

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

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

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

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

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

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



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

I) Démarche expérimentale

1) Géométrie des échantillons et polissage

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

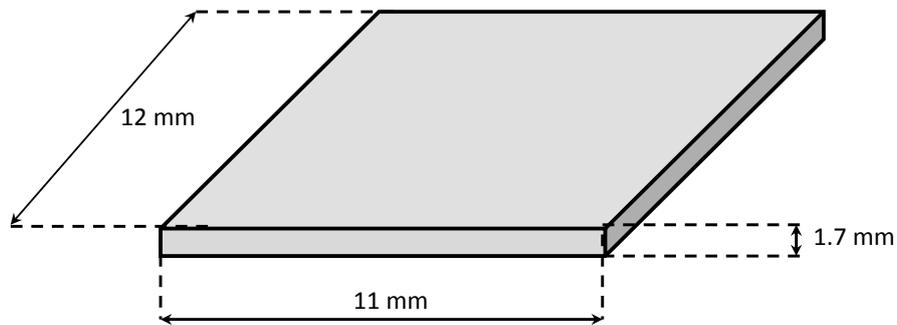


Figure 93 – Schéma et dimensions d'un coupon utilisé pour l'étude de l'oxydation intergranulaire

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

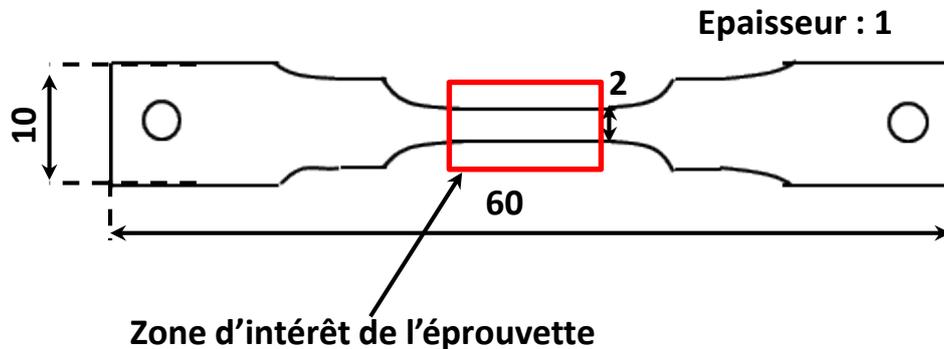


Figure 94 – Schéma des éprouvettes de traction uniaxiale utilisées pour étudier l'effet du pré-écrouissage sur l'oxydation intergranulaire dans l'alliage 82 – les valeurs indiquées sont en mm

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

2) Caractérisations avant oxydation

a) Caractérisations réalisées sur les coupons

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

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

b) Caractérisation et pré-écrouissage des éprouvettes de traction

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

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

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

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

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

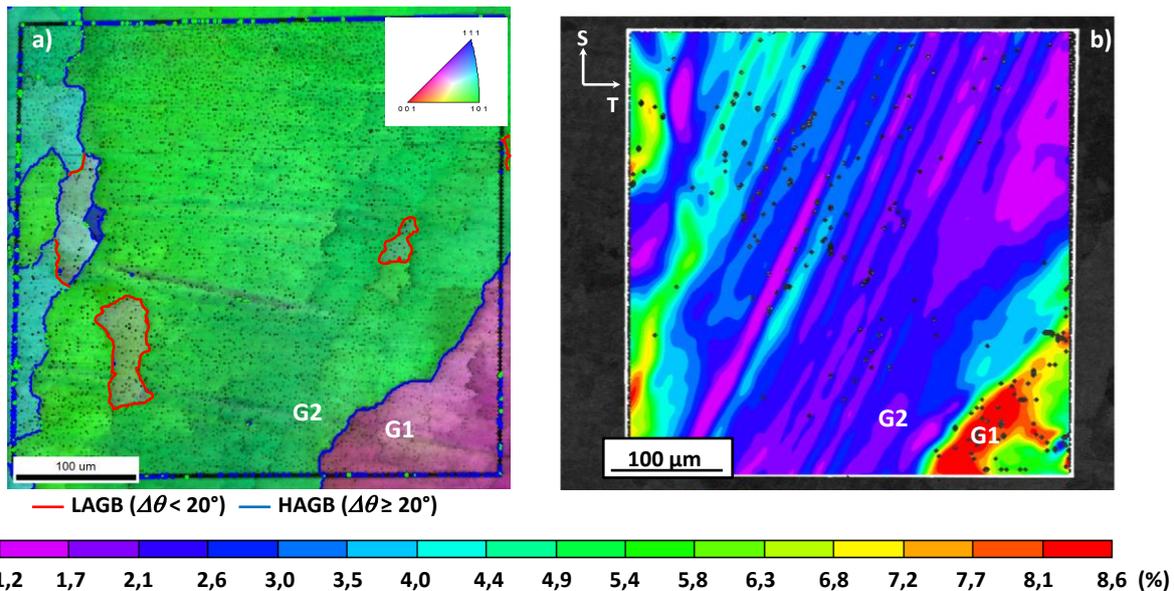


Figure 95 – Analyses réalisées sur une zone d'intérêt de l'échantillon pré-déformé de 7 % avant oxydation (a) superposition de la figure de pôles inverse (axe : L) et de l'image en indice de qualité de la zone d'analyse, les joints de grains faiblement et fortement désorientés sont également indiqués,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

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

3) Oxydation en milieu primaire

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

a) Essais en boucle TITANE

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

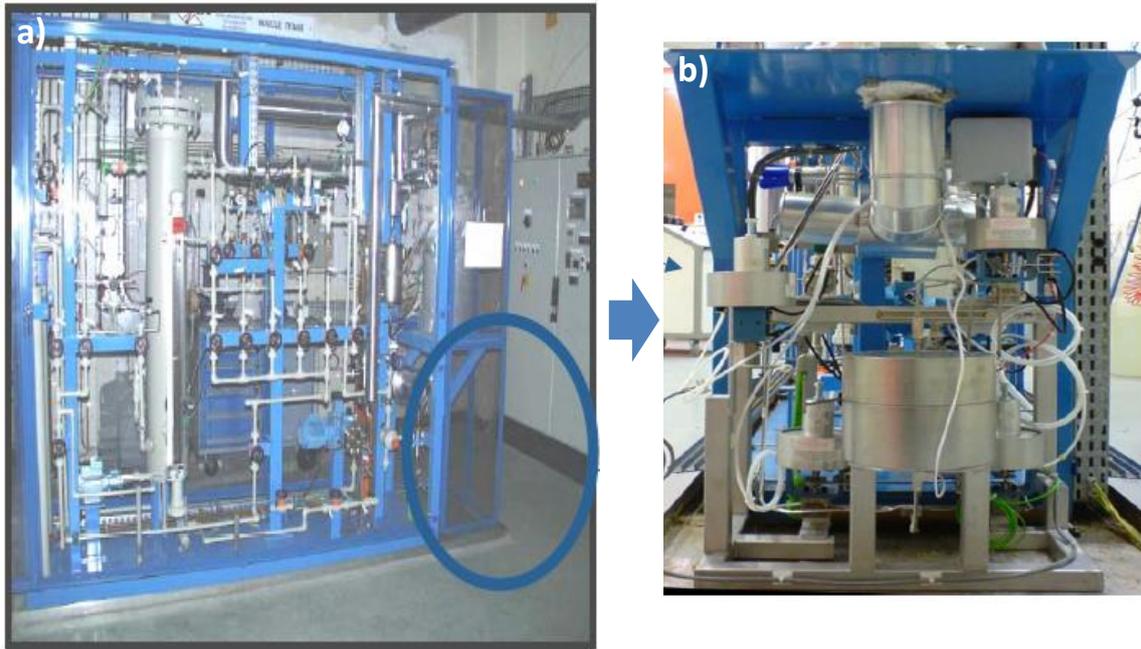


Figure 96 – (a) boucle d'essai TITANE et (b) micro-autoclave en titane permettant de réaliser des essais de courte durée

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

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

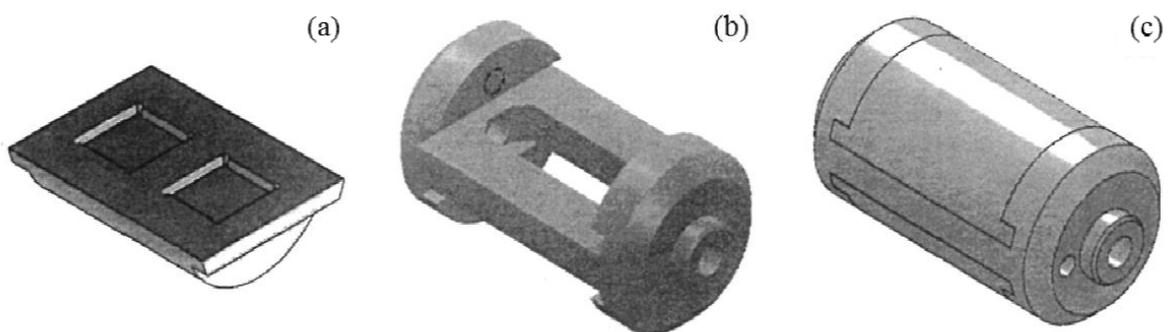


Figure 97 – Schéma de la cellule d'oxydation disposée dans le micro-autoclave titane qui est composée (a) d'un tiroir contenant les logements des coupons, (b) le support pouvant accueillir deux tiroirs, l'eau primaire traverse la cellule en passant par les buses situées à l'extrémité du support. La figure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

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

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

b) Essais en boucles et autoclaves en acier inoxydable

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

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

4) Examens réalisés après essai

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

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

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

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

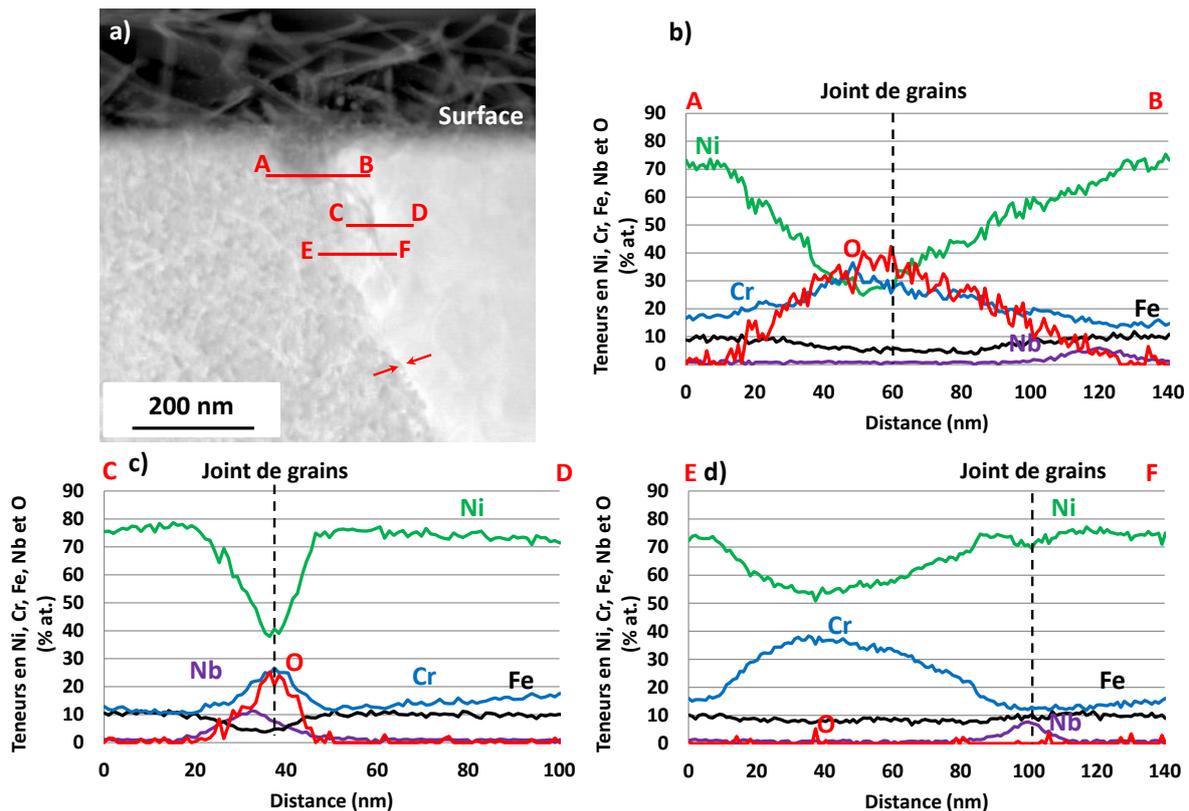


Figure 98 – Evaluation de la profondeur d’oxydation intergranulaire le long d’un joint de grains fortement désorienté de la soudure en alliage 182 repérée D1156 (a) image STEM-HAADF, (b), (c) et (d) profils de composition STEM-EDS – oxydation en milieu primaire REP à 320°C et 30 cc d’H₂/kg d’H₂O pendant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

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

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

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

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

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

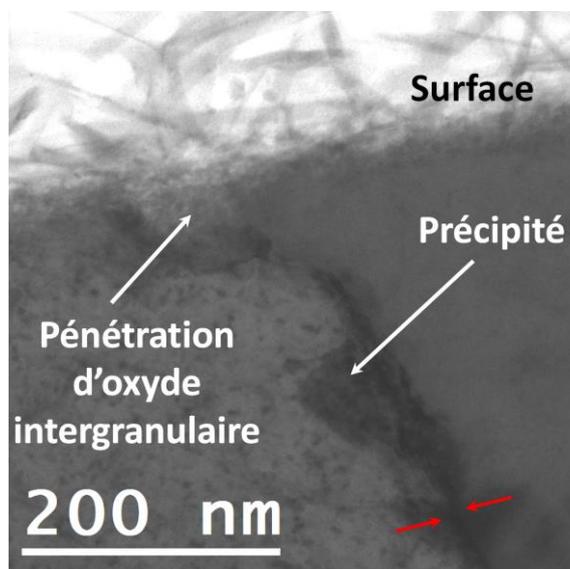


Figure 99 – Image MET en fond clair de la pénétration d'oxyde intergranulaire le long d'un joint de grains fortement désorienté de la soudure en alliage 182 repérée D1156 – oxydation en milieu primaire REP à 320°C et 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 1000h – la position du joint de grains est indiquée par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

II) Effet de la microstructure sur l'oxydation intergranulaire

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

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

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

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

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

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

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

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

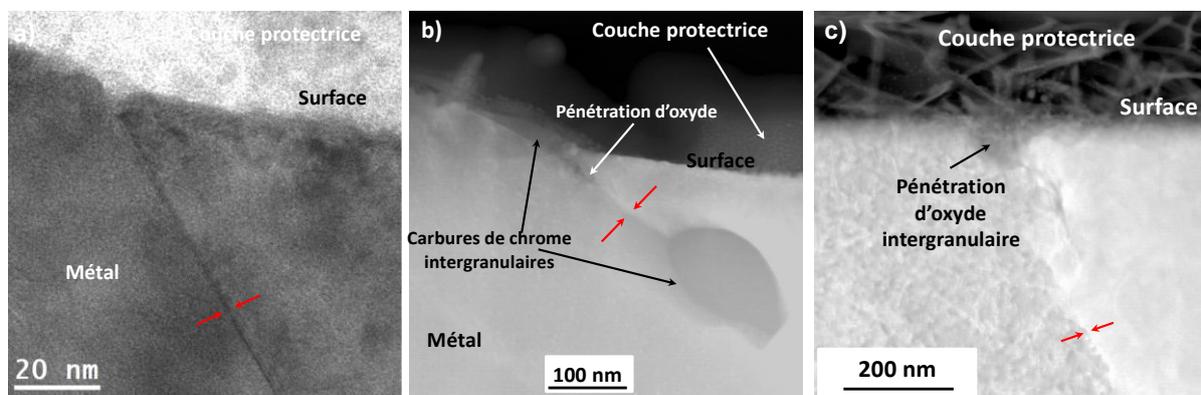


Figure 100 – Images TEM en fond clair (a) et STEM-HAADF (b-c) de l'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 (D1156) le long de joints de grains généraux fortement désorientés en milieu primaire REP (30 cc d'H₂/kg d'H₂O). (a) #1 10 min à 325°C, (b) #3 100 h à 325°C, (c) #7 1000 h à 320°C – les joints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

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

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

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

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

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

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

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

a) Effet des carbures de niobium

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

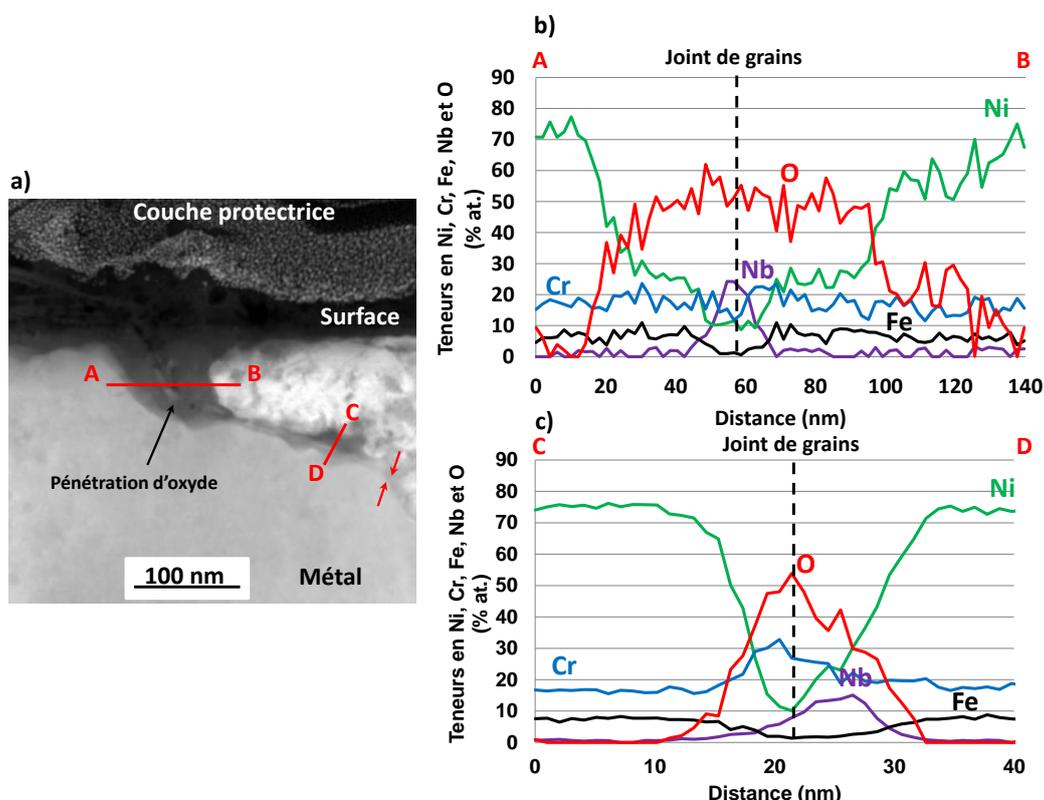


Figure 101 – Joint de grains fortement désorienté (#10) de la soudure D1054 (a) image STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde intergranulaire (b), (c) profils de composition STEM-EDS – oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) - la position du joint de grains est indiquée par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

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

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

b) Effet des carbures de chrome

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

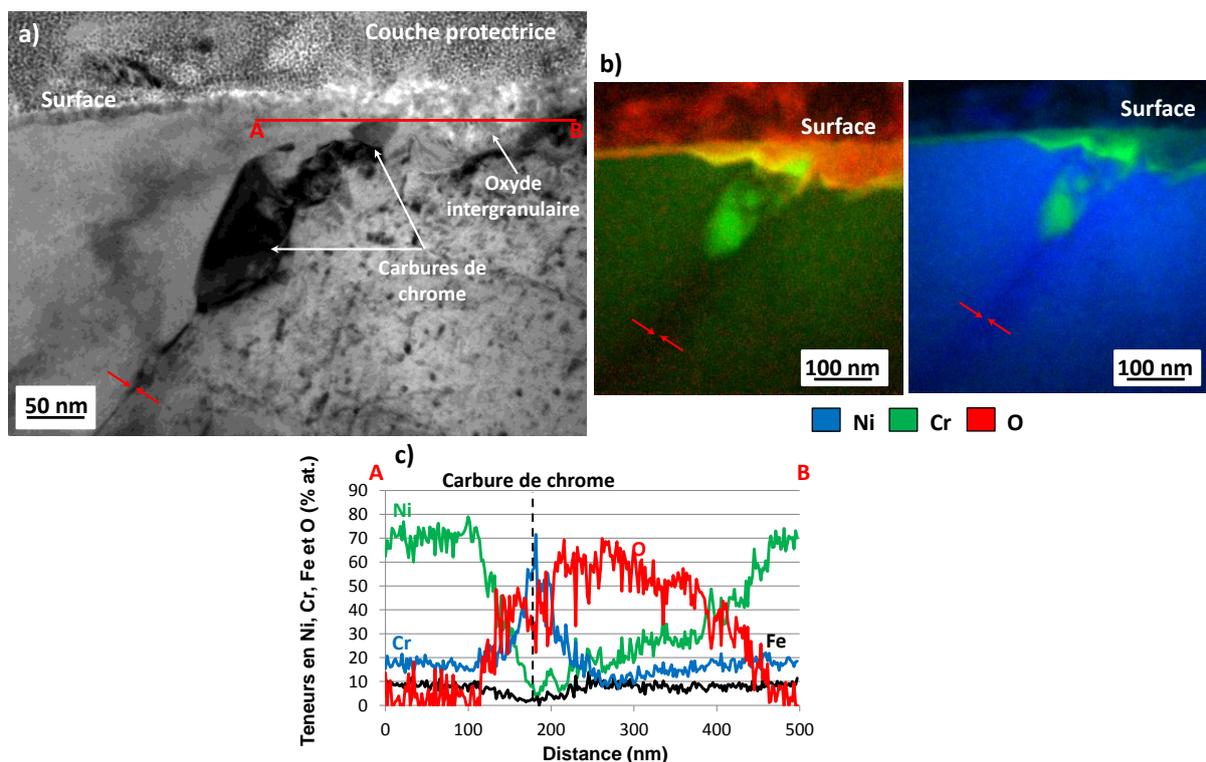


Figure 102 – Joint de coïncidence $\Sigma 5$ (#9) (a) image MET en fond clair de la pénétration d'oxyde, (b) superposition des cartographies EFTEM Cr-O/Ni-Cr et (c) profil de composition STEM-EDS - oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O) – la position du joint de grains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

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

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

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

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

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

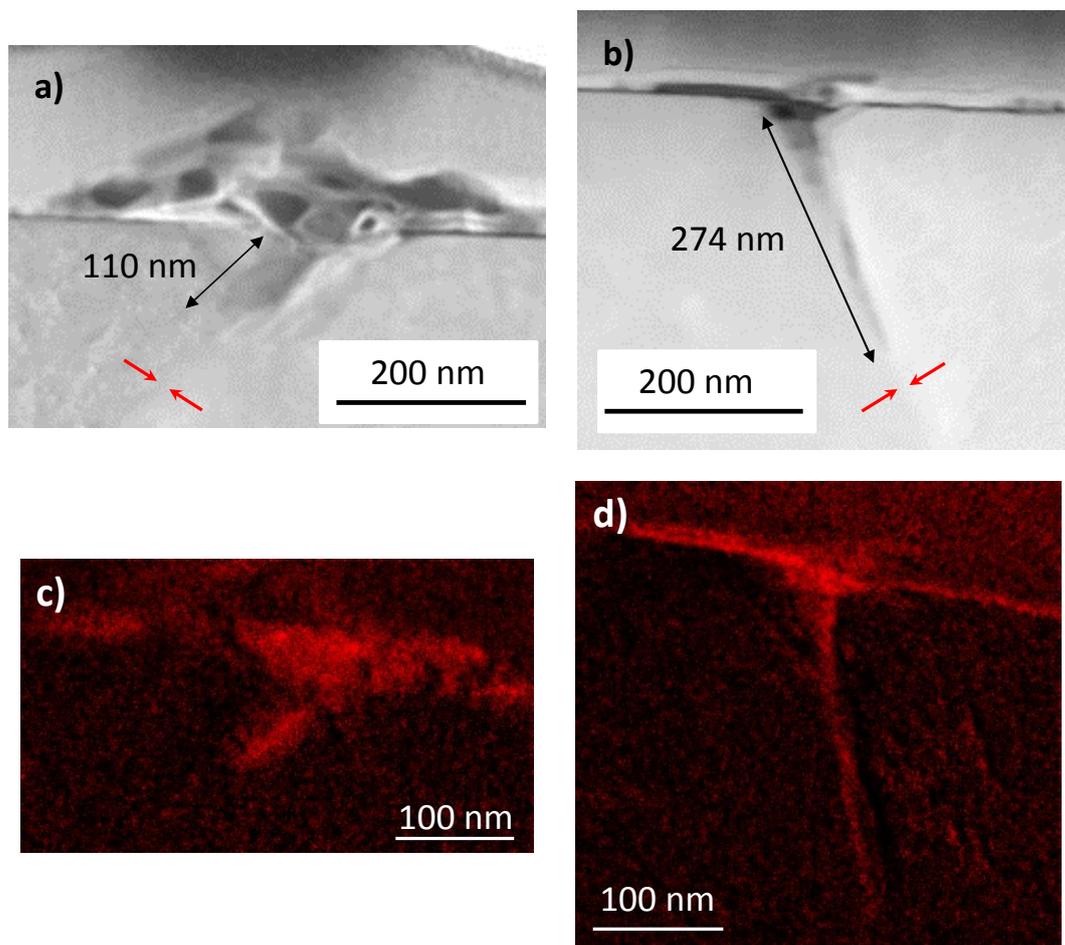


Figure 103 – Images STEM-HAADF et cartographies EFTEM de l'oxygène des joints de grains fortement désorientés (a), (c) #5 et (b), (d) #6 après une oxydation de 100 h en milieu primaire REP à 325°C et une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence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

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

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

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

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

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

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

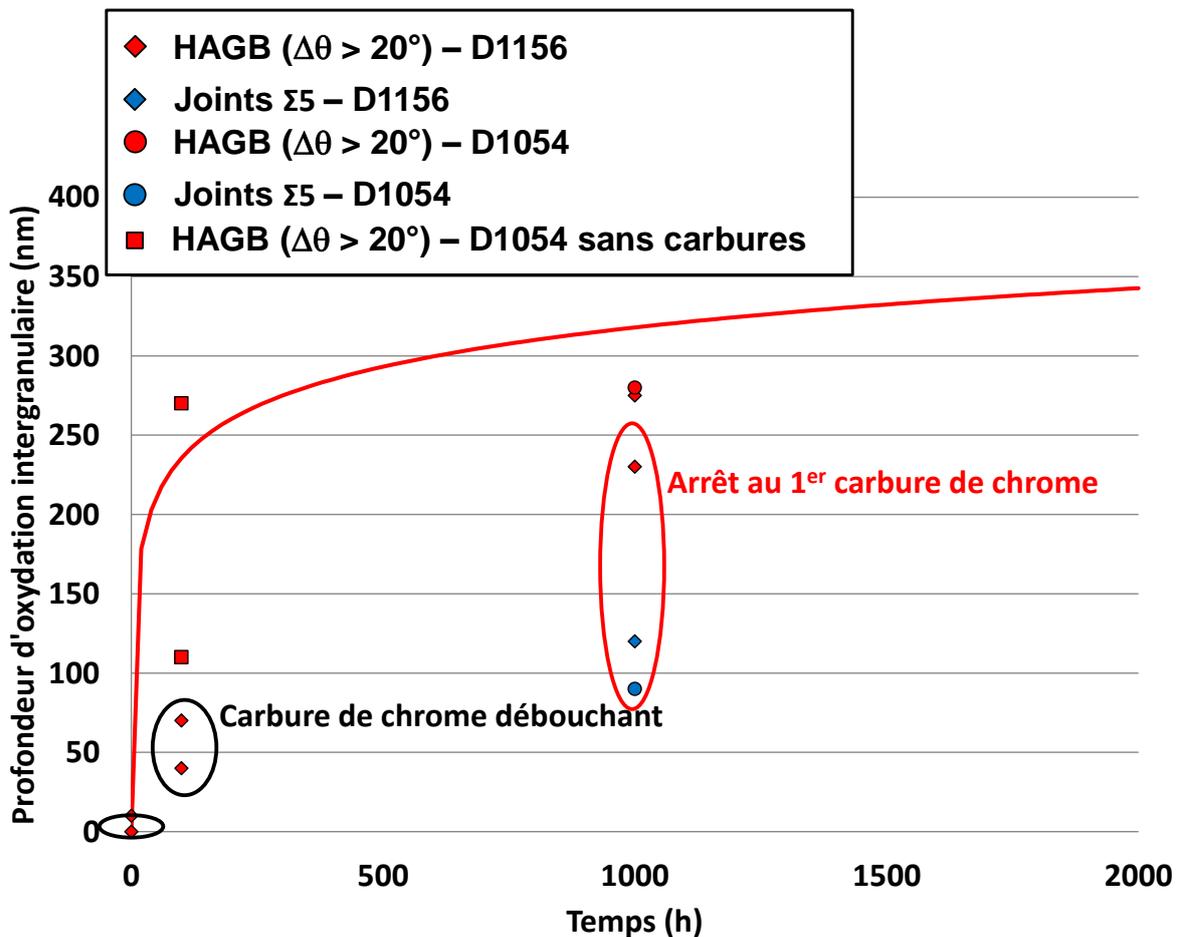


Figure 104 – Profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire dans l'alliage 182 en fonction du temps d'exposition au milieu primaire REP pour des températures de 320°C/325°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O). La courbe rouge est une extrapolation à partir d'une fonction log dont la formulation mathématique est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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

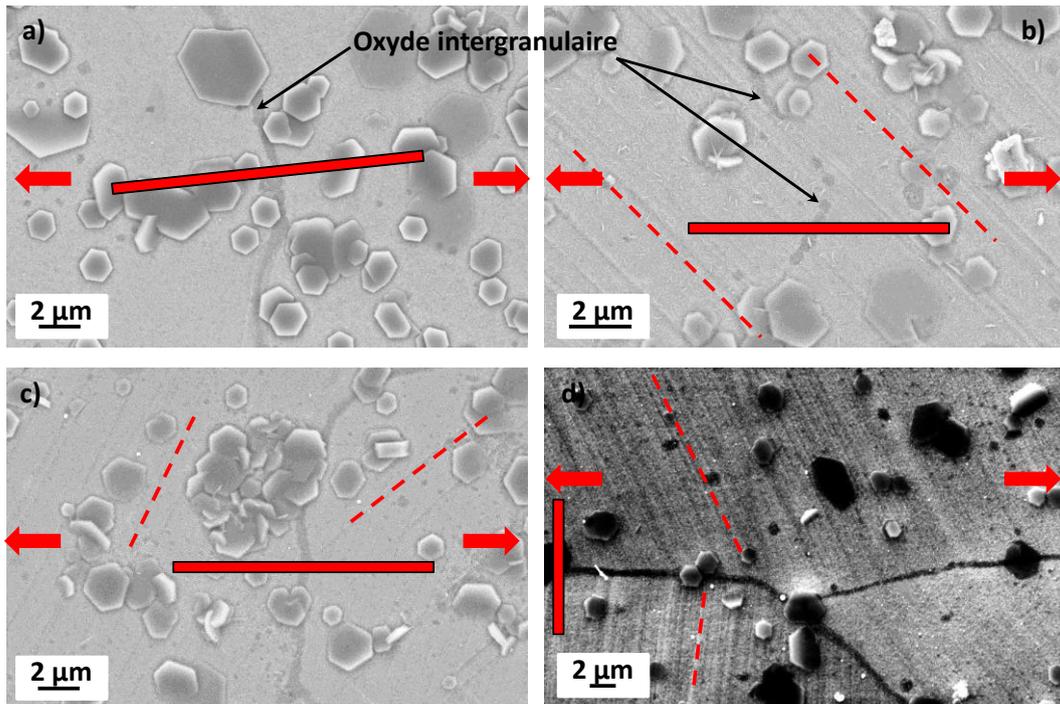


Figure 105 – Micrographies MEB (électrons secondaires in-lens) après traction et oxydation (a) #12 (b) #13 (c) #14 et (d) #15 - les sites de prélèvement sont indiqués par des rectangles rouges et des bandes de glissement émergentes sont mises en évidence par des pointillés rouges. La direction de la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

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

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

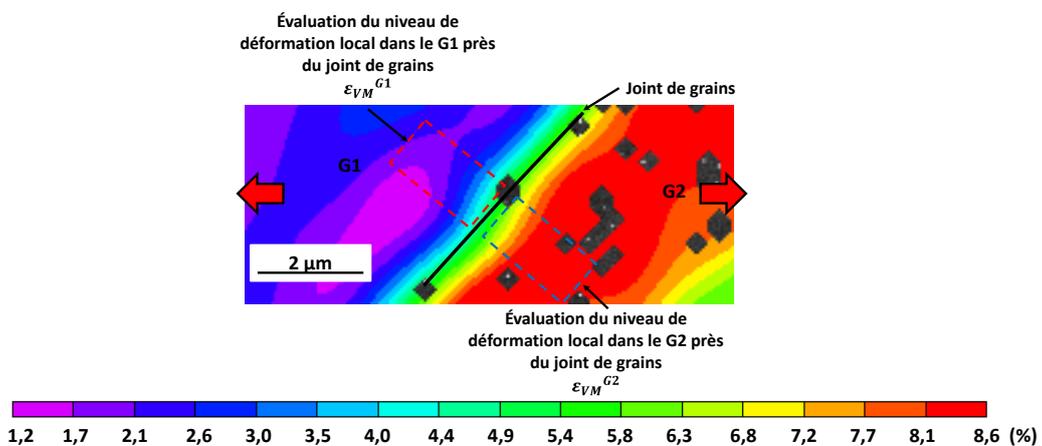


Figure 106 – Evaluation des niveaux de déformation (déformation équivalente de von Mises) de chaque grain à proximité du site de prélèvement de la lame #13. L'axe de sollicitation est représenté par des flèches rouges

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

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

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

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

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

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

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

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

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

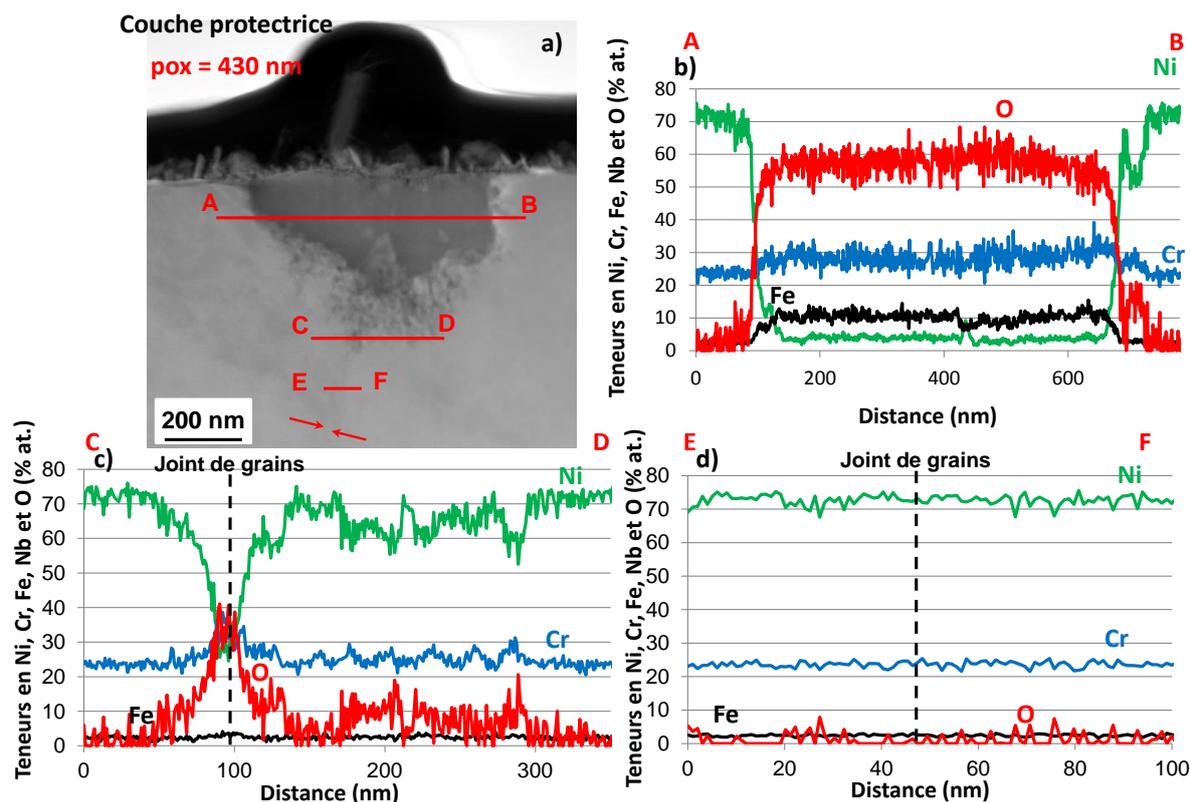


Figure 107 – Evaluation de la profondeur de pénétration intergranulaire le long du joint de grains #13 à partir d’analyses STEM (a) image STEM-HAADF, (b), (c) et (d) profils de composition STEM-EDS – oxydation 1000 h en milieu primaire REP à 360°C (30 cc d’H₂/kg d’H₂O)

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

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

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

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

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

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

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

Morphologie des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

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

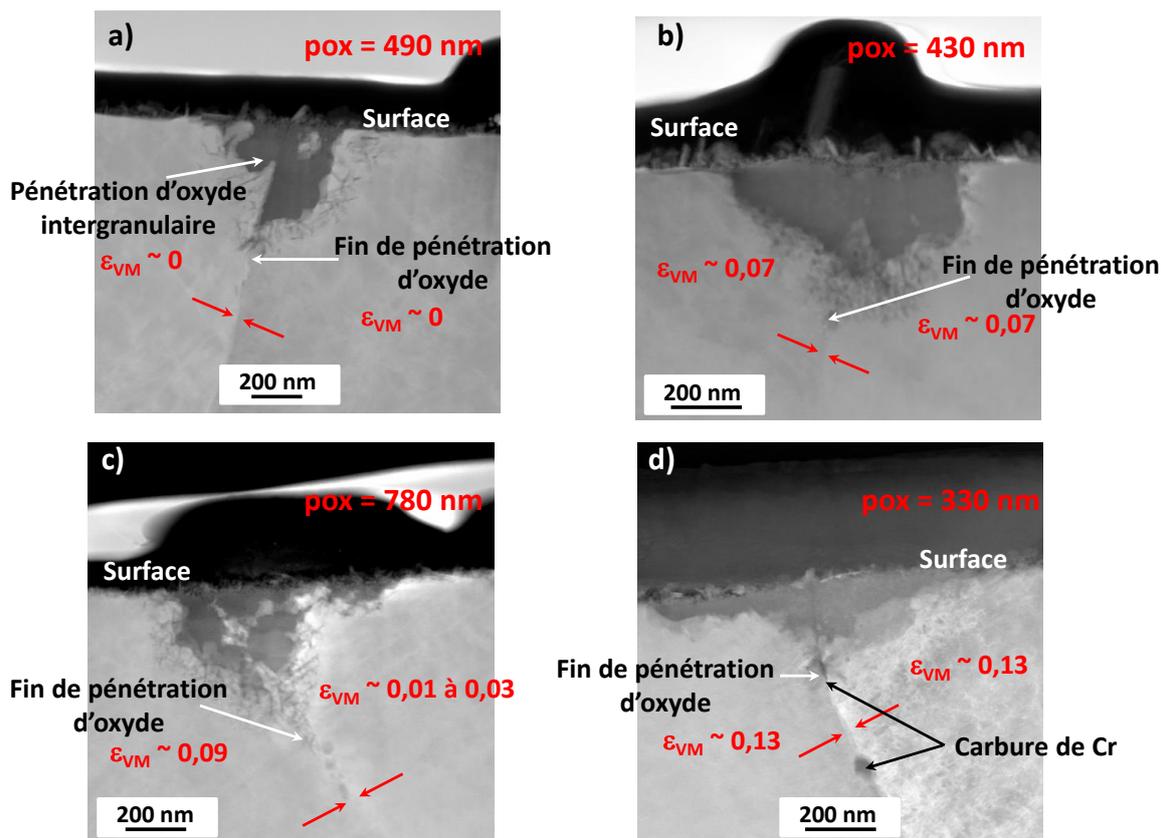


Figure 108 – Images STEM-HAADF des pénétrations d'oxyde intergranulaires observées le long des joints de grains (a) #12, (b) #13, (c) #14 et (d) #15 - les joints de grains sont mis en évidence par des flèches rouges et les niveaux de déformation de chaque grain près du joint de grains sont également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

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

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

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

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

Dans la partie précédente, nous avons vu que les carbures de chrome avaient un effet sur la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire. Nous allons donc regarder si les pointes des pénétrations présentées sur la Figure 108 coïncident avec la présence de carbures de chrome.

Il est toutefois rappelé que d'après le chapitre [matériaux](#), malgré une teneur en chrome plus importante, le taux de couverture des joints de grains par les précipités de l'alliage 82 (état métallurgique BS) est respectivement 2 et 5 fois inférieur à celui observés sur les soudures en alliage 182 repérées D1054 (BS) et D1156 (TTD). Ceci serait très probablement dû à la plus faible teneur en carbone de la soudure D1072 par rapport aux deux autres soudures en alliage 182 étudiées.

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

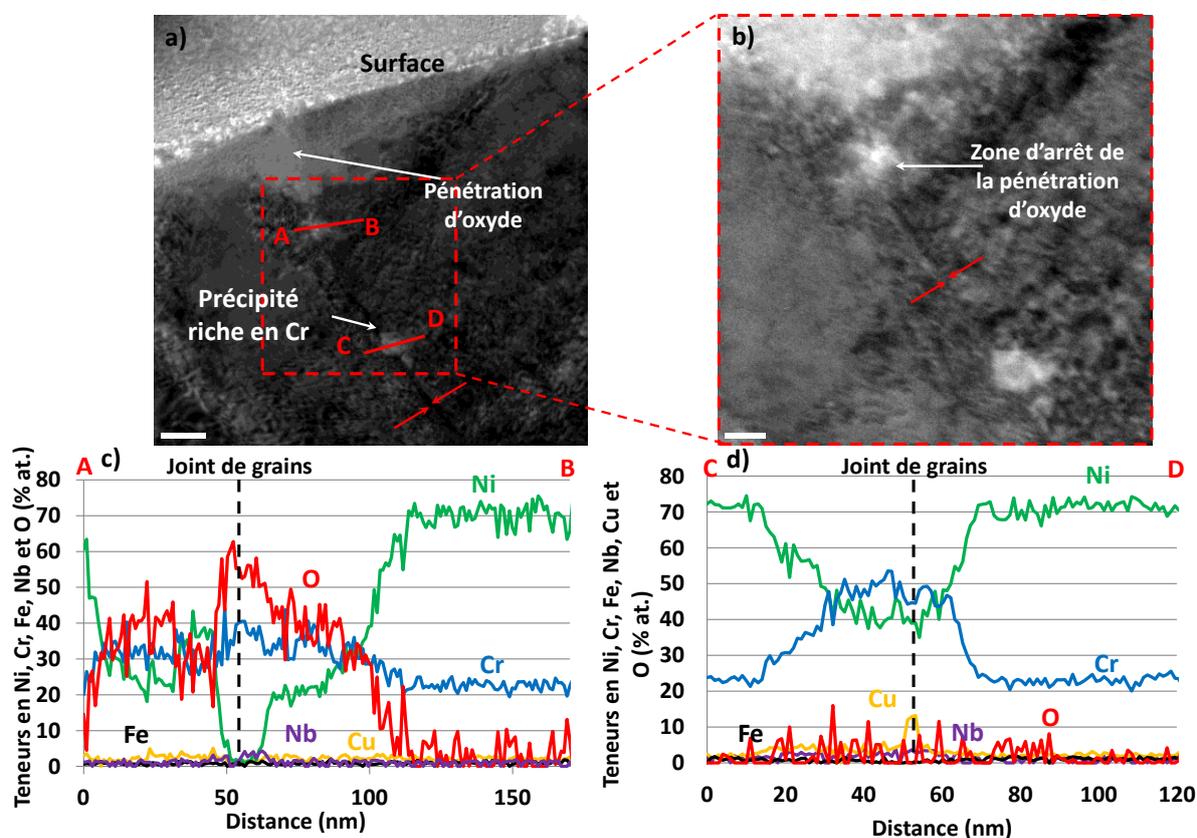


Figure 109 – Joint de grains #15 images Zero-Loss (a-b) de la pénétration d'oxyde intergranulaire, profils de composition STEM-EDS (c-d) – la position du joint est indiquée par des flèches rouges - oxydation de 1000 h en milieu primaire REP (30 cc H₂/kg H₂O à 360°C)

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

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

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

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

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

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

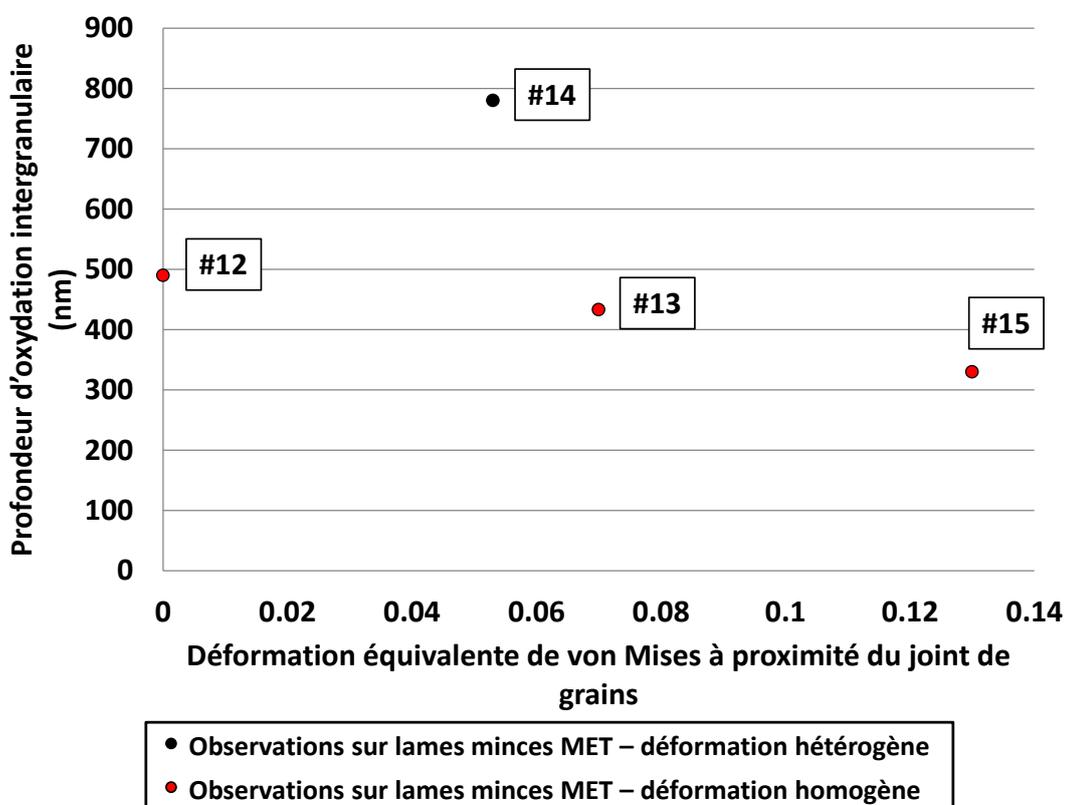


Figure 110 – Profondeur d'oxydation intergranulaire en fonction du taux de déformation (déformation équivalente de von Mises) à proximité du joint de grains : synthèse des analyses au MET – oxydation 1000 h à 360°C en milieu primaire REP (30 cc d'H₂/kg d'H₂O)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Présentation de l'expérience :

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

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

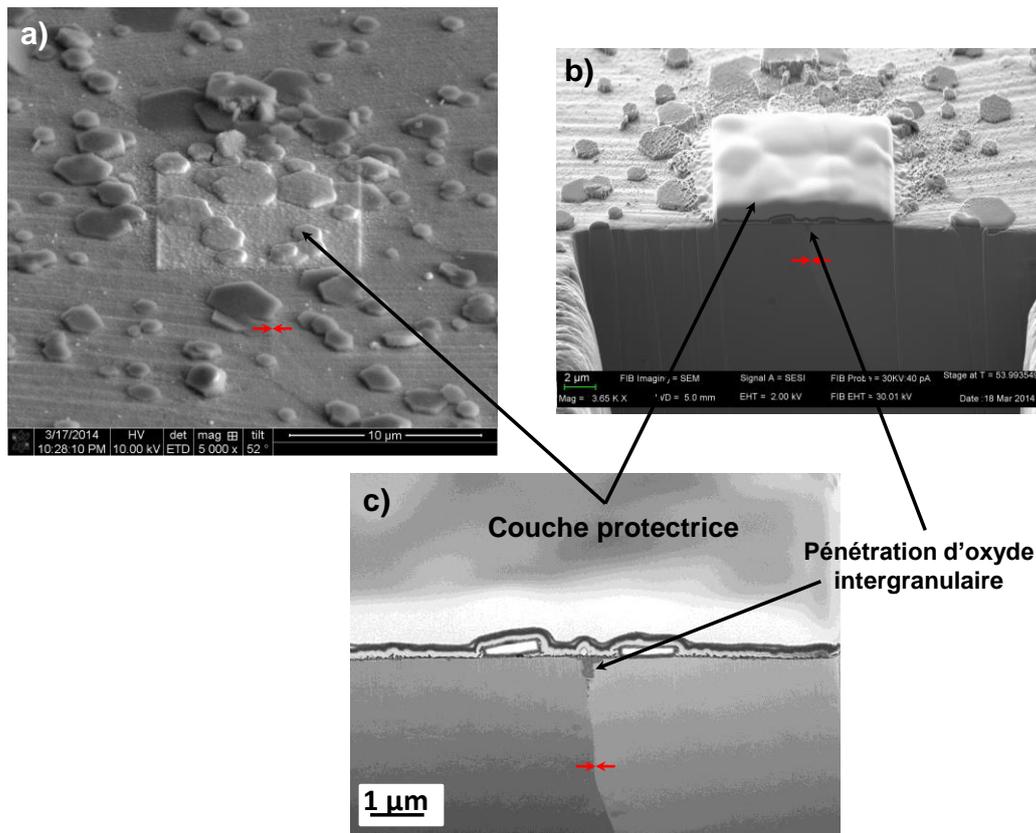


Figure 111 – Etapes de l'analyse slice-and-view (a) dépôt d'une couche protectrice de platine sur la zone d'analyse (b) réalisation d'un cratère (c) image MEB (in-lens) montrant la pénétration d'oxyde intergranulaire – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

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

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

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

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

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

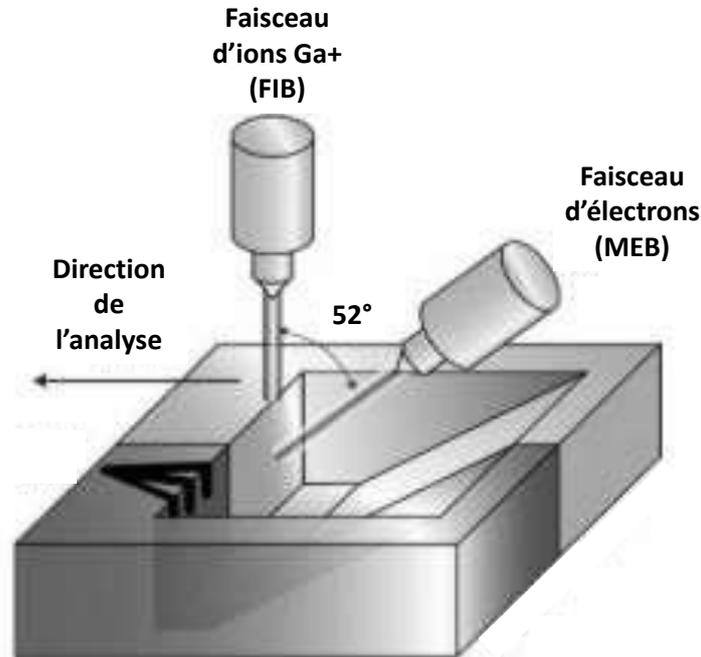


Figure 112 – Principe de l'analyse FIB/MEB (d'après [121])

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

Présentation des résultats sur le joint de grains #15 :

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

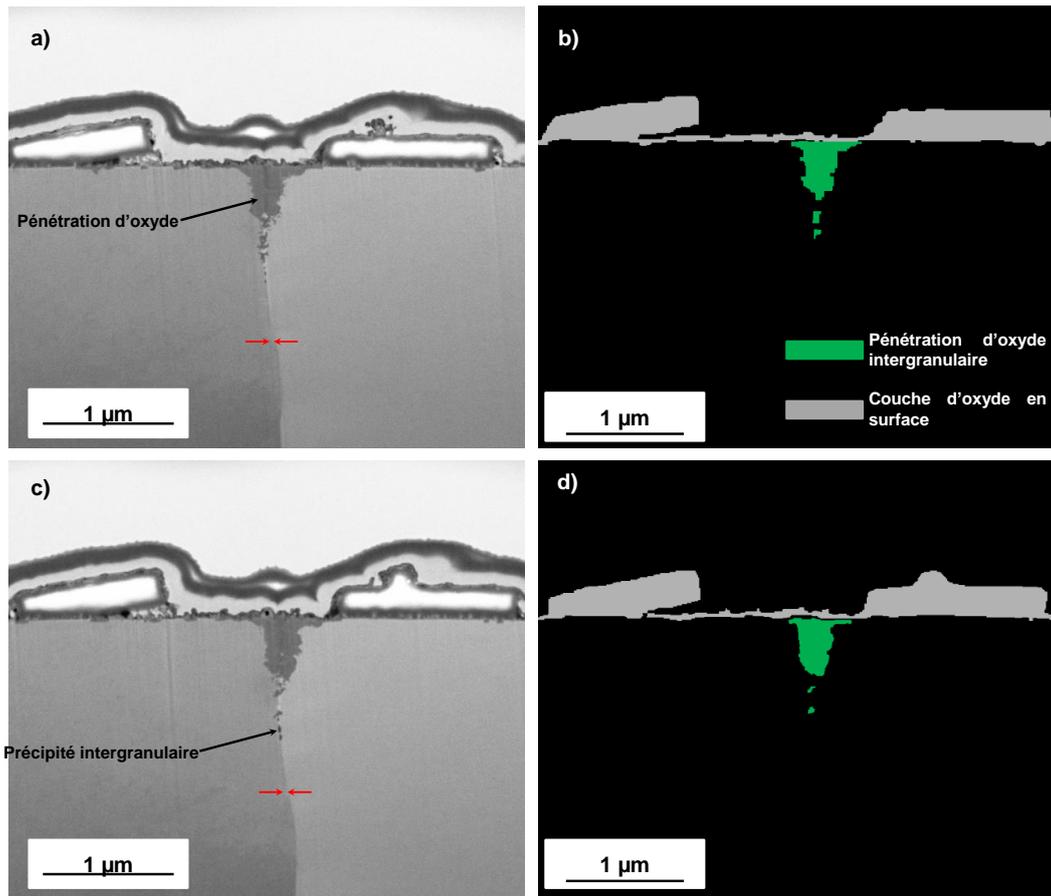


Figure 113 – Joint de grains #15 (a) et (c) micrographies MEB (in-lens) acquises au cours de l’analyse slice-and-view, (b) et (d) images seuillées avec segmentation des différentes phases – la position du joint de grains est indiquée par des flèches rouges

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

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

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

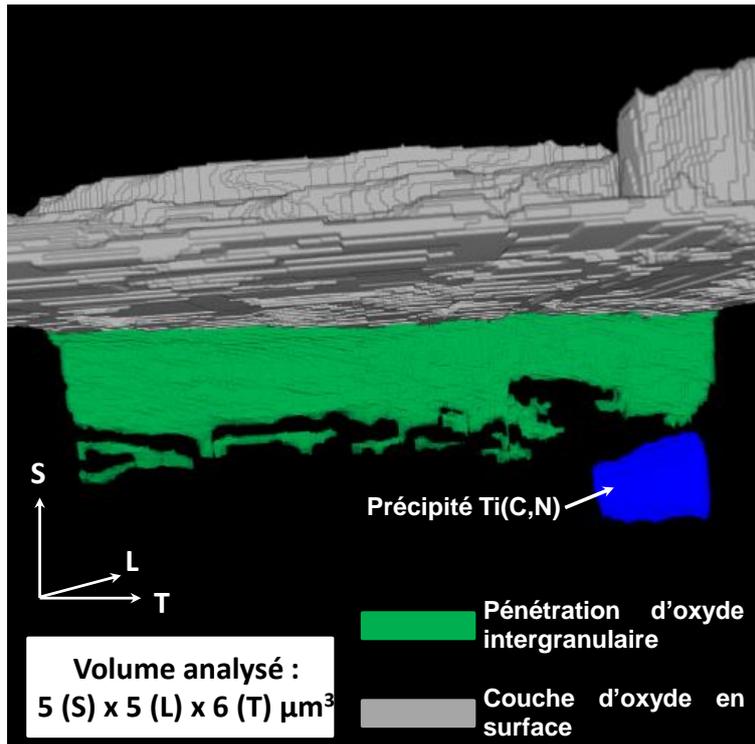


Figure 114 – Reconstruction 3D de la pénétration d’oxyde intergranulaire observée le long du joint de grains #15 (analyse slice-and-view)

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

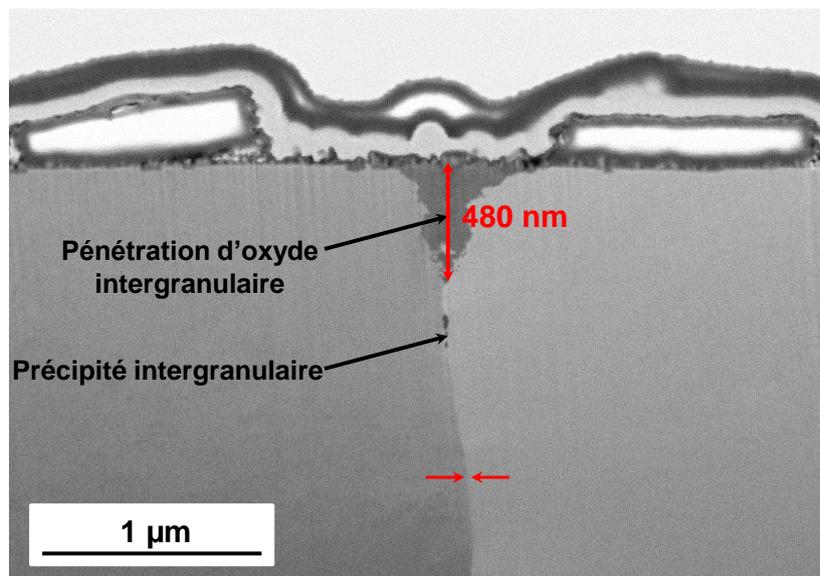


Figure 115 – Evaluation de la profondeur d’oxydation intergranulaire à partir d’une micrographie MEB – la position du joint de grains est mise en évidence par des flèches rouges

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

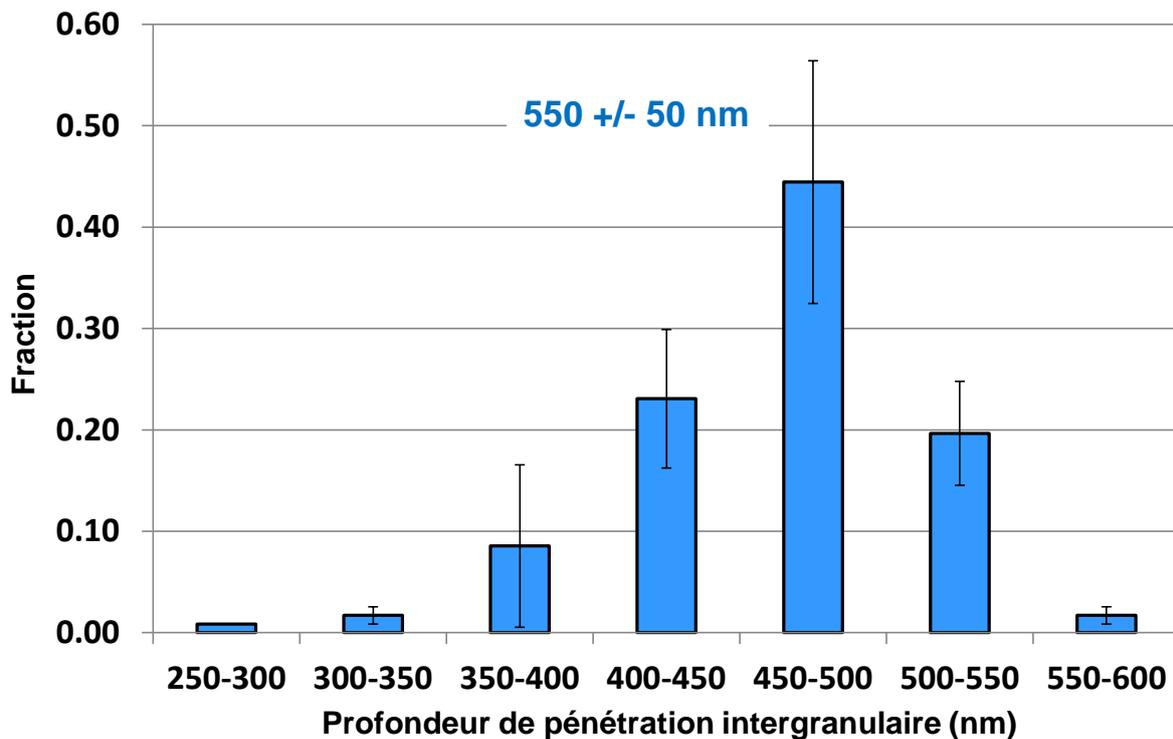


Figure 116 – Distribution des profondeurs de pénétration intergranulaires relevées le long du joint de grains #15

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

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

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

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

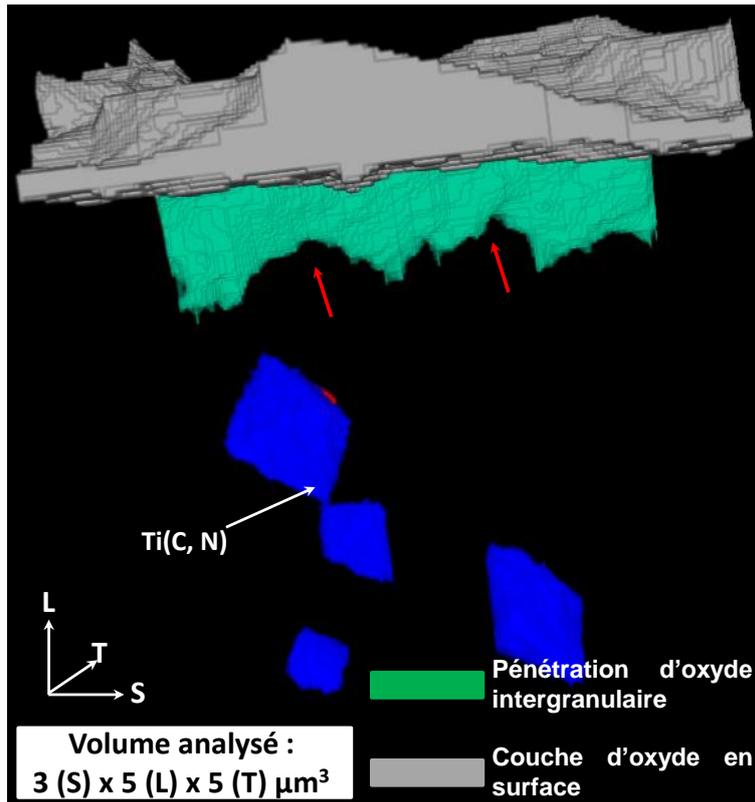


Figure 117 – Reconstruction 3D de la pénétration de l'oxyde le long du joint de grains #14

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

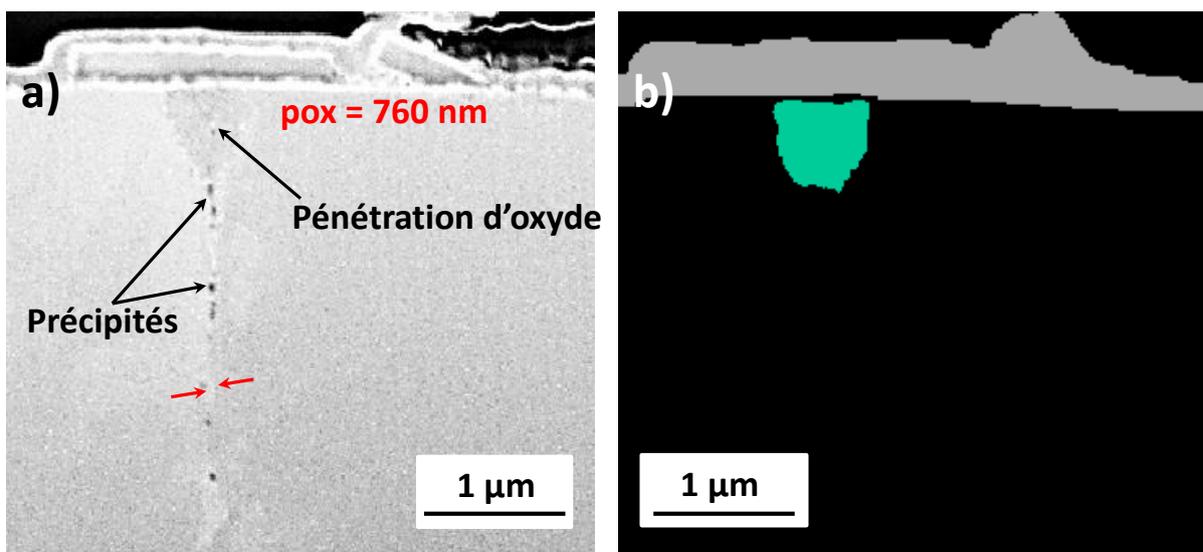


Figure 118 – Analyse de la zone de la reconstruction 3D présentant une profondeur de pénétration moins importante sur le joint #14 (a) micrographie MEB (b) image seuillée

La micrographie MEB illustre l'arrêt de la pénétration d'oxyde au niveau d'un précipité intergranulaire, la profondeur de pénétration de l'oxyde est évaluée à 760 nm.

En raison d'une légère perte de focalisation au cours de l'analyse, la corrélation entre l'arrêt des pénétrations d'oxyde et les précipités intergranulaires n'a pas pu être vérifiée pour la deuxième flèche rouge de la Figure 117.

La profondeur d'oxydation intergranulaire a été évaluée en suivant la technique présentée précédemment sur 62 micrographies MEB. Les distributions des valeurs relevées le long des joints de grains #14 et #15 sont représentées sur la Figure 119.

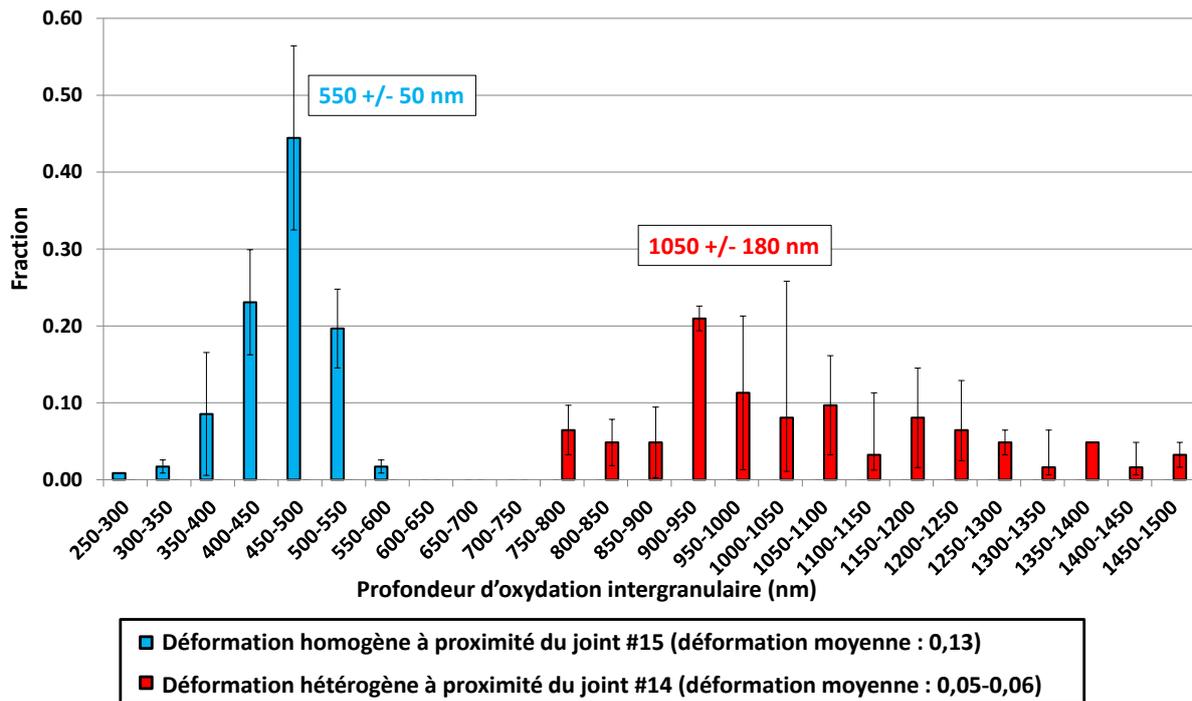


Figure 119 – Comparaison des distributions des profondeurs de pénétrations intergranulaires évaluées le long des joints de grains #14 et #15

La représentation de la Figure 119 met en exergue une dispersion importante des profondeurs d'oxydation mesurées expérimentalement le long du joint de grains #14. Celles-ci sont comprises entre 750 nm et 1450 nm. La valeur moyenne de profondeur de pénétration intergranulaire est de 1050 nm avec un écart-type de 180 nm.

La profondeur moyenne de pénétration de l'oxyde intergranulaire mesurée le long du joint de grains #14 est donc 2 fois plus élevée que celle mesurée le long du joint de grains #15. L'amplitude de la distribution est également près de 2 fois plus élevée dans le cas du joint de grains #14 qui présente un écart de déformation entre les deux grains adjacents.

De plus, sur la Figure 119, aucun recouvrement des distributions n'est observé, la profondeur de pénétration minimale mesurée le long du joint #14 est supérieure à la profondeur maximale évaluée sur le joint #15.

3) Synthèse : effet du pré-écrouissage sur l'oxydation intergranulaire

Les résultats collectés sur les lames MET et à partir des analyses slice-and-view sont résumés sur la Figure 120.

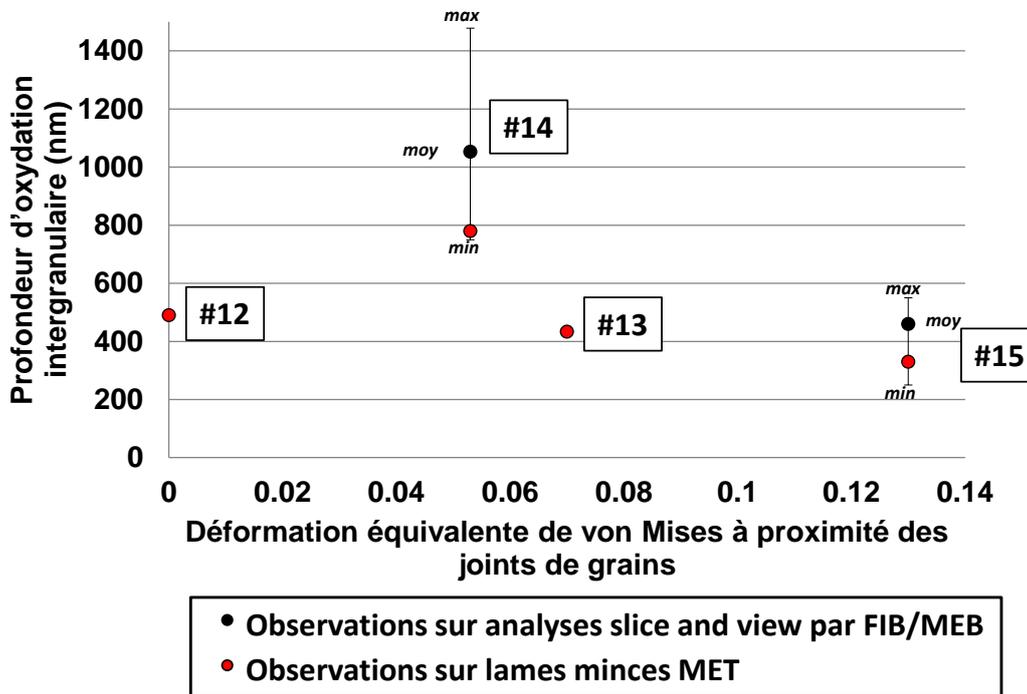


Figure 120 – Corrélations entre profondeur d'oxydation intergranulaire et niveau de déformation local sur la soudure repérée D1072 (alliage 82) pré-déformée et oxydée en milieu primaire REP 1000 h à 360°C (30 cc d'H₂/kg d'H₂O)

Sur la Figure 120, il apparaît que l'augmentation du niveau de pré-écrouissage à proximité du joint de grains ne semble pas influencer de manière significative la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire dans le cas d'une déformation homogène entre grains adjacents.

En effet, les joints de grains #12, #13 et #15 présentent des profondeurs d'oxydation intergranulaire évaluées au MET assez proches (différence maximale de 150 nm) d'autant plus qu'une dispersion de l'ordre de 250 nm a été mise en évidence dans le [chapitre précédent](#) sur la soudure D1054 et que les analyses slice-and-view présentées dans ce chapitre montrent une variabilité de la pénétration d'oxyde le long d'un même joint de grains qui est comprise entre 50 nm et 250 nm.

En revanche, les profondeurs d'oxydation mesurées par MET et MEB le long du joint de grains #14 séparant des grains qui présentent un écart de déformation ($\Delta\varepsilon_{VM}^{GB}$ non-nul) sont très supérieures avec une queue de distribution pouvant atteindre 1500 nm. Ceci semble mettre en exergue un effet néfaste d'une incompatibilité de déformation entre grains adjacents sur la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire.

La Figure 120 montre que les profondeurs d'oxydation mesurées au MET le long des joints #14 et #15, sont comprises entre la valeur minimale et la moyenne évaluée à partir des analyses slice-and-view correspondant à plusieurs micromètres de joints caractérisés. De plus, l'écart entre ces deux mesures est de 270 nm pour le joint #14 et de 130 nm pour le joint #15, ce qui reste assez proche de la dispersion évaluée le long des différents joints de grains de la soudure D1054.

Ainsi, malgré la nature très locale des analyses par MET, les profondeurs des pénétrations évaluées avec cette technique sont comprises dans la fourchette donnée par la dispersion mesurée par les analyses slice-and-view. Cette dispersion peut provenir de la nature des joints ou encore de la présence de carbures de chrome le long du joint.

III) Impact de l'environnement de l'essai sur l'oxydation intergranulaire

Dans cette partie vont être présentés les résultats des études concernant l'effet de la température et de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire REP sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

1) Effet de la température de l'essai

L'effet de la température sur l'oxydation intergranulaire en milieu primaire REP hydrogéné (30 cc d'H₂/kg d'H₂O), est évalué à partir des valeurs des profondeurs de pénétrations d'oxyde mesurées au MEB (Figure 121) sur coupes transverses, de deux éprouvettes prélevées dans la soudure repérée D1054 (alliage 182) après des oxydations d'une durée de 1000 h à des températures de 320°C et de 360°C. Les données à 360°C proviennent des observations effectuées au [chapitre précédent](#).

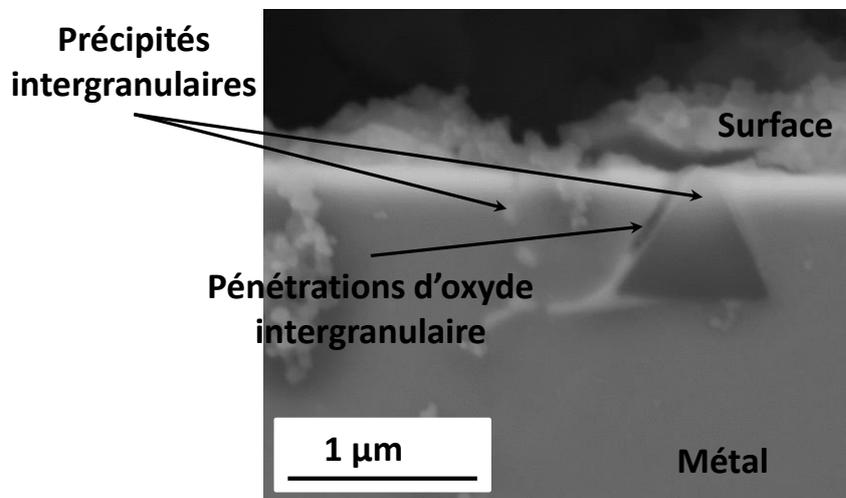


Figure 121 – Micrographies MEB de la soudure D1054 après oxydation de 1000 h en milieu primaire REP à 320°C

A partir de micrographies MEB similaires à celle présentée sur la Figure 121, les valeurs de profondeur de pénétrations d'oxyde ont été évaluées sur 32 joints de grains répartis le long du coupon oxydé à 320°C. Sur l'ensemble des analyses réalisées sur ce coupon, une valeur moyenne de 350 nm est calculée avec un écart-type de 170 nm.

Les distributions des profondeurs de pénétrations d'oxyde obtenues pour des températures de 320°C et 360°C sont représentées sur la Figure 122. Pour cette dernière température, l'ensemble des 104 joints de grains inspectés sont pris en compte qu'ils soient fissurés ou non.

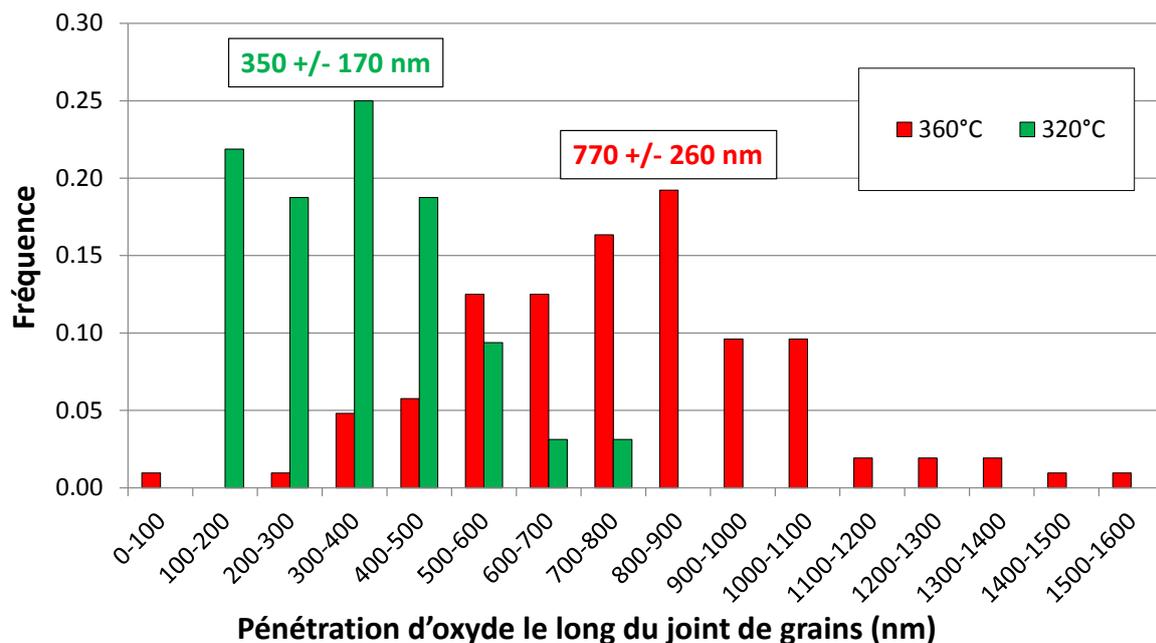


Figure 122 – Distributions des profondeurs d'oxydation intergranulaire évaluées au MEB sur la soudure repérée D1054 (alliage 182) après 1000 h en milieu primaire REP à 320°C (32 joints) et 360°C (104 joints) pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O

Sur les distributions de la Figure 122, les différents types de joints de grains n'ont pas été distingués. On observe que les profondeurs de pénétrations d'oxyde varient entre 100 nm et 800 nm pour une température d'oxydation de 320°C alors qu'elles sont comprises entre quelques nm et 1600 nm à 360°C.

Un facteur 2 est observé lorsque la température passe de 320°C à 360°C sur la valeur moyenne des profondeurs d'oxydation intergranulaire mais également sur les valeurs maximales atteintes. Bien que ces résultats soient cohérents avec les résultats de CSC qui ont été évoqués dans la [synthèse bibliographique](#) [101], nous rappelons que les analyses ne tiennent pas compte de la nature des joints de grains ni de l'état de précipitation qui peut également avoir un impact sur l'étendue de l'oxydation intergranulaire.

A partir des profondeurs d'oxydation moyennes et maximales mesurées pour ces deux températures, une énergie d'activation pour l'oxydation intergranulaire a été estimée à $E_a = 57\,500 \pm 2\,500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur de $54\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ utilisée par Leistner [122] dans son modèle d'oxydation de surface de l'alliage 690 en eau à haute température. En revanche, cela reste bien en-deçà des énergies d'activation de l'amorçage ou de la propagation de la CSC de l'alliage 182 qui sont respectivement de $185\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $130\,000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [36].

2) Effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'oxydation intergranulaire

Pour une température donnée, la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire affecte l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO du nickel pur.

Par la suite, un raisonnement en termes d'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO sera préféré à celui en teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire comme proposé par Morton [63].

Nous rappelons dans l'Équation 21 la relation qui permet de calculer cet écart (nommé ΔE_{cP}) en fonction de la température d'essai T (en Kelvin) et de la teneur en hydrogène dissous $[H_2]_{\text{essai}}$ (en mV).

$$\Delta E_{cP} = E_{cP_{Ni/NiO}} - E_{cP} = 1000 * \frac{R * T}{2 * F} * \ln\left(\frac{[H_2]_{essai}}{[H_2]_{Ni/NiO}}\right) \quad \text{Équation 21}$$

Dans l'Équation 21, R correspond à la constante des gaz parfaits (de 8,324 J.mol⁻¹.K⁻¹), F à la constante de Faraday (de 96500 C.mol⁻¹) et [H₂]_{Ni/NiO} à la teneur en hydrogène dissous correspondant à l'équilibre Ni/NiO à la température d'essai.

Pour une température de 325°C, la valeur de [H₂]_{Ni/NiO} est de 9 cc H₂/kg H₂O [67]. En utilisant la relation donnée par l'Équation 21, sur la Figure 123 est représentée la correspondance entre [H₂]_{essai} et la valeur du ΔE_{cP} à une température d'essai de 325°C.

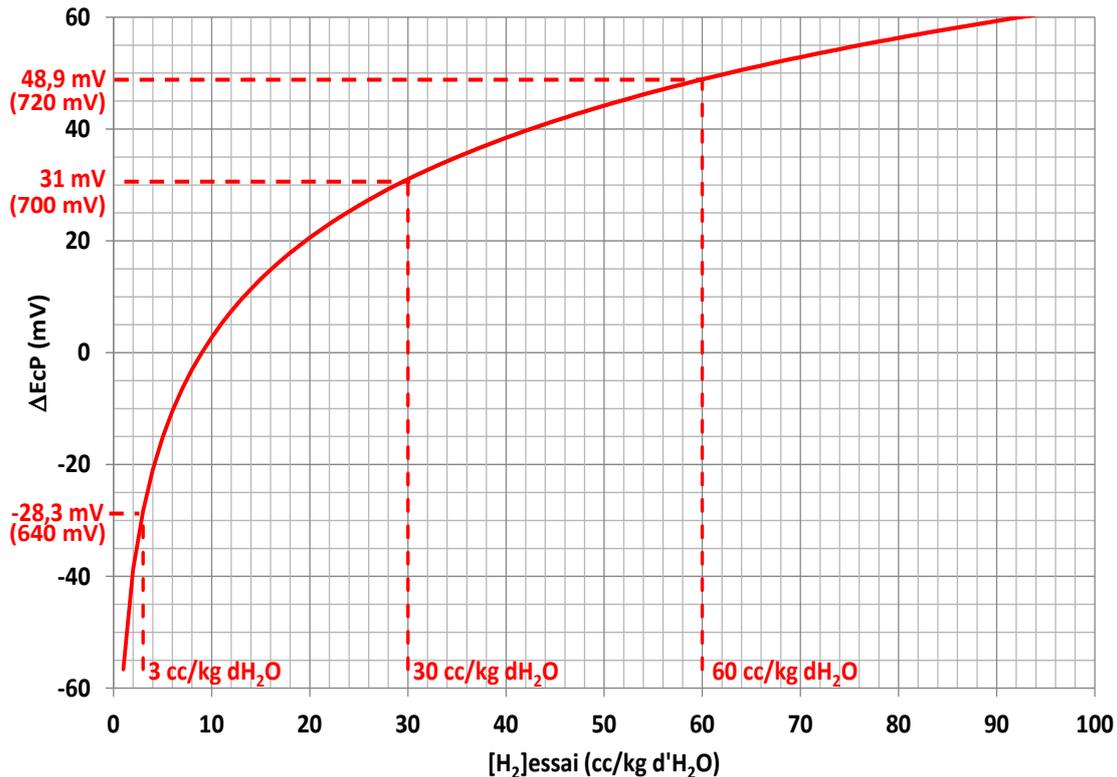


Figure 123 – Correspondance entre [H₂]_{essai} et l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO à une température de 325°C (tracé à partir de [63, 67]) – les valeurs absolues des potentiels sont indiquées entre parenthèses pour chaque valeur de surpression d'hydrogène testée

Les coupons en alliage 182 ont été oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour des teneurs en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc d'H₂/kg d'H₂O. Ces trois teneurs en hydrogène dissous ont été sélectionnées de manière à tester une teneur proche de la valeur nominale en milieu de cycle, à savoir 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et des valeurs situées bien en-dessous (3 cc d'H₂/kg d'H₂O) et bien au-dessus (60 cc d'H₂/kg d'H₂O) des bornes mentionnées dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), ceci afin de mieux comprendre l'impact de la variation de la teneur en hydrogène dissous sur les mécanismes de dégradation des alliages base nickel.

L'ensemble des joints de grains inspectés est rapporté dans le Tableau 25.

Tableau 25 – Synthèse des joints de grains étudiés pour les différentes conditions de [H₂] testées à T = 325°C

[H ₂] _{essai} (cc/kg d'H ₂ O)	ΔEcP (mV)	Type de joint/désorientation (°)	Joint de grains
3	-28,3	HAGB/20	#16
		HAGB/38	#17
30	31,0	LAGB/15	#18
		HAGB/43	#19
60	48,9	HAGB/46	#20
		HAGB/43	#21

Analyse des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires :

Les observations STEM-HAADF réalisées le long des joints de grains détaillés dans le Tableau 25 sont regroupées sur la Figure 124. A noter que, mis à part le joint de grains #18 qui appartient à la catégorie des LAGB ($\Delta\theta \leq 20^\circ$), tous les autres joints étudiés sont des HAGB ($\Delta\theta > 20^\circ$).

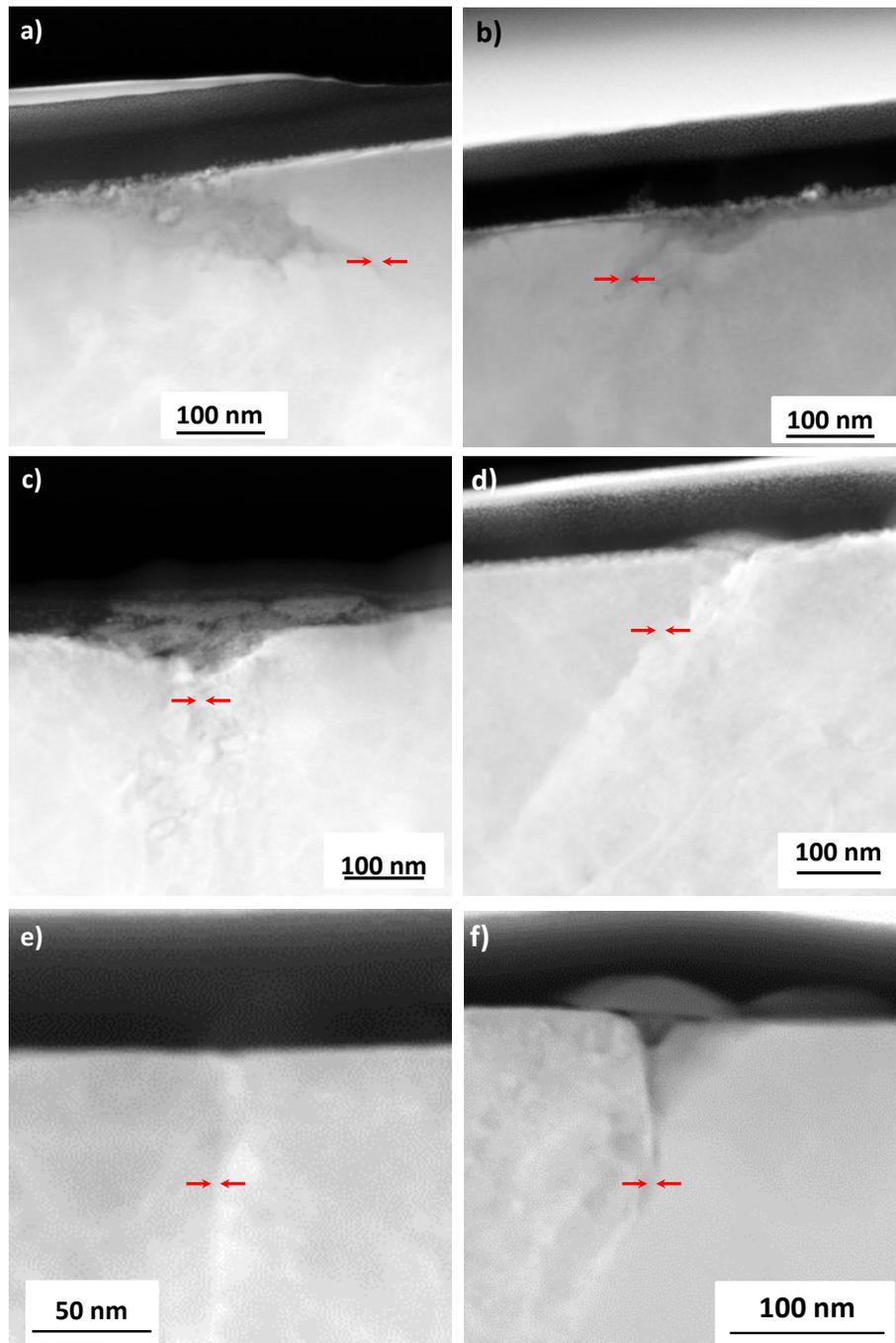


Figure 124 – Images STEM-HAADF des joints de grains prélevés sur coupon oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour différents teneurs en hydrogène dissous (a) #16 et (b) #17 3 cc d'H₂/kg d'H₂O, (c) #18 et (d) #19 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et (e) #20 et (f) #21 60 cc d'H₂/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence par les flèches rouges

D'après les images STEM-HAADF de la Figure 124 et les analyses STEM-EDS effectuées, il apparaît que l'oxydation est plus prononcée le long des joints de grains de l'échantillon oxydé pour un ΔE_{cP} de -28,3 mV (profondeur de 200 et 330 nm) vis-à-vis de ceux ayant un ΔE_{cP} de +31,0 mV (profondeur de 30 et 60 nm) ou encore de +48,9 mV (profondeur de 0 et 120 nm). Pour un ΔE_{cP} de 31,0 mV, bien que la désorientation des deux joints analysés soit différente (joint #18 faiblement désorienté et joint #19 fortement désorienté), la profondeur d'oxydation est plus importante le long du joint faiblement désorienté.

Les observations semblent mettre en évidence une propension à l'oxydation des joints de grains supérieure pour une valeur de ΔEcP négative par rapport à un ΔEcP positif.

Analyse des zones d'arrêt des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

L'analyse de la pénétration d'oxyde le long de ces joints a été faite au regard de la précipitation intergranulaire, la présence de carbures a été mise en évidence le long des joints de grains #18, #19 (30 cc d'H₂/kg d'H₂O), #20 et #21 (60 cc d'H₂/kg d'H₂O) par l'intermédiaire d'analyses STEM-EDS semblables à celle présentée sur la Figure 125.

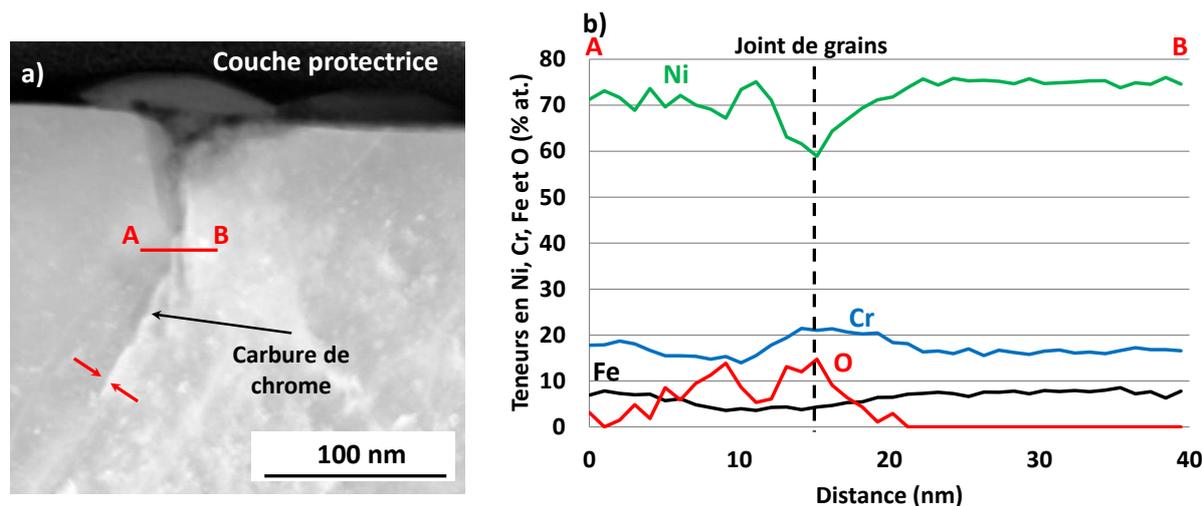


Figure 125 – image STEM-HAADF du joint de grains #20 et (b) analyse STEM-EDS associée – oxydation 100 h en milieu primaire REP à 325°C et 60 cc d'H₂/kg d'H₂O – la position des joints de grains est mise en évidence par des flèches rouges

L'analyse STEM-EDS du joint de grains #20, entre les points A et B et présentée sur la Figure 125 (b) met en évidence un enrichissement significatif en chrome accompagné d'une augmentation du signal de l'oxygène au niveau du joint de grains. Ceci semblerait indiquer la présence d'un carbure de chrome intergranulaire qui commence à s'oxyder. A la lumière des résultats présentés précédemment sur l'effet de la précipitation sur l'oxydation intergranulaire, il est probable que la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire le long du joint #20 soit ralentie par la présence de ce carbure de chrome.

Les analyses qui ont été réalisées au niveau du joint #21, n'ont pas mis en évidence de pénétration d'oxyde le long de ce joint de grains.

Les analyses STEM-EDS réalisées le long des joints de grains #19 et #20 ont, quant à elles, révélées la présence de carbures intergranulaires enrichis en chrome et/ou en niobium situés respectivement à 60 et 85 nm de la fin des pénétrations d'oxyde intergranulaires. En faisant l'hypothèse que la présence de précipités situés en avant de la pénétration d'oxyde intergranulaire n'affecte pas encore l'oxydation des joints, il semble que les précipités détectés le long des joints #19, #20 et #21 n'ont pas encore eu d'effet sur les profondeurs de pénétration mesurées au niveau de ces joints.

Analyse de la chimie des pénétrations d'oxyde intergranulaires :

Sur la Figure 116 sont présentées les analyses STEM-EDS réalisées sur les joints de grains #17, #18 et #21.

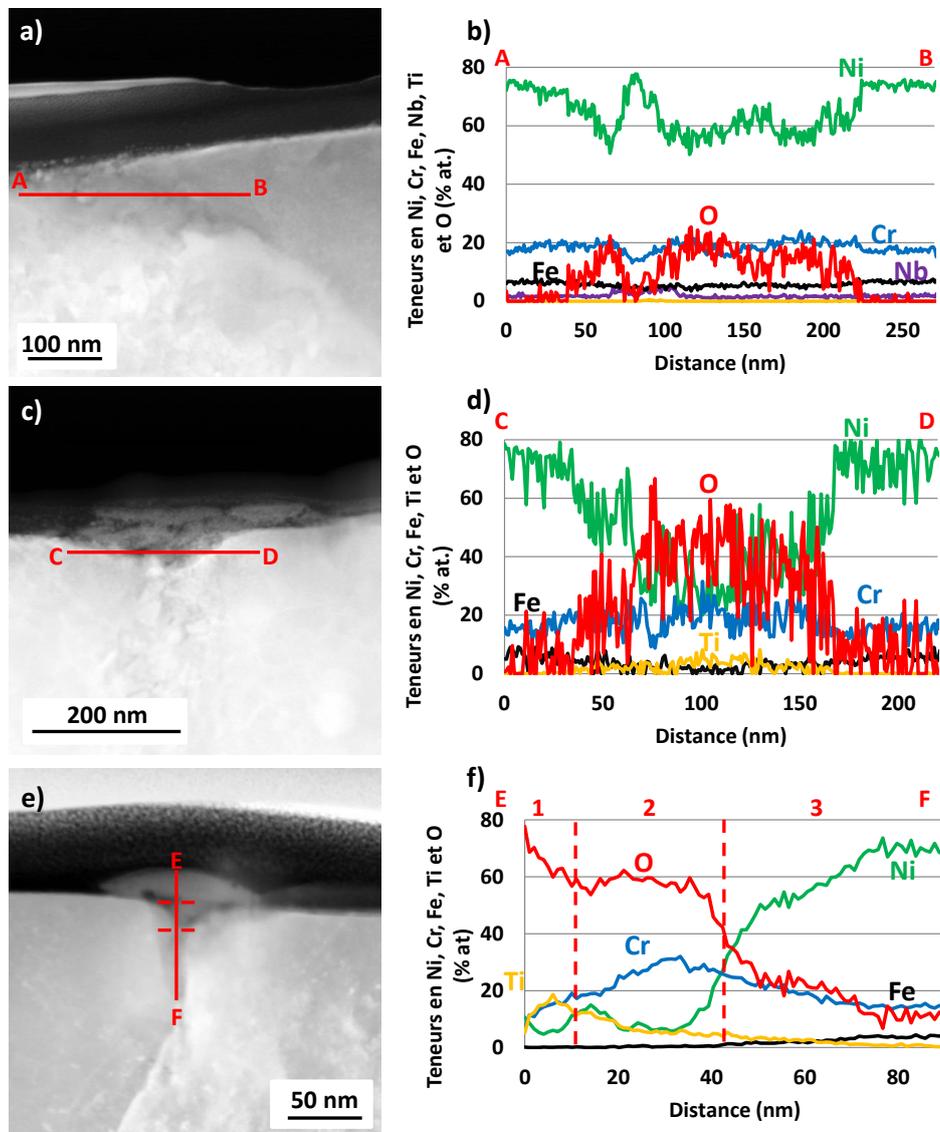


Figure 126 – Analyses STEM-EDS des pénétrations d'oxyde le long des joints de grains oxydés 100 h en milieu primaire REP à 325°C (a), (b) #17 pour 3 cc d'H₂/kg d'H₂O (c), (d) #18 pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et (e), (f) #21 pour 60 cc d'H₂/kg d'H₂O

Les profils de composition STEM-EDS effectués au niveau des pénétrations d'oxyde intergranulaires de la Figure 126 semblent mettre en évidence une diminution de la teneur en nickel de la pénétration d'oxyde avec l'augmentation de ΔE_{cP} . En effet, celle-ci est d'environ 60 % atomique pour un ΔE_{cP} de -28,3 mV, de 30 % atomique (valeur au centre de la Figure 126 (d)) pour un ΔE_{cP} de 31 mV et inférieure à 10 % atomique (partie 2 de la Figure 126 (f)) pour un ΔE_{cP} de 48,9 mV. En contrepartie, l'oxyde intergranulaire est plus riche en chrome lorsque le ΔE_{cP} augmente. A noter que dans la partie 2 de la Figure 126 (f), les % atomique en oxygène et en chrome sont en bon accord avec la stœchiométrie d'un oxyde de chrome de type Cr₂O₃.

Dans l'analyse STEM-EDS de la Figure 126 (f), seule la partie 2 du profil de composition est prise en compte car la partie 1 correspond à une cristallite formée à l'aplomb du joint de grains, l'enrichissement en titane de cette cristallite pourrait très probablement provenir d'une pollution de la

boucle en titane comme l'a supposé Mazenc dans ses travaux de thèse [123]. Dans la partie 3 du profil de composition, le signal de l'oxyde intergranulaire semble être superposé avec le signal de la matrice ce qui fausse l'évaluation des teneurs en Ni et en Cr de l'oxyde.

Ces analyses mettent en évidence un oxyde formé qui semble plus riche en chrome pour des valeurs de ΔEcP positives. Cet oxyde apparaît alors comme étant plus protecteur vis-à-vis de l'environnement corrosif car conduit à des profondeurs de pénétration intergranulaires plus faibles. Il faudra toutefois rester vigilant quant aux superpositions entre des signaux provenant de l'oxyde et de la matrice qui pourraient fausser la quantification des teneurs en Ni et en Cr de l'oxyde intergranulaire comme observé dans la partie 3 de la Figure 126 (f).

Les observations présentées dans cette partie sont basées sur des analyses réalisées sur deux joints de grains pour chaque condition de teneur en hydrogène dissous. Or, les examens réalisés lors des chapitres ou parties précédentes ont déjà mis en exergue une dispersion de l'ordre de 250 nm sur les profondeurs de pénétration d'oxyde intergranulaire (après 1000 h) entre plusieurs joints de grains ou le long d'un même joint. Etant donnée cette dispersion, des analyses complémentaires seraient donc nécessaires pour conforter les tendances observées entre profondeurs de pénétration d'oxyde et écart au potentiel d'équilibre.

Afin d'évaluer la profondeur d'oxydation intergranulaire sur un plus grand nombre d'observations, des examens au MEB sur coupe transverse ont été réalisés sur le coupon oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3 cc/kg d'H₂O. La profondeur d'oxydation a été évaluée le long de 24 joints de grains différents, ces inspections ne prennent toutefois pas en compte la nature des joints ou la présence de carbures.

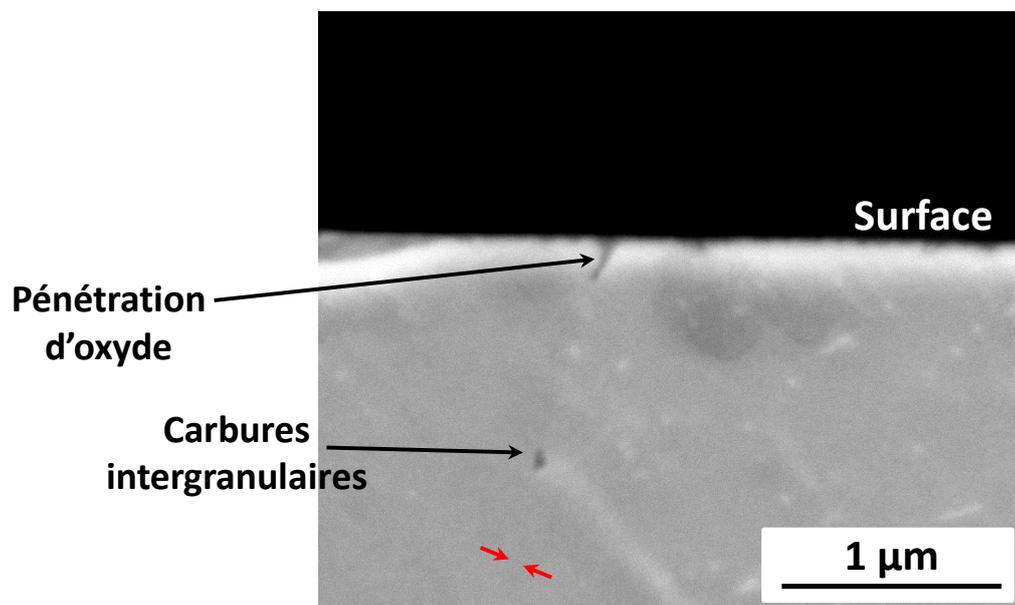


Figure 127 – Micrographie MEB d'une pénétration d'oxyde intergranulaire observée sur la coupe transverse du coupon en alliage 182 (soudure repérée D1054) oxydé 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3 cc d'H₂/kg d'H₂O

Des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaire comprises entre 80 nm et 650 nm ont été mesurées. Le long des 24 joints de grains inspectés, la profondeur d'oxydation moyenne est évaluée à 260 nm avec un écart-type de 140 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les profondeurs mesurées par MET au niveau des joints #15 et #16 qui étaient respectivement égales à 330 nm et 200 nm.

3) Synthèse : effets d'environnement sur l'oxydation intergranulaire

Pour une température d'oxydation de 325°C, les profondeurs des pénétrations d'oxyde ont été évaluées à partir d'analyses MET, pour des ΔEcP de -28,3 mV, 31,0 mV et 48,9 mV. Les valeurs mesurées ont été interpolées à l'aide d'une fonction exponentielle (fonction nommée g). Celle-ci reprend en partie le formalisme utilisé par Couvant [124] et proposé initialement par Rios [66] pour décrire le temps à l'amorçage de la CSC de l'alliage 600 en milieu primaire REP à 360°C pour différentes teneurs en hydrogène dissous. La fonction g est formulée selon l'Équation 22.

$$g(\Delta EcP) = g_1 + g_2 * \exp(-g_3 * \Delta EcP) \quad \text{Équation 22}$$

Dans cette équation, ΔEcP est en mV, g_1 et g_2 (en nm) et g_3 (en mV^{-1}). Compte tenu du trop faible nombre de points expérimentaux (Figure 127), un jeu de paramètres a été identifié manuellement sans optimisation et est reporté dans le Tableau 26.

Tableau 26 – Paramètres utilisés pour approximer les valeurs de profondeur d'oxydation mesurées expérimentalement pour différentes valeurs de ΔEcP à 325°C

Paramètre	Valeur
g_1 (nm)	0
g_2 (nm)	150
g_3 (mV^{-1})	0,02

Sur la Figure 128 sont rapportées l'ensemble des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires évaluées au MET sur des lames minces ou au MEB sur coupes transverses. Les données expérimentales acquises pour différentes conditions de teneur en hydrogène dissous, de température et de durée d'oxydation y sont regroupées. Par ailleurs, les profondeurs mesurées sur la soudure repérée D1156 (alliage 182 traité thermiquement) après une oxydation de 100 h en milieu primaire REP à 325°C et une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O confortent l'ordre de grandeur des profondeurs d'oxydation mesurées sur la soudure repérée D1054 pour des conditions expérimentales identiques.

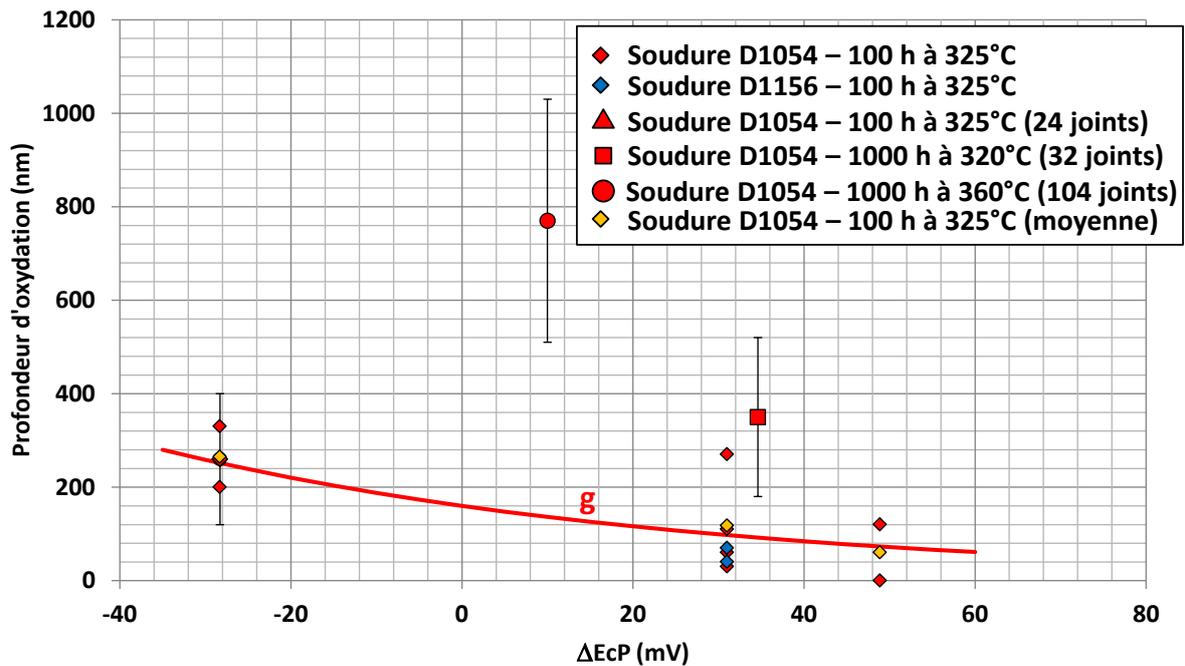


Figure 128 – Evolution de la profondeur d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 en fonction du ΔE_{cP}

Sur la Figure 128, on observe que la profondeur d'oxydation augmente d'un facteur 2 lorsque la température passe de 320°C à 360°C (oxydation en milieu primaire REP pendant 1000 h avec une teneur en hydrogène dissous de 30 cc d'H₂/kg d'H₂O). Toutefois la représentation de la Figure 128 met en évidence une différence de ΔE_{cP} entre ces deux points expérimentaux. En effet, à teneur en hydrogène dissous constante, la température a une influence sur le potentiel d'équilibre et modifie donc également le ΔE_{cP} .

On peut alors s'interroger sur les contributions relatives de l'activation thermique et du ΔE_{cP} sur l'augmentation de la profondeur de pénétration mesurée entre 320°C et 360°C. De plus, à une température de 325°C, il apparaît que pour une variation de ΔE_{cP} comprise entre 31 mV et 10 mV l'augmentation de la profondeur d'oxydation est du même ordre de grandeur que pour les points reportés à 320°C et 360°C.

Sur la base des résultats présentés dans cette partie, il n'est pas possible d'identifier un potentiel effet prédominant d'un des deux paramètres entre température et ΔE_{cP} . De nouvelles oxydations en milieu primaire réalisées pour différents couples température/teneur en hydrogène dissous équivalents en termes de ΔE_{cP} pourraient permettre de décorrélérer l'effet de la température de l'effet du ΔE_{cP} sur la profondeur d'oxydation intergranulaire.

Sur l'alliage 182, aucune campagne d'essai n'a visé à mettre en évidence le rôle de l'écart au potentiel Ni/NiO sur l'amorçage de la CSC. Par conséquent, sur la Figure 129, les profondeurs d'oxydation moyennes mesurées sur l'alliage 182 à 325°C sont comparées aux données d'amorçage issues des travaux de Rios [66] sur l'alliage 600 exposé au milieu primaire REP à 360°C.

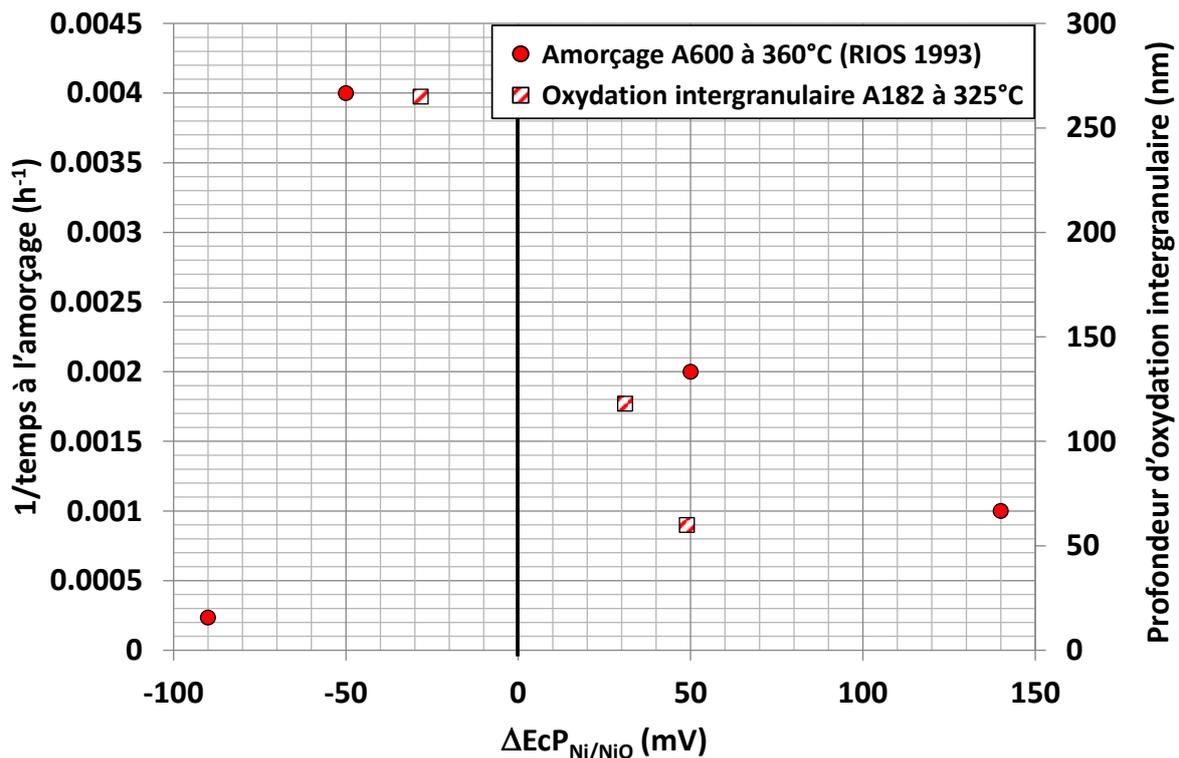


Figure 129 – Evolution du temps à l'amorçage sur l'alliage 600 à 360°C et de la profondeur d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 à 325°C pour différentes teneurs en hydrogène dissous [66] – pour un $\Delta EcP_{Ni/NiO}$ la valeur moyenne de profondeur d'oxydation est calculée à partir des joints #5, #6, #17 et #18

Sur la Figure 129, la diminution des profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes est observée sur l'alliage 182 à 325°C avec l'augmentation du $\Delta EcP_{Ni/NiO}$. Cette tendance est cohérente avec l'augmentation des temps à l'amorçage de la CSC observé par Rios [66] sur l'alliage 600 à 360°C quand la teneur en hydrogène dissous augmente.

En effet, si l'oxydation intergranulaire constitue bien une étape clé de l'amorçage de la CSC, on peut vraisemblablement penser qu'une cinétique d'oxydation des joints plus lente devrait induire un retard dans l'amorçage des fissures de CSC.

Pour un écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO de -90 mV, la grande résistance à l'amorçage de la CSC observée par Rios sur l'alliage 600 n'a pas été vérifiée par un essai d'oxydation. Un tel essai nécessiterait, à une température de 325°C de maintenir une teneur en hydrogène dissous d'environ 0,3 cc/kg d'H₂O, ce qui n'était pas réalisable avec la boucle d'essai utilisée.

IV) Synthèse générale

Au cours de ce chapitre, les différentes études présentées ont eu pour objectif d'identifier une cinétique d'oxydation des joints de grains et d'étudier l'effet de paramètres matériaux (précipitation de carbures de chrome, nature des joints de grains), mécaniques (taux de déformation local, incompatibilités de déformation) et environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous) sur cette oxydation intergranulaire. Le but est d'identifier les facteurs clés pilotant cette cinétique afin de construire un modèle d'oxydation intergranulaire les prenant en compte.

Les paramètres d'une loi logarithmique, donnant l'évolution de la profondeur d'oxydation avec la durée d'exposition, ont été identifiés sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires observées expérimentalement pour des durées d'exposition de 10 min, 100 h et 1000 h en milieu primaire REP à 320°C/325°C. Nous rappelons que l'identification a été réalisée pour une valeur de ΔEcP d'environ 31

mV. En effet, on pourrait imaginer avoir des paramètres différents pour une autre teneur en hydrogène dissous et/ou une autre température d'essai.

Sur la Figure 130 sont regroupés tous les points expérimentaux obtenus dans ce chapitre. Les profondeurs d'oxydation intergranulaire évaluées sont rapportées en fonction de la teneur en hydrogène dissous.

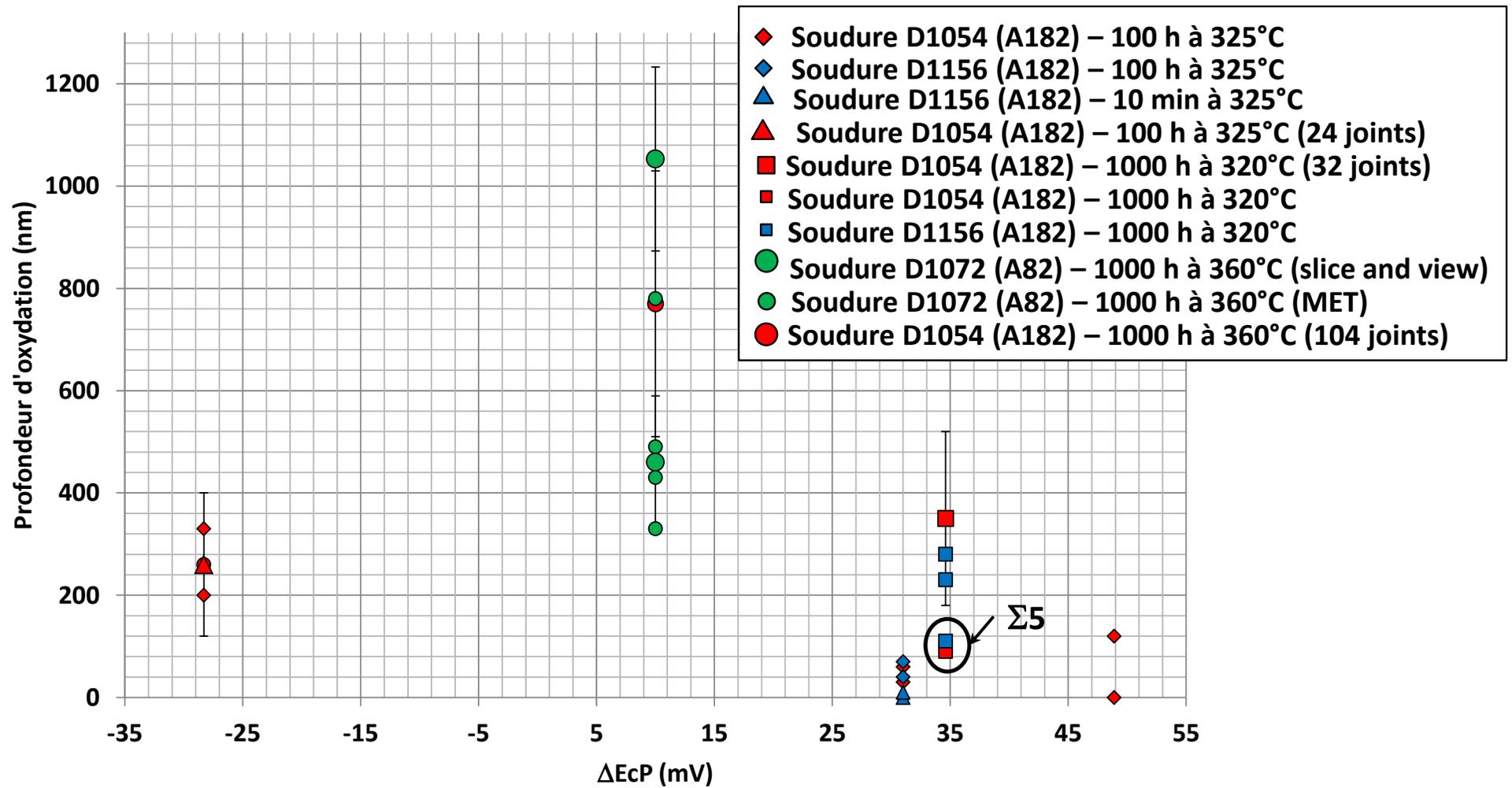


Figure 130 – Schéma de synthèse des effets de différents paramètres sur l'oxydation intergranulaire

Il apparaît très nettement une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire de l'alliage 82 par rapport à l'alliage 182 (oxydation pendant 1000 h en milieu primaire à 360°C et pour ΔE_{cP} : 10 mV). En effet, mis à part pour le joint de grains présentant une incompatibilité de déformation, les pénétrations d'oxyde intergranulaires sont 1,4 à 2,3 plus profondes dans l'alliage 182 par rapport à l'alliage 82. La teneur en chrome semble donc être un paramètre de premier ordre dans les mécanismes de résistance à l'oxydation intergranulaire.

Des oxydations en milieu primaire réalisées pour une température de 325°C, en faisant varier ΔE_{cP} (via la teneur en H_2) ont montré une nette diminution des profondeurs de pénétration d'oxyde (facteur 5) entre un ΔE_{cP} négatif et un ΔE_{cP} positif. Ces observations pourraient être corrélées à l'évolution de la chimie de la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons. En effet, pour un ΔE_{cP} négatif, la couche d'oxyde semble contenir plus de nickel et moins de chrome que pour un ΔE_{cP} positif. Des analyses complémentaires permettant d'identifier la nature précise des oxydes formés pour des ΔE_{cP} variables permettraient de confirmer ce point.

L'analyse des effets d'environnement a mis en évidence l'existence d'un facteur 2 au bout de 1000 heures d'exposition sur la profondeur d'oxydation moyenne pour des températures respectives de 320°C et 360°C. Toutefois, la température joue sur le potentiel d'équilibre Ni/NiO et une variation de température modifie le ΔE_{cP} comme observé sur la Figure 130. Ainsi, l'augmentation de la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire qui est observée peut aussi bien être due à l'activation thermique qu'à une modification du ΔE_{cP} ou encore à la superposition de ces deux effets. Afin d'identifier la contribution de la température seule, deux expériences pour deux couples (T , H_2) donnant une même valeur de ΔE_{cP} devraient être réalisées. Au final, les paramètres environnementaux semblent avoir un fort impact sur l'oxydation intergranulaire.

Les analyses des joints #7 (joint HAGB de la soudure D1156), #8 (joint $\Sigma 5$ de la soudure D1156), #11 (joint $\Sigma 5$ de la soudure D1054), #15 (joint HAGB de la soudure D1072) et #21 (joint HAGB de la soudure D1054) semblent montrer que l'arrêt des pénétrations d'oxyde intergranulaires coïncide avec la présence de carbures de chrome situés le long des joints de grains. Ces résultats semblent mettre en exergue sur les trois soudures étudiées au cours de la thèse un effet bénéfique de la précipitation de ces carbures aux joints de grains sur la cinétique d'oxydation. Ceci va dans le sens des résultats de la littérature qui font état d'un effet bénéfique des carbures de chrome intergranulaires sur l'amorçage de la CSC [44, 85, 86, 112].

La présence de carbures de chrome débouchants ou proches de la surface a été observée le long de :

- 5 joints sur un total de 7 inspectés dans la soudure D1156
- 2 joints sur un total de 8 inspectés dans la soudure D1054. De plus, sur 2 autres joints, la pénétration d'oxyde est fortement enrichie en chrome au niveau de la zone d'arrêt.
- 1 joint sur un total de 4 inspectés dans la soudure D1072

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les taux de couverture identifiés dans le chapitre [matériaux](#) qui sont respectivement de 0,5 pour la soudure D1156, 0,2 pour la soudure D1054 et 0,1 pour la soudure D1072.

Les analyses des taux de couvertures sur la soudure D1054 ont également mis en évidence une précipitation plus abondante le long des joints spéciaux $\Sigma 5$ par rapport aux joints généraux fortement désorientés. Nous rappelons que les précipités pris en compte lors de l'évaluation des taux de couverture sur les soudures étudiées incluent à la fois les carbures de chrome et de niobium, aucune analyse chimique n'ayant pu être réalisée compte tenu de la taille de certains de ces carbures (quelques dizaines de nm).

Les analyses effectuées sur des joints $\Sigma 5$ et les HAGB des soudures D1054 et D1156 semblent révéler une meilleure résistance à l'oxydation des joints $\Sigma 5$ (la profondeur d'oxydation est environ 2 fois moins importante le long de ces joints). Cependant, les pénétrations d'oxyde s'arrêtant pour chacun des joints $\Sigma 5$ au niveau d'un carbure, il est difficile de déterminer si cela est dû à un effet de la nature du joint ou à la présence de carbures. Sur la Figure 130, bien que les profondeurs d'oxydation intergranulaires évaluées sur la soudure D1156 soient comparables à celles du D1054, on peut penser que la dispersion des pénétrations d'oxyde est moins importante dans l'alliage 182 traité thermiquement en raison d'un taux de couverture des joints de grains qui est similaire entre les différents types de joints.

Nous rappelons que ces caractérisations ont été réalisées indépendamment du plan de prélèvement. Si celui-ci a un effet sur la propagation des fissures de CSC (cf chapitre de [synthèse bibliographique](#)), à la lumière des résultats obtenus sur la soudure D1072, il semblerait que l'impact du plan de prélèvement sur l'oxydation intergranulaire ne soit pas significatif comme le montrent les profondeurs d'oxydation observées le long des joints de grains #13 (TS), #12 (TL) et #15 (TL) qui sont respectivement de 430 nm, 490 nm et 330 nm.

Nos résultats ont mis en évidence l'absence d'effet de l'augmentation du pré-écrouissage sur la pénétration de l'oxydation le long des joints de grains dans le cas d'une déformation homogène entre grains voisins. Ceci semble concorder avec les observations faites par Lozano-Perez [125] sur des aciers inoxydables. En effet, dans cette étude, aucune différence n'avait été observée en termes de profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne entre un échantillon écroui puis oxydé et un autre seulement oxydé. Toutefois, dans ces travaux, le niveau de déformation local n'a pas été étudié, ce qui peut expliquer qu'une augmentation de la profondeur d'oxydation maximale soit localement observée sur l'échantillon écroui avant oxydation.

Ce résultat pourrait aller dans le sens des observations faites dans le cas d'une hétérogénéité de déformation significative (quelques %) entre grains adjacents qui conduit à une augmentation d'un facteur 2 de la pénétration de l'oxyde aux joints de grains. A la lumière des résultats observés sur le joint de grains #14, il pourrait s'avérer intéressant d'étudier l'origine des pénétrations d'oxyde plus profondes observées le long des joints localisés entre des grains présentant des incompatibilités de déformation. Il est possible que l'accumulation des dislocations au niveau du plan de joints donne lieu à une augmentation du niveau de contrainte local conduisant à une oxydation intergranulaire accélérée.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre va être utilisée pour proposer une loi permettant de simuler la cinétique d'oxydation des joints de grains qui, comme nous l'avons souligné dans le [chapitre précédent](#), constitue une étape clé de la fissuration intergranulaire par CSC dans les alliages base nickel.

Un des objectifs des études réalisées au cours de la thèse est de quantifier l'effet de différents paramètres tels que la précipitation intergranulaire de carbures de chrome, le pré-écrouissage, la température ou la teneur en hydrogène dissous sur la progression de l'oxyde aux joints de grains afin que le modèle d'oxydation puisse inclure la dépendances à ces variables.

Le [chapitre suivant](#) sera donc consacré à la présentation du modèle d'oxydation bâti au cours de la thèse. Les études qui ont été réalisées à partir de ce modèle seront également introduites.

