



HAL
open science

Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien

Benoît Ter-Onvanessian

► **To cite this version:**

Benoît Ter-Onvanessian. Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0021 . tel-04231280

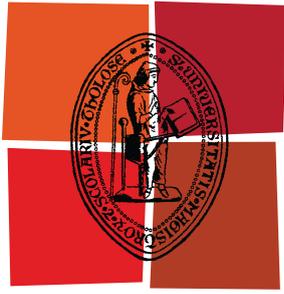
HAL Id: tel-04231280

<https://theses.hal.science/tel-04231280>

Submitted on 6 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :
Benoît Ter-Ovanesian

le : vendredi 25 mars 2011

Titre :

Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
Institut Carnot CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :
M. Eric ANDRIEU, Prof. INP Toulouse, Directeur de Thèse
M. Jean-Marc CLOUE, Dr.-HdR, Ingénieur AREVA NP Lyon, co-Directeur de Thèse

Rapporteurs :

Mme Anne-Françoise GOURGUES-LORENZON, Prof. ENSMP, Rapporteur
M. Bernard NORMAND, Prof. INSA Lyon, Rapporteur

Membre(s) du jury :
M. Jacques CHÈNE, DR CNRS CEA Saclay, Président
M. Xavier FEUGAS, Prof. Université de La Rochelle, Examineur
M. Denis DELAGNES, Maître assistant Mines d'Albi, Examineur
Mme Dominique POQUILLON, Prof. INP Toulouse, Examineur
M. Eric ANDRIEU, Prof. INP Toulouse, Directeur de Thèse
M. Jean-Marc CLOUE, Dr.-HdR, Ingénieur AREVA NP Lyon, co-Directeur de Thèse

*A celles et ceux qui m'ont porté et supporté
au sens propre comme au figuré*

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui ont mobilisé leur temps et leurs compétences pour examiner et améliorer ce travail, non seulement par des remarques enrichissantes mais aussi par les très riches discussions qui en ont découlé. Aussi, je remercie M. Jacques Chêne pour avoir assuré la présidence du jury ; Mme Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon et M. Bernard Normand pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et pour avoir contribué à sa qualité ; ainsi que Mme Dominique Poquillon, M. Xavier Feugas, M. Denis Delagne et M. Benoit Tanguy qui ont alimenté par leur présence, la discussion qui a eu lieu lors de la soutenance.

Ce travail de thèse a été réalisé principalement au sein de l'équipe MEMO (MEcanique-Microstructure-Oxydation) du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT UMR 5085) ainsi qu'au Centre Technique d'AREVA NP, Le Creusot.

De ce fait, je remercie chaleureusement l'ensemble des personnes des deux sites qui m'ont accueilli et accompagné.

Je souhaite ainsi remercier les membres de l'équipe MEMO mais aussi certaines personnes des autres équipes qui ont croisé ma route de thésard, dans les couloirs de l'ENSIACET et en salle café, qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour faire du laboratoire un lieu convivial et chaleureux et qui ont fait que ma vie au labo a été un agréable apprentissage et une formidable expérience : Jany et Aline, les dealeuses de crayons et de bons de commande ; ma Team-Burotal, collègues mais avant tout amis ; les jeunes et moins jeunes permanents ; les docteurs en devenir et ceux qui sont déjà partis pour la grande aventure, les potes quoi !

Pour leurs aides techniques, pour leurs qualités humaines et pour tout le temps qu'ils ont pu me consacrer, je tiens à remercier plus particulièrement Marie-Christine Lafont, Jean Claude Salabura, Alexandre Freulon et Ronan Mainguy sans qui cette thèse n'aurait pu être réalisée.

Du CIRIMAT, je voudrais aussi remercier Dominique Poquillon qui, avec une énergie débordante, m'a accompagné dans l'exploration de l'éprouvette en V et Christine Blanc qui a toujours pris le temps de m'expliquer l'électrochimie et plus.

Je souhaite aussi témoigner de ma gratitude envers Claude Armand qui, avec patience et gentillesse, m'a aidé pour l'ensemble des analyses SIMS et de leurs exploitations.

Du côté du Creusot, je souhaite remercier très sincèrement les personnes qui m'ont toujours accueilli à bras ouverts et plus particulièrement les personnes qui m'ont apporté leur soutien solidaire dans le montage/démontage des autoclaves et dans le suivi des essais. Merci donc à Annie Pagès, Jean-Pierre Lecomte, Fabrice Vieillard ainsi qu'à Edwige Aublant, Bénédicte Brugier et enfin Raphaëlle Rousset qui m'a toujours trouvé une petite place dans son bureau.

Il me tient également à cœur de remercier mes deux directeurs de thèse qui m'ont constamment accompagné tout en me laissant attiser ma curiosité scientifique, et soutenu sans jamais défaillir pendant ces trois années de thèse. Merci à Jean-Marc Cloué pour m'avoir accordé sa confiance sur de nombreux sujets, pour m'avoir de ce fait permis de faire de nombreuses découvertes, scientifiques et touristiques, et pour m'avoir fait partager son immense culture scientifique. Merci à Eric Andrieu qui, par son incommensurable optimisme et son constant enthousiasme, a constitué un repère auquel j'ai toujours pu me raccrocher. Je pense qu'au cours de ces années j'ai eu l'immense privilège de pouvoir bénéficier de sa générosité et de ses connaissances encyclopédiques. J'en suis fier et je lui en suis reconnaissant.

Enfin, comment survit-on trois années de thèses sans les personnes qui nous accompagnent dans la vie de tous les jours par leur présence et par leurs pensées ? Aussi je remercie de tout mon cœur, même si certains se sont déjà reconnus dans la liste précédente, l'ensemble de ces personnes qui ont partagé les petits tous et les petits riens de chaque instant.

TABLE DES MATIERES

Introduction et contexte de l'étude	5
Chapitre I	9
I. Métallurgie des alliages de l'étude	9
<i>I.1 Métallurgie physique</i>	<i>10</i>
I.1.1 Matrice austénitique γ	10
I.1.2 Précipités γ'	10
I.1.3 Précipités γ''	11
I.1.4 Phase compacte $\gamma'' + \gamma'$ (Figure 5)	12
I.1.5 Phase δ (parfois notée β)	13
I.1.6 Phase η	15
I.1.7 Phase αCr et phase σ	15
I.1.8 Phase de Laves	16
I.1.9 Carbures et Carbonitrides	16
I.1.9.1 Carbures et carbonitrides primaires (Figure 8)	17
I.1.9.2 Carbures secondaires	17
<i>I.2 Revue bibliographique : Rôle de l'Al et des éléments réfractaires dans les alliages base Ni à durcissement structural</i>	<i>18</i>
I.2.1 Rôle du Niobium (également appelé Columbium)	20
I.2.1.1 Effets du Niobium sur la microstructure	21
I.2.1.1.1 Sur la précipitation des phases durcissantes	21
I.2.1.1.2 Sur la stabilité des carbures	22
I.2.1.1.3 Effets indésirables du Nb sur la microstructure	22
I.2.1.2 Effets du Niobium sur le comportement à l'oxydation	22
I.2.2 Rôle des éléments Al et Ti	23
I.2.2.1 Effets de Al et Ti sur la microstructure	24
I.2.2.2 Effets de Al et Ti sur le comportement à l'oxydation	24
I.2.3 Rôle du Cr	25
I.2.3.1 Effets du Cr sur la microstructure	25
I.2.3.2 Effets du Cr sur l'oxydation	25
I.2.4 Rôle du Mo	26

I.2.4.1	Effets du Mo sur la microstructure	26
I.2.4.2	Effets du Mo sur le comportement à l'oxydation	26
I.2.5	Conception de nouveaux alliages : Rôle de certains éléments d'alliage	27
<i>I.3</i>	<i>Procédés d'élaboration des plats d'étude</i>	29
I.3.1	Elaboration des lingots	29
I.3.2	Etapes de transformation	30
I.3.2.1	Alliages commerciaux (718, 625+Ind)	31
I.3.2.2	Alliages expérimentaux (TC130, TC131, TD708, TD707)	31
I.3.3	Traitements thermiques	31
I.3.3.1	Traitement thermique de recuit	32
I.3.3.2	Traitement thermique de remise en solution	32
I.3.3.3	Traitement thermique de vieillissement	33
<i>I.4</i>	<i>Caractérisations microstructurale et mécanique des matériaux d'études</i>	34
I.4.1	Microstructure des alliages d'étude	34
I.4.1.1	Alliage 718 et alliage 718 enrichi en Mo (TD707-TD708)	34
I.4.1.2	Alliage 625+ commercial	35
I.4.1.3	Alliages expérimentaux 625+ (TC130-TC131)	37
I.4.2	Propriétés mécaniques des alliages d'étude	38
I.4.2.1	Etat de réception	38
I.4.2.2	Etat vieilli	39
I.4.2.2.1	Propriétés mécaniques à température ambiante	39
I.4.2.2.2	Propriétés mécaniques à 350°C	39
Chapitre II		41
II. Méthodes expérimentales		41
II.1	<i>Méthodes de caractérisation du comportement des alliages vis-à-vis du milieu primaire simulé</i>	41
II.1.1	Exposition des alliages en milieu primaire simulé	41
II.1.2	Analyse des conséquences de l'exposition par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).	42
II.1.2.1	Principe de fonctionnement	42
II.1.2.2	Limitations de la technique.	44
II.1.2.3	Technique de l'analyse par la face arrière	45
II.2	<i>Méthodes de caractérisation mécanique et comportementale des alliages en milieu primaire simulé</i>	47
II.2.1	Développement de l'éprouvette en V	47
II.2.1.1	Adaptation de l'éprouvette en V à notre étude	48
II.2.1.1.1	Protocole d'extraction des éprouvettes et mise en forme	48
II.2.1.1.2	Vitesse minimale de déformation en fond de V	49
II.2.1.1.3	Estimation de l'écroissage résiduel après emboutissage	49
II.2.1.2	Modélisation de la nouvelle géométrie	50
II.2.1.2.1	Modélisation par EF	50
II.2.1.2.2	Comparaison données expérimentales/EF	51
II.2.1.2.3	Modélisation de la réponse du V en fonction du matériau étudié	51
II.2.1.2.4	Etude de la variation de la réponse du V en fonction des incertitudes géométriques	52
II.2.2	Protocole d'un essai de traction lente en milieu primaire simulé : Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte	54

II.2.3	Protocole d'un essai de traction en milieu primaire simulé : Etude de la sensibilité à la fragilisation par hydrogène	54
II.3	Méthodes complémentaires de caractérisations chimiques, mécaniques et comportementales des alliages	55
II.3.1	Dosage des espèces interstitielles H, C, N, O par Instrumental Gas Analysis (IGA)	55
II.3.2	Protocole équivalent d'étude de la sensibilité à la CSC	55
II.3.3	Protocole équivalent d'étude de la sensibilité à la FPH	56
II.3.3.1	Méthode de chargement par bain de sels fondus	57
II.3.3.2	Traitement thermique de désorption	57
II.3.3.3	Essai mécanique et indice de sensibilité à la FPH	58
Chapitre III		59
III.	Phénomènes de corrosion et de corrosion sous contrainte en milieu primaire	59
III.1	Conséquences de l'exposition des alliages base Ni dans le milieu primaire	60
III.1.1	Caractérisation des produits de corrosion (interface métal/milieu)	60
III.1.2	Rôle du Cr sur la corrosion en milieu primaire des alliages bases Ni	61
III.1.2.1	Comportement en corrosion généralisée des matériaux base 718	61
III.1.2.2	Comportement en corrosion généralisée des matériaux base 625+	63
III.1.3	Dommages infligés au substrat	64
III.1.3.1	Déchromisation des alliages base Ni	64
III.1.3.1.1	Mise en évidence expérimentale	64
III.1.3.1.2	Mécanismes de formation des zones déchromées	65
III.1.3.2	Pénétrations intergranulaires d'oxydes ou d'oxygène	65
III.1.3.2.1	Pénétrations intergranulaires contiguës à l'interface métal/oxyde	66
III.1.3.2.2	Pénétrations intergranulaires discontinues de l'interface métal/oxyde	66
III.1.3.2.3	Mécanisme de formation des pénétrations intergranulaires	68
III.1.3.2.4	Caractérisation des pénétrations intergranulaires dans les matériaux d'étude	69
III.1.4	Bilan du comportement statique des alliages d'étude en milieu REP et impacts de celui-ci sur le comportement en CSC	74
III.1.4.1	Synthèse des résultats	74
III.1.4.2	Rôles de l'endommagement du métal de base dans les mécanismes de CSC	76
III.2	Effets des sollicitations mécaniques sur la sensibilité à la CSC des alliages d'étude en milieu primaire	77
III.2.1	Effets de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la CSC	78
III.2.1.1	Dépendance à la vitesse initiale de la résistance à la CSC	78
III.2.1.2	Evolutions de la déformation et de la vitesse de déformation en cours d'essai	80
III.2.1.3	Dépendance du chargement mécanique à la vitesse de sollicitation	82
III.2.2	Effets du mode de déformation et de la déformation plastique sur la sensibilité à la CSC	84
III.2.2.1	Analogie de comportement entre des essais en milieu primaire à 350°C et des essais sous air à 650°C	85
III.2.2.2	Interactions entre les modes de déformation et la sensibilité à la CSC	85
III.2.2.3	Notion de cumul d'endommagement avant amorçage	87
III.3	Facteurs microstructuraux agissant sur la sensibilité à la CSC des alliages d'étude en milieu primaire	89
III.3.1	Effets de l'érouissage	89

III.3.2	Effets des phases secondaires	90
III.3.2.1	Phase delta	91
III.3.2.2	Carbures	92
III.4	<i>Comportement des alliages d'étude en termes de corrosion et de CSC- Bilan.</i>	93
Chapitre IV		95
IV.	Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène en milieu primaire	95
IV.1	<i>Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sur les alliages base Ni à durcissement structural : Etat de l'art.</i>	96
IV.1.1	Introduction aux phénomènes de FPH	96
IV.1.1.1	Aux origines : l'introduction de l'hydrogène dans le matériau	96
IV.1.1.2	Mobilité de l'hydrogène au sein des matériaux [BRAS-95] [BRAS-99] [CHEN-09].	97
IV.1.1.3	Vers la fragilisation par l'hydrogène	98
IV.1.2	FPH des alliages base Ni à durcissement structural	99
IV.1.2.1	Etudes générales sur la fragilisation	99
IV.1.2.2	Effet de la microstructure	101
IV.1.2.3	Effets des conditions de sollicitation	103
IV.1.2.3.1	Influence de la température	103
IV.1.2.3.2	Influence de la vitesse de sollicitation	105
IV.1.3	Interactions entre les alliages base Ni et le milieu REP : phénomènes de fragilisation assistée par l'hydrogène.	106
IV.1.3.1	Pendant la phase de service	107
IV.1.3.2	Pendant la descente en température et la manutention des assemblages	108
IV.2	<i>Etude comparative de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des alliages de l'étude.</i>	108
IV.2.1	Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène induits par le milieu primaire.	109
IV.2.1.1	Caractérisation des surfaces de rupture	109
IV.2.1.2	Détermination de la sensibilité relative à la FPH en milieu REP	112
IV.2.1.3	Dépendance de la sensibilité à la FPH en milieu primaire à la vitesse de sollicitation	115
IV.2.2	Etudes complémentaires avec chargement en bain de sels fondus	116
IV.3	<i>Comportement des alliages de l'étude en termes de FPH-Bilan.</i>	118
Conclusion générale - Perspectives		121
Références bibliographiques		125

INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE

En France, la principale ressource pour l'électricité est d'origine nucléaire. Les 58 réacteurs français, dont la majeure partie est composée de réacteurs à eau sous pression (REP), assurent 79% de la consommation française en électricité (Figure 1). Cependant au vu de la pyramide des âges des réacteurs actuellement en service sur le territoire français et de la demande croissante en énergie, la question du renouvellement progressif du parc électronucléaire inévitablement associée à l'extension de la durée d'utilisation des réacteurs actuels est un vrai sujet de société.

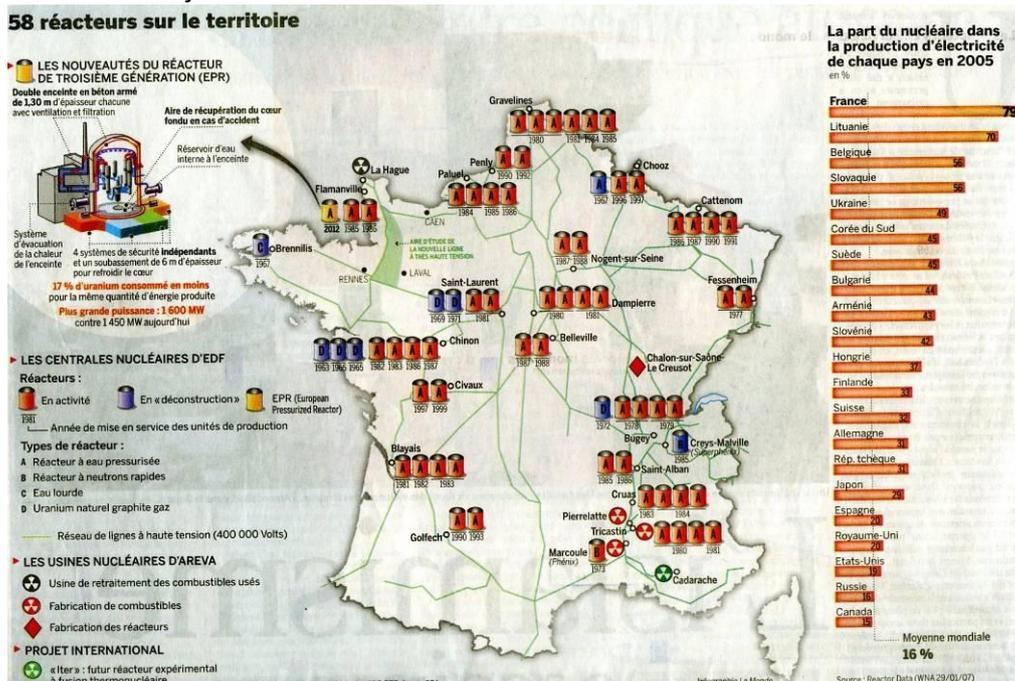


Figure 1. État du parc électronucléaire français en 2007 [Le Monde, 26 mai 2007].

A ce titre, l'amélioration des performances générales des réacteurs et en particulier des assemblages combustibles apportent des éléments de réponse au problème sociétal mentionné plus haut. Pour atteindre cet objectif, de nouvelles conceptions d'assemblages-combustibles utilisant de nouvelles formes et de nouveaux matériaux ont été proposées. Les

travaux présentés dans la suite de ce document s'inscrivent dans ce contexte général d'amélioration des assemblages combustibles en se focalisant plus particulièrement sur le matériau constitutif d'une pièce de structure de ces assemblages, le ressort à lames pour système de maintien.

Quatre ressorts de maintien composés chacun de 3 à 5 lames selon le réacteur, sont disposés sur l'embout supérieur et forment ainsi le système de maintien des assemblages combustibles (Figure 2). Ce système a pour fonctions : d'assurer la liaison entre l'assemblage et le couvercle du cœur de réacteur, d'accommoder, en service, les incompatibilités thermiques résultant de la dilatation différentielle entre les aciers de cuve et les alliages de zirconium, principaux éléments constitutifs des assemblages, d'adapter les phénomènes d'évolution dimensionnelle des assemblages sous irradiation (agrandissement ou rétrécissement en fonction de leur conception) et enfin de limiter les effets hydrodynamiques induits par le passage du fluide caloporteur à travers les assemblages (limiter les vibrations).

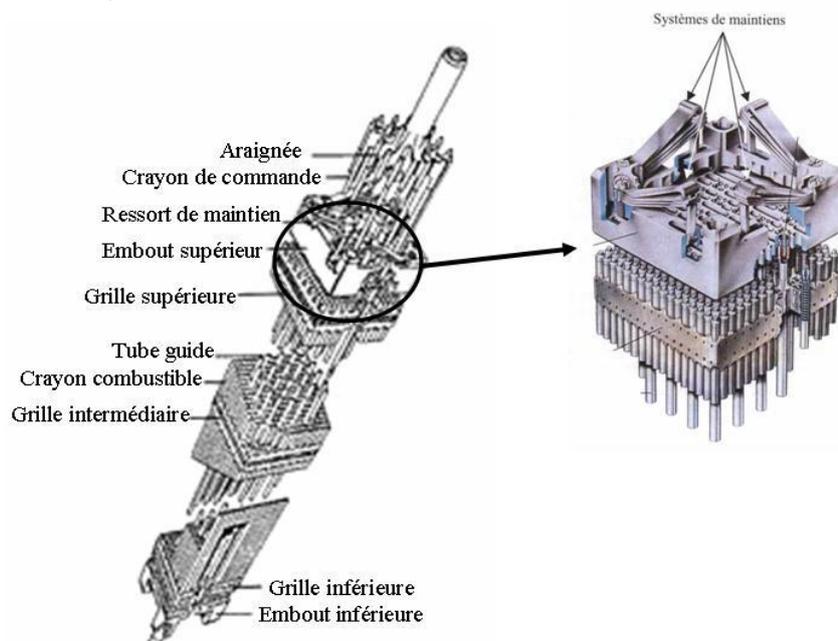


Figure 2. Schéma d'ensemble d'un assemblage combustible de REP et détail de l'embout supérieur d'un assemblage combustible.

Les ressorts utilisés de nos jours sont constitués par le superalliage base Ni 718 (grade nucléaire) qui présente les propriétés mécaniques et environnementales nécessaires et suffisantes pour répondre aux sollicitations actuelles ainsi qu'aux exigences des autorités de sûreté. Cependant, l'augmentation des durées et des conditions d'exploitation envisagée pour l'avenir, implique des modifications au niveau du cahier des charges, pour lesquelles l'alliage 718 n'est plus forcément le meilleur candidat. Une solution technologique avancée par AREVA NP réside dans le choix d'un nouveau matériau dont les propriétés de relaxation sous flux neutronique sont supérieures à celles du 718. Les matériaux proposés sont des superalliages base Ni, tels que les nuances 625+ et 725 qui, à l'instar de l'alliage 718, durcissent par précipitation de phases secondaires, ainsi que des nuances d'alliage 718 riche en Molybdène [GETR-96]. Néanmoins, avant d'utiliser ces alliages et bien qu'ils répondent aux spécifications concernant la relaxation sous flux neutronique, ces nouveaux alliages doivent aussi répondre au reste du cahier des charges propre à l'exploitation des ressorts de

maintien. En effet, les ressorts de maintien en tant que pièces structurales des assemblages-combustibles sont immergés pendant toute leur durée d'utilisation dans le milieu aqueux du circuit primaire. Ce milieu, dont la composition chimique conventionnelle est donnée dans le Tableau 1, atteint en service une température comprise entre 280°C et 330°C pour des pressions avoisinant les 160bars. Dans ces conditions, ce milieu peut être considéré comme agressif et peut induire des dommages de par son action seule ou de par ses interactions avec les sollicitations mécaniques relatives à l'usage de ces ressorts.

Eau liquide déminéralisée et désaérée $O_2 < 5 \mu\text{g/kg}$	Fluide caloporteur
Acide Borique H_3BO_3 1200mg/L de B	Contrôle des réactions neutroniques Concentration qui diminue au fur et à mesure de l'épuisement du cœur
Lithine $LiOH$ 2mg/L de Li	Régulation du pH
$Cl^- < 0,15\text{mg/L}$ $F^- < 0,15\text{mg/L}$ $SiO_2 < 0,20\text{mg/L}$	Impuretés
Hydrogène dissous $25 \text{ à } 50\text{cc/kg d'eau}$	Contrôle la recombinaison des produits de la radiolyse de l'eau

Tableau 1. Caractéristiques chimiques du milieu primaire de REP.

Afin de mieux cerner ces endommagements, il est nécessaire de s'attarder sur le cycle de vie en service du ressort de maintien. Après chargement du cœur par les assemblages combustibles neufs, la première fermeture de la cuve entraîne l'écrasement des ressorts de maintien qui vont se plastifier localement. Pendant la montée en température, les ressorts doivent accommoder les dilatations différentielles entre l'assemblage et la cuve. Il en résulte un déchargement mécanique des ressorts provenant d'une moindre dilatation de l'assemblage combustible comparativement à la cuve. Puis en service (production), les réactions neutroniques induisent une relaxation des contraintes sur ces ressorts mais également une évolution dimensionnelle irréversible des assemblages (grandissement) qui s'incrémentera à chaque cycle et que les ressorts doivent alors accommoder. A ce stade les propriétés en relaxation sous flux des matériaux doivent être optimales. A la fin du cycle, le cœur est refroidi jusqu'à une température de 80°C afin de permettre la maintenance, la manutention et le rechargement du cœur. Lors de ce refroidissement, l'assemblage doit à nouveau accommoder les jeux de dilatation assemblages/cuves qui peut parfois s'associer à une nouvelle plastification de celui-ci (selon l'allongement de l'assemblage combustible). Ensuite l'assemblage-combustible subit un nouveau cycle de service.

Dans ce cycle de vie, deux phénomènes de dégradation des ressorts sont alors à craindre. Le premier, intervenant lors des phases de service, est un phénomène de Corrosion Sous Contrainte, CSC, lié à l'association d'un endommagement provoqué par le milieu et des sollicitations mécaniques appliquées. Le second intervenant lors du retour à froid et des phases de manutention, est un phénomène de Fragilisation Par l'Hydrogène, FPH. L'enrichissement du matériau en hydrogène survient pendant la phase d'exploitation. Lors du refroidissement une partie de l'hydrogène piégé dans le matériau est relâchée dans le milieu mais il peut en rester suffisamment pour générer lors des opérations de maintenance une fissuration du matériau.

Dès lors, même si les nouvelles nuances sont plus résistantes à la relaxation sous flux neutronique, il apparaît important d'évaluer leur comportement en CSC et en FPH afin de statuer sur leur capacité à être utilisées pour ce type d'application.

Par conséquent, les objectifs de ce travail de thèse sont d'une part, de caractériser et de comparer ces matériaux en termes de résistance aux phénomènes de CSC et FPH et d'autre part, de poursuivre notre quête en matière de recherche des mécanismes d'endommagement en essayant de mettre au jour, si elles existent, les spécificités de ces différentes nuances.

La démarche adoptée pour répondre aux objectifs précédemment mentionnés constitue la colonne vertébrale de ce document qui s'articule en quatre chapitres.

Dans le but de comprendre le choix des matériaux d'étude pour l'application ressort de maintien, le premier chapitre propose une première approche microstructurale et chimique au travers d'une étude de la métallurgie des alliages base Ni à durcissement structural et d'une étude sur le rôle et l'importance de certains éléments d'alliage dans la conception et l'utilisation de ces alliages. Pour conclure, les matériaux de l'étude sont présentés en termes de microstructures et de propriétés mécaniques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales développées et mises en œuvre au cours de cette étude.

Le troisième chapitre s'applique à déterminer le comportement des alliages d'étude vis-à-vis du milieu primaire REP. Dans un premier temps, par le biais d'expositions statiques, l'effet de l'environnement seul est investigué. Ces résultats sont ensuite complétés par une étude plus approfondie des interactions milieu/matériaux/mécanique à l'aide d'essais de traction lente. A partir de l'ensemble des données expérimentales ainsi obtenues, une discussion sur le rôle clé de certains paramètres microstructuraux, mécaniques et environnementaux impliqués dans le mécanisme de dégradation par CSC est proposée. ,

Le quatrième chapitre, quant à lui, a pour vocation de synthétiser les études sur le comportement en FPH des alliages d'étude ainsi que de mettre en avant et discuter, à l'instar du chapitre précédent, le rôle de certains paramètres microstructuraux et mécaniques sur la sensibilité à la FPH de ces alliages.

Enfin, une conclusion générale enrichie de perspectives conclut ce document.

CHAPITRE I

METALLURGIE DES ALLIAGES DE L'ETUDE

Les superalliages sont des matériaux métalliques combinant de hautes caractéristiques mécaniques dans un large domaine de températures et une excellente tenue à la corrosion et/ou à la l'oxydation.

Les matériaux de cette étude, les alliages 718 et 625+ sont des superalliages base Ni, dérivés de l'alliage base Ni 625, qui ont pour principale caractéristique d'être durcis par précipitation de phases intermétalliques. En plus des alliages 718 et 625+ d'élaboration 'industrielle', quatre nuances de laboratoire dont deux nuances dérivées de l'alliage 718 et enrichies en Mo, et deux nuances dérivées de l'alliage 625+ ont été choisies pour cette étude par rapport à leur comportement sous irradiation [GETR-96]. Le Tableau 2 indique la composition chimique moyenne des alliages étudiés. Ces alliages sont caractérisés par le nombre élevé d'éléments d'alliage qui les composent. Parmi ceux-ci, les éléments Nb, Mo, Cr, Ti et Al ont des teneurs notables qui vont influencer sur la microstructure des alliages et, par là même, sur leurs comportements thermique, mécanique et électrochimique.

	Al	C	Cr	Co	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Si	Ti
718	0,42	0,03	19,2	0,02	Bal.	0,1	2,5	53	5,2	0,1	1,0
718Mo TD707	0,53	0,03	18,6	0,03	Bal.	0,1	4,44	54,5	5,13	0,12	1,01
718Mo TD708	0,51	0,03	18,6	0,03	Bal.	0,1	4,45	54,6	5,17	0,13	1,02
625+Ind	0,2	0,03	21	0,02	Bal.	0,1	8	62	3,5	0,05	1,5
625+ TC130	0,16	0,02	20,2	0,03	Bal.	0,01	8,2	61,7	3,63	0,05	1,27
625+ TC131	0,11	0,02	20,4	0,02	Bal.	0,01	8,3	61,5	3,69	0,05	1,27

Tableau 2. Compositions chimiques des alliages de l'étude (% massique).

Avant de présenter la microstructure des alliages étudiés, la métallurgie physique des deux familles d'alliage d'étude 718, 625+ sera abordée en essayant de corrélérer le rôle des éléments constitutifs de ces alliages à la présence des différentes phases. Ensuite, une réflexion sera apportée sur le rôle du Nb et des principaux éléments d'alliage dont les réfractaires.

I.1 Métallurgie physique

I.1.1 Matrice austénitique γ

C'est une solution solide austénitique désordonnée. Le réseau de sa structure est cubique à faces centrées A1 (Figure 3). Son paramètre de maille évolue en fonction de sa composition de $a_\gamma=3,523 \text{ \AA}$ pour le Ni pur [VILL-97] à $a_\gamma=3,61 \text{ \AA}$ pour la solution solide du 718 [SUND-88]. En effet, ce dernier est distordu par substitution du nickel par d'autres éléments métalliques tels que le Fe, le Cr, le Mo et le Nb [SABO-69]. Le paramètre de maille « moyen » peut en première approximation évoluer en suivant une loi de Vegard. La distorsion du réseau entraîne un durcissement de la solution solide. Cette matrice γ constitue la base microstructurale des superalliages base Ni.

De manière générale, les propriétés mécaniques des alliages base Ni sont d'autant plus élevées que la taille de grain de la matrice est faible. Par exemple, il a été montré que quel que soit l'état de précipitation de l'alliage 718, ces propriétés mécaniques respectaient la loi de Hall et Petch [SUND-94]. De ce fait, la maîtrise de la taille de grain de ces alliages est primordiale afin d'adapter cette première composante de la microstructure aux propriétés recherchées.

Dans le cas des superalliages, cette matrice est renforcée par précipitation de phases durcissantes ou par précipitation de carbures.

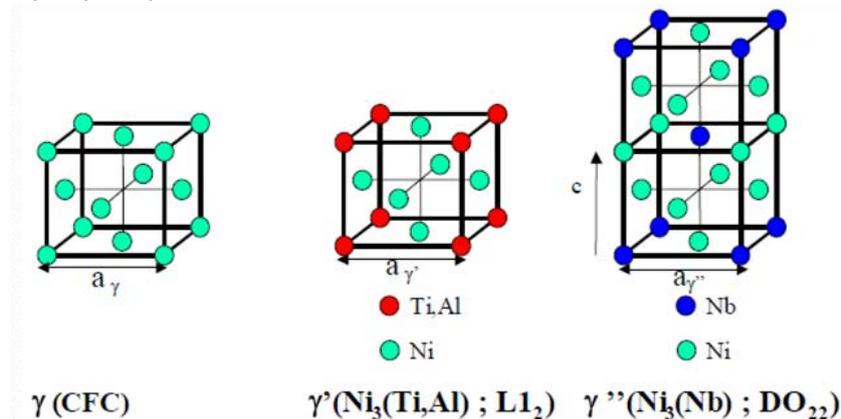


Figure 3. Mailles cristallines des phases γ , γ' et γ'' .

I.1.2 Précipités γ'

Cette phase de structure cristallographique cubique simple de type $L1_2$ (Figure 3) a pour paramètre de maille $a_{\gamma'}=3,59 (+/-0,2) \text{ \AA}$, et une composition chimique de type A_3B où A représente majoritairement du nickel et B de l'Al, du Ti et du Nb [BURK-91]. Les éléments Ti et Al imposent la structure et la stabilité du précipité tandis que le Nb dissous dans ces phases se substitue à Al. Aussi la composition de cette phase dépendra fortement de la composition de l'alliage. Sa formule chimique moyenne est $Ni_3(Al,Ti,Nb)$ [STRU-75].

C'est une phase stable et cohérente avec la matrice, dont le désaccord paramétrique avec la matrice est minimisé par la proximité des valeurs du paramètre de maille de γ et de γ' . Cependant, en fonction de la composition de l'alliage, de la composition du précipité et de l'histoire thermomécanique de l'alliage, celui-ci peut varier de -0,3% à 1% [AHME-90].

Dans l'alliage 718, cette phase précipite vers 650°C (température dépendante de la composition de l'alliage) à partir de la solution solide sous forme sphérique ou cubique par mise en ordre chimique des éléments en respectant les relations d'épitaxie suivantes [NIAN-10] :

$$\begin{aligned} (111)_{\gamma'} // (111)_{\gamma} \\ [-110]_{\gamma'} // [-110]_{\gamma} \end{aligned}$$

Les conditions de traitement thermique (thermomécanique) vont être déterminantes à l'obtention des morphologies, des quantités et des tailles de ces précipités [CHAT-92], [EISE-65]. Dans les conditions standards de précipitation pour l'alliage 718, les précipités se présentent généralement sous forme sphérique de 20 à 60 nm de diamètre [PAUL-69] et représentent une fraction massique de 2,4% (à peu près $\frac{1}{4}$ de la précipitation durcissante) [LIU-97]. Dans l'alliage 625+, la précipitation de telles phases n'a pas été observée [LOOM-72].

Enfin ces précipités sont dits durcissants car ils participent à l'élévation des propriétés mécaniques des alliages. Cependant, leur contribution au durcissement structural global n'excède pas 10-20% [CHAT-83], [KEIS-76]. Le mécanisme principal de durcissement associé à ces précipités est relié à la création de paroi d'antiphase par passage de dislocations partielles et aux déformations de cohérence entre matrice et précipités [OBLA-74], [CHAT-83], [SUND-92]. Certains superalliages sont durcis exclusivement par cette phase [JENA-84].

1.1.3 Précipités γ''

La structure cristallographique de cette phase est quadratique centrée de type DO_{22} (Figure 3) avec comme paramètres de maille : $a_{\gamma''}=3,59 \text{ \AA}$ et $c_{\gamma''}=7,40 \text{ \AA}$. Sa formule chimique générale, Ni_3Nb , présente quelques variations liées à la substitution du Nb par Ti, Ta, ou Al qui sont plus solubles dans γ'' que dans γ [GERV-95], [WLOD-94]. Elle doit sa présence dans les alliages 718 et 625+ à la teneur élevée en Nb.

C'est une phase métastable, ordonnée et semi-cohérente qui possède un fort désaccord paramétrique avec la matrice suivant l'axe c. En raison des différences de désaccord paramétrique selon l'axe a et l'axe c, la phase γ'' précipite à partir de la solution solide par mise en ordre chimique sous forme de disques minces de diamètre moyen 60 nm et d'épaisseur allant de 5 à 15 nm [PAUL-69]. Comme pour γ' , les paramètres de traitement thermique conditionnent la morphologie, la taille des précipités ainsi que leur fraction volumique [SLAM-00]. Pour l'alliage 718, dans les conditions standards de précipitation, elle représente 10% à 15% de l'alliage en termes de fraction volumique (en fonction de la fraction volumique en autres phases précipitées) [LIU-97]. De plus, à l'instar de γ' , la croissance des précipités γ'' respecte les relations d'orientation suivantes [NIAN-10] :

$$\begin{aligned} (111)_{\gamma} // (112)_{\gamma''} \\ [-110]_{\gamma} // [-110]_{\gamma''} \\ \text{Et [PAUL-69]} \\ \{001\}_{\gamma} // \{001\}_{\gamma''} \\ \langle 100 \rangle_{\gamma} // [100]_{\gamma''} \end{aligned}$$

Du fait de la morphologie des précipités, trois familles ou variants de phase γ'' sont observables [GAO-96]. La micrographie MEB-FEG de la Figure 4 illustre bien l'ensemble de ces trois variants lenticulaires.

Le rôle de cette phase est capital pour la tenue mécanique des alliages 718 et 625+, car sa présence, conjointe avec la phase γ' dans l'alliage 718 ou seule dans l'alliage 625+, est la principale source de durcissement de ces alliages (~80-95%) [KEIS-76]. Le durcissement engendré par cette précipitation dépend du mode de franchissement des précipités par les dislocations (cisaillement ou contournement) et de la création des parois d'antiphases résultantes, et dans une moindre mesure de la déformation de cohérence [CHAT-83], [SUND-92].

En tant que composé intermétallique isolé, la phase γ'' est stable jusqu'à très haute température. Toutefois, dès qu'elle est précipitée dans la matrice γ , sa stabilité à haute température doit être reconsidérée. En effet, à haute température, des mécanismes assurant la cohérence du précipité et ceux conduisant à sa modification et sa dissolution sont en compétition et les paramètres métallurgiques locaux tel que l'écroutissage peuvent intervenir en favorisant certains de ces mécanismes. L'augmentation de solubilité dans la matrice des espèces constituant le précipité avec la température peut aussi résulter en la remise en solution de ces précipités [BROO-88]. Ce débat sur la stabilité thermique à long terme de la phase γ'' est d'autant plus d'actualité qu'un alliage dérivé de l'alliage 718, l'alliage Allvac® 718Plus™ proposant des propriétés équivalentes et ce jusqu'à 700°C, ne précipitant pas de γ'' , est apparu sur le marché [ATI ALLVAC].

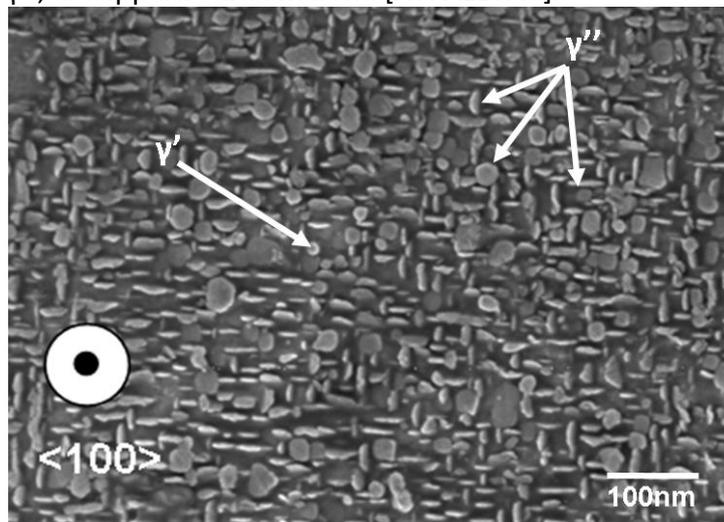


Figure 4. Morphologie et distribution des phases durcissantes γ' et γ'' dans l'alliage 718 par [micrographie MEB-FEG -J.M. Cloué].

1.1.4 Morphologie compacte $\gamma'' + \gamma'$ (Figure 5)

Cozar *et al* [COZA-73a, COZA-73b] ont mis en évidence une morphologie de co-précipitation tout à fait originale dans l'alliage 718. En effet, ils montrent clairement que pour un rapport en éléments durcissants (Ti+Al)/Nb (%atm) compris entre 0,9 et 1, des traitements thermiques spécifiques conduisent à la précipitation des phases durcissantes selon une morphologie dite cubique compacte. L'origine de cette morphologie compacte est due à la germination de la phase γ'' autour des six faces d'un germe γ' . Bien que cette morphologie de précipitation génère des propriétés mécaniques légèrement plus faibles que celle de l'alliage conventionnel, il a été prouvé qu'elle est notablement plus stable à haute

température. En effet, la diffusion des atomes d'Al et de Ti nécessaires à la précipitation et au grossissement de la phase γ' se voit modifier par la présence de la phase γ'' autour du précipité γ' . La phase γ'' est alors considérée comme une barrière de diffusion et va ralentir la croissance ou la dissolution de cette morphologie compacte.

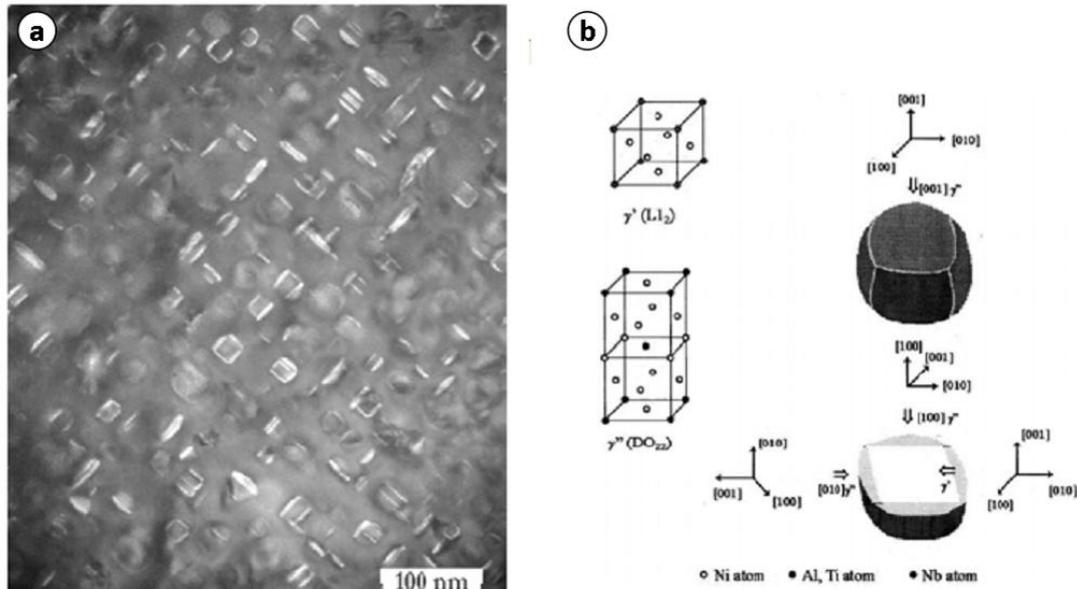


Figure 5. (a). Morphologie de la co-précipitation $\gamma'' + \gamma'$ [PONN-01]. (b). Schématisation de la morphologie compacte [HE-98].

1.1.5 Phase δ (parfois notée β)

La phase ordonnée δ a une structure orthorhombique de type DO_a. Les trois paramètres de maille qui la définissent, sont respectivement $a_\delta = 5,14 \text{ \AA}$, $b_\delta = 4,23 \text{ \AA}$ et $c_\delta = 4,53 \text{ \AA}$ et en font une phase semi-cohérente ou non cohérente avec la matrice γ [SUND-88]. Sa composition chimique générale est identique à la phase γ'' (Ni_3Nb) dont elle est la forme stable.

Deux mécanismes de formation de la phase δ ont été proposés. Le premier mécanisme se base sur la germination de cette phase à partir d'une mise en ordre géométrique de la séquence d'empilement de γ'' . Pour de nombreux auteurs [KIRM-70], [SUND-94], [DONG-94], ce défaut d'empilement trouve son origine dans le cisaillement de γ'' par passage d'une dislocation partielle de type $a/6\langle 1-21 \rangle$. Ces fautes surviennent lors du vieillissement thermomécanique de l'alliage, ou durant l'historique d'élaboration de l'alliage avant utilisation (par exemple, lors d'un écrouissage).

Le deuxième mécanisme a été établi récemment par Niang [NIAN-10], et se fonde sur des observations en MET à haute résolution. Il a alors montré que la phase δ pouvait précipiter directement à partir de la matrice par une mise en ordre sans qu'il y ait passage par une structure métastable γ'' d'où l'importance des hétérogénéités de composition dans le matériau. Ces deux mécanismes de formation sont complémentaires. Toutefois, les conditions thermomécaniques et de traitement thermique favoriseront l'un ou l'autre.

Cette phase peut s'observer dans les alliages base Ni sous deux morphologies : une morphologie aciculaire (Figure 6(c)), et une morphologie globulaire en galets (Figure 6(a)-(b)). La morphologie aciculaire germe préférentiellement aux joints de grains puis s'étend dans le grain sous forme d'aiguilles le long des plans denses de la matrice $\{111\}$, elle peut également germer intragranulairement sur les bandes de glissement qui ont fauté la phase

γ'' à l'intérieur d'un grain [KIRM-70], [CAMU-86]. Les relations d'orientation entre la matrice et ce type de phase δ sont les suivantes [SUND-88] :

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (010)_\delta \\ [-110]_\gamma // [100]_\delta \end{aligned}$$

La morphologie globulaire germe aux joints de grain principalement à cause des hétérogénéités chimiques entre cœur de grain et joints de grain [VALE-94]. Une autre origine de cette morphologie est la fragmentation des aiguilles précédemment précipitées lors de traitements thermomécaniques.

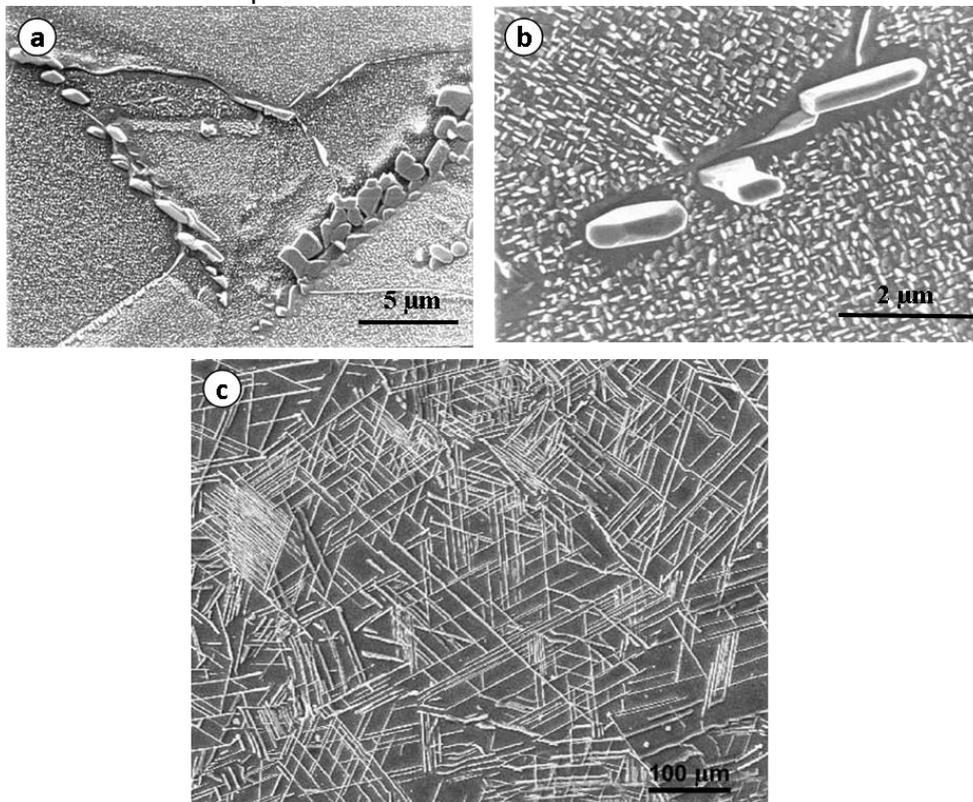


Figure 6. (a). Phase δ précipitée aux joints de grains [SPIL-99b]. (b). Phase δ globulaire et appauvrissement du durcissement structural [SPIL-99b]. (c). Phase δ sous forme d'aiguilles [AZAD-04].

Dans la littérature, on distingue les deux types de morphologies, en fonction de la température de formation : dans les gammes de traitement d'hypertrempe (900°C - $T_{\text{sol}}(\delta)$) on parle de phase δ_{ht} (haute température) caractérisée par une morphologie à tendance globulaire, alors que lors du survieillissement (températures comprises entre 600 - 900°C) du matériau on parlera de phase δ_{bt} (basse température) caractérisée par une morphologie majoritairement aciculaire [DESV-94], [CONE-01], [AZAD-04].

La croissance de la phase δ se fait au détriment de la phase γ'' (Figure 6(b)) qui devient source de Nb pour la formation de celle-ci. L'étendue de cette zone dépend de la morphologie et de la température de précipitation de la phase δ [SUND-88]. En abaissant localement la fraction volumique de phase γ'' , elle affaiblit les propriétés mécaniques locales du matériau. De plus, sa présence peut avoir un impact sur la tenue à la corrosion et à la CSC de l'alliage [MILL-00]. Enfin, sous forme aciculaire, elle est réputée néfaste à la tenue de l'alliage en propagation de fissure [CLAV-75], [PONN-01]. Cependant, en faible quantité, précipitée aux joints de grains de manière discontinue, cette phase permet le contrôle de la taille de grain par ancrage mécanique des joints de grains [MURA-97] et peut contribuer à l'optimisation des propriétés en fluage de cet alliage [MOLL-71]. Ces dernières propriétés de

la phase δ , sont prises en compte dans l'élaboration et la fabrication de nombreuses pièces pour application nucléaire ou aéronautique afin d'optimiser les morphologies et les tailles de grain.

Cette phase peut-être observée dans de nombreux superalliages base Ni contenant du Nb.

I.1.6 Phase η

La structure cristallographique de la phase η est hexagonale ordonnée de type DO_{24} . Sa formule chimique est Ni_3Ti . La formation de cette phase est possible lors du survieillissement dans des alliages où le ratio Ti/Al est élevé, ou après solidification dans des alliages présentant des zones de ségrégation où ce même rapport est élevé [WLOD-94]. La phase η germe principalement sur les joints de grains de fortes désorientations et va croître en aiguilles vers le cœur du grain ou de manière plus globulaire le long des joints de grain [MANN-01], [LONG-09]. La forme globulaire n'a pas de relation d'épitaxie particulière avec la matrice tandis que la forme aciculaire croît en respectant les relations d'orientation suivantes avec la matrice [XIUY-08] :

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (0001)_\eta \\ \langle 1-10 \rangle_\gamma // \langle 11-20 \rangle_\eta \end{aligned}$$

Sa précipitation et sa croissance se font au détriment des phases γ'' et γ' , et donc affaiblissent les propriétés mécaniques de l'alliage. De plus, on la suppose comme étant un site préférentiel d'amorçage de fissures à haute température [XIUY-08]. Enfin, le Cr et le Mo qui ont une faible solubilité dans cette phase, vont être rejetés vers la matrice et vont enrichir les zones proches de la phase η [MANN-01], [LONG-09]. En fonction de la composition chimique locale, la co-précipitation de phases topologiquement compactes tels que les phases αCr ou σ , néfastes également à la tenue mécanique est souvent constatée (Figure 7).

La précipitation de la phase η n'est pas observée dans les alliages 718 actuels. Par contre, elle peut se former de nombreux autres alliages tels que l'alliage 725.

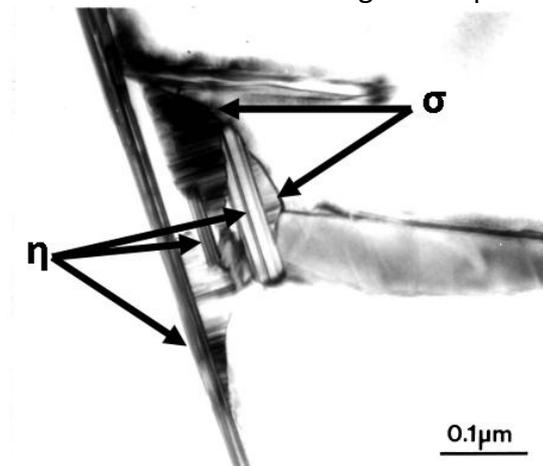


Figure 7. Co-précipitation de la phase σ et η dans l'alliage 725 [MANN-01].

I.1.7 Phase αCr et phase σ

La phase αCr est une phase topologiquement compacte de structure cristallographique cubique à faces centrées. Elle est riche en Cr et apparaît lors de fortes ségrégations dues à la solidification ou apparaît lors de vieillissements de longue durée

quand la composition locale de la matrice est modifiée par la formation des phases δ , γ' , γ'' , η [GAIL-03], [XIE-01]. Elle précipite ainsi autour de ces phases dans lesquelles le Cr et le Mo sont peu solubles. En fonction de la composition locale de l'alliage, elle peut être stable ou servir de germe pour la formation de la phase σ .

La phase σ est également une phase topologiquement compacte. De structure cristallographique quadratique de type $D8_b$, elle a pour paramètres de mailles $a=8,88 \text{ \AA}$ et $c=4,60 \text{ \AA}$. Cette phase est semi-cohérente ou non-cohérente avec la matrice. Sa composition chimique est variable, mais est identifiée par $(Cr,Mo)_x(Ni,Co)_y$ avec x et y qui peuvent varier entre 1 et 7 et avec $x>y$ [SIMS-87]. Par observations MET, les relations d'orientation phase σ -matrice ont été déterminées ainsi [LONG-09] :

$$\begin{aligned} (1-11)_\gamma // (001)_\sigma \\ [011]_\gamma // [110]_\sigma \end{aligned}$$

La présence de cette phase à caractère fragile a des conséquences néfastes sur la tenue mécanique à haute température [XIE-01]. Il a aussi été noté que l'interface entre la phase σ et la matrice était un site privilégié de rupture en fluage à haute température. De plus, privant la matrice γ de Cr, elle limite le durcissement par solution solide [SIMS-87]. Enfin, lors de l'élaboration des produits en superalliages, une trop grande quantité de cette phase dans les lingots ne permettra pas leur forgeage. Une bonne homogénéisation et un vieillissement adapté à la composition chimique permettent de limiter la présence de ces phases.

I.1.8 Phase de Laves

Une phase de Laves précipite généralement lors de la solidification ou lors d'un vieillissement prolongé [CIES-89], [CHAN-94], [RADH-97]. C'est une phase topologiquement compacte de structure cristallographique hexagonale de type C14 (parfois de type C15) et de formule générale $(Cr,Fe,Ni)_2(Si,Ti,Nb,Mo)$. L'existence de cette phase peut être évitée si par exemple les teneurs en Si et en Nb sont peu élevées [CIES-89]. La formation de ces phases est désastreuse pour les propriétés du matériau car elle est intrinsèquement fragile, prive le matériau d'éléments d'alliage durcissants, et présente de plus une interface fragile avec la matrice. De ce fait, elle constitue un site préférentiel d'amorçage et de propagation de fissures [SCHI-91]. Cependant en maîtrisant les procédés d'élaboration et d'homogénéisation, il est possible de limiter la formation de ces phases [RADH-97].

I.1.9 Carbures et Carbonitrides

Avec une teneur en C de l'ordre de 0,03%pds, les alliages étudiés sont parsemés de carbures intra ou intergranulaires. Parmi ceux-ci on différencie les carbures primaires et les carbures secondaires en fonction de leur stœchiométrie.

Qu'ils soient primaires ou secondaires, le rôle des carbures dans les superalliages est complexe. De morphologie globulaire et situés aux joints de grain, ils participent activement au blocage des interfaces, ralentissent le grossissement des grains et sont susceptibles de renforcer la tenue en fluage, en retardant le glissement intergranulaire [SIMS-87]. Cependant, leur présence en forte quantité a été jugée fragilisante pour le matériau comme en attestent les travaux de Sundararaman *et al.* [SUND-97] et les travaux de Liu *et al.* [LIU-91]. Leurs travaux montrent qu'un film quasi-continu de carbures crée un chemin préférentiel pour la fissuration. D'autres travaux ont également identifié un rôle néfaste des carbures intergranulaires et en subsurfaces sur la tenue en corrosion sous contrainte de

l'alliage 718 [CONN-03], [ALEX-04]. En effet, l'oxydation de ces carbures induirait des contraintes de croissance à l'interface entre carbures et matrice suffisamment importantes pour pouvoir conduire à l'amorçage de fissure dans la matrice.

1.1.9.1 Carbures et carbonitrides primaires (Figure 8)

Les carbures primaires précipitent lors de la solidification et résultent non seulement des ségrégations interdendritiques accentuées par les coefficients de partage des éléments d'alliage mais aussi des interactions entre le creuset et le lingot [CIES-89], [DUPO-99]. De structure cubique (B1), ils sont très stables (jusqu'à 1250°C) et souvent insensibles aux traitements thermiques que l'alliage subira après élaboration [BROO-88]. De formule MX (où M= Ti, Nb, Mo, ... et X=C,N), la morphologie de ces phases est globulaire si le carbure est pauvre en azote et devient plus anguleux s'il s'enrichit en azote. Généralement, on va distinguer les carbures de Nb et les carbonitrides de Ti et de Nb. Gao *et al.* [GAO-97] ont mis en évidence la relation d'orientation privilégiée entre ces carbures NbC et la matrice austénitique γ suivante :

$$\begin{aligned} (001)_{\gamma} // (001)_{\text{NbC}} \\ [020]_{\gamma} // [220]_{\text{NbC}} \end{aligned}$$

1.1.9.2 Carbures secondaires

Lors de certains traitements thermiques, il est possible de faire précipiter des carbures dit secondaires de formule M_6C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ [SABO-69]. En fonction de la composition de l'alliage et notamment de la teneur en Mo, W, et Cr, la formation de ces carbures peut être favorisée. Riches en Ni, Nb, Mo, Cr, leur précipitation s'accompagne souvent d'un appauvrissement important de la matrice environnante en éléments d'alliage tels que le Cr et le Nb (par exemple pour le 718) [SMIT-05]. Ils peuvent précipiter aux joints de grains, aux joints de macles, ou dans la matrice et sont généralement globulaires. Une morphologie dite en feuillet de carbures de type $M_{23}C_6$ a également été soulignée par Sims [SIMS-87].

Si la présence de carbure secondaire de type M_6C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ est souvent observée dans les alliages 625 et 725, Il est rare de faire précipiter ces phases dans l'alliage 718.

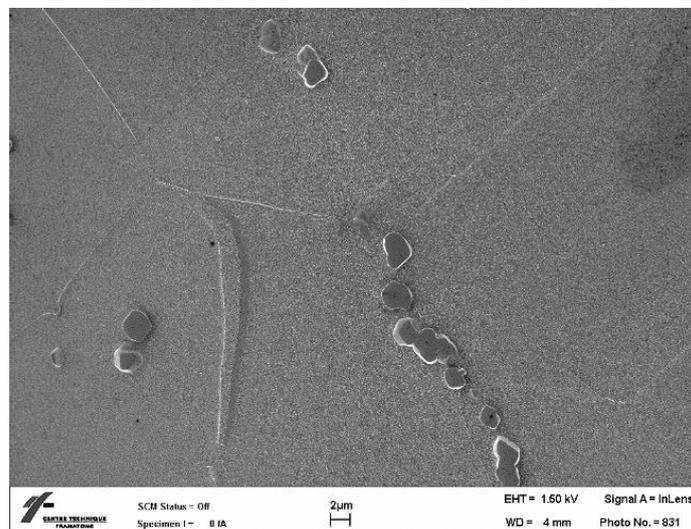


Figure 8. Alignement de Carbures primaires [Cliché MEB - J.M. Cloué].

En Conclusion :

De par leur grand nombre d'éléments d'alliage, et notamment des éléments réfractaires, les superalliages base Ni peuvent présenter des microstructures complexes qui sont pour l'essentiel maîtrisables et qui peuvent être ajustées au moyen de procédés d'élaboration spécifiques et de traitements thermiques adéquats.

Cependant, le caractère local des mécanismes d'endommagement qui conduisent à la ruine du matériau donne un poids très important aux hétérogénéités microstructurales aussi subtiles et peu fréquentes qu'elles soient. Les ignorer constituerait un handicap majeur dans la recherche des remèdes.

Dans cette synthèse, a volontairement été omis l'ensemble des phases constituées par des éléments traces tels que les borures et les sulfures. Il est rare que ces phases soient en grandes quantités et sont souvent considérées comme néfastes. Une élaboration soignée et des traitements spécifiques ont pour conséquence de réduire voire d'éliminer la présence de ces phases.

1.2 Revue bibliographique : Rôle de l'Al et des éléments réfractaires dans les alliages base Ni à durcissement structural

La chimie de ces alliages doit être adaptée, pour qu'en termes de microstructure (voir ci-dessus) mais également en termes de propriétés, ces alliages correspondent aux cahiers des charges requis par l'application. Pour cela, Les éléments réfractaires sont des éléments chimiques indispensables dans les superalliages car ils sont les principaux responsables de la tenue mécanique des superalliages à basses et hautes températures. Leur première implication dans le comportement de ces alliages est le renforcement de la matrice par solution solide. Comme le Tableau 3 laisse supposer, le volume de ces atomes venant en substitution d'atomes de Ni distord la maille CFC de la matrice. L'effet stérique n'est pas le seul facteur responsable du durcissement en solution solide, le degré d'oxydation (valence) doit également être pris en compte.

	Ni	Nb	Al	Ti	Cr	Mo
Masse volumique g/cm ³	8,9	8,4	2,69	4,51	7,51	10,2
Rayon atomique pm	162	208	182	200	185	201
Limite de solubilité %atm à la température de solubilité maximale	-	14	21	15	50	27
Température de la solubilité maximale °C	-	1270	1385	1287	1345	1315

Tableau 3. Quelques propriétés physiques du Ni et des éléments métalliques en substitution dans le Ni (CFC).

La Figure 9 représente l'évolution du paramètre de maille de l'austénite de nickel en fonction de l'ajout d'élément d'alliage en solution. Des atomes tels que le Nb, le Mo... font varier très rapidement ce paramètre et sont plus ou moins solubles (Tableau 3 et Figure 9) tandis que le Co ne le fait évoluer que peu par rapport aux teneurs en solution qu'il peut atteindre. A cette figure, il est possible d'ajouter à titre d'exemple les travaux de Guo *et al.* [GUO-80] qui ont montré que, dans un alliage Ni-20Cr, le paramètre de maille de la matrice évoluait de 0,3563nm avec 0%pds de Nb à 0,3571nm lorsqu'on ajoute 2,46%pds de Nb. Cette évolution du paramètre s'accompagne d'un accroissement de la limite d'élasticité d'environ 44MPa sur un total de 750MPa.

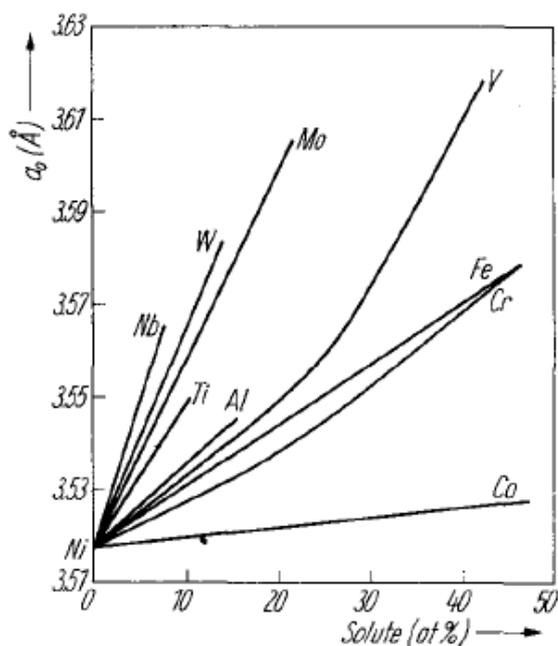


Figure 9. Evolution du paramètre de maille de la matrice austénitique de Ni en fonction de la solubilité de différents éléments d'alliage [SABO-69].

Le rôle des éléments réfractaires s'étend également à d'autres propriétés. La Figure 10 montre, à titre d'exemple, les domaines de concentration en Ti et Nb qui donnent aux superalliages base Ni, les caractéristiques mécaniques et environnementales les plus intéressantes et les domaines de concentration où des mécanismes d'endommagement peuvent réduire la durée de vie en service.

Dans la suite de ce document, dans un premier temps, le rôle des éléments permettant le durcissement structural des superalliages, soit Al, Ti et Nb, sera présenté, en fonction de leurs teneurs et/ou des rapports Al/Ti %atm et (Al+Ti)/Nb %atm. La teneur en Cr et, dans le cadre de notre étude, la teneur en Mo ne doivent pas être négligées tant pour leur rôle sur la microstructure que pour leur contribution au comportement mécanique et environnemental de ces alliages, et seront abordées dans un second temps.

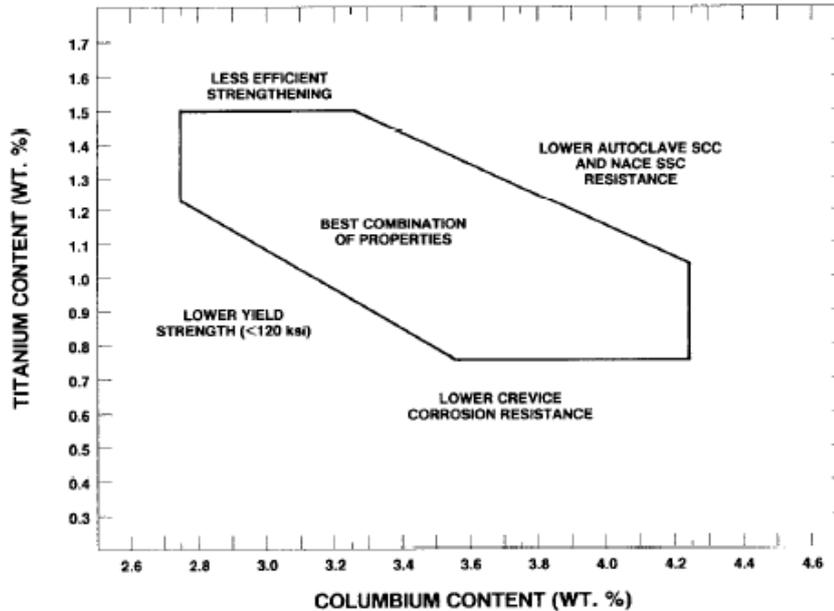


Figure 10. Influence du Ti et du Nb sur les propriétés des superalliages [FRAN-91]. Diagramme tracé à partir d'alliages expérimentaux remis en solution et vieillis de composition de base 0,015%C, 59-63%Ni, 19%Cr, 0,25%Al, 9%Mo, bal.Fe (%pds).

I.2.1 Rôle du Niobium (également appelé Columbium)

Parmi les éléments réfractaires, le Niobium est particulièrement utilisé dans les superalliages de la présente étude. Comme le montrent les travaux d'Eiselstein *et al.* [EISE-91], (figure 1.9), l'effet d'un ajout de niobium sur la limite d'élasticité de la solution solide (état hyperefforté) est à peine visible pour les deux alliages 718 et 625. En revanche, au-delà d'un certain seuil de composition, et suite à un traitement de vieillissement, l'effet de la fraction volumique de phase précipitée est frappant et ce pour les deux alliages considérés.

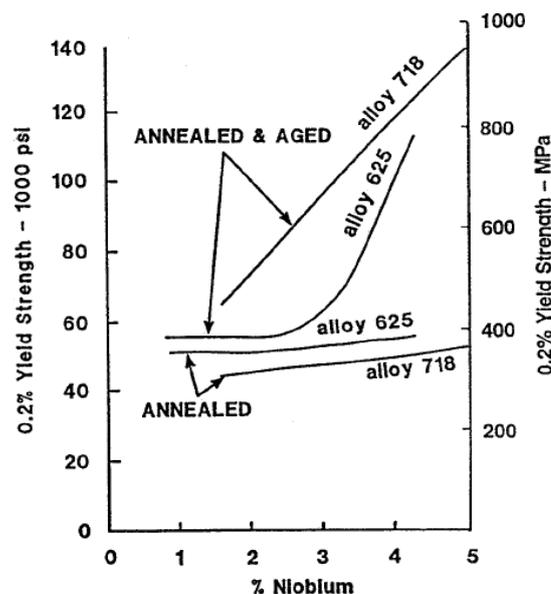


Figure 11. Effet de la teneur en %pds de Nb sur la limite élastique de deux superalliages dans deux états microstructuraux : remis en solution et remis en solution puis vieillis [EISE-91].

I.2.1.1 Effets du Niobium sur la microstructure

Le Tableau 4 montre à titre d'exemple la teneur en Nb des phases précipitées dans l'alliage 718 après un vieillissement de 8h à 760°C [WLOD-94]. La répartition du niobium dans les différentes phases souligne la complexité de la microstructure de l'alliage et notamment les caractéristiques métallurgiques de chacune d'entre elles. (solvus, paramètre de maille, propriétés mécaniques, stabilité thermique).

Phase	Nb %atm	Al %atm	Ti %atm	Fe %atm	Cr %atm	Mo%atm	Si %atm
γ	1,97	0,74	0,52	23,8	22,0	2,41	0,64
γ'	10,2	8,00	9,40	2,15	0,5	0,49	0,35
γ''	25,1	0,44	4,92	0,86	0,76	1,05	0,01
δ	20,4	0,8	3,00	5,30	3,4	2,2	0,1
Laves	18,8	0,10	0,6	15	15,3	10,2	4,5
MC*	14,6	0,1	80	0,9	1,90	0,50	1,90

* Certains carbures contiennent de l'azote.

Certains ont en élément métallique jusqu'à 84%atm de Nb.

Tableau 4. Composition en éléments d'alliage des différentes phases contenant du Nb dans l'alliage 718 après vieillissement de 8h à 760°C [WLOD-94].

I.2.1.1.1 Sur la précipitation des phases durcissantes

La fraction volumique de phase γ'' dépend tout naturellement de la fraction massique de Nb dans l'alliage. Si la teneur en Nb de l'alliage n'est pas assez élevée, le durcissement structural ne se fait que par la phase γ' et la solution solide. Aussi, Sims *et al.* [SIMS-87] montrent que pour les alliages base-Ni un minimum de Nb compris entre 3% et 3,5%pds (minimum dépendant de la teneur et de la nature des autres éléments d'alliage), est nécessaire à la formation de ces précipités.

De plus, bien que le Nb n'intervienne pas directement dans la précipitation de la phase γ' , sa présence peut permettre d'augmenter la fraction de phase γ' et d'améliorer la stabilité de celle-ci. Guo *et al.* [GUO-80] prouvent que la présence du Nb dans la matrice austénitique γ réduit la solubilité dans cette même matrice des espèces Ti et Al, qui vont alors préférentiellement précipiter sous forme γ' . Il est aussi important de noter que le Nb va également augmenter l'écart paramétrique entre γ' et la matrice, et ainsi renforcer le rôle de cette phase [AHME-90].

Thornton *et al.* [THOR-70], dans leur étude sur la phase γ' , montrent aussi l'influence de la teneur en Nb sur la stabilité de celle-ci par, entre autres actions, modification de sa température de solvus. La Figure 12 montre bien l'effet du Nb sur la résistance à la déformation plastique de cette phase.

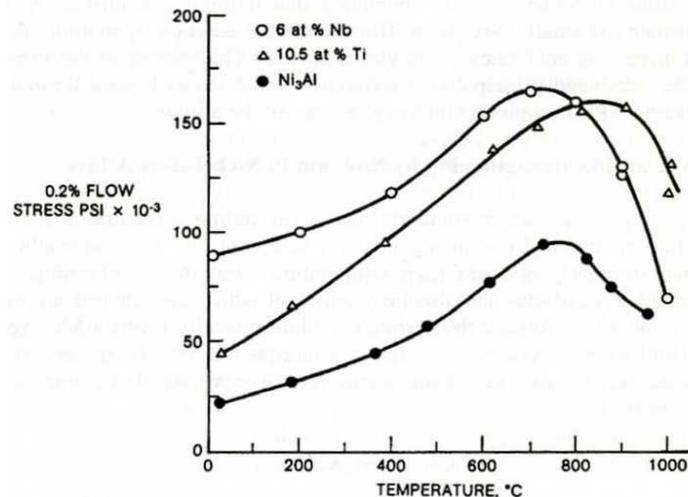


Figure 12. Effet du Nb et du Ti sur la résistance à la déformation plastique de γ' [THOR-70].

1.2.1.1.2 Sur la stabilité des carbures

Comme mentionné précédemment, les carbures jouent un rôle important dans les alliages bases Ni dans la mesure où ils participent au contrôle de la taille de grain lors du forgeage et lors de traitements thermiques. Généralement ces carbures ou carbonitrides sont riches en Ti et se complexent avec le Nb. Ce Nb stabilise les carbures primaires retardant leur évolution en carbure secondaire et leur remise en solution [CIES-89], [SMIT-05] et donc permet, si on utilise les carbures à ce dessein, une bonne maîtrise de la taille de grain.

1.2.1.1.3 Effets indésirables du Nb sur la microstructure

Une trop haute teneur en Nb peut être néfaste au durcissement structural des superalliages base Ni ainsi qu'à leur comportement vis à vis de milieu corrosif. En effet, il a été montré que pour des teneurs trop élevées en Nb (dépendantes de la composition chimique des alliages et des conditions opératoires d'élaboration), la formation des phases de Laves, de la phase δ et dans certains alliages de la phase η est favorisée lors des procédés d'élaboration et de transformation, privant la matrice de ses principaux éléments d'alliage et réduisant ainsi les propriétés et la durée de vie du matériau [CHAN-94], [CIES-89], [MANN-01].

Enfin un dernier effet d'une importante teneur en Nb est la dépendance de la température de solvus des phases riches en Nb. Par exemple, Coste [COST-03] montre que la température de solvus de la phase δ augmente de manière significative avec la teneur en Nb. Ainsi les traitements thermiques et les transformations à chaud réalisées au dessus du solvus des phases concernées, doivent être adaptées à la teneur en Nb de l'alliage et soigneusement contrôlées, si on veut obtenir une microstructure homogène.

1.2.1.2 **Effets du Niobium sur le comportement à l'oxydation**

Malgré les traitements thermiques d'homogénéisation lors de l'élaboration et des transformations de la matière, une ségrégation du Nb aux joints de grain a été mise en avant par les études de [VALE-94], [DONG-08]. Ils observent que la concentration en Nb aux alentours des joints de grain est 4 fois supérieure à la concentration en cœur de grain, d'où une tendance à la précipitation des phases riches en Nb aux joints de grain. Dans les travaux de Wei, Miller *et al.* [VALE-94], [MILL-00], [MILL-01], [WEI-09], cet enrichissement en Nb et

en phases riches en Nb est tenu pour responsable de la fissuration intergranulaire assisté par l'oxydation à haute température (500-700°C) de l'alliage 718. En effet, ils supposent que les carbures NbC et autres phases riches en Nb présentes aux joints de grains vont se décomposer ou s'oxyder pour former un film d'oxyde fragile de type Nb₂O₅. Il est reconnu que la formation de cet oxyde génère une expansion de volume très importante (coefficient de Pilling-Bedworth de 2,68). A cette expansion de volume sont associées des contraintes interfaciales se développant soit à l'interface carbonitruure de Ti-carbure de Nb ou au niveau des joints de grains. Cet état de contrainte contribue à l'amorçage ou à la propagation de fissures sous sollicitations mécaniques et environnementales [CONN-03], [ALEX-04].

1.2.2 Rôle des éléments Al et Ti

Le couple Al-Ti pour les alliages base-Ni à durcissement structural, est l'un des plus étudiés [COZA-73], [COLL-88], [GUO-89], [MANR-92], [ANDR-94], [CAO-01], [FU-10]. Dès la conception des alliages à durcissement structural riches en Nb, Eiselstein s'était intéressé à leur participation dans l'amélioration des propriétés mécaniques [EISE-65]. La Figure 13 ainsi que le Tableau 5 montrent l'importance de la maîtrise de leur teneur sur les propriétés mécaniques de l'alliage 718 à température ambiante. Par exemple, bien que l'augmentation du couple Al+Ti entraîne un gain au niveau de la résistance mécanique, une valeur trop importante de ce couple a tendance à réduire la ductilité du matériau.

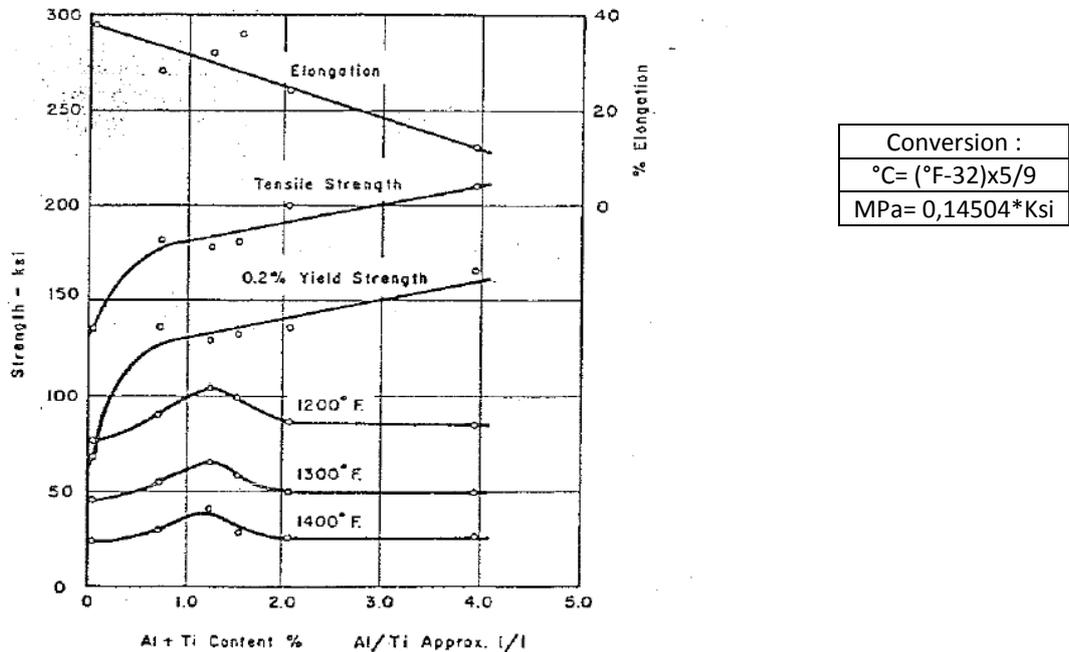


Figure 13. Influence de la teneur en Al+Ti sur les propriétés mécaniques en traction d'un superalliage de composition 53Ni, 21Cr, Bal.Fe, 4Nb, 2Mo(%pds) après remise en solution et vieillissement [EISE-65].

	0,15%Al 0,65%Ti	0,15%Al 1,45%Ti	0,75%Al 0,65%Ti	0,75%Al 1,45%Ti
R _m (MPa)	1399	1516	1447	1503
R _{p0,2%} (MPa)	1141	1258	1110	1227
A _{rupture} %	39,0	24,0	27,0	9,5

Tableau 5. Effets d'Al et Ti sur les propriétés mécaniques en traction d'un superalliage 718 avec 5%pds de Nb après remise en solution et vieillissement [EISE-65].

1.2.2.1 Effets de Al et Ti sur la microstructure

Le principal intérêt de ce couple est la formation de la phase γ' , stable à haute température et durcissante, Al comme élément majeur et Ti comme élément de renfort (Figure 12). Mais, Al et Ti sont aussi responsables de la stabilité du durcissement total en agissant sur les précipités γ' mais aussi sur les précipités γ'' [GUO-91], [DONG-95]. C'est pourquoi de nombreuses études relatives à l'optimisation de leurs teneurs, ont été réalisées ces trente dernières années afin d'augmenter les températures d'utilisation de ces alliages ou d'augmenter leur durée de vie aux températures d'utilisation actuelles [GUO-89], [COZA-91], [CAO-01].

Parmi ces travaux, Collier *et al.* [COLL-88] ont étudié, dans l'alliage 718, l'influence de la fraction de Ti et de la fraction de Al par le biais des facteurs Al/Ti%atm et (Al+Ti)/Nb%atm sur le durcissement structural et sur la stabilité thermique de celui-ci. Ils en ont déduit que lorsque le rapport Al/Ti%atm et/ou (Al+Ti)/Nb%atm augmente, la longueur des précipités γ'' diminue de moitié en conservant leur rapport d'élancement, et que parallèlement à cela la fraction volumique de γ'' diminue, faisant ainsi chuter les propriétés mécaniques. De plus, ils mentionnent que, corrélativement, l'énergie de formation des γ'' augmente. La diminution de fraction volumique des précipités γ'' est imputable à la haute teneur en Al qui favorise la précipitation de γ' riche en Nb appauvrissant ainsi la matrice. Néanmoins, la diminution de taille des précipités γ'' va se traduire par une stabilisation de cette phase. De ce fait, l'alliage est moins sujet aux effets du vieillissement de longue durée et voit sa stabilité améliorée à haute température.

Les travaux de Cozar *et al.* [COZA-73A], précédant les travaux de Collier *et al.*, avaient déjà mis en évidence l'influence du rapport (Al+Ti)/Nb%atm sur l'ordre d'apparition des précipités, sur l'apparition de la morphologie compacte $\gamma'+\gamma''$ et sur la stabilité des propriétés durant un vieillissement.

D'autres travaux tels que ceux de Guo *et al.* [GUO-89], [GUO-91], ont eu pour but de systématiser l'étude de l'effet de variations de composition chimique en éléments réfractaires sur la stabilité thermique de l'alliage 718. A noter que ces études ont conduit à l'apparition sur le marché des superalliages de nouveaux alliages tels que le Ticolloy®, et l'alliage Allvac® 718Plus™ ayant des capacités d'utilisation jusqu'à 705°C [MANR-92], [CAO-04].

Enfin comme présenté ci-dessus, un rapport Al/Ti%atm déséquilibré vis-à-vis du reste de la composition, dans les alliages 625+ ou 725 par exemple, peut conduire à la formation de la phase fragile η .

1.2.2.2 Effets de Al et Ti sur le comportement à l'oxydation

Tandis que l'addition de Ti a principalement vocation à améliorer les propriétés mécaniques, l'addition d'Al dans les superalliages base Ni a également pour but de protéger ou de renforcer la résistance de ces alliages à l'oxydation (ou à la corrosion sèche) par formation d'une couche d'oxyde protectrice de type Al_2O_3 [SIMS-84]. Les superalliages qui forment cette couche protectrice sont généralement utilisés à haute température dans l'industrie aéronautique ou aérospatiale, et sont optimisés en conséquence (teneur en Al, ajout d'éléments dopants dans le but d'améliorer les propriétés de l'oxyde (nature, cinétique de croissance et adhérence)). Les alliages de la présente étude n'ayant pas une teneur en Al assez élevée ne sont pas employés pour ces applications.

1.2.3 Rôle du Cr

A l'instar des autres éléments réfractaires, le Cr a pour but d'augmenter la résistance mécanique de la matrice par durcissement de la solution solide austénitique γ . Was *et al.* [WAS-93] ont d'ailleurs démontré que le Cr dans une matrice Ni-Fe pouvait réduire les vitesses de déformation et d'endommagement sous sollicitation de fluage (Figure 14).

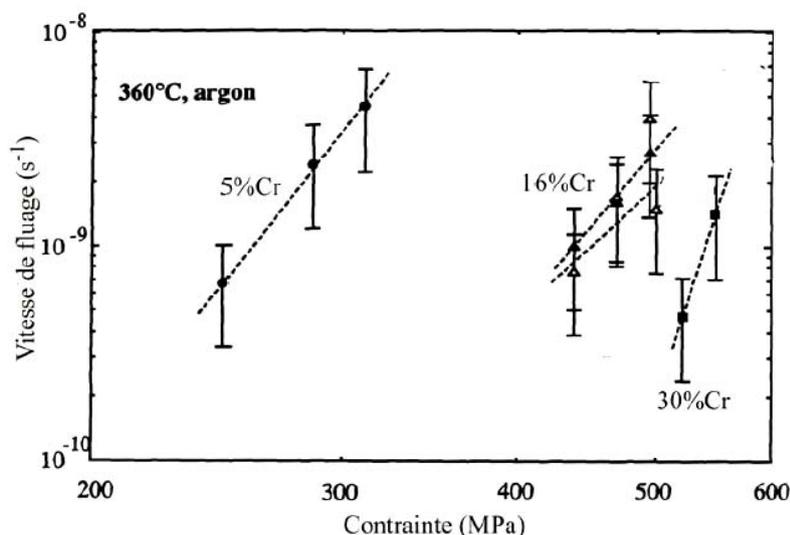


Figure 14. Influence de la teneur en Cr sur la vitesse de fluage sous argon à 360°C dans une matrice Ni-Fe [WAS-93].

1.2.3.1 Effets du Cr sur la microstructure

Malgré ces qualités, l'addition de Cr dans un superalliage base Ni nécessite d'être vigilant. En effet, comme cité précédemment, la ségrégation du Cr dans l'alliage peut conduire à la formation de phases secondaires, dont la plupart sont fragilisantes. Lors des étapes d'élaboration, de transformation et de traitements thermiques, les ségrégations en Cr peuvent conduire à la formation de phases de laves et de phases σ (ou αCr) qui sont toutes deux fragilisantes, ou de carbures de Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 qui peuvent être utilisés pour l'ancrage des joints de grains afin de limiter le glissement intergranulaire. Lors du vieillissement en service, la coalescence de la phase γ'' et/ou la précipitation de la phase δ dans lesquelles le Cr est peu soluble peut entraîner une sursaturation en Cr et Ni des zones proches de ces précipités. Cet enrichissement peut ainsi conduire à la formation des phases σ (ou αCr) modifiant ainsi les propriétés mécaniques et électrochimiques de l'alliage.

De plus, le Cr est connu pour réduire l'écart paramétrique entre les précipités durcissants γ'/γ'' et la matrice γ , ainsi que l'énergie de paroi d'antiphase de ces mêmes précipités et donc d'amoinrir les effets de durcissement de ces précipités [AHME-90].

1.2.3.2 Effets du Cr sur l'oxydation

L'intérêt principal du Cr dans les alliages base Ni est dû à l'augmentation de la résistance des alliages à la corrosion sèche ou humide et à l'oxydation. En effet, sa présence permet la formation pendant l'exposition à un milieu oxydant, d'une couche passive, dense, protectrice et adhérente d'oxyde de Cr. Pour les alliages à durcissement structural dérivant de l'alliage 625, une teneur avoisinant les 20% permet d'obtenir un bon compromis assurant à la fois la stabilité microstructurale et la résistance à la corrosion dans les conditions de service les plus fréquentes [FRAN-91].

1.2.4 Rôle du Mo

A ce jour, peu d'études concernant l'influence du Mo sur le comportement mécanique des superalliages base Ni sont accessibles. Néanmoins, quelques éléments de réponse existaient déjà lors de l'invention de l'alliage 625 et de ses dérivés. Dès lors, l'ajout de Mo a été reconnu comme bénéfique vis-à-vis de la résistance mécanique à température ambiante comme à haute température que ce soit en traction, en fluage [MACK-90] ou en relaxation. Son rôle dans l'augmentation de l'énergie de faute d'empilement est avéré. La Figure 15(a) et la Figure 15(b), extraites des travaux de Eiselstein *et al.* [EISE-91], mettent clairement en évidence le rôle du Nb et du Mo, (et en moindre partie du Cr) sur les propriétés en fluage des alliages base Ni.

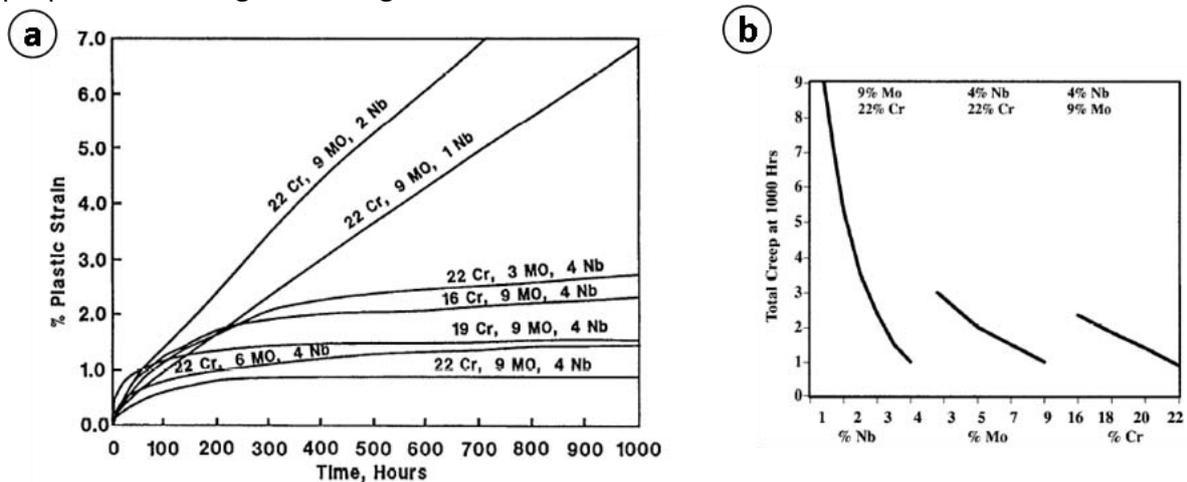


Figure 15. (a) Courbes d'essais de fluage à 816°C/52MPa pour différents alliages expérimentaux vieillissant ayant pour base de composition l'alliage 625 ; (b) Mise en évidence de l'influence du Nb, du Mo et du Cr sur la résistance au fluage 816°C/66MPa d'un alliage vieilli de base 625 [EISE-91].

1.2.4.1 Effets du Mo sur la microstructure

L'effet du Mo sur la microstructure est à rapprocher de celui du Cr pour ce qui est de la formation des phases de laves et σ (ou α Cr) ainsi que de la création de carbures de type $Mo_{23}C_6$. Toutefois, la similitude entre le Cr et le Mo s'arrête à la réduction du désaccord paramétrique entre les précipités durcissants γ'/γ'' et la matrice γ [LOOM-72]. En effet, contrairement au Cr, le Mo est connu pour accroître le pouvoir durcissant de la phase γ' en se substituant aux atomes de Ni et pour augmenter l'énergie de paroi d'antiphase [AHME-90]. Cette substitution va entraîner une augmentation du solvus de la phase γ' et ainsi améliorer sa stabilité thermique d'où une augmentation des propriétés mécaniques en fluage [LOOM-72], [SIMS-87].

1.2.4.2 Effets du Mo sur le comportement à l'oxydation

Enfin, le Mo est ajouté aux alliages base Ni pour sa capacité à étendre leur domaine d'utilisation à des milieux corrosifs très divers [COLO-78], [TAN-08]. D'où sa présence dans les alliages utilisés dans les domaines de la chimie, de la pétrochimie, de l'énergie. Cependant, il est important de souligner que l'effet bénéfique du Mo se restreint à un domaine de concentration pour lequel il n'y a pas formation de phases électrochimiquement nuisibles [FRAN-91]. La Figure 16 montre les domaines de concentration en Mo et également en Cr qui donnent aux superalliages base Ni dérivant de l'alliage 625 les comportements environnementaux les plus industriellement intéressants.

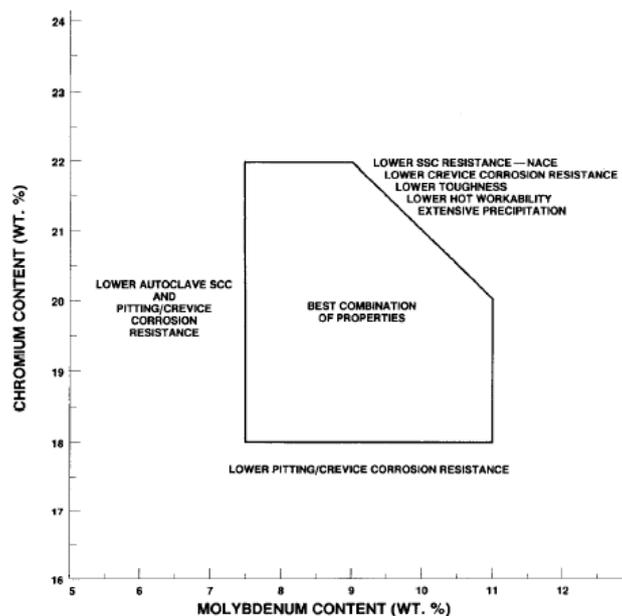


Figure 16. Influence de Mo et du Cr sur les propriétés des superalliages [FRAN-91]. Diagramme tracé à partir d'alliages expérimentaux remis en solution et vieillis de composition de base 0,015%C, 59-63%Ni, 3%Nb, 1,25%Ti, 0,25%Al, bal.Fe (%pds).

1.2.5 Conception de nouveaux alliages : Rôle de certains éléments d'alliage

Les éléments réfractaires ont joué un rôle important dans le développement des alliages et des superalliages qui sont utilisés de nos jours. L'impact de ces éléments bien qu'il ne soit pas toujours bien compris, a permis d'ouvrir de façon notable le domaine d'utilisation de ces matériaux.

Afin de conclure sur cette partie, il semble naturel de se pencher sur les recherches actuelles ayant pour but la conception de nouveaux alliages ou la modification des alliages existants. Les principales voies d'amélioration des superalliages polycristallins de structure via la modification de composition chimique peuvent se décliner comme suit : le couple Al-Ti, le couple Mo-W et les éléments traces P, B...

Comme mentionné précédemment, une des premières tendances à l'amélioration des alliages a été d'augmenter les teneurs en Al et en agent stabilisant de la phase γ' (tel que le Co) afin d'améliorer la stabilité thermique des alliages et d'augmenter leur température maximale d'utilisation [MANR-92], [CAO-04]. L'apparition de l'alliage Allvac[®] 718Plus[™] au début des années 2000 ne fait que pérenniser cette tendance. Le Tableau 6 présente un comparatif des compositions chimiques des alliages 718, Ticolloy[®] et Allvac[®] 718Plus[™]. Ainsi la tendance est à l'augmentation des teneurs en Al et Mo(+W), au maintien de la teneur en Nb et de la réduction de la teneur en Ti. Cependant, il est nécessaire de souligner la haute teneur en Co de l'alliage Allvac[®] 718Plus[™] et de préciser que celui-ci n'est pas durci par γ'' mais uniquement par γ' en comparaison de l'alliage 718 qui lui est durci par γ' et γ'' .

	Al	C	Cr	Co	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Si	W	Ti
718	0,42	0,03	19,2	1max	16,1	0,1	2,5	Bal.	5,4	0,1	-	1,0
Ticolloy [®]	0,94	0,03	17,5	0,01	17,8	0,02	3,05	Bal.	5,74	0,11	-	0,96
Allvac [®] 718Plus [™]	1,45	0,02	18,0	9,0	10,0	?	2,80	Bal.	5,45	?	1,0	0,7

Tableau 6. Composition chimique de l'alliage 718, du Ticolloy[®], et du Allvac[®] 718Plus[™] (% massique).

En complément de cette étude sur Al et Ti, la communauté scientifique a également exploré le rôle du Mo et d'un élément proche du Mo, le W [TIEN-89], [FU-10]. Le Tableau 7 présente un comparatif des compositions chimiques de l'alliage 625 et de son dérivé actuel le 625+. La différence se résume à l'augmentation de la teneur en Ti, ainsi qu'à la diminution de la teneur en Al et en C.

	Al	C	Cr	Co	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Si	W	Ti
625	0,35	0,1	21	-	Bal.	0,5	8	61	3,5	0,5	-	0,35
625+	0,2	0,03	21	0,02	Bal.	0,1	8	62	3,5	0,05	-	1,5

Tableau 7. Composition chimique de l'alliage 625 et du 625+ (% massique).

Les récentes études de Fu *et al.* [FU-10] ont mis en avant un rôle bénéfique du W qui s'ajouterait aux effets de l'Al sur la tenue mécanique en fluage. La Figure 17 et le Tableau 8, extraits de ces travaux résume l'impact de ce type de modification sur les propriétés mécaniques d'un alliage de base 718 en traction et en fluage. Cependant, dans de tels travaux, la formation d'une phase riche en Mo/W a été observée et la réactivité de cette phase vis-à-vis de l'environnement reste encore à déterminer.

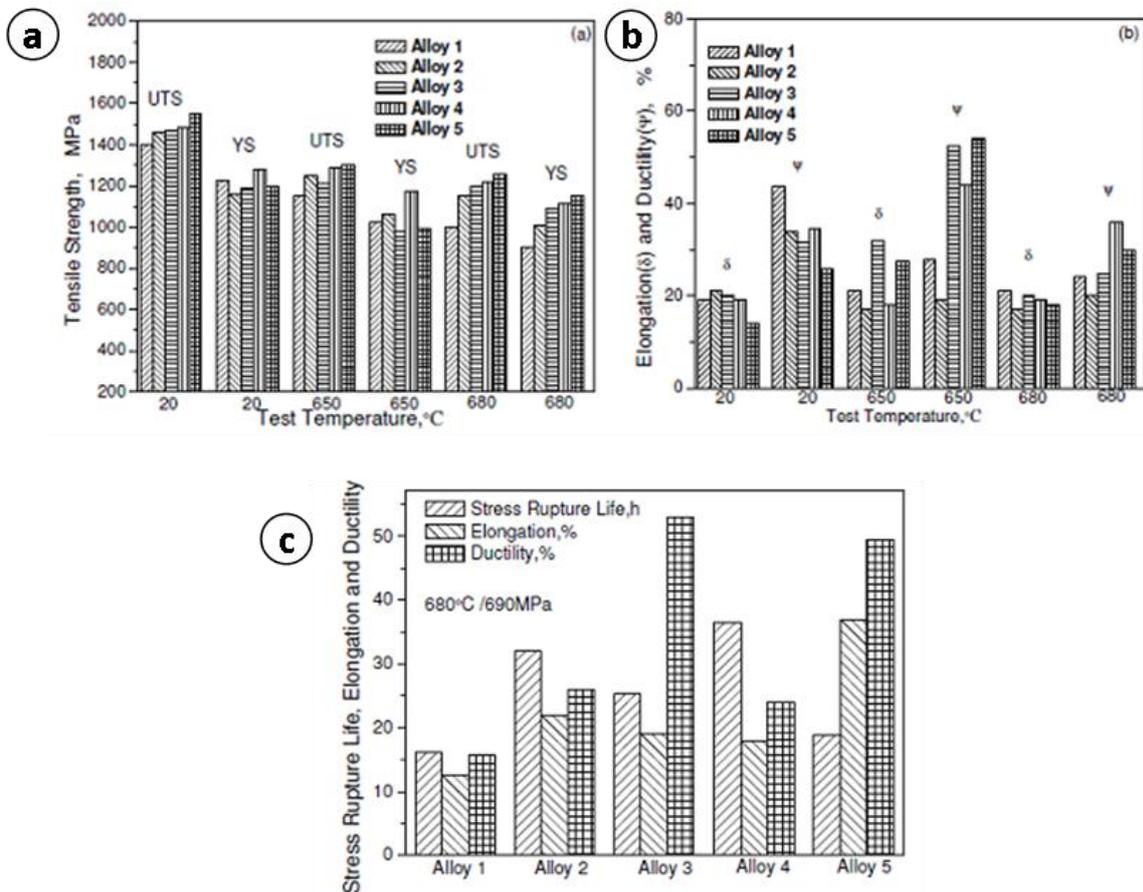


Figure 17. Comparaison des propriétés mécaniques en traction en fonction de la température (a) et (b) et en fluage à 680°C/690MPa (c) pour différents alliages expérimentaux [FU-10] dont les compositions sont rassemblées dans le tableau I.6.

	Al	C	Cr	Fe	Mo	Ni	Nb	W	Ti	S	P	B
Alloy 1	0,55	0,01	18,99	18,4	3	Bal.	5,52	-	0,98	0,003	0,005	0,002
Alloy 2	1,1	0,03	18,9	18,3	2,95	Bal.	5,5	-	1	0,001	0,014	0,007
Alloy 3	0,94	0,03	18,72	18,55	3	Bal.	5,52	1,49	0,93	0,004	0,02	0,002
Alloy 4	1,24	0,03	18,78	18,55	3,01	Bal.	5,16	-	0,93	0,002	0,024	0,009
Alloy 5	1,4	0,03	18,68	18,4	2,95	Bal.	5,51	1,51	0,91	0,002	0,02	0,002

Tableau 8. Composition chimique des alliages expérimentaux de base 718 de l'étude de Fu [FU-10] (%massique).

Enfin, bien que les éléments traces ne soient pas directement le propos de cette partie, il est important de noter que pour une composition donnée, il existe un optimum de concentration en éléments traces pour lequel la durée de vie en fluage à haute température sera notablement augmentée [GARA-04], [DELE-07a], [XIE-07].

En Conclusion :

L'Al et les éléments réfractaires sont des éléments clés des superalliages à base Ni. L'optimisation de leur teneur permet et permettra d'accéder à des alliages à haute valeur ajoutée, avec des microstructures maîtrisées et des propriétés mécaniques adaptées. Toutefois, la notion de coût de revient n'a pas été abordée mais reste un paramètre important pour les industriels dans la conception des alliages.

Parmi ces éléments, le Nb, le Ti et l'Al sont les éléments les plus importants vis à vis des propriétés mécaniques. Le Mo agissant dans une moindre mesure sur celles-ci, a aussi un rôle sur le comportement à la corrosion dans de nombreux milieux. Le rôle du Cr est principalement évalué sur le comportement à la corrosion.

Ces éléments feront donc partie intégrante des réflexions figurant dans la suite de ce document.

I.3 Procédés d'élaboration des plats d'étude

Dans les deux parties précédentes, les phases observables dans les superalliages ont été décrites aussi bien en termes de composition chimique qu'en termes de mécanismes de précipitation. Ainsi, si la répartition et les quantités d'éléments d'alliage sont fortement responsables de la présence, de la localisation ou de l'absence de phases, l'influence des procédés d'élaboration sur la microstructure des produits reste un paramètre du premier ordre. Aussi avant d'aborder la caractérisation des matériaux d'étude, il est important de connaître l'historique thermomécanique de ceux-ci.

I.3.1 Elaboration des lingots

L'élaboration industrielle des lingots de superalliage base Ni polycristallin se fait généralement en deux étapes de fusion (parfois trois). Cette double fusion du lingot, permet de limiter, voire de s'affranchir, des divers problèmes susceptibles d'être causés par les phénomènes de ségrégations (majeures et/ou mineures) et autres défauts inhérents à la solidification (White spots, Freckles...) [LORI-97].

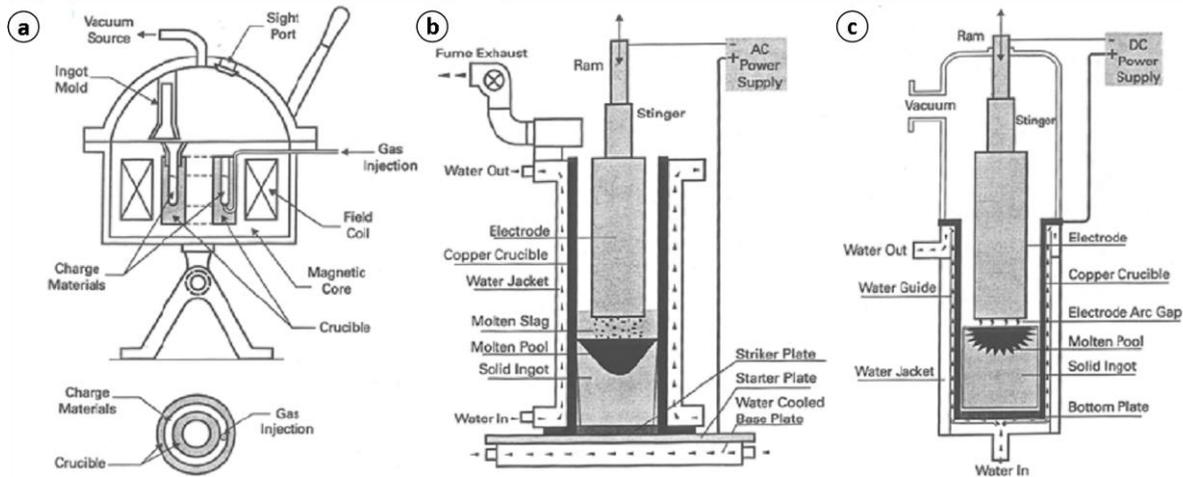


Figure 18. Schéma de principe des procédés Vacuum Induction Melting (a), Electro Slag Remelting (b) et Vacuum Arc Remelting (c).

La première étape de fusion est une fusion sous vide, procédé VIM (Vacuum Induction Melting), en creuset qui a pour but d'élaborer le matériau sous forme d'électrode (Figure 18(a)). Cette électrode est ensuite refondue soit par procédé ESR (Electro Slag Remelting) sous laitier électroconducteur (Figure 18(b)), soit par procédé VAR (Vacuum Arc Remelting(c)) à l'arc (Figure 18), soit dans certain cas par procédé ESR puis VAR. Chacun de ces procédés a été optimisé pour permettre un contrôle pertinent de la composition chimique et de la microstructure. Par contrôle du bain de fusion et des interactions entre le métal et les matériaux réfractaires, il est possible lors du procédé VIM d'ajuster la composition de l'alliage et d'éliminer certains composés volatils indésirables tels que le plomb, le magnésium. Le procédé ESR permet, quant à lui, de réduire les ségrégations, de supprimer les grosses inclusions mais génère une plus grande densité de petites inclusions ainsi que d'affiner la composition de l'alliage par réaction avec le laitier [MITC-89]. Enfin le procédé VAR est utilisé car il permet par pilotage du front de solidification d'affiner la microstructure et de réduire la teneur en hydrogène, en azote et en oxygène du lingot. Bien que ce procédé améliore globalement la propreté du lingot, il peut y avoir occasionnellement apparition locale de larges inclusions en sortie de procédé [MITC-89], [MITC-94].

Dans notre étude, il est nécessaire de discerner l'élaboration des coulées commerciales de celle des coulées dites de 'laboratoire'. En effet, les coulées 718 et 625+Ind sont des coulées commerciales qui ont été élaborées par double fusion VIM+VAR, tandis que les coulées TC130, TC131, TD708 et TD707 sont des coulées expérimentales de 50kg qui n'ont subi qu'une seule et unique fusion sous vide.

A la fin de l'élaboration, les lingots subissent un traitement thermique d'homogénéisation à haute température dans le but de réduire les ségrégations interdendritiques après solidification [HEUB-88].

1.3.2 Etapes de transformation

Après élaboration et homogénéisation du lingot, ce dernier suit des étapes de transformation afin d'obtenir les produits semi-finis tels que plats, billettes, barres... Les premières étapes de transformation de la matière sont réalisées en température et comprennent le forgeage et/ou le laminage à chaud. Il peut s'ensuivre des étapes de transformation à froid.

1.3.2.1 Alliages commerciaux (718, 625+Ind)

La coulée 718 a subi une gamme de fabrication suivant les procédures de fabrication Aubert et Duval. Pour des raisons de confidentialité, elles ne peuvent être détaillées. Elles s'articulent autour de procédures de forgeage à chaud, de laminage à froid d'ébauche, et de finition.

Pour la coulée 625+Ind, après forgeage à chaud du lingot, les barres cylindriques de diamètre 44,45mm obtenues sont laminées à chaud puis à froid, le produit est transformé par étirage en plat de 20mm de large et 4 mm d'épaisseur. Un traitement thermique réalisé à une température au dessus du solvus de la phase δ est ensuite appliqué aux plats ainsi obtenus. Enfin un étirage à froid de 15% est réalisé afin d'écrouir le matériau et d'augmenter ainsi ses propriétés mécaniques. Après écrouissage, cette coulée étirée a été séparée en deux lots matières. Un de ces lots a suivi un dernier traitement thermique de recuit de 30 min à 1000°C avant réception, il sera par la suite noté 625+indR tandis que le second a été reçu brut d'étirage et sera noté 625+indNR.

1.3.2.2 Alliages expérimentaux (TC130, TC131, TD708, TD707)

Les lingots de ces coulées de laboratoire ont été transformés en méplats par forgeage au pilon en 1 ou 2 passes à une température avoisinant 1200°C. Ensuite un laminage à chaud suivi d'un traitement thermique de recuit a été effectué sur les plats afin d'obtenir l'épaisseur finale des plats d'étude à savoir 4-5mm pour les coulées TC130, TC131 et 6mm pour les coulées TD707, TD708. Les coulées TC130 et TC131, à l'instar de la coulée 625+Ind ont, après traitement thermique de recuit, été étirées de 15%. Elles ont été reçues brut d'étirage.

A la suite de ces transformations, les plats de chaque coulée ont été redressés, rectifiés et calibrés.

1.3.3 Traitements thermiques

A la suite des étapes de mise en forme thermomécanique, une étape de traitements thermiques est appliquée aux matériaux afin de fixer leur microstructure finale qui leur conférera les propriétés désirées. Parmi ces traitements thermiques, on distingue les traitements de recuit, les traitements de remise en solution(ou hypertrempe), et les traitements de vieillissement (ou revenu). L'ensemble des ces traitements thermiques a été paramétré à partir des diagrammes TTT et TRC des alliages utilisés. Cependant, il faut tenir compte des différences de composition chimique et d'état métallurgique entre les alliages génériques et les alliages utilisés. A titre d'exemple, la Figure 19 compile les études de différents groupes de chercheurs et met en évidence la dépendance du diagramme TTT de l'alliage 718 vis-à-vis de la composition chimique [EISE-65], [BOES-68], [COZA-73a], [KEIS-76].

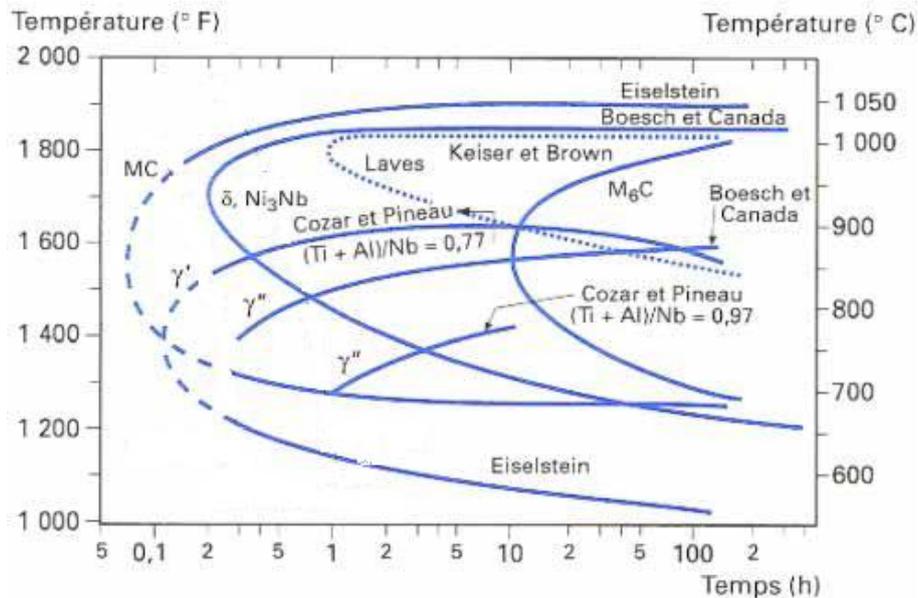


Figure 19. Diagramme TTT de l'alliage 718 [MONS-96].

1.3.3.1 Traitement thermique de recuit

Ces traitements thermiques sont souvent des étapes intermédiaires entre différentes opérations de formage afin de faciliter ces dernières. Les traitements thermiques de recuit sont des traitements thermiques dits d'adoucissement qui ont pour but d'éliminer les défauts de structure et de déformation introduits lors des étapes de mise en forme. Selon les paramètres du traitement de recuit, celui-ci permettra la restauration ou la recristallisation du matériau [COST-03]. Généralement, la température de traitement est toujours au dessus de la température de mise en solution des phases intermétalliques durcissantes γ' et γ'' , et souvent avoisine la température des traitements de remise en solution de la phase δ . Cependant, Il est important de tenir compte lors du paramétrage de ce traitement de l'énergie qui a été emmagasinée lors de la mise en forme antérieure et de la microstructure désirée, notamment la taille de grain. A la suite de la dernière étape de transformation, un traitement final de recuit appelé traitement de remise en solution est généralement appliqué.

1.3.3.2 Traitement thermique de remise en solution

Le traitement de remise en solution, également appelé « hypertrempe », est paramétré de façon à obtenir une microstructure fine et homogène, exempte de phases et de défauts indésirables avant traitement de revenu. De ce fait, La température à laquelle va s'effectuer la remise en solution (de 955°C à 1095°C dans le cas de l'alliage 718) dépend du solvus des phases présentes qui est fortement conditionné par la composition chimique de la matrice [COST-03]. Il est important de noter que la température et la durée du traitement thermique sont choisies sur la base du compromis entre la mise en solution des phases et la taille de grain désirée. En effet, bien que les carbures présents aux joints puissent assurer leur ancrage mécanique, pour des temps longs de traitement ou pour des températures trop élevées les grains peuvent croître rapidement et diminuer les caractéristiques mécaniques.

En fonction de l'application de l'alliage, cette mise en solution sera faite au dessus ou en dessous de la température de solvus de la phase δ . Afin de figer l'état microstructural,

l'alliage est refroidi assez rapidement, par trempe (trempe à l'eau ou trempe à l'air qui, dans de nombreux cas, est suffisante), ou par refroidissement au four [SLAM-97].

1.3.3.3 Traitement thermique de vieillissement

Le traitement thermique de vieillissement a pour but de faire précipiter les phases durcissantes qui conféreront au matériau ses hautes propriétés mécaniques. De nombreuses études ont été menées afin de déterminer les paramètres de ce traitement thermique sur l'alliage 718 dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques et d'assurer une stabilité thermique de l'alliage, ainsi qu'une bonne résistance à la CSC. Le traitement thermique le plus utilisé est le traitement thermique de vieillissement dit 'aéronautique' qui se compose de deux paliers en température sous gaz neutre :

- chauffage à 30°C/min jusqu'à la température de 720°C
- maintien pendant 8h à 720°C
- refroidissement à 50°C/h jusqu'à la température de 620°C
- maintien pendant 8h à 620°C
- refroidissement lent (four éteint).

Le premier palier à 720°C permet la majeure partie de la précipitation simultanée des précipités γ' et γ'' tandis que le deuxième palier à 620°C est principalement effectué afin d'augmenter la stabilité thermique de cette précipitation.

Les alliages 625+ étant plus récents, un traitement thermique standard de vieillissement n'a pas encore été déterminé. De plus, l'érouissage des alliages de cette étude affecte significativement les cinétiques de précipitation de γ'' . C'est pourquoi une étude préliminaire a été réalisée afin de définir le traitement thermique de vieillissement qui permettra à ces alliages de correspondre aux spécifications industrielles [LEGR-07]. Le traitement thermique choisi est également un traitement bi-palier :

- chauffage à 30°C/min jusqu'à la température de 735°C (+/- 10°C)
- maintien pendant 8h à 735°C (+/- 10°C)
- refroidissement à 50°C/h jusqu'à la température de 630°C (+/- 15°C)
- maintien pendant 8h à 630°C (+/- 15°C)
- refroidissement lent (four éteint).

Comme évoqué précédemment, il existe pour ces alliages d'autres traitements thermiques de vieillissement conférant des propriétés différentes. Le choix d'un traitement thermique de vieillissement relève toujours d'un compromis entre le régime de sollicitations et l'environnement d'utilisation et les capacités du matériau à satisfaire l'ensemble des spécifications.

En Conclusion :

Les différents plats d'étude ne sont pas issus de la même gamme de fabrication. Les alliages commerciaux doivent être distingués des alliages dits de 'laboratoire'. L'état métallurgique de départ est très différent entre les alliages 625+ étirés et les alliages de base 718 laminés et recuits. Une analyse attentive de la microstructure est donc nécessaire à la bonne poursuite de l'étude. De plus, ces différences au niveau de la gamme de fabrication sont autant de pistes d'explications dans la compréhension des comportements des alliages et ne sont donc pas à négliger.

I.4 Caractérisations microstructurale et mécanique des matériaux de l'étude

L'ensemble des caractérisations effectuées sur les différentes nuances va nous permettre d'établir des comparaisons entre ces matériaux afin de prévoir quel est celui le plus à même d'être utilisé en milieu primaire REP. Etant donné que les propriétés mécaniques des alliages sont intimement liées à la microstructure de ceux-ci, la première comparaison se fait sur la microstructure de nos matériaux. Dans un second temps, la comparaison des propriétés mécaniques de tous les matériaux étudiés sera présentée.

I.4.1 Microstructure des alliages d'étude

L'ensemble des études microstructurales a été effectué sur les matériaux après leur traitement vieillissement, étant donné que celui-ci n'intervient pas dans l'évolution de la taille de grain et de la précipitation de phases autres que γ'/γ'' . De plus, cette méthodologie nous permet de caractériser les matériaux tels qu'ils seront testés.

I.4.1.1 Alliage 718 et alliage 718 enrichi en Mo (TD707-TD708)

Les Figure 20(a) et Figure 20(b) représentent respectivement les microstructures observées à faible grandissement de l'alliage 718 et des alliages TD707-TD708 (MEB-électrons rétrodiffusés). La présence de carbures NbC et de carbonitrides (Nb, Ti)(C, N) est mise en évidence pour les deux types d'alliage. Ces carbures sont observés sur l'ensemble du matériau qu'ils soient isolés ou alignés en chapelets. Dans les coulées TD707-TD708, l'analyse EDX a mis en évidence la participation du Mo dans la composition des carbures. Les deux types d'alliage présentent aussi de nombreuses macles de recuit. Enfin ces deux types d'alliages sont caractérisés par des grains équiaxes bien recristallisés, de taille comprise entre 25 et 40 μm .

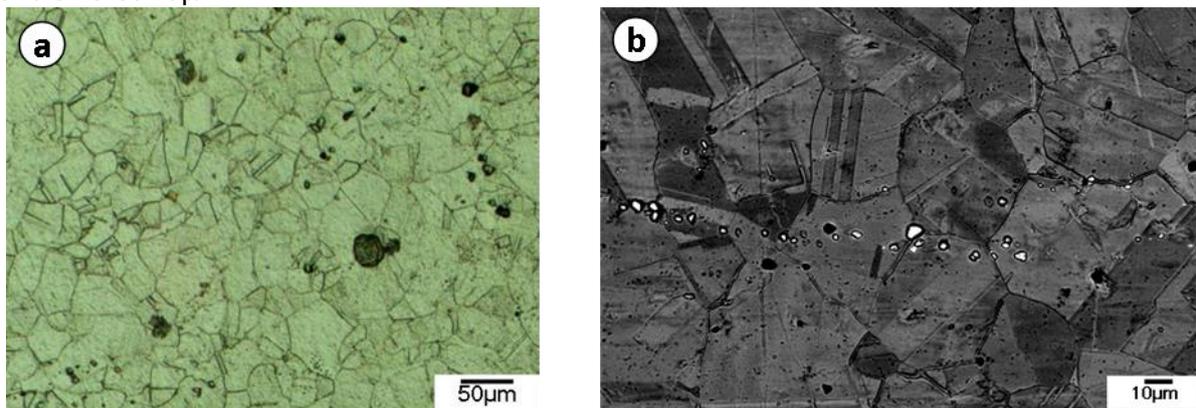


Figure 20. Microstructure de l'alliage 718 (a) et de l'alliage 718 enrichi en Mo (TD708) (b).

Tandis qu'aucune phase secondaire autre que les précipités γ' et γ'' et les carbures déjà mentionnés n'est mise en évidence dans l'alliage 718 vieilli, les observations MEB et MET ont permis de déceler la présence de phase δ ayant précipité inter et intragranulairement dans les coulées TD707-TD708. Certains joints de grains des coulées TD707-TD708 sont juste ancrés par la présence de quelques précipités isolés (Figure 21) d'autres sont recouverts d'un film quasi-continu de phase δ (Figure 22). Toutefois la majorité des joints de grains sont exempts de précipitation.

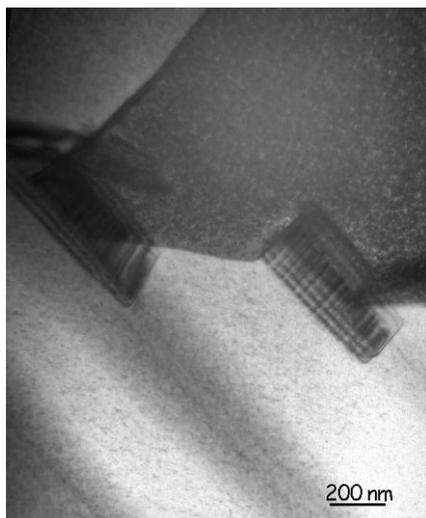


Figure 21. Ancrage des joints de grain par des précipités de phase δ dans l'alliage TD707.

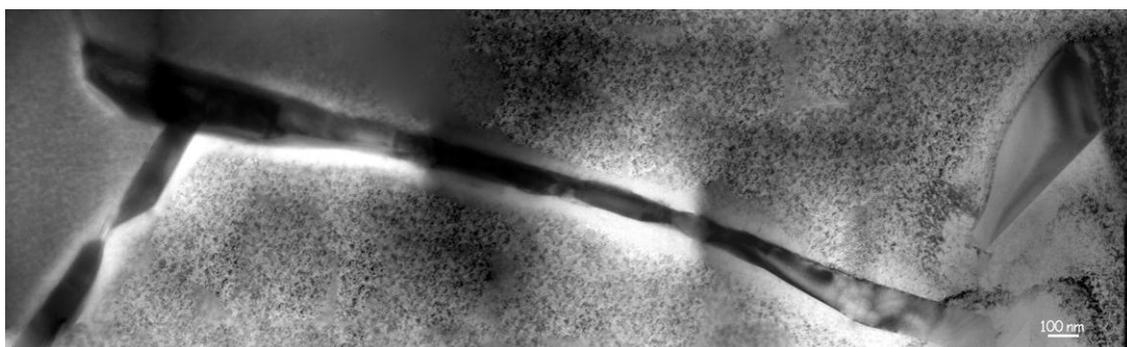


Figure 22. Exemple de précipitation intergranulaire continue de phase δ dans l'alliage TD707. Mise en évidence d'une zone dépourvue de précipitation durcissante.

1.4.1.2 Alliage 625+ commercial

L'alliage 625+ commercial a été caractérisé microstructuralement pour les deux états métallurgiques de l'étude, écroui-vieilli (625+IndNR) et écroui-recuit-vieilli (625+IndR). L'état écroui-vieilli est caractérisé par des grains équiaxes se distinguant en deux familles de taille de grain : une famille très peuplée (70%) de petits grains de taille comprise entre 15-25 μm et une deuxième moins peuplée (30%) de grains de taille plus importante comprise entre 30 et 50 μm (Figure 23(a)). L'état écroui-recuit-vieilli est, quant à lui, plus homogène au niveau de sa taille de grain (15-25 μm) (Figure 23(b)).

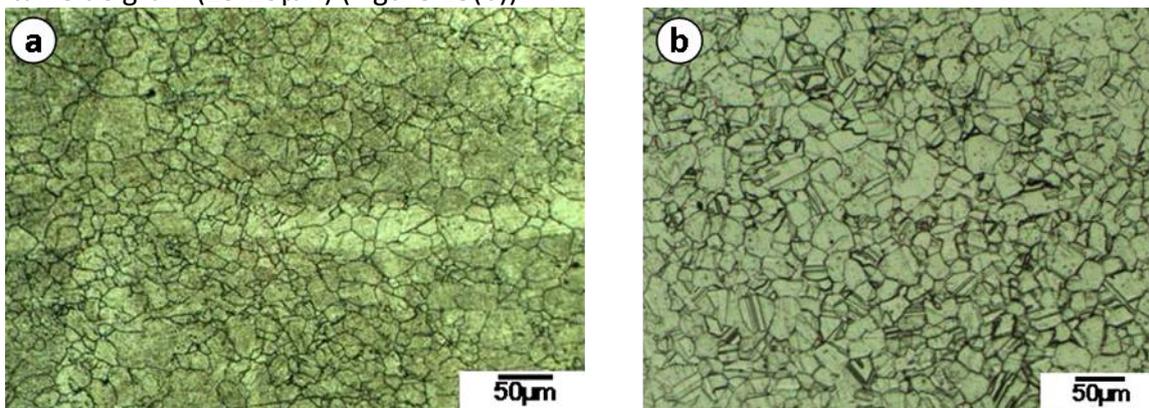


Figure 23. Microstructure de l'alliage 625+Ind : état écroui et vieilli 625+IndNR (a) et état écroui, recuit et vieilli 625+IndR (b).

Une importante précipitation inter et intragranulaire est observée pour les deux états métallurgiques. La précipitation de galets de phase δ , de carbures de type NbTiC est mise en évidence aussi bien au niveau des joints de grain que dans leur cœur du grain. A l'instar de ces phases, des galets de carbures riche en Mo et Cr avec des proportions en éléments métalliques de l'ordre de 60Mo-20Cr%atm, précipitent inter ou intragranulairement (Figure 24). Un jeu de diffraction obtenu sur cette phase révèle que sa structure est de type Cr_3C_2 . Pour certains joints de grain de l'état 625+IndNR, un dernier type de précipité a été mis en évidence (Figure 25(a)). Cette phase précipitant de manière discontinue a été indexée par diffraction en MET, comme étant des carbures de Cr enrichi en Mo (10Mo-75Cr%atm), de formule Cr_{23}C_6 . Pour l'état 625+IndR, une telle phase n'a été observée que partiellement, le traitement de recuit ayant eu pour effet de dissoudre celle-ci (Figure 25(b)). Enfin des traces de glissement des plans ont été observées sur l'alliage 625+IndNR, mettant ainsi en exergue l'érouissage résiduel dans ces alliages.

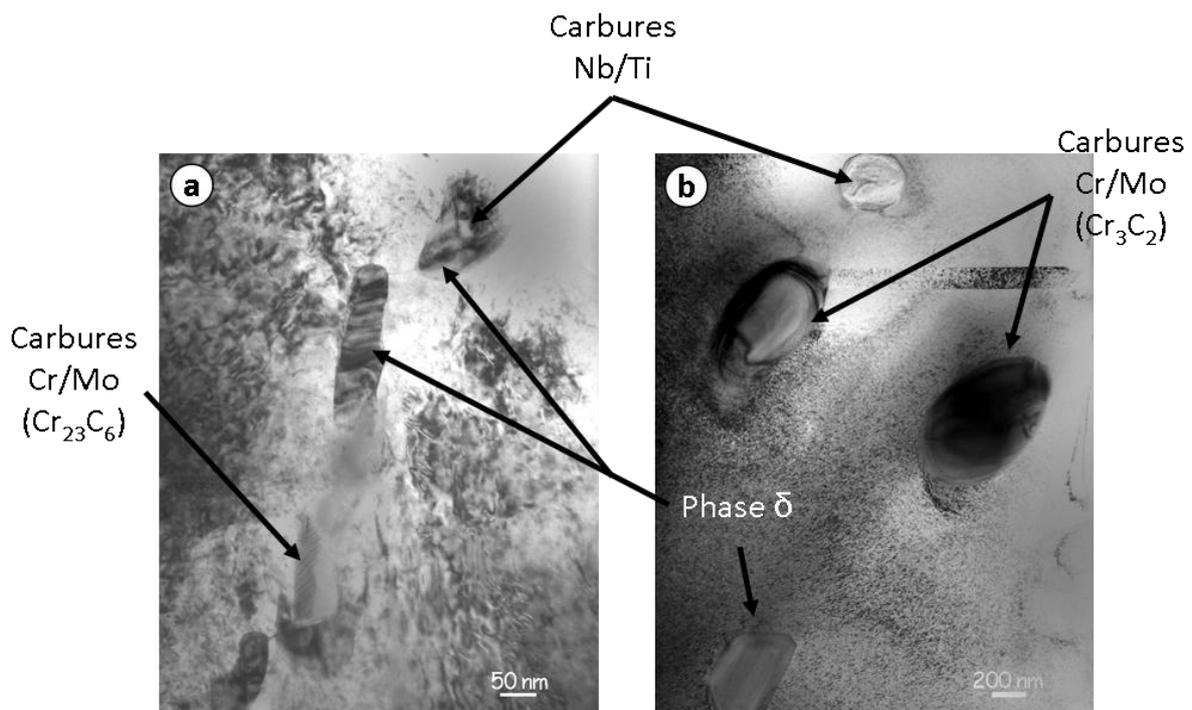


Figure 24. Exemple de précipitation secondaire dans l'alliage 625+Ind : aux joints de grains de l'alliage 625+IndNR (a), en cœur de grain de l'alliage 625+IndR (b).

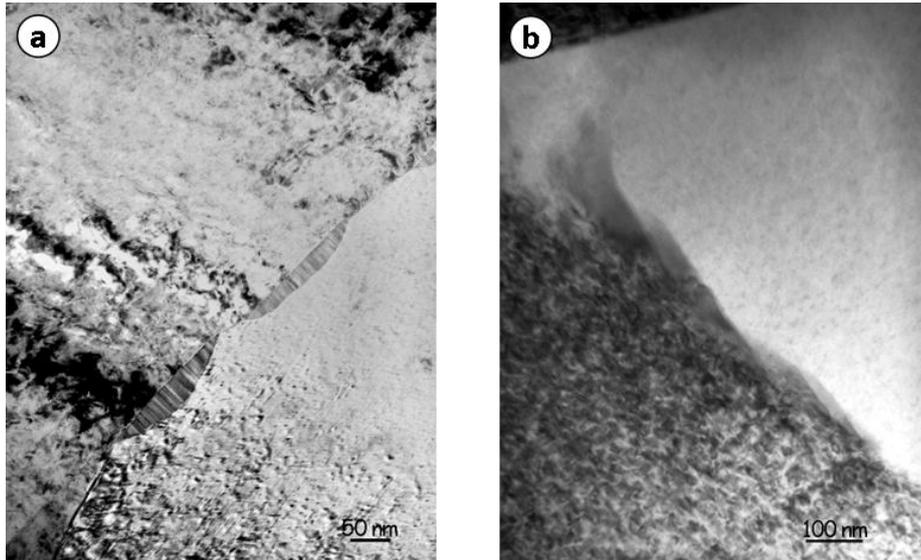


Figure 25. Précipitation intergranulaire discontinue de carbures Cr_{23}C_6 , dans l'alliage 625+IndNR(a). Dissolution partielle des carbures Cr_{23}C_6 , dans l'alliage 625+IndR(b).

1.4.1.3 Alliages expérimentaux 625+ (TC130-TC131)

Les coulées TC130-TC131 sont caractérisées par une hétérogénéité microstructurale tant au niveau de la taille de grain que de la présence de phases secondaires. En effet, par examen en microscopie optique, trois populations de grains ont été mises en évidence (Figure 26) : une famille très peuplée (60%) de petits grains de taille comprise entre 15-25 μm , une deuxième moins peuplée (30%) de grains de taille plus importante comprise entre 30 et 50 μm , et une dernière de gros grains de taille supérieure à 60 μm . Cette hétérogénéité de taille de grains semble indiquer que ces coulées ne sont que partiellement recristallisées. Localement, l'écroissage résultant de l'étirage ainsi que les autres propriétés mécaniques seront dépendants de la répartition de ces tailles de grains. Une attention particulière devra donc être portée sur les résultats des essais effectués sur ces coulées en cas de dispersion des résultats.

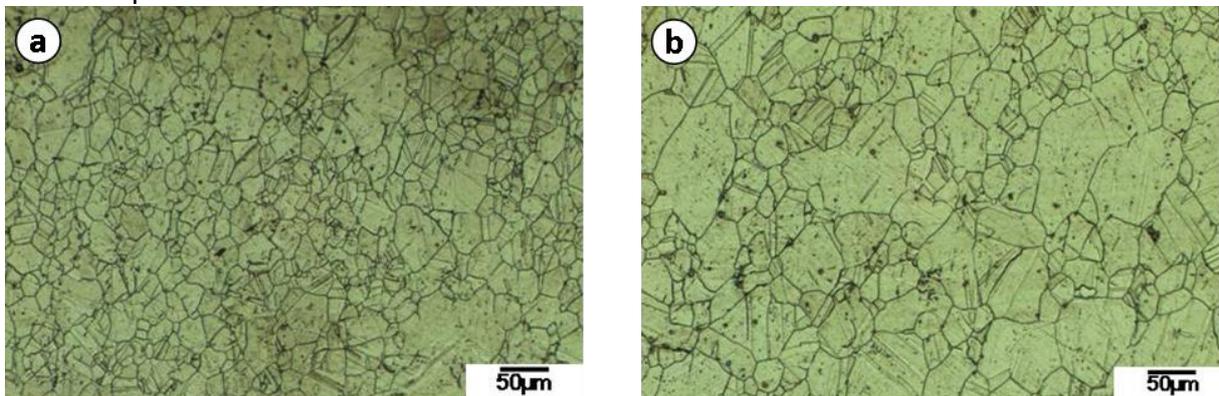


Figure 26. Microstructure de la coulée TC130 pour deux régions différentes d'un même coupon d'étude.

De nombreux carbures de Nb et de Ti, $(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{C}, \text{N})$, ainsi que des oxydes de Mg, MgO, ont été observés au cœur des grains de ces coulées (Figure 27(a)), tandis que des chapelets de carbures riches en Cr et Mo de structure Cr_{23}C_6 , ont été observés sur de nombreux joints de grains, et plus particulièrement dans les régions à petits grains (Figure 27(b)). Certains joints de grains sont même complètement recouverts d'un film continu de ces précipités (Figure 27(c)). La présence de ces carbures peut s'avérer néfaste à la tenue

mécanique des joints de grains et induire un appauvrissement local en Cr, modifiant les propriétés locales en corrosion. Comme pour l'alliage 625+IndNR, les observations MET ont révélées le glissement de nombreux plans.

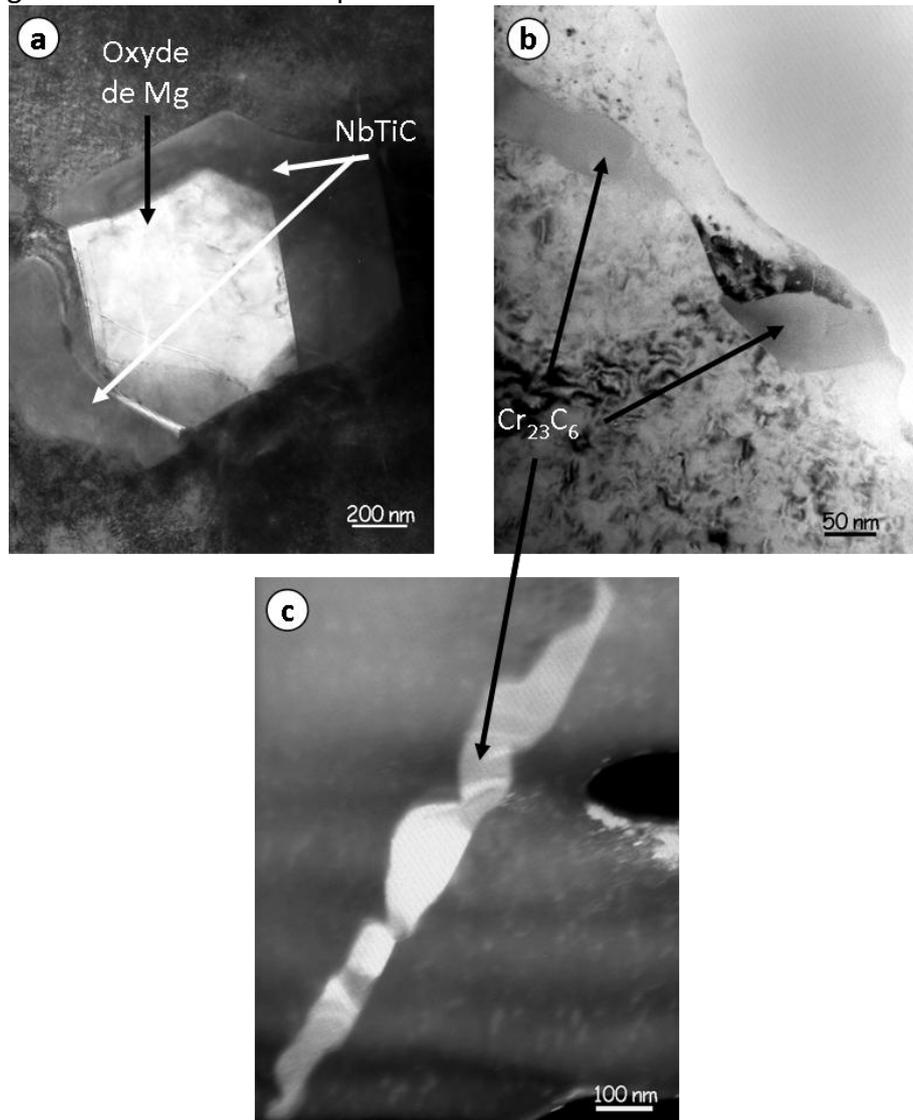


Figure 27. Exemple de précipitation de phases secondaires dans l'alliage TC131 : oxyde intragranulaire de Mg entouré de carbures de Nb (a), précipitation intergranulaire discontinue de $Cr_{23}C_6$ enrichi en Mo (b) et précipitation intergranulaire semi-continue de $Cr_{23}C_6$ enrichi en Mo (champ sombre (c)).

1.4.2 Propriétés mécaniques des alliages d'étude

1.4.2.1 Etat de réception

Bien que ces alliages ne soient pas utilisés dans cet état métallurgique, les essais de macrodureté sur l'état de réception permettent de mettre en avant les impacts du passé thermomécanique sur les propriétés mécaniques, et notamment celui de l'écroutissage des nuances étirées (Tableau 9). Ainsi un étirage de 15% sur les nuances de 625+ va augmenter sa macrodureté de 100HV (voire 150HV) par rapport à une nuance recuite, d'où une mise en évidence simple de l'augmentation des propriétés mécaniques par écroutissage. De plus, il est intéressant de noter que les trois nuances d'alliage 718 ont des macroduretés similaires, et ceci indépendamment de leur composition chimique.

	718	TD707	TD708	625+NR	625+R	TC130	TC131
HV ₃₀ moyen (5 empreintes)	210 _(+/-3)	208 _(+/-3)	212 _(+/-3)	380 _(+/-2)	215 _(+/-3)	350 _(+/-3)	345 _(+/-3)

Tableau 9. Dureté Vickers des alliages d'étude à l'état de réception.

1.4.2.2 Etat vieilli

Après leur traitement de vieillissement respectif, les alliages ont été testés en traction à température ambiante et à 350°C (température maximale de service) et comparés avec les spécifications requises par AREVA NP. Les données traitées des essais de traction à température ambiante ainsi que celles des essais de macrodureté, sont reportées dans le Tableau 10, tandis que celles des essais de traction à 350°C sont présentées dans le Tableau 11. Pour chaque matériau et pour chaque condition, trois essais de traction ont été réalisés. La reproductibilité des essais fait que les moyennes reportées sont représentatives du comportement des matériaux, si on considère un écart type de 10MPa pour les résistances mécaniques (Rm) et les limites d'élasticité (Rp_{0,2%}) et un écart type de 0,5% pour les allongements à rupture et les allongements répartis.

1.4.2.2.1 Propriétés mécaniques à température ambiante

Les valeurs mesurées par macrodureté sur les états vieillis, comparées à celles mesurées sur les états de réception, traduisent de manière évidente l'effet et la qualité du durcissement dû à la précipitation lors du traitement thermique de vieillissement. Pour les alliages de base 718, les valeurs de macrodureté sont doublées entre les deux états métallurgiques, tandis que pour les alliages de 625+, le renforcement est plus relatif. Néanmoins, la combinaison de l'écrouissage et du traitement thermique de vieillissement permet aux alliages 625+ d'avoir des propriétés mécaniques comparables à celles de l'alliage 718, en termes de macrodureté, de résistance mécanique et de limite élastique. Toutefois, une diminution de la ductilité est à noter pour ces alliages écrouis. En effet, cette dernière est réduite pour une nuance écrouie par rapport à une nuance recuite. Les propriétés mécaniques des nuances enrichies en Mo sont similaires aux propriétés mécaniques d'un alliage 718 conventionnel.

	718	TD707	TD708	625+NR	625+R	TC130	TC131
HV ₃₀ moyen (5 empreintes)	456 _(+/-5)	454 _(+/-4)	452 _(+/-5)	455 _(+/-5)	395 _(+/-5)	466 _(+/-8)	462 _(+/-9)
Rm (MPa)	1420	1405	1398	1407	1290	1415	1402
Rp _{0,2%} (MPa)	1265	1272	1280	1298	1138	1317	1298
A _{rupture} %	21,9	24,8	23,0	19,6	28,0	18,5	18,8
A _{réparti} %	19,4	20,2	19,8	14,35	21,6	11,4	11,6

Tableau 10. Propriétés mécaniques des alliages d'étude à l'état vieilli à température ambiante : Tests de macrodureté Vickers, moyenne sur 3 essais de traction à 10⁻³s⁻¹ (Résistance mécanique (Rm), limite d'élasticité (Rp_{0,2%}), et allongements).

1.4.2.2.2 Propriétés mécaniques à 350°C

Il est important de voir l'évolution des propriétés des matériaux d'étude en fonction de la température et il est d'autant plus intéressant de connaître les propriétés mécaniques de ces matériaux à la température à laquelle ils seront utilisés. L'ensemble des matériaux d'étude perd entre 30 et 60MPa à leur valeur de résistance maximale entre un essai à

l'ambiante et un essai à 350°C. La ductilité et l'allongement réparti chutent également excepté pour les nuances TC130 et TC 131 où ils n'évoluent quasiment pas. Au regard de ces propriétés, l'ensemble de ces matériaux, exceptée la nuance 625+IndR, remplit les spécifications du cahier des charges industriels. Toutefois, pour les nuances de 625+écrouies, les allongements à rupture à 350°C bien qu'acceptables sont bien plus faibles que ceux des alliages base 718. L'alliage 625+IndR a, quant à lui, une résistance maximale à 350°C trop faible par rapport aux spécifications. Néanmoins, il sera, tout de même, étudié afin de pouvoir appréhender les effets de l'écrouissage.

	718	TD707	TD708	625+NR	625+R	TC130	TC131
Rm (MPa)	1388	1325	1326	1360	1260	1352	1356
Rp0,2% (MPa)	1253	1180	1186	1252	1052	1247	1235
Arupture %	20,1	20,8	22,0	17,8	27,5	18,9	19,2
Aréparti %	11,5	14,2	15,8	10,9	25,4	11,4	11,5

Tableau 11. Propriétés mécaniques des alliages d'étude à l'état vieilli à 350°C ; moyenne sur 3 essais de traction à $10^{-3}s^{-1}$.

En Conclusion :

Tous les matériaux de l'étude ont été caractérisés d'un point de vue microstructural et du point de vue des caractéristiques mécaniques standards.

La présence de phases secondaires ou d'inclusions a été observée dans certains alliages d'étude. Ces différences de microstructure entre ces alliages sont à mettre en parallèle avec d'une part, les différences de compositions chimiques entre les alliages base 718 et les alliages base 625+ et avec d'autre part, les procédés d'élaboration de chacune des coulées de l'étude. Le rôle et la nocivité de ces phases, dans les mécanismes de CSC ou de FPH, seront discutés respectivement dans les chapitres III et IV.

Malgré une certaine hétérogénéité de microstructure en termes de taille de grains ou de phases secondaires, les résultats des essais mécaniques macroscopiques ont montré une très faible dispersion pour l'ensemble des matériaux testés. Enfin, tous les alliages de l'étude, exceptée la nuance 625+IndR, possèdent les propriétés mécaniques requises par les spécifications industrielles.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

La matrice expérimentale qui a permis de comparer les différents alliages de l'étude implique l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation. Des techniques conventionnelles ont été employées afin d'une part, de caractériser l'état métallurgique et les propriétés mécaniques des matériaux d'étude et d'autre part, de vérifier leur conformité vis à vis des spécifications industrielles. En plus de ces techniques, des méthodes de caractérisation plus spécifiques permettant de se rapprocher des conditions d'exploitation de ces matériaux ont été développées et appliquées afin d'extraire des paramètres facilitant la comparaison des alliages et la compréhension des phénomènes observés. Seules les méthodes expérimentales qui ont permis la caractérisation et l'analyse de la réactivité et du comportement mécanique des alliages étudiés en milieu primaire ou en conditions approchées seront décrites dans les paragraphes ci-dessous.

II.1 Méthodes de caractérisation du comportement des alliages vis-à-vis du milieu primaire simulé

Lors de ses travaux de thèses, Deleume [DELE-07a] s'est interrogé sur les conséquences de l'exposition au milieu primaire simulé sur la corrosion des alliages base Ni. En s'appuyant sur la technique de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), il a mis au point un protocole d'analyse après exposition des échantillons permettant de déterminer la profondeur affectée par la pénétration intergranulaire de l'oxygène. Dans le but de pouvoir comparer la réactivité des alliages étudiés vis-à-vis du milieu primaire simulé, ce protocole d'analyse s'est enrichi d'observations fines des couches d'oxyde par microscopie électronique à balayage.

II.1.1 Exposition des alliages en milieu primaire simulé

Pour chaque alliage, des coupons percés et rectangulaires (15x20x3) ont été usinés dans l'épaisseur des plats laminés. Afin d'éviter tout effet de cadre, les surfaces ont été

rectifiées. Avant exposition en autoclave, la surface des échantillons a été préparée comme suit :

- Les faces et les tranches ont subi une gamme de polissage mécanique sur papier SiC (grade 320 à 1200)
- Une face a été polie jusqu'à un état de surface dit 'miroir' (grade 1200 à 4000 + polissage final à l'aide d'une suspension colloïdale).
- Un triple nettoyage (eau déminéralisée, éthanol, acétone) en bac à ultrason afin d'éviter toute contamination

Les échantillons ont ensuite été introduits dans des autoclaves implantés sur le site du Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71). Ils ont alors séjourné pendant environ 500h dans de l'eau primaire simulée (Eau ultra pure, additionnée de 1200ppm de bore sous forme d'acide borique et de 2ppm de Lithium sous forme de lithine) à 350°C sous une pression de 160bar (dont 0,3 bar de surpression d'hydrogène gazeux). L'ensemble des autoclaves du Centre Technique d'AREVA NP est équipé de capteur de pression, de température et d'une sonde Ag/Pd afin de réguler et de contrôler les conditions environnementales.

Après exposition les coupons sont divisés en deux lots : l'un pour les analyses SIMS, l'autre pour les observations MEB-FEG. Ces dernières sont réalisées sur la surface et en coupe transverse pour chaque lot-matière. L'ensemble des phases et des couches est identifié par EDX.

II.1.2 Analyse des conséquences de l'exposition par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

Les analyses SIMS de caractérisation du comportement des alliages en corrosion par le milieu primaire simulé ont été conduites à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSAT) par M. Claude Armand (IE) avec un instrument CAMECA IMS 4F (Figure 28) équipé d'une électronique modifiée 6F.

II.1.2.1 Principe de fonctionnement

Le SIMS permet de caractériser chimiquement avec une grande précision (selon l'espèce chimique de quelques ppm à 0,1ppb) des surfaces et des régions proches de la surface de l'échantillon (profondeur de l'ordre de 30 μm). Il permet aussi d'accéder dans ces zones à la répartition 2D ou 3D de phases (intermétalliques, oxydes internes, précipités...). Cette technique analytique consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau énergétique d'ions primaires afin de produire des particules secondaires ionisées, détectées par un spectromètre de masse. Le bombardement d'ions provoque l'implantation d'ions primaires dans l'échantillon, qui, suite à une série de collisions en cascade entraînent l'éjection d'atomes de surface du matériau analysé. Ainsi au cours de l'analyse, l'échantillon est localement pulvérisé. En fonction de la nature du faisceau primaire utilisé, les collisions lors du bombardement et la nature des ions secondaires détectés vont varier suivant leurs affinités électroniques. Ainsi Les ions primaires peuvent être sélectionnés parmi les ions Cs^+ , O^{2-} , O^- , Ar^+ ou Ga^+ en fonction de leur action sur l'espèce que l'on cherche à détecter. Dans notre cas on utilisera les ions Cs^+ (10 KeV) comme faisceau primaire ce qui permettra de suivre la répartition des oxydes. L'énergie d'extraction sera positive (respectivement négative) si le but est d'extraire des ions négatifs (respectivement positifs) qui seront ensuite séparés en masse et en énergie. Dans notre cas, l'énergie d'extraction est de l'ordre de -4,5 KeV.

En fonction des détecteurs utilisés, des informations différentes, accessibles après ablation, peuvent être obtenues :

- Spectre de masse de la surface de l'échantillon : Le spectromètre de masse balaye l'intervalle des masses considérées. La résolution de l'appareil permet la séparation des isotopes.
- Un profil d'analyse de la zone bombardée en fonction de la profondeur : Les informations issues du bombardement par balayage d'une zone sont recueillies par un multiplicateur d'électrons au travers d'un diaphragme dont le diamètre (8 à 30 μm) est inférieur à celui de la zone bombardée (carré 150 μm de côté) afin de limiter les effets de bord. L'analyseur ionique permet d'accéder à la composition de la surface bombardée (plus précisément à la moyenne des compositions sur la surface) et aux variations de cette composition en fonction du temps. Ainsi on accède de manière séquentielle sur les éléments analysés au profil des concentrations moyennes ioniques en fonction du temps. Connaissant la vitesse d'abrasion, on peut alors remonter à un profil en fonction de la profondeur.
- Cartographie en mode balayage : Le faisceau d'ions primaires balaie la surface à analyser tout en étant synchronisé avec la fréquence de détection des ions secondaires extraits. Il en résulte une cartographie équivalente à une cartographie MEB-EDX de résolution latérale 0,2 μm .
- Cartographie en mode direct : Le faisceau d'ions secondaires arrive directement sur un détecteur à anode résistive (FAST RAE) qui est connecté à un système de numérisation qui permet une visualisation en 2D ou 3D de ces images. Ce mode de cartographie est plus rapide mais présente une moins bonne résolution (résolution latérale de 1 μm) que le mode balayage. Les images sont obtenues au fur et à mesure de l'abrasion, c'est pourquoi il est possible par la suite de traiter le signal sur un élément de volume.

Dans notre étude, la technique du SIMS a été utilisée en mode profil d'analyse et en mode cartographie directe avec visualisation 3D.

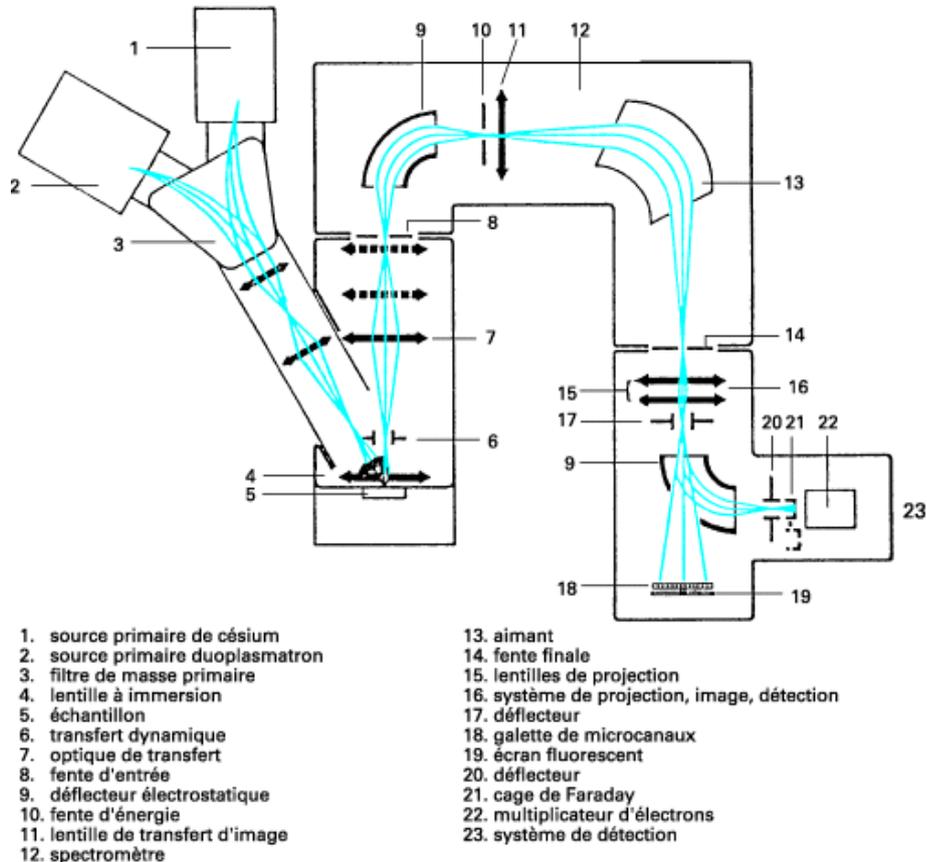


Figure 28. Schéma de fonctionnement d'un CAMECA IMS 4F [Technique de l'ingénieur].

II.1.2.2 Limitations de la technique.

La technique d'analyse SIMS s'avère particulièrement précise pour un type de matériau que l'on pourrait qualifier de modèle (i.e. : monocristallin, monophasé, poli miroir...). Ce qui sous-entend que la précision des analyses va dépendre de nombreux paramètres tels que la rugosité de surface, la microstructure. L'utilisation de cette technique sur des polycristaux rugueux nécessite de porter un regard particulièrement critique lors de l'exploitation des résultats. De plus, une procédure rigoureuse et soignée de préparation des échantillons doit être appliquée. Le SIMS présente, en effet, certaines limitations qu'il faut avoir en tête.

- La rugosité de surface : Le faisceau d'ions primaires arrive sur la surface avec un faible angle d'incidence. Ainsi, si une surface est rugueuse, le rendement de pulvérisation ne sera pas homogène sur toute la superficie de l'échantillon. Cette hétérogénéité peut donc engendrer des zones d'ombres et, avant tout, conduire à une analyse gardant en « mémoire » la rugosité de la surface initiale (avant bombardement). Dans ce dernier cas, les éléments détectés à un instant donné, ne proviennent donc pas tous de la même profondeur. Cet effet mémoire rend donc l'analyse assez délicate dans la mesure où il donne une épaisseur apparente plus importante que l'épaisseur réelle d'une fine couche d'oxyde ou de l'interface métal/oxyde sous jacente, voire du métal lui-même.
- Les effets de matrice : La présence de certains éléments dans l'environnement immédiat de l'élément détecté peut exalter ce dernier en modifiant les taux

d'ionisation de la matrice et ainsi perturber l'analyse. Les profils d'analyse ainsi que les images doivent donc être analysés en prenant en compte cet effet.

- Abrasion sélective : Le rendement de pulvérisation dépend de l'orientation cristallographique ce qui dans un matériau polycristallin plus ou moins texturé peut détériorer la résolution en profondeur.

II.1.2.3 Technique de l'analyse par la face arrière

Afin de s'affranchir des limitations inhérentes à cette technique d'analyse, une procédure de préparation et d'analyse des échantillons a été développée et utilisée intensivement au laboratoire [PERU-04a], [DELA-05], [DELE-07b], [DELE-07c]. Cette technique dite d'analyse par « la face arrière » consiste, à partir d'un échantillon convenablement préparé, à débiter l'analyse en partant du substrat métallique pour se rapprocher progressivement de l'interface métal/oxyde et atteindre enfin la couche d'oxyde externe. Les ions secondaires seuls ou associés avec les ions Cs^+ sont détectés lors de l'analyse afin de limiter l'effet de matrice.

La procédure de préparation des échantillons pour ce type d'analyse suit les étapes suivantes (Figure 29):

- Collage de l'échantillon, face oxydée contre le porte échantillon.
- Polissages mécaniques successifs jusqu'à obtention d'une plaque d'épaisseur inférieure à 20 μm poli miroir du coté métal de base
- Décollage de la fine plaque
- Fixation de cet échantillon sur une plaquette en silicium pur
- Analyse SIMS en profil d'analyse ou imagerie directe

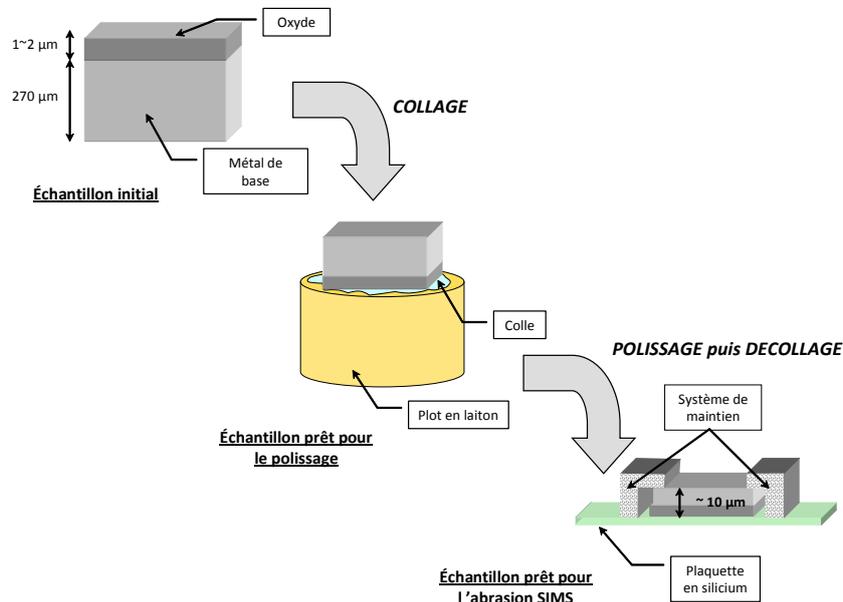


Figure 29. Préparation d'un échantillon SIMS pour analyse par la face arrière [DELE-07a].

Cette méthode garantit une surface d'abrasion initiale plane, comparativement à la couche d'oxyde, permettant ainsi d'obtenir des informations plus précises sur les diverses couches analysées tels que l'épaisseur ou la profondeur d'apparition ou de disparition de certaines espèces. De plus, il est plus précis d'observer l'apparition d'un ion que sa disparition. Cette méthode permet également par le biais d'un rendement d'abrasion

constant, du moins tant que les épaisseurs abrasées restent faibles, d'estimer de manière assez précise la profondeur abrasée. Dans le cas de l'alliage 718 et pour nos conditions d'analyse, la vitesse d'abrasion a été estimée à $3,5\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ via des analyses de cratères SIMS par profilométrie optique lors des travaux de Brucelle [BRUC-01].

II.1.2.4 Validation de la calibration des vitesses et des profondeurs d'abrasion SIMS

Afin de valider la calibration de la vitesse d'abrasion SIMS, un protocole expérimental de comparaison, initialement développé dans [DELE-07b], entre une analyse SIMS en profil et une méthode par polissage incrémental a été mise en œuvre dans cette étude. Ce protocole consiste pour un même matériau exposé à conditions d'exposition déterminées de pratiquer en parallèle une analyse en profil SIMS et une analyse couplant des observations en microscopie (microscopie optique ou microscopie électronique) et des polissages successifs. Les profondeurs abrasées par la méthode de polissage incrémental sont mesurées à partir de la réduction de longueur des diagonales de quatre indents de dureté Vickers délimitant la zone d'étude. La Figure 30 reporte les profondeurs affectées par la corrosion et l'oxydation intergranulaire déterminées par profil SIMS et par la méthode de polissage incrémental pour un alliage ternaire Ni-Fe-Cr exposé au milieu primaire à 360°C pendant 1000h [DELE-07b]. La comparaison des résultats issus de ces deux méthodes permet clairement de confirmer que l'analyse SIMS est une méthode adaptée à cette étude et que la calibration de la vitesse d'abrasion de cette dernière permet d'estimer avec une grande sensibilité les profondeurs affectées par l'oxydation intergranulaire.

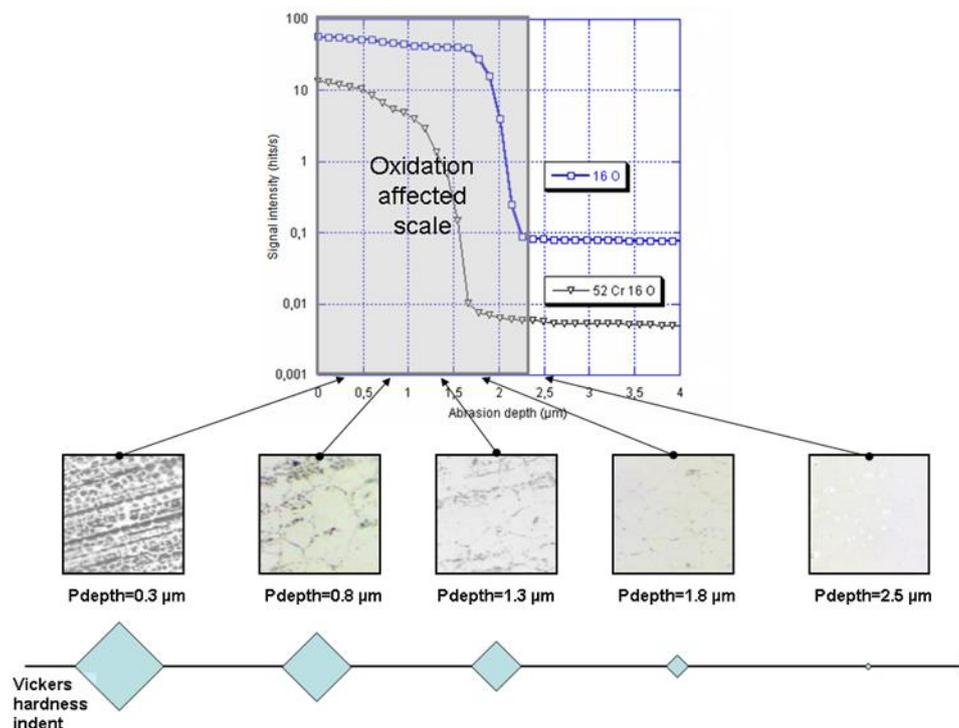


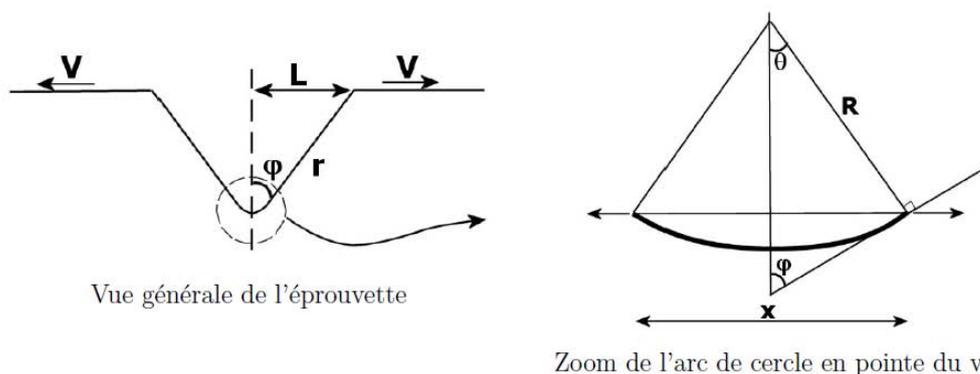
Figure 30. Validation de la calibration des vitesses et des profondeurs d'abrasion SIMS par méthode de polissage incrémental [DELE-07b].

II.2 Méthodes de caractérisation mécanique et comportementale des alliages en milieu primaire simulé

Les paragraphes précédents ont détaillé les méthodes utilisées pour accéder aux diverses composantes caractérisant la réactivité : nature et morphologie des couches de corrosion, pénétrations intergranulaires d'oxydes et/ou d'oxygène. Or, les phénomènes d'endommagement en milieu primaire étant en général liés aux interactions entre cette réactivité et la mécanique, des outils spécifiques à l'étude de ces interactions ont dus être développés et utilisés. Les paragraphes suivants vont décrire le développement de ces outils, mis au point pour étudier aussi bien certains aspects de la corrosion sous contrainte (CSC) que certains aspects de la fragilisation par l'hydrogène (FPH).

II.2.1 Développement de l'éprouvette en V

La géométrie de l'éprouvette de traction dite en 'V', trouve son origine dans les travaux de Totsuka *et al.* [TOTS-86], [TOTS-87a], [TOTS-87b], sur la sensibilité à la CSC de l'alliage 600. Mettant en avant la concentration des contraintes en fond de V sur le phénomène d'amorçage, ils ont démontré la pertinence et les capacités d'une telle géométrie pour les phénomènes étudiés. Lors de ses travaux de thèse sur les ressorts de grille, Garat adapte cette géométrie à l'alliage 718 (produit feuillard) et met au point un essai de traction lente en milieu primaire simulé permettant d'être dans le domaine de sollicitation induisant la fissuration intergranulaire. Par approche analytique basée sur des calculs propres à la Résistance Des Matériaux, Garat [GARA-04] montre que si on considère que les bras restent rigides au cours de l'ouverture, et que les sollicitations locales restent d'ordre élastique, la vitesse de déformation en pointe de V est directement proportionnelle à la vitesse de déplacement de la traverse (Figure 31). Elle montre également qu'en fonction des facteurs géométriques, ce coefficient de proportionnalité peut être inférieur à $1m^{-1}$, donnant ainsi accès à des vitesses locales bien plus basses qu'avec une éprouvette de traction conventionnelle, des vitesses locales compatibles avec les cinétiques chimiques propres aux processus de CSC.



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K \cdot \frac{dL}{dt}$$

Figure 31. Détails des paramètres géométriques intervenant dans la réponse mécanique globale de l'éprouvette emboutie en V et modèle analytique et élastique associé [GARA-04].

Par la suite, Les particularités et le caractère discriminant pour l'étude de l'amorçage en milieu primaire de cette géométrie ont été décrits, validés expérimentalement et

modélisés par éléments finis (EF) par Deleume *et al.* [DELE-07a], [DELE-08a]. Entre autres choses, les travaux de Deleume ont mis en évidence :

- La localisation et le contrôle de la déformation en fond de V
- La capacité à amorcer la fissuration en fond de V par un effet bras de levier (pouvant conduire également à une modification du K_{ISCC} local) et parce que la partie intrados du V se trouve sollicitée en traction
- L'écroûissage en fond de V lors de l'emboutissage poinçon-matrice du feuillard. Cet écroûissage effectué sur le matériau à l'état hypertrempé a été évalué à environ 12-13%. Il a également été montré qu'il n'avait pas de conséquence particulière sur le comportement global de l'éprouvette ayant subi les traitements de vieillissement.

II.2.1.1 Adaptation de l'éprouvette en V à notre étude

Cependant la géométrie proposée par Garat et utilisée par Deleume est adaptée à l'étude des ressort de grille ou de produits minces ($e < 1$ mm), et non pas à l'étude des ressorts de maintien ou d'éprouvettes issues de plats. Après une étude paramétrique visant à déterminer les paramètres géométriques tels que les rayons de mise en forme du fond de V et des épaulements, la longueur des bras, une géométrie pour des éprouvettes de 1mm d'épaisseur a été retenue (Tableau 4). Les deux géométries d'éprouvette sont représentées schématiquement sur la Figure 32.

θ ½ Angle d'ouverture	ϕ ½ Angle complémentaire	R rayon interne	r longueur bras	l largeur	e épaisseur	L ½ longueur du V	h profondeur du V
45°	45°	3	13.5	3	1	10	9

Tableau 12. Ensemble des paramètres géométriques des éprouvettes embouties en V de cette étude.

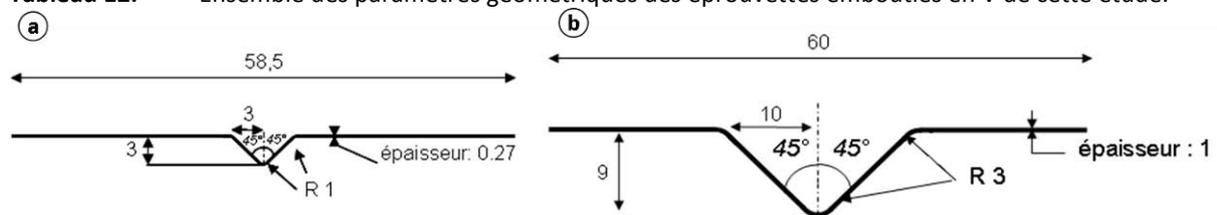


Figure 32. Géométrie des éprouvettes de traction embouties en V utilisées dans les études de Garat et Deleume (a) et dans cette étude (b). Les dimensions sont données en mm.

II.2.1.1.1 Protocole d'extraction des éprouvettes et mise en forme

Avant emboutissage dans un ensemble poinçon-matrice, les éprouvettes plates (dont les dimensions sont données sur la Figure 33) sont extraites dans l'épaisseur des plats par électroérosion (2 à 3 éprouvettes dans l'épaisseur). Elles sont ensuite rectifiées sur les faces et les tranches afin d'atteindre les côtes désirées et de supprimer les zones affectées par la découpe.

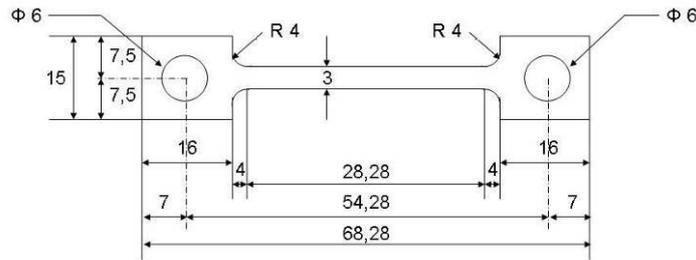


Figure 33. Plan des éprouvettes lisses utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques des alliages.

A réception au laboratoire, les éprouvettes de traction sont polies jusqu'au grade 1200. Les dimensions sont vérifiées et répertoriées. Elles sont ensuite embouties à l'aide d'un ensemble poinçon-matrice en acier présenté sur la Figure 34. L'emboutissage est rendu très aisé du fait de l'état métallurgique du matériau qui est l'état hypereffluant (solution solide). Suite à la mise en forme, les éprouvettes sont traitées thermiquement afin de générer un durcissement structural.

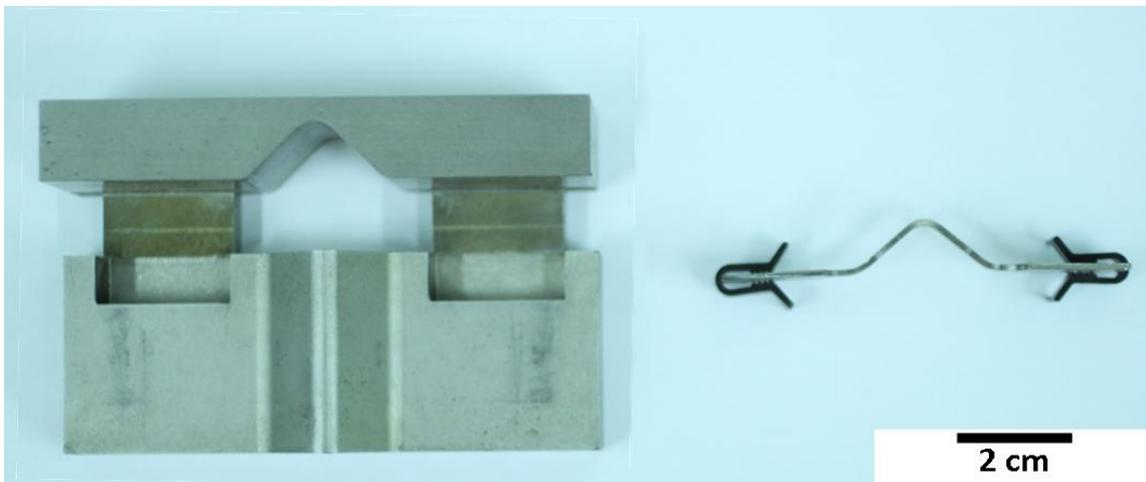


Figure 34. Ensemble poinçon-matrice en acier et éprouvette emboutie en V d'alliage 718

II.2.1.1.2 Vitesse minimale de déformation en fond de V

En appliquant l'approche analytique et élastique de Garat à la nouvelle géométrie, on définit un coefficient de proportionnalité égal à $0,0225\text{m}^{-1}$. Les machines de traction utilisées pour l'étude des phénomènes de CSC et FPH ayant pour vitesse minimale $0,4\mu\text{m/h}$, la vitesse minimale atteignable en fond de V avec cette éprouvette est de $2,5 \cdot 10^{-10}\text{s}^{-1}$. Les vitesses initiales d'essai seront toutes estimées par la relation de la Figure 31 en tenant compte du fait que la relation ne reste valide que pour les faibles angles d'ouverture et pour des sollicitations élastiques en fond de V. L'évolution complète de la vitesse en fond de V lors d'un essai de traction sera détaillée dans le chapitre III.

II.2.1.1.3 Estimation de l'écroutissage résiduel après emboutissage

Pour une mise en forme par emboutissage réalisée en flexion pure, l'ordre de grandeur du niveau de déformation peut être évalué en première approximation d'un point de vue théorique. Ainsi l'écroutissage en fond de V est estimé à 15,5% en peau interne et 12,0% en peau externe.

$$\varepsilon_{ecroui}(\%) = 100 \cdot \ln\left(1 + \frac{\text{épaisseur}}{2\rho}\right)$$

Où ρ est le rayon de courbure.

Le gradient d'écrouissage dans l'épaisseur du V est accessible expérimentalement par cartographie de microdureté sur le matériau à l'état non-vieilli (Figure 35) ou par cartographie en diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). L'emboutissage se fait sur matériau non-vieilli. Après mise en forme, les différents matériaux subissent leur traitement de vieillissement respectif. La Figure 35 montre alors que ce traitement thermique semble restaurer le gradient d'écrouissage dans l'épaisseur du V.

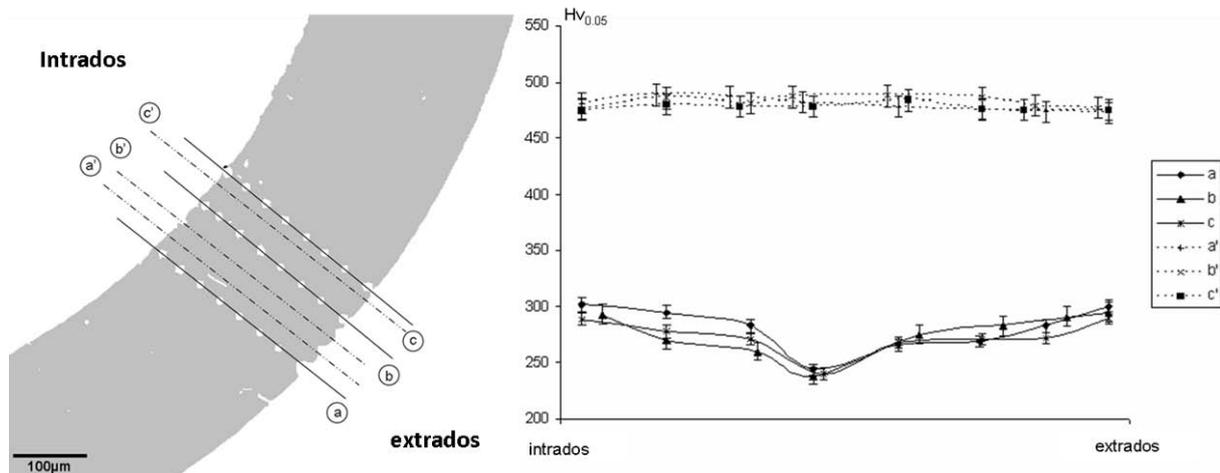


Figure 35. Evolution de la microdureté en fond de V d'une éprouvette en alliage 718 de 0,27mm à l'état remis en solution (traits pleins) et à l'état remis en solution et vieilli (traits en pointillés).

Par la suite, pour les analyses par éléments finis (EF), le gradient d'écrouissage sera jugé négligeable sur le comportement global de l'éprouvette en V après vieillissement. Ainsi une seule loi d'écoulement mécanique sera prise en compte sur toute son épaisseur. Des essais de traction sur éprouvettes d'alliage 718, écrouies à 10% et 20% par traction à température ambiante puis vieilles, ont montré que le comportement mécanique à 350°C était peu modifié par ce pré-écrouissage ($\Delta R_{p0,2\%} \sim 30\text{MPa}$), validant ainsi cette hypothèse de calcul. Cependant, cet écrouissage résiduel, aussi faible soit-il, mérite d'être mémorisé pour l'interprétation des résultats et notamment des résultats de FPH.

II.2.1.2 Modélisation de la nouvelle géométrie

Afin de déterminer les valeurs et les distributions des contraintes et des déformations ainsi que leurs évolutions lors d'un essai de traction, une modélisation par éléments finis de la nouvelle géométrie a été effectuée avec le code de calcul Cast3m [www-cast3m.cea.fr]. Dans les paragraphes qui suivent, la validation des modèles de simulation utilisés, et les choix effectués pour la suite de l'étude sont décrits.

II.2.1.2.1 Modélisation par EF

En raison de la géométrie de l'éprouvette, seule une moitié de l'éprouvette a été maillée par un maillage bidimensionnel 2D au moyen d'éléments quadratiques à 8 noeuds. De plus, en raison du faible rapport épaisseur/largeur des éprouvettes utilisées, la simulation est calculée sur la base de l'hypothèse des déformations planes. Cette hypothèse est d'autant plus raisonnable que la plupart des amorçages lors d'essais interrompus de traction sur éprouvette en V a été détectée préférentiellement vers le milieu de la largeur en fond de

V. Une approche 3D a été jugée trop coûteuse en temps de calcul et de dépouillement pour un gain de précision qui aurait été limité. Pour le calcul numérique, la loi d'écoulement a été décrite par un comportement élastique isotrope et plastique isotrope sur la base du critère de Von Mises. Ce choix se justifie par le fait que, dans le code de calcul Cast3m, un tel comportement mécanique avec un durcissement non linéaire permet de décrire au plus près la courbe expérimentale déformations-contraintes vraies qui y sera déclarée.

II.2.1.2.2 Comparaison données expérimentales/EF

Dans un premier temps, il est nécessaire de comparer d'un point de vue macroscopique le comportement calculé par éléments finis de l'éprouvette avec son comportement réel. Sur la Figure 36, sont reportées les courbes Force-Allongement de l'éprouvette emboutie en V en alliage 718, calculées tour à tour avec l'hypothèse des déformations planes, l'hypothèse des contraintes planes et mesurées en utilisant l'extensométrie laser lors d'un essai de traction à 350°C avec une vitesse de traverse de 0,01mm/s. La courbe expérimentale est encadrée par les deux simulations. Le modèle par éléments finis développé avec l'hypothèse des déformations planes est toutefois plus proche de la courbe expérimentale que celui développé avec l'hypothèse des contraintes planes. Cette hypothèse a donc été retenue pour la suite de l'étude.

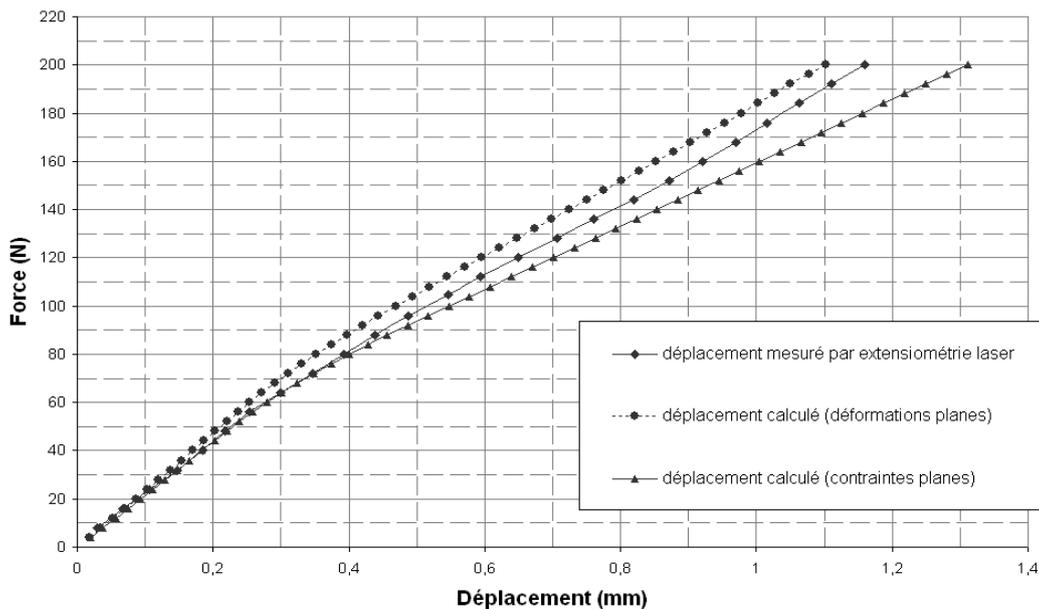


Figure 36. Comparaison macroscopique de l'ouverture du V (1mm) entre l'ouverture calculée par EF selon l'hypothèse des déformations planes ou des contraintes planes et l'ouverture mesurée par extensométrie laser lors d'un essai à 0,01mm/s et à 350°C.

II.2.1.2.3 Modélisation de la réponse du V en fonction du matériau étudié

La réponse mécanique de l'éprouvette en V dépend bien évidemment de la loi de comportement du matériau qui la constitue. Il a donc été nécessaire de rechercher les lois de comportement décrivant l'écoulement élastoplastique des matériaux de l'étude. La Figure 37 rassemble les courbes déformations-contraintes vraies des matériaux de l'étude obtenues à partir des essais de traction à 350°C avec une vitesse de déformation de 10^{-3}s^{-1} réalisés sur éprouvettes plates, ainsi que les courbes qui serviront pour la modélisation. On identifie trois lois d'écoulement :

- Une loi pour les alliages 718 et 625+ écroui (TC130, TC131, 625+indNR)
- Une loi pour les nuances enrichies en Molybdène (TD707, TD708)
- Une loi pour l'alliage 625+ écroui puis recuit 625+indR

Ainsi les simulations seront réalisées pour chaque alliage de l'étude avec la loi de comportement adaptée.

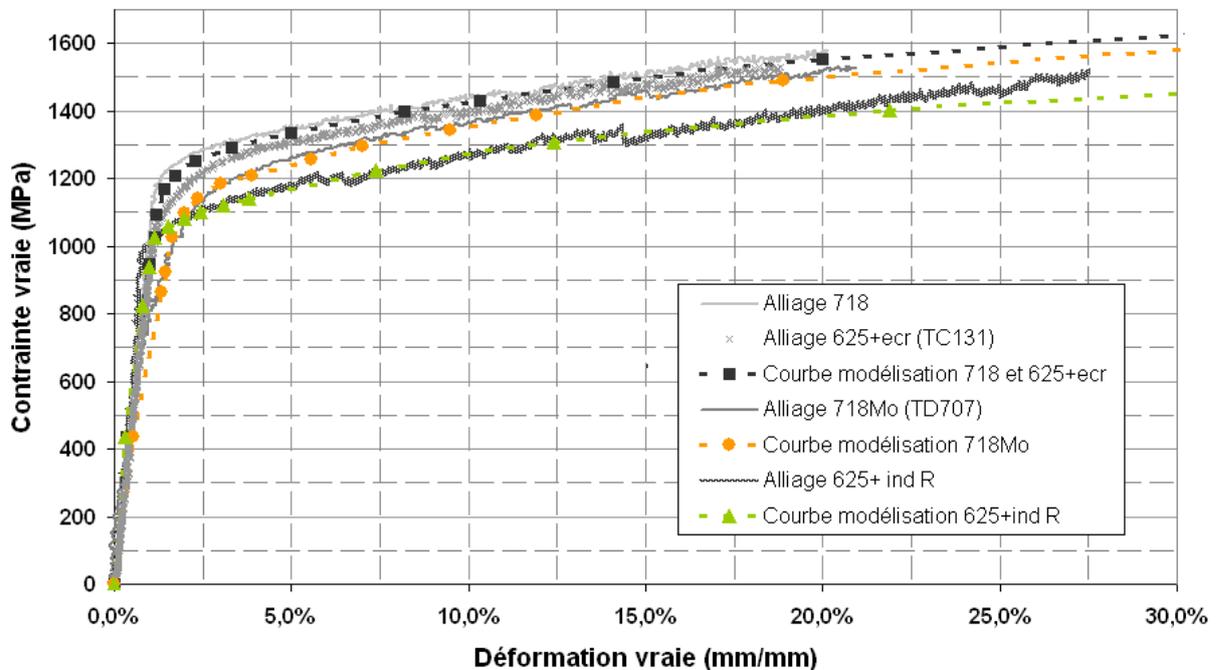


Figure 37. Courbes de traction expérimentales relatives aux différents alliages d'étude obtenues par traction à 350°C à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} et courbes de traction simulées.

II.2.1.2.4 Etude de la variation de la réponse du V en fonction des incertitudes géométriques

La mise en forme des éprouvettes à géométrie en V étant réalisée manuellement à l'aide d'un couple poinçon-matrice, il est intéressant de s'appuyer sur la modélisation par EF pour évaluer l'impact de petites variations géométriques sur la réponse mécanique globale de l'éprouvette. Le Tableau 13 synthétise les différentes incertitudes géométriques testées par simulation. Celles-ci sont représentées sur la Figure 38. Les paramètres qui ont été directement modifiés par rapport à la géométrie de référence sont indiqués en gras et en rouge et les paramètres qui ont été modifiés afin de conserver pour ces nouvelles conditions une géométrie comparable sont indiqués en gras et en italique. Les conditions de calcul CC1 et CC2, ont pour but d'appréhender l'impact des incertitudes d'usinage sur la réponse du V tandis que les conditions CC3 à CC8, ont pour but d'évaluer l'effet d'une variation de l'ordre de 5 à 10% sur les caractéristiques géométriques du V.

	θ	ϕ	R	R	l	e	L	h
Référence	45	45	3	13,5	3	1	10	9
CC1	45	45	3	13,5	3	0,9	10	9
CC2	45	45	3	13,5	2,95	0,9	10	9
CC3	45	45	3	13,5	3	1	10,5	8,5
CC4	45	45	3	13,5	3	1	9,7	9,5
CC5	45	45	3,3	13,8	3	1	10,4	9
CC6	45	45	2,7	13,2	3	1	9,6	9
CC7	40	50	3	13,5	3	1	10,3	9
CC8	50	30	3	13,5	3	1	8,6	9

Tableau 13. Ensemble des modifications géométriques testées en calcul par EF. En gras et en rouge, les paramètres directement modifiés. En gras et en italique, les paramètres modifiés afin de conserver la géométrie.

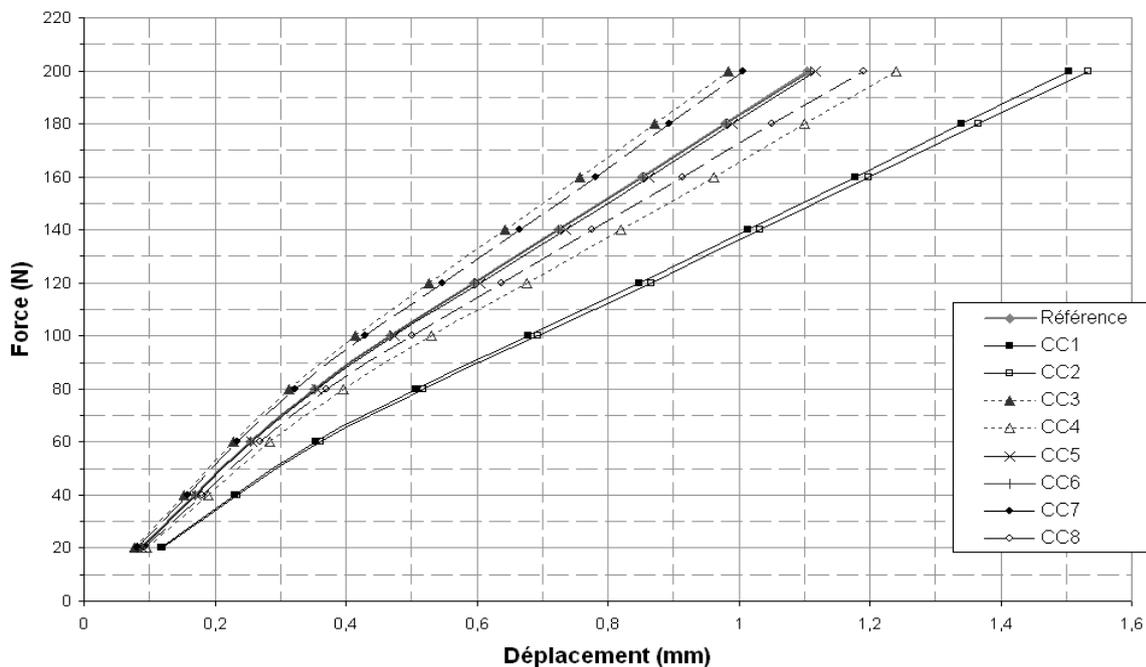


Figure 38. Effets des paramètres géométriques du V sur sa réponse mécanique globale (Courbes force-déplacement obtenues par simulations EF).

Ainsi on peut classer selon trois degrés d'influence, les paramètres géométriques de l'éprouvette en V :

- L'épaisseur du V semble être un des paramètres les plus influents sur la réponse mécanique du V. En effet, une épaisseur plus fine a tendance selon la Figure 38 à plus localiser la déformation en pointe de V. Par la suite, une attention particulière sera portée à ce paramètre du premier ordre.
- Dans une moindre mesure, le $\frac{1}{2}$ angle d'ouverture et la profondeur du V sont deux paramètres qui peuvent intervenir de manière non-négligeable dans la réponse globale du V. Cependant, Il y a peu de dispersion sur la mesure de la profondeur du V après emboutissage.
- Enfin, le rayon interne et la largeur de l'éprouvette entraînent peu de modifications lors de la simulation numérique et peuvent être considérés comme ayant une influence faible, voire négligeable.

II.2.2 Protocole d'un essai de traction lente en milieu primaire simulé : Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte

Les essais de traction lente de type CSC en milieu primaire simulé ont été conduits en autoclave sur le site Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71). A l'instar des essais d'exposition précédemment cités, le milieu et les conditions environnementales sont identiques. Les autoclaves utilisés ici sont dit dynamiques car ils sont équipés pour la traction/compression : Un axe de traction relié à un moteur de traction/compression lente 0,4µm/h est prolongé par un mors sur lequel vient se placer l'éprouvette. Le volume total des autoclaves utilisés varie selon l'autoclave de 0,8 à 5L. Le volume d'essai est quant à lui calculé pour que l'ensemble de l'éprouvette soit immergé en régime de fonctionnement. Sur la ligne de traction une cellule de charge de capacité 10kN permet l'enregistrement de la force. Les autoclaves actuellement utilisés ne possédant pas de moyens d'extensométrie in-situ, le déplacement est mesuré par un LVDT (Linear Variable Displacement Transducer) situé sur la ligne de traction à l'extérieur de l'autoclave.

L'éprouvette de traction testée est une éprouvette emboutie en V, dont la géométrie a été décrite Figure 32b. L'utilisation de cette géométrie a permis de réaliser des essais de traction lente avec des vitesses locales de déformation comprises entre $10^{-9}s^{-1}$ et $10^{-6}s^{-1}$. Afin de comparer les alliages entre eux, deux vitesses initiales locales de déformation ont été systématiquement étudiées, $1,4 \cdot 10^{-8}s^{-1}$ et $2,8 \cdot 10^{-8}s^{-1}$. Les essais de traction lente sont conduits jusqu'à rupture totale de l'éprouvette. A la sortie de l'autoclave, les faciès de rupture ainsi que le fût des éprouvettes sont observés à l'aide d'un MEB (LEO 435VP). A la suite de ces observations, un indice post-mortem de sensibilité à la fissuration intergranulaire par CSC, prenant en compte l'amorçage et dans une moindre mesure la propagation, est mesuré. Il a été déterminé par Deleume et est défini (Figure 39) comme étant le rapport de la longueur cumulée en contact avec le milieu primaire présentant un caractère intergranulaire fragile sur le demi-périmètre du faciès (longueur totale sollicitée en traction et étant en contact avec le milieu).

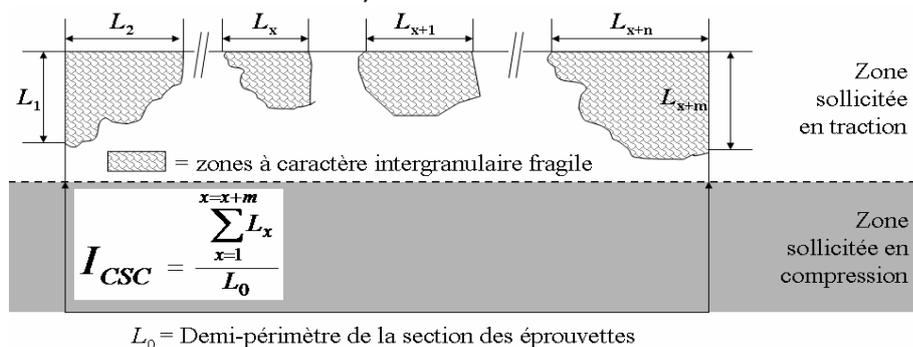


Figure 39. Définition de l'indice de sensibilité à l'amorçage de fissure de CSC [DELE-07a].

II.2.3 Protocole d'un essai de traction en milieu primaire simulé : Etude de la sensibilité à la fragilisation par hydrogène

Les essais de traction de type FPH en milieu primaire simulé ont été réalisés dans les mêmes autoclaves dynamiques et avec la même géométrie d'éprouvette en V. Le milieu garde la même composition nominale. Cependant la chronologie de l'essai diffère en termes de conditions environnementales. En effet, afin de charger notre matériau en hydrogène, l'éprouvette est maintenue pendant 1 semaine à 350°C sous 160bar. Le processus d'endommagement se limite à la corrosion de l'éprouvette pendant une simple exposition

statique. La réaction de corrosion conduit à la formation de protons H^+ , qui vont alors diffuser dans le matériau sous une forme encore controversée (H , H^+ , H^-). Suite à cette exposition à 350°C , la température dans l'autoclave est abaissée à 80°C et une fois celle-ci stabilisée ; l'essai de traction peut être conduit jusqu'à rupture. Le choix de la température de 80°C est cohérent avec les phases de refroidissement de cœur et correspond selon Spilmont [SPIL-99a], [SPIL-99b] au domaine de forte sensibilité de l'alliage 718 à la FPH. La vitesse locale initiale de traction a été fixée pour l'ensemble des matériaux de l'étude à $2,8.10^{-8}\text{s}^{-1}$.

II.3 Méthodes complémentaires de caractérisations chimiques, mécaniques et comportementales des alliages

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes et des paramètres clés des phénomènes de CSC et de FPH, et riche des expériences passées, des méthodes complémentaires d'analyses chimiques, comportementales et mécaniques ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

II.3.1 Dosage des espèces interstitielles H, C, N, O par Instrumental Gas Analysis (IGA)

L'ensemble des analyses IGA de cette étude a été réalisé par la société Shiva Technologie Europe SAS basée à Tournefeuille (31) tandis que les dosages de l'hydrogène ont été réalisés au sein du laboratoire même avec un JUWE H-mat225. Cependant, à quelques détails près, l'ensemble de ces analyses suit le même principe.

Le dosage de l'hydrogène, de l'azote ou de l'oxygène contenu dans le matériau est basé par fusion du matériau sous gaz neutre (azote pur (99,999%) pour l'hydrogène, hélium pour l'azote et l'oxygène). Le gaz chargé est ensuite transporté vers la cellule d'analyse qui mesure la différence de conductibilité thermique entre une thermistance immergée dans le gaz vecteur chargée en éléments à quantifier et une seconde thermistance balayée par le seul gaz vecteur. La tension aux bornes de ce pont de Wheatstone résultant de la différence de conductibilité thermique est convertie en quantité d'espèce à doser, ce qui permet de remonter à la concentration, rapportée à la masse de l'échantillon dosé. La limite de détection de cette technique est de 1ppmw.

Le carbone est analysé par combustion sous oxygène pur d'un échantillon d'environ 1g. Les gaz libérés, CO et CO_2 sont alors dosés à travers des cellules infrarouges. La limite de détection de cette technique est de 10ppmw.

II.3.2 Protocole équivalent d'étude de la sensibilité à la CSC

Les travaux de thèse antérieurs ont souligné la similitude d'endommagement de l'alliage 718 lorsqu'il est sollicité dans le domaine d'occurrence de la fissuration intergranulaire assistée par l'oxydation (conditions de service des turbines aéronautiques : 650°C sous air) et de ce même alliage lorsqu'il est sollicité dans le domaine d'occurrence de la fissuration intergranulaire en CSC en milieu primaire de REP [GARA-04], [DELE-07a]. Partant de ce constat, Deleume établit un protocole d'essai pour l'étude rapide de la sensibilité à l'amorçage de fissure intergranulaire. Ce protocole a été suivi pour l'ensemble des matériaux d'étude et a été réalisé au CIRIMAT sur une machine de traction électromécanique MTS équipée d'une enceinte environnementale pouvant fonctionner sous

atmosphère contrôlée et chauffer jusqu'à 1100°C par un four à radiations (Figure 40). La cellule de charge a pour capacité 5kN avec une sensibilité de 1N. Le déplacement de la traverse est piloté au micron près. L'allongement des éprouvettes en cours d'essai est suivi et enregistré à l'aide d'une installation d'extensométrie laser dont le principe est la mesure du déplacement relatif de deux drapeaux soudés sur les têtes des éprouvettes. (Figure 40). La régulation thermique se fait sur l'éprouvette par l'intermédiaire de deux thermocouples de type K également soudés par point.

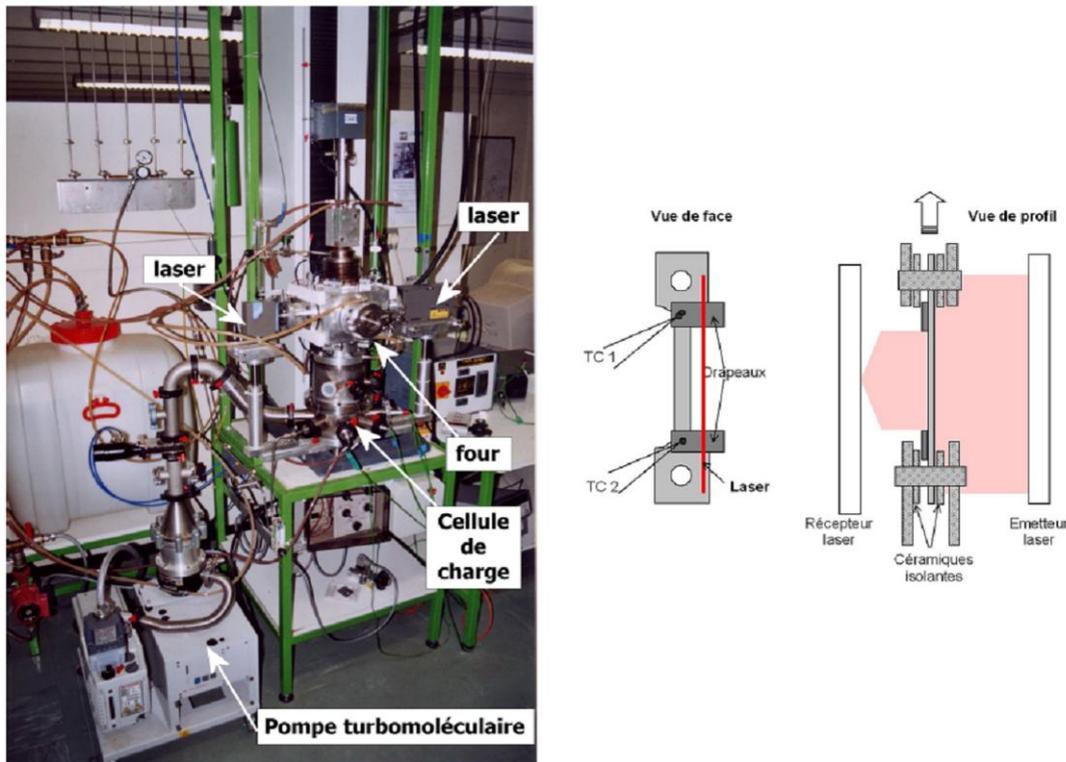


Figure 40. Machine de traction environnementale et principe de fonctionnement de l'extensométrie laser [GARA-04].

Les éprouvettes testées dans ce protocole sont des éprouvettes plates (dont les dimensions sont données sur la Figure 33). Elles sont testées jusqu'à rupture à une vitesse de déformation de 10^{-3}s^{-1} à la température de 650°C sous air labo. Suite à l'essai, les faciès de rupture sont observés au MEB et un indice de sensibilité à la fissuration intergranulaire similaire à celui défini après un essai en autoclave est calculé, en utilisant cette fois-ci la totalité du périmètre.

II.3.3 Protocole équivalent d'étude de la sensibilité à la FPH

A l'instar des essais de CSC équivalents présentés ci-dessus, un des objectifs de cette thèse a été d'établir un protocole équivalent de FPH au sein du laboratoire afin de pouvoir expertiser plus rapidement la sensibilité des alliages à ce phénomène. Pour mettre au point ce protocole, il a fallu maîtriser la quantité d'hydrogène contenu dans les éprouvettes en paramétrant le chargement en bain de sels fondus et un traitement thermique afin de désorber une partie de l'hydrogène introduit et d'homogénéiser sa concentration et finalement déterminer un essai mécanique adapté et un indice de sensibilité à la FPH pertinent et représentatif du comportement des alliages.

II.3.3.1 Méthode de chargement par bain de sels fondus

La méthode de chargement en hydrogène retenue pour cette étude est la méthode de chargement par réaction cathodique en bain de sels fondus [CHEN-77], [SHEH-82], [AU-07]. Le montage utilisé est un montage électrochimique à trois électrodes plongeant dans un mélange de sels hydratés, KHSO_4 et NaHSO_4 à respectivement 53,5% et 46,5% massiques, chauffé à 150°C par un bain d'huile siliconée (Figure 41). Le matériau d'étude sous forme d'éprouvette plate de traction (géométrie présentée Figure 33) constitue la cathode du système (électrode de travail) où se déroule la réduction des ions hydrogénosulfate (HSO_4^-), une électrode en platine constitue la contre électrode où se déroule la réaction anodique, enfin une électrode en argent sert de référence. Afin de se placer dans le domaine cathodique pour le couple matériau/milieu considéré, la tension imposée est de -1000mV .

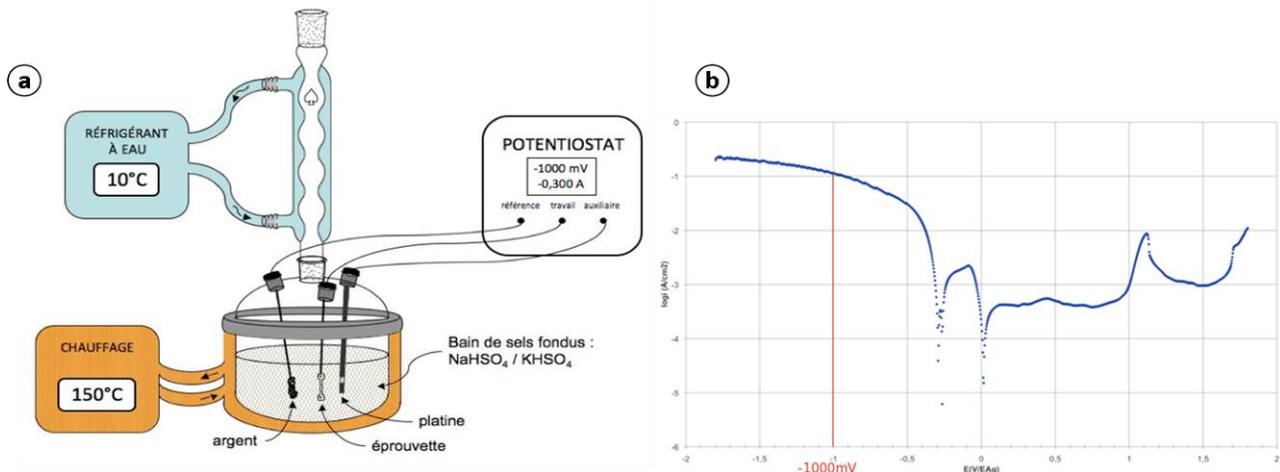


Figure 41. Schéma de fonctionnement du banc de chargement en bain de sels fondus (a). Courbes intensité-potentiel de l'alliage 718 état vieilli dans le mélange de sels fondus (b).

Après une étude paramétrique et en se basant sur des calculs de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 718, le temps optimal de chargement à cœur en hydrogène a été déterminé à 15h.

Après chargement en hydrogène, les éprouvettes sont polies papier SiC 2400 si nécessaire afin d'enlever la couche produite lors de l'exposition. Elles sont stockées dans l'azote liquide ($-196,6^\circ\text{C}$) avant dosage ou traction afin d'éviter toute désorption de l'hydrogène introduit.

II.3.3.2 Traitement thermique de désorption

Après expertise des premiers essais, il a semblé que les teneurs en hydrogène obtenues après chargement par bain de sels fondus étaient trop élevées par rapport à celles obtenues par chargement en autoclaves. Afin de se rapprocher des teneurs en hydrogène correspondant à l'immersion dans le milieu primaire, le choix d'un traitement thermique de désorption a été effectué. Avant essai de traction, les éprouvettes chargées par bain de sels fondus subissent le cycle thermique suivant :

- montée à 150°C ($30^\circ\text{C}/\text{min}$)
- maintien à 150°C pendant X min
- retour à la température ambiante par trempe à l'air pulsé

Le tableau suivant présente les teneurs en hydrogène dosées avant et après le traitement de désorption ainsi que les teneurs estimées par Spilmont [SPIL-99b] après chargement en autoclave.

Teneur après chargement cathodique	Teneur après chargement cathodique et désorption	Teneur après chargement en autoclave
220-250	3-8	2-5

Tableau 14. Teneur en hydrogène dosée sur coupons en ppm massique pour différentes conditions d'essais.

II.3.3.3 Essai mécanique et indice de sensibilité à la FPH

A la fin du traitement de désorption, les éprouvettes plates de traction sont testées jusqu'à rupture à température ambiante avec une vitesse de déformation de $5.10^{-5}s^{-1}$. Suite à l'essai, les faciès de rupture sont observés au MEB et mis en relation avec les faciès obtenus par les essais réalisés en autoclaves, afin d'approcher les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des alliages d'étude. Enfin, afin de comparer le comportement en FPH des alliages d'étude, un indice de fragilisation a été retenu. Il traduit la chute de ductilité induite par la présence d'hydrogène au sein du matériau. Le critère de fragilisation traduisant la perte d'allongement à rupture est la différence d'allongement réparti entre une éprouvette chargée et une éprouvette non chargée :

$$I_F^A = \frac{A_0^{\%} - A_h^{\%}}{A_0^{\%}} \times 100$$

Où A_0 représente l'allongement réparti de l'éprouvette non hydrogénée et A_h celui de l'éprouvette hydrogénée.

□

CHAPITRE III

PHENOMENES DE CORROSION **ET DE CORROSION SOUS CONTRAINTE** **EN MILIEU PRIMAIRE**

Dans le cadre des applications nucléaires, un des phénomènes de dégradation les plus étudiés est le phénomène de Corrosion Sous Contrainte. Pour un état métallurgique donné, l'endommagement par CSC repose sur des effets synergiques entre un milieu corrosif pas nécessairement sévère et des sollicitations mécaniques respectant les règles de conception, et peut néanmoins conduire à la ruine partielle ou totale d'une structure par amorçage et propagation de fissures macroscopiquement fragiles [DESJ-90]. La fissuration engendrée par ce phénomène ne peut avoir lieu si les sollicitations environnementales et mécaniques sont appliquées indépendamment. La nécessité de ce couplage rend donc l'étude, la compréhension et la prévention de cet endommagement particulièrement complexe et cependant nécessaire pour estimer la fiabilité des structures surtout si celles-ci sont placées dans le cœur des réacteurs nucléaires.

Bien qu'actuellement utilisés et irremplaçables de par leurs propriétés mécaniques et de par leur bonne tenue à la corrosion, les alliages base Ni sont connus pour être plus ou moins sensibles aux phénomènes de CSC en milieu primaire de REP [MIGL-87], [SPEI-93], [VAIL-01]. Parmi ceux-ci, l'alliage 718, rarement fissuré par CSC, est connu pour posséder une bonne résistance à ce phénomène d'endommagement. Il est donc important que les alliages candidats à la substitution de l'alliage 718 pour les nouveaux concepts d'assemblage-combustible, choisis pour leur bon comportement sous flux neutronique, soient aussi résistants voire plus résistants au phénomène de CSC.

Parallèlement à l'étude comparative du comportement de ces alliages en milieu primaire REP, l'objectif de ce chapitre est d'identifier et de discuter certains facteurs gouvernant les mécanismes de CSC. Dans un premier temps, afin de pouvoir évaluer l'effet de l'environnement et sa part dans le processus de CSC, les résultats des essais d'exposition sans sollicitation mécanique appliquée seront détaillés et commentés. Dans un deuxième

temps, le phénomène de CSC en milieu primaire REP des alliages base Ni à durcissement structural, sera étudié et discuté sur la base des résultats de traction lente sur éprouvettes en V.

III.1 Conséquences de l'exposition des alliages base Ni dans le milieu primaire

L'exposition des alliages base Ni dans l'eau à haute température est connue pour entraîner non seulement une corrosion généralisée, accompagnée d'un phénomène de dissolution de certains cations de l'oxyde par le milieu, mais également des dommages au niveau du métal tel que de la pénétration d'oxygène et/ou d'oxydes au niveau des joints de grains [THOM-00], [PANT-02], [COMB-05]. Bien que ces conséquences soient communes à l'ensemble de ces alliages, de nombreuses études ont souligné que la nature, la morphologie des oxydes formés ainsi que la profondeur de métal de base affectée par l'endommagement suite à l'exposition diffèrent en fonction de l'alliage étudié [MACH-04], [DELA-05], [DELE-07a]. Ces différences de comportement à la corrosion sont alors supposées être un des facteurs explicatifs des différences de résistance à la CSC de ces alliages. Cependant, même si ces phénomènes semblent essentiels à la ruine par CSC, ils ne doivent être considérés que comme une composante nécessaire mais non suffisante de l'endommagement qui, dans tous les cas, se manifeste par l'amorçage et la propagation de fissures [COMB-05]. Dans ce contexte, la connaissance du comportement à la corrosion en milieu primaire de REP des alliages de l'étude est un préalable utile à la compréhension des mécanismes mis en jeu qu'il sera nécessaire de compléter en incluant le chargement mécanique. L'ensemble des données présentées dans cette partie, sera comparé avec les connaissances actuelles sur d'autres matériaux de la famille des alliages base Ni.

III.1.1 Caractérisation des produits de corrosion (interface métal/milieu)

L'ensemble des matériaux testés a séjourné dans le milieu primaire simulé à 350°C, pendant 500h. Dans ces conditions, la nature des oxydes formés en termes d'épaisseur ou de répartition peut varier avec les différences locales de microstructure, d'état de surface ou de chimie et avec leur emplacement dans l'autoclave. Néanmoins, dans notre cas, ces modifications ne sont pas significatives et peuvent être négligées dans la description du comportement global de ces alliages en corrosion généralisée. Pour chacun des matériaux testés, quel que soit son état microstructural (réception-vieilli) et son état de surface (polie 1200/polie miroir), la corrosion se traduit par la formation d'une couche dite « duplex ». Côté métal, une couche dense, très stable et protectrice riche en Cr à croissance principalement anionique est recouverte par une couche formée de cristallites dispersées, plus ou moins appauvries en Cr qui sont le produit de la diffusion d'éléments métalliques à travers la couche et de la précipitation d'espèces venant du milieu. Cette structure duplex est caractéristique de la corrosion des alliages base Ni en milieu primaire [SZKL-90], [SOUS-99], [BRUC-01], [PANT-02], [CARE-02]. La micrographie MET d'un alliage 690 exposé en milieu primaire pendant 2160h met bien en évidence la présence de cette couche duplex (Figure 42). Par contre, le rapport couche interne/couche externe et la composition chimique des deux couches varient en fonction de la composition chimique, de la microstructure des alliages exposés et des conditions d'exposition (température, temps).

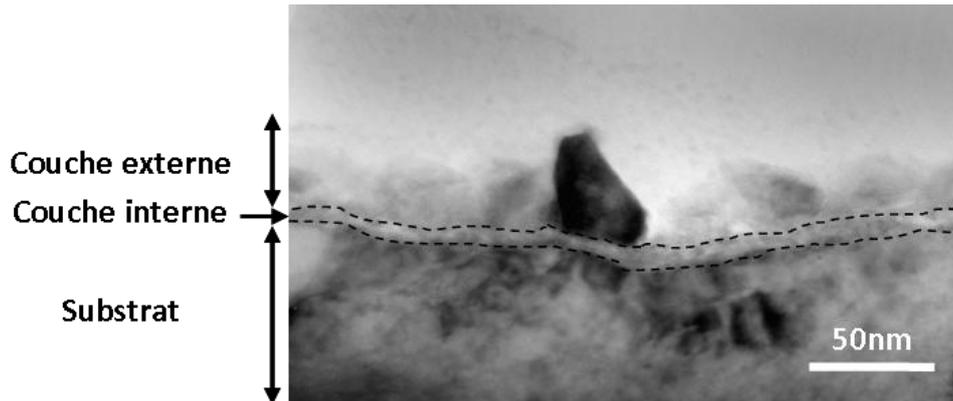


Figure 42. Couche duplex de corrosion formée lors d'une exposition de 2160h en milieu primaire sur l'alliage 690 [micrographie MET-M.C. Lafont].

III.1.2 Rôle du Cr sur la corrosion en milieu primaire des alliages base Ni

Au sein de la communauté scientifique, Le rôle bénéfique du Cr sur le comportement global en corrosion des alliages base Ni, dans le cas où sa teneur n'induit pas de formation de phases secondaires intervenant dans le comportement en corrosion, est couramment admis. Quelques éléments précisant son rôle vont être rappelés ci-après.

Pour qu'un alliage base Ni puisse former une couche continue dite 'protectrice' d'oxyde riche en Cr et qu'il soit qualifié d'inoxydable, sa teneur minimale en Cr doit être supérieure à 12-13%pds [WAS-93], [ANGE-93]. De plus, de nombreuses études ont montré que plus la teneur en Cr est élevée, plus les vitesses de germination et de croissance de cette couche continue sont rapides [MITH-97], [DELA-05]. L'épaisseur de cette couche dépend également de la teneur en Cr, et il semblerait que plus la teneur en Cr est importante, plus cette couche est fine, adhérente et stable (et de ce fait plus protectrice) [ROSE-01]. Par conséquent, une des tendances pour l'élaboration des alliages utilisés en réacteur nucléaire a donc été d'augmenter leur teneur en Cr, d'autant plus que parallèlement à l'augmentation des propriétés en corrosion, la sensibilité de ces alliages à la CSC diminuait [WAS-93]. Ce sont principalement ces réflexions qui ont mené la communauté scientifique à proposer l'alliage 690 (Cr~30%pds) pour remplacer l'alliage 600 (Cr~16%pds). Dans la suite de cette étude, si le rôle positif du Cr n'est pas remis en cause aussi bien en corrosion qu'en CSC, la comparaison du comportement de différents alliages montre qu'il ne contrôle pas forcément de l'ensemble des étapes des mécanismes de corrosion et de CSC.

III.1.2.1 Comportement en corrosion généralisée des matériaux base

718

Pour l'alliage 718, conformément à la littérature [BRUC-01], [GARA-04], la **couche interne** est une couche continue d'oxydes riches en Cr formée par Cr_2O_3 et des spinelles $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, à l'aspect micacé (Figure 43). L'épaisseur moyenne de cette couche est de 30nm (+/-15%). Avec les moyens d'observation utilisés, aucun effet de l'état de surface, ni de l'état métallurgique de l'alliage, sur l'épaisseur moyenne de cette couche n'a été mis en évidence.

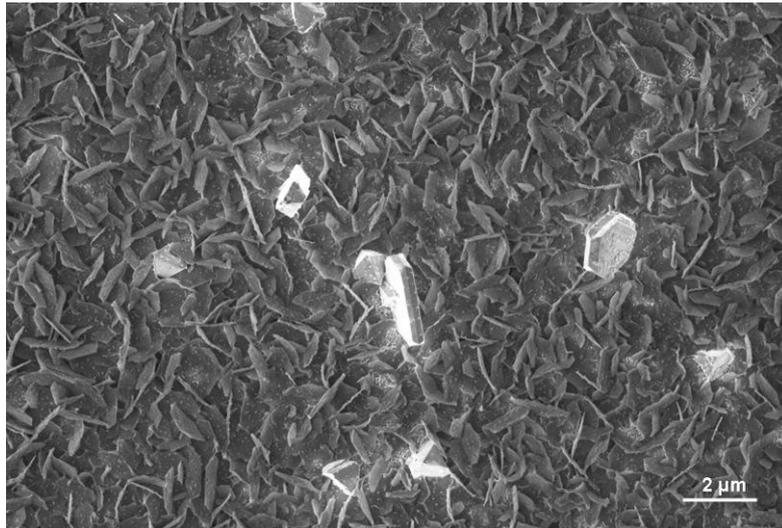


Figure 43. Couche d'oxyde de forme micacée, cristallites et aluminosilicates formés lors d'une exposition de 1000h en milieu primaire à 360°C sur l'alliage 718 [micrographie MEB-FEG-J.M. Cloué].

La couche externe, quant à elle, est formée de cristallites de différents ordres de grandeur, une population de petits cristallites (200-500nm) et une population de plus gros (1-3µm). D'un point de vue chimique, il est difficile de différencier ces deux populations. Il semblerait que, qualitativement, les cristallites les plus fins contiennent encore un peu de Cr tandis que les autres en soient dépourvus. La formule générale de ces oxydes est $(Ni_{1-x}Fe_x)_2(Fe_{1-y}Cr_y)O_4$ avec y proche de 0, de structure spinelle inverse. Que ce soit sur l'état réception ou sur l'état vieilli, la répartition de ces cristallites petits et gros, n'est pas homogène. Cette tendance est observable sur l'ensemble des matériaux exposés et est difficilement corrélable avec le matériau et sa composition chimique ou microstructurale locale. Néanmoins, Brucelle [BRUC-01], en étudiant le comportement au milieu primaire de l'alliage 718 dans des conditions voisines à celles de cette étude, a remarqué que les gros cristallites sont souvent concentrés à l'aplomb des carbures de surface ou de subsurface. Des précipités d'aluminosilicates peuvent être également observés sur cette couche externe (Figure 43).

Pour les coulées TD707 et TD708, les ordres de grandeur de l'épaisseur de la couche interne et de la taille des cristallites sont comparables avec ceux de l'alliage 718. Les compositions de ces deux couches semblent correspondre à celles présentées précédemment. Toutefois, la présence d'Al dans certains cristallites de la couche externe formée sur les coulées laboratoires a été observée. La participation de l'Al dans les phénomènes de corrosion ou d'oxydation de ce type d'alliage a déjà été mise en évidence, principalement lors d'oxydation haute température [GARA-04]. Ici, elle peut s'expliquer par une quantité plus importante d'Al (et une plus faible de Fe) dans la composition des alliages laboratoires comparativement à l'alliage 718 standard, et par la plus grande disponibilité de cet élément lorsqu'il est rejeté dans la matrice lors de la précipitation de γ'/γ'' . Malgré cela, l'enrichissement en Al des cristallites et non de la couche interne ne renseigne pas sur son rôle dans la protection de ces matériaux. Un effet bénéfique de cet élément est probable, mais mériterait d'être étudié plus en détail. A titre d'exemple, la couche d'oxyde formée lors de l'exposition de l'alliage TD707 est représentée Figure 44.

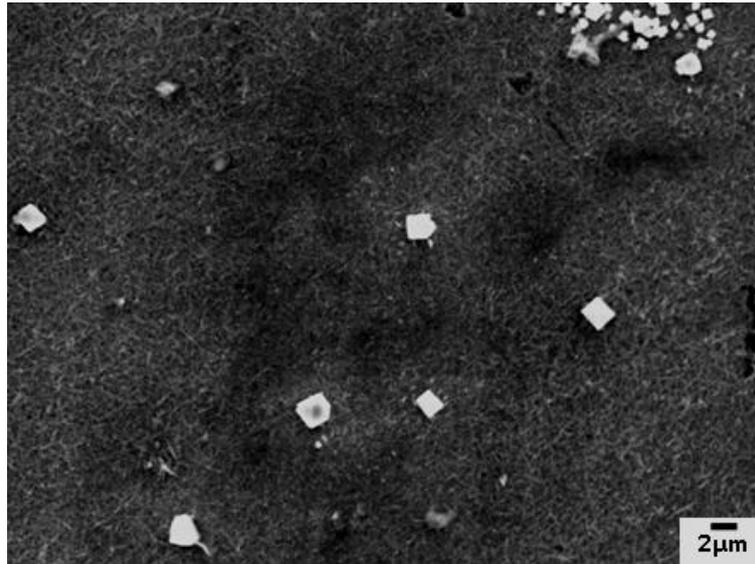


Figure 44. Détails de la couche d'oxyde de l'alliage TD707 formée lors d'une exposition de 500h en milieu primaire REP.

Quelques défauts dans la couche d'oxyde ont également été remarqués sur les alliages TD707 et TD708. L'analyse EDX révèle un enrichissement en Nb et Mo de ces zones, indiquant la présence d'un carbure ou d'alignement de carbures en surface ou subsurface du métal qui aurait généré le défaut. Des défauts similaires sur l'alliage 718 ont déjà été caractérisés dans la littérature [GARA-04] et jugés sans conséquence sur le comportement en CSC de ce type d'alliage. De ce fait, ils ne seront pas considérés par la suite.

III.1.2.2 *Comportement en corrosion généralisée des matériaux base 625+*

Dans le cas des alliages étudiés de base 625+, le comportement à la corrosion en milieu primaire simulé ne semble pas différer en fonction des coulées testées, ni en fonction de leur état métallurgique. Comme précédemment, la couche duplex formée sur de tels alliages est composée d'une couche interne continue d'oxydes riches en Cr, tandis que la couche externe est constituée d'amas épars de cristallites de tailles et de compositions variables.



Figure 45. Détails de la couche d'oxyde de l'alliage 625+IndNR formée lors d'une exposition de 500h en milieu primaire REP.

L'épaisseur de la couche interne ne semble pas considérablement affectée ni par la pré-déformation de 15% (625+IndNR/625+IndR), ni par l'état métallurgique (réception-vieilli) ni par le polissage. Une épaisseur moyenne de 40nm (+/-20%) peut être déterminée pour l'ensemble des coulées. L'analyse chimique révèle la présence de spinelles de type $(Ni_{1-x}Cr_x)(Cr_{1-y}Mo_y)_2O_4$ avec y proche de 0 dans cette couche interne tandis que sur la couche externe, elle met en évidence la présence de petits oxydes globulaires de Mo ainsi que des cristallites plus ou moins gros de formule $Ni_2(Fe,Cr)O_4$ dissolvant parfois de faible quantité d'Al et de Mo (Figure 45). Ces derniers semblent plus nombreux au dessus des régions à population de petits grains. Il est important donc de noter que le Mo participe à la réactivité des alliages base Ni dans le milieu primaire. Des études sur l'alliage 625 et sur des aciers inoxydables riches en Mo, ont montré que l'action du Mo était plutôt bénéfique pour leur tenue à la corrosion [YANG-84], [MONT-99], [ZIEM-03], [TAN-08]. En effet, bien que ne formant pas directement une couche d'oxyde, il semblerait que lors de la formation de la couche d'oxyde de Cr, le Mo migre et enrichisse la surface du métal. Certains auteurs ont proposé que cet enrichissement participe à l'adhérence et à la stabilisation de la couche d'oxyde de Cr [MONT-99].

En Conclusion :

L'observation des couches de corrosion à l'échelle du MEB ne met en évidence aucun effet de l'état de surface ou de la pré-déformation sur le comportement en corrosion (épaisseur/composition) des alliages étudiés.

En revanche quelques différences de comportement à la corrosion entre les alliages de base 718 et ceux de base 625+ ont pu être notées. Elles mettent en avant la participation de l'Al et du Mo, en plus du Cr, du Fe et du Ni dans la réactivité de ces matériaux vis-à-vis du milieu primaire.

Pour aller plus loin, une étude par MET en section transverse de l'ensemble des alliages exposés serait certainement enrichissante et permettrait d'affiner les conclusions des observations précédentes.

III.1.3 Dommages infligés au substrat

Lors de l'exposition en milieu primaire des alliages base Ni, la formation des oxydes de surface s'accompagne d'un endommagement du substrat métallique. Même si les couches d'oxydes formées semblent être protectrices et nécessaires à la tenue à la corrosion généralisée de ces alliages, leur formation s'accompagne de modifications locales de composition du substrat et d'endommagement localisé au niveau des joints de grains.

Au moins deux types d'évolutions sont observables dans le substrat au voisinage de l'interface alliage-oxyde : une « déchromisation » en subsurface et aux joints de grains, et une pénétration d'oxygène aux joints de grains.

III.1.3.1 Déchromisation des alliages base Ni

III.1.3.1.1 Mise en évidence expérimentale

Des observations MET (ou MEB-FEG) couplées à des analyses EDX sur des alliages 600 et 690 exposés au milieu primaire, ont permis de mettre en évidence dans les années 1990/2000 la présence d'une zone appauvrie en Cr sous-jacente à l'interface métal/oxyde Cr_2O_3 [CARE-02], [PANT-02] et le long des joints de grains (au profit de Ni) [LAGH-09],

supposée due à l'oxydation sélective de cet élément dans les conditions d'exposition. L'épaisseur de cette couche de métal appauvri en Cr peut atteindre (voire dépasser) la centaine de nanomètres et va dépendre particulièrement de la quantité initiale en Cr de l'alliage [SOUS-99] ainsi que des conditions expérimentales (principalement du temps d'exposition) et de la microstructure (taille de grain, écrouissage...) [DELA-04]. La déchromisation a souvent été observée pour les alliages 600 et 690 [CARE-02], [PANT-02], [DELA-04], [LAGH-09] mais se produit également sur les autres alliages base Ni utilisés en REP tels que les alliages X-750 et 718 [WAS-93], [BRUC-01].

Pour l'ensemble des matériaux de cette étude, le comportement en termes de déchromisation est identique et se caractérise par une couche non uniforme de déchromisation sous la couche d'oxyde pouvant atteindre 50-60nm d'épaisseur.

III.1.3.1.2 Mécanismes de formation des zones déchromées

Dans tous les cas, la formation de zones déchromées et la croissance de celles-ci impliquent une cinétique de diffusion du Cr bien supérieure à celle prévisible en utilisant les coefficients de diffusion qui peuvent être extrapolés à cette température, à partir des données thermodynamiques [PRUT-77], [CHEN-89]. Deux hypothèses ont alors été émises pour expliquer ce transport accéléré du Cr. La première met en avant le rôle de courts-circuits ou raccourcis de diffusion relatifs à la présence de dislocations en subsurface tandis que la seconde se fonde sur le rôle d'un flux ou d'une injection de lacunes créées par la formation et la croissance de l'oxyde.

La première hypothèse tire ses origines de l'observation sur l'alliage 600 d'une couche superficielle très perturbée résultant d'une polygonisation qui se créerait lors de l'oxydation et qui inclurait une forte densité de dislocations et de sous-joints de grains [CARE-02]. Or, cette couche perturbée n'est pas toujours observée conjointement à la zone déchromée et semble dépendre fortement de la méthode de préparation avant exposition au milieu. Elle ne peut donc pas expliquer à elle seule l'augmentation de la vitesse de diffusion du Cr.

La responsabilité d'une injection massive de lacunes lors de l'oxydation sur la mobilité en subsurface a, quant à elle, été évoquée dans d'autres cas de corrosion par Seo *et al.* [SEO-83], [SEO-84] et également simulé par Simonen [SIMO-00]. En effet, l'oxydation sélective de certains éléments du substrat va induire la génération de lacunes qui vont alors diffuser à contresens de la diffusion des espèces métalliques, ayant ainsi un effet accélérateur de la diffusion de ces espèces métalliques. Les résultats de la simulation de Simonen indiquent que quantitativement la contribution des lacunes au transport correspondrait à l'apport nécessaire pour la formation d'une telle couche déchromée. Cependant, le manque de données expérimentales rend difficile toute conclusion.

III.1.3.2 Pénétrations intergranulaires d'oxydes ou d'oxygène

Pour les alliages base Ni exposés au milieu primaire ou à l'air à haute température, de nombreux auteurs ont mis en évidence la présence d'oxyde ou d'oxygène le long des joints de grain sous la couche d'oxyde. Deux types de pénétrations intergranulaires doivent alors être distingués : les pénétrations intergranulaires contigües à l'interface métal/oxyde, et les pénétrations intergranulaires déconnectées de l'interface assimilables à de l'oxydation interne.

III.1.3.2.1 Pénétrations intergranulaires contigües à l'interface métal/oxyde

Mises en évidence en section transverse par MEB ou MET et par analyses chimiques en SIMS sur les alliages base Ni utilisés en REP, ces pénétrations intergranulaires contigües peuvent affecter des joints de grains jusqu'à des profondeurs de quelques μm sous l'interface métal/oxyde [NEWM-99], [PANT-06]. Pour des matériaux écrouis, des pénétrations d'oxydes semblent pouvoir aussi se former sur les bandes de glissement émergeant à l'interface [COMB-10]. De nombreux paramètres tels que la nature du joint de grain (chimie, orientation, ligne triple), la réactivité du joint de grain (présence de phases, impuretés) ou l'état de contrainte du joint de grain, sont supposés influencer sur ces pénétrations tant au niveau de leur existence que de leur profondeur.

Les analyses chimiques sur des pénétrations intergranulaires observées dans l'alliage 600 ont montré qu'elles sont constituées principalement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et que leur formation est liée à une déchromisation et un enrichissement en Ni de la matrice voisine [THOM-00], [LOZA-03]. Des études plus récentes en cartographie SIMS isotopique de l'O/H, ont montré également que l'oxygène ainsi que l'hydrogène provenant du milieu réactionnel se retrouvaient non complexés en pointe de pénétration dans l'alliage 600 [LAGH-09]. Cet enrichissement en oxygène en pointe de pénétration a été également mis en évidence par Deleume *et al.* [DELE-07a] dans l'alliage 718 exposé au milieu primaire de REP. En effectuant des profils d'abrasion SIMS par la face arrière, il évalue que l'écart entre le signal de l'oxygène et le signal des oxydes présents en amont des pénétrations intergranulaires représente un enrichissement en oxygène sur une profondeur comprise entre 200nm et 600nm. La profondeur de cet enrichissement peut dépendre alors de certains paramètres comme la profondeur de la pénétration intergranulaire à laquelle il est lié, ou à la nature du joint de grain.

III.1.3.2.2 Pénétrations intergranulaires discontinues de l'interface métal/oxyde

Les pénétrations discontinues ont été remarquées dans l'alliage 600 par Panter [PANT-02], [PANT-06] le long de joints triples. C'est probablement le long des lignes triples que l'oxygène diffuse le plus loin de l'interface alliage-oxyde. Des études complémentaires en SIMS sur différents alliages base Ni ont mis en exergue le caractère discontinu de ces pénétrations d'oxygène ou d'oxyde non associées directement à la présence de Cr dans les alliages. La Figure 46 issue des travaux de Deleume *et al.* [DELE-07b] [DELE-07c] montre une reconstruction 3D du volume abrasé d'un alliage ternaire NiFe10Cr10 après exposition pendant 1000h en milieu primaire à 360°C. La présence de pénétration intergranulaire connectée à l'interface ainsi que la présence d'un oxyde isolé de l'interface y sont visibles.

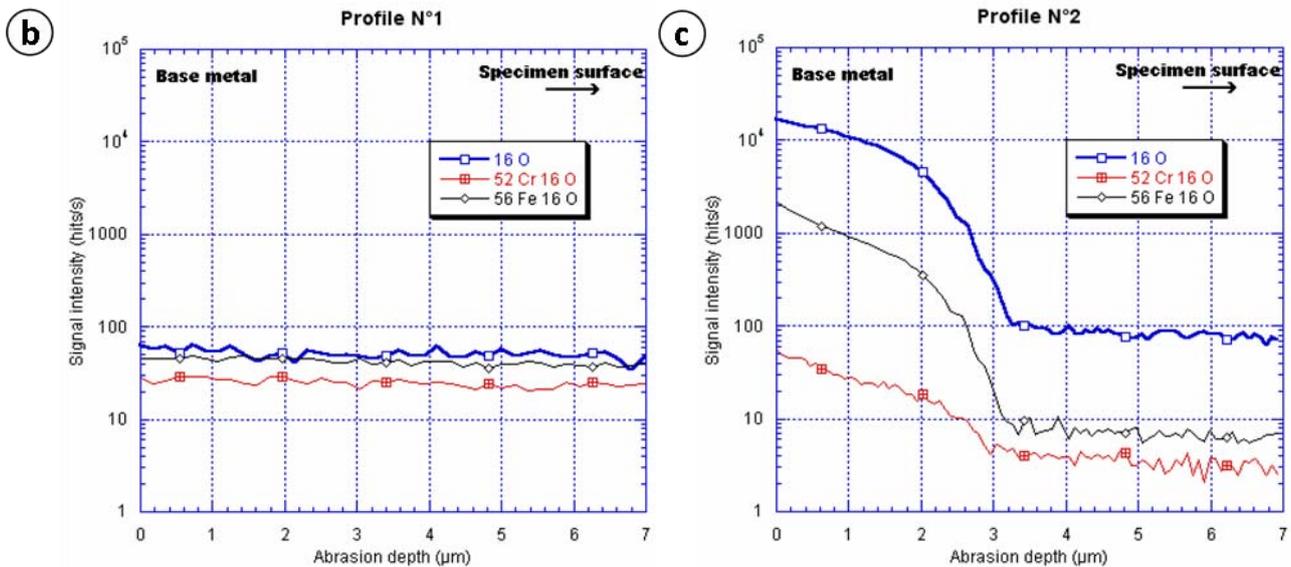
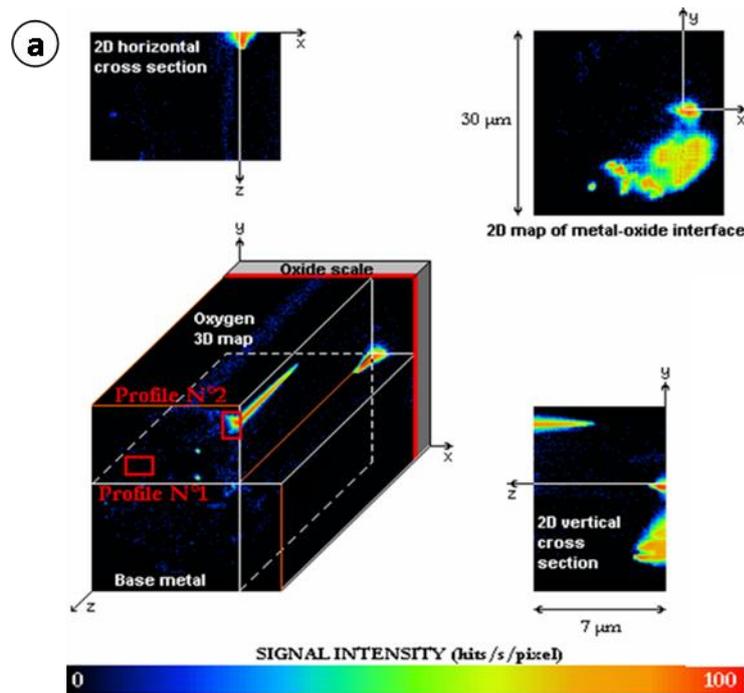


Figure 46. Mise en évidence de la pénétration intergranulaire continue et de la pénétration intergranulaire discontinue dans un alliage ternaire NiFe10Cr10 après une exposition de 1000h à 350°C en milieu REP. Reconstruction 3D de l'imagerie élémentaire (16O) obtenue par SIMS (a) et profils extraits de cette reconstruction (b), (c) [DELE-07b].

Dans cette même campagne d'essai, des coupons d'alliages 600, 690, 718 et NiFe15Cr5 ont également été exposés. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 15. La profondeur maximale affectée par l'oxydation est définie comme étant la somme des épaisseurs des deux couches d'oxydes (interne+externe), de la profondeur maximale des pénétrations intergranulaires connectées à la surface ainsi que celle des pénétrations intergranulaires internes.

	Teneur en Cr (%pds)	Oxydation intergranulaire	Oxydation interne	Composition des oxydes internes	Profondeur maximale affectée par l'oxydation (μm)
NiFe15Cr5	~5	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	12 \pm 0,4
NiFe10Cr10	~10	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	11 \pm 0,2
Alliage 600	~16	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	10 \pm 0,2
Alliage 718	~22,2*	Oui	Non	-	4 \pm 0,1
Alliage 690	~29	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	8 \pm 0,3

Tableau 15. Endommagement induit par une exposition de 1000h à 350°C en milieu primaire de différents alliages base Ni [DELE-07a].

En résumé, tous ces alliages, excepté l'alliage 718, présentent de l'oxydation interne au niveau des joints de grain avec des profondeurs affectées dépendant du matériau, mettant ainsi en avant le rôle primordial de la composition chimique de l'alliage dans ce phénomène. Une des hypothèses évoquées pour expliquer le comportement singulier de l'alliage 718 est que cet alliage possède un plus grand nombre (et en plus grande proportion) d'éléments d'alliage qui peuvent éventuellement gêner la diffusion de l'oxygène. Par exemple, les propriétés de l'Al, bonne diffusivité dans la matrice et grande affinité avec l'oxygène, font de cet élément un candidat approprié pour assurer cette fonction.

III.1.3.2.3 Mécanisme de formation des pénétrations intergranulaires

Le mécanisme de formation de ces pénétrations repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène issus de la dissociation du milieu lors des réactions de corrosion. Ce mécanisme est possible car la cinétique et l'énergie d'activation des phénomènes mis en jeu dans la dégradation en milieu primaire sont compatibles avec la diffusion de l'oxygène au niveau des joints de grains [SCOT-93], [SCOT-96], [SCOT-99]. Cependant, à l'instar des phénomènes de déchromisation, les profondeurs affectées par ces pénétrations ne sont pas justifiables via une approche « classique » des mécanismes diffusionnels. A titre d'exemple, Deleume *et al.* [DELE-08], parallèlement à l'étude précédente, ont montré qu'à partir de 50h d'exposition, l'endommagement lié au milieu atteint un régime stationnaire. Ainsi la pénétration d'oxygène dans un alliage de type NiFe10Cr10 et d'environ 10 μm en 50h alors que si on extrapole à 350°C les résultats de Bricknell [BRIC-82] relatifs à la diffusion de l'oxygène dans le nickel à hautes températures ($T > 900^\circ\text{C}$), le temps nécessaire à l'oxygène pour pénétrer sur une distance de 10 nm est de plusieurs années. Scott [SCOT-99], propose alors un changement de pente de la droite représentant le coefficient de diffusion en fonction de la température. Cependant le manque de données fiables ne permet pas de justifier et d'expliquer cette hypothèse [STAE-99]. Par conséquent, un mécanisme de transport accéléré de l'oxygène doit intervenir dans le processus d'endommagement des joints de grain et des lignes triples.

Une première hypothèse, propose que le coefficient de diffusion intergranulaire de l'oxygène aux températures d'essai soit différent de par la présence de contraintes générées lors de la formation d'oxydes poreux [SCOT-96], [SCOT-99]. Ainsi la création de dislocations lors de l'oxydation des joints de grains permettrait d'accélérer le transport d'oxygène.

* Teneur en Cr dans la matrice après traitement thermique standard de vieillissement [GERV-95]

A partir des travaux de Pérusin [PERU-04a], [PERU-04b] dédiés à l'oxydation du Ni pur et de ternaires Ni-Fe-Cr, un mécanisme de transport accéléré impliquant l'injection de lacunes a été proposé. L'oxydation sélective d'espèces de la matrice (ici : le Cr) induit la formation de nombreuses lacunes en subsurface qui vont diffuser vers le substrat. Le mécanisme de production de ces lacunes pourrait être associé à la consommation d'atome métallique en subsurface et à l'absence de mobilité de l'interface métal-oxyde qui ne permettrait pas une totale annihilation de celles-ci. Cette injection de lacunes vers le cœur du métal déjà soupçonnée d'accélérer la diffusion des éléments oxydables par un flux compensatoire, peut également transporter par effet de couplage-piégeage des éléments interstitiels vers le substrat. Ce transport serait alors favorisé le long des joints de grains, siège d'oxydation. Enfin des études par calcul ab-initio (DFT) [MEGC-06], [MEGC-07] montrent que pour les températures de service en milieu REP, la mobilité du couple lacune-oxygène est bien supérieure à la mobilité de l'oxygène seul et ne modifie que de peu la mobilité de la lacune seule.

Un dernier mécanisme de transport accéléré se basant sur les interactions oxygène/hydrogène peut être également envisagé. L'hydrogène est effectivement connu pour avoir une influence sur la mobilité de l'oxygène dans les alliages à base Ni [BIRN-94], [BROW-97]. De plus, les travaux de Laghoutaris [LAGH-09], ont mis en évidence la présence conjointe d'oxygène et d'hydrogène provenant du milieu réactionnel en pointe de pénétration intergranulaire, confirmant ainsi l'existence de ces interactions diffusionnelles. Cependant, il est probable qu'une composante lacunaire puisse s'ajouter à ces interactions et des études doivent être poursuivies dans ce sens afin de pouvoir préciser les mécanismes mis en jeu.

Enfin, la comparaison des profondeurs affectées par la déchromisation de volume et la déchromisation liée aux pénétrations intergranulaires semble indiquer que la déchromisation se fait au moins 100 fois plus vite le long des joints de grain. Il serait peut être envisageable de rapprocher ce comportement aux différences de diffusivité du Cr entre la matrice et les joints de grain [PRUT-77], [CHEN-89]. Le rapprochement entre une méthode expérimentale de tomographie et des simulations sur polycristal numérique permettrait d'éclaircir cette hypothèse.

III.1.3.2.4 Caractérisation des pénétrations intergranulaires dans les matériaux d'étude

Les échantillons de chaque matériau d'étude ont été analysés à plusieurs reprises par SIMS (méthode conventionnelle et méthode d'abrasion par la face arrière) après exposition en milieu primaire à 350°C pendant 500h. Afin de certifier des résultats obtenus par SIMS, à l'instar des travaux de Deleume *et al.* [DELE-07b], une analyse par la méthode du polissage incrémental (polissage successifs+ observations en microscopie optique) a été réalisée sur l'ensemble des matériaux exposés. Ces multiples caractérisations ont permis de manière rigoureuse de confirmer les mécanismes de corrosion et de mettre en évidence la présence ou l'absence de pénétration intergranulaire. L'ensemble des résultats présentés ici, sera synthétisé au paragraphe III.1.4.1 dans le Tableau 16.

La Figure 47 présente les profils du C, de l'O, de l'oxyde d'Al et de l'oxyde de Cr collectés lors de l'abrasion de l'alliage 718 par la face arrière. Le choix de ces éléments a été fait pour les raisons suivantes :

- Le C pour détecter la présence de carbure dans la zone d'étude.
- L'O pour suivre l'apparition-disparition d'amas d'oxygène ou d'oxyde.

- L'oxyde d'Al car il a été montré que dans le cas de l'alliage 718, c'est le signal d'oxyde qui augmente toujours le premier à la suite du signal de l'O [DELE-07a]. En effet, pour les températures d'étude, l'Al est l'espèce la plus thermodynamiquement réactive avec l'oxygène (diagramme d'Ellingham) et donc s'oxydera préférentiellement.
- L'oxyde de Cr car il est le composant majeur de la couche d'oxyde interne et des pénétrations intergranulaires, comme mentionné ci-dessus.
- Enfin, il aurait été intéressant de pouvoir suivre également le signal de l'oxyde de Mo, surtout pour les alliages TD708, TD707 et l'ensemble des nuances d'alliage 625+. Malheureusement, les conditions utilisées pour l'analyse ne permettent pas de suivre ce signal avec précision.

L'allure des courbes après exposition au milieu REP est la même quel que soit l'état microstructural testé de l'alliage 718. Durant la traversée du métal, les intensités des différents signaux se stabilisent autour de valeurs moyennes. Puis à l'arrivée à l'interface, il y a croissance rapide des signaux de l'oxygène et des oxydes. De plus, il est utile de noter que lorsque l'abrasion de la couche d'oxyde débute, les rendements d'abrasion sont différents et génèrent une augmentation du signal du C. L'analyse est arrêtée lorsque le signal de Si (ici non représenté) correspondant au support de l'échantillon est significativement détecté, permettant d'indiquer l'arrivée à la surface de la couche d'oxyde.

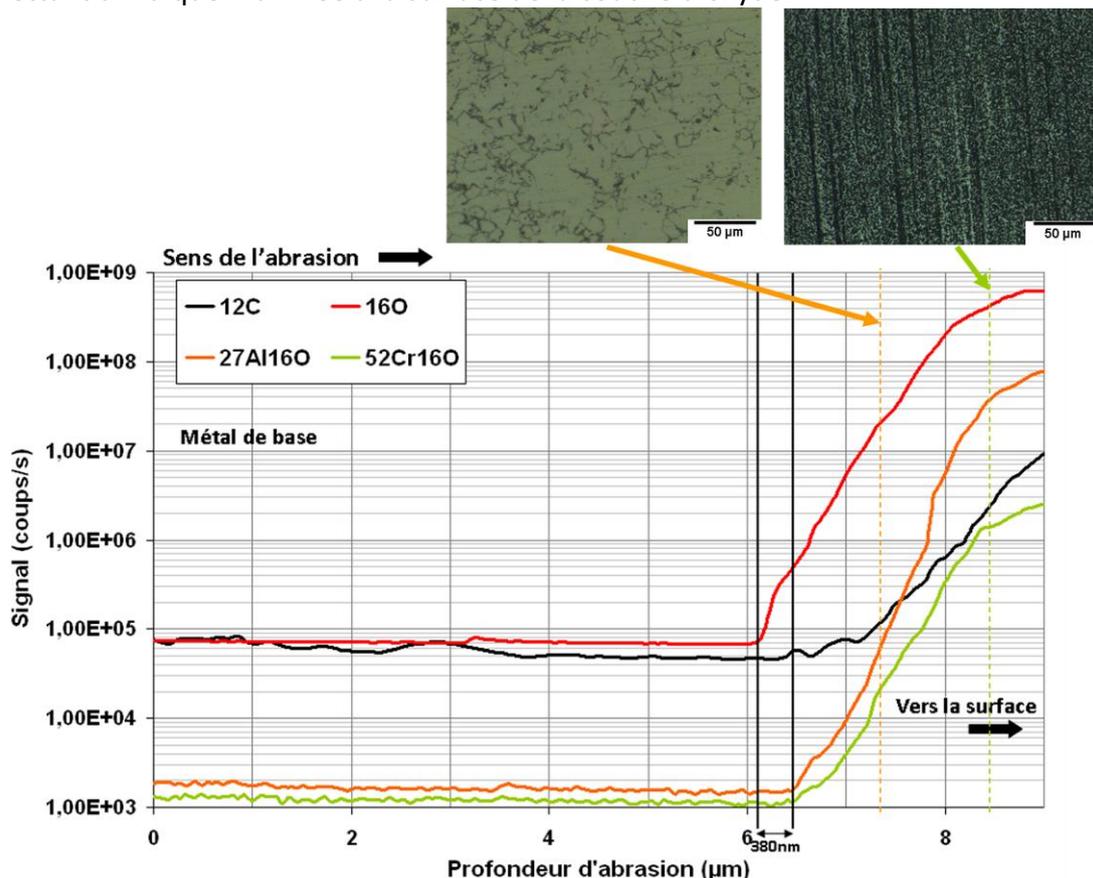


Figure 47. Profils en profondeur obtenus sur l'intégralité de la zone d'analyse SIMS pour l'alliage 718 vieilli exposé 500h à 350°C en milieu primaire. Mise en évidence par méthode de polissage incrémental de la pénétration intergranulaire.

Sur ce profil, le signal de l'O commence à croître à partir de 6,3µm d'abrasion, tandis que la surface est détectée pour 9,8µm. Sur ce signal moyenné et acquis sur une surface de

140 μm^2 , une zone affectée par l'oxydation qui comprend non seulement les couches d'oxyde mais également les pénétrations intergranulaires connectées à la couche d'oxyde peut donc être évaluée. L'imagerie en mode RAE (Resistive Anode Encoder) ou l'analyse par méthode de polissage incrémental permettent de compléter ces informations et de décorrélérer sans ambiguïtés les deux phénomènes. Toutefois, deux autres informations sont accessibles à partir de ce type de profil. En effet, si le signal de l'O est suivi par le signal de l'oxyde d'Al, un délai est notable entre ces deux signaux lors de l'arrivée vers la zone affectée par l'oxydation. Ce retard est estimable sur le profil présent à 380nm et peut être assimilé à la présence d'oxygène dissous en amont de pénétrations intergranulaires. Enfin, ce type de profil a permis de montrer que l'alliage 718 après exposition en milieu REP ne présente pas de pénétrations intergranulaires d'oxyde déconnectées de la surface.

En résumé, les analyses SIMS sur l'alliage 718 après exposition de 500h en milieu REP montrent que le métal de base est affecté par la pénétration intergranulaire d'oxyde sur des profondeurs moyennes comprises entre 2 et 4 μm , et que de l'O dissous peut être décelé en amont de ces pénétrations jusqu'à 800nm. Ces résultats ont été obtenus quels que soient l'état microstructural et l'état de surface testés.

En regard des résultats sur l'alliage 718, les analyses SIMS en profil et en imagerie des alliages TD708 et TD707 indiquent quelques différences au niveau du comportement de ces deux nuances. Les Figure 48(a) et Figure 48(b) montrent, à titre d'exemple, que des oxydes peuvent être repérés plus profondément dans le métal de base sur l'une ou l'autre des coulées et pour des états microstructuraux différents. Ces pénétrations riches en oxyde d'Al semblent déconnectées de la pénétration intergranulaire continue (Figure 48(b)) et peuvent se former aux abords des carbures de surface ou de subsurface (Figure 48(a)). L'absence de signal représentatif de l'oxyde de Cr lors de la détection de ces pénétrations permet de supposer qu'elles sont isolées. Par conséquent, l'endommagement induit par le milieu sur ces alliages est plus sévère que pour l'alliage 718 et peut atteindre des profondeurs moyennes comprises entre 4 et 8 μm . La présence d'ilots d'oxygène dissous (sous formes autres que oxyde) n'a pas été détectée au sein du métal, mais peut être supposée parfois en pointe de pénétrations intergranulaires (Figure 48(b)) comme dans le cas de l'alliage 718.

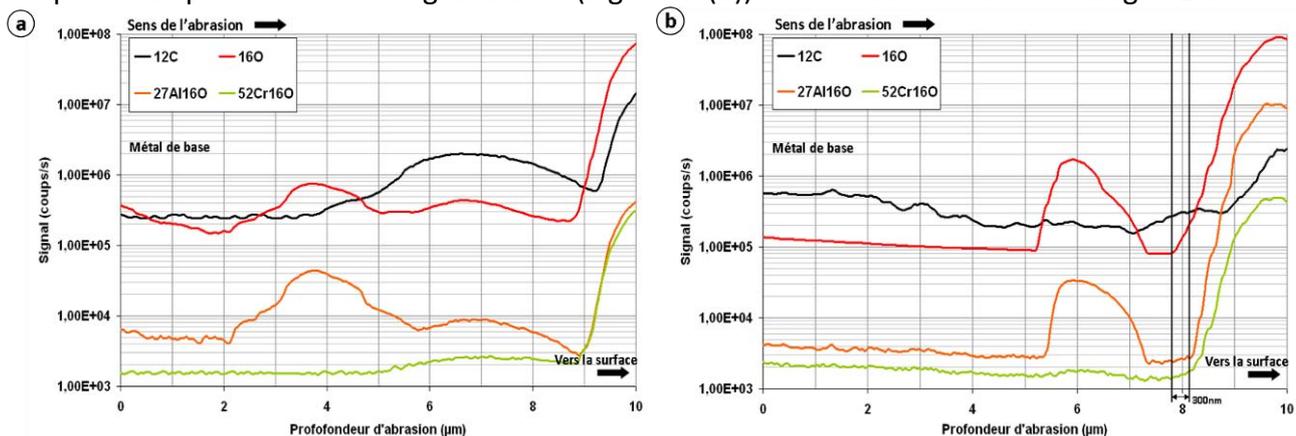


Figure 48. Exemples de profils en profondeur obtenus sur l'intégralité de la zone d'analyse SIMS pour l'alliage T708 vieilli exposé 500h à 350°C en milieu primaire(a) et pour l'alliage TD708 à l'état de réception exposé 500h à 350°C en milieu primaire(b).

A l'instar de l'alliage 718, le comportement de l'alliage commercial 625+Ind vis-à-vis du milieu REP se résume à de la pénétration intergranulaire continue dont la pointe est enrichie en oxyde d'Al ou en oxygène dissous. A titre d'exemple, la Figure 49 montre une

tomographie 3D établie par imagerie RAE et un profil issu de cette reconstruction pour l'alliage 625+IndR et met ainsi en évidence la présence de pénétration intergranulaire. Ce comportement vaut aussi bien pour la nuance écrouie+recuite (625+IndR) que pour la nuance uniquement écrouie (625+IndNR). Pour cette dernière, la densité de pénétrations intergranulaires à l'approche de la couche d'oxyde semble supérieure à la nuance écrouie+recuite. Il est tout de même nécessaire de souligner ici que les analyses SIMS réalisées dans les zones à population de petits grains de la nuance uniquement écrouie sont moins fiables car plus soumises à des effets d'abrasions préférentielles (le rendement d'abrasion peut différer en fonction de l'orientation cristallographique) et doivent donc être dépouillées avec précautions. Pour ces raisons, les études sur la nuance écrouie (ici, 625+IndNR mais aussi les coulées TC130-TC131) ont été réalisées le plus souvent possible dans les zones à population de gros grains.

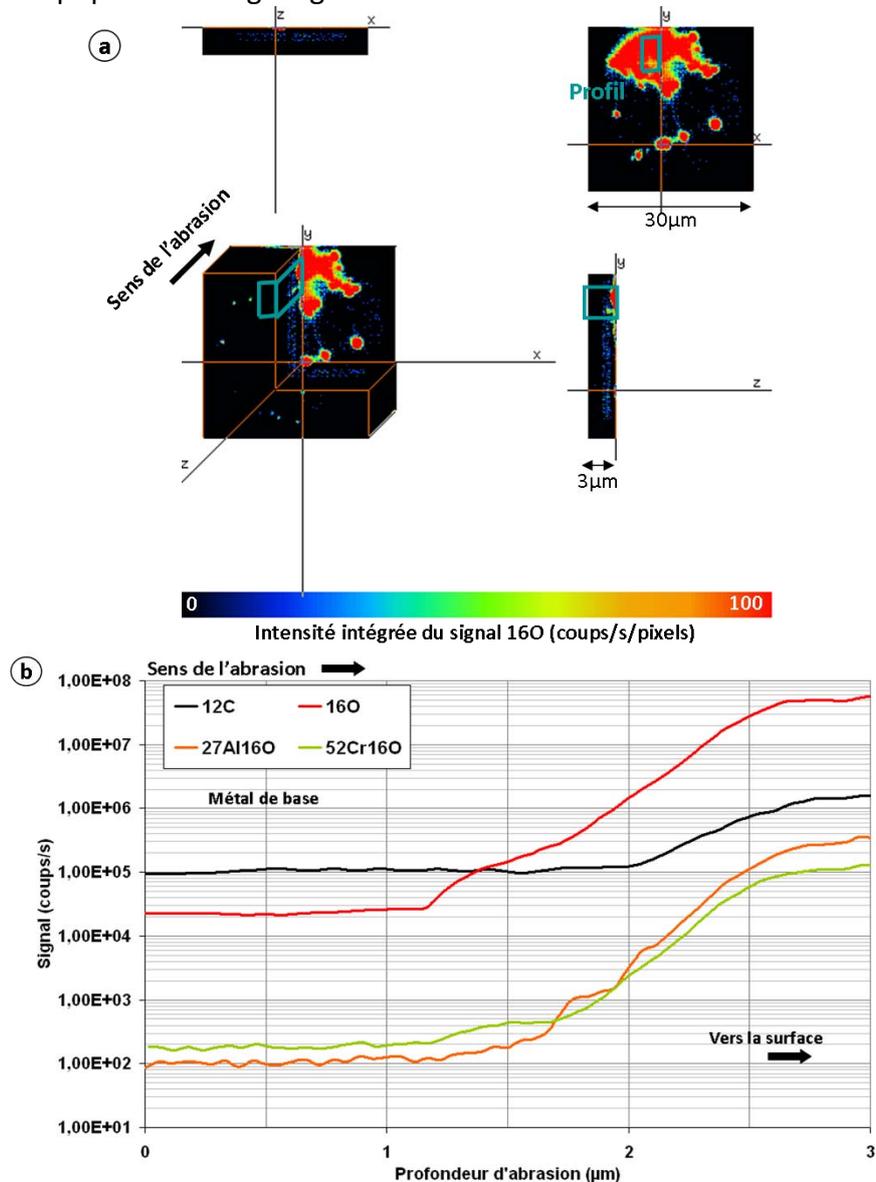


Figure 49. Mise en évidence de la pénétration intergranulaire dans l'alliage 625+IndR après une exposition de 500h à 350°C en milieu primaire REP. Reconstruction 3D de l'imagerie élémentaire (16O) obtenue par SIMS (a) et profil extrait de cette reconstruction correspondant à la zone bleue (b).

Contrairement aux résultats sur l'alliage commercial 625+Ind, les deux nuances TC130-TC131, présentent un comportement différent avec des dommages intergranulaires bien plus considérables. La présence de nombreux îlots d'oxyde ou d'oxygène est détectée au sein du métal de base. La tomographie 3D établie à partir des cartographies élémentaires RAE, ainsi que les deux profils extraits de cette reconstruction du volume d'analyse sont représentés sur la Figure 50(a-c). Ces représentations semblent indiquer un double comportement de ces nuances. Le premier est la présence d'îlots isolés d'oxygène dissous dans la matrice et le deuxième est la présence en très grande quantité d'îlots d'oxyde non connectés à la surface.

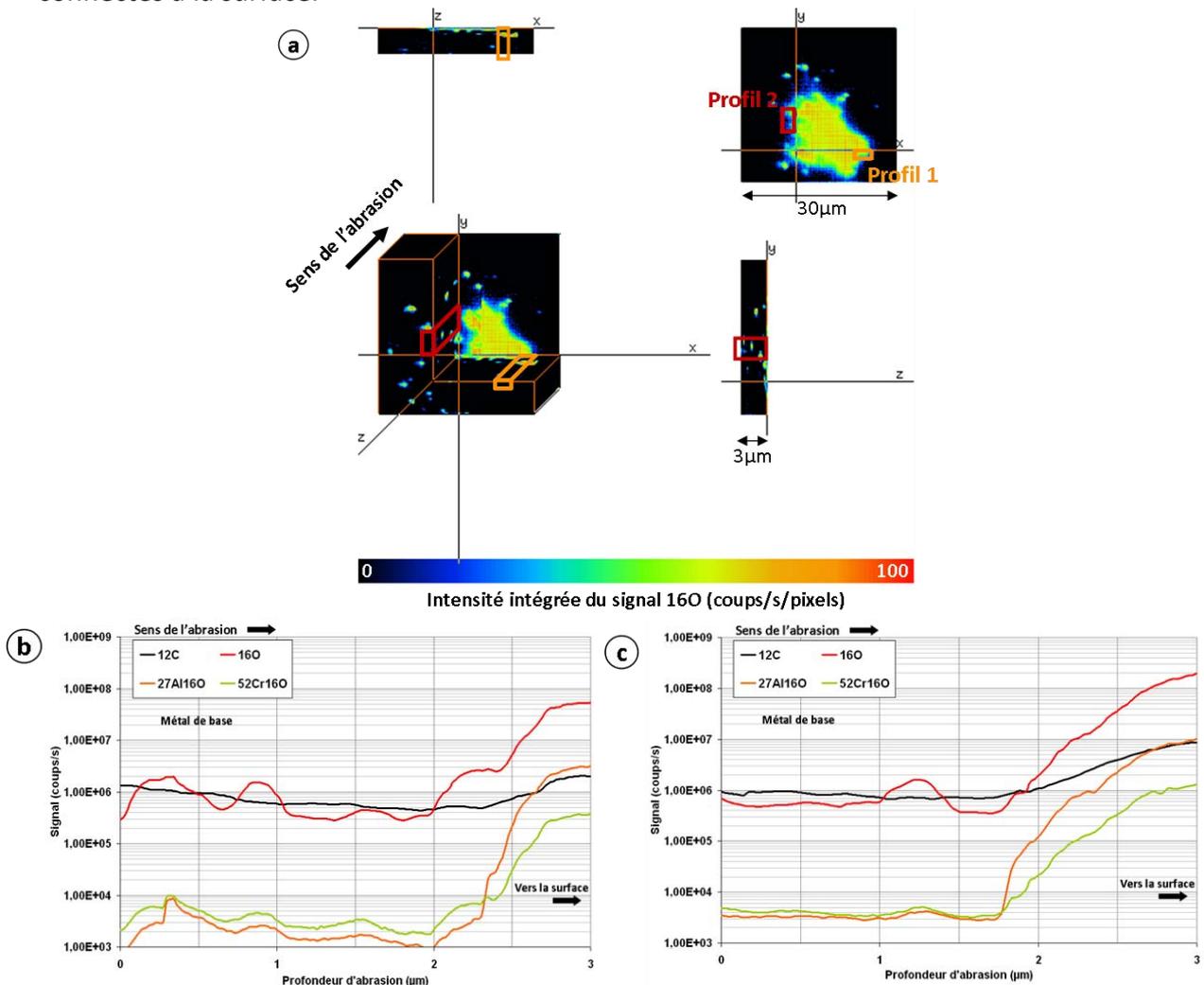


Figure 50. Mise en évidence de la pénétration intergranulaire discontinue dans l'alliage TC130 après une exposition de 500h à 350°C en milieu primaire REP. Reconstruction 3D de l'imagerie élémentaire (16O) obtenue par SIMS (a) et profils extraits de cette reconstruction : correspondant à la zone profil 1 (b), et correspondant à la zone profil 2 (c).

Des analyses réalisées sur des échantillons plus épais ont montré que ces pénétrations d'oxyde pouvaient être observées sur une profondeur d'analyse de 20µm. La probabilité qu'un tel endommagement soit de la responsabilité de l'exposition au milieu REP étant faible, les mêmes analyses ont été réalisées sur le matériau brut non exposé au milieu. Ces dernières analyses ont mis en évidence la présence déjà considérable d'inclusions d'oxyde dans le matériau non exposé. De ce fait, Il est impossible de juger pour ces nuances de la part d'endommagement due à l'exposition de celle liée à la fabrication. Afin de valider

l'ensemble des observations réalisées sur les autres alliages, des analyses ont été effectuées sur matériaux non-exposés au milieu pour toutes les coulées. Seules les nuances TC130 et TC131 présentent ces défauts d'élaboration et ainsi un endommagement interne à l'état de réception.

En Conclusion :

Pour l'ensemble des matériaux de l'étude, l'endommagement d'origine environnementale se caractérise, en plus de la formation d'un film d'oxyde, par la présence de pénétrations intergranulaires contigües ou isolées et par la présence de zones déchromées sous la couche d'oxyde et le long des pénétrations d'oxydes.

Les alliages 718 et 625+Ind, contrairement aux alliages TD707, TD708, TC130 et TC131, ne sont pas affectés par de la pénétration intergranulaire discontinue.

Les nuances TC130 et TC131 présentent un endommagement inhérent à leur fabrication.

Aucun effet de l'état de surface ou de l'état microstructural sur l'endommagement du métal de base n'a été mis en évidence lors des analyses SIMS.

III.1.4 Bilan du comportement statique des alliages d'étude en milieu REP et impacts de celui-ci sur le comportement en CSC

La caractérisation exhaustive des dommages liés à l'exposition en milieu primaire ayant été effectuée sur l'ensemble des matériaux de l'étude, il convient de discuter des différences et des similitudes de comportement observées.

III.1.4.1 Synthèse des résultats

Le Tableau 16 reprend l'ensemble des résultats des paragraphes précédents. Du fait de l'endommagement préexistant des coulées TC130-TC131, les résultats les concernant ne peuvent être comparés directement aux résultats des autres matériaux, et sont dans un premier temps mis à l'écart. Il est également important de noter que le critère d'endommagement est différent de celui utilisé dans le Tableau 15.

Les teneurs en Cr, en Al et en Mo provenant des compositions nominales (état de réception des alliages) pour chaque coulée ont été également reportées. Ces teneurs permettent, à titre indicatif, d'évaluer la portée de ces éléments dans le processus de corrosion et d'endommagement. Si le rôle bénéfique du Cr a été présenté précédemment, le rapprochement de ces derniers résultats avec ceux du Tableau 15 montre que cet élément n'est pas à même d'expliquer à lui seul les différences de comportement en corrosion statique des alliages base Ni.

	718	TD707-TD708	625+Ind	TC130-TC131
Tailles de grains	25-40 μ m	25-40 μ m	15-25 μ m 30-50 μ m	15-25 μ m 30-50 μ m >60 μ m
Teneur en Cr/Al/Mo (%pds)	19,2/0,42/2,5	18,6/0,52/4,44	21,0/0,2/8,0	20,3/0,13/8,2
Couche externe de l'oxyde	(Ni _{1-x} Fe _x)(Fe _{1-y} Cr _y) ₂ O ₄	(Ni _{1-x} Fe _x)(Fe _{1-y} Cr _y) ₂ O ₄ Avec Al dissous	(Ni _{1-x} Fe _x)(Fe _{1-y} Cr _y) ₂ O ₄ Ni ₂ (Fe,Cr,Mo)O ₄ et oxyde de Mo	(Ni _{1-x} Fe _x)(Fe _{1-y} Cr _y) ₂ O ₄ Ni ₂ (Fe,Cr,Mo)O ₄ et oxyde de Mo
Couche interne de l'oxyde	Cr ₂ O ₃ Ni _x Fe _{1-x} Cr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃ Ni _x Fe _{1-x} Cr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃ (Ni _{1-x} Cr _x)(Cr _{1-y} Mo _y) ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃ (Ni _{1-x} Cr _x)(Cr _{1-y} Mo _y) ₂ O ₄
Profondeur maximale de la couche déchromée	50-60nm			
Oxydation intergranulaire contigüe	Oui Avec présence d'oxygène dissous	Oui Avec présence d'oxygène dissous	Oui Avec présence d'oxygène dissous	Oui*
Oxydation intergranulaire isolée	Non	Oui (principalement des oxydes d'Al)	Non	Oui* oxygène dissous et oxydes
Profondeur affectée par le dommage intergranulaire	2-4 μ m	4-8 μ m	2-5 μ m	>20 μ m*

Tableau 16. Caractérisation des couches d'oxyde et de l'endommagement induit par une exposition de 500h à 350°C en milieu primaire des alliages de l'étude.

Premièrement, l'ensemble des alliages de l'étude a une teneur en Cr proche de 20%pds et pourtant leurs comportements sont différents. Les alliages 718 et 625+Ind sont affectés uniquement par des pénétrations intergranulaires contigües sur environ 4 μ m (résultats en accord avec ceux de Deleume [DELE-07a]), tandis que les alliages TD707 et TD708 sont affectés également par des pénétrations intergranulaires isolées d'oxyde. Deuxièmement, une teneur en Cr de 20% pour les alliages 625+Ind et 718 se traduit par des profondeurs de pénétration du dommage moins importantes que pour l'alliage 690 (30Cr%pds). Le fait que lors des analyses SIMS le signal d'oxyde d'Al soit détecté au plus proche du métal et au niveau des pénétrations intergranulaires, permet de s'interroger sur son rôle. Dans sa thèse, Deleume [DELE-07a] considère effectivement cet élément comme assez présent, mobile et réactif avec l'oxygène dans l'alliage 718 pour former des oxydes ou complexer l'oxygène (oxygène dissous) en pointe de pénétration intergranulaire avec des cinétiques plus rapides que celle contrôlant la diffusion de l'oxygène. Ainsi, il impute à la présence d'Al, la capacité de l'alliage 718 à résister à l'oxydation intergranulaire interne.

Dans la présente étude, un tel effet de l'Al ne semble pas évident. D'une part, Les coulées TD707-TD708 plus riches en aluminium présentent des oxydes d'aluminium déconnectés de la surface et d'autre part, l'alliage 625+Ind qui ne possède pas plus d'Al que l'alliage 600 (0,2Cr%pds), n'en présente pas. Différents paramètres doivent donc être pris en compte. Tout d'abord, lors de l'analyse de la microstructure des nuances TD707-TD708, une

*L'origine de l'endommagement intergranulaire des coulées TC130-TC131 ne peut pas être reliée uniquement aux conséquences de l'exposition en milieu REP du fait d'un endommagement préexistant occasionné lors de l'élaboration.

précipitation intergranulaire abondante de phases δ ainsi que des carbures riches en Mo ont été mis en évidence. La présence de ces phases peut alors jouer un rôle sur la chimie du joint de grain et donc sur sa réactivité, d'autant plus que ces phases sont facilement oxydables. Ensuite, la similitude d'endommagement intergranulaire entre l'alliage 718 et l'alliage 625+Ind conduit à penser que la présence d'autres éléments d'addition peut avoir un effet combiné avec le Cr et l'Al. Il serait peut être envisageable d'établir une équivalence prenant en compte l'ensemble des éléments ayant un apport bénéfique à la tenue à la corrosion des matériaux de l'étude (Cr, Al, Mo...). Cependant, le fait qu'on ne puisse pas acquérir correctement le signal du Mo avec les conditions d'analyses utilisées ne permet pas actuellement d'évaluer sa contribution dans le processus de pénétration intergranulaire. Des cartographies élémentaires de ces pénétrations pour les nuances riches en Mo s'avèreraient indispensables pour pouvoir poursuivre cette discussion.

Le rôle de la microstructure sur le comportement en exposition statique a été abordé à travers le faible impact de l'état microstructural réception-vieilli sur les profondeurs et la nature des pénétrations intergranulaires qui semblent être toutefois altérées par la présence de phases précipitées aux joints de grains. Il est utile de préciser également que pour l'alliage 625+, l'état écroui et l'état écroui-recuit se comportent de manière similaire en termes de profondeur de dommage, ne soutenant pas ainsi l'hypothèse de l'action des dislocations en tant que court-circuits de diffusion opérant lors de ces phénomènes d'oxydation. Cependant, les analyses SIMS sur matériau pré-écroui ont montré des densités de pénétration d'oxyde plus élevées par rapport à un matériau recuit. Toutefois, ces résultats sont à prendre avec précaution et mériteraient d'être confirmés par d'autres méthodes. En effet, il n'est pas certain que la responsabilité de cette forte densité de pénétration puisse être attribuée à la présence de bandes de glissement oxydées plutôt qu'à un artefact d'analyse dû aux hétérogénéités de taille de grains, et donc à la présence de zones à petits grains sujettes à des phénomènes d'abrasion préférentielle.

Enfin, sans être directement liés à l'exposition en milieu REP, les résultats obtenus pour les coulées TC130 et TC131 indiquent l'importance des voies et des méthodes d'élaboration sur la présence d'impuretés, d'inclusions et sur la présence de phases fragilisantes vis-à-vis du comportement dans le milieu. Des essais de CSC seront toutefois réalisés sur ces mêmes coulées afin d'estimer l'impact d'un tel endommagement.

III.1.4.2 Rôles de l'endommagement du métal de base dans les mécanismes de CSC

Pour tous les alliages d'étude, comme pour les autres alliages base Ni utilisés en réacteur, les conséquences de l'exposition au milieu se caractérisent par un endommagement incluant l'apparition de zones déchromées et la formation de pénétrations intergranulaires dans le métal sous jacent à l'oxyde. Cet endommagement estimé lors des expositions statiques et relatif aux interactions milieu/matériau, doit alors être pris en compte dans les mécanismes plus généraux de CSC en milieu REP. Un mécanisme commun qui inclut cet endommagement, et notamment les pénétrations intergranulaires, en tant qu'étape nécessaire peut donc être avancé.

Il est généralement admis que la pénétration d'oxygène dans les joints de grain est néfaste pour la tenue mécanique des interfaces. En effet, la fragilisation intrinsèque des joints de grains par l'oxygène ou par la présence d'oxyde Cr_2O_3 ou par modification de la matrice avoisinante, semble favoriser le processus de dégradation [WOOD-83], [SHEN-91], [SCOT-93], [SCOT-96]. Toutefois, il est nécessaire de préciser que la présence d'oxyde ou

d'oxygène au niveau des joints de grains ne peut à elle seule, suffire à expliquer le processus de dégradation par CSC comme la profondeur de ces pénétrations ne peut expliquer les différences de tenue à la CSC des différents alliages base Ni. En effet, en étudiant le comportement en CSC de deux feuillards en alliage 718 provenant de différentes coulées, Ter-Ovanessian *et al.* [TERO-09] montrent que ces deux coulées, pour lesquelles la profondeur des pénétrations intergranulaires dues à la corrosion est similaire, se comportent différemment lorsqu'elles sont sollicitées en CSC et que la composition chimique, notamment la teneur en interstitiels, intervient dans ce comportement.

Les appauvrissements en Cr peuvent également s'avérer néfastes à la tenue à la CSC. D'une part, en cas de rupture accidentelle du film passif, le métal mis à nu ne possède pas localement assez de Cr pour pouvoir reformer un film protecteur de Cr_2O_3 . D'autre part, un appauvrissement en Cr, comme évoqué dans le chapitre I, a un impact direct sur le paramètre de maille de la matrice de subsurface. Cette région peut donc être soumise à une importante contrainte liée aux différences de paramètres de maille entre cette région et le métal de base dont le paramètre de maille n'a pas évolué au cours de l'oxydation. Cette zone ainsi sollicitée peut alors être considérée comme soumise à des conditions de sollicitation propices à la fissuration. Dans ce mécanisme d'endommagement, un des rôles bénéfique possible de l'enrichissement subsurfacique en Mo serait d'accommoder le paramètre de maille de cette zone après le départ du Cr et de palier les incompatibilités entre la subsurface et le métal de base. Néanmoins, il semblerait que pour des temps très long d'exposition au milieu primaire (> 10000h) cette zone déchromée disparaisse [COMB-10]. Ainsi son impact sur le comportement en CSC des alliages base Ni semble temporaire. Il semble alors envisageable que si la fissuration par CSC ne s'amorce pas dans les premiers stades de l'endommagement, l'état d'équilibre en termes d'interactions matériau/milieu ne permet plus l'amorçage. Une telle hypothèse demande toutefois à être vérifiée.

En Conclusion :

Le phénomène de pénétration intergranulaire affectant l'ensemble des alliages base Ni lors de l'exposition au milieu primaire est gouverné par des mécanismes qui reposent sur un transport accéléré de l'oxygène sur une distance dépendant fortement de la réactivité des lignes triples et joints de grains. La chimie du matériau, et notamment les éléments réactifs à l'O, ainsi que la présence de phases intergranulaires sont les principaux paramètres qui peuvent intervenir dans la propagation de ces endommagements.

Ce phénomène qui survient lors de l'exposition des matériaux au milieu primaire participe de façon certaine aux mécanismes de CSC. Mais, même quantifié pour l'ensemble de ces matériaux, il ne permet pas à lui seul d'expliquer le mécanisme de CSC et les différences de sensibilité à la CSC de l'ensemble des alliages base Ni.

III.2 Effets des sollicitations mécaniques sur la sensibilité à la CSC des alliages d'étude en milieu primaire

Comme mentionné précédemment, Le phénomène CSC résulte du couplage entre l'endommagement lié aux interactions matériaux/environnement et des sollicitations mécaniques. L'effet de l'environnement venant d'être abordé, il convient de préciser la contribution des sollicitations mécaniques dans les mécanismes de CSC.

III.2.1 Effets de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la CSC

Parmi les paramètres mécaniques mis en jeu, les essais de traction lente en milieu primaire sur éprouvettes embouties en V ont principalement permis de mettre en avant le rôle de la vitesse de sollicitation sur la sensibilité des alliages à la CSC. En effet, la connaissance, par le biais d'approches analytiques et numériques, de la localisation de la déformation, de la vitesse initiale de déformation imposée dans le fond du V et de son évolution au cours du temps rend compte de l'utilité d'une telle géométrie dans ce genre d'investigation.

III.2.1.1 Dépendance à la vitesse initiale de la résistance à la CSC

La Figure 51(a) illustre les résultats des essais de traction lente en milieu primaire REP à 350°C sur éprouvettes embouties en V pour l'ensemble des alliages d'étude. L'indice de sensibilité à l'amorçage décrit dans le paragraphe II.2.2 y est reporté en fonction de la vitesse initiale de déformation équivalente totale calculée en fond de V par l'approche analytique élastique mentionnée au paragraphe II.2.1.

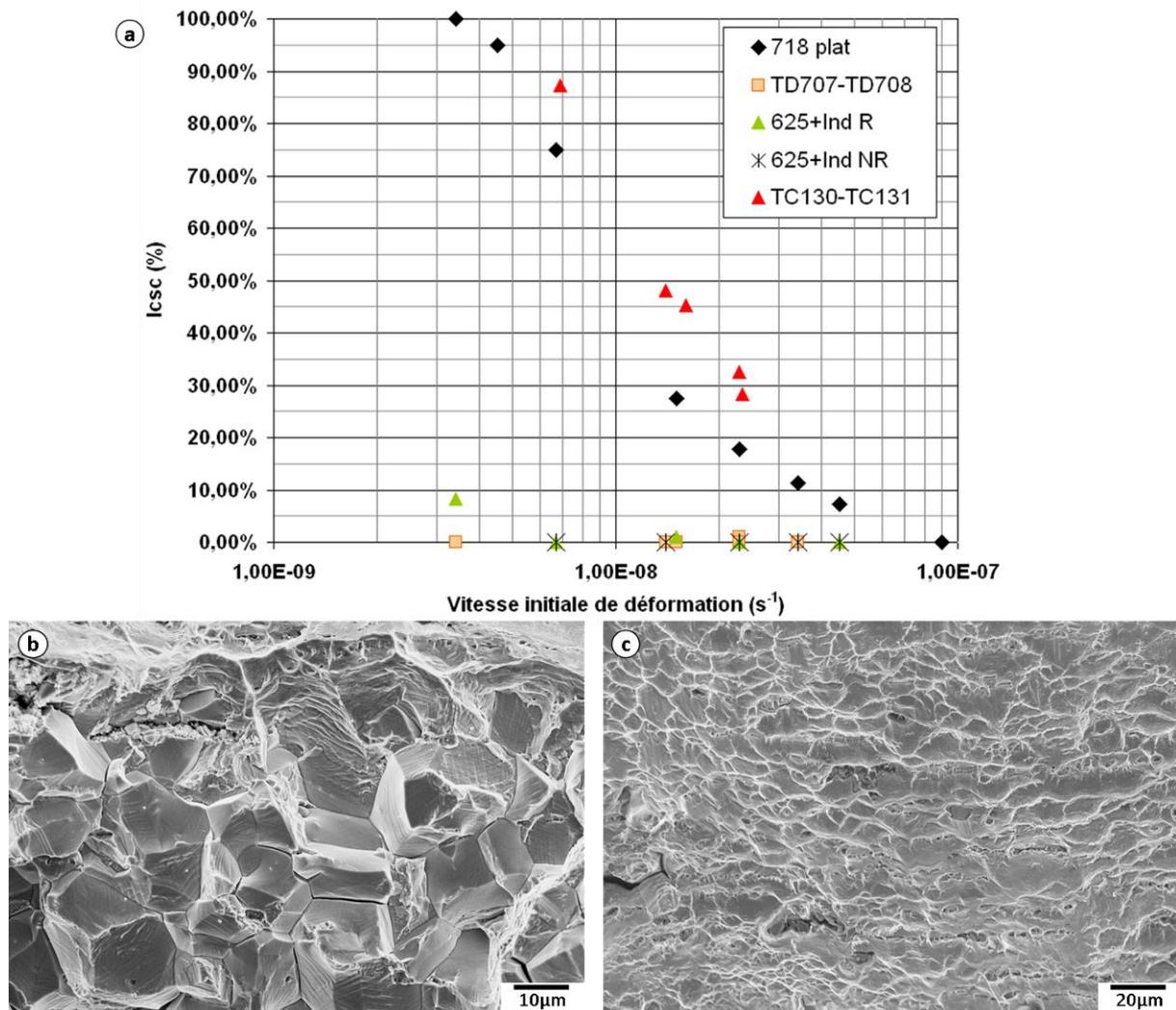


Figure 51. Evolution de la sensibilité à l'amorçage des alliages d'étude en fonction de la vitesse de déformation équivalente totale imposée initialement en fond de V (a) et détails représentatifs des faciès de rupture obtenus après traction lente en milieu primaire simulé à $2,1 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ pour l'alliage 718 (b) et pour les coulées TD707-TD708 (c).

L'ensemble des essais réalisés sur l'alliage 718 a permis de démontrer que la vitesse de déformation maximale pour que de la fissuration intergranulaire fragile se développe (Figure 51(b)), est aux alentours de $1.10^{-7}s^{-1}$. L'existence d'une telle valeur seuil est liée à la nature même des phénomènes de CSC. En effet, si la vitesse de sollicitation est trop rapide, seule la mécanique contribue à la rupture de l'éprouvette ; la cinétique d'endommagement liée au milieu est trop lente pour générer de la rupture intergranulaire fragile. Ces résultats montrent également que plus la vitesse de déformation décroît, plus les zones intergranulaires fragiles sur les faciès de rupture sont nombreuses et étendues, et par conséquent, plus le phénomène de fissuration intergranulaire est exacerbé.

Une dépendance similaire à la vitesse peut être notée pour les coulées TC130-TC131. Toutefois, ces coulées ont des indices de sensibilité plus élevés et suggèrent une vitesse critique supérieure à $1.10^{-7}s^{-1}$. A l'opposé, pour l'alliage 625+Ind, cette vitesse critique est de l'ordre de $5.10^{-9}s^{-1}$, conférant à cet alliage un domaine plus large de résistance aux phénomènes de CSC.

Enfin, pour l'ensemble des vitesses initiales testées, les faciès de rupture des coulées TD707-TD708 sont totalement transgranulaires ductiles (Figure 51(c)) et les éprouvettes se sont totalement dépliées au cours de l'essai. Pour la plus basse vitesse testée $3,2.10^{-9}s^{-1}$, l'observation post-mortem du fût d'éprouvette a mis en évidence la présence de nombreuses fissures dans la zone intrados en fond de V qui n'ont cependant pas propagé ou conduit à la rupture (Figure 52). Cette remarque met en évidence une des limites de la détermination de l'indice de fragilité utilisé dans cette étude.



Figure 52. Etat de la zone préablement emboutie en V après rupture de l'éprouvette en dehors du V. Essai de traction lente conduit à une vitesse initiale locale de $3,2.10^{-9}s^{-1}$ sur l'alliage TD707.

Dans les conditions expérimentales explorées au cours de l'étude, les coulées TD707-TD708 sont les moins sensibles aux phénomènes de CSC, suivies par la coulée 625+IndR et 625+IndNR. Cependant, bien que ces résultats établis à partir des vitesses initiales en fond de V soient instructifs, il n'est pas évident que l'amorçage de fissures se produise à cette vitesse. En effet, les vitesses indiquées sur la Figure 51 sont les vitesses de déformation équivalente totale en fond de V et sont valables uniquement pour les faibles degrés d'ouverture du V. Dès que le V s'ouvre, la vitesse en fond de V augmente et le protocole expérimentale ne permet pas de suivre cet évolution ni de détecter quand l'endommagement s'amorce. Ces résultats doivent donc être complétés par une étude du comportement mécanique de l'éprouvette en V lors des essais de traction dans le but de mieux appréhender l'évolution du chargement mécanique du fond de V au cours des essais.

III.2.1.2 Evolutions de la déformation et de la vitesse de déformation en cours d'essai

En s'appuyant sur la modélisation en éléments finis présentée en II., la distribution des contraintes et des déformations dans la totalité du V a été calculée pas à pas jusqu'à une ouverture correspondant à un chargement de 250N. La Figure 53 représente l'évolution de la déformation en apex du V en fonction de l'ouverture du V dans le cas de l'alliage 718.

Pour les premiers stades d'ouverture, la contribution à la déformation est essentiellement d'origine élastique ce qui valide l'approche analytique. A partir de 0,2mm (40N) d'ouverture, la plastification du V débute. Cette plastification entraîne une forte localisation de la déformation qui se traduit par une rapide augmentation de la déformation locale. A partir de 0,3mm (70N) d'ouverture, la contribution de la déformation plastique devient supérieure à la contribution élastique.

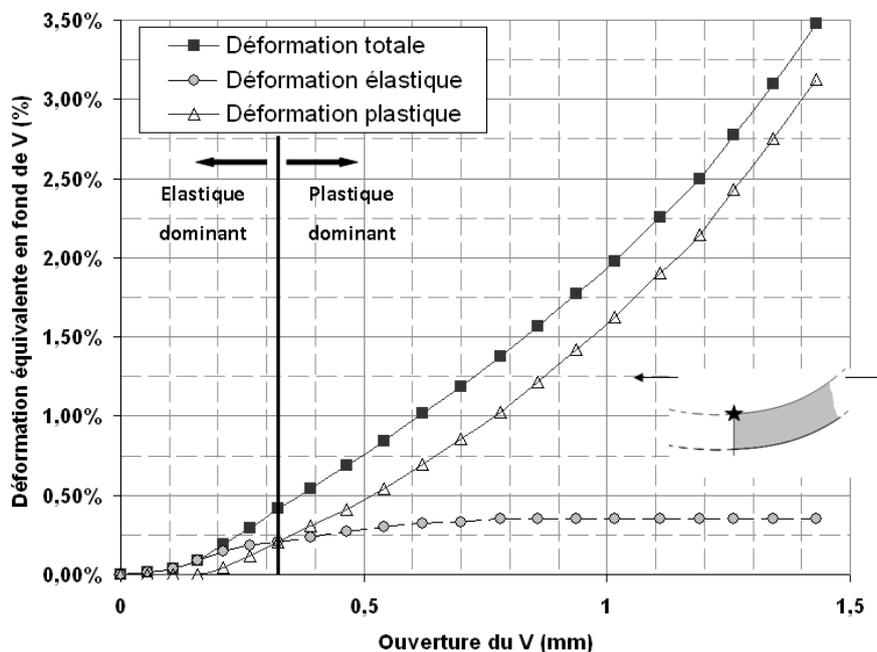


Figure 53. Calcul de l'évolution de la déformation équivalente en termes de déformation totale, déformation élastique et déformation plastique en pointe de V au cours d'un essai de traction.

A partir des tenseurs de déformation ainsi calculés et des données expérimentales macroscopiques, les vitesses locales de déformation ont pu être déduites à chaque instant de l'ouverture du V. La Figure 54 représente, pour les trois lois de modélisation (noire : alliages 718, TC130-TC131, 625+IndNR ; orange : coulées TD707-TD708 ; et verte : coulée 625+IndR), l'évolution de la vitesse locale de déformation en pointe de V lors d'un essai de traction réalisé à une vitesse de déplacement de 21,6 μ m/h en fonction de l'ouverture du V.

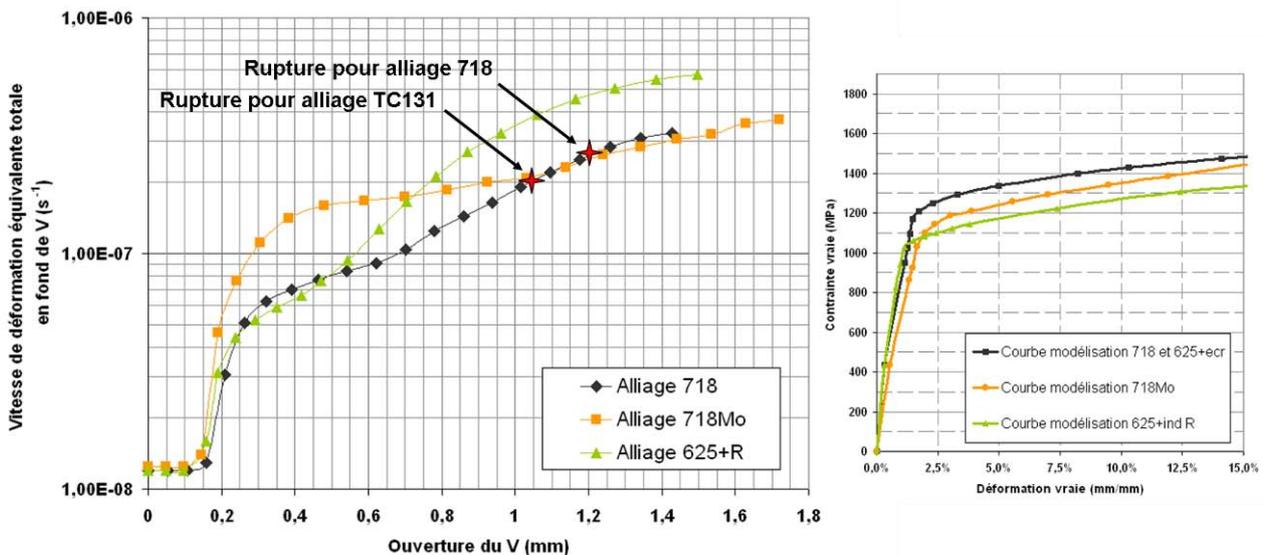


Figure 54. Calcul de l'évolution de la vitesse de déformation équivalente totale en fond de V pour les trois lois de comportement lors d'un essai de traction conduit à une vitesse de déplacement de 21,6µm/h.

Pour les trois comportements mécaniques, l'évolution de la vitesse de déformation suit une même tendance :

- Lors du chargement, tant que l'ouverture angulaire entre les bras du V reste faible, les vitesses locales de déformation calculées correspondent aux vitesses estimées par l'approche analytique (élasticité dominante).
- Dès que la contribution de la déformation plastique n'est plus négligeable, l'approche analytique n'est plus à même de décrire le comportement du V. En effet, à la suite du premier palier, les vitesses locales de déformation évoluent très rapidement. L'apparition de la plasticité entraîne une augmentation très brusque de la vitesse locale. Ce régime indique la transition entre le régime dépendant de la géométrie et celui dépendant de la localisation de la plasticité.
- Dès que la contribution de la plasticité devient supérieure à la contribution élastique, la répartition (localisation) de la déformation contrôle le processus de dépliage du V ce qui se traduit ici par le changement de pente.
- A partir d'un certain degré d'ouverture, plus le V va s'ouvrir et plus la plasticité va s'étendre du fond du V vers les bras. La vitesse locale atteindra alors de manière asymptotique la vitesse de déformation relative à celle d'une éprouvette plate testée avec la même vitesse de déplacement imposée (ici $6 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$).

Cette tendance globale dont l'exécution des différentes étapes est plus ou moins précipitée en fonction des différences de lois de comportement des alliages testés. En effet, le trajet de chargement effectif du fond du V dépend fortement de la courbe élastoplastique du matériau de sa limite d'élasticité d'une part mais aussi de sa tendance à l'écrouissage. L'alliage 718 qui a la limite d'élasticité la plus élevée des trois matériaux testés, va localiser moins rapidement la déformation en fond de V contrairement à l'alliage 625+IndR dont la limite d'élasticité est plus faible et dont la vitesse de déformation totale équivalente en fond de V va rapidement augmenter. Pour les coulées TD707-TD708, l'augmentation de vitesse de déformation suite à l'apparition de la déformation plastique est bien plus importante (une

décade) que pour les autres alliages (une demi-décade), s'ensuit une vitesse qui évolue lors de la localisation plus lentement que pour les autres alliages. Ce comportement différent peut être assimilé à la différence de comportement élastique et d'écrouissage entre les alliages TD707-TD708 et les autres alliages. Ainsi, ces différences de chargement liées à cette dépendance doivent être prises en compte dans le dépouillement de tels essais car finalement pour deux matériaux différents testés dans les mêmes conditions expérimentales, les zones en fond de V de chacun ne suivront pas le même historique de chargement mécanique.

Afin de compléter ces résultats, les ouvertures à rupture de l'ensemble des essais conduits à $21,6\mu\text{m/h}$ ont été mesurées au microscope optique. Cette mesure a été ensuite réévaluée en prenant en compte la contribution élastique à l'ouverture (estimée par calcul EF). Les étoiles rouges reportées sur la Figure 54 correspondent à l'ouverture post-mortem des essais de traction sur l'alliage 718 et sur les coulées TC130-TC131, les autres coulées pour cette condition d'essai n'ayant pas montré de sensibilité à la CSC. Pour de telles conditions expérimentales, ces ouvertures sont bien supérieures au domaine de validité de l'approche analytique, et au vu de la spécificité du chargement mécanique de la zone en fond de V, des essais interrompus en association avec le calcul EF, permettrait de mieux cerner l'impact de ces chargements sur l'amorçage de fissures.

III.2.1.3 Dépendance à la vitesse de sollicitation du chargement mécanique en termes de déformation et de vitesse de déformation

Précédemment, la dépendance du trajet de chargement mécanique de la pointe de V aux propriétés mécaniques du matériau testé a été mise en avant. Afin de pouvoir compléter l'analyse de l'impact du trajet de chargement mécanique sur la sensibilité à la fissuration, il convient d'étudier la dépendance de celui-ci vis-à-vis de la vitesse de sollicitation. Pour cela, pour différentes vitesses de sollicitation, les courbes calculées pour l'alliage 718 représentant l'évolution des vitesses locales de déformation en fonction de l'ouverture du V, ainsi que les ouvertures post-mortem des essais sur les alliages TC130-TC131 et l'alliage 718 (rouge : présence de zone de rupture intergranulaire en fond de V, vert : rupture hors fond de V totalement ductile) ont été reportées sur la Figure 55. La ligne verte correspond, quant à elle, à un essai de traction lente sur éprouvette plate en milieu primaire réalisé par Spilmont sur feuillard de 718. L'analyse du faciès de rupture d'une telle éprouvette s'est résumée à un faciès purement ductile. Ainsi cette vitesse de 5.10^{-7}s^{-1} n'est pas assez faible pour provoquer de l'amorçage de fissure de CSC sur éprouvette plate. Cette vitesse peut tout de même servir de référence. En effet, toute vitesse supérieure à cette dernière n'entraînera pas de fissuration intergranulaire.

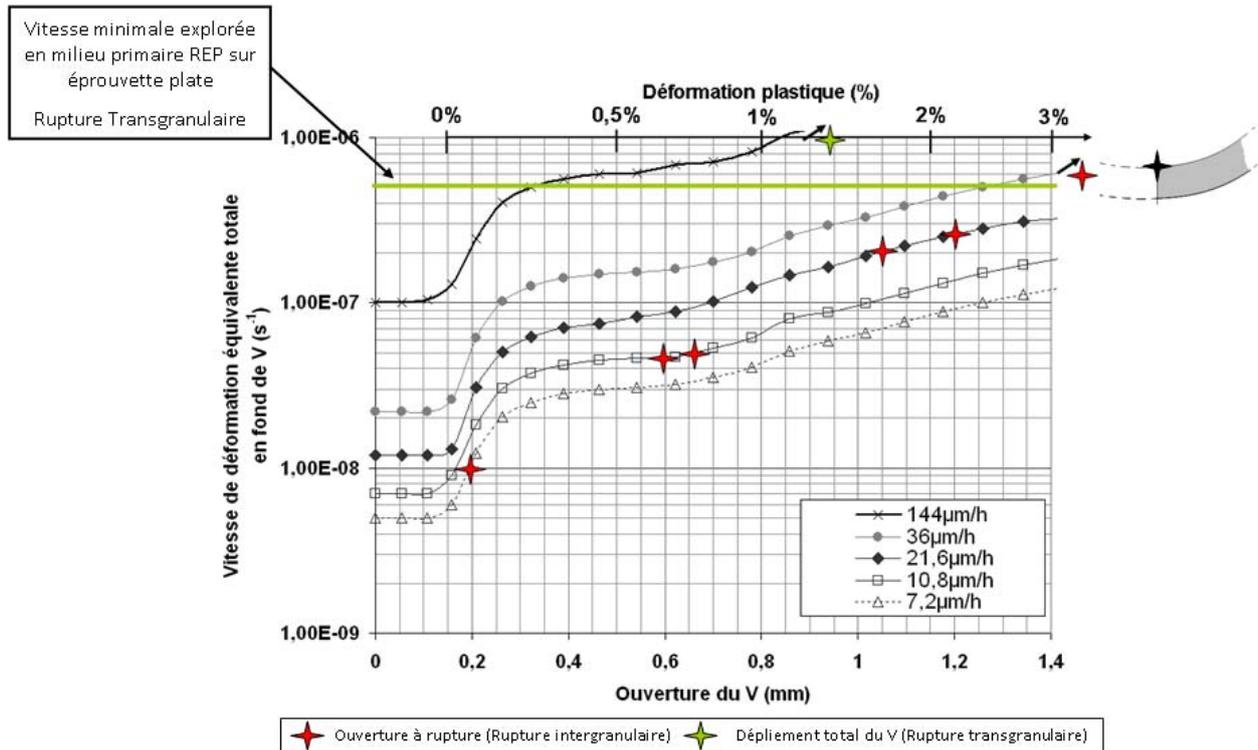


Figure 55. calcul de l'évolution de la vitesse de déformation équivalente totale en fond de V pour la loi de comportement modélisant l'alliage 718 et les alliages 625+ écrouis en fonction de la vitesse de déplacement imposée lors d'un essai de traction.

Pour l'essai conduit à une vitesse de $7,2\mu\text{m/h}$, la rupture de l'éprouvette a été observée juste après le palier de vitesse initiale et de ce fait la vitesse d'amorçage de fissures peut être confondue avec la vitesse initiale, tandis que pour les essais conduits à des vitesses de sollicitation supérieures, la rupture a été observée pour des ouvertures supposant des contributions plastiques plus importantes, et correspondant ainsi à des vitesses en fond de V bien plus élevées que la vitesse initiale calculée. De plus, si on compare l'essai conduit à $36\mu\text{m/h}$ avec un essai conduit à $144\mu\text{m/h}$, 2 essais pour lesquels les vitesses initiales sont inférieures à la vitesse de déformation de 5.10^{-7}s^{-1} et pour lesquels la rupture est détectée pour des vitesses supérieures à la vitesse de référence : le premier présente un faciès de rupture comportant des zones intergranulaires fragiles tandis que le second présente un faciès purement ductile. De l'ensemble de ces résultats deux interprétations peuvent être proposées. La première est que plus la vitesse de sollicitation diminue, plus les ouvertures à rupture sont faibles et l'amorçage précoce. Ainsi dans ces conditions de rupture à faible degré d'ouverture du V, la vitesse initiale de déformation calculée peut être assimilée comme étant la vitesse réelle de déformation dans la zone d'amorçage. Deuxièmement, le mode de rupture pour lequel la fissuration est détectée alors que la vitesse de déformation est supposée non sensibilisante, va dépendre de la vitesse de déformation initiale et de l'histoire de chargement mécanique en fond de V. L'origine de ces relations entre vitesses de sollicitation, ouvertures à rupture et modes de rupture se trouve, à n'en pas douter, dans la complexité des trajets de chargement mécanique suivis en fond de V. Il faut cependant approfondir ces études expérimentales et les calculs numériques afin de mieux cerner les conditions d'amorçage.

En Conclusion :

L'étude du comportement mécanique du V a permis de mettre en évidence que la zone en apex du V suit un trajet de chargement, en termes de vitesses locales de déformation, qui varie beaucoup au cours du dépliage du V. De plus, pour la même vitesse de déplacement imposée (c'est-à-dire pour la même vitesse de déformation initiale), la zone en apex du V ne suit pas le même trajet de chargement mécanique en fonction de la loi de comportement de l'alliage étudié. Ces deux observations concluent de manière assez prévisible sur la nécessité de bien connaître les trajets de chargement lors de l'utilisation d'une telle géométrie d'éprouvette pour l'étude de la CSC et suggèrent l'intervention d'un autre paramètre conjoint à la vitesse de déformation dans le mécanisme de CSC.

III.2.2 Effets du mode de déformation et de la déformation plastique sur la sensibilité à la CSC

Une façon de comprendre la dépendance des phénomènes de CSC à la vitesse de sollicitation est liée à la nécessité d'invoquer un équilibre entre les cinétiques d'endommagements environnementaux et d'endommagement mécanique propice à la fissuration par CSC. Cependant, l'effet de la vitesse de sollicitation peut être également mis en relation avec la sensibilité des alliages base Ni vis-à-vis de la vitesse de déformation et à leur tendance au vieillissement dynamique.

Dans un large domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 700°C, les alliages de cette étude sont réputés sensibles aux phénomènes de vieillissement dynamique (Dynamic Strain Ageing- DSA) et dans certains cas aux phénomènes Portevin-le-Châtelier(PLC). Lors de leur écoulement plastique, la sensibilité à la vitesse de déformation de ces alliages est nulle ou décroît (phénomène de vieillissement dynamique), jusqu'à devenir négative. Dès qu'elle devient négative, des instabilités périodiques apparaissent lors de l'écoulement plastique. Ces instabilités sont caractéristiques de l'effet Portevin-Le-Châtelier. [KUBI-91]

Ces modes particuliers de déformation apparaissent couramment dans les alliages métalliques qu'ils soient en solution solide ou durci par précipitation. L'origine de ces modes de déformation est supposée résulter d'un processus d'interaction entre les dislocations mobiles et les atomes en solution de type trainage visqueux ou de type ancrage/désancrage. Bien que d'origine commune, les mécanismes de ces interactions ainsi que la nature des atomes mis en jeu dépendent tout de même de nombreux paramètres comme la nature de l'alliage et son état microstructural. Dans le cas des alliages d'étude, les principaux éléments à considérer pour expliquer ce comportement sont les atomes interstitiels tels que C, N, O et H et leurs actions sur la mobilité des dislocations dans des alliages réputés localiser la déformation.

Dans le cadre de cette étude, seules les interactions entre ces modes de déformation et la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement seront abordées. Toutefois, le lecteur désirent de plus amples informations sur le sujet pourra s'intéresser aux travaux de Rodriguez [RODR-84], Kubin et Estrin [KUBI-90], [KUBI-91], Hähner [HAHN-96a], [HAHN-96b], Benallal [BENA-06] ainsi que Ananthakrishna [ANAN-07], qui ont compilé un grand nombre de modélisations et de nombreux résultats expérimentaux, afin d'expliquer et d'interpréter les manifestations et les causes des phénomènes de vieillissement dynamique et de PLC.

III.2.2.1 Analogie de comportement entre des essais en milieu primaire à 350°C et des essais sous air à 650°C

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est important de savoir que pour des raisons de faisabilité, de temps et de coût d'essai, la plupart des résultats obtenus dans cette partie provient d'essais de traction sous air pour des températures allant de 400°C à 700°C. Cependant, si les précautions d'usage sont prises, l'ensemble de ces résultats est transposable au comportement de ces alliages en milieu REP [GARA-04].

En effet, comme évoqué dans le paragraphe II.3.2, Deleume [DELE-07a] au cours de sa thèse, a mis en évidence pour neuf coulées différentes d'alliage 718 une analogie entre les faciès de rupture observés suite à des essais de traction sous air à 650°C et ceux obtenus suite à des essais en milieu REP simulé à 350°C sur l'alliage 718. Il va même jusqu'à trouver des conditions d'essai qui permettent d'obtenir le même taux de dommage intergranulaire sur le faciès d'une éprouvette plate testée en traction à 650°C/10⁻³s⁻¹ que sur celui d'une éprouvette emboutie en V testée en traction en milieu primaire 350°C/2.10⁻⁸s⁻¹. Bien que cette analogie s'appuie sur une hypothèse faite sur un endommagement équivalent en termes de mécanismes de fissuration, elle permet d'étudier le rôle des différentes conditions d'essai sur les mécanismes de fragilisation assistée par l'environnement.

Il est important de noter que cette analogie de comportement établie par Deleume n'est avérée que pour l'alliage 718. Le Tableau 17 illustrant les indices de sensibilité établis pour chaque cas, montre en effet que pour les alliages d'étude, autres que l'alliage 718, les conditions expérimentales, mentionnées au paragraphe II.3.2, ne permettent pas d'avoir la même relation d'équivalence entre les essais en milieu primaire et les essais réalisés sous air. La principale raison de cette différence de sensibilité pour les alliages TD707-TD708, les alliages TC130-TC131 et les alliages 625+Ind provient de l'évolution des propriétés mécaniques de ces alliages entre 350°C et 650°C, contrairement à l'alliage 718 pour lequel les propriétés mécaniques diffèrent peu. Ainsi si le chargement mécanique est différent entre un essai sous air et un essai en milieu primaire REP, il semble logique qu'il ne puisse pas y avoir une équivalence d'endommagement.

	718	TD707-TD708	625+NR	625+R	TC130-TC131
I _{CSC} (350°C/REP/2.10 ⁻⁸ s ⁻¹)	27,3%	0%	0%	0%	34%
I _{fissuration intergranulaire} (650°C/Air/10 ⁻³ s ⁻¹)	27,6%	15,2%	1%	7,5%	8,4%

Tableau 17. Indices moyens de sensibilité à la fissuration intergranulaire des alliages d'étude pour des essais conduits sur éprouvette en V en milieu primaire REP (350°C/2.10⁻⁸s⁻¹) et pour des essais sur éprouvettes plates sous air (650°C/10⁻³s⁻¹).

III.2.2.2 Interactions entre les modes de déformation et la sensibilité à la CSC

De récents travaux [FOUR-01], [GARA-04], [DELE-07a], [GARA-08], [TERO-08] sur le phénomène de fissuration assistée par l'oxydation de l'alliage 718, ont démontré que lors de tests de traction sous air réalisés dans un domaine de température de 400°C-600°C et dans une gamme de vitesse de déformation de 5.10⁻⁷s⁻¹-1.10⁻¹s⁻¹, l'absence de zone fragile intergranulaire sur les faciès de rupture correspond systématiquement à l'occurrence du phénomène Portevin-Le-Châtelier. A l'inverse, l'absence d'instabilité plastique lors de l'écoulement se traduit par l'apparition sur le faciès de zones intergranulaires fragiles. Ces mêmes tests effectués sous atmosphère inerte ont montré systématiquement un faciès

ductile entièrement transgranulaire et ce, quel que soit le mode de déformation plastique, indiquant ainsi la nécessité d'un environnement agressif pour induire une fissuration fragile.

Au vu d'une telle corrélation entre les phénomènes d'écoulement plastique et les modes de rupture propres à la fissuration assistée par l'oxydation, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour comprendre son origine. Fournier *et al.* [FOUR-01], ont suggéré que la corrélation entre la disparition du caractère intergranulaire du faciès de rupture et l'occurrence d'instabilités PLC est liée à la forte localisation de la déformation dans les bandes de PLC qui confère un caractère ductile à la rupture et arrête la propagation d'une fissure amorcée par l'oxydation sous air lors de son passage. Garat *et al.* [GARA-08], ont établi à partir de nouveaux essais et de la littérature, une carte expérimentale incluant les modes de déformation (DSA-PLC) et les modes de rupture pour une grande gamme de vitesse de déformation et de température (Figure 56). D'après ces résultats, ils suggèrent alors que si un niveau critique de contrainte est atteint localement, il va favoriser l'apparition des instabilités plastiques dans cette zone. Ces instabilités sont supposées alors relaxer les contraintes locales présentes aux joints de grain ou en pointe d'un défaut se propageant, et prévenir ainsi respectivement de l'amorçage ou de la propagation de défauts.

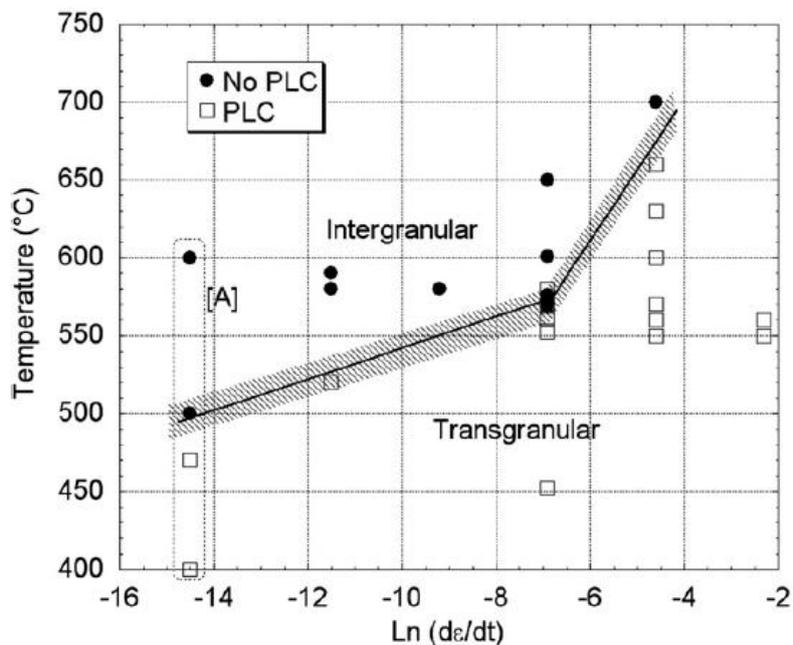


Figure 56. Cartographie expérimentale des modes de déformation et des modes de rupture de l'alliage 718 dans le domaine de température 400-700°C sous air [GARA-08].

D'un autre point de vue, l'alliage 718 est connu pour localiser très fortement la déformation à l'échelle du polycristal menant à la création de nombreuses incompatibilités de déformation et à une hétérogénéité de déformation grain à grain. Deleume [DELE-07a] propose alors que ces zones de très fortes hétérogénéités de déformation sont les sites de départ des bandes d'instabilités plastiques et que le passage de ces dernières va avoir alors tendance à décharger ces zones. Enfin, si ces zones sont considérées en subsurface comme étant propices à l'oxydation, l'occurrence du phénomène PLC dans ces mêmes zones éviterait le phénomène de fissuration intergranulaire.

Une dernière suggestion de nature plutôt chimique a été proposée [DELE-07a], [TERO-08]. Elle repose sur les différents mécanismes de transport des éléments interstitiels respectifs au vieillissement dynamique ou aux instabilités PLC. Si l'alliage est sollicité dans le

domaine du vieillissement dynamique, un mécanisme de drainage visqueux des interstitiels vers les joints de grain peut être pris en considération lors de la déformation. Le phénomène de pénétration intergranulaire, ci-dessus présenté, peut alors interagir avec cet enrichissement en interstitiels, d'où la possibilité accrue de réactions décohésives aux joints de grains. En combinant cette tendance à la décohésion des joints de grains et la présence de zones de forte localisation de la contrainte, la fissuration intergranulaire est fortement favorisée. A l'inverse, les instabilités plastiques sont supposées ne pas permettre par nature un tel enrichissement du joint de grain ou du moins ne pas générer un enrichissement suffisant avec une cinétique compatible avec les phénomènes d'endommagement dû au milieu, d'où une rupture ductile. Un poids important dans le mécanisme de corrosion sous contrainte de l'alliage 718 est alors accordé aux espèces interstitielles et à leur participation aussi bien au niveau des modes de déformation qu'au niveau des modes de rupture. Afin de mettre plus en avant le rôle de ces éléments interstitiels, des essais conduits dans les mêmes conditions que ceux de Garat *et al.* [GARA-04], ont été réalisés sur un alliage 718 dont la teneur en éléments interstitiels a été réduite par traitement thermique. De ces essais, deux faits expérimentaux peuvent être notés. Premièrement, pour une faible teneur en éléments interstitiels l'alliage 718 possède toujours un domaine de vitesse de déformation pour lequel le phénomène PLC est observable. Deuxièmement, quel que soit le mode de déformation DSA ou PLC, un alliage à faible teneur en éléments interstitiels ne présente jamais de zone intergranulaire fragile sur le faciès de rupture. Ces expériences semblent indiquer alors le rôle fragilisant des espèces interstitielles, mais nécessiteraient d'être approfondies.

Enfin, l'ensemble des alliages de cette étude est susceptible de générer pour les températures de service REP et pour un certain domaine de vitesse des instabilités plastiques (pour l'alliage X750 des essais ont montré l'occurrence du PLC pour des vitesses de l'ordre de $5.10^{-7}s^{-1}$). Il est donc possible de supposer que des mécanismes de prévention ou d'amorçage similaire à ceux présentés dans ce paragraphe peuvent intervenir lors de leur utilisation.

III.2.2.3 Notion de cumul d'endommagement avant amorçage

L'étude de la dépendance à la vitesse de déformation de la sensibilité à la CSC des alliages base Ni a montré l'existence d'un domaine de vitesse de déformation favorable à la fissuration intergranulaire qui pourrait être défini comme étant l'intersection du domaine de vitesse en accord avec les cinétiques de dégradation environnementale et du domaine de vitesse ne provoquant pas d'instabilité PLC. Toutefois, si on se réfère aux résultats des essais sur éprouvette en V, la définition du domaine de sensibilité telle qu'adoptée précédemment ne suffit pas à caractériser totalement le rôle du chargement mécanique sur l'amorçage de la fissuration intergranulaire. En effet, un tel domaine n'est pas à même d'expliquer alors les différences de mode de rupture entre un essai conduit à $36\mu m/h$ avec un essai conduit à $144\mu m/h$, ainsi que les différences d'ouverture à rupture en relation avec les vitesses de sollicitation. Un autre paramètre doit alors intervenir pour provoquer l'amorçage.

Afin de déterminer ce paramètre, Ter-ovanessian *et al.* [TERO-10], [TERO-11], ont complété les résultats de Garat *et al.* en effectuant des essais interrompus sur éprouvettes plates et sur éprouvettes embouties en V dans la gamme de température 500-700°C. Les résultats provenant des essais interrompus sur éprouvettes plates issues de feuillard ont montré que l'amorçage de fissuration pour une vitesse donnée n'était effectif que si une valeur de déformation plastique critique était cumulée. La Figure 57 représente une carte expérimentale incluant les modes de déformation (DSA-PLC), modes de fracture et les

déformations plastiques cumulées nécessaires à l'amorçage de fissure. Il est important de noter alors que cette valeur critique dépend alors de la vitesse de déformation et que plus la vitesse est lente moins le cumul de déformation plastique est nécessaire.

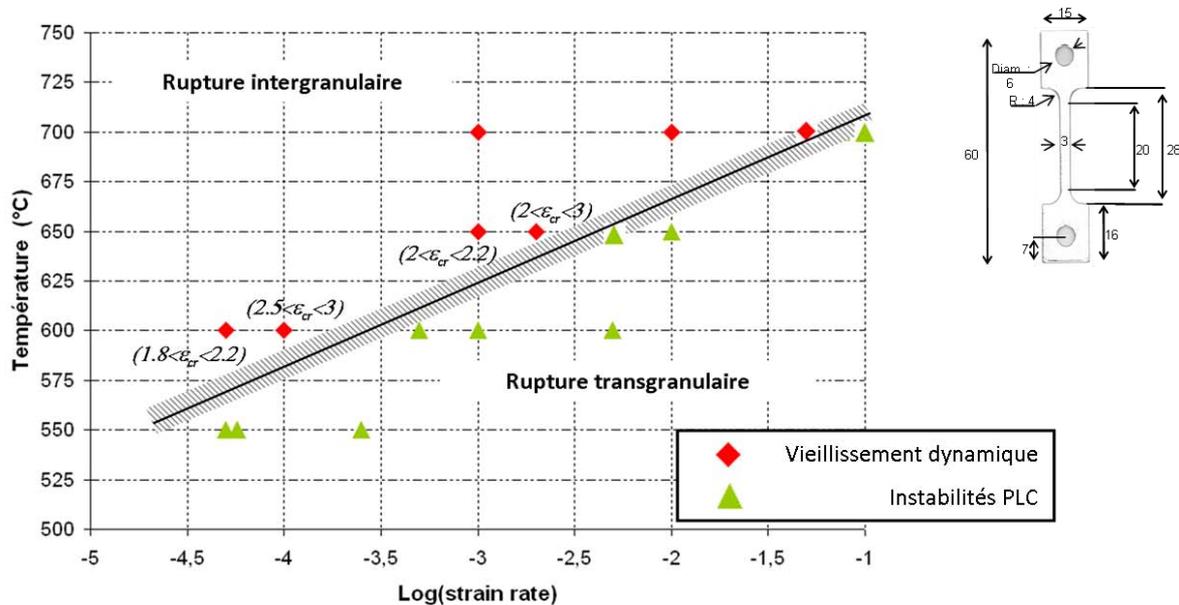


Figure 57. Cartographie expérimentale des modes de déformation et des modes de rupture de l'alliage 718 dans le domaine de température 550-700°C, établie à partir d'éprouvettes plates issues de feuillard. La déformation plastique cumulée nécessaire à l'amorçage de fissuration intergranulaire est reportée en italique [TERO-11].

Ayant mis en évidence l'existence de ces deux conditions nécessaires à l'amorçage de fissure sur éprouvettes plates, Ter-ovanessian *et al.* [TERO-10], [TERO-11], ont par la suite confronté celles-ci à l'historique de chargement mécanique d'éprouvettes embouties en V. Ces essais sur éprouvettes en V, complétés par un calcul EF, ont montré que, bien que la vitesse initiale de déformation de l'éprouvette en V soit incluse dans le domaine de vieillissement dynamique (DSA), la rupture finale peut être ductile du fait de l'évolution trop rapide des vitesses en pointe de V et du non cumul de la déformation plastique critique à l'amorçage pour les vitesses fragilisantes. Ainsi, si à un endroit du V, la déformation plastique critique est atteinte pour la vitesse correspondante, alors la fissure s'amorcera dans cette zone. Un intérêt majeur de cette approche est d'avoir ainsi mis en évidence qu'en fonction du trajet de chargement, dépendant de l'emplacement dans le V et de la vitesse de sollicitation, les conditions d'amorçage peuvent être remplies localement au cours du dépliage et que la simulation des trajets locaux par EF permet de repérer les zones potentiellement sensible à l'amorçage.

Afin de s'assurer de la légitimité de cette notion de cumul de déformation plastique face à un effet temporel dû à la vitesse de sollicitation, des essais avec différents maintiens en force ont été réalisés et ont montré que ces paliers n'influençaient pas les résultats précédents, supposant ainsi que le cumul d'endommagement ne pouvait pas être d'origine diffusionnelle ou temporelle.

Ces résultats obtenus dans la gamme de température 500-700°C, concordent avec les résultats présentés sur la Figure 55 et permettent d'expliquer l'évolution des ouvertures post-mortem en fonction des vitesses de déformation. De plus, ils permettent également de justifier les différences de mode de rupture entre l'essai conduit à 36µm/h et celui conduit à 144µm/h. Toutefois, le manque d'informations sur les vitesses limites et sur la déformation

critique nécessaire à 350°C en milieu REP, ne nous permet pas d'aller jusqu'à la prévision de localisation de l'endommagement par calcul EF.

La notion de déformation plastique critique, dépendant de la vitesse de sollicitation et probablement de l'alliage, associée aux différences de trajets de chargement lors du dépliage du V pour les différents alliages de cette étude peut intervenir dans l'estimation de la sensibilité à la CSC et met en avant qu'une étude plus poussée du comportement de chaque alliage est nécessaire.

En Conclusion :

Deux paramètres mécaniques semblent intervenir de manière non négligeable dans le processus d'endommagement par CSC : la vitesse de déformation et le cumul de déformation plastique.

Dans cette étude, il a été montré que le rôle de la vitesse de déformation pouvait être double, un premier lié aux compatibilités des différents processus d'endommagement et le second lié aux modes de déformation impliqués lors des sollicitations.

S'ajoute à cette dépendance à la vitesse de sollicitation, la dépendance à un cumul de déformation plastique nécessaire à l'amorçage de fissuration et qui dépend lui aussi de la vitesse de déformation. L'accès à l'ensemble de ces couples vitesses de déformation/déformation cumulée critique semble être un outil adéquat pour la prévision d'endommagement des structures.

Cependant, bien que ces deux facteurs mécaniques semblent déterminants dans le processus de CSC, il est important de noter qu'ils dépendent du matériau testé que ce soit en termes de propriétés mécaniques ou de microstructure.

III.3 Facteurs microstructuraux agissant sur la sensibilité à la CSC des alliages d'étude en milieu primaire

L'accent a été mis précédemment sur le rôle du chargement mécanique local sur la tenue à la CSC des alliages d'étude. Il est utile de le compléter en s'attardant sur l'étude du rôle de facteurs d'origine microstructurale ou chimique qui peuvent agir sur des échelles similaires et de manière aussi discriminante. Un premier aperçu du rôle de la chimie ou de la microstructure a été évoqué lors de l'étude du comportement en corrosion des alliages d'étude. Il convient ici d'approfondir le rôle de certains de ces paramètres tels que l'écroissage et la présence de phases secondaires sur le comportement en CSC.

III.3.1 Effets de l'écroissage

Le rôle de l'écroissage qu'il soit considéré dans la masse ou uniquement sur une couche superficielle est souvent ambigu et dépend du matériau base Ni étudié.

Tsubota *et al.* [TSUB-89], dans leurs travaux sur l'étude du comportement de l'alliage 718 dans de l'eau à haute température (288°C) montrent que pour des taux d'écroissage compris entre 10 et 20%, les profondeurs de défauts de CSC sont plus faibles que celles d'un alliage juste vieilli ou d'un alliage écroui à taux plus élevé. Les mêmes travaux sur l'alliage X-750 n'amènent pas les mêmes conclusions. Il semblerait même qu'un pré-écrouissage de 10% maximiserait la sensibilité de cet alliage. Des résultats similaires sur l'alliage 600, ont été apportés par Yamazaki [YAMA-08] : Que l'écroissage soit de 8%, 20 ou 40%, le fait de pré-écrouir le matériau augmente les vitesses de propagation de fissure en CSC dans le milieu REP. Rebak et Szklarska-Smialowska [REBA-96] proposent que l'écroissage peut augmenter

localement l'activité du matériau et conduire non seulement à la formation d'un oxyde moins protecteur mais également à localiser la contrainte en pointe de défaut à cause d'une déformabilité grain à grain plus limitée. Andresen [ANDR-09], quant à lui, mentionne que la présence d'un pré-écrouissage va entraîner une augmentation de la vitesse de déformation en pointe de défaut et donc faciliter la propagation de celui-ci. L'augmentation de cette vitesse de déformation peut donc être liée à l'augmentation des cinétiques d'oxydation et de dégradation du film passif en pointe de fissure et ainsi induire une augmentation de la vitesse de propagation du défaut.

Si on en croit les résultats de Tsubota et plus récemment les résultats de Spilmont [SPIL-99b] et de Brucelle [BRUC-01], ces résultats obtenus sur l'alliage 600 et X-750 ne semblent pas s'adapter à l'alliage 718. En effet, dans leurs travaux respectifs, ils montrent qu'un écrouissage compris entre 10 et 16% n'avait pas d'effet aussi bien sur le comportement en corrosion en milieu primaire qu'en CSC de l'alliage 718. Dans cette étude, le comportement en corrosion et en CSC de l'alliage 625+Ind est identique dans les conditions expérimentales testées que ce soit pour l'état écroui+recuit ou pour l'état juste écroui 15%. Une explication sur cet effet réduit de l'écrouissage pour les alliages 718 et 625+ réside dans le fait que ces écrouissages ont été réalisés avant le traitement thermique de vieillissement (i.e. : dans un état métallurgique où la déformation est homogène) et qu'ils n'ont pas induit de dommages conséquents au niveau de la structure polycristalline. Par contre, il est possible que pour des taux de déformation plus importants, l'écrouissage soit fragilisant en accentuant les niveaux de contrainte grain à grain et ce même après le traitement de vieillissement. Une comparaison avec l'alliage 625+Ind non-écroui serait nécessaire pour mieux apprécier l'effet de l'écrouissage et du recuit sur la sensibilité de cet alliage à la CSC.

III.3.2 Effets des phases secondaires

Dans le chapitre I, l'ensemble des différentes phases présentes dans chacun des alliages d'étude a été inventorié. Comme évoqué dans ce même chapitre, la présence et la distribution de ces phases peut alors avoir un impact sur le comportement local en corrosion et en CSC de ces alliages. Afin de simplifier la discussion, le Tableau 18 compare l'ensemble des observations microstructurales réalisées avec les résultats des essais d'exposition statique et des essais de traction lente en milieu primaire conduits à $2.10^{-8}s^{-1}$.

	718	TD707-TD708	625+Ind	TC130-TC131
Tailles de grains	25-40 μm	25-40 μm	15-25 μm 30-50 μm	15-25 μm 30-50 μm >60 μm
Carbures Nb/Ti	Inter/intra	Inter/intra	Inter/intra	Inter/intra
Phase δ	traces	Inter Continue/discontinue Intra	Inter/intra	Inter/intra
Phases riches en Cr/Mo	-	-	Inter/intra	Inter continue/discontinue intra
Oxyde de Mg	-	-	-	intra
Profondeur affectée par le dommage intergranulaire	2-4 μm	4-8 μm	2-5 μm	>20 μm *
I _{csc} (350°C/REP/2. 10 ⁻⁸ s ⁻¹)	27,3%	0%	0%	34%

Tableau 18. Sensibilité à la pénétration intergranulaire et à la CSC en milieu primaire de REP en fonction des caractéristiques microstructurales des alliages de l'étude.

III.3.2.1 Phase delta

Dans l'industrie du nucléaire comme dans l'industrie aéronautique, la phase δ est toujours contrôlée avec beaucoup de précautions que ce soit pour son rôle en fluage à haute température, pour son action néfaste sur les propriétés mécaniques ou pour son action dans les mécanismes d'endommagement assisté par l'environnement.

Communément à 650°C, la phase δ est connue pour augmenter la ductilité de l'alliage 718 lors d'essai de fluage voire si sa précipitation et sa morphologie sont maîtrisées, augmenter la durée de vie en fluage [PEDR-82], [CHEN-97]. Toutefois si sa morphologie et sa distribution ne sont pas correctement contrôlées, elle est connue pour générer des chemins préférentiels de propagation de fissures pour des sollicitations en fatigue ou en fluage [PONN-01]. Certains travaux ont proposés également que l'oxydation de cette phase lorsqu'elle est intergranulaire pouvait faciliter la propagation de la fissuration assistée par l'environnement [MILL-00], [MILL-01], [WEI-09]. En effet, ces auteurs montrent que cette phase est facilement oxydable et que l'expansion due à cette oxydation peut générer de très forte contrainte intergranulaire. En milieu primaire REP, de récents travaux montrent que quelles que soient la morphologie et la localisation de la phase δ , celle-ci ne semble pas influencer le niveau de sensibilité de l'alliage 718 [DELE-08c]. Les résultats obtenus dans la présente étude sur les alliages TD707-TD708 montrent également que la présence de phase δ , qu'elle soit précipitée de manière continue ou discontinue le long des joints de grain, n'a pas affecté leur excellente tenue à la CSC dans le milieu REP. Toutefois, il est possible que la présence d'une telle phase au joint de grain modifie la chimie locale de celui-ci et modifie localement les profondeurs des pénétrations intergranulaires.

*L'origine de l'endommagement intergranulaire des coulées TC130-TC131 ne peut pas être reliée uniquement aux conséquences de l'exposition en milieu REP du fait d'un endommagement préexistant occasionné lors de l'élaboration.

III.3.2.2 Carbures

Les carbures ont souvent été suspectés comme étant néfastes à la tenue en environnement agressif des alliages base Ni. Dans la présente étude, deux types de carbures doivent être pris en compte les carbures de Nb (ou carbonitride Ti/Nb) pour l'ensemble des alliages testés et les carbures de Cr de type $Cr_{23}C_6$ pour les alliages 625+.

Les carbures de Nb et particulièrement les carbures superficiels ou les carbures intergranulaires sont réputés pour avoir un rôle dans les mécanismes d'amorçage de CSC (voir § I.1.9 et § I.2.1.2). Toutefois, Garat [GARA-04] a montré que bien que ces carbures constituent des zones de concentration de contrainte qui facilitent alors l'ouverture de joints, ils ne génèrent pas des défauts suffisants pour induire de la fissuration intergranulaire en milieu REP. Au vu des résultats de cette étude, et particulièrement ceux obtenus sur les coulées TD707-TD708, il est important de noter également que la présence de carbures intergranulaires en région subsurfacique peut favoriser l'oxydation du joint de grain et ainsi accentuer les profondeurs de pénétrations intergranulaires.

Les carbures $Cr_{23}C_6$ sont réputés préjudiciables pour la tenue à la corrosion intergranulaire et en CSC de certains alliages base Ni comme de certains aciers inoxydables utilisés en réacteur nucléaire [HALL-84], [HALL-85], [WAS-93]. Une précipitation intergranulaire discontinue de ces carbures entraîne souvent un appauvrissement local en Cr du joint de grain et de la matrice avoisinante, sensibilisant ainsi le joint de grain à l'oxydation intergranulaire. En effet, la teneur en Cr aux alentours de ces précipités peut chuter en dessous de 10%pds. Contrairement à cet effet néfaste d'une précipitation discontinue, certains travaux montrent qu'une précipitation continue ou semi-continue peut rendre le joint de grain plus résistant [MIGL-87] [NORR-87], [WAS-93], [WAS-95]. De plus, pour l'alliage X-750, une précipitation intergranulaire discontinue si elle est accompagnée d'un traitement thermique de précipitation des phases γ' adéquat n'induirait pas de zone appauvrie en Cr et donc ne sera plus un facteur de sensibilisation de l'alliage [FLOR-83], [MISH-88], d'autant plus que certains traitements thermiques induisent une précipitation de phase γ' cohérente aux joints de grains ce qui est favorable à l'homogénéisation des contraintes. Ainsi le rôle de ces carbures sur la sensibilité à la CSC des alliages base Ni dépend principalement de leur action sur la chimie locale du joint de grains. Cette action peut être contrebalancée pour les alliages à durcissement structural par des traitements thermiques appropriés. Enfin certains travaux ont mentionné que ces carbures intergranulaires pouvaient être considérés comme étant des obstacles au glissement intergranulaire et donc s'avérer bénéfique lors de phénomènes de CSC [KERG-96]. Dans cette étude, les coulées TC130-TC131 présentent deux types différents de précipitation le long de leurs joints de grains, certains sont recouverts de manière continue par ces carbures et d'autres ont une précipitation très discontinue tandis que l'alliage 625+Ind ne présente qu'une précipitation discontinue aux joints de grains. Toutefois, il est difficile de corréliser l'impact de cette précipitation sur la sensibilité à l'amorçage de ces alliages car si les coulées TC130-TC131 sont très sensibles dans le domaine d'étude, l'alliage 625+Ind lui ne l'est pas. De plus, malgré la présence de ces précipités aux joints de grains, l'alliage 625+Ind présente de très faibles pénétrations intergranulaires. Ainsi, des études plus fines et plus statistiques sont nécessaires afin d'étudier les interactions entre ces précipités et le comportement en corrosion, et notamment en corrosion intergranulaire des alliages de l'étude.

En Conclusion :

L'influence de l'écroissage ainsi que l'influence des phases secondaires sur la sensibilité à l'amorçage ne sont pas clairement mises en évidence dans cette étude mais laisse à supposer que ces paramètres microstructuraux peuvent agir en modifiant l'état de contrainte et la réactivité des joints de grains et ainsi agir sur le comportement local en CSC de ces alliages que ce soit sur sa composante environnementale ou sur sa composante mécanique. Ainsi une étude plus approfondie du rôle des phases secondaires, à l'échelle du polycristal, serait utile pour compléter ces données et faire le lien entre les paramètres microstructuraux et les paramètres mécaniques évoqués dans ce chapitre.

III.4 Comportement des alliages d'étude en termes de corrosion et de CSC- Bilan.

Du point de vue de l'ingénieur, il semble qu'une solution matériau viable en termes de comportement en CSC ait été trouvée dans les grades TD707-TD708. En effet, dans le domaine de vitesses explorées, ces alliages n'ont pas présenté de sensibilité importante à la CSC alors que l'alliage de référence a montré une sensibilité croissante plus la vitesse d'essai diminuait. Au vue de ces résultats en CSC, l'alliage 625+Ind écroui est également un bon candidat d'autant plus que son comportement dans le milieu est très proche de celui de l'alliage 718 que ce soient en termes de corrosion généralisée ou en termes de pénétrations d'oxyde. Il est tout de même important de rappeler que les propriétés mécaniques des alliages TD707-TD708 sont légèrement inférieures à celles de l'alliage 718 et que la coulée 625+IndNR présente une légère hétérogénéité de microstructure qui devra être considérée pour son utilisation dans une pièce de structure.

D'un point de vue compréhension des mécanismes de CSC des alliages à durcissement structural, une approche multi-échelle de paramètres chimiques et mécaniques intervenant ou gouvernant les processus d'endommagement par CSC a été effectuée.

Comme le montrent les essais sur éprouvettes en V associés à l'approche numérique EF, le rôle des paramètres mécaniques tels que la vitesse de déformation, le mode de déformation et la déformation plastique critique, déterminés macroscopiquement est utilisable à une échelle locale. Les couples vitesse de déformation/déformation plastique critique ainsi identifiés peuvent alors être intégrés dans une étude polycristalline de la CSC qui en plus prendrait en compte la chimie et la microstructure. En effet, microstructure et chimie influencent les niveaux de déformation et de contrainte grain à grain et donc peuvent induire une localisation favorable des paramètres mécaniques fragilisant ou prévenant de la fissuration mentionnés ci-dessus. Parmi ces paramètres microstructuraux, il est possible de citer :

- La précipitation des phases durcissantes γ' et γ'' qui va induire une très forte localisation de la déformation le long de bandes de glissement et ainsi générer des incompatibilités de déformation grain à grain.
- La précipitation intergranulaire de phases secondaires qui peut modifier localement la matrice et la précipitation durcissante, et ainsi modifier, voire relaxer, les hétérogénéités de déformation
- Les teneurs en interstitiels qui sont les principaux acteurs avec les dislocations des modes de déformation de ces alliages, et qui interagissent avec les phénomènes de pénétrations intergranulaire d'oxygène.

Mais le rôle de la microstructure et de la chimie locale ne se résume pas uniquement à leurs interactions avec le comportement mécanique. D'une part, la présence de phases aux joints de grains peut également avoir un impact sur le comportement en corrosion de l'alliage en milieu primaire REP, en modifiant la réactivité de celui-ci et notamment son oxydabilité. Sur le même plan, des paramètres tels que l'orientation des joints de grain, et la taille de grains sont souvent proposés comme facteurs métallurgiques intervenant dans les phénomènes d'oxydation intergranulaire et de CSC. D'autre part, la composition chimique locale de la matrice ou du joint de grain a une influence certaine sur la sensibilité de ces alliages à la pénétration intergranulaire et donc à la sensibilité à la CSC. A titre d'exemple, dans cette étude, les teneurs locales en Cr, en Mo et en Al ont montré un impact favorable vis-à-vis du comportement en corrosion de ces alliages que ce soit en termes de corrosion généralisée ou de corrosion intergranulaire. En particulier, le Mo enrichissant la subsurface est supposé relaxer les contraintes induites par les désorientations grains à grains et la modification du paramètre de maille provoquée lors de l'oxydation sélective du Cr dans cette région. Enfin, il est important de noter que la présence de nombreuses impuretés ou d'inclusions (d'oxydes, de sulfures et autres) aux joints de grains va les affaiblir, voire les sensibiliser à la corrosion et à des réactions décohésives. La qualité de l'élaboration de ces alliages est donc importante pour leur tenue en CSC. Cette dernière raison peut expliquer la mauvaise tenue des alliages TC130-TC131 comparativement à l'autre alliage à base 625+ de cette étude.

CHAPITRE IV

PHENOMENES DE

FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

EN MILIEU PRIMAIRE

Constaté dans un premier temps sur les aciers de construction, le caractère fragilisant de l'hydrogène est, depuis longtemps, connu des industries sidérurgistes, métallurgistes et autres industries affiliées à la transformation et l'utilisation des alliages métalliques. Comme d'autres familles d'alliages, les alliages base Ni sont réputés sensibles au phénomène de fragilisation assistée par l'hydrogène, et notamment, aux températures modérées. Ce phénomène pouvant entraîner la ruine partielle ou totale de structures a suscité et suscite toujours de nombreuses études dans l'intention de le comprendre et de le prévenir. Dans un premier temps, dans ce chapitre, les conclusions générales et hypothèses émises dans la littérature à propos de ce phénomène seront présentées.

Puis, plus spécifiquement, le rôle néfaste de l'hydrogène sur les superalliages base Ni, induit par les conditions de service dans le milieu primaire, sera détaillé en fonction du cycle combustible.

L'objectif final de ce chapitre est de fournir des résultats expérimentaux permettant de statuer sur le comportement des différents alliages de l'étude en présence d'hydrogène, et notamment de l'hydrogène introduit lors des cycles d'utilisation de ces matériaux. Pour accéder à ces informations, des essais réalisés en autoclave seront dépouillés et synthétisés. Enfin, pour tenter d'approfondir la compréhension des mécanismes de FPH sur ce type d'alliage, les résultats d'essais réalisés après chargement cathodique à haute température seront présentés et discutés.

IV.1 Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène sur les alliages base Ni à durcissement structural : Etat de l'art.

De nos jours, différentes hypothèses sont avancées afin d'expliquer le(s) rôle(s) possible(s) de l'hydrogène dans les processus de dégradation des matériaux. Toutefois, avant d'aller plus loin dans les mécanismes d'endommagement liés à l'hydrogène, il nous a semblé utile de rappeler quelques notions de base sur les interactions hydrogène/matériau. Par la suite, le cas des alliages base Ni à durcissement structural sera abordé. Enfin, l'étude des phénomènes de FPH susceptibles d'être rencontrés sur les ressorts de système de maintien lors de l'exploitation des centrales, conclura cette partie bibliographique.

IV.1.1 Introduction aux phénomènes de FPH

Les notions qui vont être abordées, dans cette partie du mémoire, n'ont pour but que de donner, de manière succincte, les éléments de compréhension des phénomènes de fragilisation assistée par l'hydrogène. D'excellents ouvrages [FIDE-75], [RAYM-88], [CHEN-92], [BRAS-99], [PlastOx2007] dédiés à ce phénomène méritent d'être lus afin d'approfondir la connaissance de ces mécanismes et de mesurer leur diversité.

IV.1.1.1 Aux origines : l'introduction de l'hydrogène dans le matériau

L'hydrogène étant à la fois, l'atome le plus léger sur terre et l'atome associé à l'oxygène dans la constitution de la molécule d'eau, il semble difficile d'éviter sa présence en tant qu'élément trace dans les matériaux. Sa taille étant du même ordre de grandeur que celle des sites interstitiels, l'atome d'hydrogène se positionnera préférentiellement dans les sites interstitiels tétraédriques dans une structure cubique centrée et dans les sites interstitiels octaédriques dans une structure cubique à faces centrées. Sa présence dans le métal peut se traduire par la distorsion du réseau due à son volume molaire partiel élevé relativement à sa taille, ou par une diminution des forces de cohésion du réseau métallique à cause de son aptitude à susciter des interactions électroniques et à localiser les liaisons métalliques.

Une prise d'hydrogène pour les matériaux métalliques est possible à chaque étape de leur vie : de l'élaboration, en passant par la transformation et par l'assemblage, jusqu'à leur utilisation comme éléments de structure [FIDE-75]. Souvent des opérations de dégazage ou d'étuvage lors de l'élaboration et des transformations de la matière suffisent à réduire la teneur en hydrogène et ainsi éviter les risques tandis qu'il est bien plus ardu de contrôler et de prévenir la prise d'hydrogène en service. L'introduction de l'hydrogène en service peut s'effectuer si le matériau est dans un environnement gazeux riche en hydrogène ou en produit hydrogéné, ou si le matériau est dans un milieu agressif et qu'il se corrode [FIDE-75]. Dans ce dernier cas, l'hydrogène en tant que produit de corrosion peut pénétrer dans le matériau et diffuser.

Dans chacun des cas mentionnés ci-dessus, la pénétration d'hydrogène au sein du matériau nécessite le passage par une étape dite d'adsorption de l'hydrogène au niveau de la surface et par une étape de solubilisation de l'hydrogène dans le métal sous-jacent à la surface. S'en suivront les phénomènes de diffusion et/ou de transport dans le volume. La Figure 58 issue des travaux de Brass *et al.* [BRAS-99] schématise les différentes étapes et niveaux d'énergie associés à la pénétration d'hydrogène dans les matériaux. La différence entre la pénétration à partir d'un milieu gazeux et d'un environnement aqueux y est précisée. Sachant que l'absorption d'hydrogène ne se fait que sous l'état monoatomique,

une étape de dissociation de la molécule H_2 précède l'adsorption (chimisorption) en environnement gazeux, tandis qu'en milieu aqueux, cette étape est inexistante. Après adsorption chimique et si les conditions thermodynamiques le permettent, l'atome d'hydrogène passe de son site d'adsorption en surface à un site interstitiel vacant dans le métal en subsurface. Ainsi, la pénétration d'hydrogène est régie par de nombreux paramètres qui vont jouer sur les énergies d'activation et les cinétiques des réactions mises en jeu. De manière non exhaustive on peut citer la nature et la pureté du matériau, l'état de surface, la présence d'une couche d'oxyde, l'état de contrainte (ou de déformation) du matériau...

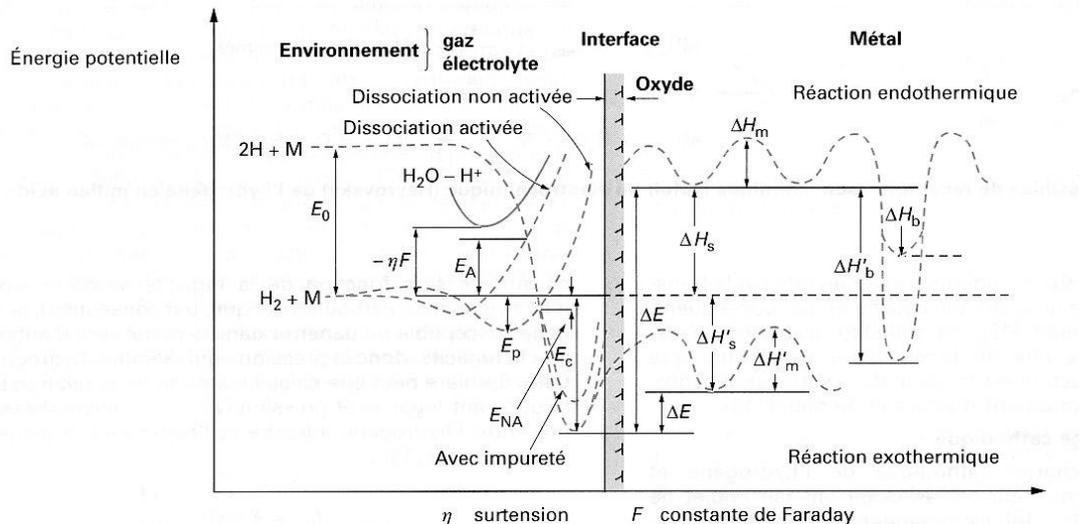


Figure 58. Schéma représentatif des étapes d'adsorption, absorption et diffusion ainsi que des niveaux relatifs d'énergie associés [BRAS-99].

IV.1.1.2 Mobilité de l'hydrogène au sein des matériaux [BRAS-95] [BRAS-99] [CHEN-09].

Une fois inséré en subsurface du matériau, l'hydrogène va migrer dans le matériau. La diffusion réticulaire est le mécanisme de transport de l'hydrogène de site interstitiel le plus évident. Il est directement lié aux lois de Fick et d'Arrhénius, et est principalement régi par le gradient de concentration entre la subsurface et le cœur du matériau. Cependant d'autres gradients et d'autres phénomènes peuvent intervenir dans le transport de l'hydrogène : courts-circuits et raccourcis de diffusion, piégeage, présence de champ de déformation, de champ de température, etc.

La présence de défauts ponctuels, linéaires ou planaires est souvent prise en compte dans le processus de diffusion des éléments interstitiels. Les interactions entre lacunes et hydrogène, ainsi que des interactions entre les dislocations et les espèces interstitielles, telle que la *pipe-diffusion* ont été mise en évidence et sont à prendre en compte dans les processus de diffusion. Il a été également démontré que dans certains alliages, et notamment les alliages base Ni, une diffusion préférentielle au niveau des joints de grain pouvait opérer.

En outre, les défauts présents dans le matériau peuvent aussi être considérés comme des pièges à hydrogène et donc avoir une influence sur la solubilité, la diffusion, et sur la fragilisation. Un site de piégeage est un site dans lequel l'hydrogène va voir son énergie potentielle abaissée, et par conséquent, l'occupation de site sera favorisée par rapport à la

diffusion interstitielle classique, qui généralement est ralentie (modification des probabilités et des fréquences de saut). En fonction des caractéristiques des défauts (ponctuels, linéaires,...) et de leur qualité (nature des interactions, interactions longues ou courtes distances, énergie de piégeage), les différents types de pièges dans un matériau peuvent être classés en tant que pièges attractifs, physiques, ou mixtes, et pour des conditions thermodynamiques précises qualifiées de réversibles ou irréversibles. Le caractère attractif, physique ou mixte tient compte principalement de la nature de l'interaction hydrogène/piège alors que le caractère réversible ou irréversible, se fonde sur la valeur d'énergie d'interaction hydrogène/piège. Si le saut d'énergie pour sortir du piège est petit (respectivement élevé), le piège est considéré comme réversible (respectivement irréversible). Ce caractère de réversibilité dépend fortement des énergies d'interactions et donc de la température. Des pièges considérés comme irréversibles à une température, deviennent réversibles à une température plus élevée. Les essais de thermodésorption profitent de ce phénomène pour permettre la mesure de l'énergie de piégeage.

Dans le cas des superalliages base Ni, les pièges suivants ont été détectés par autoradiographie au Tritium par Au [AU-99], [AU-09] : les joints de grains, les carbures, les inclusions, les interfaces précipités/matrices (δ/γ , γ'/γ , γ''/γ) et les dislocations dans les matériaux écrouis.

Enfin une dernière forme de transport peut devenir opérante lorsque le matériau est soumis à un effort : le transport de l'hydrogène par les dislocations. En effet, la formation d'atmosphères de Cottrell au niveau des dislocations peut conduire au drainage d'une quantité non négligeable d'hydrogène vers de nouvelles zones de piégeage ou vers les zones fortement contraintes. Des travaux [DONO-76], [CHEN-99], [TAHA-01], [GIRA-04] ont mis en évidence l'existence de traînage visqueux de l'hydrogène par les dislocations dans le nickel et ses alliages.

IV.1.1.3 Vers la fragilisation par l'hydrogène

Comme indiqué précédemment, l'hydrogène après son absorption, va diffuser et ségréger au sein du matériau, voire former des hydrides fragiles. Sans rentrer plus dans les détails, cette localisation de l'hydrogène est, pour beaucoup de scientifiques, tenue pour responsable de la fragilisation de certains alliages. La forte concentration de l'hydrogène au niveau des pièges, ou en pointe de défauts peut avoir un impact sur l'énergie de cohésion du réseau cristallin avoisinant (de par son volume molaire partiel élevé et son aptitude aux interactions électroniques) ou modifier l'état de contrainte (déformation), et donc fragiliser localement le matériau [CHEN-92], [CHEN-95].

D'un autre point de vue, le transport de l'hydrogène par les dislocations semble également participer aux processus d'endommagement. En effet, la présence de l'hydrogène lié aux dislocations est considérée comme favorisant la localisation de la déformation et un mode de déformation par glissement planaire. Cette modification du mode de déformation tend à rendre fragile le matériau ou du moins les zones associées à de fortes incompatibilités de déformation [BRAS-98], [TAHA-01], [GIRA-04], [DELA-04].

A partir de ces observations et remarques, plusieurs mécanismes de fragilisation par l'hydrogène ou de fragilisation assistée par l'hydrogène ont été proposés. Le lecteur est renvoyé aux travaux de [SPIL-99], [FOUR-00], [GIRA-04], [LAGH-09] compilant l'ensemble de ces mécanismes et montrant qu'il faut les appréhender avec un point de vue critique.

En Conclusion :

La Fragilisation par l'hydrogène des alliages métalliques se résume en différentes étapes : la prise d'hydrogène de ces matériaux au cours de leur existence, la mobilité et la localisation de cet hydrogène et l'interaction de cette mobilité et de cette localisation avec des mécanismes de déformation qui peuvent conduire de la rupture locale à la rupture globale du matériau.

IV.1.2 FPH des alliages base Ni à durcissement structural

A la lumière de ces quelques éléments de base sur les interactions matériau/hydrogène, les cas de FPH des alliages base Ni à durcissement structural peuvent désormais être étudiés plus en détail. Trois domaines d'étude vont ainsi être discutés :

- Une première approche, principalement macroscopique sur les études générales traitant de la FPH des alliages bases Ni à durcissement structural,
- Une réflexion sur l'état microstructural et sur son influence sur les interactions matériau/hydrogène,
- Une dernière réflexion sur certains paramètres clés des phénomènes de FPH telles que la température et la vitesse de sollicitation.

IV.1.2.1 Etudes générales sur la fragilisation

Dans l'optique de classer différents alliages par rapport à leur sensibilité à la FPH, Watkins *et al.* [WATK-87], après avoir chargé cathodiquement (milieu H₂SO₄) pendant 25 jours ces alliages, évaluent leur sensibilité par une étude comparative de la ductilité entre un matériau chargé et un matériau non-chargé. La Figure 59(a) met clairement en évidence que les alliages base Ni tels que les alliages X-750, 718, 625 sont bien plus sensibles que les alliages inoxydables (304, 316) et que cette sensibilité dépend également de leur état métallurgique. Parmi les alliages base Ni testés, le 718 vieilli présente l'une des plus grandes chutes de ductilité. Ces résultats sur l'alliage 718 sont en accord avec ceux de Graver [GRAV-84] qui lors de son étude sur l'influence de la concentration en hydrogène sur la sensibilité de l'alliage 718 vieilli, a montré deux régimes de fragilisation : le premier de 0ppm à 15-20ppm où la sensibilité à la FPH est extrêmement dépendante de la concentration en hydrogène, et le second de 15-20ppm à 75ppm où la fragilisation est maximale mais n'est quasiment plus dépendante de la teneur en hydrogène (Figure 59(b)).

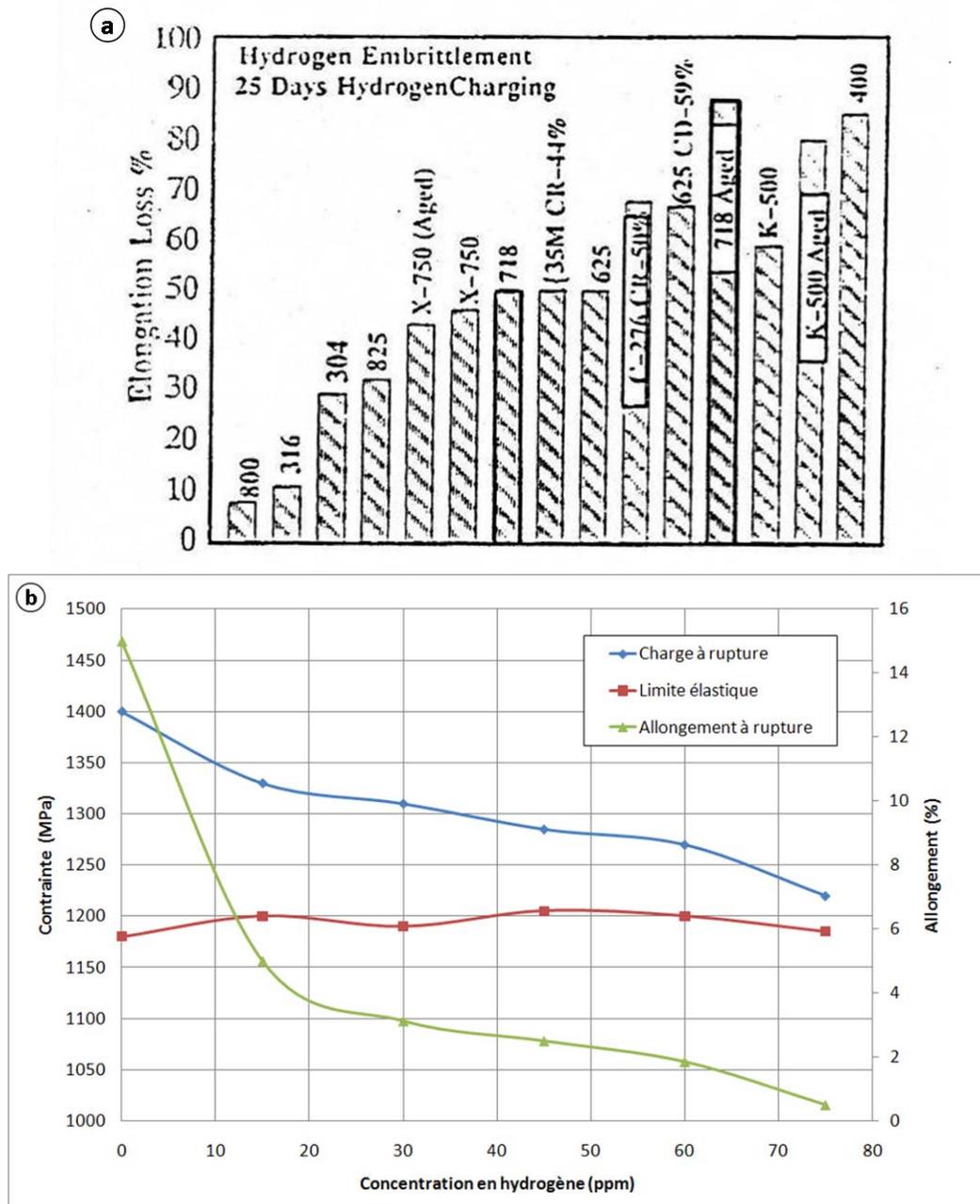


Figure 59. Comparaison de la sensibilité à la FPH après chargement cathodique pour différents alliages résistants à la corrosion en milieu acide (a) [WATK-87]. Evolution de la sensibilité à la FPH de l'alliage 718 vieilli en fonction de la teneur en hydrogène introduite avant l'essai de traction (b) [GRAV-84].

Ces premiers travaux, basés sur des essais mécaniques réalisés après chargement, ont été complétés par un grand nombre de travaux dans lesquels les méthodes de chargement ainsi que la chronologie des essais sont différentes. Les travaux de [SYMO-99], [SYMO-01] sur l'alliage X-750 (vieilli HTH), fondés sur des essais de traction et de ténacité réalisés après chargement et pendant le chargement (sous pression partielle d'hydrogène 0,14-34MPa pour des températures allant de 25°C à 300°C), montrent que le mécanisme de fragilisation est similaire pour les deux conditions d'essais. Bien que la teneur en hydrogène absorbé et l'énergie de piégeage soient différentes en fonction des deux types d'essai, la fragilisation de l'alliage X-750 se traduit par des faciès de rupture intergranulaire. Dans les deux cas, la fissuration est supposée liée à la ségrégation de l'hydrogène au niveau des joints

de grain qui réduit alors la cohésion intergranulaire ou qui peut augmenter la localisation de la plasticité au niveau des joints de grain. A l'inverse, dans une étude sur l'alliage 903 à partir d'essai de *Wedge Open Load* WOL (chargement gazeux), Moody *et al.* [MOOD-88] montrent que le mode de rupture change en fonction des conditions d'essai, le faciès est intergranulaire si l'essai est effectué pendant le chargement alors qu'il présente un faciès de clivage avec un fort marquage des bandes de glissement lorsque l'essai est réalisé après chargement. Cependant, il est possible d'interpréter ces différences de mode de rupture par la différence des concentrations locales en pointe de fissure d'autant plus que les distances affectées par la fragilisation semblent identiques.

Pour les alliages 625 et 718, les travaux de Hicks [HICK-91] ou de Fournier [FOUR-99] s'appuyant sur des essais de traction sur éprouvettes cylindriques conventionnelles et sur éprouvettes entaillées après le chargement cathodique (milieu H_2SO_4) ou pendant le chargement cathodique (ou gazeux : 101kPa d' H_2), ont montrés qu'à température ambiante, le mécanisme de fragilisation dépend essentiellement de la teneur en hydrogène. Il est caractérisé pour de faibles teneurs par une diminution de la ductilité et par un faciès de rupture à fines cupules alors qu'à plus fortes teneurs (~50ppm pour [HICK-91]) la diminution de ductilité est accompagnée de l'apparition de zones transgranulaires à facettes sur le faciès de rupture. La fragilisation par l'hydrogène est, pour ces auteurs, contrôlée par des phénomènes de localisation de la déformation accentués par la présence d'hydrogène qui va interagir avec les dislocations, conduire à la formation de zones fortement cisailées et mener à l'amorçage par clivage local des plans de glissement tels que les plans {111}. Cette localisation de la déformation est d'autant plus fragilisante dans l'alliage 718 vieilli où le phénomène de cisaillement des précipités durcissants induit déjà une localisation de la déformation [FOUR-99], [FOUR-00].

Ainsi la sensibilité à la FPH de ces alliages semble être corrélée principalement à la répartition de l'hydrogène et aux effets néfastes qu'elle suscite en termes de diminution de la cohésion ou en termes d'interactions avec les dislocations mobiles et de localisation de la déformation. A partir de cette remarque, il paraît intéressant de prendre en compte des paramètres régissant la répartition de l'hydrogène tels que la microstructure et l'écrouissage ou contrôlant l'activation de la déformation telles que la température et la vitesse de sollicitation.

IV.1.2.2 Effet de la microstructure

L'état microstructural est connu pour influencer le comportement mécanique et chimique des alliages, et par conséquent, participer aux phénomènes de dégradation tels que la CSC ou la FPH. Dans le cas des phénomènes de FPH, la microstructure va jouer un rôle multiple dans le mécanisme de fragilisation. En effet, la précipitation de phases, la création d'interfaces et la mise en place de contraintes de cohérence vont créer autant de pièges à hydrogène qui vont influencer la solubilité, la diffusion et la répartition de l'hydrogène dans le matériau et donc modifier le comportement du matériau vis-à-vis de la FPH [POUN-90], [ROUX-95].

Robertson [ROBE-77], à partir des données de diffusion et de perméation de l'alliage 718 pour différents états microstructuraux, a montré que la solubilité dans l'alliage 718 dépendait fortement de sa microstructure. La Figure 60 extraite de ses travaux montre que la solubilité de l'hydrogène est beaucoup plus élevée dans un matériau exempt de phases précipitées ($ni \delta$, $ni \gamma'+\gamma''$) que dans un matériau vieilli. Dans un domaine de température cette solubilité est également plus élevée dans un matériau exempt de phases précipitées

que dans le nickel pur. Ces faits expérimentaux montrent la dépendance de l'absorption d'hydrogène dans un matériau envers la composition chimique de la matrice, et principalement en éléments hydrogène-attracteurs tels que le Nb, le Ti...Mais, alors que la solubilité de l'hydrogène dans le matériau semble plus faible pour les matériaux vieillis, ces derniers sont plus sensibles à la FPH comme en témoignent les travaux de nombreux auteurs [WATK-87], [LIU-02], [FUKU-04], [GALL-10a].

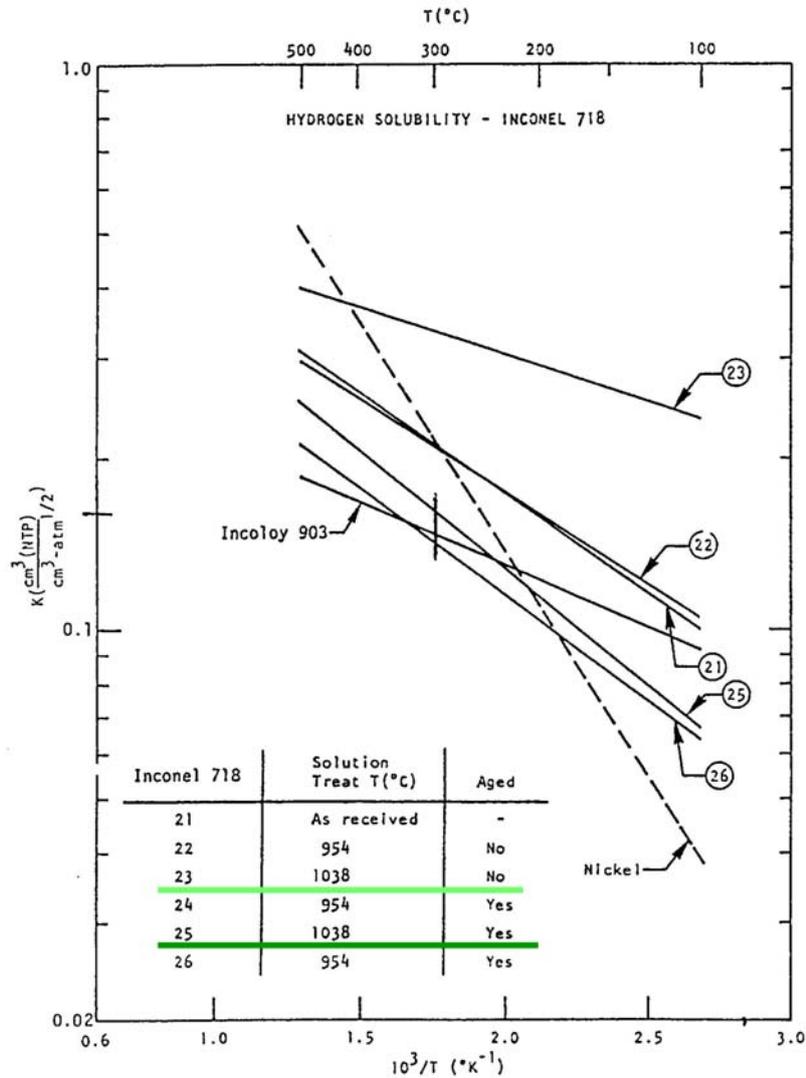


Figure 60. Evolution de la solubilité de l'hydrogène dans l'alliage 718 en fonction de la température et de la microstructure [ROBE-77]. Cette solubilité a été déduite des mesures de diffusion et de perméabilité de cette même étude.

D'autres phases sont connues comme participant au mécanisme de FPH : les carbures, la phase δ . En effet, les carbures ont été jugés comme étant des sites d'amorçage de clivage dans les matériaux chargés en hydrogène [SPIL-99b]. La phase δ , quant à elle, a également été jugée néfaste à la résistance à la FPH [SJOB-01], [LIU-05]. La Figure 61 présentant un faciès de rupture d'un essai de traction réalisé après chargement en bain de sels fondus (NaHSO_4 , KHSO_4) montre les traces de la décohésion au niveau de l'interface δ /matrice sur un plan clivé [GALL-10a].

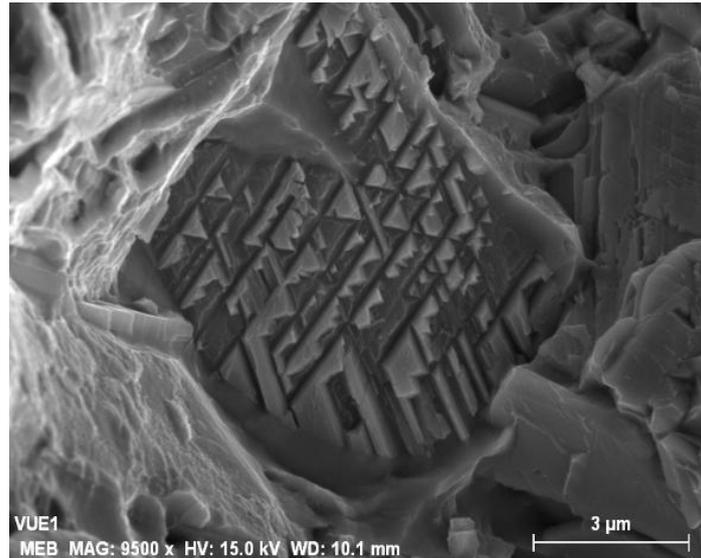


Figure 61. Détails du faciès de rupture d'un essai de traction à $5.10^{-4} s^{-1}$ à température ambiante sur un alliage 718 contenant 12% volumique de phase δ après chargement en bain de sels fondus ($NaHSO_4/KHSO_4$, $150^\circ C$, 4h à $-1000mV$). Mise en évidence de la décohésion au niveau de l'interface δ /matrice [GALL-10a].

Un autre paramètre microstructural pouvant agir sur la sensibilité des alliages base Ni est la taille de grain. Selon Sjoberg [SJOB-01], plus la taille de grain est petite, plus la quantité d'hydrogène dans le matériau augmente du fait d'une plus importante surface de joints de grains (pièges) par unité de volume et donc plus la sensibilité de l'alliage à la FPH augmente. Les faciès de rupture sur de tels matériaux ont tendance à être fragiles intergranulaires.

Un dernier paramètre microstructural peut intervenir dans le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène, l'écrouissage. Il sera abordé un peu plus tard dans la discussion.

Cette brève revue tend à prouver que ce n'est pas la quantité d'hydrogène mais bien la répartition de l'hydrogène au niveau des défauts microstructuraux qui détermine la fragilisation. Mais cette répartition peut évoluer au cours du temps surtout si les sollicitations mécaniques et thermiques sont prises en compte.

IV.1.2.3 Effets des conditions de sollicitation

Si la microstructure semble un paramètre indispensable à prendre en compte dans les études de FPH, il n'est bien sûr pas le seul. Les conditions d'utilisation du matériau, les conditions d'essais (méthodes de chargement, chronologie d'essai, température, type d'essai...) sont autant de paramètres qui vont influencer les mécanismes et phénomènes de FPH, influences qu'il est important d'estimer. Parmi ceux-ci, la température d'essai ainsi que la vitesse de sollicitation seront abordées.

IV.1.2.3.1 Influence de la température

L'ensemble des études précédemment citées a été réalisé à des températures proches de la température ambiante, mettant ainsi en exergue la sensibilité des alliages d'étude à la FPH pour des températures comprises entre $0^\circ C$ et $100^\circ C$. Cependant, l'usage des superalliages base Ni n'est pas limité à ces basses températures. Par exemple, en milieu primaire, la température classique de service est comprise entre $280^\circ C$ et $350^\circ C$. Il est donc intéressant d'étudier l'évolution de la sensibilité à la FPH en fonction de la température ; d'autant plus que la température a des effets notables sur les caractéristiques des pièges et sur le mode de déformation. Rosa *et al.* [ROSA-10], en effectuant des essais de

thermodésorption sur l'alliage 718, montrent qu'il existe un pic de désorption, identique et déconvolué en deux signaux entre 100°C et 300°C, pour différents états microstructuraux testés. Ils mettent ainsi en évidence la présence de deux familles de pièges qui sont réversibles pour cette gamme de température. Aucun pic n'est ensuite détecté entre 300°C et 400°C. Néanmoins, cela ne veut pas dire que tout l'hydrogène a désorbé pour ces températures comme en témoigne une étude réalisée au cours de cette thèse [GALL-10b]. La Figure 62 représente l'évolution de la perte de ductilité en fonction de la température pour des essais de traction réalisés après chargement cathodique (en bain de sels fondus $\text{NaHSO}_4/\text{KHSO}_4$) à une vitesse de déformation 5.10^{-4}s^{-1} . Cette sensibilité à la présence d'hydrogène atteint un pic vers les 100°C et ensuite décroît avec l'augmentation de température. Un dosage indique qu'il reste plus de 50ppm d'hydrogène après chaque essai et donc que ce n'est pas la quantité d'hydrogène qui contrôle cette fragilisation.

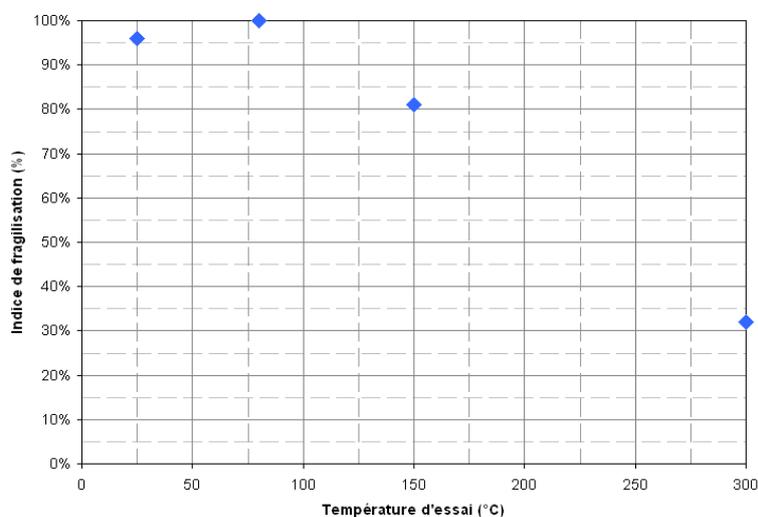


Figure 62. Evolution de la sensibilité à la FPH de l'alliage 718 vieilli en fonction de la température d'essai ; la vitesse de déformation étant fixée à 5.10^{-4}s^{-1} . Les essais ont été réalisés après chargement en bain de sels fondus ($\text{NaHSO}_4/\text{KHSO}_4$, 150°C, 4h à -1000mV). [GALL-10b]

Par contre, l'observation des faciès de rupture (Figure 63) indique qu'il y a eu un changement dans le mécanisme de fragilisation entre les essais à basse température et les essais à 300°C. En effet, la fragilisation se traduit pour les essais à basses températures par la présence de zones intergranulaires et transgranulaires fragiles (Figure 63(a)) tandis qu'elle se traduit par un faciès à cupules ductiles pour les essais à 300°C (Figure 63(b,c)). En comparaison avec des essais sur éprouvettes non chargées en hydrogène et testées à 300°C, la taille des cupules sur le faciès de l'éprouvette testée dans les mêmes conditions mais après chargement est bien plus petite, laissant supposer un effet de la localisation intragranulaire de l'hydrogène sur la décohésion des précipités durcissants et donc sur le comportement de l'alliage. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Wei [WEI-97] qui a réalisés des essais de traction et de fatigue sous pression d'argon et sous pression d'hydrogène (pression partielle de 1 à 25bar) à 300°C et 600°C sur l'alliage 718. Il remarque également, dans ses travaux, la chute de ductilité au niveau des propriétés mécaniques et la réduction de la taille des cupules au niveau des faciès de rupture pour les essais conduits sous hydrogène par rapport aux essais conduits sous argon.

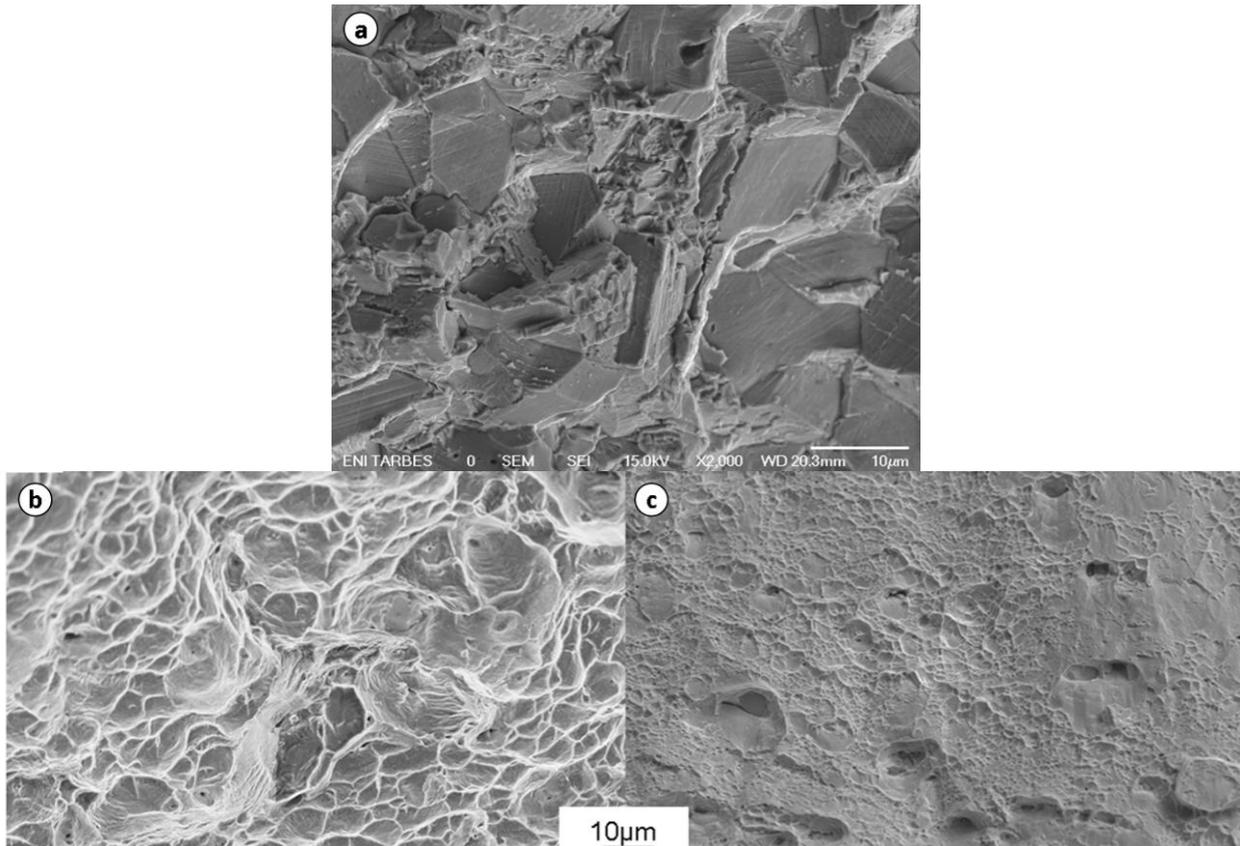


Figure 63. Détails de faciès de rupture d'essais de traction à $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) à température ambiante sur un alliage 718 vieilli après chargement en bain de sels fondus, (b) à 300°C sur un alliage 718 vieilli après chargement en bain de sels fondus, (c) à 300°C sur un alliage 718 vieilli sans chargement [GALL-10b].

Ainsi il semblerait que pour des matériaux contenant encore de l'hydrogène ou utilisés dans des milieux riches en hydrogène, la présence d'hydrogène à des températures élevées (jusqu'à 600°C), présente toujours une certaine influence sur le comportement de ceux-ci, et notamment sur leur ductilité. Cette influence diffère radicalement des mécanismes de fragilisation supposés aux températures proche de l'ambiante comme en témoignent les modes de rupture. A partir de ces travaux, l'hypothèse d'un effet de l'hydrogène lors du service en milieu REP, des alliages à durcissement structural est concevable.

IV.1.2.3.2 Influence de la vitesse de sollicitation

Un autre paramètre d'essai important est la vitesse de déformation [BRAS-98], [CHEN-04]. Dans les paragraphes précédents, les dislocations d'abord en tant que site de piégeage, mais également par leur rôle dans le transport de l'hydrogène ont été évoquées comme vecteurs participant aux mécanismes de fragilisation assistée par l'hydrogène. La vitesse de déformation s'interprétant par la mobilité de ces dernières, il est naturel de s'interroger sur son influence dans les mécanismes de fragilisation. La Figure 64 extraite des travaux de Fournier [FOUR-99], représente la dépendance de la FPH à la vitesse de déformation pour des essais de traction réalisés à température ambiante après chargement cathodique (milieu H_2SO_4). La sensibilité du matériau décroît, lorsque la vitesse augmente. Le traînage visqueux de l'hydrogène par les dislocations ne peut se faire que pour des vitesses de déformation compatible avec les cinétiques de formation et de diffusion des atmosphères de Cottrell. Il est nécessaire de noter également que bien que l'allongement à

rupture d'un alliage non chargé décroît avec la vitesse de déformation, l'effet de l'hydrogène est d'autant plus important à ces vitesses.

Ainsi, un domaine délimité de vitesses de déformation dans lequel l'hydrogène et les dislocations mobiles interagissent est mis en évidence. Il correspond, si la distinction de vitesse locale de déformation est faite, au domaine de sensibilité à la fissuration assistée par l'hydrogène du matériau.

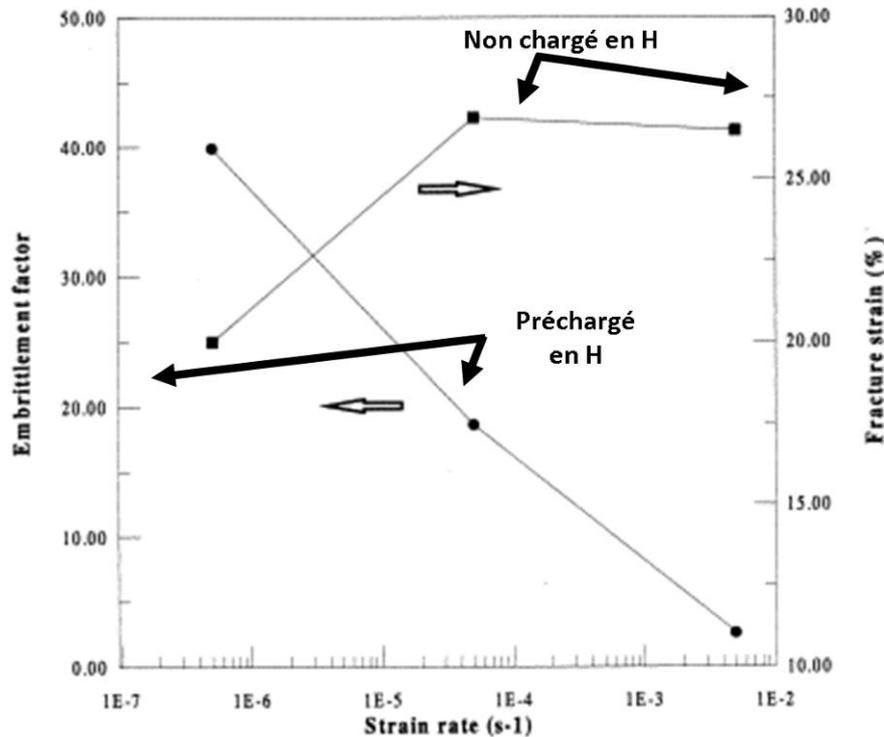


Figure 64. Evolution de la sensibilité à la FPH à 25°C de l'alliage 718 vieilli après chargement cathodique (milieu H₂SO₄) en fonction de la vitesse de déformation. Evolution de l'allongement à rupture à 25°C de l'alliage 718 vieilli non chargé en fonction de la vitesse de déformation. [FOUR-99]

Néanmoins, il est important de souligner que les interactions entre l'hydrogène et, en termes plus généraux la plasticité, ne se limitent pas aux seules interactions dislocations/atmosphères de Cottrell et aux mécanismes de traînage et d'écrantage. De nombreuses recherches sur le sujet ont été publiées, on pourra se référer à [FOUR-00], [ROBE-01], [GIRA-04], [DELA-04], [DELA-09].

En Conclusion :

Les alliages base Ni à durcissement structural sont particulièrement sensibles à la FPH. Toutefois, il est nécessaire de noter que leur composition chimique et leur état métallurgique jouent des rôles importants à chaque étape de la FPH et sur les mécanismes de fragilisation.

IV.1.3 Interactions entre les alliages base Ni et le milieu REP : phénomènes de fragilisation assistée par l'hydrogène.

En environnement primaire de REP, de nombreuses sources d'hydrogène sont possibles : phénomènes de radiolyse et de transmutation, suppression d'hydrogène dissous dans le milieu (0,3bar) et réactions de corrosion des alliages base Ni produisant à la surface du matériau de l'hydrogène monoatomique. Des dosages de teneur d'hydrogène réalisés

après exposition en milieu primaire sur l'alliage 600 [FOCT-99] et sur l'alliage 718 [SPIL-99b] ont justifié la prise d'hydrogène au cours du séjour en milieu simulé de REP. Ainsi, si l'hydrogène s'introduit dans le matériau lors de l'exposition, soupçonner son rôle dans les mécanismes de dégradation est légitime.

Bien que peu d'études publiées mentionnent la FPH en milieu primaire de REP sur les alliages base Ni à durcissement structural, il a été mis en évidence que l'hydrogène peut présenter un double effet néfaste sur le comportement de ces matériaux :

- Le premier peut se produire lors des phases en service où l'hydrogène dégagé par la réaction de corrosion de l'alliage ou provenant de la surpression en hydrogène gazeux, va pénétrer dans le matériau. Il est alors susceptible de contribuer aux phénomènes de fissuration liés à la CSC.
- Le second survient lors des phases de refroidissement, lorsque le matériau chargé en hydrogène pendant son séjour en réacteur va être sollicité mécaniquement dans un domaine de température où l'activité de l'hydrogène est optimale.

IV.1.3.1 Pendant la phase de service

Sans invoquer directement le phénomène de FPH, le rôle de l'hydrogène en tant qu'acteur dans les mécanismes de CSC en milieu primaire de REP est souvent avancé dans la littérature.

D'une part, des travaux [SYMO-99], [SYMO-01] sur l'alliage X-750 ont montré que les faciès de rupture d'essais conduits à 260°C et 338°C sous 13,8MPa d'hydrogène sont majoritairement intergranulaires fragiles. Ces surfaces de rupture présentent de nombreuses similitudes avec les faciès de rupture d'essai conduit en milieu primaire à 360°C. Les mêmes essais conduits sous air présentent un faciès à caractère ductile à cupules. Pour de nombreux auteurs [GROV-85], [SKEL-92], [MILL-99], La similitude des faciès justifie l'hypothèse que l'hydrogène intervient dans les mécanismes de CSC en milieu primaire de REP sur l'alliage X-750. En effet, l'hydrogène produit par les réactions de corrosion, peut diffuser rapidement dans les joints de grains et par conséquent, réduire la cohésion de ces derniers, facilitant les mécanismes d'ouverture des fissures intergranulaires. Cette diffusion de l'hydrogène en pointe de fissure et en pointe de pénétration intergranulaire a été mise en évidence dans les travaux de Laghoutaris sur l'alliage 600 [LAGH-09]. En se basant sur des cartographies SIMS avec des éléments isotopiques de l'O et de l'H, il met en évidence, une pénétration intergranulaire en pointe de défauts après exposition en milieu primaire simulé, via un enrichissement des deux isotopes. Cet enrichissement suggère une synergie de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène au niveau des joints de grain, induisant, si on lui associe des gradients de déformation, la fragilisation de l'alliage.

D'autre part, de nombreux travaux [résumés dans LAGH-09] sur l'alliage 600 montrent qu'il existe un domaine de pression partielle d'H₂ où l'amorçage de fissures est favorisé et où les vitesses de propagation de fissure sont maximales. Ce domaine de pression partielle (20-40kPa) correspond au potentiel d'équilibre thermodynamique Ni/NiO. Ainsi la modification des équilibres thermodynamiques lors des phénomènes de corrosion entraîne une modification des oxydes formés, par exemple, d'un oxyde poreux de NiO. La présence de cet oxyde moins protecteur, s'avère néfaste à la tenue en CSC de l'alliage. De ce fait, l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène par confinement aurait alors un effet indirect sur le mécanisme de CSC en milieu primaire, par modification du comportement chimique et électrochimique du milieu en pointe de fissure. Cependant, cette hypothèse est remise en question par les études de Marchetti [MARC-07] qui ont montré qu'en milieu

primaire, les oxydes formés en pointe de fissure sont similaires à ceux formés en surface des matériaux.

Il est important de noter que, si il y a similitude des faciès de rupture pour l'alliage X-750 entre des essais sous gaz H₂ et en milieu primaire, cette similitude n'a pas été observée pour d'autres alliages base Ni à durcissement structural tel que l'alliage 718.

IV.1.3.2 Pendant la descente en température et la manutention des assemblages

Peu d'études sont accessibles sur la FPH lors du retour à froid des réacteurs et elles ne concernent que l'alliage 718. En outre, les résultats présentés ici proviennent tous des travaux de thèse de Spilmont [SPIL-99a], [SPIL-99b] dans lesquels après un séjour de 140h en milieu primaire simulé à 300°C, des essais de traction sur alliage 718 sont conduits à 300°C, à 200°C et à 80°C dans le même milieu réactionnel. Pour les essais à 300°C et à 80°C, une importante chute de ductilité est remarquée, alors qu'à 200°C, il n'y a pas ou peu de fragilisation du matériau. Mais, contrairement au faciès de rupture ductile pour les essais à 300°C et à 200°C, les faciès de rupture des essais conduits à 80°C présente des zones de clivage, caractéristiques d'une fragilisation par l'hydrogène. Par conséquent, si la fragilité à 300°C peut s'expliquer par les phénomènes présentés dans le chapitre III, agrémentés par les remarques précédentes, la fragilité à 80°C ne peut s'expliquer que par un phénomène de FPH. A partir de ces résultats, Spilmont s'est intéressé aux paramètres de cette fragilisation en réalisant les mêmes essais avec des pressions partielles d'hydrogène ou en faisant subir des traitements thermiques de désorption à 80°C avant traction. Les essais à pression partielle différente mettent alors en évidence l'inaction de celle-ci sur le mécanisme de FPH pour les trois pressions partielles testées (0,02bar, 0,3bar, 3bar), tandis que les essais après désorption montrent que l'alliage récupère progressivement ses propriétés mécaniques avec l'augmentation du temps de traitement thermique. A partir de ces résultats, il déduit que l'exposition au milieu primaire charge en hydrogène le matériau, et que cet hydrogène présent dans le matériau peut s'avérer nocif aux températures de manutention contrairement à l'hydrogène provenant de la surpression gazeuse. Enfin Spilmont, en s'appuyant sur les données de Robertson [ROBE-77], souligne l'importance de la vitesse de refroidissement entre la température de service et la température de manutention des assemblages, car elle va jouer un rôle important dans la distribution/redistribution d'hydrogène au sein du matériau et dans la quantité d'hydrogène désorbée.

En Conclusion :

L'hydrogène est un acteur fragilisant qu'il est nécessaire de prendre en compte dans l'étude de l'endommagement des structures utilisées en milieu primaire de REP que ce soit en service ou lors des périodes de manutention et de maintenance.

IV.2 Etude comparative de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des alliages de l'étude.

Dans le but de caractériser le comportement des alliages de l'étude vis-à-vis de la FPH et d'évaluer leur sensibilité à ce phénomène lors du retour à froid des ressorts, deux méthodologies expérimentales ont ici été exploitées. La première, s'inspirant des conditions d'exploitation et des travaux de Spilmont, est constituée d'une phase de chargement en hydrogène par oxydation du matériau lors d'une exposition d'une semaine à 350°C en milieu

primaire simulé suivi d'un essai de traction lente à vitesse de déplacement imposée dans le même milieu mais pour une température de 80°C. Contrairement aux essais évoqués précédemment, l'ensemble de ces essais a été réalisé sur éprouvette en V. Ainsi l'intégralité de l'étude sur le rôle de la mécanique du V sur la CSC peut ici être adaptée à l'étude pour la FPH. La deuxième méthode repose, quant à elle, sur un chargement plus rapide en bain de sels fondus suivi d'essais mécaniques. Bien qu'éloignée des conditions de service, cette démarche permet de par sa plus grande facilité de mise en œuvre de mieux discerner les paramètres influençant le comportement de ces alliages en FPH.

IV.2.1 Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène induits par le milieu primaire.

En suivant la première démarche expérimentale pour chaque matériau de l'étude, un essai de traction lente à vitesse imposée de 36µm/h, soit à une vitesse de déformation totale initiale en fond de V de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ a été réalisé. En plus, de cette vitesse identique utilisée dans le but de différencier le comportement des alliages, l'alliage 718 a été testé pour des vitesses différentes, comprises entre 7,4µm/h et 108µm/h. Après rupture, à l'instar des essais de CSC réalisés sur iso-géométrie d'éprouvettes, les ouvertures post-mortem ont été mesurées et les faciès de rupture observés.

IV.2.1.1 Caractérisation des surfaces de rupture

Pour une vitesse de déplacement imposée à 36µm/h, le mode de fracture de l'ensemble des alliages de l'étude est unique.

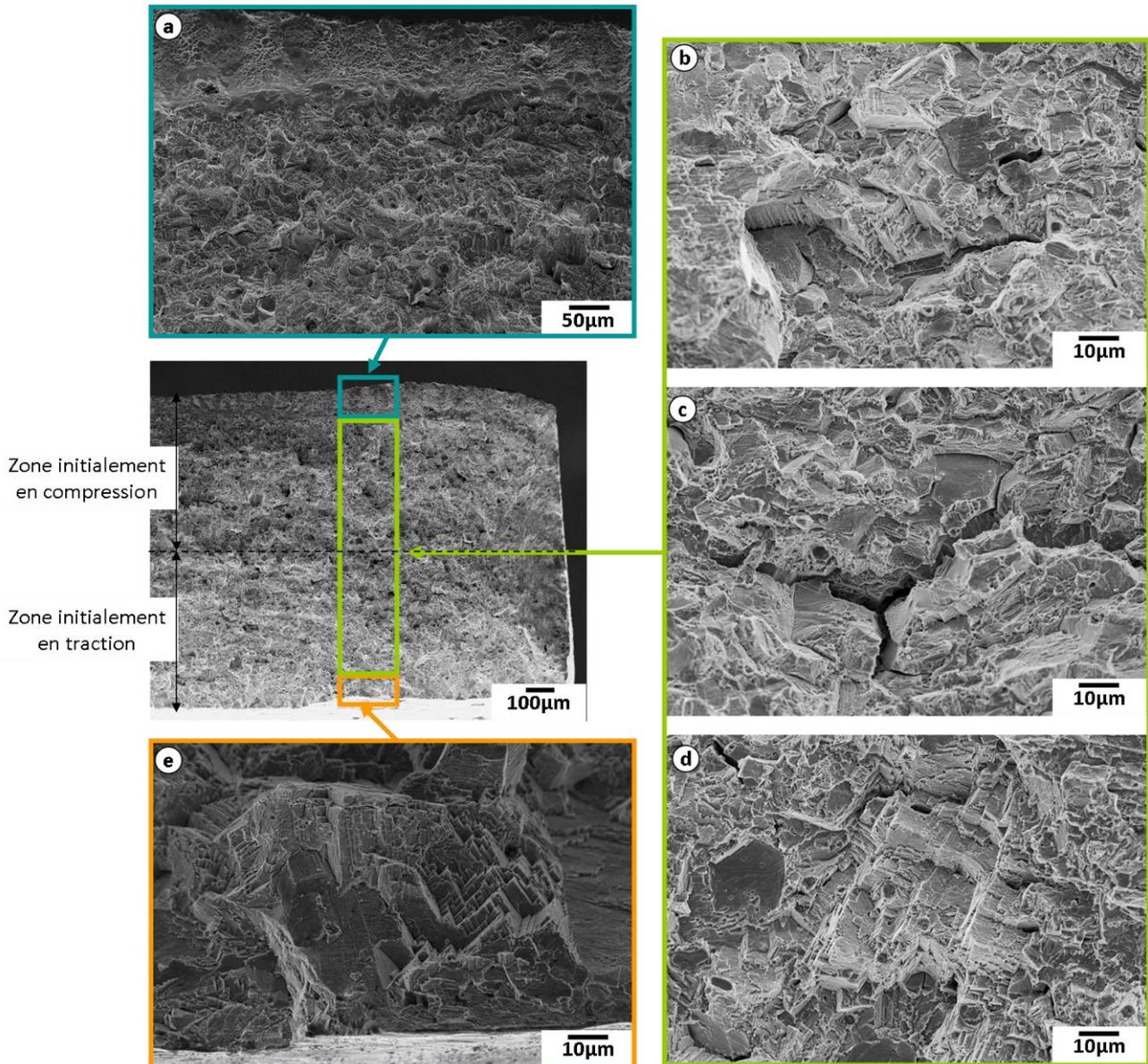


Figure 65. Reconstruction illustrée d'un faciès de rupture caractéristique du phénomène de FPH sur les matériaux de l'étude après chargement d'une semaine en milieu primaire à 350°C et traction lente à 80°C sur éprouvette en V à 36µm/h. (a) alliage TC130, (b) et (c) alliage 625+IndNR, (d) alliage 718, (e) alliage TD707

La Figure 65 construite à partir de clichés MEB provenant des observations des faciès de rupture de l'ensemble des matériaux de l'étude, schématise le comportement général de ces derniers lors de ces essais de traction lente. L'amorçage de la fissuration se fait dans la zone initialement en traction puis un endommagement fragile est observé sur la quasi-totalité de l'éprouvette pour se terminer par une rupture ductile instable. La surface fragile centrale se caractérise par différents modes de rupture présentant des spécificités qui vont être abordées ci-après.

Des zones de clivage et de pseudo-clivage sont observables du bord jusqu'au cœur de l'éprouvette. Certains de ces grains clivés sont associés à la présence des carbures ou d'autres phases secondaires qui ont rompues ou clivées. Bien qu'elles soient présentes pour l'ensemble des matériaux d'étude, les zones riches en précipités et carbures rompus, accompagnées de clivage, sont plus fréquemment observées dans les alliages TC130-TC131 (Figure 66). Les zones de pseudo-clivage sont caractérisées par une structure en marches et

feuillets très géométrique (Figure 65(b,d,e), Figure 67(b)). Ce mode de fissuration est usuel lors des phénomènes de FPH des alliages base Ni [MAGN-96], [SPIL-99b], [FOCT-99]. Il est, semble-t-il, caractéristique de la localisation de la plasticité dans une matrice austénitique, induite par la présence d'hydrogène. Des analyses EBSD sur ces plans clivés ou pseudo-clivés ont montré que ceux-ci appartiennent à la famille des plans $\{111\}$ à environ 5° [SPIL-99b] d'où un caractère très géométrique de la fissuration. Il est important de rappeler que cette localisation de la déformation est d'autant plus importante dans les alliages de l'étude qu'ils ont subi le traitement de vieillissement. Sur certains autres grains clivés, l'émergence de traces de glissement des plans est discernable.

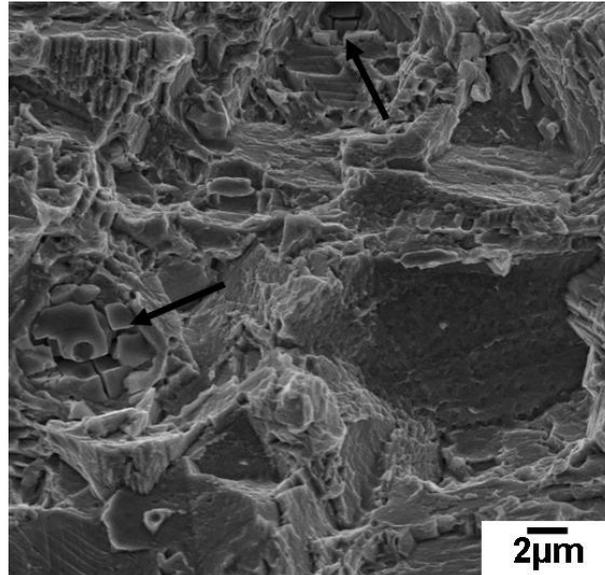


Figure 66. Détails des faciès de rupture de l'alliage TC130 après chargement d'une semaine en milieu primaire à 350°C et traction lente à 80°C sur éprouvette emboutie en V à $36\mu\text{m/h}$.

Certaines de ces zones de clivage ou pseudo-clivage sont également associées à des ruptures à morphologie cannelée, appelée en anglais 'fluting' (Figure 67(a)). Ce mode de rupture bien connu lors de l'étude des comportements en fatigue ou en CSC des alliages de Ti ou de Zr est relativement peu commun au sein des alliages base Ni [MEYN-81]. Ici le mécanisme le plus probable de formation de cette morphologie de rupture est basé sur le modèle d'Aitchison *et al.* [AITC-72], repris par Wanhill [WANH-73]. Ils considèrent la formation et la propagation de deux fissures de clivage sur deux plans différents. Pour achever le processus de fracture, ces deux plans clivés doivent être reliés. Or si dans la situation de rupture, aucun plan de clivage orthogonal aux deux plans clivés n'est disponible, la formation de cupules tubulaires sera favorisée surtout si le glissement est planaire. Ces tubulures sont supposées s'amorcer au niveau de plus fortes contraintes sur la surface clivée et de se propager dès lors que la déformation locale augmente en étant favorisée par rapport à une rupture ductile à cupule qui nécessiterait un processus complexe de glissement dévié. La présence d'hydrogène et d'éléments d'alliage connus pour diminuer l'énergie de faute d'empilement, en encourageant le glissement planaire, est propice à cette morphologie de rupture.

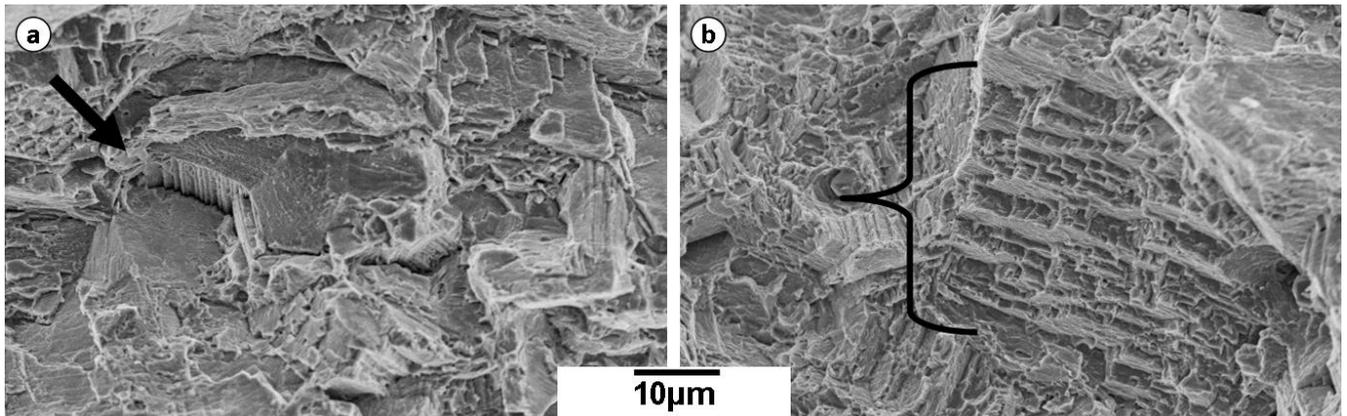


Figure 67. Détails des faciès de rupture après chargement d'une semaine en milieu primaire à 350°C et traction lente à 80°C sur éprouvette emboutie en V à 36µm/h. (a) mise en évidence du 'fluting' pour l'alliage TC131 et (b) mise en évidence d'un quasiclavage très sévère pour l'alliage 718

Enfin, de la fissuration secondaire pseudo-intergranulaire peut également être observée au cœur des faciès. (Figure 65(c))

L'ensemble de ces modes de rupture, résultant de mécanismes connus de fragilisation assistée par l'hydrogène pour des alliages base Ni, sont indissociables de filaments et de cupules plus ductiles qui participent postérieurement à la rupture locale, mettant ainsi en avant la complexité de la rupture dans ces conditions. Cependant, il est intéressant de noter que, les mécanismes de formation de l'ensemble de ces morphologies de rupture reposent sur la localisation de la déformation et sur un mode de glissement planaire qu'il convient d'associer à la précipitation γ'/γ'' et au comportement mécanique propre à ces alliages austénitiques durcis par précipitation en termes d'hétérogénéité de déformation.

IV.2.1.2 Détermination de la sensibilité relative à la FPH en milieu REP

Les similitudes de faciès de rupture mentionnées plus haut indiquent d'une part, que le mécanisme d'endommagement par FPH est le même pour l'ensemble des alliages testés et d'autre part, qu'il est difficile de classer ces derniers en termes de résistance à la FPH. Dans le chapitre précédent, une relation entre la sensibilité à la CSC et le degré d'ouverture des éprouvettes en V en fonction de la vitesse de sollicitation et du matériau testé a été mise en évidence. En se basant sur les mêmes hypothèses, il est possible de transposer cette relation au comportement en FPH. Le comportement mécanique global d'une éprouvette en V (alliage 718) en termes d'ouverture en fonction de la force appliquée est représenté sur la Figure 68. Sur cette courbe modèle, les ouvertures post-mortem des essais réalisés ont été reportées. Bien évidemment, cette courbe de référence correspond à un matériau non endommageable et ne prend donc pas en compte l'effet de la fissuration sur la réponse mécanique de la structure et permet toutefois d'illustrer pertinemment la tendance globale.

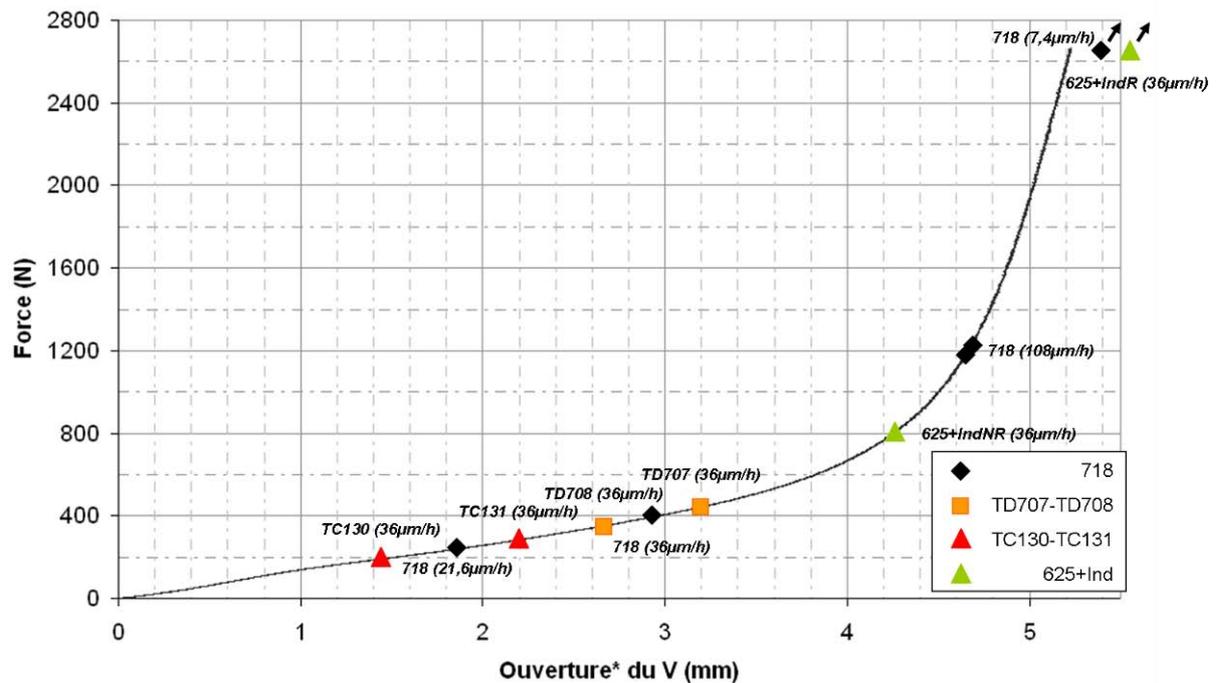


Figure 68. Ouvertures* post-mortem des essais de traction lente à 80°C sur éprouvette emboutie en V après chargement d'une semaine en milieu primaire REP à 350°C.

Les essais conduits à 36 μm/h ainsi représentés permettent de mettre en avant des tendances de sensibilité parmi les alliages de l'étude.

Le rôle de l'écroutissage dans les mécanismes de FPH est connu pour avoir influé dans les différentes étapes du processus de dégradation et pour être néfaste à la tenue des alliages qu'ils soient à base Ni, ou à base Fe [BRAS-98]. Si une prédéformation a lieu avant le chargement en H de l'alliage, le réseau de dislocations ainsi formé va interagir avec l'hydrogène et réduire la diffusion de celui-ci dans la matrice par piégeage. L'hydrogène se localise dans le champ élastique des dislocations. Lors d'un essai de traction, les interactions H/dislocations vont interagir avec le réseau de dislocations en place et induire un enrichissement local en hydrogène pouvant conduire alors à une fragilisation. Les zones qui auront une tendance à la fragilisation, peuvent être assimilées aux plans les plus peuplés en dislocations, par conséquent il y aura préférentiellement activation de rupture par clivage. Ce rôle préjudiciable de la prédéformation sur le comportement en FPH en milieu primaire a été expérimentalement mis en évidence dans les travaux de Spilmont sur l'alliage 718 [SPIL-99b]. En effet, il a remarqué qu'à 80°C, la sensibilité des nuances pré-écrouies (11,5% et 16%) était plus conséquente que pour l'alliage non écroui. Au vu de ces résultats, il est important de rappeler que la mise en forme des éprouvettes en V se fait par emboutissage, qu'elle induit un gradient d'écroutissage en fond de V et enfin que cet écroutissage est partiellement restauré lors du traitement de vieillissement qui est postérieur à la mise en forme. De plus, l'effet du traitement de vieillissement sur la restauration est très dépendant de la vitesse de montée en température imposée au matériau lors du traitement. Ainsi, une telle géométrie d'éprouvette favorise en fonction du traitement thermique subi, des

* Les ouvertures post-mortem représentées sur cette courbe modèle ont été évaluées à partir des ouvertures mesurées post-mortem et du calcul EF afin de prendre en compte la composante élastique dans le dépouillement.

processus d'endommagement par FPH en introduisant localement de nouvelles populations de pièges, par exemple des précipités γ'' fautés. Ainsi, si les précautions d'usage sont prises, l'emploi d'une telle géométrie d'éprouvette promouvant les interactions hydrogène/plasticité est particulièrement adapté à l'étude des processus de FPH.

Toutefois, le rôle de l'érouissage avant essai n'est pas à même d'expliquer en intégralité les différences de sensibilité entre les alliages testés. En effet, si pour l'alliage 625+Ind, l'état 625+IndR a une sensibilité moins importante que l'état 625+IndNR, l'état 625+IndNR est cependant moins sensible que les coulées TC130-TC131 écrouies également à 15%. Toutefois, la mauvaise tenue à la FPH des coulées TC130-TC131 qui ont pourtant la même composition chimique que l'alliage 625+Ind peut trouver son origine dans la précipitation intergranulaire continue ou semi-continue des phases $Cr_{23}C_6$ (Tableau 19) dont il est possible d'assimiler les interfaces matrice/précipités à des pièges potentiels et à des zones de concentration d'hydrogène. On peut également mentionner ici l'appauvrissement local en Cr qui peut générer des distorsions élastiques importantes autour des zones de précipitation. La propreté métallurgique doit être prise en compte dans l'évaluation de la sensibilité. La présence ou l'absence d'inclusions ou de défauts susceptibles de participer au processus de dégradation peut également expliquer les différences de comportement entre l'alliage 625+Ind et les coulées TC130-TC131.

Contrairement à ce que la littérature laissait supposer par rapport au rôle de la microstructure sur la sensibilité à la FPH, il semble que l'alliage 625+Ind, quel que soit son état métallurgique et malgré une précipitation de phases secondaires plus importante que pour l'alliage 718 (Tableau 19), soit le matériau de l'étude le plus résistant à la FPH. Il convient de s'interroger alors sur l'origine de cette amélioration de performance.

	718	TD707-TD708	625+Ind	TC130-TC131
Tailles de grains	25-40 μ m	25-40 μ m	15-25 μ m 30-50 μ m	15-25 μ m 30-50 μ m >60 μ m
Carbures Nb/Ti	Inter/intra	Inter/intra	Inter/intra	Inter/intra
Phase δ	traces	Inter Continue/discontinue Intra	Inter/intra	Inter/intra
Phases riches en Cr/Mo	-	-	Inter/intra	Inter continue/discontinue intra
Oxyde de Mg	-	-	-	intra
Ouvertures* post-mortem (mm)	2,92	2,63/3,18	>4	1,42/2,21

Tableau 19. Sensibilité à la FPH en milieu primaire de REP (1 semaine à 350°C/traction à 80°C/36 μ m/h) en termes d'ouverture résiduelle, en fonction des caractéristiques microstructurales des alliages de l'étude.

Une possible explication repose sur la différence de composition chimique de la matrice entre les alliages de composition proche de l'alliage 718 et les alliages 625+. En effet, si la prise d'hydrogène est assimilable à une diminution de l'énergie de faute d'empilement [SYMO-97], favorisant ainsi dans une matrice austénitique le glissement planaire et la localisation de la déformation, certains éléments d'alliage sont connus pour à l'inverse augmenter cette énergie. Parmi ces éléments d'alliage, le Mo est reconnu pour avoir un fort potentiel à l'augmentation de l'énergie de faute d'empilement et d'avoir un très faible pouvoir hydrogène-attracteur (piège peu efficace). Ainsi la plus haute teneur en Mo dans l'alliage 625+, le rendrait moins sensible à la FPH. La connaissance des données de

diffusivité, perméabilité et de solubilité de l'hydrogène dans l'alliage 625+ permettrait d'étayer un peu plus le rôle des éléments d'alliage dans les mécanismes de FPH.

Ces effets de composition chimique peuvent aussi expliquer le comportement similaire de l'ensemble des alliages 718 et TD707-TD708 qui ont la même base chimique, riche en éléments hydrogène-attracteurs, exception faite de la teneur en Mo supérieure dans les coulées TD707-TD708, et par conséquent des sensibilités à la FPH voisines.

IV.2.1.3 Dépendance de la sensibilité à la FPH en milieu primaire à la vitesse de sollicitation

Les essais conduits à différentes vitesses de déformation sur l'alliage 718, montrent, à l'instar du phénomène de CSC, une dépendance entre la vitesse de sollicitation et le degré d'ouverture du V, i.e : de la sensibilité de l'alliage à la FPH (Cf. Chapitre III). D'une part, pour un essai conduit à 7,4 μ m/h, le faciès de rupture est totalement ductile et le V se déplie totalement. Ainsi pour cette vitesse d'essai, la FPH de l'alliage n'a pas lieu ou du moins ne se traduit pas par la présence de trace de fragilité sur le faciès de rupture. D'autre part, à l'exception de la vitesse de 7,4 μ m/h, l'augmentation de la résistance du matériau à la FPH est corrélée avec l'augmentation des vitesses de sollicitation. De plus, que ce soit pour 21,6 μ m/h, 36 μ m/h et 108 μ m/h, les faciès de rupture observés post-mortem correspondent au faciès décrit ci-dessus. Ces derniers résultats sont en accord avec le comportement en FPH généralement observé dans la littérature sur les alliages base Ni [BRAS-98], [CHEN-04], mettant ainsi en évidence pour des vitesses lentes en pointe de V, l'importance du transport de l'hydrogène par les dislocations lors de ces essais. Ainsi, si la vitesse de déformation permet les interactions entre les dislocations et l'hydrogène ainsi que le transport de celui-ci, les dislocations vont enrichir jusqu'à une teneur critique nécessaire les régions fortement contraintes et encourager la fragilisation de ces zones. Les faciès de rupture observés, riches en zones clivées, plaident en faveur de ces interactions plasticité-déformation dans la sensibilité à la FPH des alliages de l'étude. En effet, dans les conditions d'essai, le chargement en milieu (teneur de l'ordre de 4ppm) et la température d'essai (diffusion de l'H très faible), ne suffisent pas, si la déformation n'est pas prise en compte, à expliquer les faciès observés. Plus remarquable est le résultat de l'essai conduit à 7,4 μ m/h. En effet, si une transition fragile/ductile est reconnue lorsqu'on augmente les vitesses de déformation, une telle transition n'est pas mise en évidence lorsqu'on décroît vers des vitesses très lentes. Un tel résultat tend à prouver que pour de très faibles vitesses de déformation l'H va avoir tendance à se placer dans des pièges où il est plus stable que les dislocations mobiles. On peut rapprocher ce mécanisme aux phénomènes de vieillissement dynamique et à ses instabilités type Portevin-Le-Châtelier proposés par [CHEN-97b] dans les alliages à durcissement structural. En effet, si la vitesse de déformation est considérée comme coïncidant à la cinétique de formation des atmosphères de Cottrell, la présence des précipités va temporairement épingle les dislocations. Lors du cisaillement des précipités, deux cas sont alors possibles : Soit la vitesse de déplacement des dislocations permet la diffusion de ces atmosphères le long de la ligne de dislocation vers les précipités pour lesquels l'hydrogène a une forte affinité (espaces interstitiels plus grands ou plus stables), soit le cisaillement se fait trop rapidement et les atmosphères suivent le mouvement des dislocations.

Cette influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la FPH, peut également expliquer la différence de résistance à la FPH entre l'alliage 718 et l'alliage 625+IndR. En effet, le comportement elastoplastique des deux types d'alliages étant

différent, il est important de rappeler que le comportement global de l'éprouvette en V va en être modifié. Aussi, dans le chapitre III, il a été mis en évidence que la localisation de la déformation en fond de V se fait plus rapidement pour l'alliage 625+IndR et que, par conséquent, l'augmentation plus rapide de la vitesse locale de déformation pourrait expliquer la meilleure résistance à la FPH de l'alliage 625+IndR.

En Conclusion :

L'étude des faciès de rupture, ne permet pas de révéler des différences de comportement entre les alliages de l'étude soulignant ainsi l'unicité du mode d'endommagement contrôlant la rupture induite par la présence d'hydrogène.

L'étude du comportement mécanique du V, a, quant à elle, permis un premier classement des alliages de l'étude en termes de sensibilité à la FPH en milieu primaire.

Cependant, de tels résultats demandent à être répétés et complétés afin de rendre plus robuste ce classement.

IV.2.2 Etudes complémentaires avec chargement en bain de sels fondus

Contrairement aux essais précédents, l'ensemble des chargements en bain de sels fondus a été effectué sur des éprouvettes plates. En raison de quelques revers en termes de fonctionnement de moyens expérimentaux, les résultats qui sont présentés ci-dessous représentent la première partie d'une étude plus approfondie qui n'a pu être menée à son terme lors de la rédaction de ce manuscrit. Toutefois, la deuxième partie de ce plan expérimental sera évoquée du fait de son intégration dans la démarche scientifique mise en œuvre pour améliorer la compréhension des mécanismes de FPH.

Après un chargement de 15h en bain de sels fondus, les éprouvettes ont subi un traitement thermique à 150°C, pendant 40min dans le but de faire décroître et d'homogénéiser la teneur en hydrogène au sein des matériaux de l'étude. Ce traitement paramétré à partir d'essais de désorption sur un coupon témoin, n'a pas permis de réduire la teneur avant essai de traction en dessous de 30ppm. C'est pourquoi, l'ensemble de ces premiers essais a montré des indices de fragilisation proche de 100% et donc peu discriminants vis-à-vis du comportement des alliages de l'étude. Toutefois, ces résultats confirment une sensibilité à la présence d'hydrogène des alliages de l'étude et les surfaces de rupture de tels essais constituent une ressource efficace pour discuter des phénomènes de FPH.

A partir des faciès observés, il est possible de confirmer qu'il y a présence d'hydrogène jusqu'au cœur des matériaux, car pour l'ensemble des matériaux testés, des traces de fragilisation peuvent être constatées jusqu'au centre des surfaces de rupture. Que ce soit pour les alliages 718, TD707-TD708 ou pour les alliages de composition 625+, la majeure partie de la fragilisation se compose d'un assemblage de ruptures intergranulaires et de ruptures transgranulaires par clivage enrobées de filament de ductilité (Figure 69(a)). Sur certains plans clivés, l'émergence des traces de glissement est très fortement marquée (alliages 718, TD707-TD708, TC130-TC131) (Figure 69(c)). De plus, il est possible d'observer à fort grossissement la présence de très fines cupules en surface de plans clivés qu'il est possible de relier à la présence de précipités γ'' (alliages TC130-TC131) (Figure 69(b)). A ces similitudes de faciès, il est important d'ajouter qu'aucune zone de 'fluting' n'a été observée sur ces faciès. De plus, les fractographies des alliages 718 et TD707-TD708 présentent de

nombreuses zones de quasi-clivage alors que ce mode de rupture est presque inexistant pour les alliages à base 625+ qu'ils soient écrouis ou écrouis-recuit. Enfin pour les deux états métallurgiques de la nuance 625+Ind, de profondes fissures partant des bords de l'éprouvette et se propageant jusqu'au cœur du faciès ont pu être observées.

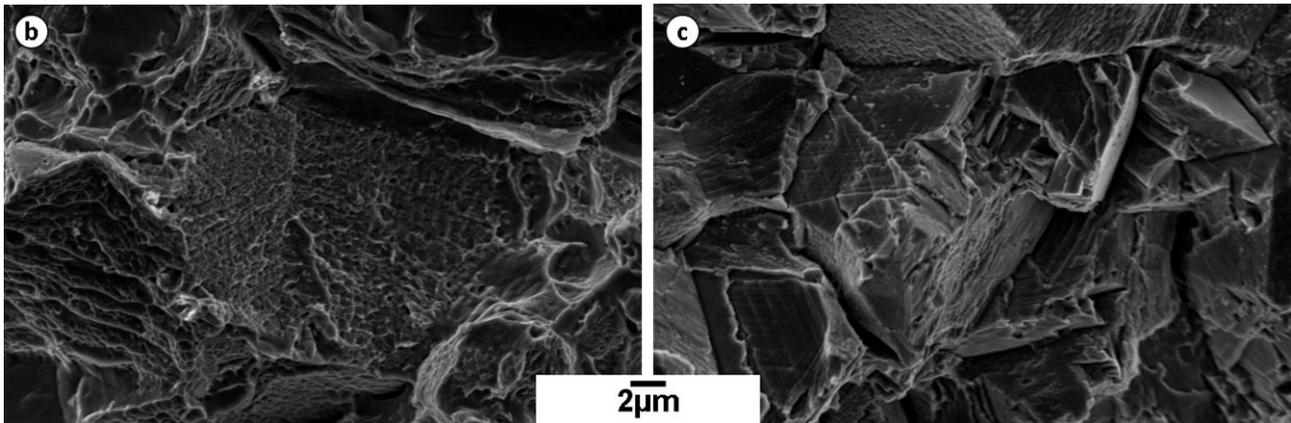
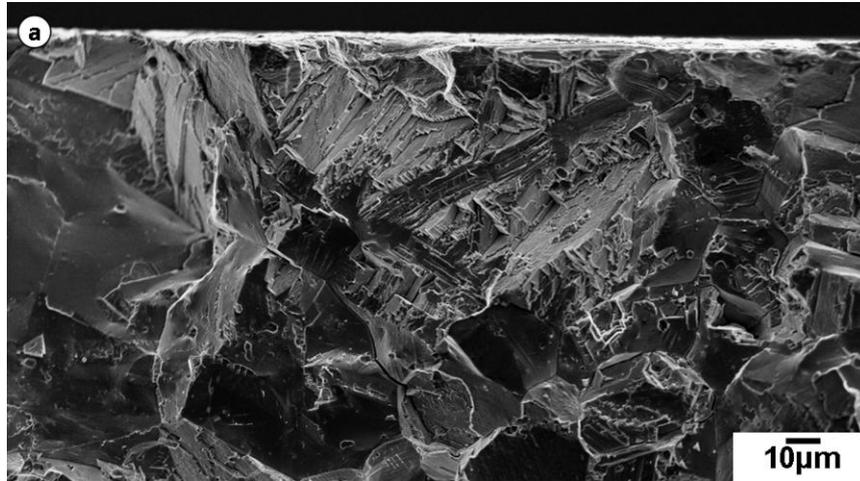


Figure 69. Détails des faciès de rupture obtenus après traction sur éprouvette plate à température ambiante à $5.10^{-5} s^{-1}$ après chargement en bain de sels fondus et désorption de 40min à 150°C : (a) mise en évidence du caractère mixte intergranulaire/quasiclivage (alliage 625+IndR), (b) mise en évidence de la présence de nanocupules sur les plans clivés (alliage TC131) et (c) Traces de clivage et de quasiclivage (alliage TD708)

A partir de ces observations et des fractographies obtenues lors des essais en milieu primaire, il est possible d'établir deux remarques sur la sensibilité des structures à la FPH.

Premièrement, il a été mis en exergue que le phénomène de 'fluting' n'avait lieu que pour une géométrie en V pour des teneurs en hydrogène de l'ordre de 4ppm et ce quel que soit l'alliage testé. Ainsi, il est probable que le mode de chargement et l'évolution de ce chargement au cours de l'essai d'une telle géométrie d'éprouvette génèrent ce mode de rupture, qu'on peut décorrélérer dès lors de l'écrouissage résiduel dû à la mise en forme. En effet, les alliages 625+ testés écrouis ne présentent pas ce mode de rupture lorsque l'essai est conduit sur éprouvette plate. De plus, ce phénomène de 'fluting' n'a pas été mis en évidence dans les résultats de Spilmont sur les nuances de 718 précrouies ou non-écrouies et testées après chargement en milieu primaire (teneur en hydrogène : ~4-5ppm). Une seconde hypothèse, également liée à la géométrie en V, pour expliquer la formation des tubulures, réside dans le fait que l'ensemble des essais conduits en milieu primaire ont été réalisés pour de très faibles vitesses et que ces faibles vitesses facilitent ce genre de rupture.

Deuxièmement, une différence majeure de comportement peut être notée entre les alliages à base 718 et les alliages à base 625+. En effet, la faible présence de quasi-clivage sur les faciès des alliages 625+Ind et TC130-TC131 pour des essais conduits après chargement cathodique semble indiquer que pour des teneurs élevées en hydrogène, ce genre de rupture n'est pas favorisée par rapport à de la rupture intergranulaire ou du clivage franc. Il est tentant d'attribuer ce comportement à la composition chimique de ces nuances. Malheureusement, le manque de données en termes de diffusivité, perméabilité et solubilité de l'hydrogène dans de tels matériaux ne permet pas d'aller plus loin.

Pour étayer un peu plus cette discussion, il est nécessaire de réaliser des essais complémentaires. Les premiers consistent en l'étude du comportement des alliages de l'étude dans le milieu de chargement cathodique. Ainsi l'obtention des courbes potentiocinétiques E/I en milieu bain de sels fondus permettrait de savoir s'il existe une différence dans le comportement électrochimique même des différents alliages et de ce fait dans leur comportement à la prise d'hydrogène. Enfin des essais de traction doivent être réalisés après chargement en bain de sels fondus et traitement de désorption/homogénéisation dans le but d'avoir des essais à teneurs en hydrogène proches de celles obtenues par chargement en milieu primaire et qui permettront d'être moins sévères vis-à-vis du comportement mécanique et de ce fait rendront possible la classification de ces alliages en fonction de leur sensibilité.

En Conclusion :

Sans pouvoir confirmer les tendances observées lors des essais réalisés en milieu primaire, ces premiers résultats après chargement en bain de sels fondus laissent supposer des différences de comportement entre les alliages d'étude.

IV.3 Comportement des alliages de l'étude en termes de FPH-Bilan.

L'ensemble des alliages testés au cours de cette étude a montré une forte sensibilité au phénomène de fissuration assistée par l'hydrogène que ce soit pour des conditions simulées de service que pour des conditions plus académiques. Pour les essais réalisés après chargement en milieu primaire à 350°C, l'alliage 625+Ind semble être l'alliage le plus résistant à la FPH, même si sous forme écroui+vieilli, il perd un peu de sa résistance. Tous les autres matériaux semblent avoir le même degré de sensibilité. A ce jour les essais réalisés après chargement cathodique ne permettent pas de confirmer la meilleure résistance de l'alliage 625+Ind vis-à-vis des phénomènes globaux de FPH. De plus, il est important de rappeler que cet alliage ne peut être utilisé qu'à l'état 625+IndNR car dans l'état 625+IndR ses propriétés mécaniques ne sont pas suffisantes pour répondre au cahier des charges relatif à l'application souhaitée.

Toutefois, si le choix d'un matériau possédant un meilleur comportement que l'alliage 718 n'est pas convaincant à la suite de ces résultats, ces derniers ont permis de mettre en avant quelques hypothèses à propos des paramètres susceptibles d'intervenir dans le processus d'endommagement par FPH.

Un point important est la composition de la matrice. En effet, il semblerait que l'une des explications possibles au meilleur comportement de l'alliage 625+ soit sa plus haute teneur en Mo dans la matrice, et par conséquent sa plus faible teneur en Nb. Ainsi, la présence et la distribution d'éléments d'alliage hydrogène-attracteurs peut jouer un rôle

dans la distribution et la localisation de l'hydrogène au sein non seulement de la matrice mais également des précipités. Si ces éléments sont remplacés au niveau de la matrice par des éléments moins hydrogène-attracteurs, il est possible que le piégeage et la localisation de l'hydrogène se fasse dans d'autres pièges qui étaient moins activés auparavant. Ce rôle des éléments d'alliage est connu des industries métallurgiques qui, pour éviter la fissuration intergranulaire, rajoutent au sein de la matrice des éléments hydrogène-attracteurs qui peuvent alors servir de piège et ainsi réduire les concentrations en hydrogène fragilisant aux joints de grains.

Deux autres paramètres clés mis en évidence dans cette étude sont la vitesse de sollicitation et la teneur en hydrogène. En accord avec la littérature, il existe un domaine de vitesse de déformation pour lequel les interactions hydrogène/plasticité au même titre que l'enrichissement/l'appauvrissement en hydrogène de certaines zones du matériau au profit d'autres qui de plus se retrouveront plus sollicitées mécaniquement vont induire une rupture par FPH. La compétition entre la mobilité des dislocations, la diffusivité de l'hydrogène et les énergies de piégeage au niveau des dislocations ainsi que dans les autres pièges présents dans le matériau font de ces interactions hydrogène/dislocations, un paramètre d'étude complexe. Toutefois, induisant le confinement de la déformation et la localisation des espèces fragilisantes le couple hydrogène/dislocation est un paramètre du premier ordre dans les mécanismes de FPH. En s'appuyant sur les résultats de cette étude ainsi que sur ceux de la littérature, il est légitime de considérer la teneur en hydrogène comme étant également un paramètre du premier ordre. A cette considération, s'ajoute néanmoins le questionnement sur l'échelle d'application de ce paramètre. Si la teneur généralement mesurée est globale, l'ensemble des mécanismes de fragilisation est à caractère local. Ainsi la définition d'une teneur critique d'hydrogène induisant la FPH établie à partir de dosage, ne correspond pas réellement à la teneur critique d'hydrogène nécessaire et suffisante à la décohésion locale de la matière.

Enfin, il est intéressant de conclure sur l'importance de la géométrie des éprouvettes d'essais dans l'étude de tel phénomène. En effet, il a été établi que la géométrie en V peut être tenue comme responsable de l'apparition du phénomène de 'fluting' dans les mécanismes de FPH des alliages de l'étude. Aussi, cette remarque permet de comprendre les différences qu'il peut y avoir entre les faciès obtenus provenant des pièces de structure rompues en service et ceux obtenus sur des éprouvettes conventionnelles. L'intérêt de l'utilisation de la géométrie en V dans l'étude de la FPH s'en trouve renforcé.

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'identifier parmi différentes gammes de superalliages base Ni, un matériau susceptible de remplacer l'alliage 718 pour réaliser des ressorts de systèmes de maintien de nouveaux assemblages-combustibles. Comme l'effort de maintien peut être en grande partie relaxé du fait de l'irradiation, les matériaux qui ont été retenus présentent a priori un bon potentiel vis à vis de la relaxation sous flux neutronique : il s'agit des alliages 625+écrouis et 718 enrichis en Mo. Cette propriété ne suffisant pas à justifier leur utilisation, ils ont été comparés en termes de propriétés mécaniques et de comportement en corrosion statique, en CSC et en FPH en milieu primaire simulé.

La caractérisation des propriétés mécaniques effectuée à la température ambiante et à la température maximale de service (350°C) a mis en évidence que le comportement mécanique de tous les alliages de l'étude (exceptée la coulée 625+IndR) respectait le cahier des charges techniques attaché à ce type d'élément de structure.

L'analyse des conséquences d'une exposition statique en milieu primaire simulé a, quant à elle, démontré la similitude de comportement de l'ensemble de ces alliages. En effet, l'exposition en milieu primaire génère à la fois, le développement d'une couche d'oxydes duplex en surface des échantillons et une pénétration d'oxydes dans les joints de grains. Cette dernière a été mesurée pour toutes les nuances en utilisant via l'utilisation d'une analyse par SIMS. A l'exception des coulées TC130-TC131, les profondeurs totales affectées par ce type d'endommagement statique sont similaires pour les alliages de l'étude et corroborent les résultats obtenus lors de précédentes études. Afin de compléter ces résultats, des essais de CSC en milieu primaire REP, utilisant des éprouvettes de géométrie optimisée (V) ont permis de révéler la meilleure résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures intergranulaires des alliages TD707-TD708 et 625+Ind comparativement à l'alliage 718.

Pour ce qui concerne la résistance à la FPH, les essais réalisés en milieu primaire sur éprouvette en V ont, pour leur part, souligné la sensibilité de tous ces alliages vis-à-vis de la présence d'hydrogène. Cette unicité de comportement, confirmée par des essais de traction sur éprouvettes plates préalablement chargées cathodiquement en bain de sels fondus, ne permet pas de statuer sur le niveau de performance de l'un ou l'autre de ces matériaux.

Ainsi, bien qu'un meilleur comportement en CSC soit révélé pour les coulées TD707-TD708 et l'alliage 625+Ind, le remplacement de l'alliage 718 par une de ces nuances suppose que l'abaissement des propriétés mécaniques est compensée par l'amélioration d'une part, du comportement en relaxation sous irradiation et d'autre part de la stabilité de la microstructure de ces matériaux sous irradiation.

Parallèlement à ces objectifs industriels, les travaux menés au cours de cette thèse ont permis, grâce à la mise en œuvre d'une analyse multi-échelle et multi-paramètre, de préciser un peu mieux le rôle de paramètres chimiques, métallurgiques et mécaniques dans les mécanismes de CSC et de FPH en milieu primaire de REP.

En termes de comportement à la corrosion statique en milieu primaire, un mécanisme commun d'endommagement du substrat a été observé (MET, MEB, SIMS, MO) et caractérisé pour de nombreux alliages et superalliages base Ni. A savoir : une zone appauvrie en Cr en subsurface et aux joints de grains du substrat, ainsi que des pénétrations intergranulaires d'oxygène/oxyde continues et/ou déconnectées de l'interface métal/oxyde. Un tel endommagement du substrat est fortement dépendant de la chimie du matériau, et principalement des espèces réactives Cr, Al, Mo..., et de la réactivité au niveau des lignes triples et des joints de grains. Enfin, cet endommagement a été jugé comme étant une étape nécessaire mais non suffisante du processus d'amorçage de fissuration par CSC. C'est pourquoi, à cet endommagement gouverné par les interactions matériau/milieu, il est nécessaire d'associer des paramètres d'origine mécanique pour provoquer l'amorçage et la propagation de fissures de CSC.

En se basant sur une approche combinant la simulation numérique par EF et des essais mécaniques sur éprouvettes plates et sur éprouvettes embouties en V, il a été établi qu'en plus de l'endommagement précédemment cité, seuls certains trajets de chargement mécanique (vitesses de déformation-déformation plastique cumulée) pouvaient favoriser la fissuration. Il s'agit dans ce cas d'éviter le déclenchement d'instabilités de type PLC qui a un effet inhibiteur sur l'amorçage de fissure. Il a également été démontré que la localisation à l'échelle de la structure, des trajets de chargement susceptibles de générer l'amorçage, est clairement dépendante de la loi de comportement du matériau constitutif du V. Ainsi, les différences de sensibilité à la CSC constatées pour les alliages de l'étude peuvent être expliquées en invoquant pour chacun d'eux, l'étendue du domaine 'vitesses de déformation-déformation plastique cumulée induisant l'amorçage'. La détermination de ce domaine pour une nuance donnée ainsi que la connaissance des trajets de chargement des éléments de structure pourrait permettre à terme de proposer des cartes de probabilité d'amorçage sur pièce réelle et, idéalement, de trouver une solution en conception permettant d'éviter ce type d'endommagement.

Enfin, le comportement similaire de l'ensemble des matériaux de l'étude en termes de modes de rupture lors d'essais de FPH en milieu primaire sur éprouvettes en V ou lors d'essai de traction après chargement en bain de sels fondus sur éprouvettes plate a permis de mettre en avant l'unicité du mécanisme de fissuration par FPH des alliages de l'étude. Ce comportement peut être alors mis en relation avec la localisation de la déformation et à un mode de glissement planaire qu'il convient d'associer à la précipitation γ'/γ'' ainsi qu'aux comportements mécaniques respectifs de ces alliages. Des études complémentaires sont en cours pour tenter de mieux comprendre ces aspects et leurs conséquences sur la sensibilité à la FPH à haute température.

Ainsi, il a été établi que l'éprouvette en V qui a été mise en place et développée dans cette étude semble être particulièrement adaptée à l'étude de ces phénomènes d'autant

plus que sa géométrie est ajustable en fonction des paramètres à explorer ou des matériaux étudiés. Ces travaux ont également mis en avant l'intérêt de la modélisation par EF dans l'exploitation de cette géométrie d'éprouvette. Une avancée importante consisterait alors à prendre en compte l'endommagement dans la modélisation des historiques locaux de chargement.

A l'issue de ce mémoire quelques perspectives d'étude peuvent être proposées.

Les effets de composition chimique ont été abordés. Ainsi, à l'instar des diagrammes de Schoeffler, on pourrait imaginer des cartes de résistance à la CSC en définissant un équivalent Chrome et un équivalent Nickel.

Du point de vue de la physique, l'évolution du paramètre de maille de la solution solide en fonction de la composition chimique est rarement évoquée. Cependant on pourrait imaginer des contraintes (surcontraintes) internes d'incompatibilités localisées dans les zones modifiées qui viendraient s'ajouter ou se retrancher aux contraintes appliquées. Des études sont également prévues afin d'apporter une réponse concernant la pertinence de tels mécanismes.

De plus, il a été prouvée l'importance des trajets de chargement mécanique dans les mécanismes de CSC et de FPH, du fait de la dépendance de ces phénomènes à la vitesse de déformation ainsi qu'à la déformation plastique cumulée localement. Toutefois, dans cette thèse, les travaux permettant la détermination des paramètres mécaniques favorisant l'amorçage n'ont été réalisés que pour des essais de traction sous air à 650°C. Il serait alors intéressant de pouvoir mener une investigation similaire pour des essais à 350°C en milieu REP par le biais par exemple d'essais interrompus.

Enfin, si l'objectif de cette thèse était de caractériser différents matériaux en termes de comportement en CSC et en FPH en milieu primaire de REP, il ne faut pas omettre que de tels matériaux sont soumis durant leur fonctionnement à l'irradiation et qu'avant la substitution de l'alliage 718, une étude exhaustive des comportements sous flux doit être réalisée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AHME-90] S. AHMED, "The design and fabrication of Nickel-base superalloys", Journal of Metals, 1990, p.24

[AITC-72] I. AITCHISON, B. COX, "Interpretation of fractographs of SCC in hexagonal metals", Corrosion, Vol.28 (3), 1972, p.83

[ALEX-04] F. ALEXANDRE, "Aspects probabilistes et microstructuraux de l'amorçage des fissures de fatigue dans l'alliage INCO 718", Thèse de doctorat, ENSMP, 2004

[ANAN-07] G. ANANTHAKRISHNA, "Current theoretical approaches to collective behaviour of dislocations", Physics Report, Vol.440, 2007, p.113

[ANDR-94] E. ANDRIEU, N. WANG, R.MOLINS, A. PINEAU, "Influence of compositional modifications on thermal stability of alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.695

[ANDR-09] P.L. ANDRESEN, "Unusual cold work and strain rate effects on SCC", Proceeding of 14th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, ANS, 2009, p.805

[ANGE-93] T.M. ANGELIU, G.S. WAS, "The effect of chromium, carbon, and titanium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water", Journal of the Electrochemical Society, Vol.140 (7), 1993, p.1877

[AU-99] M. AU, "A visible technology for display of hydrogen distribution in metals", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293-295, 1999, p.317

[AU-07] M. AU, "High temperature electrochemical charging of hydrogen and its application in hydrogen embrittlement research", Materials Science and Engineering A, Vol.454-455, 2007, p.564

[AU-09] M. AU, "Hydrogen distribution in stressed superalloys- A tritium autoradiography investigation", Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, ASM, p.501

[AZAD-04] S. AZADIAN, L.Y. WEI, R. WARREN, "Delta phase precipitation in Inconel 718", Materials Characterization, Vol.53, 2004, p.7

[BENA-06] A. BENALLAL, T. BERSTAD, T. BORVIK, A. H. CLAUSEN, O.S. HOPPERSTAD, "Dynamic strain aging and related instabilities: experimental, theoretical and numerical aspects", European Journal of Mechanics A/Solids, Vol.25, 2006, p.397

[BIRN-94] H.K. BIRNBAUM, P. SOFRONIS, "Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture", Materials Science and Engineering A, Vol.176, 1994, p.191

[BRAS-98] A.M. BRASS, J. CHENE, "Influence of deformation on the hydrogen behavior in iron and nickel base alloys: a review of experimental data", Materials Science and Engineering A, Vol.242, 1998, p.210

[BRAS-99] J. CHENE, A.M. BRASS, L. COUDREUSE, "Fragilisation des aciers par l'hydrogène: Mécanismes", Techniques de l'ingénieur, Traité matériaux métalliques, 1999

[BRIC-82] R.H. BRICKNELL, D.A. WOODFORD, "The mechanism of cavity formation during high temperature oxidation of nickel", Acta Metallurgica, Vol.30, 1982, p.257

[BROO-88] J.W. BROOKS, P.J. BRIDGES, "Metallurgical Stability of Inconel alloy 718", Proceedings of Superalloys 1988, TMS, 1988, p.33

[BROW-97] P.F. BROWNING, M.F. HENRY, K. RAJAN, "Oxidation mechanisms in relation to high temperature crack propagation properties of alloy 718 in H₂/H₂O/inert gas environment", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, 1997, p.665

[BRUC-01] O. BRUCELLE, "Etude de l'effet de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire R.E.P. de l'alliage 718", Thèse de doctorat, INPT, 2001.

[BURK-91] M.G. BURKE, M.K. MILLER, "Precipitation in alloy 718: a combined AEM and APFIM investigation", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.331

[CAMU-86] G. CAMUS, "Traitements thermomécaniques de l'alliage NC19FeNb (inconel 718) pour différentes applications sur turbomachines industrielles et aéronautiques", Thèse de doctorat, ENSCT-INPT, 1986

[CAO-01] W.D. CAO, R.L. KENNEDY, "Improving stress rupture life of alloy 718 by optimizing Al, Ti, P and B contents", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 2001, TMS, 2001, p.477

[CAO-04], W.D. CAO, R. KENNEDY, "Role of chemistry in 718-type alloys-Allvac®718PLUS™ alloy development", Proceedings of Superalloys 2004, TMS, 2004, p.91

[CARE-02] F. CARETTE, "Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée", Thèse de doctorat, INPT, 2002

[CHAN-94] K.M. CHANG, H.J. LAI, J.Y.HWANG, "Existence of Laves phase in Nb-hardened superalloys", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.683

[CHAT-83] M.C. CHATURVEDI, Y.F. HAN, "Strengthening mechanisms in Inconel 718 superalloy", Metal Science, Vol.17, 1983, p.145

[CHAT-92] M.C. CHATURVEDI, Y.F. HAN, "Effect of cold and warm working on the microstructure and mechanical properties of alloy 718", Materials Science and Engineering A, Vol.156, 1992, p.53

[CHEN-77]J. CHENE, "Contribution à l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le fer ARMCO", Métaux, Corrosion, Industrie, Editions Métaux, Vol.623-624, 1977, p.262

[CHEN-89] T.F. CHEN, Y. IJIMA, K.I. HIRANO, K. YAMAUCHI, "Diffusion of chromium in nickel-base Ni-Cr-Fe alloys", Journal of Nuclear Materials, Vol.169, 1989, p.285

[CHEN-92] J. CHENE, A.M BRASS, "Interactions hydrogène-métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte", Corrosion sous contrainte, les Editions de Physique, 1992, p.159

[CHEN-95] J. CHENE, A.M BRASS, "Deuterium and Tritium Applications to the Quantitative Study of Hydrogen Local Concentration Metals and Related Embrittlement",

Proceedings of the fifth international conference on hydrogen effects in materials, TMS, 1995, p.47

[CHEN-97] W. CHEN and M.C. CHATURVEDI, "Dependence of creep fracture of Inconel 718 on grain boundary precipitates", Acta Materialia, Vol.45, 1997, p.2735

[CHEN-97b] W. CHEN, M.C. CHATURVEDI, "On the mechanism of serrated deformation in aged inconel 718", Materials Science and Engineering A, Vol.229, 1997, p.163

[CHEN-99] J. CHENE, A.M. BRASS, "Hydrogen transport by mobile dislocations in nickel base superalloy single crystals", Scripta Materialia, Vol.40 (5), 1999, p.537

[CHEN-04] J. CHENE, A.M. BRASS, "Role of temperature and strain rate on the hydrogen-induced intergranular rupture in alloy 600", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.35 (2), 2004, p.457

[CHEN-09] J. CHENE, "L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement", Proceedings PlastOx 2007, ed. B. VIGUIER, EDP Sciences, 2009, p.131

[CIES-89] M.J. CIESLAK, G.A. KNOROVSKY, T.J. HEADLEY, A.D. ROMIG, "The solidification metallurgy of alloy 718 and other Nb-containing superalloys", Proceedings of Superalloy 718-Metallurgy and Applications, TMS, 1989, p.59

[CLAV-75] M. CLAVEL, D. FOURNIER, A. PINEAU, "Plastic zone sizes in fatigued specimens of Inco 718", Metallurgical Transactions A, Vol.6, 1975, p.2305

[COLL-88] J.P. COLLIER, A.O. SELIUS, J.K. TIEN, "On developing a microstructurally and thermally stable iron-nickel base superalloy", Proceedings of Superalloys 1988, TMS, 1988, p.43

[COLO-78] L. COLOMBIER, "le molybdène dans les aciers et les alliages inoxydables", Climax Molybdenum, 1978

[COMB-05] P. COMBRADE, P.M. SCOTT, M. FOUCAULT, E. ANDRIEU, P. MARCUS, "Oxidation of Ni base alloys in PWR water: Oxide layers and associated damage to the base metal", Proceeding of 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, ANS, 2005, p.883

[COMB-10] P. COMBRADE, "Corrosion dans l'industrie nucléaire: Les réacteurs à eau légère sous pression", Ecole thématique Corrosion et Protection des Matériaux à Haute Température, CorroHT'10

[CONE-01] F.P. CONE, "Observations on the development of delta phase in IN718 alloy", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 2001, TMS, 2001, p.323

[CONN-03] T. CONNOLEY, P.A.S. REED, M.J. STARINK, "Short crack initiation and growth at 600°C in notched specimens of inconel 718", Materials Science and Engineering A, Vol.340, 2003, p.139

[COST-03] S. COSTE, "Détermination des lois d'évolution microstructurale de l'alliage 718 lors du matriçage", Thèse de doctorat, INPT, 2003

[COZA-73a] R. COZAR, "Etude de la précipitation des phases $\gamma'(L1_2)$ et $\gamma''(DO_{22})$ dans les aciers austénitiques fer nickel (Co)-Ta et les superalliages dérivés de l'inconel 718", Thèse de doctorat, ENSMP, 1973

[COZA-73b] R. COZAR, A. PINEAU, "Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys", Metallurgical Transactions, Vol.4, 1973, p.47

[COZA-91] R. COZAR, M. ROUBY, B. MAYONOBÉ, C. MORIZOT, "Mechanical Properties, corrosion resistance and microstructure of both regular and titanium hardener 625 alloys", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.423

[DELA-04] 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", Thèse de doctorat, INPT, 2004

[DELA-04b] D. DELAFOSSE, G. GIRARDIN, X. FEAUGEAS, "hydrogen effects on the plasticity of nickel and binary nickel-chromium alloy", Proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, TMS, 2004, p.189

[DELA-05] F. DELABROUILLE, B. VIGUIER, L. LEGRAS, E. ANDRIEU, "Effect of the chromium content on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized nuclear reactors", Proceedings sixth International Conference on the microscopy of Oxidation, Science Reviews, 2005, p. 115

[DELA-09] D. DELAFOSSE, "Couplage hydrogène-plasticité dans les matériaux cubiques à faces centrées", Proceedings PlastOx 2007, ed. B. VIGUIER, EDP Sciences, 2009, p.147

[DELE-07a] J. DELEUME, "Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression", Thèse de doctorat, INPT, 2007

[DELE-07b] J. DELEUME, C. ARMAND, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "On the use of Ni-Fe-Cr ternary alloys to investigate the consequences of PWR primary water oxidation", Proceedings of 13th International Conference On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, ANS, 2007

[DELE-07c] J. DELEUME, V. GARAT, M.C. LAFONT, C. ARMAND, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "Consequences of PWR primary water oxidation on structural alloys", Proceedings of 13th International Conference On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, ANS, 2007

[DELE-08a] J. DELEUME, D. POQUILLON, V. GARAT, JM. CLOUE, E. ANDRIEU, "Mechanical behaviour of SSRT specimens optimized for IGSCC concerns", Corrosion Science, Vol. 50, 2008, p.737

[DELE-08b] B. TER-OVANESSIAN, J. DELEUME, JM. CLOUE, E. ANDRIEU, "Kinetic study of the low temperature internal oxidation of nickel based model alloys exposed to primary water", Materials Science Forum, Vol. 595-598, 2008, p.449

[DELE-08c] J. DELEUME, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "Influence of delta phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water", Journal of Nuclear Materials, Vol.382, 2008, p.70

[DESJ-90] D. DESJARDIN, R. OLTRA, "Introduction à la corrosion sous contrainte, Corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes", eds. D. Desjardins et R. Oltra, Les éditions de physique, 1990

[DESV-94] Y. DESVALLEES, M. BOUZIDI, F. BOIS, N. BEAUDE, "Delta phase in inconel 718: mechanical properties and forging process requirements" Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.281

[DONG-94] J.DONG, X. XIE, Z. XU, S. ZHANG, M. CHEN, J.F. RADAVIDICH, "TEM study on microstructure behavior of alloy 718 after long time exposure at high temperatures", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.649

[DONG-95] J.DONG, X. XIE, S. ZHANG, "Coarsening behavior of γ " precipitates in modified inconel 718 superalloy", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.33, 1995, p.1933

- [DONG-08] Y.W. DONG, Z.H. JIANG, Z.B. LI, "Segregation of Niobium during electroslag remelting process", Journal of Iron and steel research, Vol. 16, 2009, p.7
- [DONO-76] J.A. DONOVAN, "Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation", Metallurgical Transactions A, Vol.7, 1976, p.1677
- [DUPO-99] J.N. DUPONT, C.V. ROBINO, "The influence of Nb and C on the solidification microstructure of Fe-Ni-Cr alloys", Scripta Materialia, Vol.41, 1999, p.449
- [EISE-65] H.L. EISELSTEIN, "Metallurgy of a columbium-hardened nickel chromium iron alloy", ASTM STP 369, ASTM, 1965, p.62
- [EISE-91] H.L. EISELSTEIN, D.J. TILLACK, "The invention and definition of alloy 625", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives, TMS, 1991, p.1
- [FIDE-75] J.P. FIDELLE, R. ARNOULD-LAURENT, C. ROUX, P. LACOMBE, "Fragilisation par l'hydrogène interne et externe", 17^{ème} colloque de Métallurgie : Facteurs mécanique et métallurgiques de la rupture, INSTN, 1975, p.437
- [FLOR-83] S. FLOREEN, J.L. NELSON, "The effects of heat treatment and composition on the stress corrosion cracking resistance of inconel alloy X-750", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.14 (1), 1983, p.133
- [FOCT-99] F. FOCT, Mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin en milieu primaire: rôle de l'hydrogène, Thèse de doctorat, ENSMSE, 1999
- [FOUR-00] L. FOURNIER, "Interactions corrosion-déformation dans l'alliage 718: Application à la corrosion sous contrainte en milieu aqueux supercritique et recherche d'une solution matériau pour le procédé d'oxydation hydrothermale", Thèse de doctorat, ENSMSE, INPG, 2000
- [FOUR-01] L. FOURNIER, D. DELAFOSSE, T. MAGNIN, "Oxidation induced intergranular cracking and Portevin-Le-Châtelier effect in nickel base superalloy 718", Materials Science and Engineering A, Vol.316, 2001, P.166
- [FOUR-99] L. FOURNIER, D. DELAFOSSE, T. MAGNIN, "Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718", Materials Science and Engineering A, Vol. 269, 1999, p.111
- [FRAN-91] R.B. FRANK, "Custom Age 625 Plus[®] Alloy : A Higher Strength Alternative to Alloy 625", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.879

[FU-09] S.H. FU, J.X. DONG, M.C. ZHANG, X.S. XIE, "Alloy design and development of INCONEL718 type alloy", Materials Science and Engineering A, Vol.499, 2009, p.215

[FU-10] S.H. FU, J.X. DONG, M.C. ZHANG, N. WANG, X.S. XIE, "Research on INCONEL718 type alloys with improvement of temperature capability", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 2010, TMS, 2010, p.281

[FUKU-94] S. FUKUYAMA, K. YOKOGAWA, "Effect of heat treatments on hydrogen environment embrittlement of alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives, TMS, 1994, p.807

[GAIL-03] W. GAILIAN, W. CUIWEI, Z. MAICANG, D. JIANXIN, X. XIE, J. RADAVIDICH, B.A. LINDSLEY, G.SHEN, "The microstructural changes and their effect on CCGR after long time thermal exposure in DA718 and STD718", Materials Science and Engineering A, Vol.358, 2003, p.71

[GALL-10a] F. GALLIANO, B. TER-OVANEISSIAN, E. ANDRIEU, JM. CLOUE, C. BARRET-BLANC, G. ODEMER, N. COCHETEAU, A. HOLSTEIN, C. REBOUL, "Effet de l'état métallurgique de l'alliage 718 sur la fragilisation par l'hydrogène", Recueil des journées jeunes chercheurs 2010, Presses des Mines, 2010, p.83

[GALL-10b] F. GALLIANO, B. TER-OVANEISSIAN, E. ANDRIEU, JM. CLOUE, C. BARRET-BLANC, G. ODEMER, "On the influence of temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives, TMS, 2010, p.933

[GAO-96] M. GAO, S. CHEN, D.G. HARLOW, R.P. WEI, "Preferential coarsening of γ " precipitates in Inconel 718 during creep", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.27, 1996, p.3391

[GAO-97] M. GAO and R.P.WEI, "Grain boundary niobium carbides in inconel 718", Scripta Materialia, Vol.37, 1997, p.1843

[GARA-04] V. GARAT, "Corrosion sous contrainte de l'alliage 718 en milieu primaire: des caractéristiques du produit à l'endommagement de la structure", Thèse de doctorat, INPT, 2004

[GARA-08] V. GARAT, J-M. CLOUE, D. POQUILLON, E. ANDRIEU, "Influence of Portevin-Le Châtelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens", Journal of Nuclear Materials, Vol.375 (1), 2008, p.95

[GEND-98] T. S. GENDRON, P. SCOTT, S.M. BRUEMMER, L.E. THOMAS, "internal oxidation as a mechanism for steam generator tube degradation" , Proceedings of 3rd International Steam Generator and Heat Exchanger Conference, CNS-SNC, 1998, p.389

[GERV-95] R. GERVAIS-MOLINS, "Oxydation de superalliages à base de nickel–identification des mécanismes et conséquences sur le mode de propagation des fissures en fatigue à haute température", Thèse de doctorat, ENSMP, 1995

[GETR-96] C. GETREY, "Relaxation des contraintes sous irradiation des superalliages base Nickel", Thèse de doctorat, ENSMP et ENSMSE, 1996

[GIRA-04] G. GIRARDIN, "Interactions hydrogène-plasticité dans le nickel et ses alliages", Thèse de doctorat, ENSMSE-Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004

[GRAV-84] D.L. GRAVER, "Hydrogen permeation and embrittlement of some nickel Alloys", proceedings of the international conference on corrosion of nickel base alloys, ASM, 1984, p.79

[GROV-85] C.A. GROVE, L.D. PETZOLD, "Mechanisms of stress-corrosion cracking of alloy X-750 in high-purity water", Proceedings of International Conference on Corrosion of Nickel-Base alloys, ASM, 1985, P.165

[GUO-80] E. GUO, F. MA, "The Strengthening Effect of Niobium in Ni-Cr-Ti type Wrought Superalloys", Proceedings of Superalloys 1980, TMS, 1980, p.431

[GUO-89] E. GUO, F. XU, E.A. LORIA, "Improving Thermal Stability of Alloy 718 via Small Modifications in Composition", Proceedings of Superalloy 718-Metallurgy and Applications, TMS, 1989, p.567

[GUO-91] E. GUO, F. XU, E.A. LORIA, "Comparison of γ'/γ " precipitates and mechanical properties in modified alloys", Proceedings of Superalloys 718, 625 and Various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.397

[HAHN-96a] P. HAHNER, "On the physics of the Portevin-Le-Châtelier effect part 1: the statistics of dynamic strain ageing", Materials Science and Engineering A, Vol.207, 1996, p.208

[HAHN-96b] P. HAHNER, "On the physics of the Portevin-Le-Châtelier effect part 2: from microscopic to macroscopic behaviour", Materials Science and Engineering A, Vol.207, 1996, p.216

[HALL-84] E.L. HALL, C.L. BRIANT, "Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.15 (5), 1984, p.793

[HALL-85] E.L. HALL, C.L. BRIANT, "The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed INCONEL 600 to heat treatment", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.16 (7), 1985, p.1225

[HE-98] J. HE, G. HAN, S. FUKUYAMA, K. YOKOGAWA, "Interfaces in a modified Inconel 718 with compact precipitates", Acta Materialia, Vol. 46, n°1, 1998, p.215

[HEUB-88] U. HEUBNER, M. KOHLER, B. PRINZ, "Determination of the solidification behaviour of some selected superalloys", Proceedings of Superalloys 1988, TMS, 1988, p.437

[HICK-91] P.D. HICKS, C.J. ALTSTETTER, "Comparison of internal hydrogen embrittlement of superalloys 718 and 625", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives, TMS, 1991, p.636

[JENA-84] A.K. JENA, M.C. CHATURVEDI, "Review- The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys", Journal of Materials Science, Vol.19, 1984, p.3121

[KEIS-76] D. D. KEISER, H. L. BROWN, "A Review of the Physical Metallurgy of Alloy 718", Report ANCR, Aerojet Nuclear, 1976

[KERG-96] J.F. KERGAVAT, "Influence de la microstructure sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression", Thèse de doctorat, INPG, 1996

[KIRM-70] I. KIRMAN, D. H. WARRINGTON, "Precipitation of Ni₃Nb phases in a nickel-iron-chromium-niobium alloy", Metallurgical Transactions, Vol.1, 1970, p.2667

[KUB-90] L. P. KUBIN, Y. ESTRIN, "Evolution of dislocation densities and the critical conditions for the Portevin-Le-Châtelier effect", Acta Metallurgica et Materialia, Vol.38 (5), 1990, p.697

[KUB-91] L. P. KUBIN, Y. ESTRIN, "Dynamic strain ageing and the mechanical response of alloys", Journal of Physics III, Vol.1, 1991, p.929

[LAGH-09] P. LAGHOUTARIS, "Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression: Apport à la compréhension des mécanismes", Thèse de doctorat, ENSMP, 2009

[LEGR-07], B. LEGRAS, "Etude de la relation microstructure - propriétés mécaniques de l'INCONEL 625+", Rapport de stage de fin d'études, CIRIMAT-AREVA NP

[LIU-91] C. LIU, Y. HAN, M. YAN, M. CHATURVEDI, "Creep crack growth behavior of alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.537

[LIU-97] W. LIU, F. XIAO, M. YAO, Z. CHEN, S. WANG, W. LI, "Quantitative phase analysis of Inconel 718 by X-ray diffraction", Journal of Materials Science Letters, Vol.16, 1997, p.769

[LIU-02] L. LIU, K. TANAKA, A. HIROSE, K.F. KOBAYASHI, "Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718", Science and Technology of Advanced Materials, Vol.3, 2002, p.335

[LIU-05] L. LIU, C. ZHAI, C. LU, W. DING, A. HIROSE, K.F. KOBAYASHI, "Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests", Corrosion Science, Vol. 47, 2005, p.335

[LONG-09] F. LONG, Y.S. YOO, C.Y. JO, S.M. SEO, H.W. JEONG, Y.S. SONG, T. JIN, Z.Q. HU, "Phase transformation of η and σ phases in an experimental nickel-based superalloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol.478, 2009, p.181

[LOOM-72] W.T. LOOMIS, J.W. FREEMAN, D.L. SPONSELLER, "The influence of Molybdenum on the γ' phase in experimental Nickel-base superalloys", Metallurgical Transactions, Vol.3, 1972, p.989

[LORI-97] E. LORIA, "Postscript : reflexions on superalloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1997, TMS, 1997, p.835

[LOZA-03] S. LOZANO-PEREZ, J.M. TITCHMARSH, "TEM investigations of intergranular stress corrosion cracking in austenitic alloys in PWR environmental conditions", Materials at high temperatures, Vol.20 (4), 2003, p.573

[MACK-90] R.A. MACKAY, M.V. NATHAL, D.D. PEARSON, "Influence of Molybdenum on the creep properties of Nickel-base superalloy single crystals", Metallurgical Transactions A, Vol.21, 1990, p.381

[MAGN-96] T.MAGNIN, A. CHAMBREUIL, B. BAYLE, "The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys", Acta Materialia, Vol.44 (4), 1996, p.1457

[MAGU-94] M. C. MAGUIRE, J.R. MICHEAL, "Weldability of alloy 718, 625 and variants", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.881

[MANN-01] S. MANNAN, F. VELTRY, "Time-Temperature-Transformation Diagram of Alloy 725", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 2001, TMS, 2001, p.345

[MANR-92] J.A. MANRIQUEZ, P.L. BRETZ, L. RABENBERG, J.K. TIEN, "The high temperature stability of IN718 derivative alloys", Proceedings of Superalloys 1992, TMS, 1992, p.507

[MARC-07] L. MARCHETTI-SILLANS, "Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température: apport à la compréhension des mécanismes", Thèse de doctorat, ENSMSE, 2007

[MEGC-06] E.H. MEGCHICHE, S. PERUSIN, J.C. BARTHELAT, C. MIJOULE, "Density functional calculations of the formation and migration enthalpies of monovacancies in Ni: comparison of local and non-local approaches", Physical Review B, Vol.13, 2006, p.1

[MEGC-07] E.H. MEGCHICHE, "Etude théorique de la migration de lacunes et de l'oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d'oxydation", Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, 2007

[MEYN-81] D.A. MEYN, E.J. BROOKS, "Microstructural Origin of Flutes and Their Use in Distinguishing Striationless Fatigue Cleavage from Stress-Corrosion Cracking in Titanium Alloys", Fractography and Materials Science, ASTM STP 733, ASTM, 1981, p.5

[MIGL-87] M.T. MIGLIN, H.A. DOMIAN, "Microstructure and stress corrosion resistance of alloys X 750, 718 and A286 in light water reactor environments", Journal of Materials Engineering, Vol.9, 1987, p.113

[MILL-99] W.J. MILLS, M.R. LEBO, J.J. KEARNS, "Hydrogen embrittlement, grain boundary segregation, and stress corrosion cracking of alloy X-750 in low and high-temperature water", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, 1999, p.1579

[MILL-00] C. MILLER, G. SIMMONS, R. WEI, "High temperature oxydation of Nb, NbC and Ni₃Nb and oxygen enhanced crack growth", Scripta Materialia, Vol.42, 2000, p.227

[MILL-01] C.F. MILLER, G.W. SIMMONS and R.P. WEI, "Mechanism for oxygen enhanced crack growth in inconel 718", Scripta Materialia, Vol.44, 2001, p.2405

[MISH-88] B. MISHRA, J.J. MOORE, "Effect of single aging on stress corrosion cracking susceptibility of INCONEL X-750 under PWR conditions", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.19 (5), 1988, p.1295

[MITC-89] A. MITCHELL, "The present status of melting technology for alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, TMS, 1989, p.1

[MITC-94] A. MITCHELL, "Progress in understanding clean metal production for IN718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.109

[MITH-97] J.D. MITHIEUX, "Influence de la teneur en chrome et de la structure des alliages de nickel sur leur comportement en corrosion sous contrainte en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée", Thèse de doctorat, INPG, 1997

[MOLL-71] J.H. MOLL, G.N. MANIAR, D.R. MUZYKA, "Heat treatment of 706 alloy for optimum 1200 °F stress-rupture properties", Metallurgical Transaction B, Vol.2, 1971, p.2153

[MONS-96] C. MONS, "Traitements thermiques des superalliages", Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, 1996

[MONT-99] M.F. MONTEMOR, A.M.P. SIMOES, M.G.S FERREIRA, M. DA CUNHA BELO, "The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behavior of oxide films formed on stainless steels", Corrosion Science, Vol.41, 1999, p.17

[MOOD-88] N.R. MOODY, M.W. PERRA, S.L. ROBINSON, "Hydrogen pressure and crack tip stress effects on slow crack growth thresholds in an iron-based superalloy", Scripta Metallurgica, Vol.22 (8), 1988, p.1261

[MURA-97] G. MURALIDHARAN, R.G. THOMPSON, "Effect of second phase precipitation on limiting grain growth in alloy 718", Scripta Materialia, Vol.36, No. 7, 1997, p.755

[NEWM-99] R.C. NEWMAN, T.S. GENDRON, P.M. SCOTT, "Internal oxidation and embrittlement of alloy 600", Proceedings of 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, ANS, 1999, p.79

[NIAN-10] A. NIANG, "Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718", Thèse de doctorat, INPT, 2010

[NORR-88] K. NORRING, J. ENGSTROM, P. NORBERG, "Intergranular Stress Corrosion Cracking in Steam generator Tubing, Testing of Alloy 600 and Alloy 600 Tubes", Proceeding

of third International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, ANS, 1987, p.587

[OBLA-74] J.M.OBLAK, D.F. PAULONIS, D.S. DUVALL, "Coherency strengthening in Ni base alloys hardened by DO_{22} γ " precipitates", Metallurgical Transactions, Vol.5, 1974, p.143

[PANT-02] J. PANTER, "Etude de la corrosion sous contrainte des Alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage" thèse de doctorat, INPT, 2002

[PANT-06] J.PANTER, B. VIGUIER, J.M. CLOUE, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, E. ANDRIEU, "Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600", Journal of Nuclear Materials, Vol.348, 2006, p.213

[PAUL-69] D.F. PAULONIS, J.M. OBLAK, D.S. DUVALL, "Precipitation in Nickel-Base Alloy 718", ASM Transaction, Vol.62, 1969, p.611

[PEDR-82] J.P. PEDRON and A. PINEAU, "The effect of microstructure and environment on the crack growth behaviour of Inconel 718 at 650°C under fatigue, creep and combined loading", Materials Science and Engineering, Vol.56, 1982, p.143

[PERU-04a] S. PERUSIN, "Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques", Thèse de doctorat, INPT, 2004

[PERU-04b] S. PERUSIN, B. VIGUIER, D. MONCEAU, L. RESSIER, E. ANDRIEU, "Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel", Acta Materialia, Vol.52, 2004, p.5375

[PONN-01] S. PONNELLE, "Propagation des fissures par fatigue à haute température dans l'Inconel 718 : effet de microstructure et de chargements complexes", Thèse de doctorat, ENSMP, 2001

[POUN-90] B.G. POUND, "Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys", Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, 1990, p.2373

[PRUT-77] D.D. PRUTHIA, M.S. ANANDA and R.P. AGARWALAA, "Diffusion of chromium in Inconel-600", Journal of Nuclear Materials, Vol.64, 1977, p.206

[RADH-97] CH. RADHAKRISHA, K. PRASAD RAO, "The formation and control of Laves phase in superalloy 718 welds", Journal of Materials Science, Vol.32, 1997, p.1977

[RAYM-88] L. RAYMOND, "Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control", ASTM STP 962, ASTM, 1988

[REBA-96] R. B. REBAK, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water", Corrosion Science, Vol.38, 1996, p.971

[ROBE-77] W.M. ROBERTSON, "Hydrogen permeation and diffusion in Inconel 718 and Incoloy 903", Metallurgical Transactions A, Vol. 8A, 1977, p.1709

[ROBE-99] I.M. ROBERSTON, "The effect of hydrogen on dislocation dynamics", Engineering Fracture Mechanics, Vol.64 (5), 1999, p.649

[RODR-84] P. RODRIGUEZ, "Serrated plastic flow", Bulletin of Material Science, Vol.6 (4), 1984, p.653

[ROSA-10] T.S.A. ROSA, A.F. RIBEIRO, L.H. DE ALMEIDA, D.S. DOS SANTOS, "Effects of the microstructure on the hydrogen diffusivity in Ni-Based superalloy 718", Defect and Diffusion Forum, Vols. 297-301, 2010, p.733

[ROSE-01] P.M ROSECRANS, D.J. DUQUETTE, "Formation kinetics and rupture strain of Ni-Cr-Fe alloy corrosion films formed in high temperature water", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.32, 2001, p.3015

[ROUX-95] D. ROUX, J. CHENE, A.M BRASS, "Role of Microstructure on Hydrogen Embrittlement of Nickel Base Superalloy Single Crystals" Proceedings of the fifth international conference on hydrogen effects in materials, 1995, p.923

[SABO-69] G.P. SABOL, R. STICKLER, "Microstructure of Nickel-based superalloys-review article", Physica Status Solidi, Vol.39, 1969, p.11

[SCHI-91] J.J.SCHIRRA, R.H. CALESS, R.W. HATALA, "The Effect of Laves Phase on the Mechanical Properties of Wrought and Cast + HIP Inconel 718", Proceedings of Superalloys 718, 625 and Various Derivatives 1991, TMS, 1991, p.375

[SCOT-93] P.M. SCOTT, M. LE CALVAR, "Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water", Proceeding of sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, ANS, 1993, p.384

[SCOT-96] P.M. SCOTT, M. LE CALVAR, "On the role of oxygen in stress corrosion cracking as a function of temperature" CDI'96, Nice, eds T. Magnin et J.M. Gras, Les éditions de physique, p.384, 1996

[SCOT-99] P.M. SCOTT, "An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular SCC of alloy 600 in PWR", Proceedings of the 9th International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, ANS, 1999, p.3

[SEO-83] M. SEO, N. SATO, "Selective oxidation of Fe-30Ni alloy in low temperature range (433-473K)", oxidation in metals, Vol.19, 1983, p.151

[SEO-84] M. SEO, N. SATO, "An auger study of selective surface oxidation of Ni-Cr alloys", Proceedings of International Congress of Metal Corrosion, Vol.2, 1984, p.362

[SHEH-82] Y. SHEHU, P. MENUT, J. CHENE, M. AUCOUTURIER, "Etude comparée du comportement en présence d'hydrogène cathodique de différentes structures austénitiques d'alliages à base fer ou nickel", Proceeding of the 3rd Conference International "H₂ dans les métaux", Pergamon Press, Vol.14, 1982, p.889

[SHEN-91] Y. SHEN, P.G. SHEWMON, "Intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 and x-750 in high temperature deaerated water/steam", Metallurgical Transactions A, Vol.22, 1991, p.1857

[SIMO-00] E.P. SIMONEN, L.E. THOMAS, S.M. BRUEMMER, "Diffusion kinetics issues during intergranular corrosion of Ni-base alloys", Proceedings Corrosion 2000, NACE, 2000, p.226

[SIMS-84] C.T.SIMS, "A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists", Proceedings of Superalloys 1984, TMS, 1984, p.399

[SIMS-87] C.T. SIMS, N.S. STOLOFF, W.C. HAGEL, Superalloys II, Ed. John Wiley & Sons, 1987

[SJOB-01] G. SJOBERG, D. CORNU, "Hydrogen embrittlement of cast alloy 718 - effects of homogenization, grain size and δ -phase", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives, TMS, 2001, p.679

[SKEL-92] P. SKELDON, P.M. SCOTT, P. HURST, "Environmentally assisted cracking of alloy X-750 in simulated PWR coolant", Corrosion, Vol.48, 1992, p.553

[SLAM-97] C. SLAMA, G. CIZERON, "Etude du comportement structural de l'alliage NC19FeNb (Inconel 718)", Journal de Physique III, Vol.7, 1997, p.665

[SLAM-00] C. SLAMA, M. ABDELLAOUI, "Structural characterization of the aged inconel 718", Journal of Alloys and Compounds, Vol.306, 2000, p.277

[SMIT-05] G.D. SMITH, S.J. PATEL, "The role of niobium in wrought precipitation-hardened nickel-base alloys", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 2005, TMS, 2005, p.135

[SOUS-99] C. SOUSTELLE C., M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI, T. MAGNIN, "PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects", Proceeding of Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, ANS, 1999

[SPEI-93] M.O. SPEIDEL, R. MAGDOWSKI, "Stress corrosion cracking of nickel base alloys in high temperature water", Proceedings 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, ANS, 1993, p.361

[SPIL-99a] JG. SPILMONT, JM. CLOUE, M. FOUCAULT, B. VIGUIER, E.ANDRIEU, "An experimental study of the hydrogen embrittlement of alloy 718 in PWR primary water", Proceedings Ninth International Symposium on Environmental degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water Reactors, ANS, 1999, p,189

[SPIL-99b] JG. SPILMONT, "Etude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 718 en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée", Thèse de doctorat, ENSMP, 1999

[STAE-99] R.W. STAEHLE, Z. FANG, "Comments on a proposed mechanism of internal oxidation for alloy 600 as applied to low potential SCC", Proceeding of Ninth International symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, ANS, 1999, P.69

[SUND-88] M. SUNDARARAMAN, P. MUKHOPADHYAY, S. BANERJEE, "Precipitation of the delta-Ni₃Nb phase in two nickel base superalloys", Metallurgical Transactions A, Vol.19, 1988, p.453

[SUND-92] M. SUNDARARAMAN, P. MUKHOPADHYAY, S. BANERJEE, "Some aspects of the precipitation of metastable intermetallic phases in Inconel 718", Metallurgical Transactions A, Vol.23, 1992, p.2015

[SUND-94] M. SUNDARARAMAN, P. MUKHOPADHYAY, S. BANERJEE, "Precipitation and room temperature deformation behaviour of Inconel 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.419

[SUND-97] M. SUNDARARAMAN, P. MUKHOPADHYAY, S. BANERJEE, "Carbide precipitation in nickel base superalloys and their effect on mechanical properties", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1997, TMS, 1997, p.367

[SYMO-97] D.M. SYMONS, "Hydrogen embrittlement of Ni-Cr-Fe alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 28A, 1997, P.655

[SYMO-99] D.M. SYMONS, "The effect of hydrogen on the fracture toughness of alloy X-750 at elevated temperatures", Journal of Nuclear Materials, Vol.265, 1999, p.225

[SYMO-01] D.M. SYMONS, "A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750", Engineering Fracture Mechanics, Vol.68, 2001, p.751

[SZKL-90] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, W.-K. LAI, Z. XIA, "Oxide films formed on alloy 600 in lithiated water at 25°C to 350°C", Corrosion, Vol.46 (10), 1990, p.853

[TAHA-01] A. TAHA, P. SOFRONIS, "A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement", Engineering Fracture Mechanics, Vol.68 (6), 2001, p.803

[TAN-08] L. TAN, X. REN, K. SRIDHARAN, T.R. ALLEN, "Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants", Corrosion Science, Vol.50, 2008, p.3056

[TERO-08] B. TER-OVANEISSIAN, J. DELEUME, JM. CLOUE, E. ANDRIEU, "Influence of interstitials content on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture", Materials Science Forum, Vol. 595-598, 2008, p.951

[TERO-09] B. TER-OVANEISSIAN, J. DELEUME, E. ANDRIEU, JM. CLOUE, "Effect of intergranular oxygen penetration on the SCC initiation behavior of ni-based structural alloys", Proceedings of 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, ANS, 2009, p.99

[TERO-10] B. TER-OVANEISSIAN, D. POQUILLON, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "Approche numérique et expérimentale des interactions entre la vitesse de déformation et l'amorçage de la fissuration à haute température de l'alliage 718", Recueil des journées jeunes chercheurs 2010, Presses des Mines, 2010, p.77

[TERO-11] B. TER-OVANEISSIAN, D. POQUILLON, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "Influence of local mechanical loadings on the oxidation assisted crack initiation of alloy 718", submitted in Acta Materialia, 2011

[THOM-00] L.E. THOMAS, S.M. BRUEMMER, "High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water", NACE Corrosion, Vol. 56 (6), NACE 2000, 2000

[THOR-70] P.H. THORNTON, R.G. DAVIES, "The temperature dependence of the flow stress of gamma prime phases having the $L1_2$ structure", Materials Science and Engineering B, Vol.1, 1970, p.549

[TIEN-89] J.K. TIEN, J.P. COLLIER, G. VIGNOUL, "The role of niobium and other refractory elements in superalloys", Proceedings of Superalloy 718-Metallurgy and Applications, TMS, 1989, p.553

[TOTS-86] N.G. TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, E. LUNARSKA, G. CRAGNOLINO, "A sensitive technique for evaluating susceptibility to IGSCC of alloy 600 in high temperature water", Scripta Metallurgica, Vol. 20 (7), 1986, p. 1035

[TOTS-87a] N.G. TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, E. LUNARSKA, G. CRAGNOLINO, "Effect of hydrogen on the intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature aqueous environments", Corrosion-NACE, Vol. 43 (8), 1987, p.505

[TOTS-87b] N.G. TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "Effect of electrode potential on the hydrogen-induced IGSCC of alloy 600 in an aqueous solution at 350°C", Corrosion-NACE, Vol.43 (12), 1987, p.734

[TSUB-89] M. TSUBOTA, K. HATTORI, T. KANEKO, "SCC susceptibility of Inconel 718", Proceedings of workshop on advanced high strength materials, EPRI, 1989, p.18

[VAIL-01] F. VAILLANT, "La corrosion sous contrainte dans les circuits des centrales nucléaires à eau sous pression", Journal de Physique IV, Vol.11, 2001, p.17

[VALE-94] P. VALERIO, M. GAO, R. WEI, "Environmental enhancement of creep crack growth in Inconel 718 by oxygen and water vapor", Scripta metallurgica et materialia, Vol.30, 1994, p.1269

[VILL-97] P. VILLARS, "Crystallographic data for intermetallic phases", ASM international Pearson Handbook, The Materials Information Society, 2, 1997.

[WANH-73] R.J.H. WANHILL, "Fractographic interpretation of subcritical cracking in a high strength titanium alloy (IMI550)", Corrosion, Vol.29 (11), 1973, p.435

[WAS-90] G. WAS, "Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel-base alloys – A review", Corrosion, Vol.46, 1990, p.319

[WAS-93] G.S. WAS, T.M. ANGELIU, J.K. SUNG, "Deformation and intergranular cracking behavior of Ni-Cr-Fe alloys at high temperature", Proceedings of an EPRI Airlie workshop, EPRI, 1993

[WAS-95] G. WAS, J.L. HERTZBERG, " The effect of carbon distribution on deformation and cracking of Ni-16Cr-9Fe-C alloys", Proceeding of 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, ANS, 1995, p.139

[WATK-87] M.WATKINS, H.E.CHAUNG, G.A.VAUGHN, "Laboratory Testing of SCC Resistance of Stainless Alloys", NACE Corrosion 1987, 1987

[WEI-97] W. WEI, "The effect of hydrogen on the high temperature mechanical properties of IN718", Proceedings of Superalloys 718, 625 and various Derivatives, TMS, 1997, p.705

[WEI-09] R.P. WEI, C. MILLER, Z. HUANG, G.W. SIMMONS and D.G. HARLOW, "Oxygen enhanced crack growth in nickel-based superalloys and materials damage prognosis", Engineering Fracture Mechanics, Vol.76, 2009, p.715

[WLOD-94] S.T. WLODEK, R.D. FIELD, "The Effects of Long Time Exposure on Alloy 718", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 1994, TMS, 1994, p.659

[WOOD-83] D.A. WOODFORD, R.H. BRICKNELL, "Embrittlement of high temperature alloys by oxygen", Treatise on material science and technology, Vol.25, 1983, p.157

[XIE-01] X. XIE, G. WANG, J. DONG, C. WU, J. RADAVIDICH, G.SHEN, B.A. LINDSLEY, "Alpha chromium formation in alloy 718 and its effect on creep crack propagation", Proceedings of Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives 2001, TMS, 2001, p.399

[XIE-07] X. XIE, J. DONG, M.C. ZHANG, "Research and Development of Inconel 718 Type Superalloy", Materials Science Forum, Vol.539-543, 2007, p.262

[XIUY-08] L. XIUYAN, Z. JIAN, R. LIJIAN, L. YIYI, "Cellular η phase precipitation and its effect on the tensile properties in an Fe-Ni-Cr alloy", Materials Science and Engineering A, Vol.488, 2008, p.547

[YAMA-08] S. YAMAZAKI, Z. LU, Y. ITO, Y. TAKEDA, T. SHOJI, "The effect of prior deformation on stress corrosion cracking growth rates of alloy 600 materials in a simulated pressurized water reactor primary water", Corrosion Science, Vol.50, 2008, p.835

[YANG-84] W. YANG, R.C NI, H.Z. HUA, A. POURBAIX, "The behavior of chromium and molybdenum in the propagation process of localized corrosion of steels", Corrosion Science, Vol.24, 1984, p.691

[ZIEM-03] S.E. ZIEMNIAK, M. HANSON, "Corrosion behavior of NiCrMo alloy 625 in high temperature, hydrogenated water", Corrosion Science, Vol.45, 2003, p.159

ANNEXE 1 : METHODES

EXPERIMENTALES

CARACTERISATION

MICROSTRUCTURALE

Préalablement à l'étude du comportement en CSC et en FPH des alliages de l'étude, ces derniers ont été caractérisés en termes de propriétés mécaniques et en termes de microstructures. Les méthodes expérimentales utilisées afin de déterminer les propriétés mécaniques usuelles de ces matériaux n'ont pas et ne seront pas détaillées dans ce document. Par contre, il a été jugé intéressant de préciser les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette étude dans le but de caractériser la microstructure de ces alliages. Les principaux outils utilisés pour ces déterminations sont la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique (Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie Electronique en Transmission (MET)...).

A1.1 Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage

Une première caractérisation a été effectuée en microscopie optique à l'aide d'un microscope inversée 'OLYMPUS PMG3' et en microscopie électronique à balayage à l'aide d'un MEB 'LEO 435VP'.

A1.1.1 Préparation des échantillons

Pour l'ensemble des matériaux de l'étude, un coupon de matière a été prélevé au cœur des plats après qu'ils aient été traités thermiquement (traitements de vieillissement respectifs des différents grades). L'ensemble des échantillons a ensuite subi la gamme de polissage suivante : prépolissage sur papiers SIC du grade 1200 au grade 4000, polissage à la pâte diamantée 1 μ m, finition à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (OPS SuspensionTM Struers). A partir de cet état poli-miroir, une première caractérisation a été réalisée au Microscopie Electronique à Balayage (électrons rétrodiffusés) puis une attaque

métallographique a été réalisée afin de révéler la microstructure. Dans cette étude, deux attaques métallographiques, réalisées à température ambiante, ont été utilisées : une attaque électrochimique consistant à tremper les échantillons pendant 5s dans un mélange d'acide chlorhydrique (50mL) et d'acide acétique (50mL) sous une tension de 5V ; une attaque chimique par tamponnage de la surface de l'échantillon à l'aide d'une solution fraîche composée de 10ml d'acide acétique, 15ml d'acide chlorhydrique, 10ml d'acide nitrique. Les échantillons ainsi préparés, les observations aux microscopes optique et électronique à balayage ont pu être réalisées.

A1.1.2 Caractérisation microstructurale

A partir des observations en microscopie optique, la taille de grain a pu être déterminée en appliquant la méthode de planimétrie et/ou la méthode des intercepts (Norme ASTM E112-96). L'imagerie en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés, couplée à une analyse dispersive en énergie de photon X (EDX) a permis une première identification chimique des phases secondaires présentes dans les alliages d'étude, sans que celle-ci ne soit toutefois exhaustive (γ' et γ'' ne sont pas observables avec un MEB conventionnel), quantitative en termes de compositions chimiques et formelle en termes de structures cristallographiques.

A1.2 Microscopie Electronique en Transmission

Afin de caractériser plus finement la microstructure des alliages d'étude, des observations en Microscopie Electronique en Transmission ont été réalisées sur un MET 'JEOL 2010'.

A1.2.1 Préparation des échantillons

Pour chaque matériau de l'étude, des échantillons ont été prélevés au cœur des plats après qu'ils aient été traités thermiquement (traitements de vieillissement respectifs des différents grades). De ces échantillons, ont été obtenues par polissage des lames minces d'environ 100 μ m d'épaisseur. A l'aide d'un emporte-pièce, des disques de 3mm de diamètre sont extraits de ces lames. Ensuite, afin de faire chuter encore l'épaisseur de ces disques, une opération de cuvetage est effectuée au centre de ces pastilles. Enfin, dans le but d'avoir une lame mince avec un état de surface correct, les disques cuvetés sont finalement amincis et percés par amincissement ionique à l'aide du Precision Ion Polishing System®. Les lames ainsi préparées peuvent dès lors être observées au Microscope Electronique à Transmission.

A1.2.2 Caractérisation microstructurale et identification des phases

L'observation de l'ensemble des phases secondaires a été faite en champ clair et parfois en champ sombre (notamment pour visualiser γ' et γ''). Associée à ces observations, l'identification des phases présentes dans ces alliages a été réalisée à l'aide de spectres d'analyse EDX et de clichés de diffraction obtenus en faisceau convergent et indexés à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography®.

ANNEXE 2 : PUBLICATIONS

Vous trouverez dans cette annexe, l'ensemble des publications, rédigés en qualité de premier auteur, publiés lors de ces travaux de thèse et cités dans ce manuscrit :

[TERO-08] B. TER-OVANEISSIAN, J. DELEUME, JM. CLOUE, E. ANDRIEU, "Influence of interstitials content on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture", Materials Science Forum, Vol. 595-598, 2008, p.951

[TERO-09] B. TER-OVANEISSIAN, J. DELEUME, E. ANDRIEU, JM. CLOUE, "Effect of intergranular oxygen penetration on the SCC initiation behavior of Ni-based structural alloys", Proceedings of 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, ANS, 2009, p.99

[TERO-10] B. TER-OVANEISSIAN, D. POQUILLON, J.M. CLOUE, E. ANDRIEU, "Approche numérique et expérimentale des interactions entre la vitesse de déformation et l'amorçage de la fissuration à haute température de l'alliage 718", Recueil des journées jeunes chercheurs 2010, Presses des Mines, 2010, p.77

Influence of interstitials content on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture

Benoît Ter-Ovanessian^{1,2,a}, Julien Deleume^{1,b}, Jean-Marc Cloué^{1,c},
Eric Andrieu^{2,d}

¹AREVA, AREVA NP 10, rue J. Récamier, 69456 Lyon Cedex 06, France

²CIRIMAT, CNRS/UPS/INPT, ENSIACET, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse
Cedex 4, France

^abenoit.terovanessian@ensiacet.fr, ^bjulien.deleume@areva.com,

^cjean-marc.cloue@areva.com, ^deric.andrieu@ensiacet.fr

Keywords: Nickel alloys, Dynamic Strain Ageing (DSA), Environmental induced embrittlement

Abstract. Alloy 718 is known to be sensitive to oxidation assisted intergranular cracking. It is also demonstrated that the occurrence of jerky flow (also called Portevin-Le Châtelier effect) stops the intergranular damaging mechanism. As dynamic strain ageing is known to be linked with the alloy content of interstitial species, the aim of the present work is to study the effect of carbon, nitrogen and oxygen concentrations on the mechanical behaviour of thin tensile specimens tested under oxidation conditions close to those encountered industrially for turbo machine disks. Thanks to heat treatments performed under reducing atmosphere, the content of interstitial species in tested alloy 718 samples is gradually curbed. Tensile specimens were then tested between 550 and 700°C for the strain rate range $[10^{-5}, 10^{-1}] \text{ s}^{-1}$. The key point of this work is that, for a given testing temperature, the tensile tests clearly demonstrated that the transition from an intergranular fracture mode to a transgranular ductile one was always linked with the occurrence of Portevin-Le Châtelier phenomenon but for slower strain rates in comparison with what was observed on the as received aged material tested in the same conditions. This shift of the transition of fracture mode through the lower strain rates remained true until a threshold value of the heat treatment time under reducing atmosphere. Specimens heat treated over this value systematically exhibited a fully transgranular ductile fracture mode, whatever the plastic flow regime was. Implication of such a finding on the intergranular embrittlement of alloy 718 by high temperature oxidation is then discussed.

Introduction

Alloy 718 is well-known to be sensitive to intergranular stress corrosion crack growth at temperatures close to those encountered industrially for turbo machine disks (650°C – air). Recent works proposed for this domain of temperatures some mechanisms of oxidation assisted intergranular cracking on alloy 718, based on the effect of oxygen penetration in the material [1-3]. Exploring the detrimental effect of oxidation on the mechanical behaviour of alloy 718, Fournier et al. [4], noted that, during tensile tests under air at temperature range 400°C-600°C and at a strain rate of 5.10^{-7} s^{-1} , the disappearance of the intergranular brittle area on the fracture surface corresponded systematically to the occurrence of Portevin-Le Châtelier (PLC) phenomenon. The same tests under inert atmosphere systematically exhibited a fully transgranular ductile fracture

mode, whatever the plastic flow regime was. For Fournier *et al.* [4], this correlation is connected to the strong localization of the strain in the PLC bands which confers a ductile character to the fracture and stops the growth of cracks induced by oxidation. During tensile tests realized under air for temperatures higher than 400°C and in a larger strain rate range, Garat *et al.* [5] found the same results. Thanks to the establishment of experimental DSA-fracture mode-PLC map, they represented and completed the results previously obtained. Moreover, they suggested that the occurrence of stress instabilities during the plastic flow, which characterized the PLC phenomenon after a critical strain level has been reached, decreases the local stress in grain boundaries or in front of the defect, so preventing the development of a fragile intergranular crack.

The effects of plastic instabilities, also called jerky flow or Portevin-Le Châtelier phenomenon [6-14], are known in nickel based alloys, more particularly for dilute metallic alloys [6-11]. The principal actors of this phenomenon are the dislocations and the interstitial species. As PLC phenomenon is connected to interstitial species and as PLC occurrence has an influence on the rupture mode, the objective of the present work was to investigate the effect of carbon, nitrogen and oxygen concentrations on the mechanical behaviour of thin tensile specimens tested under oxidation conditions.

Material and experimental procedures

The material used in this study was obtained through a double melting process: vacuum induction melting plus vacuum arc remelting. The nominal composition of the alloy is given in Table 1.

Table.1 Chemical composition of as-received alloy 718 [weight %]

Al	C	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Nb+Ta	Si	Ti
0.54	0.056	0.040	18.1	0.03	0.11	2.88	53.71	5.15	0.12	1.04

The cast ingot was hot and cold rolled down to the thickness of 4 – 5 mm, followed by a solution annealing heat treatment at 1000°C for one hour ended by air quenching. 1 mm thick tensile specimens were machined by milling from the plate and could then be thinned to the thickness of 0.3 mm along the gage length. Tensile specimens (dimension are given in Fig. 1) were first heat treated under hydrogenated argon at 980°C for 0h (HT 1), 15h (HT 2), 30h (HT 3) and then heat treated under argon atmosphere following the conventional aeronautical route: hold 720°C-8h, cooling 50°C/h down to 620°C, hold 620°C-8h and final air cooling to room temperature. The heat treatment under reducing atmosphere aims at gradually curbs the content of interstitial species. Chemical analyses by glow discharge mass spectrometry (GDMS) for each heat treatment were realized. Finally, sample were mechanically polished using SiC paper and diamond paste to the grade 1 µm in order to remove the heat affected zone and/or the oxide scale formed during the treatments.

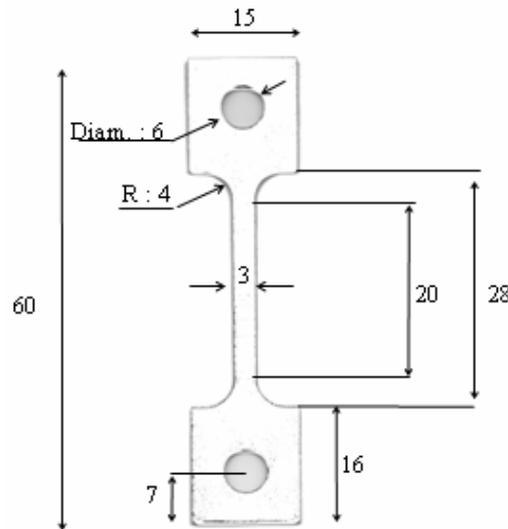


Fig. 1. Geometry of tensile thin specimens (thickness = 0.27mm). Specimen dimensions are given in mm.

Mechanical tests were performed in air with a hard electro-mechanical tensile machine with controlled displacement rate in the temperature range [550°C-700°C]. Different imposed strain rates were tested in the range [10^{-5} s^{-1} , 10^{-1} s^{-1}]. A laser extensometer was used to measure the deformation of the specimen and the heating was ensured by a radiation furnace. The critical strain rate triggering flow instabilities was collected after each test.

After mechanical testing, the fracture surfaces of the samples were examined in a LEO 435VP scanning electron microscope.

Results

Characterisation of PLC types. In the light of recent modelling of PLC mechanism, Weaver et al. worked on conventional alloy 718 [12] as well as on alloy 718SPF [13]. For the conventional alloy 718, they studied the occurrence of PLC on three different metallurgical states: just solutionised state, underaged state and overaged state. They noticed that for the underaged material, the alloy had normal / inverse strain rate sensitivity as a function of the testing temperature. They also observed that, for low temperatures, the PLC effect gave rise to load drops above the general level of the stress-strain curve (oscillations of type A or B) and, for high temperatures, to load drops below that level (oscillations of type C), according to Rodriguez's definitions of PLC types [9]. This transition of regimes seems to correspond to the transition from a normal to an inverse mechanical behaviour. For the overaged material, in the investigated experimental conditions, the behaviour is always inverse and the oscillations are always of type C. Finally, for the material just solutionised, there are no oscillations in the field of temperature and strain rate studied. As an example, Fig. 2 shows the type of serrations on the stress-strain curve for a tensile test performed at 650°C under laboratory air with a strain rate of $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The facts that serrations produce load drops below the general level of the stress-strain curve and their amplitude is rather regular correspond to type C PLC. This type is associated with an audible emission and with the random nucleation of deformation bands all along the specimen.

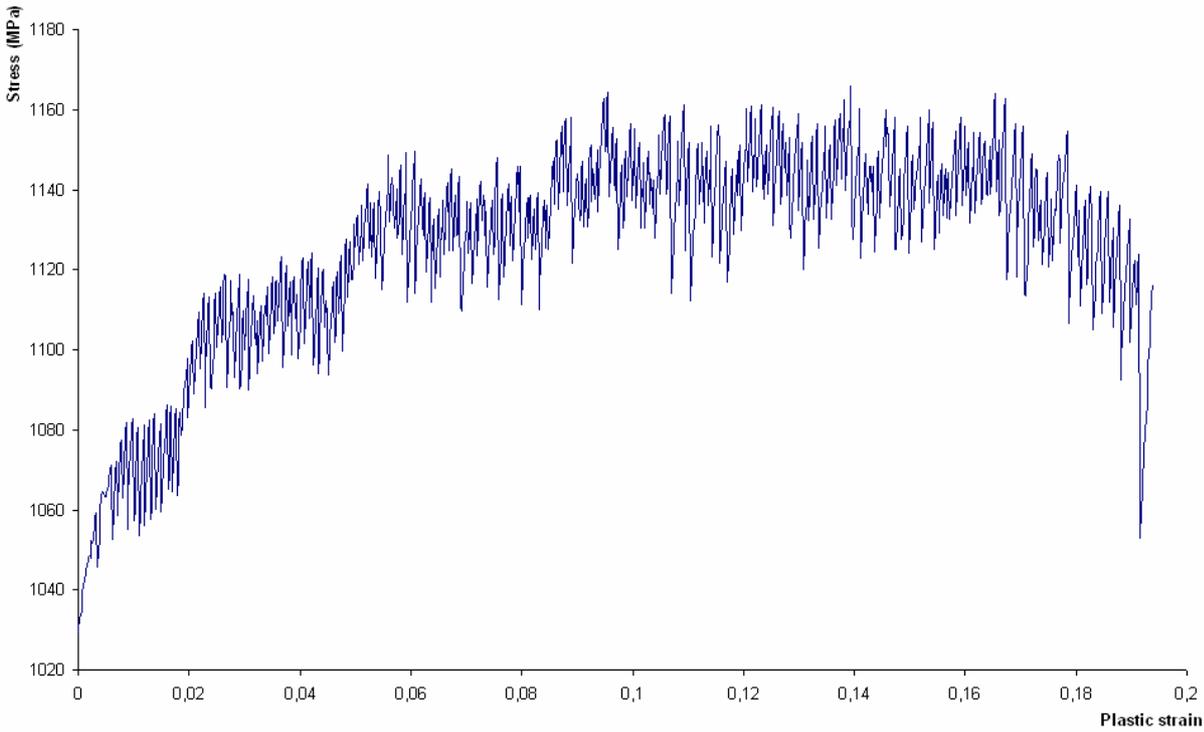


Fig. 2. Stress–strain curve at 650 °C under laboratory air with an imposed strain rate de/dt equal to $5.10^{-3} s^{-1}$.

Evolution of the critical strain triggering flow instabilities. In the temperature range of this study, the critical strain for the onset of PLC instabilities slightly increases when temperature increases (or strain rate decreases). This critical plastic strain ranges from 2.4% to 3.1%, which is in fair agreement with the results of former studies on the same kind of materials [5].

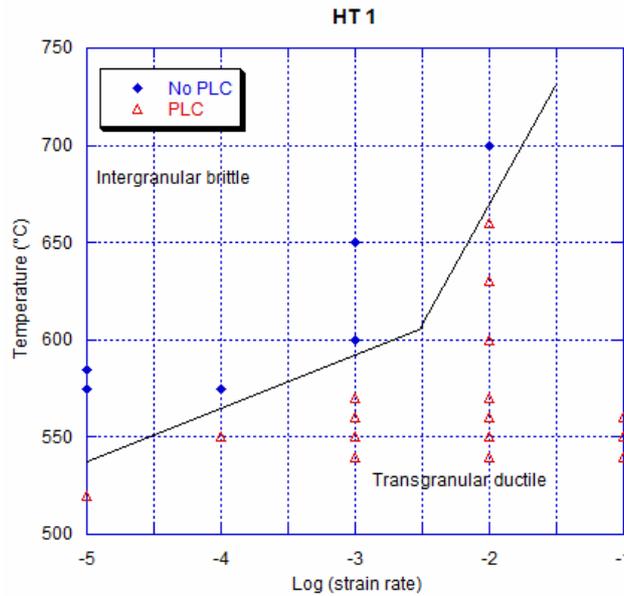


Fig. 3. Rupture modes and plastic flow modes map for the HT 1 heat treating conditions.

Experimental construction of DSA-fracture mode-PLC maps. For each heat treating conditions (HT 1, HT 2, HT 3), various tensile tests were carried out under laboratory air at different strain

rates in the temperature range [550°C-700°C]. The examined fracture surfaces corresponding to the rupture mode of each sample are plotted on a strain rate-temperature diagram (Fig. 3, Fig.4 and Fig. 5). On the same plot, the occurrence of PLC is represented [4,5].

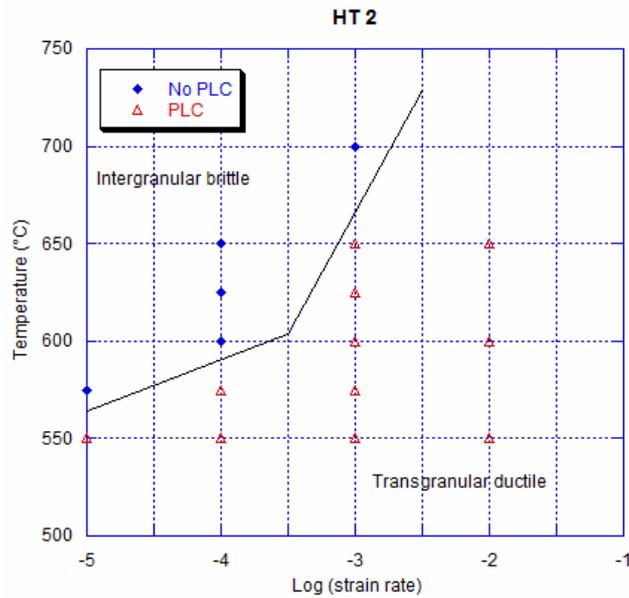


Fig. 4. Rupture modes and plastic flow modes map for the HT 2 heat treating conditions.

For the HT 1 and HT 2 conditions, a fully transgranular ductile mode of rupture is observed when the plastic flow shows PLC instabilities, whereas in the other case, the fracture surface presented intergranular brittle areas. So a double frontier can be systematically drawn which separates on the strain rate-temperature diagram, both nature of the plastic flow and mode of rupture (Fig. 3 and Fig. 4). The main difference between HT 1 and HT 2 is the shift of the borderline DSA-fracture mode-PLC. Compared to HT 1, the frontier of HT 2 moves for almost a decade on lower strain rates (or higher temperatures). Samples treated following the HT 3 conditions systematically exhibit a fully transgranular ductile fracture mode, whatever the plastic flow regime was (Fig. 5). Only a single DSA-PLC frontier can be drawn. Compared to HT 2, this frontier moves also on lower strain rates.

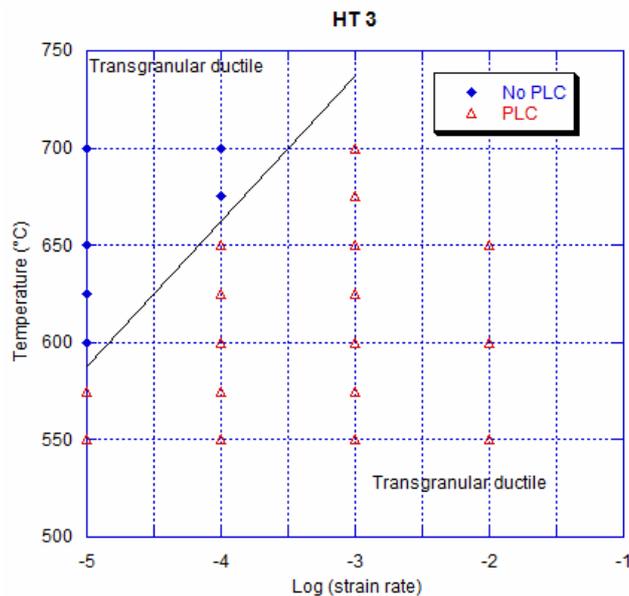


Fig. 5. Rupture modes and plastic flow modes map for the HT 3 heat treating conditions.

Discussion

The phenomenon of dynamic strain ageing, of which the PLC instabilities are a particular demonstration, is strictly connected and controlled by the concentration of interstitial content of alloys such as the carbon, the nitrogen or the oxygen [6-13]. The Table 2 sums up the concentration of interstitial species in each heat treating conditions. Excluding the concentration of sulphur, it seems that the contents in carbon, nitrogen and oxygen are significantly reduced between HT 1, HT 2 and HT 3. The contents of carbon and nitrogen for HT 1 are more than two times that of the HT 3 and the content of oxygen more than three times.

Table.2 Carbon, nitrogen, oxygen and sulphur nominal content for the three tested heat treating conditions as determined by GDMS [weight ppm]

<i>Heat treatment conditions</i>	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Sulfur
HT 1	581	87	39	3.3
HT 2	340	69	24	2.4
HT 3	261	42	12	2.6

Influence of the concentrations of interstitial species on PLC. All of the HTs 1, 2 and 3, present PLC plastic instabilities in the range of temperatures and macroscopic strain rates investigated, even if the frontier of the occurrence of PLC change for each HT. The shift of this borderline to lower strain rates (or higher temperatures) is concomitant with the reduction of the concentration of interstitial species. Moreover, the amplitude of the PLC oscillation is also affected. Indeed, the amplitudes are 75 MPa for HT 1, 52 MPa for HT 2 and 31 MPa for HT 3.

Studying the circumventing of obstacles during the PLC phenomenon on the alloy 718 in various microstructural states, Chen et al. [14] propose, according to the size of precipitates, two mechanisms of PLC and validate them by the correspondence between these mechanisms and the normal / inverse behaviour of the alloy. The PLC mechanism, connected with the precipitates and the interstitials content, is complex.

The results of the present work show that the interstitial content has two effects on the PLC mechanism in alloy 718. Firstly, lower the concentrations of interstitials species are, lower the amplitudes of plastic instabilities are. In fact, the pinned dislocations need less strain to liberate them from there atmosphere. Secondly, the frontier of the occurrence of PLC is more shifted with lower concentrations of interstitials species. This fact may be explained thank to McCormick works [15-16]. In one of his numerical model, McCormick expresses the solute concentration at arrested mobile dislocations C_s as:

$$C_s = C_m \left(1 - \exp\left(\frac{-C_0 (KDt_a)^n}{C_m}\right) \right). \quad (1)$$

where C_m is the saturation value of C_s , C_0 is the solute composition of the alloy, D is the solute diffusion coefficient, t_a the effective ageing time, and K and n are two constants. If steady state conditions are considered, t_a are supposed to be equal to the waiting time of dislocations, as given by the Orowan equation:

$$t_a = \frac{\rho L b}{\dot{\epsilon}} \quad (2)$$

Where ρ is the mobile dislocation density, L is the effective obstacle spacing and b is the Burgers vector. For each heat treated material some parameters of the equations Eq. 1 and Eq. 2 are the same, like C_m , D , ρ , L , b . Moreover a threshold value of the solute concentration at arrested mobile dislocations C_{sc} , when the critical strain rate triggering flow instabilities $\dot{\epsilon}_c$ is reached, is considered constant for a cast. It may be expressed as:

$$C_{sc} = C_m \left(1 - \exp\left(-\frac{C_0 (KD \frac{\rho L b}{\dot{\epsilon}_c})^n}{C_m}\right) \right) \quad (3)$$

Therefore, if the concentration of interstitial content of alloy decreases for each HT, it seems to be logical that the critical strain rate of the occurrence of PLC decreases in order to get constant the critical solute concentration at arrested mobile dislocation.

Influence of the concentrations of interstitial species on rupture mode. For having a, it is necessary that firstly the level of strain in front of the defect is constant or positive and that secondly the local strain rate is slower than the kinetics of damage linked to the environment. As interstitials content acts on PLC mechanism and PLC bands, by decreasing the local load, act on the rupture mode [4,5], it logically plays a role on the rupture mode. Effectively, for lower concentrations of interstitials species the transition from an intergranular fragile fracture mode to a transgranular ductile one, shifts to lower strain rates, as the frontier of the occurrence of PLC shifts. Meanwhile, this shift of the transition of fracture mode through the lower strain rates remained true until a threshold concentration of interstitials species. Indeed, specimens of HT 3 systematically exhibit a fully transgranular ductile fracture mode, whatever the plastic flow regime was.

Bricknell and Woodford [17-19] listed the different mechanisms of high temperature oxidation for nickel and nickel base alloys. The first one is the trapped of oxygen in grain boundary and other one is the internal oxidation assisted by the formation of gases bubbles (CO-CO_2) close to carbides. The fact that direct strain ageing drains interstitial carbons through grains boundaries while PLC let them where they pin dislocations is well-known. So when DSA occurs, oxygen may react with interstitial carbons bringing by dislocations on grains boundaries in order to form the weakening gases bubbles while the occurrence of PLC not allows this kind of oxidation mechanism. Thus, for HTs 1 and 2, this explanation well-expresses the perfect concomitance between rupture mode and PLC phenomenon. For HT 3 the low concentration of interstitials species may be insufficient for activate the oxidation assisted by gases bubbles mechanism even if DSA occurs. So whatever the plastic flow regime was, the rupture mode of HT 3 is systematically transgranular ductile.

Conclusions

The effect of carbon, oxygen and nitrogen concentrations on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture are clearly shown. For HTs 1 and 2, the influence of interstitials content on rupture mode is perfectly connected to the influence of interstitials content on PLC mechanism and for HT 3 another role is proposed. As a result, this study proves the three different roles played by the interstitials content in such alloy: on the occurrence of PLC phenomenon, on the amplitude of the stress oscillations, on the resistance to oxidation assisted intergranular cracking.

References

- [1] P. Valerio, M. Gao, R. P. Wei: Scripta Metall. and Mater., Vol.30 (1994), p.1269
- [2] R. Molins, G. Hochstetter, J. C. Chassaing, E. Andrieu: Acta Mater, Vol.45 (1997), p.663
- [3] E. Andrieu, A. Pineau: J. Phys. IV, Vol.9 (1999) p.3
- [4] L. Fournier, D. Delafosse, T Magnin: Mater. Sci. Eng. A, Vol.316 (2001) p.166
- [5] V. Garat, J-M. Cloué, D. Poquillon, E. Andrieu: J. Nucl. Mater., In press (2007)
- [6] A. H. Cottrell, B. A. Bilby: Proceedings of the Physical Society A, Vol.62 (1949) p.49
- [7] A. Van Den Beukel: Acta Metall., Vol.28 (1980) p.965
- [8] R. Mulford, U. Kocks: Acta Metall. Vol.27 (1979) p.1125
- [9] P. Rodriguez: Bulletin of Material Science, Vol.6 (1984) p.653
- [10] L. P. Kubin, Y. Estrin: Acta Metall. and Mater., Vol.38 (1990) p.697
- [11] L. P. Kubin, Y. Estrin: J. Phys. III, Vol.1 (1991) p.929
- [12] M.L. Weaver, C.S. Hale: Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, edited by E.A. Loria, TMS (2001) p.422
- [13] M.L. Weaver, W.S. Rollings, C.S. Hale: Mater. Sci. Eng. A, Vol.300 (2001) p.153
- [14] W. Chen, M.C. Chaturvedi: Mater. Sci. Eng. A, Vol.229 (1997) p.163
- [15] D. M. Riley, P. G. McCormick: Acta Metall., Vol.25 (1997) p.181
- [16] P.G. McCormick, C.P. Ling: Acta Metall. and Mater., Vol.43 (1995) p.1969
- [17] R. H. Bricknell, D. A. Woodford: Acta Metall., Vol.30 (1982) p.257
- [18] D. A. Woodford, R. H. Bricknell: Met. Mat. Trans. A, Vol.12 (1981) p.1467
- [19] D. A. Woodford, R. H. Bricknell: Scripta Metall., Vol.23 (1989) p.599

High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598

Influence of Interstitials Content on the Sensitivity of Alloy 718 to Oxidation Assisted Intergranular Fracture

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.951

EFFECT OF INTERGRANULAR OXYGEN PENETRATION ON THE SCC INITIATION BEHAVIOUR OF NI-BASED STRUCTURAL ALLOYS

B. Ter-Ovanessian, J.M. Cloué
AREVA, AREVA NP
10, rue J. Récamier, 69456 Lyon Cedex 06, France
benoit.terovanessian@ensiacet.fr

J. Deleume
AREVA, Centre de recherche de CEZUS
Avenue Paul Girod, 73400 Ugine, France

E. Andrieu
CIRIMAT, CNRS/UPS/INPT
ENSIACET
118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

ABSTRACT

Some structural alloys resistant to generalised corrosion, used in water-cooled nuclear reactor plant have been exposed for up to 1000h at 360°C in simulated PWR primary water environment. A characterisation of the intergranular oxidation damage, based on two complementary analytical methods (incremental mechanical polishing + optical microscopy, SIMS) was performed on the exposed materials. Moreover, specific slow strain rate tensile (SSRT) tests were carried out on thin tensile specimens in order to acquire the SCC initiation susceptibility of these alloys. For each alloy, intergranular oxygen penetration either as oxides and/or oxygen was evidenced deep under the external oxide-substrate interface whatever the considered alloy resistance to SCC initiation is. It is then the purpose of the present work to discuss the implications of these findings on intergranular SCC initiation.

I. INTRODUCTION

The family of nickel based alloys, widely used in pressurized water reactors (PWR) of nuclear power plants is known to be sensitive to environmentally-induced intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) [1-4]. Currently, it is commonly assumed that intergranular oxygen penetration which contributes to embrittlement of grain boundaries is involved in the IGSCC crack initiation of nickel based alloys in such conditions [5-6]. Intergranular oxidation occurs when oxygen dissolves into an alloy at the oxide-metal interface and diffuses faster into grain boundaries than into the metal matrix. Recent Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) examinations [7-8] show that Ni-based alloys, such as alloy 600, alloy 718 and ternary model Fe-Cr-Ni alloys, exhibit intergranular oxidation after at least 50h-exposure at 360°C in simulated PWR primary water. These investigations demonstrate that for PWR service temperatures, intergranular oxide penetrations are too deep to be explained by a classical diffusion mechanism. An alternative mechanism

based on bonding effects between vacancies and oxygen atoms has been proposed [9-10]. However, all these alloys, susceptible to intergranular oxidation, behave differently in terms of crack initiation or crack propagation during conventional tests dedicated to SCC in PWR environments, it is therefore considered that intergranular oxidation is not the only mechanism contributing to IGSCC. Therefore, the research and the identification of key parameters controlling IGSCC crack initiation are still major issues.

Recent works [11-13] have enabled a slow strain rate tensile (SSRT) test dedicated to the study of IGSCC initiation to be defined, validated and modeled. Despite the fact that, in nuclear power plants, alloy 718 is not the most commonly used (by volume) nickel based structural alloys, compared to alloy 690 constituting the steam generator tubes, its susceptibility to IGSCC in PWR primary water makes this age hardenable alloy a good candidate to improve the knowledge in this scientific domain. So, the main purpose of this work is to identify relevant key parameters among metallurgical state and mechanical behavior, by quantifying their impact on IGSCC process.

II. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES

Thin strips (thickness of 0.3mm) of alloy 718 used in this study were obtained through a

double melting process: vacuum induction melting plus electrode slag remelting. After annealing (1050°C-1h under vacuum), one strip, labelled 718L, was first heat treated under hydrogenated argon at 980°C for 48 hours, in order to decrease the content of carbon. The GDMS analysed composition of the two strips evaluated is given in Table 1.

Tensile specimens (dimensions (mm) are given in Figure 1) were machined from each strips, ie the solution annealed strip (718N) and the heat treated under hydrogenated argon strip (718L). The V-shaped hump specimens were made from tensile specimens shown in Figure 1(a) by cold forming in the annealed state with a dye. This geometry has two main advantages for studying crack initiation. On the one hand, it enables the strain rate and the amount of strained material at the apex of the V to be controlled [12]. Secondly, the arms of the V enable, in the event that a stress corrosion crack is initiated at the apex of the V, the crack to propagate until specimen rupture because of the action of the lever arms of the V shape.

Alloy 718 specimens were heat treated under argon atmosphere following the conventional aeronautical route: hold 720°C-8h, cooling 50°C/h down to 620°C, hold 620°C-8h and final air cooling to room temperature. The microstructure of both grades was characterized by equiaxed fully recrystallized small grains (ASTM grain size number = 7-8).

TABLE 1
CHEMICAL COMPOSITION OF AS-RECEIVED ALLOYS [WEIGHT %]

	Al	C	Cr	Co	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Si	Ti
Heat 718N	0.44	0.0340	18.2	0.030	Bal.	0.06	3.07	53.72	5.12	0.10	1.00
Heat 718L	0.48	< 0.01	18.3	0.022	Bal.	0.05	3.04	53.69	5.17	0.06	1.05

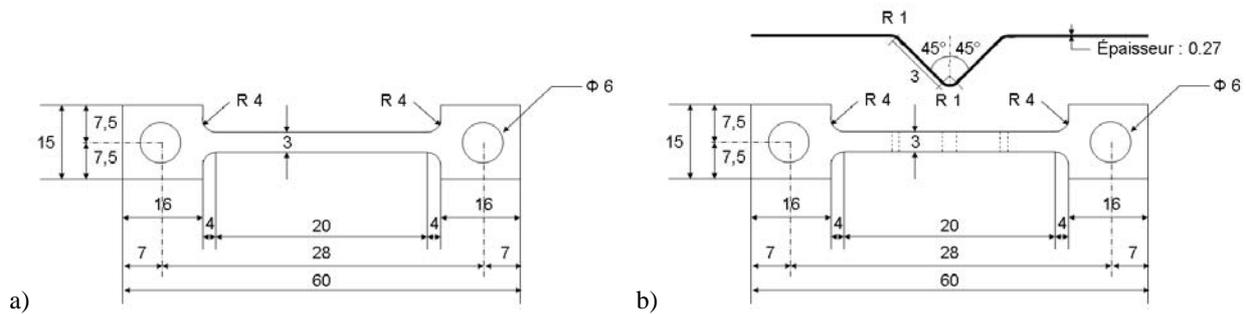


FIGURE 1 - Geometry of thin tensile specimens used (a) for mechanical properties characterization at room temperature and (b) for SSRT tests

After heat treatments, tensile specimen surfaces were observed in order to verify the possible presence of thin oxide scale formed during them. If oxide was evidenced, samples were mechanically polished using SiC paper and diamond paste down to the grade 1 μm in order to remove it. Finally, before testing, the specimens were ultrasonically cleaned in acetone, ethanol and pure water.

Tensile tests were carried out on Figure 1(a) tensile specimens at room temperature on an MTSTM electromechanical machine with a 5kN load cell. Mechanical properties of studied materials are listed in Table 2.

In this study, two SSRT tests were performed: one with an imposed displacement rates of $2.16\mu\text{m h}^{-1}$ and the other with an imposed displacement rate of $21.6\mu\text{m h}^{-1}$ which correspond to local strain rates in the apex of the V of respectively 1.10^{-8} s^{-1} and 1.10^{-7} s^{-1} . IGSCC susceptibility of the different tested materials was evaluated from the results of SSRT tests carried out in a static autoclave at 360°C . The PWR primary water environment was simulated by adding 1200 ppm of boric acid and 2 ppm of lithium hydroxide to deionized water. The deaeration of the environment was obtained by argon bubbling in the autoclave during at least one night. The partial pressure of hydrogen was adjusted at 0.3bar and was continuously monitored with a Pd-Ag membrane. Before loading, specimens were exposed for 50h in

primary water PWR environment. SEM observations, operating either in the secondary electron (SE) or in the back-scattering electron (BSE) mode, were performed on each part of the specimen after rupture.

Static exposures of coupons were carried out in similar environment that for SSRT test for 1000h. Local determinations of chemical composition by SIMS were performed using a CAMECA IMS 4F/6F instrument. Resistive Anode Encoder (RAE) mode was selected on the SIMS with an analyzed zone diameter of 30 μm . However, the total area of the abrasion zone was $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. The RAE mode enables 2D-basic maps for oxygen and the main constitutive metallic elements of the alloy (Ni, Fe, Cr ...) to be collected during the abrasion process. Cs^+ ions were used in order to reduce the "matrix effect". If M is the considered metallic element, the intensity of the collected M^+ secondary ions signal is strongly influenced by all other metallic cations with frequent aberration phenomena. It is no longer a problem if CsM^+ metallic cations are collected. The calibration of the abrasion rate for the specific material and operating conditions has been previously performed [14,15] by measuring the depth of different cavities using optical interferometry. Consequently, the collected data used to build elemental maps can be plotted versus time and/or depth.

TABLE 2
MECHANICAL PROPERTIES OF STUDIED MATERIALS

	Room temperature		
	YS (MPa)	UTS (MPa)	E (%)
718N	1303	1484	20.7
718L	1162	1367	19.8

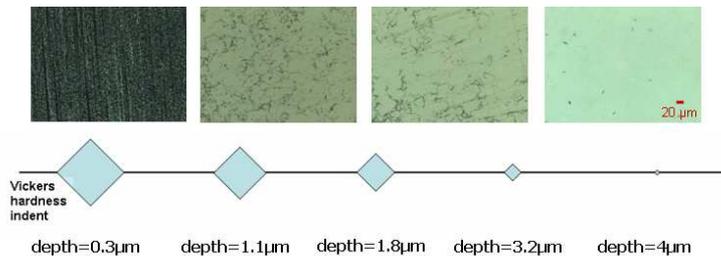


FIGURE 2 – Evidence and estimation of intergranular oxidation depth by incremental mechanical polishing/optical microscopy procedure

In order to avoid the effect of roughness of the oxide scale influencing the definition of the location of the metal/oxide interface and to ensure highest sensitivity for crucial elements, particularly oxygen, SIMS analyses were also performed by abrading the metal from the underside of the oxide scale (so-called “Reverse mode” or “Backside mode”). For this purpose, specific specimens were prepared by mechanical polishing according to a procedure published previously [14,15].

III. RESULTS

III.A. Incremental Mechanical Polishing/Optical Microscopy Procedure

In order to investigate whether oxidation was present deeper inside the alloys than revealed by cross-section, coupons from each exposed strip were observed by optical microscopy (OM) after several polishing steps using a colloidal silica suspension (OP-S Suspension™ Struers). The polishing depth of each step was determined by the reduction of the diagonal length of four HV_{1000/15s} hardness indentations arranged in a square of 1cm width. Figure 2 shows representative micrographs obtained by this method for alloy 718N. Intergranular oxidation was evidenced by the presence of

corrosion product at grains boundaries for a depth of 3~4μm beneath the top of the oxide layer.

III.B. SIMS Analysis

Chemical analysis of the coupons were performed by SIMS both in the “Direct mode” and the “Backside mode” on both heats after 1000h at 360°C in simulated primary water. Figure 3 presents 2D- aluminum oxide maps which were collected on alloy 718N after an exposure of 1000h in simulated primary water at 360°C. It clearly demonstrated that oxygen penetrated into the metal. The choice was made to present only the elementary map of the aluminum oxide as suggested in a previous work. Indeed, at the interface, the aluminum oxide is assumed to be the most stable and consequently the closest to base metal. The sample schematized at the right of the figure 3 allows to locate these maps. Due to previous calibration of the abrasion rate, the maximum depth affected by intergranular oxidation was estimated close to 4 μm. It is worth mentioning that this penetration of oxide was not uniform but localized at grain boundary and/or triple lines. Similar results were obtained on alloy 718L.

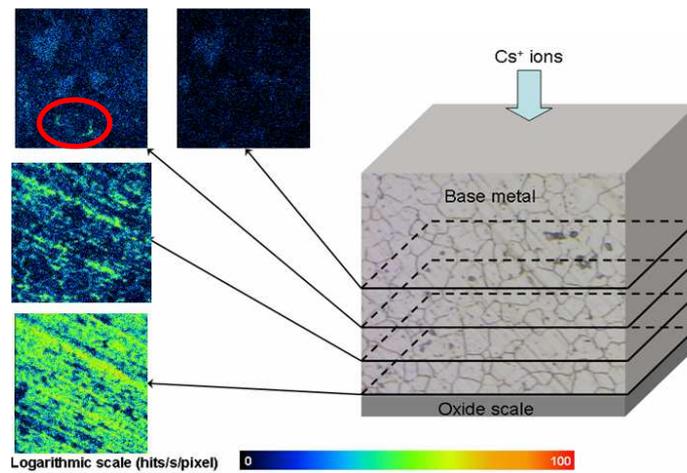


FIGURE 3 - 2D aluminum oxide map obtained by SIMS analysis on alloy 718N exposed 1000h in PWR primary water at 360°C (Reverse mode)

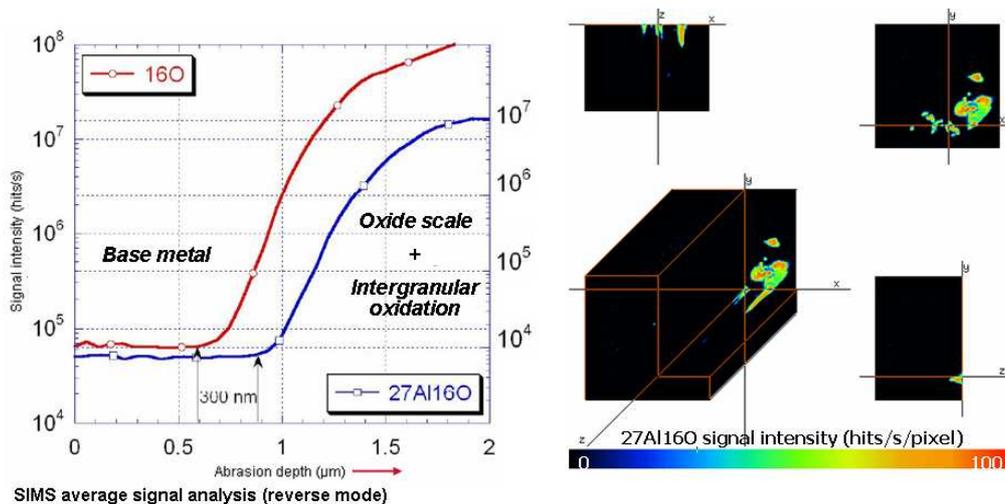


FIGURE 4 – On the right: reprocessed 2D basic oxygen maps parallel to the metal/oxide interface (RAE mode) to obtain a 3D reconstruction of the analyzed sample of alloy 718N. On the left: corresponding SIMS average signal analysis for oxygen and aluminum oxide signals.

A great number of analyses have been carried out. Representative SIMS data are presented in Figure 4 (right) showing 3D reprocessed RAE maps to “rebuild” the analyzed volume of the coupon. When compared to STEM observations which give local and/or 2D representations of the polycrystal, SIMS analyses provide a high sensitivity to oxygen, a 3 dimensional representation of the polycrystal (about

$30 \times 30 \times 10 \mu\text{m}^3$) but a poorer resolution in-plane. In addition, both average profiles relative to oxygen and to aluminum oxide are presented on the Figure 4 (left). Obtained profiles provide evidence for an oxygen-enrichment area beneath intergranular oxide penetrations. This oxygen appears to be unlinked with metallic cations or reactive interstitials elements. For both heats after 1000h at 360°C in simulated primary water, the average size of the dissolved oxygen

enrichment area is about 300 nm beneath the aluminum oxide penetration.

III.C. SSRT results

The observed fracture surfaces of strip 718N V-shaped tensile specimens exhibited a mainly intergranular fracture mode for an imposed crosshead rate of 2.16 μ m/h (Figure 5 (left)). Conversely, heat 718L exhibited a fully transgranular ductile fracture mode whatever the crosshead rate applied (Figure 5 (right)).

Table 3 sums up the examinations of fracture surfaces and contributes to evaluate the alloy resistance to IGSCC. From these representative investigations, it clearly appears that strip 718L is more resistant to IGSCC initiation than heat 718N.

IV. DISCUSSION

Since the two heats exhibit similar intergranular oxidation damages and different

IGSCC sensitivity, it seems interesting to try to answer the following question: Is intergranular oxidation necessary or sufficient to promote IGSCC in these alloys?

IV.A. On the contribution of intergranular oxidation to IGSCC

Two complementary SSRT test were carried out on alloy 718N, at 2.16 μ m/h: one at 360°C in laboratory air, one at 360°C under argon atmosphere. Both tested tensile specimens exhibited a fully transgranular rupture surface. In such conditions, alloy 718N did not present representative intergranular oxygen penetration and consequently the grain boundaries are not embrittled. These results demonstrate that even if the required mechanical loading conditions for SCC initiation to occur are fulfilled, intergranular oxygen penetration is necessary to get IGSCC.

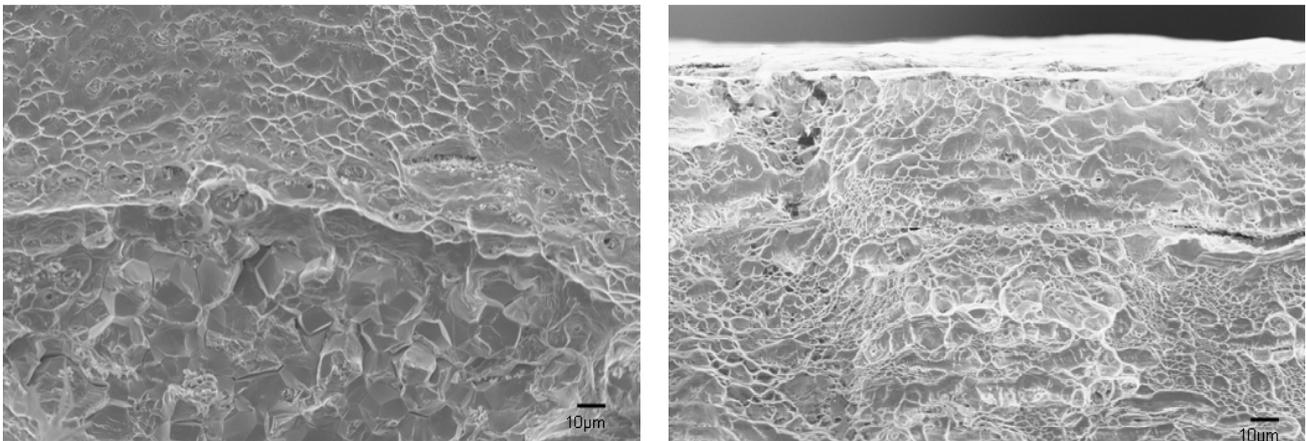


FIGURE 5 - SEM observation of fracture surface of V-shaped specimens tested at 360°C in PWR primary water with crosshead rate of 2.16 μ m/h: on the left, intergranular brittle fracture mode (heat 718N); on the right, transgranular ductile fracture mode (heat 718L)

TABLE 3
RUTPURE MODE VS CROSSHEAD RATE FOR TESTED MATERIALS

Displacement rate $\mu\text{m/h}$	Alloy 718N	Alloy 718L
	Fracture surface	Fracture surface
2.16	IG/TG	TG
21.6	TG	TG

IV.B. Influence of strain rate on IGSCC crack initiation

One of the parameters that can be analyzed from the result of this study concerns the strain rate dependence of IGSCC mechanism. All V-shaped tensile specimens were at least preexposed during 50h at 360°C in simulated primary water, before being mechanically tested. However, intergranular fracture is not observed for all explored strain rates. Therefore, even if grain boundaries are embrittled by the oxygen penetration, a strain rate domain is required to initiate IGSCC. Such a result is not a new one but demonstrates simply that intergranular oxidation is not sufficient to control IGSCC crack initiation.

IV.C. Influence of interstitials content on IGSCC crack initiation

Numerous studies focused on the role of interstitials species, especially carbon content, on IGSCC mechanism of Ni-based alloys. As carbides or interstitial solute, carbon distribution acts on the cracking resistance of those alloys [2, 16-18]. Was [17], studying commercial alloy 600 and controlled purity Ni-16Cr-9Fe alloys, has shown that IGSCC might be a function of carbon distribution. According to that work, intergranular carbides, intragranular carbides and carbon dissolved in the matrix act differently on the IG cracking process. In fact, Was [17] showed that on controlled purity Ni-16Cr-9Fe alloys, an increase of dissolved carbon content improves the IGSCC resistance thanks to a reduced creep rate. However, it is also proved that intergranular carbides improve the IGSCC resistance by reducing the amount of

carbon segregated along grain boundaries, even if they contribute to Cr depletion. Intragranular carbides are commonly assumed to be detrimental. From these works we can conclude that carbon dissolved in the matrix improves the IGSCC resistance of alloy 600 (and other similar Ni-based alloys), but carbon segregated along grains boundaries increased the IGSCC sensitivity. For alloy 718, the present study evidences the effect of interstitials content on the resistance to IGSCC. In fact, for a similar quantity of carbides, lower the concentration of interstitials species is, better resistant to IGSCC the alloy is.

IV.D. Influence of deformation mode on IGSCC crack initiation

Another approach to assess the role of interstitials content is related to their influence on deformation mode. It is known that the origin of dynamic strain ageing (DSA), of which the Portevin-Le-Chatelier (PLC) instabilities are a particular demonstration, are due to the interactions between dislocations and the interstitial species. Recent works investigating the interactions between oxidation assisted intergranular cracking, dynamic strain ageing and PLC instabilities [19-21] have shown that for alloy 718 the PLC instabilities inhibit oxidation assisted intergranular cracking in a rather large temperature range. In these studies, the occurrence of PLC instabilities in alloy 718 during SSRT test was directly associated with stopping intergranular crack propagation. On the one hand, this correlation may be related to the strong localization of the strain in the PLC bands which confers a ductile character to the fracture and stops the intergranular cracks

propagation. On the other hand, the occurrence of PLC instabilities during the plastic flow may relax the local stress in grain boundaries inhibiting thus the crack initiation or in front of the propagating crack, stopping thus the propagation of a fragile intergranular crack.

The results of previous work [21] showed that the interstitials content has an effect on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture. For lower concentration of interstitials species, the frontier corresponding to both transitions, i.e. transition of the fracture mode and transition of plastic flow regime, is shifted to lower strain rates. Moreover, the double meaning of this frontier remained valid until a threshold in term of concentration of interstitials species is reached. Indeed, alloys with interstitials content lower than this threshold concentration systematically exhibited a fully transgranular ductile fracture mode, whatever the plastic flow regime was. It is worth mentioning that interstitials content did not affect significantly the mechanical properties of these alloys. One possible way to explain these experimental facts is inherent to the interactions between dislocations and interstitials during DSA or PLC regime. DSA regime is assumed to match to a strain induced segregation mechanism in which dislocations drift interstitials species through grain boundaries. Then, the segregated interstitials species might react with oxygen produced and transported by intergranular oxidation process. As a consequence and due to carbon-oxygen chemical reaction, grain boundaries are weakened and susceptible to IG cracking. Meanwhile the occurrence of PLC does not promote this kind of oxidation mechanism, because PLC effect enables interstitial species to be trapped in the grains. Finally, low concentration of interstitials species may be insufficient for promoting IG cracking even if DSA occurs. Whatever the plastic flow regime was, the rupture mode of 718L is systematically transgranular ductile.

V. CONCLUSIONS

SIMS analyses performed in the present work demonstrate that both 718 grades are susceptible to intergranular oxidations and oxygen penetrations as consequences of the exposure in PWR primary water at 360°C. This intergranular oxidation is involved in the IGSCC process as a required mechanism. But it is not sufficient to generate IG cracking of these materials. At least three other key parameters, which probably interact with intergranular oxidation, must be taken into account in order to initiate IGSCC:

- The mechanical loading conditions (effect of stress triaxiality...) in SCC process
- The deformation mechanism at service conditions, because DSA and PLC instabilities are commonly observed for nickel-base alloys
- The content of interstitial species and the control of their distribution and diffusion are probably two important components to better understand the resistance of nickel based alloys to IGSCC. However, numerous questions dealing with the interactions between interstitials content and SCC behaviour of nickel based alloy are still waiting for answers.

REFERENCE

- [1]R.H. JONES, S.M. BRUEMMER, "Environment-induced crack growth processes in nickel-base alloys", *Proceedings of the 1st International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, 1988, p.287 (1988)
- [2]G.S. WAS, "Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel base alloys - A review", *Corrosion*, **46**, 319 (1990)
- [3]M.O SPEIDEL., R. MAGDOWSKI, "Stress corrosion cracking of nickel-base alloys in high temperature water", *Proceedings of the 6th*

- International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 1993, p. 361 (1993)
- [4]M.T. MIGLIN, H.A. DOMIAN, “Microstructure and stress corrosion resistance of alloys X750, 718 and A286 in light water reactor environments”, *Journal of Material Engineering*, **9**, 113 (1987)
- [5]R.C. NEWMAN, T.S. GENDRON, P.M. SCOTT, “Internal oxidation and embrittlement of alloy 600”, *Proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 1999, p.79 (1999)
- [6]P.M. SCOTT, “An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWRs”, *Proceedings of the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 1999, p.3 (1999)
- [7]J. DELEUME, J.M. CLOUÉ, E. ANDRIEU, “On the use of Ni-Fe-Cr ternary alloys to investigate the consequences of PWR primary water oxidation”, *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, 2007 (2007)
- [8]B. TER-OVANESSIAN, J. DELEUME, J.M. CLOUÉ, E. ANDRIEU, “Kinetic study of the low temperature internal oxidation of nickel-based model alloys exposed to PWR primary water”, *7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 2008, p.449 (2008)
- [9]J. ROBERTSON, “The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels”, *Corros Sci*, **32**, 443 (1991)
- [10]E.P. SIMONEN, L.E. THOMAS, S.M. BRUEMMER, “Diffusion kinetic issues during intergranular corrosion of Ni-base alloys”, *Corrosion 2000*, p. 226 (2000)
- [11]N. TOTSUKA, E. LUNARSKA, G. CRAGNOLINO, AND Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, “A sensitive technique for evaluating susceptibility to IGSCC of alloy 600 in high temperature water”, *Scripta Met.*, **20** , 1035 (1986)
- [12]J. DELEUME, D. POQUILLON, V. GARAT, J.M. CLOUÉ, E. ANDRIEU, “Mechanical behavior of SSRT specimens optimized for IGSCC concerns”, *Corros. Sci.*, **50**, 737 (2008)
- [13]J. DELEUME, J.M. CLOUÉ, E. ANDRIEU, “Influence of delta phase precipitation on the SCC resistance of alloy 718 in PWR primary water”, *13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, 2007, (2007)
- [14]J. PANTER, B. VIGUIER, J.M. CLOUÉ, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, E. ANDRIEU, “Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation on alloy 600”, *J Nucl. Mat.*, **348**, 213, (2006),
- [15]F. DELABROUILLE, B. VIGUIER, L. LEGRAS, E. ANDRIEU, “Effect of the chromium content on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized nuclear reactors”, *Proceedings 6th International Conference on the Microscopy of Oxidation*, 2005, p.115 (2005)
- [16]T.M. ANGELIU, G.S. WAS, “The Effect Of Chromium, Carbon, And Yttrium On The Oxidation Of Nickel-Base Alloys In High-Temperature Water”, *J. Elect. Society*, **140**, 7, 1877 (1993)
- [17]G.S. WAS, J.L. HERTZBERG, “The effect of carbon distribution on deformation and cracking of Ni-16Cr-9Fe-C alloys”, *7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Breckenridge 1995, p.139, (1995)
- [18]J.S. FISH, N. LEWIS, W.J.S. YANG, D.J. PERRY, C.D. THOMPSON, “AEM investigations of primary water SCC in nickel alloys”, *8th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, August 1997, p.266, (1997)

- [19]L. FOURNIER, D. DELAFOSSE, T. MAGNIN, “Oxidation induced intergranular cracking and Portevin Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718”, *Materials Science & Engineering A*, **316**, 166 (2001)
- [20]V. GARAT, J.M. CLOUÉ, D. POQUILLON, E. ANDRIEU, “Influence of Portevin-Le-Chatelier effect in nickel base superalloy 718”, *J. Nucl. Mat.*, **375**, 95, (2008)
- [21]B. TER-OVANESSIAN, J. DELEUME, J.M. CLOUÉ, E. ANDRIEU, “Influence of interstitials content on the sensitivity of alloy 718 to oxidation assisted intergranular fracture”, *7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 2008, p. (2008)

APPROCHE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DES INTERACTIONS ENTRE LA VITESSE DE DEFORMATION ET L'AMORÇAGE DE LA FISSURATION A HAUTE TEMPERATURE DE L'ALLIAGE 718

Benoît TER-OVANESSIAN^{1,2}, Dominique POQUILLON¹, Eric ANDRIEU¹, Jean-Marc CLOUE²
(¹) Université de Toulouse, CIRIMAT, UPS/CNRS/INPT, 4 allée Emile Monso, 31432 TOULOUSE
cedex 04

(²) AREVA NP, 10 rue Juliette Récamier, 69456 LYON cedex 06

Mots clés : alliage 718, fissuration intergranulaire assistée par oxydation, éprouvette en V.

INTRODUCTION

L'alliage 718 est connu pour être sensible à la fissuration intergranulaire aux températures avoisinant les températures de services des disques de turboréacteur (650°C sous air). De récents travaux ont montré que pour ce domaine de température, les mécanismes de fissuration intergranulaire assistée par l'oxydation sont dépendants non seulement de l'environnement mais également des vitesses de déformation et des modes de déformation associés à ces dernières (1-3). En effet, une correspondance entre le domaine d'occurrence des instabilités plastiques Portevin-Le-Chatelier (PLC) et le domaine de non-sensibilité de l'alliage à la fissuration intergranulaire a été déterminée lors d'essais de traction sous air sur éprouvettes plates ou cylindriques conduits pour des températures de 500°C-700°C et des vitesses de $[10^{-5}-10^{-1}] \text{ s}^{-1}$. De plus, pour ces températures et pour des vitesses n'entraînant pas d'instabilités plastiques, un cumul de déformation plastique a été identifié comme nécessaire à l'amorçage de la fissuration. Différentes hypothèses ont été émises afin d'explicitier l'effet du phénomène PLC sur l'amorçage ou la propagation de fissures (1-4). Parmi celles-ci, on retiendra qu'à l'échelle du polycristal une déformation plastique critique doit être atteinte pour provoquer le phénomène PLC, et que pour l'alliage 718 réputé pour localiser la déformation dans les joints de grains ou en pointe de défaut, les instabilités plastiques vont prendre naissance dans ces zones fortement sollicitées et que ces instabilités par réduction des incompatibilités de déformation dans ces zones vont ainsi prévenir amorçage ou propagation de fissure intergranulaire.

Afin d'appréhender localement l'effet du phénomène PLC et des vitesses de déformation correspondantes, des essais de traction sous air sur des éprouvettes dites en V ont été réalisés dans cette étude. Les particularités et le caractère discriminant pour l'étude de l'amorçage de cette géométrie ont été décrits, validés expérimentalement et modélisés par éléments finis par Deleume et al(5). Cette géométrie permet, premièrement de favoriser l'amorçage de la fissuration en fond de V par un effet bras de levier, deuxièmement de maîtriser la vitesse initiale en apex du V et finalement de générer des gradients de déformation plastique et de vitesse dans l'ensemble du V qui vont évoluer très rapidement lors du dépliage de l'éprouvette lors de la traction. Dans

cette étude, une évaluation de ces gradients et de leurs évolutions par une approche numérique est mise en regard des essais mécaniques réalisés afin d'analyser l'importance des conditions locales de chargements (i.e. : déformation plastique critique, modes locaux de déformation) sur le comportement de l'alliage 718 à l'amorçage de la fissuration intergranulaire.

MATERIAU, METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Cette étude a été menée sur un feuillard laminé d'alliage 718 (base Ni-Fe, Al 0,48 %, Cr 18,3 %, Mo 3,04%, Ti 1,05%, Nb 5,17%, C 0,034% % en poids) d'épaisseur 0,3mm duquel ont été extraites des éprouvettes de traction, dont les dimensions sont données dans la figure 1, Les éprouvettes en V ont été obtenues par emboutissage poinçon-matrice des éprouvettes précédemment citées, le matériau étant alors à l'état hypereutectique. Avant la conduite des essais mécaniques, les éprouvettes ont subi un traitement thermique de durcissement (traitement thermique dit aéronautique : 720°C-8h, 620°C-8h, refroidissement four coupé).

L'ensemble des essais mécaniques a été réalisé sur une machine de traction électromécanique équipée d'une chambre environnementale, d'un four à lampe et d'une extensométrie laser. Des essais interrompus et jusqu'à rupture sur éprouvettes plates et éprouvettes en V ont été conduits sous air à 600°C pour des vitesses imposées allant de 10^{-4} à 10^{-1} s $^{-1}$. Après essais, fûts et surfaces de rupture ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

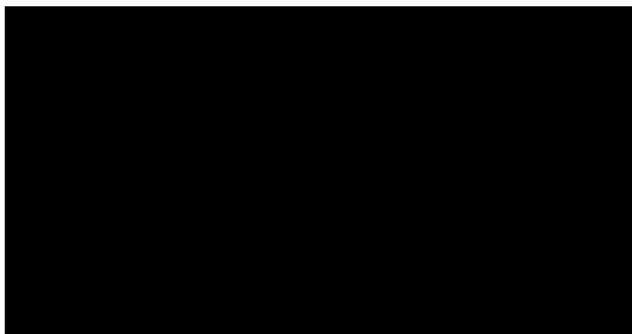


Figure 1 : Géométrie et dimension de l'éprouvette emboutie en V après emboutissage

Parallèlement une modélisation par éléments finis a été réalisée avec le code de calcul Cast3m dans le but de déterminer le champ des déformations et des vitesses de déformation dans le V pendant un essai de traction. En raison de la géométrie de l'éprouvette, seule une moitié de l'éprouvette a été maillée par un maillage 2D basé sur l'hypothèse de déformation plane pour de tels essais. Pour le calcul numérique, la loi d'écoulement a été décrite par un comportement élastoplastique isotrope afin de correspondre au mieux à la courbe contrainte-déformation réelle. Les simulations ont été réalisées jusqu'à une force imposée de 50N. Le dépouillement des déformations a été fait à chaque pas de calcul sur la ligne indiquée sur la figure 2 et a été incrémenté des

données expérimentales permettant ainsi de remonter aux déformations plastiques locales et aux vitesses locales de déformation.

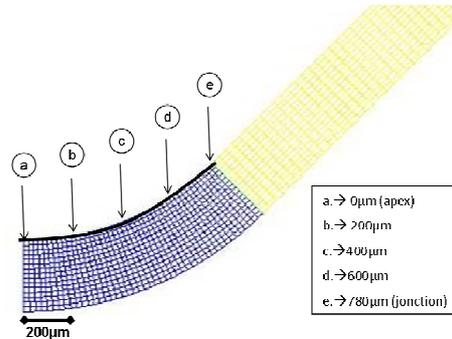


Figure 2 : Détails du maillage cast3m et ligne de dépouillement des déformations

RESULTATS ET DISCUSSION

Les essais de traction à chaud sur éprouvettes conventionnelles ont permis de déterminer le comportement de l'alliage à 600°C et ses spécificités. A l'issue de ces essais, la loi de comportement de l'alliage 718 pour cette température a été identifiée. De plus, dans le domaine de vitesse exploré, il a été démontré qu'elle ne dépendait pas significativement de la vitesse de sollicitation et, par là même, qu'une seule loi de comportement pourrait être utilisée lors des calculs par éléments finis. Le balayage des différentes vitesses d'essai a permis de déterminer la valeur seuil de disparition/apparition du phénomène PLC pour ce matériau à cette température. Elle est comprise entre $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Enfin, des essais interrompus à différents niveaux de déformation plastique ont permis, via l'examen par MEB des fûts des éprouvettes de délimiter la valeur seuil de déformation plastique nécessaire à l'amorçage. A cette température, il faut cumuler 3% de déformation plastique pour détecter le début de la fissuration.

A la suite de ces résultats préliminaires, des essais mécaniques sur éprouvettes embouties en V et des simulations numériques ont été conduits simultanément. Dans un premier temps les résultats expérimentaux et les simulations ont été comparés d'un point de vue macroscopique afin de valider le calcul numérique. Comme dans les travaux de Deleume (5), l'allongement ici calculé par simulation numérique est en bon accord avec l'allongement mesuré par extensométrie laser. Cette première vérification effectuée, la confrontation du dépouillement des déformations plastiques et des vitesses de déformation obtenues par calcul, avec des essais interrompus de traction sur éprouvette emboutie en V peut être effectuée. Par la suite, deux situations vont être présentées correspondant respectivement à un essai de traction avec une vitesse de traverse de $0,02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et à un essai de traction avec une vitesse de traverse de $0,002 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans le premier cas, l'examen MEB du V n'a pas révélé d'amorçage de fissure, tandis que dans le second cas une fissure a pu être identifiée et localisée par rapport à l'apex du V. En regard de ces observations, les courbes vitesses de déformation-déformations plastiques, calculées sur la ligne de dépouillement présentée ci-dessus, ont été tracées

dans chaque cas. L'intervalle de vitesse de déformation bornant la transition occurrence - non occurrence du PLC (vieillesse dynamique, DSA) et la valeur de déformation critique ont été placés sur ces courbes afin de délimiter les conditions d'endommagement à cette température pour chaque essai. Pour un essai de traction à $0,02\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et interrompu à 50N, la simulation numérique montre que les deux conditions d'amorçage, précédemment citées, ne sont jamais atteintes simultanément pour l'ensemble du V. Les vitesses de déformation plastique sortent rapidement du régime de vitesse propre au vieillissement dynamique pour entrer dans celui correspondant aux instabilités de type PLC avant d'avoir pu cumuler la déformation plastique nécessaire à l'amorçage. Bien que les vitesses décroissent pour les dernières valeurs de la simulation, lorsque le V sera totalement déplié, elles tendront vers la valeur de vitesse de déformation spécifique à la vitesse de déformation sur éprouvette droite pour cette sollicitation. Le faciès de rupture totalement ductile d'une éprouvette en V sollicitée jusqu'à rupture confirme ces dernières remarques.

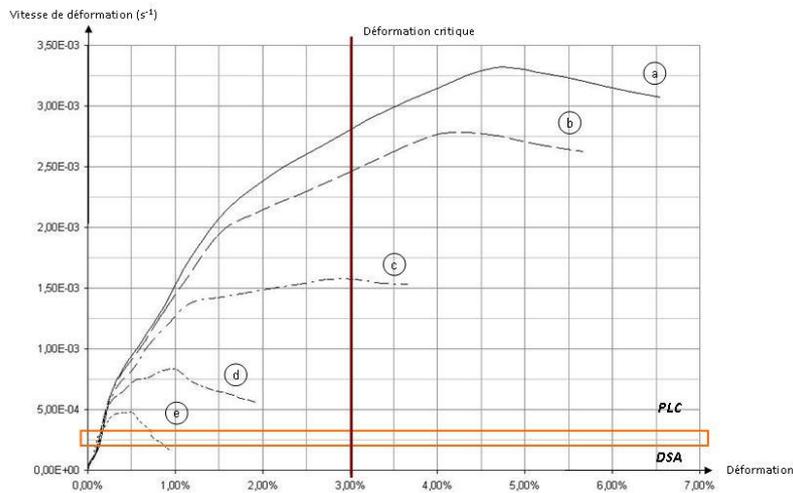


Figure 3 : Courbe déformation-vitesse de déformation calculée à partir d'un essai de traction interrompu à 50N conduit à 600°C avec une vitesse de déplacement imposée de $0,02\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Dans le cas d'un essai à vitesse de traverse de $0,002\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, les conditions d'amorçage semblent être remplies par les points a, b et c. Une large surface en fond de V est donc susceptible de fissurer. La fissuration intergranulaire sur l'éprouvette sollicitée en traction interrompue a été localisée par observations MEB à environ $260\mu\text{m}$ de l'apex du V. Ainsi, bien que les conditions d'amorçage soient atteintes plus rapidement pour les courbes a et b, elles sont atteintes dans la zone de transition des phénomènes de mode de déformation. Ce qui rend hypothétique, car dépendant de paramètres locaux, l'amorçage en ces endroits. La courbe correspondant à la zone c remplit totalement les conditions nécessaires à la fissuration. Les observations MEB ainsi que le calcul s'accorde ainsi sur la localisation de la fissuration pour cet essai.

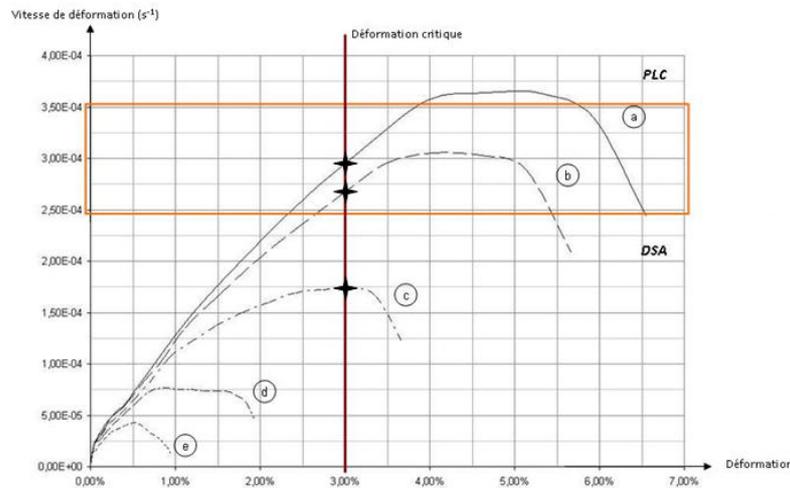


Figure 4 : Courbe déformation-vitesse de déformation calculée à partir d'un essai de traction interrompu à 50N conduit à 600°C avec une vitesse de déplacement imposée de $0,002\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

CONCLUSION

Les conditions paramétrant le phénomène de fissuration à chaud à 600°C ayant été définies en termes de vitesses de déformation et de déformation plastique seuil, des essais interrompus de traction conduits à différentes vitesses sur éprouvette en V, ainsi que des simulations numériques ont confirmé qu'il suffisait que ces conditions soient remplies localement afin de générer de l'amorçage. Ainsi les particularités géométriques et mécaniques de l'éprouvette en V et la maîtrise du calcul numérique propre à cette géométrie font de l'éprouvette en V un outil pertinent pour aider d'une part, à la compréhension du rôle de la localisation de la déformation sur l'amorçage de fissure et d'autre part, à la recherche de remèdes à la fissuration assistée par l'oxydation qui pénalise l'alliage 718 à haute température. L'accord entre essais expérimentaux (tractions et observations MEB) et simulations numériques nous engage à continuer dans cette direction.

REFERENCES

1. L. Fournier, D. Delafosse, T Magnin: *Mater. Sci. Eng. A*, **316** (2001)
2. V. Garat, J-M. Cloue, D. Poquillon, E. Andrieu: *J. Nucl. Mater.*,**375-1**(2008)
3. B. Ter-Ovanessian, J. Deleume, J-M. Cloué, E. Andrieu: *Materials Science Forum*, **595-598** (2008)
4. J. Deleume, PhD thesis, INPT-AREVA, (2008)
5. J. Deleume, D. Poquillon, V. Garat, J.M. Cloué, E. Andrieu, *Corrosion science*, **50**, (2008)