétiques de croissance des couche d'oxydes, différents modèles ont été produits (Guntherschulze [98,99], Verwey [100], Cabrera et Mott [101], Fehlner et Mott [102], MacDonald [103]) qui présentaient tous les défauts de ne pas prendre en compte l'existence d'un état stationnaire et d'une couche d'oxyde externe. Le modèle des défauts ponctuels (ou modèle PDM pour « Point Defect Model ») [103,104] sera principalement détaillé, et a également été utilisé pour décrire la formation des oxydes en milieu primaire (sur du 316L [105]) en milieu secondaire (sur de l'alliage 800 [65,96,106]).

Le modèle des défauts ponctuels a été développé pour expliquer la formation de la couche d'oxydes interne en milieu aqueux. Une première revue a été faite par MacDonald en 1992, baptisant le modèle PDM I, [103], le PDM II [104] avec quelques ajouts, puis le PDM III [104,107]

Les hypothèses du premier modèle PDM I sont :

- La couche d'oxyde contient des lacunes cationiques (métal) et anionique (oxygène) ;
- Une importante concentration de défauts ponctuels dans cette couche implique la génération et l'annihilation de ces lacunes en continu ;
- Les défauts sont générés et annihilés aux interface métal/film (m/f) et film/solution (f/s) ;
- La cinétique d'oxydation est déterminée par le transport des défauts ponctuels au sein de la couche d'oxyde ;
- Seul le transport des lacunes cationiques et anioniques est considéré ;
- La croissance de la couche d'oxyde se fait par un mécanisme anionique, la diffusion des lacunes anioques étant l'étape cinétiquement limitante ;
- Le potentiel d'électrode dans le métal, la couche d'oxyde et le milieu suivent les tendances décrites sur la Figure 22 b) ;
- Le champ électrique au sein de la couche est supposé constant (décroissance linéaire du potentiel électrique au sein de l'oxyde sur la Figure 22 b)) ;
- Il n'y a pas d'évolution de la chute de potentiel aux interfaces au cours du temps ;
- Les chutes de potentiel aux interfaces ne dépendent que du pH et du potentiel appliqué au système.

Dans le PDM II, les hypothèses suivantes ont été ajoutées :

- La prise en compte de la dissolution de l'oxyde à l'interface f/s qui conduit à une épaisseur de couche d'oxyde et un courant constant lorsque les vitesses de croissance et de dissolution de l'oxyde sont égales ;
- Le caractère conservatif ou non conservatif (déplacement des interfaces m/f ou f/s) des réactions interfaciales ;
- La prise en compte des interstitiels cationiques.



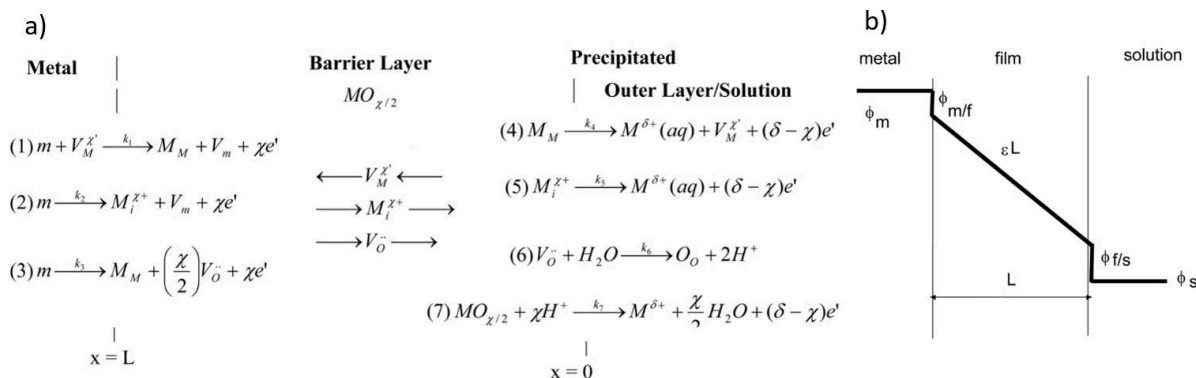


Figure 22 : a) réactions prises en compte dans la 2<sup>ème</sup> version du modèle des défauts ponctuels,  $V_m$  = lacune cationique dans le métal,  $V_M^{X+}$  lacune cationique sur le sous-réseau cationique,  $M_i^{X+}$  = interstitiel cationique,  $M^{\delta+}(aq)$  = cation à l'interface dans la couche externe ou la solution,  $M_M$  = cation métallique sur un site cationique du sous-réseau cationique,  $V_O^-$  = lacune anionique (oxygène) dans l'oxyde,  $O_O$  = oxygène sur un site anionique du sous réseau anionique,  $MO_{\chi/2}$  = oxyde stœchiométrique. Les réactions (1), (2), (4), (5) et (6) laissent l'interface où elles se produisent immobile, contrairement aux réactions (3) et (7) [104], b) évolution du potentiel d'électrode aux différentes interfaces [103]

Les réactions de formation et d'annihilation des lacunes sont présentées sur la Figure 22 a). Les lacunes anioniques sont produites à l'interface métal/oxyde (m/f) et diffusent dans le sens opposé aux lacunes cationiques produites à l'interface oxyde/solution (f/s). Les atomes se déplacent dans le sens opposé aux lacunes.

Le PDM II prend déjà en compte l'existence d'une couche externe, mais le PDM III prend en compte les effets de cette couche externe sur la chute de potentiel à l'interface [104] :

- La prise en compte de l'effet de la couche externe sur l'évolution du potentiel entre le substrat et le milieu ;
- La chute de potentiel entre la couche externe et la couche interne détermine le potentiel appliqué qui pilote la croissance de la couche protectrice, donc la couche externe a un rôle important sur les propriétés de la couche protectrice.

Le modèle de Marcus-Seyoux-Leistner (MSL) [108] propose une amélioration du modèle des défauts ponctuels, avec une prise en compte de l'évolution de la chute de potentiel entre l'interface métal/oxyde et oxyde/milieu au cours de la formation de l'oxyde de surface et une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, avant d'atteindre l'état stationnaire. Ce modèle a été évalué pour l'acier inoxydable [108] et l'alliage 690 en milieu primaire hydrogéné [109].

### 3.1.3.2. Effets du S et du Cl interprétés par le PDM

#### Rôle du S interprété par le PDM :

Les sulfures ( $S^{2-}$ ) produits par la réduction d'espèces soufrées comme les sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) ou les thiosulfates ( $S_2O_3^{2-}$ ) sont adsorbés à la surface. Ceci s'accompagne de l'annihilation de lacunes anioniques à l'interface film/solution. Afin de prendre en compte la présence des espèces soufrées dans le milieu, le modèle des défauts ponctuels a été modifié (Figure 23). Les atomes de soufre remplacent des atomes d'O (adsorbés à la surface) dans les lacunes anioniques. Xia et al [96] présentent un mécanisme de réaction entre le soufre et le métal, amenant S au degré d'oxydation -II et retardant la passivation ainsi que la repassivation du matériau en cas de rupture de la couche d'oxyde. Les auteurs notent que cette adsorption d'atomes de soufre sur des lacunes anioniques empêche l'adsorption et donc la diffusion d'O dans la couche d'oxyde [97]. Un travail de synthèse des travaux sur l'effet du S sur la passivation des alliages Fe-Cr-Ni a été fait par Xia et al [106].

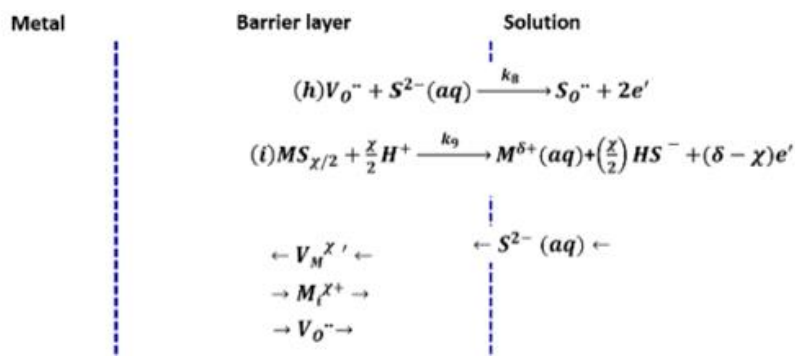
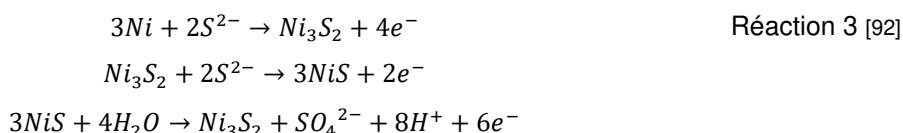


Figure 23 : ajout de réactions impliquant le soufre au modèle PDM.  $S_O''$  = soufre sur le sous-réseau anionique,  $MS_{x/2}$  = couche stœchiométrique de sulfure métallique. La réaction (i) est non conservative [65,106]

Le nickel peut réagir avec les ions sulfure (produit par la réduction des sulfates ou thiosulfates dans les exemples cités précédemment) pour former des sulfures de nickel (Réaction 3), qui peuvent être observés en surface [58]. Dans la gamme de pH de 3 à 9 à 300°C à des potentiels réducteurs, Fe est stable sous forme  $FeS_2$  [92], et pourra donc également réagir avec le soufre.



**Rôle du Cl interprété par le PDM :**

Les résultats précédents ont montré que les ions chlorure pouvaient produire de la piqûration sur les alliages base nickel [103]. Un mécanisme proposé dans le modèle des défauts ponctuels est celui présenté sur la Figure 24. L'absorption d'un anion, comme  $Cl^-$  par exemple, se fait parallèlement à l'éjection d'un cation métallique. La lacune créée à la surface par l'éjection du cation va alors diffuser de l'interface film/solution à l'interface métal/film. Une accumulation de lacunes à cette interface va fragiliser la tenue de l'oxyde sur la surface, ce qui pourra amener à sa rupture mécanique par l'application d'une contrainte ou simplement quand le film grossira par l'accumulation de contraintes de tension internes. Ce phénomène d'accumulation des lacunes a été observé sur des monocristaux de TiAl lors de la croissance de l'oxyde surface [110], et sur du Ni d'orientation (111) dans un milieu 0.05M  $H_2S$ +0.095 M NaOH (pH=2.9) avec application d'une polarisation [111]. Des lacunes cationiques vont diffuser vers l'interface métal/film pour former des nanocavités à cette interface.

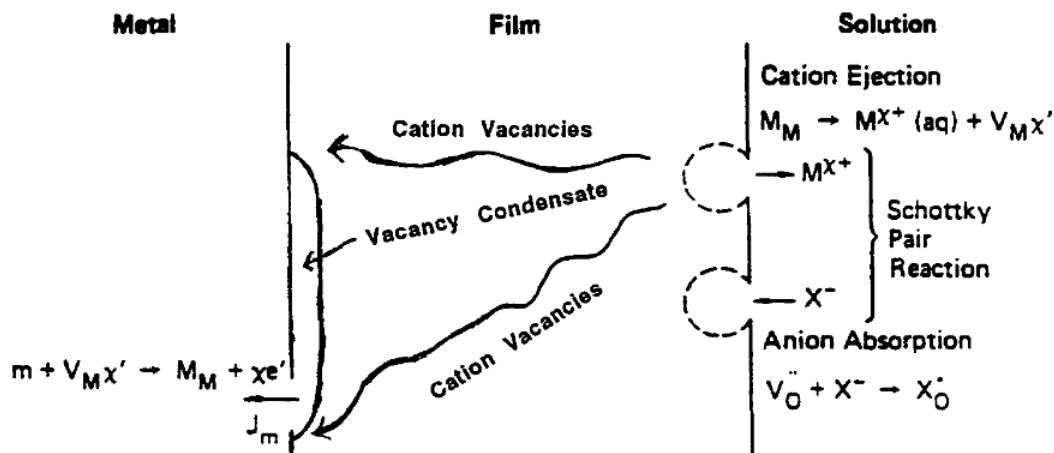


Figure 24 : mécanisme d'amorçage de piqûres par l'action du Cl<sup>-</sup> proposé dans le modèle des défauts ponctuels [103]

Xia et al [96] observent que l'oxyde formé sur de l'alliage 800 à 300°C se comporte comme un semiconducteur de type p (riche en lacunes cationiques) en présence de thiosulfates. Cependant, en

présence d'ions chlorure seuls ou d'ions chlorure et thiosulfates, le film se comporte plutôt comme un semiconducteur de type n (riche en lacunes anioniques) à cause de l'adsorption de  $\text{Cl}^-$  sur les lacunes anioniques et le processus auto-gérant de lacunes qu'il induit. Ceci a également pour effet d'augmenter la concentration en lacunes cationiques à l'interface film/solution par la création de paires de Schottky. Les échanges de lacunes et d'atomes sont schématisés sur la Figure 24, avec l'apparition d'agrégats de lacunes (cationiques et/ou anioniques) et donc de cavités en présence de  $\text{Cl}^-$ . Plus la concentration en  $\text{Cl}^-$  est importante et plus la densité de lacunes anioniques dans la couche d'oxyde sera importante. Une formation trop importante de lacunes anioniques pourra faciliter leur accumulation à l'interface m/f et la formation des cavités [97]. Mais en présence d'espèces sulfurées, il y a alors une compétition entre l'adsorption des sulfures et des chlorures à la surface. Une haute teneur en espèces sulfurées amènera à une forte adsorption de  $\text{S}^{2-}$  sur les lacunes anioniques et participera à réduire l'accumulation de lacunes à l'interface métal/oxyde.

Pour synthétiser cette partie sur le PDM, ce modèle (en constante évolution depuis sa création) vise à prévoir les cinétiques de croissance d'oxyde en milieu aqueux. Son principe (par la dépendance à une chute de potentiel d'électrode aux interfaces et la diffusion via les lacunes) permet également d'inclure l'effet d'autres éléments que l'O, tels que le Cl ou le S, pour considérer leur influence sur la croissance des oxydes de surface.

### 3.1.4. Oxydation intergranulaire en milieux secondaires

L'oxydation intergranulaire dans les milieux secondaires reste assez peu étudiée, et a été un peu caractérisée sur des éprouvettes de CSC (type C-rings ou Reverse U-bend par exemple).

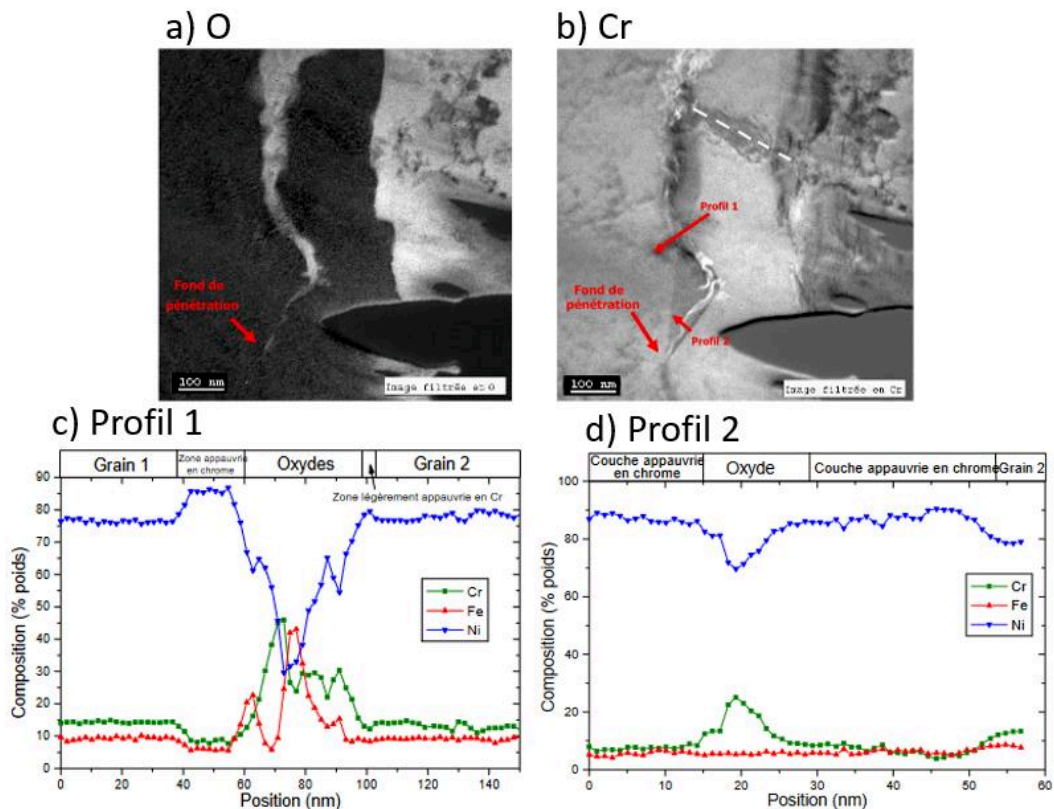


Figure 25 : cartographies d'analyses chimiques filtrées en a) O et b) Cr d'une pénétration d'oxydes, c) et d) profils MET-EDS après 5000h d'oxydation d'alliage 600 en milieu 1% NaOH à 320°C ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=10.1$ )

Sur des C-rings, des pénétrations d'oxydes peuvent être visualisées. Delabrouille et al [88] ont caractérisé des pénétrations d'oxydes sur de l'alliage 600 en milieu soude 1% NaOH ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=10.1$ ) après 5000h d'exposition à 320°C. La Figure 25 a) présente la cartographie d'analyse chimique filtrée en O, mettant bien en évidence la pénétration d'oxyde. La Figure 25 b) montre un enrichissement en Cr

de cette pénétration d'oxydes, ainsi qu'une zone légèrement déchromée comme confirmés sur le profil EDS réalisé au milieu de la pénétration d'oxyde, qui montre également un très fort enrichissement en Fe à l'interface métal/oxyde intergranulaire (Figure 25 c)). Le fond de la pénétration est enrichi en Cr mais pas en Fe, sans zone d'appauvrissement en Cr à proximité du défaut intergranulaire.

L'oxydation intergranulaire a été caractérisée par Ben Mohamed [67] après 7000h d'oxydation en milieu acide ( $pH_{320^{\circ}C}=4$ ) pollué au Pb et au S. L'auteur désigné ces défauts intergranulaires comme des précurseurs à la fissuration intergranulaire. Un exemple de ces pénétrations d'oxydes est présenté sur la Figure 26. Des pénétrations d'oxydes ont également été observées par les même auteurs dans un milieu comparables pollué au PbO (sans S). Ces défauts ont été observés sur des éprouvettes Reverse-U-Bend (RUB) chargées. La présence systématique de nombreuses cellules de dislocations (introduites par le chargement de l'éprouvette avant oxydation) a été observée autour des pénétrations d'oxydes intergranulaires, et peuvent accélérer le transport des atomes d'oxygène.

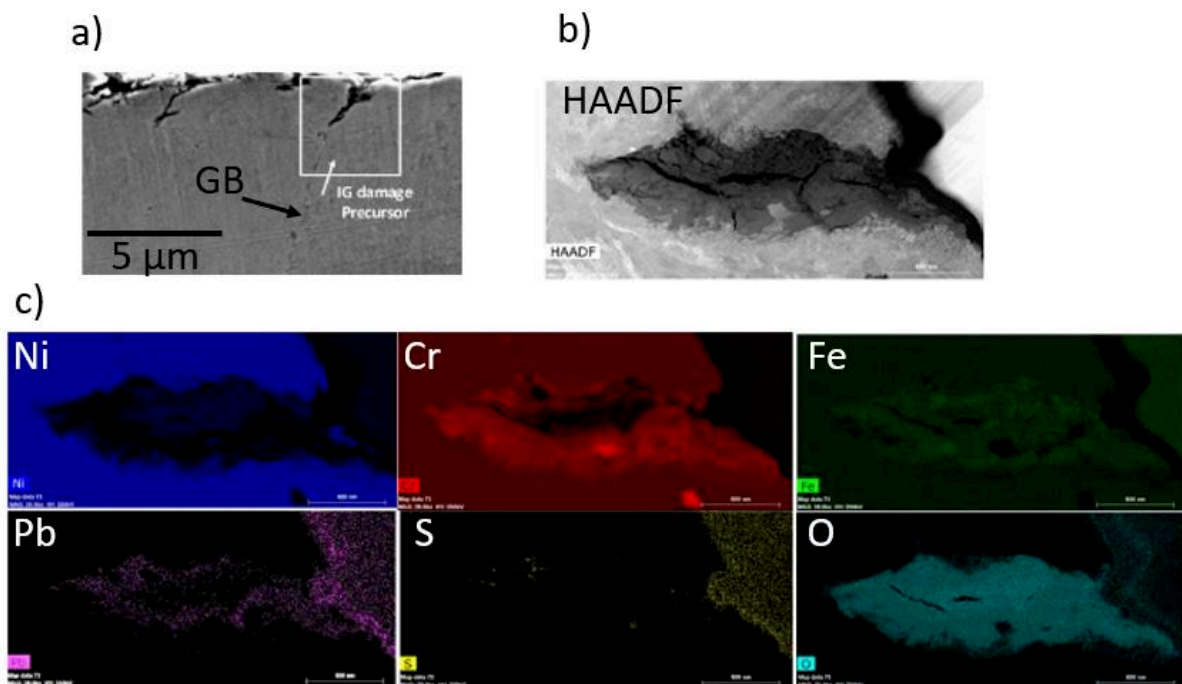


Figure 26 : a) vue MEB SE, b) vue MET et c) cartographies EDS-MET d'une pénétration d'oxydes sur de l'alliage 690TT oxydé 7000h à 320°C en milieu acide  $pH_{320^{\circ}C}=4$  contenant du Pb et du S [67]

### 3.2. Oxydation de surface et intergranulaire en milieu primaire

Contrairement aux milieux secondaires, l'oxydation intergranulaire fait l'objet de nombreuses recherches du côté primaire sur les aciers inoxydables (milieux hydrogéné [105,112,113] et/ou oxygéné [112–114]) et les alliages base nickel (82/182 [115], 600 [23,28,116–121] ou 690 [120,122]). Les références proposées ne constituent qu'une petite partie de la bibliographie disponible sur ces sujets. Elles illustrent que l'oxydation intergranulaire est largement étudiée pour les différents alliages sensibles à la CSC du côté primaire.

Des interactions entre l'oxydation intergranulaire, la composition, la microstructure des alliages ou le chargement mécanique ont été identifiées du côté primaire et pourraient permettre de mieux appréhender l'oxydation intergranulaire du côté secondaire. Ainsi, quelques points sur ces interactions en milieu primaire sont présentés dans la suite de cet état de l'art sur l'oxydation.

#### 3.2.1. Oxydation de surface et intergranulaire en milieu primaire

Le milieu primaire est composé d'eau déminéralisée contenant du bore (500-1200 ppm, sous forme d'acide borique) (espèce neutrophage pour réguler la réaction de fission) et du lithium (2 ppm, sous forme de lithine) pour ajuster le pH du milieu à 7,2 à 320°C. En condition nominale de fonctionnement

la température et la pression sont de 320°C avec 160 bar de pression, dans l'objectif de maintenir un milieu monophasique liquide. De l'hydrogène est ajouté pour imposer des conditions réductrices au milieu, qui est alors proche du potentiel Ni/NiO. Le milieu est désaéré et contient moins de 10 ppb d'O<sub>2</sub> dissous en fonctionnement nominal [23]. La conductivité du milieu primaire est de l'ordre de la dizaine μS/cm, soit plus de 1000 voire 10000 fois inférieure à celle des milieux secondaires modèles des zones confinées généralement testés.

La Figure 27 présente un schéma des couches d'oxydes internes et externes rencontrées en milieu primaire sur de l'alliage 600. La couche interne est riche en chrome et son épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nm. La couche externe est composée de cristallites, ou éventuellement de filaments selon le taux d'hydrogène dissous dans le milieu [123]. L'hydrogène dissous est exprimé en mL/kg H<sub>2</sub>O (aussi écrit « cc ») ou en ppm, 25 cc et 35 cc correspondant respectivement à 2.1 et 3.1 ppm de H<sub>2</sub>.

Globalement, la couche d'oxyde interne est beaucoup plus fine en milieu primaire hydrogéné (potentiel d'électrode proche du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>). En milieu secondaire basique (315°C, 0,54 M NaOH 500h) [83], l'épaisseur de la couche d'oxydes sur un matériau poli peut être de l'ordre de la dizaine de nm comme en milieu primaire, mais elle peut atteindre plusieurs μm d'épaisseur [61,87] (dans les milieux acides par exemple).

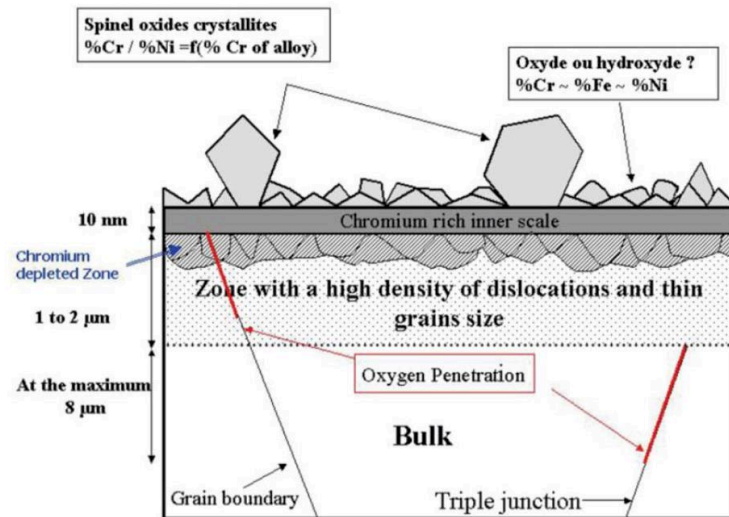


Figure 27 : schéma de la structure des couches d'oxydes en surface après oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire REP [124]

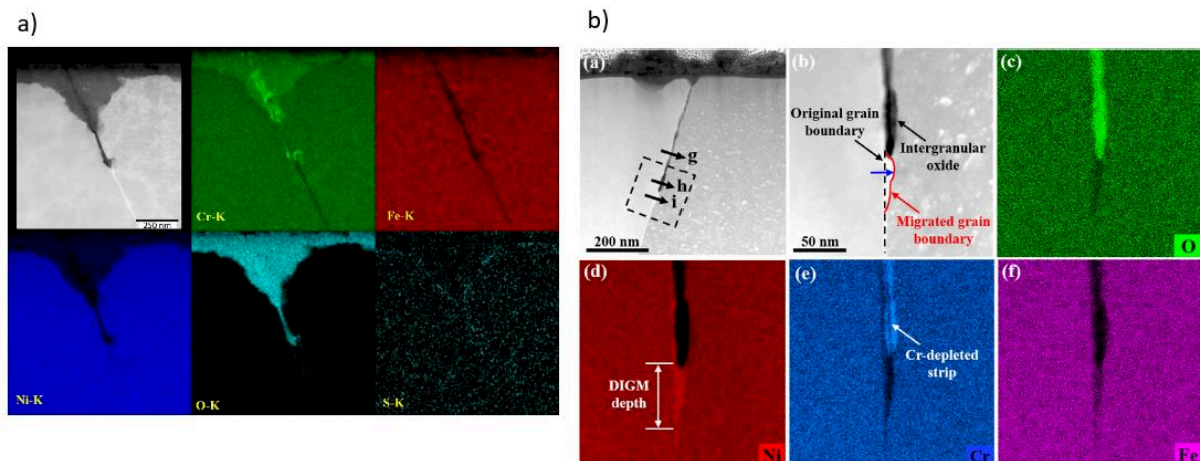


Figure 28 : images MET HAADF et cartographies EDS-MET de pénétrations d'oxydes en milieu primaire sur de l'alliage 600 après a) 1000h d'oxydation à 360°C avec 2,1 ppm de H<sub>2</sub> [28] b) 1270h d'oxydation à 350°C avec 1.8 ppm de H<sub>2</sub> [125], le milieu primaire simulé par de l'eau déminéralisée avec 1000 ppm de B et 2 ppm de Li

De l'oxydation intergranulaire peut également se produire sur les alliages de nickel en milieu primaire hydrogéné, comme présenté sur la Figure 28 après oxydation à 350-360°C. Les essais d'oxydation en milieu primaire sont généralement réalisés entre 290 et 360°C [23], avec des températures supérieures à 320°C afin d'accélérer l'oxydation en prenant en compte un effet de la température par une énergie d'activation [23,115,126]. Des essais en vapeur hydrogénée où le potentiel d'électrode est proche de l'équilibre Ni/NiO ont également été développés pour accélérer l'oxydation et essayer de se rapprocher des conditions primaires [24,127–132]. La Figure 28 b) montre notamment de la migration de joint de grains en fond de pénétration d'oxyde (notée DGIM pour « diffusion induced grain boundary migration »), beaucoup plus important à plus haute température (notamment en vapeur hydrogénée à 480°C [127,128,133]).

### 3.2.2. Phénoménologie et mécanismes

L'oxydation intergranulaire des alliages base nickel en milieu primaire a été et est toujours largement étudiée. Depuis une vingtaine d'années, son étude a été facilitée par le développement de la microscopie électronique en transmission analytique [23,24,28,117,122,125,127–129,131,133–137] et de la sonde atomique [28,134] couplées au prélèvement d'échantillons par FIB « Focused Ion Beam ». Ces techniques apportent de nombreuses informations sur la composition chimique locale des oxydes intergranulaires et sur les mécanismes d'oxydation associés.

En l'absence (ou quasi-absence) de carbures de chrome intergranulaires, l'oxydation des joints de grains en milieu primaire fait l'objet des constats suivants :

- Le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la pénétration reste mal compris et ne fait pas consensus. L'utilisation de l'APT (« Atom Probe Tomography ») tend à montrer, par l'utilisation d'isotope  $O^{18}$  d'oxygène, qu'il se diffuse plutôt à l'interface métal/oxyde dans la pénétration d'oxydes [134], même si ces résultats sont les premiers à le démontrer selon les auteurs ;
- Des expériences suggèrent que la mobilité du joint de grains [127,133] ou la présence de dislocations pourraient accélérer la diffusion de l'oxygène [113,135,138] ;
- Des conditions d'essais tels que le milieu liquide à 390 et 400°C [122], en milieu gazeux à 400°C [128,139] ou vapeur hydrogénée à 480°C [24,127,129,130] ont également été testés pour accélérer l'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire, en vérifiant que les mécanismes ne sont pas modifiés dans ces gammes de température. L'augmentation de la température qui s'accompagne d'une diffusion plus importante (du chrome notamment dans les joints de grains [139]) peut rendre la comparaison difficile entre l'oxydation en milieu primaire nominal à 320°C et certaines de ces conditions ;
- En milieu vapeur hydrogénée à 480°C, une forte migration de joint de grains créant une zone appauvrie en Cr est constatée, ainsi que de l'oxydation intergranulaire sur le joint de grain nouvellement migré [127]. Toutefois la migration des joints des grains est beaucoup plus limitée à 320 ou 360°C en milieu primaire [122,128,129].

### 3.2.3. Paramètres matériaux

L'oxydation de surface et l'oxydation intergranulaires dépendent directement de la composition chimique nominale de l'alliage, mais aussi de la composition locale, notamment des joints de grains. Après avoir étudié comment l'oxydation dépendait du milieu d'exposition, les effets de modifications globales et locales de composition chimique du matériau sur l'oxydation intergranulaire seront exposés.

#### 3.2.3.1. Teneur en chrome

Tout d'abord, la teneur en chrome de l'alliage a un effet sur l'oxydation intergranulaire, notamment par la composition de l'oxyde surface.

Les essais de Volpe et al [128] sur l'oxydation de l'alliage 690 SA et TT en milieu vapeur hydrogéné à 480°C montrent la migration de joints de grains en surface, la zone de migration présentant un appauvrissement en chrome comme pour l'alliage 600. Ces « nouveaux » joints de grains restent peu

oxydés, car le chrome précédemment présent dans la zone appauvrie en chrome a diffusé dans le joint de grains vers la surface et a formé un oxyde très riche en chrome et très protecteur contre l'oxydation au-dessus de la zone de migration du joint de grains. Sur les zones intragranulaires, la couche d'oxyde interne est plus épaisse, plus riche en Ni et recouverte de particules d'oxydes voir de Ni pur [132]. Persaud et al [130] ayant également réalisé des essais d'oxydation de 690TT en milieu vapeur hydrogéné à 480°C et 1 bar constatent que cet alliage n'est pas immunisé contre l'oxydation intergranulaire malgré la formation de cette couche riche en Cr protectrice au niveau du joint de grains, même si le phénomène est beaucoup plus limité que sur l'alliage 600.

Toutefois Kruska et al [139] ont montré sur de l'alliage Ni-5%at Cr en milieu gazeux à 420°C pendant 72h qu'une couche d'oxyde riche en Cr pouvait se former en surface au-dessus des joints de grains et prévenir de l'oxydation intergranulaire grâce à cet oxyde particulièrement protecteur, ce qui n'est pas le cas en milieu liquide primaire à 330°C. Selon Kruska et al, à des hautes températures la diffusion du Cr est accélérée dans le joint de grain qui diffuse vers la surface, phénomène qui sera très limité à 320°C. Les conclusions de Moss et al [122] sont également les mêmes que Kruska et Persaud. Moss qui a comparé l'oxydation intergranulaires des alliages 600 et 690 en milieu primaire à 360, 390 et 400°C, qui constate moins d'oxydation intergranulaire sur l'alliage 600 à 400°C qu'à 360°C, attribuant cet effet à la formation d'une couche d'oxyde interne riche en chrome au-dessus des joints de grains. Une hausse de la température d'essai peut donc amener à des cinétiques d'oxydation intergranulaire plus faible par la formation d'un oxyde surface plus protecteur (plus riche en chrome).

Ainsi l'oxydation intergranulaire de l'alliage 690TT 2 fois plus riche en chrome que l'alliage 600TT reste encore un sujet d'étude actif. Les études semblent montrer un effet bénéfique du taux de Cr plus élevé qui ralentit l'oxydation intergranulaire notamment par la formation d'une couche interne riche en Cr.

Comme décrit dans le paragraphe « Présentation des alliages 600 MA et TT et 690TT », le taux de chrome local intergranulaire peut aussi être hétérogène au sein d'un même échantillon. Bertali et al [24] ont élaboré un alliage 600 SA+TT (traitement thermique de 700°C durant 15h à partir d'un état SA 1100°C 30 min+ trempé à l'eau) avec une taille de grains supérieure à 100 µm et ont observé un appauvrissement en chrome sur une distance d'environ 500 nm autour du joint de grains avec un taux de chrome d'environ 10% at. L'alliage SA+TT présente une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire que l'alliage SA en milieu vapeur hydrogéné à 480°C malgré l'appauvrissement intergranulaire en chrome. Le rôle des carbures intergranulaires formés semble donc prédominant sur l'appauvrissement en chrome à très haute température (480°C ici).

Schreiber et al [28] ont également observé un taux de chrome intergranulaire de 10-11% at et une zone appauvrie en chrome s'étendant sur 400 nm sur des alliages SA+TT. Ils obtiennent des profondeurs d'oxydation comparables sur des états SA (1100°C 30 min) et SA+TT (704°C 12h) après 1000 et 4400h d'oxydation en milieu primaire à 360°C, ce qui suggère que l'effet bénéfique des carbures intergranulaires sur l'oxydation intergranulaire est contrebalancé par une accélération de la cinétique d'oxydation dans la phase appauvrie en chrome.

Pour conclure, l'effet du taux de chrome intergranulaire dans l'alliage 600 sur l'oxydation ne fait pas totalement consensus, même si globalement une augmentation du taux de Cr du matériau (doublée dans le 690 par rapport à l'alliage 600) semble bénéfique pour protéger de l'oxydation intergranulaire, et une diminution locale du taux de Cr intergranulaire accélère l'oxydation intergranulaire.

### 3.2.3.2. Carbures de chrome intergranulaires

Le rôle exact de la microstructure, notamment le mécanisme par lequel les carbures de chrome intergranulaires participent à réduire la cinétique d'oxydation des joints de grains, ne fait pas l'objet d'un consensus.

Les hypothèses sont les suivantes sur le rôle des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire (du plus cité au moins cité) [23,24,28,119,140] :

- Ils agissent comme des réservoirs de chrome et des pompes à oxygène, formant une couche d'oxyde  $Cr_2O_3$  protectrice autour des carbures intergranulaires et remplissant le joint de grains (Figure 29) [28,140,141]
- Ils participent à réduire la mobilité du joint de grains par épinglage et évitent ainsi la migration du joint de grains créant des zones appauvries en chrome et plus facilement oxydables, surtout en milieu vapeur hydrogénée à 480°C [24,118,131].
- L'oxydation des carbures et la dissociation du carbone dans le joint de grains réduit la diffusivité de ce dernier, réduisant la diffusion de l'oxygène dans le joint de grains [24]

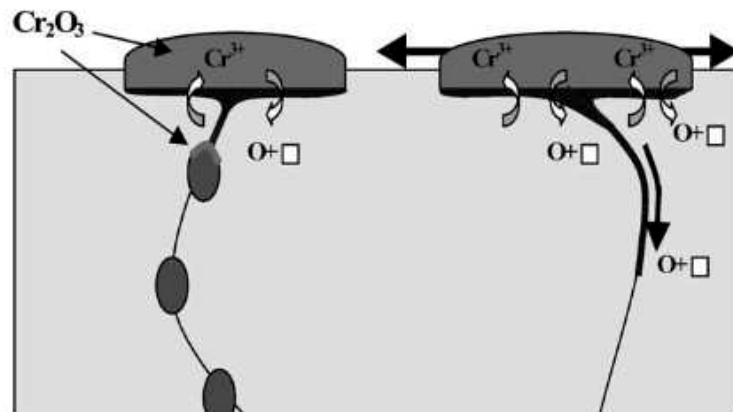


Figure 29 : Effet des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire et la formation d'un oxyde stable riche en chrome [140]

Gaslain et al [119] notent que si la profondeur d'oxydation intergranulaire est réduite, la largeur moyenne de la pénétration d'oxyde est plus élevée en présence de carbures, conduisant à un volume d'oxyde formé proche (Tableau 8). Ainsi, les carbures participent en moyenne à réduire les profondeurs de pénétration d'oxydes en milieu primaire sur l'alliage 600.

Tableau 8 : profondeur et largeur des pénétrations d'oxyde formées sur un alliage 600 sans carbure et avec carbures intergranulaires [119]. Les deux microstructures sont obtenues par des traitements thermiques différents à partir de la même coulée initiale.

	SA sans carbures de chrome	SA +TT avec carbures de chrome intergranulaires
Largeur de pénétrations d'oxydes moyennes (nm)	1679	447
Ecart type (nm)	445	179
Largeur Moyenne en surface des oxydes intergranulaires (nm)	247	719
Ecart type (nm)	111	327

### 3.2.4. Effets de paramètres mécaniques

L'effet d'un chargement mécanique sur l'oxydation du côté secondaire est peu étudié. Ben Mohamed [67] a évoqué la présence de cellules de dislocations autour des oxydes intergranulaires, avec la possibilité que ces cellules de dislocations facilitent la diffusion de l'oxygène. Du côté primaire, l'effet de la contrainte (dans les domaines élastique et plastique) et de la déformation sur l'oxydation des aciers inoxydables et des alliages base nickel ont fait l'objet de recherches.

#### 3.2.4.1. Effet sur l'oxydation de surface

L'oxydation en milieu primaire (500 ppm B, 2 ppm Li, 30 cc H<sub>2</sub>, 1500h à 360°C) d'un acier inoxydable 304 déformé à froid avec une réduction d'épaisseur de 20% a mis en évidence des interactions entre la diffusion de l'oxygène et la densité de dislocations [112]. Les bandes de déformations (intragranulaires)



ont été préférentiellement oxydées, ainsi que les joints de grains, dû à un transport accéléré de l'O et du Fe par les dislocations. L'application d'une contrainte ajoutée à un matériau déformation plastiquement accélère encore plus les cinétiques d'oxydation selon les mêmes auteurs. Sur l'alliage 600 SA (1100°C 30 min), Bertali et al [135] ont également observé une oxydation préférentielle des bandes de déformation en milieu vapeur hydrogéné à 480°C pendant 66h après pliage des échantillons.

L'application d'une pré-déformation par traction sur des éprouvettes oxydées en 316L en milieu primaire hydrogéné pendant 1000h par De Paula [113] montre une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes par rapport à l'éprouvette non déformée, ce qui serait dû à une diffusion accélérée du Cr vers la surface par les dislocations introduites. Donc d'un enrichissement de la couche d'oxyde en chrome l'a rendu plus protectrice. L'application d'une contrainte élastique croissante en tension (0.55, 0.63 et 0.73 Rp0.2) n'a pas d'effet sur l'épaisseur de la couche d'oxyde sur des échantillons poli OPS, mais produit une diminution (épaisseur d'autant plus faible que la contrainte est élevée) de l'épaisseur des couches d'oxyde interne et totale après polissage au papier SiC 240. L'origine de cette observation est également attribuée à l'introduction de dislocations combiné à un effet de la contrainte.

Après 1000h d'oxydation en milieu primaire à 290 et 360°C, Chen et al [138,142] n'ont pas observé de variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne pour des taux de pré-déformation entre 0 et 30%. L'effet d'une contrainte élastique ou plastique a un effet non monotone sur l'épaisseur de la couche d'oxyde interne et ne permet pas de tirer de conclusions.

### 3.2.4.2. Effet sur l'oxydation intergranulaire

Les effets d'un chargement mécanique ou d'une pré-déformation sur l'oxydation intergranulaires sont différents selon les auteurs, qui dépend en premier de la couche d'oxyde présente au-dessus des joints de grains. Bertali et al [135] et De Paula [113] suggèrent que la présence de dislocations facilitera la diffusion du Cr vers la surface et la formation d'une couche d'oxyde plus riche en Cr et plus protectrice que sur le même matériau non déformé. Cela pourrait ralentir la formation des pénétrations d'oxydes, comme détaillé pour l'alliage 690 en milieu hydrogéné [130,132].

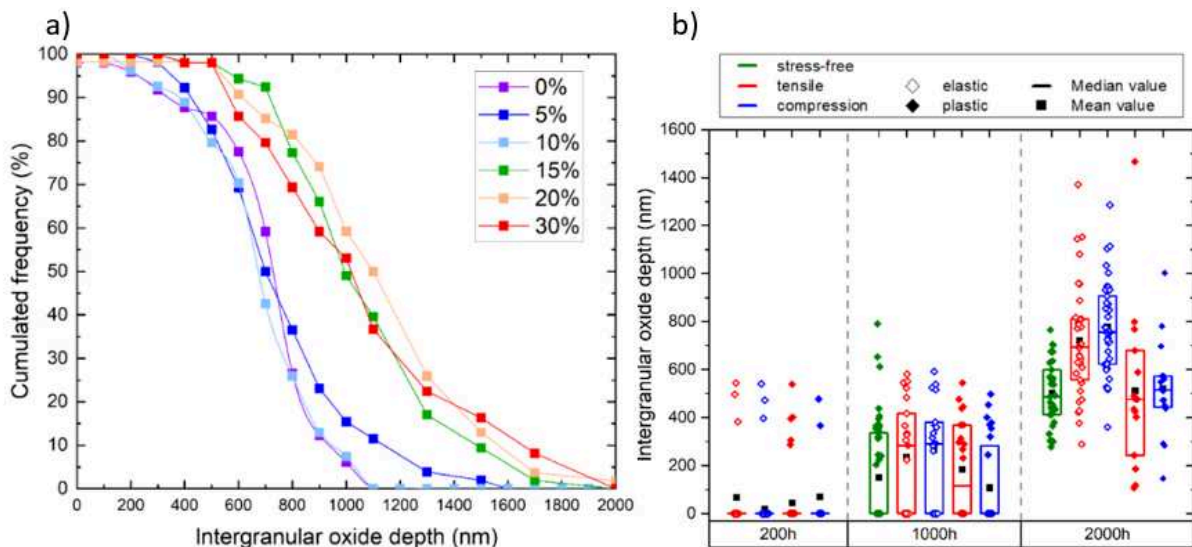


Figure 30 : a) influence du taux de déformation sur des éprouvettes de traction pré-déformées puis oxydées à 360°C en milieu primaire hydrogéné pendant 1000h [138] et b) profondeur de pénétrations d'oxydes après 200, 1000 et 2000h d'oxydation à 360°C sur des C-rings dans les zones de contraintes plastiques et élastiques [142]

Des essais réalisés par Chen et al [138,142] sur des éprouvettes en alliage 600 pré-déformées par traction à température ambiante entre 0 et 30% de déformation ont montré une augmentation de la profondeur des pénétrations d'oxydes avec l'augmentation du taux de déformation plastique en milieu primaire à 360°C (Figure 30 a)) et 290°C pour des taux de déformation supérieurs à 15%. Chen et al ont également montré que l'application d'une contrainte élastique accélère l'oxydation intergranulaire, qu'elle soit en tension ou en compression, après 2000h d'oxydation en milieu primaire mais n'a pas

d'effet avant 1000h (Figure 30 b)). L'application d'une contrainte dans le régime de déformation plastique en tension ou en compression a peu d'effet sur l'oxydation intergranulaire (Figure 30 b)).

L'effet de la contrainte sur l'oxydation intergranulaire a également été évalué par De Paula et al [113] sur un acier inoxydable 316L. Un chargement élastique augmente la densité linéique de pénétrations d'oxydes en milieu hydrogéné et augmente la profondeur des pénétrations d'oxydes. La présence d'un chargement mécanique permet la présence de pénétrations d'oxydes en milieu oxygéné alors qu'en absence de contrainte ou à un niveau trop faible (0,55 Rp<sub>0,2</sub>), aucune pénétration d'oxyde n'a été observé dans ce milieu.

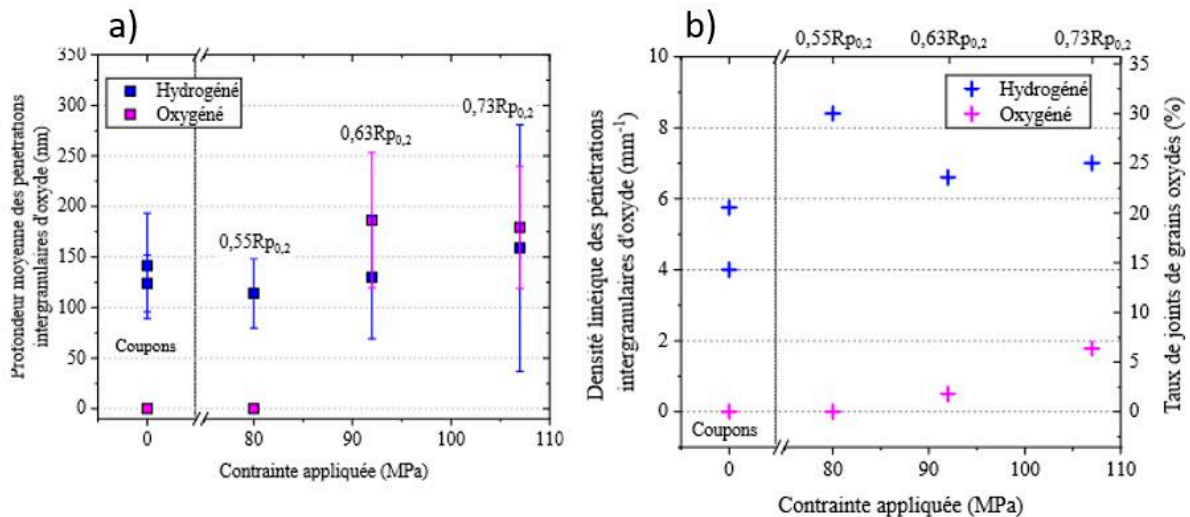


Figure 31 : 316L poli OPS oxydé 1000h sous charge constante à 340°C en milieu primaire hydrogéné, P=165-170 bar (25-35 cc soit 2.2 à 3.1 ppm) ou oxygéné (11 ppm) [113]

Les effets mécaniques sur l'oxydation ne sont donc pas monotones sur l'acier inoxydable et l'alliage 600, même si globalement il ressort que la déformation (par réduction d'épaisseur ou pré-déformation en tension) facilite la diffusion du chrome et des espèces métalliques (Cr notamment) et réduit l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface en facilitant la diffusion du Cr et en la rendant plus protectrice. Une déformation supérieure à 15% accélère la cinétique d'oxydation. L'effet d'une contrainte en régime élastique augmente globalement les profondeurs de pénétrations d'oxydes, mais l'application d'une contrainte plastique a peu d'effet.

### 3.3. Synthèse sur l'oxydation

L'oxydation de surface a été caractérisée dans différents milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire. Différentes tendances se retrouvent malgré la multiplicité des conditions possibles, telle qu'un enrichissement en chrome et une augmentation de l'épaisseur des couches d'oxydes en milieux acides par rapport aux milieux basiques. L'épaisseur des couches d'oxydes reste très sensible à l'état de surface.

De plus des dépôts autres que des oxydes peuvent se former, comme des sulfures de Ni en milieu riche en espèces soufrées.

L'oxydation intergranulaire reste peu étudiée en milieu secondaire, même si quelques éléments sont disponibles. Elle est beaucoup plus étudiée en milieu primaire, où les impacts de la microstructure intergranulaire résultant des traitements thermiques appliqués, de l'orientation des joints de grains ou encore de l'application de contraintes ou de pré-déformations sur l'oxydation intergranulaire d'aciers inoxydables ou d'alliages base nickel sont relativement bien connus. La présence de carbures intergranulaire ralentit l'oxydation intergranulaire, alors que la présence d'appauvrissement semble l'accélérer.

## 4. Corrosion sous contrainte

Après avoir exposé l'influence des paramètres milieux et matériaux sur l'oxydation de surface et intergranulaire, milieux secondaires et primaire, un état de l'art de la CSC en milieu secondaire est proposé. Il récapitule les principaux paramètres influençant la CSC du côté secondaire, dont la littérature est abondante. Contrairement à l'oxydation intergranulaire, la fissuration a été étudiée du côté secondaire dans une très grande variété de milieux, allant d'un pH d'environ 2 à 14 à 300-320°C avec la présence de multiples espèces pouvant être présentes dans le générateur de vapeur (oxydes de Fe [66,86], Si [62,66,143], Al [143–146], Cu [71–73,146], Pb [67,75,81,84,147–149],... ou d'autres composés comme de le  $\text{CaCO}_3$  [144], l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [60,66,144,145],...). Etant donné que les milieux testés pour simuler les zones confinées du circuit secondaire contiennent souvent des dépôts solides, les exemples cités pour l'état de l'art de la CSC pourront faire référence à ce type de milieu.

### 4.1. Définition de l'amorçage et de la propagation

La notion d'amorçage est rarement définie par les auteurs des travaux sur la CSC du côté secondaire. Il est généralement considéré qu'il y a amorçage si des profondeurs de fissures sont plus importantes que la profondeur limite détectable par la méthode d'inspection. Ainsi comme décrit dans la Figure 32 a), la profondeur de défaut intergranulaire évolue entre l'amorçage « physique » qui peut se faire par différents processus (piqûration, oxydation intergranulaire... qui provoquent l'apparition de multiples micro-fissures) jusqu'à la limite d' « amorçage d'ingénieur » (« Engineering Initiation ») identifiée à la limite de détection d'un contrôle non destructif par exemple [150].

Staehele et al [150] postulent que la fissure évolue dans le stade d'amorçage tant que le facteur d'intensité de contraintes est inférieur à  $K_{ISCC}$  (Initiation of Stress Corrosion Cracking), défini à partir de la Figure 32 b). Un essai de traction exposé à un milieu d'intérêt sur des éprouvettes lisses permet de déterminer une contrainte seuil de vitesse de propagation de la CSC ( $\sigma_{th}$ ). Ensuite des éprouvettes de propagation de type « Constant Elongation Rate Test » (CERT) avec une contrainte supérieure ou égale à  $\sigma_{th}$  permettent de relier la contrainte et la profondeur pour déterminer la valeur de  $K_{ISCC}$ , définie comme le seuil du « régime de propagation » ( $\log(\dot{a}) = f(\log(K))$ ).

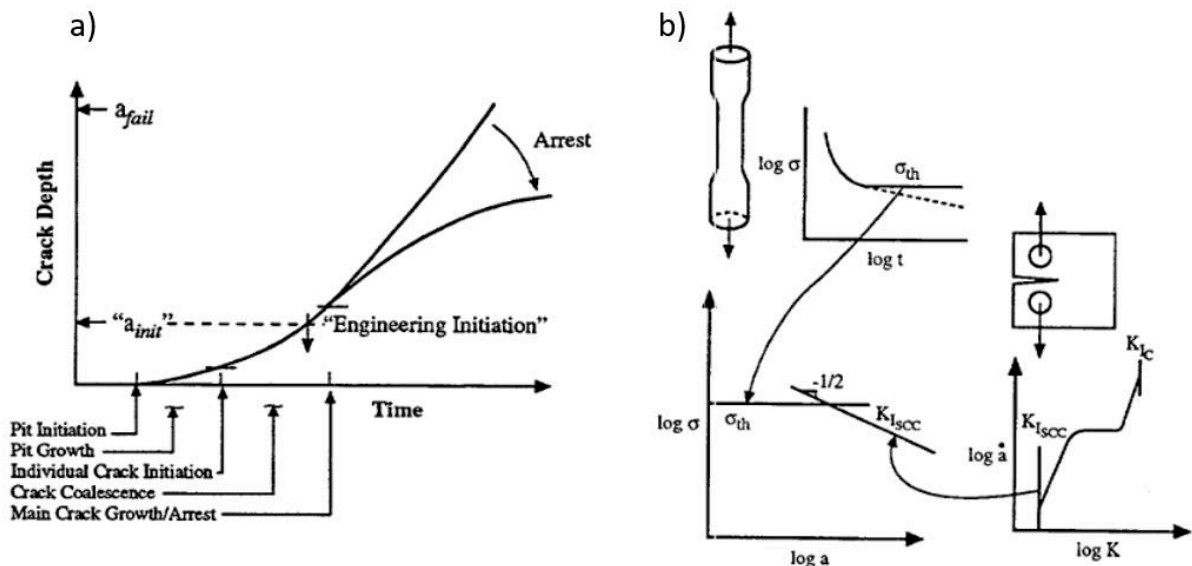


Figure 32 : a) position des profondeurs d'amorçages physiques et d'ingénieur en fonction du temps ; b) schéma de détermination du  $K_{ISCC}$  [150]

Le développement de méthodes de mesures plus précises, notamment la généralisation de l'usage du MEB et du MET permettent d'étudier des défauts intergranulaires de plus en plus petits et de définir de manière plus « physique » de la notion d'amorçage. Ainsi Ben Mohamed (2022) [67] décrivent les pénétrations d'oxydes dont la profondeur est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  comme des précurseurs à la CSC, bien inférieure à la limite de 800  $\mu\text{m}$  proposée par Staehle [150] (2001) . La détection de fissures de plus en

plus petites pourra permettre de proposer une notion d'amorçage plus proche de la réalité physique du phénomène. Dans le modèle local développé du côté primaire [23,115,151], l'amorçage est défini par la rupture d'un joint de grains oxydés, formulation qui sera également reprise pour la partie concernant les résultats de l'étude qui sera présentée.

## 4.2. Effet des principaux paramètres sur la CSC

La variation de la composition chimique du milieu influence de manière évidente la résistance à la CSC des alliages de nickel. Une revue des effets de la composition du milieu sera abordée sous le spectre de l'effet de paramètres physico-chimiques (pH, potentiel d'électrode, température). L'effet de dépôts solides sur la CSC ne sera pas abordé, sauf si ces derniers peuvent avoir un impact sur un des paramètres physico-chimiques du milieu liquide.

La modification des matériaux, de leur composition globale aux traitements thermiques appliqués pour modifier leur microstructure peut modifier leur résistance à la CSC. Un état de l'art de l'effet des paramètres sera également détaillé.

### 4.2.1. Effet des paramètres liés au milieu

#### 4.2.1.1. Effet du pH

La CSC en milieu secondaire des alliages 600, 690 et 800 peut apparaître dans un grand nombre de conditions, des milieux basiques aux milieux acides.

D'après la Figure 33, la vitesse minimale de fissuration est mesurée pour un pH autour de la neutralité (entre 5 et 8) à 315°C. Une augmentation de la vitesse de fissuration avec le pH est observée pour les pH fortement basiques (pH > 8) ou lorsque le pH diminue pour les milieux acides (pH < 5).

Les milieux désaérés présentent des vitesses de fissuration plus faibles que les milieux aérés (Figure 33). En effet, la présence d'oxygène conduit à une augmentation du potentiel d'électrode du milieu (voir 4.2.1.2). L'ajout d'hydrazine participe à imposer des conditions réductrices dans le GV.

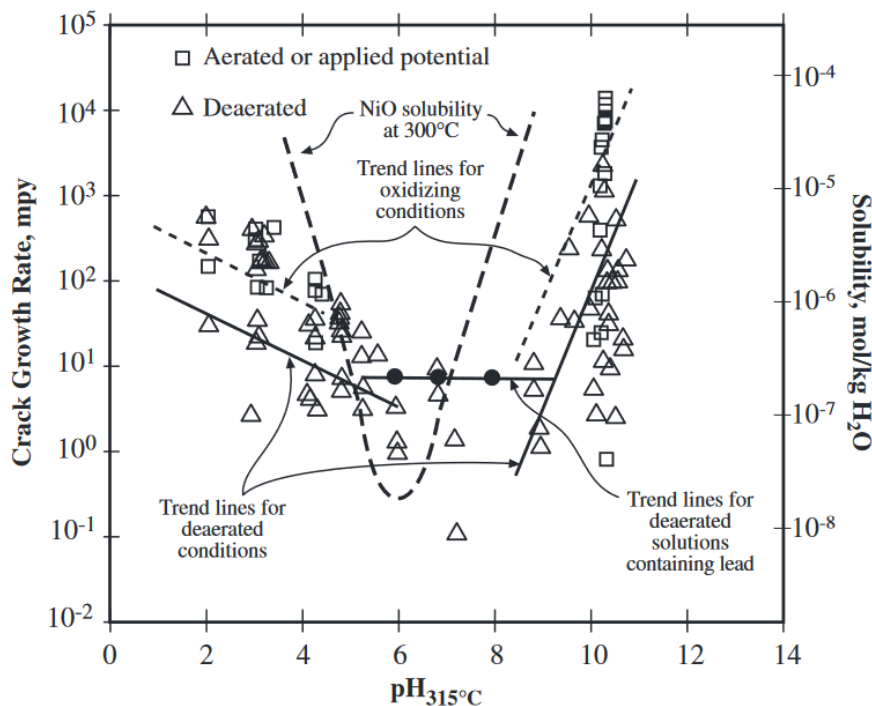


Figure 33 : Effet du pH sur la vitesse de fissuration à 315°C dans différents milieux modèles de CSC secondaire pour l'alliage 600MA [152]

En comparant ces courbes qui montrent l'effet du pH sur la CSC avec les diagrammes de Pourbaix des systèmes Ni-H<sub>2</sub>O et Cr-H<sub>2</sub>O (Figure 16), il apparaît que dans la gamme de pH <5 ou pH >8, Ni est sous

forme ionique. Lorsque  $5 < \text{pH} < 8$ , Ni est proche de l'équilibre Ni/NiO. Cr est sous forme de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dans la gamme de  $3 < \text{pH} < 7$  et ionique en dehors. Ainsi les zones de fortes vitesses de propagation correspondent plutôt à des zones où Cr et Ni seraient préférentiellement dissous. Une hausse de potentiel allant jusqu'à +500 mV par la présence d'oxygène (Figure 12) ne provoque pas de passage d'une zone de prédominance à l'autre, les diagrammes de Pourbaix ne suffisent pas à expliquer une hausse de la vitesse de fissuration par l'augmentation du potentiel.

Pour les diagrammes ternaires (Figure 17), Ni et Cr ne seraient dissous qu'en milieu acide et stables en milieux basiques (Ni/NiO pour le Ni et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  pour le Cr). L'augmentation du potentiel peut amener Ni dans la zone de prédominance de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et Cr dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour  $3 < \text{pH} < 5$  ou  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour le Cr. Ainsi l'analyse de la vitesse de fissuration en fonction du pH est encore moins triviale avec les diagrammes de Pourbaix dans le système ternaire Fe-Cr-Ni. Toutefois rappelons que ces diagrammes donnent des phases d'équilibre et ne donnent pas d'indication sur les cinétiques de formation de ces phases.

Dans les milieux fortement basiques, initialement supposés à l'origine de la CSC dans les zones confinées, les alliages 600 ont prouvé être fortement sensibles à l'amorçage et à la propagation de fissures. Vaillant et al ont réalisé des essais avec des taux de soude de 4 à 500 g/L pour l'alliage 600MA et 40 à 500 g/L pour l'alliage 600TT [25,78]. De 4 à 100 g/L, le pH à chaud est à peu près constant, autour de  $\text{pH}_{350^\circ\text{C}}=10$ . A 500 g/L il est plus proche de  $\text{pH}_{350^\circ\text{C}}=14$ . Le temps minimum pour obtenir une fissure intergranulaire de CSC de 500  $\mu\text{m}$  de profondeur a été observé pour une concentration en soude de 100 g/L, ce qui indiquerait que l'amorçage de fissures est plus difficile pour les pH très élevés, et qui pourrait être lié à une forte dissolution et un émoussement des défauts intergranulaires [153]. Une concentration élevée en soude peut amener de la fissuration intragranulaire pour les alliages 600TT et 690TT.

Pour les milieux plus proche du point de neutralité ( $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}=5$  à 6), des essais ont été réalisés à EDF [48] avec différentes concentrations en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  de 100 ppm (0.001M) à 5000 ppm (0.05M) à des  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}$  entre 5 et 9,5 (ajusté par NaOH). La profondeur des fissures a été divisée par la durée d'essai (environ 2000-3000h), et normée par la « vitesse de fissuration » la plus faible obtenue pour obtenir des « facteurs d'accélération de la CSC » représentés sur la Figure 34. Les facteurs d'accélération par l'effet du pH sont les mêmes pour le 600MA (Figure 34 a)) et le 600TT (Figure 34 b)) ; seul un décalage des vitesses de fissuration est observé. Une diminution du pH dans la gamme 5-9,5 s'accompagne d'une augmentation du facteur d'accélération de la CSC.

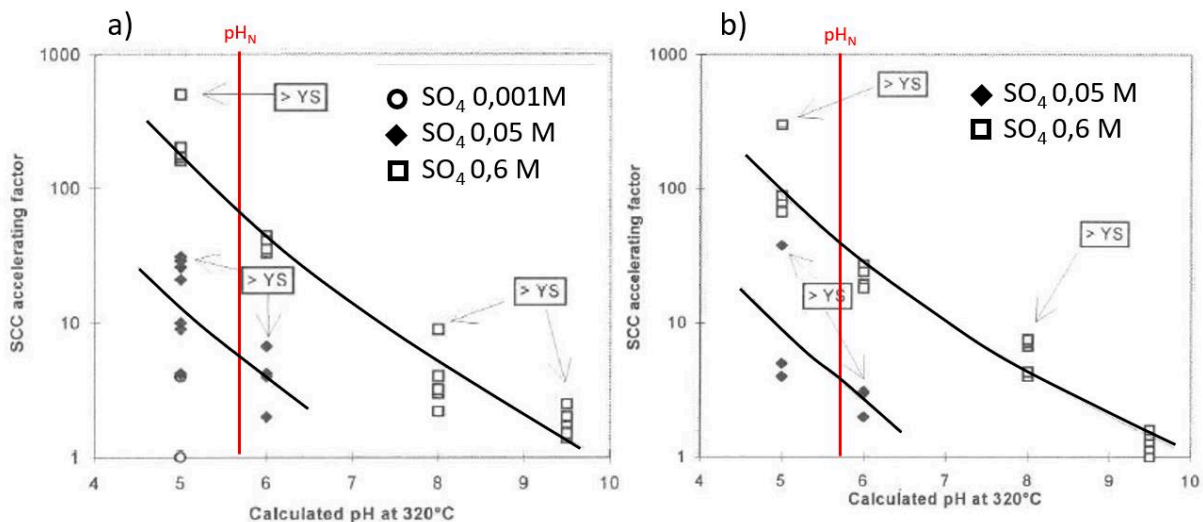


Figure 34 : effet du pH et de la teneur en ions sulfate sur la sensibilité à la CSC pour les alliages a) 600MA et b) 600TT

Sur la Figure 35 a), il est visible que plus le  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}$  augmente (entre 5 et 9,5) et plus la sensibilité à la CSC diminue pour les alliages 600 MA et TT et l'alliage 800. La sensibilité est maximale dans des conditions légèrement acides pour tous les matériaux étudiés. Ces tendances sont assez conformes à

celle de la Figure 33. Le potentiel mesuré pendant ces essais est proche de celui du couple  $H^+/H_2$ , donc les conditions réductrices ont bien été atteintes (Figure 35 b)).

D'après le diagramme de Pourbaix du système Ni-H<sub>2</sub>O-S (Figure 19 b)), à  $pH_{320^\circ C}=5$  et 6, le nickel est thermodynamiquement stable sous forme de NiS et Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, alors qu'à  $pH_{320^\circ C}=8$ , seul Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> est stable. La présence d'ions sulfate dans le milieu conduit à la formation de sulfures de nickel plus stables que la couche de NiO, ce qui pourra accélérer l'apparition ou la propagation de fissures de CSC ou d'IGA car les sulfures de nickel se sont pas passivants [25]. La présence de sulfures de nickel a été mise en évidence par MET par Delabrouille et al [88] après exposition d'éprouvettes C-rings dans des milieux légèrement acides contenant des sulfates.

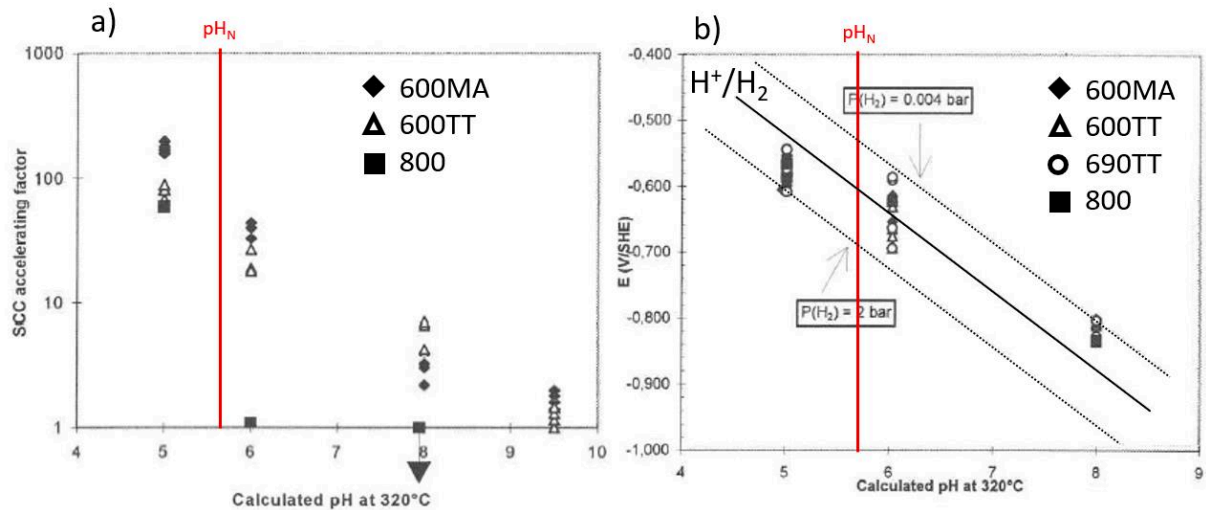


Figure 35 : a) comparaison de la sensibilité à la CSC et b) du potentiel pour différents alliages en fonction du pH pour  $[SO_4^{2-}] = 0.6 M$

#### 4.2.1.2. Effet du potentiel d'électrode

L'effet du potentiel d'électrode sur la sensibilité à la CSC a été étudié de deux manières :

- En ajoutant des espèces dans le milieu ayant un fort effet sur le potentiel de ce dernier : oxygène, oxyde de cuivre ou de plomb, même s'il n'y a pas de consensus disant que l'effet de cette espèce serait principalement dû à un effet sur le potentiel. Un récapitulatif de l'effet de certaines espèces, principalement des oxydes, sur le potentiel de corrosion de l'alliage 600 en milieu basique est présenté sur la Figure 36. Parmi ces espèces, les oxydes de cuivre, l'oxyde de plomb ainsi que l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) sont celles qui conduisent à une augmentation significative du potentiel de corrosion de l'alliage (au moins +100 mV par rapport au potentiel de corrosion en leur absence dans le même milieu) ;
- En imposant une polarisation par rapport au potentiel de corrosion pendant les essais de CSC

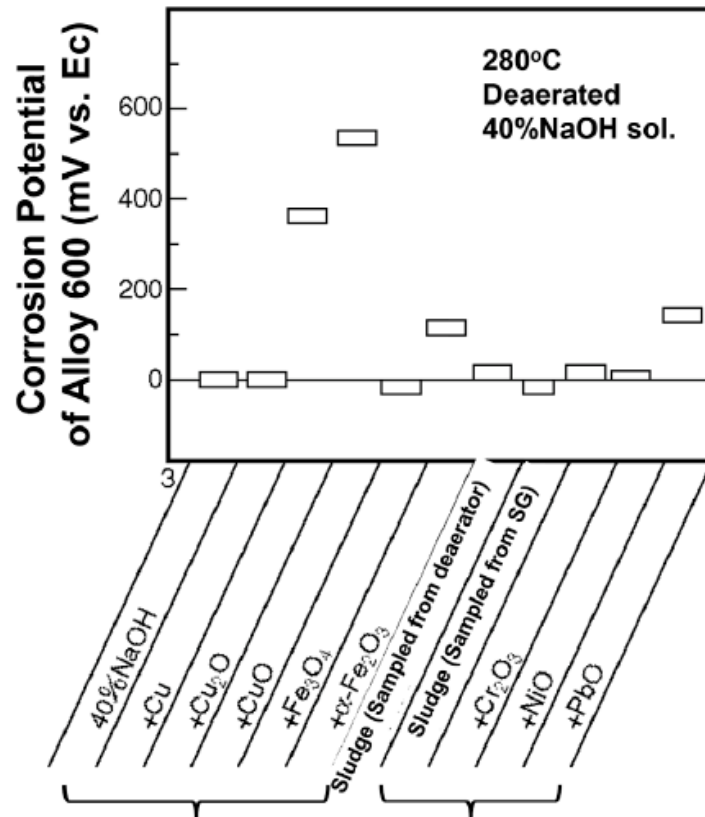


Figure 36 : Effet d'espèces oxydantes sur le potentiel de corrosion de l'alliage 600 en milieu 40% NaOH [154]. L'axe des ordonnées représente la valeur de la surtension correspondante.

#### Effet de l'oxygène et de l'hydrazine :

Des essais sur les effets indépendants et combinés de l'oxygène et de l'hydrazine, en milieu secondaire nominal, sur le potentiel sont présentés sur la Figure 37. En l'absence d'hydrazine, quelle que soit la température, plus le taux d'O<sub>2</sub> diminue, plus le potentiel diminue. D'après la Figure 37, des teneurs en oxygène résiduel, même de 10 ppb, peuvent amener le potentiel d'électrode de l'alliage 600 à augmenter de l'ordre de + 500 mV (à 270°C) par rapport au potentiel avec un taux <2 ppb d'oxygène. Ainsi des traces (10 ppb) d'O<sub>2</sub> dans le milieu peuvent amener à des hausses de potentiel de plus de 500 mV, d'où l'importance de l'éliminer totalement.

Pour éviter la présence d'oxygène dissous dans le milieu, de l'hydrazine est ajoutée. La cinétique de réaction de l'hydrazine avec l'oxygène est fortement dépendante de la température : plus la température augmente et plus la cinétique de réaction est importante. L'hydrazine se dégrade également thermiquement, à haute température (Réaction 4) presque aussi vite qu'elle réagit avec l'oxygène [41].



L'ajout d'hydrazine N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> contribue à abaisser la valeur du potentiel. Ainsi, un ratio N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> croissant conduit à une diminution du potentiel jusqu'à un ratio de 5 [39–41]. Au-delà, plus aucune évolution du potentiel n'est constatée d'après Sawochka [40]. Toutefois ce résultat n'est pas confirmé par Ulberg et al [39], pour qui le rapport N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> doit être strictement supérieur à 100 pour ne plus observer d'évolution du potentiel. Le fait que les essais soient réalisés en conditions dynamiques pour Ulberg (à 140 ,180 200 ,220 et 240°C) et statiques pour Sawochka (à 120 et 270°C) pourrait expliquer la différence. En effet Ford et al [35] et Mac Donald et al [36] ont montré que pour des mêmes taux d'O<sub>2</sub>, une vitesse d'écoulement du fluide croissante amène à une hausse du potentiel croissante en milieu BWR (« Boiling Water Reactor »), réacteurs à eau bouillante à 288°C sur de l'acier inoxydable.

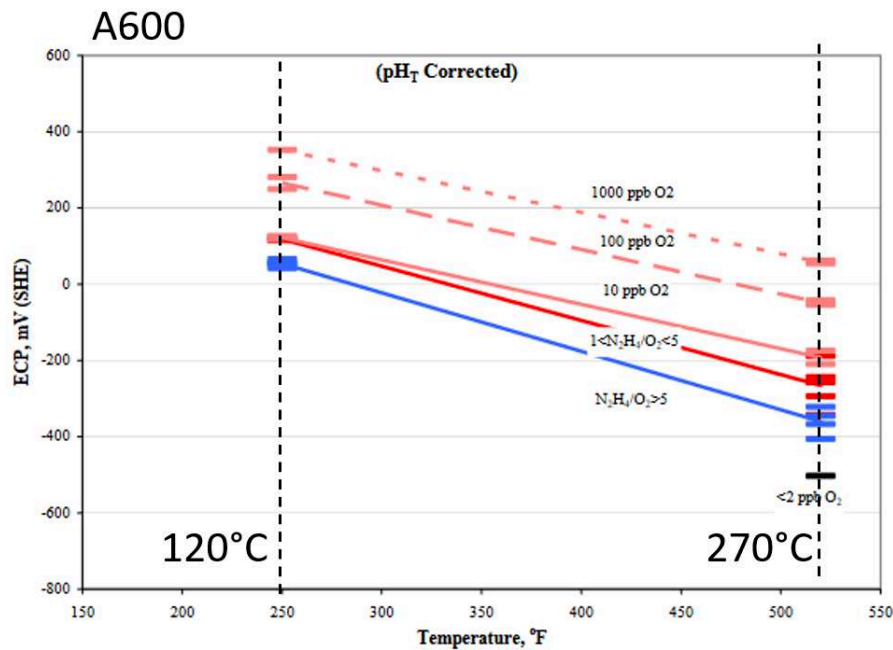


Figure 37 : potentiel (V/ESH) de corrosion de l'alliage 600 en présence d'oxygène et d'hydrazine en fonction de la concentration en oxygène dissous, du rapport  $N_2H_4/O_2$  et de la température ( $250^\circ F = 120^\circ C$  et  $520^\circ F = 270^\circ C$ ) [40]

En se reportant au schéma de la Figure 20 a), il est possible de visualiser comment l'augmentation ou la diminution du potentiel de corrosion peut influencer la sensibilité à la CSC. La fissuration par CSC est généralement observée soit au début ou en sortie du pic d'activité, soit au tout début du domaine transpassif.

#### **Effet d'une polarisation sur la CSC :**

Sur la Figure 38 est mis en évidence le rôle du potentiel sur le temps à l'amorçage de la CSC en milieu thiosulfate à  $95^\circ C$  et sur la vitesse de fissuration en milieu soude à  $315^\circ C$ . Il ressort de la Figure 38 a) que plus le potentiel est élevé, plus le temps à l'amorçage d'une fissure est court, pouvant passer de plus de 1000h à moins d'une heure par une augmentation du potentiel de corrosion de -500 à 500 mV/SHE (Standard Hydrogen Electrode). Il a été présenté précédemment qu'une concentration en  $O_2$  dissous pouvait conduire à une augmentation de potentiel de plus de 500 mV. Ainsi, en conditions aérées, une réduction significative du temps à l'amorçage peut être attendue d'après ces résultats. Il est rappelé que le potentiel de la Figure 38 a) correspond au potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH, « SHE » en anglais).

D'après la Figure 38 b), la vitesse de fissuration passe par un maximum pour une surtension de + 150 mV par rapport au potentiel de corrosion en milieu 10% soude désaéré et hydrogéné puis diminue jusqu'à une surtension de + 200-300 mV [155]. Des tendances similaires ont été observées dans un milieu riche en ions sulfate et chlorures (80h) par Cullen et al [156] et en milieu basique par Bandy et al [157] (10% NaOH+0.1%  $Na_2CO_3$  pendant 168h à  $300^\circ C$ , avec 3 traitements thermiques différents). Miglin et al [86] ont appliqué une surtension de +150mV et de +75 mV à des éprouvettes de CSC en milieu 10% NaOH (avec ou sans silice ou silice + magnétite), et ont observé une vitesse de fissuration des échantillons où la surtension appliquée était de +75mV presque 50 fois inférieure à celle mesurée sous une polarisation de +150mV, ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

La Figure 38 a) tend à montrer un effet monotone du potentiel sur l'amorçage, avec une réduction du temps d'amorçage avec l'augmentation du potentiel (le potentiel de corrosion est autour de -800 mV/ESH pour ce matériau). L'effet d'une polarisation entre 0 et +300 mV par rapport au potentiel de corrosion de référence en milieu désaéré a un effet sur la propagation de fissures qui est valable aussi bien dans les milieux acides que basiques, avec une vitesse maximale pour une surtension environ égale à 150-200 mV/ $E_{cor}$ .



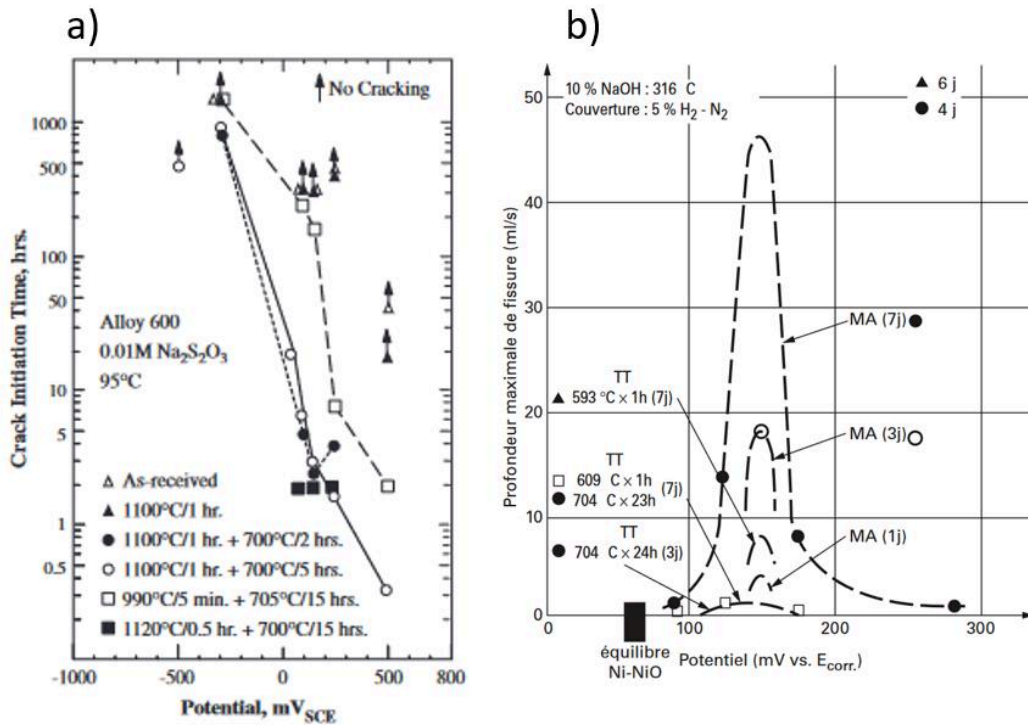


Figure 38 : a) réduction du temps à l'amorçage de fissures de CSC dans l'alliage 600 avec l'augmentation du potentiel/ESH [37], b) Effet de la polarisation sur la vitesse de fissuration de l'alliage 600 pour différents traitements thermiques en milieu 10% NaOH à 3156°C [155]

#### Ajout d'espèces oxydantes et décalage du potentiel :

L'application d'une surtension cathodique peut être équivalente à l'ajout d'une espèce oxydante par rapport à un milieu de référence. Par exemple Cullen et al [156] ont noté que l'ajout de 200 ppb d'oxygène dans le milieu acide de  $\text{pH}_{315^\circ\text{C}}=4,3$  conduit à une augmentation de la vitesse de propagation de  $0,025 \mu\text{m/h}$  en milieu désaéré à  $0,29 \mu\text{m/h}$  en milieu oxygéné, soit une augmentation d'un facteur 10 environ par la simple variation du potentiel d'électrode.

L'application d'une surtension de  $+70/150 \text{ mV}$  dans un milieu légèrement acide réduit fortement la vitesse de fissuration d'échantillons en alliages 600MA et 600TT [73]. L'ajout de 0,01% de CuO conduit à la même variation de potentiel, et à des profondeurs de fissures équivalents du point de vue de la CSC (Figure 39). Cette hypothèse d'une traduction de l'effet du CuO sur la CSC uniquement par l'effet du potentiel a été soutenue par d'autres auteurs [64].

D'après la Figure 39, l'effet de CuO sur le potentiel amène à la même vitesse de fissuration apparente que l'application d'un potentiel équivalent à celui obtenu par l'ajout de cette espèce. Cela conforte l'idée que l'effet de certains éléments pourrait se traduire directement à travers les paramètres physico-chimiques.

Pour conclure, des essais avec l'ajout de dépôt amenant à des variations du potentiel d'électrode des éprouvettes de CSC, ou la polarisation de ces éprouvettes a un fort effet sur les durées d'amorçages ou les vitesses de fissuration.

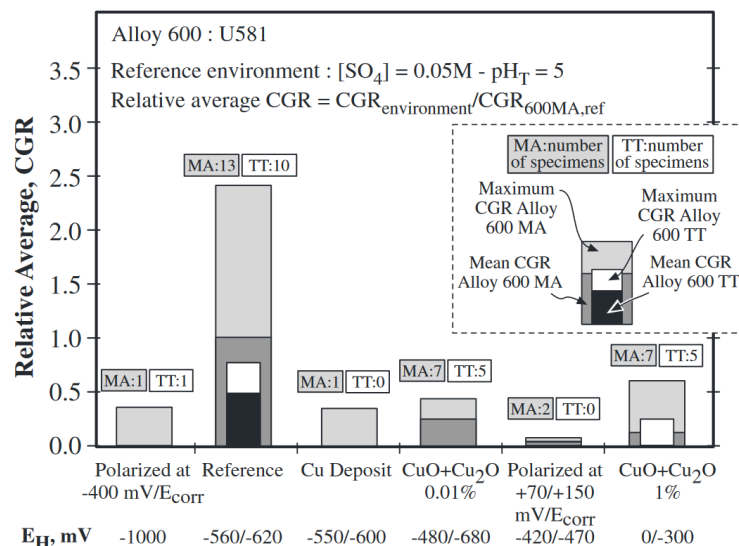


Figure 39 : effet de l'ajout d'oxyde de Cu ou de Cu métallique, ou d'une polarisation sur la vitesse de fissuration par CSC d'alliages 600 MA et 600 TT [73]

#### 4.2.1.3. Effet de la température

La corrosion sous contrainte est un phénomène thermiquement activé. L'amorçage et la propagation suivent une loi d'Arrhenius. Des exemples de valeurs d'énergie d'activation calculées du côté secondaire sont montrés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : exemples d'énergies d'activations pour l'amorçage et la propagation de la CSC en milieu secondaire

	Type de milieu	Alliage	Valeur de l'énergie d'activation (kJ/mol)	Référence
Amorçage CSC	Acide	600	142-180	[25] p 4.98
	Acide	600	152-172	[66]
	Eau pure	600	138	[157]
Propagation CSC	Acide	600 MA	164 à 186	[25]
		600 TT	146 à 186	[25]
		800 MA	141	[158]
	Eau pure	600 MA	138	[157]
		600	117	[159]
	Basique	600 MA	96 à 288	[25,37]
		600TT	134 à 221	[25]
		690TT	142	[25]
		600 MA	285	[4]
		600 TT	240	[4]

Pour l'amorçage de la CSC, l'énergie d'activation en milieu acide est très proche de celle dans l'eau pure, ce qui indiquerait qu'elle dépend peu du milieu. Toutefois les compilations de données de Gras et al [25] semblent montrer que plus la concentration en NaOH augmente, et plus l'énergie d'activation de la fissuration intergranulaire est importante (113 kJ/mol à 1-10% NaOH,  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=10$ , et jusqu'à 300 kJ/mol pour 50% NaOH,  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=14$ , sur des éprouvettes C-rings). Toutefois pour des milieux dont le pH est supérieure à 10, de l'attaque intergranulaire apparaît sur tous les joints pouvant aller jusqu'à plus de 50  $\mu\text{m}$  de profondeur (désignée sous le terme d'IGA [6,25]), qui pourrait interagir avec la CSC.

Pour la propagation de la CSC, la plupart des valeurs fournies par la bibliographie sont proches de celle de l'amorçage (entre environ 120 et 160 kJ/mol), sauf Pavageau et al [4] qui obtiennent des valeurs plutôt proches de 300 kJ/mol, valeurs également trouvée par certains auteurs dans le récapitulatif fait

par Gras et al [25]. Il est intéressant de noter que l'effet de la température sur la propagation de la CSC intergranulaire en milieu primaire de l'alliage 600 a été identifiée à 130 kJ/mol [23], assez proche de la valeur en eau pure ou de certains milieux secondaires acides et basiques.

Ainsi l'effet de la température semble assez indépendant du milieu, avec des valeurs d'énergie d'activation pour l'amorçage et la propagation de la CSC très proches dans les milieux primaire, secondaire acide ou basique ou en eau pure, sauf pour les milieux très basiques (NaOH 50%). Certains essais indiquent tout le même des énergies plus de 2 fois supérieures à d'autres, ce qui donne une grande incertitude sur l'attribution de cette valeur.

## 4.2.2. Effet du matériau et de l'état de surface

### 4.2.2.1. Effet du matériau et de sa microstructure sur la CSC

Après avoir étudié l'effet du milieu sur la CSC, il est important d'étudier l'effet du matériau sur la CSC sous ces 3 aspects : composition chimique globale, composition chimique locale à l'échelle du joint de grains (microstructure) et état de surface.

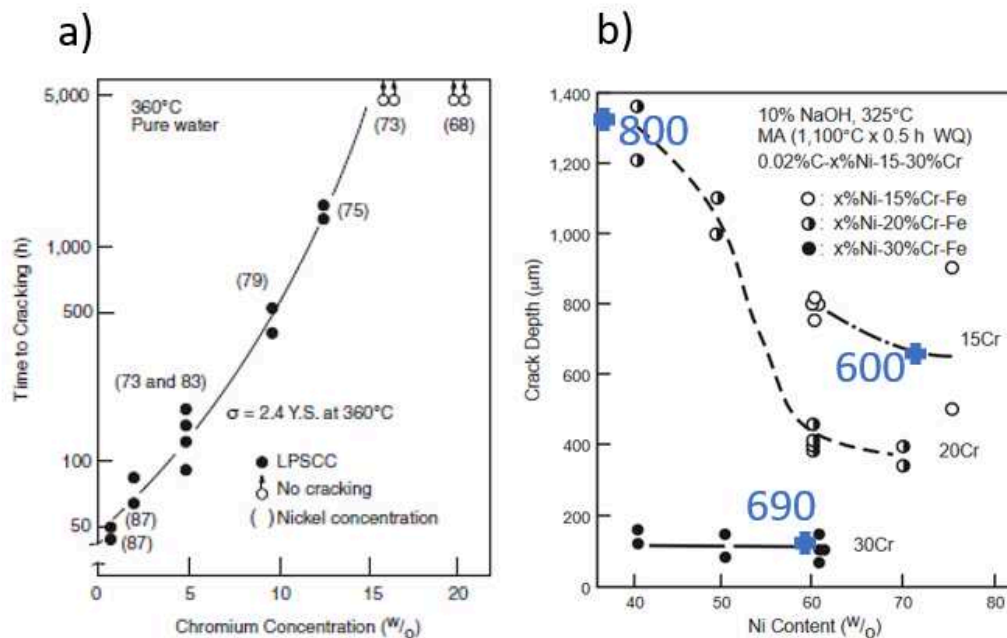


Figure 40 : a) effet de la variation du taux de Cr sur des alliages Fe-Ni-Cr sur le temps d'amorçage en eau pure à 360°C; b) effet de la variation du taux de Ni pour 3 taux de Cr pour des alliages ternaires Fe-Cr-Ni sur la profondeur de fissuration sur des U-bends après 2000h d'exposition à un milieu 10% soude à 325°C [37]

La variation des taux de Cr et Ni composant l'alliage a un effet sur la CSC. La Figure 40 a) présente l'effet de la variation du taux de Cr sur l'amorçage de la CSC en eau pure à 360°C ( $\text{pH}_{360^\circ\text{C}}=6.4$ ), et montre que plus le taux de Cr est élevé et plus le temps d'amorçage est important, voir même il n'y a pas d'amorçage pour des taux de Cr supérieurs à 15% massique, ce qui correspond environ à la limite basse du taux de Cr dans l'alliage 600. Concernant la propagation de fissure, une augmentation du Ni (à taux de chrome constant) permet de réduire les profondeurs de fissuration observées sur des U-bends en milieu soude ( $\text{pH}_{325^\circ\text{C}}=10.5$ ), comme montré sur la Figure 40 b). Cette figure montre également que plus le taux de Cr augmente, et plus la résistance à la propagation de la CSC est importante, à taux de Ni équivalents. Les positions des compositions (approximatives) des alliages 600, 690 et 800 ont été placés sur ces courbes, montrant bien une meilleure résistance à la CSC de l'alliage 690 devant l'alliage 600 grâce à son taux de Cr 2 fois plus élevé.

### 4.2.2.2. Effet des carbures de chrome

La présence de carbures de chrome intergranulaires et leur distribution ont un effet prépondérant sur la CSC. En milieu primaire et en eau pure désaérée, plus la densité de carbures intergranulaire est importante et plus le temps à l'amorçage de la CSC est élevé et donc plus la sensibilité à la CSC diminue (Figure 41).

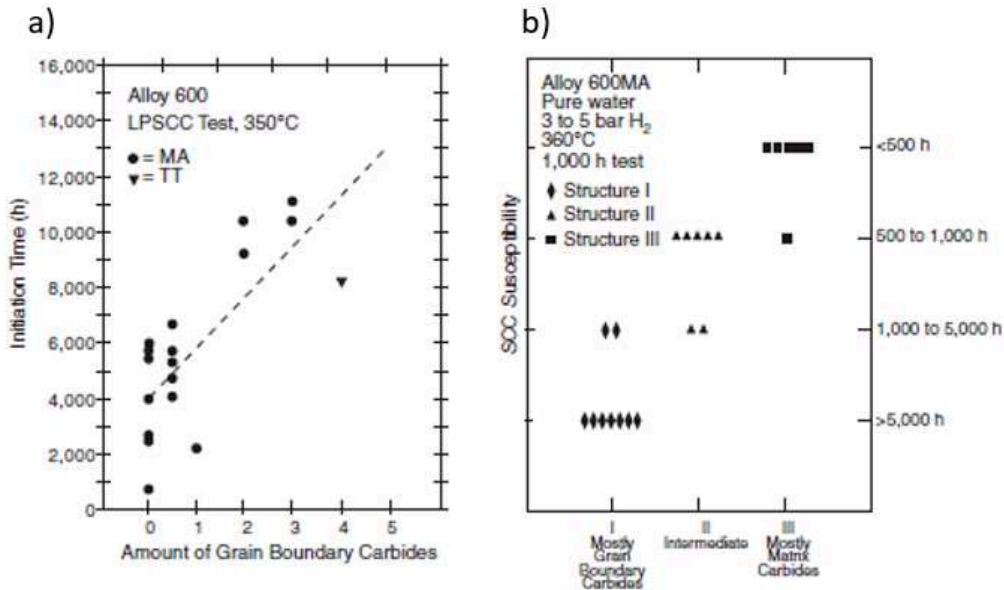


Figure 41 : a) temps à l'amorçage de fissures en milieu primaire à 350°C d'un alliage 600 en fonction du taux de couverture intergranulaire par des carbures de chrome (unité arbitraire), b) temps à l'amorçage de la CSC dans de l'eau pure à 360°C pour différentes microstructures [37]

Des analyses par microscopie électronique en transmission sur un joint de grains fissuré d'une éprouvette RUB en 690TT en milieu soude ont été réalisées (Figure 42). Elles montrent que l'oxyde intergranulaire formé en pointe de fissure contourne les carbures intergranulaires dans le joint de grains, ralentissant ainsi sa progression [75].

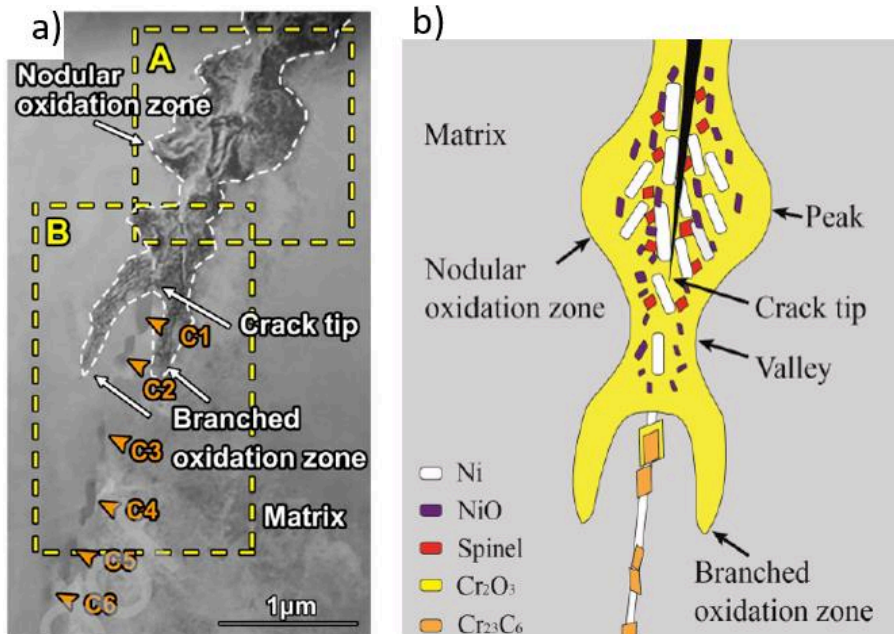


Figure 42 : a) Oxyde formé en fond d'une fissure intergranulaire de CSC en milieu 20 %soude à 330°C pendant 1040h, b) schéma de la composition des oxydes et du mécanisme d'oxydation conduisant à de la fissuration [160]

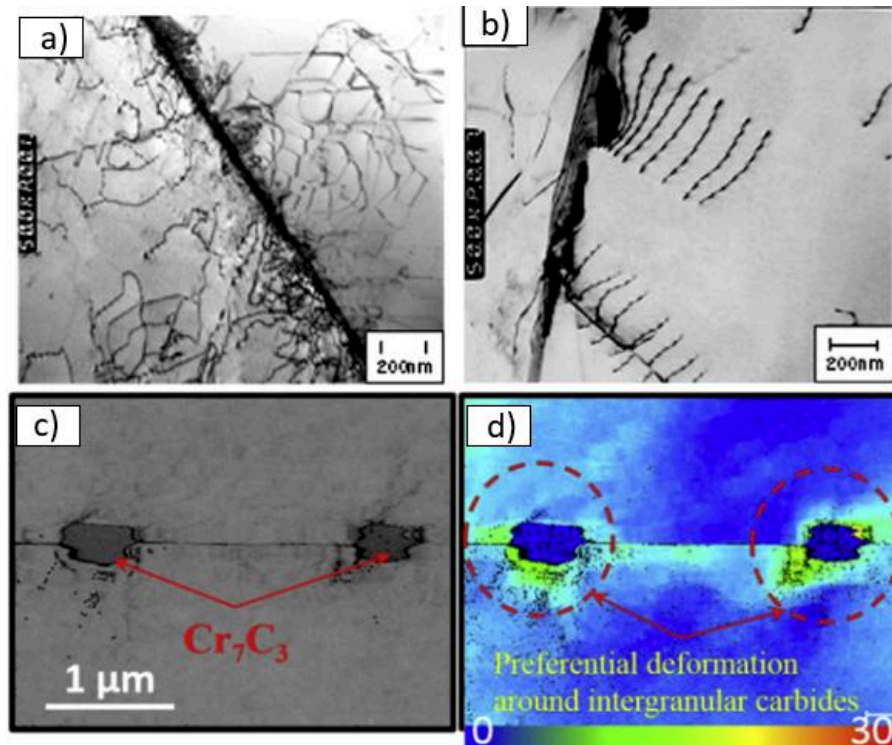


Figure 43 : structures de dislocations dans a) un alliage 600 MA et b) un alliage 600TT [161] ; c) image MEB et d) cartographie de désorientation après déformation autour de carbures de chrome intergranulaires [118]

Les carbures intergranulaires jouent aussi un rôle mécanique lors de la déformation des matériaux. La présence de carbures intergranulaires peut agir comme source de dislocations [161] (Figure 43 (a) et (b)). Ainsi, la déformation est plus importante autour des carbures [118] (Figure 43 (c) et (d)). Cela participe à réduire la concentration de contraintes aux joints de grains, ce qui permet de limiter la vitesse de propagation de fissure et rend le matériau plus résistant à la CSC. Néanmoins, l'écroissage présent autour des carbures peut accélérer localement la cinétique d'oxydation intergranulaire. En effet, en milieu primaire, Shen et al [118] notent que la matrice autour des carbures de chrome après déformation est plus oxydée que dans les portions de joints de grains ne présentant pas de carbures, proposant que cette oxydation préférentielle de la matrice serait due à la déformation locale autour des carbures (conformément aux résultats de Chen et al [138,142], paragraphe 3.2.4.2). Les carbures ont un effet sur la propagation de fissure, semblant obliger l'oxyde à les consommer ou à les contourner. La rupture se faisant souvent à l'interface métal / oxyde [117], la fissure sera alors obligée de prendre des chemins « courbes » pour se propager plutôt que des trajectoire droites, ce qui nécessite des contraintes plus élevées pour la rupture [75]. L'effet de l'accélération de l'oxydation par l'écroissage serait donc compensé par un effet mécanique sur la propagation de la fissure.

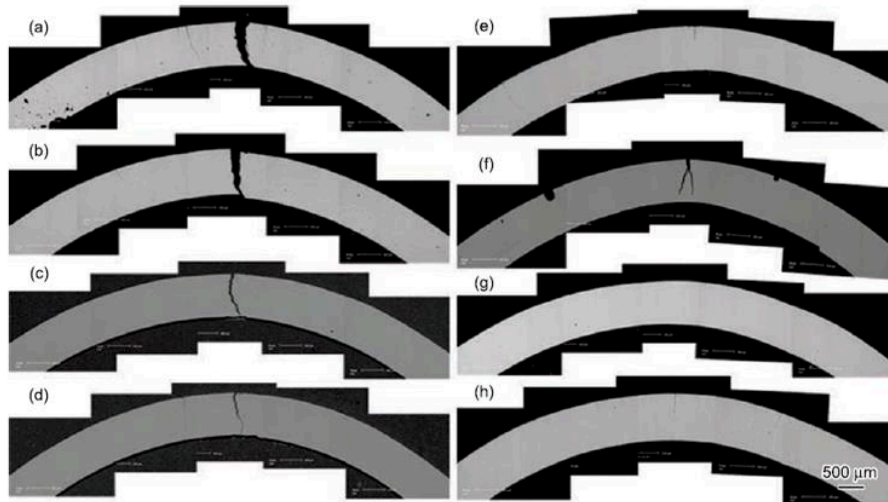
Le rôle des carbures sur la CSC a des similarités à celui qu'il joue sur l'oxydation intergranulaire (paragraphe 3.2.3.2), mais a aussi un rôle mécanique liés à l'émission de dislocation ou la distorsion du chemin de fissuration.

#### 4.2.2.3. Effet de l'état de surface

L'état de surface du matériau est très important étant donné que la CSC s'amorce en surface. La taille de grain, la composition chimique des couches de surface, l'écroissage, la rugosité, la contrainte locale à l'échelle du joint de grains... peuvent influencer les phénomènes d'oxydation de surface et donc avoir un effet sur la CSC.

Des essais en laboratoire sur des éprouvettes C-ring ont permis, en milieu 10%NaOH+PbO, d'évaluer l'effet de l'état de surface sur la fissuration par CSC (Figure 44) [162]. Un état de surface poli qualité OPS semble bénéfique du point de vue de la CSC. L'état grenailé, qui a probablement induit la

formation d'une couche en compression en surface, est encore plus bénéfique du point de vue de la CSC que l'état poli OPS. Zhang et al [162] ont observé en surface la formation d'une couche d'oxydes interne avec environ les mêmes taux de Ni, Cr et Fe, avec une couche de Ni presque pur superposée à cette couche et une couche externe composée de cristallites de spinelles. Ils indiquent que la couche interne est non protectrice, et que la présence de Pb doit faciliter la dissolution du Cr dans cet oxyde. La présence de dislocations sur les états polies au papier SiC 400 et de réception facilite la diffusion du Cr vers la surface et sa dissolution, ce qui ne serait pas le cas pour l'état électropoli. La meilleure résistance à la CSC pour l'état grenailé serait plutôt un effet purement mécanique par l'introduction de contraintes en compression. Zhang et al [162] ne notent pas de différence de densité de fissures entre l'état de réception et l'état poli OPS puis électropoli.



- (a) : polies jusqu'à un grain de 400 et contrainte égale à 100% de la limite d'élasticité
- (b) : polies jusqu'à un grain de 400 et contrainte égale à 200% de la limite d'élasticité
- (c) : à l'état de réception et contrainte égale à 100% de la limite d'élasticité
- (d) : à l'état de réception et contrainte égale à 200% de la limite d'élasticité
- (e) : polies jusqu'à l'OPS et électropoli et contrainte égale à 100% de la limite d'élasticité
- (f) : polies jusqu'à l'OPS et électropoli et contrainte égale à 200% de la limite d'élasticité
- (g) : grenailage et contrainte égale à 100% de la limite d'élasticité
- (h) : grenailage et contrainte égale à 200% de la limite d'élasticité

Figure 44 : CSC de C-rings en 690TT en milieu 10% NaOH+PbO à 330°C pour différents états de surface et niveaux de contrainte appliquée à l'Apex [162]

Mazzei et al [83,84] notent que le polissage de la surface à l'OPS conduit à une densité de fissures beaucoup plus importante qu'à l'état de réception mais n'a pas d'effet sur la profondeur des défauts (Tableau 10) sur des C-ring en alliage 690TT en milieu 10% NaOH+Pb. Selon Mazzei et al, ce serait dû à la formation d'une couche d'oxyde plus protectrice en surface du tube à l'état de réception (contenant des spinelles  $(Cr,Fe)_3O_4$  avec des poches de Ni métallique pur par l'oxydation d'une couche de grains fins recristallisés) qu'après polissage OPS (couche de quelques dizaines de nm riche en Cr)

La composition des couches d'oxydes observée par Mazzei est proche de celle observée par Zhang [162] mais présente un agencement des couches différent. Les différences observés entre les états « de réception » par Mazzei [83,84] et Zhang [162] et al sont probablement dus à la différence d'état de surface initial des tubes. Delabrouille et al [88] note sur l'alliage 600 oxydé 5000h en milieu 1% NaOH également la présence d'une couche d'oxydes « perturbée » d'épaisseur entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ , avec des poches riche en Ni et des oxydes riches en Cr autour, attribuant cette morphologie à la présence d'une couche de grains recristallisés puis oxydés, comme Mazzei et al.

L'état de surface peut donc avoir un effet sur l'amorçage de fissures par la densité de défauts, mais aussi sur la profondeur de ces défauts. L'introduction de contraintes de compression permet de réduire la vitesse de fissuration.

Tableau 10 : densité, profondeurs moyenne et maximale de fissures mesurées sur des éprouvettes C-ring à l'état de réception et après polissage puis finition à l'OPS oxydée 500h en milieu 0.5M NOh et 1000 ppm de PbO à 315°C [84]

	Etat de réception		Polissage OPS	
	Chargement élastique	Chargement plastique	Chargement élastique	Chargement plastique
Densité de fissures ( $100 \mu\text{m}^{-1}$ )	0.33	0.93	1.6	2.2
Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	35	66	35	72
Profondeur maximale ( $\mu\text{m}$ )	61	120	70	130

### 4.3. Conditions physico-chimiques dans une fissure

Après avoir étudié l'influence macroscopique des paramètres du milieu global auxquelles ont été exposés des éprouvettes de CSC, il convient de s'intéresser à l'évolution des mêmes conditions physico-chimiques (pH, potentiel d'électrode, présence de certains ions comme les sulfates et les chlorures...) à l'intérieur d'une fissure.

Les conditions physico-chimiques dans une fissure peuvent varier par rapport au milieu nominal dans lequel est exposé l'échantillon ou le composant (tube de générateur de vapeur par exemple). En effet, les fissures agissent à leur tour comme des zones confinées, et leur composition peut varier au cours des essais. Ford et al [35] ont tenté de simuler ce qui pouvait se passer dans une fissure en regardant l'évolution dans une « caverne » artificielle, et ont mesuré une évolution du pH et du potentiel au cours du temps. Le matériau testé est un alliage 304L, en milieu aéré (jusqu'à 8 ppm, soit 8000 ppb, d'oxygène) à 288°C, en présence de sulfates ( $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) à des  $\text{pH}_{288^\circ\text{C}} = 2.7$  et 6.1. A partir de ces résultats, l'évolution du potentiel d'électrode et du pH en pointe de fissure en fonction du taux d' $\text{O}_2$  dissous est présentée sur la Figure 45 a).

Comme décrit dans le paragraphe 4.2.1.2, plus le taux d'oxygène du milieu est élevé et plus le potentiel d'électrode de la surface sera élevé. En pointe de fissure le taux d'oxygène est presque nul car ce dernier sera consommé le long de la fissure. Ainsi la différence de potentiel entre le fond de fissure et la surface sera d'autant plus élevée que le taux d'oxygène dissous dans le milieu sera important. La différence de potentiel entre la surface et le fond de fissure produira la formation d'une pile par aération différentielle (principe de la corrosion caverneuse) : la surface jouera le rôle de cathode (réduction de l' $\text{O}_2$ ) et le fond de défaut l'anode (oxydation du métal).

Selon les mêmes auteurs, cette différence de potentiel peut aussi être à l'origine d'un transport de charge entre le milieu nominal et le fond de défaut. Pour vérifier cela, une éprouvette instrumentée en sondes mesurant le potentiels et d'autres l'activité des ions  $\text{Cl}^-$  a été immergée dans un milieu peu concentré en ions  $\text{Cl}^-$ . L'application de différents potentiels entre l'entrée de la fissure et le fond de fissure a amené à une augmentation de la concentration en ions chlorure dans la fissure. Cette différence de potentiel se produit spontanément en présence d' $\text{O}_2$  dans le milieu par le mécanisme décrit ci-dessus (formation d'un champ électrique entre la surface et le fond de fissure), et produira un afflux d'anions dans le fond de défaut et une acidification du milieu d'autant plus importante que la concentration en  $\text{O}_2$  du milieu sera élevée, représenté sur la Figure 45 a) par la courbe « crack-tip pH ».

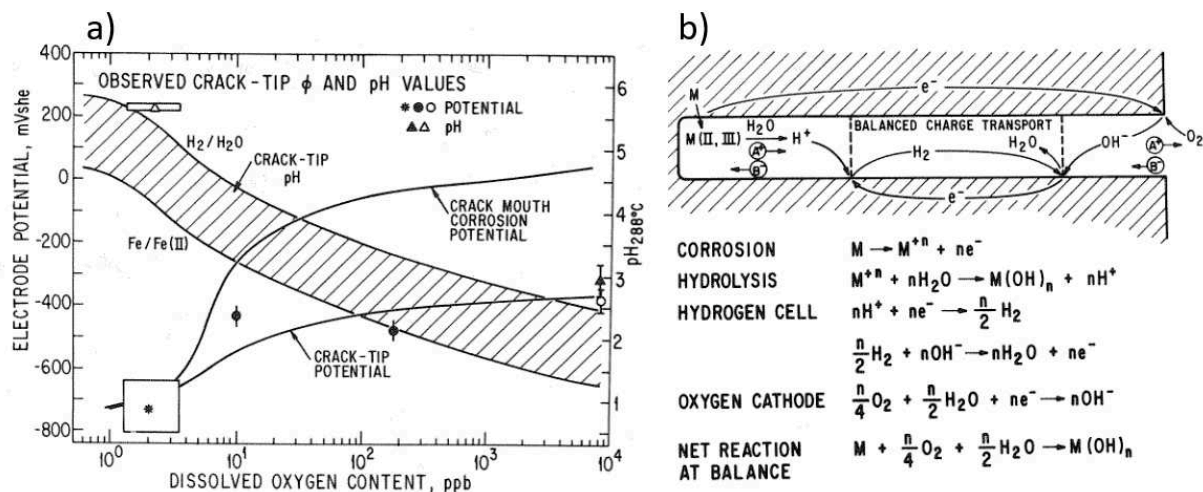


Figure 45 : a) évolution du potentiel et du pH en surface et en fond de fissure, obtenue à partir de données expérimentales sur de la corrosion caverneuse, b) effet de la présence d'oxygène sur l'évolution de la chimie dans une fissure [35]

Ainsi la composition dans la fissure varie au cours du temps, le fond de défaut peut voir une acidification et une baisse de potentiel ce qui modifiera la cinétique d'oxydation et de fissuration du fond de défaut.

#### **Observations de fissures de CSC en milieux secondaires au MET :**

La possibilité de regarder les fissures au MET en extrayant des portions de fissures a également permis d'identifier des mécanismes de fissuration du côté secondaire. Les oxydes formés sur les flancs et en pointe de fissures de CSC obtenues sur des échantillons de laboratoire [75,85,147,163–165], ou sur des tubes extraits sur site [166–168] ont été caractérisés par MET. Elles ont permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- La nature et la composition des oxydes le long et en pointe de fissure dépendent fortement des conditions chimiques (acides/basiques [165]) du milieu ainsi que la présence de certaines espèces pouvant se trouver dans la fissure, notamment le Pb qui amène à la dissolution du Ni et à la formation de nodules de Cr (pH<sub>320°C</sub>=4, alliage 690TT) [147]. Des piqûres peuvent également apparaître le long des fissures en milieu sulfate acide, avec la présence avérée de soufre dans les défauts (alliage 800NG, 19% déformation, 0.5 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH<sub>280°C</sub>=3) [169]
- La rupture de l'oxyde poreux dans la fissure pourrait transmettre l'énergie à la matrice en fond de fissure et provoquer une rupture avec peu de déformation plastique de type « clivage » (alliage 800NG, 50% NaOH pH<sub>135-140°C</sub>=12.6) [163], et éventuellement une plastification du fond de fissure ensuite lors de la dissipation de l'énergie de fissuration. Des fonds de fissures montrent aussi de l'oxydation en amont de la fissure (690TT, 20% déformation, 20% NaOH 330°C, pH<sub>330°C</sub>=12.6) [75]. Ces observations ont été faites en milieux très basiques, mais pourraient peut-être se produire dans des milieux acides.
- Des analyses de fissures en milieu 10% NaOH à 350°C montrent l'absence d'oxydes sur les bords de fissures sur de l'alliage 600, la matrice à proximité de la fissure étant légèrement appauvrie en chrome [88].

Ces analyses montrent bien l'intérêt de définir un cadre d'études dans lequel les mécanismes probables d'amorçage et de propagation de fissures resteront globalement similaires. En effet de nombreuses différences de morphologie (intra ou intergranulaires) ou de composition des oxydes (suggérant parfois un processus de dissolution sélective par exemple) tendent à indiquer que différents mécanismes d'oxydation peuvent être à l'œuvre selon les milieux (pH, présence de Pb,...) et qu'une seule approche ne serait probablement pas valable pour les pH les plus acides aux pH les plus basiques.



#### 4.4. Synthèse sur les paramètres influençant la CSC du côté secondaire

La littérature fait état de nombreuses études sur la fissuration d'alliages 600MA et TT, 690TT et 800NG dans des conditions très variables :

- Le pH a été étudié dans pratiquement toute la gamme possible (2 à 14 à 300-360°C). Des tendances ont été observées et semblent faire relativement consensus sur l'effet du pH sur la CSC (voir paragraphe 4.2.1.1)
- L'effet d'une polarisation positive ou négative afin de reproduire l'effet d'espèces oxydantes ou de l'hydrazine a également été investiguée [62,80,148] (voir paragraphe 4.2.1.2).
- La présence de dépôts a fait l'objet d'investigations. Parmi ces dépôts, les principaux ayant été identifiés comme ayant un fort effet sur la CSC sont :
  - o La silice et l'alumine. Ces dépôts sont étudiés car ils sont systématiquement présents dans les boues des GV [12]. Leur présence peut inhiber, ralentir ou accélérer la CSC selon les autres espèces en présence, le pH du milieu ou le potentiel imposé [62,143].
  - o La magnétite. C'est également un des constituant principaux de la boue des GV et elle peut modifier significativement les cinétiques de fissuration [25,86,170]
  - o Le cuivre et ses oxydes. Ces espèces ont un fort effet sur la CSC (pouvant l'accélérer ou l'inhiber totalement), mais également sur le potentiel d'électrode. Certains auteurs suggèrent même que leur effet sur la CSC pourrait s'expliquer directement via la hausse du potentiel d'électrode qu'il produit [71–73,171].
  - o Le plomb, sous forme d'oxydes ou de sulfates notamment. Il a rapidement été identifié comme à l'origine de graves dégradations sur les tubes de générateur de vapeur [68–70,75,81,83,84,148,149,172–175].

Selon les conditions, la fissuration peut être intergranulaire, intragranulaire ou même changer de morphologie au cours de la propagation (intra puis intergranulaire par exemple [174]). L'identification du mécanisme de CSC dans certaines conditions (gamme de pH par exemple) doit être suffisamment limitée pour s'assurer que dans les milieux étudiés les mécanismes de fissuration sont similaires.

Globalement, la présence de carbures intergranulaires semble bénéfique pour réduire les cinétiques de fissuration sur les alliages base nickel. Cela peut être mis en parallèle avec le rôle similaire qu'ils jouent sur l'oxydation et la fissuration en milieu primaire. Toutefois le mécanisme précis par lequel ils limitent la fissuration doit être mieux quantifié, et avant cela le mécanisme précis de fissuration (même en leur absence) ne fait toujours pas l'objet d'un consensus.

L'état de surface joue également un rôle important sur l'amorçage de la CSC, ce qui peut être attribué à des effets purement mécaniques mais aussi la manière dont il modifie les couches d'oxydes en surface, d'où l'intérêt de bien les caractériser.

#### 4.5. Modèles de CSC

Une modélisation de la CSC du côté secondaire doit prendre en compte, conformément à la définition même de la CSC, des effets milieux, matériaux et mécaniques. Cela est symbolisé dans l'Équation 2 proposée par Staehle et al [37]. Même si la forme exacte de l'équation ne sera pas retenue, elle récapitule bien les différents paramètres dont l'état de l'art a été réalisé : matériaux (6 et 7), composition du milieu (3), paramètres physico chimiques (pH 2, potentiel d'électrode 1), contrainte (4), température (5) et évidemment durée.

Différents modèles, décrivant plutôt un mécanisme, ou empiriques et quantitatifs ont été proposés pour décrire la CSC en milieu primaire et secondaire.

$$x = A [H^+]^n [x]^p \sigma^m e^{\frac{E-E_0}{b}} e^{\frac{Q}{RT}} t^q$$

Équation 2 [37]

#### 4.5.1. Modèle de rupture du film passif

Le modèle de rupture du film passif, proposé par Logan [176] puis repris par Ford [177], repose sur la rupture locale du film passif en surface du fait de l'émergence de bandes de glissement (amorçage) ou en pointe de fissure (propagation). La propagation du défaut de CSC dépend de la facilité à reformer un film passif dans la fissure de l'alliage mis à nu (Figure 46). Comme schématisé sur cette figure, la fissuration se produit par l'alternance de rupture du film, amenant à une hausse rapide du courant lors de la dissolution, puis une chute progressive par la repassivation du matériau. Une repassivation trop rapide empêche l'avancée du défaut. A l'inverse, si la repassivation est trop lente, la pointe de fissure s'émousse par dissolution latérale de l'alliage.

Ce mécanisme permet d'expliquer les stries observées sur les faciès de rupture intragranulaire de CSC, mais ne permet pas d'expliquer la CSC intergranulaire.

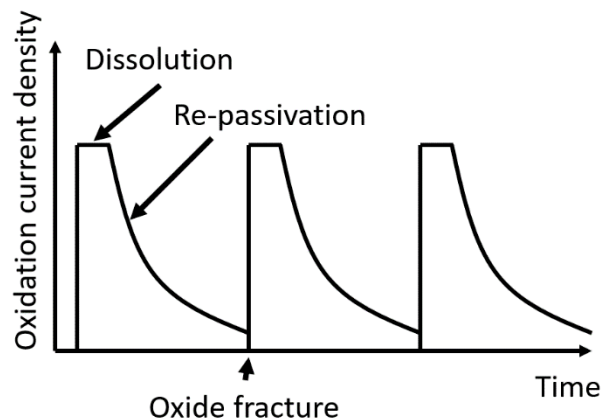


Figure 46 : densité de courant anodique en pointe de fissure en fonction du temps dans le modèle de rupture du film passif [177]

#### 4.5.2. Oxydation intergranulaire

Scott et al [178] ont proposé un mécanisme de fragilisation intergranulaire des alliages base nickel en milieu primaire des REP par la diffusion de l'oxygène sous forme atomique aux joints de grains. L'oxygène adsorbé en surface diffuse dans le joint de grains ou entraîne l'oxydation sélective de certains éléments. Il en résulte la formation d'oxydes intergranulaires fragiles ou un affaiblissement des liaisons métalliques [179]. En présence d'une contrainte appliquée, le joint de grains affaibli par l'oxydation / l'oxygène peut rompre ce qui conduit à l'amorçage. La propagation se poursuit par oxydation et rupture successive du joint de grains affaibli en avant de la pointe de fissure.

Plusieurs études ont mis en évidence, par caractérisations au MET, la formation d'oxyde de chrome en pointe de fissure sur l'alliage 600 exposé au milieu primaire, parfois associé à un appauvrissement en Cr du joint de grains de l'alliage en avant du défaut [180–182]. Toutefois, Lacocca et al [183] ont montré qu'avec le coefficient de diffusion de l'oxygène mesuré sur l'alliage 600, une pénétration d'oxyde de 15 nm mettrait 10 ans à se former. Laghoutaris [181] suggère que la formation asymétrique de l'oxyde observé en pointe de fissure et de la zone déchromée associée pourrait venir d'un gradient de

déformation, et donc de densité de dislocations différentes de part et d'autre du joint de grains. Un effet accélérateur de la plasticité sur la diffusion du chrome dans des monocristaux de nickel a par ailleurs été mis en évidence [184].

### 4.5.3. Modèles empiriques

Une tentative d'identification des milieux responsables de la CSC secondaire à EDF [4,6,42,48,56,78] a conduit à travailler sur l'effet du pH avec deux milieux types : milieu soude et milieu sulfate. Ces études ont conduit au développement de deux modèles empiriques [42,56,185]. Des essais de CSC dans des milieux composés de dépôts solides (contenant des dérivés du Cu [73], du Ca [60,144], du Pb ,...) ont également été réalisés mais n'ont pas mené au développement des modèles propres à ces conditions expérimentales.

#### **Modèle soude :** [4,186]

Le modèle soude a été développé sur une base de données d'éprouvettes C-rings avec des concentrations entre 0.4% massique et 50% massique, soit des  $pH_{320^{\circ}C}$  entre 10 et 14, à des températures entre 288 et 350°C. Il est donc particulièrement adapté pour des conditions très basiques.

Le modèle soude sépare l'amorçage et la propagation selon les principes suivants : la fissure amorce si la contrainte est suffisamment élevée (Équation 3) au bout d'un temps défini selon les paramètres du milieu. Ensuite la propagation de la fissure suit un régime de propagation lente puis rapide (Équation 4). Une fonction statistique de Weibull a également été proposée pour modéliser le temps d'amorçage [4].

$$\sigma_{amorçage} = 0.55 \times R_p + 80 \quad \text{Équation 3}$$

Avec  $\sigma_{amorçage}$  la contrainte d'amorçage minimale et  $R_p$  (MPa) la limite d'élasticité du matériau à la température d'essai

Associées à ce critère en contrainte, une durée d'amorçage a été définie par une fonction analytique [186] ou une fonction de Weibull statistique [4]. Dans les deux cas elles dépendent surtout de paramètres du milieu, tels que la température, la concentration en soude ou le domaine de déformation (plastique /élastique) et pas de paramètres liés aux propriétés mécaniques du matériau. L'application du traitement TT des tubes de GV augmente le temps d'amorçage. La durée d'amorçage est de l'ordre de 1000-5000h, et n'est pas considérée dans le cas de tubes fissurés sur sites devant les grandes durées de service des REP.

La vitesse de propagation de fissure est définie dans l'Équation 4. Les constantes sont présentées dans le Tableau 11 pour la loi de propagation.

$$\begin{aligned} \dot{a}_l &= b_{HT} \times C_{NaOH}^{b_2} \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \text{ dans le régime de propagation lente} \\ \dot{a}_r &= 10 \times \dot{a}_l \text{ dans le régime de propagation rapide si } K > K_{ISCC} \end{aligned} \quad \text{Équation 4}$$

Avec  $\dot{a}_i$  la vitesse de propagation en  $\mu\text{m/h}$ ,  $C_{NaOH}$  la concentration en soude en %, T la température en °K, Q l'énergie d'activation en J/mol, R la constante des gaz parfaits en J/mol/K

Tableau 11 : constantes associées à l'expression de la loi de propagation du modèle soude

	$b_{HT}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$b_2$	Q (kJ/mol)
MA	$7,28 \times 10^{22}$	0,56	282

Des essais en capsule ont montré que le niveau de chargement (si  $< 1,1R_p0.2$ ) n'a pas d'effet sur la vitesse de propagation dans le régime lent, l'effet de la contrainte n'est donc pas intégré dans le modèle soude [4]. Les résultats de Pavageau [4], avec des vitesses de fissuration moyennes proches de 0.5  $\mu\text{m/h}$ , semblent confirmer l'analyse de Staehle et al [150] disant que le stade de propagation rapide ne peut pas être atteint sur les C-rings. La valeur du  $K_{ISCC}$  (défini au paragraphe 4.1) a été évaluée à environ  $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  en milieu 4% NaOH et  $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  en milieu 10% NaOH à 350°C sur des éprouvettes de type WOL, et à plus de  $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  en milieu 4% NaOH à 320°C [5], elle dépend donc de la concentration

en soude, mais pour les C-rings la propagation se situe toujours dans le régime lent ( $K < 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  sur plus de 80% de l'épaisseur du C-ring [4,150]).

La concentration en soude « équivalente au pH du milieu » est estimée par l'Équation 5 à partir du pH où  $\text{pH}_N$  est le pH neutre à la température considérée. Cette concentration doit servir pour tenter de simuler la fissuration dans un milieu dont le pH est connu et dont on voudra essayer de prédire la fissuration par le modèle soude.

$$C_{NaOH} = 4 \times 10^{\text{pH} - 2 * \text{pH}_N} \quad \text{Équation 5 [57]}$$

### **Modèle sulfate :** [4,185,187]

Le modèle sulfate a été développé sur une base de données de C-rings pour des milieux contenant entre 5000 et 57000 ppm d'ions sulfate, avec une variation du pH entre 5 et 8 par l'ajout de soude, à des températures entre 305 et 335°C. Dans le modèle sulfate, la fissure amorce instantanément si le critère d'amorçage en contrainte (Équation 6) est vérifié. On considère que la fissure suit directement une loi de propagation (Équation 7).

Les paramètres relatifs au milieu de la loi de propagation sont précisés dans le Tableau 12 si la contrainte macroscopique appliquée est dans le domaine élastique ou plastique. Un facteur d'accélération d'environ 3 est appliqué entre l'état MA et l'état TT ( $b_{HT} = 1$  pour l'état MA et 0,33 pour l'état TT), avec un  $K_{ISCC}$  de  $16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour l'état MA et  $31 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour l'état TT.

$$\sigma_{amorçage} = 0.92 \times R_p + 11 \quad \text{Équation 6 [185]}$$

$\sigma_{amorçage}$  la contrainte d'amorçage minimale et  $R_p$  la limite d'élasticité du matériau

$$\dot{a} = \dot{a}_l \text{ si } K < K_{ISCC} \quad \text{Équation 7}$$

$$\dot{a} = 10 \times \dot{a}_l \text{ si } K \geq K_{ISCC}$$

$$\text{Avec } \dot{a}_l = b_{HT} \times (b_p + b_T(T - 320) + b_{SO4}(C_{SO4} - 31000) + b_{pH}(\text{pH} - 6,5) + b_{T * pH}(T - 320)(\text{pH} - 6,5) + b_{T * SO4}(T - 320)(C_{SO4} - 31000) + b_{pH * SO4}(\text{pH} - 6,5)(C_{SO4} - 31000) + b_{T^2}(T - 320)^2 + b_{pH^2}(\text{pH} - 6,5)^2)$$

Avec T la température en °C et la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  en ppm.

Tableau 12 : paramètres de la loi de propagation associée au modèle sulfate [4]

Variables	Domaine élastique		Domaine plastique	
	Coefficient	Ecart-type	Coefficient	Ecart-type
$b_p$	$1,19.10^{-1}$	/	$5,03.10^{-2}$	/
T	$6,70.10^{-3}$	$1,95.10^{-3}$	$1,19.10^{-3}$	$6,38.10^{-4}$
SO4	$5,99.10^{-6}$	$8,78.10^{-7}$	$1,64.10^{-6}$	$3,21.10^{-7}$
pH	$-1,23.10^{-1}$	$1,99.10^{-2}$	$-4,13.10^{-6}$	$6,62.10^{-3}$
T et SO4	0	0	$-6,24.10^{-8}$	$2,54.10^{-8}$
T et pH	$4,46.10^{-3}$	$1,64.10^{-3}$	$1,97.10^{-8}$	$5,21.10^{-4}$
SO4 et pH	0	0	$-6,66.10^{-7}$	$2,55.10^{-7}$
$T^2$	$-3,92.10^{-4}$	$2,02.10^{-4}$	$-2,33.10^{-4}$	$7,19.10^{-5}$
$\text{pH}^2$	$3,89.10^{-2}$	$2,03.10^{-2}$	0	0

### **Utilisation du modèle soude à partir de données extraites sur site industriel :**

Après validation des deux modèles empiriques en laboratoire, ces derniers ont été utilisés pour prévoir les évolutions de fissuration de tubes sur site selon la procédure suivante [56,57,186,187] :

- Une évaluation de la chimie des zones confinées à partir de suivis de dessequestration avec MULTEQ. Pour le modèle soude, le pH calculé a été ramené à un taux de soude équivalent

pour le modèle soude (seulement si le  $\text{pH}_{300-320^\circ\text{C}} > 8$ ) [42]. Pour le modèle sulfate des couples ( $[\text{SO}_4]/\text{pH}$ ) divers peuvent être proposés pour décrire les cinétiques de dégradation observées [187].

- Les vitesses de fissuration ont été calculée à chaque suivi de dessequestration (le temps d'amorçage étant autour de 1000h, cette phase est négligée pour les tubes extraits dont l'exposition est de l'ordre de 100 000-200 000h).
- Le cumul des profondeurs de fissuration à chaque phase est comparé à la mesure destructive du tube extrait après une certaine durée de service

Si les résultats de prévision et de mesure sont bien en accord, l'objectif est d'améliorer la maintenance en cas de détection de fissure par contrôle non destructifs (possible uniquement pour les fissures de profondeur  $> 400 \mu\text{m}$  en 2003 [57]). Il est alors possible, à partir des suivis de dessequestration, de réaliser les mêmes simulations pour prévoir l'évolution des fissures détectés par méthode non destructive pour mieux planifier les opérations de maintenance.

Ces modèles empiriques prennent comme paramètres la température, le pH et la concentration en espèces ( $\text{NaOH}$  en soude et  $\text{SO}_4^{2-}$  en ions sulfate). Si nous multiplions la quantité d'espèces présentes, en ajoutant ensuite les dépôts ou des espèces diluées ( $\text{Cl}^-$ , acétates,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ...), il faudrait à chaque fois identifier des lois qui les prennent en compte et recalculer tous les paramètres de ces modèles. Ces modèles empiriques n'ont d'ailleurs pas (ou peu) de sens physique dans les lois appliquées.

#### 4.5.4. Modèle local de CSC en milieu primaire des REP

Un modèle phénoménologique a été développé pour simuler la CSC intergranulaire en milieu primaire des aciers inoxydables [188], de l'alliage 182 [115] et de l'alliage 600 [23,126]. La dénomination « modèle local » signifie qu'il décrit les phénomènes opérant aux joints de grains.

Ce modèle, qui repose sur quelques bases physiques, prévoit la cinétique de fissuration par CSC intergranulaire. Ce modèle est un modèle 1D qui décrit les différentes étapes d'un scénario de fissuration basé sur l'oxydation intergranulaire, la rupture des joints de grains oxydés et enfin la propagation lente puis rapide de la fissure.

Il est constitué de trois briques élémentaires :

- Incubation : il s'agit de l'étape d'oxydation intergranulaire. La cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 est décrite comme l'évolution de la profondeur d'oxydation  $p$  des joints de grains en fonction du temps  $t$  (Équation 8). Elle dépend de la température  $T$  (Équation 9), de l'écart  $\Delta E_{\text{cP}}$  du potentiel d'électrode au potentiel d'équilibre  $\text{NiO/Ni}$  ( $E_{\text{cP}_{\text{Ni NiO}}}$ ) pour les alliages à base nickel, lui-même fonction de la température et de la teneur en hydrogène dissous  $[\text{H}_2]$  (Équation 10) ainsi que du taux de déformation  $\varepsilon$  du matériau (Équation 11).
- Amorçage : l'amorçage est décrit comme la rupture d'un joint de grains oxydé. Il se produit si les deux critères suivants sont respectés : la profondeur d'oxyde intergranulaire dépasse une profondeur critique  $p_{\text{crit}}$  et la contrainte au joint de grains  $\sigma_{\text{JdG}}$  est supérieure à une contrainte critique  $\sigma_{\text{crit}}$  (Équation 12)
- Propagation : la loi de propagation décrit l'évolution de la profondeur de la fissure en fonction du temps suivant une courbe sigmoïdale afin de reproduire les régimes de propagation lente ( $K < K_{\text{ISCC}}$ ) puis rapide ( $K > K_{\text{ISCC}}$ ). Elle est fonction du facteur d'intensité de contrainte et des conditions du milieu (Équation 13)

Dans le modèle, les joints de grains sont décrits comme des objets à une dimension (1D) à l'aide de 3 phases (représentées par l'indice  $i$  dans l'Équation 8):

- La phase nominale ( $p_{\text{nom}}$ ) pour laquelle la composition chimique du joint de grains est celle de l'alliage, en moyenne ;
- La phase carbure de chrome ( $p_{\text{carb}}$ ) ;
- Une zone déchromée ( $p_{\text{depl}}$  pour « depleted ») qui décrit l'appauvrissement en Cr pouvant être observée à l'interface avec les carbures.

Les profondeurs d'oxydation  $p_i$  sont en nm et le temps en h. On observe empiriquement que  $p_{depl} > p_{nom} > p_{carb}$ , ce qui est retranscrit lors de l'ajustement des paramètres  $b$  et  $c$  pour chaque phase.

$$p_i = x_0 + \frac{1}{b_i} \ln(1 + c_i \times t) \times f(\Delta EcP) \times g(T) \times h(\varepsilon) \quad \text{Équation 8 [23,115]}$$

$x_0$  correspond à la présence éventuelle d'un défaut intergranulaire qui viendrait modifier la distance initiale d'amorçage, comme la présence d'inclusions d'oxyde [189].

Effet de la température :

$$g(T) = \exp\left(\frac{-Q_{ox}}{RT}\right) \quad \text{Équation 9}$$

Avec  $Q_{ox}$  l'énergie d'activation (en  $J.mol^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $n J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K)

Effet du potentiel d'électrode:

$$f(\Delta EcP) = f_1 + f_2 \times \exp(-f_3 \times \Delta EcP) \quad \text{Équation 10}$$

$$\Delta EcP = EcP_{\frac{Ni}{NiO}} - EcP = 1000 \times \frac{RT}{2F} \times \ln\left(\frac{[H_2]_{test}}{[H_2]_{\frac{Ni}{NiO}}}\right)$$

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 2 * 10^{-6} \times \exp(0.0256 \times T)$$

Avec  $f_1$  (en nm),  $f_2$  (en nm) et  $f_3$  (en  $mV^{-1}$ ) des constantes,  $F$  la constante de Faraday (en  $C.mol^{-1}$ ) et  $[H_2]_{test}$  (en mL/kg  $H_2O$ ) la concentration en hydrogène dissous lors de l'essai

Effet de l'écroutissage :

$$h(\varepsilon) = h_0 \left(1 + \frac{h_1 \times \varepsilon^{h_2}}{1 + \exp(-h_3 \times (\varepsilon - h_4))}\right) \quad \text{Équation 11 [138]}$$

Avec  $h_0$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  et  $h_4$  des paramètres ajustables, et  $\varepsilon$  la déformation appliquée

Le critère d'amorçage est défini par :

$$p_{ox} > p_{crit} \text{ et } \sigma_{JDG} > \sigma_{crit} \quad \text{Équation 12}$$

La loi de propagation en milieu primaire est définie par :

$$CGR = g_1 \times \frac{K^{g_2}}{1 + \exp(-g_3 \times (K - g_4))} \times i_H \times f_{CW} \times \exp\left(\frac{-Q_g}{RT}\right) \quad \text{Équation 13}$$

$$i_H = 1 + i_1 \times \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta EcP + i_2}{i_3}\right)^2\right) \quad \Delta EcP = 1000 \times \frac{RT}{2F} \times \ln\left(\frac{[H_2]_{test}}{[H_2]_{Ni/NiO}}\right)$$

Avec  $g_1$  (en  $m.s^{-1}.MPa^{-1}m^{-1/2}$ ),  $g_2$ ,  $g_3$ ,  $g_4 = K_{ISCC}$  en  $MPa\sqrt{m}$ ,  $i_1$ ,  $i_2$  (en mV) et  $i_3$  (en mV) des constantes à ajuster,  $i_H$  qui traduit l'effet du milieu sur la CSC,  $Q_g$  l'énergie d'activation (en  $J.mol^{-1}$ ) liée à la propagation et  $f_{CW}$  une fonction qui traduirait l'influence de l'écroutissage sur la propagation de fissure [138].

Dans le milieu primaire, la composition du milieu est contrôlée (bore et lithium introduit sous forme solide,  $H_2$  sous forme gazeuse). Seule la variation de la concentration en hydrogène dissous, par ailleurs connue, qui vient modifier le potentiel de corrosion du matériau est prise en compte dans le modèle. Nous avons vu que dans les zones confinées du milieu secondaire de multiples compositions chimiques sont possibles. Ainsi, pour avoir un modèle efficace il faut que le modèle soit assez flexible, et repose, à la manière du modèle local défini côté primaire, sur des paramètres physico-chimiques communs à un grand nombre de milieux possibles.

#### 4.5.5. Fonctionnement de code Coriolis pour la simulation de la CSC

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du modèle local, le chainage de simulation sur l'application Code Coriolis tel qu'utilisé actuellement sera explicité. Des éléments sont notamment disponibles dans les documents de Wehbi [115] Caballero [23], Couvant [126] ou Saravanan [190].

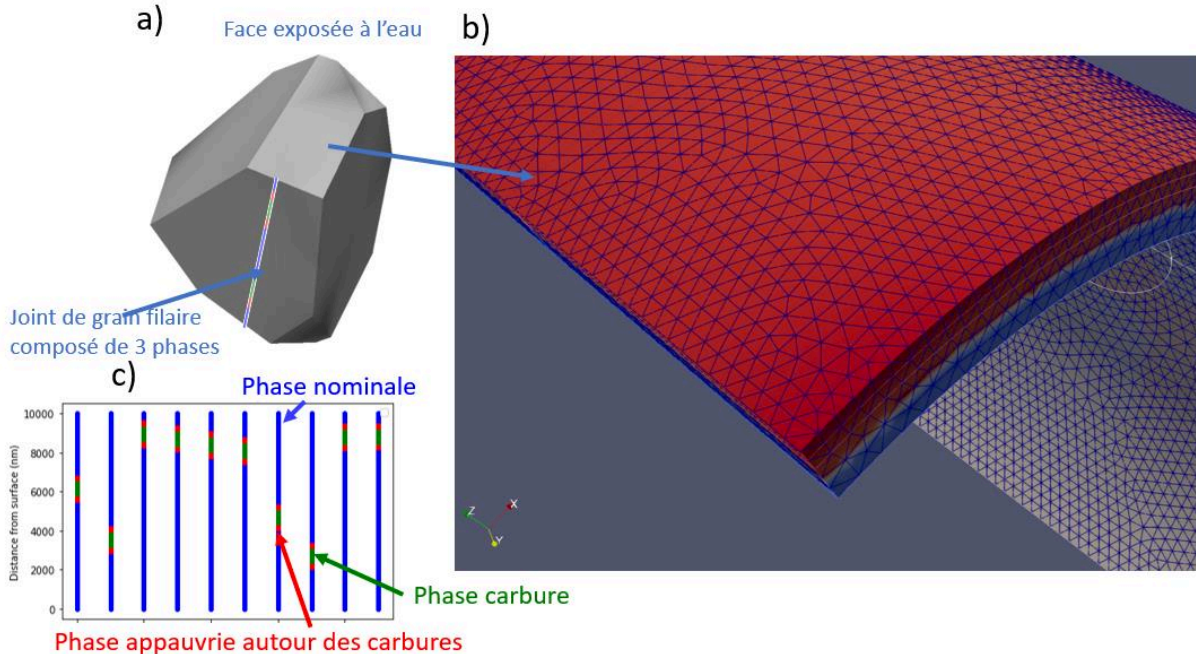


Figure 47 : a) schéma d'un grain sur lequel des joints de grains sont simulés, b) maillage d'une éprouvette C-rings, c) exemple d'un lot de joints de grains décorés par des carbures dont l'oxydation peut être simulée

Avant toute chose, il faut définir une éprouvette/structure sur laquelle la fissuration est attendue (pour l'exemple, il s'agira d'un C-ring contraint sur la Figure 47 b)). Les données d'entrée de Code\_Coriolis de simulation de la CSC sont : le maillage, le résultat d'un calcul de déformation, la surface en contact avec le milieu, le modèle de fissuration considéré et les paramètres d'entrée relatifs à ce modèle, ainsi qu'une fonction analytique définissant le facteur d'intensité de contrainte (dépendant de la contrainte aux nœuds et de la profondeur atteinte par le fond de fissure au cours de la propagation). Le fond de fissure se propage de nœuds en nœuds suivant le critère choisi (vitesse de propagation maximale, par exemple).

Comme détaillé, le modèle local sépare le scénario de fissuration en 3 phases : oxydation (incubation), amorçage et propagation.

L'oxydation constitue donc la première phase. Afin de simuler cela, des joints de grains sont simulés avec différentes phases (Figure 47 c)) : nominale, carbure ou appauvrie en chrome. Une population de joints de grains est placée en chaque nœud des mailles (Figure 47 a)), de manière à respecter la longueur de joints de grains exposée à l'environnement en surface (dépendant de la taille de grains et de la taille des mailles). Ces joints de grains sont oxydés suivant la loi choisie, qui prend en compte les paramètres du milieu imposé mais aussi des paramètres mécaniques (comme la déformation au nœud considéré par exemple).

Le critère d'amorçage du modèle local est défini dans l'Équation 12 par un couple profondeur d'oxydation/contrainte à l'échelle du joint de grain. Pour déterminer la répartition des contraintes intergranulaires, une traction est réalisée sur un agrégat polycristallin en prenant en compte les différents plans de glissements de la structure (cubique face centrée pour les alliages base nickel) (Figure 48 a)). Les grains se déforment de manière hétérogène et font apparaître des contraintes intergranulaires très variables (représentées par un code couleur sur la Figure 48 b)). La répartition des

contraintes intergranulaires (dont la répartition est assimilée à celle des contraintes globales dans l'agrégat) suit une loi normale (Figure 48 c)), dont un lien peut être fait entre la contrainte globale et l'écart-type des contraintes intergranulaires. Ainsi à partir d'une seule simulation sur un agrégat, il est possible de déterminer la répartition des contraintes intergranulaires à différents niveaux de contraintes (ces calculs seront plus amplement détaillés dans la partie traitement de l'amorçage des fissures de CSC, paragraphe 2.3 du chapitre 5). Chaque nœud du maillage sera supposé subir la contrainte moyenne d'un agrégat polycristallin. La distribution des contraintes dans l'agrégat est supposée gaussienne. Une contrainte tirée aléatoirement dans la distribution de la loi normale (Figure 48 c)) centrée sur la contrainte au nœud sera attribuée à chaque joint de grain de la population. Le temps d'oxydation est calculé pour chaque joint de grain dont le critère d'amorçage (en contrainte) est satisfait.

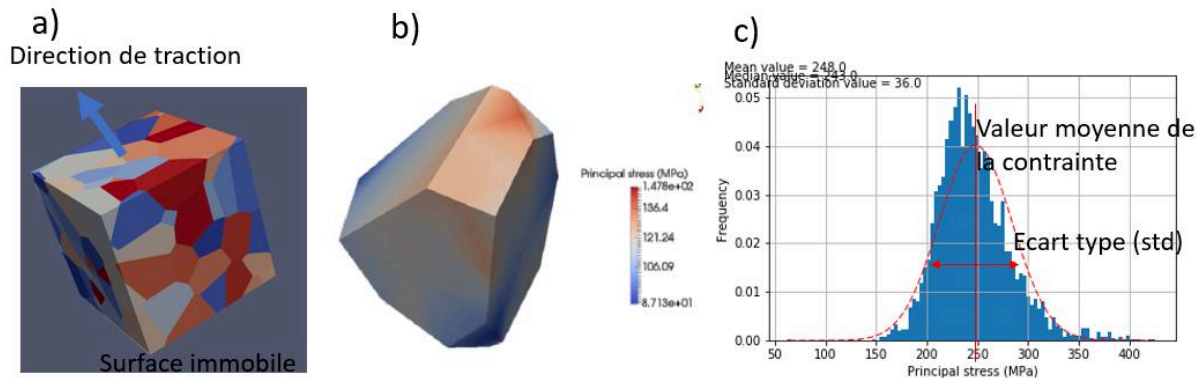
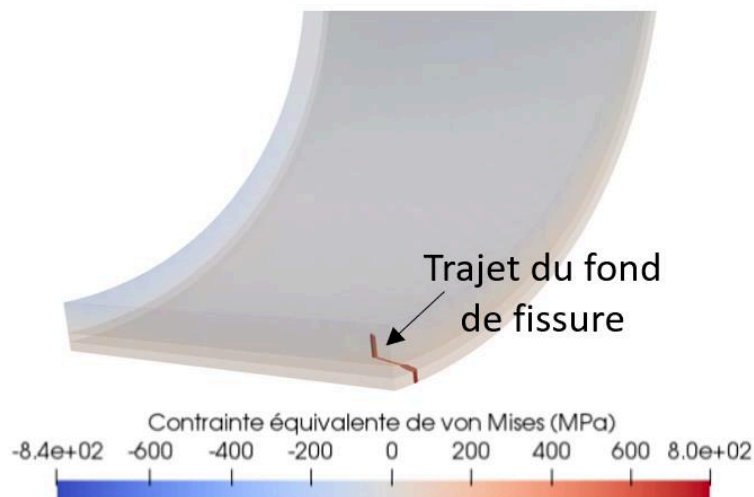


Figure 48 : a) agrégat polycristallin tractionné uniaxialement, b) exemple de répartition des contraintes sur les joints de grains d'un polycristal après une traction uniaxiale, c) répartition des contraintes intergranulaire et modélisation par une loi normale

Une fois l'amorçage de fissure réalisé, la fissure se propagera de nœud en nœud, en suivant la loi de propagation choisie selon les paramètres du milieu imposé. Il existe 2 critères d'arrêt d'une simulation : durée maximale d'exposition (en h) ou profondeur maximale de fissuration (en mm). Quand un des deux critères d'arrêt est atteint, la simulation prend fin et le code produit (entre autres sorties) la Figure 49 qui représente l'avancée du front de fissure depuis son site d'amorçage pendant toute la propagation.

Ainsi, les paramètres pilotant chacune des phases du scénario de fissuration doivent être identifiés séparément afin de simuler un scénario de fissuration complet. Comme précisé, le code de simulation peut être utilisé sur des éprouvettes de laboratoire ou des structures plus « grandes » et plus complexes comme des pénétrations de fond de cuve par exemple [188]. Plusieurs fissures peuvent être suivies en même temps, mais ces fissures n'ont pas d'interaction les unes avec les autres (répartition du champ de contraintes, coalescence de fissures, ...) et se propagent comme si elles étaient seules.





*Figure 49 : exemple du trajet de fond de fissure sur un C-ring après simulation*

D'autres modèles plus simples à mettre en œuvre comme le 'modèle sulfate' peuvent être utilisés. Comme détaillé, le critère d'amorçage est pour ce modèle juste en contrainte, et la phase de propagation s'initie immédiatement si ce dernier est respecté. La fissure s'amorcera et se propagera également de nœud en nœud dans le maillage.

## **5. Synthèse sur la CSC**

La CSC du côté secondaire peut prendre différentes morphologies inter et/ou intragranulaires (notamment avec des grandes quantités de Pb ou de Cu). Afin de se rapprocher des conditions des retours d'expériences sur l'alliage 600TT en France, seule la fissuration intergranulaire sera considérée dans cette étude. Les mécanismes de fissuration (incubation, amorçage et propagation) ne font pas l'objet d'un consensus dans les milieux secondaires modèles des zones confinées, ni d'ailleurs en milieu primaire plus simple que les milieux secondaires. De plus les conditions physico-chimiques dans les milieux secondaires influencent fortement les observations de fissures (nature des oxydes, des polluants dans les fissures, ...) et donc probablement les mécanismes de fissuration. Comme pour l'oxydation, la valorisation des connaissances acquises du côté primaire doit faire l'objet de différentes vérifications pour s'assurer que les mécanismes à l'œuvre sont proches de ceux plausibles dans la gamme d'intérêt (pH, espèces présentes, ...) qui sera définie du côté secondaire conformément aux retours d'expériences sur le parc français.

Les paramètres liés à la composition du milieu, à ses paramètres physiques (pH, potentiel d'électrode, conductivité), aux conditions d'essais (T, pression), à la composition et la microstructure du matériau, et l'état de surface des éprouvettes sont autant de paramètres qui peuvent influencer l'amorçage et la propagation de la CSC. La combinaison de tous ces effets rend parfois difficile l'interprétation des résultats dans tous les essais de CSC qui sont réalisés dans les milieux secondaires modèles. Les domaines de sensibilité de la CSC en milieux secondaires sont maintenant bien connus, même si les interactions entre les différentes espèces pouvant être présentes dans les milieux secondaires restent parfois mal compris. L'objectif de cette thèse est de s'intéresser à un nombre limité de ces paramètres (paramètres physico-chimiques de milieux liquides sans dépôts et microstructure intergranulaire), et de décomposer (selon la méthodologie du modèle local développé du côté primaire) le scénario de fissuration pour mieux comprendre les mécanismes et les conditions d'amorçage et de propagation de fissures.





## *Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire*

L'oxydation intergranulaire et la CSC ont été étudiés dans un certain nombre de milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire. L'état de l'art réalisé a montré que la microstructure (carbures et appauvrissement intergranulaires) influence fortement l'oxydation intergranulaire du côté primaire, et l'état de surface a montré qu'elle pouvait influencer l'oxydation de surface en milieux primaires et secondaire.

Afin de bien cerner les effets de la microstructure et de l'état de surface sur l'oxydation et la CSC, ces derniers ont été caractérisés sur un tube en alliage 600MA et sur une tôle en alliage 600 ayant subi différents traitements thermiques. Les conséquences des traitements thermiques sur les modifications de la précipitation et de l'appauvrissement seront détaillées finement.

Ensuite, des milieux modèles des zones confinées seront définis à partir de suivis de dessequestration et de calculs de thermodynamique via un logiciel de simulation.

### **1. Matériaux de l'étude**

#### **1.1. Alliages 600 de l'étude**

Deux types d'alliage 600 ont été étudiés au cours de la thèse :

- un tube en alliage 600MA (« Mill annealed »). Ce tube est représentatif des tubes de générateur de vapeur présents dans les centrales, à ceci près que ces derniers ont subi un traitement thermique supplémentaire de détentionnement (TT) de 12 à 16h à 700-715°C. Le choix a été fait de choisir un tube n'ayant pas subi ce traitement thermique pour être plus sensible à la CSC et pour obtenir des dégradations visibles après des temps d'essai plus courts.
- une tôle en alliage 600. Différents traitements thermiques ont ensuite été appliqués sur la tôle pour produire des matériaux modèles afin d'induire différents taux de couverture intergranulaire par des carbures de chrome et différents taux d'appauvrissement en chrome des joints de grains. Ces deux paramètres sont importants car ils influencent la sensibilité à la CSC intergranulaire des alliages de nickel. Les traitements thermiques seront décrits au paragraphe 1.2.

Les origines du tube et de la tôle sont présentées dans le Tableau 13 et les composition chimique dans le Tableau 14 en %at et en %mass. Celles-ci est sont accord avec les spécifications du code RCC-M (Règles de Conception et de Construction des Matériels mécaniques [21]) pour l'alliage 600.

*Tableau 13 : Origine des alliages et dimension*

<b>Matériau</b>	<b>Etat initial</b>	<b>Traitement thermique final</b>	<b>N° coulée</b>	<b>Dimension (mm)</b>	<b>Fournisseur</b>
A600 MA <b>U-442</b>	Tube	1060°C sous ammoniac craqué	3643/3644	Diamètre : 19,05 Epaisseur : 1,09	Valinox
A600 <b>T-265</b>	Tôle	46 min à 999°C	137553	Epaisseur : 65	Outokumpu

Tableau 14 : composition chimique des matériaux étudiés

Alliage		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Fe	Co	Cu	Al	Ti
<b>A600 MA (tube)</b>	%at	0,19	0,65	0,90	0,009	0,013	17,36	Bal.	7,43	0,017	0,014	0,44	0,43
	%mass	0,04	0,32	0,87	0,005	0,007	15,89	Bal.	7,3	0,018	0,016	0,21	0,36
<b>A600 (tôle)</b>	%at	0,38	0,63	0,207	0,004	0,013	17,72	Bal.	9,34	0	0,009	0,38	0,24
	%mass	0,08	0,31	0,20	0,002	0,007	16,24	Bal.	9,24	-	0,01	0,18	0,2
<b>RCC-M 600 tube</b>	%mass	<0,1	<0,5	<1	<0,01	<0,015	14,0-17,0	>72,0	6,0-10,0	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5
<b>RCC-M 600 tôle</b>	%mass	<0,1	<0,5	<1	<0,01	<0,015	14,0-17,0	>72,0	6,0-10,0	-	<0,5	<0,6	

Les propriétés mécaniques des matériaux de l'étude ont été déterminées par des essais de traction à température ambiante et à chaud (300-360°C). Elles sont présentées dans le Tableau 15 et comparées aux spécifications du code RCC-M. Les géométries des éprouvettes de traction sont décrites dans l'Annexe 1. Les propriétés mécaniques de la tôle sont plus faibles que celles du tube mais satisfont quand même les exigences du RCC-M.

Tableau 15 : propriétés mécaniques des alliages étudiés

Matériau	Température (°C)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	A (%)
<b>600 MA (U-442)</b>	20	390	750	41
	343	350	690	36
<b>600 (T-265)</b>	20	241	607	44
	360	221	550	49
<b>RCC-M 600</b>	20	> 240	> 550	> 35
	350	> 190	> 497	-

Les courbes de traction obtenues serviront ultérieurement à identifier les paramètres de la loi de comportement utilisée pour modéliser par éléments finis les champs de contraintes et de déformations sur les différentes éprouvettes de CSC.

## 1.2. Obtention de matériaux modèles par traitement thermique

En vue d'étudier le rôle des carbures de chrome intergranulaires et de l'appauvrissement en chrome à leur voisinage sur la sensibilité à l'oxydation et à la CSC, différents traitements thermiques ont été effectués sur la tôle en alliage 600 dans l'objectif d'obtenir des états variables de précipitation intergranulaire en carbures de chrome.

A l'état de réception, la tôle avait subi un traitement final pendant 46 mn à 999°C. Différents traitements thermiques ont ensuite été appliqués sur des blocs d'environ 15x15x3 cm<sup>3</sup>, avant usinage des échantillons, dans l'objectif d'obtenir les états de précipitation intergranulaire présentés dans le Tableau 16.

Les températures de chaque traitement thermique ont été choisies d'après des données connues sur la précipitation des carbures de chrome dans l'alliage 600 [31,33] :

- Le traitement à 1150°C pendant 30 min a pour objectif de dissoudre les carbures inter- et intragranulaires de chrome déjà présent dans la tôle T265. Une trempe à l'eau (SA) ou un refroidissement à l'air ambiant (état S1) ont ensuite été appliqués.
- Le traitement MA (980°C) se situe dans la gamme spécifiée par le RCC-M, entre 950 et 1150°C. Ce traitement doit permettre en théorie de précipiter des carbures inter et intragranulaires.

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

- Le traitement STT est le traitement final appliqué aux tubes (12 à 16h à 700-715°C) également spécifié dans le RCC-M. L'objectif est d'obtenir des carbures de chrome intergranulaires sans appauvrissement en chrome. Son rôle a été explicité dans le chapitre 1.
- Le traitement S2 doit permettre de précipiter des carbures aux joints de grains en induisant un appauvrissement en chrome intergranulaire (sensibilisation à la corrosion intergranulaire). Pour cela la température choisie est légèrement plus basse que celle du STT.

Tableau 16 : traitements thermiques appliqués à la tôle T265 et objectif pour chacun des traitements thermiques

	Sigle	Température (°C)	Durée	Refroidissement	Objectif
« Solution annealed »	SA	1150	30 min	Trempe à l'eau	Précipitation intergranulaire faible
« Solution annealed » sensibilisé	S1	1150	30 min	Air ambiant	Précipitation intergranulaire faible
« Mill Annealed »	MA	980	45 min	Air ambiant	Précipitation inter et intragranulaire
« Thermally Treated »	STT	S1+715	12h	Air ambiant	Précipitation intergranulaire importante
Sensibilisé	S2	S1+650	2h	Air ambiant	Précipitation intergranulaire importante avec appauvrissement en chrome autour des carbures

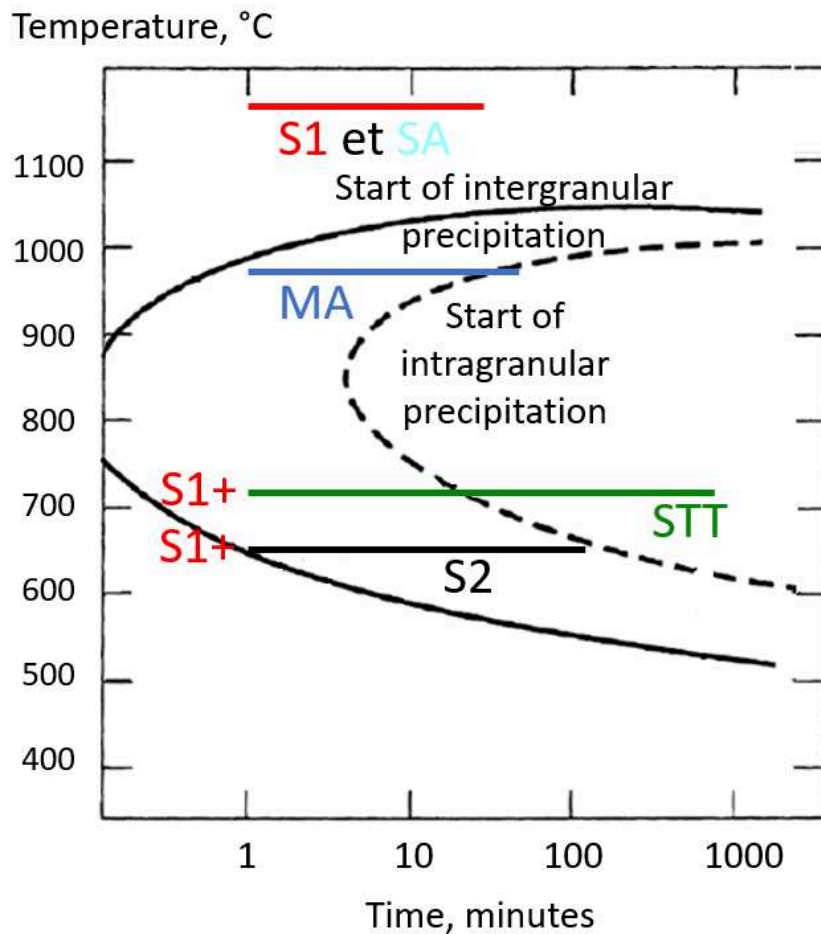


Figure 50 : position des traitements thermique appliqués sur la tôle dans un diagramme TTT pour l'alliage 600 [31]. Les blocs sont introduits en four chaud. Les cinétiques de chauffage et de refroidissement ne sont pas connues. La position des courbes de précipitation peut varier avec le taux de carbone.

La position des recuits est indiquée dans le diagramme TTT sur la Figure 50. Ce diagramme est illustratif et plusieurs précautions doivent être prises :

- La position des courbes de précipitation inter- et intragranulaire peut légèrement varier avec le taux de carbone du matériau.
- Les vitesses de chauffage et de refroidissement ne sont pas connues.

Ce diagramme permet toutefois de bien illustrer le choix des températures, avec la zone de dissolution des carbures à haute température, le traitement MA qui se situe au début de la zone de précipitation intragranulaire, et le traitement S2 qui se situe uniquement dans la zone de précipitation intergranulaire. Le traitement STT recouvre les zones de précipitation inter- et intragranulaire, ce qui n'était pas son objectif initial. Cependant, afin de s'approcher des conditions du RCC-M, la durée du traitement ne pouvait pas être inférieure à 12h.

## 2. Caractérisation des microstructures initiales

La microstructure initiale de la tôle, après les différents traitements thermiques et du tube ont été caractérisées (taille de grains, texture, nature des joints de grains...). Par ailleurs, plusieurs grandeurs liées à la composition des joints de grains ont également été mesurées :

- Le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC pour « Grain boundary coverage ») ;
- La distribution de tailles des carbures ainsi que la distribution des distances inter-carbures intergranulaires ;
- Le taux de chrome dans le joint de grains.

Ces données seront utilisées ultérieurement pour décrire les joints de grains dans le modèle local.

### 2.1. Méthodologie expérimentale

#### 2.1.1. Taille de grains et texture

La taille de grains, la nature des joints de grains et la texture des matériaux étudiés ont été déterminées à partir de cartographies EBSD réalisées sur des coupes transverses, au microscope électronique à balayage (MEB). Pour cela, les échantillons sont découpés à la micro-tronçonneuse, puis enrobés à chaud dans une résine conductrice. Ils sont ensuite polis à la polisseuse automatique en suivant la gamme de polissage présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : gamme de polissage utilisée pour les observations au MEB

Drap de polissage	Force appliquée (N)	Durée (min)	Vitesse de rotation (tours/min)	Lubrifiant
Papier SiC 220	20	0,5	300	Eau
Papier SiC 500	20	0,75	300	Eau
Papier SiC 800	20	1	150	Eau
Papier SiC 1200	20	4	150	Eau
Papier SiC 2000	20	6	150	Eau
MD-dur Drap de polissage 6 µm	10	10	130	DP-Lubrifiant Bleu
MD-dur Drap de polissage 3 µm	10	10	130	DP-Lubrifiant Bleu
MD Dur Drap de polissage 1 µm	5	10	120	DP-Lubrifiant Bleu
MD-Mol Drap de polissage 1 µm	5	6	120	DP-Lubrifiant Bleu
MD-Mol Drap de polissage ¼ µm	5	10	120	DP-Lubrifiant Bleu
MD Chem- Drap de polissage	5	15	80	OPS

Un MEB FEG ZEISS SUPRA 55 équipé d'une sonde EDS Oxford XMAX 50mm<sup>2</sup> et d'une caméra EBSD Oxford Symmetry a été utilisé. L'acquisition des cartographies EBSD a été réalisée avec le Logiciel Aztec, le dépouillement a été effectué avec le logiciel AztecCrystal.

### 2.1.2. GBC et appauvrissement en chrome

Des lames minces ont été préparées par amincissement électrolytique pour caractériser la précipitation intergranulaire des carbures de chrome et la composition chimique des joints de grains de chaque matériau. Des cylindres de 3 mm de diamètre ont été usinés par électro-érosion puis amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  au papier SiC 1200, puis 4000. L'amincissement électrolytique est réalisé avec une solution composée à 45% en volume de 2-Butoxyéthanol, 45% d'acide acétique et 10% d'acide perchlorique, à une température de 0°C, une tension de 20 V et un courant de 30 mA.

Le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome (GBC) est défini comme la longueur de joint de grains recouverte par des carbures de chrome sur une longueur totale analysée. Il a été déterminé, pour chaque matériau (et chaque état métallurgique), par analyse d'images à partir de micrographies MEB acquises sur les lames minces, afin de réduire la poire d'interaction et de mieux visualiser les carbures de chrome intergranulaires les plus fins. Les images ont été réalisées sur un MEB FEI Helios 600 Nanolab au Material Aging Institute à EDF R&D.

La procédure suivie est décrite sur la Figure 51 :

- Des images MEB des joints de grains sont prises en électrons secondaires avec une résolution de 2048\*1887 pixels et une largeur de champ de 10  $\mu\text{m}$ , soit une taille de pixel d'environ 5 nm. La tension utilisée est de 5 kV. Le contraste entre les carbures de chrome et la matrice doit être assez importante (image 1). Pour un même matériau, les mêmes paramètres d'acquisition sont utilisés. Cela permet de choisir un seul seuil de niveau de gris à appliquer pour binariser un lot d'images correspondant au même matériau.
- Les images sont ensuite binarisées à l'aide du module PIL.Image de Python en s'assurant de ne pas supprimer des carbures de chrome par rapport à l'image originale (image 2).
- Les joints de grains sont ensuite tracés manuellement d'une autre couleur que le noir sur l'image originale (ici en rouge), ce qui permet de bien les repérer (image 3).
- Pour finir, un code Python vient détecter les pixels qui vérifient le double critère « rouge » dans l'image 3 et « blanc » dans l'image 2, ce qui revient à sélectionner les pixels du joint de grains recouverts par un carbure de chrome. L'image 4 est alors reconstruite pour vérifier que la position des carbures a bien été détectée. Elle reproduit le joint de grains en gris et replace les zones lues comme des carbures en blanc.

Le nombre de pixels vérifiant les conditions « joint de grains ET carbure » divisé par le nombre total de pixels du joint de grains est alors calculé pour obtenir un rapport adimensionnel de deux longueurs, le GBC. Cette description 1D du joint de grains sera ensuite utilisée dans le modèle local de la CSC. La valeur moyenne du GBC du matériau est obtenue en calculant la moyenne des GBC obtenus pour chaque image MEB. L'estimation n'est faite qu'à partir de l'analyse d'environ 5 joints de grains, avec 10 images par joint de grains. Dans un matériau très hétérogène, la valeur moyenne obtenue peut donc ne pas être représentative de la variabilité du matériau. Pour les matériaux issus de la tôle la répartition des carbures était assez homogène d'un joint de grain à l'autre, pour le tube elle semblait l'être moins.

Cette méthode possède plusieurs inconvénients et limites. D'abord, les paramètres sélectionnés pour les images MEB peuvent obliger à forcer le contraste et rogner un peu le bord des carbures. C'est pour cela qu'une très bonne résolution d'image est nécessaire pour limiter ce phénomène. La binarisation aussi peut participer à rogner les extrémités des carbures.

La même taille de champ d'image est choisie pour tous les matériaux. La statistique est donc réalisée sur des longueurs de joints de grains proches mais pour un nombre total de carbures observés qui peut varier d'un état à un autre. Ainsi, pour les nuances avec des GBC faibles comme l'état MA de la tôle T265 par exemple, 2 ou 3 carbures seulement peuvent être présents par champ.

Le taux de chrome intergranulaire a également été mesuré sur ces lames. L'analyse de la composition chimique des joints de grains a été faite au MET en mode STEM-EDS au Centre des Matériaux de Mines Paris. Le microscope utilisé est un MET Tecnaï F20 ST opéré à une tension d'accélération de 200 kV équipé d'un détecteur EDX-SSD.



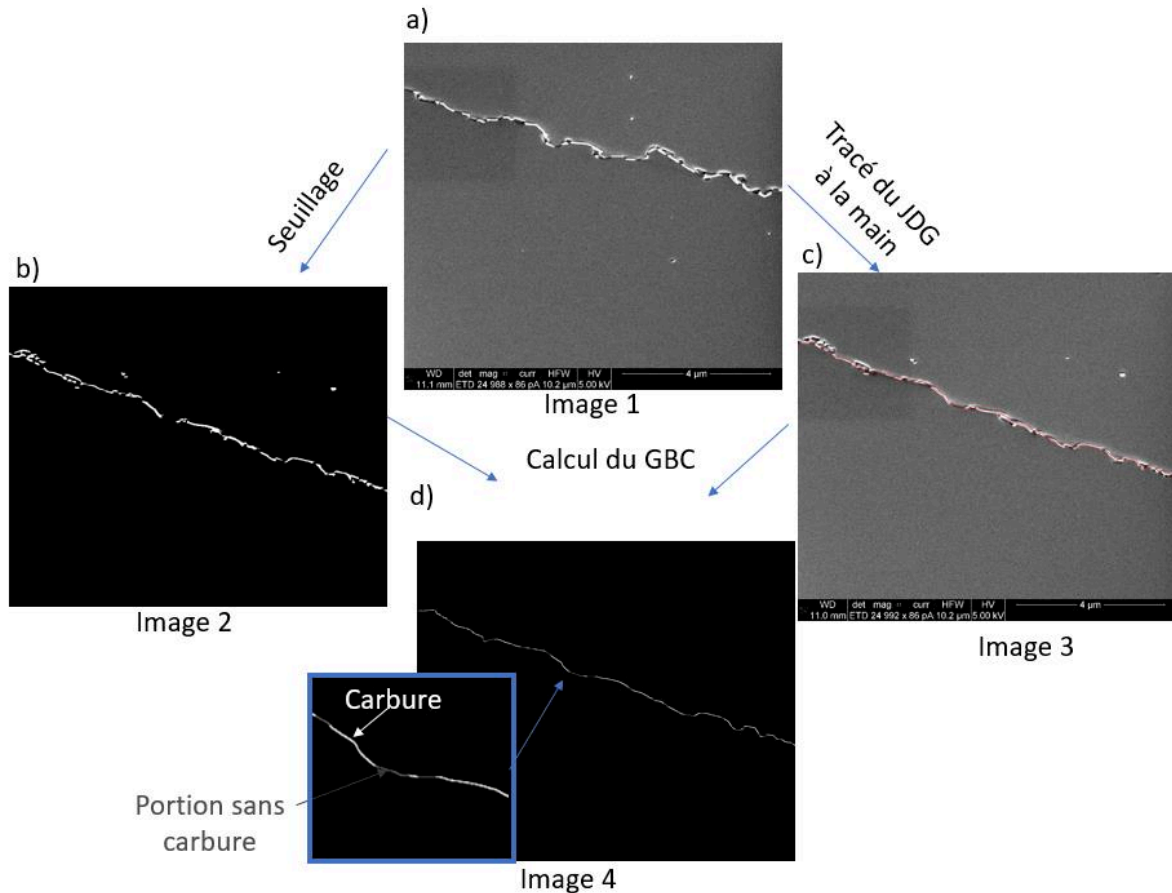


Figure 51 : procédure de détermination du GBC, a) image MEB en électrons secondaires originale, b) image seuillée pour ne laisser apparaître que les carbures, c) tracé du joint de grains à la main en rouge et d) image reconstruite avec le joint de grains et les carbures en vision 1D (avec un zoom sur une petite portion)

## 2.2. Microstructure du tube

### 2.2.1. Microstructure à cœur

Des morceaux de tube ont été découpés pour observer la microstructure dans le plan (X,Y), orthogonal à l'axe du tube. Le repère choisi est indiqué sur la Figure 52, Z étant l'axe du tube.

La taille de grains a été déterminée par EBSD (Figure 53) par la méthode du diamètre du cercle équivalent. Le pas d'acquisition était de  $0.5 \mu\text{m}$ . 236 grains ont été comptabilisés par le logiciel Aztec, en excluant les macles et les joints de désorientation inférieure à  $5^\circ$ . Seuls les grains dont la taille était supérieure à 2 fois la taille du pas ont été conservés. La taille de grains est de  $11 \pm 8 \mu\text{m}$  à cœur du tube.

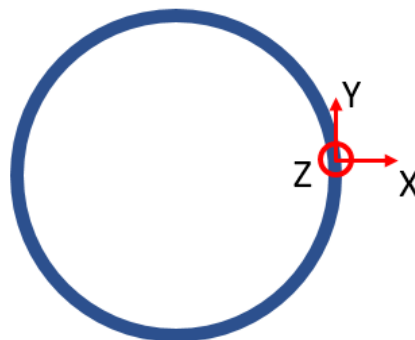


Figure 52 : représentation des axes X Y Z en repère direct pour les observations du tube

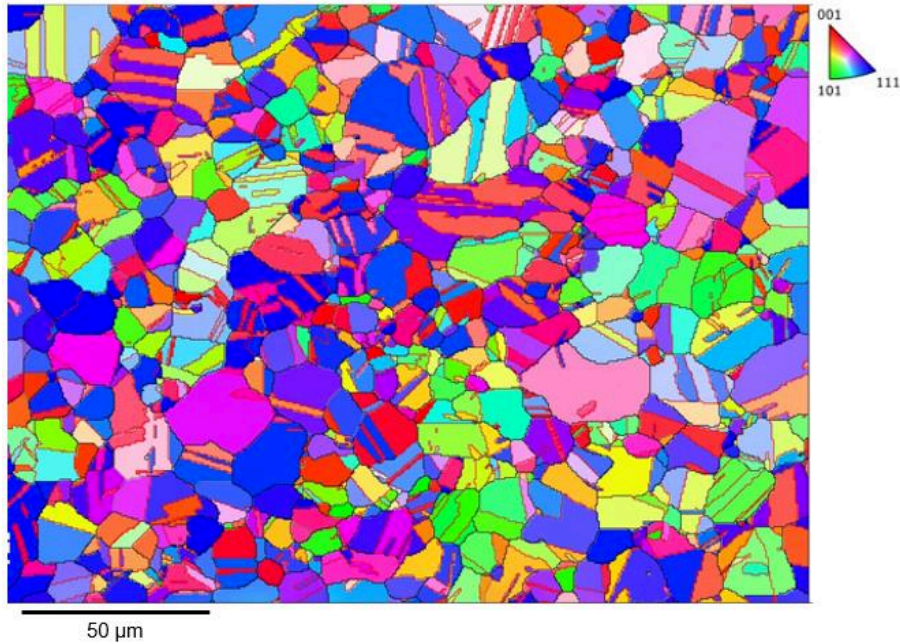


Figure 53 : cartographie d'orientations selon l'axe Z pour le tube en alliage 600 MA à cœur, pas de 500 nm

La microstructure à cœur est fortement maclée, avec un pourcentage de joints  $\Sigma 3$  de l'ordre de 55% (Figure 54). Une légère texture selon l'axe du tube dans la direction  $\langle 111 \rangle$  est observée sur les figures de pôle inverses de la Figure 55. Au contraire, aucune texture particulière n'est mise en évidence selon les directions X et Y. L'échelle sur cette figure représente pour chaque orientation les multiples de l'occurrence d'une distribution aléatoire pour un alliage cubique face centrée.

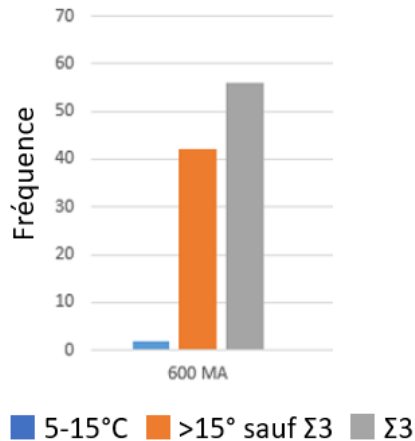


Figure 54 : Distribution de la nature des joints de grains à cœur du tube U442

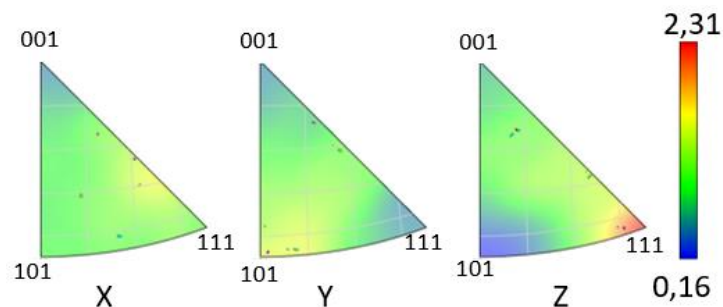


Figure 55 : Figures de pôles inverses obtenues à cœur du tube en alliage 600 MA. L'échelle représente le multiple de la densité uniforme (MUD) d'orientation présente par rapport à une répartition aléatoire.

## 2.2.2. Microstructure en peau

La CSC étant un phénomène de surface et la surface des tubes étant une surface « industrielle », cette dernière peut comporter des défauts. La CSC du côté secondaire se produisant à l'extrados des tubes, la surface externe des tubes a été observée en coupe transverse au MEB et par l'EBSDB avec deux objectifs :

- Caractériser la microstructure ;
- Identifier la présence de défauts qui pourraient servir de site d'amorçage à la CSC.

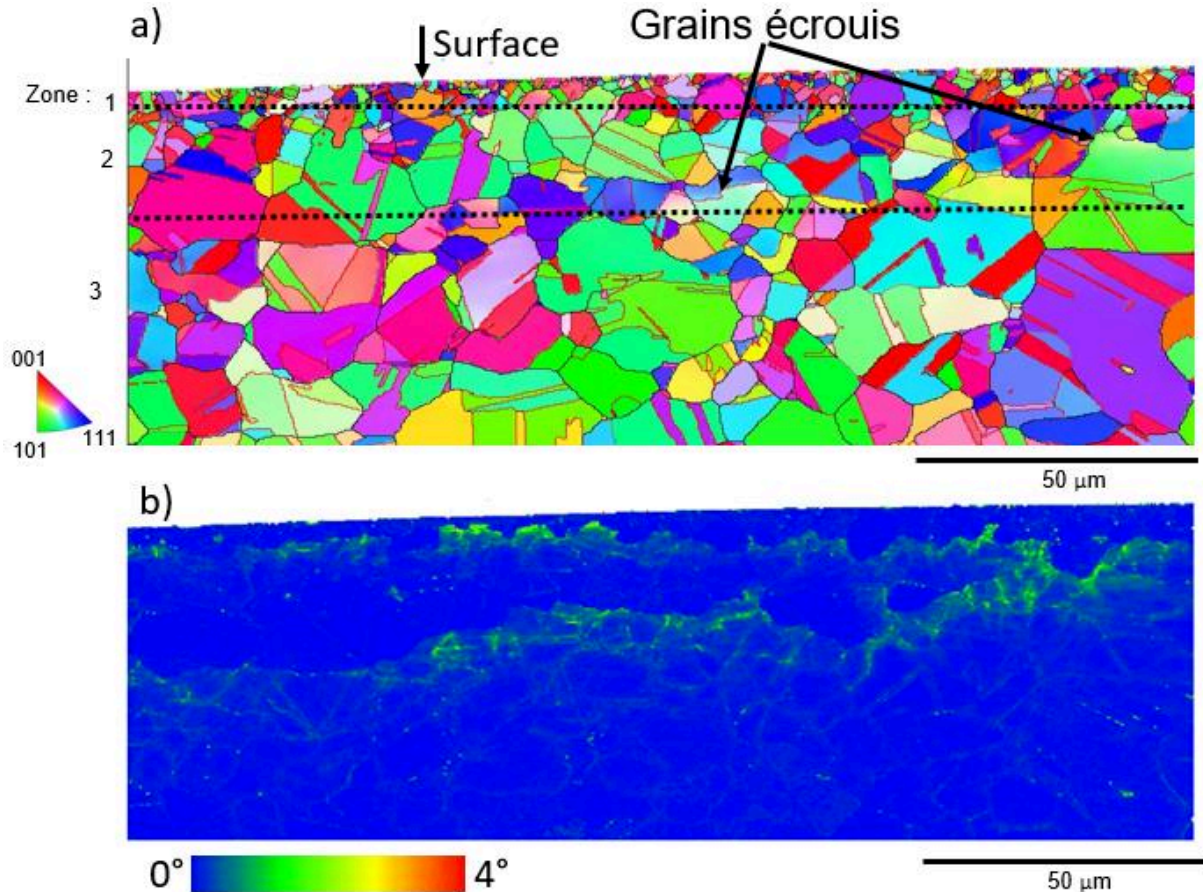


Figure 56 : a) cartographie d'orientations selon l'axe Z et b) cartographies de désorientation Kernel aux 3èmes voisins pour le tube en alliage 600 MA à l'extrados - pas de 300 nm. L'échelle indique la désorientation moyenne entre le pixel central et ses plus proches voisins.

D'après la Figure 56, le tube possède une surface multicouche qui se présente de la manière suivante, depuis l'extrême surface vers le cœur :

- une couche à petits grains (taille de grains d'environ 1 μm) en extrême surface (zone 1) d'épaisseur non homogène, comprise entre 2 et 5 μm ;
- une couche de grains de taille inférieure à celle à cœur avec des grains écrouis à l'interface entre la zone 1-2 et la zone 2-3 (zone 2) comme mis en évidence par la cartographie de désorientation KAM 3x3 (Kernel Average Misorientation) de la Figure 56 b) ;
- la microstructure à cœur (zone 3)

Le niveau de contraintes résiduelles à la surface externe des tubes a été évalué par diffraction des rayons X par la méthode des  $\sin^2(\Psi)$ ,  $\Psi$  étant l'angle entre la normale à la surface de l'éprouvette et la normale aux plans de diffraction choisis pour l'analyse (norme AFNOR NF EN 15305). Les mesures sont faites avec une anticathode au manganèse ( $\lambda_{K\alpha} = 0,154$  nm) en utilisant le pic de diffraction de la famille de plans  $\{311\}$  ( $2\theta = 157,51^\circ$ ) et avec un collimateur de 2 mm de diamètre. La calibration a été réalisée avec un étalon sous forme de poudre d'alliage 600 pour l'état non écroui et un étalon grenailé

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

avec une contrainte connue égale à  $-677 \pm 23$  MPa. L'épaisseur de matière sondée par DRX est d'environ  $10 \mu\text{m}$  pour l'alliage 600 dans ces conditions.

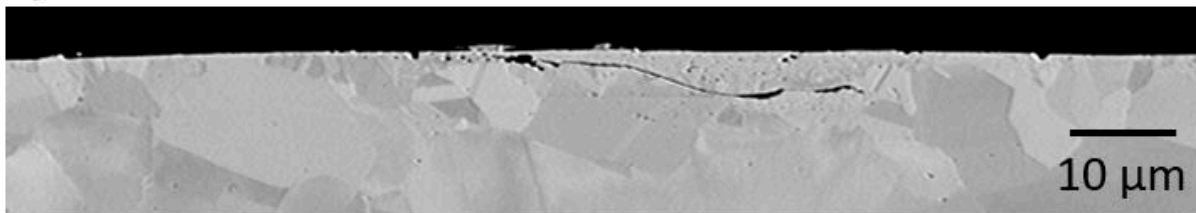
Les résultats sont présentés dans le Tableau 18, avec 2 points de mesure éloignés de 10 cm l'un de l'autre pour la contrainte axiale et un point pour la contrainte circonférentielle significatives. Les mesures par DRX ne mettent pas en évidence la présence de contraintes résiduelles. Toutefois ces mesures pourraient être influencée par la présence de la couche à petits grains recristallisés mise en évidence précédemment.

Tableau 18 : contraintes résiduelles mesurées par DRX sur le tube en alliage 600MA

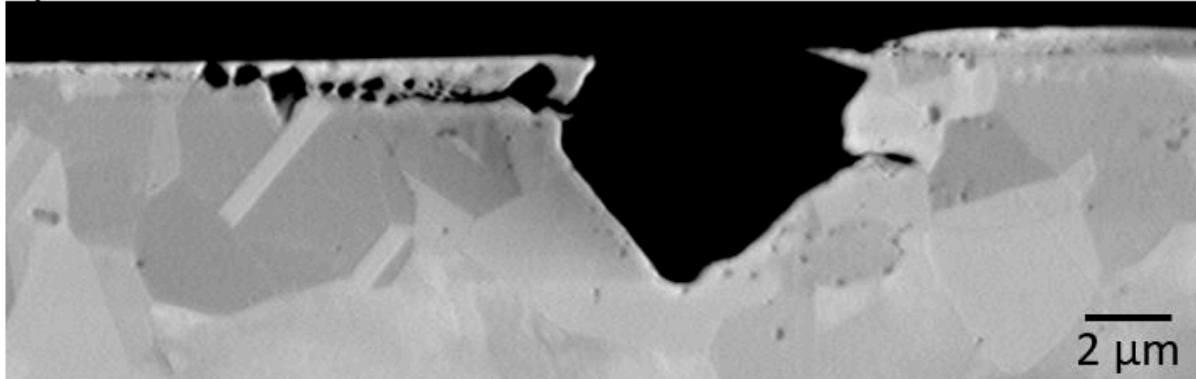
Echantillon	Contrainte axiale (MPa)	Contrainte circonférentielle (MPa)
600MA/U442	$-30 \pm 10$	$-50 \pm 15$
	$-25 \pm 15$	

La présence de défauts est notable en surface des tubes de générateur de vapeur. Ces défauts peuvent se manifester par la décohésion de la couche à petits grains comme présenté sur la Figure 57 a). Des déchaussements de précipités intragranulaires tels que des carbonitrides de titane sont également visibles (Figure 57 b)). Enfin, des défauts associés à la présence d'une zone fortement écrouie (Figure 57 c)), probablement dus à des chocs importants sont aussi présents.

a)



b)



c)

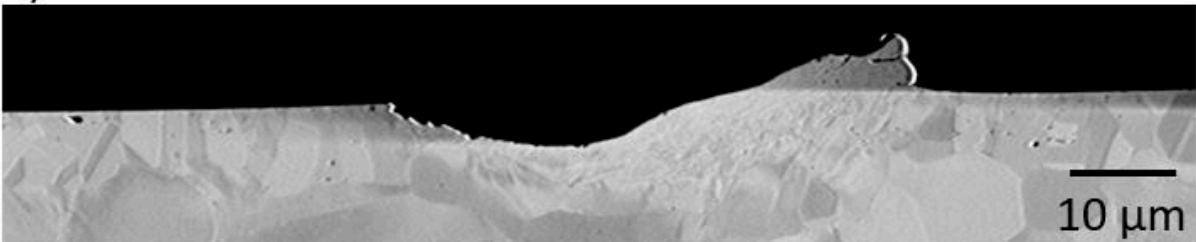


Figure 57 : défauts initiaux à la surface d'un tube en alliage 600MA; a) délamination, b) déchaussement de précipités, c) zone fortement écrouie

La densité linéique de ces défauts de surface a été quantifiée pour l'alliage 600MA sur le demi-périmètre du tube (Tableau 19). Ces analyses permettront de vérifier si ces défauts peuvent servir de site

d'amorçage pour la CSC et de les distinguer de défauts générés par l'exposition au milieu secondaire. La densité linéique de défauts est négligeable ( $1,47 \text{ défaut/mm}^{-1}$ ) comparée à la densité linéique de joints de grains émergeant en surface (au minimum  $100 \text{ joints/mm}^{-1}$ ). La profondeur moyenne affectée est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la zone à petits grains observée en surface.

Tableau 19 : densité des défauts initiaux en surface des tubes et profondeurs projetées moyenne et maximale atteintes pour tous les défauts initiaux confondus

	Densité linéique de défauts ( $\text{mm}^{-1}$ )	% de surface délaminée	Profondeur projetée moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur projetée maximale ( $\mu\text{m}$ )
600MA	1,47	6,6	2,4	7,6

### 2.2.3. Caractérisation de la précipitation intergranulaire

Une image MEB obtenue sur une lame mince est présentée sur la Figure 58 afin de visualiser les carbures de chrome intra- et intergranulaires présents sur le tube en alliage 600 MA. Le GBC a été mesuré dans le matériau à cœur suivant la procédure détaillée au paragraphe 2.1.2. La valeur moyenne obtenue est de 0,16 avec un écart type de 0,04.

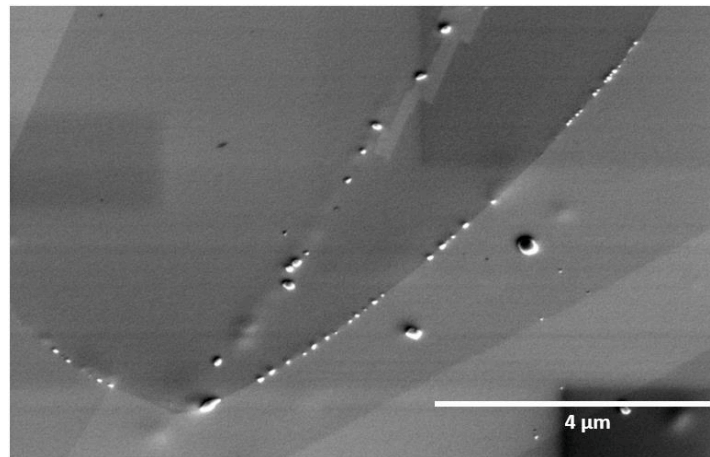


Figure 58 : image MEB SE sur une lame mince préparée par amincissement électrolytique extraite du tube en alliage 600MA

Les analyses par STEM-EDS montrent qu'aucun appauvrissement en chrome du joint de grains entre les carbures n'est constaté (Figure 59), ni à l'interface avec le précipité intergranulaire.

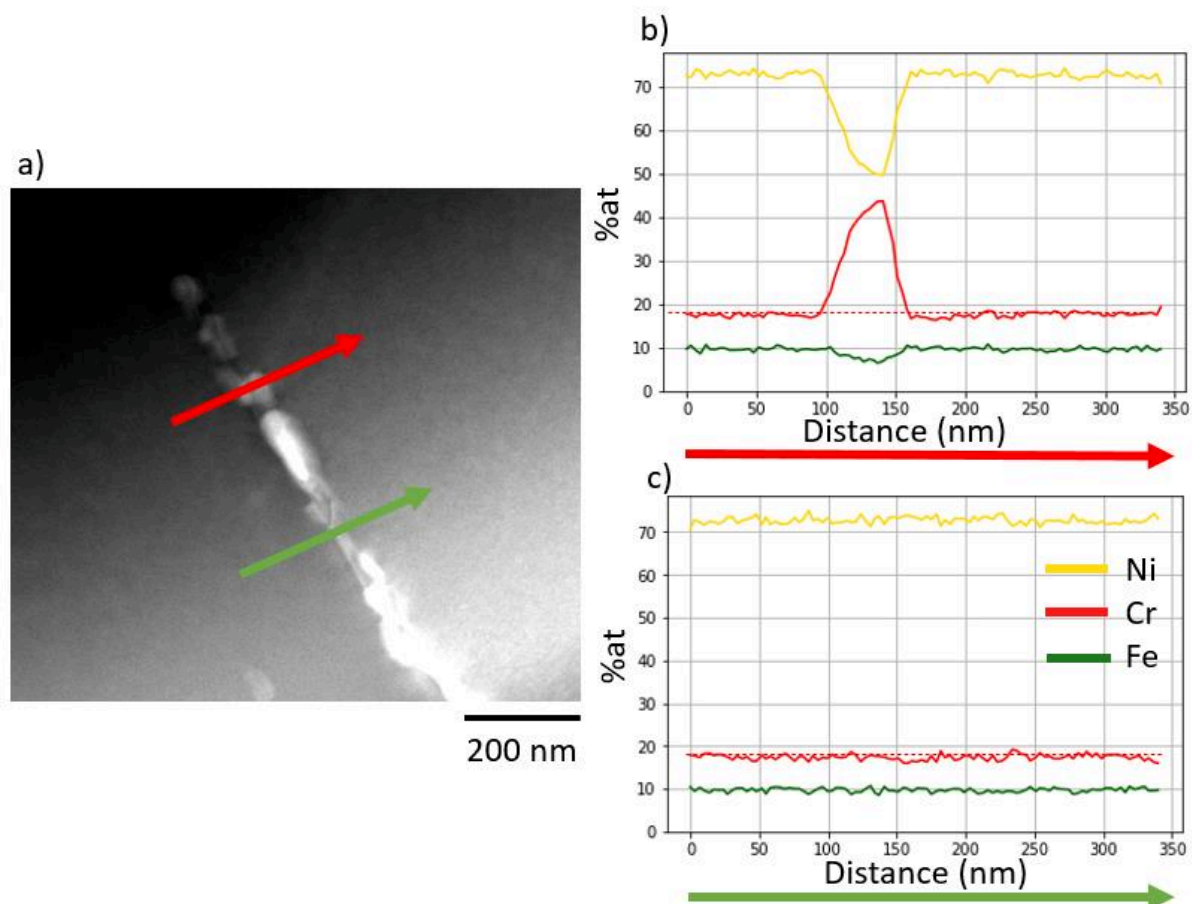


Figure 59 : a) micrographie STEM HAADF et profils EDS associés sur b) un carbure et c) sur une portion de joint de grains entre 2 carbures sur le tube en alliage 600MA

Le taux de chrome intergranulaire du tube en alliage 600 MA a été évalué sur 3 joints de grains avec 6 profils au total. La teneur en chrome ainsi mesurée est constante d'un profil à l'autre à  $\pm 2\%$  et égale à la teneur nominale (Figure 59 c).

La taille moyenne des carbures est de  $131 \pm 140$  nm. La distance moyenne mesurée entre les carbures est de  $450 \pm 470$  nm. 85% des carbures mesurés font moins de 200 nm de diamètre. Les distributions de tailles de carbures et des distances intercarbures à cœur sont présentées sur la Figure 60. Cependant, la répartition des carbures le long des joints de grains est assez hétérogène dans ce matériau (Figure 60). Des portions de joints de grains peuvent être dépourvues de carbures sur plusieurs micromètres, tandis que d'autres seront plutôt décorées de petits carbures très rapprochés comme montré sur la Figure 58.

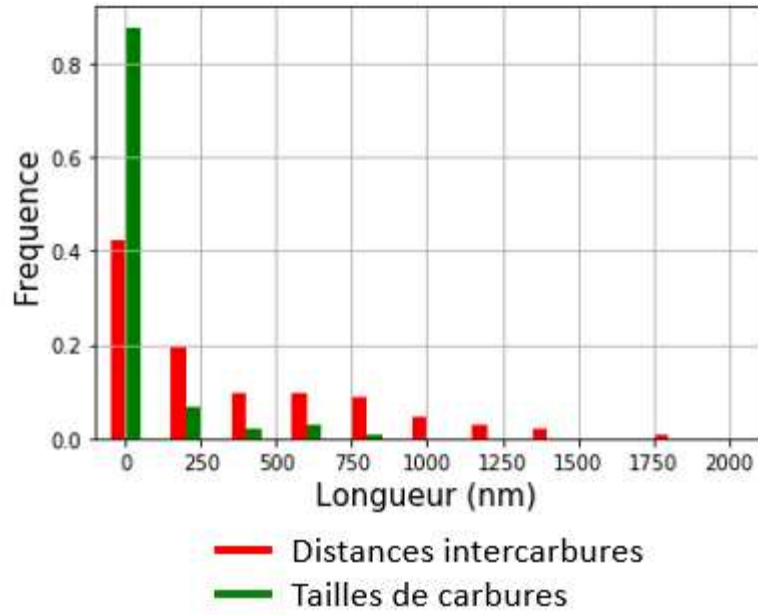


Figure 60 : distributions des tailles de carbures et des distances intercarbures aux joints de grains pour le tube en alliage 600MA, avec des classes de 200 nm de large, centrées sur la limite minimale de la classe.

## 2.3. Microstructure des matériaux modèles issus de la tôle

### 2.3.1. Taille de grains, texture et nature des joints de grains

La taille de grains et la distribution de la nature des joints de grains ont été caractérisées par EBSD sur des plaquettes issues des traitements thermiques de la tôle en alliage 600.

Les cartographies d'orientations des grains pour les traitements MA, S1 (les cartographies des états SA, S1 et S2 sont très similaires) et STT sont montrées sur la Figure 61 et les tailles de grains déterminées par la méthode du diamètre du cercle équivalent sont répertoriées dans le Tableau 20. Sont également précisés dans le tableau le pas d'acquisition et le nombre de grains comptés. Les grains de taille inférieure ou égale à 2 fois le pas de mesure n'ont pas été pris en compte de même que les macles.

Tableau 20 : taille de grains mesurée pour les échantillons issus de la tôle après les différents traitements thermiques

Traitement thermique	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )	Pas d'acquisition ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de grains comptés
Etat SA	$226 \pm 255$	5	1434
Etat S1	$246 \pm 231$	10	965
Etat MA	$39 \pm 47$	1,5	5765
Etat STT	$197 \pm 240$	8	706
Etat S2	$209 \pm 261$	6	966

Le matériau ayant subi le traitement thermique MA présente la taille de grains la plus faible. Elle est de  $39 \pm 47 \mu\text{m}$ . Les autres traitements thermiques (SA, S1, S2 et TT) amènent à une taille de grains plus élevée, proche de  $200 \mu\text{m}$  dans tous les cas. La plus faible taille de grains mesurée sur l'échantillon MA s'explique par le fait que le traitement d'homogénéisation à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 30 min n'a pas été appliqué dans ce cas.

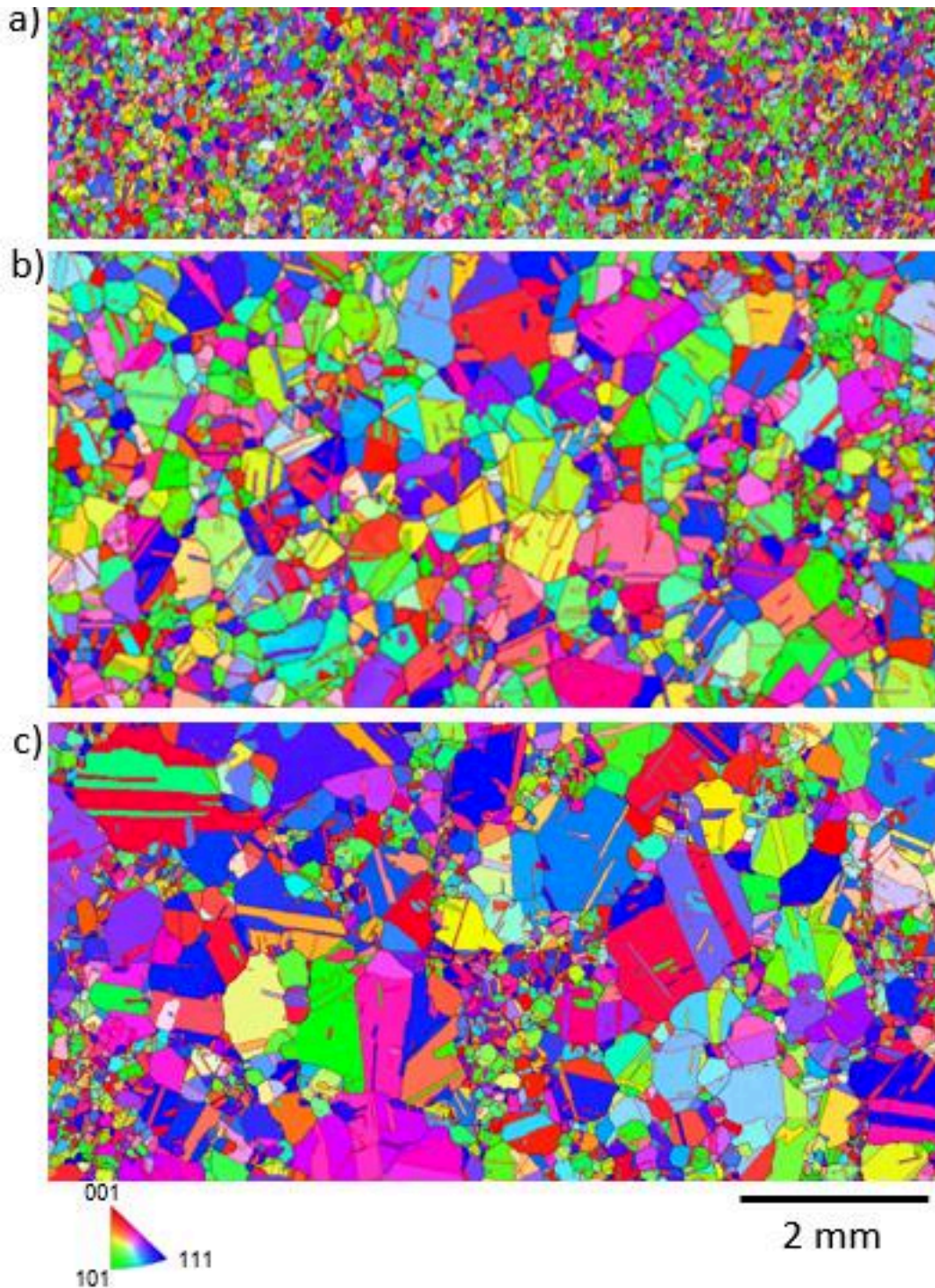


Figure 61 : cartographies d'orientations cristallines selon l'axe Z après les traitements a) MA (pas de  $1,5 \mu\text{m}$ ), b) S1 (pas de  $10 \mu\text{m}$ ) et c) STT (pas de  $8 \mu\text{m}$ )

Les figures de pôles inverses sont présentées sur la Figure 62. L'échelle indique la répartition des orientations présentes sur la cartographie comme des multiples d'une répartition aléatoire uniforme. Les valeurs de répartition de chaque orientation sur le matériau étant proches de 1, cela signifie que la répartition des orientations suit pratiquement une répartition aléatoire dans tous les plans, donc qu'il n'y a aucun effet de texture remarquable sur ce matériau. Les caractérisations ont été faites dans des directions quelconques par rapport à la direction du laminage, des études précédentes sur cette tôle réalisées à EDF n'ayant pas montré d'effet de la direction de laminage sur la microstructure.



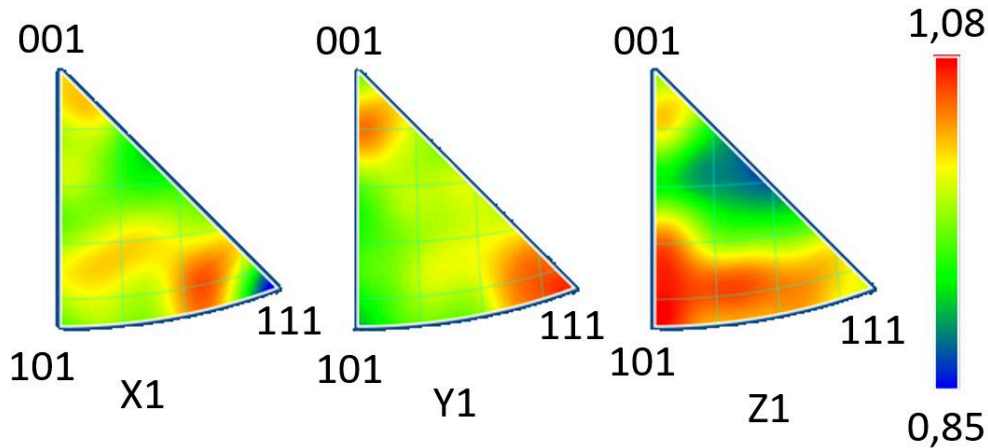


Figure 62 : figures de pôles inverses de la tôle à l'état MA. L'échelle représente le multiple de la densité uniforme (MUD) d'orientation présente par rapport à une répartition aléatoire. Les valeurs sont moyennées avec une demi-largeur de  $10^\circ$

La distribution de la nature des joints de grains est présentée sur la Figure 63. Elle est similaire pour tous les matériaux. Tous les traitements thermiques conduisent à un faible taux de sous-joints (désorientation entre 5 et  $15^\circ$ ), excepté pour le traitement SA pour lequel la proportion de sous-joints est la plus élevée (de l'ordre de 12%). Il convient de noter toutefois qu'il pourrait s'agir d'un artefact, la préparation de surface est de moins bonne qualité et quelques rayures sont visibles. Le taux de joints de macle est élevé et proche de 60% pour tous les matériaux.

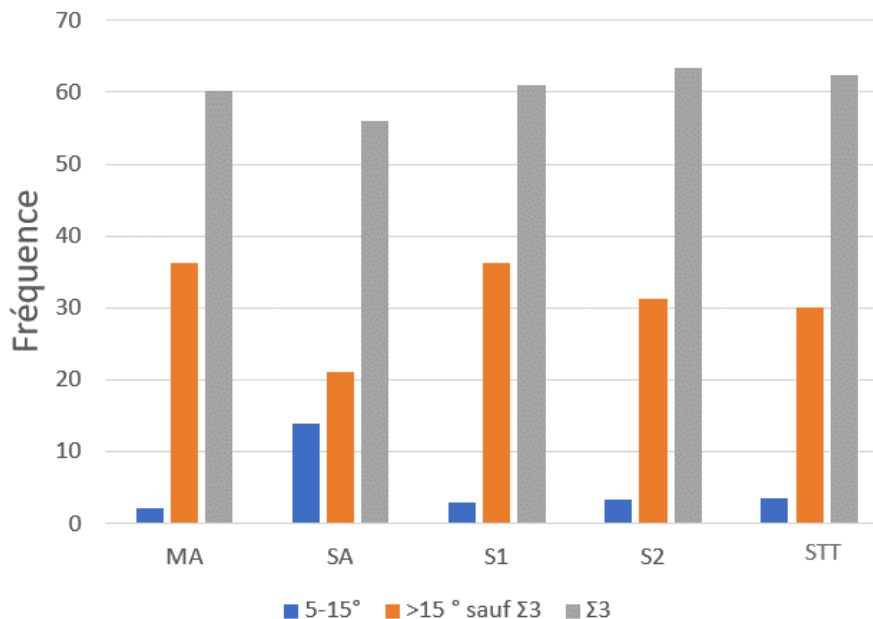


Figure 63 : distributions de la nature des joints de grains obtenus à l'issue des différents traitements thermiques de la tôle. La fréquence élevée de joints de grains de faible désorientation ( $5-15^\circ$ ) sur l'état SA est probablement due à la présence de rayures

## 2.3.2. Précipitation des carbures de chrome

### 2.3.2.1. GBC

La précipitation de carbures de chrome intergranulaires est illustrée sur la Figure 64 pour chacun des traitements thermiques appliqués à la tôle. Le GBC a été déterminé avec la procédure semi-automatique d'analyse d'images MEB décrite précédemment. Les valeurs de GBC mesurées pour chaque matériau sont présentées dans le Tableau 21.

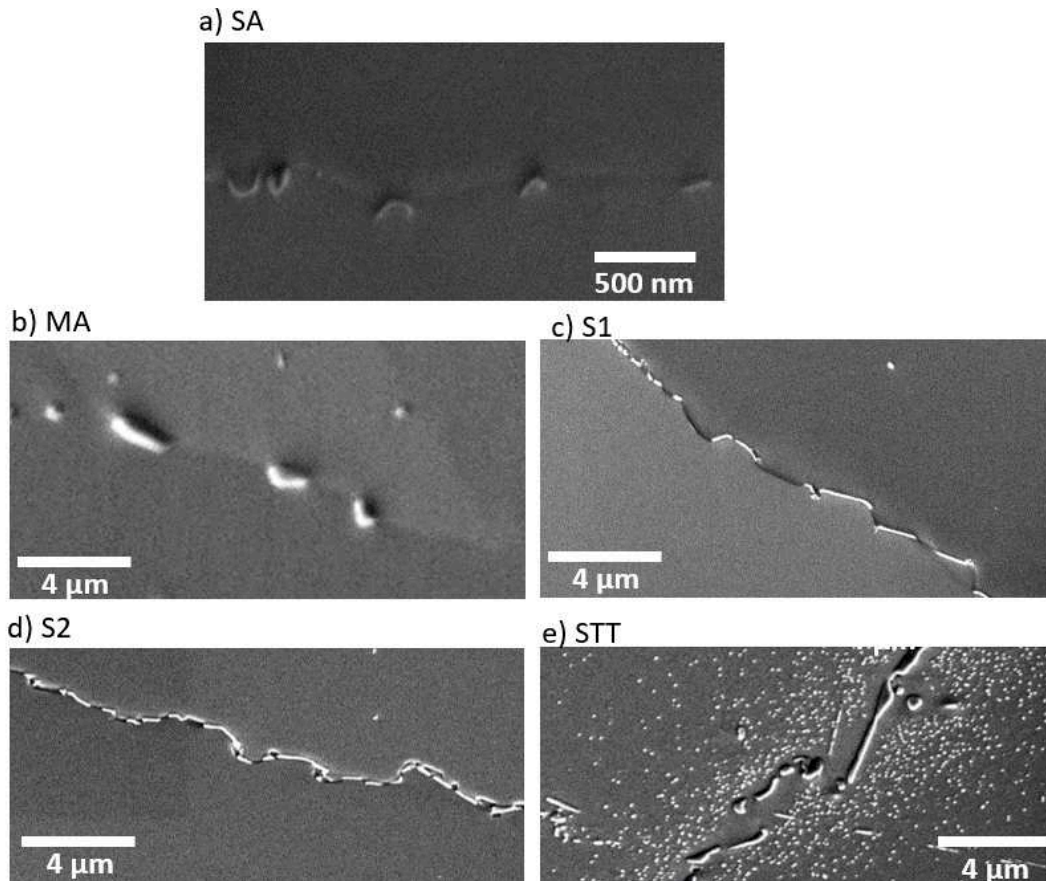


Figure 64 : images MEB en électrons secondaires de la microstructure des joints de grains pour les différents états métallurgiques a) SA, b) MA, c) S1, d) S2 et e) STT

L'état SA présente des carbures de chrome intergranulaires de tailles comprises entre 100 et 200 nm (Figure 64 a), répartis assez uniformément comme le montre le faible écart-type des mesures de GBC sur ce matériau. Ces carbures sont très fins et allongés selon le joint de grains. Comme ils étaient peu visibles, ils ont été « surlignés » manuellement pour les mettre en évidence, ce qui a peut augmenter légèrement l'estimation du GBC. Etant donnée la très faible taille des carbures, le grandissement utilisé pour l'acquisition des images MEB était le double de celui des autres matériaux soit une taille d'image de  $5.7 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Les carbures intergranulaire sur l'état MA sont plutôt larges par rapport aux autres états. Sur les états S1 et S2, ils sont fins et allongés le long des joints de grains. Sur l'état STT ils sont un peu plus larges que sur les états S1 et S2, de nombreux carbures intragranulaires sont également présents autour des joints de grains.

Les états SA et MA possèdent des GBC proches (0,22 et 0,25, respectivement) et au moins deux fois plus faibles que ceux des autres matériaux. En effet, les 3 autres traitements thermiques présentent un GBC comparable, compris entre 0,47 et 0,59.

Tableau 21 : valeurs moyennes des GBC et écarts-types mesurés sur les échantillons extraits de la tôle après différents traitements thermiques

	MA	SA	S1	S2	STT
Valeur moyenne	0,25	0,22	0,47	0,59	0,55
Ecart type	0,13	0,05	0,14	0,07	0,09

### 2.3.2.2. Identification des carbures

Une tentative d'identification de la nature des carbures de chrome a été faite par EBSD sur un échantillon massif. Le pas d'acquisition a été réduit à 100 nm. Les phases renseignées pour l'indexation sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : données cristallographiques des phases recherchées lors de l'indexation des cartographies EBSD fournies par le logiciel Aztec

	Couleur	Structure	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	alpha	beta	gamma
Matrice		CFC	Fm-3m	3,57	3,57	3,57	90	90	90
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> [191]		CFC	Fm-3m	10,65	10,65	10,65	90	90	90
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> [192]		Orthorhombique	P m c n	4,52	7,01	12,14	90	90	90
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> [193]		Hexagonal	P 6 3 m c	14,01	14,01	4,53	90	90	120

La Figure 65 présente une image FSD (Forward Scattered Detector) ainsi que les cartographies de phases et d'orientations associées, acquises sur l'échantillon MA. L'image FSD est obtenue à partir de diodes captant les électrons rétrodiffusés et placées sous l'écran utilisé pour les acquisitions EBSD. La présence de ces différents diodes recevant les électrons sous différents angles permet de reconstruire une image mettant bien en évidence les contrastes topographiques et d'orientation. Sur la Figure 65, des carbures intergranulaires sont identifiés comme étant des M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> de structure orthorhombique. Ils correspondent aux plus gros carbures visibles sur l'image FSD. Des phases identifiées comme étant des carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ont également été détectées dans les joints de grains.

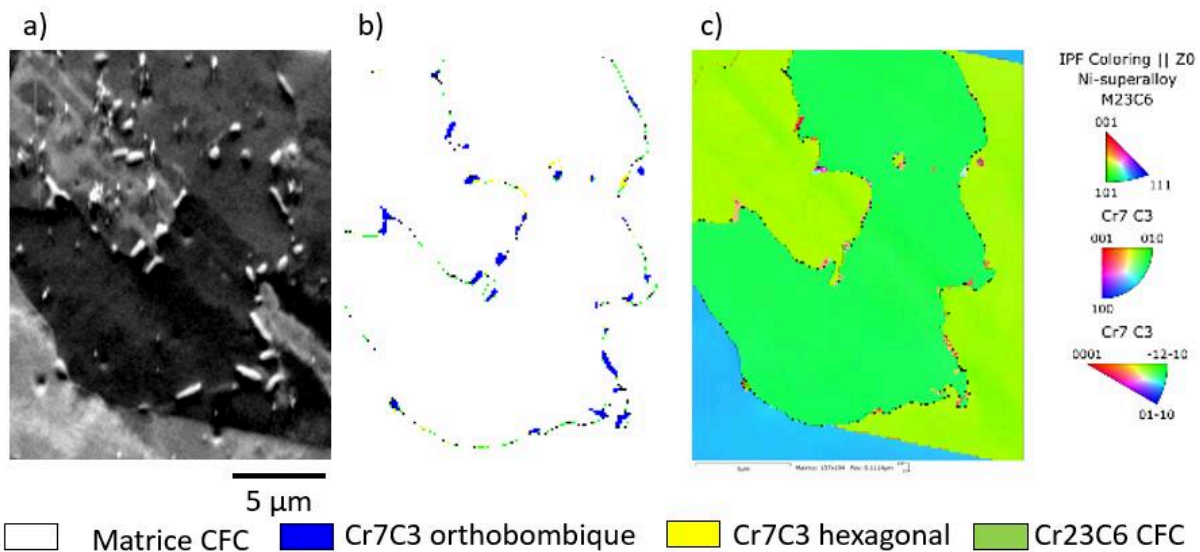


Figure 65 : a) image FSD, b) cartographies des phases et c) cartographies d'orientations acquises sur la tôle en alliage 600 à l'état MA (pas = 100 nm)

Des nitrures et carbonitrures de titane sont également présents dans l'alliage 600, mais ils sont généralement intragranulaires et ne présentent que peu d'intérêt dans cette étude étant donné que la CSC est un phénomène intergranulaire.

### 2.3.2.3. Taille des carbures et distance intercarbures

Pour chaque traitement thermique, la taille d'une centaine de carbures au total a été mesurée sur 3 à 5 joints de grains par matériau. Cela permet d'obtenir une distribution de la taille des carbures qui servira ensuite à modéliser au mieux les joints de grains pour les différents matériaux dans le modèle local.

Les distributions de la taille des carbures et de la distance intercarbures sont présentées sur la Figure 66. Les valeurs moyennes et les écarts-types sont présentés dans la synthèse de la partie traitant des matériaux.

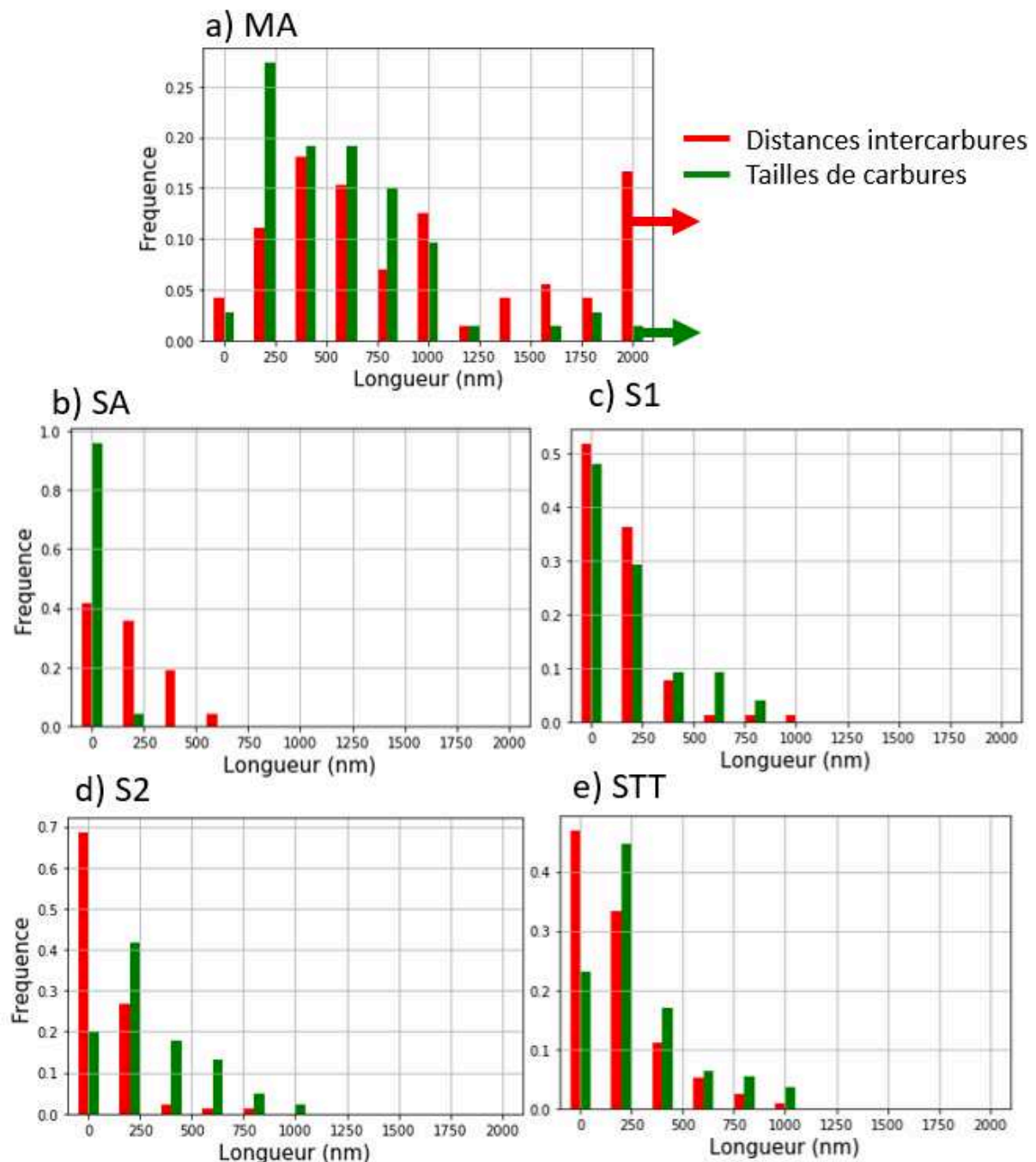


Figure 66 : distributions expérimentales des tailles de carbures et des distances intercarbures aux joints de grains pour les traitements thermiques a) SA, b) MA, c) S1, d) S2 et e) STT. Les classes font 200 nm de large et sont centrées sur la limite minimale de la classe. Pour le MA, les flèches indiquent que la dernière valeur affichée contient toutes les valeurs supérieures à 2000 nm.

Le matériau à l'état SA présente les tailles de carbures et les distances intercarbures les plus faibles. Ainsi, plus de 90% des carbures font entre 0 et 200 nm.

A l'état MA, la taille des carbures se répartit assez uniformément entre 200 et 1000 nm, de même que la distance intercarbures. Toutefois, les plus gros carbures (taille supérieure à 1250 nm) et les distances intercarbures les plus grandes sont observés sur cette microstructure. Ainsi, plus de 15% des carbures sont séparés par une distance supérieure à 2000 nm.

A l'état S1, environ 50% des carbures et 50% des distances intercarbures mesurent entre 0 et 200 nm. Moins de 30% des carbures font plus de 400 nm.

Les distributions de tailles de carbures sont pratiquement similaires pour le STT et le S2. La différence majeure se situe dans le fait que les carbures sont plus rapprochés pour l'état S2, d'où le fait que son GBC soit supérieur à celui du STT.

### 2.3.3. Appauvrissement en chrome des joints de grains

Le taux de chrome au niveau des joints de grains a été déterminé par des analyses STEM-EDS à l'aide de pointés réalisés le long du joint de grains et de profils acquis perpendiculairement au joint. Notons que même si ces analyses STEM-EDS permettent d'éliminer l'effet d'une poire d'interaction, il n'est pas à exclure qu'une certaine inclinaison du plan du joint de grains par rapport au faisceau d'électrons puisse conduire à une sur-estimation du taux de Cr. Les mesures a priori quantitatives présentées par la suite peuvent donc souffrir de différents biais. L'objectif est surtout de confirmer ou non la présence d'un appauvrissement en chrome intergranulaire sur les différents états. La valeur retenue doit donner un ordre d'idée de l'appauvrissement sur le matériau mais n'est pas forcément représentative de l'intégralité des joints de grains.

#### Etat MA :

Dans le cas du traitement thermique MA, aucun appauvrissement en chrome autour des carbures et dans le joint de grains n'est constaté (Figure 67). Le taux de chrome de part et d'autre du carbure est égal au taux nominal dans la matrice sur le profil EDS de la Figure 67 b), ce qui a également été constaté pour les autres profils réalisés sur des carbures intergranulaires.

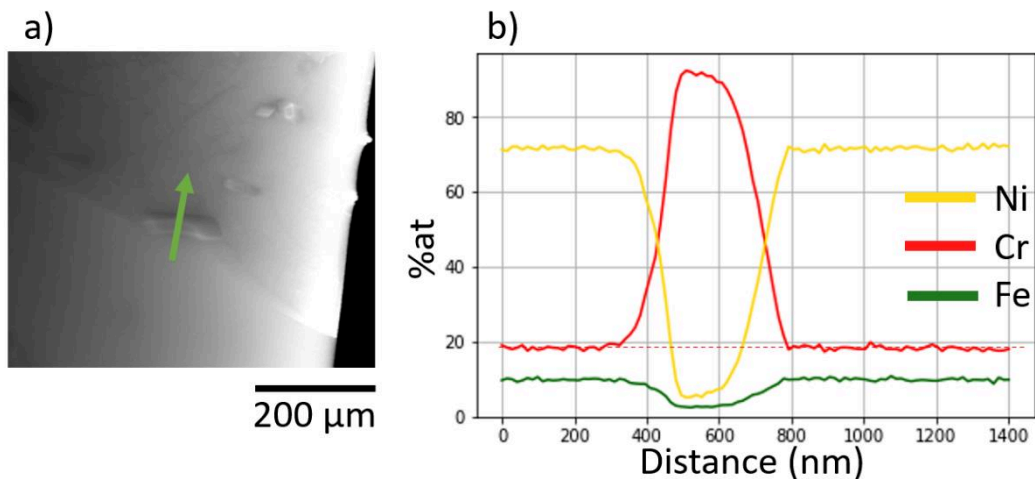


Figure 67 : a) micrographie STEM-HAADF d'un carbure intergranulaire sur la tôle à l'état MA, b) profil EDS perpendiculaire au carbure. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage

Un léger appauvrissement en chrome a été mesuré dans un joint de grains entre 2 carbures, où le taux de Cr descend à 14% at (Figure 68). Ainsi, la teneur en chrome dans le joint de grains peut légèrement diminuer près des carbures, mais cela n'a pas été systématiquement observé.

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

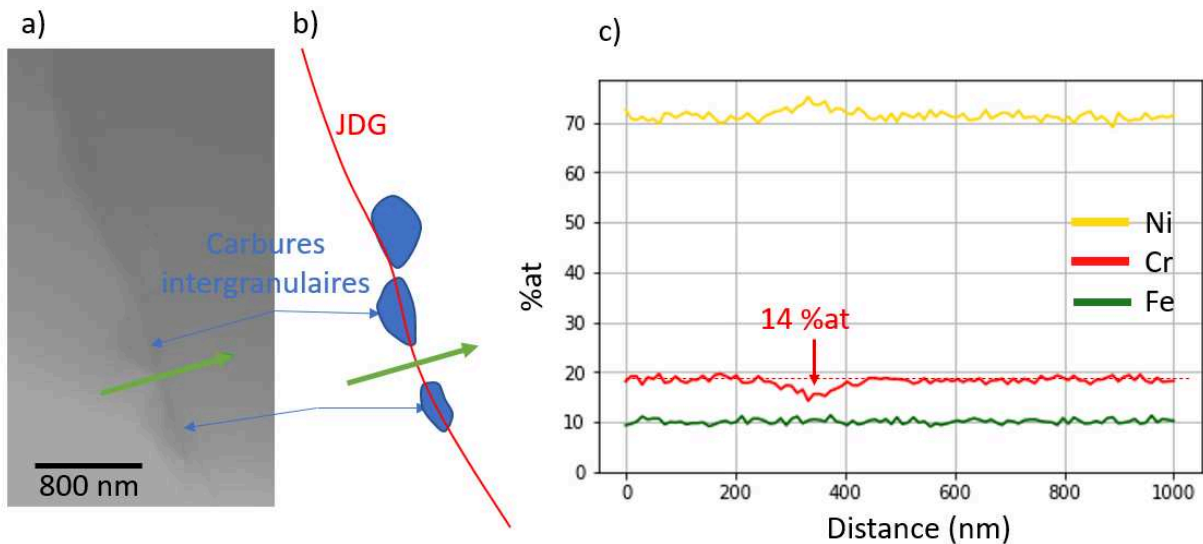


Figure 68 : a) micrographie STEM-HAADF d'un joint de grains sur la tôle à l'état MA, b) schématisation de la position des carbures sur le joint de grains et c) profil EDS entre 2 carbures indiqué par une flèche verte. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage

**Etat SA :**

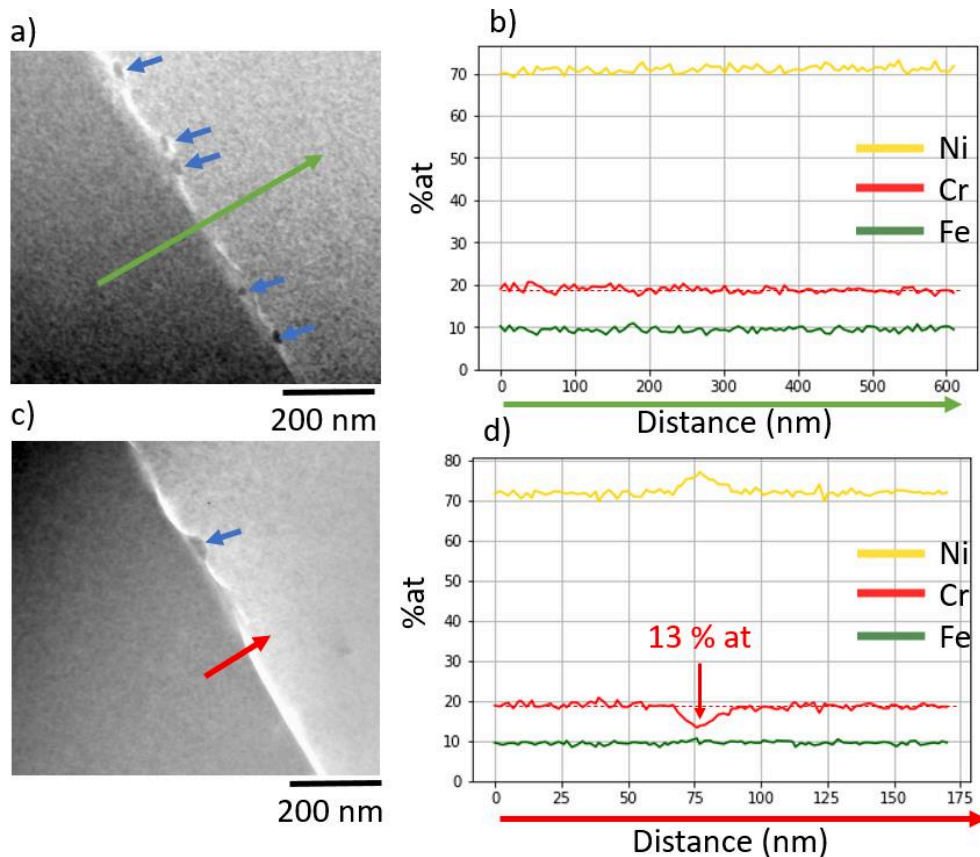


Figure 69 : a) et c) images STEM-HAADF, b) profil EDS sur un joint de grains à l'état SA ne montrant pas d'appauvrissement en chrome, d) profil EDS sur un joint de grains montrant un léger appauvrissement. La présence de carbures intergranulaires est indiquée par des flèches bleues. Les traits en pointillés représentent le taux nominal de Cr dans l'alliage

Les carbures de chrome intergranulaires à l'état SA étant très fins, peu d'appauvrissement intergranulaire en chrome est attendu. La Figure 69 b) montre un profil EDS sur un joint de grains ne présentant pas d'appauvrissement en chrome du joint de grains, et la Figure 69 d) un profil EDS montrant un appauvrissement en chrome d'environ 5% at. Aucun appauvrissement en chrome n'a été

remarqué de part et d'autre des carbures intergranulaire d'environ 100 nm, comme ceux visibles sur la Figure 69.

**Etat S1 :**

Des cartographies élémentaires par STEM-EDS mettent en évidence l'appauvrissement en chrome d'un joint de grains observé sur l'échantillon à l'état S1 (Figure 70). Cet appauvrissement s'accompagne d'un enrichissement en nickel et en fer.

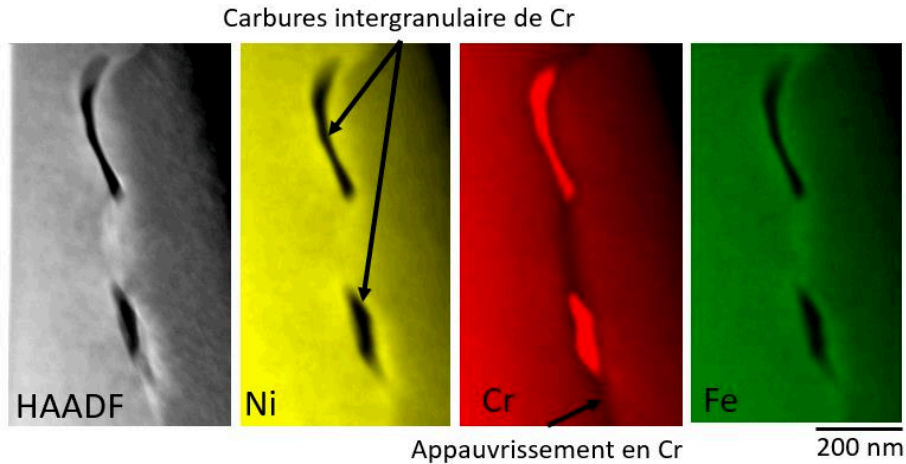


Figure 70 : micrographie STEM-HAADF et cartographies élémentaires par STEM-EDS du Ni, du Cr et du Fe d'un joint de grains en présence de carbures intergranulaires sur le matériau à l'état S1

Des profils traversant un carbure intergranulaire et une portion de joint de grains entre 2 carbures sont présentés sur la Figure 71. Un appauvrissement en chrome est observé sur une largeur d'environ 75 nm de part et d'autre du joint de grains (flèche verte) et du carbure (flèche rouge). Cet appauvrissement en chrome a été observé sur tous les profils acquis pour cet état métallurgique.

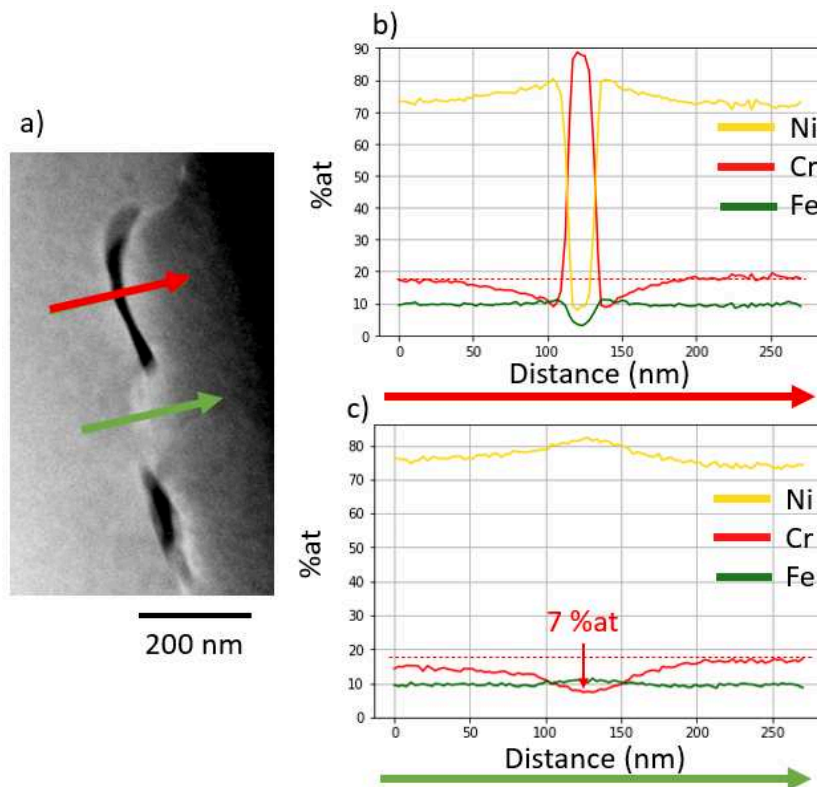
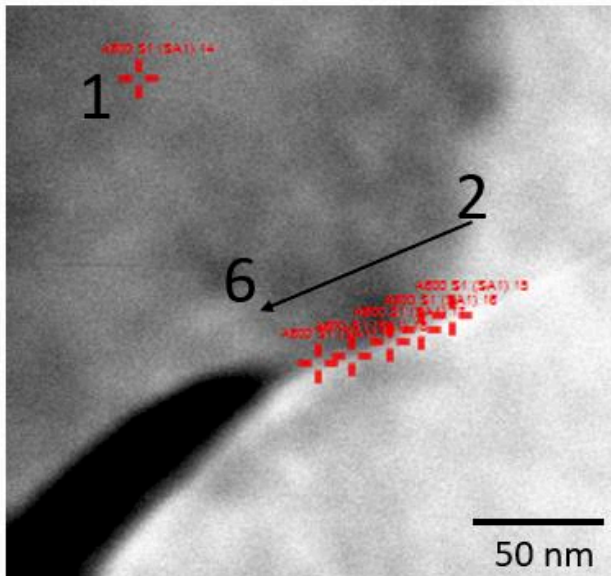


Figure 71 : a) micrographie STEM HAADF et profils EDS de composition sur b) un carbure et c) une portion de joint de grains entre 2 carbures de chrome intergranulaires pour le matériau à l'état S1. Les traits en pointillés représentent le taux nominal de Cr dans l'alliage

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

Afin de suivre l'appauvrissement en chrome du joint de grains depuis l'interface avec le carbure, des pointés sont réalisés le long du joint de grains (Figure 72). Un pointé de référence (pointé 1) est acquis dans un grain loin du joint de grains pour avoir la composition nominale de l'alliage (teneur en chrome de l'ordre de 17-18% at.). Sur la distance de 100 nm balayée le long du joint de grains, un appauvrissement en chrome associé à un enrichissement en fer et surtout en nickel est observé par rapport à la matrice environnante. La teneur en chrome est environ deux fois plus faible que la teneur nominale en Cr de l'alliage et augmente de 8 à 9% depuis l'interface avec le carbure de chrome.

a)



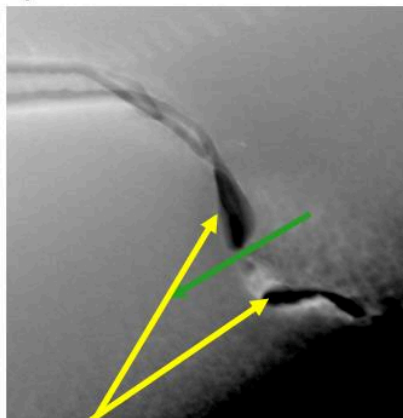
b)

Pointé	Cr	Fe	Ni
1	17,4	9,5	71,9
2	9,1	10,3	79,3
3	8,9	10,4	79,5
4	8,5	10,7	79,7
5	8,4	10,4	80
6	7,9	10,9	79,8

Figure 72 : pointés (en % at) réalisés le long d'un joint de grains près d'un carbure sur le matériau à l'état S1

**Etat S2 :**

a)



Carbures  
intergranulaires

b)

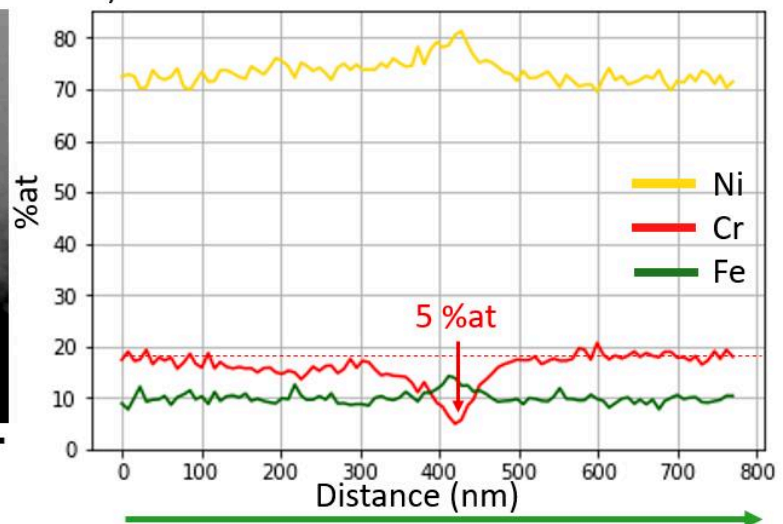


Figure 73 : a) micrographie STEM HAADF et b) profil EDS de composition entre deux carbures. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage

A l'état S2, un appauvrissement en Cr est également observé sur tous les joints de grains analysés. La teneur en Cr mesurée varie entre 5 et 12 % at. Ainsi le taux de chrome dans les joints de grains du matériau S2 est assez hétérogène. Un exemple de profil EDS au MET est présenté sur la Figure 73, le



taux de Cr intergranulaire entre 2 carbures descend jusqu'à 5% at, ce qui montre une forte sensibilisation sur ce matériau.

**Etat STT :**

Le traitement thermique STT conduit à une organisation plus complexe des carbures de chrome. Des carbures intergranulaires sont observés avec, au voisinage du joint de grains, une zone dépourvue de précipités puis une zone avec beaucoup de petits carbures intragranulaires sur une largeur totale de 1 à 3 µm (Figure 74). Loin des joints de grains, la matrice est quasi dépourvue de carbures.

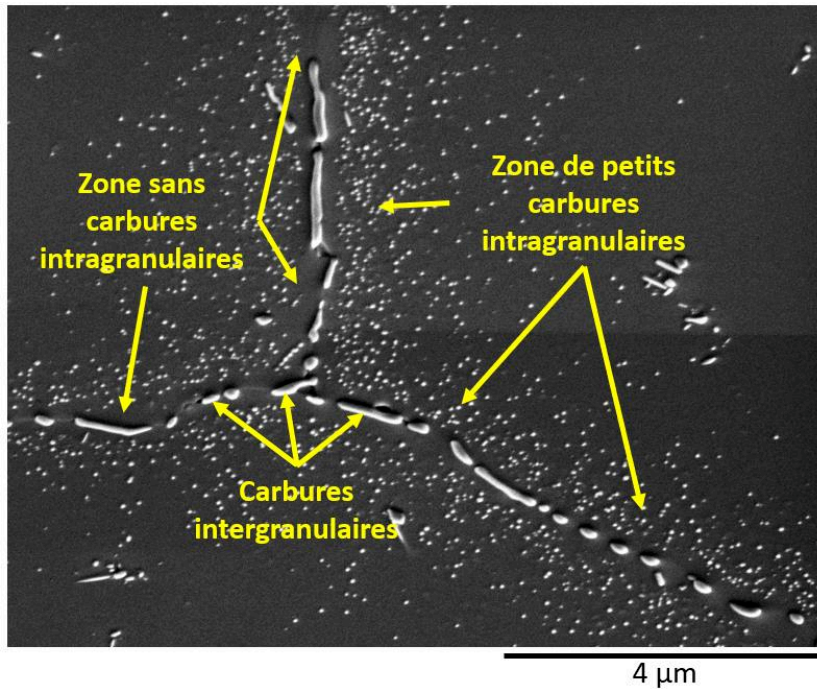


Figure 74 : image MEB SE sur une lame mince du matériau à l'état STT mettant en évidence la présence de carbures intergranulaires et de carbures intragranulaires autour du joint de grains

La largeur de la zone appauvrie en chrome plus importante (environ 800 nm) que celle observée sur les états S1 et S2, comme présenté sur la Figure 75. Dans une zone de 400 à 500 nm de chaque côté du joint de grains, le taux de chrome diminue depuis la valeur nominale (proche de 18% at) à 10%. Après cette zone appauvrie en chrome se situe une zone où des petits carbures intragranulaires sont présents et où le taux de chrome est proche de la valeur nominale de l'alliage.

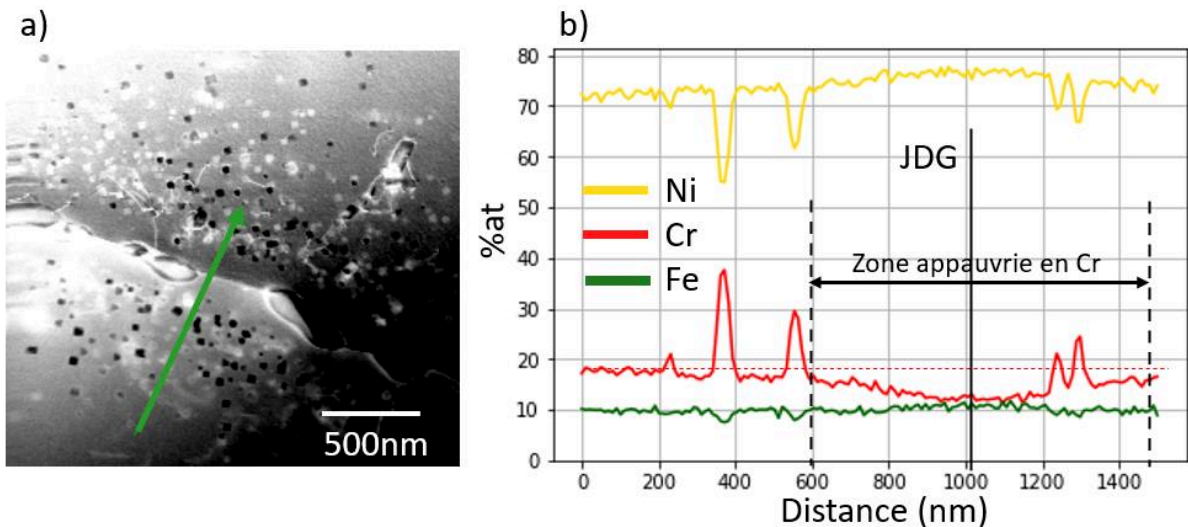


Figure 75 : a) image STEM HAADF sur l'état STT, b) profil EDS en %at. Le trait en pointillés indique le taux de Cr nominal

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

Certains profils EDS acquis sur ce matériau mettent en évidence un fort appauvrissement en chrome du joint de grains entre deux carbures proches, comme présenté sur la Figure 76, avec une teneur en chrome pouvant atteindre 3% at.

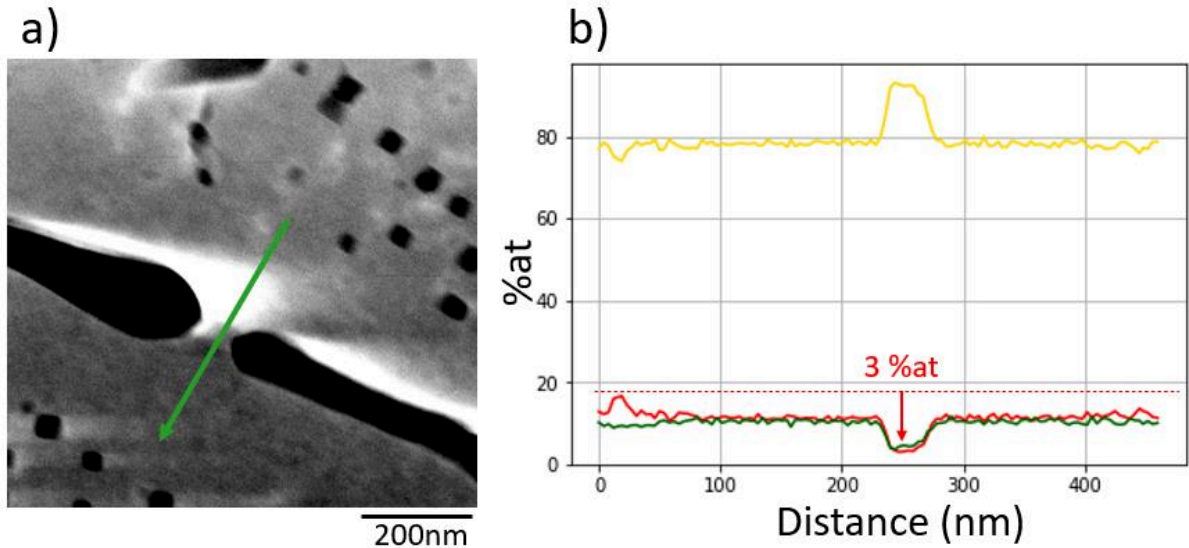


Figure 76 : a) image STEM HAADF sur l'état STT, b) profil EDS en %at. Le trait en pointillés indique le taux de Cr nominal. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage.

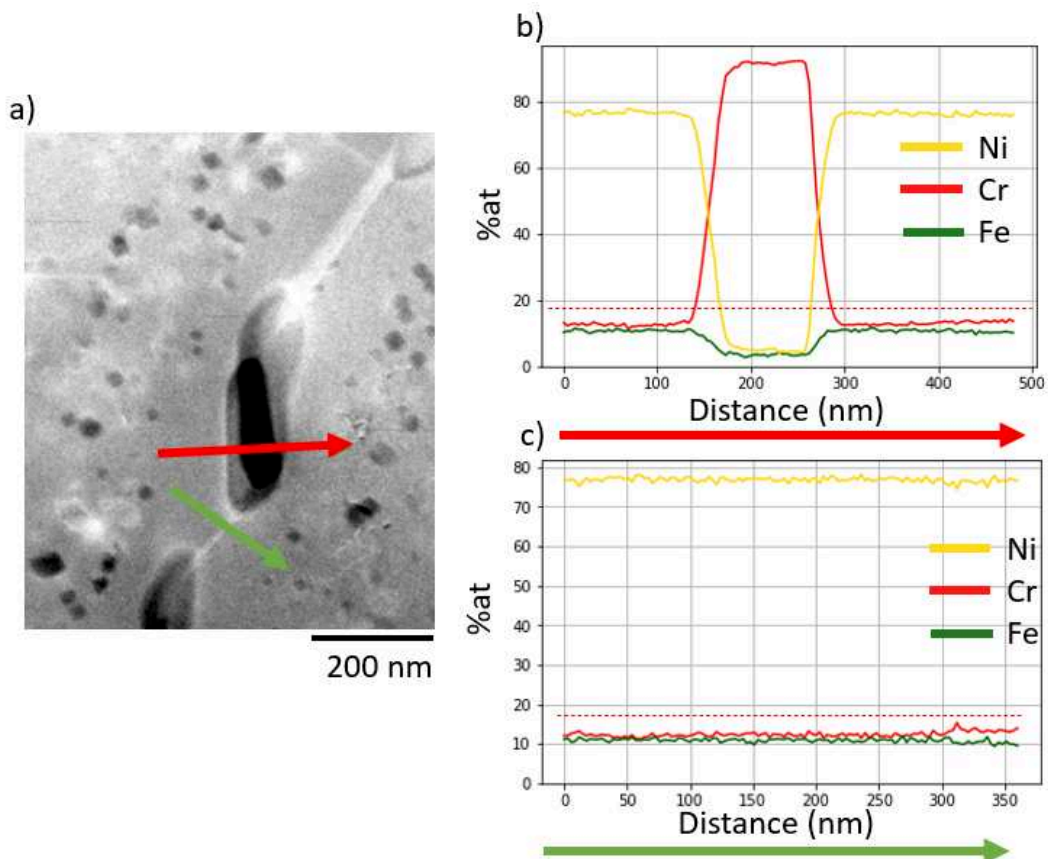


Figure 77 : a) Micrographie STEM HAADF, profils EDS sur b) un carbure intergranulaire et c) une portion de joint de grains entre 2 carbures de chrome intergranulaires pour l'état STT. Le trait en pointillés représente le taux nominal de Cr dans l'alliage.

A l'inverse, aucun sur-appauvrissement en Cr n'est observé au niveau d'autres portions de joint de grains ou à l'interface carbures/matrice comme illustré sur la Figure 77 b) et c). Ainsi, l'appauvrissement en Cr du joint de grains entre deux carbures n'est pas plus marqué que celui observé dans la matrice

environnante (Figure 77 c). Dans cette zone, la teneur en Cr de la zone appauvrie semble homogène et est légèrement supérieure à 10% at.

Un schéma de la microstructure résultant du traitement thermique STT est présenté sur la Figure 78.

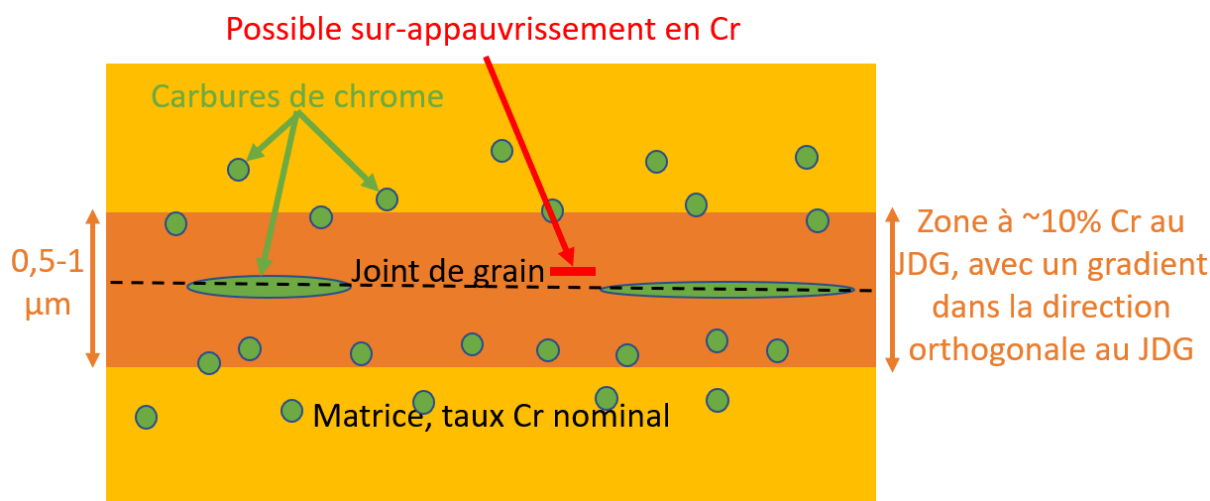


Figure 78 : schéma de la microstructure autour des joints de grains après le traitement thermique STT sur la tôle T265

**Synthèse :**

La valeur de la teneur minimale en Cr mesurée sur chaque profil réalisé pour chaque matériau est donnée dans le Tableau 23. Le numéro de joint de grains auquel elle se réfère est également donné afin d'indiquer le nombre de joints de grains observés pour chaque matériau.

Tableau 23 : teneur minimale en Cr mesurée pour chaque profil acquis perpendiculairement aux joints de grains et numéro du joint de grains associé

SA		MA		S1		S2		STT	
%Cr at	N° JDG	%Cr at	N° JDG	%Cr at	N° JDG	%Cr at	N° JDG	%Cr at	N° JDG
17,4	1	14	1	7,4	1	7,4	1	3,6	1
15,4	1	16,5	1	7,3	2	4,7	2	11,5	2
16,1	1	18,2	1	6,7	2	8,9	3	11,8	3
16,3	2	17,6	2	7	2	12,4	4	10,4	4
13,7	3	16,9	2	7,2	2	4,9	5	3	5
15	4	17	2	9,4	3	10,5	6	9,4	5
		16,9	2	9,9	3	5,7	6	10	6
		16,9	2	10,7	3				
		17,1	2	11,4	4				
				11,9	4				
				7,3	5				
				9,6	5				

Une synthèse des teneurs en chrome moyennes mesurées dans les joints de grains après les différents traitements thermiques est présentée sur la Figure 79. Les valeurs reportées correspondent à la moyenne des valeurs données dans le Tableau 23. La barre d'erreur correspond à l'écart type.

Pour les matériaux SA et MA, quelques joints de grains présentent un taux de chrome légèrement inférieur au taux de chrome nominal de l'alliage. Cependant, l'appauvrissement reste faible. Pour tous les autres échantillons, un appauvrissement en chrome des joints de grains est observé. La teneur en chrome moyenne des joints est proche pour les traitements S1 et S2, de l'ordre de 7 à 8 %at. Toutefois,

des différences notables sont observées au sein du même matériau ou entre les matériaux. Pour les matériaux S1 et S2, l'appauvrissement se localise au niveau du joint de grains, alors que dans le matériau STT (produit sur la tôle et non représentatif des tubes de GV) une large zone déchromée, associée à de la précipitation de carbures de chrome intragranulaires, est observée. La trempe à l'eau après la solubilisation à 1150°C 30 min a bien permis de réduire la précipitation intergranulaire observée sur l'état SA, même si des carbures d'environ 100 nm ont précipité tout le long des joints de grains. Leur petite taille a fait qu'ils n'ont pas induit d'appauvrissement lors de leur précipitation contrairement à ceux qui ont précipité sur l'état S1 pendant le refroidissement à l'air plus lent.

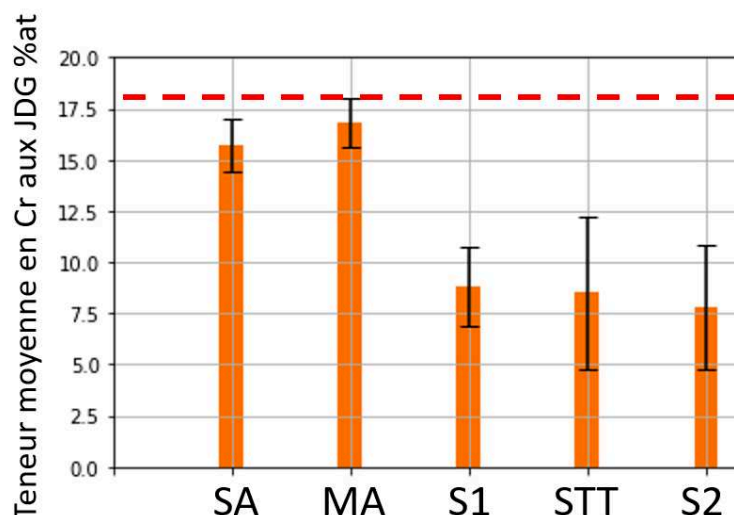


Figure 79 : teneur moyenne en Cr (%at) et écarts-types associés aux joints de grains pour les différents traitements thermiques appliqués

## 2.4. Synthèse et discussion sur la microstructure des matériaux de l'étude

Deux types d'alliage 600 sont étudiés : une tôle et un tube. Des traitements thermiques ont été réalisés sur le matériau de la tôle afin d'obtenir des états de précipitation de carbures de chrome intergranulaires et d'appauvrissement en chrome des joints de grains variables. Les grandeurs microstructurales mesurées pour les différents matériaux de l'étude sont récapitulées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : récapitulatif des propriétés microstructurales des matériaux

		Température du traitement thermique final (°C)	Durée du traitement thermique	Taille de grains (µm)	GBC	Taux de Cr intergranulaire (% at)		Taille moyenne des carbures (nm)	Distance inter carbures aux joints de grains (nm)
						Min-Max	Moyenne		
Tube	600 MA	1060	/	11 ± 8	0,16±0,04	15-16	16	131±140	450±470
Tôle	SA	1150+ trempe à l'eau	30 mn	226 ± 255	0,22±0,05	14-17	16	101±46	328±278
	MA	980	45 mn	39 ± 47	0,25±0,13	14-18	17	684±415	1340±1540
	S1	1150	30 mn	246 ± 231	0,47±0,14	7-12	8	334±330	250±240
	S2	S1+650	2h	209 ± 197	0,59±0,07	4-10	7	425±340	175±134
	STT	S1+715	12 h	197 ± 261	0,55±0,09	3-12	10	416±321	280±205

Le tube en alliage 600MA présente un GBC assez faible (0,16) et hétérogène d'un joint de grains à l'autre, avec une forte proportion de petits carbures de chrome intergranulaires d'environ 50-100 nm de diamètre. Des carbures plus gros sont également répartis de manière non homogène sur les joints de

grains. Le traitement MA réalisé sur la tôle a conduit à une précipitation inter- et intragranulaire légèrement plus importante en moyenne (GBC = 0,25) et plus homogène que celle observée à cœur du tube, sans appauvrissement notable en Cr des joints de grains.

L'objectif initial du traitement thermique S1 était d'éliminer les carbures de chrome inter- et intragranulaires présents dans la tôle à l'état de réception en remettant le carbone en solution. Or, contrairement à ce qui était attendu, de nombreux carbures de chrome intergranulaires ainsi qu'un appauvrissement en chrome des joints de grains ont été observés sur ce matériau. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement à l'air des blocs de taille centimétrique qui est suffisamment lent pour laisser des carbures précipiter lors du refroidissement après la remise en solution. En effet, le même traitement thermique (température, durée) réalisé sur la même tôle mais suivi d'une trempe à l'eau (état SA) a conduit à une microstructure avec très peu de carbures intergranulaires, de petite taille (environ 100 nm) et sans appauvrissement en chrome des joints de grains. Ce résultat est en accord avec ceux de Bertali et al [127] qui ont remarqué la précipitation de carbures de chrome avec une taille proche (50 nm) après un traitement de remise en solution à 1100°C pendant 30 mn suivi d'une trempe à l'eau sur un alliage 600 contenant 0,047% mass, soit 0,22% at, de carbone. Dans leur cas, la présence d'un léger appauvrissement en chrome des joints de grains sur une largeur d'environ 10 nm est également mise en évidence.

Le traitement thermique S2 conduit à une microstructure similaire à celle obtenue avec le traitement S1, malgré une étape supplémentaire de 2h à 650°C. Le GBC est légèrement plus élevé alors que la teneur en chrome des joints de grains est plus faible et plus hétérogène d'un joint de grains à l'autre, variant entre 4 et 10 %at. La précipitation intergranulaire avec appauvrissement en chrome sur ce matériau est conforme à l'objectif fixé.

Enfin, le traitement STT conduit à la formation de carbures de chrome intergranulaires. Elle s'accompagne d'une évolution significative de la microstructure sur une largeur de quelques microns au voisinage des joints de grains avec une zone appauvrie en chrome de quelques centaines de nm de large et une zone avec beaucoup de petits carbures intragranulaires. La teneur en Cr dans la zone appauvrie est de l'ordre de 10% at avec un gradient de Cr jusqu'au taux nominal vers la matrice. Localement, un appauvrissement en chrome plus marqué est observé au niveau du joint de grains. Cette structure particulière n'était pas attendue, l'objectif initial étant d'obtenir un matériau avec une forte couverture intergranulaire de carbures sans appauvrissement en chrome.

Cependant, les observations réalisées ici sont proches de celles effectuées par Bertali et al [24], sur un matériau ayant subi une remise en solution à 1100°C pendant 30 mn, suivie d'une trempe à l'eau puis d'un traitement de revenu de 15h à 700°C. Les auteurs ont observé la formation de carbures intergranulaires et également de petits carbures intragranulaires. Un appauvrissement en chrome était présent sur une zone de 500 nm de largeur présentant un taux de chrome proche de 10% at. Les auteurs supposent que les carbures intragranulaires observés pourraient précipiter sur des dislocations, ce qui est suggéré par leur forme allongée. Toutefois, les carbures intragranulaires observés sur le matériau STT de notre étude sont plutôt globulaires et leur répartition ne suggère pas une précipitation sur des dislocations. Schreiber et al [28] ont également produit un certain nombre de matériau SA (1000-1100°C pendant 30 min) et SA+TT (700-720°C), certaines microstructures comportent uniquement des carbures intergranulaires et d'autres présentent un aspect proche du SA+TT de Bertali et al, avec des carbures intergranulaires allongés et un taux de chrome intergranulaire de 10-11% sur une étendue de 400 nm.

Enfin, Was et al [30,32] ont montré que l'application de traitements thermiques de précipitation de carbures de chrome pouvait avoir des effets très différents selon l'état initial du matériau. Si le traitement thermique est appliqué sur un état contenant déjà de nombreux carbures intra et intergranulaires, le traitement « TT » (700-715°C 12-16h) aura pour effet d'homogénéiser la teneur en chrome entre la matrice et le voisinage des carbures. Si le même traitement est appliqué sur un matériau dépourvu de carbures de chrome, la précipitation des carbures aux joints de grains induira un appauvrissement en chrome à leur interface qui sera lié à la température et à la durée du recuit. D'après le modèle thermo-cinétique qu'ils ont développé [30], une teneur en Cr autour de 10% at sur un échantillon avec une taille

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

de grains d'environ 200 µm serait attendu après un traitement de 10h à 700°C. Toutefois, la présence de carbures intragranulaires comme ceux observés sur l'état TT produit n'est pas évoquée par Was et al. Ainsi l'état STT n'est pas un état « conventionnel » qui pourrait être retrouvé sur les tubes en 600TT présents sur le parc français.

Les matériaux sensibilisés présentent tout de même un intérêt industriel. Jenks et al [22] ont caractérisé la microstructure de tubes en alliage 600TT provenant de centrales canadiennes et notent la présence, sur les parcs américain et canadien, de tubes « sensibilisés » présentant un appauvrissement en chrome autour de carbures intergranulaires suite à des traitement MA à « haute température », donc plus proche de la température de dissolution totale des carbures de chrome (soit presque un traitement SA).

### 3. Milieux d'essais

Comme évoqué dans le chapitre 1, la composition des zones confinées est difficile à estimer et a fait l'objet d'études en laboratoire en parallèle de prélèvements effectués en centrale et de leur analyse. Pour réaliser des essais dans des conditions pertinentes, il est nécessaire de connaître le mieux possible la composition des zones confinées, et de définir un milieu de référence simple et reproductible en laboratoire. Différents milieux modèles des zones confinées seront produits à partir d'analyses de suivis de dessequestration, de calculs thermodynamiques et de variation de la concentration des espèces du milieu de référence produit.

#### 3.1. Définition d'un milieu de référence pour les études en laboratoire

L'extérieur des tubes est en contact avec le fluide du circuit secondaire, conditionné à un  $pH_{25^{\circ}C}$  de 9,2-9,8 et dont les conditions nominales de fonctionnement sont 275°C et 75 bar. La vapeur circule ensuite jusqu'au circuit tertiaire pour revenir sous forme liquide au générateur de vapeur (GV). Dans les zones confinées proches des tubes, le gradient thermique et l'évaporation induit un phénomène de séquestration d'espèces chimiques initialement à l'état de traces dans le GV. La température dans la zone confinée augmente, entraînant localement la formation d'un milieu biphasique liquide/vapeur et avec elle la concentration de certains polluants dans la phase liquide (voir paragraphe 2.2 du chapitre 1). Les zones confinées qui nous intéressent principalement sont les interstices tube/plaque à tubes, où est appliqué le dudgeonnage (expansion mécanique) des tubes. C'est à ce niveau que les expertises ont montré la présence de fissures de CSC [194].

La quantité de polluants dans les zones confinées des GV peut être estimée pendant la baisse de puissance avant un arrêt de tranche : la baisse de température va mener à une diffusion des espèces des zones confinées vers l'eau en circulation dans le GV, par diffusion ou désorption : c'est le phénomène de desséquestration. Cette desséquestration se produit car le gradient thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire diminue. Cette méthode reste discutée car la desséquestration se produit dans tout le générateur de vapeur, et donc l'information récupérée ne renseigne pas sur la composition très locale dans les interstices tube/plaque à tubes par exemple.

*Tableau 25 : composition nominale moyenne (en ppm massiques) de l'eau secondaire dans les GV des centrales françaises entre 2008 et 2011, mesurées lors de la desséquestration des espèces piégées dans le GV*

En ppm	Si.	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ac.	Mg <sup>2+</sup>	Gly.	For.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>
Médiane	0,65	0,106	0,071	0,044	0,021	0,018	0,022	0,01	0,01	0,008	0,004	0,004	0,002
Écart type	0,879	0,398	0,38	0,069	0,06	0,032	0,035	0,038	0,28	0,152	0,009	0,007	0,01

« Si » fait références aux ions silicates, « Ac » aux ions acétates (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), « Gly » aux ions glycolates (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>) et « For » aux ions formiates (HCOO<sup>-</sup>).

Des données de suivis de desséquestration des centrales françaises, réalisés par des prélèvements dans le GV lors de la baisse de puissance, ont permis d'estimer les espèces et leur quantité séquestrée dans les zones confinées dans le GV sur le parc actuel. Les concentrations médianes de chaque espèce rapportée au volume des GV sont présentées dans le Tableau 25.

Des études internes à EDF réalisées avec l'outil de simulation « ChemWorks Tools : MULTEQ » développé par l'Electric Power Research Institute (EPRI) [195] ont estimé que le facteur global de concentration dans les zones confinées le plus représentatif est  $10^6$  afin d'estimer, à partir des suivis de desséquestration, la composition des zones confinées [48].

Le milieu concentré obtenu en appliquant le facteur de concentration  $10^6$  aux données du Tableau 25 a ensuite été simplifié pour obtenir un milieu de référence reproductible en laboratoire, en suivant les règles et hypothèses suivantes :

- Le milieu de référence doit présenter les paramètres physico-chimiques (pH, potentiel d'électrode, conductivité) les plus proches possible du milieu initial concentré (Tableau 27). Ces paramètres sont calculés à 270°C à l'aide du code MULTEQ ;
- Les espèces identifiées comme les plus nocives du point de vue de la CSC en milieu secondaire sont conservées en priorité ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et les acides organiques qui sont ici les acétates), ainsi que  $\text{Na}^+$  pour ajuster le pH par NaOH. A leur concentration est ajoutée celle des espèces ayant des propriétés électroniques proches (par exemple  $\text{K}^+$  et  $\text{Li}^+$  sont assimilés à  $\text{Na}^+$ );
- Les espèces présentes sous forme solide ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaSO}_4$ ) ont été ramenées à un taux tel que 50% soit en phase solide et 50% en phase liquide.

Les compositions du milieu concentré et du milieu de référence sont indiquées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : composition (en ppm massiques) du milieu concentré issu des suivis de desséquestration et du milieu de référence

En ppm	Silic.	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Ac.	$\text{Mg}^{2+}$	Gly.	For.	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{F}^-$	$\text{Li}^+$
<b>Milieu concentré</b>	650000	106000	71000	44000	21000	18000	22000	10000	10000	8000	4000	4000	2000
<b>Milieu de référence</b>	2000	300	200	55000	0	0	0	0	14000	20000	0	0	0

Le milieu de référence constituera alors le « milieu secondaire en zones confinées moyen » d'étude de l'oxydation et de la CSC en laboratoire pour cette thèse. Le Tableau 27 présente les paramètres physico-chimiques du milieu concentré et du milieu de référence. Comme détaillé, les concentrations de chacune des espèces ont été modifiées pour atteindre le même pH à 270°C, soit la température nominale du circuit secondaire. Le potentiel d'électrode est également assez proche, mais une légère diminution de la conductivité est constatée.

Tableau 27 : paramètres physiques calculés à 270°C du milieu concentré issu des suivis de desséquestration et du milieu de référence moyen en laboratoire

	$\text{pH}_{270^\circ\text{C}}$	$\text{pH}_{270^\circ\text{C}}$ neutre	E 270°C (mV/ESH)	Conductivité (25°C) (mS/cm)
<b>Milieu concentré</b>	5,22	5,10	53	155,1
<b>Milieu de référence</b>	5,22	5,17	70	94,2

### 3.2. Définition des milieux d'essai

L'objectif principal de la thèse est d'investiguer la faisabilité d'un modèle local de CSC intergranulaire des tubes de générateurs de vapeur en milieu secondaire basé sur des paramètres matériaux et sur les paramètres physico-chimiques du milieu. Afin d'exploiter au mieux les données produites chez EDF au cours des essais réalisés depuis 2 décennies et d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser, les objectifs fixés dans le cadre de la thèse sont les suivants :

- Rester dans une gamme de paramètres physico-chimiques et de nature d'espèces chimiques réalistes pour définir les milieux d'étude, en partant du milieu de référence défini précédemment ;
- Réaliser des essais d'oxydation et de corrosion sous contrainte dans des milieux avec les mêmes paramètres physiques mais des compositions chimiques différentes. Ceci doit

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

permettre de vérifier que l'approche envisagée pour la modélisation (modélisation du milieu via ses paramètres physico-chimiques et non sa composition chimique) est pertinente.

- Faire varier un des paramètres physiques assez peu étudié, la conductivité du milieu notamment ;
- Etudier l'effet de la variation du pH sur l'oxydation intergranulaire. L'effet du pH sur la CSC est globalement connu, mais peu d'études ont prêté attention à l'oxydation et l'interaction entre le pH et la microstructure intergranulaire (carbures de chrome, appauvrissement en chrome).

Les milieux d'étude ont donc été définis afin de répondre aux objectifs précédemment cités. Leur composition est donnée dans le Tableau 28.

Le milieu 200SCI1b a été défini à partir du milieu de référence introduit dans le paragraphe 3.1. Ce milieu est similaire au milieu de référence à ceci près que les espèces présentes sous forme solide (silice, calcium) ont été retirées pour simplifier le protocole d'essai. La prise en compte de certaines espèces solides sur l'oxydation et la fissuration intergranulaire pourrait faire à elle seule l'objet d'une autre thèse.

A partir du milieu 200SCI1b, trois familles de milieux ont été définies. Dans tous les cas, les milieux ont un potentiel d'électrode réducteur sans oxygène imposé par l'ajout d'hydrazine et un pH similaire basique (indiqué par la lettre « b » dans le nom des milieux) et sont désaérés :

- Milieux **200SCIXb, X=1,2,3**, milieux contenant 200 ppm de sulfates et un taux de NaCl croissant avec l'indice X du milieu. Le pH est légèrement ajusté par ajout de NaOH.

L'ajout de teneurs croissantes en NaCl permet d'augmenter la conductivité sans trop changer le pH. Ces milieux permettent aussi d'étudier l'effet d'un taux croissant de chlorures sur l'oxydation de surface et intergranulaire.

- Milieux **SCIXb, X=1,2**, milieux contenant plusieurs dizaines de milliers de ppm massiques de sulfates et de chlorures. Le milieu SCI2b a été obtenu en doublant la concentration de chaque espèce du milieu SCI1b. Le pH est légèrement ajusté par ajout de NaOH.

L'objectif du milieu SCI1b est d'avoir un milieu de conductivité comparable au milieu 200SCI2b mais avec une composition chimique différente. En particulier, la teneur en sulfates est multipliée par un facteur supérieur à 100.

- Milieu **Sb** ne contenant pas de chlorures, obtenu en modifiant la composition du milieu SCI2b pour obtenir une conductivité comparable aux milieux SCI1b et 200SCI2b. Les concentrations de toutes les espèces autres que Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont identiques à celles du milieu SCI2b.

Ce milieu doit permettre de s'affranchir de l'effet des chlorures, connus pour déstabiliser les couches passives.

De plus, des milieux acides et neutres ont été définis à partir des milieux décrits précédemment afin d'étudier l'effet du pH :

- Milieux **SCIXn, X=1,2** (« n » pour « neutre ») : ces milieux sont en réalité basiques mais plus proches de la neutralité que les milieux basiques précédents. Comme il sera précisé par la suite, l'acide acétique est instable en température dans les milieux décrits précédemment, ce qui induisait une variation de pH au cours de l'essai. Le milieu SCIXn a été défini de manière à avoir un taux de sulfates proche du milieu SCI2b mais moins d'acide acétique. La conductivité a été ajustée avec NaCl pour atteindre 70-80 mS/cm à 25°C et le pH avec NaOH. Le milieu SCI1n contient 2 fois moins de sulfates que le milieu SCI2n et une conductivité très proche.
- Milieux **SCIXa, X=1,2** (« a » pour acide) : le milieu SCI1a a été défini à partir du milieu SCI1b en enlevant du NaOH pour le rendre plus acide. Le milieu SCI2a a été défini à partir du milieu SCI1a en divisant la quantité d'espèces par 10, ce qui a aussi eu pour effet de réduire fortement la conductivité.

Les conditions d'essai ont été définies pour rester dans des gammes de pH plausibles conformément à la bibliographie présentée précédemment, et les dénominations « basiques » et « acides » sont à prendre relativement à cette étude. En effet des pH dits « basiques » jusqu'à 10-14 à 320C ont pu être testés pour l'étude de la CSC du côté secondaire, soit des pH bien plus importants que ceux qui seront investigués dans cette étude.



Tableau 28 : composition des milieux d'essais (en ppm massiques) et conductivité mesurée à 25°C avant essai

Nom du milieu	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Acétates	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Conductivité mesurée 25°C mS/cm
<b>200SCI1b</b>	200	55000	14000	20000	50
<b>200SCI2b</b>	200	55000	20000	24000	70
<b>200SCI3b</b>	200	55000	86000	72000	165
<b>SCI1b</b>	28000	30000	17000	30000	70
<b>SCI2b</b>	56000	60000	34000	64000	120
<b>Sb</b>	56000	60000	0	37000	70
<b>SCI1n</b>	15000	1000	25000	23500	80
<b>SCI2n</b>	30000	1000	20000	27500	80
<b>SCI1a</b>	28000	30000	17000	22000	70
<b>SCI2a</b>	2800	3000	1700	1850	15

### 3.3. Réalisation des essais

Les essais d'oxydation et de CSC sont réalisés en conditions réductrices pour être proches des conditions du générateur de vapeur. Pour cela, l'oxygène doit être éliminé des milieux lors de leur préparation. Les milieux sont préparés en boîte à gants dans une atmosphère dépourvue d'oxygène et de l'hydrazine est ajoutée à hauteur de 1 ppm. L'hydrazine est préparée à partir d'une solution d'hydrazine hydratée (N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) à 100% diluée 1000 fois. L'eau déminéralisée est désoxygénée par un bullage de 30 min à l'azote avant insertion dans la boîte à gants. Toutefois, de l'oxygène peut être dissous dans l'acide acétique ou l'acide sulfurique au moment de leur insertion dans la boîte à gants. Différentes études ont montré que plus la concentration en électrolytes augmente, notamment en acide sulfurique, et moins l'oxygène est soluble, en sachant qu'il est toujours moins soluble dans ces électrolytes que dans l'eau pure [196,197]. Ainsi des teneurs en oxygène dissous inférieures à l'eau (0-8 ppm à 25°C) sont attendus dans les acides purs.

Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont introduits sous forme NaCl ou NaOH, tous deux sous forme solide, mélangés à l'eau dans la boîte à gants. Les sulfates sont introduits sous forme d'acide sulfurique à 0.1 mol/L ou 95% massique selon la concentration finale désirée. Les ions acétates sont introduits sous forme d'acide acétique pur.

Le mélange des espèces se fait sous boîte à gants, en atmosphère d'azote, dont le taux d'oxygène est contrôlé. Une fois le mélange réalisé, il est laissé environ 24h sous atmosphère d'azote pour continuer de le désaérer. Le milieu ainsi préparé est injecté à l'aide d'une seringue dans des poches de type médical dans la boîte à gants. Ces poches sont ensuite fermées afin d'éviter tout contact avec l'air avant l'injection dans les autoclaves.

Les autoclaves sont des autoclaves statiques en Hastelloy C276 (Figure 80). Les échantillons sont accrochés sur des paniers en acier inoxydable via des tiges filetées et isolés avec des bagues en zircaloy oxydé. Avant la montée en température, 110 bar d'azote sont injectés dans les autoclaves après fermeture. Cela permet de vérifier l'étanchéité et d'éliminer une grande partie de l'oxygène qui sera dilué dans l'azote injecté. L'azote avec l'oxygène restant sont évacués et une pompe à vide est utilisée pour amener la pression dans l'autoclave à 0,3-0,5 bar environ. Les poches de type médical sont ensuite reliées à l'autoclave afin d'y injecter le milieu. Tout ce protocole participe à réduire la quantité d'oxygène présente dans l'autoclave, les traces restantes devant être éliminées par l'hydrazine présente dans le milieu.

Une fois à la température d'essai, aucune injection ou prélèvement n'est réalisé. Les essais sont réalisés à 320°C à une pression avoisinant les 110 bar. A la fin d'un premier cycle de 250h, l'autoclave est ouvert et une partie des échantillons est sortie. Les essais sont ensuite prolongés pendant 750h à 320°C soit une durée totale d'exposition au milieu de 1000h. A chaque redémarrage de l'essai, le protocole de

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

lancement d'essai décrit précédemment est réalisé à nouveau depuis le début, et des solutions neuves sont injectées. Les essais dans les milieux SCIXn ont été interrompus après des durées totales de 1000 et 2250h au lieu de 250 et 1000h pour les autres milieux.

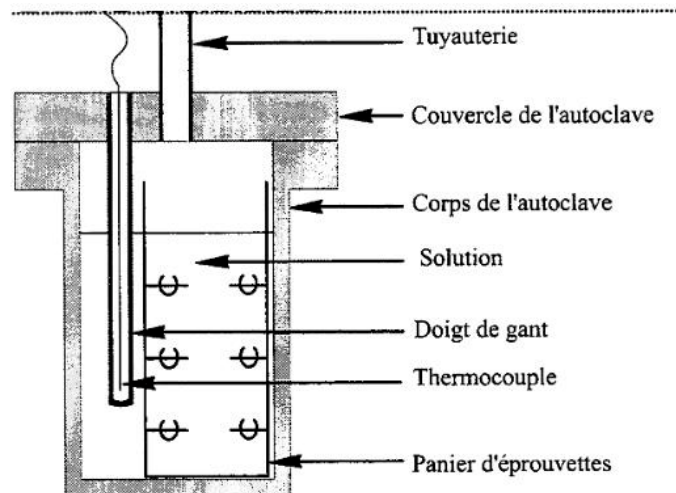


Figure 80 : schéma de l'autoclave, du panier avec les échantillons et du doigt de gant pour la mesure de la température [4]

### 3.4. Mesure et calcul des paramètres physico-chimiques

#### 3.4.1. Méthodologie

##### Vérification de la composition des solutions :

La composition des solutions a été vérifiée avant et après chaque essai. La concentration en cations est contrôlée par ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) à l'aide d'un appareil « Analytik Jena PlasmaQuant PQ9000 ». La concentration en anions est analysée par chromatographie ionique avec un appareil « Metrohm IC FLEX 930 ». Les analyses sont faites au laboratoire LESCA du département MMC à EDF.

##### pH :

Le pH est mesuré à température ambiante avec un pH-mètre Metrohm (référence 6.0228.010, mesure de pH entre 0 et 14) étalonné aux pH 4, 7 et 9 avant chaque mesure. Le pH est retenu à 0.1 unité près.

Le pH des différents milieux est calculé à 25°C et à 320°C (température des essais) à l'aide du logiciel MULTEQ. Il est mesuré à 25°C avant et après chaque phase d'essai. Lumsden et al [51] ont réalisé des essais à différents pH pour vérifier la pertinence de la prédictibilité de MULTEQ à chaud jusqu'à 280°C (les électrodes de mesures ne permettent pas d'aller jusqu'à 320°C). Ils précisent que le pH est généralement défini comme l'opposé du logarithme de la concentration en ions H<sup>+</sup> (appelé dans MULTEQ « pH thermodynamique »). Or, la réponse d'une électrode de mesure est fonction de l'activité des ions, qui est différente de la concentration dans des milieux très concentrés, ce qui peut donner notamment des pH neutres différents pour différents milieux à la même température. Le pH relatif à l'activité des ions, celui fourni par une mesure directe, sera utilisé.

Le pH neutre variant avec la composition du milieu, il a été jugé plus pertinent de regarder l'écart du pH au pH neutre pour comparer les milieux.

##### Conductivité :

La conductivité est mesurée à température ambiante avec une sonde de conductivité Metrohm (référence 6.0917.080, mesure entre 15µS/cm et 250 mS/cm). Elle est étalonnée puis contrôlée avec deux solutions commerciales de conductivité respective égale à 111 mS/cm et 14,8 mS/cm après étalonnage.

**Taux d'hydrazine :**

L'hydrazine est un composé très réactif avec l'oxygène. Il est utilisé dans le circuit secondaire des centrales REP ou en laboratoire pour consommer l'oxygène résiduel présent dans le milieu et imposer un potentiel réducteur (voir paragraphe 4.2.1.2 du chapitre 1). Dans le cadre de cette étude, 1 ppm massique d'hydrazine a été ajouté dans chaque milieu. La méthode couramment utilisée pour la mesure du taux d'hydrazine en milieu secondaire nominal ne fonctionnait pas pour les milieux modèles testés dans cette étude. Toutefois, l'hydrazine n'ayant pas réagi avec de l'oxygène devrait se dégrader en moins d'une minute à 320°C [39]. Donc a priori, il ne devrait pas en rester dans le milieu après essai.

**Potentiel d'électrode :**

Le contrôle précis du potentiel d'électrode du platine dans la solution, fortement dépendant du taux d'oxygène dissous avant la réaction avec l'hydrazine, ne donne pas de résultats exploitables à température ambiante. Seules des mesures dans les autoclaves à chaud (320°C) présenteraient un intérêt, mais n'étaient pas réalisables dans l'état du matériel utilisé. Le potentiel d'électrode n'a donc pas été directement mesuré.

### **3.4.2. Evolution des paramètres physico-chimiques au cours des essais**

Les paramètres physico-chimiques suivants ont été mesurés en fin et début d'essai :

- Concentrations en ions sulfate, sodium, acétates et chlorures
- pH mesuré à froid avant et après chaque phase d'essai
- conductivité mesurée à froid avant et après chaque phase d'essai

Le pH et la conductivité peuvent être simulés avec MULTEQ, et seront comparés à 25°C avec les valeurs mesurées.

#### **3.4.2.1. Valeurs mesurées à 25°C avant et après essai :**

La composition chimique des milieux a été analysée avant essai et après chaque interruption. Les résultats du Tableau 29 montrent que la teneur en acétates diminue fortement entre le début et la fin de chaque essai. La concentration en acétates est mesurée à  $\pm 20\%$ , celles en chlorures, sulfates et sodium est mesurée à  $\pm 10\%$  près. Cette chute de la concentration en acétates se produit majoritairement durant les 250 premières heures d'exposition puisque les concentrations finales mesurées après 250h et 750h d'essai sont proches pour la plupart des milieux. Cette évolution de la composition chimique conduit à une augmentation importante du pH. Au contraire, la concentration en ions sulfate, sodium et chlorures a changé de moins de 10%, ce qui est dans l'intervalle d'erreur de la mesure réalisée. La conductivité du milieu a parfois légèrement augmenté au cours des essais, les variations étant également précisées dans le même tableau. Dans tous les milieux sauf SCIXn et SCI2a (contenant 1000-3000 ppm d'acide acétique initialement), une surpression d'environ 10 bar était observée entre le début et la fin d'essai.

Tableau 29 : variation au cours des essais de la concentration en acétates, de la mesure de pH et de conductivité mesurés à 25°C avant et après les différentes phases des essais

Milieu	Durée (h)	Acétates /1000 (ppm)		pH 25°C mesuré		Conductivité mesurée 25°C (mS/cm)	
		Avant essai	Après essai	Avant essai	Après essai	Avant essai	Après essai
200SCI1b	250	52.0	26.9	4.5	6.1	49	52
	1000	52.5	22.8	4.4	7.1	49	69
200SCI2b	250	53.3	30.7	4.4	6.0	67	72
	1000	50.3	31	4.5	6.7	67	80
200SCI3b	250	54.8	41.8	4.8	6.4	165	167
	1000	52.7	37.0	5.0	6.8	164	167
SCI1b	250	23.0	16.6	4.4	5.0	70	71
	1000	30.6	11.0	4.4	6.3	69	93
SCI2b	250	60.9	32.8	4.4	5.6	108	120
	1000	55.3	32.7	4.8	7.1	117	120
Sb	250	59.4	26.8	5.0	6.4	73	78
	1000	51.0	24.1	4.5	6.5	70	72
SCI1n	1000	1.05	<0.5	3.1	3.4	78	71
	2250	0.5	<0.5	2.8	3.7	72	78
SCI2n	1000	0.85	<0.5	3.1	3	82	74
	2250	0.56	<0.5	2.9	3.3	75	82
SCI1a	250	32.0	24.3	1.4	2.2	72	70
	1000	32.2	15.8	1.5	2.1	75	72
SCI2a	250	3.2	1.9	1.8	2.5	15	11
	1000	3.3	1.0	1.9	2.5	14	13

#### 3.4.2.2. Méthode de « correction » de la simulation de pH avant et après essai :

L'effet de la concentration en acétates (en ppm) sur le pH à 25 et 320°C est illustré sur la Figure 81 pour le milieu Sb. Cette figure a été tracée en utilisant les mesures de concentration en ions sulfate et sodium avant essai, et en faisant varier la quantité d'ions acétates. Pour chaque incrément de concentrations d'ions acétates, les valeurs de pH à 25 et 320°C ont été reportées. **L'objectif de cette figure est d'identifier l'effet de la variation de la concentration en acétates (pendant l'essai à 320°C) sur le pH à 25 et 320°C (les ions sulfate et sodium étant plutôt stables).**

Le pH mesuré au début de l'essai dans le milieu Sb est positionné sur la Figure 81, ainsi que la valeur de pH calculée à partir de la composition donnée par l'analyse chimique. Les deux valeurs sont assez cohérentes et dans l'incertitude de calcul liée à l'incertitude de 20% sur la mesure de la concentration en ions acétates. Les mesures et les simulations pour ce milieu sont représentatives de toutes les autres conditions testées (sauf les milieux SCIXn en début d'essai qui seront abordés dans le Tableau 30).

En début d'essai, la mesure de pH à 25°C est bien cohérente avec la simulation du pH réalisée à partir de l'analyse chimique (avec l'incertitude de 20% sur la concentration en ions acétates).

En fin d'essai 0-250h, le  $pH_{25^\circ C}$  calculé à partir de la concentration en ions acétates mesurée expérimentalement serait égal à 13. Cependant, d'après le Tableau 29, le pH mesuré à 25°C en fin d'essai est bien inférieur, proche de 6,5. Le pH à 25°C mesuré est donc très éloigné de la valeur simulée à partir de l'analyse chimique. Les ions acétates se décomposent pendant l'essai, mais l'incertitude associée à la concentration en ions acétates ne suffit pas à expliquer la forte différence entre le pH à 25°C mesuré et celui obtenu par la simulation à partir de l'analyse chimique. Comme visible sur la

Figure 81, la mesure de pH à 25°C est très proche du point d'inflexion. **Ainsi il n'est pas possible d'estimer le pH à 320°C pendant l'essai en ne prenant en compte que l'incertitude sur la mesure de la concentration en ions acétates.**

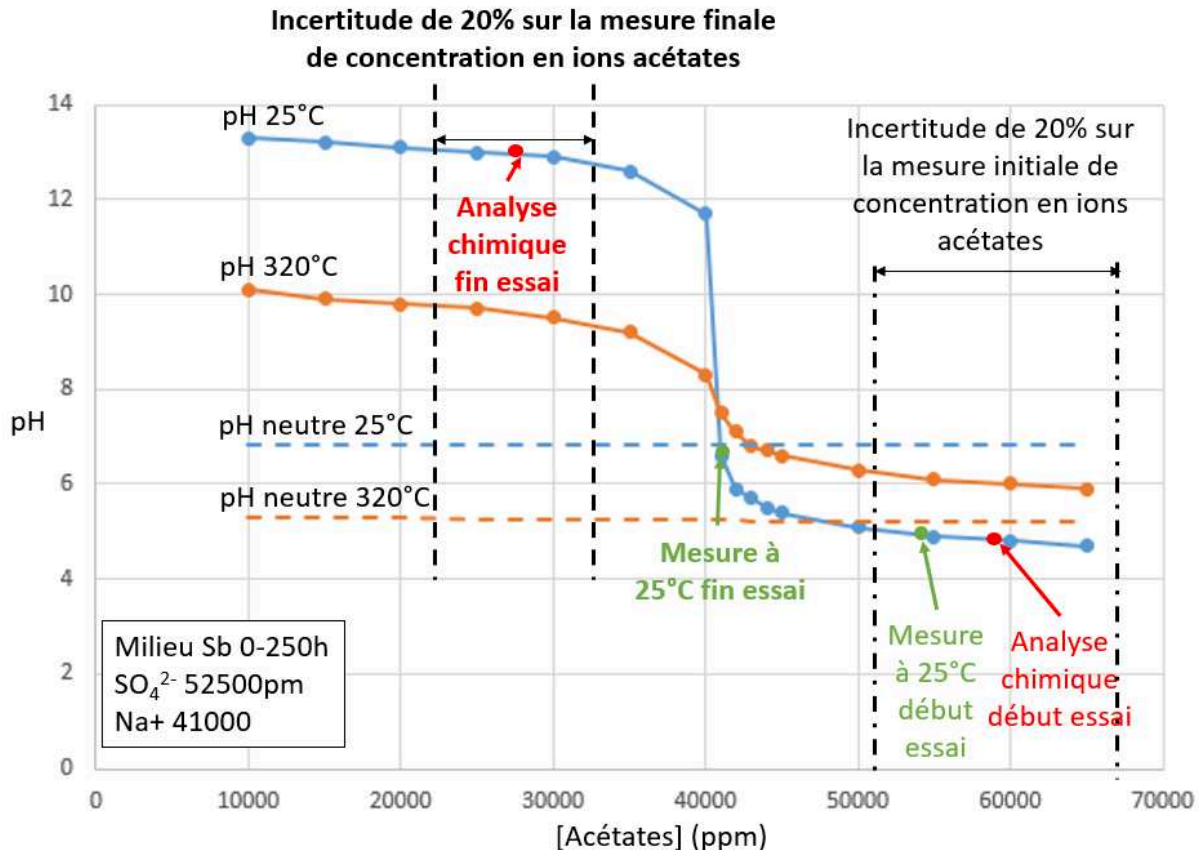


Figure 81 : Evolution du pH avec la concentration en ions acétates (ppm) à 25°C et 320°C pour le milieu Sb. Le pH mesuré à 25°C et calculé à partir de l'analyse chimique du milieu avant essai sont positionnés sur la courbe, ainsi que l'incertitude de mesure sur la mesure finale en ions acétates.

La Figure 82 représente la variation du pH à 25 et 320°C en fonction de la teneur en ions sodium pour la composition de fin d'essai du milieu Sb après la 1<sup>ère</sup> phase (0-250h). **L'objectif de cette figure est d'identifier l'origine de l'écart de pH mesuré en fin d'essai à 25°C, afin de donner une estimation du pH à 320°C plausible.** L'analyse chimique du milieu en fin d'essai donne une concentration en ions Na<sup>+</sup> autour de 37000 ppm. Pour cette valeur, une variation rapide du pH calculé à partir de la composition chimique en fin d'essai est observée. En prenant en compte l'incertitude de mesure de 10%, le pH à 25°C pourrait être estimé entre environ 5 et 13.

Trois valeurs de pH sont indiquées sur la Figure 82 :

- En rouge : la valeur de pH à 25°C calculée à partir des valeurs données par l'analyse chimique en fin d'essai (250h) égale à 12,5 ;
- En vert : la valeur de pH mesurée à 25°C en fin d'essai, égale à 6,5. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée peut venir de l'incertitude associée à la mesure de la concentration des différentes espèces (20% pour les ions acétates, 10% pour les ions sodium, chlorures et sulfates).
- En noir : la valeur de pH à 320°C « corrigée ». Cette valeur est obtenue en prenant les valeurs de concentrations en ions acétates, sulfates (et chlorures pour les autres milieux) fournis par l'analyse chimique et en faisant varier le taux d'ions sodium jusqu'à atteindre la valeur de pH mesurée à 25°C. **Par ce processus il est proposé de corriger l'écart de 10% de la mesure de l'analyse chimique sur le sodium, en supposant la mesure de pH à 25°C est la donnée la plus fiable.** Une analyse similaire pourrait être faite avec les ions sulfate.

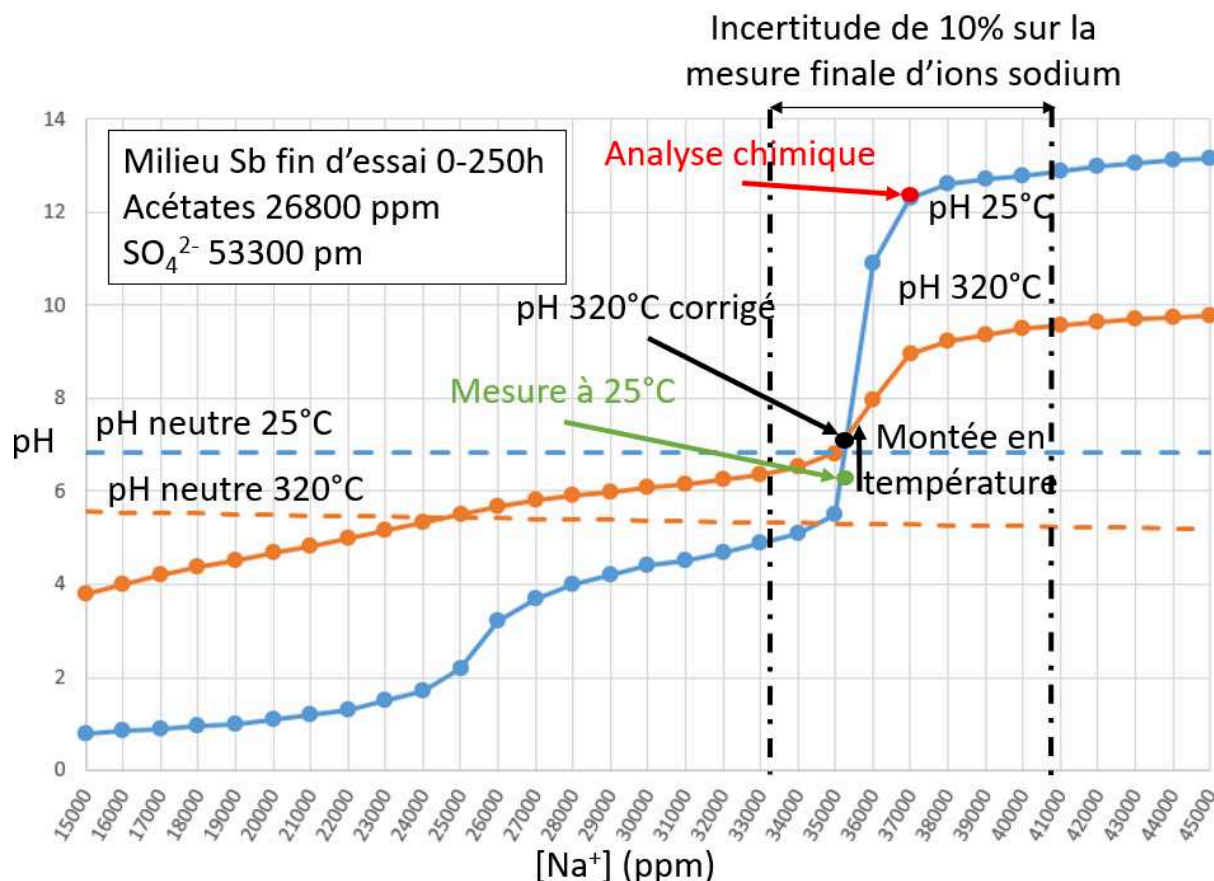


Figure 82 : Evolution du pH à 25 et 320°C avec la concentration en ions Na<sup>+</sup> pour le milieu Sb avec la composition mesurée après 250h d'essai. Le pH mesuré à 25°C et calculé à partir de l'analyse chimique du milieu sont positionnés sur la courbe. La valeur de pH<sub>320°C</sub> retenue est obtenue en prenant la concentration en ions Na<sup>+</sup> qui serait cohérente avec la mesure de pH à 25°C

### 3.4.2.3. Estimation du pH à 320°C avant essai :

Pour les milieux basiques, les pH mesurés avant essai et calculés à partir des analyses chimiques avec MULTEQ à 25°C sont cohérents. La basicité des milieux à 320°C est vérifiée puisqu'un écart au pH neutre compris entre +0,3 et +0,5 est obtenu en début d'essai, les conditions en début d'essai sont donc très proches du point de neutralité. De la même manière, les pH mesurés et calculés à 25°C sont cohérents pour les milieux acides, avec un écart à la neutralité compris entre -1.2 et -1.4 à 320°C.

Pour les milieux SCIXn, contenant peu d'acide acétique, la mesure de pH à 25°C et la simulation présentent des écarts importants (Tableau 30). Comme cela a été décrit au paragraphe ci-dessus, le pH est très dépendant de la composition chimique du milieu autour du point de neutralité. La deuxième valeur de pH calculé à 320°C dans le Tableau 30 est ajustée en modifiant la concentration en Na<sup>+</sup> (par exemple pour le Milieu SC11n, la concentration en Na<sup>+</sup> était de mesurée 23800 ppm, la concentration ajustée est de 22800 ppm pour obtenir un pH<sub>25°C</sub>=3.1 comme l'indique la mesure à froid, soit un écart de 4% à la valeur initiale, bien comprise dans l'incertitude de mesure de ±10%).

Tableau 30 : pH des différents milieux mesuré avant essai à 25°C et calculé à 25°C et 320°C à l'aide du logiciel MULTEQ. Pour les milieux SCIXn (cases en jaune) la deuxième valeur à 320°C est une valeur corrigée en utilisant la méthodologie développée précédemment.

pH	Mesuré		Calculé avec MULTEQ à partir de l'analyse chimique			
	25°C	25°C	Neutre 320°C	320°C		Ecart au pH neutre à 320°C
200SCI1b	4,5	4,5	5,2	5,6		+0,4
200SCI2b	4,4	4,5	5,2	5,5		+0,3
200SCI3b	5	5,1	4,9	5,2		+0,3
SCI1b	4,4	4,4	5,2	5,6		+0,4
SCI2b	4,8	4,7	5,1	5,4		+0,3
Sb	4,5	4,4	5,4	5,9		+0,5
SCI1n	3,1	12	5,2	8,6 (analyse chimique)	5,1 (corrigée)	-0,1
SCI2n	3,1	1,8	5,2	4,8 (analyse chimique)	5,4 (corrigée)	+0,2
SCI1a	1,4	1,3	5,3	4,1		-1,2
SCI2a	1,8	1,9	5,6	4,2		-1,4

#### 3.4.2.4. Estimation du pH à 320°C après essai :

Tableau 31 : Valeur de pH à 25°C, estimation du pH à 25 et 320°C à partir de l'analyse chimique et « pH corrigé » simulé à 25 et 320°C en fin d'essai

Milieu	Durée	pH mesuré après essai	pH simulé à partir de l'analyse chimique après essai		« pH corrigé » simulé après essai	Variation de pH simulé estimée pendant l'essai	pH neutre
			25°C	25°C			
200SCI1b	250	6,1	5,7	6,7	7,1	+ 1,5	5,1
	1000	7,1	12,5	9,0	7,5	+ 2,0	5,2
200SCI2b	250	6,0	11,3	7,8	6,4	+ 0,9	5,1
	1000	6,7	12,5	8,9	7,3	+ 1,8	5,1
200SCI3b	250	6,4	11,1	7,4	6,6	+ 1,4	4,9
	1000	6,8	13,0	9,2	6,9	+ 1,7	4,9
SCI1b	250	5,0	5,5	6,6	6,1	+ 0,5	5,2
	1000	6,3	12,5	9,1	7,3	+ 1,1	5,2
SCI2b	250	5,6	4,7	5,5	6,4	+ 1,0	5,1
	1000	7,1	12,5	8,9	7,3	+ 1,9	5,1
Sb	250	6,4	12,8	9,4	7,6	+ 1,7	5,3
	1000	6,5	12,5	9,2	7,7	+ 1,8	5,3
SCI1n	1000	3,4	2,2	4,9	6	+0,9	5,2
	2250	3,7	1,2	3,6	6	+0,9	5,2
SCI2n	1000	3	12,6	9,2	6,1	+0,6	5,2
	2250	3,3	1,4	4,3	6,3	+0,9	5,2
SCI1a	250	2,2	3,1	4,6	4,4	+0,3	5,2
	1000	2,1	2,5	4,7	4,7	+0,6	5,2
SCI2a	250	2,5	2,3	4,4	4,6	+0,4	5,6
	1000	2,5	3,9	5,6	5,0	+0,8	5,6

Deuxième chapitre : production et caractérisation de microstructure modèles d'alliage 600 et de tubes de générateur de vapeur, et de milieux modèles des zones confinées du côté secondaire

La valeur de  $pH_{320^{\circ}C}$  en fin d'essai a été estimée pour tous les milieux testés en appliquant la méthodologie décrite précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 31. Ainsi, la variation de pH pendant les essais est estimée entre 1 à 2 unités pour les milieux basiques. **Cela ne reste qu'une estimation faite par une méthode consistant à se fier au pH mesuré à 25°C et en ajustant le taux d'ions  $Na^+$  de la solution pour que le pH simulé à 25°C soit égal à celui mesuré expérimentalement.** Les milieux neutres (SCIXn) ont une variation de pH inférieure à une unité à 320°C, donc plus faible que les milieux basiques après 1000h d'essai. Cela est dû à la plus faible quantité d'acide acétique introduite. Les milieux acides (SCIXb) ont également une variation de pH de moins d'une unité à 320°C.

### 3.5. Synthèse de la composition des milieux et des paramètres physiques mesurés et simulés par MULTEQ

10 milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire ont été définis. Un milieu de référence (200SCI1b) a été défini à partir de l'analyse de suivis de dessequestration et simplification du milieu après concentration par MULTEQ avec un facteur de  $10^6$ .

Des variations de la composition de ce milieu ont été réalisés afin de produire un panel de conditions physico-chimiques possibles :

- Variation de la composition (ratio sulfates/chlorures) sans modification des paramètres physiques (pH conductivité) : 200SCI2b, SC1b et Sb (conductivité 25°C en fin d'essai après 1000h = 80-90 mS/cm,  $pH_{320^{\circ}C}$  fin d'essai=7.3-7.7)
- Variation du pH en maintenant une composition la plus proche possible : SC1a ( $pH_{320^{\circ}C}$  fin essai 1000h = 4.7), SC12n ( $pH_{320^{\circ}C}$  fin essai 1000h = 6.3) et SC1b ( $pH_{320^{\circ}C}$  fin essai 1000h = 7.3) , tous ont 28000-3000 ppm de sulfates
- Augmentation de la conductivité en modifiant le moins possible les ratio sulfates/chlorures :
  - o Milieux 200SCI1b (conductivité 25°C fin essai 1000h =70 mS/cm), 200SCI2b (conductivité 25°C fin essai 1000h =80 mS/cm), et 200SCI3b (conductivité 25°C fin essai 1000h =170 mS/cm), avec un ratio sulfates/chlorures  $\ll 1$ , pH basiques
  - o Milieux SC1b (conductivité 25°C fin essai 1000h =90 mS/cm), et SC12b (conductivité 25°C fin essai 1000h =120 mS/cm), avec un ratio sulfates/chlorures  $\approx 1$ , pH basiques
  - o Milieux SC1a (conductivité 25°C fin essai 1000h =70 mS/cm), et SC12a (conductivité 25°C fin essai 1000h =15 mS/cm), avec un ratio sulfates/chlorures  $\approx 1$ , pH acides

Le pH et la conductivité de ces milieux ont été mesurés à 25°C avant et après chaque essai, et simulé avec MULTEQ à 25°C à titre de comparaison. Le pH à 320°C n'a été que simulé avec MULTEQ. Des écarts importants ont été constatés entre les résultats de MULTEQ et les mesures :

- pH 25°C mesurés avant et après essai pour les milieux SCIXn
- pH 25°C mesurés après essai pour pratiquement tous les milieux
- Les analyses chimiques en début et en fin d'essai ont également montré que les milieux devenaient plus alcalins pendant les essais à 320°C, à cause d'une dégradation des ions acétates. Le tracé du pH dans les différents milieux en fonction des ions acétates ou des ions sodiums a montré la présence d'un point d'inflexion, et des variations de pH très rapides dans les intervalles d'incertitude de mesure de chacune des espèces.
- Il a été considéré que la mesure de pH à 25°C était la mesure la plus précise réalisée, ainsi les mesures de concentration des ions sodium obtenues par les analyses chimiques ont été « corrigés » avec MULTEQ en veillant à bien rester dans l'intervalle d'incertitude associé à la mesure jusqu'à retrouver les valeurs de pH à 25°C mesurées. Les pH à 320°C associés à cette « nouvelle concentration corrigée » en sodium ont été retenus comme les valeurs de pH en fin d'essai.
- De plus, les analyses chimiques montrent que le taux d'acide acétique diminue très rapidement entre 0 et 250h, et moins rapidement entre 250-750h. Ainsi il sera considéré dans les différentes



représentations que le pH à 320°C du milieu est celui mesuré en fin d'essai. Le Tableau 32 récapitule les valeurs de pH à 320°C et de conductivité à 25°C qui seront retenus pour chacun des milieux.

*Tableau 32 : valeurs de conductivité à 25°C mesurée après essai et de pH à 320°C « corrigés » simulés par MULTEQ, valeurs qui seront retenus comme les paramètres physiques des milieux pendant les essais*

Milieu	Durée (h)	Conductivité mesurée en fin d'essai (mS/cm)	« pH corrigé » en fin d'essai	pH neutre	Ecart au pH neutre en fin d'essai
		25 °C	320°C		
200SCI1b	250	52	7,1	5,1	+2,0
	1000	69	7,5	5,2	+2,3
200SCI2b	250	72	6,4	5,1	+1,3
	1000	80	7,3	5,1	+2,2
200SCI3b	250	167	6,6	4,9	+2,7
	1000	167	6,9	4,9	+3,0
SCI1b	250	71	6,1	5,2	+1,9
	1000	93	7,3	5,2	+2,1
SCI2b	250	120	6,4	5,1	+1,3
	1000	120	7,3	5,1	+2,2
Sb	250	78	7,6	5,3	+2,3
	1000	72	7,7	5,3	+2,4
SCI1n	1000	71	6	5,2	+0,8
	2250	78	6	5,2	+0,8
SCI2n	1000	74	6,1	5,2	+0,9
	2250	82	6,3	5,2	+1,1
SCI1a	250	70	4,4	5,2	-0,8
	1000	72	4,7	5,2	-0,5
SCI2a	250	11	4,6	5,6	-1,0
	1000	13	5,0	5,6	-0,6





## Troisième chapitre : Oxydation de surface et intergranulaire

Les oxydations de surface et intergranulaire ont été étudiées sur des plaquettes d'oxydation à l'état poli. Des observations au MEB depuis la surface ou sur des coupes transverses ont été réalisées, ainsi que la préparation de 2 lames minces extraites au FIB sur des joints triples et caractérisés au MET. Des mesures de profondeurs de pénétrations d'oxydes couplées à des analyses chimiques des oxydes de surface et intergranulaires ont été réalisées dans le but de cerner qualitativement et quantitativement les processus d'oxydation de l'alliage 600 dans les milieux modèles des zones confinées du circuit secondaire produits.

L'effet de la conductivité et de la composition du milieu (en termes de ratio chlorures/sulfates particulièrement) a été investigué sur l'oxydation de surface et intergranulaire. L'influence de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire a également été quantifiée.

Ensuite à conductivité et ratio chlorures/sulfates comparables, l'effet du pH a été investigué sur l'oxydation de surface et intergranulaire.

Une synthèse des résultats et une discussion clôturera cette partie sur les résultats d'oxydation, dans le but d'identifier les paramètres milieux et matériaux les plus importants à considérer pour produire un modèle de prédiction des profondeurs de pénétrations d'oxydes dans les différents milieux.

### 1. Protocole expérimental

La géométrie des plaquettes utilisées pour les essais d'oxydation est présentée sur la Figure 83. Après l'application des traitements thermiques détaillés dans le paragraphe 1.2 du chapitre 1, l'usinage des plaquettes puis le polissage jusqu'à l'OPS d'une des faces ont été réalisés pour éliminer la couche électro-érodeée, réduire la rugosité et l'écrouissage de surface.

Les plaquettes sont suspendues dans un panier en acier inoxydable positionné dans l'autoclave. Une bague en Zircaloy sert à éviter tout couplage galvanique induit par le contact entre l'échantillon et le panier.

La liste des plaquettes mises en essai pour différentes durées est précisée dans le Tableau 33. L'état SA n'a été introduit que dans les milieux neutres et acides car le matériau n'a pas été immédiatement disponible.

Après oxydation, les plaquettes ont été observées en surface par microscopie électronique à balayage (MEB). Elles ont ensuite été découpées, enrobées, polies puis caractérisées au MEB également. Le but est d'évaluer l'effet de la variation de la composition chimique du milieu (sulfates, chlorures) et des paramètres physico-chimiques (conductivité, pH) sur l'oxydation de surface et intergranulaire.

Tableau 33 : liste des plaquettes d'oxydation introduites dans les milieux d'essai et durées cumulées associées

Milieu	250h	1000h	2250h
200SCI1b	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
200SCI2b	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
200SCI3b	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
SCI1b	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
SCI2b	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
Sb	MA, S1, S2, STT	MA, S1, S2, STT	
SCI1n		MA, S1, S2, STT, SA	MA, S1, S2, STT, SA
SCI2n		MA, S1, S2, STT, SA	MA, S1, S2, STT, SA
SCI1a	MA, S1, S2, STT, SA	MA, S1, S2, STT, SA	
SCI2a	MA, S1, S2, STT, SA	MA, S1, S2, STT, SA	

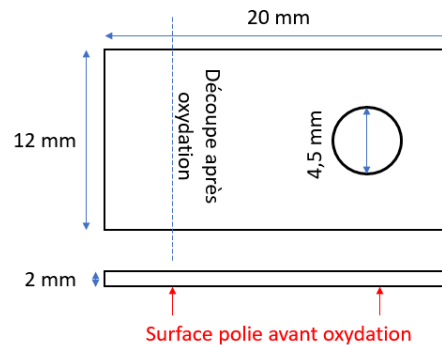


Figure 83 : schéma des plaquettes, localisation de la surface polie avant oxydation et découpe

## 2. Effet de la conductivité et de la composition du milieu sur l'oxydation en milieu basique

### 2.1. Effet de la composition chimique du milieu sur l'oxydation de surface

Les milieux dits « basiques » testés ont vu leur pH varier entre +0,6 et +2 unités par rapport au pH neutre à 320°C au cours des essais à cause de la dégradation de l'acide acétique. Comme cela a été montré, les variations de pH étaient assez comparables entre les différents milieux basiques. Il sera donc supposé que les différences observées ne sont pas dues à des effets de différence de pH entre les milieux. Ces milieux contiennent des taux très différents de sulfates (200 à 56000 ppm massiques) et de chlorures (0 à 86000 ppm massiques) ainsi que des conductivités à 25°C de 50 à 167 mS/cm. Dans un premier temps, les observations se concentreront sur l'effet de la variation de la composition chimique du milieu sur l'oxydation de surface.

Dans la suite, la couche interne sera définie comme la couche continue à la surface des échantillons et la couche externe comme les particules observables sur ces couches continues.

#### 2.1.1. Effet de la composition chimique du milieu sur la morphologie des oxydes de surface

La Figure 84 montre des vues de dessus au MEB de la surface des échantillons par famille de milieux (200SCIXb, SCIXb et Sb) après 1000h d'oxydation (et 250h dans le milieu Sb).

Pour les milieux 200SCIXb, le rapport sulfates/chlorure est largement inférieur à 1. Les observations de surface permettent d'identifier la présence d'une couche d'oxyde continue. Les joints de grains restent facilement visibles. De nombreuses particules sont présentes à la surface de l'échantillon testé dans le milieu 200SCI1b (Figure 84 a)). Plus le taux d'ions chlorure (et donc la conductivité) augmente et moins la densité de particules en surface semble importante.

Pour le milieu SCI1b ayant un rapport sulfates/chlorures d'environ 1, une couche d'oxyde interne continue est également présente, avec des particules présentes en surface (Figure 84 b)). Certaines de ces particules ont une forme pyramidale. Elles ne sont pas observées pour les milieux 200SCIXb et Sb. Les joints de grains sont également visibles en surface. L'oxyde de surface peut être localement écaillé. Le réseau de particules en surface après exposition au milieu SCI2b (contenant 2 fois plus de chacune des espèces) est beaucoup plus dense, ce qui rend même difficile l'observation des joints de grains en surface pour ces échantillons. Les types de particules rencontrées semblent similaires pour les 2 milieux SCIXb, toujours avec une proportion de particules pyramidales importantes.

Pour les milieux 200SCIXb et SCIXb, il existe assez peu de différences entre les observations après 250 et 1000h d'observation. La différence principale est surtout la présence croissante de zones d'oxyde écaillées dans chacun des milieux avec l'augmentation de la durée d'exposition.

Pour le milieu Sb, il existe d'importantes différences entre 250h (Figure 84 c)) et 1000h (Figure 84 d)) d'exposition contrairement aux autres milieux. Après 250h, il ne semble pas y avoir de couche d'oxyde interne continue à la surface. Les joints de grains sont visibles, et des particules sont également présentes en surface. Après 1000h d'exposition, la densité de particules est plus importante. Les joints de grains restent visibles mais une couche d'oxyde continue s'est formée.

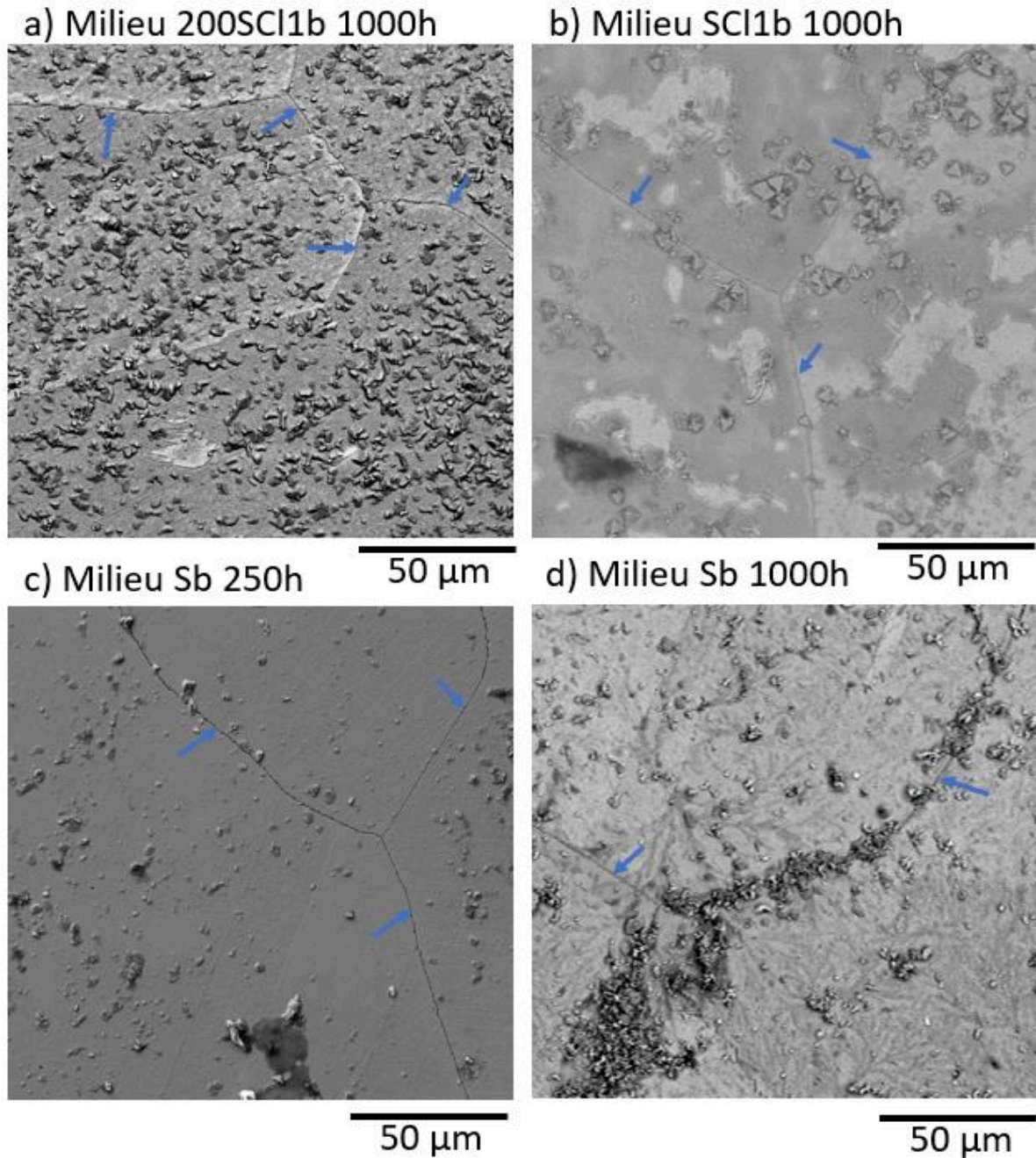


Figure 84 : images MEB, observation de la surface des plaquettes à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans les milieux a) 200SCI1b (BSE) et b) SCI1b (SE) et c) Sb (SE, 250h) et d) Sb (BSE)

Ces premières observations mettent en évidence le rôle joué par le rapport sulfates/chlorures sur la nature et la densité des particules en surface. Sauf pour le milieu Sb, il y a très peu d'effet de la microstructure sur la nature des oxydes de surface et leur répartition. L'effet mineur de la microstructure sera présenté par la suite.

Pour compléter ces observations, des analyses chimiques de la composition des particules en surface et de la couche d'oxyde continue (pour les milieux 200SCI3b et SCI1b uniquement) ont été réalisées dans chacun des milieux. Ces analyses sont présentées par famille de milieux 200SCIXb (200 ppm

sulfates+ chlorures), SCIXb (sulfates+ chlorures) et Sb (sulfates sans chlorures) dans les paragraphes suivants.

### 2.1.1.1. Milieux 200SCIXb pauvres en ions sulfate

La Figure 85 a) se focalise sur les particules observées en surface après essai dans le milieu 200SCI2b. Il a été confirmé que la nature de ces particules ne changeait pas entre les milieux 200SCIXb. La Figure 85 b) présente l'analyse EDS de la couche d'oxyde de surface. Cette couche contient du Ni, du Fe et du Cr oxydés, ainsi que des traces d'Al et Si. Ce pointé ne reflète pas forcément la composition exacte de l'oxyde, étant donné la taille importante de la poire d'interaction comparée à l'épaisseur supposée de la couche. Toutefois, elle paraît riche en chrome par rapport à la composition de l'alliage 600.

La Figure 85 c) présente l'analyse chimique d'une particule « non géométrique » présente en surface. Cette particule est riche en Ni et en Cr, avec d'importants pics d'Al et Si. La présence d'Al et Si est systématique sur ces particules formées dans tous les milieux. Les autres particules présentes en surface, identifiées comme des filaments blancs, apparaissent comme contenant uniquement du Ni (sans O) (Figure 85 d)). Tous les pointés EDS sur des filaments suffisamment larges ont bien confirmé cette composition. Le protocole de lancement d'essai a été conçu afin d'éliminer la présence d'O<sub>2</sub> dissous dans l'eau (préparation des milieux sous atmosphère d'azote et ajout d'hydrazine). Cela devrait mener à imposer un potentiel d'électrode proche de celui du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, qui correspond d'après les diagrammes de Pourbaix dans la zone de pH testée (voir Figure 17) au domaine de stabilité du Ni métallique.

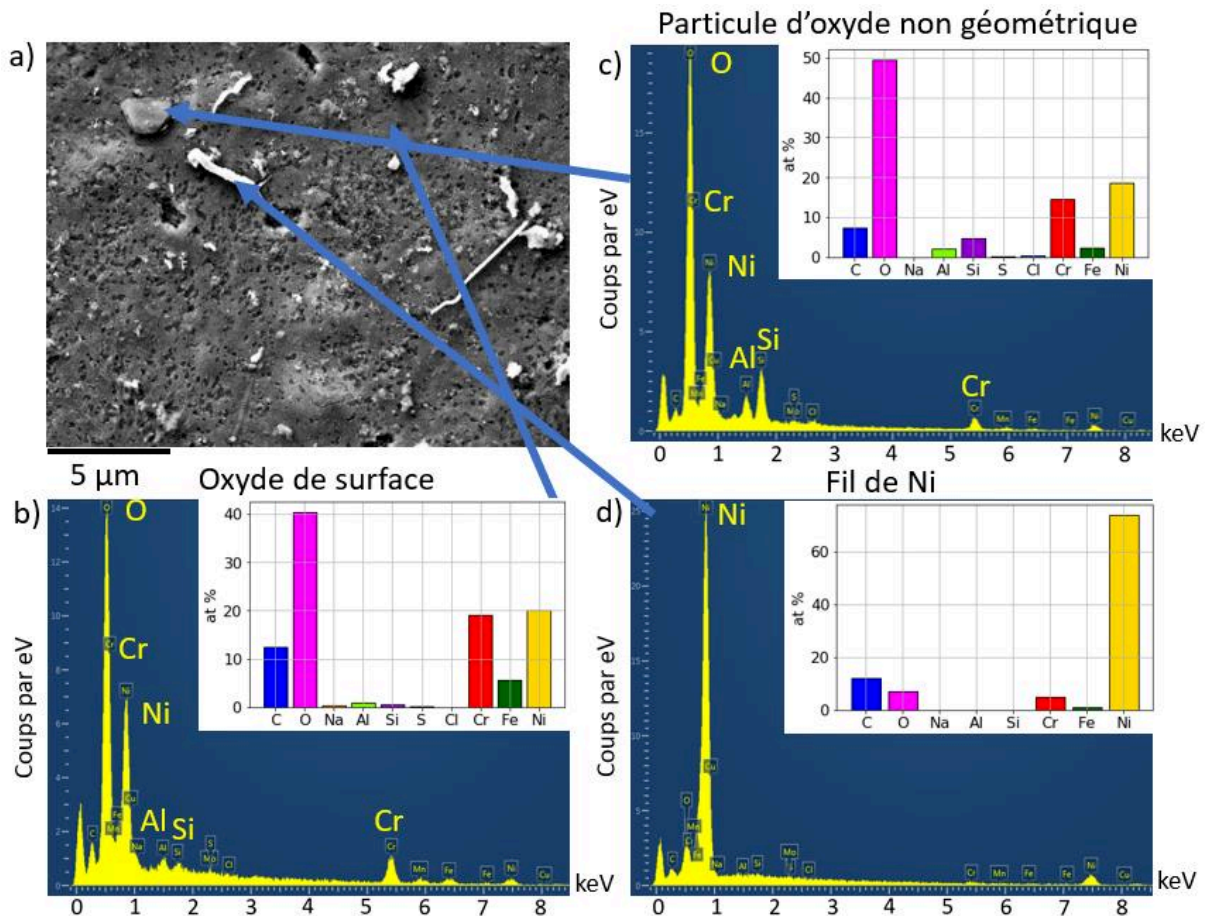


Figure 85 : a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état MA après 1000h d'oxydation dans le milieu 200SCI2b, pointés EDS b) sur l'oxyde de surface, c) une plaquette et d) un filament

### 2.1.1.2. Milieux SCIXb riches en ions sulfate et chlorures

Des filaments de Ni pur ont également été observés après essais dans les milieux SCIXb. La Figure 86 présente une analyse chimique EDS de la surface de l'échantillon testé dans le milieu SCI2b. Les particules pyramidales, particulièrement riches en Fe (probablement un spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  stable dans les conditions E-pH étudiées) sont réparties sur un « gel » riche en Ni, Fe, Cr avec des traces d'Al, Si et de S (Figure 86).

La raison de la présence des particules pyramidales après essai dans les milieux SCIXb uniquement n'a pas été identifiée. Thermodynamiquement, ces particules pourraient être présentes dans toutes les conditions possibles mais seule la présence conjointe d'ions chlorure et sulfates a amené à leur précipitation.

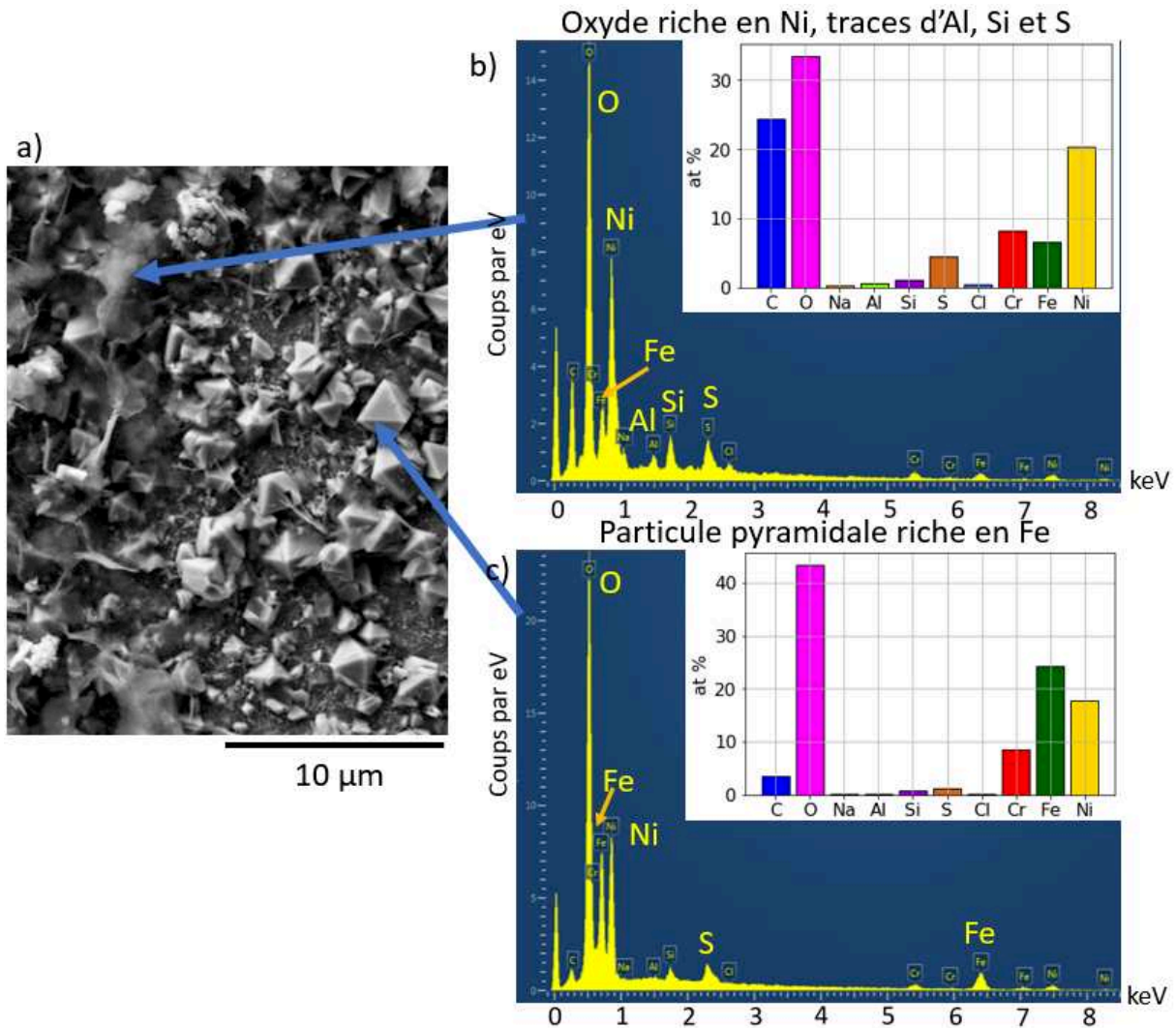


Figure 86 : a) Image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI2b, Pointés EDS sur b) le film d'oxyde en extrême surface et c) sur une particule pyramidale

### 2.1.1.3. Milieu Sb riche en ions sulfate et dépourvu d'ions chlorure

Comme décrit précédemment, il existe des différences très importantes de nature des oxydes en surface entre 250 et 1000h d'exposition au milieu Sb. Il y a également un fort effet de la microstructure intra- et intergranulaire sur la répartition des zones de dissolution après 250h et sur la précipitation de la couche externe (particules en surface) après 1000h.

La Figure 87 présente les observations MEB en électrons secondaires des surfaces après 250h d'exposition pour les différents états métallurgiques produits.



Pour l'état MA (Figure 87 a)), qui ne présente pas d'appauvrissement en chrome intergranulaire, de la dissolution localisée est observée aux interfaces matrice/carbure ainsi que dans les grains d'alliage, possiblement à l'emplacement de carbures intergranulaires.

Pour tous les états qui présentent un appauvrissement en chrome plus ou moins marqué (Figure 87 b-d), la dissolution est homogène sur toute la longueur des joints de grains. Pour ces microstructures, le GBC est compris entre 50 et 60%. Ainsi, il est difficile d'attribuer cette dissolution à l'appauvrissement en chrome ou à la présence de carbures.

Ces observations semblent indiquer que, de la dissolution s'est produite préférentiellement autour des carbures (intra- et intergranulaires) entre 0 et 250h dans ce milieu et éventuellement dans les zones appauvries en chrome. Cet effet n'a pas été directement observé dans les autres milieux. Il n'est pas exclu que de la dissolution se soit produite plus tôt pour les milieux 200SCIXb et SCIXb, mais que la couche d'oxyde se soit formée pendant les 250h d'exposition avant la sortie des échantillons.

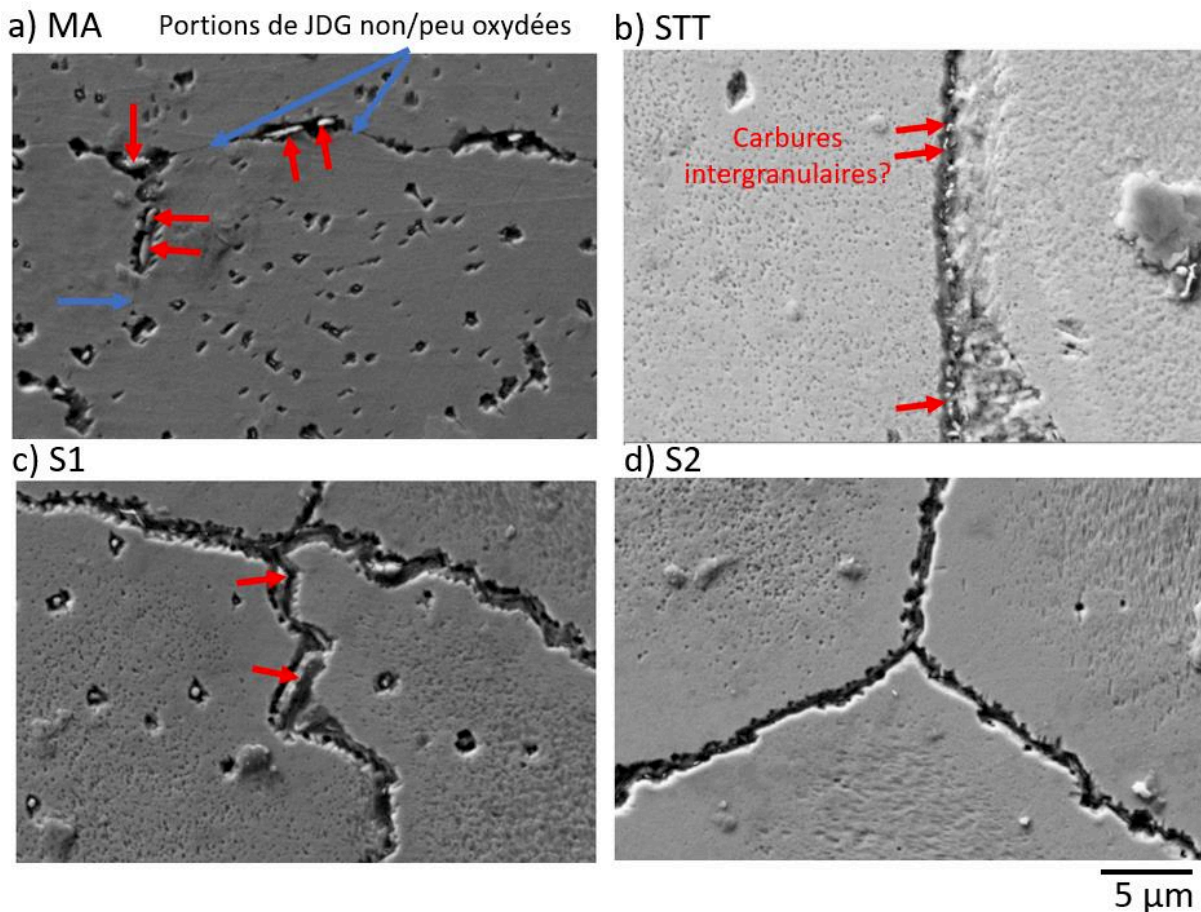


Figure 87 : micrographies MEB SE de surface des joints de grains des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 250h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2

Après 1000h d'exposition au milieu Sb, une couche d'oxydes s'est formée à la surface. La dissolution des joints de grains semble moins importante qu'après 250h, avec des portions de joints de grain qui se sont remplies d'oxyde (états STT Figure 88b) et S2 Figure 88 d) par exemple). Autour de certains carbures à l'état MA des zones de dissolution semblent persister (Figure 88 a)). Des particules ont également précipité sur la couche continue, mais toujours avec une forte dépendance à la microstructure comme le montre la Figure 89 sur un champ plus large que la Figure 88.

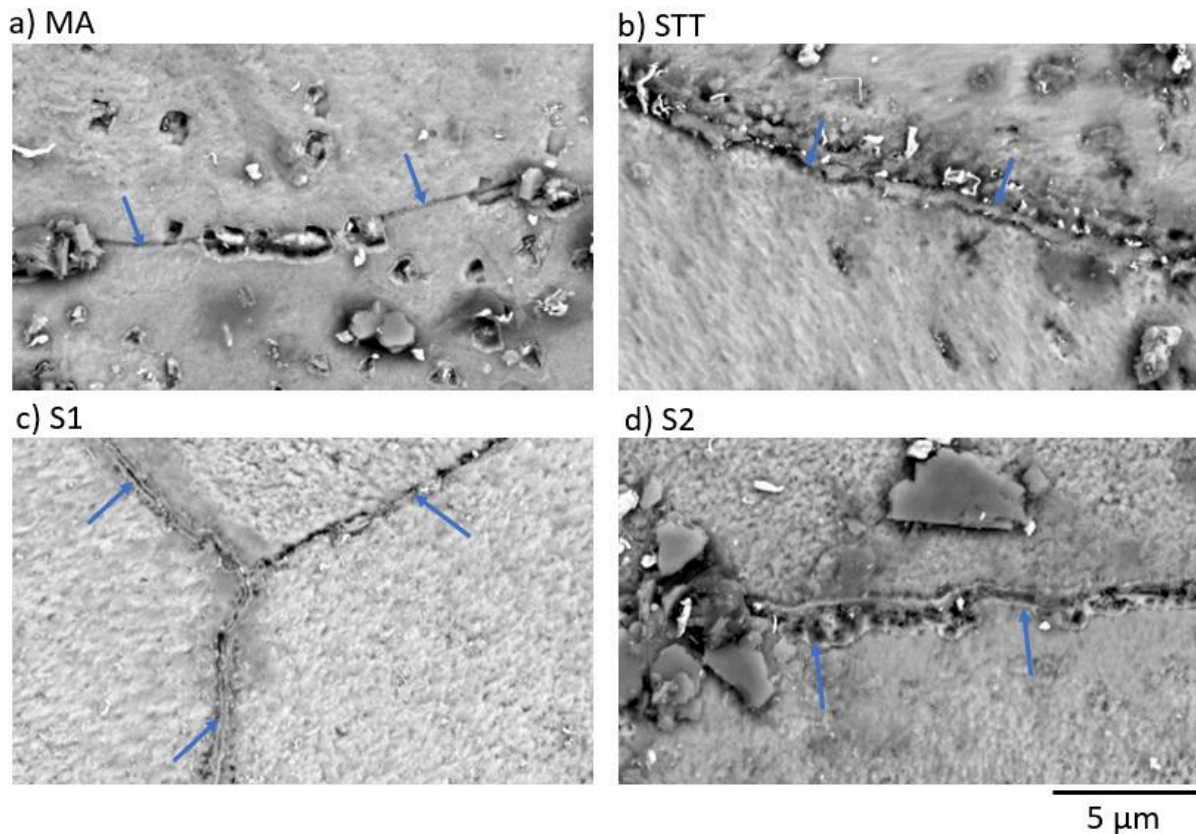


Figure 88 : micrographies MEB BSE de surface des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 1000h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les flèches bleues indiquent la position de joints de grains.

Sur les états MA (Figure 89 a)) et STT (Figure 89 b)), de nombreuses particules recouvrent toute la surface des échantillons. Ces particules ont été identifiées comme riches en Ni, Cr, avec du Fe et des traces d'Al et de Si (particules dites « non géométriques »). Des filaments de Ni métallique sont également présents.

Pour l'état S1 (Figure 89 c)), très peu de particules sont présentes en surface, aussi bien à proximité des joints de grains que dans les grains. Pour l'état S2, de nombreuses particules sont présentes mais uniquement à proximité des joints de grains (Figure 89 d)).

La nature des particules ne dépend pas de la microstructure contrairement à leur répartition et à la longueur des filaments de Ni. Pour l'état STT, les filaments de Ni (certains repérés par des flèches rouges sur la Figure 89 b)) peuvent mesurer plus de 50 μm de longueur, alors que dans tous les autres milieux et pour toutes les microstructures de cette étude, ils mesurent en général 2 à 5 μm de long. Pour les états MA et STT, de nombreux carbures intragranulaires sont présents, alors que pour les états S1 et S2 il y en a très peu.

De manière générale, il semble que les zones de dissolution observées après 250h soient les mêmes que les zones de précipitation des particules après 1000h : près des carbures de chrome et des zones intergranulaires appauvries en chrome.

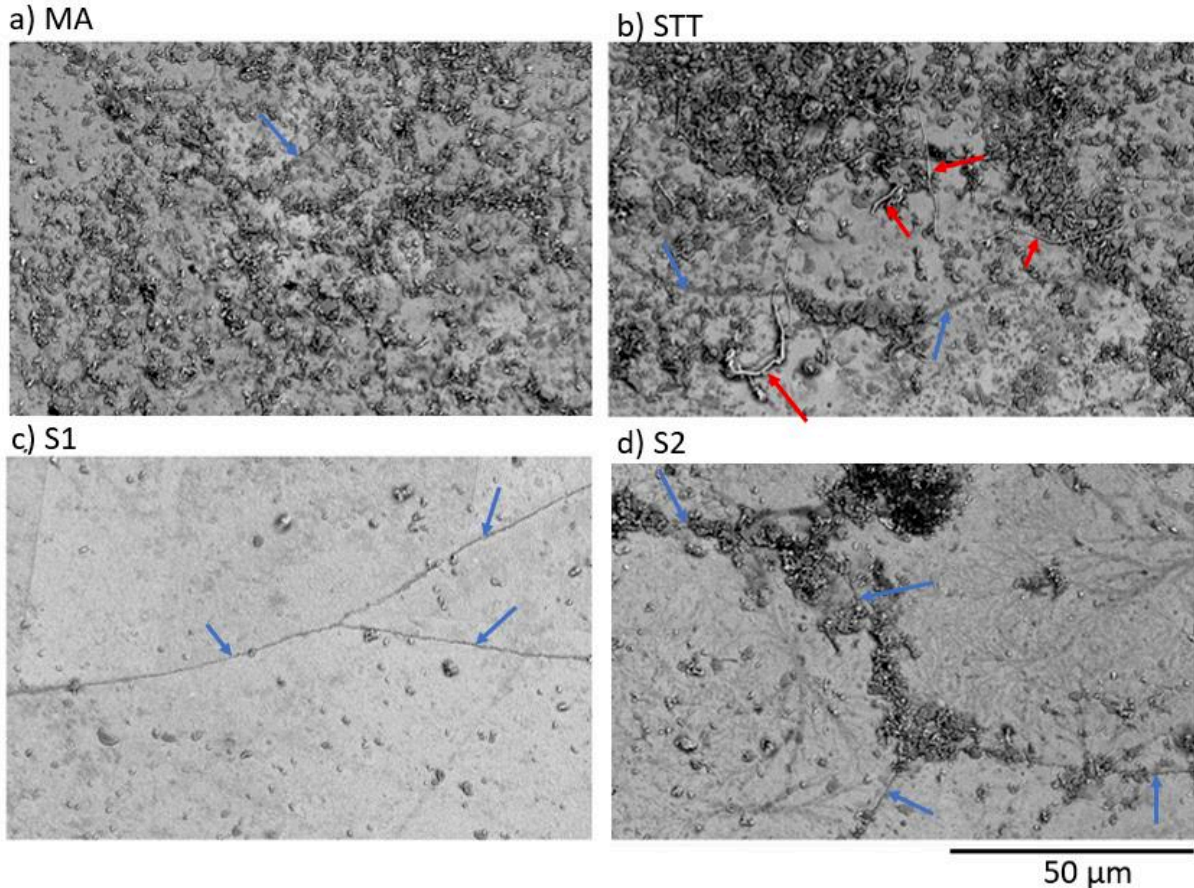


Figure 89 : micrographies MEB SE de surface des plaquettes pour les différents traitements thermiques après 1000h d'exposition au milieu Sb des états a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les flèches bleues indiquent la position de joints de grains et les flèches rouges de filaments de Ni.

#### 2.1.1.4. Pollution au cuivre

De nombreux échantillons testés dans les différents milieux (200SCI2b, 200SCI3b, SCI1b, SCI2b, SCI2a) présentent des pollutions en Cu à la surface. Sur les spectres EDS, le pic du Cu est proche de celui du Ni et il est parfois difficile de bien distinguer les deux. Cependant, comme visible sur la Figure 90, certaines particules très riches en Cu ont été détectées à la surface de nombreux échantillons et ne font aucun doute sur leur composition. Le Cu provient probablement du matériel utilisé lors d'anciens essais réalisés avec des boues contenant des aluminosilicates et du CuO. Il n'a pas été déterminé dans quelle mesure la présence de ces oxydes de Cu pourrait affecter les résultats des expériences réalisées ici. Toutefois, le Cu à l'état oxydé est connu pour augmenter le potentiel d'électrode de l'alliage 600 dans les essais de CSC [71–73].

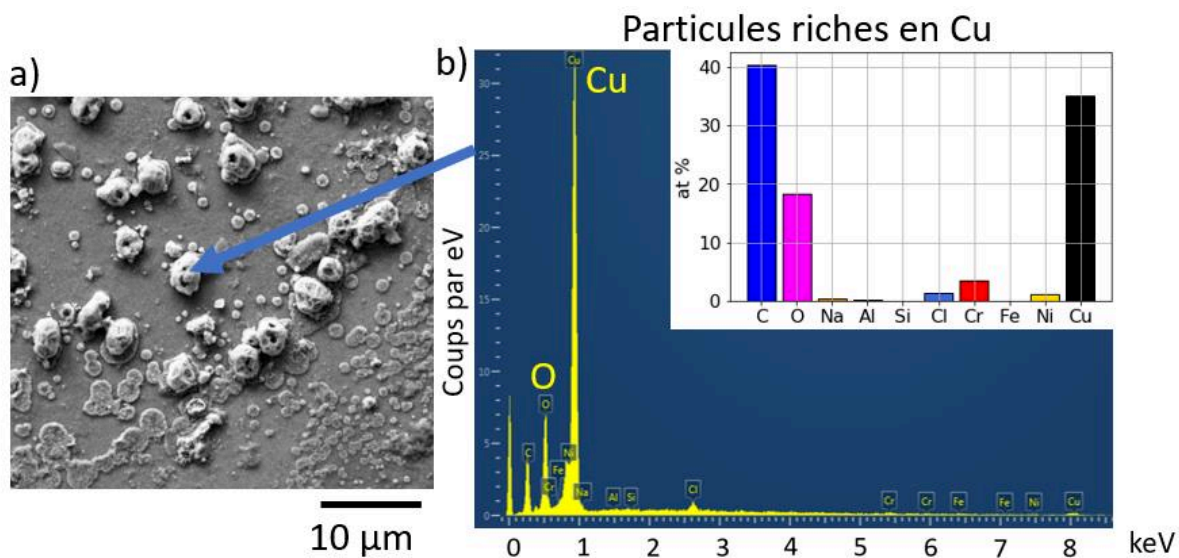


Figure 90 :a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 oxydée 1000h dans le milieu 200SCI3b et b) pointé EDS sur une particule riche en cuivre

## 2.1.2. Analyse chimique de la composition des oxydes de surface formés dans les milieux 200SCI3b et SCI1b

Afin de compléter les observations MEB, des lames MET ont été extraites par FIB<sup>4</sup> sur les plaquettes à l'état S2 exposées au milieu 200SCI3b d'une part, SCI1b, d'autre part. L'objectif est d'étudier la composition de la couche d'oxyde formée en surface ainsi que des oxydes intergranulaires. A cette fin, la zone de prélèvement a été choisie de manière à avoir deux joints de grains sur la lame mince. L'analyse des couches de surface pour les deux échantillons est présentée dans les deux paragraphes suivants. L'étude des oxydes intergranulaires sera décrite ultérieurement dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre.

### 2.1.2.1. Milieu 200SCI3b pauvre en ions sulfate

Une vue globale de lame mince en STEM HAADF est présentée sur la Figure 91. Préalablement au prélèvement au FIB, la surface de l'échantillon est revêtue d'un dépôt de platine pour protéger la couche d'oxyde. La couche d'oxyde formée en surface de chacun des grains a été étudiée. Par souci de simplicité, seuls des résultats obtenus sur le grain C seront présentés. Des éléments de comparaisons avec la couche d'oxyde formée sur le grain A seront simplement évoqués.

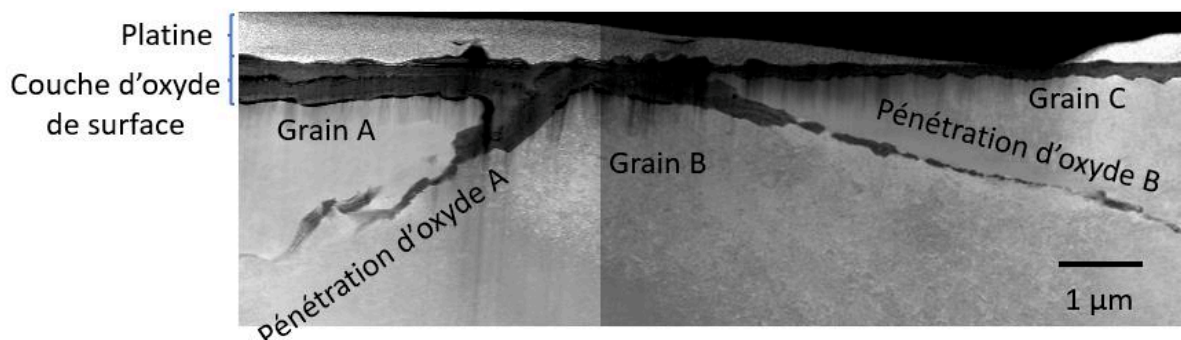


Figure 91 : image STEM HAADF, vue globale de la lame mince extraite sur une plaquette polie à l'état S2 après 1000h d'oxydation dans le milieu 200SCI3b

<sup>4</sup> Les prélèvements FIB ont été réalisés sur des jonctions triples identifiées depuis la surface.

La Figure 92 présente une image STEM HAADF de la couche d'oxyde de surface. Le contraste et la brillance ont été ajustés de manière à bien visualiser l'intérieur de la couche. Tout d'abord, de nombreux pores sont observés à l'interface métal/oxyde sur toute la longueur de la lame. Ensuite, la couche interne semble se diviser en deux zones : une couche compacte proche de l'interface métal/oxyde et une couche poreuse au-dessus. L'épaisseur de ces sous-couches n'est pas homogène sur toute la longueur de la lame. Cette structure bi-couche a également été remarquée à la surface du Grain A.

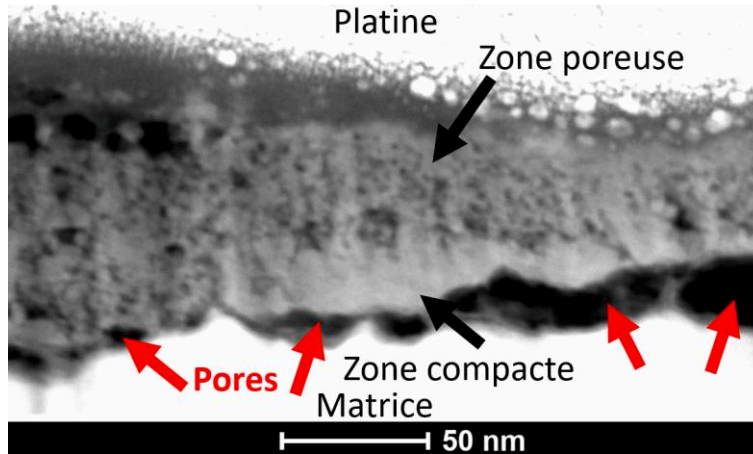


Figure 92 : micrographie STEM HAADF permettant de bien visualiser la structure de la couche d'oxyde interne sur le grain C

Des profils EDS sont présentés sur la Figure 93. Tout d'abord, un profil perpendiculaire à la surface (Figure 93 b)) montre que la couche interne est essentiellement riche en nickel et en chrome. Elle contient également un peu de fer, avec une teneur constante et proche de 5% at. Ce profil confirme également la structure duplex de la couche interne. La couche compacte, proche de l'interface métal/oxyde, est sensiblement plus riche en nickel qu'en chrome alors que la tendance inverse est observée dans la couche poreuse située au-dessus. Des profils parallèles à la surface dans la couche compacte (Figure 93 c)) et poreuse (Figure 93 d)) ont été réalisés. Au sein de chacune des sous-couches, la composition reste homogène. Le profil dans la couche compacte montre un rapport 1/1 entre Ni et Cr. La couche poreuse semble légèrement plus riche en Cr, avec un rapport Cr/Ni localement proche de 2.

L'oxyde interne semble donc composé de deux couches superposées : une couche assez compacte présentant un rapport 1/1 de Ni/Cr à 15% avec 5% de Fe, et une couche poreuse pouvant présenter localement jusqu'à 20% de Cr. Cette structure a été retrouvée en surface du grain A. Cependant, comme visible sur la Figure 91, la couche formée sur le grain A est plus épaisse que celle formée sur le grain C. En réalité, en surface du grain A, la succession de deux structures bi-couches (couche compacte, couche poreuse) est observée. Cette double structure bi-couche pourrait s'expliquer par l'écaillage en surface du grain A d'une première structure bi-couche à l'interface métal/oxyde puis par la réoxydation de la surface d'alliage mise à nu selon le même mécanisme que celui ayant conduit à la formation de la première couche.

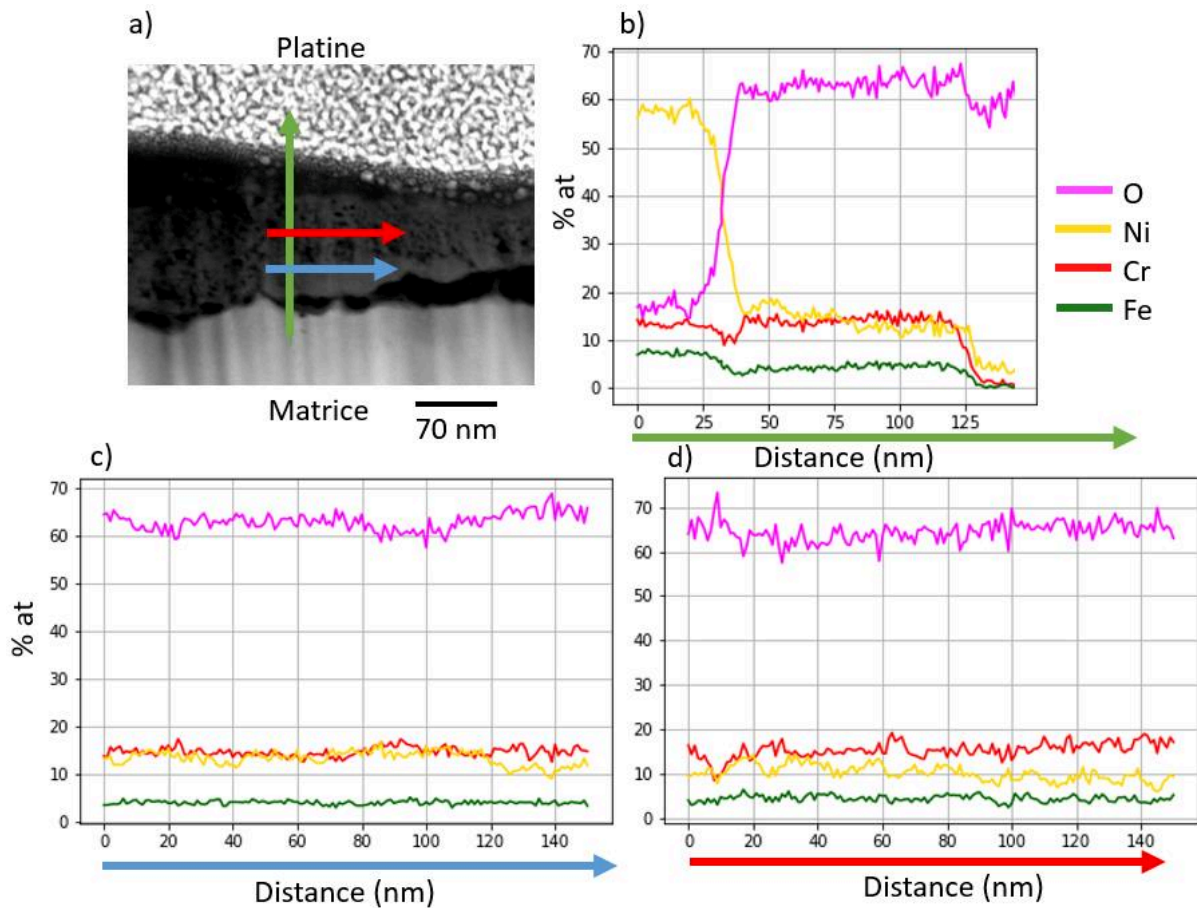


Figure 93 : a) image STEM HAADF de la couche d'oxyde interne sur le grain C, b) profil perpendiculaire à la surface, c) et d) profils parallèles à la surface respectivement dans la zone compacte et poreuse

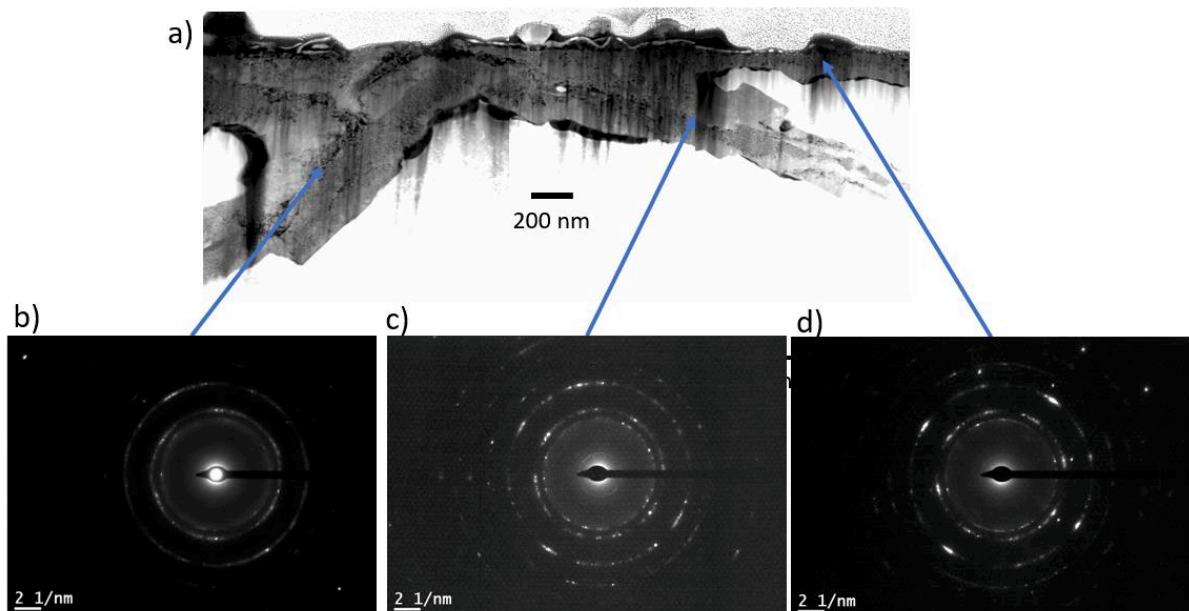


Figure 94 : a) image STEM HAADF, b) – c) clichés de diffraction acquis à l'ouverture de chacune des pénétrations intergranulaires et c) sur la couche interne et l'oxyde de surface.

Des clichés de diffraction électronique en sélection d'aire ont été réalisés sur les couches de surface et à l'ouverture des pénétrations d'oxydes intergranulaires. Les clichés et leur localisation sont montrés sur la Figure 94. Les distances inter-réticulaires correspondant aux différents anneaux observés sont

données dans le Tableau 34 et comparées aux valeurs théoriques attendues pour différents oxydes. La présence d'anneaux sur les clichés de diffraction témoigne de la présence de nombreux petits grains nanométriques dans l'oxyde présent à l'ouverture des pénétrations intergranulaires. La présence de tâches de diffraction plus marquées sur le cliché acquis sur la couche interne de l'oxyde de surface (Figure 94 c)) suggèrent au contraire, soit des grains plus gros, soit une relation d'orientation avec le grain d'alliage sous-jacent.

En combinant les informations sur la composition chimique obtenues par STEM-EDS et celles sur la structure cristalline obtenues par diffraction électronique, la couche d'oxyde formée en surface et à l'ouverture des pénétrations d'oxyde intergranulaire est un oxyde de type spinelle  $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ .

Tableau 34 : liste des distances interplanaires (en Å) correspondant aux anneaux et tâches de diffraction et mesurés à partir des clichés de la figure 11

	1	2	3	4
Grain C	2,40	2,04	1,43	1,24
Pénétration A	2,42	2,07	1,47	1,21
Pénétration B	2,39	2,04	1,46	1,21

Tableau 35 : liste de distances interréticulaires (en Å) mesurées sur les clichés de diffraction et des associations à des oxydes de Ni, Fe et/ou Cr

Distance mesurée	Oxydes possibles		
	Phase	Plan	Distance interplanaire
2,33-2,41	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [198]	222	2,38
	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ [199]	222	2,40
	$\text{NiO}$ [200]	111	2,41
2,02-2,07	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	400	2,06
	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	400	2,08
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ [201]	202	2,05
1,43-1,47	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	440	1,46
	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	440	1,47
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	214	1,46
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	300	1,43
1,21-1,24	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	306	1,21
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	220	1,24
	$\text{NiO}$	222	1,21
	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	444	1,24
	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	444	1,20

Des traces de Cu ont été repérées en extrême surface de l'oxyde, conformément aux analyses MEB (Figure 90). L'effet du Cu sur l'oxydation n'a pas été investigué, mais il est connu que le Cu sous forme oxydée participe à modifier la vitesse de fissuration du côté secondaire [71–73] par une augmentation du potentiel de corrosion. Cette augmentation du potentiel d'électrode qui pourrait résulter de la présence de Cu n'a pas pu être mesurée.

### 2.1.2.2. Milieu SCI1b riche en ions sulfate

Comme pour le milieu 200SCI3b, une lame mince a été extraite au FIB sur une plaquette à l'état S2 oxydée pendant 1000h dans le milieu SCI1b. Les notations pour se repérer se référeront à celles indiquées sur la Figure 95. Pour cette lame, seules les couches d'oxyde sur le grain C (zone indiquée par un carré rouge) et la pénétration d'oxyde B seront caractérisées. Des comparaisons seront faites avec les analyses des couches d'oxydes sur les autres grains.

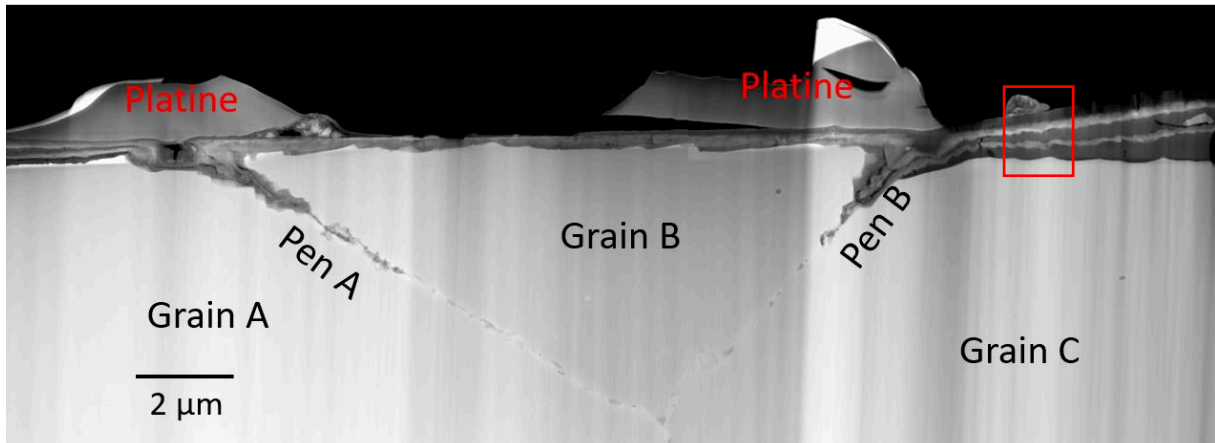


Figure 95 : image STEM HAADF, vue d'ensemble de la lame FIB extraite sur la plaquette à l'état S2 oxydée pendant 1000h dans le milieu SCI1b. La zone encadrée en rouge correspond à celle où ont été faites les analyses présentées par la suite.

Des images MET fond clair de la couche d'oxyde sur le grain C sont présentées sur la Figure 96. Ces images mettent en évidence une structure de l'oxyde de surface avec au moins 5 couches différentes. Des pores sont également présents à l'interface métal/oxyde et à certaines interfaces de couches d'oxyde.

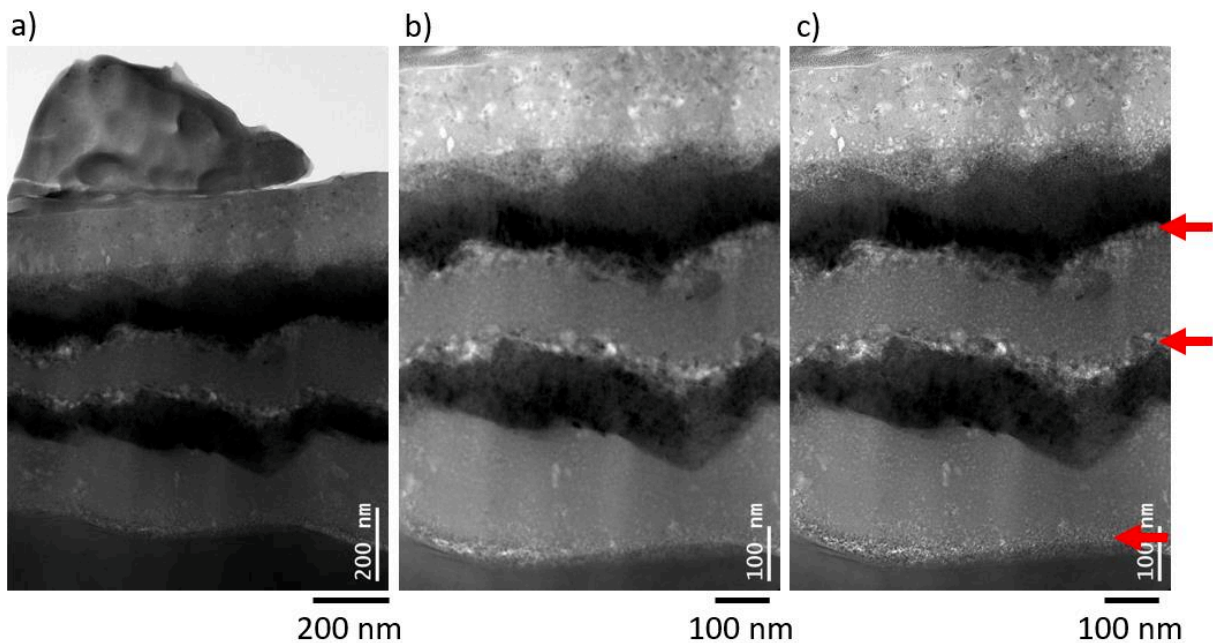


Figure 96 : a) et b) images MET en fond clair des couches d'oxyde formées en surface du grain C, c) image défocalisée pour mettre en évidence les pores présents aux interfaces indiquées par des flèches rouges. Détail de la zone encadrée en rouge sur la Figure 95.

Le profil EDS de la Figure 97 b) indique la variation des éléments O, Ni, Cr et Fe, celui de la Figure 97 c) celle des éléments mineurs Na, Cl, Al, Si et S. Les profils des éléments mineurs sont « corrigés » selon la méthode décrite en Annexe 3. Les différentes couches ont été repérées par des chiffres indiqués sur les profils, qui se réfèrent également à des pointés sous forme de boîtes réalisés sur les différentes couches et dont la composition est précisée dans le Tableau 36. Les couches repérées sur le grain C sont :

- 1 : après la matrice, la couche d'oxyde est pratiquement dépourvue de Fe sur 100 nm, avec un taux de Cr et de Ni équivalent. Cette couche est riche en S et Cl.
- 2 : une augmentation des teneurs en Fe et Cr est observée sur une épaisseur d'environ 50 nm.



Elle s'accompagne d'une légère augmentation des teneurs en Si et Al. La concentration en éléments mineurs reste toutefois faible.

- 3 : une zone contenant jusqu'à plus de 7%at de S est présente à l'interface des couches 2 et 3 (zone très poreuse). La couche est riche en Ni, avec la présence de Cr et Fe. Cette couche est enrichie en S et en Cl.
- 4 : cette couche est riche en Cr et Ni et contient également du Fe. La composition de cette couche est proche de celle de la couche 2. Des traces importantes de Si et Na y sont présentes.
- 5 : la dernière partie de la couche interne contient presque uniquement de l'oxyde de Ni. Cette couche contient beaucoup de Cl ainsi que du S.
- 6 : Une particule externe est présente à la surface du grain C, elle est riche en Ni et contient également Cr et Fe.

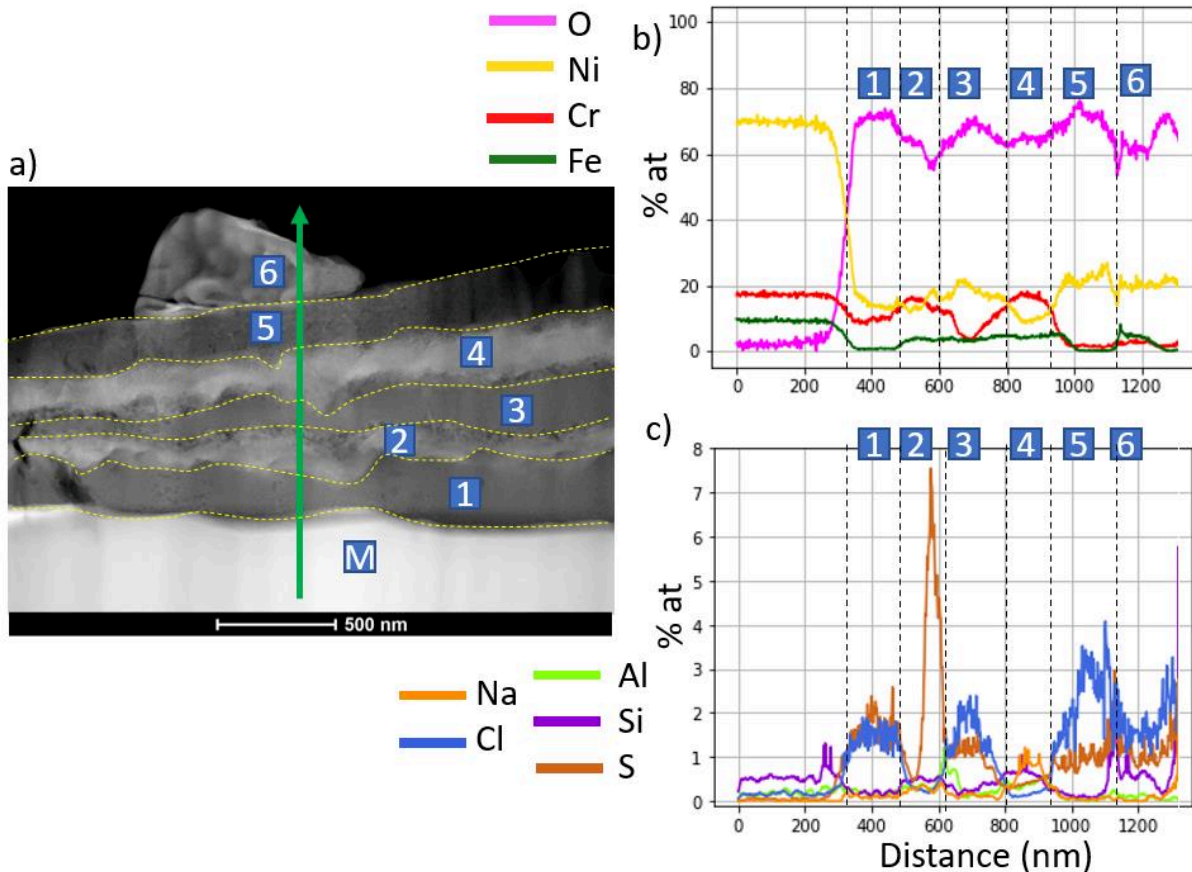


Figure 97 : a) image STEM HAADF de la couche d'oxyde formée en surface du grain C, profils EDS b) des éléments Ni, Cr, Fe et O c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na, Cl. Les lignes en pointillés correspondent aux différentes interfaces sur l'image STEM HAADF et les profils EDS

Tableau 36 : Quantifications (en % at) effectuées sur des boîtes dans chacune des couches de la Figure 97

	O	Ni	Cr	Fe	S	Cl	Na	Al	Si	Mn
M	0,0	70,1	16,6	9,5	0,1	0,2	0,0	0,3	0,6	0,0
1	73,8	14,0	7,0	0,8	1,8	1,2	0,3	0,2	0,1	0,0
2	61,4	14,1	16,0	5,1	0,2	0,3	0,0	0,4	0,7	1,1
3	70,5	19,3	2,5	3,3	1,3	1,9	0,0	0,1	0,2	0,0
4	64,8	10,6	15,7	4,6	0,4	0,2	1,1	0,3	0,6	0,9
5	72,9	21,6	1,4	0,3	0,7	2,3	0,0	0,0	0,1	0,0
6	70,0	18,9	3,0	1,5	0,8	1,3	0,0	0,2	0,8	0,0

Des spectres EDS ont été acquis dans les différentes couches sur des boîtes afin d'obtenir une bonne statistique. Les résultats des quantifications sont présentés dans le Tableau 36 et sont cohérents avec les profils. Le rapport Ni/Cr varie beaucoup selon les couches, certaines étant pratiquement totalement dépourvues de Cr (couches 3 et 5). D'autres sont dépourvues de Fe (couche 1 et 5). Le taux de S ou Cl incorporé dans les couches peut atteindre 2% at.

Sur le grain A, l'oxyde interne est également composé de 5 couches dont les variations de Ni et de Cr ne correspondent pas exactement aux variations observées sur les couches d'oxydes du grain C (notamment avec la présence d'une couche 2 fois plus riche en Cr qu'en Ni à l'interface métal/oxyde) mais certaines couches sont communes. Pour le grain B, la couche d'oxyde n'est composée que de deux couches, une avec un rapport Ni/Cr proche de 1. La dernière couche riche en Ni et presque dépourvue de Cr et Fe est continue sur toute la lame, aussi bien au-dessus des grains qu'au-dessus des pénétrations d'oxydes.

D'après les compositions chimiques obtenues par EDS, des spinelles  $\text{Ni}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$  sont probablement présentes dans les différentes couches d'oxyde avec des proportions variables des différents éléments métalliques selon la sous-couche. Certaines couches incorporent plus ou moins de Cl et S en provenance du milieu, parfois de l'Al et du Na. Le S semble s'accumuler aux interfaces, et être corrélé à la présence du Ni, de même que Cl. Na se retrouve uniquement dans la couche riche en Cr.

Ainsi la composition des couches et le nombre de couches superposées sur cet échantillon dépendent des grains sur lesquels les observations sont faites. Seule la couche d'oxyde de Ni est continue sur la lame observée.

### 2.1.3. Synthèse

Les observations des couches de surface interne et externe ont mis en évidence un rôle majeur de la composition chimique du milieu sur celle des oxydes.

Des teneurs faibles en S (200 ppm) conduisent à des densités de particules externes d'oxyde relativement faibles en surface. Les joints de grains restent toujours visibles contrairement aux milieux SCIXb qui contiennent des taux de sulfates 150 à 300 fois plus élevés. Les particules présentes en surface sont probablement des spinelles du type  $\text{Ni}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$  contenant des traces d'Al et Si, ainsi que des filaments de Ni pur. Les analyses MET des couches d'oxyde montrent une structure bi-couche avec, à l'interface métal/oxyde, une couche compacte présentant un rapport d'environ 1/1 de Ni/Cr, probablement constituée également de spinelles d'après les clichés de diffraction. De nombreux pores sont présents à l'interface métal/oxyde, qui conduisent parfois localement à un délaminage de la couche d'oxyde, voire à l'écaillage d'une partie entière de la couche. Au-dessus, est superposée une couche plus poreuse que la première, légèrement plus riche en Cr qu'en Ni, dont les clichés de diffraction corroborent l'analyse chimique en indiquant probablement une structure spinelle.

Concernant la couche d'oxyde externe, la présence conjointe d'ions sulfate et chlorures (milieu SCI1b) conduit à la précipitation d'une densité plus importante de particules, surtout lorsque la conductivité augmente (milieu SCI2b). Des particules pyramidales riches en Fe ont été identifiées. Les analyses MET ont montré que la couche interne est composée de 2 à 5 couches de composition différente, superposées les unes sur les autres. Les interfaces sont plus ou moins poreuses selon les couches, mais restent beaucoup moins poreuses que celles formées dans le milieu 200SCI3b. Le rapport Ni/Cr varie de 10 à 0,75 selon les couches, et le Fe peut être totalement absent de certaines d'entre elles. Une couche d'oxyde constituée presque uniquement de Ni est continue sur toute la surface. La stœchiométrie suggère que toutes ces couches sont probablement constituées de spinelle  $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$  dont les rapports Cr/Fe varient selon les couches.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est thermodynamiquement stable dans les conditions de potentiel et de pH investiguées mais la stœchiométrie observée ne laisse pas envisager sa présence.

L'oxydation dans le milieu Sb s'est révélée particulièrement sensible à la microstructure, notamment à la présence de carbures de chrome intra- et intergranulaires et peut-être à l'appauvrissement en chrome des joints de grains et de la matrice autour des carbures. Les particules en surface sont de même nature

que dans les milieux 200SCIXb, pourtant de compositions chimiques très différentes. La répartition des particules en surface, et leur morphologie (notamment la longueur des filaments de Ni pour l'état STT) est pourtant très différente de celle observée dans les milieux 200SCIXb.

La conductivité influence la densité des particules formées en surface, avec plus de particules pour une conductivité croissante (concentrations en ions sulfate et chlorures croissantes) dans les milieux SCIXb et moins de particules pour une conductivité croissante (concentrations en ions chlorure croissantes) dans les milieux 200SCIXb. Ainsi, ce rôle de la conductivité sur la densité des particules d'oxyde en surface n'est pas monotone selon les espèces chimiques (ions sulfate, chlorures) présentes dans le milieu.

Une synthèse des observations est proposée pour les différents milieux sur la Figure 98.

Il est important de noter que, contrairement à certaines analyses en milieu primaire [140], aucun appauvrissement en chrome à l'interface métal/oxyde n'a été constaté.

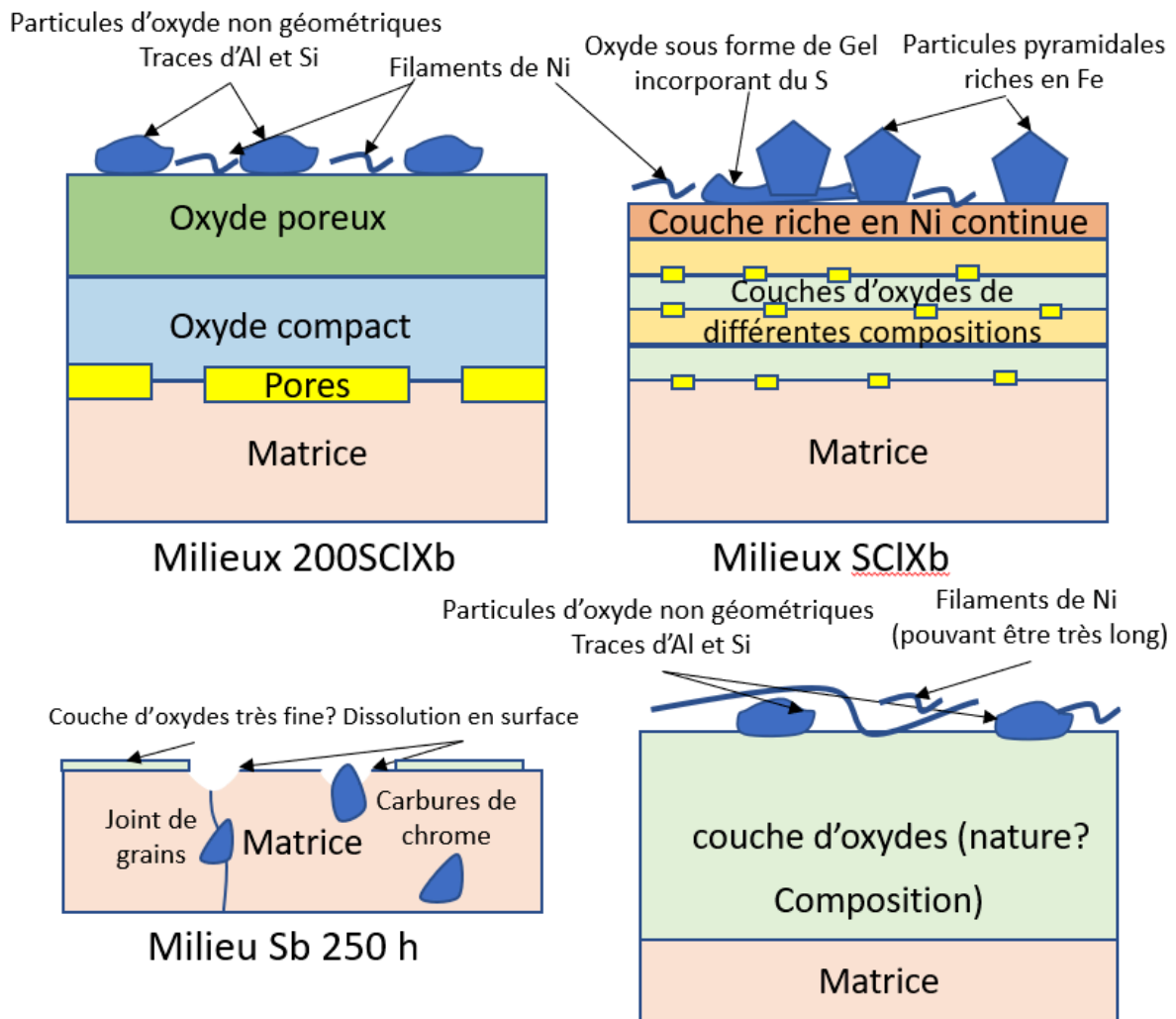


Figure 98 : schématisation des couches d'oxydes interne et externe dans les différents milieux basiques

## 2.2. Effet du milieu et de la microstructure de l'alliage 600 sur l'oxydation intergranulaire

Après avoir étudié les effets de la composition chimique et de la concentration des espèces sur l'oxydation vue de la surface, des observations en coupe ont été réalisées. Afin de construire un modèle de CSC intergranulaire du côté secondaire, les prochains résultats se focaliseront surtout sur l'oxydation

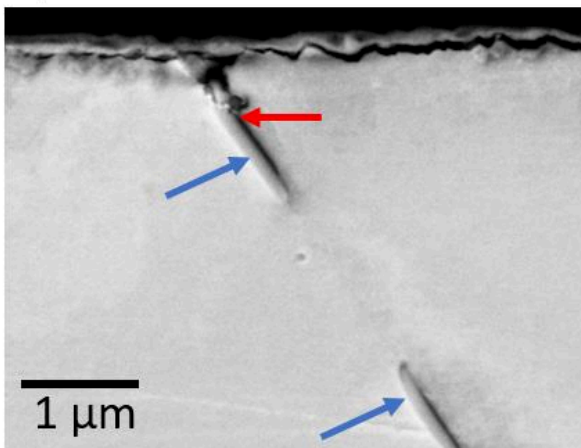
intergranulaire. Toutefois, les résultats précédents amèneront d'importants éléments de discussion sur la comparaison entre l'oxydation intergranulaire et les phénomènes d'oxydation de surface.

### 2.2.1. Morphologie des oxydes intergranulaires en milieu basique

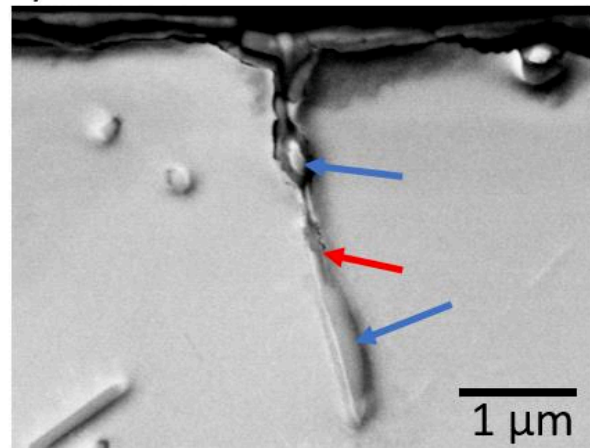
Dans le but de confirmer l'hypothèse d'un rôle prédominant des paramètres physiques sur la fissuration intergranulaire, et sur la première phase de ce processus qu'est l'oxydation intergranulaire, les pénétrations d'oxydes sur les plaquettes oxydées ont été caractérisées dans les milieux basiques présentant des compositions chimiques très variables.

#### 2.2.1.1. Effet du milieu sur l'oxydation intergranulaire

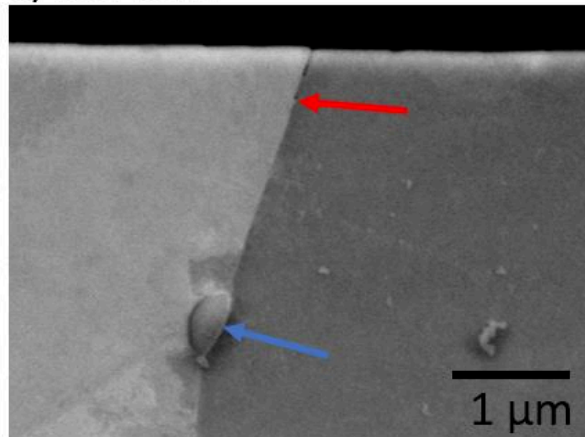
a) 200SCI1b 1000h



b) SCI1b 1000h



c) Sb 250h



d) Sb 1000h

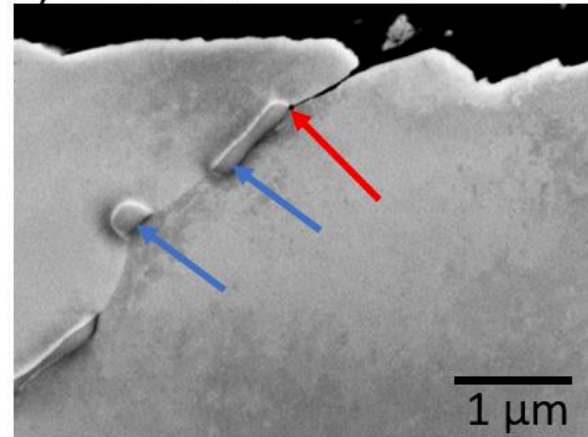


Figure 99 : images MEB BSE des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées sur les plaquettes à l'état MA après 1000h d'oxydation dans les milieux a) 200SCI1b, b) SCI1b, c) Sb (250h) et d) Sb. Les flèches bleues indiquent la présence de carbures intergranulaires et les flèches rouges de la fin de la pénétration d'oxydes.

D'un point de vue qualitatif, il ne semble pas y avoir d'effet prédominant de la composition chimique du milieu sur les pénétrations d'oxyde. Plusieurs points reviennent systématiquement dans tous les milieux :

- Les pénétrations sont généralement plus larges à l'ouverture que le long de l'intrusion d'oxyde (sauf pour le milieu Sb 250h, Figure 99 c)).
- Les pénétrations d'oxyde semblent plus larges autour des carbures que le long du joint de grains nominal (pour l'état MA les carbures sont facilement localisables par rapport aux autres états).
- L'oxyde intergranulaire peut contourner les carbures (Figure 99 b)) ou semble parfois s'arrêter

à leur niveau (Figure 99 a) et d)).

Il n'y a pas de différence majeure de dépendance de la morphologie des pénétrations d'oxyde selon les différents milieux et la durée d'exposition, sauf dans le milieu Sb, comme présenté sur la Figure 99 c) et d). Dans ce cas, la largeur de l'oxyde en surface sur l'échantillon à l'état MA oxydé dans le milieu Sb après 250h semble presque nulle contrairement à 1000h. Cela est cohérent avec les observations de surface où le joint de grains observé semblait très peu corrodé en largeur sur ses parties dépourvues de précipités (Figure 87 a)).

La Figure 100 montre, en coupe, deux pénétrations d'oxyde faisant bien apparaître l'oxyde intergranulaire après 250h d'exposition au milieu Sb, où de la dissolution apparaissait (Figure 87). Tout d'abord, ces images confirment bien que la couche d'oxyde interne est soit absente, soit par endroit inférieure à 50 nm d'épaisseur. Au niveau des joints de grains, de l'oxyde intergranulaire est bien présent autour d'un carbure intergranulaire (Figure 100 a). Ainsi, la dissolution qui paraissait observée depuis la surface ne semble pas systématique. Pour l'état S2, la présence d'un « creux » au niveau d'un joint de grains est visible sur la Figure 100 b), mais n'est pas systématique. Cette « cuvette » pourrait agir comme un concentrateur de contraintes au niveau du joint de grains. Un phénomène de dissolution n'est pas exclu dans le milieu Sb mais sa présence semble se limiter à 200 à 300 nm de profondeur à l'ouverture des joints de grains oxydés. Pour tous les autres milieux, de l'oxyde intergranulaire remplit systématiquement le joint de grains même au niveau de l'ouverture où une quasi-continuité pouvait être observée avec la couche d'oxyde interne de part et d'autre des pénétrations d'oxydes. Ce constat est également valable dans le milieu Sb après 250h ou 1000h d'oxydation, donc la dissolution ne concernerait que les premiers stades de la corrosion du matériau.

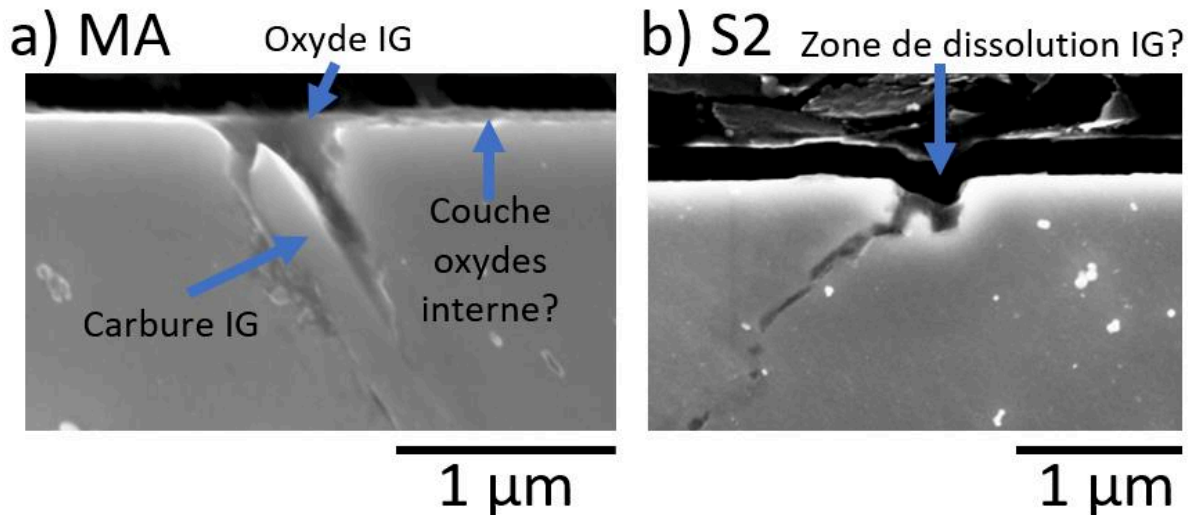


Figure 100 : images MEB SE InLens (pour avoir une meilleure résolution) de pénétrations d'oxydes après 250h d'oxydation dans le milieu Sb pour les états a) MA et b) S2

### 2.2.1.2. Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire

D'un point de vue qualitatif, la microstructure semble affecter l'oxydation intergranulaire. Des exemples de pénétrations d'oxyde formées après 1000h dans le milieu SCI1b sont présentés sur la Figure 101. Les tendances observées sont valables pour tous les milieux.

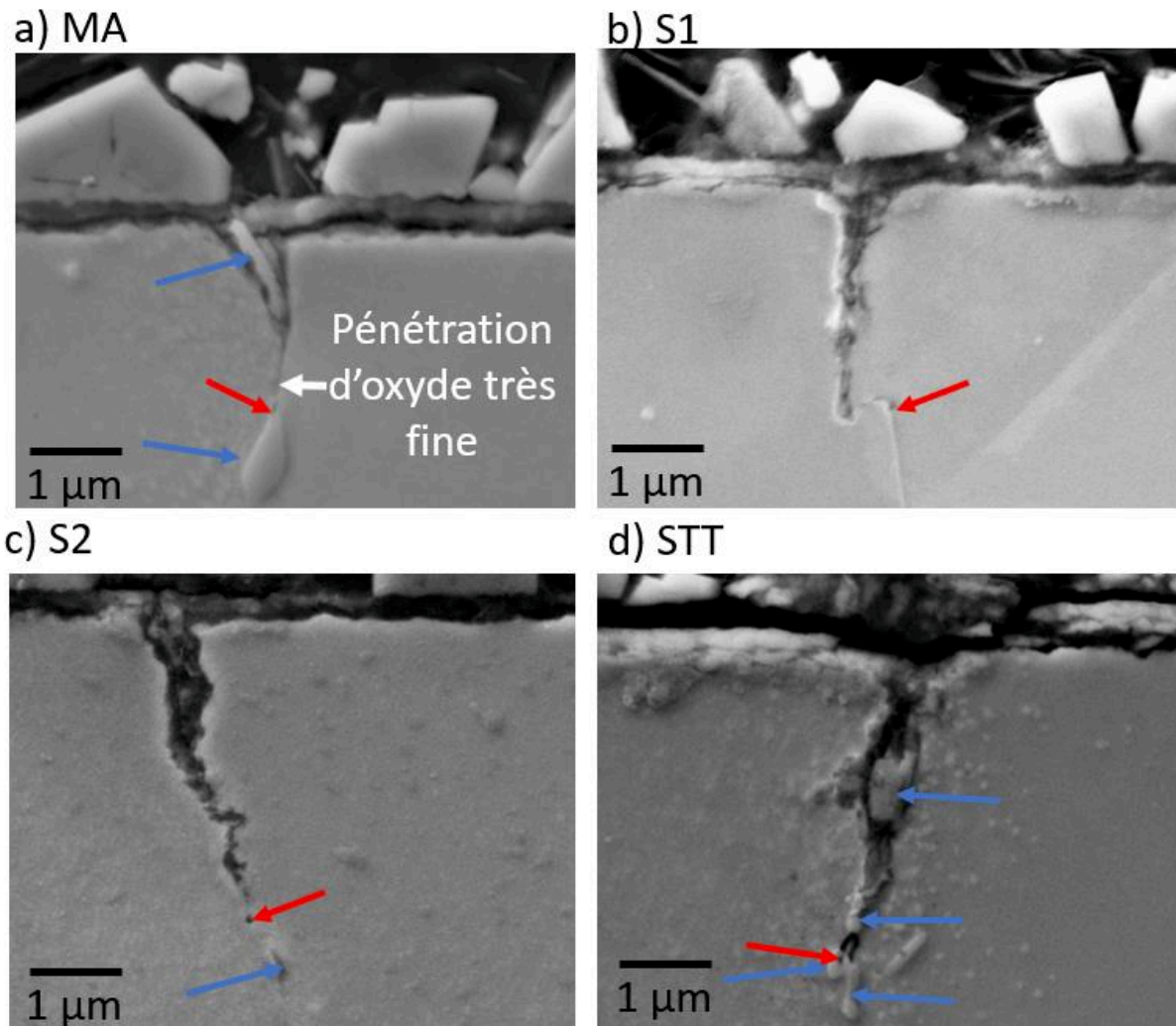


Figure 101 : images MEB BSE de joints de grains oxydés observés en coupe transverse sur des plaquettes exposées au milieu SCI1b pendant 1000h dans les états a) MA, b) S1, c) S2 et d) STT

Pour l'état MA, les pénétrations d'oxyde sont larges en surface (jusqu'à plus de 1 µm) mais s'affinent généralement dans le joint de grain comme montré précédemment (Figure 99).

Pour les états présentant un appauvrissement intergranulaire plus ou moins marqué et un GBC presque deux fois supérieur à l'état MA, les pénétrations d'oxyde sont également plus larges en surface que le long du défaut (Figure 101 b), c) et d)). Il convient de noter que le GBC étant plus important pour les matériaux STT, S1 et S2 que pour l'état MA, la probabilité pour que l'oxyde intergranulaire entoure un carbure est plus élevée. Ainsi, si l'oxyde est plus étendu autour des carbures intergranulaires, il va paraître plus large tout le long du défaut intergranulaire.

Une analyse statistique présentée par la suite permettra d'apprécier l'effet des carbures et de l'appauvrissement en chrome sur les profondeurs d'oxydation atteintes.

### 2.2.2. Composition chimique des oxydes intergranulaires formés sur l'état S2

Des analyses chimiques des pénétrations d'oxyde intergranulaire ont été réalisées au MET sur 2 lames minces extraites sur des plaquettes à l'état S2, exposées au milieu 200SCI3n et SCI1b pendant 1000h. L'objectif est d'identifier un éventuel effet du milieu comme observé pour les couches de surface, et de déterminer les limites d'une approche via des paramètres physiques, de l'oxydation et de la fissuration de l'alliage 600 dans ces types de milieux.

### 2.2.2.1. Milieu 200SCI3b pauvre en ions sulfate

La pénétration d'oxyde caractérisée ici est la pénétration B notée PenB sur la Figure 91 (où les pénétrations sont visibles en entier), et réindiquée sur la Figure 102. Une vue globale de PenB est présentée sur la Figure 103. Cette figure montre globalement que la pénétration d'oxyde est plus large proche de l'ouverture que sur le reste du défaut, et que plusieurs zones (indiquées par des flèches bleues) intergranulaire non oxydées sont présentes le long de la pénétration d'oxydes. Pour les figures qui suivront, la pénétration d'oxydes sera ensuite orientée dans le sens vertical.

La Figure 102 met en évidence plusieurs éléments discutés sur les couches d'oxyde de surface qui se retrouvent sur les pénétrations d'oxyde :

- La couche compacte observée en surface à l'interface métal/oxyde se prolonge dans les pénétrations d'oxydes. La couche poreuse observée en extrême surface se situe au centre de la pénétration, au niveau de l'ancien joint de grains.
- Des pores sont présents à l'interface métal/oxyde à l'ouverture de la pénétration d'oxyde, mais leur présence s'atténue jusqu'à devenir nulle après quelques centaines de nanomètres dans les pénétrations d'oxyde.

La surface (interface oxyde/milieu) semble être à la même hauteur tout le long de la lame, aussi bien au-dessus des grains qu'au-dessus de la pénétration d'oxyde. Cela exclut, pour ce milieu au moins, la réminiscence d'une dissolution intergranulaire comme observée dans le milieu Sb après 250h, et qui ferait apparaître une forme de « cuvette » à la surface émergente du joint de grains.

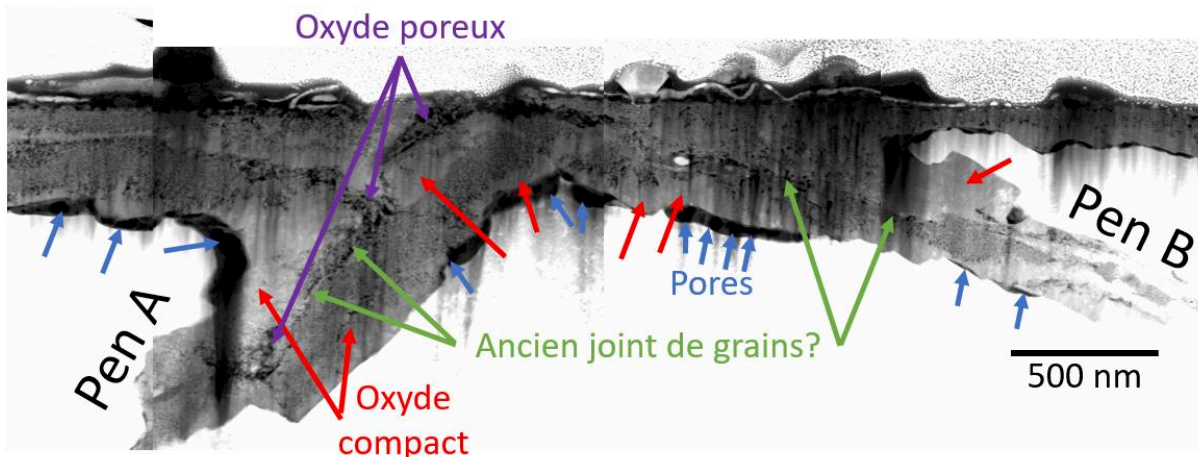


Figure 102 : image STEM HAADF des pénétrations d'oxydes à proximité de la surface sur la lame mince extraite sur une plaquette à l'état 2 dans le milieu 200SCI3b

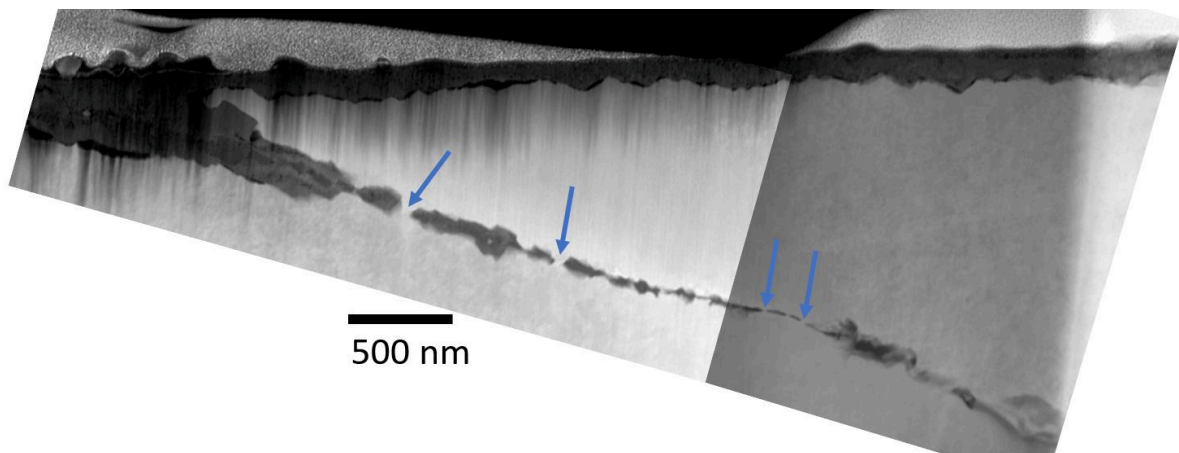


Figure 103 : vue globale de la pénétration d'oxyde PenB sur la lame mince extraite sur une plaquette à l'état S2 dans le milieu 200SCI3b. les flèches bleues indiquent des zones intergranulaire non oxydées

L'image STEM-HAADF de la Figure 104 met en évidence des contrastes différents à l'intérieur de la pénétration d'oxydes à proximité de la surface. Des zones sombres sont observées au centre, à ce qui semble être l'ancienne position du joint de grains, alors que des zones plus claires sont visibles proches de la matrice. Quelques pores sont également présents à l'une des interfaces métal/oxyde. Le profil EDS de la Figure 104 montre que la partie sombre est plutôt riche en Cr (20% at Cr, 8% at Ni et 5% at Fe) alors que la partie claire est plutôt riche en Ni (20% at Ni, 12% Cr et 5% Fe). De très légères traces de Na sont présentes dans la partie riche en Cr, avec quelques signaux supérieurs à 2% at. Les pics d'éléments mineurs à l'interface métal/oxyde est probablement un artefact dû à la présence de porosité. Les zones sombres riches en oxyde de Cr pourraient correspondre à des anciens carbures oxydés. Il faut noter que des carbures partiellement oxydés ne sont pas localisables dans la pénétration d'oxyde, ils ont donc été totalement oxydés.

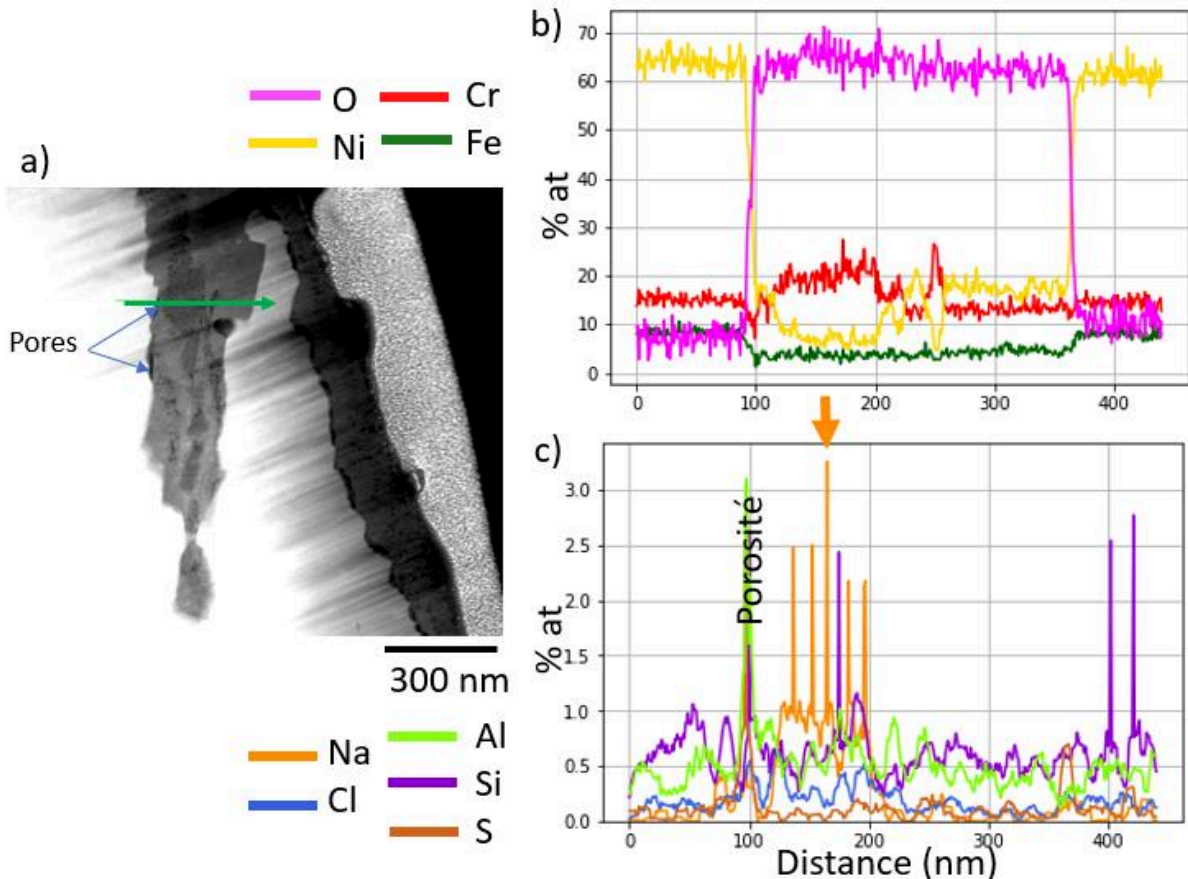


Figure 104 : a) image STEM HAADF sur le début de la pénétration B, b) profil EDS des éléments Ni, Cr, Fe et O et c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na et Cl

Plus bas sur la pénétration d'oxydes, un profil EDS (Figure 105 b) et d)) montre encore cette alternance de couches dans l'oxyde intergranulaire, avec une couche à ratio Cr/Ni d'environ 2 à l'interface métal oxyde, une couche avec un ratio inverse, puis une couche à ratio Cr/Ni de 2, et cela de manière symétrique. Un pic important de Na est détecté au centre de la pénétration d'oxyde, qui correspond probablement à l'ancienne position du joint de grains. Des pics de S sont visibles aux interfaces métal/oxydes uniquement, même si l'on reste en dessous de 1% at ce qui invite à prendre des précautions. Comme en surface, aucun appauvrissement en chrome n'est visible aux interfaces métal/oxyde.

Deux zones non oxydées dans le plan d'observation sont visibles sur la Figure 105 a), et un profil EDS a été réalisé perpendiculairement au joint de grains sur une de ces zones. Les teneurs en Cr et Fe sont quasi-nulles. Ces zones sont donc constituées de nickel métallique pur. Elles semblent avoir été contournées par l'oxyde, l'oxyde intergranulaire s'étant peut-être propagé dans d'autres zones en pompant le Cr qui était présent immédiatement à proximité. En effet, des taux de Cr aussi bas n'ont



jamais été identifiés lors de l'analyse du matériau initial. Des zones non oxydées montrant un aspect discontinu dans le plan d'observation étaient également visibles sur les observations MEB sur des échantillons massifs après 1000h d'exposition dans ce milieu, particulièrement pour l'état S2.

Sur l'autre pénétration d'oxyde, des pores ont également été mis en évidence à l'interface métal/oxyde à proximité de la surface. La succession de couches riches en Ni puis en Cr au centre de la pénétration d'oxyde a également été notée.

Pour résumer, l'oxyde intergranulaire est composé d'oxyde plutôt riche en Cr au centre des pénétrations d'oxydes, probablement à l'ancienne position du joint de grains et des carbures intergranulaires. De part et d'autre, l'oxyde est plus riche en Ni. Des traces de Na sont présentes au centre des pénétrations d'oxyde. Des traces de S sont visibles aux interfaces métal/oxyde intergranulaire et le taux de Cl reste assimilable au bruit dans tout le défaut intergranulaire. Des zones non oxydées semblent conduire à un aspect discontinu dans le plan de la pénétration d'oxydes.

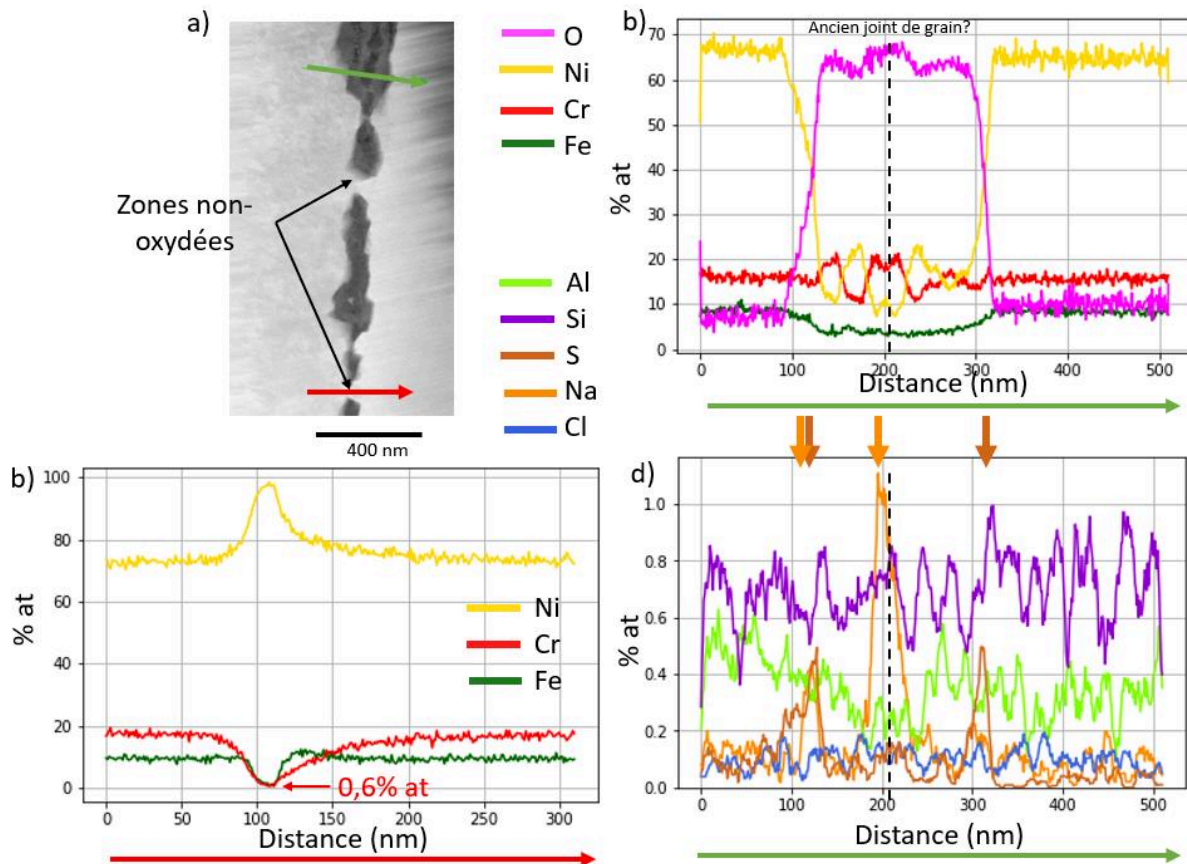


Figure 105 : a) image STEM HAADF acquise à mi-profondeur de la pénétration B, b) profil EDS des éléments Ni, Cr, Fe et O et c) des éléments mineurs Al, Si, S, Na et Cl. Les pics d'éléments mineurs sont montrés par des flèches de même couleur que l'élément

### 2.2.2.2. Milieu SCI1b riche en ions sulfate et chlorure

Des pénétrations d'oxydes ont également été caractérisées sur la lame FIB extraite sur une plaquette exposée au milieu SCI1b, même si une dégradation de la lame entre deux séances d'observation a empêché de réaliser des analyses approfondies.

La Figure 106 montre des micrographies MET en fond clair de la pénétration d'oxyde PenB. Les 5 sous-couches identifiées précédemment en surface du grain C sont reportées (Figure 97). Comme pour la lame précédente, les couches d'oxyde de surface se prolongent localement en profondeur. La couche 1 s'arrête au niveau de la pénétration d'oxydes, mais les couches 2, 3 et 4 sont dans la continuité de l'oxyde intergranulaire. La couche 5 (oxyde de Ni) est bien continue tout le long de la lame, comme visible sur cette figure, aussi bien au-dessus des grains qu'au-dessus des pénétrations d'oxydes.

A proximité de la surface, la pénétration d'oxyde est constituée d'une partie centrale compacte, continue avec la couche 4, entourée de manière symétrique par une couche poreuse (correspondant à la couche de surface 3). Une couche compacte (continue avec la couche 2) est ensuite présente à l'interface avec l'alliage. Au-delà d'une certaine profondeur, cette structuration de l'oxyde intergranulaire s'amincit jusqu'à disparaître et la présence de pores n'est plus visible dans la pénétration d'oxydes.

Des cartographies EDS (Figure 107) réalisées sur cette zone montrent bien la présence de ces pores, qui forment un réseau presque continu isolant la partie centrale de la pénétration d'oxyde. Ces images laissent présager la mauvaise tenue mécanique en ouverture de cette zone : une contrainte probablement très faible suffirait à l'ouverture d'un défaut intergranulaire. Les cartographies montrent un oxyde contenant du Cr, du Fe et possiblement du Ni (les cartographies ne sont pas quantitatives et à manipuler avec précaution, le signal du Ni dans les oxydes étant comparé aux 70% de la matrice).

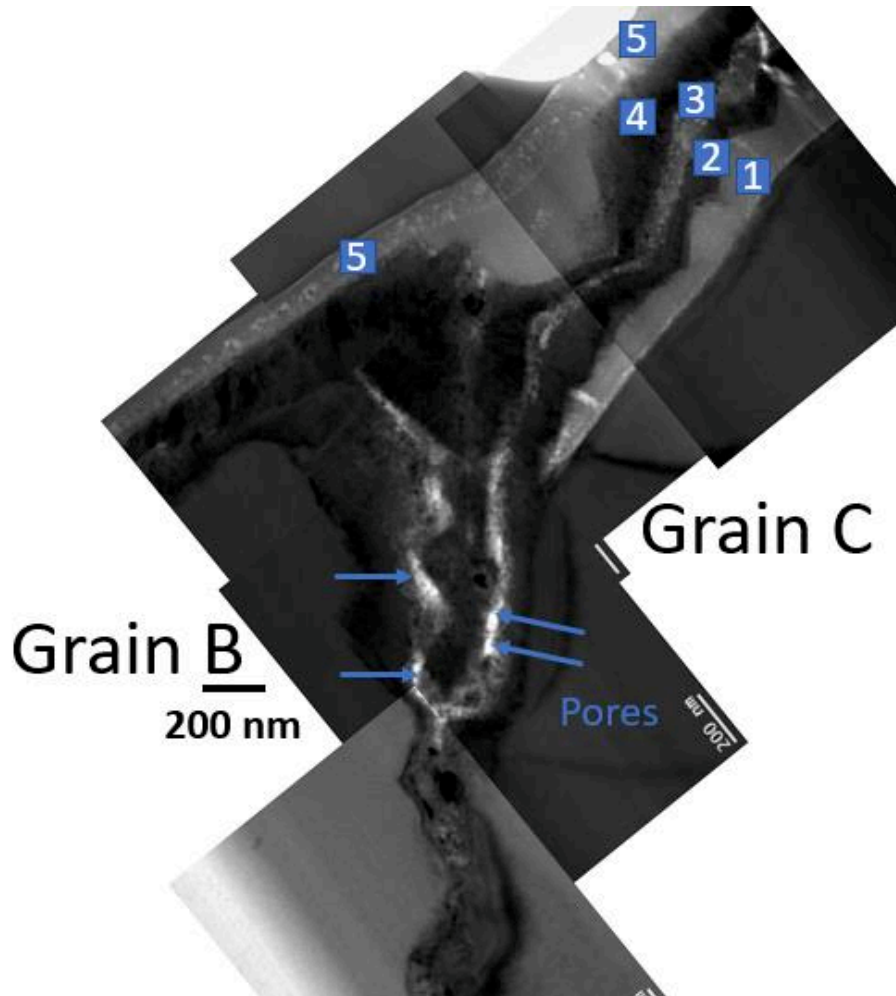


Figure 106 : image MET en fond clair du début de Pen B

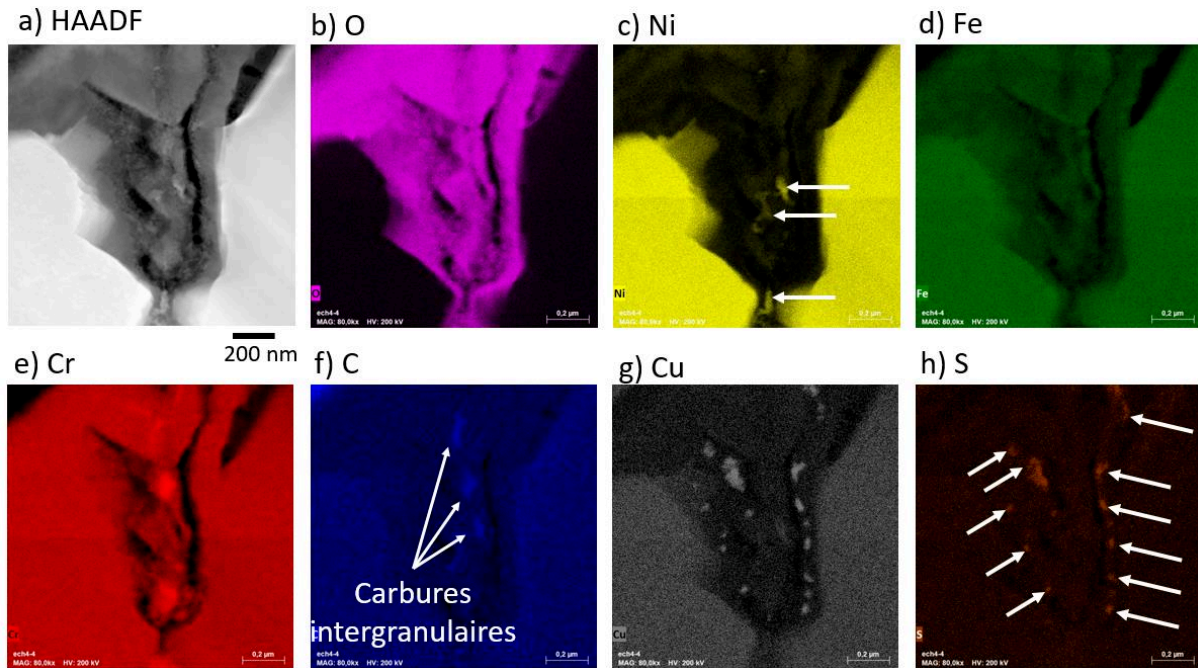


Figure 107 : a) image HAADF sur PenB, cartographies des éléments b) O, c) Ni, d) Fe, e) Cr, f) Cu et g) S. Les flèches blanches indiquent des surconcentrations de l'élément considéré

Des zones riches en C et Cr laissent penser que les carbures intergranulaires n'ont pas été totalement oxydés et peuvent être toujours présents. La présence de petits îlots de Ni dans l'oxyde (Figure 107 et Figure 108 c)) pourrait être due à la formation d'un oxyde très riche en Cr proche des carbures, et au rejet du Ni présent au front d'oxydation [24,117] (ceci a également été observé dans un oxyde intergranulaire sur la lame exposée au milieu 200SCI3b). Contrairement aux pénétrations d'oxyde observées sur la lame exposée au milieu 200SCI3b, des îlots de Cu et de S ont été repérés dans les oxydes intergranulaires comme visible sur les Figure 107 g) et h). Ces deux éléments apparaissent systématiquement ensemble dans les pénétrations d'oxyde, répartis de part et d'autre des pores dans les joints de grains décrits précédemment. Des zones très riches en Cu et en S ont également été repérées tout au fond de la pénétration d'oxyde comme visible sur la Figure 108. Cette figure montre également des zones oxydées très riches en Cr et d'autres moins riches en Cr dans le joint de grains, ce qui laisserait également penser, comme pour le milieu 200SCI3b, que l'oxyde intergranulaire n'a pas la même composition dans toute la pénétration d'oxyde.

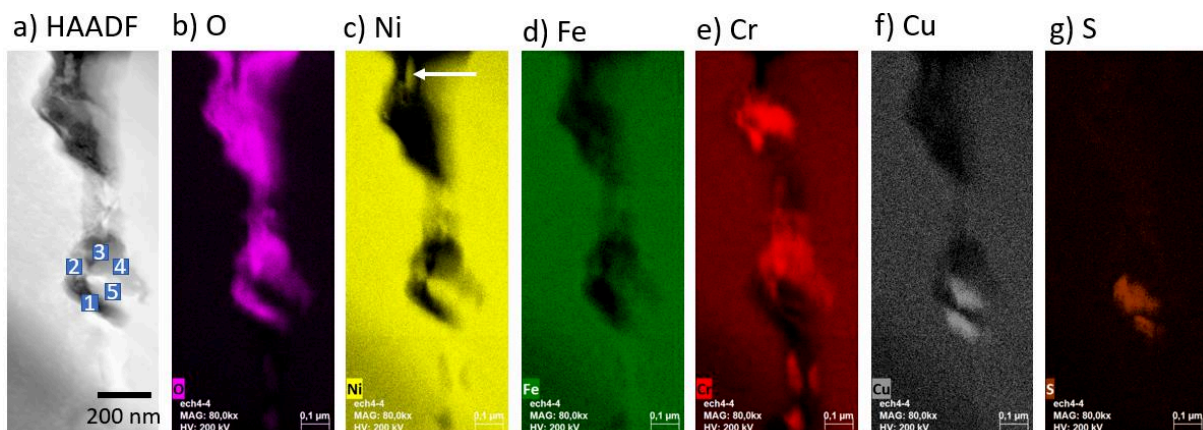


Figure 108 : a) image HAADF de la pointe de pénétration, cartographies des éléments b) O, c) Ni, d) Fe, e) Cr, f) Cu et g) S. Les numéros indiquent des pointés EDS

Des pointés réalisés sur la pénétration d'oxydes sur la Figure 108 a) sont présentés dans le Tableau 37. Certains pointés montrent un ratio Ni/Cr d'environ 2 (pointés 1 et 2), avec un ratio S/Cu de 2. Les sulfures de cuivre stables sont CuS ou Cu<sub>2</sub>S. Toutefois cela ne consommerait que la moitié ou le quart

du soufre détecté (voir les ratios atomiques du Tableau 37), et le soufre restant pourrait être incorporé à l'oxyde sans former d'autres phases (sulfures de nickel par exemple). Le pointé 3 montre un ratio Cr/Ni supérieur à 4, ce qui a aussi pu être observé localement sur les oxydes intergranulaires dans le milieu 200SCI3b. Le pointé 5 correspond à la composition de la matrice.

Tableau 37 : quantification EDS associés aux pointés présentés sur la Figure 108

%at	O	Ni	Cr	Fe	S	Cu	Cl	Na	Al	Si	Mn
1	23,1	28,8	15,7	2,7	18,7	9,5	0,4	0,1	0,4	0,1	0,3
2	34,2	29,2	18,9	3,3	7,3	3,7	0,2	0,3	0,5	0,1	0,9
3	50,2	8,2	33,6	4,3	0,7	1,0	0,3	0,2	0,2	0,5	0,5
4	30,7	33,2	25,9	6,8	0,5	1,2	0,3	0,0	0,2	0,6	0,6
5	1,3	74,0	12,9	8,7	0,7	0,8	0,5	0,0	0,2	0,5	0,0

### 2.2.2.3. Synthèse de la caractérisation chimique des pénétrations d'oxyde dans les milieux 200SCI3b et SCI1b

La lame mince prélevée au FIB sur une plaquette à l'état S2 exposée pendant 1000h au milieu 200SCI3b et observée au MET a permis d'obtenir de nombreuses informations sur la composition des oxydes de surface et des pénétrations intergranulaires.

Deux pénétrations d'oxyde intergranulaires ont été observées sur cette lame. Plusieurs éléments semblent récurrents au cours de l'analyse :

- Des couches d'oxyde alternativement riches en Cr et en Ni sont observées aussi bien en surface que dans les pénétrations.
- Il existe à l'émergence des pénétrations d'oxydes une continuité entre les couches d'oxyde de surface et les oxydes intergranulaires.
- Un oxyde riche en Cr est observé au centre des pénétrations d'oxyde, là où semblait se situer la position initiale du joint de grains. Au sein de cet oxyde, une zone plus riche en Ni est parfois observée.
- Le S est plutôt localisé aux interfaces métal/oxyde, généralement dans des zones plus riches en Cr qu'en Ni.
- Une des pénétrations d'oxydes sur la lame prélevée sur l'échantillon oxydé en milieu 200SCI3b présente un aspect discontinu avec la présence de Ni presque pur entre des îlots d'oxydes.

Dans le milieu SCI1b, la présence de porosité à l'ouverture des deux pénétrations d'oxydes à l'interface entre deux couches d'oxydes (et non à l'interface métal/oxyde comme pour le milieu 200SCI3b) était remarquable. Cela pourrait potentiellement être dû à un effet de préparation, mais ces pores semblent également présents sur les images MEB prises en coupe sur l'échantillon massif (Figure 109). La présence de ces pores sera rediscutée dans la partie traitant de l'amorçage de fissures.

La présence de Cu corrélée avec du S a été remarquée à l'intérieur des pénétrations d'oxyde pour la lame prélevée sur l'échantillon oxydé en milieu SCI1b. Des traces de Cu ont été confirmées à la surface de la lame prélevée dans l'échantillon oxydé dans le milieu 200SCI3b mais cet élément n'a pas été repéré dans la pénétration d'oxyde. Des carbures intergranulaires partiellement oxydés ont également été observés dans l'échantillon oxydé en milieu SCI1b, alors qu'ils étaient totalement oxydés dans l'oxyde intergranulaire formé dans le milieu 200SCI3b.

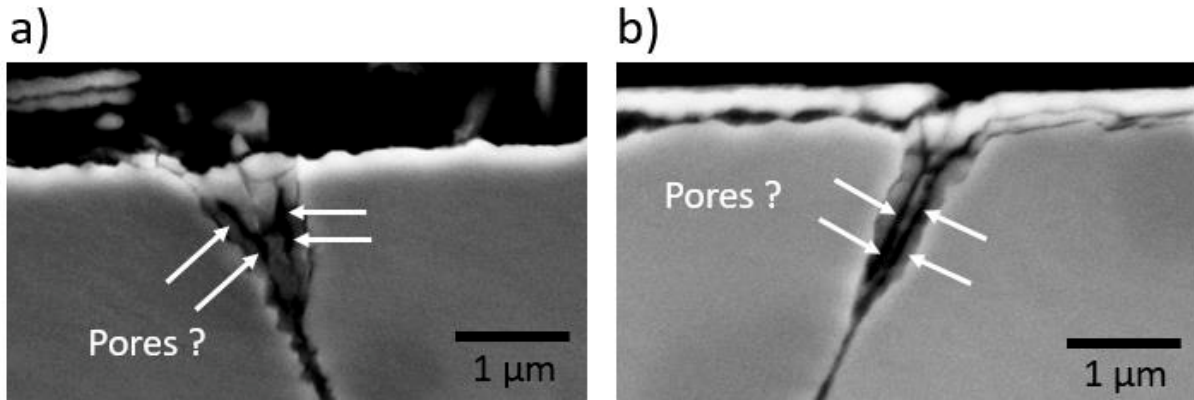


Figure 109 : a) et b) images MEB SE de pénétrations d'oxydes après 1000h d'oxydation de l'état S2 dans le milieu SC11b

### 2.3. Effet des paramètres physico-chimiques du milieu et de la microstructure sur la cinétique d'oxydation intergranulaire

Afin de quantifier l'effet des différents paramètres (conductivité, composition chimique) du milieu et l'effet de l'état du joint de grains (carbures intergranulaires, appauvrissement en chrome), entre 20 et 50 joints de grains ont été observés en coupe pour chaque condition. Sur les plaquettes dans les états S1, S2 et STT, la totalité de la zone disponible sur la coupe transverse est observée (12 mm), la taille de grains moyenne étant proche de 200 µm. Sur l'état MA, des observations sont réalisées jusqu'à obtenir un nombre de joints de grains oxydés satisfaisant.

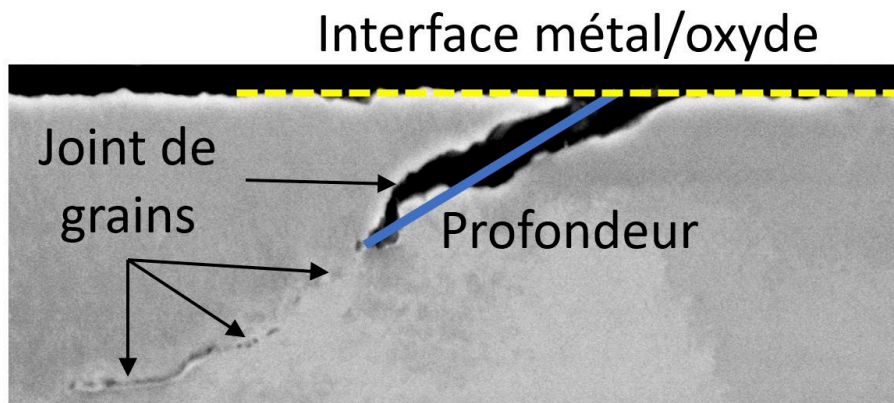


Figure 110 : méthodologie de mesure des profondeurs de pénétrations d'oxyde

Les profondeurs de pénétrations d'oxyde ont été mesurées comme montré sur la Figure 110. La longueur oxydée est définie comme la distance la plus courte entre le front d'oxydation intergranulaire en suivant le mieux possible le joint de grains. Cette longueur sera considérée comme la profondeur oxydée lors de l'étape de modélisation de la cinétique oxydation, par conservatisme.

Dans ce qui suit, la distribution des profondeurs de pénétrations mesurées ainsi que la valeur moyenne seront présentées pour toutes les conditions considérées. La valeur médiane a également été calculée pour chacune des conditions et présentait un écart de moins de 200 nm à la moyenne dans tous les cas. Ainsi, seule la valeur moyenne sera conservée. L'Annexe 2 présente des données complémentaires sur les mesures des profondeurs de pénétrations d'oxyde, telles que les profondeurs moyennes, maximales et médianes, le rapport profondeur projetée/profondeur et le pourcentage de joints de grains oxydés par conditions.

#### 2.3.1. Composition chimique du milieu

Pratiquement 100% des joints de grains sont oxydés dans les différents milieux après 250 et 1000h d'essai, sauf pour l'état MA après 250h dans le milieu Sb où environ 15% des joints de grains ne sont

pas oxydés. Les valeurs moyennes qui seront présentées sont relatives à la totalité des joints de grains observés, et peuvent donc inclure des joints de grains non oxydés.

Le premier point à évaluer pour la construction d'un modèle basé sur des paramètres physiques est la prédominance éventuelle d'un effet des paramètres physiques sur celui de la composition chimique du milieu. Il a été observé que la nature et la densité des oxydes de surface dépendaient fortement de la composition du milieu. A l'inverse, sur les observations en coupe, la morphologie des pénétrations d'oxydes ne semble pas être influencée par la nature du milieu.

Les milieux 200SCI2b, Sb et SCI1b présentent tous une conductivité à 25°C proche de 70-90 mS/cm. Les différences de pH sont faibles entre ces milieux et le potentiel d'électrode est supposé réducteur du fait de la préparation des milieux sous atmosphère d'azote et l'ajout d'hydrazine. En première approximation, nous considérerons donc qu'ils présentent des paramètres physico-chimiques similaires. En revanche, ils sont de composition différente, avec un rapport sulfates/chlorures très variable, jusqu'à l'absence d'ions chlorure pour le milieu Sb.

La Figure 111 a) présente les mesures de profondeur de pénétrations d'oxyde pour l'état STT après 250h et b) 1000h dans les milieux rappelés ci-dessus en fonction de la conductivité mesurée à 25°C en fin d'essai après chacune des durées d'exposition. Les profondeurs de pénétrations d'oxyde (moyennes et distribution), ne dépendent pas, au premier ordre de la nature du milieu, mais semblent relativement constantes dans cette gamme de conductivité. Ces résultats sont également valables pour l'état MA.

Pour l'état S1, la moyenne des profondeurs de pénétrations d'oxydes est plus faible dans le milieu Sb par rapport aux autres milieux à conductivité équivalente. En revanche, ils ne sont pas valables pour l'état S2 pour le milieu SCI1b pour des raisons qui seront discutées par la suite. La dispersion des profondeurs maximales reste assez importante.

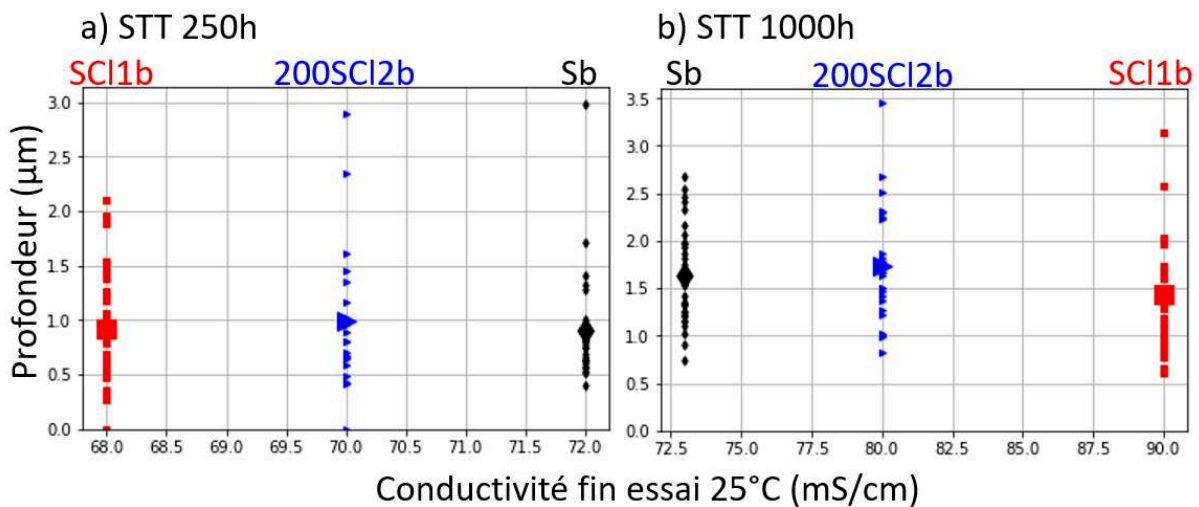


Figure 111 : profondeurs des pénétrations d'oxydes intergranulaires pour l'état STT en fonction de la conductivité en fin d'essai dans 3 milieux après 1000h d'exposition présentant des paramètres physico-chimiques proches mais de composition chimique très différente. Les gros points représentent les moyennes

Ces résultats montrent qu'à paramètres physico-chimiques constants (conductivité, pH et potentiel d'électrode), les profondeurs de pénétrations d'oxyde sont similaires et ne dépendent pas au premier ordre de la composition chimique du milieu. Ces tendances mériteraient toutefois d'être vérifiées dans d'autres milieux.

### 2.3.2. Microstructure

Les analyses qualitatives des images MEB ont mis en évidence des interactions entre oxyde intergranulaire et carbures, et possiblement avec les zones appauvries en chrome. La Figure 112 présente les profondeurs de pénétrations d'oxyde pour les différents états métallurgiques après 1000h d'exposition au milieu SCI1b en fonction a) du %<sub>at</sub> de Cr moyen aux joints de grains et b) du GBC.

En considérant les états S1, STT et S2, il apparaît sur la Figure 112 a) que les profondeurs de pénétrations moyennes, minimales et maximales sont plus importantes sur l'état S2 que pour les deux autres états. Il a été observé au MET, même si les valeurs moyennes sont assez proches, que l'état S2 présentait des appauvrissements en Cr sur certains joints de grains, plus importants (de l'ordre de 14% at, amenant le taux de Cr intergranulaire à 4-5%) que sur les états S1 et STT. Il est à noter que l'écart de profondeurs de pénétrations d'oxydes entre les milieux S1, S2 et STT n'est pas toujours aussi important pour les autres milieux.

Comme décrit dans l'état de l'art, les carbures intergranulaires sont connus pour ralentir la cinétique d'oxydation du côté primaire dans les alliages base nickel. Au vu des considérations précédentes sur l'appauvrissement en chrome, l'effet protecteur des carbures intergranulaires semble également efficace dans les milieux secondaires en comparant les états MA et STT. En effet, l'état MA ne présente pas d'appauvrissement en chrome alors que l'état STT présente un taux de chrome intergranulaire médian de 10% at, et un GBC de 0,25 contre 0,55 pour l'état STT. Pourtant, les profondeurs d'oxydation moyennes, minimales et maximales sont similaires sur les deux matériaux. Ainsi, la proportion plus importante de carbures intergranulaires sur l'état STT par rapport à l'état MA semble contrebalancer l'effet de l'appauvrissement en chrome des joints de grains (absent sur l'état MA).

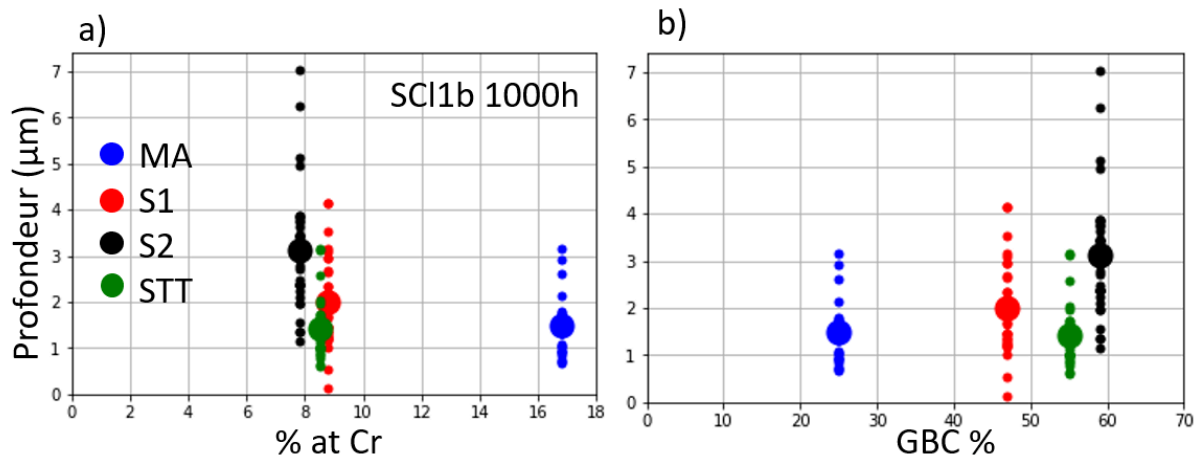


Figure 112 : profondeurs des pénétrations intergranulaires d'oxyde mesurées sur les plaquettes après 1000h d'exposition au milieu SCI1b en fonction a) du taux de Cr aux joints de grains (% at.), b) du GBC. Les gros points représentent les moyennes

Afin de confirmer ces résultats, il serait intéressant d'élaborer des matériaux possédant les caractéristiques suivantes :

- un matériau avec un GBC proche de 60% at sans appauvrissement en Cr intergranulaire.
- un matériau avec un GBC le plus faible possible (tenté sur l'état SA mais comme décrit dans la partie matériaux de très petits carbures ont quand même précipité et amené à un GBC de l'ordre de 21%).

Pour compléter cette analyse, la Figure 113 présente le pourcentage de pénétrations d'oxyde ayant atteint au moins le premier carbure et arrêtées sur un carbure intergranulaire, le premier ou un autre carbure rencontré dans le joint de grains. L'étude est faite sur le matériau à l'état MA qui présente le GBC le plus faible et pour lequel les carbures restent toujours visibles, y compris après oxydation. Dans toutes les conditions, plus de 50% des pénétrations d'oxydes ayant rencontré un carbure s'arrêtent sur un carbure. Ce pourcentage monte jusqu'à 100% pour certaines conditions d'essais. Le GBC de ce matériau étant de l'ordre de 25%, un arrêt aléatoire des pénétrations d'oxyde conduirait à une fréquence d'arrêt de l'oxyde sur un carbure égale à 25%. Ceci est bien en deçà des fréquences observées sur la Figure 113, signe d'une interaction privilégiée entre oxyde intergranulaire et carbures de chrome. Ainsi cette analyse semble bien confirmer que les carbures participent à ralentir l'oxydation intergranulaire.

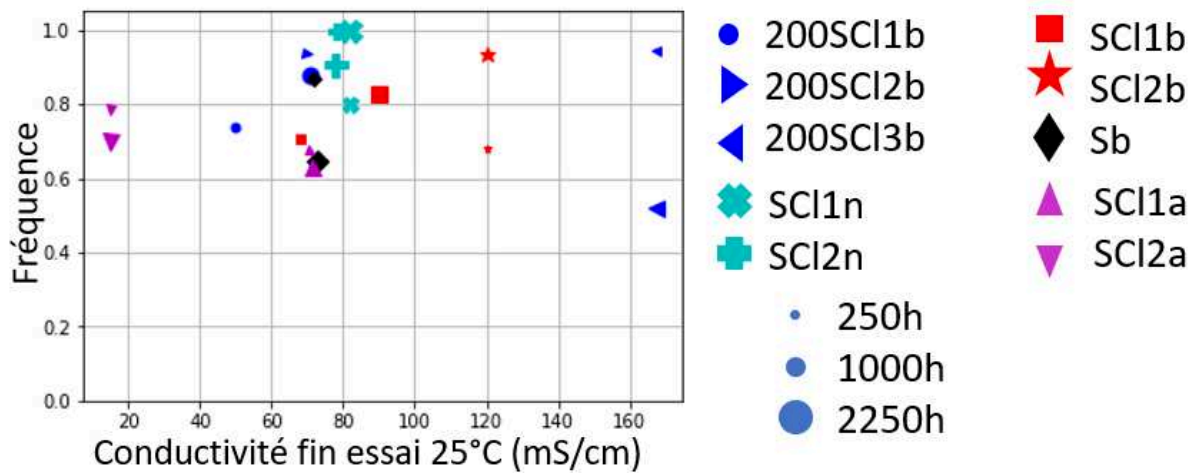


Figure 113 : pourcentage de pénétrations d'oxydes ayant atteint au moins un carbure ET s'arrêtant sur un carbure intergranulaire (le premier ou un suivant) pour l'état MA exposé aux différents milieux

### 2.3.3. Conductivité

Les milieux basiques ont été définis afin d'avoir une gamme de conductivités comprises entre 70 et 170 mS/cm à 25°C. D'après le paragraphe 2.3.1 de ce chapitre, à paramètres physico-chimiques équivalents, la composition chimique du milieu (dans la gamme de milieux testés) a peu d'effet sur les profondeurs de pénétrations, du moins pour les états STT et MA. Dans ce qui suit, une possible dépendance des profondeurs de pénétrations d'oxyde à la conductivité, indépendamment de la composition chimique du milieu, sera donc étudiée en premier lieu.

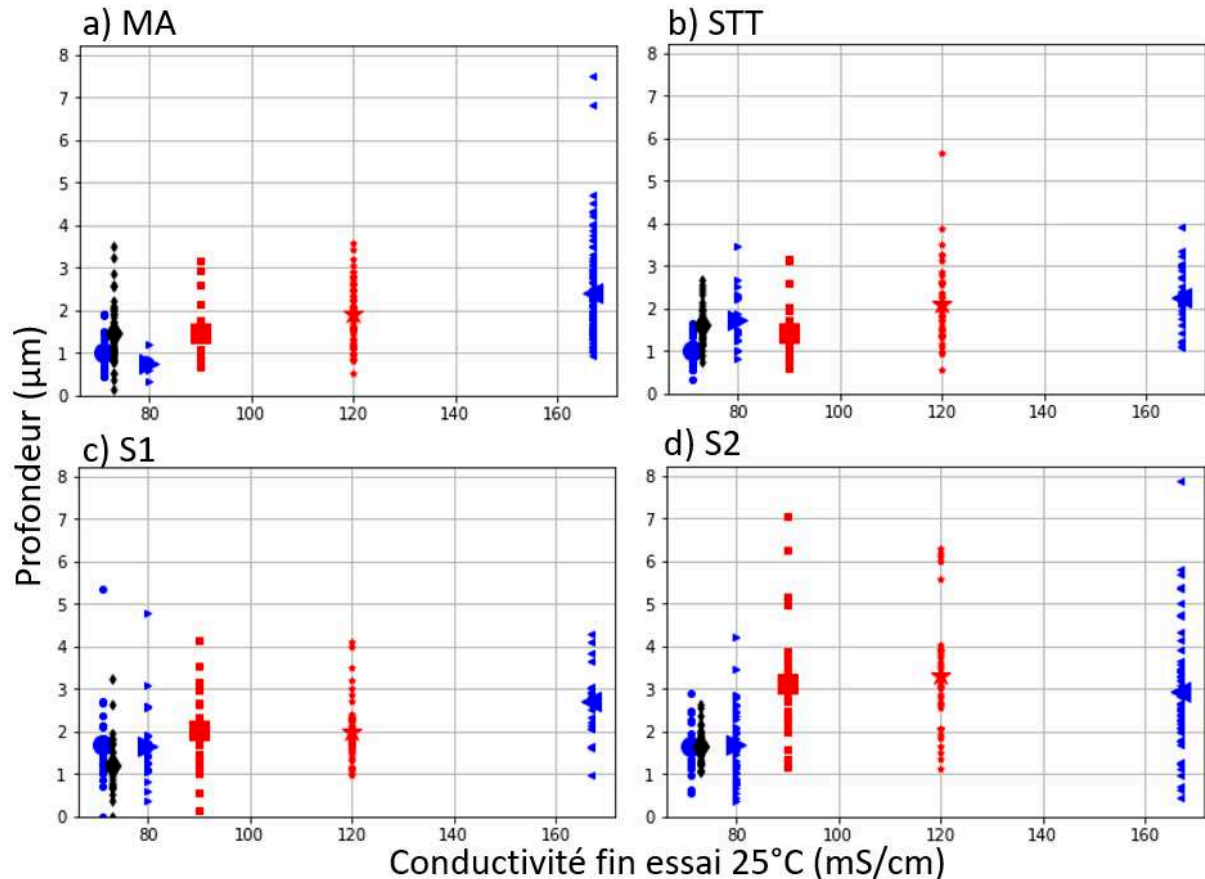


Figure 114 : profondeurs des pénétrations d'oxydes dans les différents milieux basiques après 1000h d'oxydation pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2. Les gros points représentent les moyennes.



La Figure 114 présente les distributions de profondeurs de pénétrations d'oxyde ainsi que les profondeurs moyennes pour tous les états métallurgiques testés en milieux basiques après 1000h d'oxydation.

Pour les états MA (Figure 114 a)) et STT (Figure 114 b)), plus la conductivité du milieu est importante, plus les profondeurs de pénétrations d'oxydes augmentent en moyenne. Il convient de noter ici que la plaquette à l'état MA utilisée pour l'essai d'oxydation en milieu 200SCI2b s'est avérée être écaillée ce qui pourrait expliquer les profondeurs plus faibles observées sur cet échantillon.

Le même effet de la conductivité est observé pour l'état S1 (Figure 114 c)). Il est intéressant de noter que, dans les milieux SCIXb, la multiplication par 2 de la concentration de toutes les espèces n'a pas beaucoup modifié la distribution des profondeurs d'oxyde intergranulaire. Seule la valeur minimale est plus élevée pour le milieu de conductivité plus élevée. Enfin, parmi les milieux présentant des conductivités proches, les pénétrations d'oxydes sont globalement moins profondes dans le milieu Sb que dans les milieux 200SCI2b et SCI1b.

Pour l'état S2 (Figure 114 d)), une augmentation des profondeurs de pénétrations d'oxyde avec la conductivité est également observée. Cependant, un effet du milieu a été remarqué. L'exposition aux milieux SCIXb a conduit à des pénétrations d'oxyde plus profondes en moyenne que dans les autres milieux. Il est également notable de remarquer que ce sont les seules conditions où aucune profondeur de pénétration d'oxyde n'est inférieure à  $1\mu\text{m}$ , donc les profondeurs minimales, maximales et moyennes sont bien plus importantes dans ces milieux que dans les autres.

### 2.3.4. Durée d'exposition

Les résultats présentés ont tous été obtenus après 1000h d'oxydation. La Figure 115 montre les profondeurs de pénétrations d'oxydes pour l'état MA après 250h d'exposition dans les différents milieux. Les profondeurs moyennes et maximales sont à peu près constantes, et ne montrent aucune corrélation avec la composition ou la conductivité du milieu. Ainsi, lors des premières centaines d'heures d'oxydation, l'oxydation intergranulaire ne semble pas être influencée, dans la gamme de conductivité étudiée, par la composition chimique du milieu. Il semble y avoir une phase transitoire de formation des couches d'oxydes et simultanément d'oxydation intergranulaire dont les cinétiques ne dépendent pas au premier ordre de la composition chimique du milieu et de la conductivité. Il serait intéressant d'observer l'effet de la conductivité dans une gamme réduite (0-50 mS/cm). Dans le milieu primaire dont la conductivité est d'environ  $20\mu\text{S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ , Caballero [23] a estimé que la cinétique d'oxydation à  $320^\circ\text{C}$  de la phase nominale du joint de grains amènerait à des pénétrations d'oxydes de l'ordre de  $500\text{nm}$  (sans carbures de chrome), ce qui est relativement proche des cinétiques d'oxydation observée (particulièrement pour le milieu Sb ou SCI2b). Toutefois, il faudrait tester les mêmes matériaux en milieu primaire pour confirmer ce point.

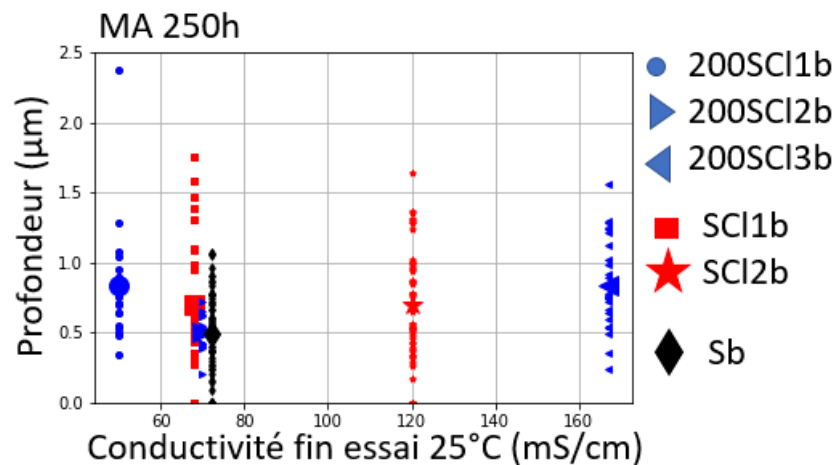


Figure 115 : profondeurs des pénétrations d'oxyde dans les différents milieux basiques après 250h d'oxydation pour l'état MA. Les gros points représentent les moyennes

Les effets de microstructure sont quant à eux similaires à ceux observés après 1000h : l'état MA présente la plus faible sensibilité à l'oxydation, les états S1 et STT ont des comportements équivalents, alors que l'état S2 conduit globalement aux pénétrations d'oxyde les plus profondes.

## 2.4. Synthèse

Les observations de surface et en coupe ont mis en évidence le rôle ou l'absence de rôle de différents paramètres sur l'oxydation de surface et intergranulaire.

La composition chimique du milieu joue un rôle important sur l'oxydation de surface. Pour les pénétrations d'oxydes, qualitativement et quantitativement, les conclusions sont les suivantes :

- La composition du milieu (particulièrement en ratio sulfates/chlorures) a peu d'effet sur la morphologie des pénétrations d'oxydes, sauf dans le milieu 200SCI3b où les pénétrations d'oxydes présentent un aspect discontinu dans le plan d'observation
- A paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, potentiel d'électrode supposé réducteur) la composition chimique a eu peu d'effet sur la profondeur des pénétrations d'oxydes, sauf pour l'état S2 dans les milieux SCIXb
- Plus la conductivité (à 25°C) du milieu augmente et plus globalement la profondeur des pénétrations d'oxydes augmente également

La composition des joints de grains modifie la cinétique d'oxydation intergranulaire, avec une accélération de cette dernière en présence d'appauvrissement en chrome, contrebalancée par la présence de carbures intergranulaires qui la ralentit. Toutefois, des essais d'oxydation sur d'autres états métallurgiques présentant un GBC plus élevé sans appauvrissement en chrome seraient nécessaires pour consolider ces résultats, qui se basent en partie sur le rôle avéré de protection contre l'oxydation intergranulaire en milieu primaire des carbures de chrome.

Les tendances observées vont permettre par la suite d'esquisser une loi cinétique afin de prévoir l'oxydation intergranulaire prenant en compte, entre autres, l'effet de la conductivité dans la gamme observée et de l'état de la microstructure du joint de grains.

## 3. Effet du pH sur l'oxydation

Pour compléter les résultats en milieu basique visant à déterminer l'effet (ou l'absence d'effet) des ions chlorure et sulfates, et/ou de la conductivité moyenne du milieu sur l'oxydation intergranulaire, des essais ont été réalisés en modifiant le pH du milieu SCI1b pour étudier l'effet de ce paramètre sur l'oxydation.

Pour rappel, le milieu SCI1b contenait environ 28000 ppm d'ions sulfate. Différents milieux de pH variable ont été préparés (cf. paragraphe 3.2 du chapitre 2) à partir de ce milieu. Les essais ont duré 1000h, mais ceux réalisés dans les milieux SCI1b et SCI1a ont été temporairement interrompus après 250h. Dans la suite de ce chapitre, les phénomènes d'oxydation dans les milieux SCI2n et SCI1a seront surtout détaillés. Le comportement en oxydation dans le milieu SCI1n est assez proche de celui du milieu SCI2n. Les différences de résultats obtenus dans les milieux SCI1a (70 mS/cm) et SCI2a (15 mS/cm, 10 fois moins concentré que le milieu SCI1a) seront évoquées.

Il est rappelé que le pH final estimé à 320°C avec MULTEQ des milieux SCI1b, SCI2n et SCI1a est respectivement de 7,3, 6,3 et 4,7. La gamme de pH étudiée reste une gamme plausible dans les zones confinées d'après les données de suivis de desséquestration utilisées et la bibliographie.

### 3.1. Effet du pH sur l'oxydation

Avant toute observation, il peut être utile de rappeler que d'après les diagrammes de Pourbaix la valeur de  $pH_{320^{\circ}C}$  des milieux SCIXa (4 - 4.7) se situe dans la zone de dissolution du Ni, contrairement à tous les autres milieux où l'équilibre se situe juste à la frontière en Ni et NiO (d'après le diagramme ternaire de Ni dans le système Fe-Cr-Ni [91]). Les milieux SCIXa ont été choisis pour vérifier si l'hypothèse d'un mécanisme de CSC fondé sur l'intrusion d'un oxyde fragilisant aux joints de grains est pertinent dans cette gamme de pH.

### 3.1.1. Effet du pH sur l'oxydation de surface

Les plaquettes oxydées ont été observées après 1000h d'essai dans les milieux SCIXa et SCIXn. Aucune donnée n'est disponible en surface après 250h pour ces milieux. Des images MEB en électrons secondaires de la surface sont présentées sur la Figure 116 après 1000h d'oxydation dans les milieux a) SCI1b, b) SCI2n et c) SCI1a, du plus basique au plus acide. Cet ordre de présentation des résultats sera conservé pour une meilleure compréhension du lecteur.

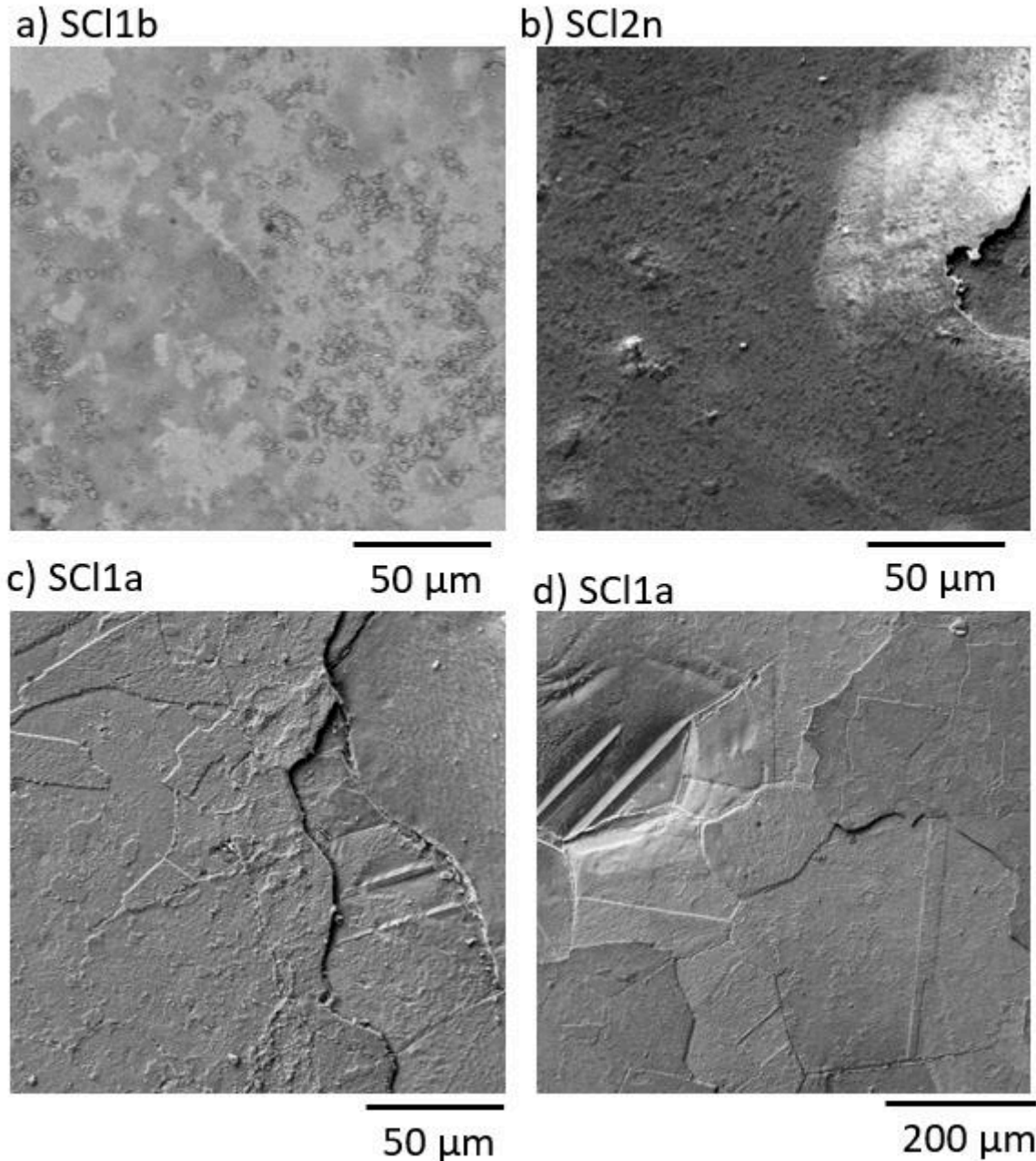


Figure 116 : images MEB SE de la surface après 1000h d'oxydation pour l'état S2 pour les milieux a) SCI1b, b) SCI2n et c) et d) SCI1a

Contrairement au milieu SCI1b où un grand nombre de particules constituant la couche externe sont visibles, aucune particule n'est visible en surface des échantillons testés dans les milieux neutres et acides.

Des zones écaillées sont présentes après 1000h d'oxydation dans les milieux SCIXb (zones de contraste différents sur la Figure 116 a)) et SCIXn. Dans le milieu SCI1n (15000 ppm de sulfates), l'écaillage semble se produire plus tardivement, entre 1000h et 2250h, que dans le milieu SCI2n

(30000 ppm de sulfates) où des zones écaillées sont visibles dès 1000h d'exposition. Ainsi, l'augmentation du taux d'ions sulfates semble avoir un effet sur l'écaillage.

Le milieu SCI1a présente des zones écaillées avec des topographies de surface qui laissent penser que de la dissolution s'est produite (Figure 116 d)), en plus de l'écaillage de l'oxyde de la couche d'oxydes. Des zones à l'aspect métallique sont également visibles à l'œil nu sur les plaquettes, ce qui n'était le cas pour aucun autre échantillon de cette étude.

Bien que certaines plaquettes présentent un peu plus d'écaillage que d'autres, aucune corrélation entre oxydation de surface, pH et état métallurgique n'est mise en évidence.

### 3.1.2. Nature des couches d'oxyde interne et externe

Suite à ces premières observations, des analyses chimiques et des estimations de l'épaisseur de la couche de surface ont été effectuées.

#### 3.1.2.1. Epaisseur de la couche d'oxyde interne

En coupe transverse, les couches d'oxydes formées en surface dans les différents milieux paraissent très différentes, comme présenté sur la Figure 117. Afin d'estimer leur épaisseur, une méthode de traitement d'images a été mise au point avec le package PIL python suivant les indications présentées sur cette figure. L'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/milieu ont été tracées avec des lignes rouges à partir d'images MEB SE. Ensuite la distance verticale entre ces lignes a été mesurée pour chaque « colonne de pixels » de l'image, puis la hauteur en pixels a été convertie en distance à partir de la barre d'échelle sur les images.

Plusieurs difficultés rendent la mesure assez imprécise :

- Les couches d'oxyde sont souvent rompues, et détachées de la matrice. Ainsi seules les images où l'oxyde de surface était entièrement visible ont été retenues. Comme cela est repérable sur la Figure 117 a), lorsque l'oxyde de surface est détaché de la matrice, l'épaisseur de l'oxyde est mesurée à partir du bas de l'oxyde de surface.
- Les interfaces n'étaient pas toujours très bien définies en cas de rupture de la couche, et la position de l'interface oxyde/milieu était toujours assez incertaine (au moins sur 100 à 200 nm).

Comme pour les analyses chimiques, des dépôts métalliques auraient permis de mieux conserver l'intégrité des oxydes de surface et de réaliser ces mesures plus précises, les mesures réalisées permettent d'obtenir une approximation de l'épaisseur des couches d'oxydes. Les images de la Figure 117 b) et Figure 117 d) montrent les images après binarisation de la zone située entre les deux lignes rouges tracées à la main.

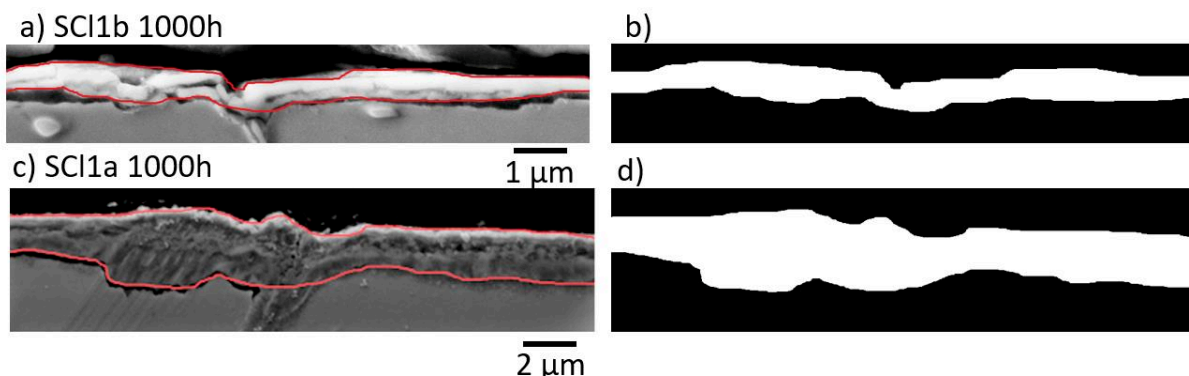


Figure 117 : méthodologie de mesure des épaisseurs d'oxydes dans les milieux par seuillage dans les milieux a) et b) SCI1b et c) et d) SCI1a

Les mesures d'épaisseur présentées sur la Figure 118 sont la moyenne sur environ 5 images de 11 µm de largeur pour les échantillons testés en milieux SC1b et SCI2n, et 22 µm de largeur pour les échantillons testés dans le milieu SCI1a. Les mesures d'épaisseur des couches d'oxydes ont été faites pour différents états métallurgiques selon la qualité des images disponibles. En effet les images

acquises au MEB visaient surtout à optimiser une meilleure observation des pénétrations d'oxydes plutôt que des oxydes de surface. Etant donné la faible précision des mesures, l'état métallurgique n'a pas été corrélé à l'épaisseur des couches d'oxydes.

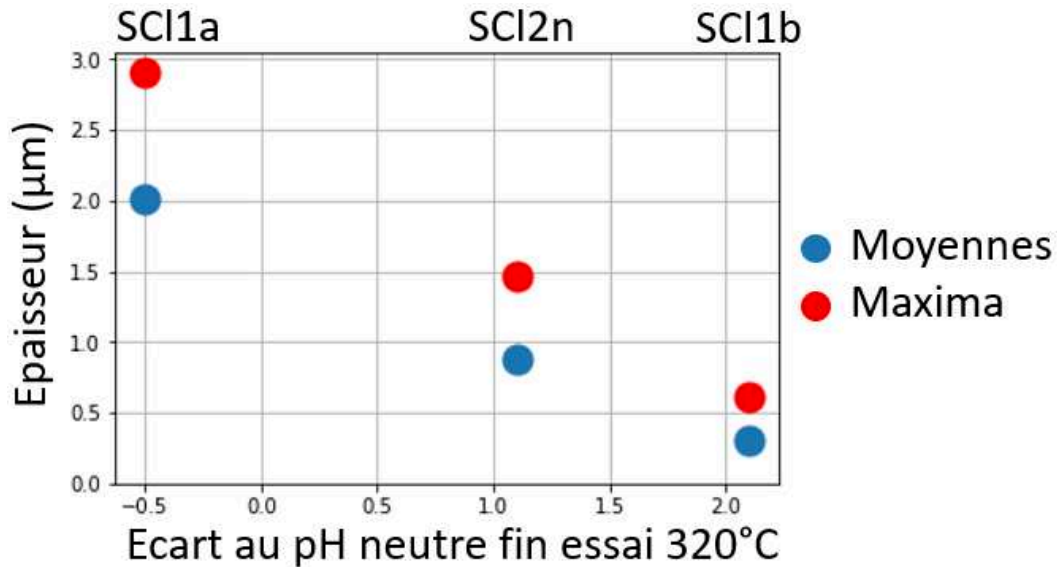


Figure 118 : évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne après 1000h d'oxydation dans les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b en fonction de l'écart au pH neutre à 320°C en fin d'essai

Les mesures montrent une corrélation quasi linéaire entre l'épaisseur des couches d'oxydes et la diminution du pH après 1000h d'oxydation, aussi bien pour les valeurs moyennes que les valeurs maximales. Après 250h d'oxydation, la couche d'oxyde formée dans le milieu SCI1a était d'environ 200 nm, comme pour le milieu SCI2a, de conductivité presque 5 fois plus faible. Ainsi, l'épaisseur des couches d'oxyde a également beaucoup évolué entre 250 et 1000h.

Comme observé dans l'état de l'art, plus le pH est faible et plus les couches d'oxydes sont épaisses, à conductivité constante.

### 3.1.2.2. Composition chimique des couches d'oxyde internes

Des analyses par EDS au MEB ont été réalisées sur la couche d'oxyde formée dans le milieu SCI1a (conductivité de 70 mS/cm). En effet, cette dernière est suffisamment épaisse pour tenter d'obtenir des résultats semi-quantitatifs (non étalonnés) au MEB.

La Figure 119 a) présente une zone écaillée, qui s'accompagne localement d'une dissolution marquée de l'alliage, ainsi qu'une zone où la couche de surface est toujours présente. Un pointé EDS réalisé sur la couche d'oxyde non écaillée (Figure 119 b)) indique que l'oxyde est riche en Fe, Ni et Cr. Un pic marqué de S est également présent ainsi que des traces d'Al et Si. Un pointé effectué sur la zone écaillée (Figure 119 c)) montre une composition beaucoup plus proche de celle de l'alliage 600, avec tout de même des pics significatifs d'O et de S qui indiquent une possible réoxydation du matériau après écaillage.

Étant donnée l'épaisseur de la couche d'oxyde, les pointés EDS ne reflètent probablement pas la composition de toute la couche. De plus, comme cela a été vu en milieu plus basique, la couche d'oxyde doit en réalité être composée d'une succession de couches de différentes natures et compositions. Les oxydes formés en milieux basiques ne contenaient qu'environ 5% de Fe, beaucoup moins que ne le montre ce pointé EDS, ce qui indique que le pH a fortement influencé la composition de la couche d'oxydes.

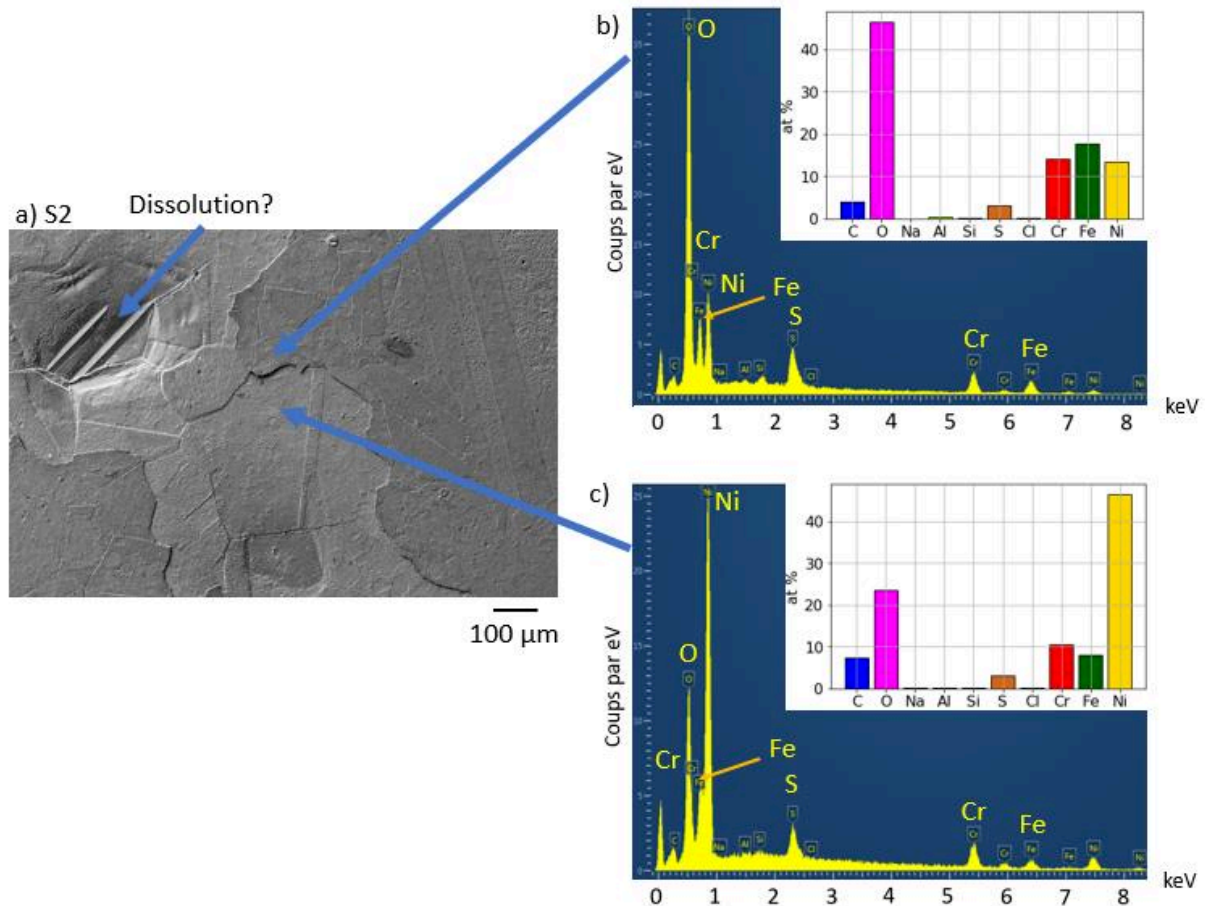


Figure 119 : a) image MEB SE de la surface de la plaquette à l'état S2 après 1000h d'oxydation en milieu SCI1a ; pointés EDS b) sur l'oxyde de surface et c) sur une zone écaillée

Un profil EDS en coupe transverse a été réalisé sur la couche d'oxyde formée en milieu SCI1a après 1000h d'oxydation. La quantification faite à partir des acquisitions EDS est assez bruitée et doit être analysée avec précaution, mais la teneur en O semble plausible et suggère que l'oxyde est de type spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ou  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  étant plausible après le diagramme de Pourbaix du Cr dans le système Fe-Cr-Ni à 300°C à un pH d'environ 4,5 et un potentiel proche de celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  [91]. L'image MEB associée à ce profil (Figure 120) révèle une structure multi-couche avec, de l'interface métal/oxyde vers l'interface oxyde/milieu (sens opposé au profil) :

- Une couche d'oxyde sombre d'environ 2 μm d'épaisseur, riche en Cr, avec un taux de Fe presque égal au taux de Ni et de l'ordre de 10% at. Le rapport Ni/Fe était compris entre 3 et 5 pour les oxydes formés en milieu basique.
- Une couche de contraste plus clair, contenant majoritairement du Ni et S. Il s'agit probablement de sulfures de Ni. Cette couche n'est pas continue tout le long de l'échantillon.
- Une autre couche sombre, identique à la première identifiée. La fissure observée à l'interface entre cette couche et la couche de sulfure résulte probablement de la préparation de l'échantillon.
- Une couche plus claire d'environ 100 à 200 nm continue sur toute la surface de l'échantillon. L'analyse n'est pas assez précise pour déterminer sa composition chimique.

Ce profil permet de mettre en évidence la présence de sulfures de nickel dans la couche d'oxyde et d'un enrichissement en Fe de la couche d'oxyde par rapport aux couches d'oxyde formées en milieux basiques. Toutefois un taux de Fe aussi élevé que celui du pointé de la Figure 119 n'a pas été identifié en coupe.

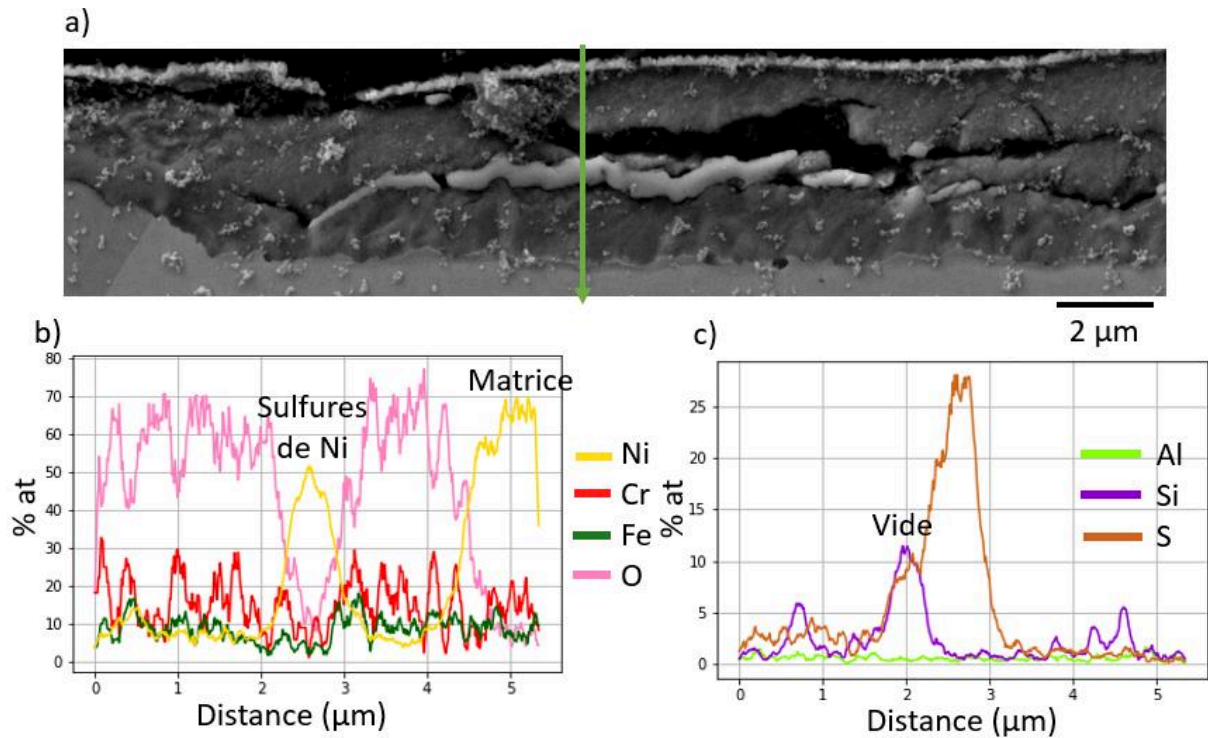


Figure 120 : a) image MEB SE en coupe transverse de l'oxyde de surface sur un échantillon à l'état S1 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a, b) profil EDS des éléments Cr, Fe, Ni et O et c) Al, Si et S

Les couches d'oxyde formées dans le milieu SCI2a, observées en surface, sont moins riche en Fe que celles formées en milieu SCI1a, mais présentent des pics importants de S. Le milieu SCI2a présente également une forte pollution au cuivre comme montré sur le pointé EDS de la Figure 121. Le signal du cuivre est couplé à un pic de S. Dans les milieux basiques, Cu était plutôt retrouvé sous forme d'oxydes en surface. Il est aussi intéressant de rappeler que le Cu a été retrouvé couplé au S dans les pénétrations d'oxydes formés dans le milieu SCI1b.

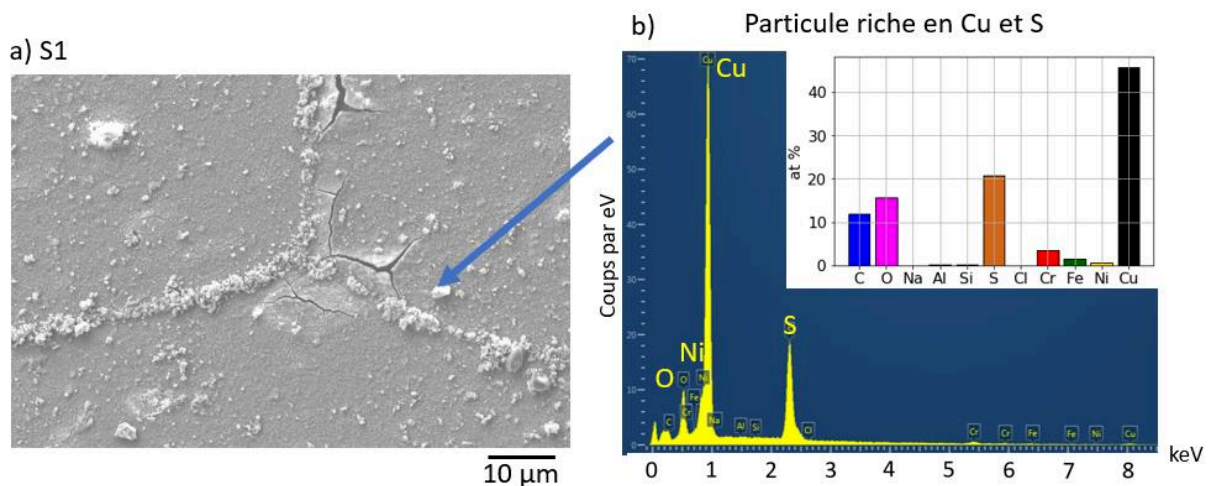


Figure 121 : a) image MEB SE de la surface de la plaquettes à l'état S1 après 1000h d'oxydation en milieu SCI2a, , b) pointé EDS sur une particule riche en Cu et S

## 3.2. Effet du pH sur l'oxydation intergranulaire

### 3.2.1. Morphologie des pénétrations d'oxydes intergranulaires

L'effet du pH sur l'oxydation intergranulaire a été observé de façon qualitative (morphologie et analyse chimique sur certaines pénétrations d'oxyde) et quantitative en comparant les 3 milieux évoqués précédemment.

#### 3.2.1.1. Effet qualitatif du pH sur l'oxydation intergranulaire

Peu de détails seront apportés sur les oxydes formés dans les milieux SCIXn car les pénétrations d'oxyde semblent très proches de celles observées dans les milieux basiques.

Les pénétrations d'oxyde formées dans le milieu SCI1a semblent plus larges pour tous les états métallurgiques par rapport à celles formées en milieu basique. La largeur des pénétrations d'oxydes à l'émergence en surface, voire le long de la pénétration, dépasse largement la largeur initiale de la zone appauvrie en chrome. De plus, une phase plus claire est présente au centre des pénétrations formées sur les états avec appauvrissement en chrome (S1, S2 et STT). Cette phase se situe très certainement là où se trouvait le joint de grains avant oxydation. Un profil EDS effectué sur l'échantillon à l'état S1 exposé 1000h dans le milieu SCI1a montre une pénétration d'oxyde contenant Cr, Ni et Fe à parts égales. Le liseré clair au centre est lié à un pic de Ni et de S, suggérant la formation de sulfures de nickel comme observé en surface (Figure 120).

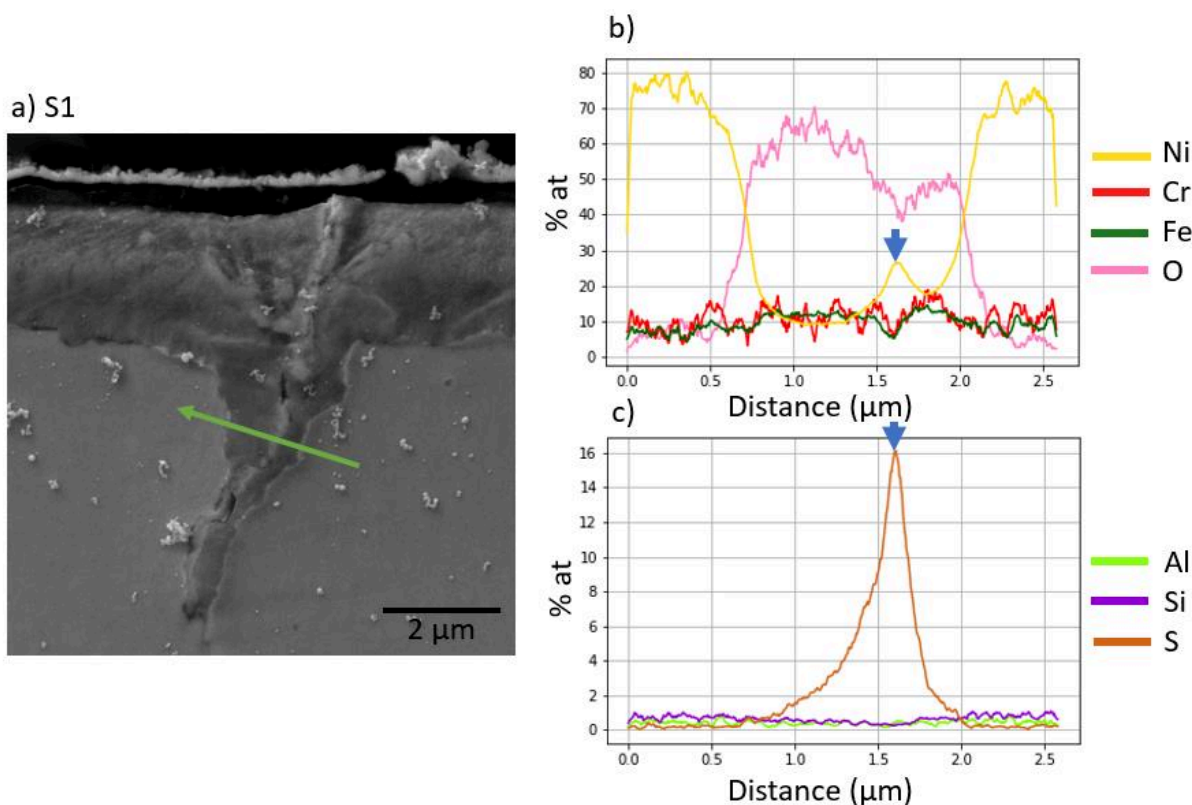


Figure 122 : a) image MEB SE d'une pénétration d'oxyde formée sur l'état S1 après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a, b) profil EDS des éléments Cr, Fe, Ni et O et c) Al, Si et S. La flèche indique le pic de Ni et de S au niveau du liseré clair dans la pénétration d'oxydes

Comme cela est visible sur cette image, le liseré ne semble pas se prolonger jusqu'au fond de l'intrusion. La formation de ce composé riche en Ni et S ne se ferait donc pas dans les premiers stades de l'oxydation. Des observations MET permettraient d'étayer ce point.



### 3.2.1.2. Effet qualitatif de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire

Comme en milieu basique, la microstructure a un fort effet sur la morphologie des pénétrations d'oxyde formées dans les milieux neutres et acides.

Dans les milieux SCIXn, les pénétrations d'oxydes ont une morphologie comparable à celles formées dans les milieux basiques, comme présenté sur la Figure 123 pour les différents états métallurgiques. Les pénétrations pour l'état MA (Figure 123 a)) sont fines dans le joint de grains de composition nominale. Elles sont plus larges pour les états STT, S1 et S2 (Figure 123 b-d)). A ce stade, le rôle des carbures et/ou de l'appauvrissement en Cr sur la largeur des pénétrations n'est pas certain.

Un exemple de pénétration d'oxyde pour l'état SA (Figure 123 e)) introduit dans les milieux SCIXn montre une pénétration d'oxyde assez fine et courte par rapport aux autres états métallurgiques testés. Pour cet état, les pénétrations d'oxydes observées sont plus courtes que pour les autres états. Ce résultat est à première vue contradictoire avec l'état de l'art, où les états ayant subi un traitement SA sont généralement plus sensibles à l'oxydation intergranulaire en milieu primaire qu'un état SA+TT (proche du STT produit) [24] ou au moins aussi sensible [28].

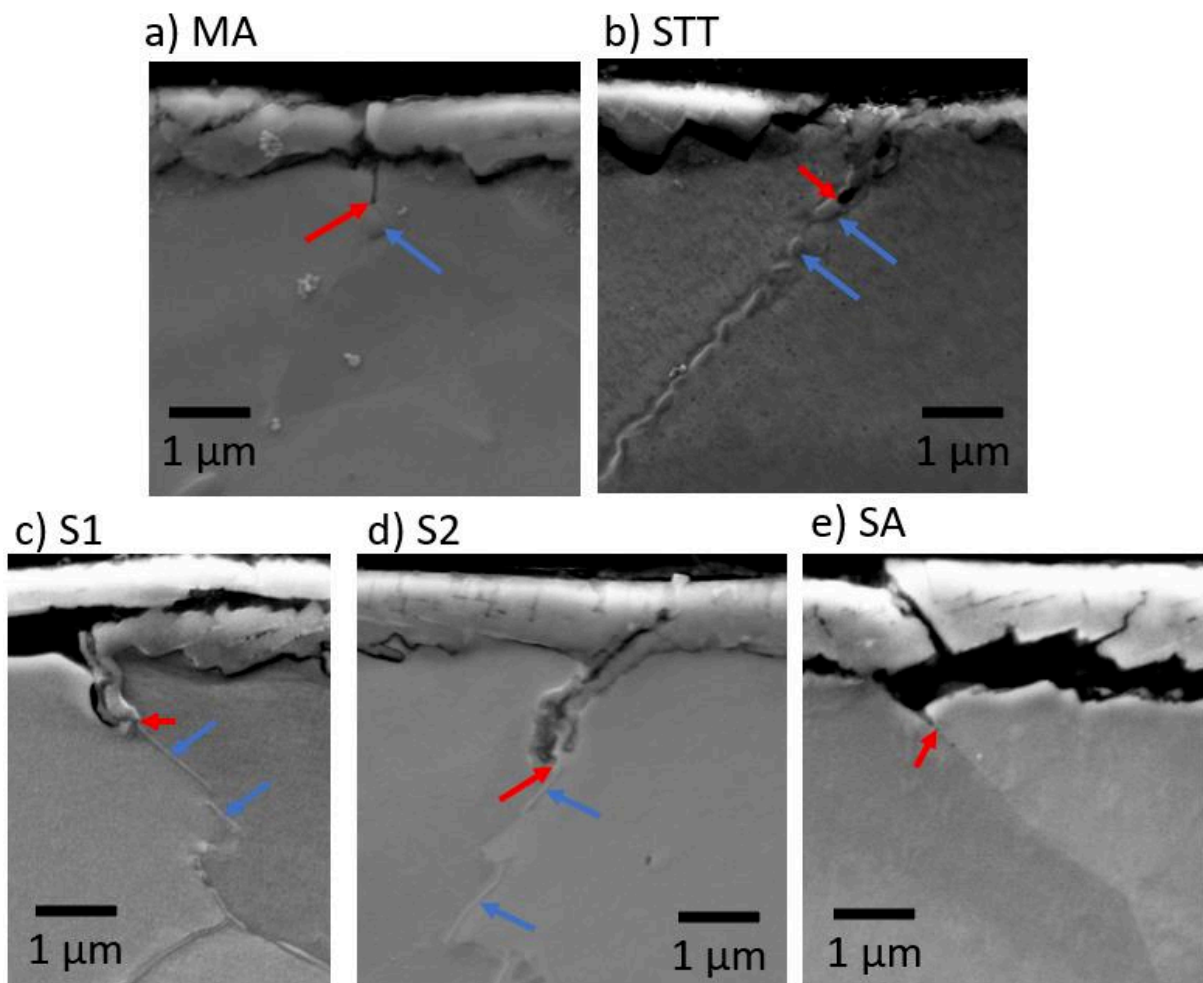


Figure 123 : images MEB SE de pénétrations d'oxyde après 1000h d'oxydation dans le milieu SC12n pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1, d) S2 et e) SA.

Des images MEB de pénétrations d'oxyde intergranulaire formées en milieu SC11a sont présentées pour tous les états sur la Figure 124 (sauf l'état S1 illustré sur la Figure 122). Là encore, des pénétrations très fines sont observées pour les états MA (Figure 124 a) et SA (Figure 124 e) qui ne présentent pas d'appauvrissement en chrome. Pour l'état SA, les pénétrations d'oxyde sont beaucoup plus courtes que pour tous les autres états métallurgiques testés. Ces résultats sont cohérents avec ceux des milieux SCIXn.

Les pénétrations d'oxyde sont plus larges sur les états appauvris, de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  pour les états S2 (Figure 124 d) et STT (Figure 124 c).

Un certain nombre de joints de grains ne présente pas de pénétration d'oxyde à l'état MA (Figure 124 b) alors que dans les états S1, S2 et STT, tous les joints de grains présentent des pénétrations d'oxyde supérieures à 1  $\mu\text{m}$ . La trace de la position du joint de grains avant oxydation est repérable dans l'oxyde de surface (Figure 124 b et d)).

Les pénétrations d'oxydes dans le milieu SCI2a ressemblent à celles des milieux basiques, mais une proportion importante de joints de grains non oxydés a été remarquée (jusqu'à 50% pour certains échantillons).

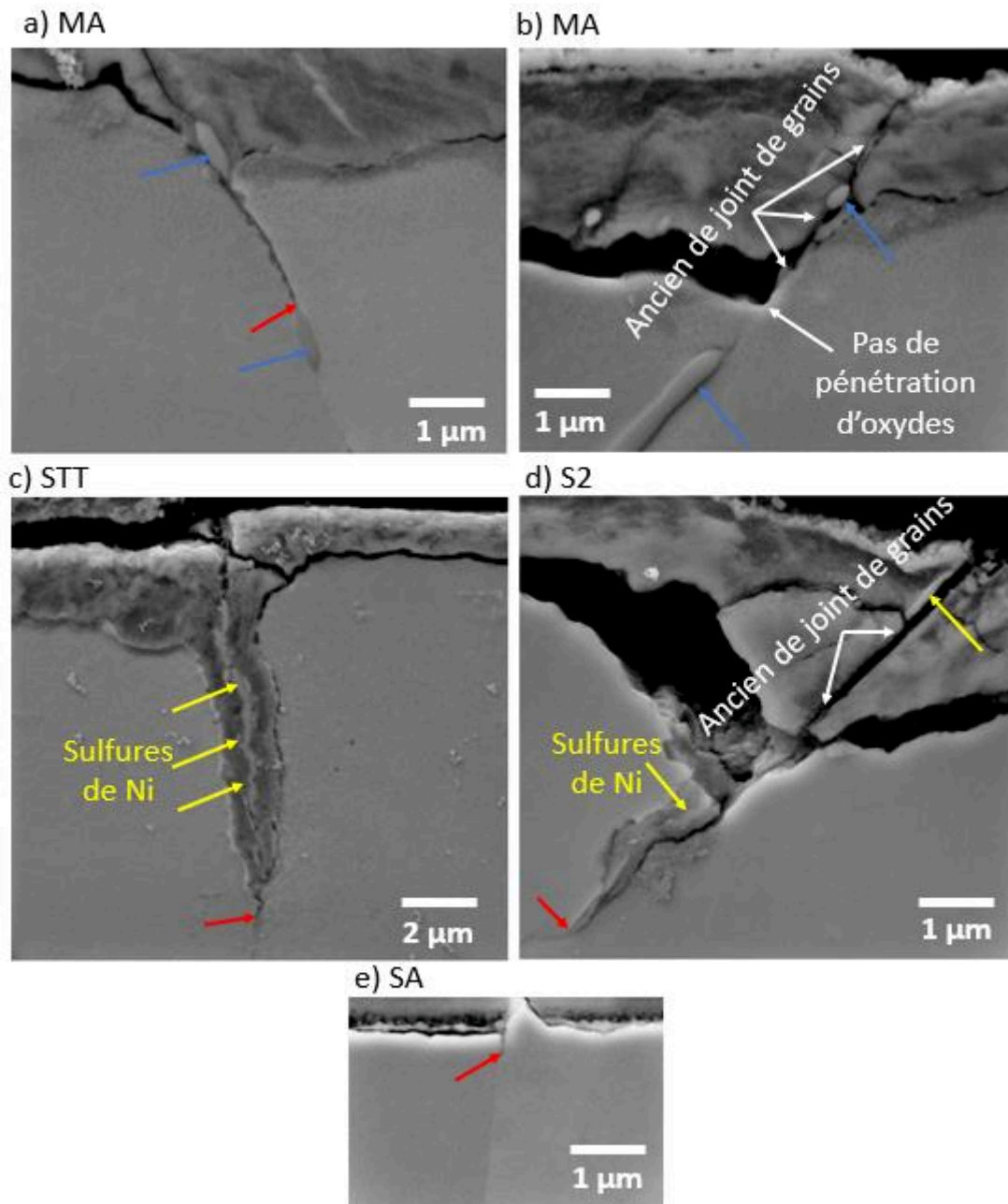


Figure 124 : images MEB SE, pénétration d'oxydes sur les plaquettes dans les états a) et b) MA, c) STT, d) S2 et e) SA après 1000h d'oxydation dans le milieu SCI1a. Les flèches bleues indiquent la présence de carbures intergranulaires et les flèches rouges de la fin de la pénétration d'oxydes

### 3.2.2. Rôle du pH sur la cinétique d'oxydation intergranulaire

Comme dans les milieux basiques, entre 20 et 50 profondeurs de pénétrations d'oxyde ont été mesurées par échantillon dans les milieux neutres et acides. Les valeurs moyennes des profondeurs de pénétrations d'oxyde pour les états MA, S1, S2 et STT sont représentées sur la Figure 125, en fonction de l'écart au pH neutre en fin d'essai à 320°C, pour les milieux SCI1b, SCI1n et SCI1a après 1000h d'essai. Nous rappelons que ces trois milieux présentent une conductivité et (théoriquement avec le protocole de lancement d'essai) un potentiel d'électrode proche de celui du couple  $H^+/H_2$  (au pH considéré) et ne diffèrent que par la valeur du pH.

Les profondeurs d'oxydation intergranulaire sont plus faibles pour tous les états métallurgiques dans le milieu SCI2n que dans les milieux plus acides ou plus basiques. L'effet est moins marqué pour l'état MA que pour les autres états métallurgiques. Pour les états MA et S2, les valeurs moyennes des profondeurs de pénétrations d'oxyde dans les milieux SCI1a et SCI1b sont très proches. Au contraire, pour les états S1 et STT, les pénétrations d'oxydes sont plus profondes dans le milieu SCI1a que dans le milieu SCI1b, avec un écart beaucoup plus marqué pour l'état STT.

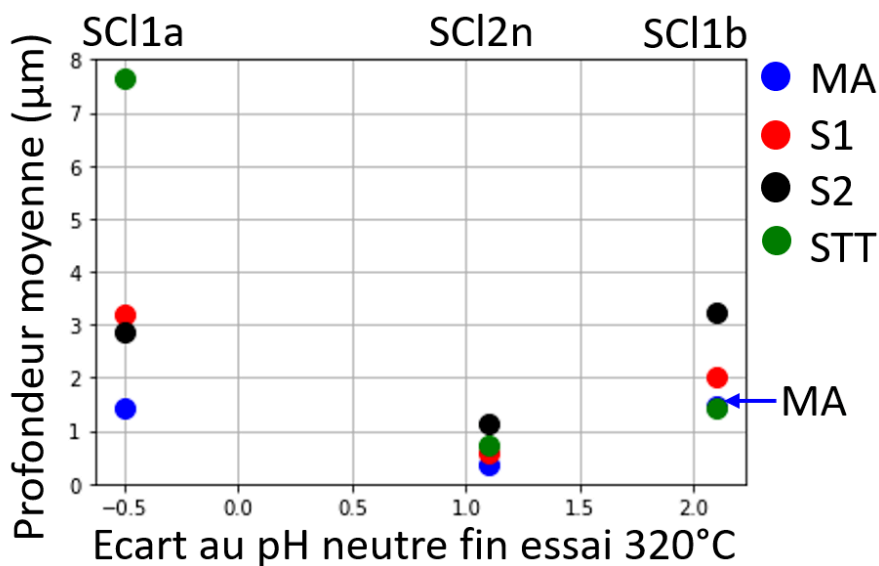


Figure 125 : profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde dans les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b pour les différents états métallurgiques en fonction de l'écart neutre au pH à 320°C et une conductivité dans l'intervalle 70-90 mS/cm à 25°C en fin d'essai

Une analyse quantitative des profondeurs de pénétrations dans le milieu SCI1a en fonction du taux de chrome intergranulaire moyen (a)) et du GBC (b)) est montrée sur la Figure 126. Les profondeurs de pénétrations d'oxyde sur l'état SA sont bien plus petites que pour tous les autres états. Sur les états S1 et S2, elles sont plus importantes que sur l'état MA, ce qui était également observé en milieu basique. Les profondeurs de pénétrations sur l'état STT sont très importantes, la plus courte mesurant plus de 4 µm et la plus longue 12 µm en seulement 1000h d'oxydation.

Le pH a donc eu une influence non monotone sur l'oxydation intergranulaire, avec une cinétique qui semble minimale pour les milieux « neutres » investigués. De plus, des interactions pH-microstructure ont été identifiées, pour l'état STT notamment présentant des pénétrations d'oxydes très importantes dans le milieu SCI1a, ou l'état SA qui dans les milieux acides et neutres présente des pénétrations d'oxyde plus courtes que tous les autres états.

Il serait intéressant de réaliser des essais d'oxydation sur l'état SA dans les milieux basiques précédents pour observer si ce matériau reste peu sensible à l'oxydation également à des pH plus basiques. L'état de l'art en milieu primaire nous montre que l'état SA devrait s'oxyder plus rapidement que l'état MA [23] ou l'état STT [24]. Le pH à 320°C du milieu primaire est d'environ 7,2 et sa conductivité de 20 µS/cm d'après MULTEQ (1200 ppm Li, 2 ppm B), cela permettrait également de voir si les tendances établies sur la conductivité restent valables à des conductivités beaucoup plus faibles que celles étudiées ici.

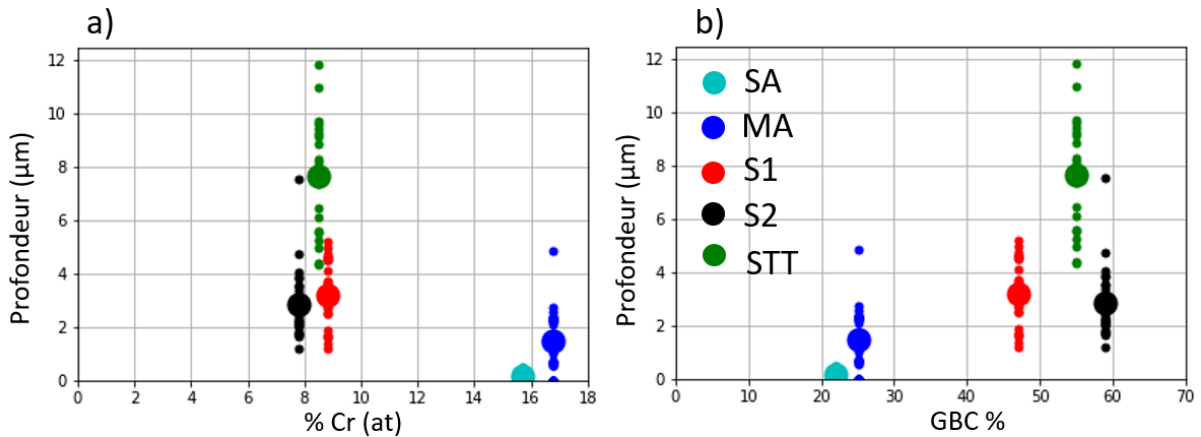


Figure 126 : profondeurs des pénétrations intergranulaires d'oxyde mesurées sur les plaquettes après 1000h d'exposition au milieu SCI1a en fonction a) du taux de Cr aux joints de grains (% at.), b) du GBC. Les gros points représentent les moyennes

### 3.3. Synthèse sur l'effet du pH et de la conductivité

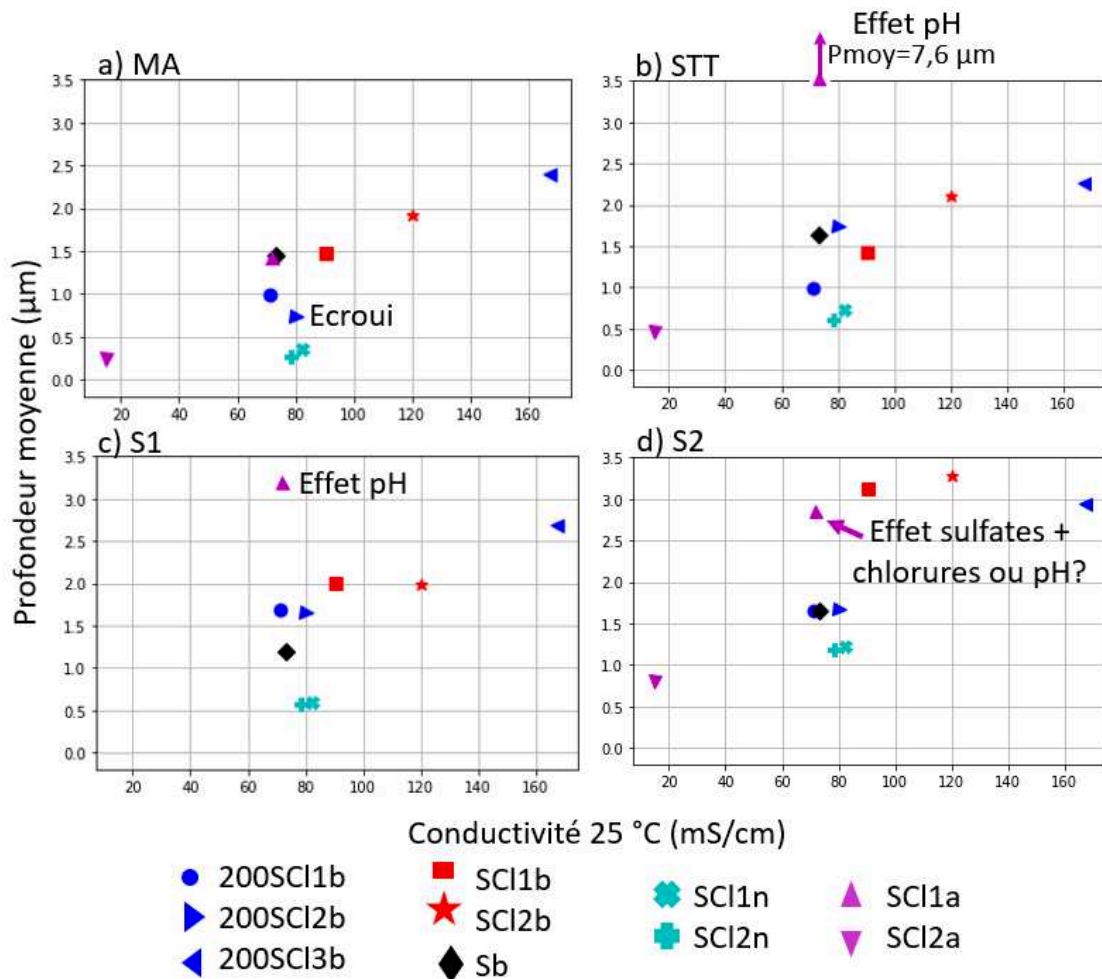


Figure 127 : profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde dans les différents milieux pour les états métallurgiques a) MA, b) STT, c) S1 et d) S2 après 1000h d'oxydation en fonction de la conductivité finale mesurée à 25°C

Concernant l'oxydation de surface, la diminution du pH dans la gamme 4 à 7 à 320°C a éliminé la présence de particules d'oxyde externe et s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne. Dans le milieu SCI1a, des zones de dissolution ont été observées, ainsi que

des sulfures de nickel au sein des couches d'oxyde sur tous les états et à l'ancienne position du joint de grains sur les états appauvris (S1, S2 et STT).

La Figure 127 synthétise les profondeurs moyennes de pénétrations d'oxydes pour tous les milieux, après 1000h d'oxydation, en fonction de leur conductivité finale à 25°C.

Conformément aux résultats précédents :

- Pour l'état MA (Figure 127 a)), l'effet du pH n'est pas monotone. A conductivité équivalente, les milieux SCIXn conduisent à des pénétrations plus courtes que les milieux basiques et acide. En milieu SC1a, les pénétrations d'oxyde sont de longueur similaire à celles obtenues en milieu basique, en particulier dans le milieu SC1b qui présente les mêmes concentrations en ions sulfate et chlorures.
- Les pénétrations d'oxyde obtenues sur l'état STT (Figure 127 b)) dépendent fortement du pH, avec des profondeurs très élevées dans les conditions acides testées et plus faibles proches de la neutralité.
- L'état S1 (Figure 127 c)) montre une dépendance au pH qui apparait clairement sur ce graphique, avec une tendance similaire au STT mais une augmentation des profondeurs de pénétrations d'oxyde moindre en milieu acide.
- L'état S2 (Figure 127 d)) semble présenter la même dépendance au pH que les états S1 et STT, mais les profondeurs de pénétrations d'oxydes dans le milieu SC1a sont très proches de celles mesurées dans le milieu SC1b. A conductivité équivalente, le milieu acide conduit à la sensibilité à l'oxydation intergranulaire la plus élevée, même si ce point suit la tendance observée pour les milieux SCIXb.

Dans tous les cas, plus la conductivité augmente, plus les pénétrations d'oxyde intergranulaire sont profondes.

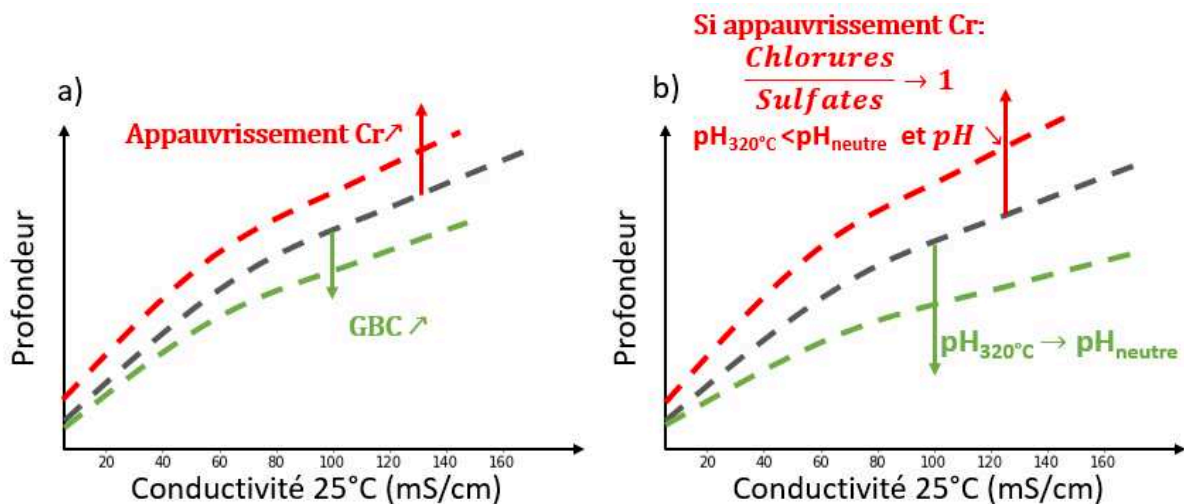


Figure 128 : schéma de synthèse sur l'effet a) des paramètres matériaux et b) des paramètres physico-chimiques sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde dans des milieux secondaires modèles des zones confinées

Les grandes tendances des effets matériaux et milieux sont représentées schématiquement sur la Figure 128 :

- Effet matériaux (Figure 128 a)) : un appauvrissement en chrome du joint de grains conduit à des pénétrations plus profondes alors qu'une augmentation du GBC diminue les profondeurs de pénétrations d'oxyde.
- Effet milieux (Figure 128 b)) : une augmentation de la conductivité augmente les profondeurs de pénétrations d'oxyde, et ces dernières diminuent lorsque le pH se rapproche de la neutralité. En présence d'appauvrissement en Cr, un effet de la composition du milieu peut s'ajouter à l'effet de la conductivité. Ainsi, si le rapport  $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$  se rapproche de 1, les pénétrations d'oxyde peuvent être plus profondes que dans des milieux de mêmes paramètres physico-chimiques mais de composition différente (cf état S2 milieux SCIXb). Dans ce cas, à

composition chimique équivalente (milieux SCIXb), l'effet du pH serait négligeable. Tout ceci mériterait toutefois d'être confirmé par des essais complémentaires.

## 4. Discussion sur les paramètres influençant l'oxydation

### 4.1. Effet de la microstructure

Le comportement en oxydation de 5 microstructures différentes de par l'appauvrissement en chrome des joints de grains et la précipitation de carbures de chrome intergranulaires a été étudié. Nous rappelons que seuls les états MA et SA ont un GBC faible (de l'ordre de 22-25%) et ne présentent pas d'appauvrissement en chrome des joints de grains. A l'inverse, les états S1 et S2 présentent un GBC élevé (47 et 59% respectivement) et un taux de chrome intergranulaire compris entre 7 et 12% at et 4 et 11% at, respectivement. La zone appauvrie en Cr est fine (<100 nm, et l'étendue est probablement surestimée par des effets d'orientation du plan du joint de grains) et localisée au niveau du joint de grains. L'état STT présente lui aussi un GBC élevé et un appauvrissement en chrome des joints de grains (teneur en chrome de l'ordre de 10% at). Cependant, à la différence des états S1 et S2, la zone appauvrie s'étend sur plusieurs centaines de micromètres de part et d'autre du joint de grains. Localement, des zones encore plus pauvres en Cr dans le plan du joint (<4% at) ont été repérées.

Dans tous les milieux, la formation de pénétrations d'oxydes intergranulaires (de type spinelle vraisemblablement, au moins vérifié pour le milieu 200SCI3b) est avérée. Dans les milieux neutres et basiques, les états MA et SA, sans appauvrissement en Cr, sont les plus résistants à l'oxydation intergranulaire (l'état SA n'a été testé qu'en milieux neutres et acides). A l'inverse, les états S1 et S2, appauvris en chrome, sont les plus sensibles à l'oxydation intergranulaire. Enfin, dans ces milieux, l'état STT présente une résistance à l'oxydation intergranulaire comparable à l'état MA. Ces résultats suggèrent que la présence d'appauvrissement en chrome aux joints de grains est à l'origine de pénétrations d'oxyde plus profondes malgré le GBC important de l'état STT par rapport à l'état MA. L'appauvrissement en chrome aurait donc un effet du premier ordre sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Toutefois, il n'est pas évident de quantifier directement cet effet à la teneur en chrome intergranulaire. En effet l'état S2 n'est globalement pas plus appauvri que le S1 ; il présente seulement plus hétérogénéités avec des zones plus appauvries que d'autres. Les profondeurs d'oxyde intergranulaire plus faibles mesurées sur l'état STT comparativement aux états S1 et S2 pourraient s'expliquer par la différence de largeur de la zone appauvrie au voisinage des joints de grains. En effet, des différences de largeur des pénétrations d'oxydes sont observées d'un état métallurgique à l'autre, même s'il est difficile de bien décorrélérer des effets de la présence de carbures ou d'appauvrissement en chrome intergranulaires. A quantité de matière oxydée comparable, l'oxyde pourrait s'étendre plus facilement dans la matrice appauvrie adjacente aux joints de grains dans la microstructure STT comparativement aux états S1 et S2 et ainsi conduire à des profondeurs oxydées plus faibles.

De plus, certains résultats tendent à mettre en évidence un effet bénéfique des carbures de chrome intergranulaires sur la cinétique d'oxydation. Ainsi, l'analyse statistique du nombre de pénétrations d'oxydes s'arrêtant sur des carbures (>50% pour un GBC de 25%, Figure 113) tend à montrer que ces derniers participent bien à ralentir l'oxydation intergranulaire. De plus, en milieu neutre, l'état SA présente des pénétrations d'oxyde moins profondes que l'état MA oxydé dans les mêmes conditions alors que leur GBC moyen est équivalent. La différence entre les deux nuances réside dans des carbures de chrome plus gros et donc une distance intercarbures plus élevée dans le matériau MA. Lors de sa progression, l'oxyde intergranulaire rencontre plus de carbures à l'état SA qu'à l'état MA ce qui pourrait expliquer la différence de sensibilité entre ces deux microstructures. Ce résultat serait cohérent avec les simulations de Wehbi [115] qui a montré qu'à GBC constant, plus la taille des carbures est faible et plus la résistance à l'oxydation intergranulaire du matériau est importante en milieu primaire. Enfin, l'état STT, pourtant appauvri en chrome mais présentant un GBC double conduit à des profondeurs d'oxyde intergranulaire comparables à celles de l'état MA.

L'effet de la précipitation de carbures de chrome intergranulaires [23,119] et de l'appauvrissement en chrome des joints de grains [28] sur l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 (et 182 [115]) a été étudié en milieu primaire (ou vapeur hydrogénée [24,127,128]). Si l'appauvrissement en chrome semble n'avoir qu'un effet limité en milieu primaire [115,202], un rôle bénéfique des carbures de chrome a été mis en évidence. Ainsi, Bertali et al [24,127] ont étudié l'oxydation, en milieu vapeur d'eau hydrogénée à 480°C, d'un alliage 600 contenant 0,22% at de C après un traitement SA (1100°C, 30 min) et SA+TT (SA+700°C 15h). Le milieu vapeur d'eau hydrogénée est considéré par l'auteur comme étant représentatif du milieu primaire. Le traitement thermique SA conduit à une faible précipitation de petits carbures et le matériau SA+TT conduit à une microstructure similaire à celle obtenue dans notre étude, à l'exception d'une répartition plus homogène des carbures intergranulaires. Des pénétrations d'oxydes beaucoup plus profondes sont observées sur l'état SA que sur l'état SA+TT. Les auteurs expliquent ceci par 3 facteurs potentiels :

- Le carbone relâché lors de la décomposition des carbures participe à réduire la diffusion de l'oxygène dans le joint de grains [24]. Cela n'a pas été investigué dans cette étude.
- Un phénomène limité de migration des joints de grains assistés par la diffusion (ou DIGM pour diffusion-induced grain boundary migration) du fait de l'épinglage du joint par les carbures. Shen et al [180] suggèrent également que le rôle protecteur des carbures vis-à-vis de la CSC d'un alliage 600 pré-déformé est surtout lié au fait que la présence de carbure empêche le joint de grain de migrer. Volpe et al [128] ont toutefois constaté que la migration était très limitée à 320°C par rapport à 480°C. De la migration du joint de grains assistée par la diffusion semble s'être produite sur une des pénétrations observées par MET sur l'état S2 oxydé en milieu 200SCI3b (résultats non présentés ici), ce qui pourrait avoir accéléré l'oxydation sur cet état. Toutefois des analyses complémentaires sur l'état MA permettraient d'indiquer si la présence d'appauvrissement avant l'oxydation faciliterait la mobilité de joints de grains et l'oxydation intergranulaire.
- Une affinité élevée des carbures, riches en chrome pour l'oxygène, ce qui tendrait aussi à former un oxyde riche en chrome et donc plus protecteur à l'oxydation intergranulaire. Schreiber et al [28] ont mesuré des pénétrations d'oxyde de même profondeur sur des états SA et SA+TT correspondants, ce qui est à première vue contradictoire avec les autres résultats de la littérature [24,119,127,151]. Ils mettent tout de même en avant un rôle protecteur des carbures par la formation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et suggèrent un effet bénéfique contrebalancé par la présence de zones appauvries en Cr, comme cela est suggéré dans l'étude présente, même s'ils gardent des réserves sur cette hypothèse.

Dans le milieu SCI1a, les profondeurs de pénétrations semblent plus importantes pour les états appauvris mais dépendent des états métallurgiques (S1, S2 et STT). L'écart entre les profondeurs de pénétrations des états non appauvris et appauvris en chrome est cependant plus important que pour les milieux neutres et basiques. Une exception notable concerne l'état STT qui présente des pénétrations d'oxyde beaucoup plus profondes et beaucoup plus larges que tous les autres états. Ainsi, en milieu acide, les zones appauvries en chrome semblent s'oxyder beaucoup plus rapidement que dans les autres milieux et que les autres phases (joint de grains de composition nominale ou carbures) dans le même milieu. Dans ce cas, les carbures de chrome ne permettent plus de contrebalancer en partie l'effet néfaste de l'appauvrissement. Des analyses complémentaires permettraient de mieux comprendre pourquoi les pénétrations d'oxydes sont si importantes sur cet état métallurgique dans ce milieu. Cela est très probablement lié à de la dissolution du Ni, théoriquement possible d'après le diagramme de Pourbaix de Ni dans le système ternaire Fe-Ni-Cr [91] à un pH légèrement inférieur à 5 et un potentiel proche de celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Les précipités de sulfures de Ni sont également stables dans cette même zone du diagramme [92].

## 4.2. Effet milieu

Concernant l'effet du milieu, il est important dans l'optique de la construction d'un modèle local basé sur des paramètres physiques de répondre à la question suivante : « Quels paramètres physico-chimiques d'un milieu sont suffisants pour modéliser la cinétique d'oxydation donc l'amorçage de fissures

intergranulaires en surface de l'alliage 600 dans les zones confinées du côté secondaire des REP ? ». Parmi les paramètres physico-chimiques qui ont été étudiés dans ce travail, les principaux sont :

- Le ratio chlorures/sulfates
- Le pH
- La conductivité.

#### 4.2.1. Effet des chlorures et des sulfates

##### Rôle du Cl :

Dans tous les milieux sauf le milieu Sb (sans chlorures), il a été constaté que les couches d'oxyde pouvaient se délaminer et s'écailler puis se reformer sur l'alliage mis à nu. Il est supposé que ce phénomène de délamination / repassivation soit à l'origine de la multi-couche d'oxyde observée, au MET, en surface du grain A sur la plaquette oxydée en milieu 200SCI3b.

L'analyse des couches d'oxyde de surface au MET formées sur des plaquettes à l'état S2 oxydées dans les milieux SCI1b ([Cl<sup>-</sup>] = 17000 ppm) et 200SCI3b ([Cl<sup>-</sup>] = 86000 ppm) ont montré des différences importantes au niveau des couches d'oxyde de surface :

- Le nombre de couches et leur composition dépend de la composition du milieu ;
- Beaucoup de pores sont présents aux interfaces métal/oxyde sur l'échantillon exposé au milieu 200SCI3b ;
- Les interfaces métal/oxyde sont moins poreuses pour l'échantillon exposé au milieu SCI1b, mais certaines interfaces oxyde/oxyde semblent plus poreuses que d'autres.

La forte teneur en ions chlorures (86000 ppm) du milieu 200SCI3b pourrait expliquer la forte densité de pores observée aux interfaces métal/oxyde. En effet, l'accumulation de lacunes à l'interface métal/oxyde a été théorisée et expérimentée par Xia et al [14] sur l'alliage 800, en interprétant ces effets par le modèle des défauts ponctuels (modèle PDM) [103,104]. Dans un oxyde contenant des lacunes anioniques et cationiques, en milieu chloré, les atomes de Cl peuvent pénétrer et diffuser dans l'oxyde de surface via les lacunes anioniques, dont les sites sont occupés en absence de Cl par des atomes d'O. Cela peut aussi amener à la formation de composés non passivants [111]. Il s'en suit un processus auto-entretenu d'émissions de lacunes cationiques et anioniques, ainsi qu'une dissolution du film passif. La production excessive de lacunes cationiques crée une accumulation à l'interface métal/oxyde conduisant à la formation de pores. Cette accumulation de lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde peut alors conduire à une délamination de l'oxyde de surface puis à son écaillage [111]. Xia et al [97] ont également montré qu'une diminution du ratio chlorures/sulfates participait à réduire cet effet du Cl, ce qui semble bien être le cas dans le milieu SCI1b où ce ratio passe de 86000/200 (milieu 200SCI3b) à 17000/30000 (en ppm massiques).

##### Rôle du S :

La présence de soufre dans l'oxyde ou de composés riches en S a été identifiée dans les cas suivants :

- En milieu SCI1b, du soufre à hauteur de moins de 4% at a été détecté dans les couches d'oxyde de surface sur la lame exposée au milieu SCI1b, de même que Cl, Al et Si. Sa présence est systématiquement corrélée à celle du Ni. Un enrichissement en soufre d'une interface oxyde/oxyde a également été observée. En milieu 200SCI3b, du S n'a pas été détecté dans les oxydes de surface mais des taux de S jusqu'à 3% at ont été détectés aux interfaces métal/oxydes dans les pénétrations d'oxydes.

- En milieu SCI1a, après 1000h, pour tous les états métallurgiques, la couche de surface est constituée d'une alternance de sous-couches d'oxyde et de sulfures de Ni. Des sulfures de nickel sont également observés au centre des pénétrations d'oxydes mais uniquement sur les états appauvris.

- D'après le modèle PDM, le soufre peut être adsorbé en surface puis incorporer et diffuser au sein de la couche d'oxyde via des échanges avec les lacunes anioniques [65]. Contrairement au chlore, il peut former des composés stables avec les éléments métalliques, tels que des sulfures de nickel sur les alliages contenant du Ni lors d'exposition à des milieux soufrés [65,73]. Le soufre n'est pas stable sous forme de sulfates, forme sous laquelle il a été introduit dans ces



essais, à des potentiels proches du couple  $H^+/H_2$ . Il est réduit en ions sulfures  $S^{2-}$  et peut former des sulfures de nickel  $NiS$  ou  $Ni_3S_2$  (Figure 129). Ces sulfures de Ni sont apparus clairement dans le milieu SCI1a, mais pas dans les milieux basiques, le domaine d'existence des sulfures étant plutôt situé vers les pH acides. Ainsi, le soufre adsorbé à la surface peut s'incorporer et diffuser dans l'oxyde via les lacunes anioniques, ou former des sulfures de nickel comme cela a été observé dans les couches d'oxydes dans le milieu SCI1a.

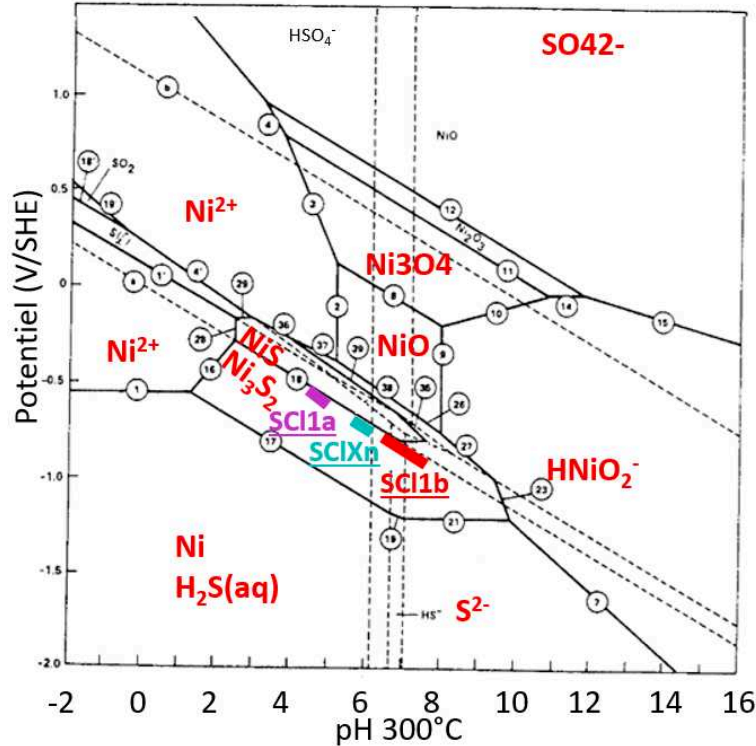


Figure 129 : diagramme de Pourbaix superposés des systèmes  $S-H_2O$  et  $Ni-S-H_2O$  à  $300^\circ C$ ,  $A_{ion}=10^{-6}$ ,  $A_{sulfides\ dissous}=-1$ ,  $A_{gas}=1$ ,  $A_{solid}=1$  [92]. Les conditions des milieux SCIXy après 1000h à  $320^\circ C$  (en supposant les potentiels électrochimiques proches du couple  $H^+/H_2$ ) sont indiqués.

En milieu acide, la formation de sulfures de nickel au centre des pénétrations d'oxyde pourrait s'expliquer par l'existence, à l'état initial, de zones appauvries en chrome, et donc enrichies en nickel, le long du joint de grains. Cet enrichissement en nickel peut s'accroître lors de l'oxydation intergranulaire du fait de la formation d'un oxyde riche en chrome dans le joint de grains. C'est par exemple, ce que montre la présence d'îlots de nickel pur non oxydé observés au MET sur l'état S2 en milieu SCI1b (Figure 107 et Figure 108) en milieu 200SCI3b (non montré dans ce document). Des observations similaires ont également été faites sur de l'alliage 600 oxydé en milieu primaire [28,117,128,141,203]. La formation d'un oxyde riche en Cr à proximité des carbures intergranulaire de Cr, de volume molaire plus grand que la matrice, conduit localement à l'existence de concentration de contrainte qui entraîne le « rejet » du Ni présent dans la matrice environnante. Dohr [117] propose également que la formation de spinelles lacunaires mènerait à une accumulation de Ni. Ainsi, en présence de soufre et lorsque les conditions de potentiel et de pH sont favorables, ce Ni peut réagir avec le soufre pour donner des sulfures.

Par ailleurs, Volpe et al [137] suggèrent par des observations par APT (Atom Probe Tomography) que la formation de particules de Ni pur non oxydé en surface lors de l'oxydation d'alliage 690TT en milieu vapeur hydrogénée à  $480^\circ C$  serait aussi due à une expulsion du Ni lors de l'oxydation du Cr, et d'un volume occupé par l'oxyde (riche en Cr) trop important par rapport à celui autorisé dans la matrice. Les auteurs suggèrent également que les observations de Lozano-Perez et al [203] de Ni pur proche de  $Cr_2O_3$  poreux dans une fissure intergranulaire (annexes à celles de résultats postérieurs [28,117,128,141]) montrent que le même mécanisme est possible à des températures d'essai de  $320-360^\circ C$ . Toutefois la forme de « filaments » de ces particules de Ni pur en surface dans les milieux

secondaires à 320°C reste très différente de celles des particules de Ni pur observé sur le 690TT en milieu pur hydrogéné à 480°C [130,132,137].

### **Milieux SCIXy et état S2 :**

Les milieux SCIXy, X=1,2 et y=a,n,b, ont un ratio sulfates/chlorures proche de 1 (en ppm massiques). Comme cela a été évoqué au paragraphe 2.3.3 de ce chapitre pour les milieux SCIXb, et est montré sur la Figure 130 pour tous les milieux SCIXy, pour un ratio sulfates/chlorures proche de 1, il semble que les pénétrations d'oxydes sont particulièrement profondes pour l'état S2 par rapport aux autres états. L'exception est le milieu SC1a où un fort effet du pH a été noté pour les états S1 et surtout TT.

Ainsi plus l'état est appauvri et en chrome, et plus il semble y avoir une dépendance importante des profondeurs de pénétrations d'oxydes à la composition du milieu selon que le matériau est très appauvri ou non. La dépendance au pH semble également différente entre les états appauvris en chrome et l'état MA non appauvri. Afin de confirmer ces résultats il serait intéressant de réaliser des essais d'oxydation dans plus de milieux pour l'état S2 notamment. La bibliographie fait peu état de liens entre la composition locale des joints de grains et des interactions possibles avec la composition du milieu pour l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600.

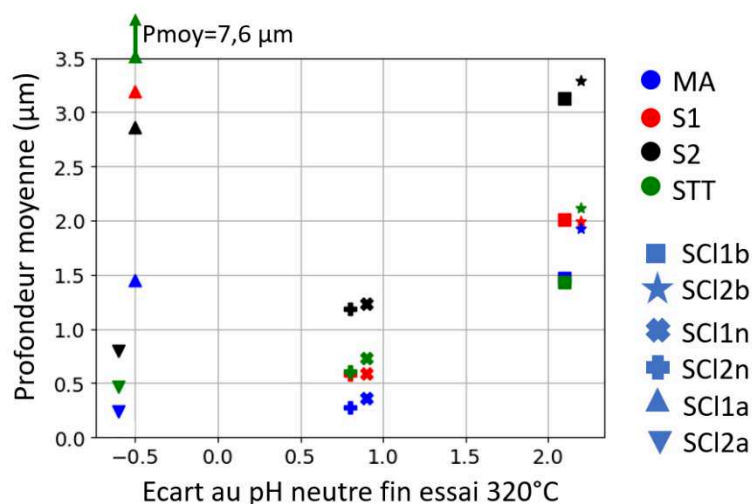


Figure 130 : profondeur de pénétrations d'oxydes moyennes en fonction de l'écart au pH neutre pour les milieux SCIXy, X=1 ou 2 et y=a,n ou b après 1000h d'oxydation

## **4.2.2. Effet du pH**

### **Dissolution :**

Les observations de surface des plaquettes exposées aux milieux acides suggèrent que des phénomènes de dissolution ont pu se produire, du moins dans les premiers stades d'exposition (< 250h). Des analyses par ICP-AES des milieux ont été réalisées à la fin de certains essais. Les concentrations mesurées en Ni, Cr, Fe, Mo et/ou Cu selon les différents milieux sont présentées dans le Tableau 38. Les ordres de grandeur permettent d'affirmer que les quantités d'ions métalliques dissous dans les milieux SCIXa sont beaucoup plus importantes que dans les autres milieux. A l'inverse, les milieux neutres et basiques analysés présentent des concentrations en ions métalliques très proches.

Ces résultats sont en accord avec une dissolution de l'alliage 600 en milieu acide et avec les observations présentées précédemment. Il convient toutefois de noter que l'autoclave est en Hastelloy, un alliage base Ni contenant du Mo, et qu'une contribution de la dissolution du matériau de l'autoclave n'est pas à exclure. A la différence des milieux acides, de la dissolution des éléments métalliques se produit également en milieu basique mais les ions métalliques dissous reprécipitent en surface pour donner les particules d'oxydes externes observées.

Enfin la dissolution peut amener à un émoussement des pénétrations intergranulaires d'oxydes, les rendant « moins dangereuses » du point de vue de la CSC [153]. Dans les milieux acides, la proportion de joints de grains oxydés était plus proche de 50% (alors qu'elle est pratiquement de 100% en milieu

basiques) car l'oxydation généralisée autour pouvait être très importante et l'ouverture si large qu'on ne pouvait considérer les défauts autour des joints de grains observés comme purement « intergranulaires ».

Tableau 38 : concentrations (en ppm massiques) de certains éléments métalliques mesurées par ICP-AES dans les solutions après essai

ppm mass	Fin essai	Ni	Cr	Fe	Mo	Cu
Sb	1000	20.8	n.m.	<1	n.m.	n.m.
SCI2b	1000	9.6	n.m.	1.6	n.m.	n.m.
SCI1n	1000	27.8	<0.5	3.0	2.9	2.4
	2250	19	<0.5	1.8	3	2.9
SCI2n	1000	25.0	<0.5	3.2	1.5	1.4
	2250	13.8	<0.5	2.1	2.7	7.7
SCI1a	250	924	21.7	385	2.6	n.m.
	1000	196	11.1	313	10.5	n.m.
SCI2a	250	334	5.1	44	0.5	n.m.
	1000	202	6.5	29.3	1.1	n.m.

### **Oxydation de surface :**

A conductivité comparable, l'épaisseur des couches d'oxyde de surface augmente lorsque le pH diminue. Cela a été démontré pour les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b qui ont des compositions chimiques proches mais des pH différents. L'épaisseur moyenne des couches d'oxydes après 1000h est respectivement de 2,01, 0,88 et 0,30  $\mu\text{m}$ . Même si ces mesures sont peu précises et pourraient être améliorées (avec un dépôt métallique à la surface par exemple pour maintenir la couche d'oxyde solidaire du substrat), les ordres de grandeur montrent une différence importante et un effet du pH. Cette augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec une acidification du pH est cohérente avec la bibliographie [61,89,204].

### **Oxydation intergranulaire :**

La dépendance de l'oxydation intergranulaire au pH n'est pas monotone, et dépend de la microstructure du matériau. A conductivité équivalente, les pénétrations les plus courtes sont observées en milieu neutres, quel que soit la microstructure (Figure 130). A l'exception de l'état MA, les pénétrations les plus profondes sont observées en milieu acide que dans les milieux basiques et neutres. Ainsi de manière analogue à ce qui a été constaté pour l'effet du pH sur la vitesse de fissuration intergranulaire (Figure 33 [152]), il semble y avoir une valeur de pH intermédiaire pour laquelle les profondeurs d'oxydation intergranulaires sont minimales (sur les plaquettes d'oxydation testées). Pour les vitesses de fissuration intergranulaire, ce minimum est situé autour de  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=8-9$  (Figure 34 [48]), pour les plaquettes d'oxydation testées le minimum de vitesse d'oxydation intergranulaire est plutôt situé autour de  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=6$ .

En milieu acide, la présence de zones de composition « hétérogène » (zones déchromées / carbures intergranulaires) semble faciliter l'oxydation intergranulaire. Ainsi, l'écart entre les profondeurs de pénétrations mesurées entre les états SA et MA d'une part, S1, S2 et STT d'autre part, sont amplifiés par rapport aux autres milieux. L'accélération de la cinétique d'oxydation intergranulaire semble provenir en grande partie de la présence des zones appauvries en chrome. En effet, pour l'état SA, contenant des carbures de chrome intergranulaires très petits, les pénétrations d'oxyde dans les milieux SCIXn et SCIXa sont les plus courtes observées par rapport aux autres états métallurgiques. De plus, l'état STT, qui présente une large zone appauvrie en chrome au voisinage des joints de grains est également celui qui présentent les profondeurs de pénétration les plus importantes en milieu SCI1a.

Il convient enfin de noter que, quel que soit le matériau, les profondeurs de pénétrations les plus faibles sont obtenues pour le milieu SCI2a, donc un milieu acide mais avec une faible conductivité. Ceci suggère un effet prépondérant de la conductivité sur le pH. L'effet de la conductivité sera commenté dans le paragraphe suivant.

### 4.2.3. Effet de la conductivité

Pour rappel, la conductivité  $\gamma$  (en  $S.m^{-1}$ ) d'un milieu est définie comme

$$\gamma = \sum |z_i| \lambda_i c_i,$$

Avec  $c_i$  la concentration molaire de l'espèce  $i$  en  $mol.L^{-1}$ ,  $z_i$  sa charge,  $\lambda_i$  sa conductivité molaire en  $S.m^2.mol^{-1}$ .

Dans l'optique de développement d'un modèle d'oxydation intergranulaire reposant sur des paramètres physiques, la conductivité est une grandeur physique qui présente divers avantages. Tout d'abord, la mesure de la conductivité à 25°C est très facile à mettre en œuvre expérimentalement avec un conductimètre. Elle peut également être réalisée à plus haute température (jusqu'à 280 °C par Lumsden et al [205]) avec le matériel approprié, ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de la thèse. De plus, le logiciel ChemWorks Tools MULTEQ fournit la conductivité théorique des solutions à 25°C. Ce logiciel intègre les interactions entre les différentes espèces dissoutes introduites dans les milieux qui peuvent réagir et former des espèces solides ou des composés dissous (par exemple,  $Na^+$  et  $SO_4^{2-}$  peuvent former  $Na_2SO_4(aq)$  lors de la montée en température [61]). Toutefois, la conductivité prévue par MULTEQ n'est pas toujours correctement prévue (cf. Annexe 4). Ainsi les valeurs fournies par MULTEQ doivent être systématiquement comparées aux mesures. A long terme, MULTEQ est un logiciel qui serait disponible à d'autres entités d'EDF qui pourraient utiliser les valeurs fournies comme paramètres d'entrées au modèle qui serait proposé, avec éventuellement un facteur correctif.

Il n'a pas été possible de trouver d'éléments de comparaison détaillant l'effet de la conductivité sur la cinétique d'oxydation intergranulaire dans la bibliographie. De Bouvier et al [48] présentent des résultats intéressants sur la teneur en ions sulfate (induisant de fortes variations de conductivité) à différents pH sur la fissuration intergranulaire, mais ne détaillent pas l'oxydation intergranulaire. La prise en compte de la conductivité dans le modèle local du côté secondaire semble présenter un fort intérêt, d'abord pour l'étape d'oxydation intergranulaire comme cela a été montré dans les résultats précédents, et également pour la phase de propagation d'après les résultats de De Bouvier et al [48].

Pour conclure, la conductivité présente de nombreux avantages en termes d'usages, aussi bien expérimentalement que numériquement. Les résultats de cette étude montrent que le pH est insuffisant pour décrire la cinétique d'oxydation intergranulaire et que la concentration des espèces présentes doit être prise en compte, avec la conductivité de manière globale ici. Les raisons exactes de l'effet de la conductivité sur l'oxydation de surface et l'oxydation intergranulaire doivent être investiguées par d'autres méthodes. L'efficacité de cette approche par la conductivité à un plus grand nombre de milieux secondaires testés en laboratoire devra également être évaluée dans de futurs travaux.

## 5. Conclusion sur la caractérisation de l'oxydation intergranulaire

Les résultats précédents permettent d'esquisser et de quantifier quelques tendances sur l'effet des paramètres matériaux et milieux. L'objectif sera d'implémenter les tendances observées dans le modèle d'oxydation intergranulaire qui sera présenté par la suite.

D'abord concernant les paramètres matériaux :

- La forte proportion de pénétrations d'oxydes s'arrêtant sur des carbures de chrome intergranulaires incite à considérer que **la cinétique d'oxydation des carbures est plus faible que celle de la phase nominale**
- Les profondeurs d'oxydation particulièrement élevées sur l'état S2 notamment montrent que **la cinétique d'oxydation du joint de grain appauvri en chrome est plus élevée que celle de la phase nominale**. Cela est d'autant plus vrai en supposant l'assertion précédente vraie, étant donné le GBC important de ce matériau.

Concernant les paramètres milieux :

- La conductivité du milieu a peu d'effet sur l'oxydation intergranulaire après 250h, mais une augmentation de la conductivité conduit à des pénétrations d'oxyde plus profondes après 1000h. Un effet conjoint de la conductivité et du temps ne sera pas pris en compte dans le modèle. L'effet de la conductivité sera modélisé à partir des tendances observées après 1000h

d'essai. **Ainsi une conductivité croissante conduira à des cinétiques d'oxydation plus importantes quelle que soit la durée d'exposition.**

- Les profondeurs de pénétrations d'oxyde sont plus importantes pour les états S2 dans les milieux SCIXb que dans les autres milieux. Ainsi la courbe de tendance visant à modéliser l'effet de la conductivité sur l'oxydation intergranulaire dans la phase appauvrie sera calibrée sur l'état S2, ce qui aura pour effet de surestimer l'oxydation intergranulaire sur les états S1 et STT.
- Le pH a montré avoir un effet non monotone sur l'oxydation intergranulaire, mais les profondeurs de pénétrations d'oxydes étaient proches sur les états MA et S2 après 1000h dans les milieux SCI1b et SCI1a. Dans une première approche, **l'effet du pH sur l'oxydation intergranulaire ne sera pas considéré dans la modélisation**, ce qui tendra à surestimer les profondeurs de pénétrations d'oxydes dans les milieux SCIXn, et peut-être sous-estimer celles des états S1 et TT dans le milieu SCI1a.

Les limites des propositions précédentes sont les suivantes :

- Matériau : la présence des carbures sera liée au GBC, densité linéique de carbures dans le joint de grains, ainsi qu'à leur taille moyenne. La largeur des carbures (très différente entre l'état MA et SA par exemple) ne sera pas prise en compte.
- Matériau : La présence de zones appauvries en chrome autour des carbures pouvant servir de courts-circuits à la propagation de l'oxyde intergranulaire n'est pas considérée.
- Matériau : L'état SA présente des profondeurs de pénétrations d'oxyde très faibles par rapport à tous les autres états métallurgiques, notamment l'état MA non appauvri comme l'état SA. Il est probable que les hypothèses faites surestiment l'oxydation intergranulaire pour l'état SA.
- Milieu : Les profondeurs de pénétrations d'oxydes sur l'état STT exposé au milieu SCI1a pendant 1000h sont particulièrement profondes. Ce cas particulier sera sous-estimé par l'approche précédente.
- Milieu : de nombreux faits expérimentaux mettent en avant un lien entre variation du pH et profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes. Toutefois la multiplicité des conditions, la présence de phase carbures et appauvries en chrome rend encore difficile une bonne compréhension de ces interactions. Des analyses et des essais complémentaires permettraient de mieux cerner les mécanismes par lequel le pH modifie la cinétique d'oxydation intergranulaire et de l'inclure correctement dans le modèle. Contrairement à la conductivité, cet effet est non monotone, ce qui complique beaucoup sa prise en compte dans la modélisation.





## *Quatrième chapitre : Modélisation de l'oxydation intergranulaire*

Le scénario de fissuration par corrosion sous contrainte peut être décrit selon trois étapes (paragraphe 4.1 du chapitre 1):

- Une étape d'incubation : pour la CSC en milieu primaire, il s'agit de l'étape d'oxydation intergranulaire
- Une étape d'amorçage qui correspond à la rupture d'un joint de grains oxydé
- Une étape de propagation de fissure dans un régime lent puis rapide

Le modèle local développé pour la CSC des alliages base nickel et des aciers inoxydables en milieu primaire est un modèle empirique à bases physiques qui décrit chacune de ces étapes et leur chaînage [23,115,189,206]. Il permet de calculer une profondeur de fissure pour un temps d'essai donné ou le temps nécessaire pour conduire à une fissure d'une profondeur donnée. Il renseigne également sur la localisation des amorces.

L'étape d'incubation est décrite par une cinétique d'oxydation intergranulaire. Dans le modèle existant, les effets de la présence de carbures de chrome intergranulaires, d'un appauvrissement en chrome aux joints de grains, du potentiel d'électrode, de la température et de l'écrouissage sont pris en compte. Les joints de grains sont modélisés par des objets à une dimension, sur lesquels des carbures sont placés aléatoirement pour respecter le GBC du matériau. Le joint de grains s'oxyde en suivant les différentes phases (nominale, carbure, appauvrie), selon une cinétique d'oxydation propre à chacune des phases.

Un double critère de profondeur d'oxydation critique et contrainte critique au joint de grains est utilisé pour décrire l'amorçage. Enfin, la propagation est décrite par une loi puissance ou sigmoïde qui dépend, du côté primaire, du facteur d'intensité de contrainte, de la température et du potentiel d'électrode (piloté par la concentration en hydrogène dissous) [23,126].

L'objectif de ce chapitre est d'adapter le modèle cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 au milieu secondaire. L'approche couplant des effets matériaux et paramètres physico-chimiques développée du côté primaire des REP des alliages 182 et 600 [23,115,126,189] sera appliquée au côté secondaire pour l'alliage 600, en prenant en compte les spécificités des matériaux testés ainsi qu'en incluant les paramètres physico-chimiques d'intérêt du côté secondaire sur la base des résultats présentés dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, les joints de grains des matériaux seront modélisés. Puis, le modèle sera présenté et ses paramètres seront identifiés à partir des essais réalisés sur la tôle en alliage 600. Enfin le modèle sera évalué en comparant ses prévisions à l'oxydation intergranulaire observée sur des tubes représentatifs de tubes de générateur de vapeur.

### **1. Modélisation des joints de grains**

Avant la modélisation de l'oxydation intergranulaire, il est nécessaire de décrire la structure des joints de grains sur laquelle elle sera identifiée.

#### **1.1. Définition du joint filaire**

Le joint de grains est modélisé en une dimension (Figure 131) et est composé de 3 phases [115] :

- Une phase de composition chimique nominale (en bleu), où la teneur en chrome est celle mesurée en moyenne dans le matériau ;
- Une phase carbure de chrome (en vert) ;
- Une phase appauvrie en chrome (en rouge), adjacente à un carbure de chrome, induite par la formation de ce carbure [115].



Les matériaux S1, S2 et STT de cette étude montraient un appauvrissement en chrome généralisé sur toute la longueur des joints de grains alors que les états MA et SA ne présentaient pas de phase appauvrie.

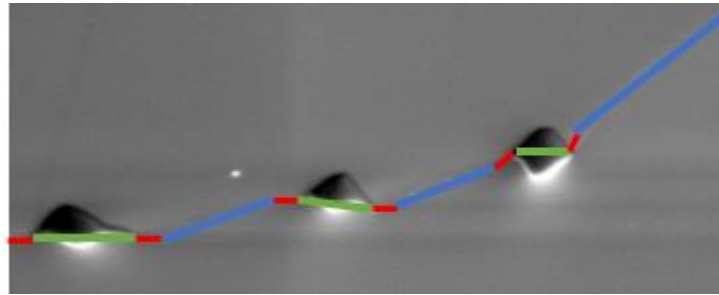


Figure 131 : exemple de modélisation 1D des joints de grains avec les 3 phases

## 1.2. Joints filaires modèles

Deux stratégies peuvent être envisagées pour simuler l'oxydation intergranulaire sur une base de données de mesures de profondeurs de pénétrations d'oxyde :

- Reconstruire un certain nombre de joints de grains réels d'après les vues en coupe.
- Acquérir des données matériaux statistiques (tailles de carbures, GBC, étendue des zones appauvries en chrome le long du joint de grains) suffisantes pour modéliser une population de joints de grains aléatoires représentatifs de joints de grains réels.

La première méthode a été suivie dans le cas des plaquettes d'oxydation à l'état MA car les carbures intergranulaires étaient assez gros pour toujours être visibles, y compris après le passage du front d'oxydation (Figure 132). En effet, lorsque les carbures sont trop petits, ils sont partiellement ou totalement oxydés et il est difficile voire impossible d'identifier leur présence le long du joint de grains oxydé. Etant donné que le taux de chrome intergranulaire le plus bas mesuré au MET sur l'état MA était de 14 %at, aucune zone appauvrie en chrome n'est supposée présente autour des carbures. Ceci réduit la modélisation des joints de grains de l'état MA à 2 phases.

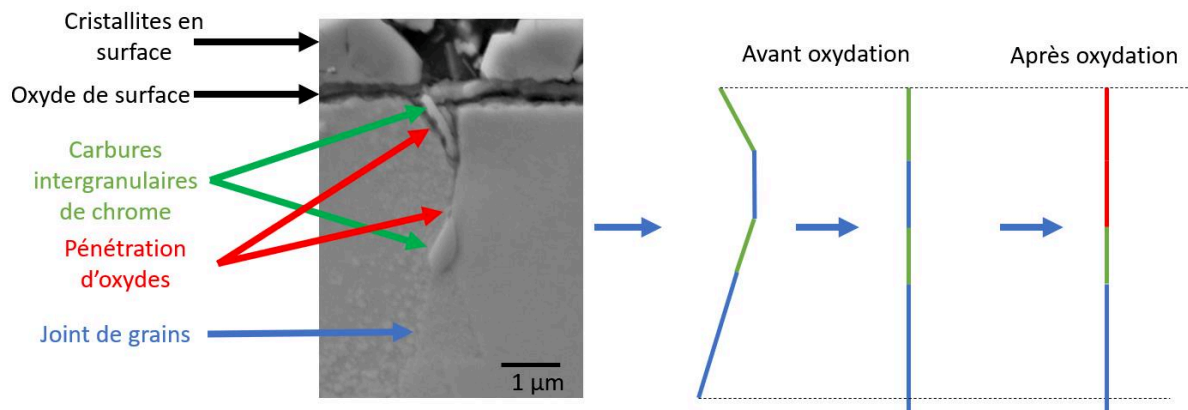


Figure 132 : modélisation d'un joint de grain oxydé à l'état MA

Un exemple de modélisation d'un joint de grains oxydé est présenté sur la Figure 132 avant et après oxydation. Un carbure intergranulaire de chrome partiellement oxydé et entouré d'oxyde est visible en surface de l'échantillon. La position des carbures par rapport à l'interface métal/oxyde est repérée, puis la profondeur d'oxydation intergranulaire. Les joints de grains sont reconstruits en générant un joint de grain nominal de la longueur de celui observé. La position de l'interface métal/oxyde en surface lors de l'observation est considérée comme la surface de référence. La position et la taille des carbures intergranulaires sont enregistrées. Les joints de grains sont ensuite « redressés », sans que la longueur des différentes phases le long du joint de grains ne soit modifiée.

Ensuite l'oxydation est simulée suivant une certaine cinétique, et la profondeur atteinte est comparée à la profondeur mesurée initialement.

Cette méthode est très chronophage car elle oblige à réaliser plusieurs mesures pour chacune des pénétrations d'oxydes observées. Ainsi, une seconde méthode doit être envisagée, à savoir la génération de joints de grains aléatoires à partir de données statistiques (taille des carbures, distance inter-carbures) acquises sur les états initiaux. Un exemple de lot de joints de grains généré par cette méthode est montré sur la Figure 133.

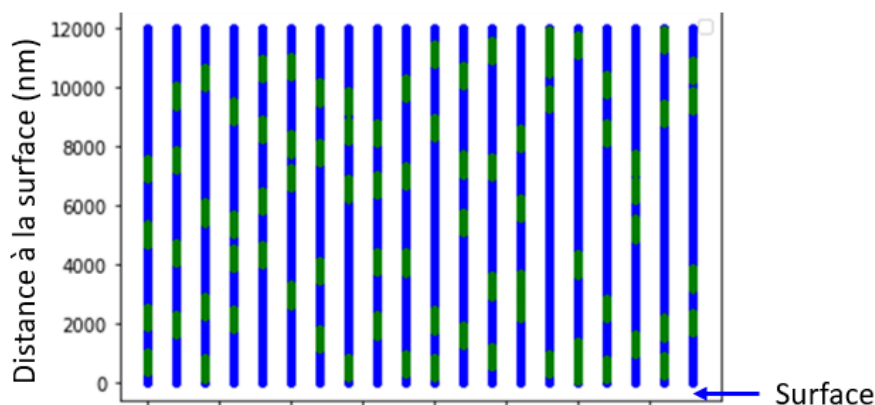


Figure 133 : exemple de base de données générée pour l'état MA à partir du GBC et de la taille moyenne des carbures

## 2. Stratégie de modélisation

Dans le modèle local développé du côté primaire, les joints de grains sont modélisés comme étant constitués de 3 phases : une phase « joint de grain nominal », une phase « carbure de chrome » et une phase « appauvrie en chrome ». La profondeur d'oxydation intergranulaire des alliages base nickel est définie selon l'Équation 14 [23,115,126].

$$p_{ox,i} = b_i \times \ln(1 + c_i \times t) \times f_1(\Delta E_{Ni/NiO}) \times f_2(T) \quad \text{Équation 14}$$

Avec  $i$  la phase,  $t$  le temps en heure,  $f_1$  une fonction dépendant de l'écart du potentiel d'électrode au potentiel de l'équilibre Ni/NiO et  $f_2$  une fonction dépendant de la température (loi d'Arrhénius).  $p_{ox,i}$  est la profondeur d'oxydation en nanomètres.  $b_i$  et  $c_i$  sont deux paramètres ajustables du modèle.

Sur ce principe, la cinétique d'oxydation dans les milieux secondaires sera définie par l'Équation 15. La profondeur de pénétration d'oxyde dépend du temps selon une loi logarithmique, et la dépendance à chaque paramètre physico-chimique du milieu pris en compte est effectuée via un facteur multiplicateur de la fonction logarithmique. Les paramètres identifiés comme pouvant être d'intérêt sont le pH, la conductivité, la température et le potentiel d'électrode.

$$p_{ox,i} = b_i \times \ln(1 + c_i \times t) \times f_1(\text{conductivité}) \times f_2(T) \times f_3(\text{pH}) \times f_4(E) \quad \text{Équation 15}$$

Avec  $i$  la phase,  $t$  le temps en heure,  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  et  $f_4$  des fonctions traduisant la dépendance à la conductivité du milieu à 25°C, à la température, au pH et au potentiel, respectivement

Une dépendance à la déformation a également été incluse dans le modèle local de CSC en milieu primaire [138]. Une telle dépendance n'a, à ce jour, pas été prise en compte pour le milieu secondaire mais pourrait l'être à l'avenir.

Les matériaux seront simulés de la manière suivante à l'aide des paramètres extraits des caractérisations réalisées :

- Des reconstructions de joints de grains oxydés observés en coupe transverse seront réalisées sur l'état MA de la tôle. Pour ce matériau ainsi que pour tous les autres matériaux une base de données de joints de grains aléatoires sera générée à partir des paramètres matériaux (Figure 133).
- Les joints de grains des états MA et SA de la tôle sont non appauvris en chrome. Pour ces

matériaux, 2 phases seront considérées : la phase nominale du joint de grains et la phase carbures. Les joints de grains aléatoires seront modélisés en plaçant des carbures de taille égale à la taille moyenne mesurée et de manière à respecter le GBC du matériau.

- Les états S1, S2 et STT de la tôle présentent de l'appauvrissement intergranulaire en chrome. Cet appauvrissement n'est pas homogène au sein de chacun des matériaux (cf. paragraphe 2.3.3 du chapitre 2). Prendre en compte l'effet de la teneur en chrome dans la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie serait complexe à modéliser. Par conséquent, en première approximation, les joints de grains sont tous constitués de la même phase appauvrie et de carbures intergranulaires dont la répartition respectera la taille moyenne mesurée et le GBC. Cela permet dans une première approche de considérer l'effet d'un appauvrissement en chrome sur l'oxydation intergranulaire dans le modèle.

L'identification des paramètres se basera sur les considérations suivantes :

- L'effet de la conductivité a été analysé globalement pour les états S2 et MA à partir des distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires. L'état MA a été choisi car la taille des carbures permet de bien reconstruire les joints de grains. L'état S2 est l'état appauvri pour lequel les pénétrations d'oxydes sont les plus profondes en moyenne, ce qui permettra de rester conservatif pour les états S1 et STT.
- Les conditions basiques étant celles pour lesquelles le plus de milieux ont été testés, ce seront surtout ces conditions qui seront utilisées pour déterminer l'effet de la conductivité sur l'oxydation intergranulaire.
- La modification du pH n'a pas un effet monotone sur l'oxydation intergranulaire. Par rapport aux milieux basiques, le milieu SC1a n'a pas conduit à des pénétrations d'oxyde plus profondes sur l'état MA. A l'inverse, Les pénétrations étaient plus profondes pour l'état S1 et encore plus pour l'état STT. Pour l'état S2, les pénétrations d'oxydes sont de profondeur comparable entre le milieu SC1a et SC1b, en rappelant qu'elles étaient particulièrement profondes pour l'état S2 dans les milieux SCIXb par rapport aux autres états métallurgiques. Dans les milieux SCIXn, avec un pH intermédiaire aux deux précédents, les pénétrations d'oxydes étaient plus courtes que dans tous les autres milieux (à état métallurgique comparable, voir Figure 127). Le choix a été fait pour l'instant de ne pas inclure un effet de pH en identifiant les paramètres des cinétiques d'oxydation sur les états MA (phase nominale et carbure) et S2 (phase appauvrie et carbure). Ces paramètres ont ensuite été appliqués aux états S1 et STT. Les profondeurs d'oxydation intergranulaires dans les milieux SCIXn seront donc majorées dans cette approche.
- Les effets de potentiel et de température n'ont pas été investigués dans cette étude. Des essais complémentaires à d'autres températures doivent être réalisés. D'anciens essais réalisés à EDF pourront également être analysés. Comme pour le milieu primaire, on considérera que la cinétique d'oxydation intergranulaire est thermiquement activée (loi d'Arrhénius). Une énergie d'activation de 139 kJ/mol a été utilisée en première approche, valeur proche de celle identifiée du côté primaire (130 kJ/mol) [23] et de l'énergie d'activation de l'amorçage de la CSC identifiée en milieu secondaires (142-180 kJ/mol) [25,175]. Cependant, tous les essais étant réalisés à la même température, cela n'aura pas d'effet sur la modélisation actuelle.

#### **Identification des paramètres contrôlant la conductivité :**

La gamme de conductivité à 25°C étudiée s'étend entre 15 mS/cm (milieu SC12a) et 170 mS/cm environ. De nombreuses données sont disponibles sur l'oxydation en milieu primaire, dont la conductivité est voisine de 20  $\mu$ S/cm, soit 1000 fois inférieure aux conductivités de cette étude. Caballero et al [23] ont mesuré des profondeurs de pénétrations d'oxyde sur de l'alliage 600 en milieu primaire ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=7,2$ ) avec 20 mL  $\text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$  après 1000 h d'oxydation à 320°C. Les valeurs moyennes de profondeurs de pénétrations d'oxyde et les écarts-types sur 2 nuances (dont une avec 2 traitements thermiques différents) sont présentées dans le Tableau 39. Le point de référence pour des conductivités très inférieures à celles testées ici sera donc le milieu primaire. Ainsi, afin de proposer un modèle le plus cohérent possible, les profondeurs de pénétrations d'oxyde calculées pour des milieux présentant une conductivité qui tend vers 0 (de l'ordre du  $\mu$ S/cm pour le milieu primaire) doivent être proches de 500 nm après 1000 h d'oxydation

Tableau 39 : profondeurs moyennes et écarts-types des profondeurs de pénétrations d'oxydes après 1000h d'oxydation à 320°C en milieu primaire ( $pH_{320^{\circ}C}=7,2$  ;  $[H_2] = 20 \text{ mL } H_2/\text{kg } H_2O$ )

	Référence EDF	GBC	Profondeur moyenne (nm)	Ecart-type (nm)
Alliage 600 - Tôle MA	B356	58	328	127
Alliage 600 - Tôle SA	B356SA	4	635	196
Alliage 600 - Tôle MA	T265	26	395	289

Les données de la Figure 134 ont été utilisées pour identifier la fonction  $f_1$  traduisant la dépendance à la conductivité. Cette figure représente les profondeurs moyennes (Figure 134a et c) et maximales (Figure 134b et d) de pénétrations d'oxydes mesurées pour les différents états métallurgiques en fonction de la conductivité à 25°C de chaque milieu.

Deux types de lois ont été envisagées :

- Une loi linéaire décrite par l'Équation 16, où  $p_{ox}$  est la profondeur d'oxydation
- Une loi logarithmique décrite par l'Équation 17, où  $p_{ox}$  est la profondeur d'oxydation

Dans l'objectif d'obtenir une loi conservative, la dépendance à la conductivité sera ajustée de manière à obtenir des courbes enveloppes des profondeurs de pénétrations d'oxyde après 1000h d'exposition aux différents milieux.

Les courbes bleues présentent l'ajustement des paramètres pour l'état MA non appauvri, et les courbes noires pour l'état S2. Les points des matériaux S1 et STT ont été ajoutés (symboles vides) afin de vérifier leur positionnement par rapport à l'ajustement de l'état appauvri S2. Les courbes continues sont tracées en considérant les profondeurs moyennes et celles en pointillés les profondeurs maximales. Les paramètres des courbes tracées sur la Figure 134 sont présentés dans le Tableau 40.

$$p_{ox}(t = 1000h, \Omega) = [b_i \times \ln(1 + c_i \times t) \times f_2(T) \times f_3(pH) \times f_4(E)] \times f_1(\Omega) \quad \text{Équation 16}$$

$$= \Omega \times p_{lin\Omega_1}(1000h, pH, E, T) + p_{lin\Omega_2}(1000h, pH, E, T)$$

$$p_{ox}(1000h, \Omega) = [b_i \times \ln(1 + c_i \times t) \times f_2(T) \times f_3(pH) \times f_4(E)] \times f_1(\Omega) \quad \text{Équation 17}$$

$$= p_{ajust}(1000h, pH, E, T) \times \ln(p_{log\Omega_1} \times \Omega + p_{log\Omega_2})$$

Les paramètres fixés et ajustés sont les suivants :

- $p_{lin\Omega_2}$  et  $p_{log\Omega_2}$  ne sont pas ajustés, mais définis pour que la valeur des profondeurs de pénétrations d'oxyde à des profondeurs très faibles (de l'ordre du  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) se situe autour de 500 nm après 1000h d'oxydation comme cela a été obtenu du côté primaire pour l'alliage 600 (Tableau 39) [23].
- $p_{lin\Omega_1}$  et  $p_{log\Omega_1}$  sont ajustés pour modéliser l'effet de la conductivité sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires.
- Pour la loi logarithmique, un paramètre  $p_{ajust}$  a été ajouté, qui inclut en réalité tous les effets de temps et autres paramètres possibles (T, pH, E) mais qui permet simplement de représenter graphiquement l'effet de la conductivité sur la Figure 134. Cette valeur n'a pas d'importance pour la suite car elle sera modifiée lors de l'identification des autres paramètres. A noter que les paramètres de la loi linéaire ne dépendent pas non plus uniquement de la conductivité, mais que tous les autres paramètres ( $t=1000h$ ,  $T=320^{\circ}C$ , pH basique, E proche de celui du couple  $H^+/H_2$ ) sont les mêmes pour tous les milieux.

Pour cette première identification, la prise en compte des différentes phases n'a pas été faite, contrairement à ce qui est décrit dans l'Équation 15. Ainsi il sera supposé que :

- Les cinétiques d'oxydation des phases nominale et carbure suivent la même dépendance à la conductivité.
- La dépendance à la conductivité de la phase appauvrie sera approximée en étudiant la dépendance des pénétrations d'oxydes sur l'état S2 à la conductivité, bien que ce matériau possède un GBC proche de 60%.

Tableau 40 : paramètres des lois linéaires et logarithmiques utilisés pour modéliser l'effet de la conductivité. Les paramètres  $p_{lin\Omega 2}$  et  $p_{log\Omega 2}$  sont fixés ; les autres paramètres sont ajustés.

Paramètres	Profondeurs d'oxydation	Linéaire		Logarithmique		
		lin $\Omega 1$	lin $\Omega 2$	$p_{ajust}$	log $\Omega 1$	log $\Omega 2$
Etat non appauvri	moyennes	0,5	0,012	2,5	0,01	1,1
	maximales	0,5	0,041	7,5	0,01	1,1
Etat appauvri	moyennes	0,5	0,03	1,2	0,15	1,1
	maximales	0,5	0,07	2,6	0,15	1,1

Pour l'état non appauvri MA, les deux types de loi identifiés (linéaire et logarithmique) donnent une bonne approximation de la dépendance à la conductivité aussi bien pour les profondeurs moyennes que les profondeurs maximales. Cependant, pour les états appauvris, la courbe enveloppe linéaire surestime beaucoup les profondeurs de pénétrations d'oxyde moyennes et maximales. La loi logarithmique choisie permet de mieux les décrire sur toute la gamme de conductivité étudiée.

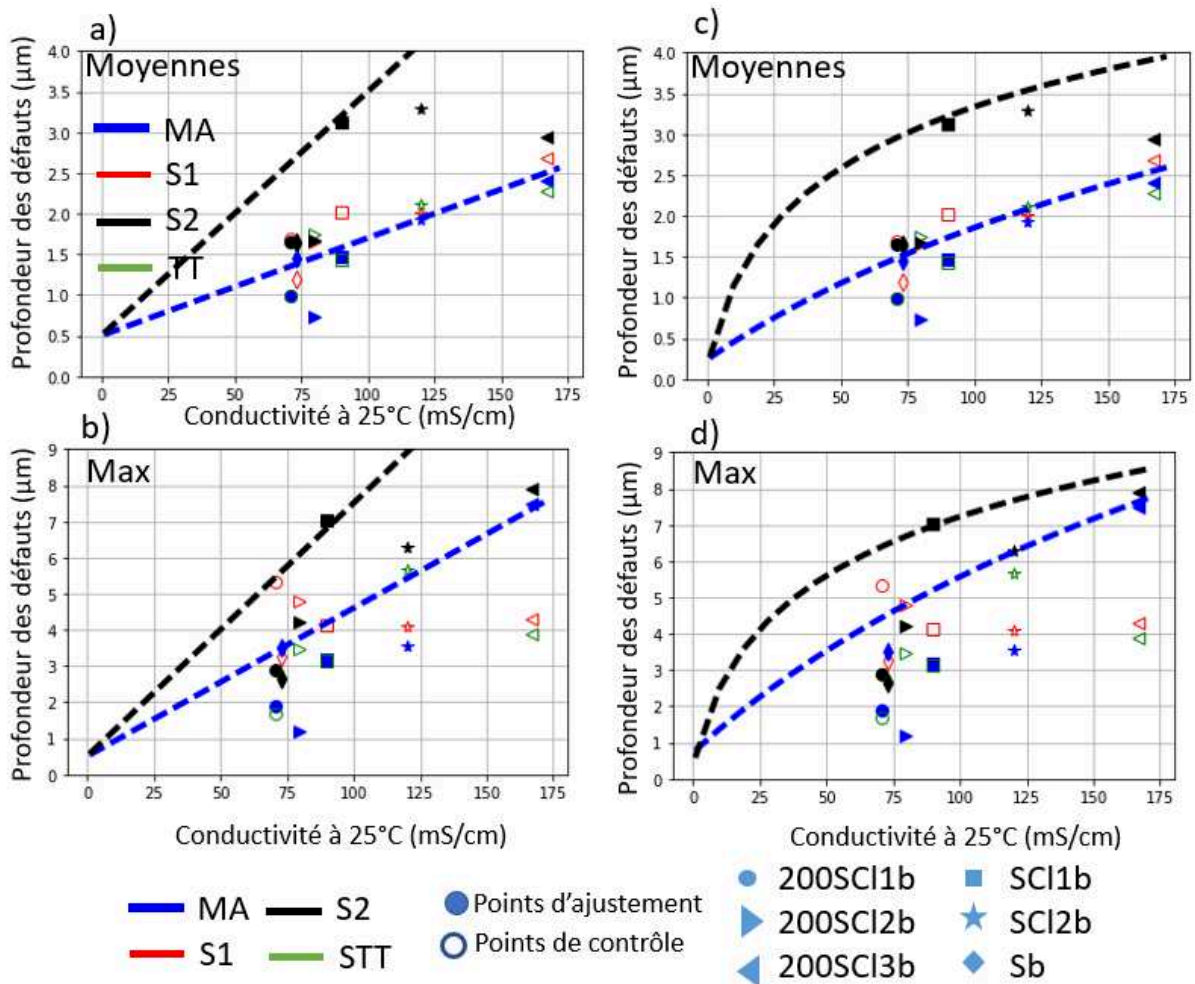


Figure 134 : profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les états MA, S1, S2 et STT après 1000h d'oxydation dans les différents milieux basiques testés, respectivement moyennes et maximales a) et b) pour l'approche linéaire et c) et d) pour l'approche logarithmique

La loi logarithmique sera finalement retenue. La dépendance à la conductivité de chacune des phases sera décrite par l'Équation 18 (où  $f_1(\Omega)$  est la fonction de l'Équation 15). Les paramètres  $p_{\Omega 1}$  et  $p_{\Omega 2}$  identifiés pour chacune des phases considérées dans le modèle sont données dans le Tableau 41.

$$f_1(\Omega) = \ln(p_{\Omega 1} \times \Omega + p_{\Omega 2}) \quad \text{Équation 18}$$

Tableau 41 : paramètres identifiés pour modéliser l'effet de la conductivité sur la cinétique d'oxydation intergranulaire des différentes phases

	$p_{\log \Omega 1}$	$p_{\log \Omega 2}$
Phase nominale	0,01	1,1
Phase carbures	0,01	1,1
Phase carbures	0,15	1,1

### 3. Modélisation des états non appauvris

Les états non appauvris (MA et SA) sont définis comme constitués d'une phase nominale sur laquelle sont positionnés des carbures de chrome. Les cinétiques d'oxydation des deux phases sont identifiées sur une base de données de joints de grains oxydés, observés en coupe.

#### 3.1. A partir d'une base de données générées à partir de joints de grains « réels »

La cinétique d'oxydation intergranulaire des phases nominales et carbures a été identifiée sur des pénétrations d'oxydes formées sur l'état MA dans différents milieux. Pour cela, 211 joints de grains ont été sélectionnés après exposition dans différents milieux parmi toutes les observations réalisées. Ceux pour lesquels les pénétrations d'oxydes sont assez profondes pour être bien visibles ont été retenus. Ce critère de choix permet aussi de s'assurer qu'une bonne partie d'entre elles rencontrent des carbures de chrome intergranulaires. Les joints de grains ont été reconstruits dans le modèle selon la méthodologie décrite précédemment. Le nombre de joints de grains simulés ainsi que la conductivité mesurée en fin d'essai sont présentés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : liste des joints de grains sélectionnés pour l'identification des paramètres pilotant la cinétique d'oxydation intergranulaire pour les phases nominale et carbure

Milieu	Durée (h)	Conductivité mesurée en fin d'essai à 25°C (mS/cm)	Nombre de joints de grains
200SCI3b	250	170	8
	1000	170	32
SCI1b	250	70	21
	1000	90	17
SCI2b	250	120	23
	1000	120	28
Sb	250	70	19
	1000	70	22
SCI1a	1000	70	26
SCI2a	1000	12	16

Dans cette base de données, 54 joints de grains pour lesquels l'oxyde intergranulaire n'avait pas encore atteint un carbure de chrome ont été sélectionnés. Ils ont été utilisés pour ajuster la cinétique d'oxydation de la phase nominale. L'ajustement des paramètres  $b_{nom}$  et  $C_{nom}$  a été réalisé sur les profondeurs maximales. Le résultat de l'identification pour la phase nominale est présenté sur la Figure 135 a) en fonction de la durée d'essai et b) du milieu d'exposition. Les valeurs de  $b_{nom}$  et  $C_{nom}$  identifiées sont respectivement égales à  $4,2 \times 10^5$  et 0,1. Ces valeurs conduisent à une légère surestimation de la cinétique d'oxydation de la phase nominale pour 250h d'essai. Cependant, ce jeu de paramètres a été choisi car il permet de bien prévoir la cinétique d'oxydation de l'état MA après 1000h d'essai.

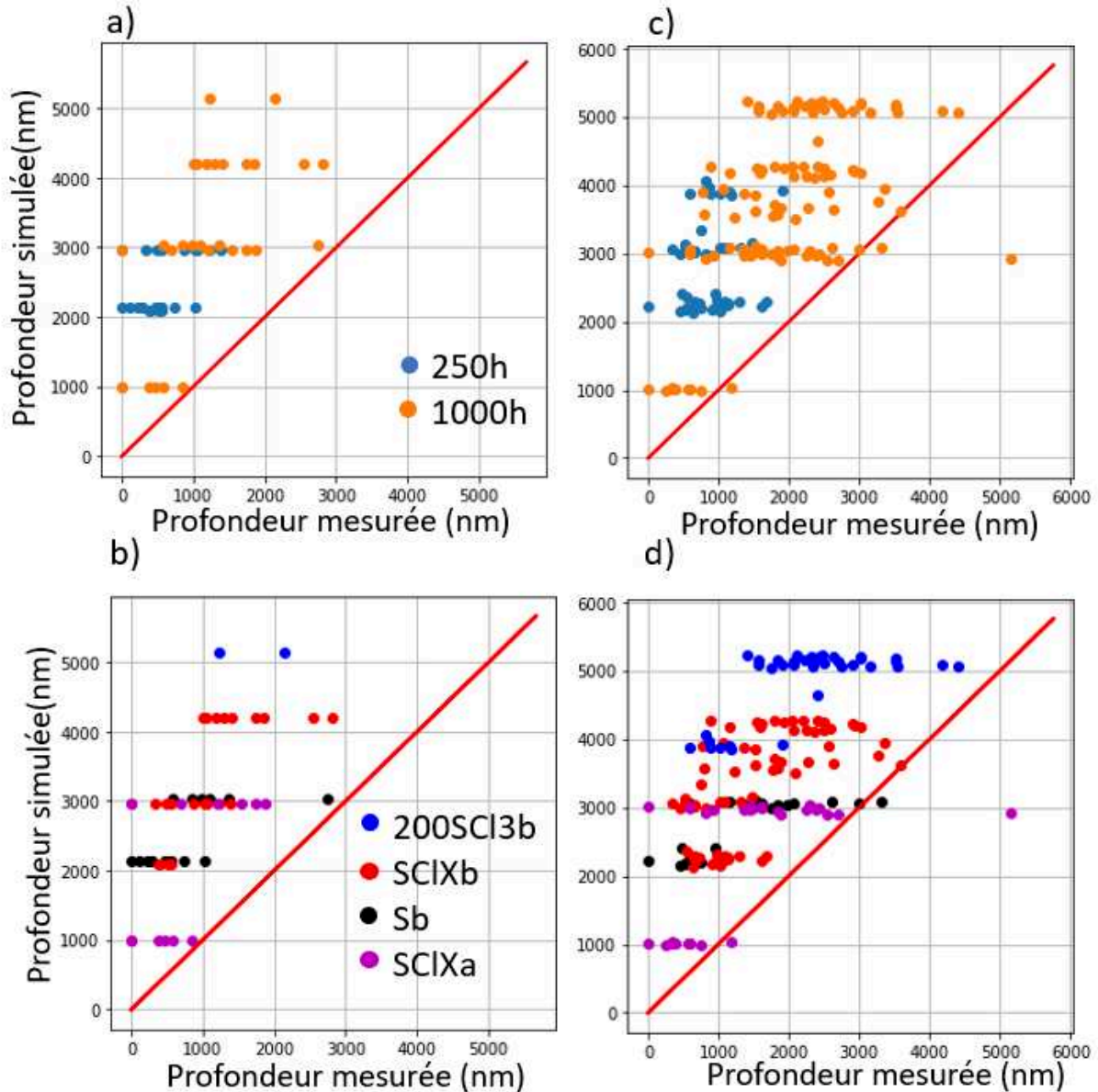


Figure 135 : profondeur d'oxydation intergranulaire prédite en fonction de la profondeur mesurée a) et b) pour des joints de grains où l'oxyde intergranulaire n'a pas encore atteint de carbure, c) et d) pour les joints de grains où l'oxyde a atteint au moins un carbure de chrome. Les figures a) et c) sont représentées en fonction de la durée d'essais, les figures b) et d) en fonction du milieu. La droite rouge correspond à la bissectrice des graphes

Dans un second temps, des joints de grains avec des carbures de chrome ont été considérés pour identifier les paramètres  $b_{\text{carb}}$  et  $c_{\text{carb}}$  de la cinétique d'oxydation de la phase carbure. Dans ce cas, les paramètres  $b_{\text{nom}}$  et  $c_{\text{nom}}$  précédemment identifiés ont été utilisés pour décrire la cinétique d'oxydation de la phase nominale et les seuls paramètres ajustables sont les paramètres  $b_{\text{carb}}$  et  $c_{\text{carb}}$ . De la même manière que précédemment, l'objectif est d'ajuster au mieux les profondeurs maximales sur la base de données de joints de grains où l'oxyde contourne des carbures (Figure 135 c et d). Seule une pénétration d'oxyde de la plaquette exposée au milieu SC1a dont la profondeur est très supérieure aux autres pénétrations d'oxyde est sous-estimée. Les valeurs de  $b_{\text{carb}}$  et  $c_{\text{carb}}$  identifiées sont respectivement égales à  $2,8 \times 10^5$  et 1.

L'hypothèse a été faite que les carbures s'oxydent plus rapidement que la phase nominale dans les premières heures du fait de la grande affinité du chrome pour l'oxygène. Ce choix est motivé par le fait que dans la matrice, la présence de carbures intragranulaires émergents à la surface amène une oxydation préférentielle autour de ces carbures, comme montré sur la Figure 136 pour 2 carbures

intragranulaires. Cette hypothèse a également été faite par Caballero et al [23] dans l'identification des paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 du côté primaire, mais sur une durée très courte (<50h). Ensuite, la cinétique d'oxydation des carbures devient beaucoup plus faible que celle de la phase nominale de manière à reproduire l'effet bénéfique des carbures de chrome identifié à partir des résultats expérimentaux (chapitre 3). Toutefois, l'identification des paramètres sur la base de données a pour conséquence que les carbures s'oxydent plus vite que la phase nominale pendant les 1000 h premières heures (Figure 137).

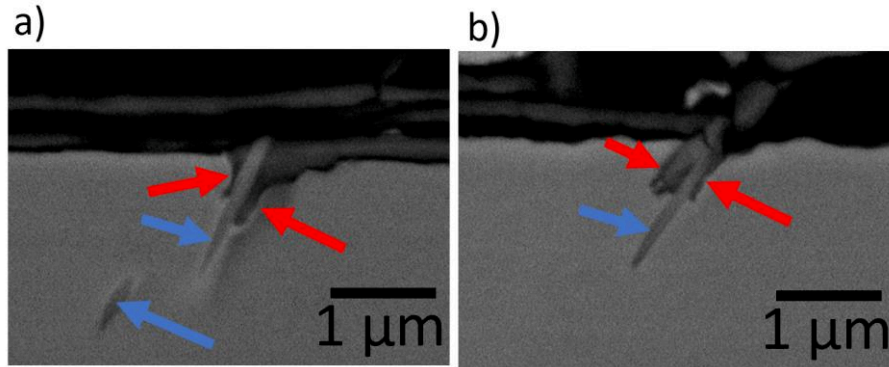


Figure 136 : image MEB BSE de l'oxydation autour de carbures intragranulaires après 250 h d'exposition au milieu SCI1b

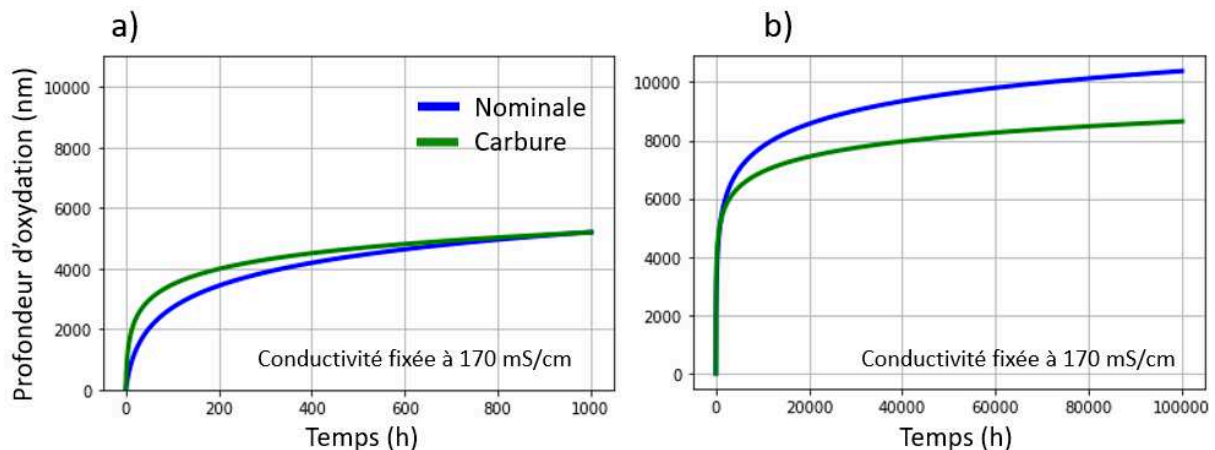


Figure 137 : profondeurs d'oxydation intergranulaire calculées avec les paramètres identifiés à partir des profondeurs maximales jusqu'à a) 1000 h et b) 100 000 h d'oxydation pour les phases nominales (bleu) et carbures (vert)

La cinétique d'oxydation d'un joint de grains réel est présentée sur la Figure 138 (courbe en noire). La succession des phases est représentée sur le joint filaire à droite avec la surface en bas. Les courbes bleue et verte représentent la cinétique d'oxydation de la phase nominale et de la phase carbure, respectivement. L'oxydation débute sur la phase nominale. Quand l'oxyde atteint le carbure, la cinétique d'oxydation « bascule » sur celle de la phase carbure à partir de la profondeur déjà atteinte et ainsi de suite.



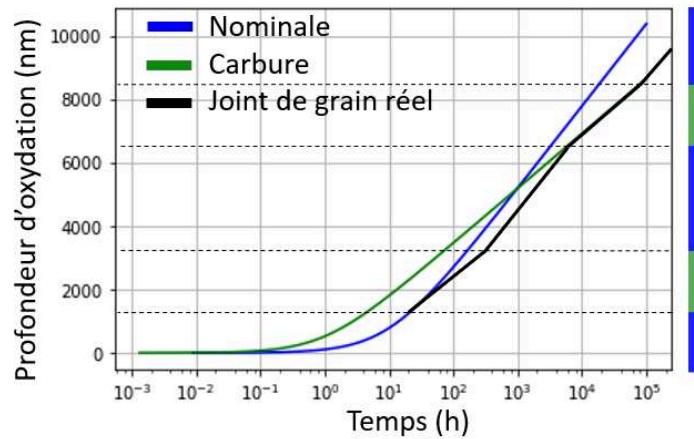


Figure 138 : oxydation d'un joint de grains avec des carbures (échelle de temps logarithmique)

Pour prévoir le mieux possible les profondeurs maximales et adopter une approche conservative, les carbures doivent s'oxyder aussi rapidement voire légèrement plus vite que la phase nominale pendant les 1000 premières heures, ce qui revient à dire que l'effet protecteur des carbures intergranulaires intuité lors de l'étude statistique des profondeurs de pénétrations d'oxydes (voir paragraphe 2.3.2 de ce chapitre) ne semble pas si important. Les profondeurs d'oxydations sont mêmes supérieures pour la phase carbures que pour la phase nominale entre 0 et 1000h, avant de devenir inférieures. Cependant, sur la base des cinétiques d'oxydation identifiées pour ces deux phases, l'écart relatif de profondeur est inférieur à 20% après 100 000h ce qui est assez faible par rapport aux résultats obtenus du côté primaire [23] (écart relatif de plus de 600% entre les profondeurs sur la phase nominale et la phase carbure après seulement 1000h).

En conclusion, les paramètres  $b_i$  et  $c_i$  identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire des phases carbure et nominale sont présentés dans le Tableau 43.

Tableau 43 : paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation intergranulaire des phases nominales et carbures

	b	c	$p_{\Omega 1}$	$p_{\Omega 2}$
Phase nominale	$4,2 \times 10^{15}$	0,1	0,01	1,1
Phase carbure	$2,8 \times 10^{15}$	1		

## 3.2. A partir d'une base de données générée à partir des paramètres matériaux

### 3.2.1. Création de la base de données

Afin de vérifier la validité des paramètres identifiés, il est possible de générer une population de joints de grains à partir des valeurs moyennes du GBC et de la taille des carbures. Ces données ont été caractérisées pour tous les matériaux de l'étude.

Un exemple de génération de base de données de joints de grains aléatoires est présenté sur la Figure 139 avec un GBC de 0,25 et une taille de carbures de 684 nm pour 20 joints de grains (Figure 139 a)). La Figure 139 c) présente les cinétiques d'oxydation des phases nominale et carbures identifiées dans le paragraphe précédent. L'oxydation de chacun des joints a été simulée pour tous les milieux testés et est représentée pour chaque joint de grains sur la Figure 139 d).

La Figure 139 c) présente l'inverse des fréquences cumulées des profondeurs d'oxydation atteintes sur les différents joints de grains. Cette figure montre que les profondeurs d'oxydation varient entre environ 5180 et 5275 nm. La dispersion résulte de la position des carbures intergranulaires le long du joint de grains.

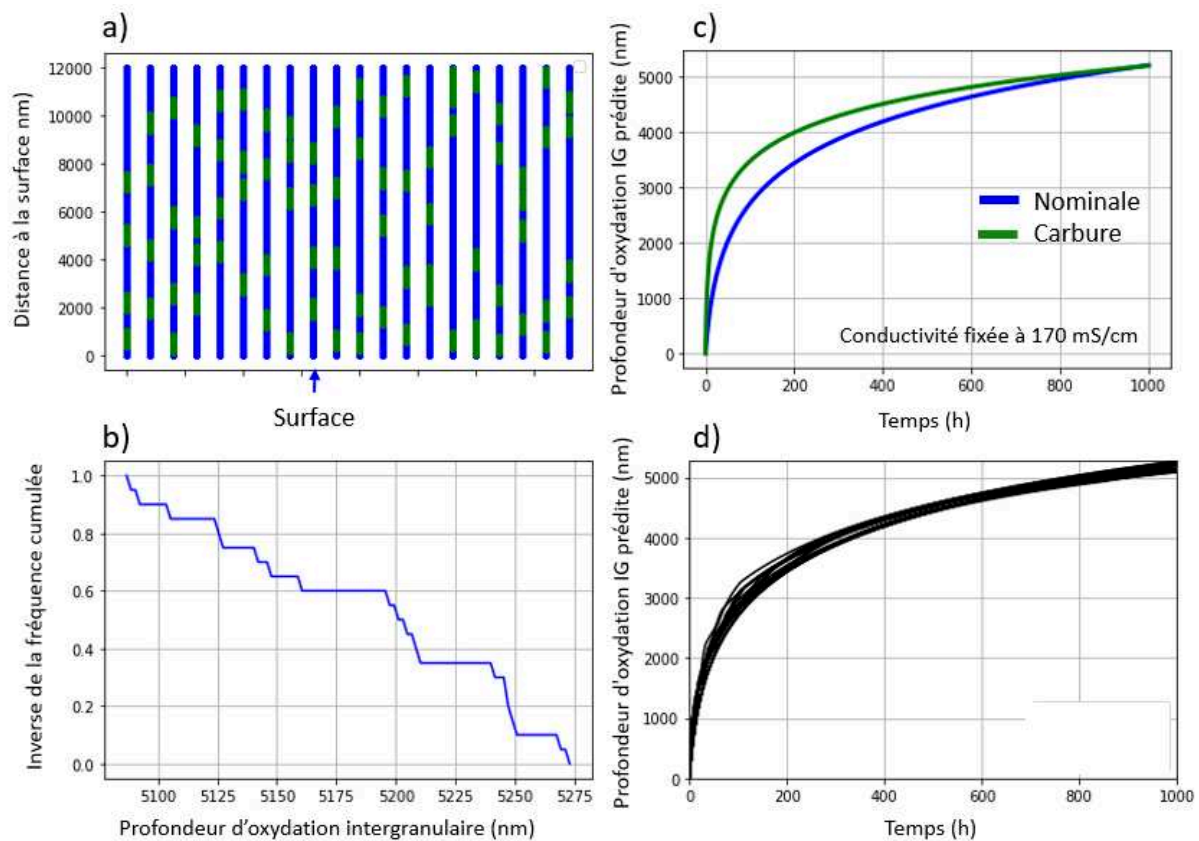


Figure 139 : a) population de joints de grains générés pour l'état MA, b) inverse de la fréquence cumulée des profondeurs de pénétrations d'oxyde après 1000 h d'oxydation, c) cinétique d'oxydation après 1000 h d'oxydation des différentes phases et d) cinétique d'oxydation de chaque joint de grains. La conductivité est égale à 170 mS/cm à 25°C.

### 3.2.2. Effet du nombre de joints de grains et de la longueur des joints de grains

Comme décrit précédemment, la simulation de l'oxydation intergranulaire peut se faire sur une base de données de joints de grains générés à partir des propriétés matériaux identifiées précédemment. Les paramètres spécifiques à chaque matériau sont :

- La taille des carbures.
- La densité linéique de carbures intergranulaires (GBC).
- La présence ou non d'appauvrissement intergranulaire en chrome et, le cas échéant, la longueur de joint appauvrie.

Par ailleurs, la longueur et le nombre de joints de grains simulés sont deux grandeurs fixées par l'utilisateur.

L'effet du nombre de joints de grains utilisés pour la simulation sur les profondeurs d'oxyde moyennes et maximales calculées est représenté sur la Figure 140 pour différentes longueurs de joints. Au-delà de 200 joints de grains, les résultats de la simulation deviennent indépendants du nombre de joints de grains simulés, signe qu'un échantillonnage suffisant est atteint. Par conséquent, les simulations seront réalisées avec 200 joints de grains.

Pour un nombre de joints de grains supérieur à 200 et à nombre de joints de grains fixé, une dépendance des résultats à la longueur des joints de grains simulés est observée. Elle est plus marquée pour les profondeurs maximales que pour les profondeurs moyennes. Le GBC et la taille des carbures étant imposés par l'opérateur, la dépendance à la longueur du joint pourrait s'expliquer par une légère variation du nombre et de la position des carbures qui recouvrent le joint.

Une longueur de joint de grains de 15  $\mu\text{m}$  sera conservée pour la suite car elle majore les profondeurs maxima de pénétrations d'oxyde pour 200 joints de grains.

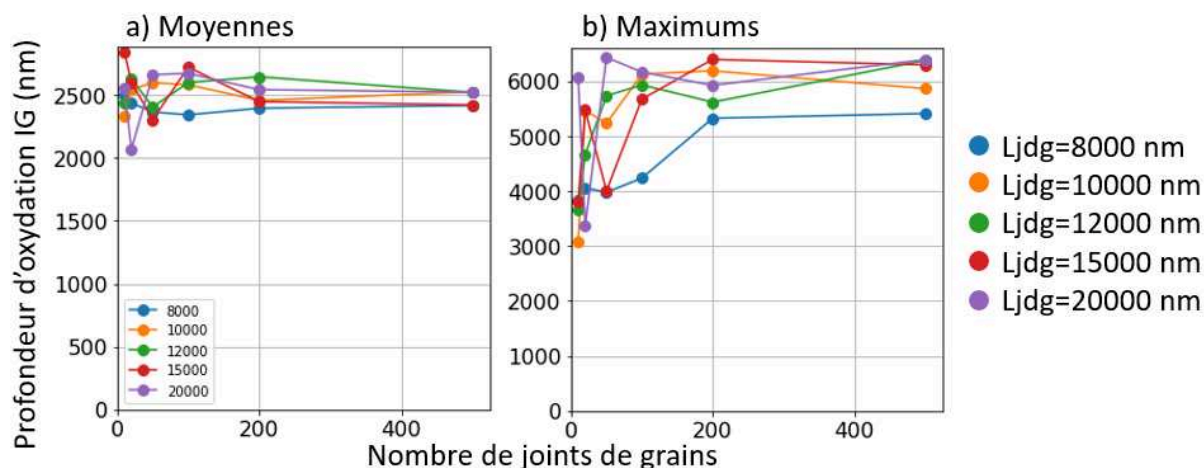


Figure 140 : effet du nombre de joints de grains simulés sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire a) moyennes et b) maximales pour des longueurs de joints de grains comprises entre 8 et 20  $\mu\text{m}$ . Le GBC est choisi égal à 0,3, la taille de carbures est égale à 250 nm et la conductivité est égale à 170 mS/cm

Il est à noter que lors d'une simulation d'un composant réel ou d'une éprouvette de laboratoire (paragraphe 4.5.5 du chapitre 1), le champ de contrainte/déformation est calculé préalablement à la mise en œuvre du modèle local de CSC. A chaque nœud du maillage utilisé pour ce calcul par éléments finis, est associé un nombre de joints de grains qui dépend de la taille du maillage et de la taille de grains du matériau considéré. Ainsi, dans la simulation « complète » telle que décrite au chapitre 1, le nombre de joints de grains simulés dépend de la taille de grains. Dans cette partie, le nombre de joints de grains est surtout choisi constant pour éviter d'introduire un biais entre les différentes simulations et ne recouvre pour l'instant aucune réalité physique.

### 3.2.3. Résultats de la modélisation

Les profondeurs d'oxyde intergranulaire moyennes et maximales simulées pour l'état MA dans les différents milieux testés sont comparées aux profondeurs mesurées expérimentalement sur la Figure 141. Pour chaque condition, la simulation a été effectuée sur une population de 200 joints de grains et avec le jeu de paramètres de la loi cinétique identifiée au paragraphe 2 et 3.1.

Tout d'abord, les profondeurs d'oxydation dans les milieux neutres (SCIXn) sont très surestimées du fait que l'effet du pH sur la cinétique d'oxydation intergranulaire a été considéré négligeable. Ces milieux conduisant aux pénétrations les plus courtes, cela a pour effet de majorer les profondeurs d'oxydation atteinte dans les milieux neutres.

Ensuite, la simulation est conservatrice dans la quasi-totalité des conditions tant pour les profondeurs moyennes et maximales (Figure 141 b)) en accord avec les choix faits pour l'identification. Seules les profondeurs maximales mesurées pour les milieux SCI1a 1000h et 200SCI3 sont sous-estimées par le modèle. Pour les profondeurs moyennes, un facteur multiplicateur d'environ 2 entre les valeurs prévues et les valeurs observées est obtenu (Figure 141 a)). Ceci résulte du choix fait d'identifier les paramètres de la loi cinétique sur les profondeurs maximales plutôt que sur les profondeurs moyennes.

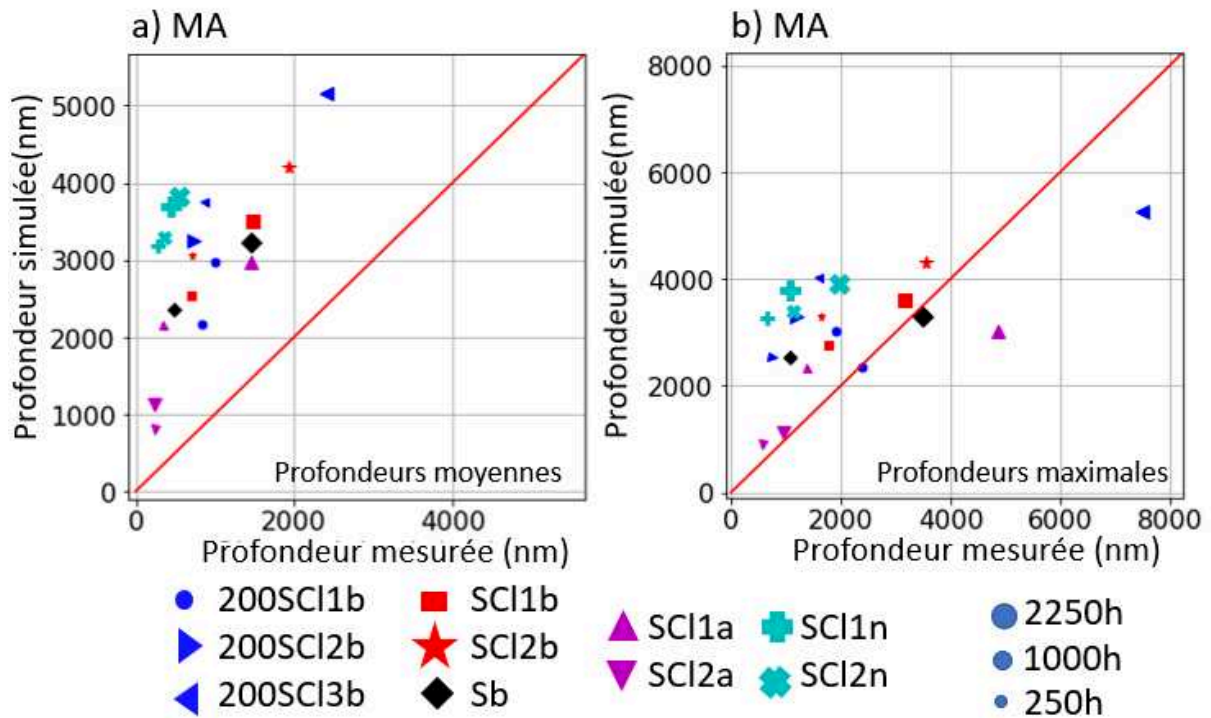


Figure 141 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état MA pour chacun des milieux. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.

La modélisation a également été faite pour l'état SA, qui a été oxydé dans les milieux SCIXa et SCIXn et dont la microstructure ne présente pas de joints de grains appauvris en chrome. Les pénétrations d'oxyde observées sur cet état étaient particulièrement peu profondes par rapport aux autres états métallurgiques.

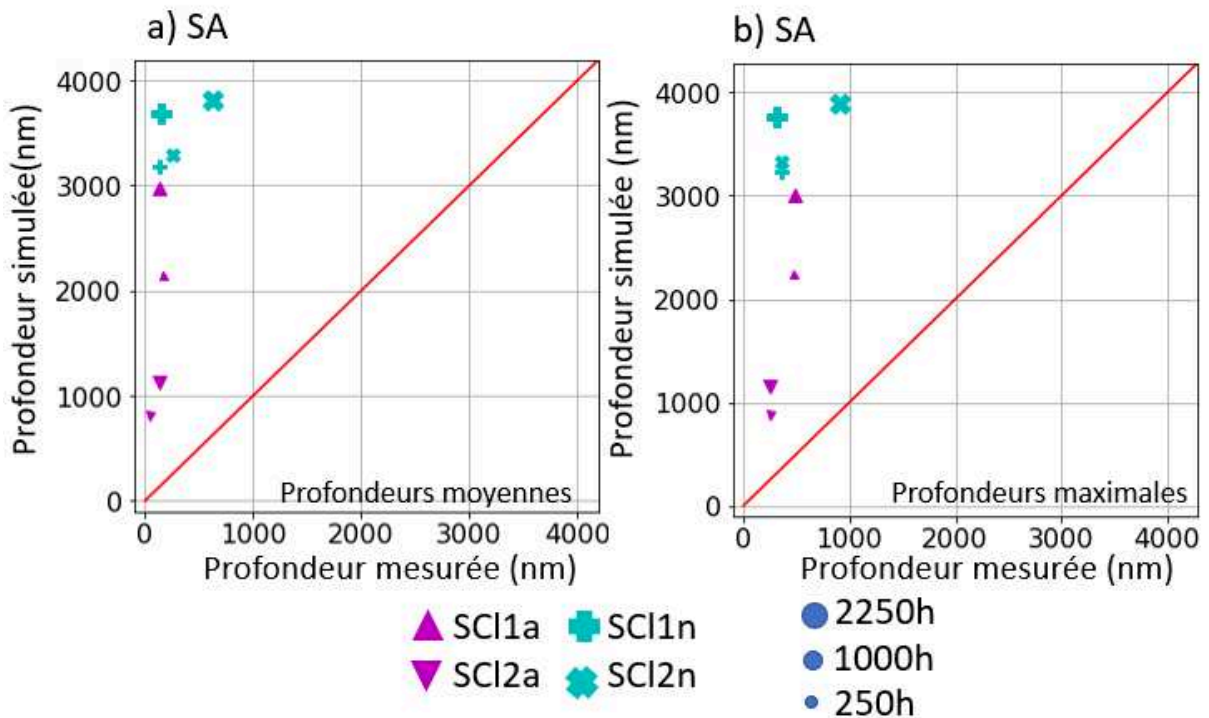


Figure 142 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxyde observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état SA pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.

Comme visible sur la Figure 142, les profondeurs de pénétrations d'oxydes prévues sont entre 6 et 8 fois supérieures à celles observées. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce résultat : (i) le choix d'être conservatif sur la prévision des profondeurs d'oxydation, (ii) les profondeurs plus faibles mesurées sur cet état par rapport à l'état MA attribuées, à GBC équivalent, à un réseau de carbures intergranulaires plus fins et donc plus nombreux, (iii) la non prise en compte d'une dépendance au pH dans le modèle d'oxydation intergranulaire. Les paramètres ont été identifiés à partir de résultats obtenus dans les milieux basiques. Or, nous ne disposons de résultats pour l'état SA que pour les milieux acides et neutres.

### 3.3. Analyse critique la modélisation des états sans appauvrissement en chrome des joints de grains

Plusieurs remarques et critiques peuvent être faites sur ces résultats :

Le modèle doit, pour être conservatif, prévoir des profondeurs d'oxydation de la phase « carbure » égales voire supérieures à celle de la phase nominale durant au moins les 1000 premières heures, ce qui n'est pas cohérent avec les observations réalisées du côté primaire, et avec la bibliographie du côté secondaire qui prévoient que l'état TT des tubes en alliage 600 [4,15,22,25] ou 690 [160] (avec carbures de chrome mais sans appauvrissement en chrome du joint de grains) résiste généralement mieux à l'oxydation et à la CSC intergranulaire que l'état MA. Les résultats expérimentaux tendaient aussi à montrer qu'en moyenne les pénétrations d'oxyde s'arrêtaient souvent sur des carbures, ce qui laissait penser qu'ils pouvaient ralentir la cinétique d'oxydation intergranulaire. Afin de rester conservatif, l'identification des paramètres pilotant les cinétiques d'oxydation de chaque phase ne permettent pas de reproduire ces observations.

Les paramètres identifiés pour l'état MA non appauvri présentant des carbures intergranulaires assez gros ont été utilisés pour modéliser l'oxydation intergranulaire de l'état SA contenant de nombreux petits carbures intergranulaires. Les profondeurs moyennes et maximales de pénétrations d'oxydes sont très surestimées sur l'état SA par rapport à l'état MA. Cela suggère que la cinétique d'oxydation des carbures identifiée par la méthode précédente pourrait être mal modélisée.

L'approche conservatrice adoptée ici permet d'assez bien prévoir les profondeurs maximales sur l'état MA, mais montre un facteur 2 entre les profondeurs moyennes simulées et observées. Les profondeurs d'oxydation simulées sont beaucoup plus élevées que celles mesurées pour l'état SA, pour lequel les profondeurs d'oxydation étaient particulièrement faibles par rapport aux autres états métalliques dans les milieux testés, ce qui est a priori contradictoire avec les résultats obtenus du côté primaire [23,24,28].

## 4. Modélisation des états appauvris

La partie précédente a permis d'identifier les paramètres des lois cinétiques d'oxydation intergranulaire pour les phases « nominale » et « carbure ». Or, plusieurs matériaux de cette étude présentent également des joints de grains appauvris en chrome. Une phase « appauvrie » est donc à prendre en compte dans le modèle. L'objectif de cette section est d'identifier les paramètres ( $b_{\text{depl}}$  et  $c_{\text{depl}}$ ) de la cinétique d'oxydation de cette phase à partir des résultats obtenus pour l'état S2, état sur lequel les profondeurs d'oxydation étaient généralement les plus importantes. Bien que des niveaux d'appauvrissement variables aient été observés d'un état métallurgique à l'autre, voire au sein d'un même état métallurgique, en première approche, une cinétique d'oxydation unifiée sera identifiée pour les états S1, S2 et STT. Autrement dit, l'effet de la teneur en chrome du joint de grains ne sera pas pris en compte. De plus, pour les états métallurgiques considérés, en accord avec les résultats expérimentaux, les joints de grains modélisés ne seront constitués que de deux phases : la phase « appauvrie » et la phase « carbures ».

#### 4.1. Identification à partir d'une base de données générée à partir des paramètres matériaux sur l'état S2

La cinétique d'oxydation de la phase appauvrie a été identifiée sur une population de 539 joints de grains générés à partir des paramètres matériaux de l'état S2, à savoir un GBC égal à 59% et une taille moyenne de carbures égale à 425 nm. La longueur de joints est choisie égale à 12  $\mu\text{m}$ . La cinétique d'oxydation des carbures intergranulaires identifiée pour l'état MA est conservée, ce qui suppose que la présence de zones appauvries autour des carbures ne modifie pas leur cinétique d'oxydation.

Contrairement à précédemment, l'identification des paramètres  $b_{\text{depl}}$  et  $c_{\text{depl}}$  n'est pas faite sur une base de données de joints de grains reconstruits 1 à 1, mais sur une base de données générée aléatoirement selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.2. En effet, les carbures pouvaient être totalement oxydés et il n'était pas possible d'identifier leur présence ou leur absence au sein de l'oxyde intergranulaire. Comme précédemment, les paramètres  $b_{\text{depl}}$  et  $c_{\text{depl}}$  ont été identifiées sur les profondeurs maximales (Figure 143 b), de manière à ce que le modèle soit conservatif.

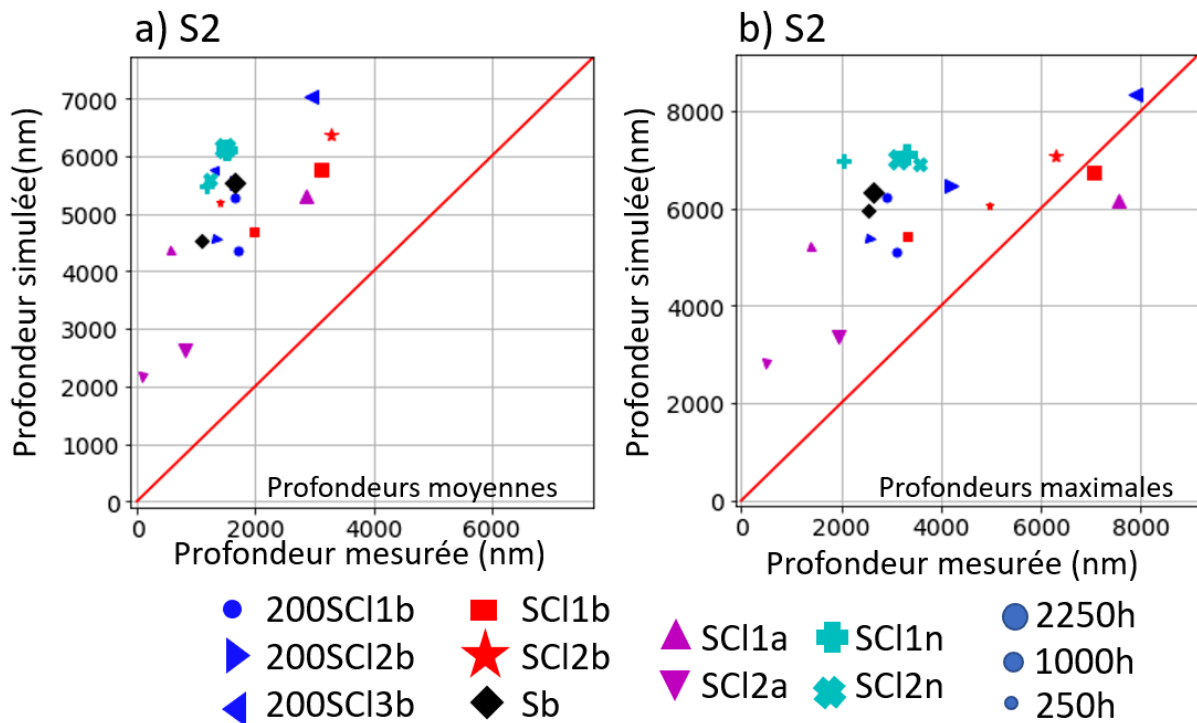


Figure 143 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état S2 pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains. Figures servant à l'identification des paramètres  $b_{\text{depl}}$  et  $c_{\text{depl}}$

Les valeurs des paramètres  $b_{\text{depl}}$  et  $c_{\text{depl}}$  obtenues sont présentées dans le Tableau 44. Seules les profondeurs maximales obtenues après 1000h dans les milieux SCI1b et SCI1a sont légèrement sous-estimées (de 1000 ou 2000 nm).

Tableau 44 : paramètres identifiés pour la cinétique d'oxydation de la phase « appauvrie » et la phase carbure. Les autres paramètres utilisés pour l'identification sont rappelés.

Phase	b	c	$p_{\Omega_1}$	$p_{\Omega_2}$
carb	$2,8 \times 10^{15}$	1	1,1	0,01
depl	$1,05 \times 10^{16}$	1	1,1	0,15

#### 4.2. Application aux états S1 et STT

Le jeu de paramètres obtenu pour simuler la cinétique d'oxydation des phases appauvrie et carbure a été utilisé sur les états S1 et STT. Pour chaque milieu et chaque état métallurgique (S1 et STT), les

profondeurs moyennes et maximales calculées sont comparées à celles mesurées expérimentalement sur la Figure 144. Les simulations sont effectuées sur une population de 200 joints de grains construits en utilisant les paramètres matériaux (GBC et taille moyenne de carbures) obtenus dans le paragraphe 2 du chapitre 2. Seules les phases « appauvrie » et « carbure » sont prises en compte.

Le modèle est conservatif aussi bien sur les valeurs moyennes que les valeurs maximales pour les deux états, sauf pour le milieu SCI1a de l'état STT. Un facteur multiplicateur de 2 à 3 est tout de même présent entre l'estimation des moyennes pour l'état S1, et jusqu'à 4 pour l'état STT. Ainsi les valeurs moyennes sont très surestimées. Les valeurs maximales sont également très surestimées pour l'état STT, avec un facteur multiplicateur entre les valeurs prévues et observées allant jusqu'à 2.

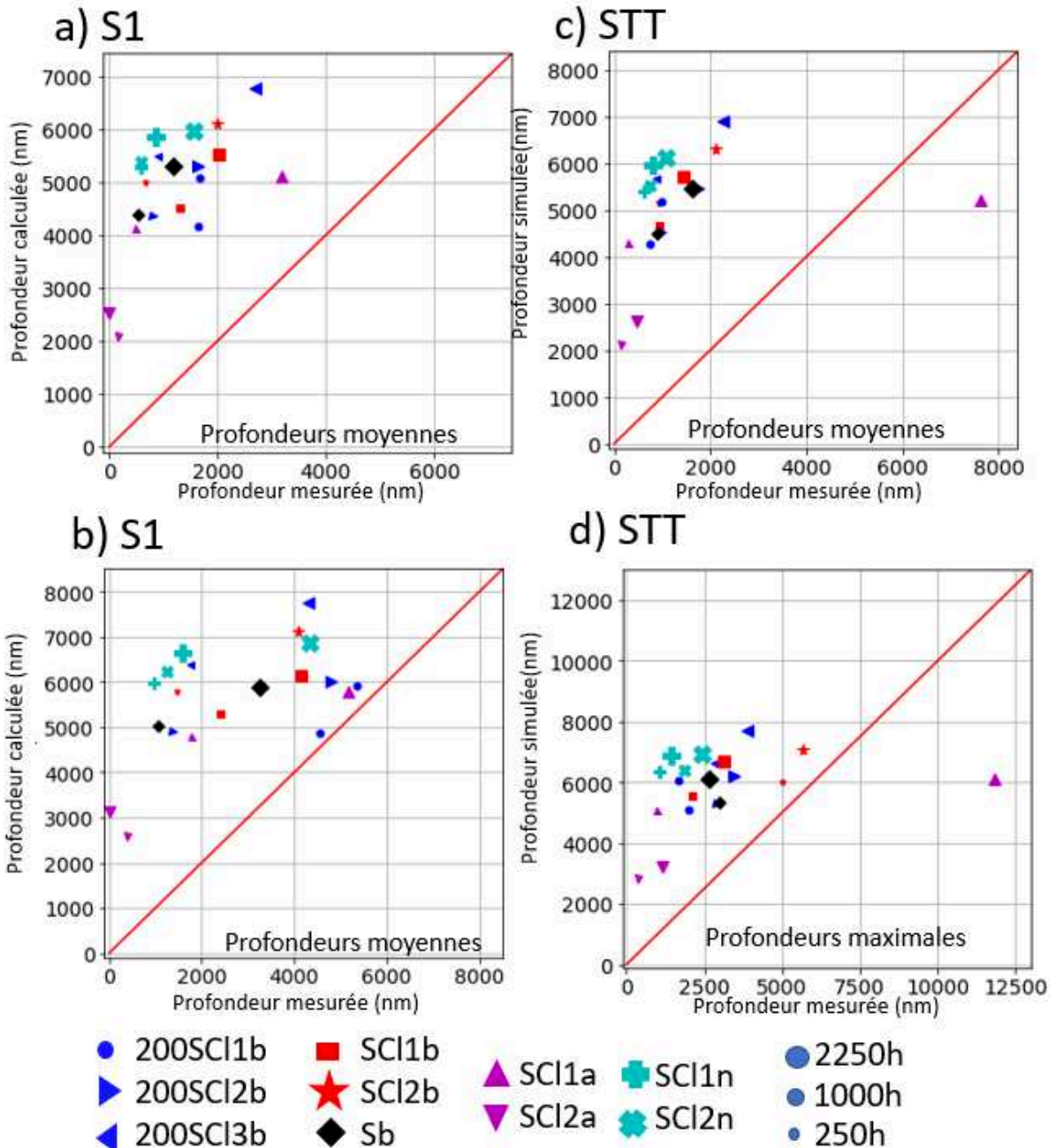


Figure 144 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxyde observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état S1, et c) moyennes et d) maximales pour l'état STT pour chacun des milieux testés. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.

Pour conclure, l'identification des paramètres pilotant la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie en chrome à partir des profondeurs maximales obtenues sur l'état S2 (en supposant la présence

uniquement des phases appauvrie et carbure) conduit à une surestimation assez importante des profondeurs moyennes sur ce même état métallurgique. L'application de ce jeu de paramètres aux états S1 et STT conduit à des surestimations encore plus importantes des valeurs moyennes et même des valeurs maximales pour l'état STT. L'étude des microstructures initiales au MET-EDS (paragraphe 2.3.3 du chapitre 2) avait montré des hétérogénéités du taux de Cr intergranulaire d'un joint de grains à l'autre au sein des matériaux mais aussi entre les différents matériaux. La détermination d'une valeur du taux de Cr intergranulaire qui pourrait être représentatif d'un même matériau reste délicate. Toutefois ces résultats montrent qu'il serait nécessaire de prendre en compte l'effet de la teneur en chrome du joint de grains dans la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie.

### 4.3. Estimation du taux de Cr minimal pour distinguer phase nominale et phase appauvrie

Un effet de la teneur en chrome du joint de grains sur la cinétique d'oxydation n'est attendu que lorsque la teneur en Cr devient inférieure à une valeur critique. Ainsi, au-delà de cette teneur en Cr, la cinétique d'oxydation serait indépendante de la composition du joint de grains alors qu'en-deçà, une augmentation de cette cinétique serait observée. Par analogie avec les aciers inoxydables, cette teneur critique pourrait se situer aux alentours de 12% at., ce qui est de l'ordre de grandeur de la teneur en Cr mesurée aux joints de grains sur l'état STT (10-12 %at), à l'exception de quelques zones pour lesquelles des teneurs proches de 4% at ont été observées. Ainsi, l'hypothèse pourrait être faite que ce taux de Cr reste suffisant pour considérer que les joints de grains de l'état STT sont biphasés avec la phase nominale et la phase carbure.

Afin d'évaluer la pertinence de cette hypothèse, l'oxydation intergranulaire de l'état STT a été faite en considérant que les joints de grains ne sont constitués que des phases nominale et carbure. La phase appauvrie n'est pas considérée dans ce qui suit.

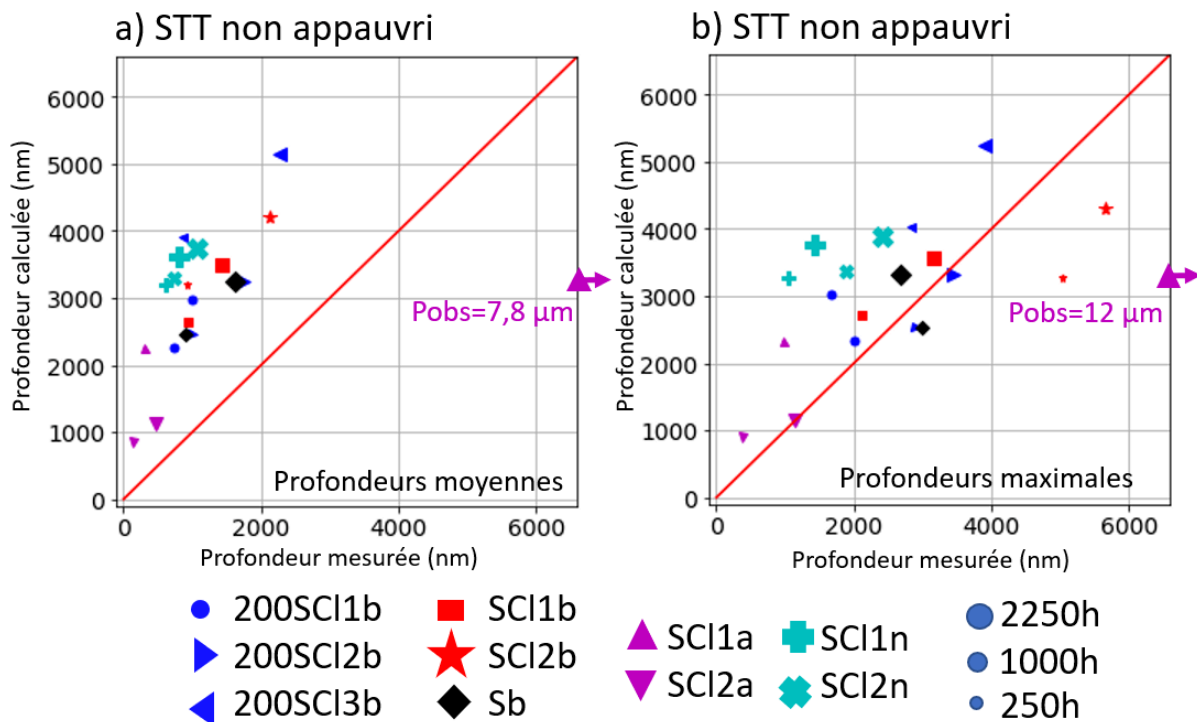


Figure 145 : comparaison des profondeurs de pénétrations d'oxydes observées et simulées a) moyennes et b) maximales pour l'état STT pour chacun des milieux testés en le supposant non appauvri. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.

Comme le montrent les résultats de la Figure 145 a), les profondeurs moyennes sont toujours surestimées avec un facteur multiplicateur de 2 entre les valeurs calculées et mesurées. Les profondeurs maximales sont également globalement bien prévues, sauf pour le milieu SCI2b (étoiles



rouges), sous-estimées d'environ 1500 nm pour les deux durées. Toutefois, l'hypothèse que les joints de grains de l'état STT sont constitués des mêmes phases que ceux de l'état MA conduit à des résultats globalement plus satisfaisants qu'en considérant une phase appauvrie.

Ainsi, les portions de joints de grains présentant une teneur en chrome supérieure à 10-12 %at peuvent être simulées, dans le modèle local, comme de la phase nominale, du moins dans les milieux basiques et sur la plage de conductivité testée. En effet, dans le milieu SCI1a, les profondeurs d'oxydation mesurées sur l'état STT deviennent bien supérieures à celles mesurées sur l'état MA et une telle hypothèse ne reste plus valable.

## **5. Conclusions sur la modélisation de l'oxydation intergranulaire et perspectives**

L'approche de modélisation de la cinétique d'oxydation des joints de grains proposée ici s'inspire d'une méthode développée du côté primaire sur les alliages de nickel [23,115].

Expérimentalement, le passage d'un pH basique à un pH acide (SCI1a) a montré n'avoir aucun effet sur la profondeur des pénétrations d'oxydes pour les états MA et S2, mais a mené à une augmentation des profondeurs de pénétrations d'oxyde mineure pour l'état S1 et très importante pour l'état TT. Un pH intermédiaire (milieu SCIXn) a amené à des pénétrations d'oxyde plus courtes que dans les autres milieux pour tous les états métallurgiques testés. Ainsi, les cinétiques ont été calibrées pour les états MA et S2, en supposant qu'il n'y avait pas d'effet du pH sur la cinétique d'oxydation intergranulaire, ce qui a eu peu d'impact pour l'état S1 mais ne permet pas de prévoir les profondeurs d'oxydes intergranulaires importantes sur l'état TT dans le milieu SCI1a.

Les analyses en coupe sur les plaquettes ont montré qu'une conductivité croissante conduisait à des pénétrations d'oxyde plus profondes après 1000 h d'essai, mais que cette dernière n'avait pas d'effet après 250 h. Il a été choisi d'identifier une esquisse de la loi pilotant l'effet de la conductivité sur la cinétique d'oxydation intergranulaire sur les résultats obtenus après 1000 h, ce qui peut amener à une légère surestimation des profondeurs de pénétrations d'oxyde après 250 h. Une dépendance logarithmique à la conductivité a été choisie.

L'identification des paramètres pilotant la cinétique d'oxydation pour chacune des phases s'est faite en 3 étapes :

- Phase nominale : sélection d'une base de données de joints de grains où la portion oxydée était dépourvue de carbures. La cinétique d'oxydation de la phase nominale a été calibrée afin de prévoir les profondeurs maximales mesurées.
- Phase carbure : application de la loi identifiée pour la phase nominale sur une base de données comportant des joints de grains oxydés sur des portions contenant des carbures. La cinétique d'oxydation de la phase carbure a été identifiée afin de prévoir les profondeurs maximales mesurées.
- Phase appauvrie : utilisation des paramètres identifiés pour les carbures sur l'état non appauvri, et identification des paramètres pilotant la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie sur les profondeurs maximales obtenues sur l'état S2 dans les différents milieux.

Afin de prévoir les profondeurs maximales observées sur les plaquettes à l'état MA, il est nécessaire que l'oxydation de la phase carbure conduise à des profondeurs plus importantes que celle de la phase nominale dans les 1000 premières heures. En effet, les pénétrations d'oxydes les plus longues observées avaient pratiquement toujours rencontré des carbures. Ainsi, une identification des lois d'oxydation intergranulaire visant à rester conservative oblige à considérer une cinétique d'oxydation des carbures intergranulaire importante par rapport à la phase nominale, ce qui n'est cohérent ni avec les observations du côté primaire [23,115,189] ni avec l'analyse statistique du nombre de pénétrations d'oxydes arrêtées sur des carbures.

Pour les états appauvris, l'identification de la cinétique d'oxydation de la phase appauvrie a été faite afin de prévoir les profondeurs maximales de pénétrations d'oxydes dans les différents milieux sur l'état

S2. L'application du jeu de paramètres identifié permet également d'avoir une approche conservative sur les états S1 et STT.

La loi finale permettant de prévoir la cinétique d'oxydation intergranulaire est présentée dans l'Équation 19, avec  $p_{ox}$  en nm,  $\Omega$  la conductivité en mS/cm à 25°C, Q l'énergie d'activation en kJ/mol, T en K, R la constante des gaz parfaits et  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ , et t la durée en h. Les paramètres pour chacune des phases sont présentés dans le Tableau 45.

$$p_{ox,i} = b_i \times \ln(1 + c_i \times t) \times \ln(p_{\Omega 1} \times \Omega + p_{\Omega 2}) \times \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \text{ i pour chaque phase} \quad \text{Équation 19}$$

Tableau 45 : paramètres pilotant l'oxydation intergranulaire pour chacune des phases

Phase	b	c	$p_{log\Omega 1}$	$p_{log\Omega 2}$	Q (kJ/mol)
Nominale	$4,2 \times 10^{15}$	0,1	0,01	1,1	139
Carbure	$2,8 \times 10^{15}$	1	0,01	1,1	139
Appauvrie	$1,05 \times 10^{16}$	1	0,15	1,1	139

Plusieurs autres éléments influencent probablement la cinétique d'oxydation intergranulaire et n'ont pas été considérés dans l'Équation 19, parfois par choix ou par manque de données :

- Il a été considéré que le pH n'avait pas d'effet sur l'oxydation intergranulaire, ce qui surestime les profondeurs de pénétrations dans les milieux SCIXn mais sous-estime celles dans le milieu SC1a pour l'état STT.
- L'hypothèse a été faite que toutes les phases présentent la même dépendance à la conductivité.
- Une valeur d'énergie d'activation de 139 kJ/mol a été utilisée, extraite de la bibliographie pour l'amorçage de la CSC [25,175], et proche de l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire en milieu primaire de 130 kJ/mol [23]. Cette valeur mériterait d'être confirmée par des essais spécifiques d'oxydation en milieu secondaire à différentes températures.
- L'effet du potentiel d'électrode n'a pas été investigué.

La cinétique d'oxydation de la phase appauvrie a été supposée similaire pour tous les états appauvris (S1, S2 et STT) mais les analyses MET sur les états initiaux ont montré que le taux de chrome intergranulaire ou encore l'étendue de la zone déchromée étaient différents selon les traitements thermiques appliqués, et hétérogènes au sein même des matériaux. A court terme, la prévision de la cinétique d'oxydation pourrait être améliorée en considérant une variation de la cinétique d'oxydation en fonction du taux de chrome intergranulaire. Cependant, le choix de la valeur à fixer peut être difficile étant donné que le taux de chrome est hétérogène dans les matériaux. Il a toutefois été montré qu'avec les paramètres utilisés, considérer que les joints de grains présentant un taux de Cr d'environ 10-11% at (état STT) pouvaient, de manière raisonnable, être considérés comme des joints de grains de composition nominale dans le modèle. Ainsi la comparaison entre cet état et les états S1 et S2 pourrait permettre de mieux approcher cette dépendance de la cinétique d'oxydation au taux de chrome intergranulaire.



## Cinquième chapitre : Définition d'un critère d'amorçage

Après avoir étudié l'oxydation intergranulaire, il est nécessaire d'identifier comment les pénétrations d'oxyde intergranulaires observées précédemment peuvent conduire à de la fissuration intergranulaire. Pour cela, des éprouvettes pré-oxydées (dont seule la forme change par rapport aux plaquettes d'oxydation) ont été tractionnées et les éventuelles ruptures de joints de grains oxydés ont été quantifiées.

Ces essais sont couplés à des calculs par éléments finis pour faire le lien entre la contrainte moyenne dans l'échantillon, donnée par la cellule de force du banc d'essai de traction, et les contraintes intergranulaires dans l'éprouvette. Cela sera fait par des calculs d'agrégats polycristallins.

La combinaison des observations de joints de grains oxydés (fraction de joints de grains rompus, profondeurs des amorces de fissure) et des calculs d'agrégats permettra d'identifier un critère d'amorçage, définissant dans quelles conditions des fissures peuvent amorcer dans les conditions testées.

### 1. Méthodologies expérimentales et numériques

Cette partie développera uniquement la méthodologie des essais de traction in-situ au MEB d'éprouvettes pré-oxydées, ainsi que les calculs par éléments finis sur agrégats polycristallins. Les lois de comportement utilisées pour modéliser les agrégats polycristallins seront détaillées, ainsi que la manière dont ces résultats sont exploités afin de les coupler aux observations de fissures amorcées, dans l'objectif de définir un critère de rupture.

Des exemples seront montrés, principalement tirés d'une éprouvette issue de l'alliage 600 à l'état S1.

#### 1.1. Identification de la profondeur d'oxydation critique

##### 1.1.1. Essai de traction in-situ au MEB

La géométrie des éprouvettes de traction utilisées pour les essais in-situ est présentée sur la Figure 146. Il s'agit d'éprouvettes de traction plates (de 1,2 mm d'épaisseur) dont une des surfaces est polie, suivant la gamme présentée précédemment (Tableau 17). Elles sont ensuite oxydées en autoclave sans contrainte, puis tractionnées sous vide dans le microscope électronique à balayage à 300°C.

L'objectif de ces essais est d'identifier la contrainte moyenne nécessaire pour rompre les premiers joints de grains oxydés. L'intérêt de réaliser ces essais de traction dans un MEB est de pouvoir suivre l'évolution de la surface de l'éprouvette au cours de la traction et la présence éventuelle de joints de grains fissurés, comme cela a été fait par Wehbi [115] et Caballero [23].

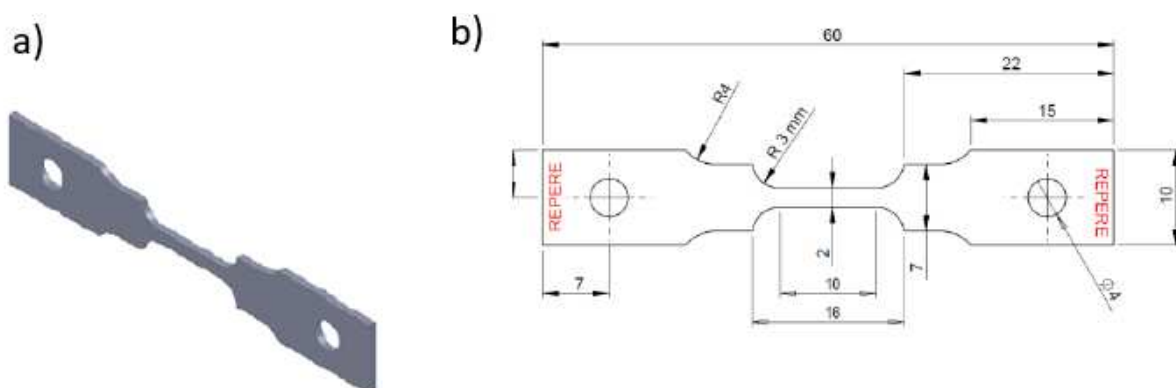


Figure 146 : a) géométrie d'une éprouvette de traction utilisée pour les essais in-situ au MEB, b) dimensions de l'éprouvette

L'essai de traction se déroule selon les étapes suivantes (Figure 147). Dans un premier temps, une force de 100-150 N est imposée pour éviter une mise en compression de l'éprouvette lors de la montée en température du fait des dilatations thermiques différentielles. L'éprouvette est chauffée à 300°C. La température est contrôlée via des thermocouples soudés de part et d'autre de la zone utile. Une fois la température stabilisée, une image en électrons rétrodiffusés de 270  $\mu\text{m}$ \*400  $\mu\text{m}$  est prise au centre la zone utile de l'éprouvette, qui servira de référence. La tension utilisée est de 30 kV afin de s'affranchir au maximum de la couche d'oxyde de surface et visualiser les joints de grains. L'essai de traction est ensuite réalisé avec un chargement séquentiel. Ainsi, des incréments de force (amenant à des déplacements entre 0,02 et 0,05 mm, pour 10 mm de zone utile) sont imposés et une image est prise à chaque arrêt et comparée à l'image de référence jusqu'à l'observation de joints de grains (pré-oxydés) rompus. Lorsque la rupture d'un joint de grains est constatée, ou si le déplacement imposé devient excessif, l'essai est arrêté et l'éprouvette est déchargée. La Figure 147 a) présente cette méthodologie d'essai, où les arrêts successifs pour la prise d'images MEB sont visibles par des sauts sur la courbe force-déplacement.

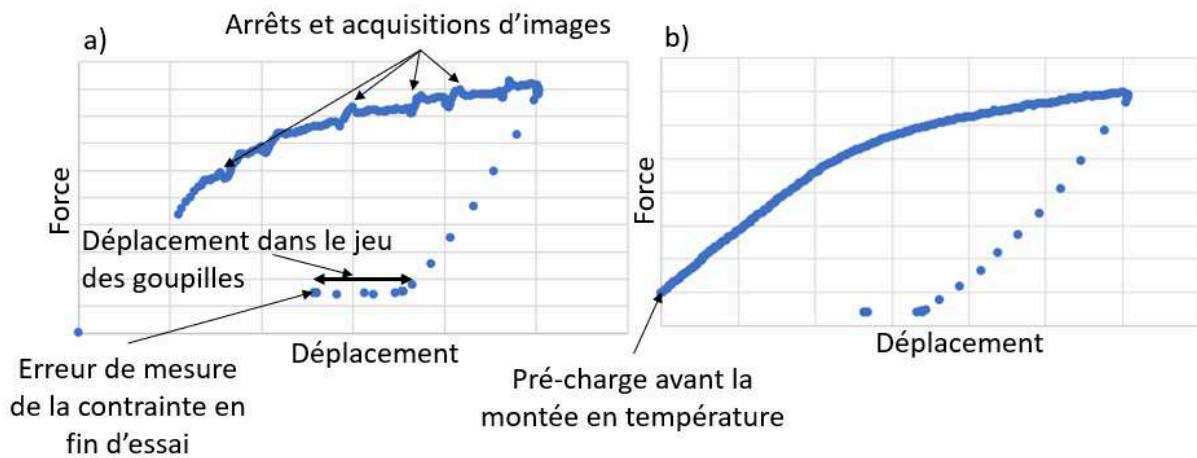


Figure 147 : principe de l'essai de traction in situ au MEB à 300°C a) avec et b) sans acquisition intermédiaire d'images MEB de la surface

A l'état déchargé, un effort résiduel compris entre 20 et 70 N est constaté, probablement à cause d'un échauffement du capteur de force qui indiquerait alors une valeur erronée. Le temps que la goupille ( $\varnothing 3,95$  mm) se déplace dans le jeu du trou de goupille ( $\varnothing 4$  mm)<sup>(5)</sup>, la force reste constante, ce qui indique bien que cette valeur correspond à la « décharge » de l'éprouvette. Le déplacement est arrêté avant que l'éprouvette ne rentre en compression, le « 0 relatif » de la machine n'étant plus relié à la réelle « décharge » de l'éprouvette.

Du fait de l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface, il est parfois difficile voire impossible de visualiser l'ouverture des joints de grains par des observations de la surface. Ceci ne signifie pas que les joints de grains n'ont pas rompu, comme peuvent le révéler des observations ultérieures en coupe transverse. La méthodologie décrite précédemment a été réalisée sur 3 éprouvettes de cette étude, mais également sur une dizaine d'éprouvettes issus d'essais analogues à ceux présentés par la suite. Il s'est avéré que, lorsque la présence de fissures était suspectée en surface et l'essai arrêté, la proportion de fissures observées après découpe de l'échantillon était souvent très importante (>30% des joints de grains oxydés).

La première méthodologie incluant des arrêts et des acquisitions d'images pendant l'essai, relativement chronophage, a donc été remplacée par une autre qui consiste à appliquer un déplacement défini à l'avance sans observer la surface de l'échantillon lors de l'essai de traction (Figure 147 b)). Ce

<sup>(5)</sup> Les trous sont limés pour s'assurer que les éprouvettes ne frottent pas sur les goupilles.

déplacement imposé nécessite toutefois le retour d'expérience d'essais précédents (essais en milieu primaire, premiers essais réalisés dans le cadre de la thèse). Il est compris entre 0,15 et 0,4 mm pour une longueur utile de 10 mm. Plus les profondeurs d'oxydation sont courtes, et plus l'allongement imposé (et donc la contrainte appliquée) est important, mais il est impossible de savoir en cours d'essai si le niveau de contrainte résultant est suffisant pour amorcer des fissures intergranulaires. Seule l'analyse destructive de l'éprouvette et l'observation au MEB en coupe permet de vérifier la présence de fissures et de la quantifier. Les essais sont conduits à une vitesse de déformation de l'ordre de  $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

### 1.1.2. Observation au MEB des joints de grains oxydés et éventuellement rompus

Après essai, la zone utile de l'éprouvette est découpée, enrobée et polie pour être observée au MEB en coupe transverse. Au minimum 50 joints de grains sont observés par éprouvette pour calculer la fraction de joints de grains rompus. Des exemples de joints de grains oxydés non rompus et rompus sont présentés sur la Figure 148.

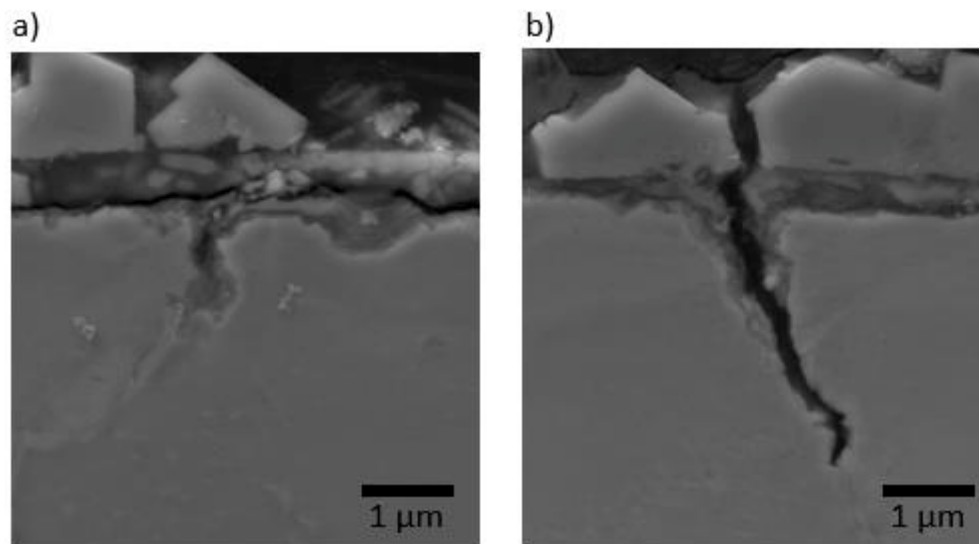


Figure 148 : pénétration d'oxyde a) non rompue, b) rompue lors de l'essai de traction (état STT, 1000h, Milieu SCI2b)

Notons que dans les essais réalisés, pour tous les matériaux et les milieux étudiés, tous les joints de grains émergeants à la surface étaient oxydés. La fraction de joints de grains rompus est définie comme le nombre de joints de grains oxydés ayant fissuré divisé par le nombre de joints de grains total sur la longueur observée.

La profondeur d'oxydation critique  $p_{\text{ox,crit}}$  retenue pour le critère d'amorçage est égale à la profondeur minimale d'oxyde intergranulaire rompue, c'est-à-dire la profondeur de la fissure la plus courte observée. Cela suppose, ce qui sera discuté par la suite, que la fissure amorce sur toute la longueur de la pénétration d'oxyde et ne se propage pas au-delà de la pointe de pénétration.

## 2. Calcul de la contrainte critique d'amorçage

### 2.1. Définition de l'agrégat polycristallin

Les contraintes intergranulaires ayant mené à des ruptures de joints de grains oxydés sont estimées à partir d'un calcul par éléments finis sur un agrégat polycristallin. L'agrégat de 172 grains utilisé pour tous les calculs réalisés dans cette étude est présenté sur la Figure 149 a). Les grains sont distingués par les différentes couleurs. La Figure 149 b) présente le maillage associé à cet agrégat avec cette fois les mailles représentées par des couleurs différentes. Le maillage comporte 6906 nœuds, avec 35709

éléments de volume. La méthodologie qui sera décrite par la suite a fait l'objet d'une étude paramétrique (sur la CSC du côté primaire) [207], qui a montré peu d'impact de la taille de l'agrégat entre 100 et 200 grains sur la détermination des contraintes intergranulaires. Ainsi le choix d'un agrégat de 172 grains a été motivé par ces résultats.

Une orientation cristalline est attribuée à chaque grain de l'agrégat, de manière à former une structure sans texture cristallographique. L'absence de texturation a été confirmée sur les différents matériaux issus de la tôle en alliage 600 par les analyses EBSD (Figure 62).

Cet agrégat est tractionné uniaxialement selon l'axe Z de la Figure 149 pour simuler l'essai de traction sur l'éprouvette de traction MEB. Le déplacement en Z de la face opposée à celle tractionnée est imposé comme nul. Le déplacement du point nO à l'origine en X et Y est nul, le déplacement du point nX est nul en Y et celui du point nY est nul en X. Les calculs d'agrégat sont pilotés en déplacement.

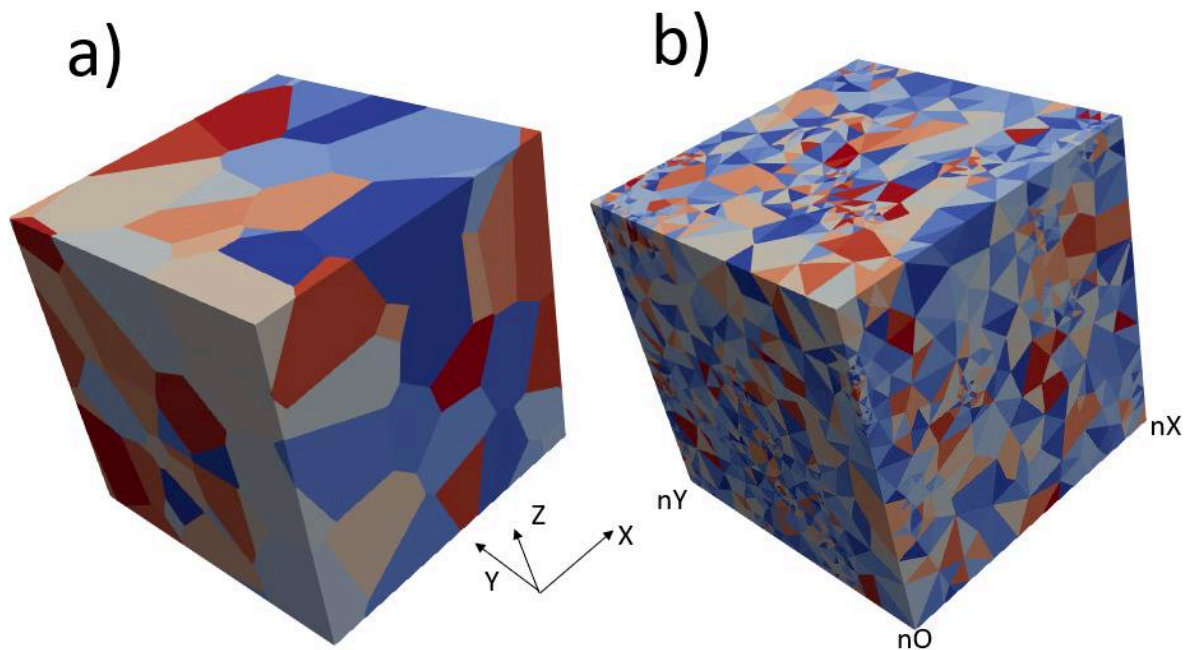


Figure 149 : exemple d'agrégat de 172 grains avec a) une représentation des grains (une couleur par grain) et b) une représentation des mailles (une couleur par maille). Le repère orthonormé est précisé, ainsi que la position des nœuds nO, nX et nY pour les conditions aux limites

#### **Limites de l'approche :**

Certains éléments ne sont pas pris en compte dans la modélisation de l'agrégat polycristallin et pourraient influencer la distribution des contraintes au sein de l'agrégat par rapport à l'éprouvette de traction réelle :

- La présence d'une texture cristallographique et/ou morphologique. Pour les matériaux issus de la tôle, aucune texture n'a été observée et les grains sont plutôt équiaxes. Les calculs ont donc été réalisés en supposant que les grains sont équiaxes. Wehbi et al [115] présente un calcul sur des grains colonnaires pour les alliages 82 et 182 utilisés pour les soudures, donc il n'est pas exclu de prendre en compte des paramètres de taille de grains ou de texture si la microstructure du matériau devait l'exiger.
- La présence de carbures intergranulaires qui peuvent conduire à l'émission de dislocations et ainsi tendre à plastifier plus rapidement la matrice à leur voisinage [180]. La présence de précipités intra ou intergranulaires n'est pas prise en compte dans le calcul d'agrégats.
- Dans la réalité, le joint de grains qui va rompre sera oxydé, ce qui viendra probablement modifier le comportement mécanique de l'ensemble (oxyde intergranulaire/matrice) par rapport à un joint de grains non oxydé.
- Il n'y a pas de comportement spécifique des joints de grains en fonction de leur nature.

- Les joints de grains sont des plans parfaits, ce qui n'est pas forcément le cas dans la réalité.

## 2.2. Lois de comportement

Afin de simuler la déformation de chaque grain dans le polycristal, une loi de comportement monocristalline est attribuée à chacun d'eux. Les calculs par éléments finis sont réalisés avec Code Aster [208]. Les fonctions de Code Aster seront écrites en majuscules dans ce qui suit. Elles sont présentées en détail dans la note R5.03.11 [209] et leur implémentation dans Code Aster est décrite dans la note U4.43.01 [210].

Les hypothèses et choix suivants sont faits pour décrire le comportement mécanique :

- L'élasticité est isotrope. Le module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de cisaillement  $G$  sont supposés identiques dans toutes les directions de l'espace. La loi choisie dans Code Aster est ELAS\_ORTH (pour orthotrope) car elle permet de fixer  $E$ ,  $\nu$  et  $G$ .
- La loi de comportement choisie est MONOCRISTAL, ce qui signifie qu'en chaque grain, la déformation dépendra des plans de glissement associés à l'orientation cristallographique choisie pour le grain et à la direction de la traction appliquée.
- Des lois cristallines rendant compte de l'activation des systèmes de glissement dans une structure cubique à faces centrées sont utilisées (FAMI\_SYS\_G LIS\_OCTAEDRIQUE).
- Une loi de comportement viscoplastique est utilisée (MONO\_VISC1) avec écrouissage isotrope (MONO\_ISOT1) et cinématique (MONO\_CINE1). L'ensemble de ces 3 lois constitue la loi de Méric-Cailletaud [211].

### Modélisation de la loi de comportement monocristalline dans le domaine élastique :

Le tenseur d'élasticité (définition rappelée en Annexe 5) pour les systèmes cubiques avec une élasticité isotrope est rappelée dans l'Équation 20 ainsi que la valeur de chacun des termes,  $E$  étant le module d'élasticité du polycristal,  $\nu$  le coefficient de Poisson, et  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$  les coefficients du tenseur d'élasticité dans le monocristal. La loi ELAS\_ORTH est définie par  $E$ ,  $\nu$ , et  $G$  dans chacune des directions. Les paramètres d'entrée sont  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  et  $c_{44}$  dépendant de  $E$  déterminé par les essais de traction et  $\nu$  fixé à 0,33.

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 20 [212]}$$

$$\text{Avec } c_{11} = \frac{E(1-\nu^2)}{(1-3\nu^2-2\nu^3)} ; c_{22} = \frac{E\nu(1+\nu)}{(1-3\nu^2-2\nu^3)} ; c_{44} = G \text{ et } \nu = \frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}}$$

$$\text{En équivalent } E = \frac{c_{11}^3+2c_{12}^3-3c_{11}c_{12}^2}{c_{11}^2-c_{12}^2} = \frac{(c_{11}+2c_{12}) \times (c_{11}-c_{12})}{c_{11}+c_{12}}$$

Pour la partie élastique, des valeurs des coefficients du tenseur d'élasticité trouvées dans la bibliographie pour un monocristal ont été utilisées. Pour l'alliage 600, elles ont été obtenues par la théorie de la fonctionnelle de densité (calculs DFT pour Density Functional Theory) [213]. Il n'y a pas d'identification faites sur les différents matériaux de l'étude. Une extrapolation de ces valeurs a été faite à 320°C à partir de l'estimation de la variation des coefficients  $c_{ij}$  avec la température extraites de travaux de Ledbetter et al [214]. Dans le cas présent, les coefficients  $c_{ij}$  décrits sont valables pour des monocristaux, et les valeurs de  $E$ ,  $G$  et  $\nu$  sont valables dans un polycristal. Les coefficients utilisés pour modéliser la déformation de l'agrégat polycristallin en température (300-320°C) sont précisés dans le Tableau 46.



Tableau 46 : constantes d'élasticité d'un monocristal d'alliage 600 et paramètres correspondant pour un polycristal, valeurs extrapolées à 320°C.

GPa (sauf $\nu$ )	c11	c12	c44	E	G	$\nu$	Référence
20°C	290	179	118	235	89	0,31	[213]
$\Delta\%$ de variation par °C	0,027	0,027	0,017	0,03	/	/	[214]
320°C	265	163	111	212	/	/	

### **Modélisation de la loi de comportement monocristalline dans le domaine plastique :**

Pour la déformation plastique, des systèmes de glissement de chaque grain sont activés. Les notations sont les suivantes :  $m^s$  la direction de glissement,  $n^s$  la normale au plan de glissement,  $\bar{\sigma}$  le tenseur des contraintes de Cauchy. Le tenseur de Schmid  $\bar{m}^s$ , qui fait le lien entre la direction de la contrainte appliquée et les systèmes de glissement activés, est défini par l'Équation 21 [215]. La cisssion projetée  $\tau^s$ , définie par l'Équation 22 [215], correspond à la contrainte efficace pour activer un système de glissement « s ».

$$\bar{m}^s = \frac{1}{2}(m^s \otimes n^s + n^s \otimes m^s) \quad \text{Équation 21}$$

$$\tau^s = \bar{\sigma} : \bar{m}^s \quad \text{Équation 22}$$

Les dislocations se déplaçant sur un système de glissement activé peuvent être bloquées par la forêt de dislocations présente dans les autres systèmes de glissement non activés. La matrice d'interaction des systèmes de glissement  $h_{sr}$  est définie dans l'Équation 23 [215], « s » étant le système de glissement activé et « r » le système secondaire (dislocations de la forêt).

$$h_{sr} = \frac{\tau^r}{\tau^s} \quad \text{Équation 23}$$

Les autres variables du système sont :  $\gamma_s$  le taux de cisaillement du système s ( $p_s = |\gamma_s|$  la déformation plastique cumulée en valeur absolue),  $\alpha_s$  l'écroissage cinématique du système. Les variables évoluent selon les lois définies dans les notes R5.03.11 [209] et U4.43.01 [210] de la documentation de Code\_Aster. La loi modélisant la viscosité des dislocations est MONO\_VISC1 (Équation 24 [209]), ses paramètres d'entrée sont C, K et N. La loi modélisant l'écroissage cinématique est MONO\_CINE1 (Équation 25) ; elle a un seul paramètre d. La loi modélisant l'écroissage isotrope est MONO\_ISOT1 (Équation 26) ; ses paramètres sont  $R_0$ , Q, b, et  $h_{sr}=1$  si  $r=s$  et égal à H sinon. Si seul H est défini, ce qui est le cas pour les calculs réalisés par la suite, il est également possible de définir les  $h_{sr}$  s'ils ont été identifiés pour le matériau étudié.

$$\Delta\gamma_s = g(\tau_s, \alpha_s, \gamma_s, p_s) = \Delta p_s \frac{\tau_s - C\alpha_s}{|\tau_s - C\alpha_s|} \text{ et } \Delta p_s = \left( \frac{|\tau_s - C\alpha_s| - R_s(p_s)}{K} \right)^N \quad \text{Équation 24}$$

$$\Delta\alpha_s = h(\tau_s, \alpha_s, \gamma_s, p_s) = \Delta\gamma_s - d\alpha_s \Delta p_s \quad \text{Équation 25}$$

$$R_s(p) = R_0 + Q \left( \sum_{r=1}^{ns} h_{sr} (1 - e^{-bp}) \right) \quad \text{Équation 26}$$

### **Identification des paramètres de la loi cristalline sur un agrégat polycristallin :**

L'identification des paramètres des lois décrivant la déformation plastique est faite sur une courbe de traction expérimentale réalisée à 320°C. Un chargement en traction uniaxial est appliqué à l'agrégat et les paramètres des lois décrites précédemment sont ajustés jusqu'à ce que la loi de comportement

identifiée soit en bon accord avec la courbe de traction expérimentale. La méthode utilisée dans Code Aster est MACR\_RECAL [216], qui permet de recalibrer les paramètres d'un modèle pour reproduire une courbe expérimentale. La méthode d'optimisation est LEVENBERG, en référence à l'algorithme de Levenberg-Marquardt [217,218] qui consiste en une optimisation par la méthode des moindres carrés.

Pour les 2 matériaux testés, les paramètres identifiés sont précisés dans le Tableau 47.

Tableau 47 : paramètres identifiés pour modéliser la loi de comportement cristalline des matériaux étudiés

Essai normé	N	K	C (MPa)	d	R <sub>0</sub> (MPa)	Q (MPa)	b	H
Tôle STT	4	10	1699,84	8,09	98,00	71,02	1,03	1
Tôle S2	4	10	975,17	3,53	70,00	98,79	1,01	1

Le résultat d'un calcul d'agrégat avec une déformation totale égale à 0,008 est représenté sur la Figure 150. Les valeurs des contraintes sur tous les nœuds du maillage ont été extraites et la contrainte moyenne est représentée en fonction de la déformation sur la Figure 151. Seul le module d'Young a été fixé par des valeurs obtenues dans la bibliographie, les autres paramètres ont été identifiés à partir de la courbe de traction à 320°C.

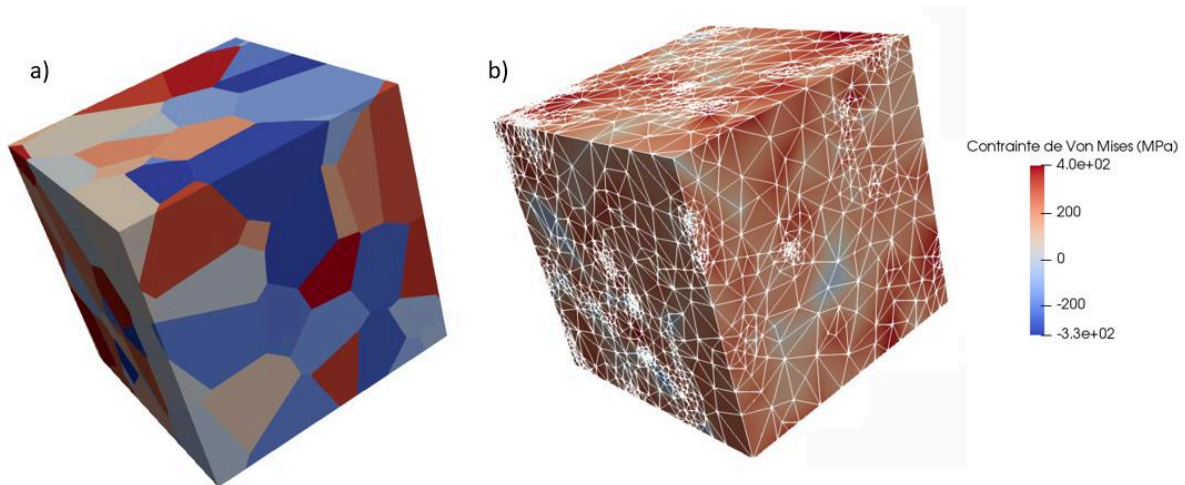


Figure 150 : a) vue de l'agrégat cubique de 172 grains et de 10 mm de côté et b) calcul d'agrégats après une déformation de 0.008 pour l'alliage 600 STT

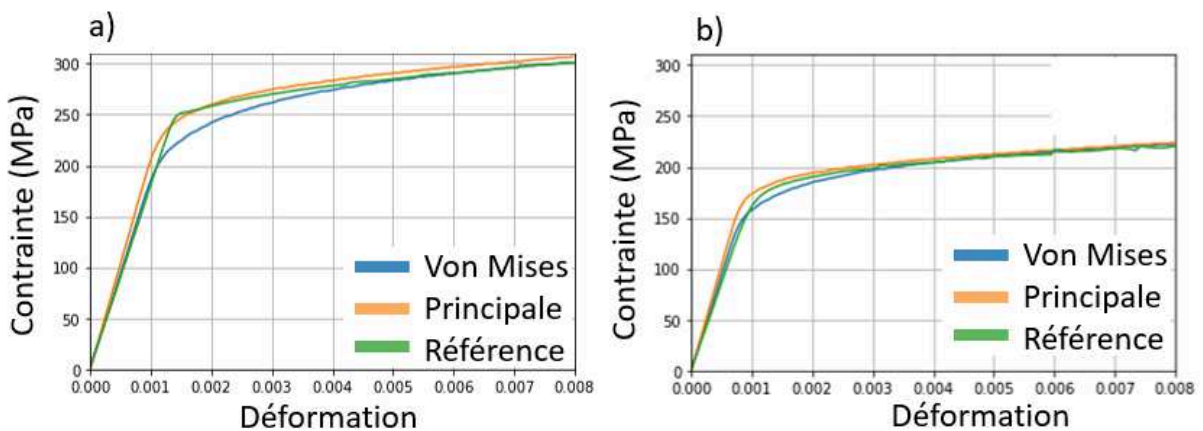


Figure 151 : Courbes contrainte/déformation simulées sur un agrégat polycristallin en considérant soit la contrainte principale  $\sigma_1$  la plus élevée (courbe orange), soit la contrainte équivalente de Von Mises (courbe bleue) et la courbe de traction normée expérimentale de référence à 320°C pour a) l'alliage 600 STT et b) l'alliage 600 S2

Les essais de traction normés ont été réalisés à 320°C sur des éprouvettes cylindriques avec un diamètre de 10 mm (Voir annexe 1) et une vitesse de déformation de  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ces conditions sont proches de celles utilisées pour les essais de traction in-situ au MEB (300°C,  $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

Il est intéressant de noter que la valeur du module d'Young utilisée à partir de la bibliographie semble très proche de celle de ces matériaux (sur un banc d'essai normé). Ensuite, il y a une précharge (appliquée à cause de la dilatation lors de la montée en température), trop importante lors de l'essai de traction de l'alliage 600 STT, qui a conduit à un pré-écrouissage du matériau. Ceci explique le fait qu'autour de la « limite d'élasticité apparente » du matériau constituant l'éprouvette, la transition entre les domaines élastique et plastique soit très abrupte. Hormis ce défaut, un bon accord est obtenu entre la contrainte principale  $\sigma_1$  et la courbe expérimentale.

### 2.3. Distribution des contraintes au sein de l'agrégat

Un calcul d'agrégat est alors réalisé en imposant le déplacement qui permet d'obtenir la contrainte macroscopique finale obtenue pour l'essai in-situ considéré.

La distribution des contraintes principales  $\sigma_1$  obtenue à partir du calcul est présentée sur la Figure 152 a) (exemple pour l'état S2 ici). Il s'agit d'une distribution gaussienne centrée sur la contrainte moyenne dans l'agrégat soit 184 MPa, ce qui est cohérent avec l'expérience. Durant le calcul, à chaque incrément de déplacement, la valeur de la contrainte moyenne dans l'agrégat et l'écart-type peuvent être enregistrés, ce qui permet de tracer l'évolution de l'écart-type (STD pour standard deviation) avec la contrainte appliquée. La Figure 152 b) présente l'évolution de l'écart-type à la contrainte en fonction de la contrainte pour un déplacement imposé supérieur à celui de la Figure 152 a). La position du calcul de la Figure 152 a) est indiqué par une flèche.

Dans la zone élastique, l'écart-type des contraintes évolue linéairement avec la contrainte moyenne. Physiquement cela traduit le fait qu'il n'y a pas encore de plasticité et pas de concentration de contraintes dans un agrégat cristallin sans défauts autres que les joints de grains.

L'entrée en plasticité se manifeste par une rupture de pente et une augmentation rapide de l'écart-type pour une contrainte de l'ordre de 150-160 MPa. Cela traduit le fait que des dislocations se déplacent et commencent à s'accumuler à certains endroits de l'agrégat, ce qui provoque des concentrations de contrainte, notamment aux joints de grains. Cette valeur de contrainte est en accord avec la limite d'élasticité, définie comme la rupture de la pente élastique (différente de  $R_{p0,2}$ ), déterminée sur la Figure 151 b) que ce soit pour sur la courbe expérimentale ou sur la courbe calculée (contraintes principales).

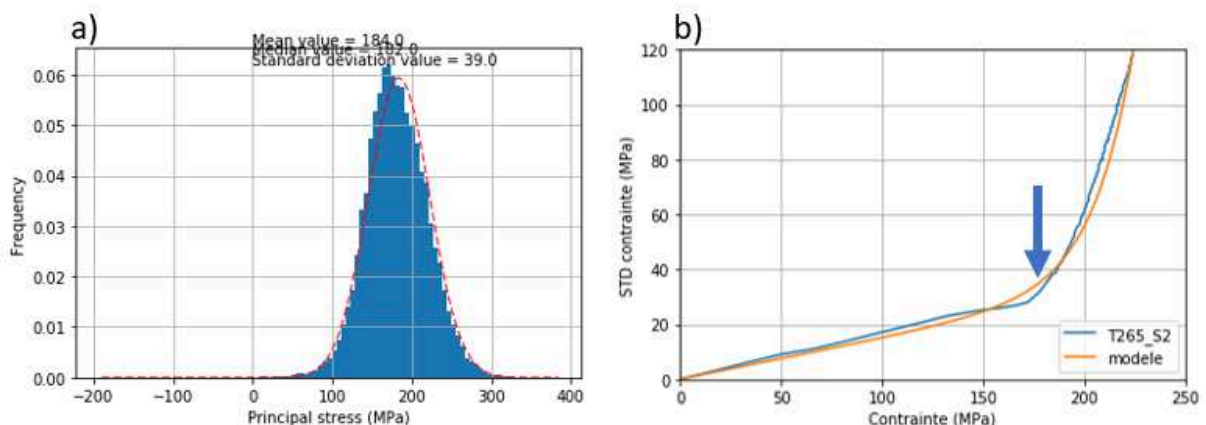


Figure 152 : a) distribution des contraintes principales et b) évolution de l'écart-type des contraintes principales en fonction de la contrainte moyenne dans l'agrégat (courbe bleue). Cette évolution peut être décrite par une loi exponentielle (courbe orange). La flèche indique la position de la contrainte moyenne de la figure de gauche

Des analyses des calculs par éléments finis réalisés sur des agrégats polycristallins ont montré que les contraintes les plus élevées (en valeur absolue, donc en compression, contraintes négatives, ou en

tension, contraintes positives) sont situées aux joints de grains (ou jonctions triples). Un exemple de ces résultats est montré sur la Figure 153 pour un calcul d'agrégats polycristallins sur de l'acier 316L avec différents raffinements de maillage. Guilhem [219] constate bien que, plus les nœuds sont éloignés des joints de grains, plus la contrainte en ces nœuds est proche de la contrainte moyenne appliquée à l'agrégat. Les niveaux de contraintes les plus élevés (en valeur absolue) sont bien situés proches de joints de grains. Plus le maillage est fin et plus les niveaux de contraintes et de déformations calculées aux joints de grains sont élevés.

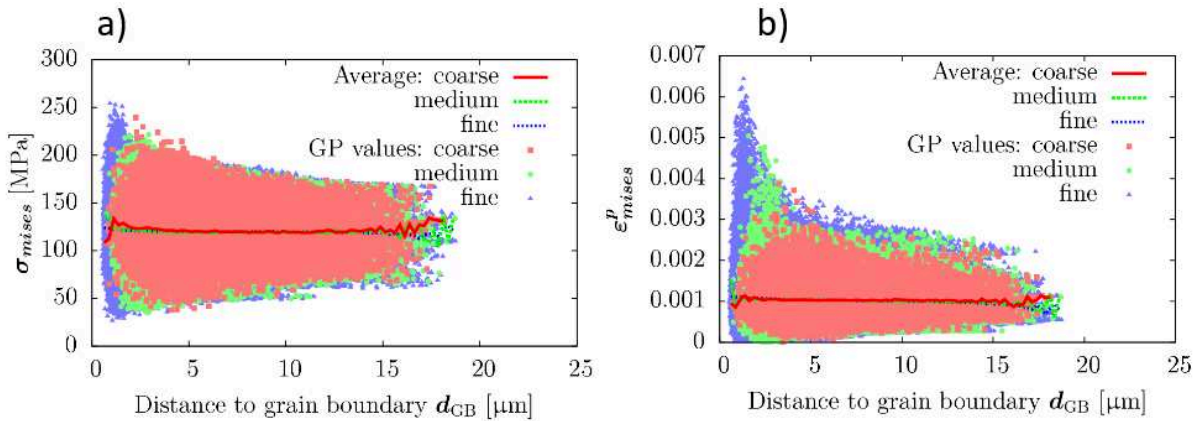


Figure 153 : distribution a) des contraintes et b) de la déformation équivalente de Von Mises en fonction de la distance aux joints de grains, traction uniaxiale sur un agrégat polycristallin de 291 grains de 316L avec un maillage grossier (coarse), moyen (medium) et fin (fine) [219]

Pour déterminer la distribution des contraintes intergranulaires dans l'éprouvette de traction, plusieurs hypothèses sont faites :

- L'agrégat utilisé pour le calcul est représentatif de la zone utile de l'éprouvette. La longueur choisie est de 10 mm comme la zone utile ; il contient 172 grains.
- La loi de comportement cristalline identifiée est bien représentative du matériau. Cela peut se vérifier globalement par la superposition des courbes de traction rationnelles expérimentales et de la courbe des contraintes principales maximales, mais à l'échelle des joints de grains des analyses très poussées seraient nécessaires pour le vérifier sur ces matériaux.
- Il est supposé que la distribution des contraintes dans tout l'agrégat polycristallin est identique à la distribution des contraintes intergranulaires. En effet, les valeurs de contraintes les plus élevées sont situées proche de joints de grains.

La dépendance de l'écart-type des contraintes dans l'agrégat polycristallin à la valeur moyenne de la contrainte ( $STD(\sigma)=f(\sigma)$ ) peut être décrite par la loi exponentielle de l'Équation 27. La connaissance de l'écart-type des contraintes principales servira, dans le modèle local d'amorçage, à prévoir sur une base statistique la contrainte d'ouverture subie par chaque joint de grains. Pour n'importe quelle valeur de contrainte extrapolée à un nœud <sup>(6)</sup>, il est alors possible d'estimer l'écart-type des contraintes qui serait présent dans les joints de grains à un nœud considéré avec une loi binomiale de paramètres ( $\sigma_I, STD(\sigma_I)$ ). Les paramètres de la loi (Équation 27) identifiés pour les matériaux utilisés sont présentés dans le Tableau 48.

$$STD(\sigma_I) = s_1 * \sigma_I + \exp(s_2 * (\sigma_I - s_3)) \tag{Équation 27}$$

Tableau 48 : valeurs des paramètres de la loi  $STD(\sigma)=f(\sigma)$  pour les matériaux utilisés pour identifier le critère d'amorçage

	s <sub>1</sub> (MPa)	s <sub>2</sub>	s <sub>3</sub> (MPa)
Alliage 600 STT	0,165	0,04	200
Alliage 600 S2	0,15	0,05	135

<sup>(6)</sup> Les contraintes sont calculées aux points de Gauss des éléments.

## 2.4. Définition du critère d'amorçage de fissures

Le critère d'amorçage de la CSC du côté primaire est défini, de façon conservatrice, par :

- Une profondeur d'oxydation critique, identifiée sur la fissure la plus courte ayant amorcé lors de l'essai de traction in-situ sur l'éprouvette pré-oxydée.
- Une contrainte critique intergranulaire, définie à partir du couplage entre la fraction de joints de grains rompus et la distribution des contraintes intergranulaires obtenue par le calcul d'agrégats.

La contrainte critique est définie comme la contrainte au-delà de laquelle la fraction d'aire de la distribution est égale à la fraction de joints de grains rompus. Ceci est illustré sur la Figure 154 où est représentée l'identification de la contrainte critique d'amorçage pour une éprouvette de la tôle en alliage 600 à l'état S2, avec une déformation de 0,008 et qui aurait une fraction de joints de grains rompus de 10%.

Ce critère est très conservatif car il considère que la fissure la plus courte ayant amorcé sur l'éprouvette réelle a été provoquée par la contrainte la plus faible qui serait présente dans les joints de grains d'après le calcul d'agrégats polycristallin.

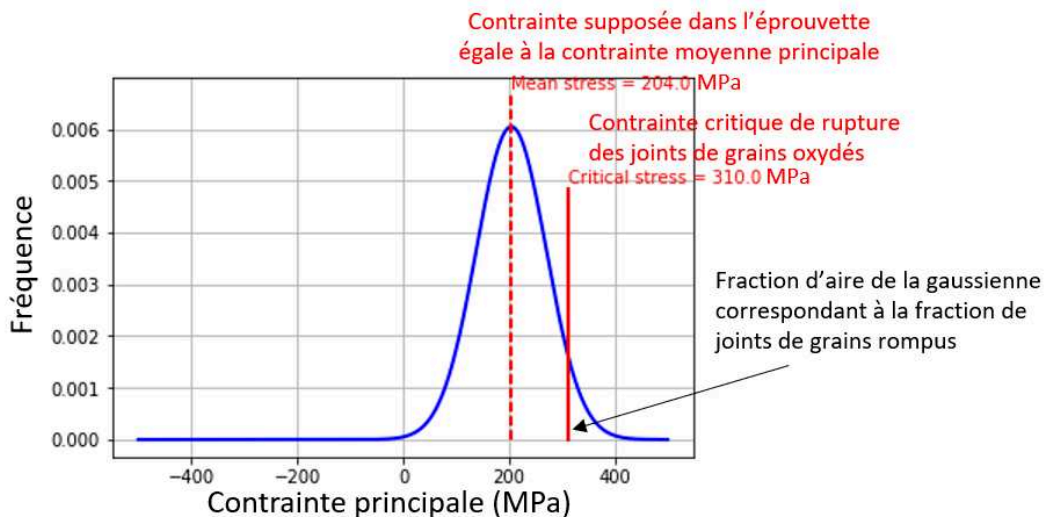


Figure 154 : identification de la contrainte critique d'amorçage à partir de la distribution gaussienne des contraintes principales calculée à l'issue de l'essai de traction in-situ

## 3. Critère d'amorçage identifié pour les matériaux de l'étude

Le critère d'amorçage a été identifié pour l'alliage 600 issu de la tôle après les traitements thermiques STT, S1 et S2 et après 250 et 1000 h d'oxydation dans les milieux Sb, SCI2b et SCI1a.

La liste des conditions testées est présentée dans le Tableau 49. Des éprouvettes issues de la tôle T265 en alliage 600 ont été testées après l'application des traitements thermiques S1, S2 et STT, et oxydés dans les milieux Sb, SCI2b et SCI1a. Comme décrit précédemment, certaines éprouvettes ont fait l'objet d'observations au MEB lors d'arrêts de l'essai de traction pour essayer d'identifier la présence de joints de grains rompus en surface. Après un retour d'expérience suffisant (incluant également d'autres essais parallèles à ceux présentés dans cette étude), différents niveaux de contrainte ont été appliqués avec les critères suivants :

- Plus les profondeurs d'oxydation mesurées sur les plaquettes d'oxydation équivalentes à ces matériaux sont élevées, plus la contrainte appliquée est faible.
- Initialement, un niveau de contrainte est visé. Selon la réponse des éprouvettes de traction MEB en force/déplacement, l'essai pouvait être arrêté si le niveau de contrainte visé initialement ne pouvait être atteint sous peine d'imposer un déplacement supérieur à 0,45 mm, soit une

déformation de 4,5%. Au-delà de ces valeurs de déplacement, l'accumulation d'essai a montré que des fractions de joints de grains rompus très élevées sont susceptibles d'être observées.

Tableau 49 : matrice d'essais des éprouvettes de traction in-situ au MEB

Matériau	Durée (h)	Milieu d'exposition	Méthode utilisée
S1	250	Sb	Acquisition d'images
S1	250	SCI2b	Acquisition d'images
S1	1000	Sb	Niveau de contrainte visé
S1	1000	SCI1a	Niveau de contrainte visé
S2	1000	SCI1a	Niveau de contrainte visé
STT	250	Sb	Niveau de contrainte visé
STT	1000	Sb	Acquisition d'images
STT	250	SCI2b	Niveau de contrainte visé
STT	1000	SCI2b	Niveau de contrainte visé
STT	1000	SCI2b	Niveau de contrainte visé

### 3.1. Comparaison des courbes de traction in-situ au MEB et d'un essai normé

Lors des essais de traction in-situ au MEB, un artefact de mesure a été mis en évidence. En effet, l'arrêt de l'essai consistait initialement à appliquer une force nulle pour décharger l'éprouvette en fin d'essai. Comme visible sur la Figure 155, la valeur finale de la contrainte n'est pas nulle lors du rattrapage de jeu des goupilles de la platine de traction dans les trous de l'éprouvette de traction. Ceci a été attribué à une erreur de mesure de la cellule de force qui aurait été exposée trop longtemps à des hautes températures. La valeur de force à extraire de ces essais pour déterminer la contrainte moyenne dans l'éprouvette est donc la valeur maximale obtenue en fin d'essai, corrigée de la force résiduelle.

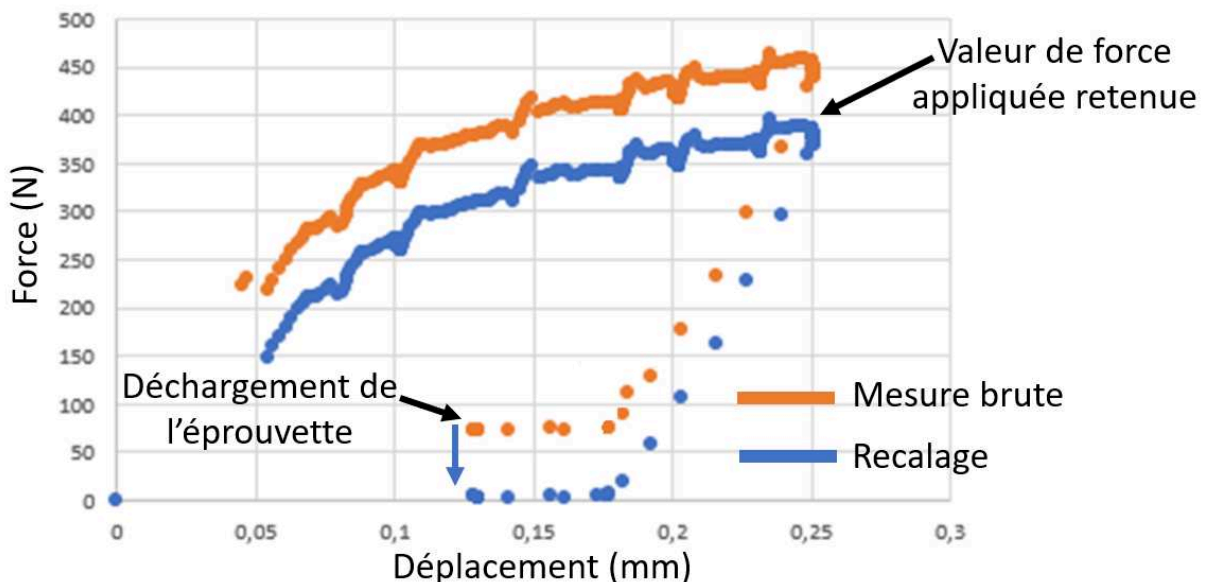


Figure 155 : courbe force/déplacement mesurée lors d'un essai de traction in-situ au MEB (courbe orange). Un décalage de la courbe est effectué (courbe bleue) pour corriger le fait que la force mesurée est non nulle après déchargement de l'éprouvette.

Les courbes contrainte-déformation rationnelles dans le domaine plastique obtenues à l'issue des essais de traction in-situ dans le MEB à 300°C sont présentées sur la Figure 156 a) pour les états S1 et S2 et sur la Figure 156 b) pour l'état STT. La platine de traction n'étant pas rigide, seul le domaine plastique est représenté. Elles sont comparées aux courbes de traction rationnelles (domaine plastique uniquement, à partir de  $R_{p0.2}$ ) obtenues par des essais normés sur éprouvettes cylindriques à 320°C. La courbe de traction rationnelle présentée sur la Figure 156 a) est celle obtenue pour l'état S2. Il sera

supposé que les courbes de traction des états S1 et S2 sont très proches étant données les similitudes microstructurales des deux nuances (tailles de grains, distribution et densité des carbures, absence d'écroutissage).

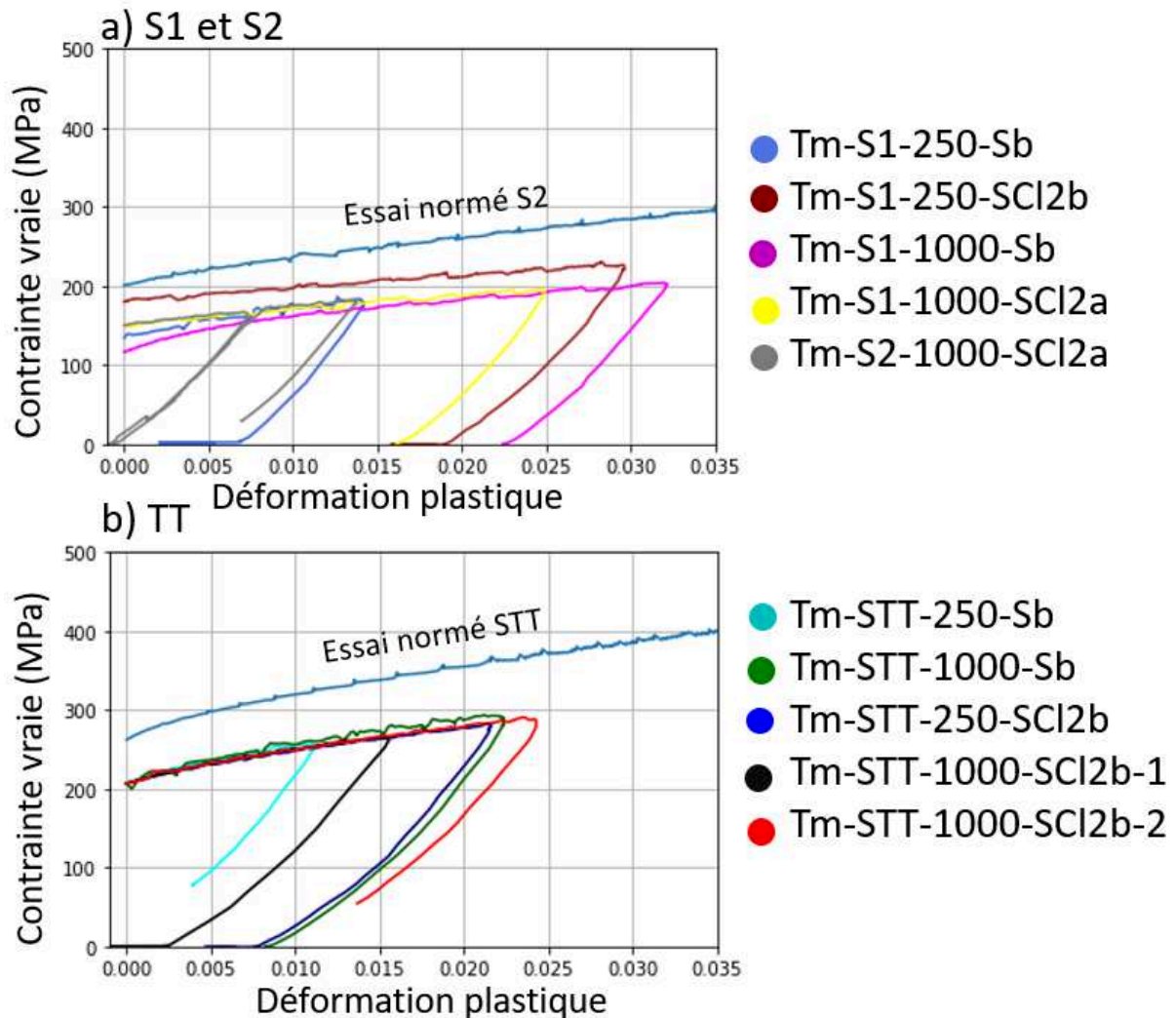


Figure 156 : comparaison des essais de traction in-situ au MEB à 300°C à l'essai de traction réalisé à 320°C sur une éprouvette normée a) pour les états S1 et S2 et b) pour l'état STT. Seul le domaine plastique est représenté

Les limites d'élasticité ont été déterminées par la méthode du  $R_{p0,2}$  sur les essais de traction normés à 320°C et sur les essais de traction in-situ au MEB. Que ce soit pour l'état S2 ou pour l'état STT, la limite d'élasticité obtenue à partir des essais in-situ est inférieure à celle mesurée sur la courbe rationnelle. La courbe rationnelle donne une limite d'élasticité de 200 MPa pour l'état S2 et de 262 MPa pour l'état STT, contre  $142 \pm 27$  MPa pour l'état S2 et 206 MPa pour l'état STT sur les courbes in-situ. Les contraintes d'écoulement plastique sont également significativement inférieures pour les essais in-situ. Enfin, le taux d'écroutissage des courbes in-situ est assez comparable à ceux obtenus pour les essais normés pour les deux matériaux STT et S2. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 50 .

La répétabilité des essais in-situ est plutôt bonne pour l'état STT, et moins bonne pour les états S1 et S2. Pour les états sensibilisés, les différences entre courbes ne peuvent s'expliquer par la nuance puisque les essais Tm-S1/S2-1000-SCI1a se superposent presque parfaitement. Ceci conforte l'hypothèse que les propriétés mécaniques du matériau issu du traitement S1 sont similaires à celles obtenues après le traitement S2.

L'annexe 1 présente les résultats d'essais de traction réalisés à température ambiante sur des éprouvettes de même géométrie que celles utilisées pour les essais de traction in-situ. Les essais ont

été réalisés d'une part sur une machine « classique », d'autre part à l'aide de la platine de traction in-situ du MEB. Les courbes obtenues sont comparées à la courbe de traction obtenue sur des éprouvettes cylindriques. Les essais effectués sur les éprouvettes plates conduisent systématiquement à une valeur de  $R_{p0.2}$  plus faible que les essais normés sur éprouvettes cylindriques. Pour les éprouvettes plates, les valeurs obtenues sur la platine de traction in-situ et sur machine d'essai ex-situ sont proches. Ainsi l'écart observé pourrait être dû à une différence de microstructure du matériau ou à un effet de taille et/ou de géométrie d'éprouvettes entre les éprouvettes de traction in-situ (section de 2 mm<sup>2</sup>) et les éprouvettes cylindriques (section de 314 mm<sup>2</sup>).

Tableau 50 : limite d'élasticité  $R_{p0.2}$  (MPa) pour les essais de traction normés à 320°C et pour les essais in-situ au MEB à 300°C

	$R_{p0.2}$ (MPa)	Valeur moyenne (MPa)	Ecart-type (MPa)
S2 (essai normé)	200	/	/
Tm-S1-250-Sb	116	142	27
Tm-S1-250-SCI2b	180		
Tm-S1-1000-Sb	116		
Tm-S1-1000-SCI1a	150		
Tm-S2-1000-SCI1a	150		
STT (essai normé)	262	/	/
Tm-STT-250-Sb	206	206	0
Tm-STT-1000-Sb	206		
Tm-STT-250-SCI2b	206		
Tm-STT-1000-SCI2b-1	206		
Tm-STT-1000-SCI2b-2	206		

### 3.2. Observation de la rupture des joints de grains oxydés

Après l'essai de traction, les éprouvettes sont découpées et observées en coupe au MEB. Des exemples de ruptures intergranulaires sont présentées pour différents milieux et matériaux testés. Sur la Figure 157, deux micrographies MEB en électrons secondaires présentent des fissures amorcées sur des joints de grains à l'état a) S1 et b) STT après 1000h d'exposition au milieu Sb. Dans ce milieu, les ruptures semblent systématiquement se produire au sein de l'oxyde intergranulaire. En présence de carbures, la rupture peut se produire à l'interface entre le carbure intergranulaire et l'oxyde (Figure 157 b)).

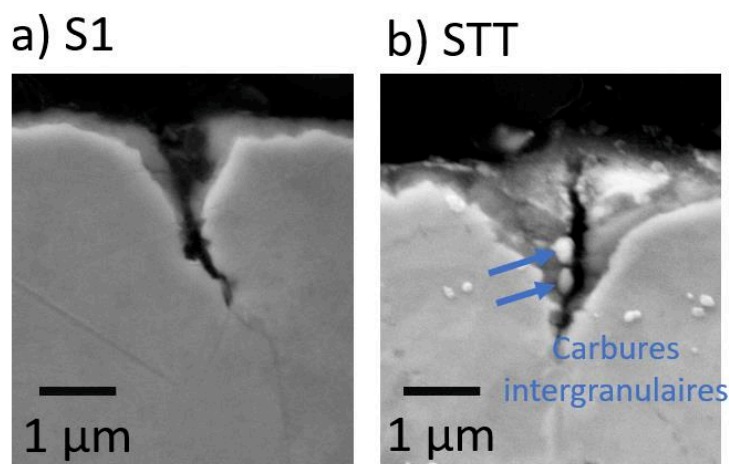


Figure 157 : images MEB en électrons secondaires de joints de grains oxydés et rompus après oxydation dans le milieu Sb pendant 1000h pour les états a) S1 (Tm-S1-1000-Sb) et b) STT (Tm-TT-1000-Sb)



Il est difficile de conclure sur la zone d'arrêt exacte de la fissure. En effet, en pointe de pénétration, où l'oxyde devient fin, il est difficile de s'assurer si de l'oxyde est présent sur les bords de la fissure ou non. Toutefois si le doute persiste, l'erreur faite serait de quelques dizaines à une centaine de nm d'après la résolution du MEB. Ainsi l'hypothèse que les fissures amorcées lors de l'essai de traction se propagent dans l'intégralité de la pénétration d'oxyde formée semble raisonnable. Cela pourrait être validé sur une lame mince extraite au FIB sur un joint de grains rompu et observée au MET, comme réalisé par Caballero [23,151].

La Figure 158 montre une fissure amorcée sur l'éprouvette Tm-STT-1000-SCI2b-1. Dans le milieu SCI2b, pour un même joint de grains, la rupture s'amorce fréquemment (mais pas systématiquement) à deux endroits différents avant de ne former qu'une seule fissure (Figure 158). La Figure 148 montre également une pénétration non rompue et une autre fissure amorcée pour ce matériau dans ce milieu. Ainsi, il est probable que la structure des couches d'oxyde soit proche et que des pores soient également présents au sein de l'oxyde intergranulaire comme pour le milieu SCI1b (voir Figure 106), ce qui pourrait favoriser la fissuration. Concernant le chemin de fissuration, la fissure s'est amorcée au sein de l'oxyde mais semble se propager à l'interface métal/oxyde plutôt qu'au sein de l'oxyde, ce qui n'était pas non plus systématique pour ce milieu.

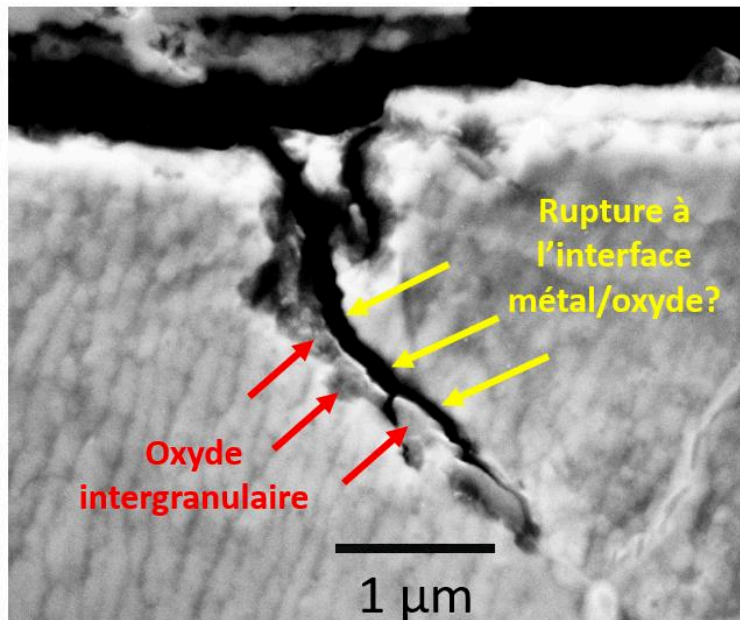


Figure 158 : images MEB en électrons secondaires d'une amorce de fissure sur une éprouvette de traction à l'état STT oxydée pendant 1000h dans le milieu SCI2b (Tm-STT-1000-SCI2b-1). Les flèches rouges indiquent la présence de l'oxyde intergranulaire et les flèches jaunes l'interface métal/oxyde rompu

Pour les matériaux à l'état S1 et S2 oxydés dans le milieu SCI1a, la rupture du joint de grains oxydés est observée soit au sein de l'oxyde intergranulaire (Figure 159 b)), soit à l'une des interfaces alliage/oxyde (Figure 159 c)). La décohésion de l'interface sur la Figure 159 pouvant être observée sur les plaquettes, elle est probablement induite par l'enrobage à chaud ou par le polissage qui suit plutôt que par l'essai de traction. Pour l'éprouvette Tm-S1-1000-SCI1a, 66% des fissures se sont formées au sein de l'oxyde intergranulaire, 9% à l'interface oxyde/métal et 25% étaient mixtes. Pour l'éprouvette Tm-S2-1000-SCI1a, 82% des fissures se sont formées au sein de l'oxyde et 18% étaient mixtes. Ainsi la tendance est à peu près la même pour les deux matériaux : les fissures se propagent majoritairement au sein de l'oxyde pour ce milieu. Toutefois il faut rappeler que des sulfures de nickel ont été observés au sein de l'oxyde intergranulaire sur les états STT, S1 et S2 exposés au milieu SCI1a pendant 1000h. Cela constitue une interface supplémentaire (entre l'oxyde et les sulfures).

Il était plus facile d'identifier les interfaces de rupture dans ce milieu car les oxydes intergranulaires sont plus larges que dans les autres. Toutefois la résolution du MEB ne permet pas de confirmer ou d'infirmer

la présence d'une couche fine d'oxyde sur les lèvres de la fissure, notamment en fond de fissure où l'oxyde devient plus fin.

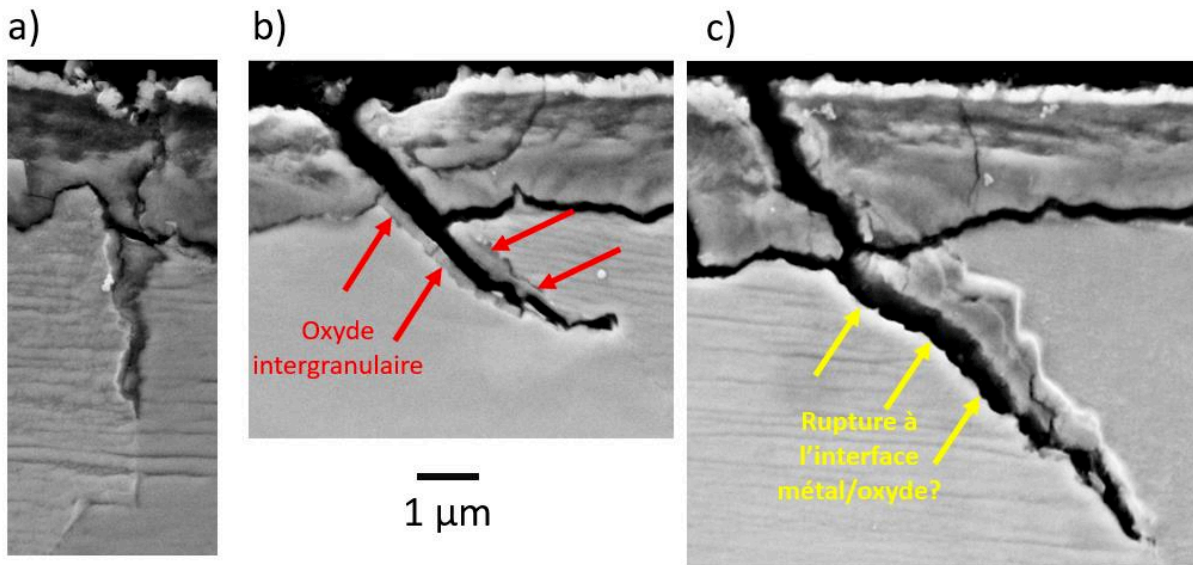


Figure 159 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaires a) non rompue, b) rompue au sein de l'oxyde et c) rompue à l'interface alliage/oxyde observées sur la tôle à l'état S1 oxydé pendant 1000h dans le milieu SCI1a (Tm-S1-1000-SCI1a). Les flèches rouges indiquent la présence de l'oxyde intergranulaire de part et d'autre de la fissure et les flèches jaunes l'interface métal/oxyde rompu.

### 3.3. Profondeurs des joints de grains oxydés rompus et non rompus

Les distributions des profondeurs de pénétrations d'oxyde rompues et non rompues sont présentées sur la Figure 160 pour les états S1 et S2 et sur la Figure 161 pour l'état STT. Les profondeurs moyennes sont données dans le Tableau 51 pour les joints de grains rompus et non rompus, ainsi que les profondeurs minimales et maximales d'amorces de fissures sur chacune des éprouvettes. A durée et milieu équivalent, les profondeurs de pénétrations mesurées sur les éprouvettes de traction en alliage 600 S1 et STT sont cohérentes avec celles mesurées sur les plaquettes d'oxydation (cf section 3.3 du chapitre 3). Les pénétrations d'oxyde mesurées sur l'éprouvette S2 sont plus profondes que celles observées sur le coupon. Ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement thermique à 650°C pendant 2 h a été réalisé directement sur l'éprouvette et non sur un bloc plus massif. Ceci a pu conduire à des appauvrissements en Cr des joints de grains plus importants que sur les coupons et ainsi à une oxydation des joints de grains plus rapide.

Aucun joint de grains rompu n'est observé sur l'éprouvette Tm-S1-250-Sb, qui est également celle qui présente les pénétrations d'oxyde les moins profondes. La contrainte appliquée lors de l'essai de traction in-situ était probablement trop faible pour conduire à des ruptures intergranulaires. Cette éprouvette a été la première tractionnée sans prise d'images, les niveaux de contraintes appliqués à toutes les autres éprouvettes étaient supérieurs ou égaux à celui appliqué sur l'éprouvette Tm-S1-250-Sb.

Sur toutes les autres éprouvettes, des pénétrations d'oxydes rompues sont observées. La profondeur moyenne des fissures est généralement égale à la profondeur moyenne des pénétrations d'oxydes n'ayant pas amorcé de fissure. La profondeur minimale permettant d'amorcer des fissures avec les niveaux de contrainte appliqués est égale à 576 nm sur l'éprouvette Tm-STT-250-Sb, valeur d'amorce de fissures la plus faible mesurée.

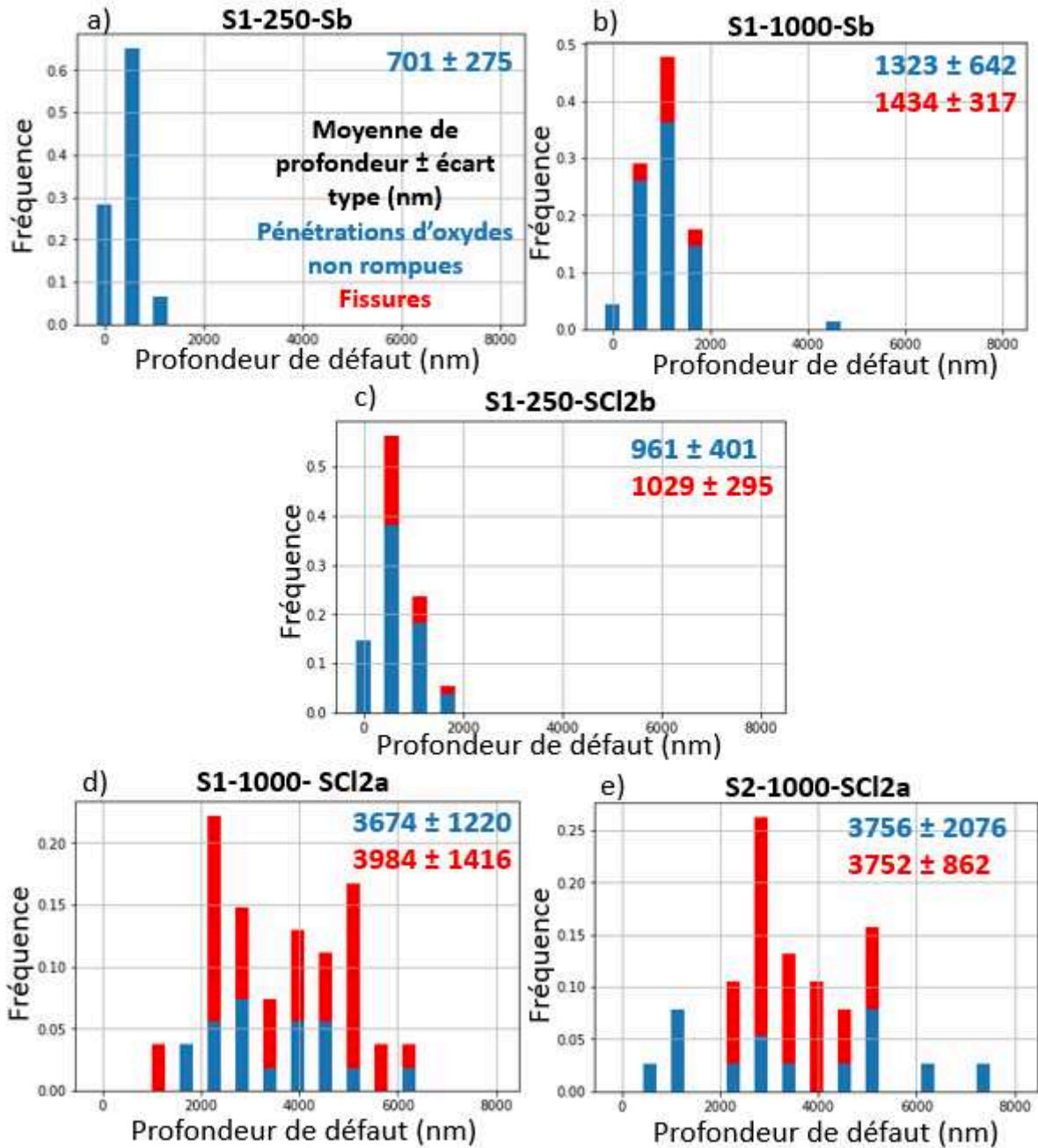


Figure 160 : distribution des profondeurs de pénétrations d'oxyde ayant rompu ou non sur des éprouvettes de traction MEB pré-oxydées dans l'état S1 exposées aux milieux Sb pendant a) 250 et b) 1000h, c) SCI2b pendant 250h, et SCI1a pendant 1000h pour les états d) S1 et e) S2

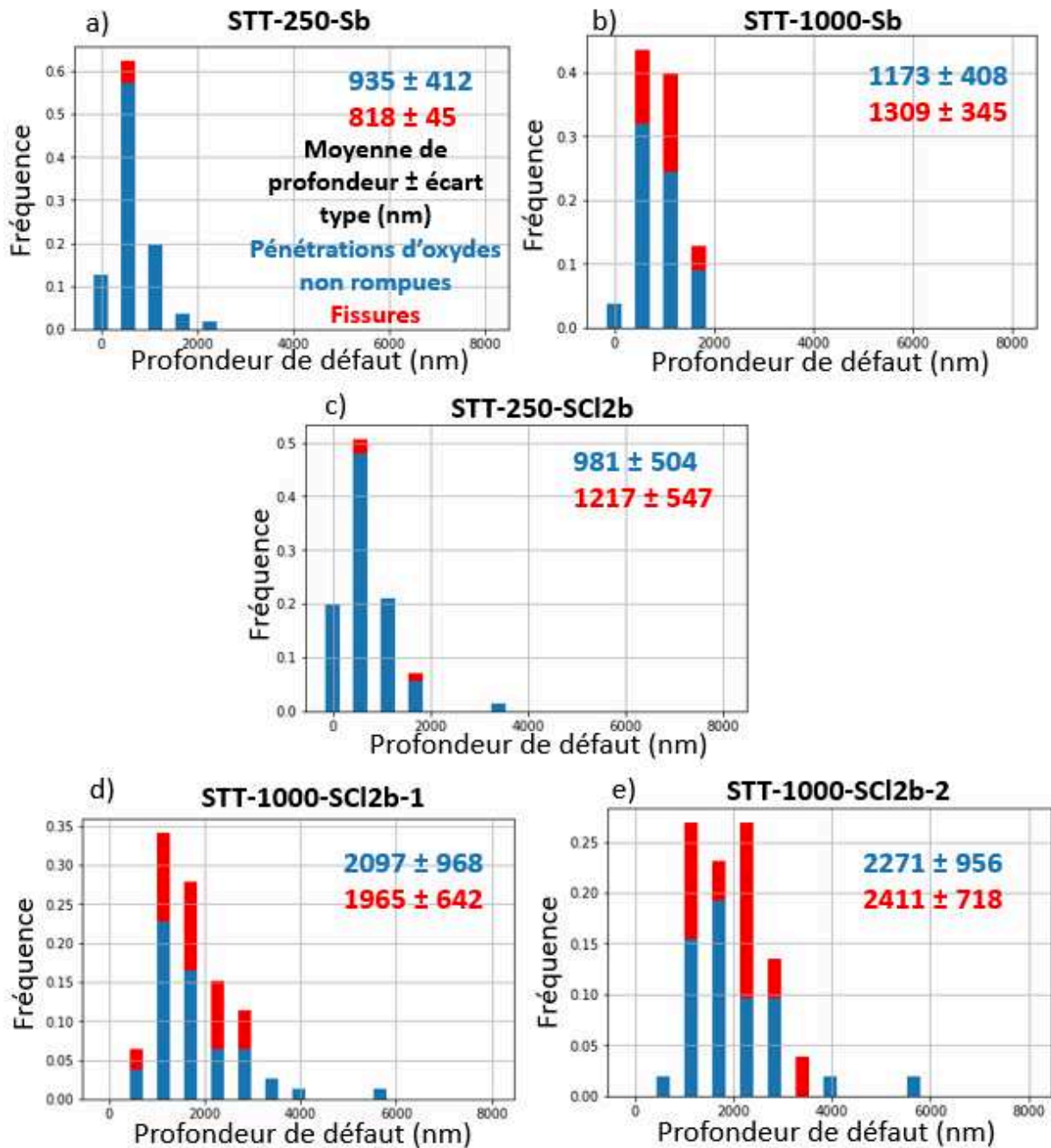


Figure 161 : distribution des profondeurs de pénétrations d'oxydes ayant amorcé ou non des fissures sur des éprouvettes de traction MEB pré-oxydées dans l'état STT exposés au milieu Sb pendant a) 250 et b) 1000h, et SCI2b pendant c) 250h et d) et e) 1000h.

Pour les éprouvettes oxydées pendant 250 h, il existe une probabilité de rupture des joints de grains au-delà d'une certaine profondeur d'oxydation intergranulaire. Cette profondeur est égale à 641 nm pour l'état S1 en milieu SCI2b, 576 et 648 nm pour l'état STT en milieux Sb et SCI2b, respectivement. Pour les éprouvettes oxydées pendant 1000 h, la même tendance est observée en milieu Sb pour les états S1 et STT ainsi qu'en milieu SCI1a, pour l'état S2 seulement.

Dans tous les autres cas, des joints de grains rompus et non rompus sont observés sur toute la gamme de profondeurs mesurées. Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour ces couples matériau/milieu, les pénétrations d'oxyde les plus courtes ont déjà atteint une profondeur supérieure à la profondeur minimale de fissuration mesurée dans les autres cas. Enfin, il convient également de noter que, dans tous les cas, il n'existe pas de profondeur de pénétration d'oxyde au-delà de laquelle des fissures sont systématiquement observées.

Tableau 51 : moyennes et écart-types des profondeurs de pénétrations d'oxydes n'ayant pas amorcé de fissure ou ayant amorcé des fissures, profondeurs minimales et maximales d'amorces de fissures mesurées, fraction de joints de grains rompus

Eprouvette	Contrainte finale appliquée (MPa)	Profondeur moyenne des pénétrations d'oxyde non fissurées (nm)	Profondeur moyennes des amorces de fissures (nm)	Profondeur minimale de fissure (nm)	Profondeur maximale de fissure (nm)	Fractions de JDG rompus (%)
Tm-S1-250-Sb	178	701±275	/	/	/	0
Tm-S1-250-SCI2b	213	961±401	1029±295	641	1877	26
Tm-S1-1000-Sb	188	1323±642	1434±317	1007	2156	18
Tm-S1-1000-SCI1a	181	3674±1220	3984±1416	1208	6652	67
Tm-S2-1000-SCI1a	171	3756±2076	3752±862	2450	5548	58
Tm-STT-250-Sb	244	935±412	818±45	576	859	5
Tm-STT-1000-Sb	270	1173±408	1309±345	777	2126	30
Tm-STT-250-SCI2b	262	981±504	1217±547	648	1956	4
Tm-STT-1000-SCI2b-1	250	2097±964	1965±642	880	3341	29
Tm-STT-1000-SCI2b-2	275	2271±956	2411±718	1162	3680	39

La fraction de joints de grains rompus pour chaque éprouvette est également précisée dans le Tableau 51. Elle correspond à la quantité de pénétrations d'oxydes ayant amorcé des fissures sur la quantité totale de joints de grains sur la longueur observée en coupe. Tous les joints étaient oxydés sur ces échantillons. Pour des éprouvettes du même matériau, à niveau de contrainte équivalent, plus la profondeur des pénétrations d'oxydes est élevée, plus la fraction de joints de grains rompus est importante (exemples : couple Tm-S1-250-SCI2b et Tm-S1-1000-Sb, ou le couple Tm-STT-1000-Sb et Tm-STT-1000-SCI2b-2).

Pour certaines éprouvettes (Tm-STT-250-Sb ou Tm-STT-250-SCI2b), seules quelques fissures ont amorcé. Ces conditions se prêtent donc particulièrement bien à la détermination d'une contrainte critique d'amorçage. A l'inverse, pour la plupart des éprouvettes, la fraction de joints de grains rompus est supérieure à 25%, voire supérieure à 50% pour celles exposées au milieu SCI1a. Identifier les niveaux de contraintes permettant d'amorcer « les plus petites fissures » n'est pas réalisable dans ce cas. Dans le cadre des expériences réalisées, pour être sûr d'avoir toujours des fissures <sup>(7)</sup>, les niveaux de contrainte appliqués étaient probablement bien supérieurs à ceux qui auraient permis d'atteindre des fractions de joints de grains rompus de l'ordre de 10%. Cela vient aussi du fait que dans les milieux étudiés les pénétrations d'oxydes peuvent être profondes, notamment dans le milieu SCI1a, et qu'aucun retour d'expérience n'était encore disponible sur les niveaux de contraintes à appliquer avec de telles profondeurs d'oxydation. L'effet de la fraction de joints de grains rompus sur l'identification du critère de rupture sera discuté dans la partie suivante.

Ainsi, le retour d'expérience fourni par ces éprouvettes permettra à l'avenir de mieux prévoir les niveaux de contrainte à appliquer afin de réduire la fraction de joints de grains rompus.

#### 4. Identification d'un critère de rupture des joints de grains oxydés

L'identification du critère de rupture (paragraphe 2.4 de ce chapitre) a été faite de 3 manières :

- Identification d'une profondeur critique et d'une contrainte critique d'amorçage selon la méthode développée du côté primaire [23]. Le contrainte critique est déterminée en utilisant la courbe de traction provenant de l'essai normé.
- Identification du même critère d'amorçage mais en prenant en compte les courbes de traction in-situ.

<sup>(7)</sup> Une éprouvette ne présentant aucune fissure représente une grande perte d'informations

- Développement d'un nouveau critère d'amorçage de type « ténacité »

#### 4.1. Identification du critère de rupture en utilisant les courbes de traction des essais normés

Un essai à déplacement imposé (critère d'arrêt du calcul) sur un agrégat polycristallin de 172 grains est effectué pour simuler chacun des essais in-situ réalisés. Après le calcul, il est vérifié que la valeur de la contrainte macroscopique finale atteinte (calculée à partir de la loi de comportement identifiée à partir de la courbe rationnelle de l'essai normé) est bien égale à celle mesurée lors de l'essai de traction in-situ, à  $\pm 10$  MPa. Les écarts peuvent provenir du fait que le domaine d'élasticité n'est pas identifié mais que les paramètres de la loi de comportement élastique ont été extraits de la bibliographie. D'après la Figure 156, ceci implique que les déformations totales et plastiques atteintes à la fin du calcul sont différentes de celles atteintes expérimentalement.

Les valeurs des contraintes macroscopiques mesurées et simulées en fin d'essai sont présentées dans le Tableau 52. Les écarts entre les valeurs de contraintes mesurées et simulées (globale dans l'agrégat) sont mineurs et voisins avec une différence maximale de 6 MPa entre la mesure et la simulation. Ainsi, les calculs d'agrégats réalisés sont supposés bien représentatifs de la zone utile des éprouvettes de traction in-situ. La plupart des essais réalisés ont des niveaux de contraintes inférieurs au  $R_{p0.2}$ , aussi bien pour l'état STT que l'état S2. Toutefois comme cela est montré sur la Figure 152, des concentrations de contraintes apparaissent avant le  $R_{p0.2}$ .

Tableau 52 : comparaison des contraintes finales mesurées et simulées. La valeur de la limite d'élasticité  $R_{p0.2}$  déterminée à partir de l'essai normé est rappelée pour chaque matériau.

	Rp <sub>0.2</sub> (MPa) normé	Contrainte moyenne finale appliquée à 320°C (MPa)	
		Mesurée	Simulée
Tm-S1-250-Sb	200	178	182
Tm-S1-250-SCI2b		213	216
Tm-S1-1000-Sb		188	191
Tm-S1-1000-SCI1a		181	184
Tm-S2-1000-SCI1a		171	177
Tm-STT-250-Sb	262	244	240
Tm-STT-1000-Sb		270	274
Tm-STT-250-SCI2b		262	264
Tm-STT-1000-SCI2b-1		250	254
Tm-STT-1000-SCI2b-2		275	273

La Figure 162 a) présente le critère d'amorçage identifié tel que défini du côté primaire [23,115,126,189], à savoir une profondeur critique d'oxydation et une contrainte locale critique. Assez logiquement, il apparaît d'abord que plus la profondeur des pénétrations d'oxyde augmente, plus la contrainte intergranulaire nécessaire pour les rompre sera faible. Ensuite, il ne semble pas y avoir d'effet au premier ordre de la nature du milieu ou du matériau testé sur le critère de rupture.

Deux asymptotes apparaissent également :

- une asymptote pour une profondeur d'oxydation d'environ 500 nm qui traduit le fait que des fissures de profondeur inférieure à 500 nm n'ont pas été observées. Pour les profondeurs les plus faibles, la contrainte à rupture augmente rapidement.

- une asymptote pour  $\sigma_{crit} = 180$  MPa qui traduit le fait que pour des profondeurs d'oxydation supérieures à 1000 nm, la contrainte à rupture intergranulaire évolue peu. Toutefois la position de cette asymptote en ordonnée doit être prise avec beaucoup de recul, car sa position dépend presque exclusivement du résultat du calcul d'agrégats. L'asymptote en abscisse a quant à elle un vrai sens physique.

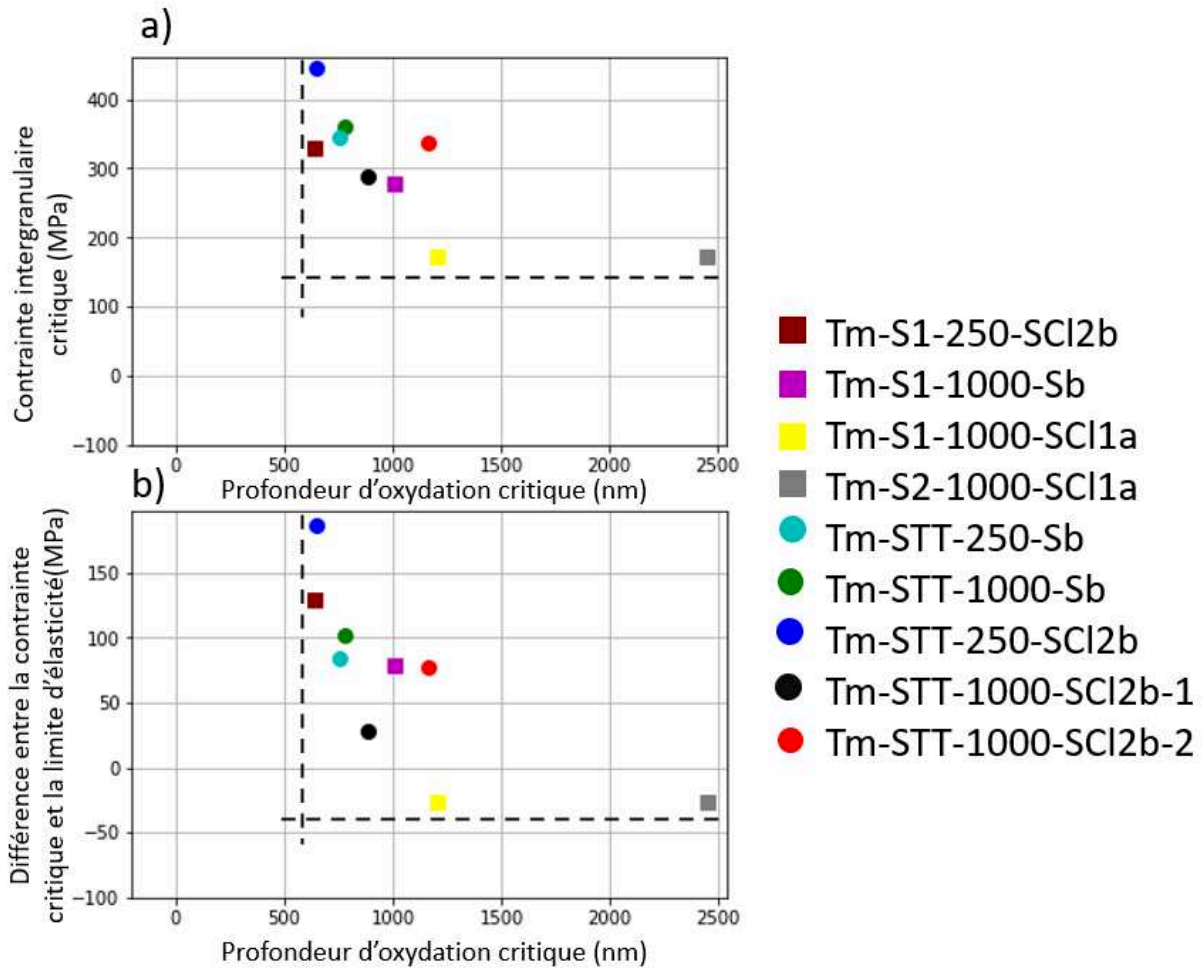


Figure 162 : a) critère d'amorçage identifié pour chacun des couples matériau/milieu et b) même représentation en prenant cette fois l'écart entre la contrainte critique et la limite d'élasticité  $R_{p0.2}$  déterminée à partir des essais normés à 320°C

Il existe plusieurs limites à cette analyse. D'abord, pour l'éprouvette S1-1000-SCI2a par exemple, la plus courte des fissures (1208 nm) est moins profonde que toutes les pénétrations d'oxyde n'ayant pas amorcé de fissures. Donc la profondeur minimale d'amorçage de fissure doit être inférieure à cette valeur. Ainsi cela questionne la détermination des profondeurs minimales de fissures. Il conviendrait pour les mêmes milieux de réaliser des essais plus courts afin d'avoir des pénétrations d'oxydes plus courtes. Ensuite, sur certaines éprouvettes, la fraction de joints de grains rompus est supérieure à 30%, ce qui amène à des estimations de la contrainte critique très faibles. Ainsi, l'identification du critère de rupture pour le même couple matériau/milieu aurait pu donner des résultats différents si l'essai de traction in-situ avait été arrêté plus tôt. Lorsque peu de fissures ont amorcé, il y a plus de certitude que les niveaux de contraintes appliqués soient pertinents.

D'après les résultats obtenus, la nature du milieu ne semble pas avoir d'effet au premier ordre sur le critère d'amorçage des fissures. Le matériau STT semble conduire à des contraintes critiques plus élevées. Toutefois, la limite d'élasticité à 320°C des états STT et S1/S2 est sensiblement différente. Afin de s'affranchir d'un effet de la valeur de  $R_{p0.2}$ , la Figure 162 b) présente l'écart entre les contraintes critiques identifiées et la limite d'élasticité de chaque matériau en fonction de la profondeur d'oxydation critique. La valeur utilisée pour  $R_{p0.2}$  est celle déterminée à partir des essais normés à 320°C. En effet comme décrit sur la Figure 152 b), l'écart-type des contraintes augmente beaucoup plus vite avec la contrainte appliquée dans la zone plastique par rapport à la zone élastique. Ainsi, pour deux matériaux avec des limites élastiques différentes, le critère de rupture sera fortement dépendant de l'écart à la limite d'élasticité puisqu'il se base sur la distribution des contraintes dans l'agrégat polycristallin qui

s'élargit fortement une fois la limite d'élasticité dépassée. La Figure 162 b) montre que plus la profondeur d'oxydation critique augmente, plus l'écart à la limite d'élasticité est faible. Il est important de nuancer ce propos en rappelant que la limite d'élasticité mesurée sur les essais de traction in-situ au MEB est bien inférieure à celle mesurée sur les essais de traction normés sur éprouvettes cylindrique, ce qui pourrait modifier significativement l'identification du critère de rupture. En effet, l'écart-type de la distribution des contraintes augmente plus rapidement avec la contrainte appliquée dans le domaine plastique que dans le domaine élastique. Plus l'écart entre la contrainte finale et la limite d'élasticité sera élevé, plus la distribution gaussienne des contraintes sera large et plus la contrainte critique d'amorçage sera susceptible d'être élevée. Ainsi, la méthode d'identification du critère de rupture a été légèrement modifiée pour évaluer l'effet du décalage de la limite d'élasticité entre les essais de traction normés et les essais de traction in-situ, ce qui sera présenté dans la partie suivante.

La Figure 162 b) indique même que des contraintes intergranulaires inférieures à la limite d'élasticité suffiraient pour amorcer des fissures. Ce résultat doit toutefois être interprété avec précaution. En effet, les contraintes ne sont pas homogènes dans tous les grains dans le domaine élastique. De plus, de la microplasticité locale existe pour des niveaux de contrainte inférieurs à  $R_{p0.2}$ . La présence de carbures intergranulaires et intragranulaires, ainsi que des pénétrations d'oxyde, qui pourraient venir modifier localement la distribution des champs de contraintes, n'est pas prise en compte dans le calcul.

#### 4.2. Identification du critère de rupture en utilisant les propriétés mécaniques des courbes de traction obtenues in-situ au MEB

Dans la méthodologie utilisée habituellement, la loi de comportement utilisée pour déterminer la contrainte critique d'amorçage est identifiée sur la courbe de traction obtenue par des essais de traction normés. C'est la méthodologie qui a été employée dans le paragraphe précédent.

La Figure 155 représente la courbe de traction rationnelle obtenue par un essai de traction normé sur une éprouvette cylindrique (diamètre 10 mm) à 320°C et celle obtenue lors d'un essai de traction in-situ au MEB à 300°C (après correction du décalage en contrainte en fin d'essai comme décrit sur la Figure 155). Le dispositif de traction in-situ utilisé n'est pas rigide ce qui explique la différente de pente observée dans le domaine élastique. De plus, la limite d'élasticité obtenue avec l'essai in-situ est également beaucoup plus faible. De tels écarts n'avaient encore jamais été mis en évidence lors d'essais similaires réalisés précédemment [23].

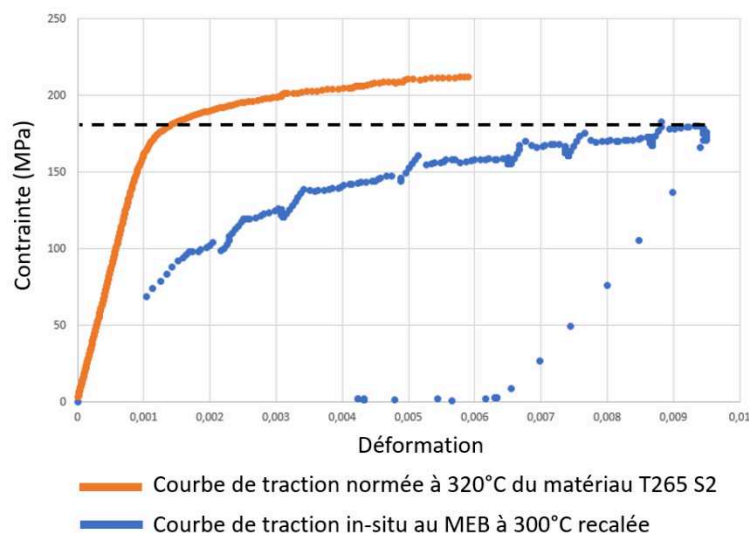


Figure 163: courbe de traction à 320°C pour un essai normé (éprouvette cylindrique de diamètre 10 mm) et courbe de traction in-situ recalée à 300°C obtenues sur une éprouvette en alliage 600 à l'état S2

Dans cette partie, une identification du critère de rupture a été faite en utilisant les propriétés mécaniques issues des essais de traction réalisés in-situ au MEB plutôt que celles de l'essai normé. Les modifications principales entre les deux approches sont les suivantes:



- Le module d'Young apparent identifié à partir des essais de traction in-situ au MEB est 10 fois inférieur à celui déterminé à partir des essais de traction normés. Ceci s'explique par la faible rigidité de la platine de traction mais ne traduit en aucun cas une différence de comportement du matériau entre les éprouvettes plates et les éprouvettes cylindriques.
- La limite d'élasticité retenue est la valeur moyenne de  $R_{p0,2}$  déterminée sur les courbes de traction in-situ au MEB pour chaque matériau.
- Les paramètres de la loi cristalline dans le domaine plastique ont été identifiés sur les courbes de traction in-situ et sont détaillés dans le Tableau 53 et comparées aux valeurs présentées précédemment.

Concernant l'identification des lois de comportement, 3 jeux de paramètres ont été identifiés: un pour les éprouvettes à l'état STT, un pour l'éprouvette Tm-S1-250-SCI2b qui présente un comportement assez différent des autres éprouvettes S1 et S2, un pour le reste des éprouvettes des états S1 et S2.

Tableau 53: paramètres identifiés pour la loi de comportement cristalline des matériaux étudiés sur les courbes de traction normées et sur les courbes de traction in-situ au MEB

		N	K	C	E	D	R0	Q	B	H
Etat STT	Essai normé	4	10	1699,84	/	8,09	98,00	71,02	1,03	1
	Essais in-situ	4	10	3712,96	13903	87,84	67,55	0,01	0,015	1
Etat S1/S2	Essai normé	4	10	975,17	/	3,53	70,00	98,79	1,01	1
	Essais in-situ	4	10	927,89	13667	6,40	50,05	4,48	0,06	1
	Tm-S1-250-SCI2b	4	10	424,00	17318	0,34	64,32	4,49	0,06	1

La Figure 164 présente l'écart-type des contraintes intergranulaires en fonction de la contrainte moyenne principale dans l'agrégat pour l'essai de traction normé (en bleu) et les essais de traction in-situ au MEB (en orange). Ce résultat est crucial pour l'identification du critère de rupture puisqu'il détermine la forme de la distribution gaussienne des contraintes intergranulaires, et donc la valeur maximale de contrainte intergranulaire atteignable dans l'agrégat.

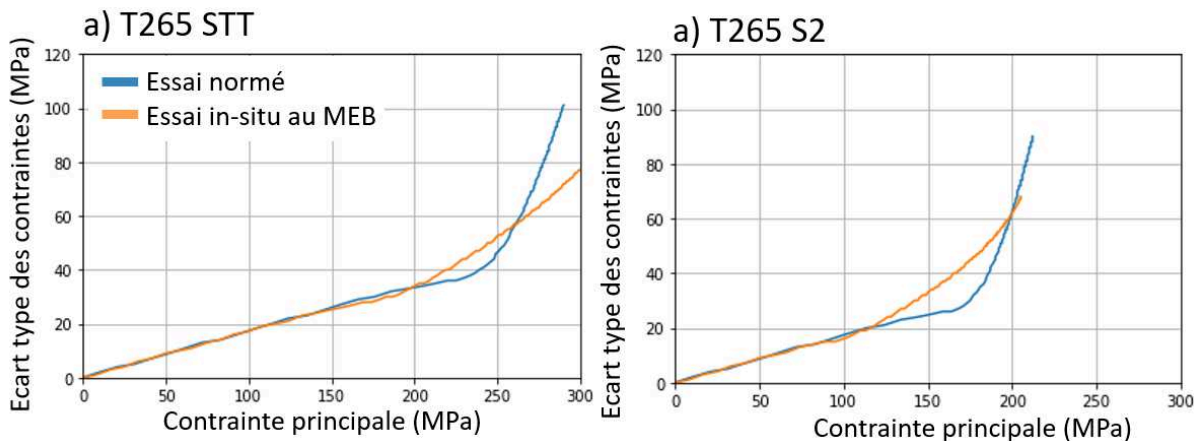


Figure 164 : écart-type des contraintes intergranulaires en fonction de la contrainte principale moyenne appliquée dans l'agrégat pour l'essai normé (en bleu) et les essais in-situ (en orange) pour les états a) STT et b) S2

En toute logique, la rupture de pente entre les domaines élastique et plastique se produit pour une valeur plus faible de la contrainte pour les essais in-situ. De plus, pour des niveaux de contrainte supérieurs à la limite d'élasticité, l'écart-type augmente plus rapidement avec la contrainte moyenne pour l'essai normé que pour les essais in-situ. Pour les deux matériaux, il existe un domaine de contrainte moyenne pour lequel l'écart-type des essais in-situ est supérieur à celui de l'essai normé. Des contraintes critiques plus élevées pourraient donc être atteintes si la contrainte finale appliquée lors des essais in-situ se situe dans cette plage (200-270 MPa pour l'état STT et 120-200 MPa pour l'état S2).

Pour chacune des éprouvettes, la contrainte mesurée et calculée en fin d'essai, la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$ , la contrainte critique d'amorçage  $\sigma_{crit}$  et l'écart entre cette contrainte et  $R_{p0,2}$  ( $\Delta R_{p0,2}$ ) sont indiquées dans le Tableau 54, pour une identification faite à partir des essais normés et des essais in-situ. Ce tableau montre que la contrainte critique d'amorçage dépend finalement peu de la courbe utilisée pour la déterminer. Cependant, comme cela est visible sur la Figure 164, il existe une zone où le critère de rupture en contrainte pour les essais de traction essais in-situ sera plus élevé que pour les essais normés (200-270 MPa pour l'état STT et 120-200 MPa pour l'état S2), et ensuite plus faible (>270MPa pour l'état STT et >180 MPa pour l'état S2).

Tableau 54 : contrainte finale mesurée et calculée,  $R_{p0,2}$ , contrainte critique  $\sigma_{crit}$  et écart entre la contrainte critique et  $R_{p0,2}$  ( $\Delta R_{p0,2}$ ) identifiées à partir des deux types de courbe. Les valeurs sont données en MPa

Nom	Contrainte globale Mesurée	Essais normés				Essais in-situ			
		Simulée	$\sigma_{crit}$	$R_{p0,2}$	$\Delta R_{p0,2}$	Simulée	$\sigma_{crit}$	$R_{p0,2}$	$\Delta R_{p0,2}$
S1-250-Sb	186	/	/	200	/	/	/	116	/
S1-250-SCI2b	231	235	329	200	129	233	288	180	108
S1-1000-Sb	204	206	279	200	79	207	273	116	173
S1-1000-SCI1a	196	198	173	200	-27	204	177	150	77
S2-1000-SCI1a	182	186	173	200	-27	175	175	150	75
STT-250-Sb	257	258	344	260	84	270	369	206	169
STT-1000-Sb	294	300	361	260	101	304	345	206	145
STT-250-SCI2b	283	289	446	260	186	299	422	206	222
STT-1000-SCI2b-1	266	269	288	260	28	284	304	206	104
STT-1000-SCI2b-2	299	305	337	260	77	309	330	206	130

L'identification du critère de rupture a été faite en utilisant les propriétés mécaniques identifiées sur les essais in-situ (décrits dans le Tableau 53) plutôt que les propriétés mécaniques obtenus sur des essais normés. La Figure 165 est analogue à la Figure 162 : seules les courbes de traction servant à identifier les propriétés mécaniques des matériaux sont différentes. La Figure 165 a) présente le critère de rupture pour chacune des éprouvettes. Les constats sont exactement les mêmes que précédemment : décroissance de la contrainte critique avec les profondeurs critiques d'oxydation intergranulaires, présence de deux asymptotes en profondeur d'oxydation critique (autour de 500 nm) et en contrainte (autour de 180 MPa). Il est également remarquable que la position relative des différents points soit exactement la même que sur la Figure 162 a).

La différence principale entre les deux approches est surtout visible sur la Figure 165 b) et sur la valeur de  $\Delta R_{p0,2}$  dans le Tableau 54. En effet, dans ce cas, la contrainte intergranulaire critique pour l'amorçage est toujours supérieure à la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$ . Ainsi, d'après ces résultats, l'amorçage de fissures se produit uniquement une fois le domaine plastique atteint, lorsque la concentration de contraintes aux joints de grains devient plus élevée.

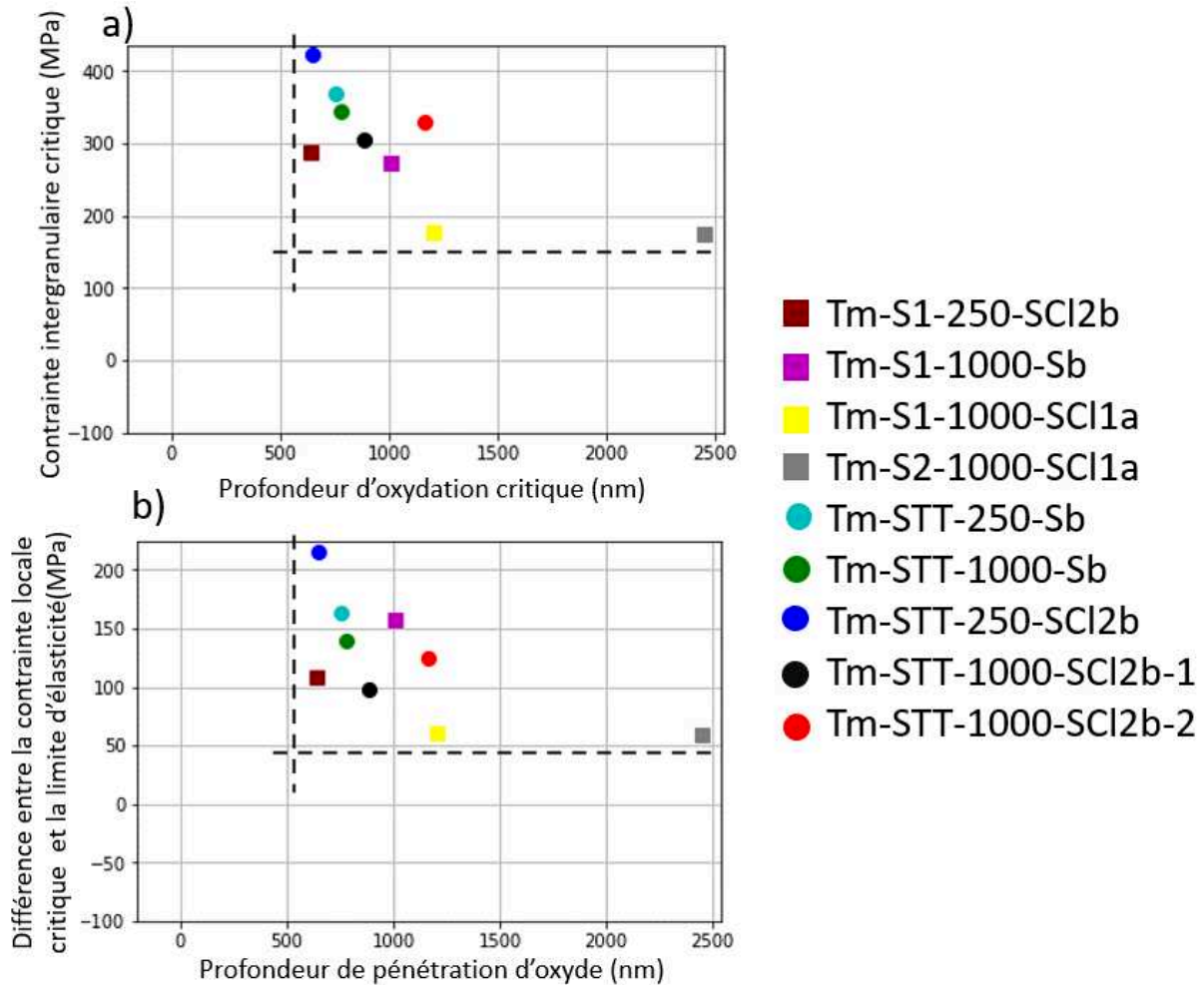


Figure 165 : a) critère de rupture en contrainte critique et b) critère de rupture intégrant l'écart à la limite d'élasticité identifiés à partir des courbes de traction in-situ MEB

### 4.3. Développement d'un nouveau critère d'amorçage

#### Définition du nouveau critère :

Une nouvelle méthode d'identification du critère d'amorçage a été développée au sein d'EDF R&D et dans cette étude. L'objectif est d'estimer la contrainte nécessaire pour rompre un joint de grains oxydé, quelle que soit sa profondeur d'oxydation, en appliquant une méthodologie proche de celle décrite précédemment.

En effet, la méthode d'identification du critère de rupture présentée précédemment ne donne qu'une partie de l'information qu'il est possible d'extraire des essais de traction in-situ, car seule la profondeur de fissure la plus courte est considérée. De ce fait, cette méthode est bien adaptée si très peu de pénétrations d'oxyde ont rompu lors des essais in-situ. Dans le cas présent, beaucoup d'éprouvettes présentent une fraction de joints de grains oxydés et rompus supérieure à 30%. Ainsi, au lieu de ne considérer que la fissure la plus courte, une approche qui permettrait d'estimer la contrainte à rupture pour chacune des amorces de fissure apporterait bien plus d'informations.

La méthode d'identification du nouveau critère repose sur l'hypothèse suivante : plus les profondeurs de pénétrations d'oxyde sont faibles, plus la contrainte locale nécessaire pour les rompre est élevée. Cette hypothèse repose sur les résultats précédents obtenus en comparant différentes éprouvettes. Il sera supposé que cette règle est également valable au sein d'une même éprouvette. Ainsi, les profondeurs des joints de grains fissurés seront classées par ordre décroissant (donc par contrainte critique d'amorçage croissante). Une fraction de joints de grains rompus sera calculée par incrément en considérant chaque amorce de fissures. La contrainte critique associée à chacune de ces fractions de

jointes de grains rompus (et donc à chacune de ces profondeurs) sera estimée à partir de la distribution gaussienne des contraintes selon la méthodologie décrite précédemment.

Ainsi, des couples (profondeur, contrainte) critiques peuvent être définis pour chacune des amorces de fissures. Un exemple de résultat est illustré sur la Figure 166 pour l'alliage 600 à l'état STT dans le milieu SCI2b après 1000h d'exposition.

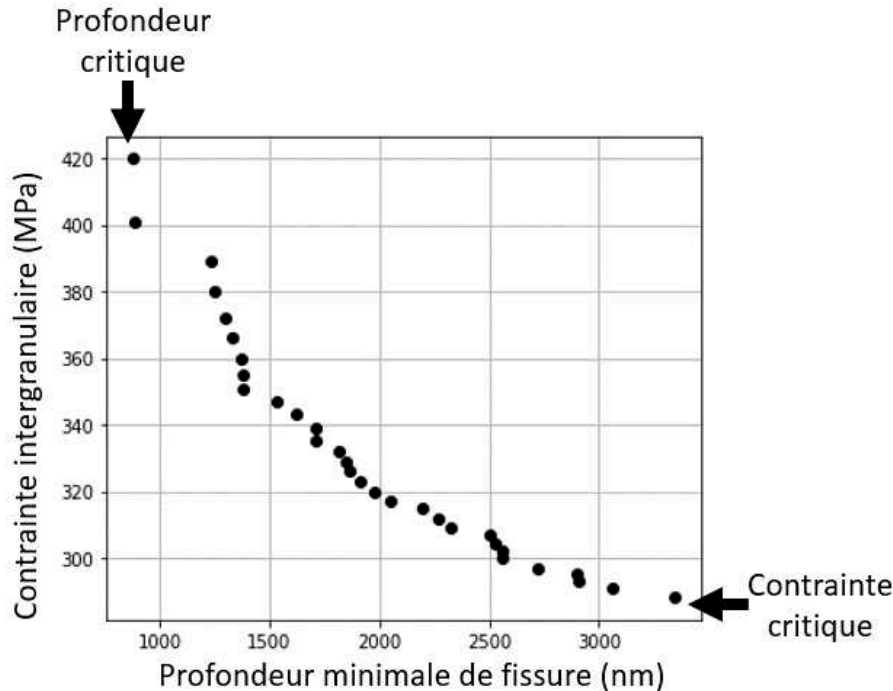


Figure 166 : exemple de représentation d'une détermination du critère d'amorçage en prenant en compte toutes les profondeurs de joints de grains oxydés et rompus. La profondeur d'oxydation critique et la contrainte critique identifiées à partir de la méthodologie initiale sont également positionnées.

Cette figure est analogue à la Figure 162 à l'exception de chaque point correspond ici à un joint de grains de la même éprouvette et non à une valeur statistique obtenue pour une éprouvette donnée. Le critère d'amorçage défini dans la partie précédente est également indiqué sur cette figure. Il s'agit de la profondeur d'oxydation et la contrainte intergranulaire ayant amené à la rupture la moins profonde.

Alors que l'ancien critère d'amorçage était constitué d'un couple unique ( $p_{ox\ crit}$ ,  $\sigma_{crit}$ ) pour chacun des échantillons, le nouveau critère d'amorçage donnera plutôt une contrainte critique fonction de la profondeur d'oxydation de chaque joint de grain oxydé. Ce critère est moins conservatif que le critère précédent mais il est probablement plus représentatif de la phénoménologie de l'amorçage.

#### **Identification du nouveau critère :**

Le nouveau critère a été identifié en utilisant les propriétés mécaniques des essais de traction in-situ au MEB. La Figure 167 présente les résultats obtenus pour toutes les éprouvettes testées. Il y a une assez bonne superposition des courbes, sauf la courbe de l'éprouvette Tm-STT-1000-SCI2b-2 pour laquelle des niveaux de contrainte plus élevés sont obtenus. Les deux asymptotes identifiées sur la courbe sont les mêmes que celles identifiées précédemment, puisqu'elles sont relatives aux profondeurs minimales mesurées et aux contraintes critiques identifiées comme les contraintes les plus faibles dans l'agrégat pouvant amener (d'après la fraction de joints de grains rompus) à des fissures.

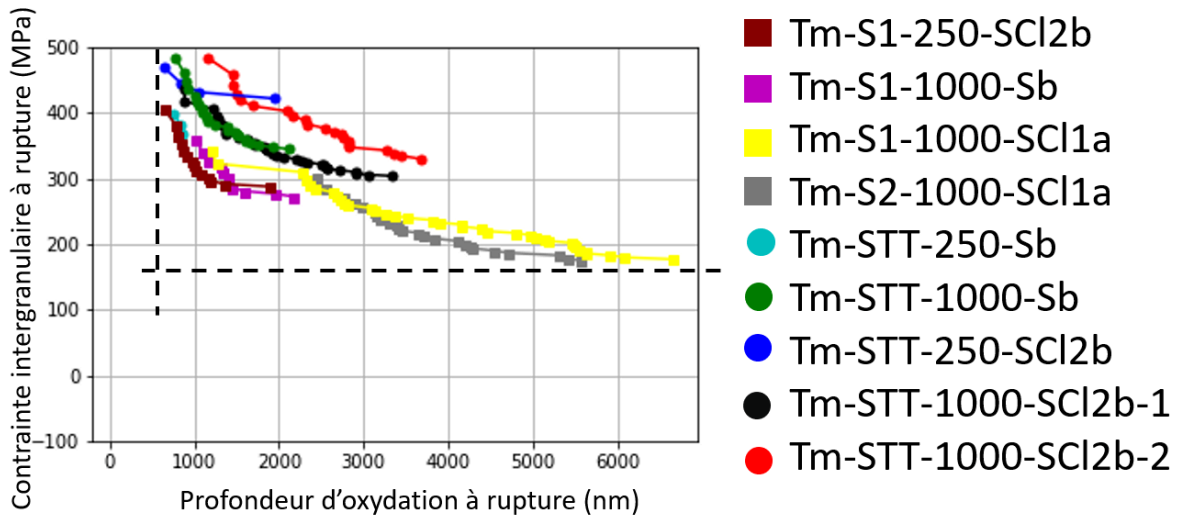


Figure 167 : identification du nouveau critère de rupture pour les éprouvettes de traction in-situ au MEB

Afin de tenter de décorréliser les effets milieux et matériaux, la Figure 168 a) représente, pour l'état STT, la contrainte intergranulaire en fonction de la profondeur de pénétrations d'oxyde après oxydation dans les milieux Sb et SCI2b.

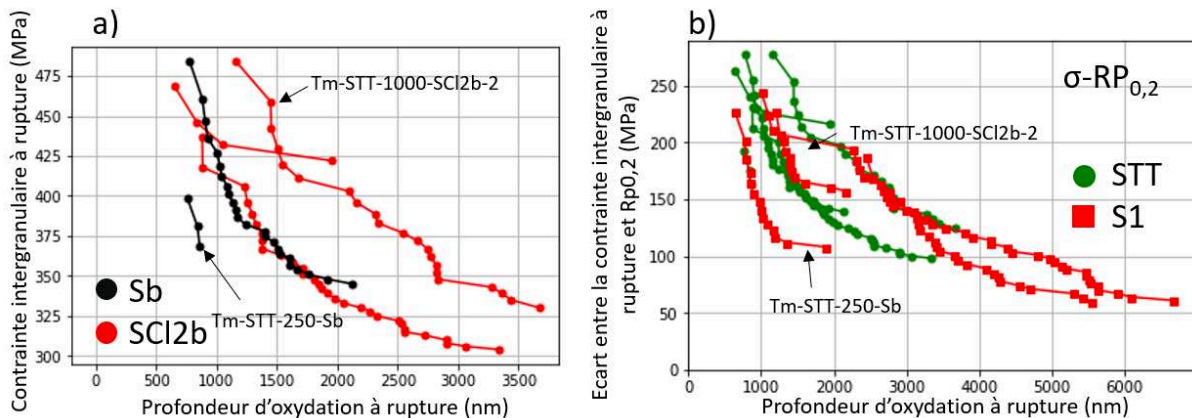


Figure 168 : a) contrainte intergranulaire en fonction de la profondeur de pénétration d'oxyde pour des fissures amorcées à l'état STT dans les milieux Sb et SCI2b, b) différence entre la contrainte intergranulaire et la limite d'élasticité du matériau pour les états STT et S1 en fonction de la profondeur d'oxydation intergranulaire

Si la décroissance de la contrainte avec la profondeur d'oxydation observée résulte simplement de la construction de la figure, il faut noter que la pente qui caractérise la décroissance semble similaire d'une éprouvette à l'autre et indépendante du milieu. Toutefois, un écart d'environ 100 MPa est observé entre les deux éprouvettes à l'état STT pré-oxydées 1000 h dans le milieu SCI2b. A l'inverse, aucun effet milieu significatif n'est observé pour l'alliage 600 à l'état S1/S2 (Figure 168 b)). La courbe de l'éprouvette Tm-STT-250-Sb est plus basse que les autres, mais il est difficile d'attribuer cela à une dispersion ou à un vrai phénomène physique. Il convient toutefois de rappeler que la couche d'oxyde de surface était très peu épaisse dans le milieu Sb après 250h d'essai, et Dohr [117] a montré, en milieu primaire, que la présence d'une couche d'oxyde en surface conduit à une augmentation de la contrainte nécessaire pour rompre les joints de grains oxydés car elle induit une réponse mécanique différente de l'ensemble grain + couche d'oxyde.

Un exercice similaire est fait pour évaluer un possible effet matériaux (Figure 168 b)). L'alliage 600 à l'état S1/S2 et à l'état STT n'ayant pas les mêmes propriétés mécaniques (Tableau 52), la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  mesurée sur la courbe de traction in-situ a été soustraite de la valeur de la contrainte intergranulaire identifiée pour chaque pénétration. Après 1000 h, les courbes obtenues pour les milieux

Sb se superposent indépendamment de l'état métallurgique de l'alliage. Un très bon accord est également observé en milieu SCI2b avec l'une des deux éprouvettes STT testées. De la même manière que pour l'effet milieu, les courbes semblent tendre vers une même valeur asymptotique, proche ici de 50 MPa à 300°C.

Ainsi, comme cela a été intuité précédemment, l'analyse des résultats par l'identification de ce nouveau critère de rupture permet d'attribuer une contrainte à rupture (sous réserve de nombreuses hypothèses) à chacune des amorces de fissures observées. Les résultats semblent indiquer que la contrainte à rupture ne dépend pas au premier ordre du milieu d'exposition (a minima pour les milieux Sb et SCI2b) mais principalement de la profondeur des pénétrations d'oxyde et de l'écart à la limite d'élasticité. Cela devrait être enrichi par plus d'essai dans des milieux différents avec d'autres matériaux. En particulier, l'effet de l'appauvrissement en Cr des joints de grains sur le critère d'amorçage devra être évalué.

#### 4.4. Synthèse sur l'identification du critère de rupture

Différentes méthodes ont été proposées pour corréliser la profondeur d'oxydation à une contrainte intergranulaire locale nécessaire pour amorcer des fissures. Si les valeurs de critère de rupture qui peuvent être extraites sont légèrement différentes d'une méthode à l'autre, les conclusions globales que l'on peut en tirer sont complémentaires.

Si un choix simple de critère de rupture doit être retenu, dans une approche très conservative, celui du couple profondeur d'oxydation critique/contrainte critique obtenu sur l'éprouvette Tm-S1-250-SCI2b sera retenu (Tableau 55). Il s'agit de la profondeur minimale de fissure mesurée sur toutes les éprouvettes de l'étude, associée à la contrainte intergranulaire calculée minimale permettant l'amorçage d'une fissure.

Tableau 55 : critère de rupture du côté secondaire

$P_{\text{oxcrit}}=576 \text{ nm}$	$\sigma_{\text{crit}}=329 \text{ MPa}$
------------------------------------	--

Les différences observées liées au choix de la courbe de traction normées ou de la courbe de traction in-situ au MEB ne sont pas totalement éclaircies. Cependant, ce choix affecte assez peu l'identification du critère de rupture en termes de contrainte critique absolue. Un critère en écart à la limite d'élasticité serait en revanche différent.

Toutefois, comme cela a été détaillé, l'accumulation de résultats permet d'esquisser une loi attribuant à toute profondeur d'oxydation une contrainte d'amorçage. Le développement du nouveau critère d'amorçage donne davantage de données pour décrire cette loi, même si cette approche est moins conservative que la méthode classique. De plus, il semble y avoir un fort lien entre critère de rupture et limite d'élasticité.

#### **Application du critère de rupture à des tubes fissurés sur site industriel et intérêt d'un nouveau critère de rupture :**

Le développement d'un nouveau critère de rupture faisant le lien entre différentes profondeurs de pénétrations d'oxydes et des contraintes d'amorçage pour chacun de ces valeurs peut aussi être motivé par la volonté d'appliquer ce critère à la prévision de l'amorçage de la CSC de tubes sur site industriel. En effet, Pavageau [4] a estimé que les contraintes totales qui résulteraient des contraintes résiduelles d'un dudgeonnage amélioré mécaniquement (procédé optimisé pour réduire les contraintes résiduelles sur le tube) et des contraintes de service (dues à une différence de pression entre le milieu secondaire et le milieu primaire) seraient d'environ 110 MPa dans la direction circonférentielle ( $\sigma_{\theta\theta}$ ) et jusqu'à 220 MPa dans l'axe du tube ( $\sigma_{zz}$ ) pour les tubes à l'état TT<sup>8</sup>. Des fissures circonférentielles apparaissent à cause des contraintes  $\sigma_{zz}$  et les fissures longitudinales à cause des contraintes  $\sigma_{\theta\theta}$ .

Les deux premiers tubes fissurés sur site avaient respectivement des limites d'élasticité de 372 et 314 MPa à 25°C [194]. Une comparaison à d'autres tubes en alliage 600 donnerait une diminution de

<sup>8</sup>Les tubes à l'état « TT » ne présentent pas d'appauvrissement en chrome comme l'état STT présenté ici.

la limite d'élasticité d'environ 50 MPa à 320°C par rapport à 20°C soit environ 322 et 264 MPa. La valeur de limite d'élasticité la plus faible de 264 MPa, qui faciliterait le plus l'amorçage d'après l'analyse précédente, sera retenue. Il convient de noter que cette valeur est plus élevée que les contraintes totales s'appliquant sur le tube qu'il s'agisse de  $\sigma_{\theta\theta}$  ou de  $\sigma_{zz}$ .

Il a été montré dans cette étude que le module d'Young n'a pas d'effet sur la répartition des contraintes dans les grains. Ainsi, les courbes de la Figure 164 décrivant l'évolution de l'écart-type de la contrainte en fonction de la contrainte seraient applicables à tous les alliages 600. Pour distribution gaussienne de répartition des contraintes dans l'agrégat, 99% des valeurs sont comprises dans l'intervalle [moyenne-3xécart type ; moyenne+3xécart-type]. D'après ces courbes :

- Pour une contrainte moyenne de 110 MPa, l'écart-type de la distribution des contraintes est d'environ 20 MPa. Les contraintes intergranulaires maximales seraient donc de 170 MPa, soit un écart à la limite d'élasticité de -94 MPa.
- Pour une contrainte moyenne de 220 MPa, l'écart-type est d'environ 35 MPa. Les contraintes intergranulaires maximales seraient donc de 325 MPa, soit un écart à la limite d'élasticité de +56 MPa.

Par rapport au critère de rupture en contrainte du Tableau 55, la première valeur est très inférieure à ce critère et la deuxième est du même ordre de grandeur. Cet exemple a pour but de montrer que le choix du critère d'amorçage défini comme un couple ( $p_{\text{oxcrit}}$ ,  $\sigma_{\text{crit}}$ ) pourrait conduire à conclure que l'amorçage n'est pas possible, car les niveaux de contraintes présents sur site peuvent être très faibles par rapport à ceux imposés en laboratoire. Cela justifie que le critère de rupture évolue vers une fonction  $\sigma_{\text{crit}}=f(p_{\text{oxcrit}})$ , identifiée grâce à l'accumulation de données sur plusieurs éprouvettes et qui est phénoménologiquement plus réaliste : le risque d'amorçage augmenterait avec la profondeur des intrusions fragilisantes d'oxyde aux joints de grains. Avec un critère comme celui-là, l'amorçage de fissures sera mieux prédit dans un plus grand nombre de cas, aussi bien pour des éprouvettes de laboratoire avec des chargements faibles que pour des cas de fissuration sur site industriel. Une loi de type  $\sigma_{\text{crit}}=f(p_{\text{oxcrit}})$  sera proposé dans la section suivante.

## 5. Discussion

### 5.1. Chemin de fissuration de l'oxyde intergranulaire

Qualitativement, les observations au MEB ont montré que la rupture du joint de grains se produisait au sein de l'oxyde intergranulaire, possiblement à l'interface oxyde/sulfures (états TT, S1 et S2 exposés au milieu SCI1a), ou à l'interface métal/oxyde. L'analyse quantitative a montré que, dans le milieu SCI1a, la majorité des fissures amorçaient au sein de l'oxyde intergranulaire et non à l'interface métal/oxyde. Aucune caractérisation au MET n'a été réalisée sur l'alliage 600 oxydé en milieu Sb ou SCI2b, qui sont les deux milieux testés lors des essais de traction in-situ. Toutefois, les analyses MET réalisées sur des joints de grains de l'alliage 600 à l'état S2 oxydé pendant 1000 h dans le milieu SCI1b ne mettent pas en évidence la présence de pores à l'interface métal/oxyde intergranulaire. Dans le milieu 200SCI3b, des pores étaient bien présents au voisinage de la surface, mais il n'y avait plus de pores à l'interface métal/oxyde intergranulaire au-delà d'une profondeur de 500 nm environ.

La zone de rupture de l'oxyde intergranulaire a été observée par plusieurs auteurs lors d'essais micromécaniques au FIB réalisés sur des joints de grains oxydés. Ainsi, lors d'essais sur des micro-éprouvettes de traction en alliage 600, sans carbures intergranulaires et oxydé pendant 1500 h et 2700 h à 360°C en milieu primaire, Fuji et al [220] ont montré que la rupture se produisait principalement à l'interface poreuse entre le métal et l'oxyde. La même conclusion est obtenue par Dohr [117] suite à des essais de flexion sur micro-poutres usinées sur des joints de grains de l'alliage 600 avec et sans carbures de chrome. Les mêmes tendances ont été obtenues par Dugdale et al [136] au MET, ainsi que par Caballero [23] sur des coupes transverses observées au MEB et réalisées sur des éprouvettes en alliage 600 oxydées en milieu primaire pendant 1000h à 360°C et tractionnées sous vide à 360°C.

Dohr [117] n'observe aucune rupture à l'interface entre les carbures et l'oxyde. L'auteure propose que des pores observés à l'interface métal/oxyde en présence de carbures intergranulaires fragilisent cette

interface et facilitent l'amorçage de la fissure dans cette zone. Toutefois, ceci ne permet pas d'expliquer la rupture préférentielle à cette interface en l'absence de carbures où aucun pore n'est observé à l'interface métal/oxyde. Dugdale et al [136] et Shen et al [118,180] notent également qu'en présence de carbures, les fissures suivent un chemin plus tortueux et donc plus long (nécessitant plus d'énergie pour se propager le long du défaut), ce qui pourrait en partie expliquer le rôle protecteur des carbures intergranulaires du point de vue de la CSC. Toutefois, contrairement aux pénétrations d'oxydes observées dans ces études, les pénétrations d'oxydes notamment dans le milieu SCI1a sur les états initialement appauvris en chrome restent très larges (de l'ordre 1  $\mu\text{m}$ ) comparées à celle en milieu primaire (de l'ordre de 10-100 nm après 500 nm de profondeur environ) sur des matériaux non appauvris. Ainsi les carbures de chrome, parfois totalement oxydés, ne jouent plus aucun rôle sur le chemin de fissuration suivi par l'amorce de fissure.

Enfin, il semble que, dans l'extrême majorité des cas, l'intégralité de la longueur de joint de grains affectée par l'oxydation rompt et que la fissure s'arrête à la pointe de la pénétration d'oxyde (à l'échelle du MEB pour les essais de cette étude). Les analyses MET de Caballero [23] confirme ce résultat pour des joints de grains oxydés en milieu primaire. Dohr [117] montre que dans certains cas la fissure s'arrête 50-100 nm avant la fin de la pénétration d'oxyde, toujours en milieu primaire.

## 5.2. Critères de rupture des joints de grains oxydés

### 5.2.1. Essais de traction in-situ sur éprouvettes pré-oxydées

La méthodologie utilisée dans ce chapitre permet, sur la base d'une approche statistique, d'identifier une profondeur d'oxydation critique et une contrainte locale critique nécessaires pour conduire à la rupture de joints de grains oxydés. Elle repose sur un couplage entre les observations de profondeur de pénétrations d'oxydes et des simulations de calculs d'agrégats polycristallins. Cette méthodologie a été développée précédemment pour identifier un critère de rupture pour l'alliage 600 [23,189] et 182 [115] en milieu primaire. Des essais proches ont également été utilisés par Saravanan [190], qui a réalisé des essais de flexion 4 points sur de l'alliage 600 en milieu primaire, suivis d'une analyse incluant des calculs d'agrégats.

Le critère de rupture identifié est rappelé dans le Tableau 56 et comparé à ceux identifiés pour différents alliages 600 côté primaire. La valeur de la contrainte critique identifiée par Caballero [23] a été revue comme étant égale à 667 MPa lors de simulations récentes [126,189].

Une profondeur d'oxydation plus élevée couplée à une contrainte intergranulaire plus faible ont été obtenues pour l'alliage 600 en milieu « type secondaires » qu'en milieu primaire. Ceci peut s'expliquer par les pénétrations d'oxyde particulièrement profondes (entre 500 nm et 3  $\mu\text{m}$ ) observées dans le cadre de cette étude. En effet, plus les profondeurs d'oxyde intergranulaire sont élevées, plus la contrainte nécessaire pour rompre est faible.

Tableau 56 : critères de rupture en milieux primaire et secondaire

Matériau	Milieu	Température	$p_{\text{oxcrit}}$ (nm)	$\sigma_{\text{crit}}$ (MPa)	Référence
Alliage 600	Secondaire	300	576	329	Ces travaux
	Primaire	360	300	825	Caballero [23]
				667	[126,189]
Primaire	345	300	518	Saravanan [190]	
Alliage 182	Primaire	360	200	730	Wehbi [115]

A profondeurs d'oxydation comparables, plus la contrainte appliquée augmente, plus la fraction de joints de grains rompus augmente. De manière équivalente, à contrainte appliquée équivalente, plus les profondeurs d'oxydations sont importantes et plus la fraction de joints de grains rompus le sera aussi. Fournier et al [116] ont montré que plus la durée d'exposition au milieu augmente, plus la fraction de



jointes de grains rompues augmente pour les mêmes niveaux de déformations (et donc de contrainte appliquée) sur des éprouvettes de traction pré-oxydées.

Par ailleurs, les résultats présentés dans ce chapitre sur une dizaine d'éprouvettes issues d'un alliage 600 avec des microstructures différentes (STT, S1 et S2) suggèrent qu'il serait plus pertinent de considérer un critère d'amorçage incluant l'écart de la contrainte intergranulaire à la limite d'élasticité plutôt que la valeur de la contrainte en tant que telle. Ainsi, la différence entre les deux valeurs de contrainte critique obtenues en milieu primaire pourrait s'expliquer par une limite d'élasticité différente à 360°C pour les deux matériaux : 430 MPa à 360°C pour Caballero contre 221 MPa pour celui de Saravanan. Cela donnerait respectivement comme écart à la limite d'élasticité 237 et 288 MPa, soit des valeurs assez proches. Cela conforte l'idée qu'une concentration des contraintes, du fait de l'accumulation de dislocations sur les joints de grains oxydés [221], est nécessaire pour amorcer des fissures. Saravanan et al [221] ont également montré que la densité de dislocations géométriquement nécessaires (GND) mesurée par EBSD était plus élevée près des amorces de fissures ( $1-3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) que dans les joints de grains à l'état de réception ( $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ) ou près des pénétrations d'oxyde non rompues ( $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ).

Les trois matériaux testés dans ce chapitre avaient cependant des limites d'élasticité assez proches (200-260 MPa). Il serait donc intéressant de réaliser les mêmes essais avec des coulées d'alliage 600 possédant des limites d'élasticité de 300 MPa voire plus, et de comparer les résultats obtenus à ceux de cette étude pour vérifier si le paramètre qui pilote l'amorçage est une valeur absolue de la contrainte ou un écart à la limite d'élasticité. Dans le second cas, l'identification d'un critère incluant l'écart à la limite d'élasticité à partir de la méthodologie expérimentale et numérique utilisée dans ces travaux nécessite de valider la méthode à adopter pour déterminer la valeur de la limite d'élasticité à 300°C (essais normés sur éprouvettes cylindriques ou essais in-situ au MEB sur éprouvettes plates). Ceci permettra également de confirmer si l'amorçage de fissures dans le domaine de microplasticité est possible ou non (écart à la limite d'élasticité négatif). Une meilleure estimation des contraintes intergranulaires pourrait également être faite à l'aide d'un calcul d'agrégat polycristallin effectué sur une microstructure réelle obtenue par une analyse EBSD 3D [222].

Enfin, l'identification du critère d'amorçage de l'alliage 600 du côté secondaire nécessiterait d'être confirmée par des essais supplémentaires. En particulier, l'exposition à un plus grand nombre de milieux permettrait de conforter le fait que l'amorçage dépend peu du milieu d'exposition, à profondeur d'oxydation équivalente. Pour finir, l'étude de l'amorçage sur d'autres matériaux, l'alliage 690TT notamment, serait intéressant à étudier. Il s'agirait de savoir si le matériau testé et l'oxyde formé ont un effet de premier ordre sur l'amorçage de fissure à profondeurs d'oxydation équivalentes ou non. Les résultats obtenus entre l'alliage 600 et 182 du Tableau 56 semble assez encourageants pour soutenir cette hypothèse.

## 5.2.2. Essais micromécaniques

D'autres méthodes expérimentales ont été reportées dans la littérature en vue d'identifier un critère de rupture des joints de grains oxydés. Elles reposent sur la réalisation d'essais micromécaniques après usinage au FIB de micro-éprouvettes. De tels essais ont été réalisés sur des joints de grains de l'alliage 600 [117,118,136,220,223–225] et d'aciers inoxydables austénitiques [226] oxydés en milieu primaire (sans notion de profondeur d'oxydation associée). L'objectif de ces essais est d'identifier une contrainte à rupture de l'oxyde intergranulaire. Ces essais consistent à réaliser des essais de flexion sur des micropoutres [117,118,136,220,223–226] ou de traction sur des mini-éprouvettes de traction [225,227] usinées au FIB et contenant un seul joint de grains oxydé. Concernant les matériaux utilisés, il est intéressant de noter que Fujii et al [220,225], Caballero [23], Stratulat et al [224], Fournier et al [116] et Dohr [117] ont utilisé la même coulée d'alliage 600 pour leurs essais (coulée WF675 repérée U589 à EDF). Il en est de même pour Dugdale et al [136] et Dohr et al [117,223] qui ont utilisé un alliage 600 dont les propriétés mécaniques macroscopiques sont fournies par Arioka et al [228].

Les essais de flexion sur micro-poutres sur des joints de grains d'alliage 600 oxydé en milieu primaire conduisent des contraintes à rupture de 1350 MPa selon Dugdale et al [136] et comprises entre 330 et

770 MPa pour Dohr et al [117,223]. La dispersion des résultats peut en partie s'expliquer par des effets d'orientation cristalline et donc à une plastification plus ou moins rapide des grains. Dohr a de plus montré que la présence ou non de l'oxyde de surface (en particulier celle de cristallites externes) influence la réponse mécanique de l'ensemble de la poutre. Les niveaux de contrainte à appliquer pour rompre le joint de grains sont en moyenne plus faibles lorsque l'oxyde de surface est éliminé. Cela pourrait avoir un effet également du côté secondaire, les couches d'oxyde de surface pouvant faire plusieurs micromètres d'épaisseur dans certains milieux (Figure 118). De plus, en service sur site industriel, des dépôts solides du type aluminosilicates peuvent également se déposer en surface et créer des « couches » supplémentaires [145,229]. Des essais de traction après élimination des oxydes de surface sur les éprouvettes testées dans des milieux « type secondaires » permettraient de mieux appréhender cet effet potentiel du rôle des oxydes de surface sur l'amorçage de fissures sur des joints de grains oxydés.

Stratulat et al [224] ainsi que Fuji et al [225] ont noté que des joints de grains non oxydés ne pouvaient pas rompre à l'aide d'essais de flexion et de traction au FIB, respectivement. Dans ces cas, la contrainte appliquée au niveau de joints de grains pouvait aller jusqu'à 1000 MPa sans rupture [225]. Toutefois, Stratulat et al n'ont pas non plus observé de rupture des joints de grains extraits d'échantillons oxydés pendant 1500 h à 325°C, alors que, sur les mêmes échantillons, Fournier et al [116] montrent que la profondeur d'oxydation intergranulaire maximale était de 2,2  $\mu\text{m}$ . Ainsi, en extrapolant le critère de rupture obtenu du côté secondaire, des contraintes de 180 MPa d'après l'approche conservative et 280 MPa d'après l'approche non conservative devraient permettre d'amorcer des fissures sur des joints de grains oxydés à une profondeur d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Au vu de ces résultats, il est donc étonnant que Stratulat n'ait pas observé de rupture de joints de grains oxydés. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les joints de grains testés étaient parmi les plus faiblement oxydés. En effet, des joints de grains extraits sur un échantillon oxydé pendant 4500h, pour lequel la pénétration d'oxyde la plus profonde était de 5  $\mu\text{m}$  ont rompu lors d'une mise en flexion.

### **5.3. Estimation d'un critère de type « ténacité » de l'oxyde intergranulaire**

#### **5.3.1. Base de données**

Une forte corrélation entre profondeur d'oxydation  $p_{\text{oxcrit}}$  et contrainte  $\sigma_{\text{crit}}$  nécessaire pour rompre le joint de grains oxydé a été observée ce qui suggère l'existence d'un critère du type  $\sigma_{\text{crit}}=f(p_{\text{oxcrit}})$  plutôt qu'un couple unique  $(p_{\text{oxcrit}}, \sigma_{\text{crit}})$ . Afin d'estimer un tel critère, les valeurs de profondeurs d'oxydation et de contraintes locales associées issues de ces travaux et de ceux de la littérature ont été recensées. Le détail des conditions des essais utilisés dans la base de données est précisé dans l'Annexe 6.

D'autres essais d'amorçage sur des éprouvettes exposées à des milieux de type secondaires ont été réalisés au cours de la thèse mais ne s'intègrent pas directement au cadre de l'étude décrite ici (matériaux et/ou milieux différents). Toutefois, ces résultats sont intéressants à comparer avec ceux présentés dans ce chapitre. Les conditions d'essais de ces éprouvettes sont présentées dans l'Annexe 6. Les matériaux utilisés sont issus de la tôle T265 (utilisée pour étudier l'effet des traitements thermiques réalisés dans cette étude) et d'une autre tôle en alliage 600 (repérée T266 à EDF). Un tube (repéré U45MA) a également été utilisé. Il présente un appauvrissement en chrome des joints de grains. Des éprouvettes de traction plates légèrement convexes du fait de la géométrie du tube ont été extraites et polies sur l'extrados pour aplanir la surface et éliminer la couche à petits grains et la couche écrouie. L'axe de traction est orienté selon l'axe du tube. Les profondeurs d'oxydation dans ces milieux sont plus faibles pour que les essais présentés précédemment, mais les niveaux de contrainte critique sont plus élevés également, ce qui confirme la tendance observée que des pénétrations d'oxydes plus courtes nécessitent des contraintes intergranulaires plus élevées pour amorcer des fissures.

De plus, il faut rappeler qu'une partie des données a été acquise selon la même méthodologie que celle utilisée dans la thèse [23,189,190] alors que d'autres proviennent d'essais micromécaniques lors desquels la rupture d'un seul joint de grains isolé et oxydé est étudiée [117,136,224]. Ces deux

approches ne sont pas strictement comparables, mais donnent un point de comparaison intéressant entre une méthode « locale » et une méthode « globale ». Afin de permettre la comparaison entre les deux, des mesures de profondeur d'amorces de fissures ont été réalisées sur les documents publiés par Dugdale, Dohr et Stratulat [117,136,224]. Etant donné que les images publiées ne s'y prêtaient pas toujours, certaines mesures de profondeurs d'oxydation peuvent être imprécises.

Les milieux primaires et secondaires étant différents, la nature des oxydes et la présence/absence de porosité peuvent varier selon les éprouvettes. De plus, les pénétrations d'oxydes formés dans les milieux secondaires sont plus larges que celles observées en milieu primaire. Ainsi, la forme de la pénétration d'oxydes (rapport largeur/profondeur) pourrait influencer la contrainte nécessaire pour rompre le joint de grains oxydé. De même, la présence ou non de carbures intergranulaires pourrait venir modifier le comportement mécanique du joint de grains.

### 5.3.2. Evolution de $\sigma_{crit}$ avec $p_{oxcrit}$

Les valeurs de profondeurs d'oxydation et de contraintes locales associées issues de ces travaux et de ceux de la littérature sont reportés sur la Figure 169 a). La Figure 169 b) utilise les mêmes données mais c'est l'écart entre la contrainte appliquée et la limite d'élasticité qui est représentée. Conformément aux discussions du paragraphe 4.2 de ce chapitre et à la discussion des essais de traction à 20°C de l'Annexe 1, les valeurs de  $R_{p0.2}$  des essais de traction in-situ au MEB ont été utilisés.

Malgré une dispersion des résultats, quelques tendances semblent se dégager. Tout d'abord, la Figure 169 a) confirme que plus la profondeur d'oxydation est importante, plus la contrainte nécessaire pour rompre les joints de grains est faible. Le critère d'amorçage doit donc bien tenir compte de ces deux grandeurs.

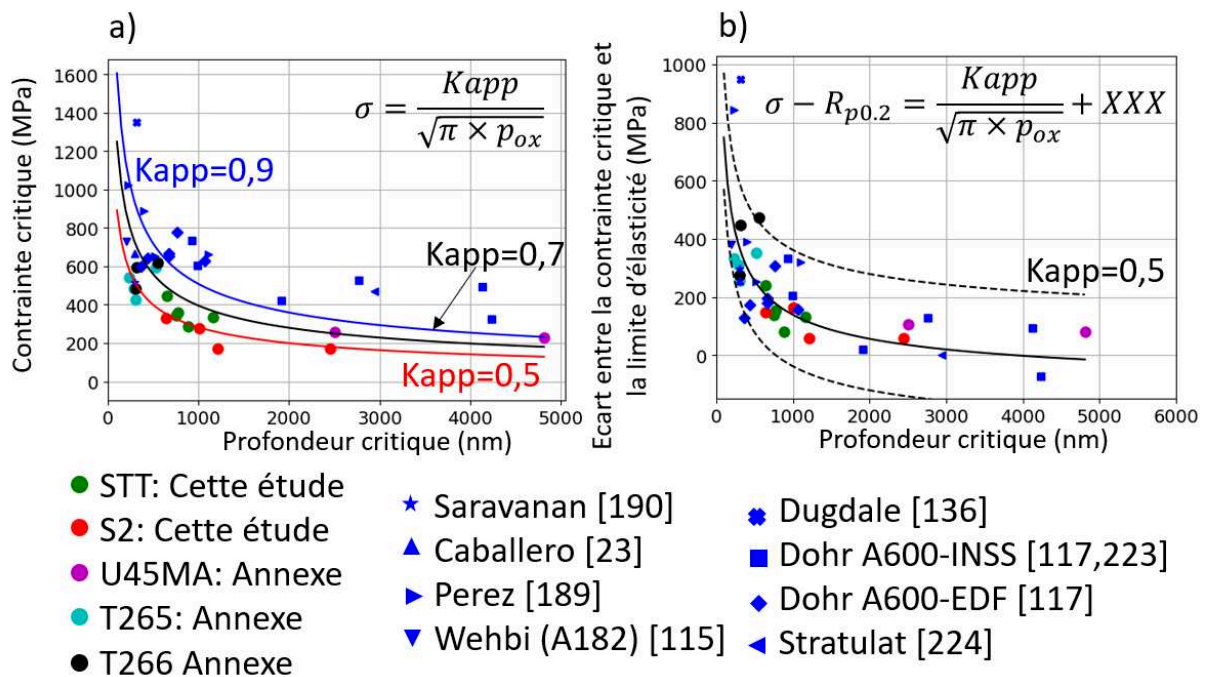


Figure 169 : évolution de a)  $\sigma_{crit}$  en fonction de  $p_{ox}$ , b) l'écart entre  $\sigma_{crit}$  et la limite d'élasticité du matériau pour des éprouvettes en alliage 600 oxydé en milieux primaire et secondaire des zones confinées. Les valeurs de  $p_{ox}$  et  $\sigma_{crit}$  sont obtenues par méthode statistique ou essai micromécanique sur un joint individuel. Les courbes représentent une estimation de la « ténacité apparente » de l'oxyde intergranulaire. La courbe bleue fait référence aux essais en milieu primaire, rouge aux essais de cette étude et noire à tous les essais

La contrainte critique estimée pour rompre les joints de grains oxydés dans les milieux secondaires semble légèrement plus faible que celle nécessaire pour rompre les joints de grains oxydés en milieu primaire (points bleus). Toutefois, la méthode d'identification du critère de rupture « classique » est très conservatrice. Ceci a d'autant plus d'impact que les pénétrations d'oxyde observées sur les éprouvettes

de cette étude sont relativement profondes par rapport à celles observées en milieu primaire par Perez [189] et Caballero [23]. La Figure 218 (Annexe 6) montre la position du critère de rupture ( $p_{oxcrit}, \sigma_{crit}$ ) identifié pour chaque joint de grains selon la méthode décrite au paragraphe 4.3 de ce chapitre par rapport aux résultats de la bibliographie. La position des courbes varie beaucoup avec le choix de la limite de la limite d'élasticité (sur essais normés ou traction in-situ), ce qui incite fortement à mieux contrôler le protocole de ces essais.

La Figure 169 b) prend en compte l'écart à la limite d'élasticité plutôt que la valeur de la contrainte. Ceci tend à réduire l'écart entre milieu primaire et milieux secondaires, ce qui semble confirmer que c'est l'écart entre la contrainte et la limite d'élasticité plutôt que la valeur de la contrainte elle-même qui est du premier ordre pour piloter l'amorçage de fissures. L'écart est positif dans la quasi-totalité des cas. Certains résultats de la littérature [117,224] semblent toutefois indiquer la possibilité de rupture de joints de grains oxydés pour des valeurs de contrainte inférieures ou égales à la limite d'élasticité  $Rp_{0.2}$  pour des profondeurs d'oxydation supérieures ou égales à environ 3  $\mu m$ . Ces résultats confirment que le matériau doit plastifier au moins localement pour qu'il y ait rupture du joint de grains.

### 5.3.3. Critère de type « ténacité » de l'oxyde intergranulaire

Les résultats précédents mettent en évidence qu'une profondeur croissante de pénétration d'oxydes nécessite une contrainte décroissante pour amorcer des fissures de CSC intergranulaire. Cela peut se traduire par un critère de type « ténacité » du joint de grains oxydé. Une identification de la ténacité « apparente » des oxydes intergranulaires a été faite en considérant l'Équation 28,  $K$  étant la ténacité,  $\alpha$  une constante dépendant de la géométrie.  $\alpha$  sera considérée égale à 1 d'où la notion de ténacité « apparente ».  $p_{oxcrit}$  est la profondeur des pénétrations d'oxydes ayant mené à des amorces de fissures.

$$K = \alpha \times \sigma_{crit} \times \sqrt{\pi \times p_{oxcrit}} \quad \text{Équation 28}$$

La Figure 170 a) représente  $\sigma_{crit} = f\left(\frac{1}{\sqrt{\pi \times p_{oxcrit}}}\right)$ . Elle met bien en évidence une augmentation de la contrainte critique avec  $1/\sqrt{\pi \times p_{oxcrit}}$  et donc une diminution de  $p_{oxcrit}$ . Cette dépendance est linéaire, la pente traduisant la ténacité apparente de l'oxyde intergranulaire.

Les points relatifs au milieu primaire sont situés au-dessus de ceux relatifs aux milieux secondaires. En milieu primaire, la ténacité apparente est proche de  $0,9 MPa\sqrt{m}$ , alors qu'en milieux secondaires (matériaux STT et S2) elle est de  $0,5 MPa\sqrt{m}$ . Un bon coefficient de régression linéaire est obtenu dans les deux cas ( $R^2 > 0.9$ ). La ténacité apparente calculée sur tous les points (milieux primaire et secondaires) est de l'ordre de  $0,7 MPa\sqrt{m}$ . Tous les essais relatifs aux milieux secondaires présentés ont été réalisés sur des matériaux dont la limite d'élasticité était autour de 200-250 MPa, alors qu'elle est proche de 450 MPa pour les matériaux testés en milieu primaire. Ceci pourrait expliquer les valeurs de contrainte plus élevées ainsi que l'écart de ténacité apparente observé.

Dans l'idée où l'activation de la plasticité est nécessaire pour l'amorçage de fissures, la Figure 170 b) présente les résultats du calcul de la ténacité apparente des joints de grains oxydés, avec en ordonnée l'écart entre la contrainte intergranulaire locale et la limite d'élasticité de chaque matériau à la température de l'essai.

La dépendance entre cet écart et la profondeur d'oxydation est décrite par l'Équation 29.

$$\sigma_{crit} - Rp_{0.2} = \frac{Kapp}{\sqrt{\pi \times p_{oxcrit}}} + \sigma_0 \quad \text{Équation 29}$$

Cela participe à homogénéiser les données issues du milieu primaire et des milieux secondaires, même s'il semble qu'en moyenne les points issus des essais en milieu secondaires présentent toujours des ténacités apparentes légèrement inférieures à celles en milieu primaire. Une courbe de tendance avec une ténacité apparente de  $0,5 MPa\sqrt{m}$  permet de décrire l'ensemble des données. Elle donne toutefois une valeur de contrainte à l'origine de -142 MPa (et non de 0 comme sur la Figure 170 b)). Cette valeur n'a pas de sens physique en elle-même, mais suggère que des fissures pourraient amorcer pour des contraintes intergranulaires en deçà de la limite d'élasticité globale ( $Rp_{0.2}$ ), là où des grains

particulièrement bien orientés auraient commencé à plastifier. Une enveloppe avec des valeurs de  $\sigma_0$  +80 et -300 MPa permettent d'englober la plupart des valeurs possibles.

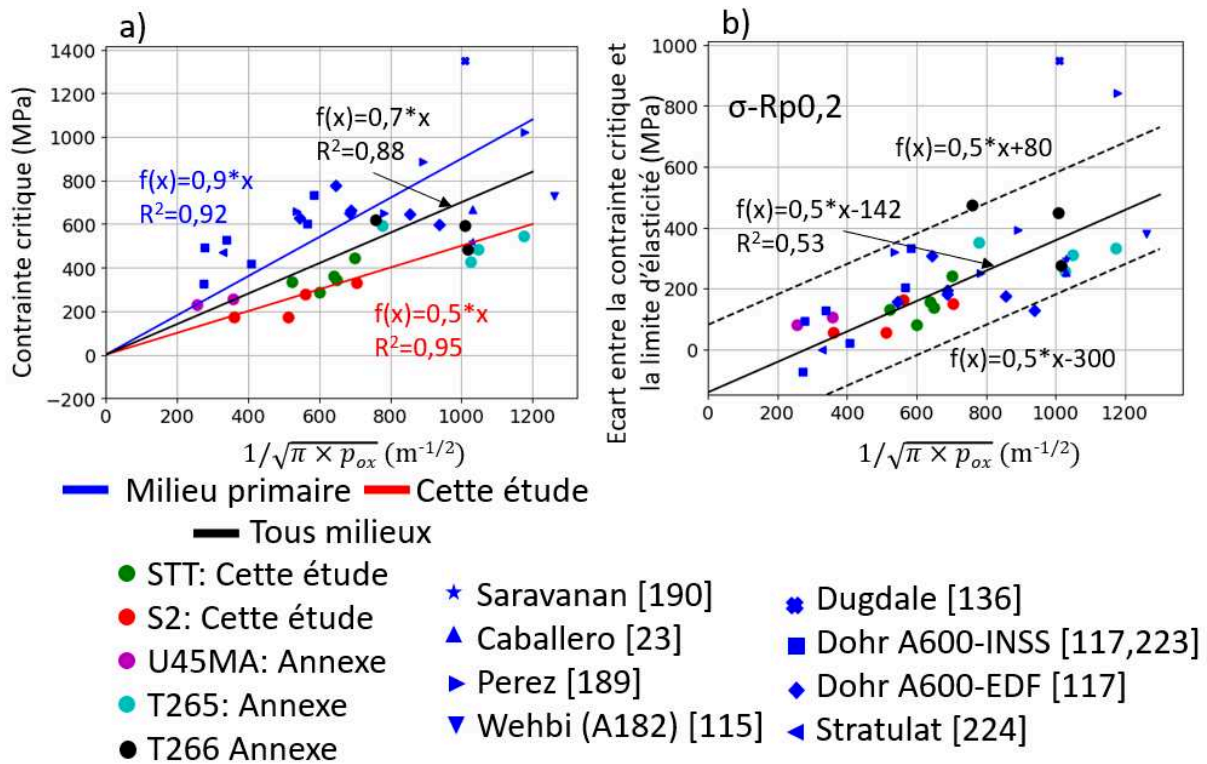


Figure 170 : a) estimation de la ténacité apparente de l'oxyde intergranulaire, la courbe de tendance bleue fait référence aux essais en milieu primaire, rouge aux essais de cette étude et noire à tous les essais ; b) Estimation de la ténacité apparente de l'oxyde intergranulaire obtenue en soustrayant la limite d'élasticité à la contraite critique, la courbe de tendance moyenne est tracée en trait plein et l'enveloppe en traits pointillés

La ténacité apparente de  $0,8 \text{ MPa}\sqrt{m}$  a été estimée par Perez [189] pour l'oxyde intergranulaire formé en milieu primaire dans l'alliage 600. Stratulat et al [224] ont estimé une ténacité d'oxydes intergranulaires entre  $0,73-1,82 \text{ MPa}\sqrt{m}$ , avec une valeur moyenne de  $1,3 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Cette valeur est supposée plus précise que l'estimation faite ici car elle prend en compte les effets de géométrie sur le calcul de K. Ces valeurs sont néanmoins du même ordre de grandeur que celles estimées ici pour les essais en milieux secondaires.

Les courbes décrivant l'évolution de  $\sigma_{crit}$  avec  $p_{oxcrit}$ , calculées à partir des valeurs de ténacité apparentes estimées précédemment ont été reportées sur la Figure 169. Elles permettent de bien décrire les résultats obtenus, même si la contraite critique pour les milieux secondaires est légèrement surestimée. La même représentation faite à partir des couples  $(p_{oxcrit}, \sigma_{crit})$  identifiés pour chaque joint de grains selon la méthode décrite au paragraphe 4.3 donne un accord encore meilleur (Figure 218 de l'Annexe 6).

L'écart entre les valeurs de ténacité apparente déterminées pour l'alliage 600 oxydé en milieu primaire et en milieux secondaires pourrait s'expliquer par une légère différence de nature de l'oxyde intergranulaire. Les valeurs de ténacité d'oxydes de Fe-Ni-Cr rapportées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 57.

Les cinq premières valeurs sont issues d'essais sur des oxydes de surface, visant à déterminer les propriétés mécaniques de ces oxydes et des interfaces entre ces oxydes et le métal en surface. Globalement, il ressort que la ténacité des oxydes généralement présents dans les pénétrations d'oxydes sur l'alliage 600 est comprise entre 1 et  $2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les ténacités d'oxydes intergranulaires calculées par Stratulat et al [224], et également de celles obtenues dans cette étude (qui devraient être corrigées par un facteur lié à la géométrie). L'énergie de

rupture peut également renseigner sur la facilité d'un oxyde à rompre et sur le chemin de fissuration. Pour tous les oxydes reportés dans le Tableau 57, l'énergie de rupture est comprise entre 3,4 et 12 J/m<sup>2</sup>, en accord avec les énergies calculées par dynamique moléculaire par Van Brutzel et al [230] pour les spinelles FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et qui sont comprises entre 2 et 10 J/m<sup>2</sup>.

Tableau 57 : ténacité et énergie de rupture d'oxydes à base Fe-Ni-Cr et comparaison avec des valeurs estimées à partir d'essais de rupture de joints de grains oxydés

	K ( $MPa\sqrt{m}$ )	Energie de fracture (J/m <sup>2</sup> )	Référence
Détermination des propriétés mécaniques d'oxydes			
NiO	2		[231]
NiO	1,2	3,6	[232]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5	5	[232]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	5,8	[232]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,49		[233]
Rupture de joints de grains oxydés			
(Fe,Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		3,4 (interface métal/oxyde)	[136]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (acier Fe <sub>12</sub> Ni <sub>26</sub> Si <sub>3</sub> )		10 (interface métal/oxyde), 12 (interface oxyde/oxyde)	[226]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (acier 304L)		5	[226]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [116]	0,73-1,82, moyenne 1,3		[224]

## 6. Synthèse

Des essais de traction sur des éprouvettes pré-oxydées ont été réalisés in-situ au MEB à 300°C afin d'identifier de manière statistique un critère de rupture, liant contrainte et profondeur d'oxydation, des joints de grains oxydés. Ces essais ont été couplés à des calculs d'agrégats polycristallins afin d'estimer la contrainte locale intergranulaire permettant d'amorcer des fissures.

Une synthèse des profondeurs de pénétrations d'oxydes et d'amorces de fissures mesurées pour chacune des éprouvettes est présentée dans le Tableau 58. Les profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les joints de grains rompus et non rompus sont globalement similaires à celles mesurées sur les plaquettes d'oxydation pour des conditions d'essais comparable, ce qui conforte la répétabilité des essais réalisés. Pour l'éprouvette Tm-S2-1000-SCI1a, le traitement thermique 2 h à 650°C a été réalisé sur l'éprouvette seule et non sur un bloc massif, ce qui pourrait expliquer une différence d'appauvrissement en chrome des joints de grains et donc les profondeurs de pénétrations d'oxydes plus élevées par rapport à celles mesurées sur la plaquette oxydée dans le même milieu.

Les résultats obtenus ont montré que la contrainte intergranulaire nécessaire pour rompre les joints de grains oxydés diminue avec l'augmentation de la profondeur d'oxydation. Cette contrainte critique à rupture ne semble pas dépendre au premier ordre du milieu d'exposition. Toutefois, l'écart de la contrainte critique à la limite d'élasticité semble être un paramètre plus pertinent. La rupture de joint oxydé se fait majoritairement à l'interface métal/oxyde, même si elle peut aussi apparaître au sein de l'oxyde intergranulaire.

D'autres paramètres matériaux/milieu sont susceptibles d'influencer l'amorçage aux joints de grains oxydés :

- La présence de pores, notamment à l'interface métal/oxyde [117,225].
- l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface [117].
- La présence de carbures pouvant dévier le chemin de fissuration et donc augmenter l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure [118]. Le chemin de fissuration dépendra à ce titre également de la largeur des pénétrations d'oxydes, et donc de la présence d'appauvrissement en chrome intergranulaire.
- La présence d'impuretés (Si, Al, Na, Cl, S...) ou d'une « seconde phase » aux interfaces

métal/oxyde ou au sein de l'oxyde formé en milieu secondaire. L'effet d'espèces comme le Pb qui peut se concentrer à l'interface métal/oxyde sur des pénétrations

Tableau 58 : comparaison entre les profondeurs d'oxydation ayant amenée à des fissures ou non sur les éprouvettes de traction MEB, sur les plaquettes équivalentes prélevées sur la tôle.

Nom Etat-Durée-Milieu	$\sigma$ (MPa)	Profondeurs de pénétrations d'oxydes moyennes $\pm$ écart-type ( $\mu\text{m}$ )			Fractions de JDG rompus en %	Profondeur minimale de fissure ( $\mu\text{m}$ )
		Traction / Non fissurés	Traction / Fissurés	Plaquette		
Tm-S1-250-Sb	178	0,70 $\pm$ 0,28	/	0,54 $\pm$ 0,24	0	/
Tm-S1-250-SCI2b	213	0,96 $\pm$ 0,40	1,03 $\pm$ 0,30	0,68 $\pm$ 0,32	26	0,64
Tm-S1-1000-Sb	188	1,32 $\pm$ 0,64	1,43 $\pm$ 0,32	1,19 $\pm$ 0,86	18	1,01
Tm-S1-1000-SCI1a	181	3,67 $\pm$ 1,22	3,98 $\pm$ 1,42	3,19 $\pm$ 1,18	67	1,21
Tm-S2-1000-SCI1a	171	3,76 $\pm$ 2,08	3,75 $\pm$ 0,86	2,86 $\pm$ 1,29	58	2,45
Tm-STT-250-Sb	244	0,93 $\pm$ 0,41	0,81 $\pm$ 0,05	0,90 $\pm$ 0,49	5	0,76
Tm-STT-1000-Sb	270	1,17 $\pm$ 0,41	1,31 $\pm$ 0,34	1,63 $\pm$ 0,49	30	0,78
Tm-STT-250-SCI2b	262	0,98 $\pm$ 0,50	1,21 $\pm$ 0,55	0,91 $\pm$ 0,69	4	0,65
Tm-STT-1000-SCI2b-1	250	2,10 $\pm$ 0,97	1,97 $\pm$ 0,64	2,11 $\pm$ 0,95	29	0,88
Tm-STT-1000-SCI2b-2	275	2,27 $\pm$ 0,96	2,41 $\pm$ 0,72	2,11 $\pm$ 0,95	39	1,16

D'après certaines données de la littérature et de cette étude, la rupture semble possible pour les intrusions d'oxyde les plus longues sollicitées dans le domaine élastique. Une approche conservative indique que la rupture peut se produire dans le domaine élastique pour des profondeurs de pénétration d'oxyde supérieures à 1  $\mu\text{m}$  environ (Figure 162 b)), une approche moins conservative pour des pénétrations d'oxydes de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  (Figure 168 b)). Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution puisque la limite d'élasticité obtenue à partir des essais de traction réalisés in-situ au MEB peut être différente (plus faible dans notre cas) que celle déterminée à partir d'essais de traction normés. Une étude approfondie des écarts de limite d'élasticité observés entre les essais de traction in-situ et normés permettrait de consolider ces résultats.

Enfin, les critères de rupture identifiés (ainsi qu'un critère de type « ténacité » des oxydes intergranulaires) à partir de données statistiques dans différents milieux secondaires modèles ont été comparés à des données extraites d'essais en milieu primaire, obtenus sur des éprouvettes de micromécanique (flexion sur poutre ou traction de joints de grains oxydés) ou obtenus de manière statistique avec une procédure proche de celle développée ici. Malgré la dispersion des résultats, les tendances observées entre les résultats en milieu secondaire et primaire semblent converger, surtout lorsque l'écart entre la contrainte (appliquée ou simulée) et la limite d'élasticité du matériau (à la température d'essai) est considérée plutôt que la valeur absolue de la contrainte. Cela tend à montrer que l'amorçage des fissures est grandement lié aux propriétés mécaniques du matériau considéré du point de vue de la contrainte à appliquer, et à la profondeur des pénétrations d'oxydes.

L'Équation 30 est celle qui rend le mieux compte de la globalité des résultats, aussi bien en milieu primaire qu'en milieu secondaire. Elle indique que la contrainte à appliquer pour rompre un joint de grains oxydé dépend de la limite d'élasticité du matériau ( $R_{p0.2}$ ) et de la profondeur de la pénétration d'oxyde ( $p_{ox}$ ) par une ténacité apparente  $K_{app} = 0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Toutefois, pour des pénétrations d'oxyde de profondeur supérieures à environ 4000-5000 nm, cette équation indique que des fissures peuvent amorcer dans le domaine de micro-plasticité.

$$\sigma - R_{p0.2} = \frac{0.5}{\sqrt{\pi \times p_{ox}}} - 142 \quad \text{Équation 30}$$







## Sixième chapitre : Oxydation et fissuration intergranulaires sur des éprouvettes de CSC

Des essais de CSC ont été réalisés sur deux types d'éprouvettes : des éprouvettes C-ring extraites dans le tube d'alliage 600MA et des éprouvettes U-bend prélevées dans la tôle après les traitements thermiques STT et S2. Pour chaque géométrie d'éprouvette, les champs de contrainte et de déformation ont été calculés.

L'oxydation intergranulaire a été caractérisée sur les éprouvettes de CSC, conjointement à l'amorçage et à la propagation de fissures intergranulaires. Une analyse qualitative et quantitative de la nature, de la répartition et de la profondeur des pénétrations d'oxyde puis des fissures a été faite.

L'objectif est de quantifier la cinétique d'oxydation sur des éprouvettes plus représentatives des tubes de générateur de vapeur, ainsi que la cohérence du critère d'amorçage déterminé sur des éprouvettes pré-polies par rapport à des éprouvettes C-ring issues d'un tube. Des données sur les vitesses de fissuration ont également été extraites.

### 1. Liste des éprouvettes de CSC et calcul des champs de contrainte sur les éprouvettes C-ring et U-bend

La liste des essais de corrosion sous contrainte réalisés est présentée dans le Tableau 59. Pour chaque milieu à l'exception des milieux neutres et du milieu SCI2a, 3 éprouvettes C-ring issues du tube en alliage 600 MA sont introduites. Pour certaines conditions, seule une éprouvette a été caractérisée, pour des raisons de temps et parce qu'une bonne répétabilité avait été constatée pour des conditions similaires.

Tableau 59 : liste des essais de corrosion sous contrainte réalisés à 320°C. Les éprouvettes C-ring sont issues du tube en alliage 600 MA et les éprouvettes U-bend de la tôle dans les états STT et S2.

	250h	750h	1000h	2250h	Ecart au pH neutre 320°C fin d'essai 1000h	Conductivité 25°C (mS/cm) fin d'essai 1000h
200SCI1b	3 C-rings		3 C-rings		+2.3	69
200SCI2b	3 C-rings		3 C-rings		+2.2	80
200SCI3b	3 C-rings		3 C-rings		+3.0	167
SCI1b	3 C-rings		3 C-rings		+2.1	93
SCI2b	3 C-rings		3 C-rings		+2.2	120
Sb	3 C-rings		3 C-rings		+2.4	72
SCI1n			1 C-ring, 1 U-bend S2 et STT	1 C-ring, 1 U-bend S2 et STT	+0.8	78
SCI2n			1 C-ring, 1 U-bend S2 et STT	1 C-ring, 1 U-bend S2 et STT	+1.1	82
SCI1a	3 C-rings	1 C-ring	3 C-rings, 1 U-bend S2 et STT		-0.5	72
SCI2a	1 C-rings		1 C-ring		-0.6	13

Les éprouvettes C-ring et U-bend ont été caractérisées en coupe transverse au MEB après différentes durées d'essai (250, 1000 ou 2250h).

## 1.1. Géométrie et mise en forme des éprouvettes de CSC

### 1.1.1. Eprouvettes C-ring

Un exemple d'éprouvette C-ring avant mise en forme est présenté sur la Figure 171 a). Une tranche de tube de 20 mm d'épaisseur est découpée. Une portion de l'anneau, correspondant à un angle de 60°, est retirée et des trous de 4 mm de diamètre sont percés. Les éprouvettes ainsi obtenues sont ensuite fixées sur une tige filetée avec des bagues isolantes, et serrées avec un système écrou/contre-écrou (Figure 171 b)). Elles sont maintenues à « bords jointifs », ce qui signifie que le déplacement est imposé jusqu'à ce que les deux bords se touchent.

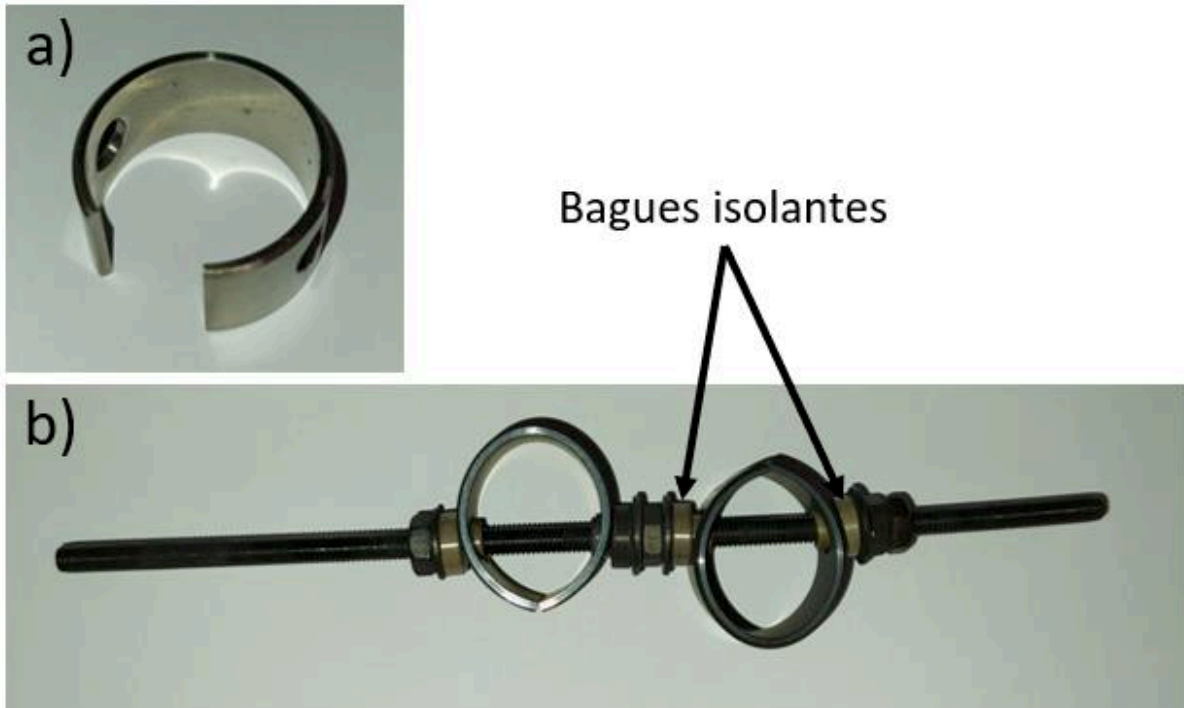


Figure 171 : a) éprouvette C-ring non contrainte, b) montage de deux éprouvettes C-ring contraintes à « bords jointifs » sur une vis en acier inoxydable

### 1.1.2. Eprouvettes U-bend

Afin de compléter les essais d'oxydation et d'amorçage sur la tôle en alliage 600 sur laquelle différents traitements thermiques ont été appliqués, des éprouvettes U-bend ont été introduites dans les milieux SCIXa et SCIXn. Dans certaines conditions, 3 éprouvettes U-bend ont été introduites pour chaque état métallurgique mais toutes n'ont pas été caractérisées. La répétabilité des mesures sur les éprouvettes U-bend n'a pas été investiguée. Les états STT et S2 ont été choisis car ce sont les deux nuances pour lesquelles le critère d'amorçage a été étudié. De plus, l'état S2 est le plus sensible à l'oxydation intergranulaire et donc susceptible d'être également le plus sensible à la fissuration par CSC.

Les éprouvettes U-bend sont mises en forme sur un banc à vérin hydraulique présenté sur la Figure 172 a), dont le fonctionnement est assimilable à une flexion 3 points. Des plaquettes de 100\*20\*1,5 mm<sup>3</sup>, dont une face a été polie jusqu'à l'OPS suivant la procédure du Tableau 17, est positionnée sur deux rouleaux. En son centre, un poinçon dont l'extrémité est en forme de demi-cercle de 10 mm de diamètre vient courber l'éprouvette. Le pliage est arrêté quand la courbure est suffisante pour positionner l'éprouvette sur la tige filetée. Les deux branches de l'éprouvette U-bend sont ensuite serrées par un système écrou/contre-écrou jusqu'à ce qu'elles soient parallèles (Figure 172 b)). L'écartement interbranches (Figure 172 b)), qui sert de valeur de contrôle du chargement, est donné dans le Tableau 60 pour toutes les éprouvettes testées. Il est mesuré par microscopie optique avec une précision de l'ordre de 0,01 mm. Cette valeur inclut l'épaisseur de l'éprouvette U-bend de part et d'autre.

Les valeurs varient entre 13,27 et 15,38 mm. L'effet de l'écartement interbranches sur le chargement sera étudié par simulation numérique dans le paragraphe 1.3.

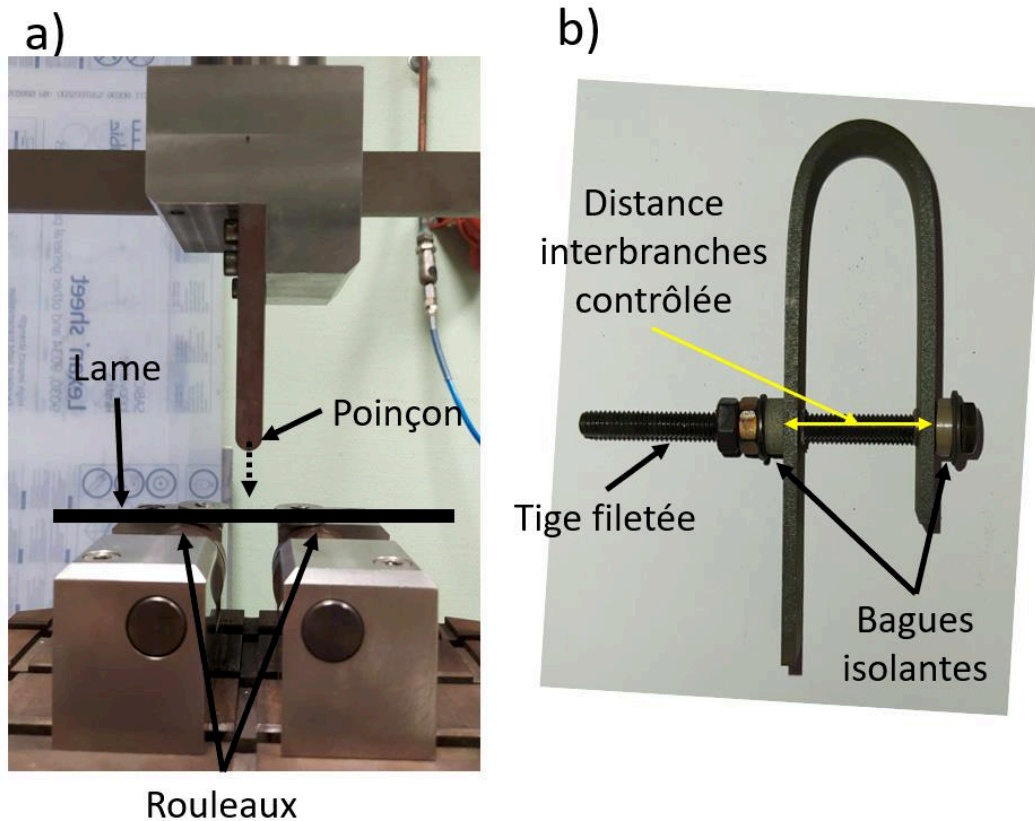


Figure 172 : a) présentation du banc de mise en forme des éprouvettes U-bend, b) Exemple d'éprouvette U-bend mise en forme

Tableau 60 : liste des éprouvettes U-bend mises en essais et valeur de l'écartement interbranches

		Ecartement inter-branches
S2-13	Ub-S2-1000-SCI1n	13,28
S2-17	Ub-S2-2250-SCI1n	13,27
S2-21	Ub-S2-1000-SCI2n	14,06
S2-23	Ub-S2-2250-SCI2n	13,51
S2-15	Ub-S2-1000-SCI2a	14,29
STT-13	Ub-STT-1000-SCI1n	13,38
STT-17	Ub-STT-2250-SCI1n	13,45
STT-21	Ub-STT-1000-SCI2n	14,17
STT-23	Ub-STT-2250-SCI2n	13,26
STT-15	Ub-STT-1000-SCI2a	15,38

Dans les milieux SCIXa, des ressorts ont été ajoutés sur la tige filetée afin de maintenir une force constante sur les éprouvettes U-bend. Les ressorts permettent d'éviter une relaxation des efforts appliqués pendant l'essai. Cependant, le milieu SCI1a étant très agressif, les ressorts en acier inoxydable ont fissuré partiellement voire totalement. Par conséquent, les éprouvettes U-bend introduites dans les milieux SCIXn ne disposaient pas de ressorts et une relaxation de la contrainte a pu se produire pendant l'essai. Il sera considéré dans ce qui suit que les deux configurations sont

comparables, ce qui se justifie par le fait que les profondeurs de fissure atteintes (de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ ) restent faibles par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette (1,3-1,4 mm).

## 1.2. Simulation du champ de contraintes sur les éprouvettes C-ring

Pour estimer les niveaux de contrainte et de déformation appliqués aux éprouvettes C-ring, des calculs éléments finis ont été réalisés en 3D avec le code de calcul Code Aster développés chez EDF (implémenté sur le logiciel Salome Meca). Une vue d'une éprouvette C-ring en coupe transverse est présentée sur la Figure 173, avec le système de coordonnées (X,Y) qui sera utilisé par la suite, ainsi que la position de l'apex. Une moitié de C-ring a été modélisée, avec au niveau de l'apex un plan de symétrie où tous les déplacements sont interdits. Le maillage 3D du C-ring contient 143130 nœuds et 91898 éléments tétraédriques quadratiques.

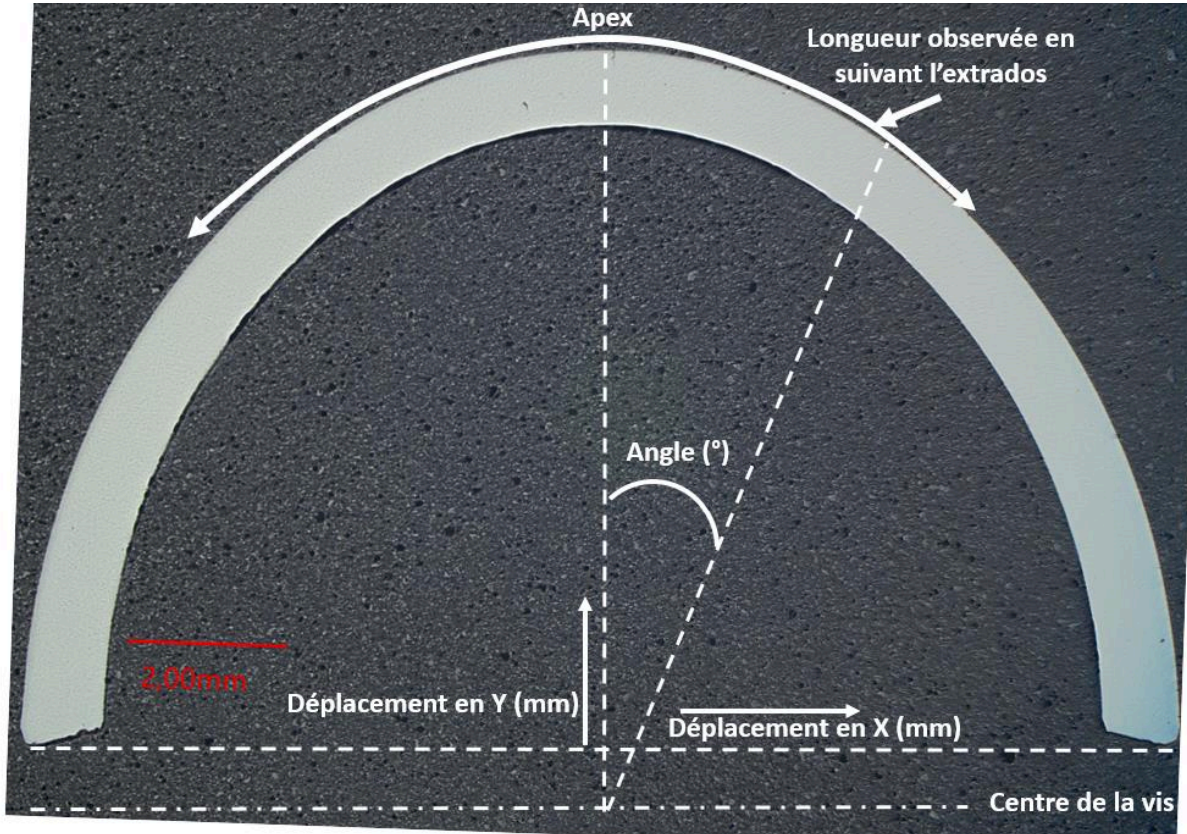


Figure 173 : exemple d'éprouvette C-ring découpée et enrobée. La position de l'apex correspondant au lieu de la contrainte maximale et le repère (X,Y) sont indiqués.

La liste des conditions aux limites est la suivante, en se référant aux points, lignes et faces sur lesquels elles sont imposées (cf. Figure 174) :

- Sur la « face de la symétrie », le déplacement selon X est imposé nul ( $DX=0$ ).
- Le déplacement selon Y des points p1 et p2 situés dans le plan de l'apex, sur les bords de l'éprouvette est nul ( $DY=0$ ).
- Le déplacement imposé est appliqué au niveau de la vis (non représentée sur la figure mais dont le centre est indiqué par une flèche) selon la direction X. Le déplacement en Z est nul. Pour modéliser le serrage, le mouvement imposé au centre du trou du C-ring s'apparente à une simple translation (le déplacement en Y étant imposé nul aux points p1 et p2, il faut laisser le déplacement en Y libre pour accommoder le changement de rayon de courbure)
- Le déplacement est arrêté après plusieurs itérations, en imposant un déplacement suffisant pour que le point bas du C-ring (indiqué par une flèche comme « Point de mesure du déplacement imposé ») atteigne une abscisse  $X=0$ . Cela signifie que l'extrémité de l'autre moitié du C-ring (non modélisée) viendrait également en  $X=0$ , d'où la dénomination de C-ring contraint à « bords jointifs ».

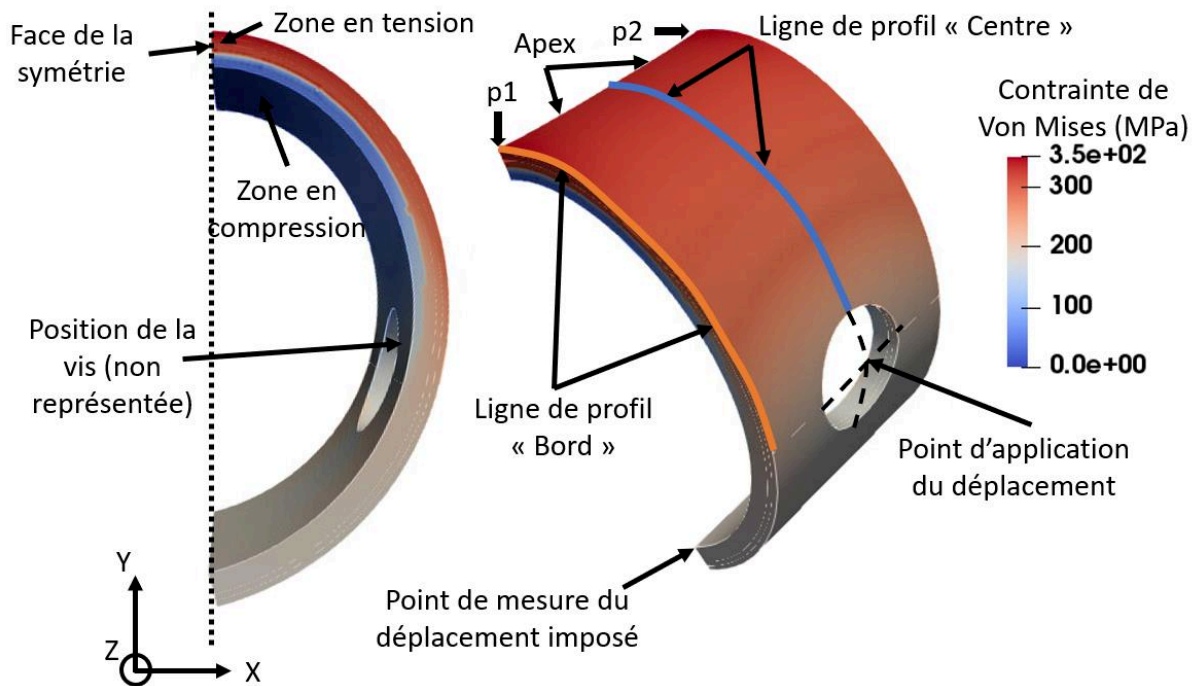


Figure 174 : champ de contrainte simulé à 320°C sur une éprouvette C-ring à bords jointifs issue du tube en alliage 600 MA.

La loi de comportement utilisée est une loi élasto-plastique à écrouissage isotrope suivant une courbe de traction uniaxiale (nommée « VMIS\_ISOT\_TRAC » dans Code Aster [234]). Les points de la courbe de traction (couples déformation/contrainte) donnés définissent des intervalles de valeurs. La contrainte  $\sigma_i$  dans chaque intervalle est interpolée linéairement suivant l'Équation 31 où  $\varepsilon_i$  désigne la déformation totale dans l'intervalle  $i$ . La déformation plastique ( $p_i$ ) et l'écrouissage ( $R(p)$ ) sont alors définis selon l'Équation 32. Cette loi simple est supposée suffisante car l'éprouvette C-ring n'est contrainte que selon un chargement proportionnel (sans changement de direction ni de sens). La courbe de traction du matériau est donnée dans l'Annexe 2.

$$\sigma = \sigma_i + \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} \quad \text{Équation 31}$$

$$p_i = \varepsilon_i - \frac{\sigma_i}{E} \text{ et } R(p) = \sigma_i + \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{p_{i+1} - p_i} (p - p_i) \quad \text{Équation 32}$$

La Figure 175 représente aux différents instants de calculs (unité arbitraire) les températures et déplacements imposés à l'éprouvette C-ring. Entre les instants 0 et 10, le déplacement de la vis à température ambiante est imposé, ce qui correspond au mode de serrage réel des éprouvettes. Entre les instants 10 et 20, la température monte progressivement de 20 à 320°C. Le déplacement imposé est légèrement réduit, recalculé à partir des coefficients de dilatation de la vis (acier inoxydable) et de l'alliage 600. Cela simule la montée en température dans l'autoclave de l'éprouvette C-ring contrainte. Une éventuelle relaxation isotherme à 320°C (à déplacement imposé constant) des contraintes au cours du temps n'est pas prise en compte.

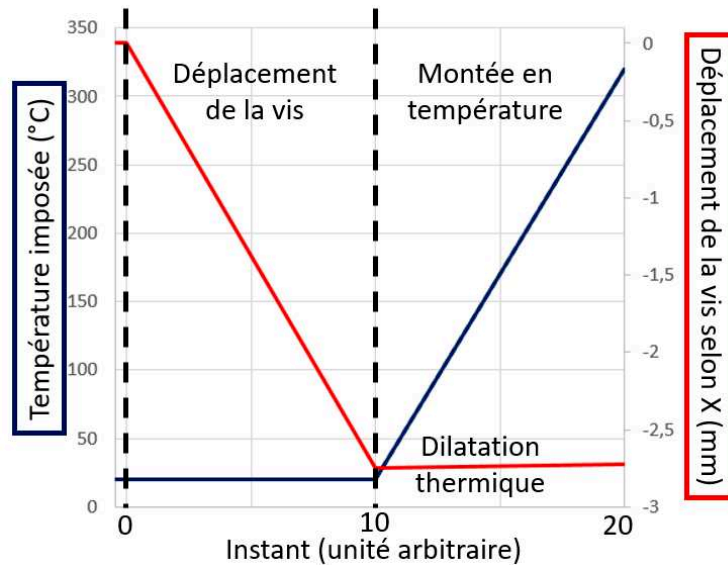


Figure 175 : Déplacement selon l'axe X de la vis et température imposés à l'éprouvette C-ring à chaque instant du calcul (unité arbitraire).

Les profils de contraintes équivalentes de von Mises sont représentés sur la Figure 176 en fonction de l'angle entre l'apex et l'abscisse curviligne en surface du C-ring (Figure 176 a)), et de la position en X projetée (Figure 176 b)). Une légère hétérogénéité du champ de contrainte dans la largeur de l'éprouvette est observée. Ainsi, la contrainte le long de la tranche du C-ring (profil « Bords ») est légèrement plus élevée que celle calculée au centre (profil « Centre »). Les codes couleurs correspondent aux deux profils tracés le long du C-ring sur la Figure 174.

Tous les profils présentés ont la même forme : la contrainte est maximale à l'apex puis décroît progressivement jusqu'à un angle d'environ 60°, à une position qui commence à s'approcher de la vis. Une chute plus abrupte de la contrainte est alors observée. Il est à noter que pour les profils « Centre », l'angle ne va pas jusqu'à 90° à cause du trou. Le profil le plus utilisé sera le profil « Centre » car c'est dans cette zone que les observations des pénétrations d'oxyde intergranulaire et des fissures seront réalisées.

La contrainte principale maximale dans la zone centrale est également tracée en rouge sur cette courbe. Elle est environ 50 MPa plus élevée à l'apex que la contrainte équivalente de von Mises. L'utilisation de la contrainte principale maximale est conservative, car sa direction n'est pas forcément dans le plan de la surface (donc celle qui permettra d'amorcer des fissures).

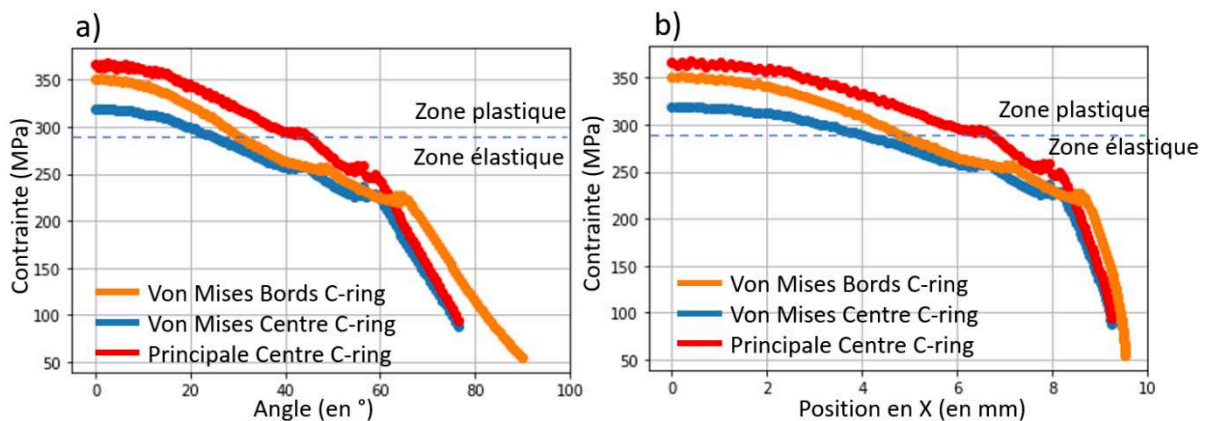


Figure 176 : profil de la contrainte équivalente de von Mises et de la contrainte principale à l'extrados en fonction a) de l'angle entre l'apex et le point de mesure et b) de la distance projetée à l'apex (positionné à 0 mm).

### 1.3. Simulation du champ de contrainte sur une éprouvette U-bend

Le calcul du champ de contrainte des éprouvettes U-bend a été réalisé en 2D (contrairement à celui des éprouvettes C-ring qui a été réalisé en 3D). En effet, la définition nécessaire d'un contact entre la lame avant déformation et le support (« Partie immobile » sur la Figure 177) peut rendre la convergence des calculs difficile. Elle est plus simple en 2 dimensions qu'en 3 dimensions.

Numériquement, la mise en forme de l'éprouvette U-bend est faite selon les étapes suivantes (Figure 177). Tout d'abord, un piston (simulant la position des rouleaux) se déplace verticalement pour simuler le pliage de la plaquette. Un déplacement horizontal est ensuite imposé au point correspondant au centre du trou de passage de la tige filetée pour simuler le serrage des deux branches jusqu'au parallélisme avec l'axe Y.

Le maillage 2D est composé de 14554 nœuds et 6756 éléments triangles quadratiques.

La liste des conditions aux limites est la suivante, en se référant aux points, lignes et faces sur lesquelles elles sont imposées (Figure 177) :

- Le point « P<sub>immo</sub> » est immobile (DX=DY=0).
- Seule la moitié du U-bend est modélisée. La face de symétrie a donc un déplacement nul selon X (DX=0).
- Dans un premier temps, la pièce « Partie mobile » est déplacée selon Y pour donner une préforme à la lame plate.
- Ensuite, un déplacement est imposé à la hauteur où l'éprouvette U-bend est positionnée sur la vis selon X jusqu'à ce que les branches soient parallèles (comme présenté sur la Figure 178 a) pour la distance interbranches D=15.6 mm). Dans la réalité, l'éprouvette U-bend est enlevée du banc de mise en forme, la « partie immobile » devrait donc être absente. Pour des raisons de simplification du calcul, elle a été laissée, ce qui pourrait provoquer une modification du chargement simulé par rapport au chargement réel.

La mise en température à 320°C n'est pas simulée ici.

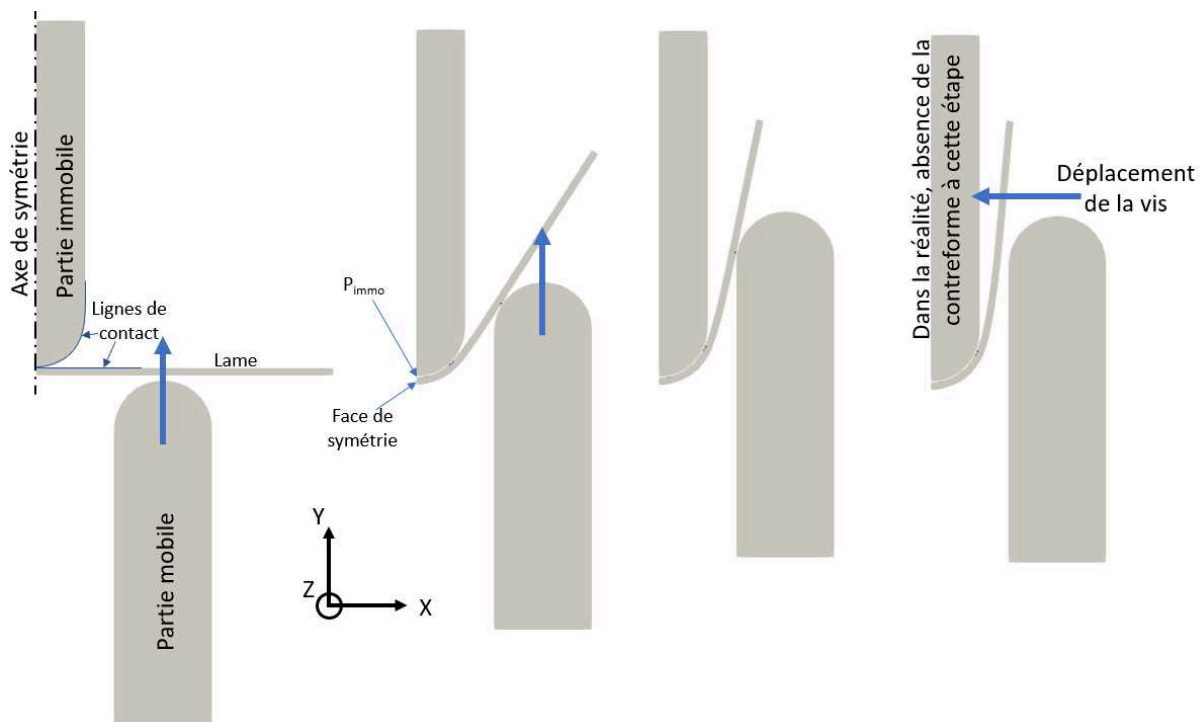


Figure 177 : schéma de la mise en forme de l'éprouvette U-bend dans la simulation. Les axes X et Y sont valables pour le reste des figures et photos du montage.

Les positions X et Y pour différents niveaux de déplacement imposés sont représentées sur la Figure 178. La position « avant serrage » sur la vis correspond à la fin du pliage (déplacement vertical du piston



mobile), où, expérimentalement, l'éprouvette U-bend est retirée de la machine hydraulique pour être fixée sur la tige filetée. Ensuite, différents déplacements ont été imposés. La grandeur « D » représente l'écartement interbranches défini sur la Figure 172 b). Les profils de la contrainte équivalente de von Mises et la déformation plastique cumulée à l'extrados sont représentés en fonction de l'abscisse X sur les Figure 178 b) et c).

Quel que soit l'écartement interbranches considéré, le niveau de contrainte n'est pas maximal à l'apex. La zone de contrainte maximale se situe à une distance projetée de 4 mm de l'apex. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de la préforme immobile dans le calcul pendant l'étape de serrage, qui impose un déplacement nul au niveau de l'apex. Ainsi, l'apex ne se déforme pas du tout dans la simulation.

L'étape de serrage conduit à une diminution de la valeur de la contrainte maximale. Puis, à position équivalente, une légère augmentation de la contrainte est observée lorsque le serrage augmente (i.e. l'écartement interbranches diminue). L'écart de contrainte entre les positions  $D=18,9$  mm et  $D=15,6$  mm est d'environ 50 MPa. Ainsi, des variations de serrage de l'ordre de 1 à 2 mm auront peu d'impact sur le niveau de contrainte de l'éprouvette U-bend. Enfin, le niveau de serrage n'influence pas le profil de déformation plastique cumulée finale.

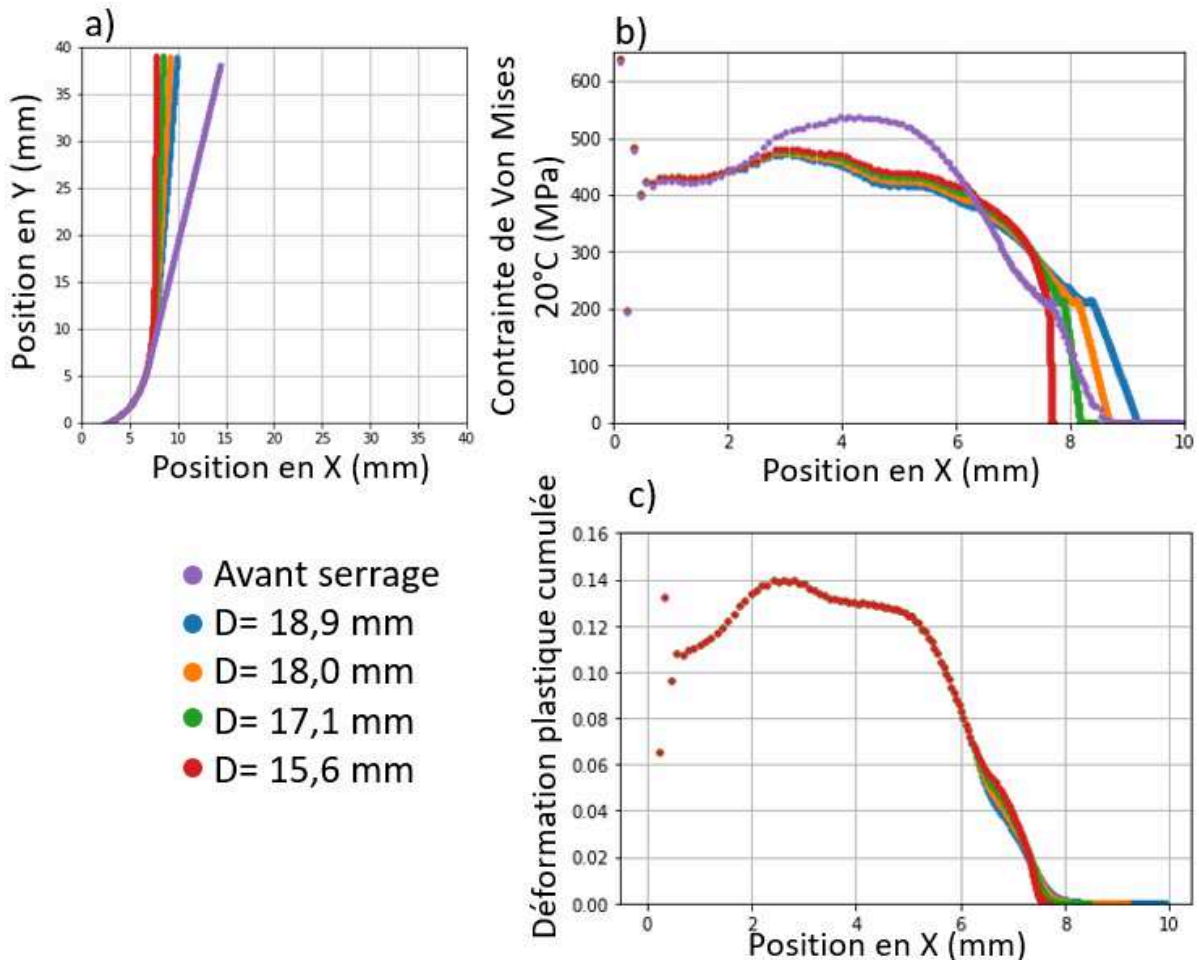


Figure 178 : a) position de l'extrados, profils b) de la contrainte de von Mises à 20°C et c) de la déformation plastique cumulée à l'extrados pour différents niveaux de serrage.

Expérimentalement, l'écartement interbranches varie de 1 à 2 mm selon les éprouvettes U-bend. Il apparaît également visuellement que les rayons de courbure ne sont pas strictement identiques d'une éprouvette à l'autre. Afin d'évaluer l'effet du rayon de courbure sur les champs mécaniques, un exercice similaire au précédent a été réalisé, non pas en faisant varier le déplacement imposé au niveau de la vis mais le rayon de courbure de l'éprouvette U-bend. Les déplacements lors du serrage ont été choisis de telle sorte que les branches soient parallèles entre elles pour différents rayons de courbure.

La position de l'extrados est présentée sur la Figure 179 a), ainsi que les profils de la contrainte de von Mises à 20°C (Figure 179 b) et de déformation plastique cumulée sur l'extrados (Figure 179 c). La Figure 179 a) montre nettement l'effet du rayon de courbure sur l'écartement des branches qui en résulte.

La forme des profils de contrainte et de déformation plastique est similaire d'un rayon de courbure à l'autre. Plus le rayon de courbure augmente, plus la zone de contrainte et de déformation maximale est déplacée vers les X croissants. L'augmentation du rayon de courbure s'accompagne d'une diminution de la contrainte maximale appliquée (environ -50 MPa pour 2 mm de rayon de courbure supplémentaire) et de la déformation plastique cumulée (de 15 à 11% pour la valeur maximale).

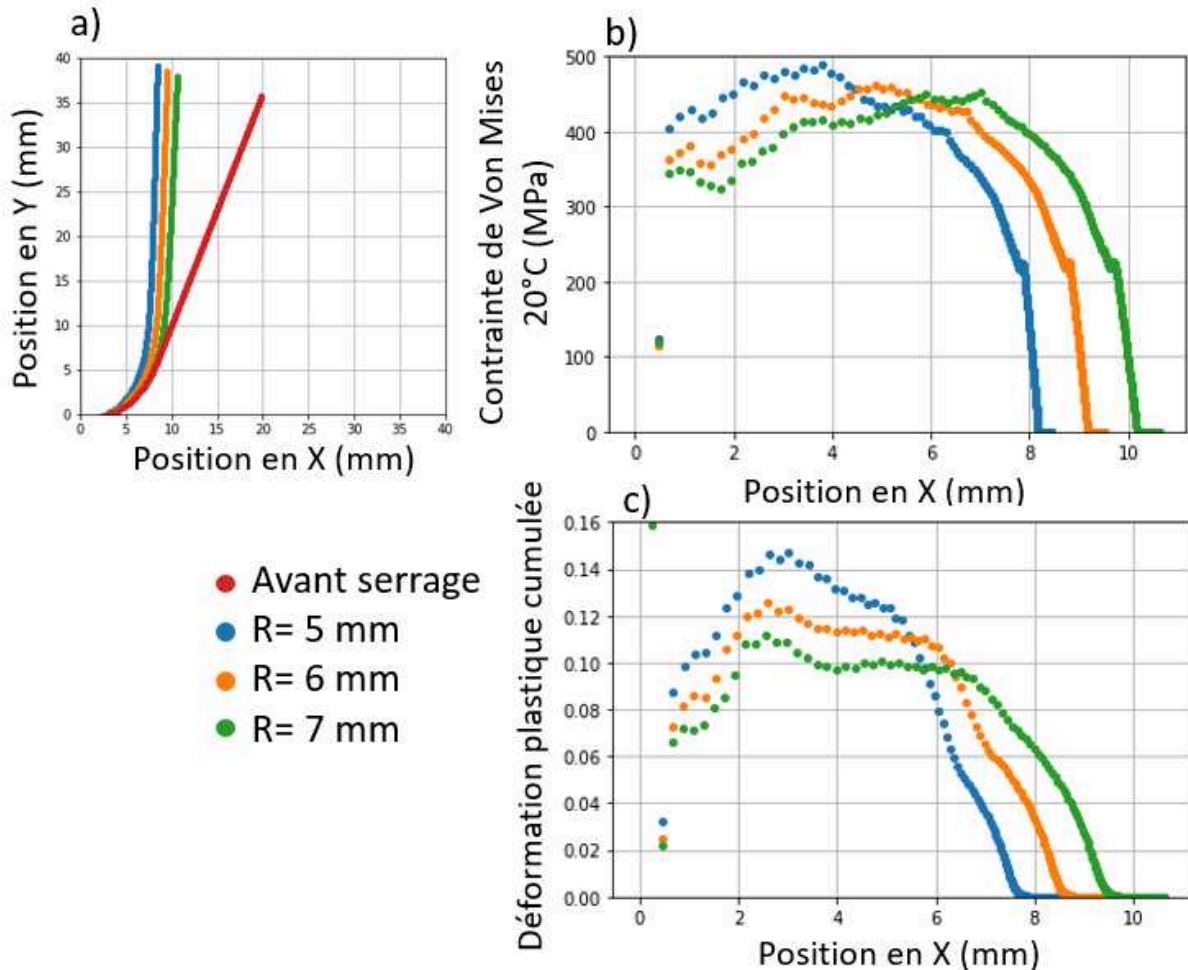


Figure 179 : a) position de l'extrados, profils b) de la contrainte de von Mises à 20°C et c) de la déformation plastique cumulée à l'extrados pour différents rayons de courbure imposés

Pour résumer, une étude paramétrique numérique de l'impact de la variation de la distance interbranches et du rayon de courbure sur le champ de contrainte des éprouvettes U-bend a été réalisée. Etant donné les résultats des différentes simulations, il sera supposé que le champ de contrainte représentatif de celui présent sur les éprouvettes U-bend mises en essai est celui obtenu pour un rayon de courbure de 5 mm (rayon du poinçon utilisé) avec un écartement interbranche de 15,3 mm au niveau de l'extrados, qui correspond à la valeur minimale simulée la plus proche de la moyenne des distances interbranches mesurée (13,9 mm). Il faut noter que conformément aux mesures reportées dans le Tableau 60, l'écart interbranches mesuré varie entre 13,27 et 15,38 mm. Cependant, il a été montré précédemment que de légères différences de rayons de courbure ou de distances interbranches ont peu d'effet sur le niveau de contrainte sur l'extrados (variation de l'ordre de moins de 10%).

Moyennant les hypothèses et approximations précédentes, les profils de contrainte sur l'extrados retenus pour les éprouvettes U-bend des alliages 600 STT et S2 sont représentés sur la Figure 180. Ces profils correspondent à ceux calculés à 20°C, car le contact empêchait le calcul de converger correctement lors de la montée en température.

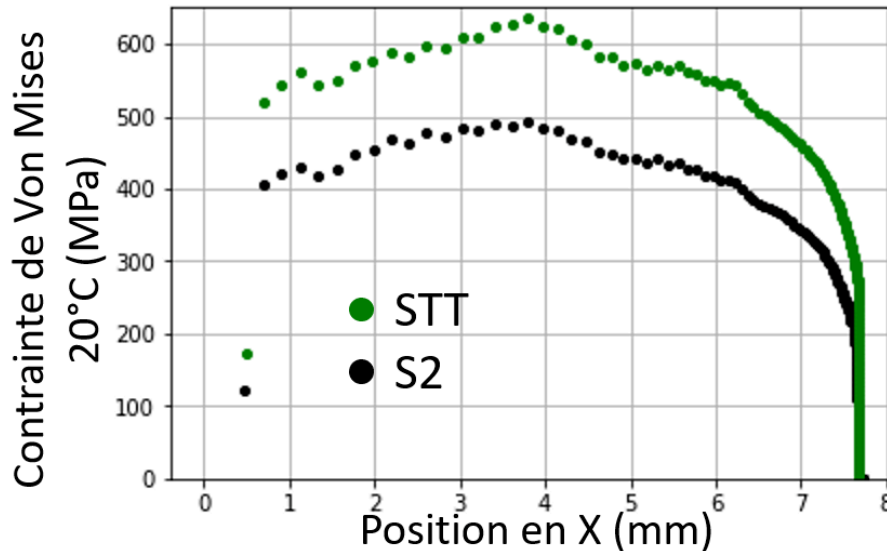


Figure 180 : profils de la contrainte de Von Mises à 20°C estimée pour les éprouvettes U-bend mises en essai pour les alliages 600 STT et S2. La dilatation thermique n'a pas été prise en compte. L'apex correspond à la position  $X = 0$ .

Dans un objectif de simulation complète de la CSC, ces calculs mériteraient d'être réalisés en 3D, avec une meilleure définition du contact, en simulant mieux le processus de mise en forme réel (retrait de la « partie immobile » lors du serrage) et en prenant en compte la montée en température ainsi que la dilatation thermique de la vis.

## 2. Méthodologie de dépouillement des essais de CSC

A l'issue des essais de CSC, deux types de défauts sont potentiellement observables : des pénétrations d'oxyde et des fissures. Dans ce qui suit, la méthodologie suivie pour discriminer les deux à partir d'images MEB en coupe transversale sera décrite. Elle s'applique aussi bien aux éprouvettes C-ring que U-bend. Les champs mécaniques étant hétérogènes en surface des éprouvettes testées, la démarche suivie pour relier position, nature et profondeur du défaut sera décrite. La méthodologie suivie dans ces deux parties a été appliquée pour les éprouvettes exposées aux milieux neutres et basiques. Les éprouvettes exposées au milieu acide SCl1a ayant des caractéristiques significativement différentes à l'issue des essais de CSC, leur cas particulier sera traité dans une troisième partie.

### 2.1. Identification des pénétrations d'oxyde et des fissures

Sur les éprouvettes exposées aux milieux neutres et basiques, deux types de défauts sont présents : des pénétrations d'oxydes et des fissures. Les pénétrations d'oxydes mesurent en moyenne entre quelques centaines de nanomètres à 10  $\mu\text{m}$ , et les profondeurs de fissures varient dans la même gamme pour les milieux basiques et neutres après 250 h et 1000 h d'exposition.

Des exemples de pénétrations d'oxyde observées sur des éprouvettes C-ring sont présentés sur la Figure 181 après 250 h d'essai. Ces défauts sont identifiables par la présence d'oxydes non rompus dans les zones intergranulaires. La profondeur pénétration est définie comme la distance minimale entre l'interface métal/oxyde et la pointe du défaut intergranulaire, comme illustré sur la Figure 181 a).

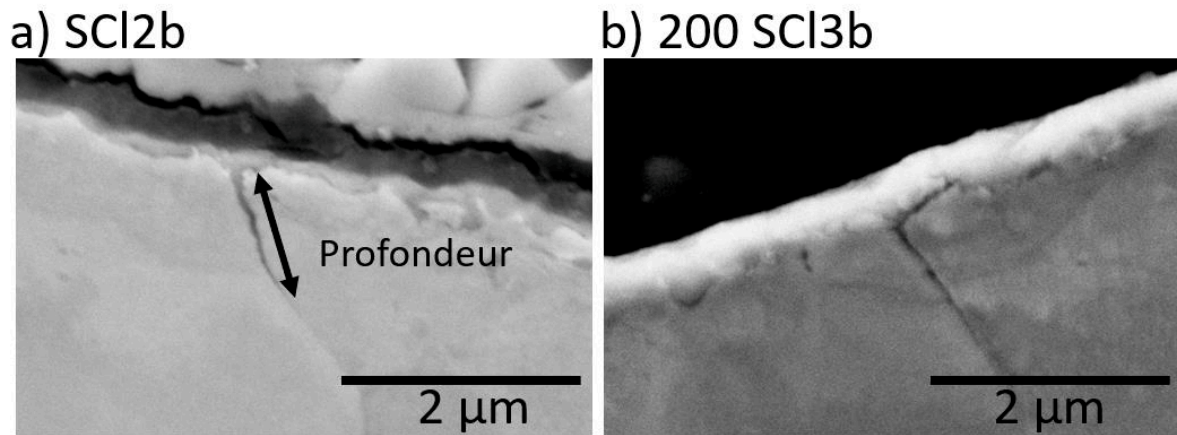


Figure 181 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaire après 250h d'oxydation dans les milieux a) SCI2b et b) 200SCI3b

Plusieurs éléments permettent d'indiquer si le défaut intergranulaire observé est une fissure ou une pénétration d'oxyde intergranulaire non encore rompue. Nous considérons que le défaut est une fissure si une différence de contraste importante entre le défaut et la matrice métallique environnante d'une part, l'oxyde de surface d'autre part, uniforme sur toute sa longueur, est observée (Figure 182). Le contraste dans le défaut est alors très sombre. Des indications supplémentaires peuvent aider à discriminer une pénétration d'une fissure. Ainsi, le défaut sera plus probablement une fissure si la couche d'oxyde en surface à l'aplomb du défaut est rompue (Figure 183). De même, la présence importante de C ou de Si, détectable par MEB-EDS, à l'intérieur du défaut traduit la présence de résine. Toutefois, une telle analyse est impossible à réaliser sur tous les défauts pour une question de temps.

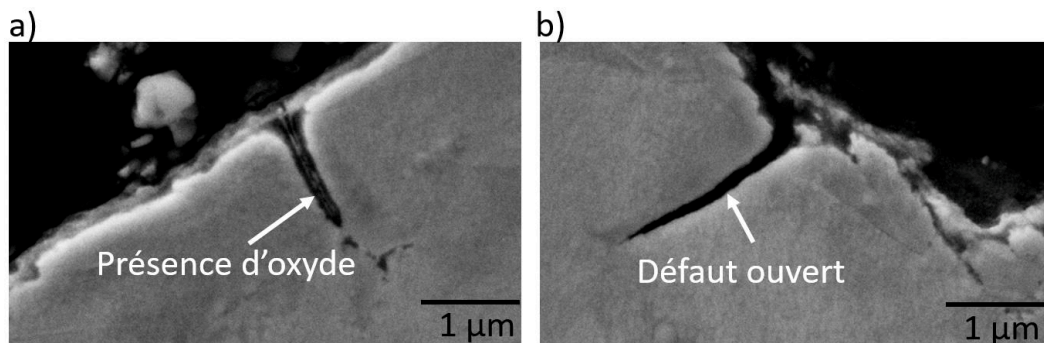


Figure 182 : images MEB en électrons secondaires montrant la différence de contraste entre a) une pénétration d'oxyde et b) une fissure sur une éprouvette C-ring après 1000 h d'exposition dans le milieu SCI2b.

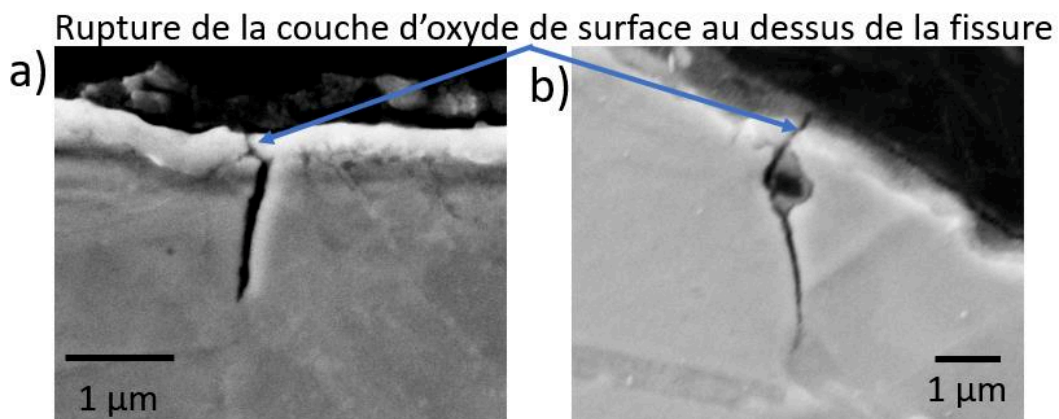


Figure 183 : images MEB en électrons secondaires d'exemples de fissures observées sur des éprouvettes C-ring après 250 h d'exposition dans les milieux a) 200SCI3b et b) SCI2b.

## 2.2. Position des défauts intergranulaires

### Eprouvettes C-ring :

Les champs mécaniques n'étant pas homogènes sur toute la surface de l'extrados, la position des défauts intergranulaires (pénétrations d'oxyde intergranulaire et fissures) a été repérée pour différentes éprouvettes afin de déterminer dans quelle(s) zone(s) se situent les fissures (contrainte/non contrainte, élastique/plastique). Un exemple de positionnement des pénétrations d'oxyde intergranulaire et des fissures est montré sur la Figure 184 pour une éprouvette C-ring exposée 1000 h dans le milieu SCI2b. Il est remarquable que la position des fissures et des pénétrations d'oxyde ne soit pas toujours symétrique par rapport à l'apex, ce qui pourrait traduire une asymétrie de chargement. Ceci encourage à rester prudent dans la corrélation entre le réseau de défauts observé et les champs de contrainte et de déformation calculés qui peuvent être différents du chargement réel. Toutefois l'asymétrie de position des fissures n'est pas observée pour toutes les éprouvettes C-ring.

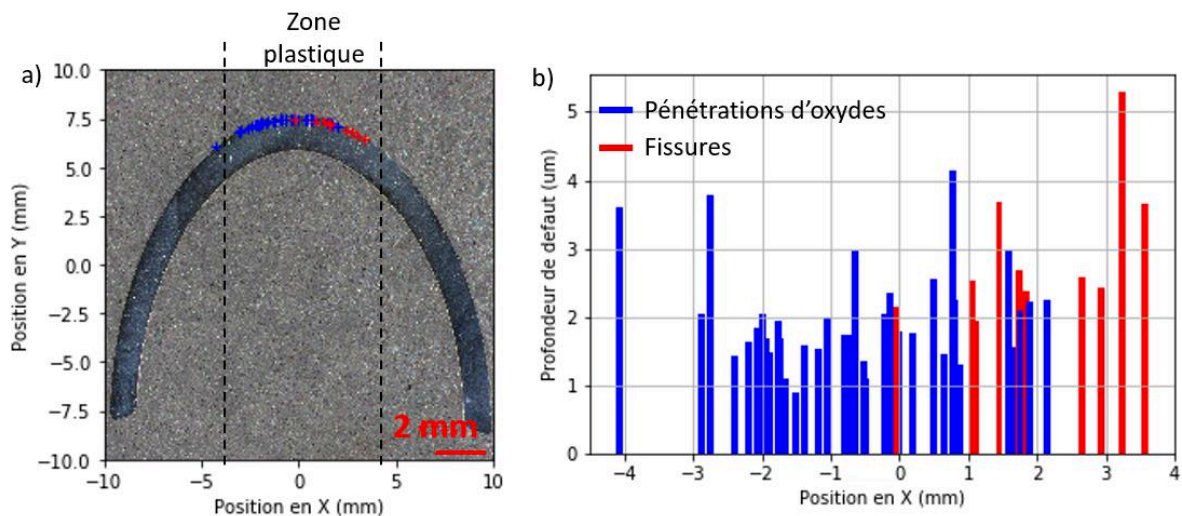


Figure 184 : localisation des pénétrations d'oxyde et des fissures sur une éprouvette C-ring après 1000 h d'essai dans le milieu SCI2b.

La zone plastique calculée par éléments finis correspond à la zone où des défauts intergranulaires (pénétrations d'oxydes ou fissures) ont été observés sur cette éprouvette (jusqu'à environ 4 mm de l'apex de chaque côté). Au-delà de cette zone, très peu voire aucun défaut intergranulaire n'est présent. Cette tendance a été observée dans tous les milieux (d'acides aux plus basiques), si bien que la méthodologie appliquée par la suite consiste en général (i) à n'observer précisément que la zone déformée plastiquement, et (ii) à vérifier l'absence de défauts intergranulaires dans les zones peu contraintes (ce qui correspond à une position en abscisse de  $[-4 ; 4]$  mm ou plus).

Cette figure montre également que dans la zone où des pénétrations d'oxydes et des fissures ont été observées, la position n'est pas corrélée à la profondeur des défauts. La contrainte de von Mises varie de 320 à 290 MPa à 320°C dans cette zone. Ainsi, pour tous les résultats quantitatifs qui seront présentés dans les prochaines parties, tous les défauts intergranulaires (pénétrations d'oxydes et fissures) seront considérés indépendamment de leur abscisse curviligne en surface du C-ring.

Il convient de retenir que pour tous les échantillons, les pénétrations d'oxydes et les fissures étaient situés à peu près dans la zone plastique, et que cette zone était globalement la même pour les éprouvettes C-ring avec une longueur projetée investiguée de 8 mm.

### Eprouvettes U-bend :

La même méthodologie que celle décrite précédemment a été suivie pour les éprouvettes U-bend. La Figure 185 a) présente la position des défauts intergranulaires avec un code couleur relatif à leur nature (pénétration d'oxyde en bleu, fissure en rouge). La profondeur de ces défauts en fonction de l'abscisse projetée X est présentée sur la Figure 185 b).

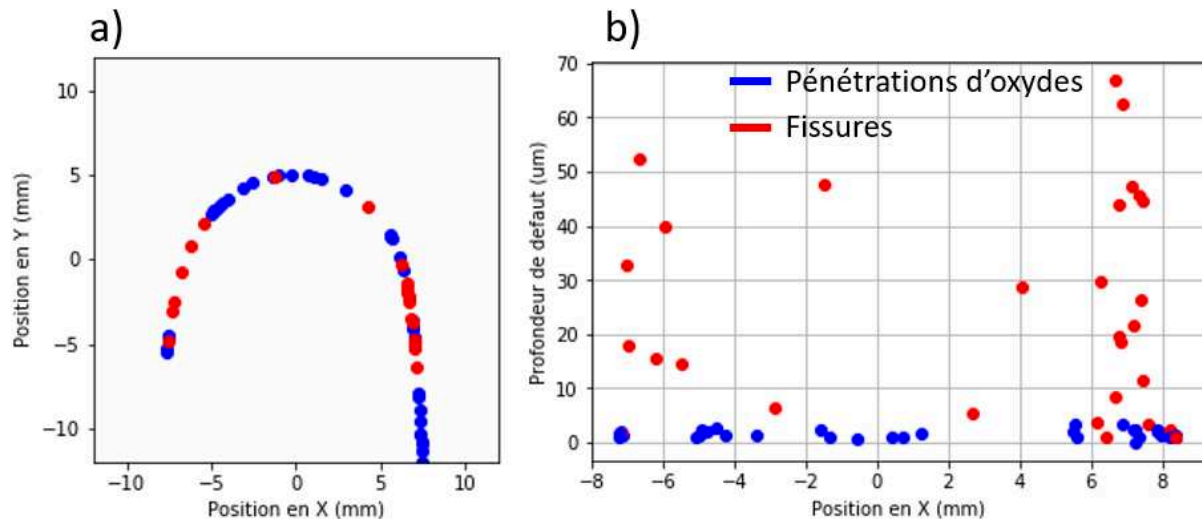


Figure 185 : a) position des défauts en X et Y et b) profondeur des défauts intergranulaires selon leur nature et leur position projetée X pour l'éprouvette U-bend à l'état S2 exposée 2250 h au milieu SCI2n.

Ce graphique met en évidence que les défauts les plus profonds ne sont pas situés (hormis une fissure d'environ 50 µm) à l'apex mais plutôt autour de l'abscisse 6-7 mm par rapport à l'apex, et ceci de manière symétrique. Ainsi, cela est cohérent avec les profils de contraintes simulés par éléments finis dans le paragraphe 1.3 qui indiquaient que le maximum de contrainte ne se situait pas à l'apex. En se fiant à la position des fissures, le maximum de contrainte et de déformation plastique se situerait plutôt à 7 mm de l'apex. Toutefois, il reste étonnant de voir si peu de fissures amorcées proche de l'apex, car le profil de la Figure 180 pour l'état S2 donne une contrainte de 400 MPa à 1 mm de l'apex et 500 MPa au maximum à 4 mm de l'apex à 20°C, soit un écart relatif de 20% qui n'explique pas la quasi-absence de fissures au niveau de l'apex et son abondance dans la zone de contrainte maximale.

La zone d'observation sur les éprouvettes U-bend était assez variable d'une éprouvette à l'autre, mais ces observations sont suffisantes pour certifier la présence ou l'absence de fissure sur chacune des éprouvettes et d'estimer les profondeurs d'oxydation et de fissures.

### 2.3. Le cas particulier du milieu SCI1a

Les essais de 750h et 1000h en milieu SCI1a méritent d'être traités à part car les fissures observées sur les éprouvettes C-ring étaient jusqu'à 50 fois plus importantes que dans tous les autres milieux testés. La Figure 186 montre bien, à une même échelle, la différence de profondeurs de défauts entre le milieu SCI2b (défauts invisibles à cette échelle) et le milieu SCI1a.

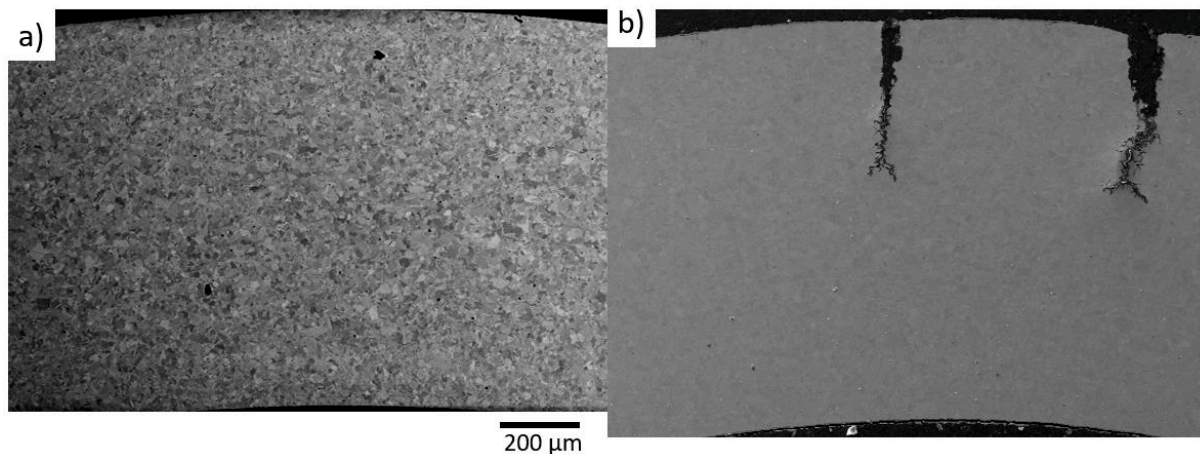


Figure 186 : Vue globale au niveau de l'apex de deux éprouvettes C-ring en alliage 600 MA (U442), exposées 1000 h au milieu a) SCI2b et b) SCI1a.

Outre la différence de profondeur, une densité plus élevée de défauts intergranulaires est observée par rapport aux autres milieux. La plupart d'entre eux s'apparente à des pénétrations d'oxyde intergranulaire puisqu'ils sont remplis d'oxyde et présentent très souvent en leur centre des sulfures de nickel (Figure 187), en accord avec les observations faites sur les plaquettes présentant des appauvrissements en chrome aux joints de grains. Or, ces défauts intergranulaires sont beaucoup plus profonds (profondeurs de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) que les pénétrations d'oxydes observées sur l'ensemble des autres échantillons. Ceci semble indiquer qu'il ne s'agit pas de pénétrations d'oxydation intergranulaire n'ayant jamais rompus mais plus probablement de fissures qui se sont refermées ou remplies d'oxyde. Ainsi, ces défauts seront appelés des défauts « fermés ». Par ailleurs, des fissures « ouvertes » sont également observées.

Un exemple de défaut fermé de plusieurs centaines de micromètres de profondeur est présenté sur la Figure 187 a). La pointe du défaut, présentée sur la Figure 187 b), est fortement émousée, d'une largeur supérieure à  $5\ \mu\text{m}$ , signe d'une possible dissolution de l'alliage. Il n'est pas exclu que de la dissolution se soit produite pendant le refroidissement (d'environ une dizaine d'heures entre  $320$  et  $20^\circ\text{C}$ ), et que la pointe du défaut observé ne soit pas représentative de ce qu'il était lors du maintien en température à  $320^\circ\text{C}$ .

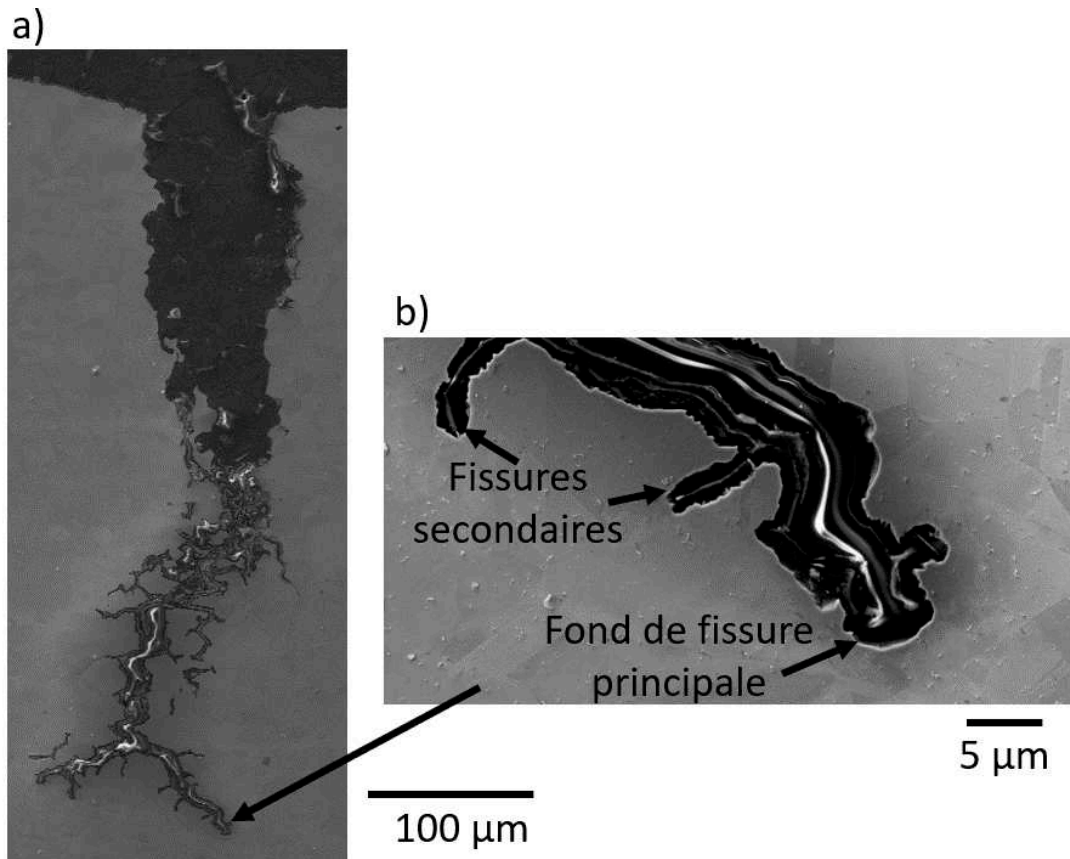


Figure 187 : fissure principale observée sur une éprouvette C-ring en alliage 600 MA exposée 1000 h au milieu SCI1a et zoom sur le fond de la fissure principale.

De plus, des poches de « matière dissoute » sont observées régulièrement le long des défauts à l'interface alliage/oxyde. Elles sont caractérisées, lors d'analyses EDS, soit par un fort signal en C provenant probablement de la résine d'enrobage, soit par une absence totale de signal. La présence de ces zones de dissolution est similaire aux observations faites par Persaud et al [169] sur un alliage 800 exposé à des milieux acides ( $\text{pH}_{280^\circ\text{C}}=3$ ) et qui mettent en évidence des zones de type piqûres (« pit-like ») à l'intérieur de fissures.

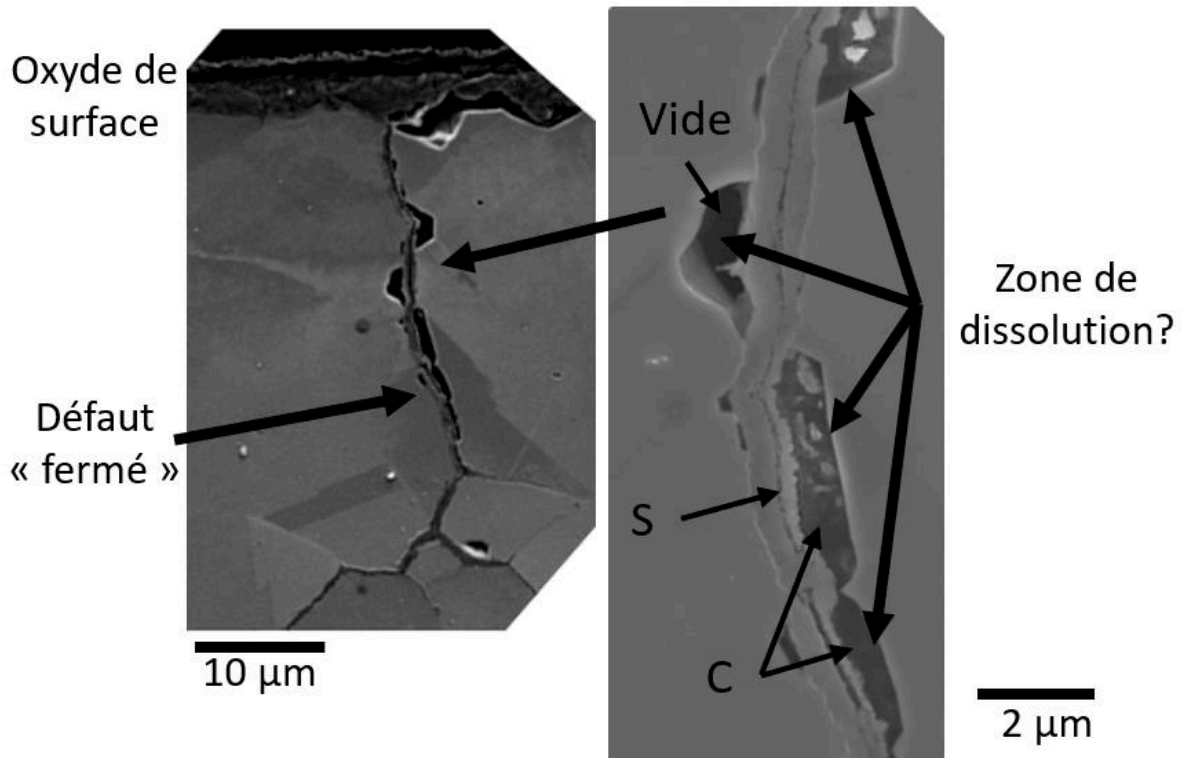


Figure 188 : images MEB en électrons secondaires d'un défaut « fermé » observé sur une éprouvette C-ring en alliage 600 MA exposée 1000h au milieu SCl1a et zoom sur une zone « dissoute » proche du joint de grains. Les zones enrichies en S et C confirmées par EDS au MEB sont indiquées sur la figure.

De la même manière que décrite précédemment, la Figure 189 présente la position des défauts intergranulaires fermés et ouverts décrits précédemment pour les 3 éprouvettes C-ring exposées au milieu SCl1a pendant 1000 h (un symbole par éprouvette). Les défauts de profondeur supérieure à 200 μm ont été bien identifiés comme étant des fissures ouvertes. Il y a entre 2 et 5 défauts de ce type au maximum sur chaque éprouvette C-ring, les plus profondes étant situés à proximité immédiate de l'apex. La densité des autres défauts intergranulaires dit « fermés » décroît progressivement entre l'apex (position théorique de la contrainte maximale) et une distance projetée à l'apex d'environ 4 mm, qui correspond plus ou moins à la limite de la zone déformée plastiquement. Après 4-5 mm, plus aucun défaut intergranulaire (même de taille micrométrique) n'a été observé.

Ainsi, les défauts intergranulaires « fermés » faisant jusqu'à environ 150 μm de profondeur sont probablement des fissures qui ont amorcé et commencé à se propager, à des vitesses variables selon leur position (donc des contraintes et déformations locales variables). La contrainte étant la plus élevée à l'apex, ce sont les fissures proches de l'apex qui se sont propagées le plus vite. Leur ouverture aurait provoqué une redistribution du champ de contraintes qui a arrêté la propagation des autres défauts intergranulaires, qui se sont alors seulement oxydés.



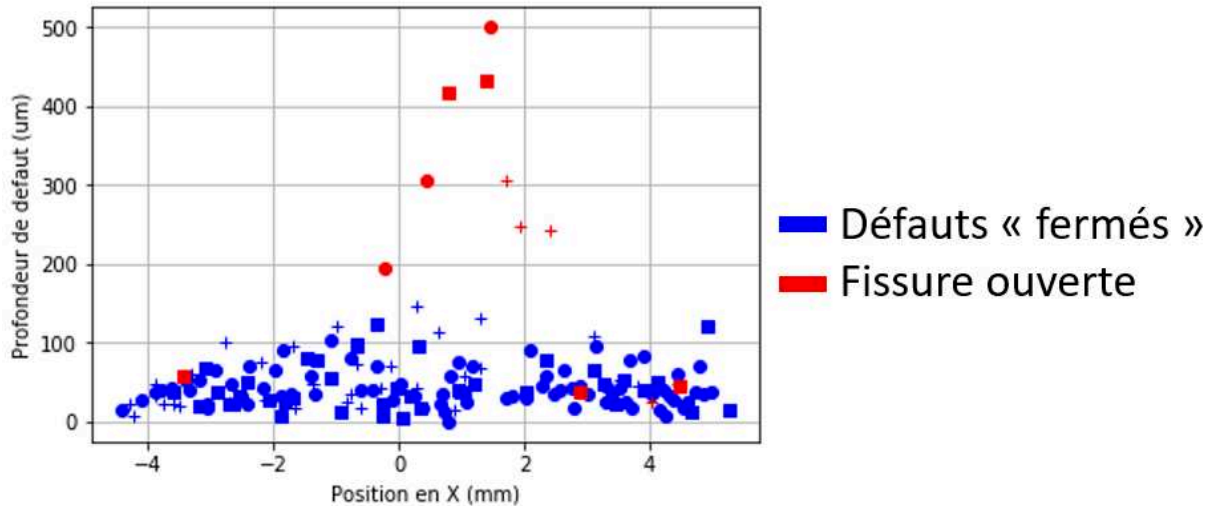


Figure 189 : répartition des défauts intergranulaires « fermés » et des fissures ouvertes sur les éprouvettes C-ring en alliage 600 MA (U442) contraintes à bords jointifs exposées 1000 h dans le milieu SCl1a. Chaque symbole correspond à une éprouvette différente.

### 3. Oxydation intergranulaire des éprouvettes de CSC

#### 3.1. Éprouvettes C-ring issues du tube

Nous rappelons qu'en surface des tubes, une couche à très petits grains est présente à l'état initial (voir paragraphe 2.2.2 du chapitre 2). Cette couche est la première exposée à l'environnement. Elle va donc s'oxyder en premier et n'est plus visible après oxydation (Figure 190). L'effet de la présence de la couche à petits grains sur l'épaisseur et la composition des couches d'oxyde (par rapport aux états polis OPS des plaquettes notamment) n'a pas été étudié.

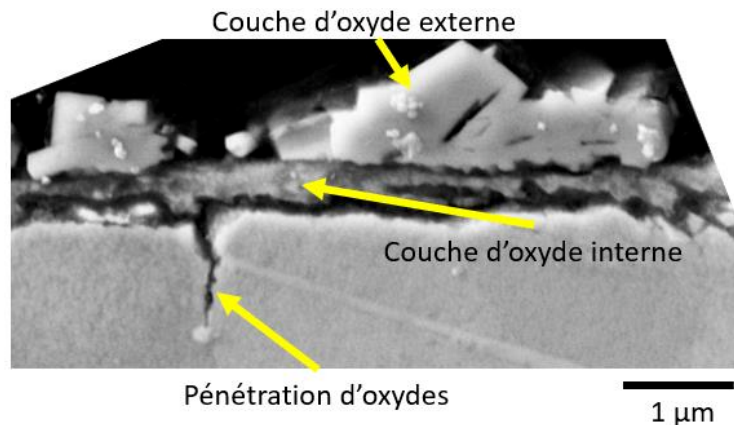


Figure 190 : illustration de la couche d'oxyde de surface et d'une pénétration d'oxyde.

##### 3.1.1. Après 250 h d'oxydation

La longueur observée en suivant l'extrados était de 8 mm (4 mm de part et d'autre du C-ring) environ pour tous les C-rings (Figure 173). Tous les joints ne sont pas oxydés. Les valeurs de profondeurs moyennes qui seront présentées par la suite n'incluent pas les joints de grains non oxydés. Les pénétrations d'oxydes sont généralement réparties de manière aléatoire, mais toujours dans la zone plastique décrite sur la Figure 184 ([-4 ;4] mm centrés sur l'apex).

La Figure 191 a) présente les profondeurs de pénétrations d'oxyde mesurées dans tous les milieux testés après 250 h en fonction de la conductivité finale mesurée.

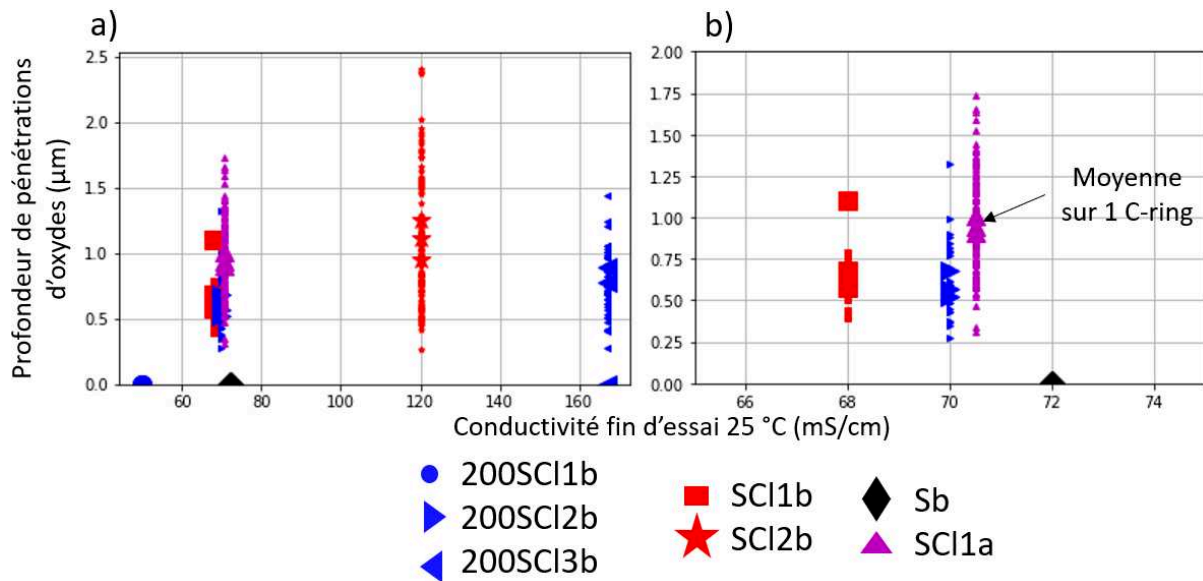


Figure 191 : a) distribution des profondeurs et profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les éprouvettes C-ring dans les différents milieux en fonction de leur conductivité après 250 h d'oxydation, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 65-75 mS/cm. Les valeurs sont présentées dans l'Annexe 2.

Aucune pénétration d'oxyde n'a été observée après exposition au milieu SCI2a. Un focus est réalisé dans la fenêtre autour de 70 mS/cm sur la Figure 191 b). Parmi les différents milieux basiques testés, certains ne conduisent à aucune pénétration d'oxyde intergranulaire (milieux 200SCI1b et Sb). Ces deux milieux ont une conductivité parmi les plus faibles. Par ailleurs, une éprouvette C-ring exposée au milieu 200SCI3b, le milieu le plus conducteur, ne présentait pas de pénétrations d'oxydes. Pour les autres milieux, la profondeur moyenne d'oxyde intergranulaire mesurée semble indépendante de la conductivité. Il est important de souligner ici que seuls les joints de grains oxydés sont représentés sur la Figure 191. Or, leur proportion, non quantifiée, peut varier d'un milieu à l'autre. En revanche, le milieu SCI2b conduit à des oxydes intergranulaires plus profonds que les autres milieux basiques pour un certain nombre de joints de grains, ce qui pourrait mettre en évidence un léger effet de la teneur en soufre du milieu sur la cinétique d'oxydation intergranulaire du tube.

Enfin, il ne semble pas y avoir d'effet très important du pH sur l'oxydation intergranulaire après 250 h d'essai. En effet, les profondeurs de pénétration d'oxyde sont comparables entre les milieux SCI1b et SCI1a, qui sont de compositions très proches.

Les valeurs de profondeurs moyennes, maximales ainsi que le nombre de joints de grains oxydés pour toutes les conditions testées sont détaillées dans l'Annexe 0.

### 3.1.2. Après 1000 h d'oxydation

Un exemple de pénétration d'oxyde intergranulaire observée après essai de 1000 h dans le milieu SCI2b est montré sur la Figure 192 a). Comme après 250 h d'oxydation, les pénétrations formées sont fines, y compris au voisinage de la surface. Dans le milieu 200SCI3b uniquement, contenant la plus grande quantité d'ions chlorure, les pénétrations sont systématiquement discontinues dans le plan d'observation (Figure 192 b) avec des portions de joints de grains apparemment non oxydées entre des nodules d'oxyde intergranulaires. Cet aspect discontinu a été rencontré sur les plaquettes d'oxydation également pour le même milieu.

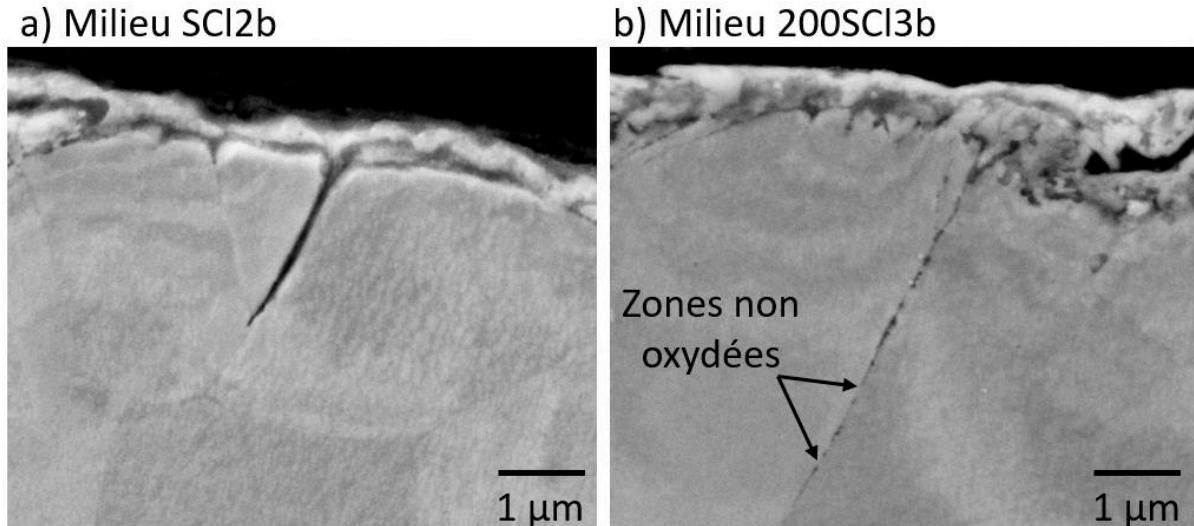


Figure 192 : images MEB en électrons secondaires de pénétrations d'oxyde intergranulaire observées sur des éprouvettes C-rings issues du tube en alliage 600 MA après 1000 h d'oxydation dans les milieux a) SCI2b et b) 200SCI3b.

Après 1000 h d'essai, toutes les éprouvettes C-rings présentent des pénétrations d'oxydes intergranulaires. Comme après 250 h, tous les joints de grains ne sont pas oxydés et seuls les joints de grains oxydés sont considérés dans la quantification. La Figure 193 a) montre que la profondeur de ces pénétrations augmente avec la conductivité du milieu, avec une bonne répétabilité entre les C-rings pour de mêmes conditions de milieu.

Les valeurs de profondeurs moyennes, maximales ainsi que le nombre de joints de grains oxydés dans toutes les conditions sont détaillées dans l'Annexe 0.

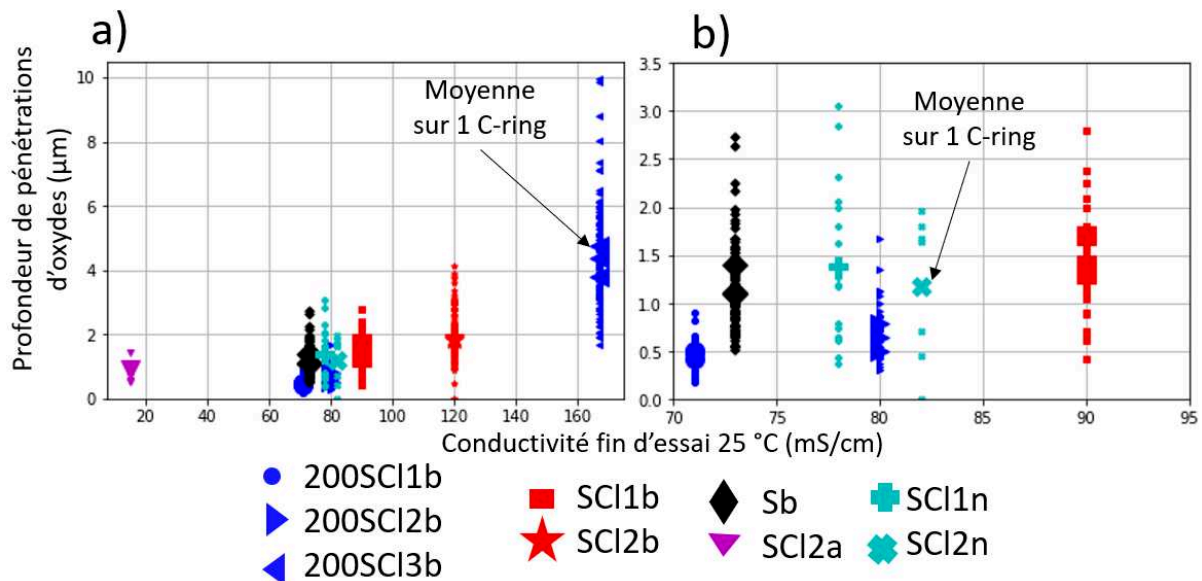


Figure 193 : a) distribution des profondeurs et profondeurs moyennes des pénétrations d'oxyde intergranulaire mesurées sur les éprouvettes C-ring dans les différents milieux en fonction de leur conductivité après 1000 h, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 70-90 mS/cm. Les valeurs sont présentées dans l'Annexe 0.

Pour des valeurs de conductivités comparables (Figure 193 b), les milieux 200SCI1b et 200SCI2b semblent conduire à des profondeurs d'oxyde intergranulaire plus faibles que les autres milieux. A l'inverse, les profondeurs de pénétration ont beaucoup progressé dans le milieu 200SCI3b par rapport à 250 h. La différence entre le milieu Sb et les autres milieux s'est également atténuée après 1000 h d'oxydation. Là encore ces résultats semblent mettre en avant un léger effet de la composition du milieu.

Il ne semble pas y avoir d'effet net du pH entre les milieux neutres et basiques, les profondeurs de pénétrations d'oxyde après 1000 h étant très proches.

Pour le milieu SCI1a, des défauts de type « pénétrations d'oxydes » auraient pu être confondus avec des défauts « fermés » tels que définis précédemment. Ce milieu n'a donc pas été considéré pour l'analyse de l'oxydation intergranulaire sur les éprouvettes C-ring après 1000 h d'exposition.

### 3.2. Eprouvettes U-bend issues de la tôle après traitements thermiques STT et S2.

Contrairement aux éprouvettes C-ring qui ont été exposées à tous les milieux testés, les éprouvettes U-bend n'ont été exposées qu'aux milieux neutres et acides. Seule l'oxydation intergranulaires dans les milieux neutres SCIXn sera abordée ici puisqu'il est impossible de distinguer pénétrations d'oxyde et défauts « fermés » pour le milieu SCI1a ; Les résultats relatifs à ce milieu seront abordés dans la partie suivante qui porte sur la fissuration.

Les éprouvettes U-bend ont été exposées pendant 1000 et 2250 h en milieux neutres SCIXn. Des pénétrations d'oxyde sont présentes sur toutes les éprouvettes. Le Tableau 61 présente les profondeurs de pénétrations d'oxyde mesurées pour les états S2 et STT sur les éprouvettes et sur la plaquette d'oxydation équivalente. Pour rappel, l'état de surface (poli OPS) est identique dans les deux cas. Seul le chargement mécanique diffère.

Tableau 61 : profondeurs des pénétrations d'oxyde sur les éprouvettes U-bend et sur les plaquettes à l'état STT et S2 après exposition dans les milieux neutres

Eprouvette	Matériau Milieu	Durée (h)	Profondeur (µm)			Nombre de défauts
			Moyenne	Ecart-type	Maximale	
U-bend	S2 SCI1n	1000	2,68	1,26	5,73	8
		2250	2,10	0,99	5,16	18
Plaquette		1000	1,19	0,40	2,04	19
		2250	1,51	0,62	3,30	15
U-bend	S2 SCI2n	1000	2,29	1,09	4,65	19
		2250	1,57	0,74	3,51	36
Plaquette		1000	1,23	0,83	3,58	21
		2250	1,50	0,59	3,15	16
U-bend	STT SCI1n	1000	0,54	0,32	1,08	12
		2250	0,81	0,96	3,19	18
Plaquette		1000	0,61	0,25	1,04	22
		2250	0,81	0,32	1,42	22
U-bend	STT SCI2n	1000	0,51	0,39	1,13	11
		2250	0,61	0,45	1,27	15
Plaquette		1000	0,74	0,43	1,89	24
		2250	1,07	0,58	2,42	21

Pour l'état S2, les profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées sur les éprouvettes U-bend à l'état S2 sont plus faibles après 1000 h qu'après 2250 h, ce qui n'est a priori pas cohérent. Or, les pénétrations d'oxyde observées sont celles qui n'ont pas rompu. Il est donc possible que les pénétrations les plus profondes formées après 1000h rompent entre 1000h et 2250h, ce qui conduit à une profondeur moyenne des pénétrations d'oxyde « restantes » plus faible. De plus, les profondeurs d'oxydation moyennes et maximales mesurées sur les éprouvettes U-bend sont généralement supérieures d'un facteur 2 à celles mesurées sur les plaquettes. Ainsi, le chargement mécanique semble accélérer la cinétique d'oxydation intergranulaire, d'autant plus que les pénétrations les plus profondes ont déjà conduit à des fissures.

Pour l'état STT, les pénétrations d'oxydes sur les éprouvettes U-bend sont de profondeur comparable voire inférieure à celles des plaquettes. Ainsi, le chargement appliqué semble augmenter la cinétique d'oxydation pour l'état S2, mais il a eu peu d'effet pour l'état STT.

## 4. Fissuration des éprouvettes de CSC

### 4.1. Eprouvettes C-rings issues du tube

En plus des joints de grains oxydés non rompus, des fissures de corrosion sous contrainte ont été observées sur les éprouvettes C-ring testées. Leurs profondeurs ont été quantifiées pour chacun des milieux. Comme précisé dans le paragraphe 2.2, la position des fissures avait assez peu d'importance dans les milieux basiques et neutres car elles étaient assez peu profondes ( $<10\ \mu\text{m}$ ) et la contrainte variait entre 320 et 290 MPa à 320°C dans la zone déformée plastiquement (0-4mm de part et d'autre de l'apex). Cela n'était pas le cas pour le milieu SCI1a dont les profondeurs de fissures en fonction de leurs positions ont déjà été explicitées au paragraphe 2.3. Ce cas ne sera pas retraité dans la partie suivante.

#### 4.1.1. Après 250 h d'exposition

Après 250 h (Figure 194), il n'existe aucun milieu pour lequel les 3 éprouvettes exposées ont fissuré. Des fissures sont observées sur certaines éprouvettes exposées aux milieux SCI1b, SCI2b et 200SCI3b. Aucune fissure n'est observée dans les autres milieux. Une conductivité élevée semble donc entraîner une sensibilité accrue à la fissuration, mais hormis un effet de seuil, la profondeur des fissures ne semble pas corrélée directement à la conductivité. A ceci peut s'ajouter un effet de la composition du milieu puisque, dans la gamme de conductivité 65-75 mS/cm, seul le milieu SCI1b conduit à de la fissuration.

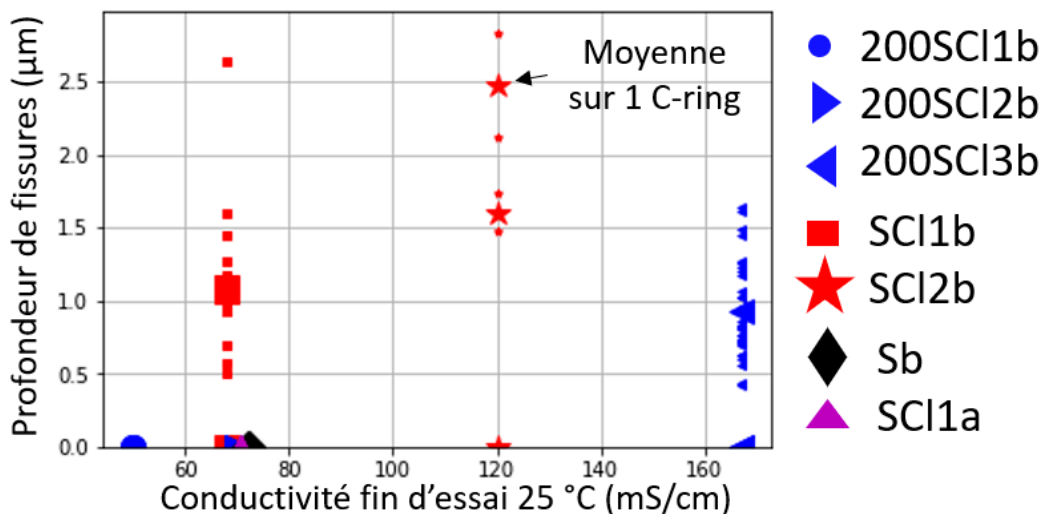


Figure 194 : distributions des profondeurs et profondeurs moyennes des fissures mesurées pour chaque éprouvette C-ring exposée aux différents milieux en fonction de leur conductivité après 250 h. 3 éprouvettes C-ring ont été mises en essai dans la plupart des conditions.

#### 4.1.2. Après 1000 h et 2250 h d'exposition

Après 1000 h d'essai, des exemples de fissures sont montrés sur la Figure 195. Une « marche » d'environ  $2\ \mu\text{m}$  est visible sur la Figure 195 a). Il s'agit possiblement d'un défaut présent initialement en surface du tube, tels que ceux présentés au paragraphe 2.2.2 du chapitre 2.

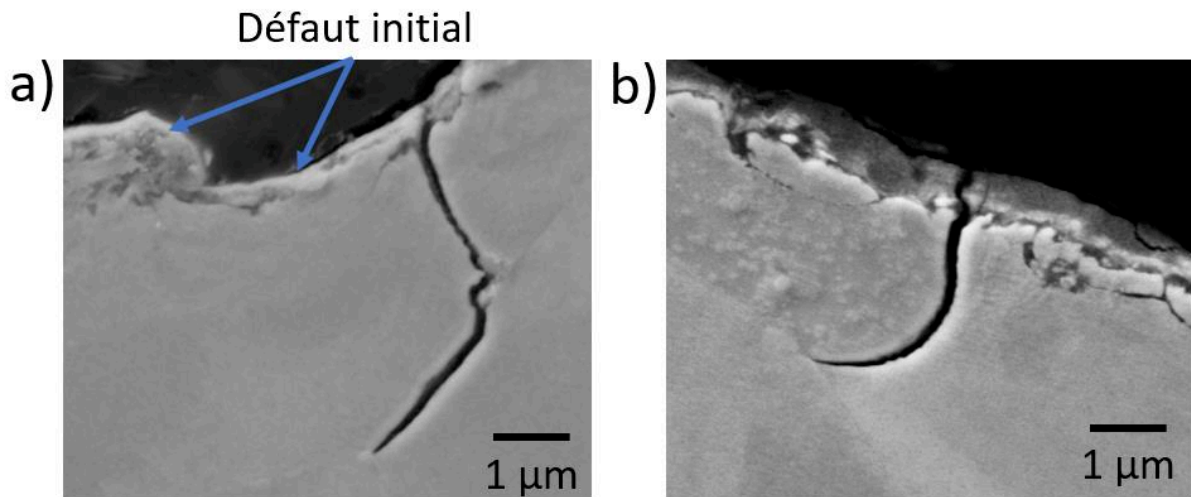


Figure 195 : images MEB en électrons secondaires de fissures observées sur des éprouvettes C-ring après 1000 h d'exposition dans les milieux a) 200SCI3b et b) SCI2b.

Outre les fissures de CSC et les pénétrations d'oxydes intergranulaires, d'autres défauts ont pu être localisés en surface (écaillage de la couche à petits grains, zones écrouies, carbures de titane rompus), conformément à l'analyse de l'état initial des tubes présentée dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2. Ces défauts restent assez rares mais peuvent conduire à de la fissuration. Par exemple, la seule fissure observée sur l'éprouvette exposée 1000 h au milieu SCI1n semble amorcer sur l'un de ces défauts (Figure 196).

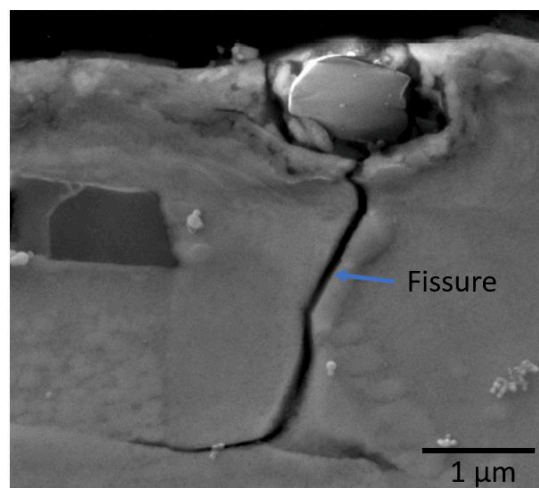


Figure 196 : exemple d'une fissure amorcée sur un défaut de surface sur une éprouvette C-ring en alliage 600MA exposée 1000 h au milieu SCI1n.

Les profondeurs des fissures mesurées pour chaque éprouvette C-ring après 1000 h d'exposition sont présentées sur la Figure 197 en fonction de la conductivité du milieu. Pour cette durée d'exposition, l'effet du milieu sur la fissuration est proche de celui observé pour les pénétrations d'oxydes : plus la conductivité est élevée, plus les fissures sont profondes. Les milieux basiques conduisent à des profondeurs de fissures proches pour la même gamme de conductivité. Toutefois, des fissures un peu plus profondes sont observées en milieu Sb par rapport aux milieux 200SCI1b et 200SCI2b. Les profondeurs de fissures mesurées pour les milieux SCI1b et SCI2b sont très proches, bien que la quantité totale d'espèces ioniques soit 2 fois plus importante et la conductivité 30% plus élevée pour le milieu SCI2b par rapport au milieu SCI1b.

Pour le milieu 200SCI3b, une forte dispersion des résultats est observée d'un échantillon à l'autre. Des fissures sont présentes seulement sur une des 3 éprouvettes C-ring, alors que la répétabilité pour les autres milieux est plutôt bonne. Cela pourrait être dû à la morphologie discontinue des pénétrations d'oxydes détaillée précédemment, qui a pu rendre l'amorçage de fissures plus difficile dans ce milieu

que dans les autres. Les profondeurs de pénétrations d'oxyde entre les 3 C-rings dans ces conditions étaient pourtant assez similaires (Figure 193). Cependant, le chargement des éprouvettes C-ring n'est pas toujours parfait. Il est possible qu'une des éprouvettes ait été soumise à un chargement mécanique supérieur aux deux autres et donc à un niveau de contrainte suffisant pour conduire à la rupture des pénétrations d'oxyde.

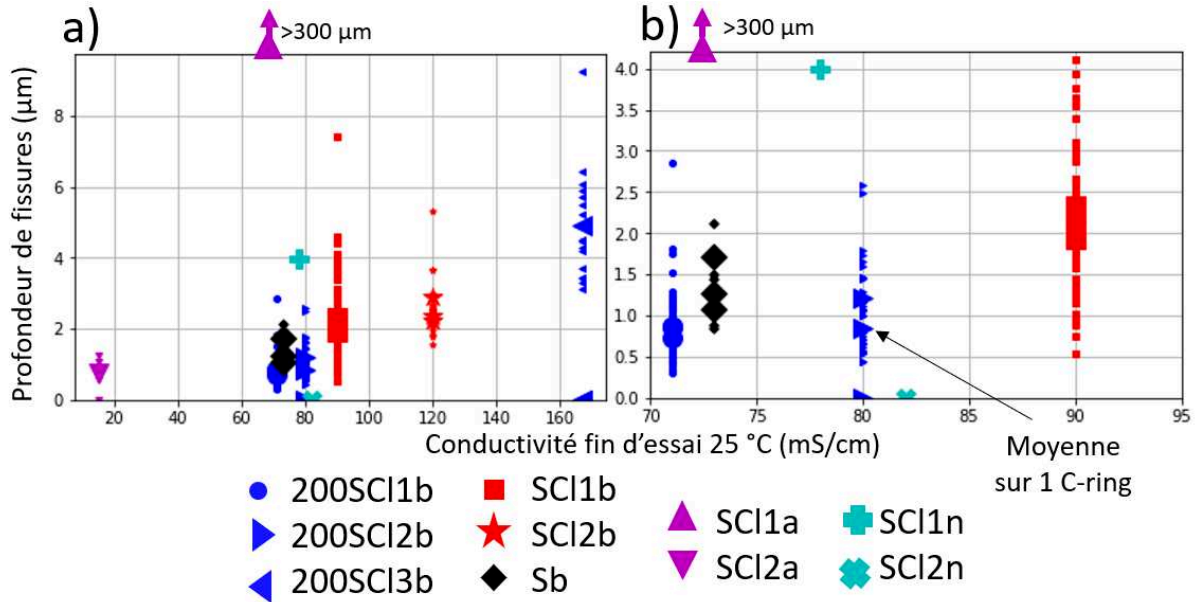


Figure 197 : a) distributions des profondeurs et profondeurs moyennes des fissures mesurées pour les éprouvettes C-ring exposées aux différents milieux en fonction de leur conductivité après 1000 h, b) zoom dans la fenêtre de conductivité 70-90 mS/cm. 3 éprouvettes C-rings ont été mises en essai dans la plupart des conditions.

A conductivité équivalente, le passage d'un pH basique à un pH neutre diminue significativement la sensibilité à la fissuration. Ainsi, après 1000 h, une seule fissure de profondeur 4 µm a été observée sur l'éprouvette exposée au milieu SCI1n. Il s'agit de celle présentée sur la Figure 196, qui a amorcé probablement sur un défaut initial. Aucune fissure n'a été observée sur l'éprouvette exposée au milieu SCI2n. Dans les milieux neutres, seul 1 C-ring sur les 3 a été caractérisé. Les autres éprouvettes exposées dans les mêmes conditions mériteraient d'être analysées afin de confirmer ce résultat.

Après 2250 h d'exposition, des fissures ont amorcé dans le milieu SCI2n. La profondeur moyenne des fissures mesurées dans les milieux SCI1n et SCI2n est égale à 4,3 et 4,4 µm, respectivement, avec des profondeurs maximales de 12,7 et 15,6 µm. Ainsi, après une durée assez longue, des fissures ont fini par amorcer et propager dans les milieux neutres.

Enfin, après 1000 h d'exposition, les fissures dans le milieu SCI1a dépassaient 300 µm de profondeur, soit 100 fois plus que dans les autres milieux. Dans le milieu SCI2a, qui avait une conductivité faible, les fissures mesuraient en général moins de 1 µm, bien que le pH de ce milieu soit équivalent à celui du milieu SCI1a. Cela met bien en évidence un très fort effet de la conductivité sur la CSC intergranulaire.

## 4.2. Éprouvettes U-bend

### 4.2.1. Milieux neutres SCIXn

Toutes les éprouvettes U-bend présentent des fissures sauf celles à l'état STT exposés au milieu SCI2n. Pour toutes celles qui ont fissuré, les profondeurs de fissure moyenne, minimale et maximale augmentent avec la durée d'essai (Tableau 62), ce qui était attendu, même si le chargement était relativement hétérogène d'une éprouvette à l'autre (Tableau 60).

Tableau 62 : profondeur de fissures sur les éprouvettes U-bend pour les états S2 et STT après 1000 et 2250 h d'exposition aux milieux SCIXn.

Matériau Milieu		Profondeur (µm)				Nombre de défauts
		Moyenne	Ecart type	Maximale	Minimale	
S2	1000	10,5	6,1	23,6	4,8	7
SCI1n	2250	12,6	8,8	53,5	1,1	61
S2	1000	6,6	4,4	14,1	2,6	10
SCI2n	2250	24,8	19,5	66,8	1,1	29
STT	1000	4,7	4,1	10,3	0,4	3
SCI1n	2250	15,5	7,3	35,6	2,9	33
STT	1000	0,0	0,0	0,0	0,0	0
SCI2n	2250	0,0	0,0	0,0	0,0	0

Très peu de fissures sont présentes sur l'état STT après 1000 h d'exposition au milieu SCI1n par rapport aux états S2. Les échantillons à l'état S2 présentant des profondeurs de fissuration bien plus importantes que l'état STT ont donc amené beaucoup plus rapidement à de la fissuration également.

L'état S2 est donc plus sensible à l'oxydation intergranulaire et à la fissuration par CSC intergranulaire que l'état STT. Les essais d'oxydation avaient bien montré que les profondeurs de pénétrations d'oxydes étaient en moyenne plus profondes sur l'état S2 que sur l'état STT (voir Figure 134).

Pour l'état S2, les profondeurs de fissuration sont du même ordre de grandeur entre les deux milieux. Pour l'état STT, aucune fissure n'ayant amorcé dans le milieu SCI2n, la sensibilité à fissuration ne semble pas comparable à celle dans le milieu SCI1n. Toutefois d'autres éprouvettes U-bend ont été mises en essai, et il serait nécessaire de toutes les observer pour vérifier si l'absence de fissure après 2250 h n'est pas spécifique à l'éprouvette observée.

#### 4.2.2. Milieu SCI1a

Dans le milieu SCI1a, de nombreux défauts intergranulaires (fissures ouvertes et « défauts fermés ») sont observés. Les profondeurs moyennes des défauts (tous confondus) sont de 15 µm et 12 µm respectivement pour les états S2 et STT, avec des profondeurs maximales de 42 et 55 µm.

Un exemple de fissure observée sur ces échantillons sont montrés sur la Figure 198 a). La Figure 198 a) présente une fissure ouverte. Une couche d'oxyde borde les deux parois de la fissure et une zone semblant témoigner de la présence de dissolution est observée près du fond de la fissure. La présence de cette zone de dissolution est assez systématique sur tous les défauts fermés et ouverts observés sur les éprouvettes U-bend exposées au milieu SCI1a.

Les distributions de profondeurs de défauts intergranulaires sont présentées sur la Figure 200. Elles montrent une majorité de défauts qui semblent « fermés » et remplis d'oxyde riche en Cr (Figure 199). Les défauts plus longs ressemblent à celui présenté sur la Figure 198 b). Les défauts fermés sont en général divisés en 4 zones : la zone 1 se situe dans la couche d'oxyde de surface. Du sulfure de Ni, de contraste plus clair, indique la position initiale du joint de grains avant oxydation. L'enrichissement en Ni et en S a été confirmé par EDS au MEB (Figure 199) comme pour les plaquettes d'oxydation (Figure 122). Dans la zone 2, qui s'étend sur 5 µm de profondeur, l'oxyde intergranulaire est d'une épaisseur constante voisine de 5 µm. Des sulfures de Ni sont visibles au centre, là où se situait initialement le joint de grains. Dans cette zone, la fissure se situe à l'interface alliage/oxyde. Dans la zone 3, l'oxyde intergranulaire devient moins épais (< 1 µm). La couche de sulfure de nickel devient de moins en moins visible à l'échelle du MEB. Enfin, dans la zone 4, l'oxyde n'est plus visible à l'échelle du MEB. La pointe du défaut est aigue. Cette morphologie de défaut semble indiquer que la fissuration se serait produite au moins en deux étapes : rupture d'un oxyde intergranulaire puis propagation du défaut, avant sa réoxydation.



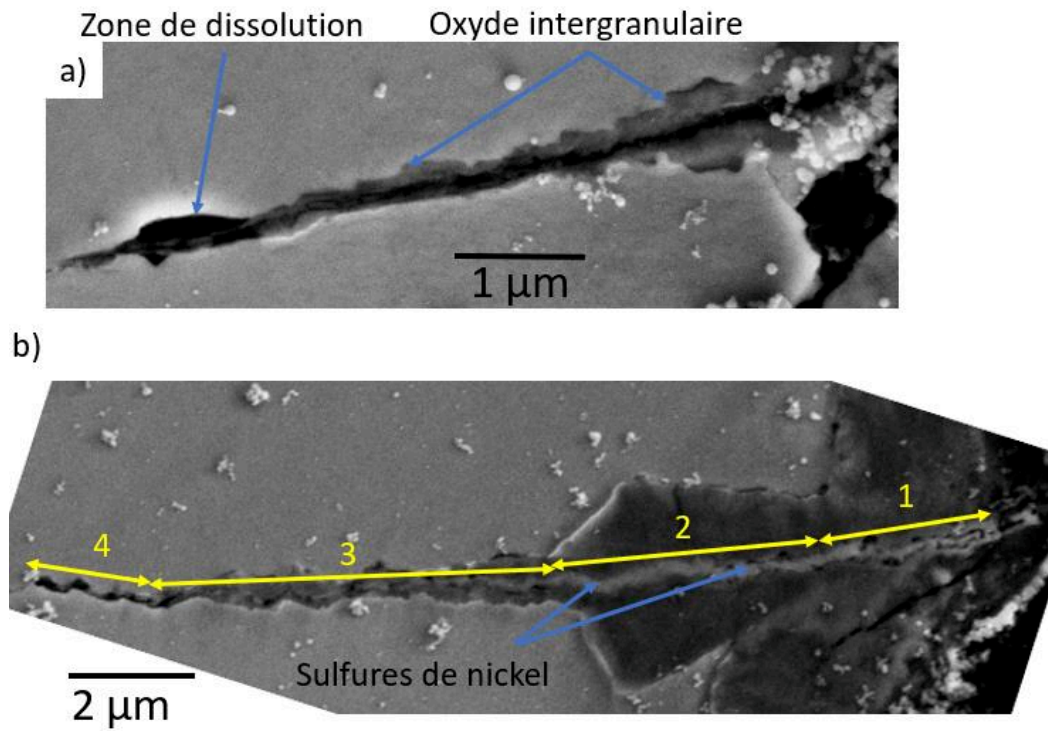


Figure 198 : a) fissure et b) défaut fermé observés sur l'éprouvette U-bend Ub-S2-1000-SCI1a

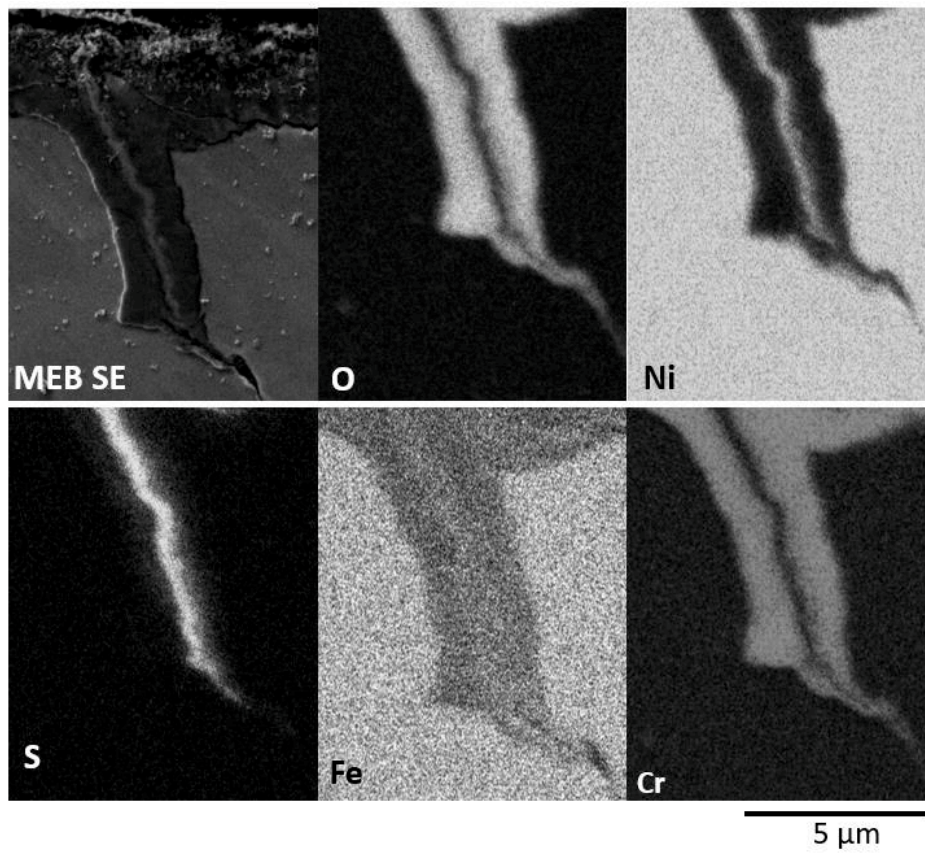


Figure 199 : image MEB SE et cartographies EDS des éléments O, Ni, S, Fe et Cr sur un défaut fermé observé sur l'éprouvette U-bend Ub-S2-1000-SCI1a.

La profondeur des défauts observés en fonction de l'abscisse projetée pour les éprouvettes U-bend exposées au milieu SC11a est présentée sur la Figure 200. Comme pour celles exposées au milieu SCIXn, les défauts les plus profonds sont situés à une abscisse d'environ 6-7 mm de l'apex et ceci de manière symétrique. Toutefois ces défauts apparaissent « fermés », comme celui présenté sur la Figure 198 b). Il est possible qu'ils se soient totalement réoxydés. Il est difficile de bien distinguer dans ce cas des pénétrations d'oxydes dont la cinétique de progression aurait été accélérée par le chargement mécanique, de fissures qui se seraient réoxydées.

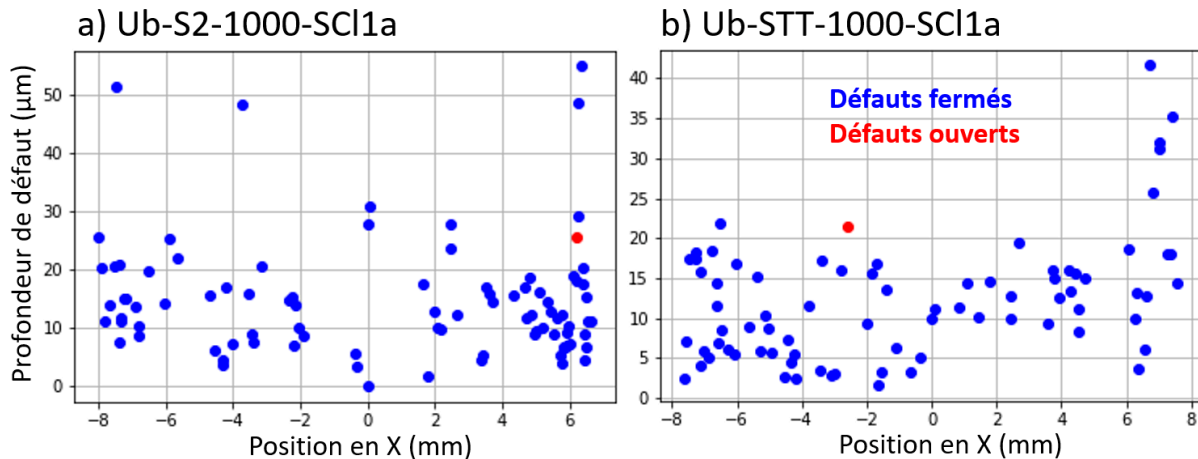


Figure 200 : profondeurs des défauts intergranulaires sur les éprouvettes U-bend à l'état a) S2 et b) STT exposées 1000 h au milieu SC11a.

## 5. Discussion des résultats de corrosion sous contrainte

### 5.1. Effet d'un chargement mécanique sur l'oxydation intergranulaire

La profondeur des pénétrations d'oxyde a été caractérisée sur les éprouvettes U-bend dans les états S2 et STT après oxydation dans les milieux neutres. La comparaison avec les plaquettes d'oxydation montre que les profondeurs d'oxydation sur les éprouvettes U-bend sont supérieures pour l'état S2 (d'un facteur 2 environ) et équivalentes pour l'état STT (Tableau 61). Cependant, il faut rappeler que les pénétrations d'oxyde observées sur les éprouvettes U-bend sont celles qui n'ont pas encore rompu, ce qui conduirait à une sous-estimation de la profondeur moyenne. Ainsi, le chargement mécanique appliqué aux éprouvettes U-bend conduit à une accélération de la cinétique d'oxydation intergranulaire. Les calculs par éléments finis réalisés sur les éprouvettes U-bend ont montré que, sur l'extrados, la déformation plastique cumulée peut atteindre 15% et la contrainte 650 MPa pour l'état STT et 500 MPa pour l'état S2 (calculs effectués à 20°C).

Les effets d'une pré-déformation, d'une contrainte appliquée et de la plasticité sur l'oxydation intergranulaire ont été étudiés par plusieurs auteurs.

Ainsi, Chen et al ont montré que seule une pré-déformation en traction supérieure à 15% avait un effet notable sur l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 en milieu primaire à 290°C et 360°C [138]. Aucun effet notable n'a en revanche été mis en évidence sur l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface à 290°C. A l'inverse, De Paula a observé la formation d'une couche d'oxyde plus fine en surface de l'acier inoxydable oxydé en milieu primaire après pré-déformation par traction à 11% et 20% mais aucun effet notable sur l'oxydation intergranulaire [113]. L'effet sur l'oxydation de surface est attribué à la présence de dislocations pouvant accélérer la diffusion du Cr vers la surface pour former un oxyde plus protecteur. Ben Mohamed [67] a observé que des cellules de dislocations proches des pénétrations d'oxydes étaient également oxydées, ce qui indique que les dislocations pourraient servir de courts-circuits de diffusion. Lozano-Perez et al [112] ont également montré sur de l'acier inoxydable 304L que la présence d'érouissage favorise l'oxydation intergranulaire.

L'application d'une contrainte dans le domaine élastique semble accélérer la croissance des pénétrations d'oxyde formées dans l'alliage 600 [138,142] et l'acier 316L [113] en milieu primaire. La présence d'une contrainte couplée à de la déformation plastique semble également accélérer fortement les phénomènes d'oxydation sur l'acier inoxydable [112,113], ce qui n'a pas été constaté par Chen sur l'alliage 600 [138]. Enfin, Bertali et al [135] ont montré que les contraintes résiduelles accélèrent l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 en milieu vapeur hydrogénée à 480°C, alors que la déformation plastique a un effet moindre.

Ainsi la littérature tend à montrer que la pré-déformation et l'application de contraintes accélèrent généralement l'oxydation intergranulaire, mais les résultats varient selon les études et selon les modes de chargement utilisés.

## 5.2. Effet de l'état de surface sur l'oxydation intergranulaire

Les éprouvettes C-ring ont été oxydées dans une grande variété de milieux basiques, ce qui permet d'estimer l'effet de la conductivité et de la composition du milieu à pH équivalent sur l'oxydation intergranulaire. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus sur les plaquettes issues de la tôle laminée et présentés dans le paragraphe 2.3.3 du chapitre 3. Ces plaquettes avaient été exposées pendant les mêmes durées aux mêmes milieux que les éprouvettes C-ring à 320°C.

La comparaison sera faite entre les tubes et les plaquettes à l'état MA qui ne présente pas d'appauvrissement intergranulaire. Cependant, avant toute comparaison, il convient de noter ici que ces deux familles de matériaux diffèrent sur plusieurs points, bien qu'il s'agisse d'alliage 600 dit MA dans les deux cas. Ainsi, l'histoire thermique des tubes est très différente de celle de la tôle. Les microstructures sont donc différentes. Une couche écrouie surmontée d'une couche à petits grains est présente en surface du tube. L'état de surface des éprouvettes C-ring est celui du tube à l'état de réception alors que les plaquettes ont été polies jusqu'à une finition OPS avant les essais d'oxydation. Dans les deux cas, le GBC est faible (0,16 pour les tubes, 0,25 pour l'état MA de la tôle) et la précipitation des carbures de chrome ne s'accompagne pas d'un appauvrissement en chrome des joints de grains. Cependant, les carbures sont plus gros dans les plaquettes que dans le tube. Enfin, pour le tube, l'oxydation intergranulaire a été étudiée sur des éprouvettes C-ring, c'est-à-dire sur des échantillons chargés mécaniquement avec une contrainte en tension à l'apex de l'ordre de 320 MPa à 320°C et une déformation plastique associée de 2 à 3%. A l'inverse, les plaquettes n'étaient pas contraintes et ne présentaient pas de déformation plastique.

Sur les plaquettes à l'état MA, tous les joints de grains observés (à l'exception de quelques-uns après 250 h d'exposition particulièrement dans le milieu Sb) étaient oxydés, quel que soit le milieu d'essai. A l'inverse, après 250 h, tous les milieux ne conduisent pas à la formation de pénétrations d'oxyde sur les éprouvettes C-ring. De plus, lorsqu'il y en a, elles sont toujours observées dans la zone plastique, où la contrainte est d'environ 320 MPa à 320°C et la déformation de 2-3%. Pas ou peu de pénétrations d'oxyde sont observées loin de l'apex et donc en deçà d'une contrainte proche de la limite d'élasticité. Pourtant, malgré les différences de microstructure et d'état de contrainte, pour un milieu donné, les profondeurs de pénétrations d'oxyde sont du même ordre de grandeur pour les plaquettes d'oxydation polies et les tubes. Mazzei et al ont noté que le polissage qualité OPS augmentait le nombre de fissures intergranulaires, et donc de pénétrations d'oxyde préalables à la fissuration à la surface (soit le nombre de sites d'amorçage) par rapport à un état de surface dit « de réception », proche de celui observé sur le tube étudié ici [83]. Ainsi la présence de la couche à petites grains et de la couche écrouie pourraient participer à réduire la densité linéique des joints de grains oxydés. Ben Mohamed et al [67] ont montré sur des tubes aplatis et polis que les couches d'oxyde interne et externe étaient plus épaisses que sur des tubes à « l'état de réception » (présentant une couche recristallisée en surface puis une couche écrouie) après oxydation en milieu  $\text{pH}_{320^\circ\text{C}}=4$  pollué au Pb. La composition des couches était également légèrement différente. Toutefois, l'aplatissement et le polissage au papier SiC 1200 ont aussi induit la présence d'une couche écrouie de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en surface qui n'est pas présente sur « l'état de réception ». L'épaisseur des couches d'oxyde n'a pas été caractérisée sur les tubes, mais les variations

avec l'effet du pH sont globalement similaires à celles observées sur les plaquettes, soit une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne avec une diminution du pH (voir Figure 118). Ainsi, l'état de surface aura un fort effet sur l'oxydation de surface, et ensuite sur l'oxydation intergranulaire. La présence d'écaillage peut faciliter la diffusion du Cr et de l'O pour former une couche d'oxyde plus protectrice, ce qui expliquerait que la densité de joints de grains oxydés sur les tubes soit inférieure à 100%. Un polissage OPS de certaines éprouvettes C-ring comme celui réalisé pour les plaquettes permettrait de vérifier si la densité de joints de grains oxydés est bien liée à la nature de l'état de surface.

### 5.3. Effet du milieu sur l'oxydation intergranulaire et la fissuration

#### 5.3.1. Effet de la conductivité

Après 250 h, aucune corrélation ne peut être établie entre la conductivité du milieu et la profondeur des défauts intergranulaires, hormis une valeur « seuil » de conductivité autour de 70 mS/cm en deçà de laquelle des pénétrations d'oxydes n'ont pas été observées (milieux 200SCI1b et Sb). Après 1000 h, la profondeur des défauts intergranulaires augmente avec la conductivité du milieu, et dépend au second ordre de la composition chimique du milieu. Sur la base de ces durées d'essais, il semble donc raisonnable de considérer que, toutes choses égales par ailleurs (pH et potentiel d'électrode), l'effet du milieu sur la sensibilité à l'oxydation et à la fissuration peut être approximé par un effet de la conductivité pour des temps suffisamment longs. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les plaquettes.

#### 5.3.2. Effet du pH

Les profondeurs moyennes de pénétrations d'oxyde mesurées sur les plaquettes d'oxydation à l'état MA et sur les éprouvettes C-ring sont comparées dans le Tableau 63 après 250 h et 1000 h pour les milieux SCI1a, SCI2n et SCI1b ayant des conductivités proches et des taux de sulfates comparables (environ 30000 ppm) mais des pH différents en fin d'essai.

Tableau 63 : comparaison des profondeurs (en  $\mu\text{m}$ ) de pénétrations d'oxyde sur les éprouvettes C-ring et les plaquettes à l'état MA (polies OPS) entre les différents milieux

Profondeur moyenne en $\mu\text{m}$		SCI1a	SCI2n	SCI1b
250h	C-ring	1,01	/	0,58
		0,94		0,68
		0,91		1,1
	Plaquettes MA	0,33	/	0,70
1000h	C-ring	/	1,17	1,71
				1,40
				1,30
	Plaquettes MA	1,45	0,36	1,47

Le pH a peu d'effet sur les profondeurs d'oxydation sur les éprouvettes C-ring après 250 h d'oxydation alors qu'elles étaient plus profondes dans le milieu SCI1b que dans le milieu SCI1a sur les plaquettes. Dans les milieux SCI2n et SCI1b, après 1000 h, les pénétrations d'oxydes sont de profondeur équivalente pour les éprouvettes C-ring, alors qu'elles sont moins profondes dans le milieu SCI2n pour les plaquettes. En revanche, bien qu'il n'ait pas été possible de discriminer les pénétrations d'oxyde non rompues parmi les défauts fermés, la densité et la profondeur des défauts (fissures et défauts fermés) observées sur les éprouvettes C-ring en milieu SCI1a suggère un fort effet d'un pH acide (toutes choses égales par ailleurs) sur l'oxydation intergranulaire qui se traduit par une sensibilité accrue à la fissuration. A l'inverse, les milieux SCI1a et SCI1b conduisent à des profondeurs moyennes équivalentes sur les plaquettes à l'état MA après 1000 h.

Ainsi, l'effet du pH sur l'oxydation intergranulaire est sensiblement différent entre les éprouvettes C-ring et les plaquettes, en particulier pour le milieu SCI1a. Si les tendances sont globalement les mêmes pour

les pH neutres et basiques, un pH acide conduit à une sensibilité à la fissuration et donc probablement à l'oxydation intergranulaire accrue pour les éprouvettes C-ring contrairement aux plaquettes. Cette différence pourrait s'expliquer par la différence d'état de surface entre les deux matériaux.

#### 5.4. Estimation des vitesses de fissuration sur les éprouvettes C-ring et U-bend

Des fissures de profondeurs équivalentes ont été observées sur les éprouvettes U-bend exposées respectivement 1000 h dans le milieu SCI1a et 2250 h dans le milieu SCI2n. De plus, dans le milieu acide SCI1a, les fissures observées sur les éprouvettes C-ring sont beaucoup plus profondes que dans les autres milieux (Tableau 64).

D'après la bibliographie [6,48,152], la vitesse d'avancée de fissure, calculée comme la profondeur de la fissure principale divisée par le temps d'essai, serait environ 10 (respectivement 50) fois plus élevée à pH=4 qu'à pH=6 (respectivement pH=7), à 320°C et à conductivité constante. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les résultats obtenus sur les éprouvettes C-ring puisqu'une profondeur maximale de fissure de 7 µm est mesurée dans le milieu SCI1b (pH<sub>320°C</sub> = 7,3) contre 500 µm dans le milieu SCI1a (pH<sub>320°C</sub> = 4,7) après 1000 h d'exposition. En milieu SCI1a, la vitesse d'avancée de fissure est donc de l'ordre de 0,5 µm/h, soit dans l'ordre de grandeur attendu pour la fissuration de l'alliage 600 dans ce milieu acide selon Combrade et al [6].

Les vitesses d'avancée de fissure ont été estimées pour les éprouvettes U-bend et C-ring testées dans des conditions similaires, à savoir 1000h dans les milieux SCI1a et SCI2n. Il est intéressant de noter que des tendances différentes sont obtenues selon la géométrie de l'éprouvette et/ou le matériau étudié. Ainsi, des vitesses d'avancée de fissure comparables sont obtenues indépendamment du pH pour les éprouvettes U-bend alors qu'un facteur 100 est observé entre les milieux SCI1a et SCI2n pour les éprouvettes C-ring. De plus, à milieu équivalent, un écart d'un facteur 10 est obtenu (dans un sens ou dans l'autre) entre les deux types d'essais.

Tableau 64 : profondeurs de fissures maximales dans les U-bends et les C-rings exposés aux milieux SCI1a 1000 h et SCI2n 2250 h.

Essai	Profondeur max U-bend S2 (µm)	Vitesse de fissuration U-bend (µm/h)	Profondeur max C-ring 600MA (µm)	Vitesse de fissuration C-ring (µm/h)	Vitesse de fissuration de référence (µm/h) [6]	Rapport profondeur U-bend/C-ring
SCI1a 1000h	40	0,04	500	0,5	0,1	0,08
SCI2n 2250h	70	0,03	15	0,007	0,01	4,7

Les niveaux de contraintes en surface des éprouvettes C-ring sont d'environ 320 MPa à 320°C, contre 500 MPa à 20°C sur les éprouvettes U-bend à l'état S2, ce qui correspondrait à une contrainte de l'ordre de 450 MPa à 320°C (en supposant qu'il n'y ait pas de relaxation isotherme). Le chargement est donc plus important pour les éprouvettes U-bend, mais les matériaux sont très différents et la comparaison d'une éprouvette à l'autre est donc difficile.

Toutefois, il faut noter que les ressorts des éprouvettes U-bend exposées au milieu SCI1a avaient commencé à fissurer, ce qui a pu induire une diminution de la contrainte imposée, alors que les éprouvettes étaient toujours sous tension. Ainsi, il serait intéressant de compléter ces observations pour voir si les écarts observés s'expliquent par un effet de géométrie de l'éprouvette (et donc un effet de contrainte et de déformation) et/ou un effet du matériau.

#### 5.5. Amorçage de fissures sur les éprouvettes C-ring

Les distributions des profondeurs des défauts intergranulaires (pénétrations d'oxydes et fissures) sont représentées sur les Figure 201 pour 250 h et Figure 202 pour 1000 h pour tous les milieux basiques ayant conduit à de la fissuration. Pour chaque milieu, le nombre total de défauts observés sur les 3

éprouvettes C-rings est indiqué, en cumulant les résultats sur les 3 éprouvettes testées dans les mêmes conditions. Les longueurs de surface analysée ne sont pas strictement les mêmes pour toutes les éprouvettes C-ring mais restent du même ordre de grandeur (environ 8 mm d'étendue inspectée). Ainsi, le nombre de défauts indiqué ne reflète pas exactement la densité de défauts pour les différents milieux. De plus, certains milieux (notamment le 200SCI3b) présentent trop de défauts pour être tous mesurés. Le choix a été fait de prendre environ 100 défauts intergranulaires sur toute l'étendue observée, si le nombre de défauts paraissait trop important.

Sur les Figure 201 et Figure 202, 20 classes sont représentées pour les profondeurs, comprises entre 0 et 8  $\mu\text{m}$ , soit une largeur de classe de 400 nm. Les résultats après 250 h s'arrêtent à 3  $\mu\text{m}$ , mais les classes considérées sont les mêmes que sur la Figure 202 pour 1000h. La barre est centrée sur la valeur la plus faible de la classe.

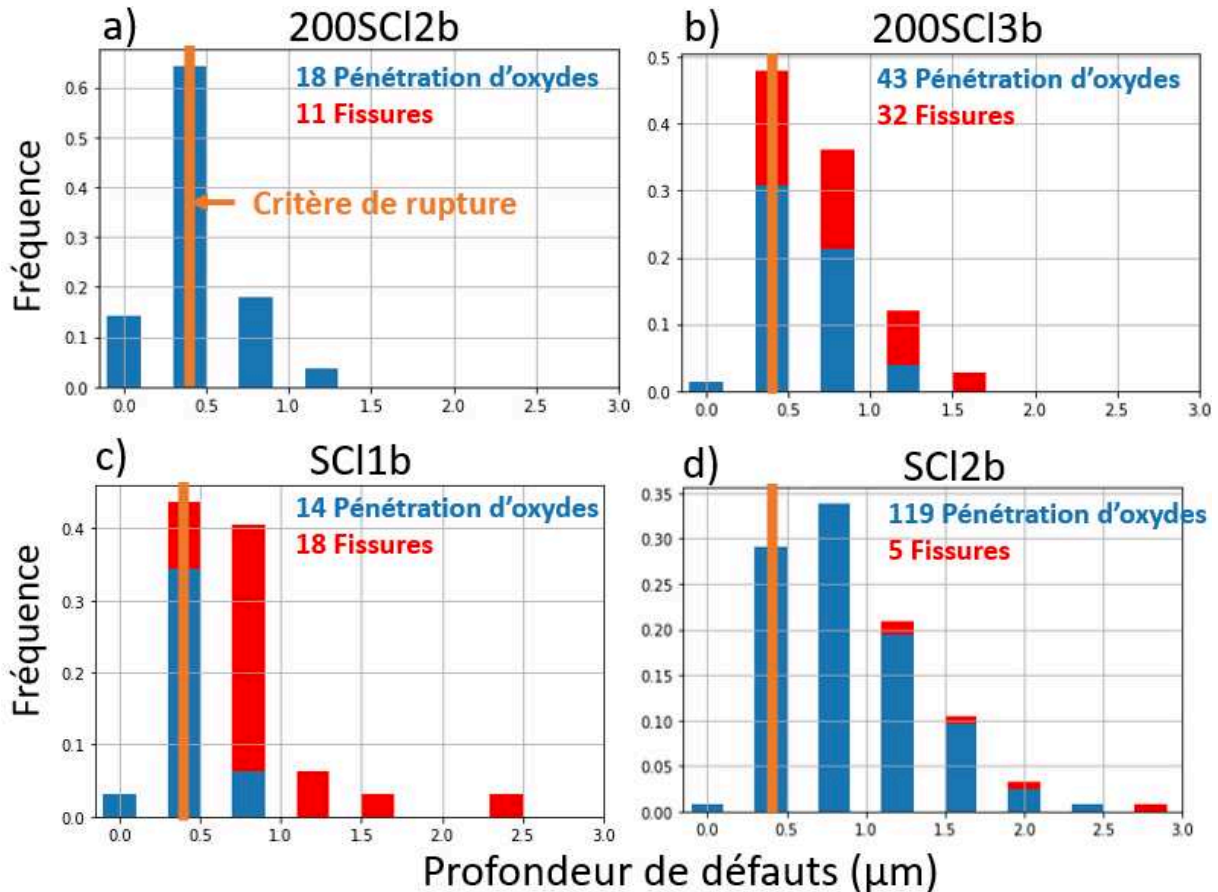


Figure 201 : distribution des profondeurs de fissures et de pénétrations d'oxyde dans les différents milieux basiques après 250 h (1<sup>ère</sup> classe 0-400 nm, 20 classes, position de la barre centrée sur la valeur minimale de la classe) sur les éprouvettes C-ring en alliage 600MA (U442). Seuls les milieux ayant conduit à de l'oxydation intergranulaire et/ou de la fissuration sont représentés

A partir de ces graphes, il est difficile d'identifier une valeur unique de profondeur d'oxyde intergranulaire au-delà de laquelle la fissuration devient possible. Ainsi, aucune fissure n'a amorcé après exposition au milieu 200SCI2b alors que la profondeur maximale d'oxydation est 1,3  $\mu\text{m}$ . A l'inverse, des fissures de 400 à 800 nm sont observées dans les milieux 200SCI2b et SCI1b, alors que la fissure la plus courte dans le milieu SCI2b est supérieure à 1,2  $\mu\text{m}$ . Les éprouvettes exposées à ce milieu présentent un nombre réduit de fissures alors que les pénétrations d'oxyde intergranulaires sont nombreuses et profondes. Ainsi, après 250 h, les fissures ne sont pas forcément plus nombreuses dans les milieux où les pénétrations d'oxydes sont les plus nombreuses et les plus profondes. Le critère rupture déterminé dans le chapitre précédent donne une profondeur d'oxydation critique de 560 nm sur les éprouvettes exposées au milieu SCI2b et Sb. Les milieux 200SCI3b et SCI1b satisfont donc ce critère en profondeur d'oxydation, avec des fissures dans la gamme 400-800 nm contrairement au milieu SCI2b.

La Figure 202 représente les distributions de profondeurs de pénétrations d'oxyde et de fissures après 1000 h d'essai.

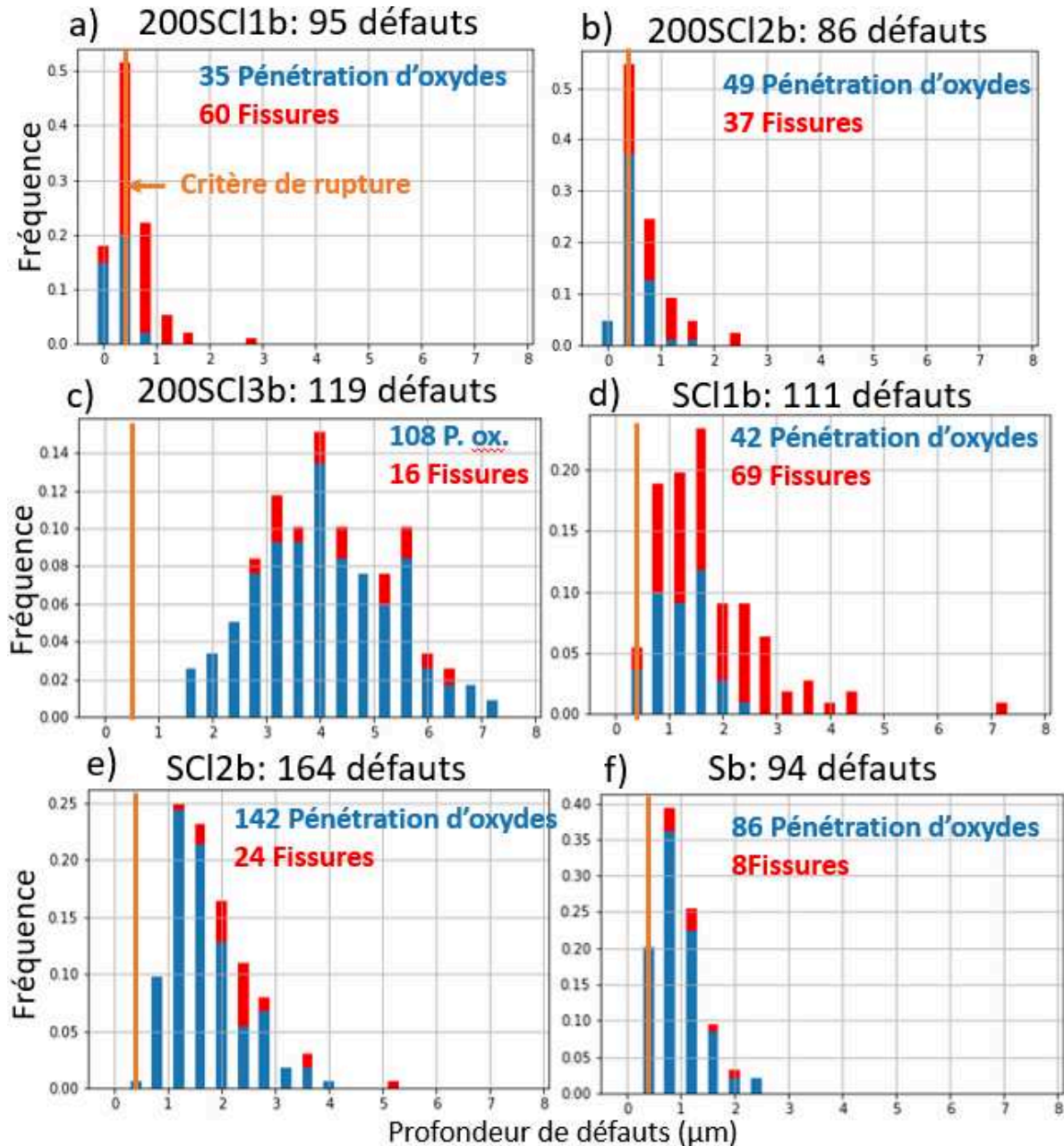


Figure 202 : distribution des profondeurs de fissures et de pénétrations d'oxydes (1<sup>ère</sup> classe 0-400 nm, 20 classes, position de la barre centrée sur la valeur minimale de la classe) sur les éprouvettes C-ring en alliage 600MA (U442)

Dans la plupart des milieux, la profondeur minimale de fissure est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Pour le milieu 200SCI3b, une profondeur minimale de fissure égale à 2,57  $\mu\text{m}$  a été observée. Les éprouvettes C-ring exposées à ce même milieu présentaient pourtant des fissures peu profondes (400 à 800 nm) après 250 h. Il n'est donc pas à exclure que, dans ce milieu, des fissures aient amorcé rapidement et se soient totalement remplies d'oxyde au cours du temps. Elles pourraient alors être confondues avec des pénétrations d'oxyde après 1000 h d'essai.

Après 250 h d'essai, tous les milieux ne conduisent pas à la formation de pénétrations d'oxyde ou de fissures sur les éprouvettes C-ring. A l'inverse, après 1000 h d'exposition, des pénétrations d'oxydes et

des fissures sont observées sur tous les C-rings, sauf dans les milieux 200SCI3b, 200SCI2b et SCI2n où certains C-rings ne présentaient parfois pas de fissures. Comme pour 250 h, ce n'est pas dans les milieux où les pénétrations d'oxyde sont les plus profondes qu'il y a le plus de fissures. En effet, dans les milieux 200SCI3b et SCI2b, il y a assez peu de fissures par rapport au nombre de pénétrations d'oxydes (moins de 20%), alors que ces milieux présentent les pénétrations d'oxydes les plus profondes.

Dans les milieux basiques, trois points importants sont donc mis en évidence :

- Les éprouvettes C-ring ne présentant pas de pénétrations d'oxyde ne fissurent pas.
- Les fissures les plus courtes ont des profondeurs de l'ordre de 400-800 nm, ce qui est bien du même ordre de grandeur que le critère d'amorçage de 560 nm défini sur les éprouvettes de traction in-situ au MEB.
- Certains milieux ne présentent aucune fissure dans cette gamme de profondeur mais uniquement des fissures plus longues, ce qui laisse supposer soit que les fissures amorcées se sont remplies d'oxyde, soit que l'amorçage est plus difficile dans ces milieux et sur cet état métallurgique. De nombreux éléments pourraient influencer l'amorçage comme la nature de la couche d'oxyde au-dessus des pénétrations d'oxydes [223], la présence de pores aux interfaces métal/oxydes intergranulaires [117,225], éventuellement la présence d'appauvrissement en chrome ou la présence de carbures qui aura un effet sur la largeur de l'oxyde ou la présence de ces pores [117], ou encore la ségrégation d'espèces aux joints de grains et aux différents interfaces [133] qui pourraient les fragiliser.

#### **Fissuration dans le milieu acide :**

D'un point de vue de cinétique, le milieu SCI1a apporte également des informations intéressantes. Pour ce milieu, une exposition de 250 h a seulement conduit à des pénétrations d'oxydes de profondeur de l'ordre du micron. Entre 0 et 250 h, l'oxydation intergranulaire se fait à une cinétique légèrement supérieure mais proche de celle observée dans les milieux basiques (Tableau 63). Après 750 et 1000 h, des fissures microns ont amorcé puis propagé sur plusieurs centaines de microns en milieu acide, alors que dans tous les autres milieux, ces fissures faisaient moins de 10  $\mu\text{m}$  de profondeur après 1000 h d'exposition. Ainsi l'effet du pH sur l'oxydation semble limité à moins d'un facteur 2 entre les conditions des pH basiques et acides (à conductivité équivalente, SCI1b/SCI1a 1000h). Concernant la vitesse de fissuration (en excluant la phase d'incubation), le pH a eu un effet accélérateur de plus de 10 dans les mêmes conditions.

## **6. Application du modèle local de CSC aux éprouvettes C-ring**

Un des objectifs de la thèse est de valider le scénario de fissuration décrit par le modèle local avec une étape d'incubation qui correspond à de l'oxydation intergranulaire, puis l'amorçage de fissure par la rupture d'un joint de grains oxydé, et la propagation de la fissure.

Comme précisé, la présence de pénétrations d'oxydes semble nécessaire pour permettre l'amorçage de fissure, ce qui est un premier élément pour supporter le fait que l'incubation se fait bien par l'oxydation intergranulaire.

### **6.1. Application du modèle d'oxydation aux C-rings**

La cinétique d'oxydation intergranulaire identifiée précédemment (Équation 19 et Tableau 45) sur la tôle à l'état MA (c'est-à-dire sans appauvrissement en chrome des joints de grains) a été appliquée aux éprouvettes C-ring oxydées au laboratoire dans les différents milieux. Nous rappelons que ces éprouvettes ont été prélevées dans des tubes représentatifs de tubes de générateur de vapeur alors que le modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire développé dans le chapitre 4 a été identifiée sur des plaquettes « modèles ». Pour rappel, le GBC des tubes est de 16% et la taille des carbures de 131 nm. Les différences majeures entre les plaquettes et les tubes de GV pouvant influencer l'oxydation intergranulaire sont rappelées dans le paragraphe 5.2 de ce chapitre. En particulier, il sera considéré,



dans une première approche, que le chargement mécanique appliqué aux C-rings (déformation de 2-3%, contrainte de 320 MPa) n'a pas d'effet sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Ensuite, il est important de noter que les pénétrations d'oxydes observées sur les éprouvettes C-rings sont celles qui n'ont pas fissuré, ce qui pourrait conduire à une sous-estimation de la cinétique d'oxydation intergranulaire. En effet, il est probable que les pénétrations d'oxydes les plus longues aient fissuré.

Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure 203. La prédiction des profondeurs maximales est conservatrice, sauf pour le milieu SCI1n et pour le milieu 200SCI3b pour deux éprouvettes. Pour les valeurs moyennes, un facteur multiplicateur d'environ 2 est observé entre les valeurs prédites et les valeurs observées, comme ce qui avait été obtenu pour l'état MA (Figure 141). Ainsi, l'application du modèle d'oxydation intergranulaire aux éprouvettes C-ring mène à des résultats conservatifs pour la grande majorité des conditions testées.

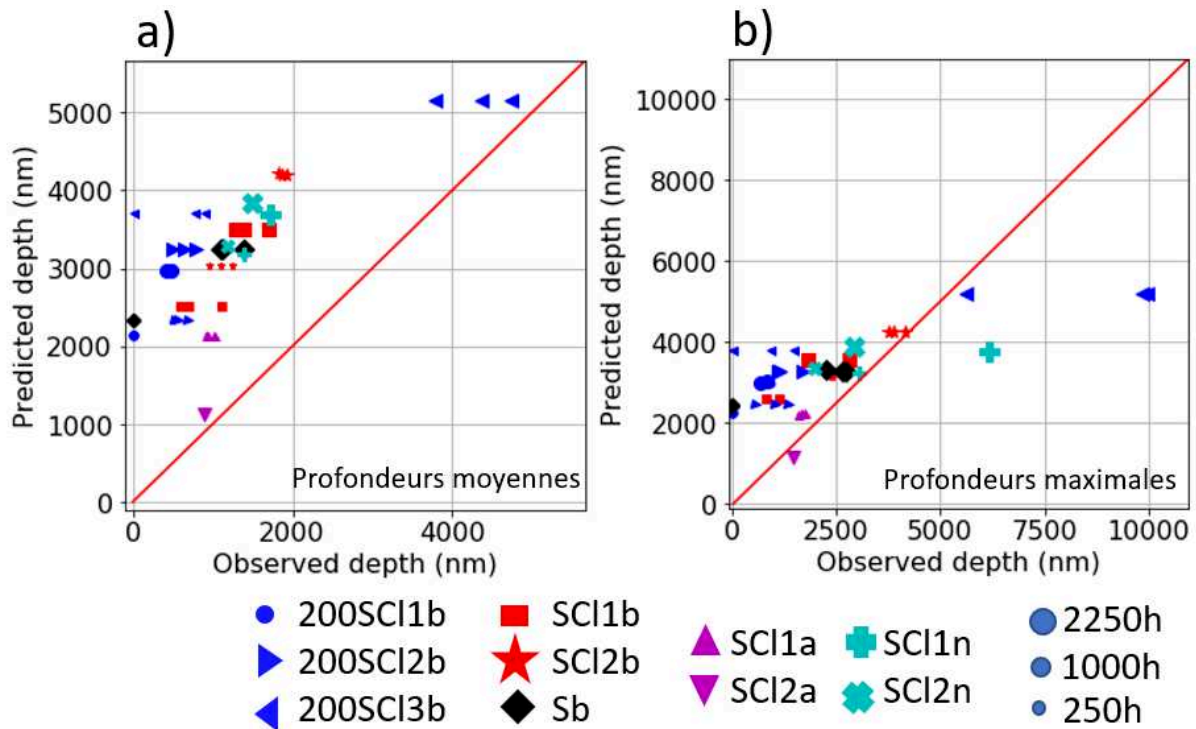


Figure 203 : application du modèle d'oxydation intergranulaire aux éprouvettes C-rings en alliage 600 MA, comparaisons entre les profondeurs a) moyennes et b) maximales mesurées et simulées avec le jeu de paramètres identifié au chapitre 4. Simulation réalisée sur 200 joints de grains.

Un effet du pH sur la cinétique d'oxydation intergranulaire n'a pas été constaté entre les milieux basiques et neutres après 1000h, et il est assez faible entre les milieux SCI1a et SCI1b après 250h. Après 1000h, étant donné qu'il est difficile de s'assurer si les défauts observés seraient des pénétrations d'oxydes ou des fissures réoxydées, aucune conclusion ne peut être faite sur l'effet du pH entre le milieu acide et les milieux neutres et basiques après 1000h d'essai. Comme les plaquettes à l'état MA, le pH n'a pas été pris en compte dans un premier temps dans la modélisation de l'oxydation intergranulaire des C-rings. Des essais d'oxydation sans application de contraintes qui pourraient générer des fissures seraient nécessaire pour bien s'assurer du rôle joué par le pH sur l'oxydation intergranulaire des tubes de générateurs de vapeur. Le fait de ne pas considérer d'effet du pH sur les C-rings semble moins dommageable que sur les plaquettes d'oxydation. Notamment, les profondeurs d'oxydation observées dans les milieux SCIXn sont globalement équivalentes à celles dans le milieu SCI1b, et les prédictions rendent compte de cela également (avec la surestimation d'un facteur 2 des valeurs moyennes).

Pour conclure, le modèle d'oxydation intergranulaire développé du côté secondaire à partir d'une base de données expérimentales acquises sur des matériaux « modèles » semble assez efficace et

conservatif pour prévoir l'oxydation intergranulaire des tubes de générateur de vapeur, sauf dans le milieu avec la plus forte conductivité. Rien ne peut être conclu pour le milieu SC11a sur la prédiction des profondeurs de pénétrations, devant la difficulté posée par l'identification des défauts intergranulaires « fermés » observés. Des essais et analyses supplémentaires permettraient de mieux vérifier l'adéquation du modèle d'oxydation développé sur la tôle à des tubes de générateur de vapeur. Ainsi, des morceaux de tubes non chargés à l'état « de réception » et polis OPS pourraient être oxydés pour évaluer l'effet de l'état de surface et du chargement mécanique sur l'oxydation intergranulaire. Des morceaux de tubes à l'état TT pourraient également être oxydés pour confirmer les résultats obtenus sur l'effet des carbures de chrome sur la cinétique d'oxydation.

Ce modèle d'oxydation peut être utilisé avec deux perspectives :

- L'oxydation intergranulaire constituant la phase d'incubation du modèle de CSC, la bonne prévision de la cinétique d'oxydation intergranulaire dans les premières phases de l'exposition au milieu (identifiées comme étant comprises entre 0 et 1000h dans les différents milieux testés) est importante.
- L'objectif à long terme est de pouvoir utiliser le modèle pour prévoir les cinétiques d'oxydation sur tubes industriels, ce qui implique des durées d'exposition beaucoup plus longues (>200 000 h) que celles investiguées ici. Ainsi, le modèle doit a minima rendre compte des tendances de l'oxydation intergranulaire dans les différents milieux pour des très longues durées d'exposition. Cela permettrait éventuellement de recouper différentes informations entre la chimie supposée du milieu et les cinétiques de dégradation. Cependant, cela reste très délicat dans les zones confinées du circuit secondaire.

## 6.2. Zones d'amorçage et profondeurs minimales de fissures sur les éprouvettes C-ring

Le chapitre 5 a permis de mettre en évidence un fort lien entre contrainte intergranulaire, limite d'élasticité et profondeur d'oxydation pour prévoir l'amorçage de fissures, défini comme la rupture d'un joint de grain oxydé. L'Équation 33 rappelle la relation établie entre ces 3 paramètres, équation qui a été déduite de l'analyse d'amorçage de fissures dans des milieux secondaires et dans le milieu primaire pour plusieurs matériaux.

$$\sigma - R_{p0.2} = \frac{0.5}{\sqrt{\pi \times p_{ox}}} - 142 \quad \text{Équation 33}$$

L'objectif de cette partie est de confirmer ou d'infirmer l'adéquation entre les niveaux de contraintes calculés et les profondeurs de fissures minimales observées sur les éprouvettes C-ring.

### 6.2.1. Estimation des contraintes intergranulaires sur l'éprouvette C-ring

Sur les éprouvettes C-ring, des fissures ont été observées jusqu'à une distance de 4 à 5 mm (projetée en abscisse) par rapport à l'apex (cf paragraphe 2.2 de ce chapitre), là où la contrainte est proche de la limite d'élasticité. Ces niveaux de contraintes sont globaux, mais pour l'étude de la CSC il est important d'estimer les contraintes intergranulaires permettant d'amorcer des fissures à l'échelle locale d'un joint de grains. Pour cela, la méthode de calculs d'agrégats polycristallins développée dans la partie sur l'amorçage (cf. paragraphe 2.3 du chapitre 5) a été appliquée au matériau constituant les éprouvettes C-ring. Les paramètres des lois visco-plastiques détaillées dans le paragraphe 2.2 du chapitre 5 pour les tubes en alliage 600 MA sont présentés dans le Tableau 65. Pour la suite, il sera supposé que la distribution des contraintes intergranulaires est identifiable à la distribution des contraintes dans l'agrégat, comme cela a été fait dans le chapitre 5, sur la base du fait que les valeurs extrêmes de contraintes sont présentes aux joints de grains.

Tableau 65 : paramètres des lois de plasticité cristalline pour la coulée de l'alliage 600 MA (U442) à 320°C

N	K	C	D	R0	Q	B	H
4	10	2001,11	7,24	102,56	75,00	0,84	1

De la même manière que précédemment, l'écart-type des contraintes dans l'agrégat a été calculé en fonction de la contrainte globale en utilisant l'Équation 27. Pour le tube en alliage 600 MA (U442), les paramètres retenus sont  $s_1=0,165$ ,  $s_2=0.02$  et  $s_3=100$ . L'écart-type est tracé dans la gamme 0-350 MPa, la contrainte de Von Mises n'excédant pas 320 MPa en surface des éprouvettes C-ring (Figure 204).

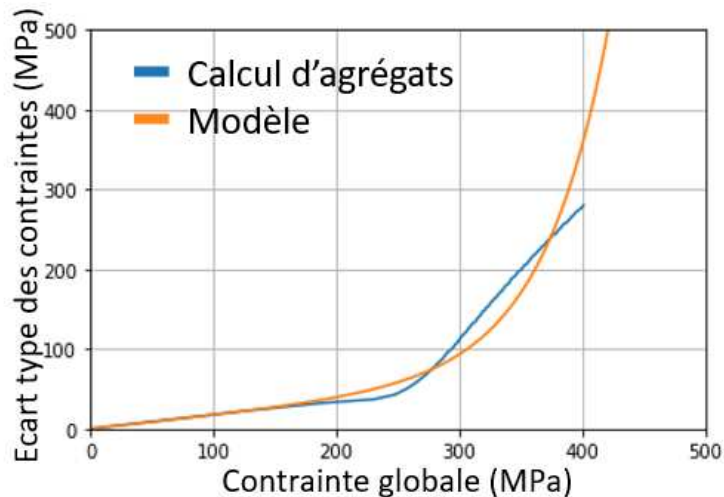


Figure 204 : écarts-types des contraintes intergranulaires en fonction de la contrainte moyenne appliquée à un agrégat de 172 grains pour les tubes en alliage 600 MA (U442). La courbe bleue correspond à la courbe extraite du calcul d'agrégat, la courbe orange à une loi modèle reliant contrainte moyenne et écart-type des contraintes dans l'agrégat décrite dans l'Équation 27.

Le lien entre l'écart-type des contraintes intergranulaires et la contrainte moyenne étant connu, il est possible d'estimer en chaque nœud du maillage en surface de l'éprouvette dans quelle gamme les contraintes intergranulaires vont évoluer. Cette opération est en fait réalisée automatiquement par le code de simulation de la CSC (paragraphe 4.5.5 du chapitre 1 sur le fonctionnement de Code Coriolis) dans la phase d'amorçage. Afin d'essayer d'approcher qualitativement les niveaux de contraintes intergranulaires présents sur le C-ring, la Figure 205 présente la distribution des contraintes dans un agrégat de 172 grains (la distribution des contraintes intergranulaires est supposée équivalente à celle dans l'agrégat, voir paragraphe 2.3 du chapitre 5) avec une contrainte moyenne de 280 MPa. Sur cette figure ont été positionnés 3 intervalles de confiance : 63% ( $\sigma + \text{std}(\sigma)$ ), 95% ( $\sigma + 2\text{std}(\sigma)$ ), et 99% ( $\sigma + 3\text{std}(\sigma)$ ) ( $\text{std} =$  « standard deviation », écart-type en français). Ainsi, en tirant aléatoirement des valeurs de contraintes intergranulaires dans cette distribution, elles auront plus ou moins de probabilité de se trouver dans chacun de ces intervalles. Autrement dit, la probabilité est plus élevée de tirer des valeurs proches de la moyenne que dans les queues de distribution.

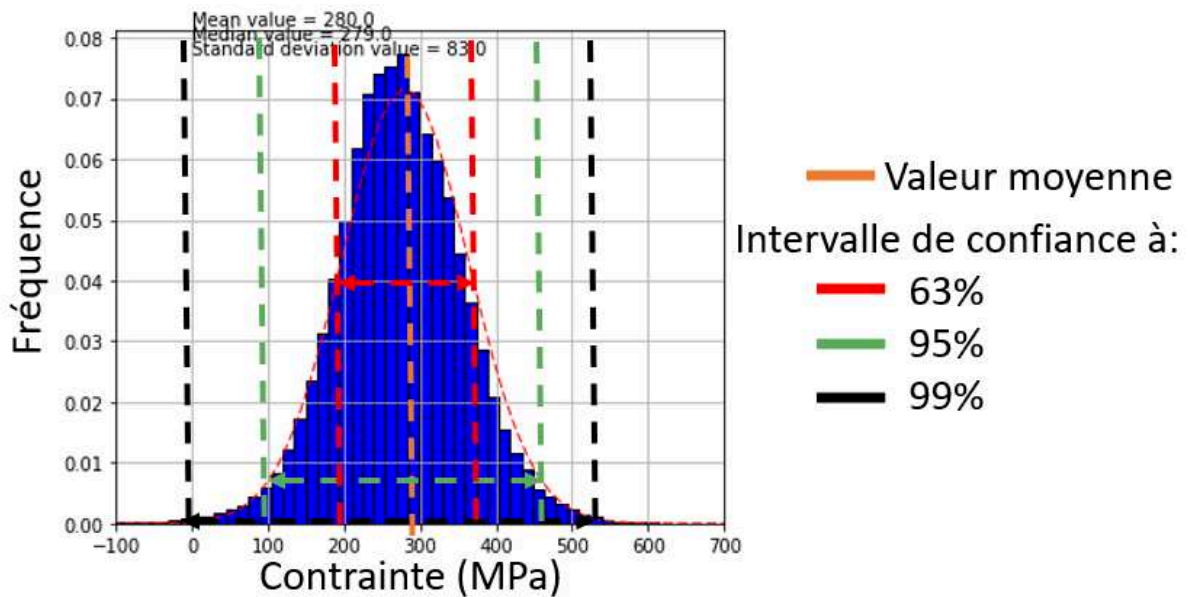


Figure 205 : exemple de répartition des contraintes dans un agrégat polycristallin pour la coulée des tubes en alliage 600MA (U442) avec une contrainte moyenne de 280 MPa

### 6.2.2. Critère d'amorçage

Dans le Code Coriolis, des joints de grains modèles sont simulés à partir des données matériaux (rayon des carbures et GBC) comme décrit dans le 4.5.5 du chapitre 1. Les joints de grains seront oxydés selon leur composition (position des carbures, présence éventuelle de zones appauvries) et la cinétique d'oxydation de chacune des phases présentes.

Des valeurs de contraintes intergranulaires vont être tirées aléatoirement dans la distribution (Figure 205) et attribuées à chaque joint de grains simulé. Ainsi, les niveaux de contraintes maximaux qui seront atteints peuvent être estimés pour les différents intervalles de confiance. En effet, en tirant aléatoirement 10 valeurs dans la distribution des contraintes intergranulaires, il est plus probable de tirer des valeurs proches de la moyenne que proche des queues de distribution, d'où l'intérêt de tracer les différents intervalles de confiance. La Figure 206 a) représente les profils des contraintes intergranulaires maximales qui pourraient être atteintes pour chacun des intervalles de confiance ainsi que le profil de la contrainte moyenne de von Mises sur l'extrados d'une éprouvette C-ring.

Le profil de la profondeur d'oxydation minimale à atteindre pour qu'il y ait fissuration pour chaque intervalle de confiance considéré est calculé à partir de l'Équation 33 et tracé sur la Figure 206 b). Chaque niveau de contrainte est associé à une profondeur d'oxydation critique, obtenue par l'Équation 33 (avec un  $Rp_{0.2}=290$  MPa à 320°C pour les tubes en alliage 600 MA-U442). La Figure 206 b) montre qu'en étant très conservatif (intervalle de confiance à 99%), des fissures de 200 à 400 nm pourraient apparaître entre l'apex et la limite de la zone plastique. Ainsi, ces résultats qualitatifs indiquent que des fissures de 200-300 nm pourraient amorcer, ce qui a été observé sur certains C-rings. Sur d'autres éprouvettes, l'ordre de grandeur des profondeurs de fissure était plutôt proche du  $\mu\text{m}$  que de la centaine de nm, ce qui semble plutôt cohérent avec une approche moins conservatrice qui supposerait que lors de l'attribution aléatoire des contraintes intergranulaires aux joints de grains, les valeurs choisies soient plutôt proches de la moyenne (dans l'intervalle  $\sigma + \text{std}(\sigma)$ ) et que des pénétrations d'oxyde de 800 nm-1  $\mu\text{m}$  pourraient alors amorcer d'après le critère d'amorçage défini dans l'Équation 33. Ainsi le critère d'amorçage identifié dans le chapitre 5 (Équation 33) semble assez efficace pour prévoir l'amorçage de fissures de CSC par la rupture d'un joint de grains oxydés sur les éprouvettes C-ring, même pour les profondeurs les plus courtes.

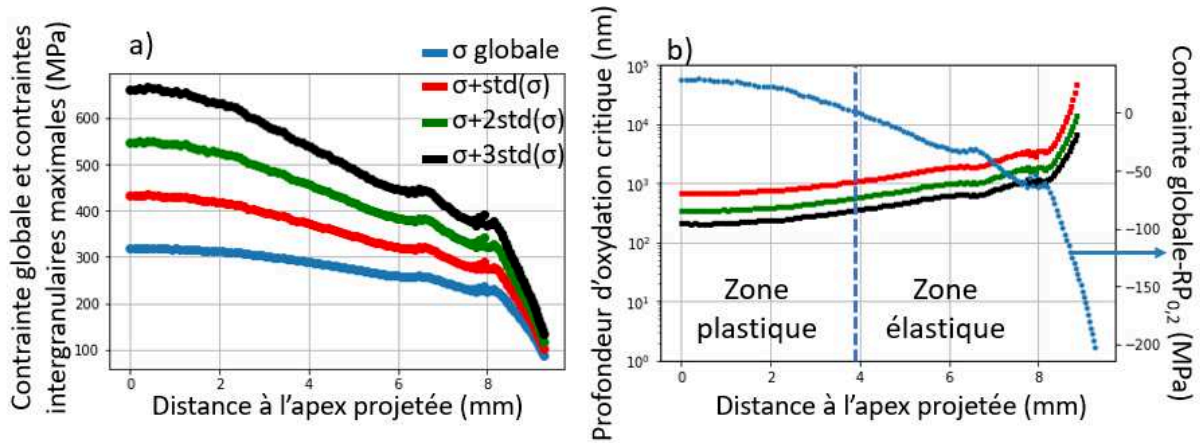


Figure 206 : a) profil de la contrainte de Von Mises et des contraintes intergranulaires maximales pour l'intervalle de confiance considéré sur l'extrados de l'éprouvette C-ring. Intervalles de confiance à 63% (1 écart-type= $\text{std}$ ), 95% (2 écarts-types) et 99% (3 écarts-types) et b) profondeur d'oxydation minimale à atteindre pour amorcer des fissures et différence entre la contrainte globale et la limite d'élasticité à 320°C sur le C-ring en alliage 600 MA (U442).

Toutefois, une simulation de l'oxydation intergranulaire sur 20 joints de grains pour les tubes montre qu'une profondeur de 300 nm serait atteinte selon le modèle d'oxydation intergranulaire produit en moins de 10h, et de 800 nm entre 10 et 30h (Figure 207). Ainsi, selon le critère d'amorçage précédent couplé au modèle d'oxydation intergranulaire, l'amorçage de fissures pourraient se produire dans les premières dizaines d'heures. Or, des pénétrations d'oxydes et donc des fissures n'ont pas été observées sur toutes les éprouvettes C-ring après 250h. Ainsi, des essais complémentaires sont nécessaires pour mieux quantifier la cinétique d'oxydation sur l'alliage 600 pour des durées plus courtes que 250h sur les plaquettes, ce qui permettra de mieux prévoir la durée réelle d'amorçage de fissures. Pour les éprouvettes C-ring, certains milieux (200SC11b, Sb) ne conduisent pas à la formation de pénétrations d'oxyde après 250h. Des durées intermédiaires, entre 250 et 1000h, pourraient être testées, ainsi que des essais sur des éprouvettes polis OPS pour des durées inférieures à 250h afin de vérifier si la présence de la couche à petits grains a un effet retardateur sur l'oxydation intergranulaire.

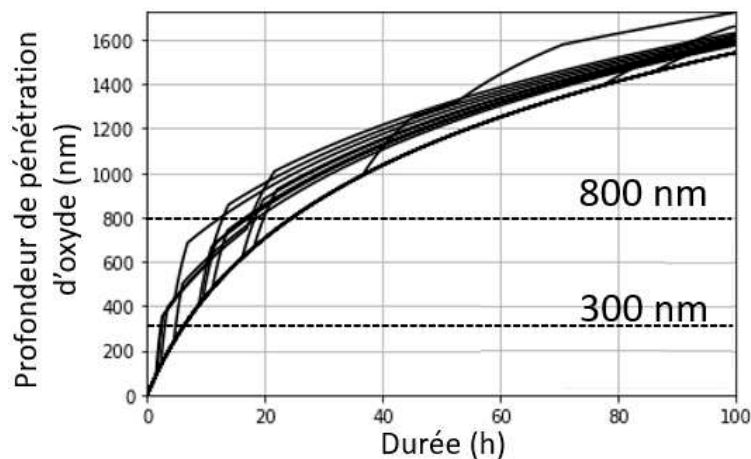


Figure 207 : simulation de l'oxydation intergranulaire pour 20 joints de grains sur le tube en alliage 600 MA (U442), avec un GBC=16% et une taille moyenne de carbures de 131 nm. La conductivité du milieu simulé est de 70 mS/cm à 25°C.

### **6.3. Conclusion sur les éprouvettes de CSC**

L'oxydation intergranulaire et la sensibilité à la fissuration d'éprouvettes C-ring issues d'un tube en alliage 600 MA représentatif d'un tube de générateur de vapeur et d'éprouvettes U-bend usinées à partir de la tôle laminée à l'état STT et S2 ont été étudiées dans ce chapitre.

Pour la tôle, un effet accélérateur du chargement mécanique sur la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'état S2 a été mis en évidence alors qu'aucun effet n'a été observé, a priori, pour l'état STT. Il convient cependant de rappeler que les pénétrations d'oxyde visibles sur les éprouvettes U-bend sont celles n'ayant pas conduit à l'amorçage de fissures, ce qui tend probablement à sous-estimer la profondeur moyenne déterminée pour ces éprouvettes. A l'inverse, les profondeurs d'oxyde mesurées sur les éprouvettes C-ring sont plus faibles que celles mesurées sur les plaquettes à l'état MA. La présence d'une couche à petits grains et d'une couche écrouie en surface des tubes semble retarder l'oxydation intergranulaire dans la plupart des milieux.

Après 1000 h d'essai, les profondeurs de pénétrations d'oxyde et de fissures augmentent avec la conductivité du milieu. L'effet du milieu sur la sensibilité à l'oxydation et à la fissuration peut donc être approximé par un effet de la conductivité pour des temps suffisamment longs, en accord avec les résultats obtenus sur les plaquettes. Le milieu acide SC11a conduit à des défauts beaucoup plus denses et beaucoup plus profonds que les autres milieux. La majorité de ces défauts sont « fermés » mais leur profondeur est toutefois trop élevée pour qu'ils puissent raisonnablement être considérés comme des pénétrations intergranulaires. Il s'agit plus probablement de fissures qui se sont remplies d'oxyde au contact du milieu.

Des fissures n'ont amorcé que sur les éprouvettes C-ring présentant des pénétrations d'oxyde, ce qui semble valider l'hypothèse que l'oxydation intergranulaire est indispensable à la fissuration intergranulaire. Plus la durée d'exposition est importante, plus la profondeur des pénétrations d'oxydes augmente et avec elle la possibilité d'amorcer des fissures dans les différents milieux.

Enfin, le modèle d'oxydation intergranulaire identifié sur les plaquettes donnent des résultats satisfaisants et conservatifs pour les éprouvettes C-ring. Le critère de rupture du type « ténacité apparente » conduit à des résultats en accord avec les données expérimentales acquises dans ce chapitre.



# Conclusions générales et perspectives

## 1. Conclusions

L'objectif de la thèse était de développer un modèle empirique, à bases physiques, de fissuration par CSC de l'alliage 600 adapté au milieu secondaire et prenant en compte des paramètres physico-chimiques du milieu et des paramètres matériaux.

Pour cela, différents matériaux « modèles » ont été produits par l'application de traitements thermiques sur une tôle en alliage 600 afin d'obtenir des densités de carbures de chrome et des amplitudes d'appauvrissement en chrome des joints de grains variables. Ces traitements thermiques ont conduit à (i) deux états non appauvris en chrome avec un faible GBC mais des tailles de carbures différentes (MA et SA), (ii) deux états avec un fort appauvrissement en chrome du joint de grains et un GBC élevé (états S1 et S2) et (iii) un état avec un appauvrissement en chrome sur une largeur d'environ 1 micron au voisinage du joint de grains, une forte précipitation intergranulaire et intragranulaire de carbures de chrome à proximité du joint (état STT). Il est utile de rappeler ici que ce matériau n'est pas représentatif de tubes en alliage 600 TT installés sur le parc, car le traitement thermique « TT » a été appliqué sur l'état STT après un traitement réalisé à une température plus élevée que ce qui est fait sur les tubes. De plus, les traitements thermiques ont été effectués sur des blocs de taille centimétrique alors que les tubes de GV font environ 1 mm d'épaisseur (favorisant l'homogénéité du traitement thermique). Outre ces matériaux issus de la tôle, un tube en alliage 600 MA a également été étudié dans le cadre de la thèse.

De même, différents milieux « modèles » des zones confinées du milieu secondaire des réacteurs à eau sous pression ont été définis et étudiés dans ces travaux. L'objectif était d'obtenir des milieux de composition variable mais pour lesquels un des paramètres physico-chimiques (en l'occurrence la conductivité ou le pH) variait, toutes choses égales par ailleurs. Des milieux de paramètres physico-chimiques semblables mais de composition chimique différente ont également été étudiés.

L'oxydation de surface et intergranulaire a été étudiée après exposition des matériaux « modèles » issus de la tôle aux différents milieux pour des durées comprises entre 250h et 2250h. Concernant l'oxydation de surface, une couche duplexe constituée d'une couche interne continue et de cristallites externes a été mise en évidence pour la quasi-totalité des conditions testées. La nature des couches interne et externe varie selon la composition du milieu et ses propriétés physico-chimiques, ainsi que la densité des particules externes. Enfin, l'épaisseur augmente avec la diminution du pH. En revanche, la microstructure de l'alliage 600 semble avoir peu d'effet.

A l'inverse, l'appauvrissement en chrome des joints de grains accélère la cinétique d'oxydation intergranulaire. Cet effet semble contrebalancé par l'augmentation de la densité de carbures de chrome intergranulaires, en particulier dans les milieux neutres et basiques. Après 250 h d'essai, les profondeurs des pénétrations d'oxyde ne dépendent pas de la conductivité du milieu dans la gamme étudiée (50-170 mS/cm). En revanche, après 1000h, une augmentation de la conductivité conduit à une augmentation des profondeurs d'oxyde intergranulaire. A conductivité équivalente, la composition du milieu (ratio ions sulfate/ions chlorure) ne semble pas avoir beaucoup d'effet sur l'oxydation intergranulaire, sauf pour l'état S2, le plus sensibilisé, pour lequel des pénétrations d'oxyde plus profondes sont observées en milieu basique pour un ratio ions sulfate/ ions chlorure proche de 1. Enfin, le pH a un effet non monotone sur l'oxydation intergranulaire à conductivité comparable. Ainsi, après 1000 h, quel que soit l'état métallurgique du matériau, les profondeurs d'oxyde intergranulaire les plus faibles sont obtenues pour un milieu neutre ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} \approx 6$ ). Pour des milieux de compositions proches, des profondeurs de pénétrations d'oxyde comparables sont obtenues pour les états MA (pas d'appauvrissement en Cr) et S2 (appauvrissement en Cr maximal) pour le milieu le plus acide ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} \approx 4,5$ ) et le milieu le plus basique ( $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} \approx 7$ ). A l'inverse, pour les états S1 et surtout STT, des pénétrations d'oxydes beaucoup plus profondes sont obtenues en milieu acide (milieu SCI1a) comparativement aux autres milieux.



L'acquisition de ces données sur les matériaux issus de la tôle a permis d'identifier les paramètres d'une loi cinétique d'oxydation intergranulaire développée pour le milieu primaire lors de précédents travaux et qui prend en compte la dépendance aux paramètres matériaux (carbures de chrome intergranulaires, présence d'une phase appauvrie en chrome). L'effet de la conductivité a été ajouté au modèle sous la forme d'une loi logarithmique identifiée sur les résultats expérimentaux précédemment décrits. En revanche, une dépendance au pH n'a pas été prise en compte à ce stade. Des données complémentaires seraient nécessaires pour mieux esquisser l'effet du pH sur l'oxydation intergranulaire, en particulier en présence d'une phase appauvrie en chrome aux joints de grains. L'identification des paramètres des lois cinétiques a été faite sur les profondeurs maximales de pénétrations d'oxyde de manière à ce que le modèle soit conservatif. En l'absence de phase appauvrie en chrome (état MA), les profondeurs maximales prédites sont en accord avec les valeurs mesurées bien que légèrement supérieures du fait de l'aspect conservatif du modèle. En revanche, un facteur 2 existe sur les profondeurs moyennes. En présence d'une phase appauvrie en chrome, les paramètres identifiés à partir des résultats obtenus sur l'état S2 conduisent à une majoration des profondeurs maximales et moyennes prédites pour les autres états appauvris (S1 et STT). Une dépendance de la loi cinétique avec la teneur en chrome dans le joint de grains pourrait être imaginée mais reste difficile à identifier. L'approche conservatrice suivie conduit à des profondeurs d'oxydation plus importantes sur les carbures que sur la phase nominale des joints de grains, ce qui semble contradictoire avec l'analyse statistique réalisée sur le nombre de pénétrations d'oxydes s'arrêtant sur des carbures. Le modèle d'oxydation a été appliqué au matériau de tube à l'état MA, c'est-à-dire ne présentant pas d'appauvrissement en chrome. Bien que la microstructure du tube et son état de surface soient différents de ceux sur lesquels le modèle a été identifié, il donne des résultats satisfaisants sur la prévision des profondeurs maximales de pénétrations d'oxyde.

Dans un premier temps, le critère d'amorçage utilisé dans le modèle local pour la CSC en milieu primaire a été identifié pour le milieu secondaire. Ce critère consiste en une profondeur d'oxydation critique et une contrainte locale critique à partir desquelles les joints de grains oxydés peuvent rompre. Selon cette approche conservatrice, la rupture de la pénétration d'oxyde la plus courte peut survenir pour une contrainte au moins égale à la contrainte intergranulaire critique. L'identification de ce critère a été faite en adoptant la méthodologie mise en place pour le milieu primaire, à savoir des essais de traction in-situ au MEB sur des éprouvettes pré-oxydées et des calculs par éléments finis sur agrégats polycristallins dont l'objectif est de relier la contrainte moyenne à une distribution de contraintes intergranulaires. Des éprouvettes issues des matériaux S1, S2 et STT exposés principalement à 3 des milieux testés ont été utilisées. Les résultats obtenus suggèrent que l'amorçage des fissures est peu dépendant du milieu d'essai. Toutefois, une plus grande gamme de milieux devrait être testée pour consolider cette conclusion. Le critère d'amorçage ainsi obtenu donne une profondeur critique de 576 nm et une contrainte intergranulaire critique de 329 MPa. Une deuxième approche, moins conservatrice, a été proposée. Elle repose sur la même méthodologie à ceci près qu'au sein d'une même éprouvette, pour chaque joint de grains oxydé rompu, un couple (profondeur d'oxydation, contrainte intergranulaire) est identifié. Ainsi, plus la pénétration d'oxydes rompue est courte, plus la contrainte locale à rupture associée est élevée. Enfin, dans une troisième approche, une relation, reposant sur le concept d'une « ténacité apparente », entre la contrainte intergranulaire critique  $\sigma_{crit}$  et la profondeur d'oxydation intergranulaire  $p_{ox}$  a été établie (Équation 34) sur la base des essais menés dans le cadre de cette étude et de résultats disponibles dans la littérature pour les milieux primaires.

$$\sigma - R_{p0.2} = \frac{0.5}{\sqrt{\pi \times p_{ox}}} - 142 \quad \text{Équation 34}$$

Par ailleurs, les résultats obtenus suggèrent que l'écart de la contrainte intergranulaire à la limite d'élasticité serait un critère plus pertinent à considérer que la contrainte intergranulaire elle-même. En effet, ce paramètre tend à homogénéiser les résultats dans le sens où il permet de s'affranchir d'un effet matériau qui se traduirait par des différences de limites d'élasticité. Il indique également que l'amorçage de fissures est grandement favorisé par l'activation de la plasticité, a minima localement (microplasticité). Un critère en écart à la limite d'élasticité nécessite cependant de bien connaître de

manière non équivoque les propriétés mécaniques du matériau considéré. Le lien entre profondeur de pénétration d'oxyde et contrainte intergranulaire locale nécessaire à l'amorçage obtenu a été testé sur les éprouvettes C-ring mises en essais. Leurs champs de contrainte/déformation ont été calculés par éléments finis. Les niveaux de contraintes intergranulaires potentiellement atteints sur ces éprouvettes semblent bien correspondre à ceux nécessaires (d'après le critère identifié précédemment) pour amorcer les fissures les plus courtes (300 nm) observées sur les éprouvettes C-ring.

Enfin, des essais de corrosion sous contrainte ont été réalisés sur deux géométries d'éprouvettes : des éprouvettes C-ring à bords jointifs issus du tube en alliage 600MA et des éprouvettes U-bend provenant de la tôle après les traitements thermiques S2 et STT. Les éprouvettes C-ring ont été exposées à tous les milieux de l'étude alors que les éprouvettes U-bend ont été exposées aux seuls milieux acides et neutres. Pour les éprouvettes C-ring, après 250 h d'exposition, aucune pénétration d'oxyde n'a été observée dans certains milieux basiques ou dans le milieu acide avec la conductivité la plus faible. Des pénétrations d'oxydes et des fissures ont été observées dans les milieux contenant un ratio ions sulfate/ions chlorure d'environ 1 et dans le milieu avec la plus grande conductivité. Après 1000 h d'exposition, des fissures ont été observées dans tous les milieux basiques et acides. Dans les milieux neutres, une seule fissure a amorcé sur un défaut initial de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur dans un milieu (SCI1n) et aucune dans l'autre (SCI2n), alors que les profondeurs de pénétrations d'oxydes étaient comparables à celles observées en milieu basique. Il semble donc y avoir un effet du milieu sur la contrainte à appliquer sur l'amorçage à profondeurs de pénétrations d'oxydes comparables sur les éprouvettes C-ring, contrairement à ce qui a été observé sur les éprouvettes de traction in-situ au MEB. Après 2250 h d'exposition dans les milieux neutres, des fissures ont amorcé et se sont propagées jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  de profondeur. Comme pour les plaquettes, une augmentation de la conductivité conduit à une augmentation de la sensibilité à l'oxydation et à la fissuration. Par ailleurs, il y a peu d'effet du pH entre les milieux neutres et basiques mais une sensibilité fortement accrue à la fissuration et/ou l'oxydation est observée à pH acide, pour le milieu SCI1a pour lequel des défauts fermés, très profonds et correspondant probablement à des fissures remplies d'oxydes et de sulfures sont mis en évidence. La comparaison des profondeurs d'oxydation mesurées sur les plaquettes et les éprouvettes U-bend à l'état S2 montre que la présence d'un chargement mécanique, toutes choses égales par ailleurs, accélère la cinétique d'oxydation. En revanche, les profondeurs plus faibles mesurées sur les éprouvettes C-ring que sur les plaquettes (après 250h d'essai notamment) suggèrent qu'un état de surface « industriel » ralentit, du moins dans un premier temps, l'oxydation intergranulaire du matériau comparativement à un état poli.

## 2. Perspectives

A l'issue de ces travaux, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

Tout d'abord, les états métallurgiques obtenus à l'issue des traitements thermiques ne sont pas suffisants pour discriminer de manière non équivoque l'effet des carbures de chrome et de l'appauvrissement en chrome aux joints de grains sur la cinétique d'oxydation intergranulaire. Ainsi, il serait intéressant de réaliser des essais d'oxydation sur un matériau avec une forte densité de carbures de chrome (GBC proche de 60%) mais sans appauvrissement en chrome. Travailler à un GBC proche de celui des états STT, S1 et S2 testés ici permettrait d'affiner l'identification des cinétiques d'oxydation des phases nominale, appauvrie et carbures dans le modèle. De même, il serait intéressant d'effectuer des essais dans les milieux basiques pour l'état SA qui présente des profondeurs d'oxyde intergranulaire plus courtes que celles observées à l'état MA en milieux neutres et acides. La principale différence microstructurale entre ces deux matériaux réside dans la taille des carbures de chrome. Ceci permettrait de mieux appréhender l'effet (ou non) de ce paramètre sur l'oxydation intergranulaire.

Cette étude pourrait être complétée par des observations à une échelle plus locale des pénétrations d'oxyde formées sur des joints de grains appauvris ou non, avec ou sans carbures, dans la continuité des observations par MET faites sur l'état S2. De plus en milieu acide des sulfures de Ni ont été observés dans les oxydes intergranulaires. Le mécanisme qui a amené à leur formation dans ces défauts fermés sur les états appauvris mais pas sur l'état MA reste à identifier.

La caractérisation de l'oxydation de surface (nature, composition chimique, épaisseur) pour les différents milieux testés mériterait d'être approfondie en vue de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation en surface mais aussi aux joints de grains à l'œuvre en fonction de la composition du milieu et/ou de ses paramètres physico-chimiques. Des durées d'oxydation plus longues permettraient également de mieux calibrer les paramètres du modèle, et de voir si un état stationnaire est susceptible d'être atteint pour l'oxydation intergranulaire.

Concernant le critère d'amorçage, des éprouvettes (états S2 et STT) pré-oxydées dans les milieux neutres sont disponibles pour réaliser des essais de traction in-situ au MEB. Ces essais complémentaires permettraient de consolider l'identification du critère de rupture présenté dans cette étude. Il serait également intéressant de réaliser ce type d'essais sur des alliages 600 avec des limites d'élasticité plus élevées (supérieures à 300 MPa à 320°C) afin de vérifier si l'écart à la limite d'élasticité est bien un paramètre de premier ordre dans l'amorçage de fissures. Dans cette optique, des éprouvettes avec des taux de déformation compris entre 9 et 20% ont été oxydées dans le milieu SCI2n pendant 2250h mais n'ont pas pu être testées.

A l'issue de la thèse, les premières briques d'un modèle de prévision de la CSC de l'alliage 600 en milieu secondaire ont pu être posées. Il serait toutefois intéressant d'effectuer la simulation complète d'un essai de CSC, depuis l'oxydation intergranulaire jusqu'à la propagation de fissures. Pour cela, il est nécessaire d'identifier un modèle de propagation des fissures en milieu secondaire, à l'échelle de la pointe de fissure, à chaîner au modèle d'oxydation intergranulaire (phase d'incubation) et au critère de rupture des joints de grains oxydés (phase d'amorçage). Des travaux ont été engagés en ce sens en parallèle de cette étude sur une base de données constituée de résultats d'essais de CSC en milieux type secondaires obtenus lors de précédentes études à EDF pour un grand nombre de conditions d'essais.

Enfin, des études complémentaires doivent être réalisées pour identifier dans quelle gamme de milieux (pH, potentiel d'électrode, conductivité, présence d'espèces solides), l'approche proposée ici reste valable et quels ajustements seraient à réaliser pour étendre, si besoin, le domaine d'application du modèle. En effet, sur le parc, les zones confinées du côté secondaire contiennent de nombreuses espèces (Al, Si, Ca, Pb, Cu, Fe... dans des états oxydés généralement) dont les effets sur l'oxydation intergranulaire et la fissuration n'ont pas été évalués lors de cette étude et restent mal connus. En particulier, l'effet du plomb, élément critique très surveillé par tous les exploitants de REP, sur l'amorçage de fissures (oxydation intergranulaire et rupture des joints oxydés) devrait être étudié. Du plomb a été observé aux interfaces métal/oxyde de pénétrations d'oxyde [67]. Il serait intéressant de vérifier si sa présence facilite l'amorçage de fissures en fragilisant ces interfaces. Enfin, toujours dans l'objectif de mieux assurer la maintenance du parc nucléaire, il conviendrait de voir en quoi les résultats précédents peuvent être utiles pour modéliser l'oxydation intergranulaire et la fissuration par CSC lors d'essais de laboratoire de l'alliage 690TT, qui a déjà remplacé plus de 50% des tubes en alliage 600TT. Il serait intéressant d'évaluer si, à profondeur d'oxydation constante, il est plus difficile d'amorcer des fissures sur de l'alliage 690TT que sur l'alliage 600.

## Références

- [1] “Produire une énergie respectueuse du climat”, <https://www.edf.fr/groupe-edf/produire-une-energie-respectueuse-du-climat>, consulté le 09/10/2023, n.d.
- [2] “Le fonctionnement d’un réacteur nucléaire électrogène”, <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx>, consulté le 09/10/2023, 2015.
- [3] E.-M. Pavageau, N. Rupa, A. Viera, J.-L. Bretelle, A. Lefrançois, Evolution des matériaux et du conditionnement des circuits secondaires des tranches REP, Journée SFEN, (2008).
- [4] E.M. Pavageau, Modélisation de la corrosion du côté secondaire des tubes de générateurs de vapeur de centrales à réacteur à eau sous pression Application à la corrosion sous contrainte de l’alliage 600; PhD Thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, France, 2002.
- [5] P. Berge, J.R. Donati, Materials Requirements for Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing. Nuclear technology, vol.55 no 1, pp.88 to 104, (1981). <https://doi.org/10.13182/NT81-A32833>.
- [6] P.Combrade, F. Vaillant, Corrosion des alliages de nickel et des aciers inoxydables en milieu REP pollués ou confinés. BN3756 V1, Techniques de l’ingénieur, (2014).
- [7] F. Nordmann, G. Pinard Legry, Chimie de l’eau et corrosion dans les réacteurs à eau sous pression (REP), Techniques de l’ingénieur, COR650 V1, Corrosion Vieillessement. (2013). <https://doi.org/10.51257/a-v1-cor650>.
- [8] M. Boccanfuso, Rapport EDF: D309516023581 A \_10: ODSCC: situation de la corrosion externe sur les tubes GV en alliage 600TT, (2017).
- [9] J.-M. Lee, S.-H. Jeon, K.-S. Kim, J. Han, D.H. Hur, Effects of pH control agents on magnetite deposition on steam generator tubes, Annals of Nuclear Energy. 143 (2020) 107486. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107486>.
- [10] Ph. Ollar, Rapport EDF: H-T40-1997-04903-FR: Analyses de desséquestrations de centrale REP à l’aide d’outils de modélisation chimique, (1997).
- [11] T. Vital, M. Roy, D. You, Study of the behavior of copper species in presence of pollutants in steam generator flow-restricted areas, Fontevraud 10 - International Symposium Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs’ Safety, Performance and Reliability, SFEN, Avignon, France. cea-03938683, (2022).
- [12] K. Béal, Etude de la formation des boues dures dans le GV des centrales nucléaires à REP, Thèse de doctorat, Université Paris Sciences et Lettres, 2017.
- [13] E. Firmin, M. Boccanfuso, Rapport EDF: EDLMEM110333A: Expertise du tube L022C093 du GV1 de Belleville 1 après mise en évidence d’une indication circumférentielle au niveau de la ZTD, (2012).
- [14] M. Boccanfuso, Note EDF D309517020217: B5515 - CNPE de Paluel - Expertise du tube GV L50C38 de la boucle 1 tranche 3, (2018).
- [15] I. Mareche, Rapport EDF: D455017016948 1 : Générateur de vapeur REP corrosion en milieu secondaire du faisceau tubulaire, (2020).
- [16] M. Boccanfuso, Y. Thébault, B. Massini, The first two occurrences of external damage on 600TT alloy tubes in France, 17 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Ottawa, (2015).
- [17] S.S. Hwang, H.P. Kim, SCC analysis of Alloy 600 tubes from a retired steam generator, Journal of Nuclear Materials. 440 (2013) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.061>.
- [18] S. Le Ber, Rapport EDF: D309519007984 : B5580-Analyse de dépôts en paroi externe d’un tube GV de CRU2, (2019).
- [19] Ph. Ollar, Rapport EDF: H-T40-1994-03382-FR: Examen du code MULTEQ: Rapport final, (1994).
- [20] R.W. Staehle, J.A. Gorman, Quantitative Assessment of submodes of SCC on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors, 11 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Stevenson, (2003). <https://doi.org/10.5006/1.3277522>.
- [21] RCC-M: Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires, Edition 2018, AFCEN, (2018).
- [22] A. Jenks, C. Marks, B. Capell, Microstructure characterization of alloy 600TT steam generator tubing, 20 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).

- [23] J. Caballero Hinostraza, Modélisation de l'amorçage de la Corrosion sous Contrainte en milieu primaire de l'alliage 600. Matériaux. Thèse de l'Université Paris sciences et lettres, (2016).
- [24] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, The intergranular oxidation susceptibility of thermally-treated Alloy 600, *Corrosion Science*. 114 (2017) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.004>.
- [25] J.M. Gras, Livre blanc de la CSC secondaire, (1996).
- [26] H. Chung, A review of the ODS-CC of steam generator tubes in Korean NPPs, Volume 45, Issue 4, Pages 513-522, *Nuclear Engineering and Technology*. (2013) <http://dx.doi.org/10.5516/NET.07.2012.090>.
- [27] S. Le Ber, Rapport EDF: D309520017571: Expertise de décohésions observées en paroi externe du tube, (2020).
- [28] D.K. Schreiber, K. Kruska, M.J. Olszta, P.H. Chou, Intergranular oxidation of unstressed alloy 600 SA and alloy 600 TT in PWR primary water, 20 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).
- [29] D.D. Pruthi, M.S. Anand, R.P. Agarwala, Diffusion of chromium in inconel-600, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 64 , Issues 1-2 (1977) 206-210 [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(77)90026-5).
- [30] G.S. Was, R.M. Kruger, A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys, *Acta Metallurgica*. 33 (1985) 841–854. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90108-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90108-7).
- [31] P.H. Hoang, A. Gangadharan, S.C. Ramalingam, Primary water stress corrosion cracking inspection ranking scheme for alloy 600 components, *Nuclear Engineering and Design*, v. 181(1-3); p. 209-219, (1998). [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(97\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00346-4).
- [32] G.S. Was, Grain-Boundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys—A Review, *CORROSION*. 46 (1990) 319–330. <https://doi.org/10.5006/1.3585110>.
- [33] D. Deforge, L. Duisabeau, S. Miloudi, Y. Thebault, T. Couvant, F. Vaillant, E. Lemaire, Learnings from EDF investigations on SG divider plates and vessel head nozzles: evidence of prior deformation effect on stress corrosion cracking, *RGN*. (2011) 63–72. <https://doi.org/10.1051/rgn/20111063>.
- [34] F. Doyen, A. Leduc, Rapport EDF: EDEDFM110241 A: Recherche de paramètres conditionnant l'apparition de déformation et/ou fissurations en pieds de tube, (2013).
- [35] F. P. Ford, D. F. Taylor, P. L. Andresen, R. G. Ballinger, Corrosion-assisted cracking of stainless and low-alloy steels in LWR Environments- EPRI NP-5064M, (1987).
- [36] D.D. Macdonald, Viability of Hydrogen Water Chemistry for Protecting In-Vessel Components of Boiling Water Reactors, *CORROSION*. 48 (1992) 194–205. <https://doi.org/10.5006/1.3315925>.
- [37] R.W. Staehle, J.A. Gorman, Progress in understanding and mitigating corrosion on the secondary side in PWR steam generator, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, Proceedings, (2001).
- [38] P. Krull, Advanced Nuclear Technology Assessment of New Technologies for Water Chemistry Controls in Advanced Pressurized Water Reactor Designs, Rapport EPRI 3002004710, (2015).
- [39] M. Ulberg, Modeling of Oxygen Concentrations in Pressurized Water Reactor Secondary Feedwater An Electrochemical Approach to the Oxygen-Hydrazine Reaction, Rapport EPRI 1014984, (2008).
- [40] S. Sawochka, M. Leonard, Impact of Hydrazine and Temperature on Electrochemical Potential of Alloys 600 and 690, Stainless Steel 304 and 316, and Carbon Steel at PWR Startup Conditions. EPRI, Palo Alto. 1016611., (2008).
- [41] N. L. Dickinson, D. N. Felgar, and E. A. Pirsh, An Experimental Investigation of Hydrazine-Oxygen Reaction Rates in Boiler Feedwater, , Proceedings of the American Power Conference, (1957).
- [42] E.-M. Pavageau, F. Vaillant, S. Dimprie, M. Bouchacourt, L. Millet, Coupling crevice chemistry with a corrosion model in laboratory: a first application to the analysis of secondary side corrosion in service, 4th CNS International steam generator conference, Toronto, (2002).
- [43] H. Takamatsu, K. Matsueda, E. Kadokami, K. Arioka, T. Tsuruta, S. Okamoto, T. Ueno, Evaluation of SG Crevice Environment by Directly Sampled Method Using an On-Site Autoclave Facility,” Proc. 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, La Grange Park, Illinois, (1991). [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:26060293](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:26060293).
- [44] T. Tsuruta, S. Okamoto, T. Kitera, H. Takamatsu, T. Matsunaga, IGA/SCC CGR measurements on A600 SG tubing and evaluation of crevice environment using a side model boiler, 7th

- International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [45] B. Guerrand, M. Dupin, Rapport EDF: H-T40-1988-03337-FR: Influence du polluant et du niveau de puissance sur les phénomènes de séquestration et deséquestration dans les générateurs de vapeur à eau pressurisée, (1988).
- [46] J. Daret, J.P.N. Paine, M.J. Partridge, Model boiler testing to evaluate inhibitors for caustic degradation of A600, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [47] F.D. Miller, L.E. Thomas, Results from alloy 600 and alloy 690 caustic SCC model boiler tests, 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Whistler, (2007).
- [48] O. de Bouvier, B. Prioux, F. Vaillant, M. Bouchacourt, P. Lemaire, Nickel Alloy stress corrosion cracking in neutral and lightly alkaline sulfate environment, 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Newport Beach, (1999).
- [49] H.P. Kim, S.S. Hwang, D.J. Kim, J.S. Kim, Y.S. Lim, M.K. Joung, Stress corrosion cracking of a Kori 1 retired steam generator tube, in: Corrosion Issues in Light Water Reactors, Elsevier, 2007: pp. 306–315. <https://doi.org/10.1533/9781845693466.4.306>.
- [50] C. Schroede, G. Everett, Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350°. 1. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 9, 1539–1546, 57 (1935) 8. <https://doi.org/10.1021/ja01312a010>.
- [51] J. Lumsden, EPRI 1022825: Steam Generator Management Program: Laboratory Testing to Validate pH and Conductivity MULTEQ Calculations, Revision 1, (2011).
- [52] MULTEQ Version 9.0: Equilibrium of an Electrolytic Solution with Vapor-Liquid Partitioning and Precipitation – The Database. EPRI, Palo Alto, CA: 3002013656., (2018).
- [53] C. Laire, G. Platbrood, J. Stubbe, Characterization of the secondary side deposits of pulled SG tubes, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [54] I. De Curières, Corrosion of SG tube alloys in typical secondary side local chemistries derived from operating experience ,18th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2017).
- [55] J. Ulaganathan, M. Wright, M. Huang, C. Stuart, S. Klimas, Mitigating effect of magnetite buffering on alloy 800 tubing degradation in acidic, sulphate-dominated environments at 300°C, 17 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Ottawa, (2015).
- [56] F. Vaillant, E-M. Pavageau, Modeling the secondary side corrosion of tubings: a help to the maintenance policy of PWR steam generators, 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Newport beach, (1999).
- [57] F. Vaillant, E-M. Pavageau, Rapport EDF: H-T29-2003-01506-FR: Couplage de la chimie de centrale avec le modèle de corrosion secondaire en milieu soude par exploitation des données de desséquestration, (2003).
- [58] E.H. Lee, K.M. Kim, U.C. Kim, Effects of reduced sulfur on the corrosion behavior of Alloy 600 in high-temperature water, *Materials Science and Engineering: A.* 449–451 (2007) 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.424>.
- [59] J.M. Smith, K. Daub, M.D. Wright, The environmentally assisted cracking of cold-worked Alloy 800 and higher-chromium variants in mildly acidic sulphate environments, *Proceedings, 17 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Ottawa, (2015).*
- [60] Q.T. Tran, P.M. Scott, F. Vaillant, IGA/IGSCC of A600 in complex mixtures of impurities, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, (2001).
- [61] J. Lumsden, Film Analysis of Alloy 600; EPRI, Palo Alto, . TR-112776, <https://www.epri.com/research/products/TR-112776>, (1999).
- [62] M. Navas, D. Gómez-Briceño, M. García-Mazario, and A.R. McIlree, Effect of Silicon Compounds on Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Caustic Solutions, *Corrosion–Vol. 55, No. 7, (1999).*
- [63] E. Moleiro, Ph. Ollar, Rapport EDF: H-T40-1999-04389-FR: Reproduction en laboratoire des dépôts d'aluminosilicates observés dans les zones confinées des générateurs de vapeur, (1999).

- [64] C. Laire, C. Goffin, B. Mullier, Corrosion tests on A690TT in simulated hideout media, Chemistry 2002: International conference on water chemistry in nuclear reactors systems - operation optimisation and new developments, Paris, (2002) 11.
- [65] D.-H. Xia, Y. Behnamian, X.-Y. Chen, J.-L. Luo, S. Klimas, A mechanistic study of sulfur-induced passivity degradation of Alloy 800 in a simulated alkaline crevice environment at 300 °C, *J Solid State Electrochem.* 19 (2015) 3567–3578. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2822-y>.
- [66] E. Pierson, J. Stubbe, W.H. Cullen, S.M. Kazanjian, P.N. Paine, How to simulate acid corrosion of A600 SG tubes, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [67] J. Ben Mohamed, Evaluation of the role of impurities present in the secondary side sludge on the corrosion and stress corrosion damage of steam generator tubes of pressurized water reactor, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2021.
- [68] D. Costa, H. Talah, . Marcus, M. Le Calvar, A. Gelpi, Interaction of lead with A600 and A690, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [69] K. K. Chung, J. K. Lim, S. Moriya, Y. Watanabe, T. Shoji, Lead induced SCC of A690 at high temperature water, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [70] M. Hélie, I. Lambert, G. Santarini, Some considerations about the possible mechanisms of Pb assisted SCC of SG tubing, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [71] E. Pierson, J. Stubbe, G. Deny, Effect of simulated outage conditions in acid environment containing copper, 8 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Amelia Island, (1997).
- [72] E. Pierson, C. Laire, The influence of copper on the SCC of A600 and A690 steam generator tubes, Contribution of materials investigation to the resolution of problems encountered in pressurized water reactors (Fontevraud), (1998). <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1815910>.
- [73] O. de Bouvier, F. Vaillant, M. Bouchacourt, P. Lemaire, Effect of copper species on IGA/SCC of alloy 600 in neutral sulfate environments, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, (2001).
- [74] G. Pinard-Legry, G. plante, Intergranular Attack of Alloy 600: Laboratory Investigations, EPRI NP-4223, <https://www.osti.gov/biblio/5279060>, (1985).
- [75] X.Y. Wang, Z.H. Li, Y.K. Bai, X.Y. Cao, T.G. Liu, Y.H. Lu, T. Shoji, Insights into the SCC crack tip of Alloy 690TT in caustic solution at high temperature, *Journal of Nuclear Materials.* 553 (2021) 153034. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153034>.
- [76] X.Y. Wang, Z.H. Li, Y.K. Bai, X.Y. Cao, T.G. Liu, Y.H. Lu, T. Shoji, Size effect of scratches on the degradation behavior of alloy 690TT in high temperature caustic solution, *Corrosion Science.* 182 (2021) 109314. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109314>.
- [77] J.B. Lumsden, J.P.N. Paine, Mechanism and effectiveness of inhibitors for SCC in a caustic environment, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [78] F. Vaillant, D. Buisine, B. Prioux, Comparative behaviour of A600, 690 and 800 in caustic environments, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [79] D.A. Mertz, P.T. Duda, P.N. Pica, G.L. Spahr, Role of microstructure in caustic SCC of A690, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [80] B. Capell, O. Sudre, Effect of Applied Potential on Alloy 690TT and pH on Alloy 800, EPRI Steam Generator Management Program: Summary of 2016 Research into Lead Stress Corrosion Cracking Trends, (2017).
- [81] B. Capell, R. Wolfe, J. Lumsden, R. Eaker, PbSCC of alloy 800BG steam generator tubing in alkaline environments, 17 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Ottawa, 17 th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors. (2015) 15.
- [82] Q. Hou, Z. Liu, C. Li, X. Li, The mechanism of stress corrosion cracking of Alloy 690TT in a caustic solution containing lead, *Corrosion Science.* 128 (2017) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.015>.

- [83] G.B. Mazzei, M.G. Burke, D.A. Horner, F. Scenini, Effect of stress and surface finish on Pb-caustic SCC of alloy 690TT, *Corrosion Science*. 187 (2021) 109462. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109462>.
- [84] G.B. Mazzei, J. Duff, M.G. Burke, F. Scenini, G. Meredith, T. Horner, Microstructural characterization of 690TT exposed to Pb-containing caustic solutions, 19 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Boston, (2019) 7.
- [85] G.B. Mazzei, J. Duff, D.A. Homer, M.G. Burke, F. Scenini, Evaluating the use of phosphate to mitigate caustic-PbSCC of alloy 690TT, 20 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).
- [86] M.T. Miglin, J.V. Monter, C.S. Wade, M.J. Pasila-Dombrowski, A.R. McIlree, SCC of A600 in complex caustic environments, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [87] J.M. Boursier, M. Dupin, Secondary side corrosion of french PWR steam generator tubing: Contribution of surface analyses to the understanding of the degradation process, 9 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Newport Beach, (1999).
- [88] F. Delabrouille, Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu; PhD Thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, France, INP Toulouse, 2004. <https://oatao.univ-toulouse.fr/7400/>.
- [89] D.-J. Kim, H.-C. Kwon, H.P. Kim, Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600, *Corrosion Science*. 50 (2008) 1221–1227. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.008>.
- [90] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C, *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 5, 969-980, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00002-4).
- [91] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel, *CORROSION*. 55 (1999) 1077–1087. <https://doi.org/10.5006/1.3283945>.
- [92] C.M. Chen, K. Aral, G.J. Theus, Computer-calculated potential pH diagrams to 300°C, EPRI NP 3137, (1983).
- [93] J.-L. Crolet, G. Béranger, Techniques de l'ingénieur: Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150 V2, (1998).
- [94] F. Ning, J. Tan, Z. Zhang, X. Wang, X. Wu, E.-H. Han, W. Ke, Nodular corrosion inside the crevice of Alloy 690 in deaerated high-temperature chloride solution, *Corrosion Science*. 185 (2021) 109442. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109442>.
- [95] Q. Hou, Z. Liu, C. Li, X. Li, J. Shao, Degradation of the oxide film formed on Alloy 690TT in a high-temperature chloride solution, *Applied Surface Science*. 467–468 (2019) 1104–1112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.196>.
- [96] D. Xia, S. Song, R. Zhu, Y. Behnamian, C. Shen, J. Wang, J. Luo, Y. Lu, S. Klimas, A mechanistic study on thiosulfate-enhanced passivity degradation of Alloy 800 in chloride solutions, *Electrochimica Acta*. 111 (2013) 510–525. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.030>.
- [97] D.-H. Xia, Y. Behnamian, H.-N. Feng, H.-Q. Fan, L.-X. Yang, C. Shen, J.-L. Luo, Y.-C. Lu, S. Klimas, Semiconductivity conversion of Alloy 800 in sulphate, thiosulphate, and chloride solutions, *Corrosion Science*. 87 (2014) 265–277. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.036>.
- [98] A. Güntherschulze, H. Betz, Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. *Z. Physik*, 68 145-161, (1931). <https://doi.org/10.1007/BF01390962>.
- [99] A. Güntherschulze, H. Betz, Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken. *Z. Physik* 92, 367–374, (1934). <https://doi.org/10.1007/BF01340820>.
- [100] E.J.W. Verwey, Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium, *Physica Volume 2, Issues 1–12, Pages 1059-1063*, (1935). [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(35\)90193-8](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(35)90193-8).
- [101] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* 12 163, (1949). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>.
- [102] F.P. Fehlner, N.F. Mott, Low-temperature oxidation. *Oxid Met* 2, (1970) 59–99. <https://doi.org/10.1007/BF00603582>.
- [103] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434–3449. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>.
- [104] D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1761–1772. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005>.



- [105] R.P. Matthews, R.D. Knutsen, J.E. Westraadt, T. Couvant, Adaptation of the point defect model to simulate oxidation kinetics of 316L stainless steel in the pressurised water reactor environment, *Corrosion Science*. 185 (2021) 109454. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109454>.
- [106] D.-H. Xia, J. Wang, Z. Qin, Z. Gao, Z. Wu, J. Wang, L. Yang, W. Hu, J.-L. Luo, Sulfur induced corrosion (SIC) mechanism of steam generator (SG) tubing at micro scale: A critical review, *Materials Chemistry and Physics*. 233 (2019) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.056>.
- [107] D. Macdonald, G. Englehardt, The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films, *ECS Trans.* 28 (2010) 123–144. <https://doi.org/10.1149/1.3496427>.
- [108] A. Seyeux, V. Maurice, P. Marcus, Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys: I. Physical Model, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C189–C196. <https://doi.org/10.1149/2.036306jes>.
- [109] K. Leistner, C. Toulemonde, B. Diawara, A. Seyeux, P. Marcus, Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys: II. Numerical Simulation of Transient Behavior, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C197–C205. <https://doi.org/10.1149/2.037306jes>.
- [110] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, M.-P. Bacos, P. Marcus, Self-assembling of atomic vacancies at an oxide/intermetallic alloy interface, *Nature Mater.* 3 (2004) 687–691. <https://doi.org/10.1038/nmat1203>.
- [111] P. Marcus, V. Maurice, H.-H. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corrosion Science*. 50 (2008) 2698–2704. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.047>.
- [112] S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel, *Corrosion Science*. 56 (2012) 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.021>.
- [113] T. De Paula, Oxydation et corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable écroui en milieu primaire des REP : effet des transitoires oxygénés, Thèse Université Paris sciences et lettres, (2023).
- [114] M. Maisonneuve, Effet de transitoires oxygénés sur l'oxydation et la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 316L écroui en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, *Matériaux*. Thèse Université Paris sciences et lettres. (2020).
- [115] 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; PhD Thesis, Ecole nationale supérieur des Mines de Paris, France, 2014.
- [116] L. Fournier, O. Calonne, P. Combrade, P. Scott, P. Chou, R. Pathania, Grain boundary oxydation and embrittlement prior to crack initiation in Alloy 600 in PWR primary water, 15 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Colorado Springs, (2011).
- [117] J. Dohr, Micromechanical testing of oxidized grain boundaries, Thesis University of Oxford, (2017) 287.
- [118] Z. Shen, J. Dohr, S. Lozano-Perez, The effects of intergranular carbides on the grain boundary oxidation and cracking in a cold-worked Alloy 600, *Corrosion Science*. 155 (2019) 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.008>.
- [119] F. Gaslain, H.T. Le, C. Duhamel, C. Guerre, P. Laghoutaris, The role of intergranular chromium carbides on intergranular oxidation of nickel based alloys in pressurized water reactors primary water, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 109 (2016) 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/109/1/012004>.
- [120] A. Galtayries, A. Machet, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Marcus, Kinetics of passivation of nickel-base alloys (Alloy 600 and Alloy 690) in high temperature water, assivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers, (2006) 403–409. <https://doi.org/10.1016/B978-044452224-5/50064-0>.
- [121] M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, P. Marcus, Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 7475–7483. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.002>.
- [122] T. Moss, G. Cao, G.S. Was, Oxidation of Alloy 600 and Alloy 690: Experimentally Accelerated Study in Hydrogenated Supercritical Water, *Metall Mater Trans A*. 48 (2017) 1596–1612. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3897-5>.
- [123] K. Dozaki, D. Akutagawa, N. Nagata, H. Takiguchi, K. Norring, Effects of Dissolved Hydrogen Content in PWR Primary Water on PWSCC Initiation Property, *E-Journal of Advanced Maintenance Vol.2* (2010) 65-76 Japan Society of Maintenology, (2010).

- [124] L. Thomas, B.R. Johnson, J.S. Vetrano, S.M. Bruemmer, Microstructural and microchemical characterization of primary-side cracks in an alloy 600 nozzle head penetration and its alloy 182 j-weld from the David–Besse reactor vessel, 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, ed. T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson, Salt Lake City, August 2005, p. 567-578., (2005).
- [125] X. Feng, J. Xie, M. Huang, W. Kuang, The intergranular oxidation behavior of low-angle grain boundary of alloy 600 in simulated pressurized water reactor primary water, *Acta Materialia*. 224 (2022) 117533. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117533>.
- [126] T. Couvant, J. Caballero, C. Duhamel, J. Crépin, T. Maeguchi, Calibration of the local IGSCC engineering model for alloy 600, Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2018). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-68454-3\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-319-68454-3_25).
- [127] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600, *Corrosion Science*. 100 (2015) 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.010>.
- [128] L. Volpe, G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, Effect of temperature on the preferential intergranular oxidation susceptibility of thermally-treated Alloy 600, *Corrosion Science*. 207 (2022) 110565. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110565>.
- [129] G. Bertali, M.G. Burke, F. Scenini, N. Huin, The Effect of Temperature on the Preferential Intergranular Oxidation Susceptibility of Alloy 600, *Metall Mater Trans A*. 49 (2018) 1879–1894. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4491-9>.
- [130] S.Y. Persaud, S. Ramamurthy, R.C. Newman, Internal oxidation of alloy 690 in hydrogenated steam, *Corrosion Science*. 90 (2015) 606–613. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.006>.
- [131] B. Langelier, S.Y. Persaud, A. Korinek, T. Casagrande, R.C. Newman, G.A. Botton, Effects of boundary migration and pinning particles on intergranular oxidation revealed by 2D and 3D analytical electron microscopy, *Acta Materialia*. 131 (2017) 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.003>.
- [132] S. Persaud, Mechanistic study of internal oxidation of alloy 690 in hydrogenated steam, 21 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Saint-John’s, Canada, (2023).
- [133] L. Volpe, M.G. Burke, F. Scenini, Understanding the role of Diffusion Induced Grain Boundary Migration on the preferential intergranular oxidation behaviour of Alloy 600 via advanced microstructural characterization, *Acta Materialia*. 175 (2019) 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.021>.
- [134] M. Weiser, D.K. Schreiber, K. Kruska, M.H. Enfelhard, M.J. Olszta, Intergranular oxidation and oxygen transport in Ni-20Cr during exposure to model dry and wet oxidation environments, 20 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).
- [135] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, The effect of residual stress on the Preferential Intergranular Oxidation of Alloy 600, *Corrosion Science*. 111 (2016) 494–507. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.022>.
- [136] H. Dugdale, D.E.J. Armstrong, E. Tarleton, S.G. Roberts, S. Lozano-Perez, How oxidized grain boundaries fail, *Acta Materialia*. 61 (2013) 4707–4713. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.012>.
- [137] L. Volpe, M.G. Burke, F. Scenini, Oxidation behaviour of solution-annealed and thermally-treated Alloy 690 in low pressure H<sub>2</sub>-Steam, *Corrosion Science*. 167 (2020) 108514. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108514>.
- [138] 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.
- [139] K. Kruska, D.K. Schreiber, M.J. Olszta, B.J. Riley, S.M. Bruemmer, Temperature-dependent selective oxidation processes for Ni-5Cr and Ni-4Al, *Corrosion Science*. 139 (2018) 309–318. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.037>.
- [140] J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, E. Andrieu, Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600, *Journal of Nuclear Materials*. 348 (2006) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.10.002>.
- [141] M. Sennour, P. Laghoutaris, C. Guerre, R. Molins, Advanced TEM characterization of stress corrosion cracking of Alloy 600 in pressurized water reactor primary water environment, *Journal of Nuclear Materials*. 393 (2009) 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.06.014>.

- [142] H. Chen, T. Couvant, A. Seyeux, C. Duhamel, P. Marcus, The effect of elastic and plastic strain on surface and intergranular oxidation of alloy 600 in simulated PWR primary water, *Corrosion Science*. 221 (2023) 111346. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111346>.
- [143] M. Laurençon, Rapport de stage: Étude expérimentale de l'impact des polluants présents dans les zones confinées des générateurs de vapeur des centrales nucléaires REP sur la corrosion sous contrainte des alliages de nickel, 2019.
- [144] O. de Bouvier, F. Vaillant, E-M. Pavageau, Stress corrosion cracking of nickel alloys in complex (liquid and vapor) environments, *Proceedings, 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Snowbird, (2005)*.
- [145] B. Sala, M. Organista, K. Henry, R. Erre, A. Gelpi, F. Cattant, M. Dupin, Laboratory study of corrosion of SG tubes: Preliminary results, *7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995)*.
- [146] M. Tournay, Rapport de stage EDF: Identification du modèle local de CSC intergranulaire des tubes de GV en alliages base nickel exposés aux zones confinées du circuit secondaire des REP, 2020.
- [147] I. De Currières, Corrosion of SG tube alloys in typical secondary side local chemistries derived from operating experience ,18th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2017).
- [148] B. Capell, J. Lumsden, M. calabrese, R. Eaker, Effect of applied potentials and inhibitors on PbSCC of A690TT, 18th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2017). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-68454-3\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-319-68454-3_25).
- [149] X. Ru, R.W. Staehle, A theory for the role of line-contact crevices and their chemistries in promoting SCC in alloy 690, 16 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Asheville, (2013).
- [150] R.W. Staehle, Bases for Predicting the Earliest Penetrations Due to SCC for Alloy 600 on the Secondary Side of PWR Steam Generators, NUREG-CR-6737, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington (https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/contract/cr6737/index.html), (2001).
- [151] C. Duhamel, J. Caballero, T. Couvant, J. Crépin, F. Gaslain, C. Guerre, H.-T. Le, M. Wehbi, Intergranular Oxidation of Nickel-Base Alloys: Potentialities of Focused Ion Beam Tomography, *Oxid Met.* 88 (2017) 447–457. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9688-y>.
- [152] S.S Choi, K. Fruzzetti, S.G. Sawochka, PWR molar ratio control application guidelines, Volume 1, Summary; TR-104811, EPRI, Palo Alto, (1995).
- [153] R.W. Staehle, J.J. Royuela, T.L. Raredon, C.R. Morin, R.V. Farrar, Effect of Alloy Composition on Stress Corrosion Cracking of Fe-Cr-Ni Base Alloys . *Corrosion* 26(11), (1970) 451–486. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-26.11.451>.
- [154] Kishida, A., Takamatsu, H., Kitamura, H., et al., The causes and remedial measures of steam generator tube intergranular attack in Japanese PWR, 3rd international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems: water reactors; Traverse City, (1987).
- [155] N. Pessal, Prediction of stress corrosion cracking in 10% caustic soda solutions at 315°C (600°F), *Corrosion Science*, 20 (1980) 225. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90133-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90133-X).
- [156] W.H. Cullen, M.J. M.J. Partridge, J.P.N. Paine, Corrosion of alloys 600 and 690 in acidified sulfate and chloride solutions, , 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, San Diego, (1993).
- [157] R. Bandy, D. Vanrooyen, Mechanisms of stress corrosion cracking and intergranular attack in alloy 600 in high temperature caustic and pure water, *JMES*. 7 (1985) 237–245. <https://doi.org/10.1007/BF02833387>.
- [158] M.L. Komar, G. Goszczynski, Stress corrosion cracking of A800 in secondary side crevice environment,18th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2017).
- [159] G. Pinard-Legry, G. plante, Intergranular Attack of Alloy 600: Laboratory Investigations, EPRI NP-4223, (1985).
- [160] X.Y. Wang, Z.H. Li, Y.K. Bai, X.Y. Cao, T.G. Liu, Y.H. Lu, T. Shoji, Insights into the SCC crack tip of Alloy 690TT in caustic solution at high temperature, *Journal of Nuclear Materials*. 553 (2021) 153034. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153034>.
- [161] S.S. Hwang, H.P. Kim, Y.S. Lim, J.S. Kim, L. Thomas, Transgranular SCC mechanism of thermally treated alloy 600 in alkaline water containing lead, *Corrosion Science*. 49 (2007) 3797–3811. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.040>.

- [162] Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Effects of Surface State and Applied Stress on Stress Corrosion Cracking of Alloy 690TT in Lead-containing Caustic Solution, *Journal of Materials Science & Technology*. 28 (2012) 785–792. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60131-5](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60131-5).
- [163] H. Gholamzadeh, A. Shaik, B. Alsekhan, K. Daub, M. Topping, M.R. Daymond, S. Persaud, Dealloying and its relationship to SCC of alloy 800 and Ni-Fe-Cr alloys in boiling caustic solutions, 20 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).
- [164] S.Y. Persaud, J.M. Smith, C.D. Judge, F. Long, A. Korinek, B. Capell, M.D. Wright, High resolution characterization of Pb-SCC in Alloy 800 exposed to 330 °C mildly caustic environments, *Corrosion Science*. 140 (2018) 333–348. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.031>.
- [165] S.Y. Persaud, J.M. Smith, C.D. Judge, M. Bryk, R.C. Newman, M.G. Burke; I. De Curières, B.M. Capell, M.D. Wright, Using modern microscopy to “fingerprint” secondary side SCC in Ni-Fe alloys, 18th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, (2017).
- [166] E. Fargeas, Rapport EDF: EDLMEM120674: Caractérisation en microscopie électronique à transmission des oxydes de surface et en fond de fissure d'un tube extrait d'un GV de la centrale VOGLT (USA)- Analyses microstructurales et chimiques, (2013).
- [167] E. Fargeas, Rapport EDF: EDLMEM130750-A-DEF: Caractérisation en microscopie électronique à transmission des oxydes de surface et en fond de fissure d'un tube extrait d'un GV de la centrale Cattenom tranche 1. Expertise B5180, (2013).
- [168] L. Legras, F. Delabrouille, S. Miloudi, On the microstructure of A600 SCC cracks observed by TEM on PWR SG pulled tubes and on laboratory specimens, 15 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Colorado Springs, (2011).
- [169] S.Y. Persaud, F. Long, A. Korinek, J.M. Smith, High resolution characterization of sulfur-assisted degradation in alloy 800, *Corrosion Science*. 140 (2018) 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.010>.
- [170] L. Legras, Rapport EDF: 6125-2106-2016-15721-EN: Etude par microscopie électronique de l'effet d'un dépôt de magnétite sur la résistance à la CSC du 600MA et du 600T, (2016).
- [171] S. Hollner, Rapport EDF: H-T29-2014-04441-FR: Effet du cuivre et des conditions oxydantes sur la corrosion sous contrainte des tubes de générateurs de vapeur dans les centrales REP, (2014).
- [172] E. Aublant, O. Calonne, M. Foucault, I. de Curières, Lead induced corrosion in SG tubing materials, 16 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Asheville, (2013).
- [173] F.D. Miller, Influence of heat transfer crevice conditions on SCC in lead faulted alkline environments, 19 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Boston, (2019) 12.
- [174] R. Wolfe, R. Eaker, J. Lumsden, PbSCC of alloy 690TT and alloy 800NG steam generator tubing in alkaline conditions, 16 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Asheville, (2013).
- [175] E. Pierson, J. Stubbe, W.H. Cullen, S.M. Kazanjian, P.N. Paine, How to simulate acid corrosion of A600 SG tubes, 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Breckenridge, (1995).
- [176] H.L. Logan, Film-Rupture mechanism of stress corrosion, *Journal of Reserach of the National Bureau of Standard*, Vol. 48, No. 2, Research Paper 2291, p.99-105, (1952). <http://dx.doi.org/10.6028/jres.048.013>.
- [177] F.P. Ford, "Slip dissolution model", *Corrosion Sous Contrainte : Phénoménologie et mécanisme*. Editions de physique, pages 307-344, 1990.
- [178] P. Scott, M. Le Calvar, "Some possible mechanisms of intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR primary water," 6th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors, San Diego, California, USA, (1993).
- [179] G.C. Wood, F.H. Stott, D.P. Whittle, Y. Shida, B.D. Bastow, The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickel-chromium alloys, *Corrosion Science*. 23 (1983) 9–25. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(83)90056-2).
- [180] Z. Shen, J. Liu, K. Arioka, 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*. 514 (2019) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.020>.
- [181] P. Laghoutaris, Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes. Mécanique [physics.med-ph]. École

- Nationale Supérieure des Mines de Paris, Français. <NNT : 2009ENMP1617>. <tel-00407846>, (2009) 223.
- [182] T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 42, No. 2, p. 225–232, (2004). <https://doi.org/10.1080/18811248.2005.9726383>.
- [183] R.G. Iacocca, D.A. Woodford, The kinetics of intergranular oxygen penetration in nickel and its relevance to weldment cracking, *Metall Trans A*. 19 (1988) 2305–2313. <https://doi.org/10.1007/BF02645054>.
- [184] 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 Université PSL, (2016).
- [185] F. Vaillant, E.M. Pavageau, Secondary side corrosion of Alloy 600 for steam generator tubes based on laboratory tests in sulfate environments, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, (2001).
- [186] E.M. Pavageau, F. Vaillant, J.P. Caire, F. Dalard, M. Bouchacourt, Recent approach of the secondary side corrosion modeling of A600 for steam generator tubes, *Advances in mechanical behaviour, plasticity and damage: Proceedings of Euromat*, p 1181-1187, (2000).
- [187] E.M. Pavageau, F. Vaillant, O. De Bouvier, J.P. Caire, F. Dalard, M. Bouchacourt, Secondary side corrosion modeling of alloy 600 for steam generator tubes based on laboratory sulfate environments, *Proceedings, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, Proceedings*, (2001).
- [188] 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).
- [189] C. 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*. Thèse Université Paris sciences et lettres. (2022).
- [190] N. Saravanan, Experimental validation of intergranular stress corrosion cracking predictive models, PhD Thesis, University of Oxford, <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.86488>, (2022).
- [191] A. Bowman, G. Arnold, E. Storms, N. Nereson, The crystal structure of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 28., (1972) 3102-3103. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007526>.
- [192] A. Rouault, P. Herpin, R. Fruchart, A Crystallographic Study of the Carbides Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, *Ann. Chim. (Paris)*, 5(6), p. 461–470, <http://www.crystallography.net/cod/1009019.html>, (1970).
- [193] *Jernkontorets Ann. [JERNAF]*, p.231-240., (1935).
- [194] M. Boccanfuso, Y. Thébault, B. Massini, The first two occurrences of external damage on 600TT alloy tubes in France, 17 th International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Ottawa, (2015).
- [195] MULTEQ Version 9.0 Equilibrium of an Electrolytic Solution with Vapor-Liquid Partitioning and Precipitation – The Database, EPRI technical report, (2018).
- [196] E. Narita, F. Lawson, K.N. Han, Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions, *Hydrometallurgy*, 10 p. 21-37, (1983). [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90074-9).
- [197] T. Kaskiala, Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media, *Minerals Engineering* 15, p 853–857, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00089-4).
- [198] Fiche JCPDS NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 74-1913.
- [199] Fiche JCPDS NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 75-1728.
- [200] Fiche JCPDS NiO 47-1049.
- [201] Fiche JCPDS Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38-1479.
- [202] S.M. Bruemmer, “Interfacial precipitation, segregation and deformation in Alloy 600”. Implication on primary side IGSCC, 6th International symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power systems-water reactors, San Diego (USA), (1993).
- [203] S. Lozano-Perez, J.M. Titchmarsh, TEM investigations of intergranular stress corrosion cracking in austenitic alloys in PWR environmental conditions, *Materials at High Temperatures*, 20 (4), pp. 573-579, (2003). <https://doi.org/10.1179/mht.2003.066>.
- [204] J.M. Boursier, M. Dupin, Secondary side corrosion of french PWR steam generator tubing: Contribution of surface analyses to the understanding of the degradation process, 9 th

- International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Newport Beach, (1999).
- [205] J. Lumsden, Steam Generator Management Program: Laboratory Testing to Validate pH and Conductivity MULTEQ Calculations, Revision 1, EPRI 1022825, <https://www.epri.com/research/products/1022825>, (2011).
- [206] T. Couvant, E. Burger, C. Thaury, C. Rainasse, Simulating the susceptibility to IGSCC of cold work 316 austenitic stainless steel exposed to primary water, (n.d.).
- [207] T. Dauba, Rapport de stage EDF: Amélioration du protocole d'identification du critère de rupture des joints de grains oxydés du modèle local de CSC, 6125-2108-2022-01885-FR, 2022.
- [208] <https://code-aster.org/V2/spip.php?rubrique1>, (n.d.).
- [209] J.-M. Proix, Comportements élastoviscoplastiques mono et polycristallins, Note Code Aster R5.03.11, Révision: 12699, (2015) 56.
- [210] D. Geoffroy, Opérateur DEFI\_MATERIAU, note Code Aster U4.43.01, Révision : e73624c0c165, (2022) 210.
- [211] G. Cailletaud, A micromechanical approach to inelastic behaviour of metals, *International Journal of Plasticity*. 8 (1992) 55–73. [https://doi.org/10.1016/0749-6419\(92\)90038-E](https://doi.org/10.1016/0749-6419(92)90038-E).
- [212] J.-M. Proix, Elasticité anisotrope, Note Code Aster R4.01.02, Révision : 2881, (2010) 15.
- [213] A. Pathak, A.K. Singh, Mechanical properties of Ni-based solid solution alloys: A first principles study, *Journal of Applied Research and Technology*. 15 (2017) 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.05.006>.
- [214] H.M. Ledbetter, Monocrystal-Polycrystal Elastic Constants of a Stainless Steel, *Phys. Stat. Sol. (a)*. 85 (1984) 89–96. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210850111>.
- [215] E. Renner, Vers l'identification d'une loi de plasticité monocristalline par analyse topographique d'empreintes de nanoindentation Berkovich, Thèse de l'Université de Franche-Comté, (2016).
- [216] T. De Soza, Macro-commande MACR\_RECAL, Note Code Aster U4.73.02, Révision: b5f440.f2e5, (2018). <https://code-aster.org/V2/doc/default/en/index.php?man=commande>.
- [217] K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Quarterly of Applied Mathematics*. 2 (1944) 164–168.
- [218] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 11 (1963) 431–441. <https://doi.org/10.1137/0111030>.
- [219] Y. Guilhem, Étude numérique des champs mécaniques locaux dans les agrégats polycristallins d'acier 316L sous chargement de fatigue. Mécanique. Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2011). <https://pastel.hal.science/pastel-00732147>.
- [220] K. Fujii, T. Miura, K. Fukuya, Measurement of GB Strength, Oxidized GBs in Ni-base alloys, at QMM-2, Sun Valley, Idaho, (2011).
- [221] N. Saravanan, P.S. Karamched, J. Liu, C. Rainasse, F. Scenini, S. Lozano-Perez, Using local GND density to study SCC initiation, *Ultramicroscopy*. 217 (2020) 113054. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113054>.
- [222] T. Maeguchi, K. Sakima, K. Hayakawa, Miyazawa, Effect of microscopically localized stress on initiation of intergranular SCC, 20<sup>th</sup> International symposium on Environmental degradation of materials in Nuclear Power System-Water reactors, Snowmass CO, USA, (2022).
- [223] J. Dohr, D.E.J. Armstrong, E. Tarleton, T. Couvant, S. Lozano-Perez, The influence of surface oxides on the mechanical response of oxidized grain boundaries, *Thin Solid Films*. 632 (2017) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.060>.
- [224] A. Stratulat, D.E.J. Armstrong, S.G. Roberts, Micro-mechanical measurement of fracture behaviour of individual grain boundaries in Ni alloy 600 exposed to a pressurized water reactor environment, *Corrosion Science*. 104 (2016) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.019>.
- [225] K. Fujii, T. Miura, H. Nishioka, K. Fukuya, Degradation of Grain Boundary Strength by Oxidation in Alloy 600, 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Colorado Springs, CO; United States (2011).
- [226] R. Azihari, Approche micromécanique de modélisation de la rupture intergranulaire - Application à la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation, Thèse de l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2023.
- [227] K. Fujii, K. Fukuya, Development of Micro Tensile Testing Method in an FIB System for Evaluating Grain Boundary Strength, *Mater. Trans.* 52 (2011) 20–24. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010320>.
- [228] K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto, T. Terachi, Dependence of Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 on Temperature, Cold Work, and Carbide Precipitation—Role of Diffusion of Vacancies

- at Crack Tips, CORROSION. 67 (2011) 035006-1-035006-18. <https://doi.org/10.5006/1.3563640>.
- [229] F. Vaillant, O. de Bouvier, E. Moleiro, Duplication in laboratory of deposits, films and IGA/SCC damage observed on pulled steam generator tubes, 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Lac Tahoe, (2001).
- [230] L. Van Brutzel, A.N. Chartier, B. Sicaud, M. Sauzay, Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel grain boundaries studied by molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 151(1):014701, (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5100586>.
- [231] Y.H. Qi, P. Bruckel, P. Lours, Interfacial toughness of the nickel-nickel oxide system, *Journal of Materials Science Letters*. 22 (2003) 371–374. <https://doi.org/10.1023/A:1022697110703>.
- [232] M. Schütze, Mechanical properties of oxide scales. *Oxid Met* 44, 29–61, (1995). <https://doi.org/10.1007/BF01046722>.
- [233] M.D. Abad, S. Parker, D. Frazer, M.R. De Figueiredo, A. Lupinacci, K. Kikuchi, P. Hosemann, Evaluation of the Mechanical Properties of Naturally Grown Multilayered Oxides Formed on HCM12A Using Small Scale Mechanical Testing, *Oxid Met*. 84 (2015) 211–231. <https://doi.org/10.1007/s11085-015-9551-6>.
- [234] J.-M. Proix, Intégration des relations de comportement élasto-plastique de Von Mises, Note Code Aster r5.03.02, (2009).

## Annexes

### Annexe 1 : Acquisition des caractéristiques mécaniques des matériaux

#### 1. Eprouvettes de traction prélevées dans les tubes

Pour connaître les caractéristiques mécaniques des tubes, des échantillons de traction ont été prélevés dans les tubes (Figure 208). La direction de traction est orientée selon l'axe du tube. L'épaisseur de l'échantillon est égale à l'épaisseur du tube. Des essais de traction ont été réalisés sur les tubes en alliage 600 MA (U442), à 25°C et 320°C avec une répétabilité de 2 échantillons par conditions.

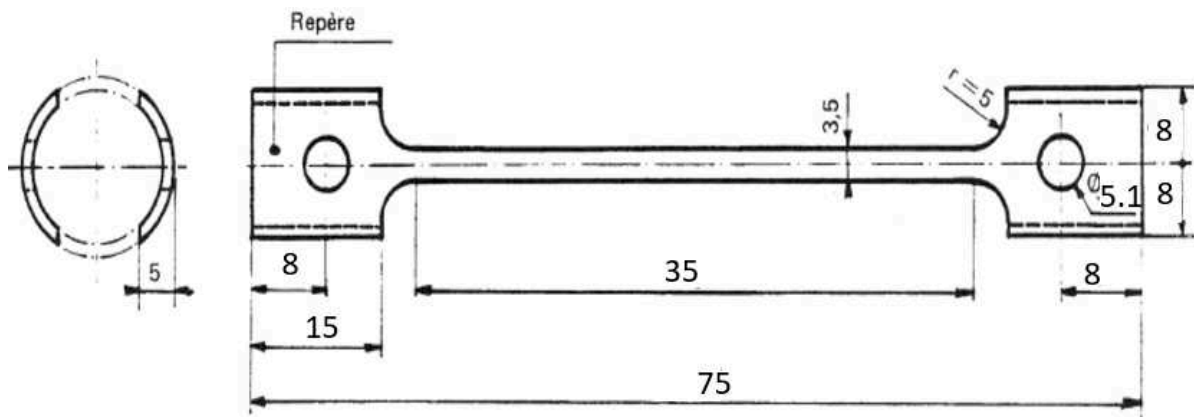


Figure 208 : géométrie des échantillons de traction prélevés dans les tubes (en mm)

Les courbes de traction issues d'essais normés pour le tube en alliage 600 MA U442 utilisées dans ce document à 20 et 320°C sont présentées sur la Figure 209, avec une vitesse de déformation de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

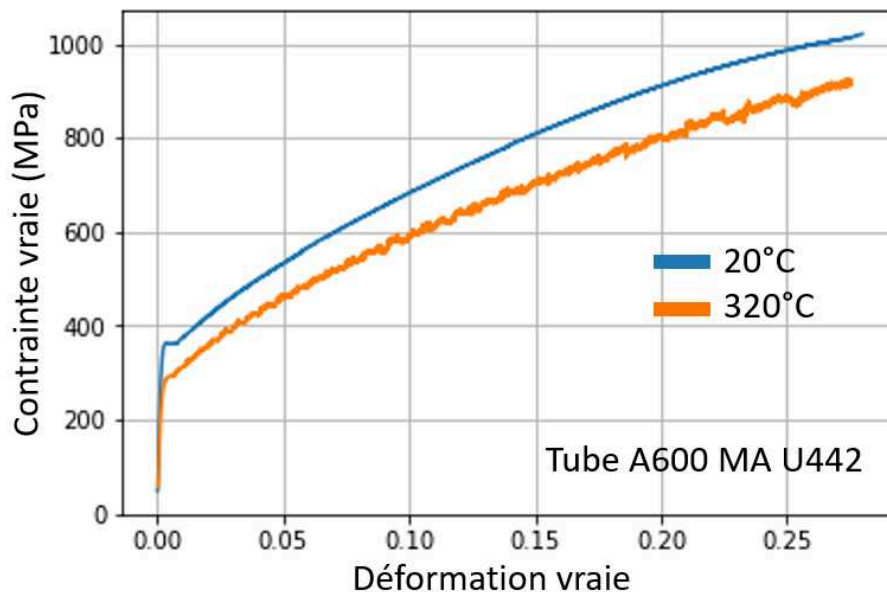


Figure 209 : courbe de contrainte vraie/déformation vraie issue d'un essai de traction à 320°C pour le tube en alliage 600 MA U442



## 2. Eprouvettes de traction prélevées dans la tôle

Des essais de traction ont également été réalisés à 20°C et 325°C sur des éprouvettes prélevées dans la tôle A600-T265 avant les traitements thermiques appliqués. Des essais de traction ont également été réalisés à 20°C et 320°C après les traitements thermiques TT (1150°C 30 min refroidissement à l'air + 715°C 12h) et S2 (1150°C 30 min refroidissement à l'air + 650°C 2h).

Pour déterminer les propriétés mécaniques de la tôle T265 après les différents traitements thermiques, des éprouvettes cylindriques ont été prélevées (Figure 210). Les éprouvettes ont été prélevées dans la direction de laminage de la tôle.

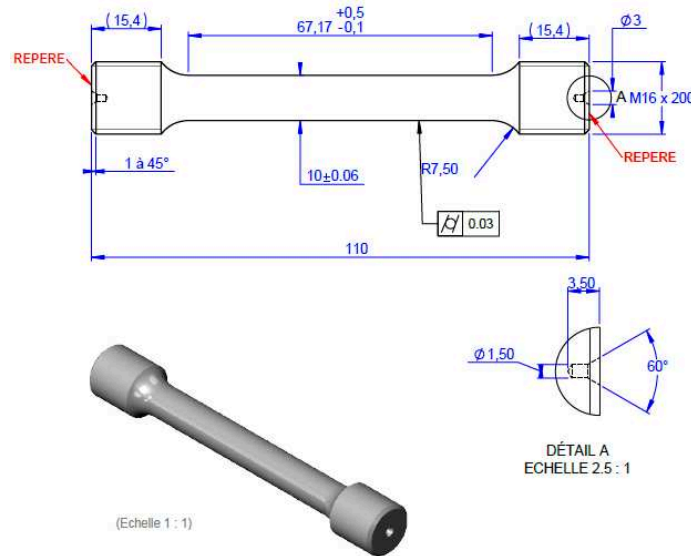


Figure 210 : Géométrie des éprouvettes de traction cylindriques prélevées dans la tôle T265

Etant donnée la taille de grain importante, les éprouvettes de traction ont un diamètre de 10 mm pour s'assurer d'avoir un nombre de grains suffisant dans la section.

## 3. Comparaison des essais mécaniques normés et sur la platine de traction in-situ au MEB à température ambiante

Pour essayer d'identifier si l'écart de limite d'élasticité était lié au dispositif de mesure, des essais de traction ont été réalisés sur les éprouvettes de traction in-situ. 3 conditions ont été testées à **température ambiante** :

- Essai de traction d'éprouvettes cylindriques de 10 mm de diamètre sur une machine normée dédiée aux essais de traction (vitesse de déformation  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )
- Essai de traction d'éprouvettes plates (éprouvettes utilisées pour déterminer le critère d'amorçage, section  $2 \times 1.2 \text{ mm}^2$ ) sur une machine normée dédiée aux essais de traction (vitesse de déformation  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )
- Essai de traction d'éprouvettes plates (section  $2 \times 1.2 \text{ mm}^2$ ) sur a platine de traction MEB (vitesse de déformation  $7.6.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )

Les courbes de déformation plastique vraie/contrainte plastique vraie obtenues sont présentés sur la Figure 211 a) et b) respectivement pour les états S1 et STT. Comme présenté sur ces courbes, la limite d'élasticité ainsi que la contrainte en tous points est plus faible pour les éprouvettes de traction plate que pour les éprouvettes cylindriques sur le banc d'essai normé. Ainsi il semble bien qu'il y a une différence de comportement du matériau entre les deux éprouvettes. Toutefois les taux d'écroissage semblent très proches entre les deux types d'éprouvette pour un même traitement thermique. Cette différence pourrait venir d'une hétérogénéité dans la tôle de prélèvement.

Ensuite, il est intéressant de noter que la répétabilité est très bonne pour les éprouvettes plates sur le banc d'essai normé, également sur la platine de traction in-situ au MEB sauf pour la détermination de

la limite d'élasticité pour l'état STT. Cela montre bien que la mesure de la limite d'élasticité sur les courbes issues de l'essai de traction sur la platine de traction in-situ pourrait être à l'origine de sous-estimation de cette valeur.

Pour conclure, il vaut mieux se référer aux valeurs de limite d'élasticité fournies par les courbes de traction in-situ pour les essais à 300°C que par les essais de traction sur des éprouvettes cylindriques réalisés sur un banc d'essai normé, même s'il est fort probable que cette valeur soit sous-estimée dans le premier cas et surestimées dans l'autre.

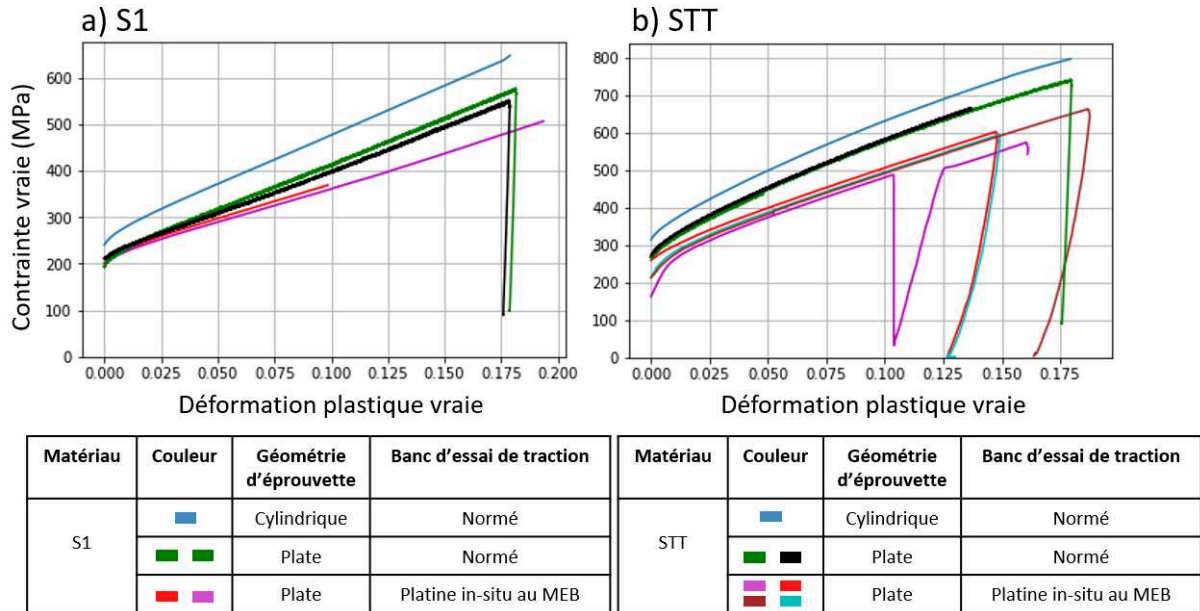


Figure 211 : courbes de contrainte/déformation plastique vraie pour les essais de traction sur les états a) S1 et b) STT à température ambiante pour les 2 géométries d'éprouvettes et les 2 banc d'essais de traction (normé et platine in-situ au MEB)

## Annexe 2 : Données des profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les échantillons

### 1. Profondeur et profondeur projetée des pénétrations d'oxydes sur les plaquettes

La notions de « profondeur » a été définie sur la Figure 110 pour ce document. La profondeur projetée est définie comme la distance la plus courte entre la surface et le fond de défaut intergranulaire, ce qui revient à tracer une ligne perpendiculaire à la surface.

La Figure 212 présente les profondeurs projetées de chacune des pénétrations d'oxydes en fonction de leur profondeur. Les pénétrations d'oxydes ayant une profondeur égale à la profondeur projetée sont donc presque perpendiculaire à la surface. Celles dont la profondeur projetée est inférieure à la profondeur possèdent donc un angle  $<90^\circ$  d'autant plus faible avec la surface que ce rapport sera petit. Il est important de considérer que dans une vision 3D, des joints de grains émergents à la surface dans des plans autres que celui d'observation pourraient venir « court-circuiter » le joint de grain qui est observé. Toutefois une analyse par les profondeurs projetées risquerait de minimiser les cinétiques d'oxydation intergranulaire, tandis que l'analyse réalisée par les profondeurs (telles que définies) tendra à la maximiser. Dans une approche conservatrice, la méthode réalisée est donc préférable.

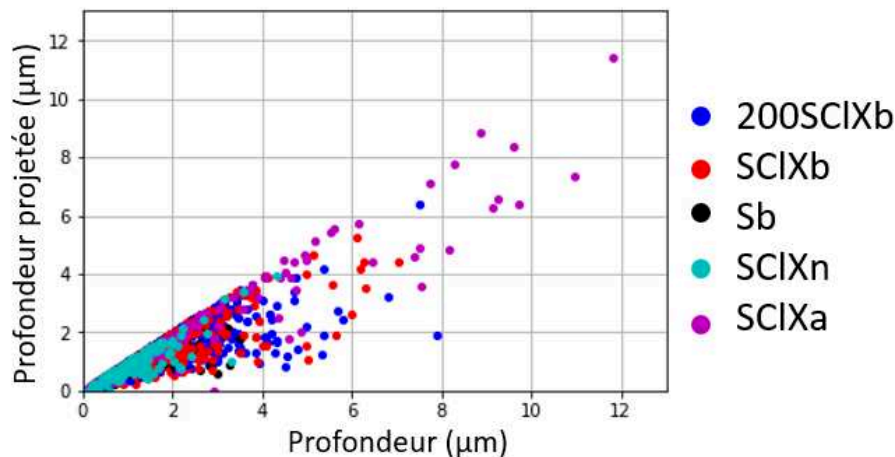


Figure 212 : profondeur projetée en fonction de la profondeur pour toutes les mesures de pénétrations d'oxydes

La Figure 213 présente la médiane en fonction de la moyenne des profondeurs de pénétrations d'oxydes mesurée, chaque point représentant ici un échantillon. Il est intéressant de noter que la médiane des valeurs est toujours très proche de la moyenne, peu importe la profondeur des pénétrations d'oxydes. Cela garantit que les valeurs moyennes utilisées comme référence par les analyses ne sont pas biaisées par des valeurs minimales ou maximales qui pourraient biaiser la moyenne par rapport à la répartition du paquet de points autour de cette moyenne. Ainsi cette coïncidence des moyennes et des médianes apporte plus de confiance dans les résultats présentés.

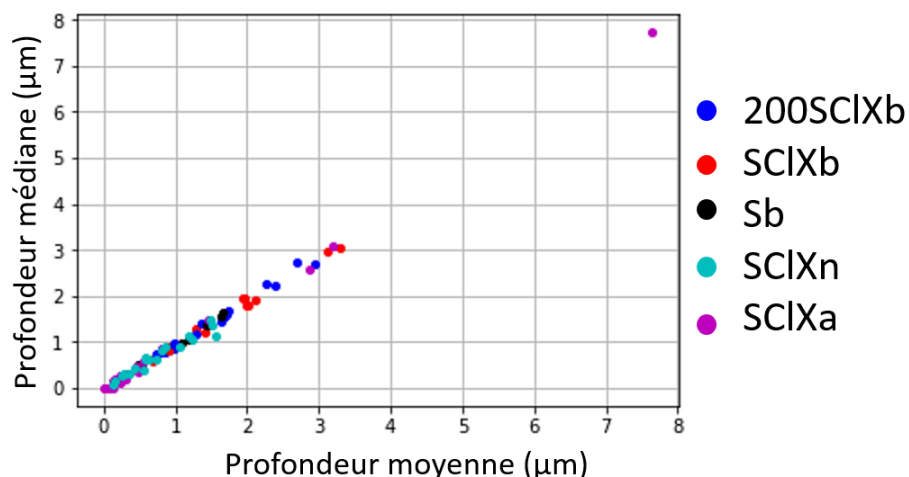


Figure 213 : profondeur moyenne en fonction de la profondeur médiane de pénétrations d'oxydes pour toutes les plaquettes oxydées

## 2. Profondeurs de défauts sur les plaquettes d'oxydation

Tableau 66 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SC11b en µm

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne (µm)	Ecart-type (µm)	Profondeur max (µm)	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,84	0,42	2,38	20	0
	S1	1,65	0,96	4,55	17	0
	S2	1,70	0,62	3,11	19	0
	STT	0,73	0,39	2,02	25	0
1000	MA	0,99	0,39	1,90	27	0
	S1	1,68	0,99	5,34	23	4
	S2	1,66	0,63	2,91	19	0
	STT	0,99	0,31	1,67	38	0

Tableau 67 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SC12b en µm

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne (µm)	Ecart-type (µm)	Profondeur max (µm)	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,51	0,12	0,74	22	0
	S1	0,82	0,26	1,38	19	0
	S2	1,36	0,55	2,58	23	0
	STT	0,99	0,63	2,89	22	5
1000	MA	0,74	0,26	1,19	6 (écroui)	0
	S1	1,65	0,86	4,79	28	0
	S2	1,67	0,83	4,21	46	0
	STT	1,74	0,59	3,45	26	0

Tableau 68 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu 200SCI3b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,86	0,33	1,57	29	0
	S1	0,88	0,35	1,73	23	0
	S2	1,30	0,74	3,18	24	0
	STT	0,86	0,57	2,81	28	7
1000	MA	2,40	1,07	7,49	112	0
	S1	2,69	0,79	4,30	22	0
	S2	2,94	1,43	7,89	55	0
	STT	2,27	0,71	3,90	28	0

Tableau 69 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI1b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,70	0,44	1,75	31	6
	S1	1,28	0,49	2,38	23	0
	S2	1,96	0,81	3,31	17	0
	STT	0,92	0,46	2,10	41	2
1000	MA	1,47	0,61	3,16	29	0
	S1	2,01	0,98	4,15	30	0
	S2	1,43	0,63	3,15	33	0
	STT	3,13	1,30	7,05	30	0

Tableau 70 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI2b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,70	0,39	1,64	50	6
	S1	0,68	0,32	1,46	30	0
	S2	1,41	0,80	4,96	42	0
	STT	0,91	0,69	5,03	42	0
1000	MA	1,93	0,69	3,56	64	0
	S1	2,00	0,70	4,10	47	0
	S2	3,29	1,43	6,29	32	0
	STT	2,11	0,95	5,66	39	0

Tableau 71 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu Sb en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,49	0,32	1,07	53	15
	S1	0,54	0,24	1,07	30	0
	S2	1,09	0,53	2,56	36	0
	STT	0,90	0,49	2,99	29	0
1000	MA	1,45	0,65	3,50	55	0
	S1	1,19	0,63	3,25	32	3
	S2	1,63	0,49	2,67	32	0
	STT	1,66	0,42	2,63	33	0

Tableau 72 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI1a en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,33	0,35	1,37	27	41
	SA	0,17	0,14	0,46	22	32
	S1	0,48	0,46	1,76	20	25
	S2	0,55	0,37	1,39	24	13
	STT	0,30	0,33	0,98	29	48
1000	MA	1,45	0,99	4,86	36	14
	SA	0,13	0,19	0,48	6	67
	S1	3,20	1,18	5,18	26	0
	S2	2,86	1,29	7,54	25	0
	STT	7,64	2,11	11,83	21	0

Tableau 73 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu SCI2a en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,24	0,20	0,56	36	36
	SA	0,04	0,07	0,25	17	71
	S1	0,15	0,13	0,37	13	38
	S2	0,08	0,14	0,47	26	73
	STT	0,13	0,12	0,37	14	36
1000	MA	0,24	0,27	0,96	23	48
	SA	0,14	0,10	0,25	10	30
	S1	/	/	/	/	/
	S2	0,80	0,52	1,94	15	7
	STT	0,47	0,31	1,15	20	20

Tableau 74 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu  $SCl1n$  en  $\mu m$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu m$ )	Ecart-type ( $\mu m$ )	Profondeur max ( $\mu m$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,28	0,22	0,64	25	32
	SA	0,13	0,14	0,35	12	50
	S1	0,58	0,24	0,96	7	0
	S2	1,19	0,40	2,04	19	0
	STT	0,61	0,25	1,04	22	5
1000	MA	0,43	0,27	1,07	25	16
	SA	0,16	0,10	0,31	5	20
	S1	0,86	0,32	1,57	9	0
	S2	1,51	0,62	3,30	15	0
	STT	0,81	0,32	1,42	22	5

Tableau 75 : profondeurs de pénétrations d'oxydes sur les plaquettes dans le milieu  $SCl2n$  en  $\mu m$ 

Durée (en h)	Etat	Profondeur moyenne ( $\mu m$ )	Ecart-type ( $\mu m$ )	Profondeur max ( $\mu m$ )	Nombre de JDG observés	% JDG non oxydés
250	MA	0,36	0,30	1,13	30	27
	SA	0,26	0,10	0,35	2	0
	S1	0,59	0,43	1,25	9	22
	S2	1,23	0,83	3,58	21	0
	STT	0,74	0,43	1,89	24	4
1000	MA	0,55	0,52	1,96	20	20
	SA	0,63	0,22	0,90	17	6
	S1	1,56	1,23	4,33	9	11
	S2	1,50	0,59	3,15	16	0
	STT	1,07	0,58	2,42	21	5

### 3. Profondeur de défauts sur les éprouvettes C-ring

Rappel : contrairement aux plaquettes (sauf dans l'état MA), tous les joints de grains sur les éprouvettes C-ring présentant des pénétrations d'oxydes ou des fissures n'ont pas forcément pu être observés si la densité était importante, car cela aurait représenté une trop grande quantité de données à traiter.

Tableau 76 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SC11b en  $\mu\text{m}$

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétration d'oxydes	19	0	0	0	0
		20	0	0	0	0
		21	0	0	0	0
	Fissure	19	0	0	0	0
		20	0	0	0	0
		21	0	0	0	0
1000	Pénétrations d'oxydes	22	0,50	0,18	0,89	9
		23	0,49	0,17	0,81	8
		24	0,41	0,14	0,64	18
	Fissure	22	0,73	0,12	0,84	3
		23	0,86	0,45	2,86	38
		24	0,86	0,37	1,81	19

Tableau 77 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SC12b en  $\mu\text{m}$

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétration d'oxydes	31	0,52	0,00	0,52	1
		32	0,68	0,25	1,32	15
		33	0,57	0,19	0,99	12
	Fissure	31	0,00	0,00	0,00	0
		32	0,00	0,00	0,00	0
		33	0,00	0,00	0,00	0
1000	Pénétrations d'oxydes	34	0,64	0,21	1,08	20
		35	0,50	0,22	1,12	10
		36	0,79	0,30	1,68	19
	Fissure	34	0,85	0,38	1,66	13
		35	0,00	0,00	0,00	0
		36	1,21	0,52	2,58	24



Tableau 78 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu 200SCI3b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	37	0,77	0,24	1,44	42
		38	0,89	0,00	0,89	1
		39	0,00	0,00	0,00	0
	Fissures	37	0,93	0,32	1,64	32
		38	0,00	0,00	0,00	0
		39	0,00	0,00	0,00	0
1000	Pénétrations d'oxydes	40	4,74	1,54	9,85	54
		41	4,36	1,62	9,97	34
		42	3,78	1,11	5,63	20
	Fissures	40	0,00	0,00	0,00	0
		41	4,91	1,53	9,26	16
		42	0,00	0,00	0,00	0

Tableau 79 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	25	0,58	0,12	0,77	8
		26	0,68	0,11	0,79	4
		27	1,10	0,01	1,11	2
	Fissures	25	0,00	0,00	0,00	0
		26	1,09	0,67	2,63	7
		27	1,07	0,24	1,60	11
1000	Pénétrations d'oxydes	28	1,71	0,70	2,79	10
		29	1,40	0,32	1,80	16
		30	1,30	0,37	1,80	16
	Fissures	28	2,32	1,53	7,43	20
		29	2,18	0,98	4,44	36
		30	1,93	0,69	3,01	13

Tableau 80 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2b en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	49	0,95	0,47	2,41	47
		50	1,11	0,44	2,37	44
		53	1,25	0,37	2,38	28
	Fissures	49	0,00	0,00	0,00	0
		50	2,47	0,36	2,83	2
		53	1,60	0,10	1,73	3
1000	Pénétrations d'oxydes	54	1,87	0,63	3,87	46
		55	1,82	0,75	4,14	45
		56	1,93	0,75	3,74	51
	Fissures	54	2,38	0,34	2,91	6
		55	2,91	0,91	5,29	11
		56	2,25	0,44	2,98	7

Tableau 81 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu Sb en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	43	0	0	0	0
		44	0	0	0	0
		45	0	0	0	0
	Fissures	43	0	0	0	0
		44	0	0	0	0
		45	0	0	0	0
1000	Pénétrations d'oxydes	46	1,09	0,44	2,63	37
		47	1,11	0,37	2,25	31
		48	1,40	0,53	2,73	18
	Fissures	46	1,08	0,30	1,50	3
		47	1,26	0,18	1,44	2
		48	1,72	0,31	2,12	3

Tableau 82 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1a en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	52	1,01	0,28	1,73	48
		59	0,94	0,30	1,59	39
		60	0,91	0,29	1,66	27
	Fissures	52	0,00	0,00	0,00	0
		59	0,00	0,00	0,00	0
		60	0,00	0,00	0,00	0
750	« Défauts fermés »	71	53,53	29,47	111,66	32
	Fissures	71	319,70	319,70	639,41	2
1000	« Défauts fermés »	61	42,77	21,85	102,62	75
		62	52,36	35,57	147,14	39
		63	44,60	30,68	124,23	41
	Fissures	61	333,73	126,22	500,25	3
		62	205,36	107,16	306,41	4
		63	198,13	186,03	433,30	5

Tableau 83 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2a en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
250	Pénétrations d'oxydes	66	0	0	0	0
	Fissures	66	0	0	0	0
1000	Pénétrations d'oxydes	67	0,89	0,28	1,45	8
	Fissures	67	0,75	0,40	1,26	6

Tableau 84 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI1n en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
1000	Pénétrations d'oxydes	73	1,38	0,77	3,05	19
	Fissures	73	1,99	1,99	3,99	2
2250	Pénétrations d'oxydes	77	1,71	0,96	6,17	52
	Fissures	77	4,33	2,36	12,65	43

Tableau 85 : profondeurs de pénétrations d'oxydes et de fissures sur les C-rings dans le milieu SCI2n en  $\mu\text{m}$ 

Durée (en h)	Type de défaut	Numéro C-ring	Profondeur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur max ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de défauts
1000	Pénétrations d'oxydes	79	1,17	0,72	1,95	7
	Fissures	79	0,00	0,00	0,00	0
2250	Pénétrations d'oxydes	82	1,49	0,68	2,92	19
	Fissures	82	4,45	2,75	15,99	44

#### 4. Profondeurs de défauts sur les U-bends

Tableau 86 : profondeur de pénétration d'oxydes sur les U-bends

	Ecartement inter-branches (mm)	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )				Nombre de défauts
		Moyenne	Ecart type	Max	Min	
Ub-S2-1000-SCI1n	13,28	2,7	1,3	5,7	1,4	8
Ub-S2-2250-SCI1n	13,27	2,1	1,0	5,2	0,9	18
Ub-S2-1000-SCI2n	14,06	2,3	1,1	4,6	0,0	19
Ub-S2-2250-SCI2n	13,51	1,6	0,7	3,5	0,0	36
Ub-S2-1000-SCI1a	14,29	12,2	7,7	41,6	1,6	77
Ub-STT-1000-SCI1n	13,38	0,5	0,3	1,1	0,0	12
Ub-STT-2250-SCI1n	13,45	1,5	3,3	14,9	0,0	19
Ub-STT-1000-SCI2n	14,17	0,5	0,4	1,1	0,0	11
Ub-STT-2250-SCI2n	13,26	0,6	0,4	1,3	0,0	15
Ub-STT-1000-SCI1a	15,38	14,6	10,1	54,7	0,0	89

Tableau 87 : profondeur de fissures sur les U-bends

	Ecartement inter-branches (mm)	Profondeur ( $\mu\text{m}$ )				Nombre de défaut
		Moyenne	Ecart type	Max	Min	
Ub-S2-1000-SCI1n	13,28	10,5	6,1	23,6	4,8	7
Ub-S2-2250-SCI1n	13,27	12,6	8,8	53,5	1,1	61
Ub-S2-1000-SCI2n	14,06	6,6	4,4	14,1	2,6	10
Ub-S2-2250-SCI2n	13,51	24,8	19,5	66,8	1,1	29
Ub-S2-1000-SCI1a	14,29	21,4	0,0	21,4	21,4	1
Ub-STT-1000-SCI1n	13,38	4,7	4,1	10,3	0,4	3
Ub-STT-2250-SCI1n	13,45	15,5	7,3	35,6	2,9	33
Ub-STT-1000-SCI2n	14,17	0,0	0,0	0,0	0,0	1
Ub-STT-2250-SCI2n	13,26	0,0	0,0	0,0	0,0	3
Ub-STT-1000-SCI1a	15,38	25,6	0,0	25,6	25,6	1

## Annexe 3 : Tracé des profils des éléments mineurs au MET

Les éléments mineurs le plus souvent détectés dans les oxydes de surface et les pénétrations d'oxydes étaient Al, Si, S, Na et Cl.

Dans les pénétrations d'oxydes, les profils de quantification atomique étaient très bruités, comme visible sur la Figure 214 a). Le centre du profil fait toutefois ressortir des points avec des pourcentages atomiques égaux à 4% at. Ainsi certains signaux correspondent probablement à du bruit mais certaines mesures témoignent probablement de la présence de l'espèce considérée.

Pour rendre les profils de concentrations en éléments mineurs lisibles, il a été choisi de moyenniser les profils sur 10 points lorsque la concentration de l'éléments détecté était inférieure à 1% at. Le profil après traitement est présenté sur la Figure 214 b).

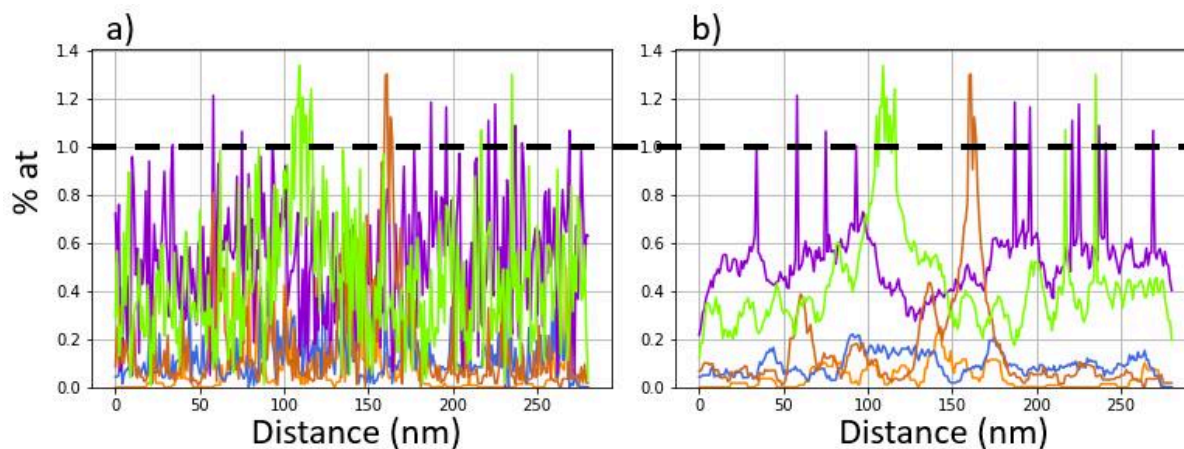


Figure 214 : profils de concentration en éléments mineurs dans une pénétration d'oxydes représentées a) pour les données brutes et b) après traitement (milieu 200SCI3b, 1000h d'exposition, état S2)

## Annexe 4 : Evaluation des calculs MULTEQ sur les milieux testés

Un panel de différentes solutions (Tableau 88) a été préparé pour des essais, des discussions ou des vérifications. Tous les milieux contenaient des taux de sulfates, acétates, sodium et chlore différents, certaines espèces pouvaient être absentes. A chaque fois le pH et la conductivité du milieu à 25°C ont été mesurés. La production de cette base de données a été systématiquement comparée aux prévisions de MULTEQ pour vérifier les prédictions du logiciel.

Le pH-mètre était calibré avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 9. Le conductimètre était calibré à une valeur de 14.8 mS/cm ou 111 mS/cm, une seule valeur de calibration était possible. Pour les solutions préparées avec une conductivité supérieure à 50 mS/cm, la solution de 111 mS/cm était plus généralement utilisée. Il est à noter que la conductivité mesurée de la solution tampon de 111 mS/cm pouvait être sous-estimée de 2 mS/cm quand le conductimètre était calibré avec la solution de 14.8 mS/cm, ainsi l'erreur réalisée sur la mesure selon la solution tampon utilisée est négligeable.

Les milieux ont été préparés à partir de soude (NaOH) et chlorure de sodium (NaCl) solide, d'acide acétique à 100%, d'acide sulfurique à 95% ou 0.5 mol/L. Les mesures ont été réalisées dans la plupart des cas sur des volumes préparés de 50 mL ou sur des prélèvements de 50 mL sur des volumes totaux préparés de 2L. Il est à noter que les solutions utilisées étant très concentrées, des incertitudes plus importantes sont présentes sur les solutions de 50 mL préparées.

Tableau 88 : milieux préparés pour les essais en autoclaves ou pour des vérifications, par fioles de 50 mL ou 2L, avec les valeurs de pH et conductivité mesurée en mS/cm et simulés à 25°C, ainsi que la valeur simulée à 320°C

Concentration ppm				Mesuré 25°C		Simulé 25°C		Simulé 320°C	
SO42-	Acétates	Na+	Cl-	pH	Conductivité	pH	Conductivité	pH	pH neutre
200	55000	20000	14000	4,5	49	4,5	93	5,6	5,2
28000	30000	30000	17000	4,4	70	4,4	95	5,6	5,2
200	55000	24000	20000	4,5	68	4,5	115	5,5	5,2
200	55000	38000	36000	4,4	100	4,5	180	5,2	5,1
200	55000	56000	51000	4,7	130	4,8	257	5,3	5
200	55000	72000	86000	4,9	166	5	370	5,2	4,9
200	55000	88000	110000	4,6	188	5,2	456	5,2	4,9
200	55000	20000	24000	4,5	67	4,5	115	4,5	5,2
200	55000	38000	36000	4,8	165	5	370	5,2	4,9
28000	30000	27702	17000	3,9	71	4	88	5,3	5,2
33600	36000	33244	20400	4	81	4	102	5,2	5,2
49000	52500	74322	29750	13,1	159	13,2	244	9,5	5
56350	60375	85473	34212	13,1	162	13,3	275	9,6	5
78400	84000	87420	0	13,2	146	13,4	222	9,8	5
28000	30000	22000	17000	1,5	74	1,2	80	4	5,3
33600	36000	26400	20400	1,7	79	1,1	92	3,9	5,3
49000	52500	55500	29750	5	114	4,7	164	5,5	5,1
56350	60375	63825	34212	5,2	117	4,7	187	5,4	5,1
78400	84000	57520	0	5,2	85	4,6	100	5,8	5,3
56000	60000	33000	0	4,2	64	4	66	5,8	5,5
56000	60000	37000	0	4,6	70	4,3	73	5,9	5,4
56000	60000	41000	0	5,1	73	4,6	81	5,9	5,3
28000	30000	22000	17000	1,4	73	1,2	80	4	5,3
2800	3000	1900	1700	1,8	15	1,9	14	4,2	5,5
15000	1000	23500	25000	3	76	4,1	97	5,5	5,2
30000	1000	27500	20000	3	79	4,5	89	5,8	5,2
57000	0	21000	0	1,6	72	1	53	4,5	5,5
57000	0	25000	0	2,9	67	1,5	57	5,3	5,5
5000	0	2000	0	2	13	2,2	12	5,6	5,6
5000	0	2200	0	2,6	10	2,5	12	6	5,6

La comparaison entre le pH mesuré et simulé à température ambiante (environ 25°C) sont présentés sur la Figure 215. La régression linéaire de tous les points est également tracée, avec un coefficient de corrélation de 0.995. Ainsi les prédictions de MULTEQ sont plutôt bonnes, et l'erreur entre la mesure et la prédiction pourrait également venir de l'incertitude sur la composition du milieu.

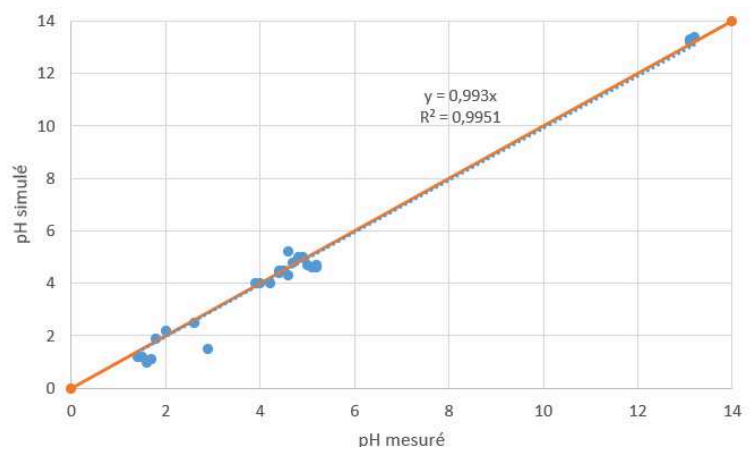


Figure 215 : comparaison entre le pH mesuré et le pH simulé via MULTEQ à 25°C pour les milieux préparés. La régression linéaire avec son équation et le coefficient de corrélation sont représentés.

La comparaison entre la conductivité mesurée et la conductivité simulée par MULTEQ à 25°C est présentée sur la Figure 216 pour les milieux préparés. La corrélation entre les deux n'est pas très bonne, et le comportement n'est pas monotone. Pour des conductivités entre 0 et 100 mS/cm à 25°C, la prédiction a plutôt tendance à sous-estimer la conductivité du milieu. Ensuite entre 100 et 150 mS/cm la prévision est plutôt bonne, mais ensuite pour des valeurs supérieures à 150 mS/cm la simulation donne des valeurs beaucoup plus élevées que la mesure (450 au lieu de 190 mS/cm). Ainsi pour la prédiction de conductivité une approximation par une loi polynomiale d'ordre 2 a été proposée et semble globalement plus proche de la réalité. Si le modèle produit est effectivement utilisé par l'ingénierie, une meilleure prédictivité de la conductivité sera nécessaire.

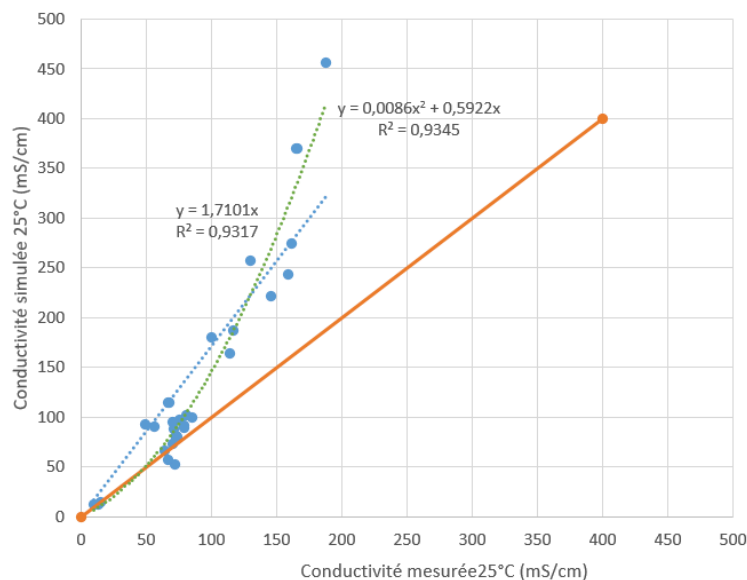


Figure 216 : comparaison entre la conductivité mesurée et la conductivité simulée via MULTEQ à 25°C pour les milieux préparés. La régression linéaire avec son équation et le coefficient de corrélation sont représentés, ainsi qu'une approche par une loi polynomiale de degré 2.

## Annexe 5 : Rappel de la définition du tenseur des contraintes et du tenseur d'élasticité

Sur la Figure 217 sont rappelées les notations des valeurs de contraintes  $\sigma_{ij}$  où  $i$  représente la direction dans laquelle est appliquée la contrainte et  $j$  la face sur laquelle elle est appliquée.

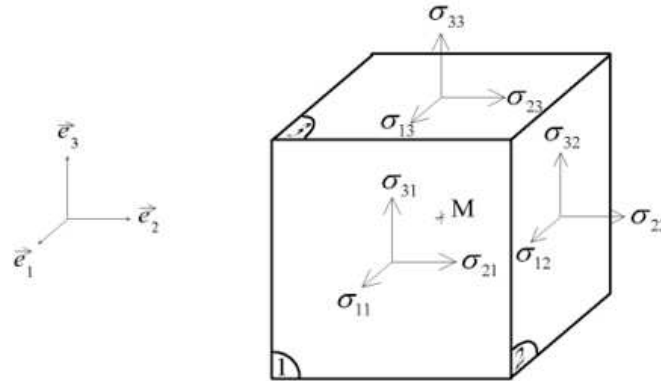


Figure 217 : contraintes dans les différentes directions

Les contraintes utilisées par la suite seront les contraintes principales et équivalentes de Von Mises. La matrice des contraintes s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 35}$$

Pour déterminer la contrainte principale cette matrice est diagonalisée, où  $P$  représente la matrice de passage dans la base orthonormée d'origine à la nouvelle base orthonormée :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = P^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_I & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{III} \end{pmatrix} P \quad \text{Équation 36}$$

La contrainte principale est la valeur propre de la matrice  $\sigma_I$ , avec  $\sigma_I > \sigma_{II} > \sigma_{III}$

La contrainte de Von Mises est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_{vmis} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_{II})^2 + (\sigma_I - \sigma_{III})^2} \quad \text{Équation 37}$$

Il est à noter qu'en tous points  $\sigma_{vmis} < \sigma_I$ .

Le tenseur des contraintes est lié au tenseur de déformation par le tenseur d'élasticité :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{12} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 38}$$



# Annexe 6 : Détails des données utilisées dans la bibliographie, nouveau critère d'amorçage et essais de traction à température ambiante

## 1. Essais supplémentaires réalisés en milieux secondaires

D'autres essais de CSC en milieu secondaire ont été réalisés en amont ou en parallèle des résultats présentés dans ce document. Parmi eux quelques-uns sont intéressants à comparer aux essais d'amorçages détaillés précédemment, des éprouvettes issues d'un tube en alliage U45MA oxydées dans les milieux 200SCI2b et 200SCI3b pendant 1000h. Comme elles ont été extraites sur un tube, elles étaient légèrement courbées. Elles ont été polies suivant la même gamme que les autres éprouvettes issues de la tôle sur l'extrados avant d'être oxydées et tractionnées. Ces tubes présentent de l'appauvrissement intergranulaire en chrome.

Des éprouvettes de traction plate avec la même géométrie que celles de cette étude ont été oxydées, issues de la tôle T265 avant les traitements thermiques appliqués pour produire les microstructures détaillées dans cette étude, ainsi qu'une autre tôle en alliage 600 (T266). Ces tôles ne présentaient pas d'appauvrissement intergranulaire en chrome, et des carbures inter et intragranulaires. Le milieu d'oxydation contenait 1800 ppm de sulfates, 7500 ppm de sodium et 10000 ppm de chlorures. Le pH calculé à 320°C était d'environ 8.3. A ces milieux ont été ajoutées des boues contenant environ 9000 ppm de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1300 ppm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 500 ppm de SiO<sub>2</sub>, avec respectivement pour les milieux A et B 600 et 2400 ppm de CuO. Le calcul du pH après ajout des boues donne un pH d'environ 7 à 320°C. Les éprouvettes ont été exposées à l'oxydation pendant 1000, 2000 ou 5000h.

Tableau 89 : récapitulatif des données sur les critères de rupture de joints de grains oxydés supplémentaires en milieux secondaires

Coulée	R <sub>p0.2</sub> à T d'essai (MPa)	Conditions d'oxydation	T d'essai de rupture des joints de grains	Type d'essai
A600 TT A600 S2	<260 200	Sb, SCI2b et SC1a	300°C	Eprouvette de traction pré-oxydée Critère statistique
A600MA U45	290	200SCI2b et 200SC3b	300°C	
A600 T265 A600 T266	212 192	Milieux A et B avec oxydes de cuivres	300°C	

Les méthodes de dépouillement des éprouvettes de traction in-situ décrites ici étaient exactement la même que celle présentée précédemment. Les calculs d'agrégat ont été réalisés en identifiant les paramètres des lois cristallines avec les courbes de traction rationnelles normés à 320-350°C selon les matériaux. Les conditions de pré-oxydation et de rupture des joints de grains oxydés pour les éprouvettes en milieu secondaires (supplémentaire à ceux détaillés dans le chapitre 5) sont précisés dans le Tableau 89, ainsi que les valeurs de limite d'élasticité pour chacun des matériaux lors des essais à température ambiante ou à 300-360°C. Les résultats d'identification du critère de rupture sur les éprouvettes de traction MEB supplémentaires dans les milieux secondaires sont présentés dans le Tableau 90. Pour les éprouvettes dans le matériau U45MA, la fraction de joints de grains rompus est très élevée, et les pénétrations d'oxydes très profondes (>2500 nm et >4812 nm respectivement dans les milieux 200SCI3b et 200SCI2b). Ce matériau a montré par des analyses au MET (similaires à celles du chapitre 1) être fortement appauvri en chrome, avec un GBC=0,28±0,12. Les fractions de joints de grains rompus sont

beaucoup plus faibles pour les éprouvettes en alliage T265 et T266 que pour les essais présentés dans le chapitre 5, les profondeurs d'oxydation étant très faible (autour de 300-1000 nm).

*Tableau 90 : critère de ruptures pour les éprouvettes testés dans des milieux secondaire modèles des zones confinées issus des matériaux U45MA, T265 et T266. Pour le U45MA les lois de comportement ont été identifiées à partir d'essais de traction rationnelle et in-situ au MEB.*

Matériau Rp0.2 MPa à 300°C	Milieu exposé	Contrainte moyenne appliquée (MPa)	Profondeur critique (nm)	Contrainte critique (MPa)		Fraction de JDG rompus (%)
				Normés	In-situ MEB	
U45MA	200SCI2b 1000h	267	4812	231	233	72
U45MA	200SCI3b 1000h	279	2500	257	257	61
T265	Milieu A 1000h	242	290	483	311	2
T265	Milieu A 2000h	233	302	428	256	3
T265	Milieu A 5000h	278	231	544	334	7
T265	Milieu B 2000h	273	526	593	351	3
T266	Milieu A 1000h	322	313	593	448	16
T266	Milieu B 2000h	245	308	485	275	5
T266	Milieu B 5000h	261	553	619	474	2

## 2. Essais en milieu primaire (bibliographie)

Les conditions d'oxydation et de rupture des joints de grains en milieu primaire extraits de la bibliographie, ainsi que les valeurs de limite d'élasticité utilisées sont précisés dans le Tableau 91.

*Tableau 91 : récapitulatif des données extraites de la bibliographie sur les critères de rupture de joints de grains oxydés en milieu primaire*

Auteur	Coulée	Rp <sub>0.2</sub> à T d'essai (MPa)	Conditions d'oxydation	T d'essai de rupture des joints de grains	Type d'essai	Informations incertaines/manquantes
Caballero [23]	U589	412	1000h 20 cc/kg DH2, 1000 ppm B and 2 ppm Li	360°C	Eprouvette de traction pré-oxydée Critère statistique	Critère réévalué par Couvant et Perez [189]
Perez [189]	U509 B356 T321 T279(DEF01)	180 495 340 400	Milieu primaire	320- 360°C	Eprouvette de traction pré-oxydée Critère statistique	
Wehbi [115]	Alliage 182	347	1000h 360°C 30 cc/kg DH2, 1000 ppm B and 2 ppm Li	360°C	Eprouvette de traction pré-oxydée Critère statistique	
Saravanan [190]	T265	221	2000h 345°C 1000 ppm B and 2 ppm Li, 2.7 ppm H2	360°C	Flexion 4 points Critère statistique	Fraction de joint estimée à 30% (peu de détails sur la méthode de mesure)
Dugdale [136]	A600-INSS	Estimée à 400 [228]	2700h 360°C 2.75 ppm DH2, 500 ppm B and 2 ppm Li	Ambiante	Poutre mirométrique Flexion	Profondeur d'oxydation
Dohr [117]	A600-EDF (U589)	430	1000h 360°C 20 cc/kg DH2, 1000 ppm B and 2 ppm Li	Ambiante	Poutre mirométrique Flexion	Profondeur d'oxydation sur chaque poutre
	A600-INSS	Estimée à 400 [228]	2000h 340°C 30 cc/kg DH2, 500 ppm B and 2 ppm Li	Ambiante	Poutre mirométrique Flexion	

Stratulat [224]	U589	470	1500 and 4500h 325°C 1200 ppm B 2 ppm Li 30kPa H2	Ambiante	Poutre micrométrique Flexion	Profondeur d'oxydation moyennes uniquement [116]
Fuji [220]	U589	250	1500 et 2700h 360°C (2.75 ppm DH2, 500 ppm B and 2 ppm Li) à 0.8*Ys	Ambiante	Traction micrométrique de lames FIB sur des joints de grains oxydés	Longueur utile de l'éprouvette inférieure à la profondeur totale des pénétrations d'oxydes

### 3. Résultats d'identification du nouveau critère de rupture

Un travail analogue à celui de la partie 4.3 a été réalisé. L'identification du nouveau critère de rupture a été superposée aux données de la bibliographie sur la Figure 218 a), ainsi que l'identification de la ténacité apparente sur la Figure 218 b). Tandis que l'approche classique conservatrice tend à conclure que l'amorçage semble plus facile dans les milieux secondaires que les milieux primaires, ces essais tendent à rapprocher les résultats obtenus entre les milieux secondaires et les essais micro-mécaniques réalisés en milieu primaire. Toutefois il serait nécessaire de réaliser cet exercice pour les essais statistiques en milieu primaire (Caballero [23], Perez [189]) également pour pouvoir les comparer correctement avec cette méthode d'analyse.

#### Propriétés mécaniques des essais de traction normés

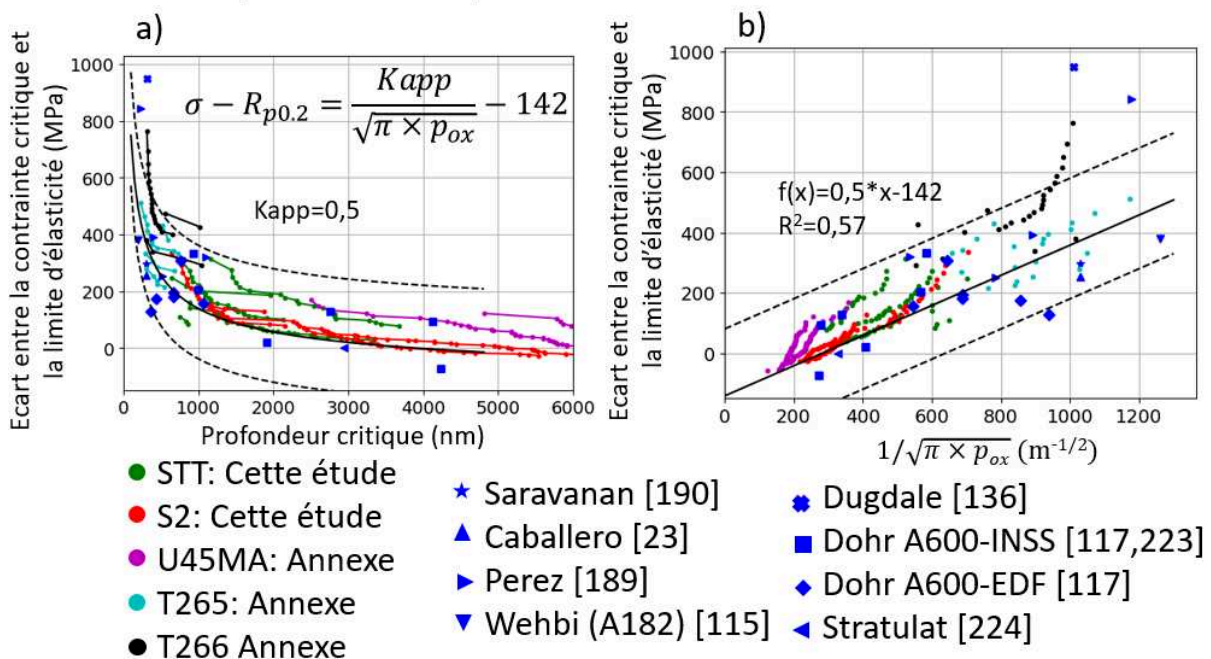


Figure 218 : comparaison de la contrainte critique à rupture entre les essais de cette étude, des résultats présentés en annexe et de la bibliographie en milieu primaire en fonction a) de la profondeur critique et b) de l'inverse de la racine de la profondeur critique avec le nouveau critère de rupture.

L'identification du nouveau critère de rupture a également été faite en identifiant les propriétés mécaniques pour les simulations par celles des essais de traction in-situ au MEB. Comme cela a été précisé, il y a surtout une différence au niveau de l'écart à la limite élastique, qui était différente entre les essais normés et les essais de traction in-situ. La comparaison du critère d'amorçage par cette méthode aux données de la bibliographie du côté primaire est présentée sur la Figure 219. Le fait d'identifier les propriétés mécaniques à celles des essais de traction in-situ réduit l'écart entre les données de la bibliographie et ceux obtenus du côté secondaire. La courbe suivant l'Équation 30 décrit bien les critères de rupture obtenus par cette méthode pour les différentes éprouvettes, même si avec

ces valeurs de limite d'élasticité elle tend à sous-estimer l'écart entre la contrainte critique d'amorçage et la limite d'élasticité.

### Propriétés mécaniques des essais de traction in-situ au MEB

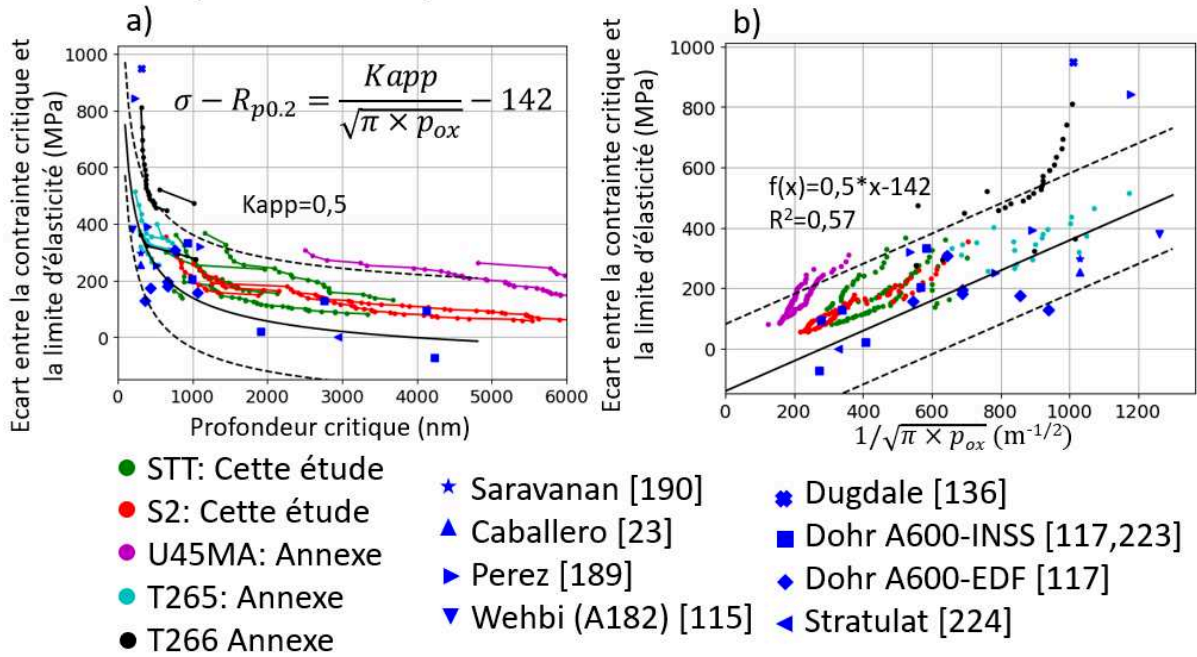


Figure 219 : comparaison de la contrainte critique à rupture entre les essais de cette étude, des résultats présentés en annexe et de la bibliographie en milieu primaire en fonction a) de la profondeur critique et b) de l'inverse de la racine de la profondeur critique. Les lois de comportements sont identifiées avec les propriétés mécaniques des essais de traction-in situ au MEB

## RÉSUMÉ

---

La corrosion sous contrainte (CSC) des tubes de générateur de vapeur (GV) du côté secondaire est une des causes principales du vieillissement du parc des Réacteurs à Eau sous Pression (REP). La CSC se produit dans des zones confinées où les impuretés de l'eau du circuit secondaire peuvent se concentrer et former localement des milieux chimiques potentiellement agressifs. La composition des zones confinées peut être très variée, ce qui rend difficile l'extrapolation de modèles empiriques de prévision de la CSC développés dans les dernières décennies. Un modèle dit local a été proposé pour prévoir la cinétique de CSC de l'alliage 600 exposé au milieu primaire, sur la base d'un scénario de fissuration comprenant une phase d'incubation par l'oxydation intergranulaire, l'amorçage par la rupture d'un joint de grains oxydé et la propagation de la fissure. L'objectif de la thèse est d'adapter le modèle local aux milieux secondaires actuels et fondé sur la phénoménologie voire les mécanismes de la dégradation de l'alliage 600 dans ces milieux. Pour cela, un choix restreint de paramètres d'intérêt (pH, conductivité du milieu) du côté secondaire ont été identifiés dans un lot de milieux modèles des zones confinées. L'effet de paramètres microstructuraux (teneur en chrome et densité de carbures de chrome des joints de grains) a également été évalué. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'oxydation intergranulaire et la sensibilité à la CSC augmentent avec la conductivité du milieu. La présence d'appauvrissement en chrome des joints de grains a un effet néfaste sur leur résistance à l'oxydation qui peut être en partie contrebalancer par les précipités de chrome intergranulaires. Un critère de rupture des joints de grains oxydés reliant l'écart de la contrainte locale à la limite d'élasticité et à la profondeur d'oxyde intergranulaire a été identifié. Les essais d'oxydation et d'amorçage de fissures ont permis de proposer une approche quantitative permettant de prévoir les conditions et la cinétique d'amorçage de fissures dans les zones confinées des GV pour divers milieux modèles et d'y inclure les effets de la composition locale des joints de grains. Enfin, la viabilité du modèle développé a été évaluée par des essais de CSC sur des tubes en alliage 600 de générateur de vapeur, plus représentatifs des composants présents sur site industriel.

## MOTS CLÉS

---

Corrosion sous contrainte ; Alliage 600 ; Zones confinées ; Circuit secondaire ; Oxydation ; Amorçage

## ABSTRACT

---

Stress corrosion cracking (SCC) of steam generator (SG) tubes on the secondary side is one of the major causes of the Pressurized Water Reactors (PWR) aging. SCC occurs in flow restricted zones where impurities of the secondary circuit can concentrate and locally form potentially aggressive chemical media. The composition of flow restricted zones can be variable, which tends to make the extrapolation of empirical models for the prevision of SCC developed in the last decades difficult. A local model was proposed to predict the SCC's kinetic of alloy 600 exposed to primary medium, on the base of cracking scenario including an incubation phase by intergranular oxidation, initiation by the breakage of an oxidized grain boundary and propagation of the crack. The thesis' objective is to adapt the local model to current secondary media and based on phenomenology or even mechanisms of alloy 600 degradation in these media. For this, a restricted choice of parameters of interest (pH, conductivity of the medium) on the secondary side were identified for a batch of flow restricted zones model media. The effect of microstructural parameters (chromium amount and chromium carbide density at the grain boundaries) was also evaluated. The results show that the intergranular oxidation kinetic and the sensitivity to SCC increase with the medium conductivity. The presence of chromium depletion has a detrimental effect on their resistance to oxidation which can be counterbalanced by intergranular chromium precipitates. A cracking criterion of the oxidized grain boundaries linking the local stress to the elastic limit and the intergranular oxide depth was identified. Oxidation and crack initiation tests allowed to propose a quantitative approach allowing to predict the and conditions and crack initiation kinetic in SG's flow restricted zones for various model media and to include the effects of local composition of grain boundaries. Finally, the viability of the developed model was evaluated by SCC tests on alloy 600 SG tubes, which are more representative of components present on industrial sites.

## KEYWORDS

---

Stress corrosion cracking ; Alloy 600 ; Flow restricted zones; Secondary circuit; Oxidation; Initiation