

## Chapitre VI : Modèle local de CSC intergranulaire

Dans les chapitres précédents, une expérience visant à fissurer une éprouvette préalablement oxydée en milieu primaire REP a mis en évidence le rôle important de l'oxydation intergranulaire qui fragilise les joints de grains dans le mécanisme de fissuration intergranulaire. Les observations métallographiques au MEB effectuées sur coupe ont par ailleurs mis en évidence une oxydation des joints de grains hétérogène. Ces hétérogénéités d'oxydation, toute chose étant égale par ailleurs, peuvent provenir de la désorientation des joints de grains, du taux de couverture de carbures de chrome le long des joints de grains, de l'hétérogénéité des champs de déformation de part et d'autre du joint de grains... Enfin, d'après l'analyse couplée entre oxydation intergranulaire et fissuration des joints de grains, il apparaît que la fissuration de ces derniers résulte d'une combinaison entre une profondeur d'oxydation d'une part et une contrainte locale critique d'autre part.

Dans ce chapitre, le modèle local de Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 182 va être présenté. L'oxydation intergranulaire étant une étape clé de l'amorçage de la CSC, ce modèle s'appuiera sur le modèle cinétique de profondeur d'oxydation intergranulaire développé précédemment afin d'établir un critère d'amorçage de fissure. Les travaux de thèse ont porté sur l'identification d'une loi cinétique ainsi que sur l'étude de différents paramètres matériaux, mécaniques et environnementaux pouvant affecter la progression de l'oxyde le long des joints.

Les résultats qui ont été présentés dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) vont être analysés à la lumière de calculs par éléments finis effectués sur des agrégats polycristallins synthétiques, simulations réalisées par Rémi Munier et Edouard Pouillier à EDF R&D. L'objectif, ici, est d'identifier des couples profondeur d'oxydation/contrainte locale critiques conduisant à la fissuration des joints de grains oxydés.

### I) Présentation du modèle local de Corrosion Sous Contrainte

Le modèle de CSC de l'alliage base nickel 182 est construit sur le principe suivant : les joints de grains du matériau s'oxydent lorsqu'ils sont exposés au milieu primaire REP, ce qui a pour effet d'abaisser leur résistance à la rupture. Ceux-ci sont alors susceptibles de fissurer si la profondeur de pénétration de l'oxyde et le niveau de contrainte locale sont suffisamment élevés.

Les travaux de la littérature ont mis en évidence une fissuration préférentielle des joints généraux fortement désorientés [13-16] soumis à une sollicitation mécanique normale au plan des joints [19, 77]. Ces paramètres ne sont toutefois pas pris en compte dans notre proposition. Le principe du modèle local de la CSC est représenté sur la Figure 149.

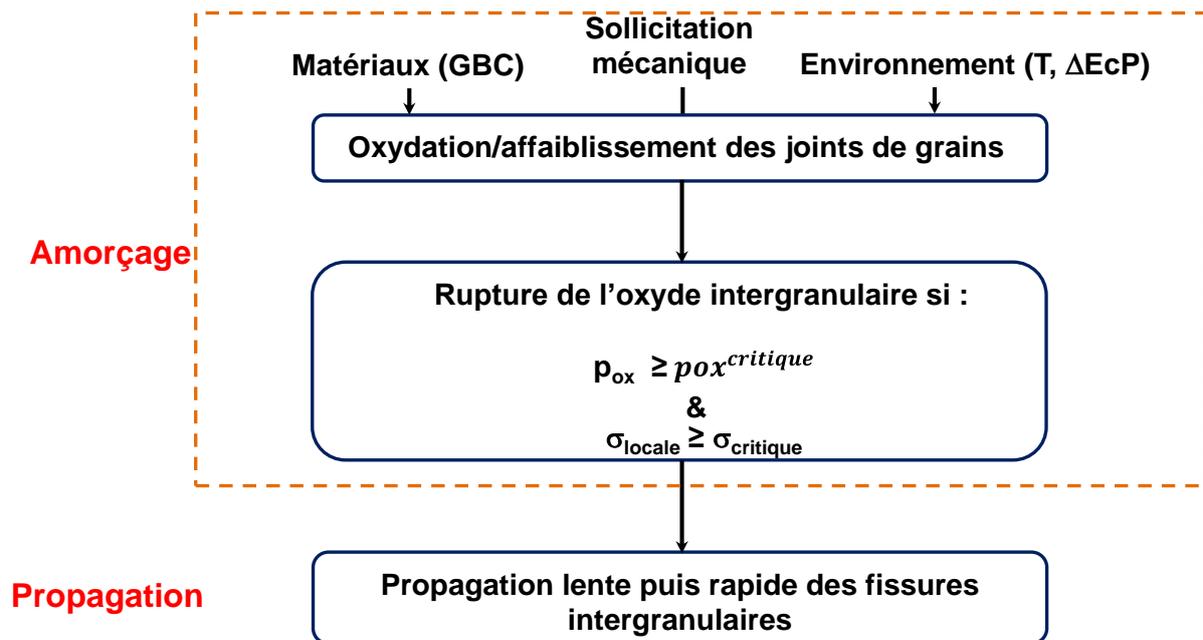


Figure 149 – Schéma de principe des étapes du modèle local de CSC

Dans ce schéma, l'amorçage d'une fissure intergranulaire en milieu primaire REP est très clairement défini par le couplage entre une profondeur d'oxydation et une contrainte locale critique. Une fois une fissure amorcée, son extension suit un régime de propagation lente puis rapide tel que défini par Staehle [4].

### 1) Fonctionnement du modèle local de CSC

Le modèle utilise la base de données expérimentale des essais de CSC réalisés par EDF. La température, la contrainte macroscopique appliquée, la durée de l'essai et le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome sont utilisés comme données d'entrée. Le modèle permet de simuler chaque essai de la base de données expérimentale en calculant le temps nécessaire pour atteindre la profondeur maximale observée sur coupe transverse après essai.

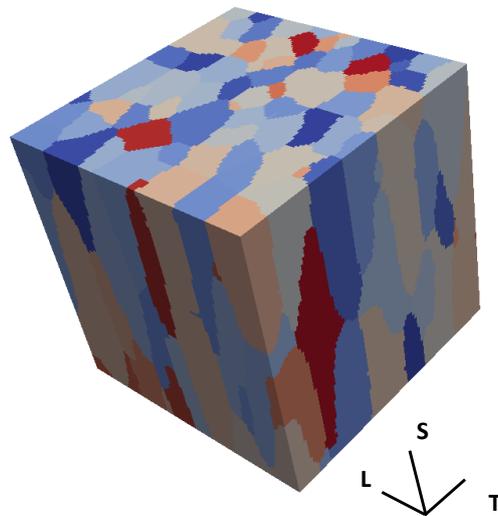
#### Précipitation des carbures de chrome le long des joints de grains :

Le modèle considère une population de « i » joints de grains constitués de plusieurs phases (teneur nominale en chrome, carbures de chrome et portions de joint appauvries en chrome) qui sont réparties aléatoirement le long du i<sup>ème</sup> joint de grains considéré en respectant la proportion de carbures indiquée par le taux de couverture donné. Comme pour le modèle d'oxydation, les tailles sont identiques pour tous les carbures et les portions de joints appauvries en chrome. Dans la suite,  $i = 100000$ .

#### Contrainte normale aux joints de grains :

Une loi élasto-viscoplastique cristalline, présentée en [Annexe VII](#) a été identifiée par EDF R&D pour l'alliage 182. Les paramètres de la loi identifiée ont été utilisés pour réaliser des simulations numériques 3D par éléments finis sous Code\_Aster sur un agrégat synthétique à 200 grains colonnaires (Figure 150) et tenant compte de la texture <001> observée afin de prendre en considération l'anisotropie morphologique et cristallographique de la microstructure. Les éléments utilisés sont des tétraèdres linéaires, il y a 150000 nœuds dans l'agrégat soit 450000 degrés de liberté et la taille de maille est d'environ 2,5 μm. Cette dernière est environ 40 fois plus petite que la taille des

grains dans le plan TL (de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ ) et 800 fois plus petite que la taille des grains dans le plan TS (de l'ordre de quelques mm).



**Figure 150 – Agrégat polycristallin sans mailles (grains)**

Un essai de traction en déplacement imposé suivant l'axe T de la soudure jusqu'à un allongement de 7 % a ensuite été simulé afin de reproduire les essais expérimentaux du chapitre rupture des joints de grains oxydés. La Figure 151 donne la distribution des déformations principales obtenues après la simulation. Si la valeur moyenne est bien celle attendue, car imposée, la distribution permet de quantifier d'un point de vue statistique, les hétérogénéités localement rencontrées. La Figure 152, quant à elle, représente la distribution duale, à savoir la distribution de la contrainte équivalente de von Mises au sein de l'agrégat. D'après cette distribution, qui sera assimilée à une distribution Gaussienne, il ressort que le niveau de contrainte moyen est de 560 MPa et l'écart type (sd) est évalué à 0,25. Ces hétérogénéités de contrainte observées à l'échelle du point de Gauss, sont la conséquence d'une propension à une hétérogénéité de déformation entre les éléments constitutifs de la microstructure, notamment due à un effet de l'orientation cristalline et localisées au niveau des joints de grains.

Un niveau de contrainte local (nommé  $\sigma_{\text{local}}^i$ ) est alors attribué à chaque joint de grains de la population i simulée précédemment.  $\sigma_{\text{local}}^i$  est tiré aléatoirement à partir de la Gaussienne de la distribution des contraintes de von Mises qui suit une densité de probabilité f, centrée sur la contrainte macroscopique de l'essai ( $\bar{\sigma}$ ) et qui est définie par la relation de l'Équation 29.

$$f(\sigma) = \frac{1}{sd * \sqrt{2\pi}} * \exp\left(-\frac{1}{2} * \left(\frac{\sigma - \bar{\sigma}}{sd}\right)^2\right) \quad \text{Équation 29}$$

Dans la relation de l'Équation 29, sd représente l'écart-type de la Gaussienne [129] et  $\sigma$  est tiré dans l'intervalle  $\bar{\sigma} +/ - 0,25 * \bar{\sigma}$ .

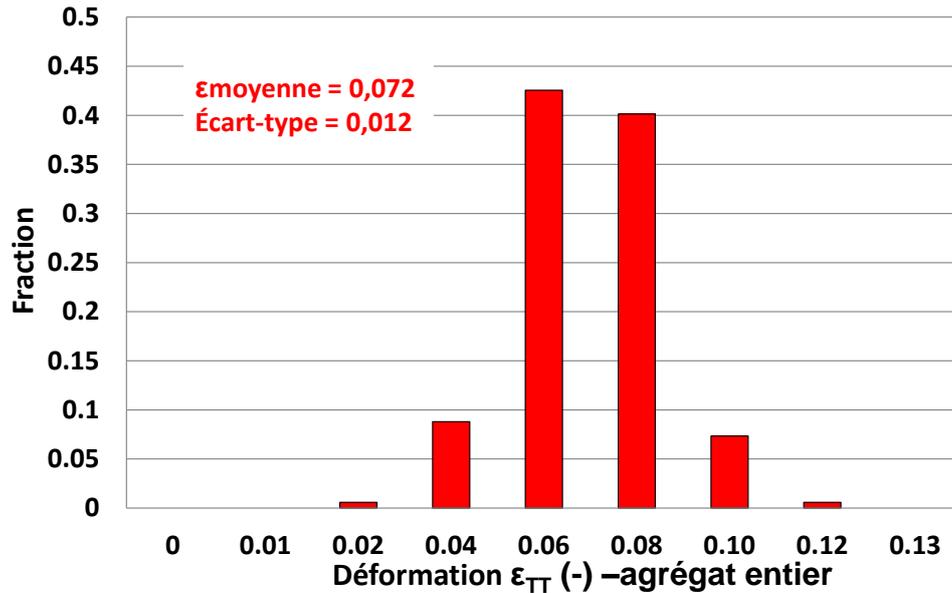


Figure 151 – Distribution de la composante principale ( $\epsilon_{II}$ ) du champ de déformation au sein de l'agrégat

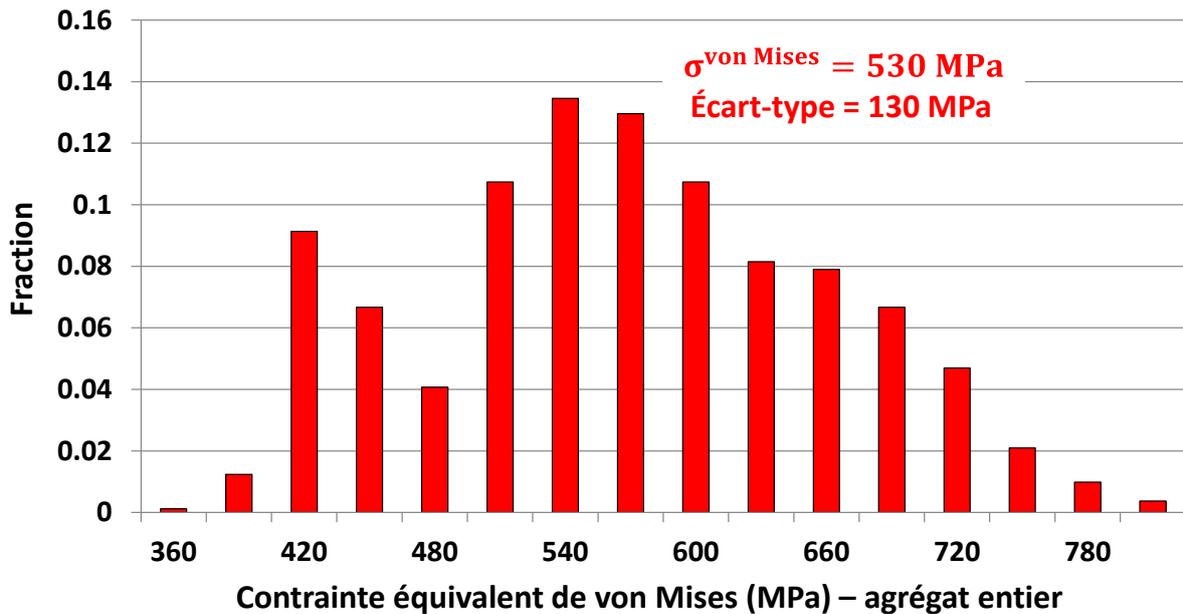
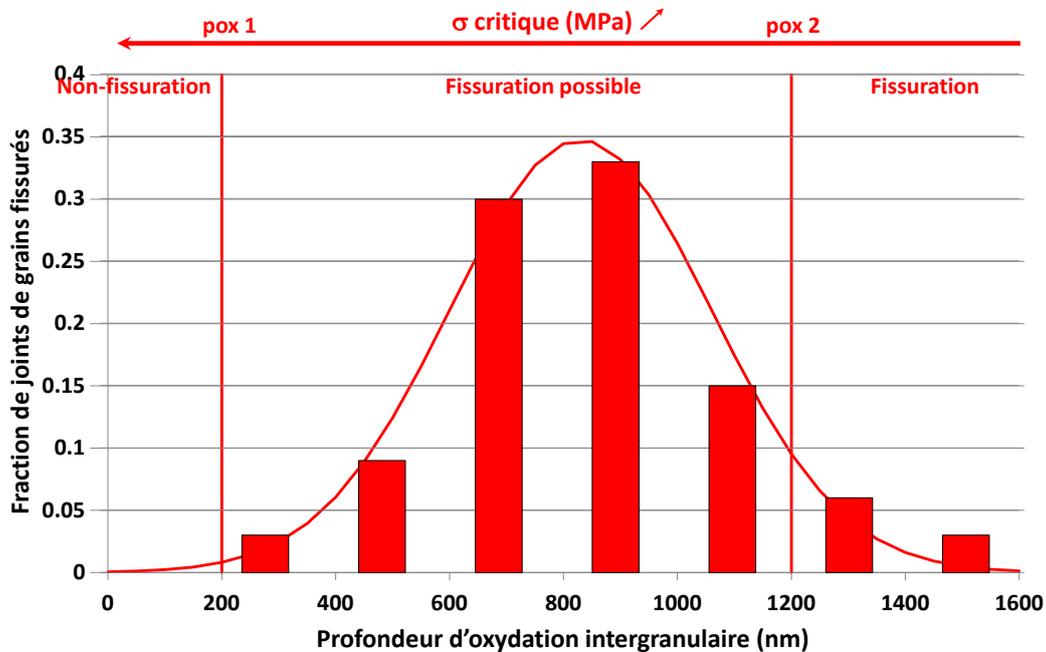


Figure 152 – Distribution des contraintes équivalentes de von Mises aux points de Gauss de l'agrégat

Identification des critères d'amorçage des fissures :

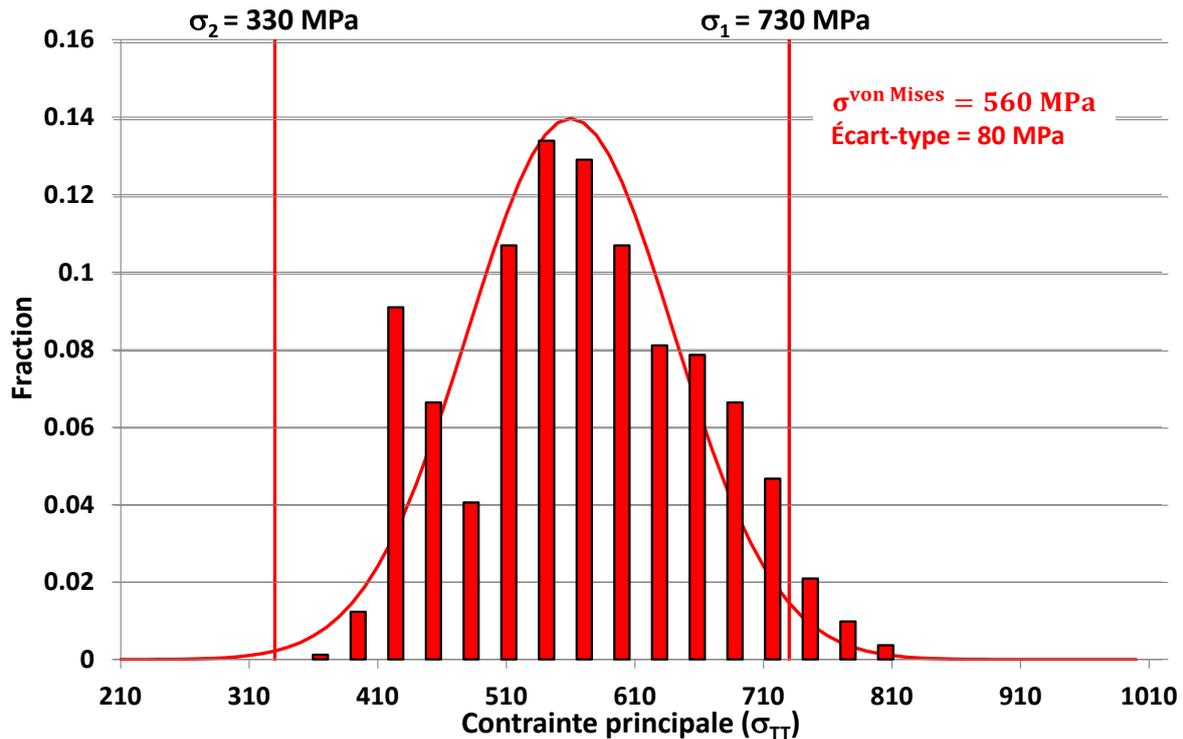
Les précédents résultats semblent indiquer que la fissuration intergranulaire est fortement dépendante du couple (profondeur d'oxydation intergranulaire/ $\sigma$ ). En effet, pour des profondeurs d'oxydation trop faibles (< 200 nm), les joints ne fissurent pas quelle que soit la sollicitation mécanique appliquée. Inversement, pour des profondeurs d'oxydation supérieures à 1200 nm, il semble que la mise en tension de l'éprouvette rende possible la fissuration.

Afin de déterminer les valeurs de  $\sigma$  critiques correspondant aux profondeurs d'oxydation 200 nm et 1200 nm déterminées dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#), la distribution des profondeurs d'oxydation des joints fissurés rapportée sur la Figure 153 (issue de la Figure 91 du chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)) a été analysée au regard de la distribution des niveaux de contraintes aux joints de grains issue de la simulation de l'essai de traction sur agrégat polycristallin (voir [Annexe VII](#)).



**Figure 153 – Distribution de la profondeur d'oxydation le long des joints de grains fissurés pour une  $\sigma_{moyenne}$  de 560 MPa – oxydation de 1000 h en milieu primaire REP à 360°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H<sub>2</sub>O**

Sur la Figure 153, les lignes rouges verticales placées à 200 nm et 1200 nm respectivement permettent d'identifier les critères retenus comme seuil de non fissuration et de fissuration des joints de grains oxydés. A ces critères, sont associées des aires sous la courbe valant respectivement 0,04 (pox 1) et 0,16 (pox 2). L'identification des niveaux de contrainte locaux associés à ces profondeurs, repose sur le fait que, pour une aire sous la courbe équivalente, à la profondeur plus faible (pox 1) correspond le niveau de chargement le plus élevé ( $\sigma_1$ ), et réciproquement, pour la profondeur la plus élevée correspond le niveau de contrainte le plus faible ( $\sigma_2$ ). Soit comme représenté sur la Figure 154,  $\sigma_1$  est égale à 730 MPa et  $\sigma_2$  à 330 MPa.



**Figure 154 – Distribution des contraintes équivalentes de von Mises sur l'agrégat – l'axe de traction suivant T est perpendiculaire aux joints de grains dans la simulation**

De ce qui précède, nous en déduisons que le critère de rupture des joints de grains peut être défini par une profondeur d'oxydation intergranulaire supérieure ou égale à 200 nm et un niveau de contrainte local supérieur ou égal à 730 MPa.

#### Propagation des fissures intergranulaires :

Lorsque les critères de profondeur d'oxydation et de contrainte locale sont tous deux atteints, une fissure de CSC peut alors s'amorcer. Il nous faut donc mettre en œuvre un modèle de propagation de fissures. Afin d'assurer que l'extension des fissures suit bien un régime de propagation lente puis rapide (avec des tailles de fissures qui évoluent entre quelques centaines de nm et quelques mm), une loi décrite par l'Équation 30 a été récemment identifiée par EDF R&D dans le cadre du développement du modèle local [130].

$$\frac{da}{dt} = \frac{A_0 * K^n}{(1 + \exp(-\lambda * (K - K_0)))} * \exp\left(-\frac{Q}{R * T}\right) \quad \text{Équation 30}$$

Dans l'Équation 30,  $\frac{da}{dt}$  correspond à la vitesse d'extension des fissures. Celle-ci dépend du facteur d'intensité de contraintes  $K$ , de l'énergie d'activation de la propagation des fissures de CSC,  $Q$ , égale à 130 kJ/mol [36] pour les alliages base nickel, de la constante des gaz parfaits  $R$  égale à 8,314 K.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et de la température  $T$  exprimée en K.

Les variables  $A_0$ ,  $K_0$ ,  $\lambda$  et  $n$  sont des paramètres de la loi de propagation du modèle local de CSC, la valeur de  $K_0 = 9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  qui a été retenue par EDF R&D sur les alliages 600 et 182 [131] a été conservée. De plus, le facteur d'intensité de contrainte (nommé  $K$ ) est calculé, en première approximation, par la relation donnée dans l'Équation 31 [132].

$$K = 1,12 * \sigma * \sqrt{\pi * p} \quad \text{Équation 31}$$

Cette expression est valable pour une fissure latérale de géométrie simple sollicitée en mode I dans un milieu semi-infini. Dans l'Équation 31,  $\sigma$  correspond au niveau de contrainte du joint de grains, exprimé en MPa et  $p$  est la profondeur de la fissure en m.

## 2) Identification des paramètres de la loi de propagation

Le modèle local de CSC est donc dépendant d'un grand nombre de paramètres. L'écart-type (nommé  $\sigma_d$ ) associé à la contrainte moyenne et les couples profondeur d'oxydation/contrainte locale critiques ont été identifiés à partir d'observations et de simulations. Les paramètres de la loi de propagation sont, quant à eux, identifiés manuellement à partir des résultats d'essais de CSC en chargement constant (présentés dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#)) et dont les principaux résultats sont donnés dans le Tableau 35.

Tous ces essais ont été réalisés pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H<sub>2</sub>O. Les différentes conditions de température entraînent une variation du  $\Delta E_{cP}$  comprise entre 10 mV pour les essais à 360°C et 30 mV pour les essais à 325/330°C. Bien qu'on puisse supposer que cette variation du  $\Delta E_{cP}$  induise un effet sur l'amorçage et la propagation de la CSC, ce dernier n'est pas pris en compte par le modèle de CSC actuel.

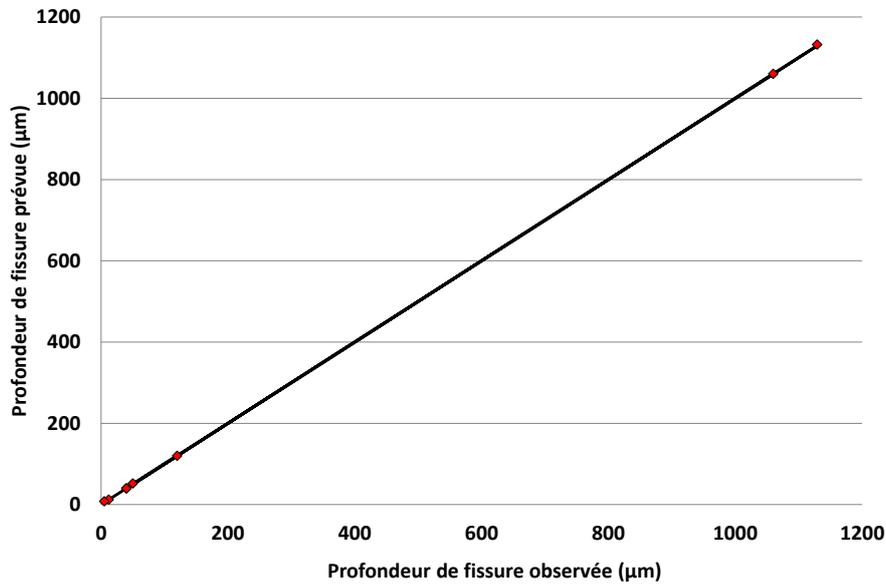
**Tableau 35 – Base de données d'essais de CSC en charge constante sur la soudure D1054 [71]**

N° essai	T (°C)	$\sigma$ (MPa)	Durée (h)	Profondeur de fissuration max ( $\mu\text{m}$ )
1	325	520	210	5
2	330	660	740	1129
3	330	450	5340	40
4	330	400	13460	0
5	350	350	23770	1060
6	360	390	720	0
7	360	590	1000	120
8	360	450	5200	50
9	360	400	8630	0
10	360	380	12930	40
11	360	450	190	12

La majorité de ces essais sont issus de précédentes études menées à EDF R&D [101]. Seuls les essais 7 et 8 ont été réalisés au cours de cette thèse en suivant la démarche détaillée en [Annexe VIII](#). Les valeurs du Tableau 35 ont été utilisées comme données d'entrée du modèle local de CSC. Tous les essais ont été effectués sur la soudure D1054. Nous avons indiqué un taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome de 0,2 en accord avec ce qui a été déterminé sur ce moule de soudure dans le chapitre [matériaux](#).

Les résultats des simulations vont être confrontés aux résultats expérimentaux pour différentes valeurs de  $A_0$ ,  $\lambda$  et  $n$ . Etant donné la valeur de contrainte critique de 730 MPa, un tirage sur une population de 100000 joints de grains est nécessaire afin de garantir l'amorçage des fissures de CSC, notamment pour les données expérimentales du Tableau 35 pour lesquelles le niveau de contrainte moyen est inférieur à 390 MPa. En effet, pour une population de joints de grains plus faible, le modèle de CSC actuel, ne permet pas l'amorçage sur les essais 5 et 10 car la probabilité d'occurrence d'un niveau de contrainte de 730 MPa dans la Gaussienne suivant la relation l'Équation 29 pour des contraintes moyennes respectives de 350 MPa et 380 MPa est très faible.

Seuls 8 points expérimentaux sont reportés sur la Figure 155 et nous nous sommes assurés que la profondeur de fissuration atteinte par le modèle est identique à la profondeur de fissuration maximale observée, pour tous les jeux de paramètres testés.

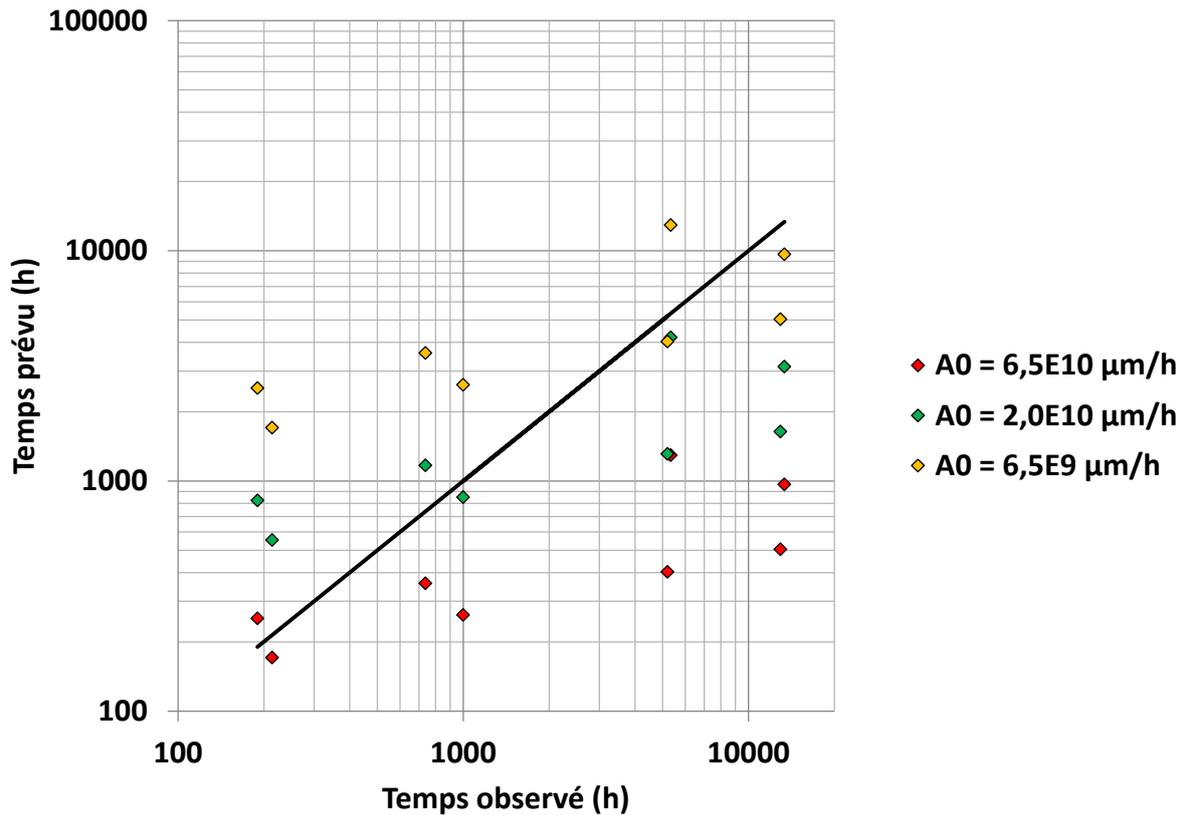


**Figure 155 – Comparaison des profondeurs de fissuration observées et prévues**

La Figure 155 permet de visualiser les deux cas de figure principalement observés dans la base d'essais actuelle. Les profondeurs de fissuration évaluées à l'issue des essais sont soit très courtes (< 100 µm) soit très longues (> 1 mm). La profondeur de fissuration à atteindre, étant un paramètre fixé dans le modèle, il est normal que la correspondance soit parfaite entre observation et simulation.

Effet des paramètres  $A_0$ ,  $n$  et  $\lambda$  :

Sur la Figure 156 sont confrontés les temps à l'amorçage prévus et observés pour les 8 essais pour lesquels des fissures de CSC ont été observées. La droite correspond à l'équivalence simulation/expérimental.



**Figure 156 – Comparaison des temps observés et prévus pour différentes valeurs de  $A_0$  ( $n = 0,5$  ;  $\lambda = 0,5$  ;  $p_{ox} c = 200$  nm ;  $\sigma c = 730$  MPa ;  $sd = 0,25$  MPa)**

Pour une valeur de  $A_0$  égale à  $6,5 \cdot 10^{10}$   $\mu\text{m/h}$ , la majorité des temps prévus sont en dessous des temps observés. Cette configuration a été privilégiée, car conservatrice dans une approche ingénierie, lors de l'identification des paramètres.

Des simulations réalisées pour différentes valeurs de  $n$  et  $\lambda$  ont mis en évidence une augmentation du temps à fissuration prévu avec une diminution de  $n$  et une augmentation de  $\lambda$  (voir [Annexe IX](#)).

Les valeurs de  $p_{ox}^{critique}$ ,  $\sigma_{critique}$ ,  $A_0$ ,  $K_0$ ,  $\lambda$ ,  $n$  et  $sd$  utilisées dans le modèle local de CSC sont rapportées dans le Tableau 36.

**Tableau 36 – Synthèse des paramètres retenus pour le modèle de CSC**

Paramètre	Valeur
$p_{ox}^{critique}$	200 nm
$\sigma_{critique}$	730 MPa
$A_0$	$2,0 \cdot 10^{10}$ $\mu\text{m/h}$
$K_0$	$9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$
$\lambda$	0,7
$n$	2,0
$sd$	0,25 MPa

## II) Résultats du modèle local de CSC

### 1) Confrontation entre les résultats de la simulation et les observations

Les résultats des simulations réalisées avec le jeu de paramètres du Tableau 36 sont rapportés sur la Figure 157. Ceux-ci sont tracés en fonction des temps à fissuration observés.

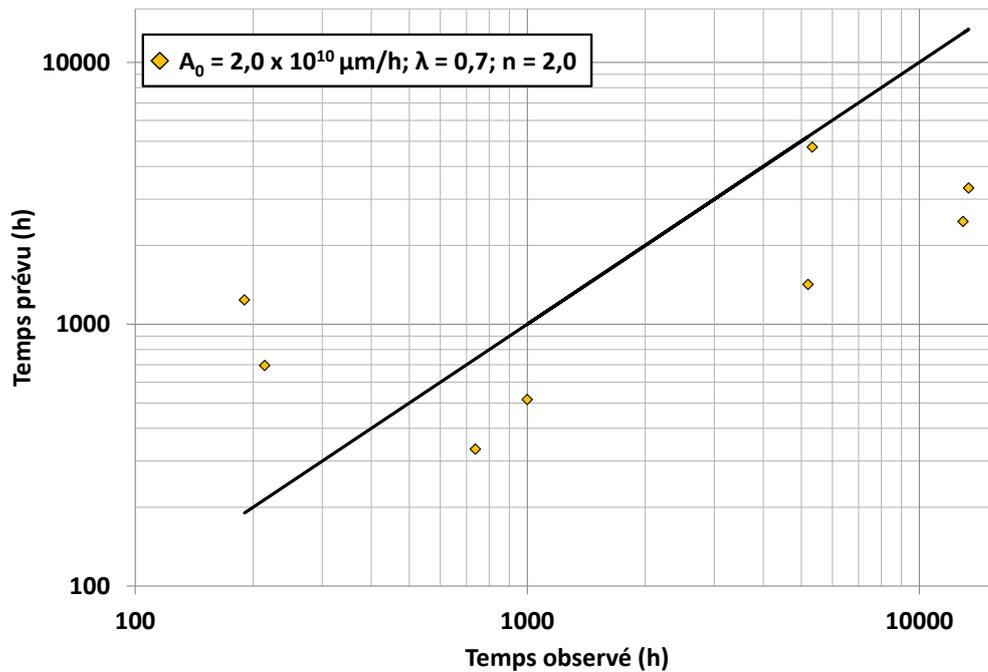
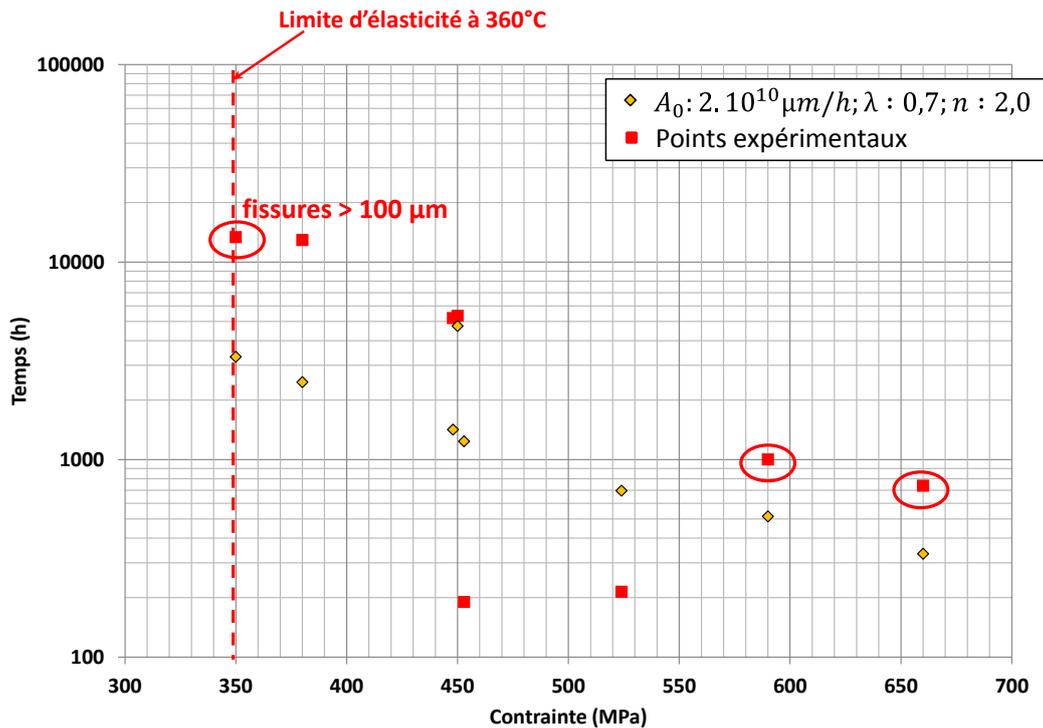


Figure 157 - Comparaison des temps observés et prévus pour les paramètres suivants :  $\rho_{ox} c = 200 \text{ nm}$ ;  $\sigma c = 730 \text{ MPa}$ ;  $s_d = 0,25 \text{ MPa}$ ;  $A_0 = 2,0 \cdot 10^{10} \mu\text{m/h}$ ;  $n = 2$  et  $\lambda = 0,7$



**Figure 158 – Evolution du temps à fissuration observé et prévu en fonction de la contrainte macroscopique appliquée, pour des températures de 330°C, 350°C et 360°C (voir couples  $\sigma/T$  en Tableau 35) et pour les paramètres :  $\rho c = 200$  nm;  $\sigma c = 730$  MPa ;  $sd = 0,25$  MPa ;  $A_0 = 2,0 \cdot 10^{10}$   $\mu\text{m}/\text{h}$  ;  $n = 2$  et  $\lambda = 0,7$**

Sur la Figure 157, pour le jeu de paramètres représenté, les résultats présentent des écarts aux temps à fissuration expérimentaux qui varient entre 400 h et 10000 h. Mis à part pour les essais de quelques centaines d'heures, les temps à fissuration simulés restent inférieurs à ceux observés.

La Figure 158 apporte une information sur le niveau de contrainte macroscopique appliquée lors de chaque essai. Les carrés rouges correspondent aux données expérimentales, les points entourés en rouge présentent des fissures dont la profondeur dépasse 100  $\mu\text{m}$ .

Ces données mettent en exergue une forte dispersion expérimentale des temps à fissuration observés pour les points situés dans une gamme de contrainte macroscopique comprise entre 450 et 550 MPa. L'écart entre simulations et essais est le plus important pour des niveaux de contrainte très faibles (proches de la limite d'élasticité à 360°C) et diminue lorsque la contrainte macroscopique appliquée augmente.

Ceci pourrait provenir d'une sous-estimation de la vitesse de propagation des fissures de CSC pour des faibles niveaux de contrainte. D'après l'Équation 30, cette vitesse varie en  $\frac{K^n}{(1+\exp(-\lambda(K-K_0)))}$  sachant que le facteur d'intensité des contraintes est lui-même proportionnel à la contrainte macroscopique appliquée. Par le passé, les études de propagation ont été consacrées à l'identification de courbes enveloppe pour des valeurs de  $K$  supérieures ou égales à  $9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  [133]. Il se peut que ces lois ne soient plus adaptées pour des facteurs d'intensité de contraintes inférieurs à  $9 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  ce qui pourrait expliquer la sous-estimation des temps à fissuration simulés pour des niveaux de contrainte faibles et élevés.

## 2) Apports et voies de développement du modèle local de Corrosion Sous Contrainte

### Apports du modèle local de CSC :

Le modèle local de CSC qui est présenté dans ce chapitre apporte une dimension statistique à la prévision des temps à fissuration.

En effet, le modèle simule l'oxydation intergranulaire de 100000 joints de grains sur lesquels sont disposés aléatoirement des carbures de chrome en respectant une proportion de carbures représentative du matériau. De plus, pour chaque joint de grains, un niveau de contrainte local est tiré aléatoirement dans une Gaussienne centrée sur le niveau de contrainte macroscopique.

Dans ce modèle, l'amorçage d'une fissure de CSC est défini par le couplage entre une profondeur d'oxydation et une contrainte à rupture de l'oxyde intergranulaire. La corrélation entre fissuration et profondeur d'oxydation qui a été proposée dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) a mis en évidence une multiplicité de couple profondeur d'oxydation/ $\sigma$  pouvant conduire à la fissuration intergranulaire. Toutefois, nous utilisons actuellement dans notre modèle un critère établi sur la base d'un seul de ces couples, ce qui peut poser problème lorsque le niveau de contrainte moyen est trop faible.

Par la suite, la cinétique de propagation des fissures de CSC suit une loi sigmoïde qui fait le lien entre les fissures de quelques centaines de nanomètres et celles supérieures à 1 mm. Cette loi qui a été identifiée sur l'alliage 182 par EDF R&D [130] reproduit les régimes de propagation lente puis rapide.

Ce chaînage entre amorçage et propagation qui est proposé par le modèle local constitue un apport significatif par rapport au modèle des indices qui a été défini dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), puisqu'il permet de prévoir le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissure. Dans le modèle des indices, cette donnée était inconnue, celui-ci indiquant uniquement lorsque le critère d'amorçage était atteint (profondeur de fissure imposée).

Au même titre que le modèle d'oxydation intergranulaire, le modèle local de CSC pourra être utilisé pour définir les conditions expérimentales des futurs essais à réaliser pour améliorer l'identification des différents paramètres. En effet, la base expérimentale utilisée pour vérifier la validité des résultats fournis par la simulation pourrait être enrichie.

### Voies de développement du modèle local de CSC :

Le modèle local de CSC fait appel à de nombreuses lois (oxydation intergranulaire, plasticité cristalline, propagation lente puis rapide) ou critères (rupture des joints de grains oxydés) qui ont été identifiés sur la base des essais et observations disponibles ou réalisés au cours de ce travail. Un certain nombre de choix et d'hypothèses simplificatrices ont dû être réalisés, comme par exemple l'identification des paramètres des différentes phases du modèle d'oxydation. Le développement de l'identification de ces comportements locaux sera poursuivi en enrichissant la base expérimentale à disposition (identification de la cinétique d'oxydation d'un joint de grains) et en intégrant de nouveaux effets comme celui de la teneur en chrome dans le modèle d'oxydation ou en identifiant les paramètres d'une loi de plasticité cristalline permettant de simuler un trajet de chargement complexe.

Un des développements du modèle pourrait consister en une évolution du critère d'amorçage. En effet, actuellement il y a amorçage si une profondeur d'oxydation critique de 200 nm et une contrainte critique de 730 MPa sont atteintes. De fait, une population d'au moins 100000 joints est nécessaire à l'amorçage des fissures de CSC compte-tenu de la faible probabilité d'occurrence de cette contrainte critique pour des niveaux de contrainte moyens inférieurs à 390 MPa. Ce grand nombre de joints à générer est coûteux en temps de calculs, ce qui n'est pas viable si l'on souhaite utiliser ce code sur un composant. Une évolution du critère d'amorçage serait nécessaire et consisterait à raisonner en

ténacité, ce qui permettrait de raisonner sur une seule grandeur et de réduire significativement le nombre de joints à générer ( $i = 1000$ ). Ainsi pour un niveau de contrainte local donné, le temps à l'amorçage des fissures de CSC correspondrait au temps requis pour que la profondeur d'oxydation du joint soit telle que la ténacité critique est atteinte, la loi de propagation lente puis rapide prendrait ensuite le relais.

Pour des essais de CSC menés à  $\Delta EcP_{Ni/NiO}$  compris entre 10 et 30 mV, la Figure 158 met en évidence un manque de points expérimentaux pour des faibles niveaux de contrainte ( $\leq 400$  MPa) qui conduit à une sous-estimation du temps à fissuration prévu par le modèle local dans cette gamme de sollicitations. L'étude de la propagation pour des faibles niveaux de  $K$  ( $< 9$  MPa. $\sqrt{m}$ ) [102] pourrait conforter l'identification de la loi de transition entre amorçage et propagation rapide des fissures de CSC et améliorer les prévisions du modèle pour des faibles valeurs de  $\sigma$ .

Pour des niveaux de contrainte compris entre 450 et 550 MPa, la base expérimentale actuelle met en évidence une dispersion significative (plusieurs milliers d'heures) des temps à fissuration observés. Les températures (330°C et 360°C) ainsi que les profondeurs de fissuration maximales (entre 12  $\mu m$  et 50  $\mu m$ ) n'étant pas identiques entre tous ces essais, il n'est pas facile de comprendre l'origine exacte de cette dispersion. D'autres essais de CSC seraient nécessaires dans cette gamme de niveaux de contrainte pour valider la tendance observée entre temps à fissuration et contrainte appliquée. De plus, disposer d'une base expérimentale plus étoffée serait bénéfique à la validation du modèle local de CSC.

Des programmes expérimentaux sont en cours à EDF R&D pour évaluer l'effet de la teneur en hydrogène dissous sur l'amorçage de la CSC. Il serait nécessaire de confirmer les tendances observées par Rios [66] sur l'alliage 600 en faisant des essais pour des surpressions d'hydrogène faibles (3 cc d' $H_2$ /kg d' $H_2O$ ) et proches de l'équilibre Ni/NiO. Cela nécessiterait de prendre en compte l'effet du  $\Delta EcP$  dans la simulation de la CSC, effet qui a déjà été étudié pour la propagation rapide des fissures de CSC [61, 63, 128] (valeurs de  $K$  élevées). Afin d'identifier la variation de la propagation suivant une loi de type sigmoïde avec l'écart au potentiel Ni/NiO, des essais spécifiques seraient nécessaires.



## Discussion - Synthèse

L'objectif de cette thèse était de proposer un modèle local de la Corrosion Sous Contrainte (CSC) dans les soudures en alliages base nickel 182 et 82 exposées au milieu primaire représentatif des Réacteurs à Eau sous Pression (REP).

Comme cela a été présenté dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), la CSC est un mécanisme complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres susceptibles d'interagir entre eux. De fait, il est difficile de réellement hiérarchiser l'impact de ces paramètres sur la fissuration par corrosion sous contrainte. Par ailleurs, assez peu de données de la littérature quantifient réellement ces effets.

Les études sur l'amorçage et la propagation de la CSC des alliages base nickel ont tout de même mis en évidence le fait que l'augmentation de la teneur en chrome constitue un paramètre de premier ordre, augmentant de manière notable la résistance de ces matériaux à la CSC [34, 36, 131]. Ainsi, dans le parc REP, les composants en alliage 600 ou leurs soudures en alliage 182 sur lesquels ont été mis en évidence des signes de fissuration par CSC ont été remplacés par des alliages à plus fortes teneurs en chrome, respectivement les alliages 690 et 152/52 (pour les métaux déposés). La littérature met également en exergue l'influence de la nature des joints de grains [16] et de l'orientation des joints de grains par rapport à l'axe principal de sollicitation [28] sur la sensibilité à la CSC. Dans les métaux de base en alliage base nickel, la plus grande résistance à la CSC des joints de coïncidence et en particulier des joints de macle a clairement été observée. Cette propriété serait notamment due à une plus grande propension des joints spéciaux à transmettre le glissement intergranulaire et donc à promouvoir une relaxation des contraintes, limitant ainsi les risques de fissuration [40]. A titre de comparaison, les joints de grains généraux fortement désorientés (nommés HAGB pour High Angle Grain Boundaries) sont sensibles à la fissuration par CSC. Alexandreanu [28] a d'ailleurs montré sur cette famille d'alliages que l'amorçage est plus rapide au niveau des HAGB dont la trace est quasi-normale à l'axe de sollicitation. Sur les alliages 600, d'autres études ont, quant à elles, souligné une plus grande résistance à la CSC des matériaux ayant des taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome (nommé GBC pour Grain Boundary Coverage) plus élevés [40] sans toutefois que l'origine de cette amélioration soit clairement identifiée. Deux hypothèses, ont été évoquées. D'une part, la présence des carbures de chrome intergranulaires pourrait favoriser l'émission de dislocations relaxant localement les contraintes [18]; d'autre part, l'oxydation des carbures de chrome conduirait à la formation d'un film de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui serait plus stable et se reformerait plus rapidement que l'oxyde de type spinelle formé sur la matrice base nickel [46, 48]. Bien entendu, le niveau de contrainte joue un rôle. Plusieurs études sur les alliages 182 montrent en effet, une dépendance du temps à l'amorçage des fissures de CSC en  $\sigma^{-7}$  [36, 134] pour un chargement monotone. Par ailleurs, d'après Couvant [74], un chargement complexe pourrait favoriser les concentrations de contraintes aux joints de grains et accélérer l'amorçage des fissures de CSC. Enfin, les travaux de Morton et Attanasio [61, 63, 128] ont mis en évidence l'intérêt de considérer les effets environnementaux via la température et la teneur en hydrogène dissous. En effet, l'amorçage et la propagation de la CSC sont des phénomènes thermiquement activés. De plus, la température joue sur le potentiel d'équilibre (nommé  $E_{cP}$ ) et la teneur en hydrogène dissous modifie l'écart à ce potentiel ( $\Delta E_{cP_{\text{Ni/NiO}}}$ ). Ainsi, l'impact du  $\Delta E_{cP_{\text{Ni/NiO}}}$  sur la propagation des fissures de CSC a été étudié sur l'alliage 82 [67] mettant en évidence une sensibilité maximale pour le potentiel d'équilibre Ni/NiO. Mis à part les travaux de Rios sur l'alliage 600 [66], assez peu d'études portent sur les effets du couple  $(T, H_2)$  sur l'amorçage de la CSC. Le modèle des indices a également été présenté dans le chapitre de synthèse bibliographique, celui-ci prévoit le temps à l'amorçage à partir des paramètres d'essai tels que la température, la contrainte macroscopique appliquée et d'un indice matériau identifié sur le moule de soudure D1054 pour l'alliage 182.

A la lumière des éléments qui ont été présentés, il apparaît que la validité du modèle des indices peut être discutée sur plusieurs points. En effet, celui-ci ne prend en compte que la valeur macroscopique de la contrainte et fait donc abstraction des éventuelles concentrations de contrainte. Ainsi, les effets

de chargement complexe relevés sur les alliages base nickel et pouvant favoriser cette configuration ne sont pas retranscrits. De même, la chimie du milieu primaire et plus particulièrement la teneur en hydrogène dissous n'est pas du tout prise en compte alors qu'elle influence de manière notable l'amorçage et la propagation de la CSC. De plus, les caractéristiques matériaux même si elles ne sont, à l'heure actuelle, qu'identifiées pour une soudure, prennent en compte les effets de précipitation de manière implicite à travers des indices matériaux. Enfin, cette approche macroscopique découple l'amorçage de la propagation et le passage d'un modèle à l'autre nécessite de définir une taille de fissure critique, qui est de 100  $\mu\text{m}$  pour l'alliage 182. Ainsi, le modèle des indices prévoit un temps pour atteindre cette taille de défaut critique mais ne renseigne pas sur la dimension de la fissure.

Les travaux de thèse ont donc concerné l'étude, à l'échelle du grain, de l'amorçage de la CSC dans le but de proposer un modèle local de CSC devant porter sur la dépendance à la fois des variables locales (par exemple le taux de précipitation) mais aussi macroscopiques (température, teneur en hydrogène dissous). En intégrant de manière explicite les paramètres tels que la précipitation intergranulaire des carbures de chrome, le modèle prend en compte les hétérogénéités microstructurales semblables à celles qui ont été mises en évidence dans le chapitre matériaux entre les soudures D1054, D1156 (alliages 182) et D1072 (alliage 82). En effet, les variations des conditions de soudage telles que la vitesse ou l'intensité de soudage peuvent influencer la proportion de joints de grains généraux faiblement désorientés (nommés LAGB). La précipitation semble globalement similaire en termes de types de précipités entre les différentes soudures analysées. Toutefois, l'analyse fine de la précipitation intergranulaire a mis en évidence des taux de couverture très différents entre ces trois matériaux. Ce paramètre peut notamment être affecté par la teneur en carbone du moule comme en atteste la différence de GBC entre les soudures D1054 et D1072 toutes deux dans un état brut de soudage (BS) et présentant des teneurs en carbone respectives de 0,025 et 0,005 % en masse. De plus, les analyses de ces soudures ont montré une précipitation hétérogène entre les différents types de grains (plus élevée le long des LAGB par rapport aux HAGB). Il semble par ailleurs, que le traitement thermique de détensionnement (nommé TTD) à 610°C pendant 6 à 10 h, réalisé sur la soudure D1156 favorise la précipitation des carbures intergranulaires dans une soudure présentant une teneur en carbone suffisante ( $> 0,025$  % mass.) puisqu'à la lumière des caractérisations réalisées sur ce matériau, le GBC des différents joints de grains ne présente pas de différence notable. Nous rappelons toutefois que ces quantifications n'ont pas été réalisées en dissociant les carbures de niobium (notés NbC) des carbures de chrome, aucune analyse chimique n'ayant été mise en œuvre au cours de ces examens. Il se peut donc que les taux de couverture indiqués prennent en compte les deux types de carbures bien que seuls les carbures de chrome soient identifiés dans la littérature comme ayant un rôle bénéfique sur la CSC.

En analysant ces caractérisations au regard des sensibilités à la CSC, la meilleure résistance de l'alliage 182 repéré D1156 (GBC = 0,5), par rapport au D1054 (GBC = 0,2) pourrait s'expliquer par la précipitation plus importante si on fait l'hypothèse que les précipités sont principalement des carbures de chrome et qu'ils ont bien un effet bénéfique sur la CSC. En revanche, bien que la soudure D1072 dispose d'une très faible précipitation intergranulaire (GBC = 0,1), il est reconnu dans la littérature que l'alliage 82 est plus résistant à la CSC que l'alliage 182 [8, 36]. Ceci pourrait traduire un poids plus important de la teneur en chrome, qui serait alors un facteur de premier ordre dans la résistance à la CSC des soudures en alliages base nickel.

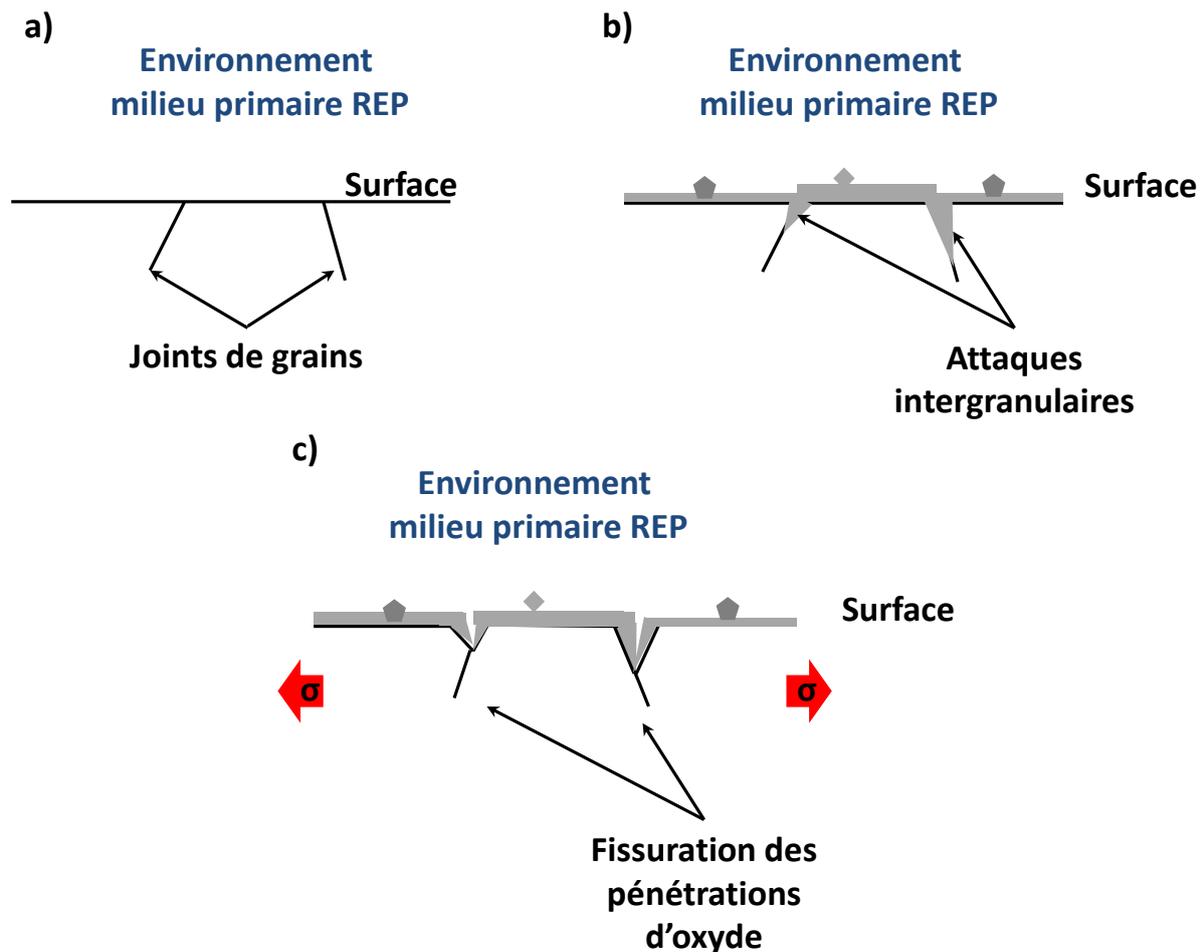
Les effets de nature de joints de grains n'ont pas spécialement été regardés car les caractérisations par EBSD ont mis en évidence des proportions des différents types de joints similaires entre les soudures D1156 et D1054 ne pouvant donc pas expliquer la meilleure résistance de la soudure D1156 à la CSC. Bien que la soudure D1072 présente une forte proportion de LAGB, plus denses en précipités intergranulaires d'après les caractérisations réalisées, le taux de couverture moyen (tous joints confondus) de cette soudure est trop faible pour expliquer à lui seul sa meilleure résistance. Dans tous les cas, les analyses ont révélé une très faible proportion de joints de coïncidence, connus pour être résistants à la CSC.

Tous ces paramètres matériaux peuvent localement influencer la résistance à la CSC en modifiant la propension des joints de grains à s'oxyder. Cette étape constitue une partie essentielle du mécanisme d'amorçage des fissures de CSC.

De plus, la fissuration intergranulaire par CSC étant un phénomène non déterministe, il est également important d'inclure des ingrédients de statistique dans les simulations proposées.

## I) Description de l'amorçage de la CSC

La Figure 159 propose un scénario décrivant l'amorçage des fissures de CSC.



**Figure 159 – Représentation schématique des étapes de la fissuration par Corrosion Sous Contrainte des alliages base nickel**

Comme illustré sur cette figure, le matériau exposé au milieu primaire REP (a) va, après une certaine durée, donner lieu à la formation d'une couche d'oxyde en surface (b). Dans le cas des alliages base nickel, celle-ci est composée d'une couche d'oxyde duplex [135] dont l'épaisseur peut dépendre de l'orientation cristallographique du grain sous-jacent [123]. De plus, la formation de pénétrations d'oxyde intergranulaire est observée [48] sur les alliages 600. En fonction des conditions expérimentales (durée,  $T/H_2$ ), l'oxydation intergranulaire varie entre quelques centaines de nm et plusieurs  $\mu\text{m}$  [48, 136].

L'essai de traction sur une éprouvette en alliage 182 (soudure D1054) oxydée en milieu primaire (cf chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)) a montré que la formation d'une 'nouvelle phase' aux joints de grains peut les fragiliser. Ceux-ci sont alors prompts à la rupture fragile lorsqu'ils sont soumis

à une sollicitation mécanique. Ce mécanisme se rapproche de celui proposé par Scott [137] qui fait l'hypothèse d'une fragilisation des joints de grains du fait de la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de bulles de  $\text{CO}_2$ . La différence majeure avec notre modèle réside dans le fait que nous faisons l'hypothèse que la phase fragile formée ne peut être discontinuée.

A la lumière de l'étude couplée entre oxydation intergranulaire et fissuration (chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#)), il apparaît que la rupture intergranulaire, telle qu'elle est décrite par la Figure 159 (dans laquelle les étapes sont découplées), n'affecte pas l'intégralité des joints de grains. L'analyse des résultats de cet essai sur 55 joints de grains semble mettre en évidence différents domaines dépendant à la fois de la profondeur d'oxydation intergranulaire et du niveau de contrainte local dans lesquels la fissuration des joints de grains peut se produire comme schématisé sur la Figure 160.



**Figure 160 – Représentation schématique des domaines de fissuration et de non-fissuration des joints de grains oxydés**

L'analyse conjointe des distributions de l'oxydation le long des joints fissurés/non fissurés de cette éprouvette et de la distribution des contraintes principales (perpendiculaire au joints de grains) extraites d'une simulation par éléments finis réalisée sur un agrégat polycristallin représentatif des métaux déposés (grains allongés suivant S, orientation cristallographique  $\langle 001 \rangle$  préférentielle suivant cet axe) a permis d'identifier :

- un domaine de non fissuration des joints de grains pour une profondeur d'oxydation qui est strictement inférieure à 200 nm, quel que soit le niveau de contrainte local.
- Un domaine de fissuration possible dans lequel la fissuration et la non-fissuration peuvent être observés. Le cas de fissuration est conditionné par une pénétration d'oxyde aux joints de grains et un niveau de contrainte local suffisants qui sont respectivement supérieurs à 200 nm et 730 MPa.
- Un domaine de fissuration dans lequel tous les joints de grains (HAGB orientés perpendiculairement à l'axe de sollicitation) sont fissurés, ce domaine se situe pour des profondeurs d'oxydation intergranulaires allant au-delà de 1200 nm même pour une contrainte locale inférieure ou égale à 330 MPa. Au cours des travaux de thèse, aucune contrainte seuil en-deçà de laquelle la fissuration n'est plus possible n'a été définie.

La Figure 160 illustre ces domaines.

A l'heure actuelle, nous avons identifié la contrainte à rupture des joints de grains oxydés en considérant la contrainte principale (perpendiculaire aux joints de grains) sur l'agrégat, afin de mieux évaluer la contrainte critique conduisant à la fissuration des joints.

Si l'essai présenté au chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) a permis d'identifier un critère de rupture des joints de grains, celui-ci a également mis en évidence la dispersion des profondeurs d'oxydation intergranulaires ( $\sim 200$  nm) entre plusieurs joints de grains différents. Les analyses « slice-and-view » présentés dans le chapitre [oxydation des alliages base nickel](#), le long de deux joints de grains ont également révélé une certaine dispersion le long d'un même joint de grains (entre 50 et 200 nm).

Ces variations peuvent par exemple résulter d'une nature de joints de grains différente, l'oxydation semble plus modérée le long des LAGB par rapport aux HAGB comme le montre l'analyse des profondeurs d'oxydation présentée dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#). Nous soulignons toutefois que le nombre de joints de type LAGB inspectés est plus réduit que le nombre de HAGB ce qui pourrait influencer la profondeur d'oxydation moyenne évaluée. La dispersion observée le long d'un même joint de grains sur des matériaux peut quant à elle résulter de la présence de carbures de chrome plus ou moins proches de la surface. De plus, sur des matériaux pré-écrouis, la densité de défauts (dislocations) peut varier le long du joint de grains et donc modifier localement la diffusion intergranulaire [138].

## **II) Pénétration de l'oxyde aux joints de grains**

Afin d'identifier une cinétique d'oxydation intergranulaire et de mieux cerner l'effet des différents paramètres locaux (précipitation intergranulaire de carbures de chrome) et macroscopiques (couple T, H<sub>2</sub>) sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains, des études ont été mises en œuvre sur les trois soudures à notre disposition en essayant de découpler au maximum les effets et interactions pour évaluer au mieux l'impact de chaque variable, prise individuellement. Tous les points expérimentaux obtenus par des analyses MEB ou MET sont regroupés sur la Figure 161.

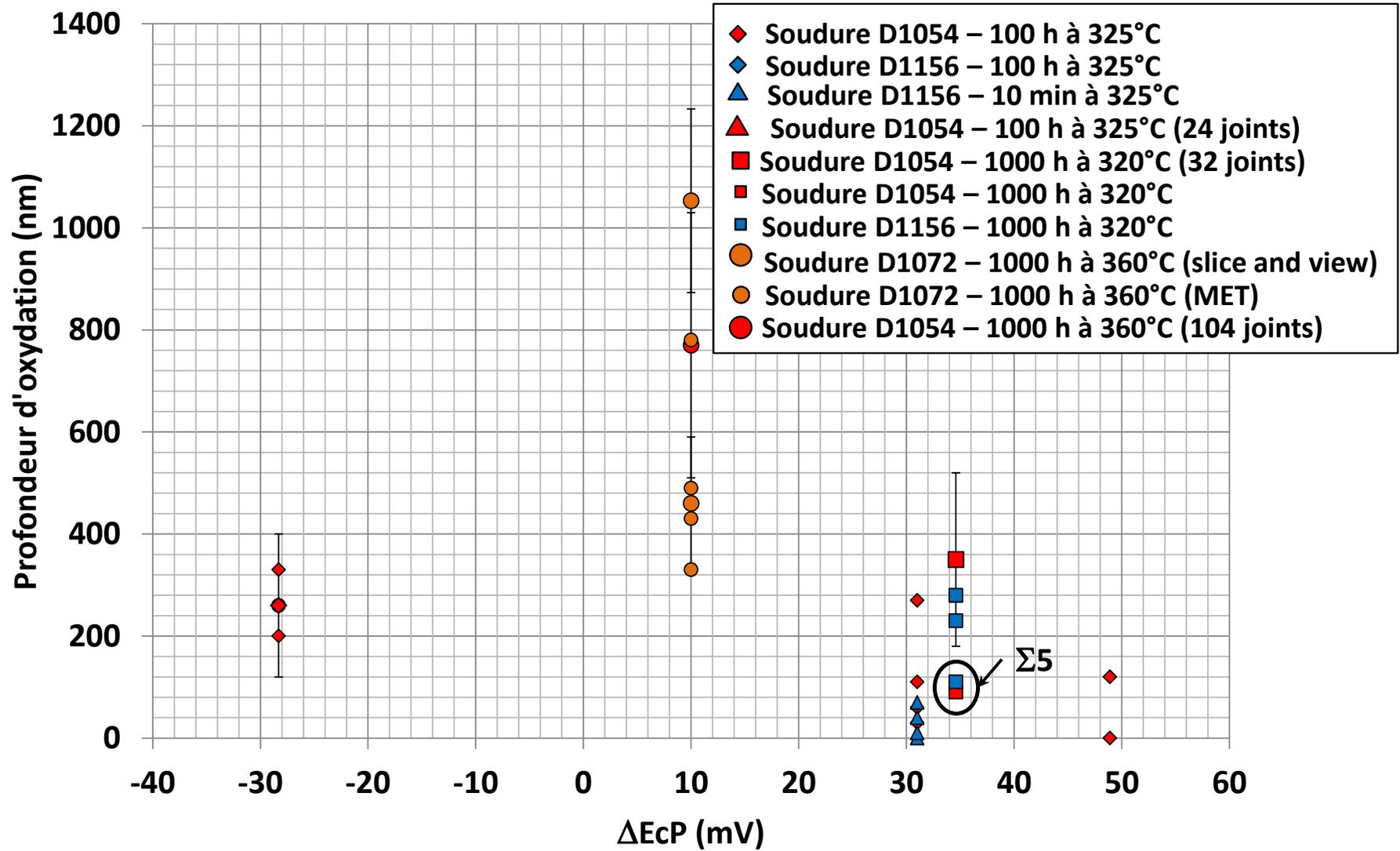


Figure 161 – Synthèse des effets de différents paramètres (précipitation intergranulaire de carbures de chrome, température, teneur en hydrogène dissous, teneur en chrome, écrouissage) sur l'oxydation intergranulaire

A partir des points expérimentaux qui sont présentés sur la Figure 161, l'effet de plusieurs paramètres a pu être quantifié. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 37 où ils sont classés en fonction du facteur multiplicatif sur les valeurs moyennes et maximales de profondeur de pénétrations intergranulaires.

**Tableau 37 – Synthèse des différents paramètres étudiés et quantification de l'effet sur la pénétration d'oxyde intergranulaire**

Effet	Facteur sur la profondeur d'oxydation moyenne (facteur sur les profondeurs d'oxydation maximales)	
Précipitation de carbures de chrome	Durée d'oxydation de 100 h	Facteur 2 (facteur 4)
	Durée d'oxydation de 1000 h	Facteur 2 (facteur 7)
Teneur en chrome	Teneurs comprises en 15 et 21 % mass.	Facteur 1,6 (facteur 5)
Ecrouissage	Hétérogène entre grains adjacents	Facteur 2,5 (facteur 4,5)
H <sub>2</sub>	Teneurs en hydrogène dissous comprises entre 3 et 60 cc/kg d'H <sub>2</sub> O	Facteur 3 (facteur 4)
Température	Températures comprises en 320 et 360°C	Facteur 2 (facteur 2)
Types de joints de grains	LAGB et HAGB	Facteur 1,2 (facteur 1,6)
Ecrouissage	Homogène entre grains adjacents	Facteur 1,3 (facteur 1,5)

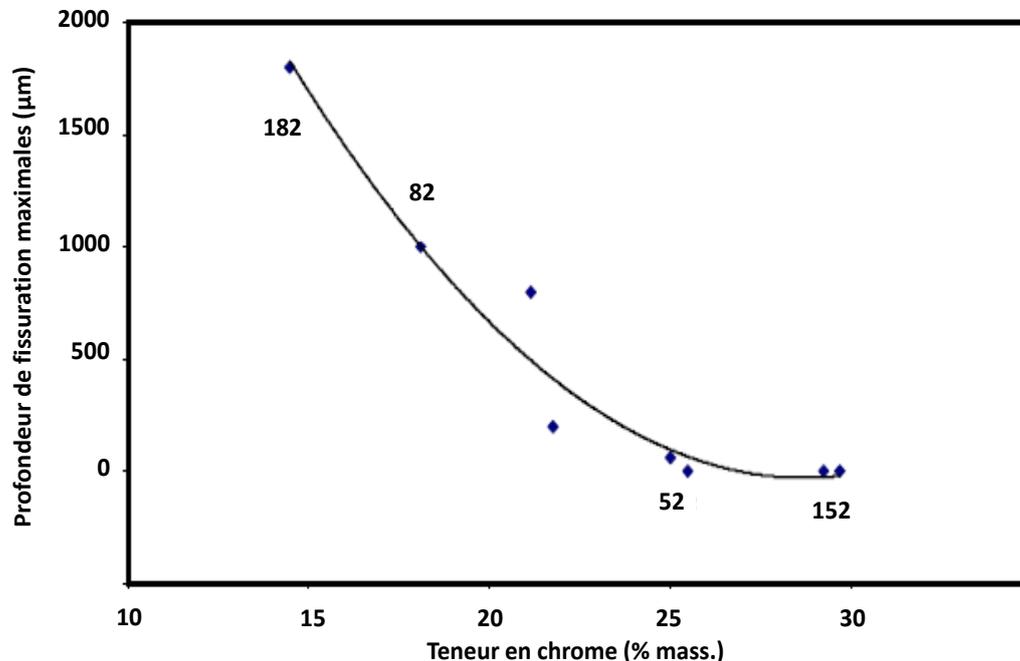
Parmi les effets détaillés dans le Tableau 37, il semble que la précipitation intergranulaire favorise de manière notable la meilleure résistance à l'oxydation des soudures étudiées. En effet, l'arrêt des pénétrations intergranulaires au niveau des carbures de chrome proches de la surface a été observé sur les soudures D1054, D1156 et D1072. De plus, la comparaison des profondeurs d'oxydation évaluées sur la soudure D1054 avec (GBC = 0,2) et sans carbures de chrome met en évidence une oxydation plus importante dans le deuxième cas.

D'après la littérature, l'effet bénéfique de la précipitation intergranulaire sur l'oxydation semble concorder avec la formation d'un oxyde de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposé par Rebak [46]. Cela va également dans le sens d'une meilleure résistance à la CSC des alliages base nickel ayant un taux de couverture élevé [13, 112]. En outre, cette hypothèse justifierait d'ailleurs la meilleure résistance à la CSC de la soudure D1156 qui dispose d'un taux de couverture plus élevé que le D1054 mais également qui apparaît comme présentant une précipitation plus homogène entre les différents types de joints de grains.

Des observations complémentaires seraient à réaliser pour conforter ces hypothèses. La formation d'un film de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> autour des carbures de chrome intergranulaire, qui n'a pas été étudiée au cours de ce travail, mériterait d'être confirmée.

La teneur en chrome est un autre paramètre ayant un fort impact sur la résistance à l'oxydation intergranulaire des alliages base nickel. A une température de 360°C pour une durée d'oxydation de 1000 h, si l'on excepte les points issus de l'analyse du joint de grains #14 qui présente une

hétérogénéité de déformation entre les grains adjacents, toutes les mesures effectuées sur la soudure D1072 (21 % mass. de chrome) présentent des profondeurs de pénétration d'oxyde inférieures à celles évaluées sur la soudure D1054 (15 % mass. de chrome). Cette observation va dans le sens du retour d'expérience international [8] et des essais de laboratoire comme l'illustrent les résultats de Vaillant [139] présentés sur la Figure 162.



**Figure 162 - Profondeur de fissuration maximale en fonction de la teneur en chrome (% mass.) pour différents métaux déposés à base nickel après essai de traction lente ( $\dot{\epsilon} = 5 * 10^{-8} s^{-1}$ ) en milieu primaire REP à 360°C [139]**

Sur la Figure 162, une diminution de la profondeur maximale des fissures de CSC accompagne l'augmentation de la teneur en chrome des soudures testées. On constate également que pour des teneurs en chrome très élevées (avoisinant les 30 % mass.), l'amorçage des fissures n'est pas observé.

Afin de prendre en compte cet effet sur la pénétration d'oxyde intergranulaire, il serait nécessaire de disposer d'une base expérimentale plus étendue réalisée sur plusieurs soudures sans carbures ayant des teneurs en chrome différentes.

Sur la soudure D1072, les analyses MET et slice-and-view des joints de grains #12, #13, #14 et #15 mettent en évidence un effet de l'écroissage sur l'oxydation intergranulaire qui est significatif lorsque la déformation entre les grains voisins est hétérogène. Dans le cas d'une déformation homogène à proximité du joint de grains (#12, #13 et #15), les profondeurs mesurées semblent contenues dans la dispersion (~ 200 nm). Ce résultat serait en bon accord avec les observations de Lozano-Perez [138] sur les aciers inoxydables, qui montrent une profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne équivalente entre un échantillon oxydé et un autre pré-écroui puis oxydé. Du point de vue de la fissuration intergranulaire, les travaux menés par Alexandreanu [28] sur les alliages base nickel semblent toutefois mettre en évidence un effet néfaste des incompatibilités de déformation entre grains voisins sur l'amorçage de fissures de CSC ce qui serait cohérent avec nos résultats. Il est possible qu'une telle configuration engendre une élévation de la contrainte au niveau du plan de joint. L'effet de la présence de nombreuses dislocations proches du plan pourrait accélérer l'oxydation intergranulaire et donc donner lieu à une fissuration par CSC plus rapide. L'impact du pré-écrouissage n'a pas été implémenté au modèle d'oxydation intergranulaire. Pour ce faire, des travaux

supplémentaires devraient être mis en œuvre afin d'identifier un critère permettant de détecter un site pouvant conduire à une incompatibilité de déformation.

Les travaux de West [113] visent à identifier les joints de grains prompts à la fissuration par CSC dans les aciers inoxydables irradiés et ce, à partir d'analyses EBSD. Afin de caractériser la propension à la fissuration, les auteurs considèrent des paramètres tels que la nature du joint, son orientation par rapport à l'axe principal de chargement et les paramètres mécaniques associés tels les facteurs de Schmid et de Taylor. Dans un second temps, des analyses devraient être réalisées sur les matériaux étudiés afin de déterminer la densité des sites favorables à l'incompatibilité de déformation par unité de surface analysée.

La température et la teneur en hydrogène dissous ne peuvent être traités séparément. En effet, la température a un impact sur l'activation thermique mais influence également le potentiel d'équilibre Ni/NiO. La teneur en hydrogène dissous va, quant à elle, déterminer l'écart à ce potentiel d'équilibre (nommé  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ ). Ainsi, à teneur en hydrogène dissous égale, une modification de la température d'essai de 320°C à 360°C va engendrer une variation du  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$  passant de 34,5 mV à 10 mV<sup>4</sup> (cf Figure 161). Cela affecte donc la profondeur d'oxydation intergranulaire, qui suit une fonction exponentielle négative du  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ . Cette tendance est en bon accord avec les données d'amorçage obtenues par Rios sur l'alliage 600 à 360°C [66]. Toutefois, une meilleure statistique (plus de joints de grains inspectés) serait nécessaire pour valider cette dépendance.

D'après les résultats obtenus à 325°C, il semblerait que le passage de 34,5 mV à 10 mV n'ait qu'un effet limité (facteur 1,5) sur la profondeur d'oxydation et n'expliquerait pas le facteur 2 observé sur les profondeurs d'oxydation moyennes et maximales entre 320°C et 360°C. L'activation thermique seule aurait donc un rôle sur l'oxydation intergranulaire. Il serait toutefois nécessaire de réaliser des essais d'oxydation en considérant des couples (T, H<sub>2</sub>) différents permettant d'atteindre des mêmes valeurs de  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ . Pour deux températures différentes et une même valeur de  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ , l'observation de profondeurs d'oxydation différentes confirmerait l'effet de l'activation thermique. Ce type d'essai permettrait également de conforter l'hypothèse que la dépendance de la profondeur d'oxydation en exponentielle négative du  $\Delta E_{cP_{Ni/NiO}}$ , soit transposable à d'autres températures voire d'autres durées d'oxydation.

Le dernier paramètre qui a été étudié dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) est le type de joints de grains. La comparaison entre LAGB et HAGB semble montrer une légère différence entre les deux types de joints de grains en termes de profondeur d'oxydation. De plus, comme nous l'avons vu, l'oxydation intergranulaire peut être affectée par la précipitation de carbures de chrome. Ce type d'analyse devrait donc être mis en œuvre sur des matériaux dépourvus de carbures intergranulaires afin de réellement caractériser l'effet de la nature du joint et s'affranchir ainsi de l'effet de sa nature sur la précipitation. Cette remarque est également vraie pour les joints de coïncidence qui ont été inspectés sur les soudures D1054 et D1156 pour lesquels des carbures de chrome très proches de la surface ont été observés.

---

<sup>4</sup> A des températures de 325°C et 360°C, les valeurs absolues des potentiels d'équilibre sont respectivement de 670 V et 630 V.

### III) Modélisation de l'oxydation intergranulaire

Le modèle d'oxydation intergranulaire qui a été construit au cours de cette étude est présenté dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#), de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été faites. Nous allons les discuter dans cette partie.

#### 1) Hypothèses faites sur la définition de la microstructure

##### Etude de l'influence de la taille caractéristique des carbures et des zones appauvries en Cr :

Les tailles caractéristiques des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome sont indiquées dans les données microstructurales et sont identiques pour tous les joints de grains aléatoires générés par la simulation.

Dans un matériau réel, ces dimensions sont amenées à varier le long d'un même joint de grains. Lors de la quantification des taux de couverture des joints de grains par les carbures, les tailles observées variaient entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres.

Ces simplifications peuvent être discutées au regard des résultats fournis par le tirage aléatoire de 100 joints de grains. Les résultats obtenus avec le jeu de paramètres identifié et qui ont été présentés dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#) montrent que la taille des zones appauvries en chrome n'a pas d'impact notable sur l'oxydation des joints de grains. En revanche, la taille des carbures de chrome semble avoir un effet sur la pénétration d'oxyde aux joints de grains prévue par le modèle d'oxydation, qui lorsqu'elle est en-deçà de la dimension des zones appauvries en chrome conduit à une augmentation de l'oxydation intergranulaire d'autant plus importante que le taux de couverture est élevé.

Pour remédier à ce problème, une voie d'amélioration de la simulation de l'oxydation intergranulaire consisterait à tirer les tailles des carbures dans une distribution représentative des dimensions des précipités des métaux déposés.

#### 2) Hypothèses faites lors de l'identification des paramètres de la simulation de l'oxydation

Comme cela a été présenté dans le chapitre [modélisation de l'oxydation intergranulaire](#), les paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire (b et C de chaque phase) sont identifiés sur un nombre limité d'observations expérimentales qui présentent une certaine dispersion. En particulier, pour les durées d'oxydation courtes (10 min, 100 h), les profondeurs d'oxydation sont bien en-deçà des 250 nm de dispersion qui ont été observés dans le chapitre rupture des joints de grains oxydés entre différents joints de grains.

De plus, lors de l'identification des paramètres du modèle, les hypothèses simplificatrices suivantes ont dû être posées :

- C a été identifié pour les portions de joints de grains avec une teneur en chrome nominale et pour les carbures de chrome. Pour les portions de joints de grains appauvries en chrome, ce paramètre a été pris identique à  $C_{\text{nominale}}$ .
- Les observations utilisées pour identifier les paramètres b et C ont été effectuées sur des joints de grains qui sont pour la plupart mixtes (présence des trois phases portions nominales, carbures de chrome et zones appauvries en chrome). Une identification plus rigoureuse de ces paramètres nécessiterait de réaliser des observations sur des joints ne présentant qu'une seule de ces phases. L'identification de la cinétique nominale serait

possible sur un matériau ne présentant pas de carbures de chrome intergranulaires comme cela a été entrepris avec la soudure D1054 mono-passe.

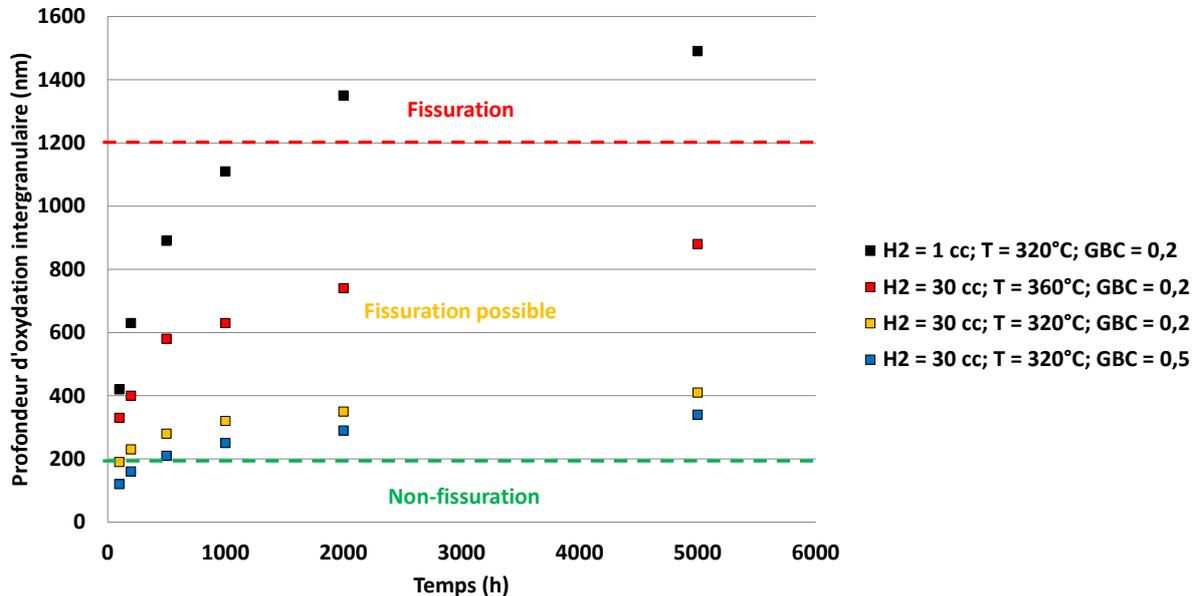
Enfin, l'énergie d'activation qui a été déterminée à partir de ces résultats est d'environ 57 000 J/mol ce qui est très éloigné des énergies d'activation retenues pour l'amorçage et la propagation de la CSC qui sont respectivement de 185 et 130 kJ/mol [36]. Nous rappelons que l'énergie d'activation de 57 000 J/mol, valeur qui a été retenue, a été estimée à partir de deux points de mesure. Il apparaît très clairement que des essais supplémentaires spécifiques sont nécessaires pour calculer de manière rigoureuse l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire.

### 3) Etudes liées à la variation des différents paramètres du modèle d'oxydation intergranulaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre [modélisation de la CSC](#), le modèle d'oxydation intergranulaire sert de base au modèle de CSC en simulant l'affaiblissement (assimilé à la propagation de l'oxyde) des joints générés aléatoirement. Ce modèle a également été utilisé pour réaliser des études paramétriques permettant de sélectionner les expériences à mettre en œuvre pour améliorer sa fiabilité.

Sur la Figure 163 sont reportés les résultats de simulations réalisées dans des conditions d'oxydation différentes (précipitation, température, teneur en hydrogène dissous).

Les données d'entrée communes à l'ensemble des simulations sont : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm. Les calculs sont effectués sur 100 joints aléatoires.



**Figure 163 – Comparaison des effets de température, précipitation et de teneur en hydrogène dissous sur la cinétique d'oxydation intergranulaire**

Les courbes de la Figure 163 permettent d'évaluer l'impact des différentes variables sur les cinétiques d'oxydation intergranulaires. En comparant les différentes cinétiques à une configuration de référence (GBC : 0,2 ; T : 320°C et teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H<sub>2</sub>O), il apparaît que la teneur en hydrogène dissous et la température sont des paramètres ayant une forte influence sur l'oxydation intergranulaire.

D'après les résultats fournis par les simulations, il est possible d'ajuster les conditions d'essais pour obtenir des profondeurs d'oxydation intergranulaires importantes ou inversement pour limiter l'étendue des attaques intergranulaires (Tableau 38).

**Tableau 38 – Conditions expérimentales conduisant à une bonne résistance ou à une forte corrosion des joints de grains**

Bonne résistance à la corrosion	290°C	GBC : 0,5	60 cc d'H <sub>2</sub> /kg d'H <sub>2</sub> O
Attaques intergranulaires importantes	360°C	GBC : 0,2	3 cc d'H <sub>2</sub> /kg d'H <sub>2</sub> O

L'analyse de l'oxydation intergranulaire pour des essais réalisés dans les conditions indiquées dans le Tableau 38 pourrait permettre de valider ou mettre en défaut le modèle d'oxydation proposé.

Les dépendances à la précipitation, à la température et à la teneur en hydrogène dissous pourraient être améliorées par des essais complémentaires en faisant notamment :

- des essais d'oxydation pour des temps inférieurs à 100 h, de 500 h, de 1000 h et de 5000 h sur un alliage base nickel 182 ne présentant pas de carbures de chrome intergranulaire : identification de la cinétique d'oxydation d'un joint de grains nominal.
- des oxydations sur un alliage base nickel 182 en ne faisant varier que la température et en ajustant la teneur en hydrogène dissous de sorte à avoir un  $\Delta EcP$  constant : calcul de l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire.
- des oxydations sur un alliage base nickel 182 à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 9 cc/ kg d'H<sub>2</sub>O ( $\Delta EcP$  nul) ainsi que des oxydations à 360°C pour des teneurs en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc d'H<sub>2</sub>O afin de vérifier si cette configuration correspondrait à une simple translation de la tendance observée à 325°C vers des profondeurs d'oxydation plus élevées.

Enfin, il est important de rappeler que deux effets importants ne sont pas pris en compte par le modèle d'oxydation actuel : la teneur en chrome de l'alliage base nickel étudié et l'effet d'une contrainte appliquée au cours de l'oxydation.

L'effet bénéfique d'une teneur en Cr élevée sur la résistance à la CSC des alliages base nickel a déjà été discuté précédemment dans ce chapitre. Deux essais réalisés dans des conditions équivalentes sur l'alliage 182 (~ 15 % mass. de Cr) et l'alliage 82 (~ 21 % mass. de Cr) ont mis en évidence une oxydation intergranulaire plus importante pour le matériau présentant une plus faible teneur en Cr.

La contrainte appliquée lors de l'oxydation a, quant à elle, un effet sur la pénétration de l'oxyde aux joints de grains comme le montrent les résultats de Lozano-Perez sur les aciers inoxydables [125] avec une multiplication par 3 des profondeurs maximales mesurées. Il pourrait alors être envisagé de caractériser l'oxydation intergranulaire sur une éprouvette sollicitée en milieu primaire REP. Afin de connaître le niveau de contrainte local au cours de l'essai, il serait nécessaire d'équiper les éprouvettes de moyen extensométrique et de réaliser des calculs éléments finis.

## IV) Modélisation de la CSC

### 1) Apports du modèle local de CSC

Dans le modèle local de Corrosion Sous Contrainte, on chaîne les étapes d'amorçage et de propagation des fissures de CSC. En effet, le modèle intègre explicitement une cinétique de propagation de fissure de forme sigmoïde qui couple un régime de propagation lente à un régime de propagation rapide des fissures de CSC. La notion d'extension lente était implicite dans le modèle macroscopique.

Le modèle local apporte une dimension statistique à la simulation de la CSC. En effet, pour chaque simulation, l'oxydation intergranulaire le long de 100000 joints de grains tirés aléatoirement est réalisée. Ce caractère aléatoire provient de la « construction » des joints de grains (répartition des carbures) mais aussi du niveau de contrainte local attribué à chaque joint.

De plus, le modèle local prévoit le temps nécessaire pour atteindre une profondeur de fissuration donnée alors que le modèle des indices indiquait une durée nécessaire pour dépasser une profondeur de fissure donnée.

### 2) Comparaison des résultats fournis par le modèle local et le modèle macroscopique

Les temps à fissuration issus des deux modèles ont été comparés aux résultats expérimentaux. Sur la Figure 164, la ligne noire correspond à la correspondance parfaite entre observation et simulation. Les paramètres du modèle local sont ceux qui ont été détaillés dans le chapitre simulation de l'oxydation intergranulaire.

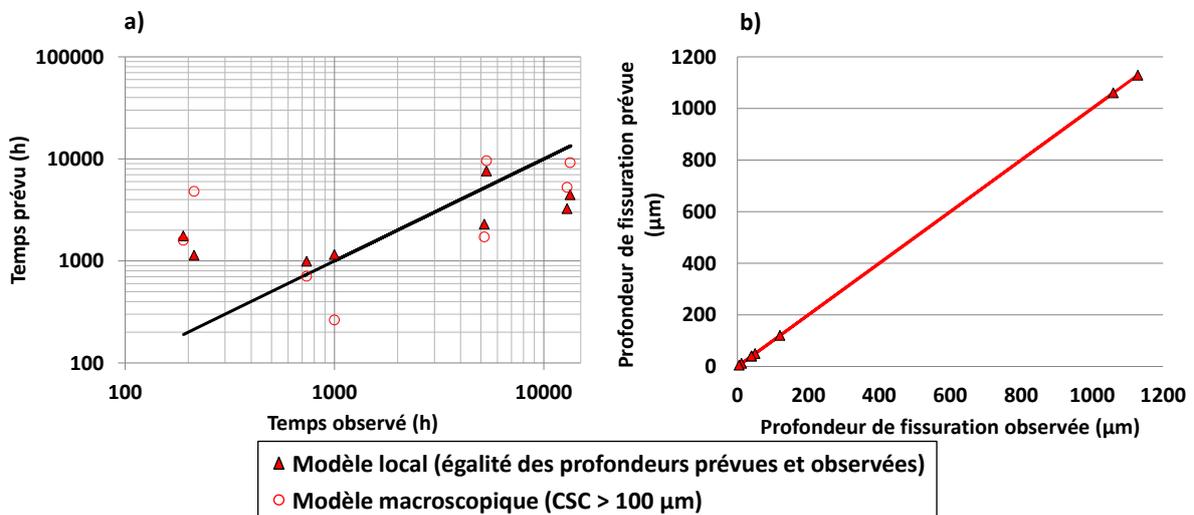
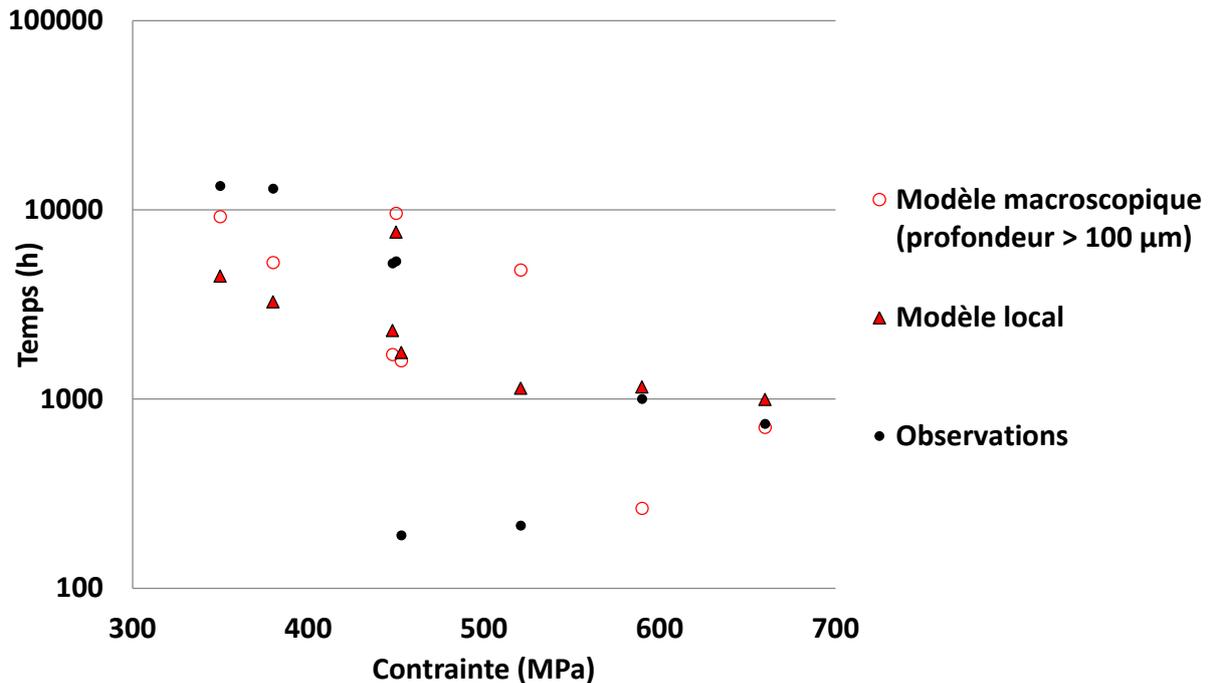


Figure 164 – Comparaison du modèle local et du modèle macroscopique de la CSC

Sur la base des données expérimentales collectées sur la soudure repérée D1054, la Figure 164 (a) illustre une plus grande dispersion des résultats issus du modèle macroscopique par rapport au modèle local qui est notamment observée aux temps courts. De plus, comme le montre la Figure 164 (b), le modèle local tient compte de la profondeur des fissures ce qui n'est pas le cas du modèle macroscopique qui prévoit le temps nécessaire à l'amorçage de fissures de profondeur supérieure à 100 µm. Ce point constitue également un apport important du modèle local par rapport au modèle macroscopique.

Sur la Figure 165 est représentée l'évolution du temps prévu par le modèle macroscopique et le modèle local pour différents niveaux de contrainte.



**Figure 165 – Evolution du temps à l’amorçage en fonction de la contrainte appliquée**

Il apparaît que le modèle macroscopique est plus fidèle aux observations expérimentales que le modèle local pour des niveaux de contrainte faibles (< 450 MPa). Pour des niveaux de contrainte plus élevés, il semble que le modèle local traduise mieux les observations expérimentales.

A noter que les observations de la Figure 165 regroupent des essais réalisés à 330°C, 350°C et 360°C. De plus, sur cette figure n’est pas indiquée la profondeur des fissures ce qui peut expliquer la dispersion observée (en termes de temps d’essai) entre deux essais réalisés à un niveau de contrainte identique.

Les écarts entre observation et simulation (modèle local) peuvent provenir d’une identification des paramètres (profondeur d’oxydation critique,  $\sigma$  critique, paramètres de la partie propagation) qui n’est pas optimale. Les dépendances à la température et à la teneur en hydrogène dissous n’ayant été identifiées que tardivement, la partie oxydation intergranulaire du modèle local de CSC n’intègre pas la dépendance à ces deux paramètres.

Les valeurs de  $\Delta E_{cP}$  des différents essais de CSC réalisés (teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d’H<sub>2</sub>O ; température : 330°C, 350°C et 360°C) ont été calculées [61, 128], celles-ci varient entre 10 mV et 30 mV. Ceci pourrait se traduire par une variation de l’ordre de 50 nm sur la profondeur d’oxydation intergranulaire ou de quelques centaines d’heures sur le temps à l’amorçage et les résultats de Rios [66].

L’intégration de l’effet de la température pourrait donc avoir un effet plus notable sur les résultats fournis par le modèle local de CSC étant donné les différences observées en termes de profondeur d’oxydation intergranulaire (environ 600 nm) entre un essai réalisé à 320°C et 360°C.

### 3) Voies d’amélioration du modèle local de CSC

Tout d’abord, afin d’alléger les temps de calcul, il sera nécessaire de réfléchir sur un critère d’amorçage des fissures de CSC unique. En effet, comme nous l’avons vu dans le chapitre [simulation de la CSC](#), la définition actuelle de ce dernier repose sur une profondeur d’oxydation (200 nm) et un niveau de contrainte local critique (730 MPa). Pour des essais réalisés à un faible niveau de contrainte moyen, il est nécessaire de tirer aléatoirement les contraintes sur une population d’au moins 100 000 joints de grains afin qu’il y ait amorçage ce qui conduit à des simulations s’étendant

sur plusieurs heures. Une piste envisagée consisterait à raisonner en termes de ténacité critique. Pour chaque joint de grains, un niveau de contrainte serait tiré aléatoirement et l'oxydation du joint se produirait alors jusqu'à une certaine profondeur d'amorçage définie par la ténacité critique et la contrainte locale.

Une autre voie d'amélioration du modèle local de CSC nécessite de réaliser des études paramétriques similaires à celles qui ont été présentées dans les chapitres [simulation de l'oxydation intergranulaire](#) et [simulation de la CSC](#) afin d'améliorer la fidélité aux résultats expérimentaux. L'identification des différents paramètres pourrait notamment être facilitée par une base d'essais de CSC plus étendue. Il faudrait dans un premier temps privilégier :

- les gammes de contraintes où le modèle manque de fiabilité comme à 350-400 MPa.
- Les gammes de contraintes où les résultats d'amorçage montrent une dispersion importante comme à 450-500 MPa.

Le modèle de CSC assure la transition entre amorçage, propagation lente et propagation rapide par une sigmoïde qui ne dispose à l'heure actuelle que de peu de données expérimentales permettant de valider les paramètres identifiés. Des études de propagation pour des faibles valeurs de  $K$  sur l'alliage 182 permettraient de mieux identifier ces paramètres.

Enfin des travaux devront être poursuivis pour améliorer les lois de comportement qui sont actuellement utilisées par le modèle local de CSC (oxydation intergranulaire, loi de plasticité cristalline).