

Chapitre I : Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages base nickel en milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP) : synthèse bibliographique

Comme cela a été présenté dans l'introduction, un nombre croissant de soudures en alliages base nickel 182/82 utilisés en milieu primaire des REP présentent des fissures de CSC.

Ce chapitre est dédié à une revue des données de la littérature sur la CSC des alliages base nickel en milieu primaire des REP. Dans une première partie, un état de l'art des différents paramètres matériaux, environnementaux ou mécaniques ayant un effet sur la sensibilité à la CSC de ces alliages en milieu primaire REP sera présenté. Le modèle d'amorçage de la CSC actuellement utilisé par EDF fera brièvement l'objet de la seconde partie.

I) Paramètres ayant une influence sur l'amorçage de la CSC en milieu primaire REP

Cette partie regroupe différents résultats issus de la littérature présentant certains facteurs pouvant affecter, l'oxydation intergranulaire, l'amorçage ou encore la propagation de fissures de CSC.

1) Effet des paramètres matériaux

Les soudures en alliage base nickel 182 peuvent présenter des sensibilités variables au phénomène de CSC. Cette observation semble mettre en exergue le rôle que tiennent les caractéristiques mécaniques, cristallographiques ou chimiques des matériaux testés sur leur comportement en milieu primaire REP.

Les métaux déposés sont caractérisés par une croissance dendritique du fait du passage de l'état liquide à l'état solide ainsi que du gradient thermique issu du procédé de soudage. La microstructure qui en résulte présente une morphologie fortement anisotrope avec des grains allongés selon la direction S, c'est-à-dire la direction correspondant à l'empilement des passes.

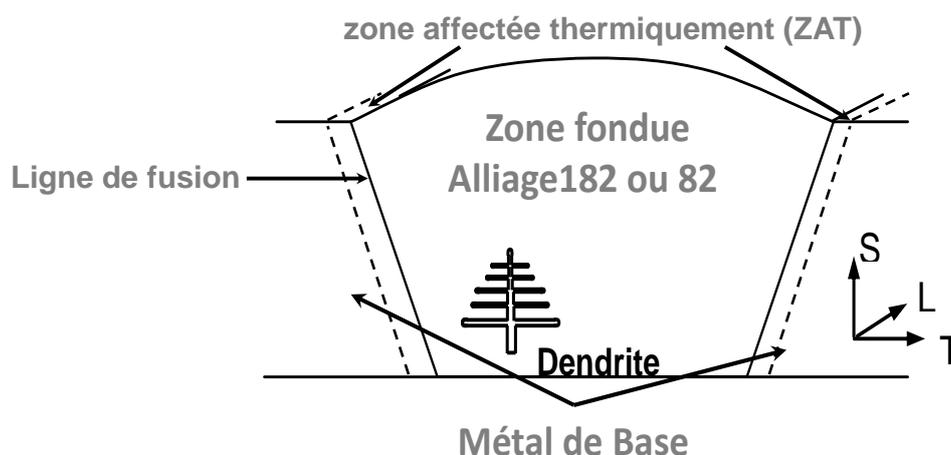


Figure 8 – Notation utilisée pour la description des métaux déposés [10]

Le repère utilisé pour définir les directions caractéristiques des métaux déposés est représenté sur la Figure 8. S est la direction transverse courte, T est la direction transverse et L est la direction longue de la soudure suivant laquelle sont déposés les cordons. Dans la suite du manuscrit, la description

des plans d'observation fera systématiquement référence à cette notation. De plus, on note la présence d'une zone affectée thermiquement dans le métal de base donnant lieu à une augmentation locale, sur quelques millimètres depuis la ligne de fusion, de la taille de grains du métal de base.

a) Effet du type de joints de grains

La CSC des alliages base nickel en milieu primaire REP se manifeste par l'amorçage de fissures intergranulaires en surface suivi d'une propagation intergranulaire de proche en proche comme illustré sur la coupe de la Figure 9 observée après un essai de laboratoire.

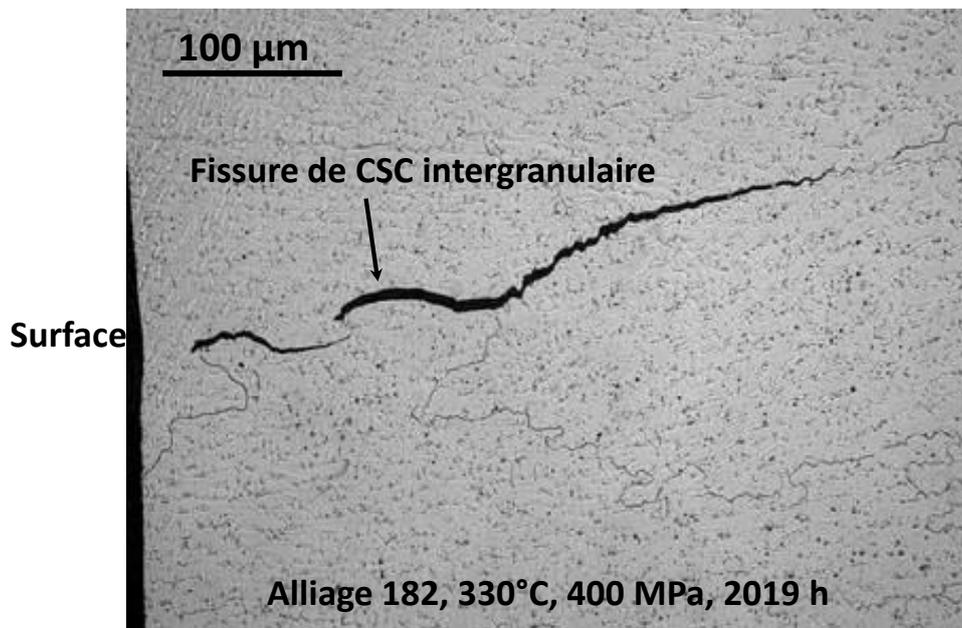


Figure 9 – Micrographie en microscopie optique sur coupe d'une fissure intergranulaire de CSC observée après un essai sur une éprouvette en alliage 182 soumise à une charge constante de 400 MPa en milieu primaire REP simulé à 330°C pendant 2019 heures [10]

De nombreux travaux se sont donc concentrés sur l'étude de la nature des joints de grains sensibles à la fissuration par CSC [13-16].

D'une manière générale, sont distingués les joints de grains généraux des joints spéciaux (ou joints de coïncidence). Ces derniers présentent un réseau de coïncidence formé des nœuds (positions atomiques) communs aux réseaux des deux grains voisins et appelés sites de coïncidence (Coincidence Site Lattice, CSL). Ils sont définis par leur degré de coïncidence noté Σ^1 [17].

Par la suite, les joints de grains généraux seront séparés en deux catégories :

- les joints de grains faiblement désorientés (Low Angle Grain Boundaries, LAGB) pour lesquels la désorientation (notée $\Delta\theta$) est choisie inférieure ou égale à 20°.
- Les joints de grains fortement désorientés (High Angle Grain Boundaries, HAGB) qui présentent une désorientation strictement supérieure à 20°.

D'une manière générale, les joints de coïncidence s'avèrent plus résistants à l'amorçage [18] et à la propagation de la CSC [19] que les HAGB. Cette meilleure résistance à la CSC peut être reliée aux

¹ Le degré de coïncidence est le rapport entre le volume de la maille contenant les sites de coïncidence et le volume de la maille primitive du cristal.

propriétés intrinsèques (énergie de joints) de ce type de joints qui diffèrent de celles des joints généraux. En effet, des travaux ont montré une oxydation plus lente dans ou à l'aplomb des joints de coïncidence [20, 21] ou encore une meilleure résistance au glissement intergranulaire [22, 23].

Résistance à l'oxydation :

Les études de la littérature portant sur la comparaison de l'oxydation des différents types de joints de grains ont été réalisées sous air ou sous O₂ et dans des domaines de températures supérieures à celles pratiquées en milieu primaire REP [21].

L'oxydation à l'aplomb des joints de grains sous air à 650°C a été étudiée sur des aciers inoxydables ferritiques pour des durées comprises entre 1 et 130 heures [20]. Des observations MEB couplées à des analyses par EBSD ont permis aux auteurs de suivre l'oxydation des joints de grains estimée à partir de la formation de cristallites en surface.

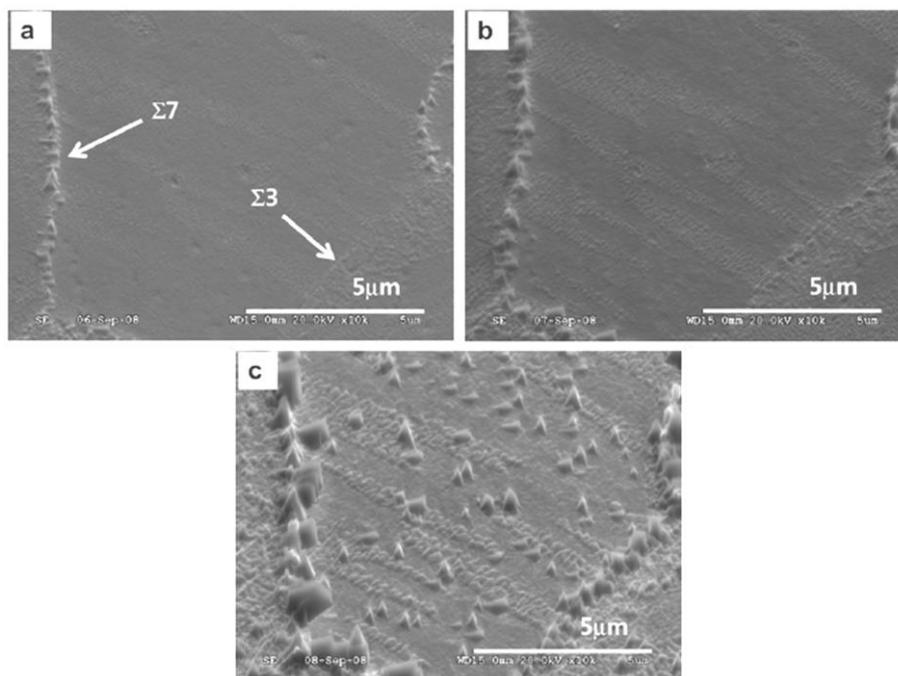


Figure 10 – Micrographies MEB (en électrons secondaires) illustrant l'oxydation sous air à 650°C des joints CSL $\Sigma 3$ et $\Sigma 7$ après une durée de (a) 1h, (b) 6h et (c) 24 h [20]

Même si des disparités en termes de tailles de cristallites sont observées à l'aplomb des joints de coïncidence de différents indices (Figure 10), les auteurs observent globalement une oxydation retardée au niveau des CSL par rapport aux HAGB.

De manière similaire, des travaux portant sur l'oxydation intergranulaire d'un alliage Ni-Fe sous atmosphère d'O₂ à 1000°C [21] ont mis en évidence une oxydation moins importante des joints généraux faiblement désorientés (LAGB) par rapport aux joints fortement désorientés (HAGB).

Comportement mécanique des différents types de joints de grains :

Outre une moins grande sensibilité des CSL à l'oxydation par rapport aux joints généraux fortement désorientés [21], la plus grande résistance à la fissuration par CSC des joints spéciaux a également été associée à un comportement mécanique qui est différent de celui des joints généraux.

Ainsi, d'après Bruemmer et Was [24], la plus grande résistance des CSL et des LAGB à la fissuration par CSC proviendrait de leur plus grande capacité à transmettre le glissement intragranulaire d'un grain à un autre. En effet, le mécanisme d'absorption et de réémission des dislocations [25, 26] associé aux joints de grains réduit les contraintes au niveau de ces derniers ce qui diminue les risques de fissuration. Des observations similaires ont été réalisées sur des bi-cristaux de Cu-9% at. Al par Yamashita [27].

b) Effet de l'orientation de la trace du joint de grains par rapport au chargement mécanique

Les travaux de Alexandreanu [28] sur les alliages base nickel (Ni-16Cr-9Fe) ont montré une plus grande sensibilité à l'amorçage de fissures en milieu primaire REP des joints de grains dont la trace est quasi-orthogonale à l'axe de chargement. L'analyse d'éprouvettes déformées (vitesse de $3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) à 360°C en milieu primaire REP jusqu'à de déformation macroscopiques de 10 % est représentée sur la Figure 11.

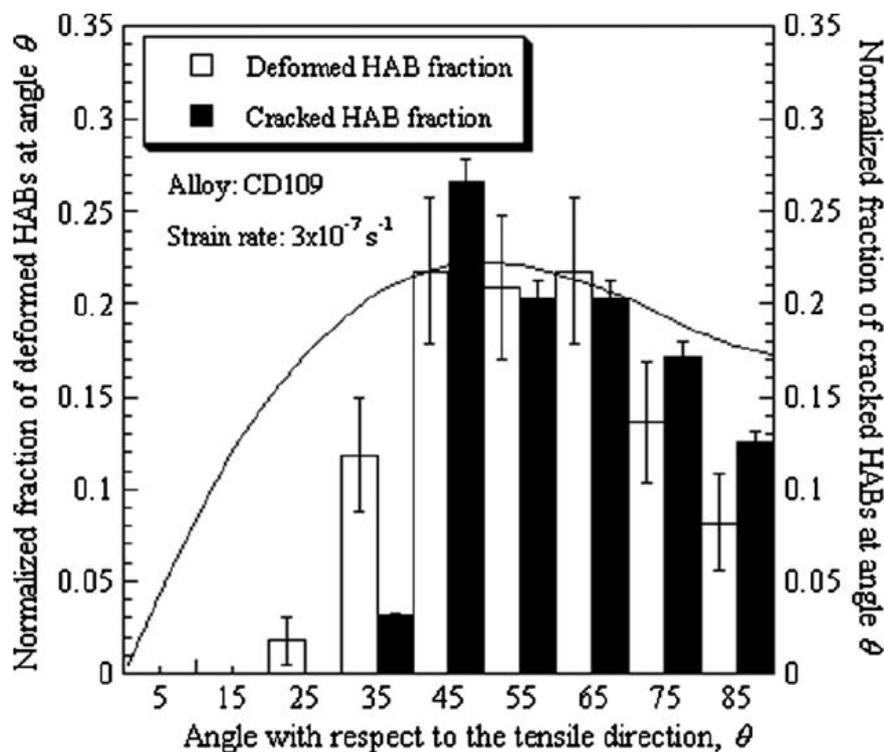


Figure 11 – Distribution de l'orientation des fissures en fonction de l'angle à l'axe de chargement [28]

Pour un niveau de déformation macroscopique en milieu REP de 10 %, la Figure 11 illustre une fissuration des joints de grains qui se fait principalement en mode I (angle entre l'axe du chargement principal et la trace des joints de grains varie entre 45° et 90°).

c) Effet du plan de prélèvement des éprouvettes dans les soudures

Dans les métaux déposés, le sens de prélèvement des éprouvettes semble avoir un impact sur la sensibilité à la CSC. Une étude menée par Daret [29] sur des U-bends en alliage 182 a montré une meilleure résistance à l'amorçage des fissures de CSC sur les éprouvettes prélevées dans le plan d'orientation TS par rapport au plan TL. Pour des conditions d'essais équivalentes, ceci pourrait être

expliqué par la plus grande proportion de sites d'amorçage dans le plan TL : les grains sont plus petits et équiaxes d'où un nombre de joints de grains plus important.

En revanche, les résultats de propagation [30] sur une soudure en alliage 182 sensible à la CSC de composition proche du moule de référence étudié au cours de ce travail (soudure D1054) mettent en évidence une propagation des fissures de CSC plus rapide parallèlement aux dendrites plutôt que perpendiculairement. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Lindström et Bamford sur d'autres alliages 182 [31, 32]. Ceci peut être expliqué par la morphologie des grains dans les métaux déposés avec des grains très allongés suivant la direction S et équiaxes dans le plan TL.

d) Effet de la teneur moyenne en Cr, en C et en Si

Effet du Chrome :

De nombreuses études ont permis d'évaluer l'influence de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC des alliages base nickel [33]. Les essais sur des éprouvettes de type selles de cheval (Reverse U-Bend ou RUB) de la Figure 12 mettent en évidence une plus grande résistance à la CSC des alliages base nickel avec l'augmentation de la teneur en chrome (entre 0 % et 20 %). Pour une teneur en Cr de 30 %, aucune éprouvette n'a montré de signe d'amorçage de fissures de CSC [34].

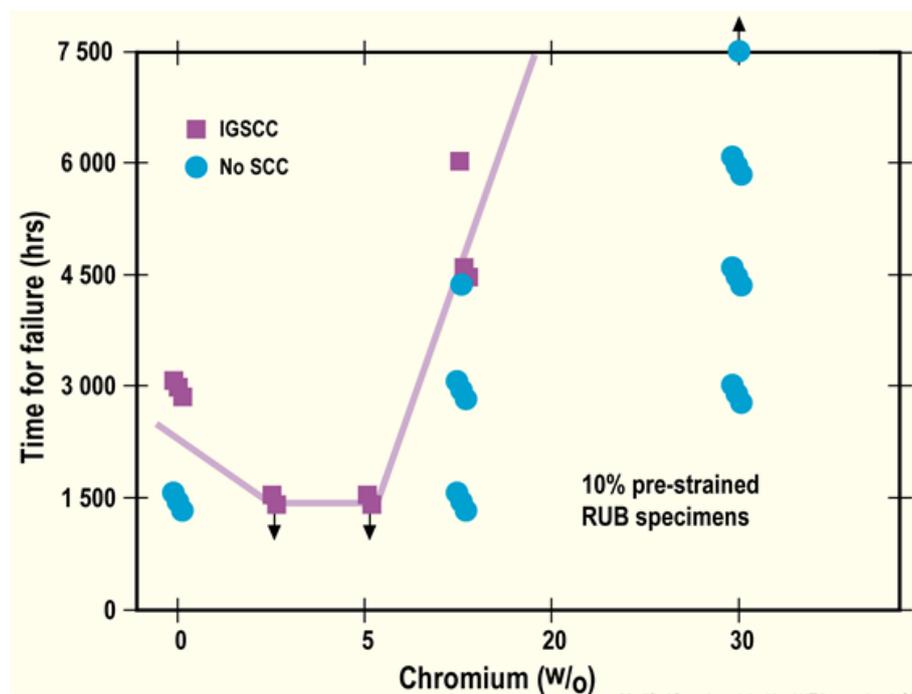


Figure 12 – Effet de la teneur en chrome (% massique) sur le temps à rupture par CSC d'éprouvettes de type RUB testées en milieu primaire à 360°C d'après [34]

Des travaux similaires [35, 36] ont été menés sur des soudures en alliage base nickel 182, 82, 152 et 52. Elles ont permis de vérifier que l'augmentation de la teneur en chrome conduit à des temps à l'amorçage et des temps à rupture par CSC plus longs [37]. La vitesse de propagation des fissures est également plus lente.

Ainsi, les vitesses de propagation évaluées sur des alliages 182 (13 à 17 % massique de Chrome) sont supérieures d'un facteur 2,6 à celles mesurées sur des alliages 82 (18 à 33 % massique de Cr) pour des conditions d'essais équivalentes [36].

La profondeur maximale des fissures de CSC observées sur les éprouvettes après essai de traction lente (vitesse de $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) à 360°C a également été corrélée à la teneur en chrome comme présenté sur la Figure 13.

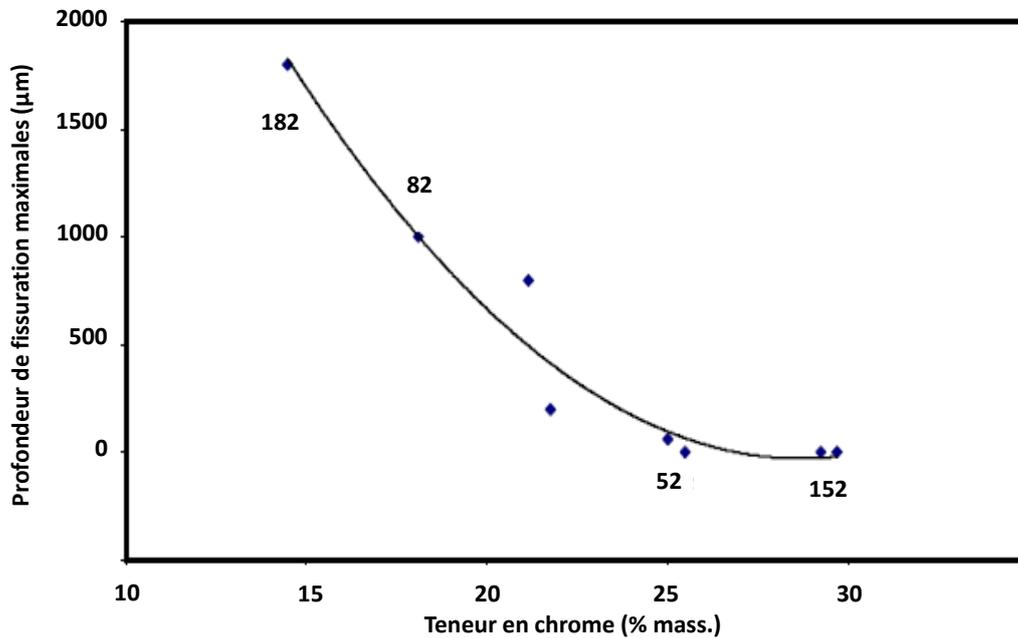


Figure 13 – Profondeur de fissuration maximale en fonction de la teneur en chrome (% mass.) pour différents métaux déposés à base nickel après essai de traction lente ($\dot{\epsilon} = 5 * 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) en milieu primaire REP à 360°C [35]

En dépit des niveaux de déformation plus faibles atteints au cours de l'essai pour les matériaux présentant une plus faible teneur en Cr (3 à 5 % de déformation au final pour les alliages 182 contre 27 % pour les alliages 82), la Figure 13 montre des profondeurs maximales de fissuration plus faibles sur l'alliage 82 par rapport à l'alliage 182. Au-delà d'une teneur en chrome de 25 % massique, aucune fissure de CSC n'a été observée à l'issue de l'essai, les taux de déformation des alliages 52 et 152 ne sont toutefois pas précisés.

Effet du carbone :

L'effet de la teneur en C a été étudié par Vaillant [36] sur différentes nuances d'alliages 182 testées en chargement constant en milieu primaire REP à 330°C [29, 38].

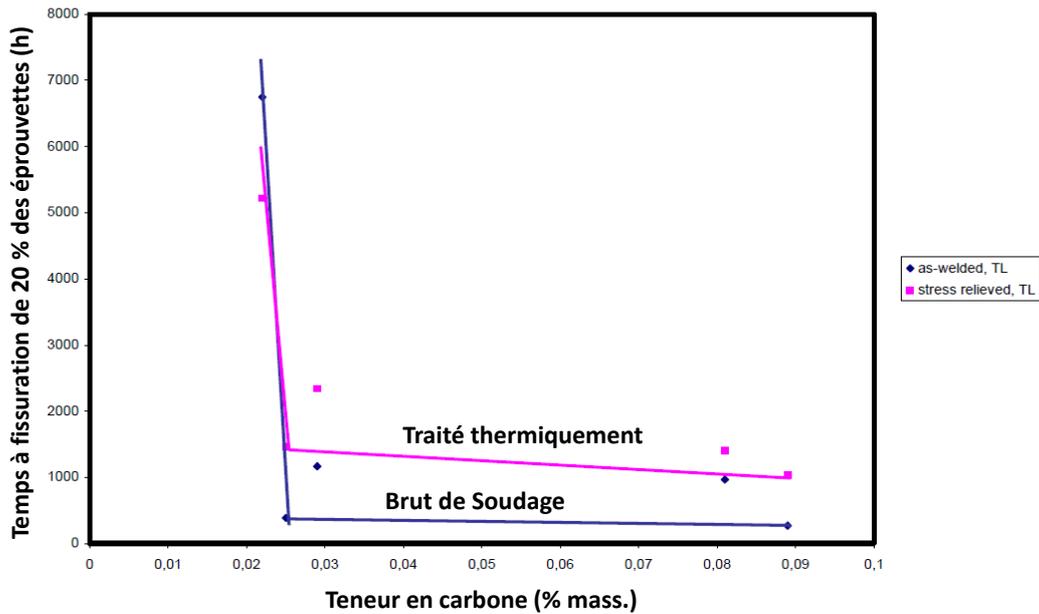


Figure 14 – Influence de la teneur en carbone sur le temps à l’amorçage par CSC de 20 % des U-bends en alliage 182 testés en milieu primaire REP simulé à 330°C [29, 36, 38]

La corrélation entre la teneur globale en C et le temps à l’amorçage des fissures de CSC présentée sur la Figure 14 montre une forte diminution de la résistance à l’amorçage de la CSC pour des teneurs en C supérieures à 0,02 à 0,03 % massiques. Au-delà, la sensibilité à la CSC évolue peu.

Effet du Silicium :

Des essais à déplacement imposé menés par Daret [29, 39] sur différents moules en alliage 182 ont montré, pour des teneurs en C équivalentes, un très léger effet retardateur sur l’amorçage de la CSC de l’augmentation de la teneur en Si. Le temps à l’amorçage moyen passe de 200 h à 800 h entre un moule à bas Si (0,28 % massique) et à haut Si (0,79 % massique).

e) Effet de la ségrégation d’impuretés aux joints de grains

La ségrégation d’impuretés aux joints de grains a surtout fait l’objet d’études dans les alliages 600 et 690. Toutefois aucun résultat de la littérature ne montre clairement de lien entre la composition des joints de grains et la sensibilité à l’amorçage ou à la propagation de fissures de CSC en milieu primaire REP.

Une synthèse des résultats obtenus sur les alliages base nickel et les aciers inoxydables a été proposée par Bruemmer [40]. La principale impureté observée aux joints de grains est le phosphore [40]. La ségrégation d’autres éléments tels que le Mo, S, N, Si ou encore le bore semble être limitée dans ces alliages.

La ségrégation aux joints de grains dépend fortement du procédé utilisé pour son élaboration. De fait, les résultats présentés sur les alliages de base peuvent présenter des disparités avec l’état de la ségrégation des impuretés dans les microstructures de solidification. Une analyse par sonde atomique tomographique réalisée au niveau d’un joint de grains d’un alliage base nickel 182 a montré un léger enrichissement (Figure 15) en Si, B, P et C [41].

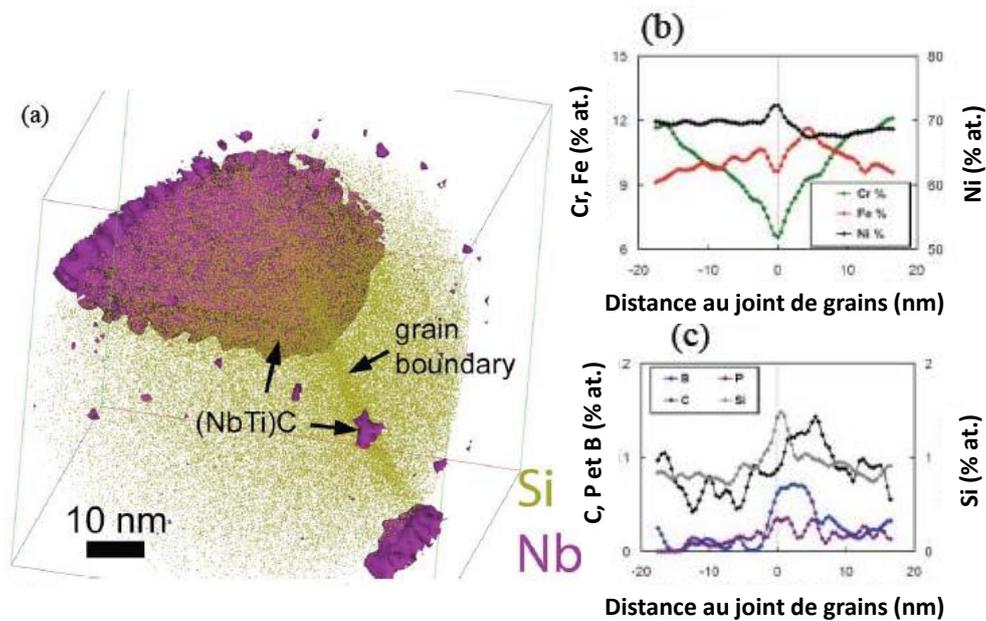


Figure 15 – Analyse par sonde atomique tomographique d’un joint de grains d’un alliage 182 à l’état de réception (a) reconstruction des données en Si et Nb (b-c) profils d’analyse des éléments majeurs et mineurs [41]

La Figure 15 (a) illustre la ségrégation du silicium au niveau du joint. La précipitation d’un carbure enrichi en Nb et Ti est également observée sur cette reconstruction du joint de grains analysé. Le profil de la Figure 15 (c) représente la teneur en éléments mineurs du joint de grains analysé. D’après l’analyse présentée, celui-ci contient du Si (1,5 % at.), du C (0,15 % at.), du B (0,7 % at.) et du P (0,2 % at.). Cependant, pour chaque élément, l’enrichissement du joint de grains par rapport à la matrice est comparable.

La corrélation entre la ségrégation de ces différentes espèces et la sensibilité à la CSC des alliages base nickel n’est toutefois pas établie.

f) Effet de la précipitation intergranulaire et appauvrissement en Cr du joint de grains

Dans les alliages base nickel (alliages de base ou soudures), selon le procédé de mise en forme ou le traitement thermique réalisé, des carbures de type $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 peuvent être formés aux joints de grains.

Bruemmer [40] souligne le rôle bénéfique d’une précipitation quasi-continue de carbures de chrome aux joints de grains de l’alliage 600 sur l’amorçage de fissures de CSC en milieu REP.

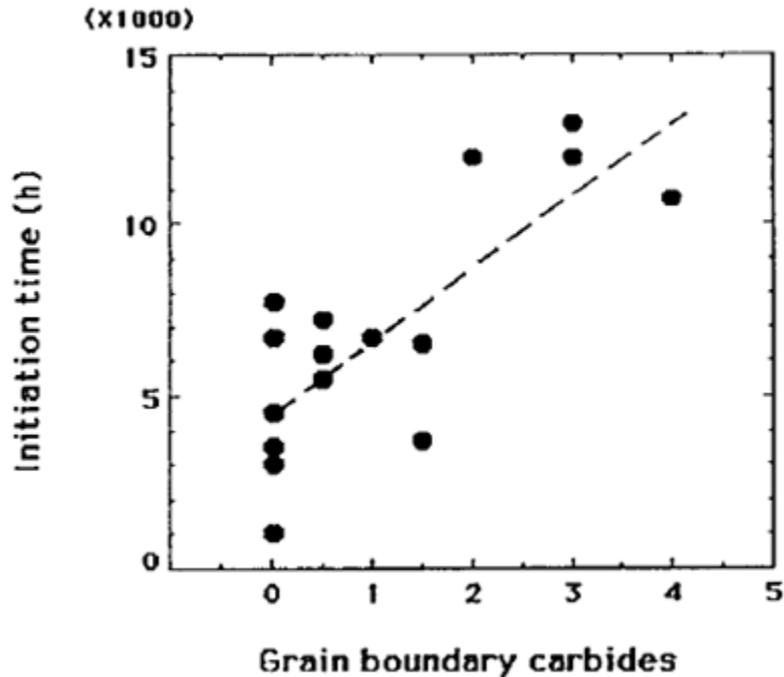


Figure 16 – Influence de la précipitation intergranulaire (0 : pas de précipités intergranulaire ; 5 : couverture continue des joints de grains par les carbures) sur le temps à l'amorçage de fissures de CSC dans un alliage 600 – les essais ont été réalisés sur des éprouvettes RUB à 365°C pour 50 ml H₂/kg H₂O [40]

Sur la Figure 16 sont reportés les résultats d'essais d'amorçage sur des éprouvettes de type selles de cheval prélevées dans un alliage 600 dont le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome varie. L'effet retardateur sur le temps à l'amorçage est observé entre une microstructure présentant une précipitation intergranulaire abondante (4) et une microstructure dénuée de carbures aux joints de grains (0).

Impact des carbures de chrome sur la composition des joints de grains :

La précipitation de carbures de chrome aux joints de grains entraîne cependant un appauvrissement en chrome du joint de grains entre les carbures [40-42]. D'après Was [43], une augmentation de la teneur en carbone conduit à une diminution de la teneur en chrome des interfaces entre carbures de chrome et matrice.

Toutefois, selon Bruemmer [44], cet appauvrissement ne joue pas de rôle néfaste dans la fissuration par CSC en milieu primaire. L'effet bénéfique d'une précipitation quasi-continue de carbures de chrome aux joints de grains ne serait donc pas significativement amoindri par la présence de régions de plus faible teneur en Cr.

Pour expliquer cet effet bénéfique des carbures de chrome intergranulaire sur la fissuration par CSC des alliages base nickel plusieurs mécanismes sont évoqués.

Impact des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire :

Dans la littérature, Laghoutaris [45] évoquent l'impact d'une précipitation intergranulaire abondante sur l'oxydation des joints de grains dans des alliages 600 exposés au milieu primaire REP.

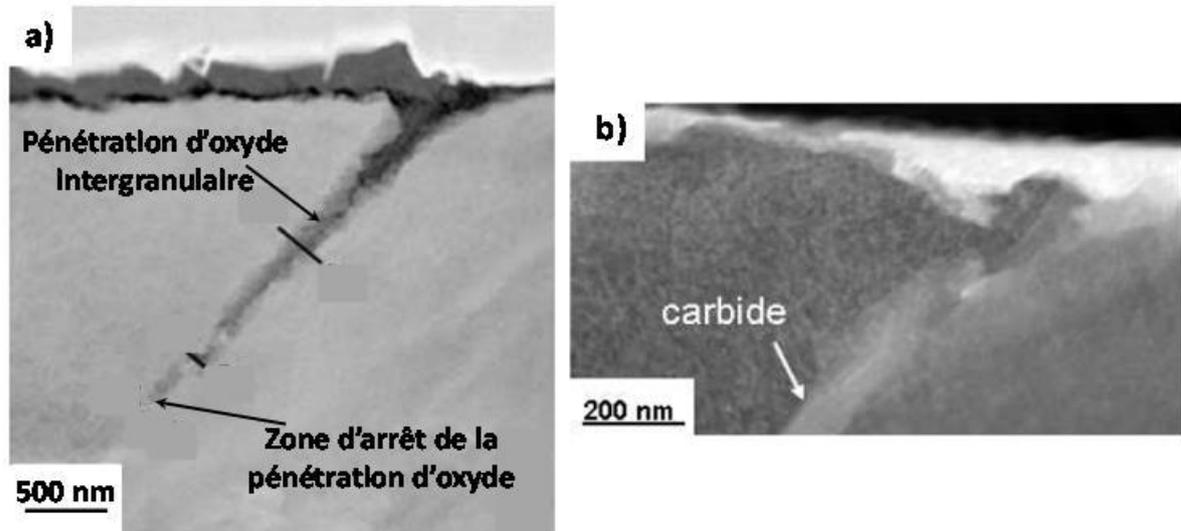


Figure 17 - Illustration du rôle bénéfique des carbures de chrome intergranulaires sur l'oxydation des joints de grains dans un alliage 600 exposé au milieu primaire REP à 325°C pendant 1400 h (d'après Laghoutaris [45])

En milieu primaire REP, les carbures de chrome intergranulaires sont susceptibles de s'oxyder et de former un oxyde stable et à croissance plus lente que celui formé à partir de la matrice, jouant ainsi le rôle d'obstacles à l'oxydation intergranulaire des alliages base nickel en milieu REP comme illustré sur la Figure 17 (b).

D'après les travaux de Rebak [46] et Szkalska-Smialowska [47], l'oxydation des carbures de chrome conduit à la formation d'un film de Cr_2O_3 (Figure 18). Cet oxyde est plus stable thermodynamiquement [48] que les oxydes de type spinelle formés sur la matrice base nickel et se forme préférentiellement sur les carbures de chrome plutôt que sur l'alliage base nickel. De plus, il pourrait se reformer plus rapidement en cas de rupture du film d'oxyde en supposant que la fissure s'arrête à nouveau sur un carbure de chrome.

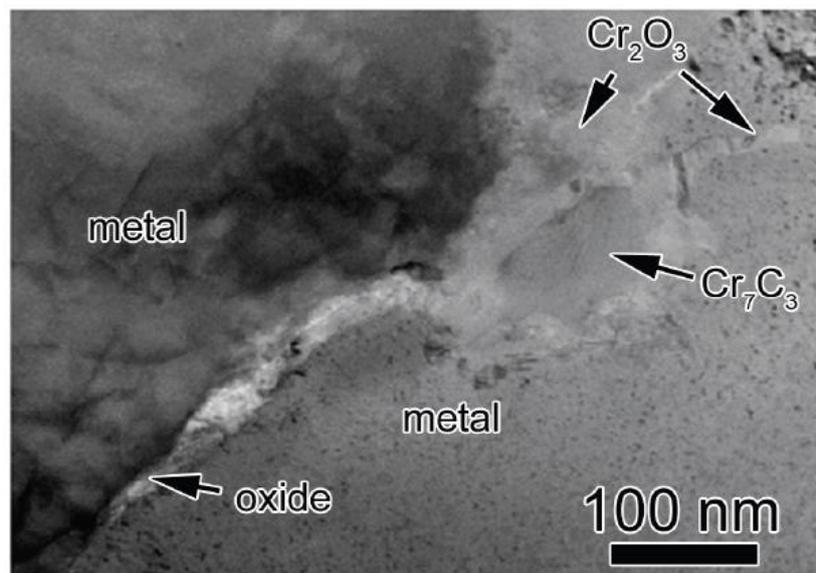


Figure 18 – Observation MET en fond clair de la chromine (Cr_2O_3) formée à proximité de carbures de chrome de type Cr_7C_3 en pointe de fissure intergranulaire dans un alliage 600 [49]

Toutefois comme le montrent les résultats de Laghoutaris sur l'alliage 600 [48], la formation de chromine en pointe de pénétrations d'oxyde intergranulaire n'est pas exclusivement due à la présence de carbures de chrome.

Impact des carbures de chrome sur le comportement mécanique :

Les relations d'orientation qui peuvent exister entre les carbures de chrome intergranulaires et la matrice peuvent jouer un rôle significatif dans les mécanismes de fissuration par CSC [50]. En effet, une diminution de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec l'augmentation de la proportion de précipités intergranulaires cohérents avec matrice a été constatée dans les alliages 600 [51] et 690 [50].

Selon Bruemmer, au cours de la propagation des fissures de CSC le long des joints de grains, les carbures de chrome intergranulaires pourraient jouer le rôle de sources d'émission de dislocations dans les alliages base nickel 600, réduisant localement le niveau de contrainte (Figure 19) [18].

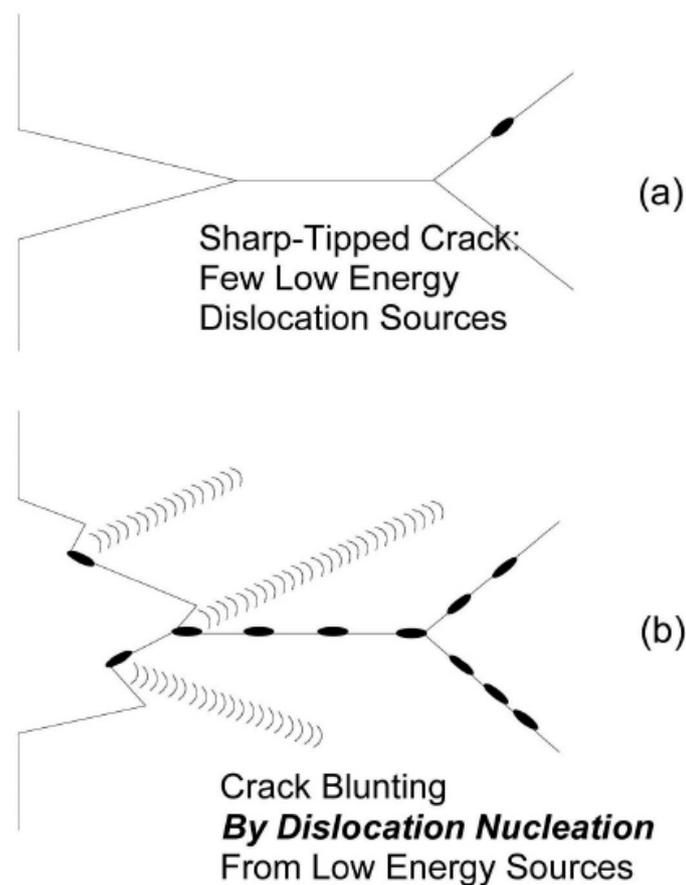


Figure 19 – Illustration de l'effet bénéfique de la précipitation de carbures aux joints de grains sur la fissuration par CSC des alliages base nickel - (a) la progression de la fissuration n'est pas ralentie par l'émission de dislocations (b) les carbures intergranulaires constituent de bonnes source d'émission des dislocations réduisant localement la contrainte conduisant à un arrêt de la fissuration [18]

Des observations MET [52] ont mis en évidence ce mécanisme tandis que des enchevêtrements de dislocations sont plutôt observés le long des joints de grains ne présentant pas de carbures de chrome. Cette configuration conduit quant à elle à une augmentation du niveau de contrainte aux joints de grains et favorise la propagation de fissures de CSC.

g) Effet du traitement thermique de détensionnement

Dans les centrales nucléaires françaises, certaines soudures peuvent être affectées par le traitement thermique de détensionnement (TTD) d'une durée de 6 à 10 h à une température d'environ 610°C réalisé au niveau de la cuve.

L'impact d'un TTD sur la propagation des fissures de CSC dans un alliage 82 a été étudié par Guerre [53].

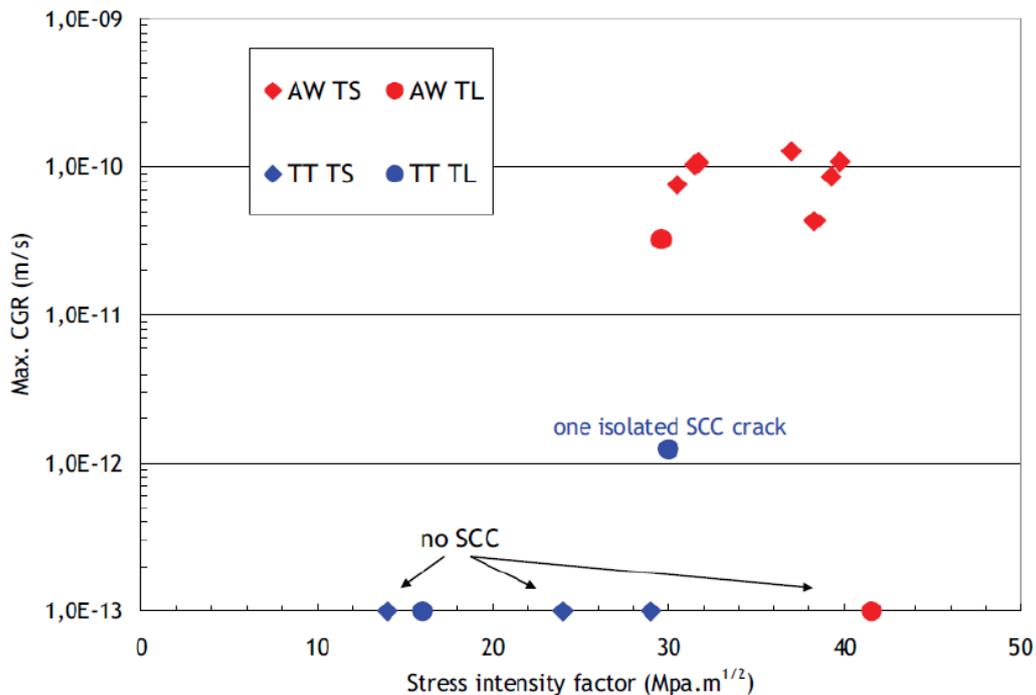


Figure 20 – Comparaison des vitesses de propagation maximales des fissures dans un alliage 82 à l'état BS (ou AW) et TT (d'après [53]) – les éprouvettes pour lesquelles la vitesse de propagation maximale (Max. CGR) reportée est de 10^{-13} m/s correspondent aux éprouvettes n'ayant pas présenté de signes de CSC

Sur la Figure 20 est représentée la vitesse de fissuration maximale en fonction du facteur d'intensité des contraintes. Parmi les 11 éprouvettes CT testées à l'état brut de soudage (BS), 10 d'entre elles présentent des fissures de CSC de profondeur supérieure à 200 μm . En revanche, seulement 1 éprouvette sur 7 dans l'état TT a fissuré (profondeur égale à 100 μm). De plus, dans une gamme des facteurs d'intensité des contraintes comparable et pour un même plan de prélèvement des éprouvettes (plan TL), les vitesses de propagation maximales mesurées sur des éprouvettes TT et BS sont respectivement égales à $4,0 \cdot 10^{-3}$ mm/an et $1,0 \cdot 10^{-1}$ mm/an. Les essais de laboratoire présentés par Guerre [53] mettent donc en évidence un effet bénéfique d'un TT expliqué par une précipitation de carbures de chrome aux joints de grains plus conséquente.

Les résultats de Vaillant [36] présentés sur la Figure 14 montrent également un effet bénéfique d'un TT (6 à 10 h à environ 610°C) sur l'amorçage des fissures de CSC pour des teneurs en C supérieures à 0,025 % massiques. Toutefois, pour les plus faibles teneurs en C, le traitement thermique ne conduit pas nécessairement à une amélioration de la résistance à la CSC. Dans l'hypothèse où l'effet bénéfique du TT résulte de la favorisation de la précipitation de carbures de chrome [54], une teneur en C trop faible ne conduit pas à une précipitation suffisante de carbures de chrome aux joints de grains.

L'impact du traitement thermique sur la morphologie, la densité et la taille des carbures a été étudié dans le cas de l'alliage 600 [54-57] (Tableau 3).

Tableau 3 – Impact des paramètres du traitement thermique sur le type de précipitation intergranulaire des carbures de chrome dans un alliage 600, d’après [55]

Durée du traitement thermique (heures)	Température de traitement thermique (°C)	Observations
-	-	Précipitation principalement intragranulaire
1 à 7	593 à 650	Précipitation fine et discrète
7 à 100	593 à 650	Précipitation fine et quasi-continue
1 à 10	705	Précipitation fine et continue
24	705	Précipitation plus grossière et quasi-continue
1 à 5	871	Gros précipités quasi-continus

D’après le Tableau 3 (alliage 600), la durée du traitement thermique modifie la densité de carbures de chrome intergranulaires (entre 1 heure et 100 heures) tandis que la température de traitement thermique joue un rôle sur leur taille (de quelques dizaines de nm à plusieurs centaines de nm) [55]. Cette précipitation de carbures de chrome aux joints de grains peut conduire à un appauvrissement local en Cr pouvant descendre localement à 4 % en masse.

2) Effet de la chimie du milieu primaire REP

Les conditions environnementales constituent un autre pan du diagramme de Venn et peuvent jouer un rôle notable dans la résistance à la CSC. Leur effet va être traité dans cette partie.

a) Effet de la température

L’amorçage et la propagation de fissures de CSC sont des mécanismes thermiquement activés. Un travail important reste à fournir pour déterminer une valeur fiable de l’énergie d’activation pour l’amorçage de la CSC de l’alliage 182 qui, à l’heure actuelle, est établie sur peu de points expérimentaux. La valeur retenue est de 185 kJ/mol [36]. Elle est proche de celle déterminée pour l’alliage 600 [6]. Pour la propagation, les valeurs d’énergies d’activation varient entre 117 kJ/mol et 240 kJ/mol [58]. La valeur retenue par Vaillant [36] pour l’alliage 182 est de 130 kJ/mol, valeur identique à celle obtenue sur l’alliage 600 [6].

La Figure 21 montre l’évolution du temps à l’amorçage en fonction de la température d’essai pour l’alliage 600.

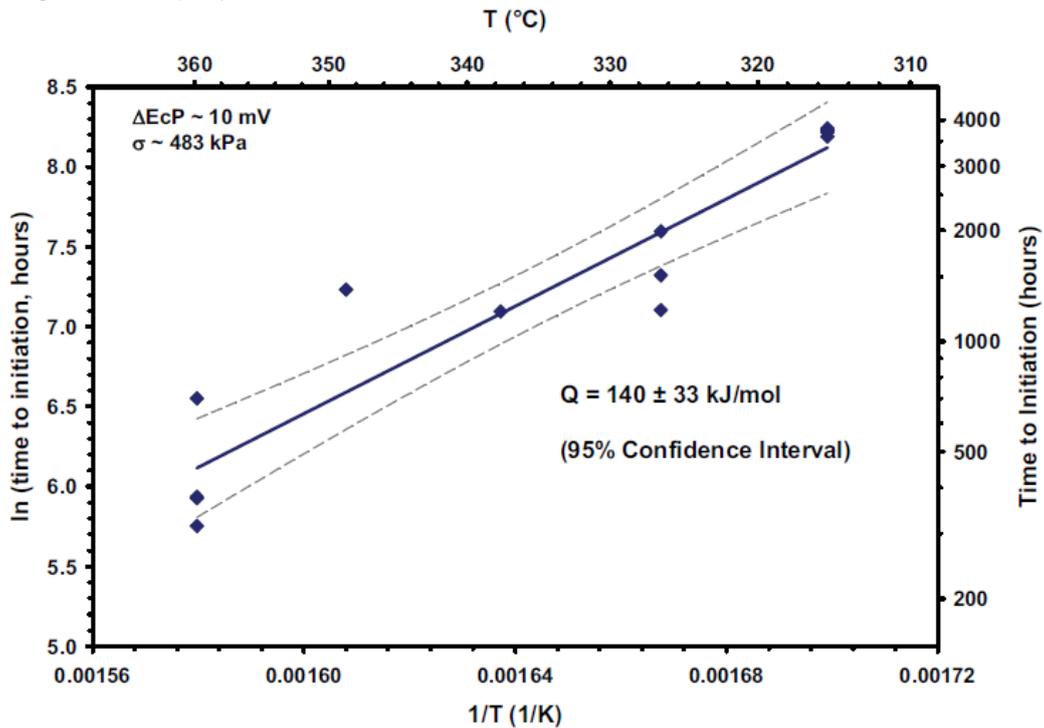


Figure 21 – Influence de la température d’essai sur l’amorçage de la CSC dans un alliage 600 (d’après [59])

Les travaux de Richey [59] montrent une diminution du temps à l’amorçage d’un facteur 6 quand on augmente la température d’essai de 40°C sur l’alliage 600. Ces résultats ont été obtenus lors d’essais de traction monotone réalisés pour des conditions de contrainte et de chimie du milieu équivalentes.

b) Effet de la teneur en hydrogène dissous

Le milieu primaire REP nominal est simulé en laboratoire par de l’eau pure dans laquelle sont ajoutés 1000 ppm de B et 2 ppm de Li. La température est comprise entre 290°C et 360°C. Le pH du milieu REP à 300°C est de 7,2 et une surpression d’hydrogène est injectée. La teneur en hydrogène dissous dans l’eau en milieu de cycle est de 35 cc/kg d’H₂O.

Des études [60-63] ont porté sur l’effet de la teneur en hydrogène dissous dans l’eau primaire sur la CSC des alliages base nickel. En effet, changer ce paramètre revient à modifier l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO. Le potentiel de corrosion des alliages base nickel en milieu désaéré est contrôlé par l’équilibre H₂O/H₂ [62]. Celui-ci est représenté sur le diagramme de Pourbaix du nickel à 300°C (Figure 22) par une droite parallèle à la ligne représentant l’équilibre Ni/NiO.

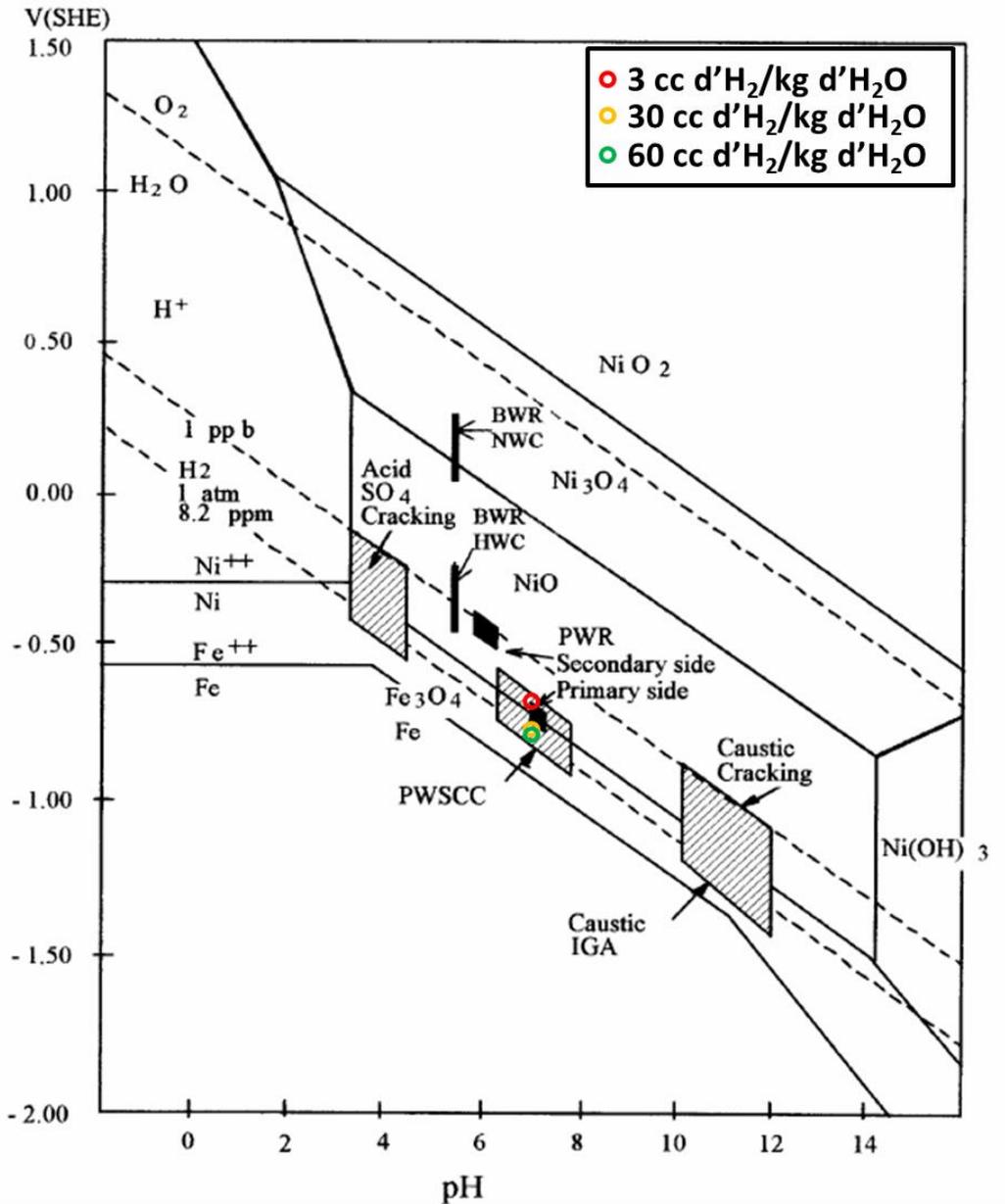


Figure 22 – Diagramme de Pourbaix du système Ni-H₂O à 300°C – les domaines pH-potentiel des modes de dégradation par CSC de l’alliage 600 en milieu primaire et secondaire des REP, en condition eau bouillante normale et hydrogénée des REB (d’après [64])

Sur la Figure 22, on note que les conditions nominales de fonctionnement en milieu primaire REP (pH ~7, potentiel électrochimique ~ -0,70 V à 300°C) sont proches de l’équilibre Ni/NiO. Les potentiels correspondants à différentes valeurs de suppressions d’hydrogène sont également reportés sur la Figure 22.

Les études menées par [60-62, 65] ont mis en évidence une variation de la sensibilité à la CSC des alliages base nickel testés en milieu primaire REP pour différentes conditions en hydrogène dissous dans l’eau primaire.

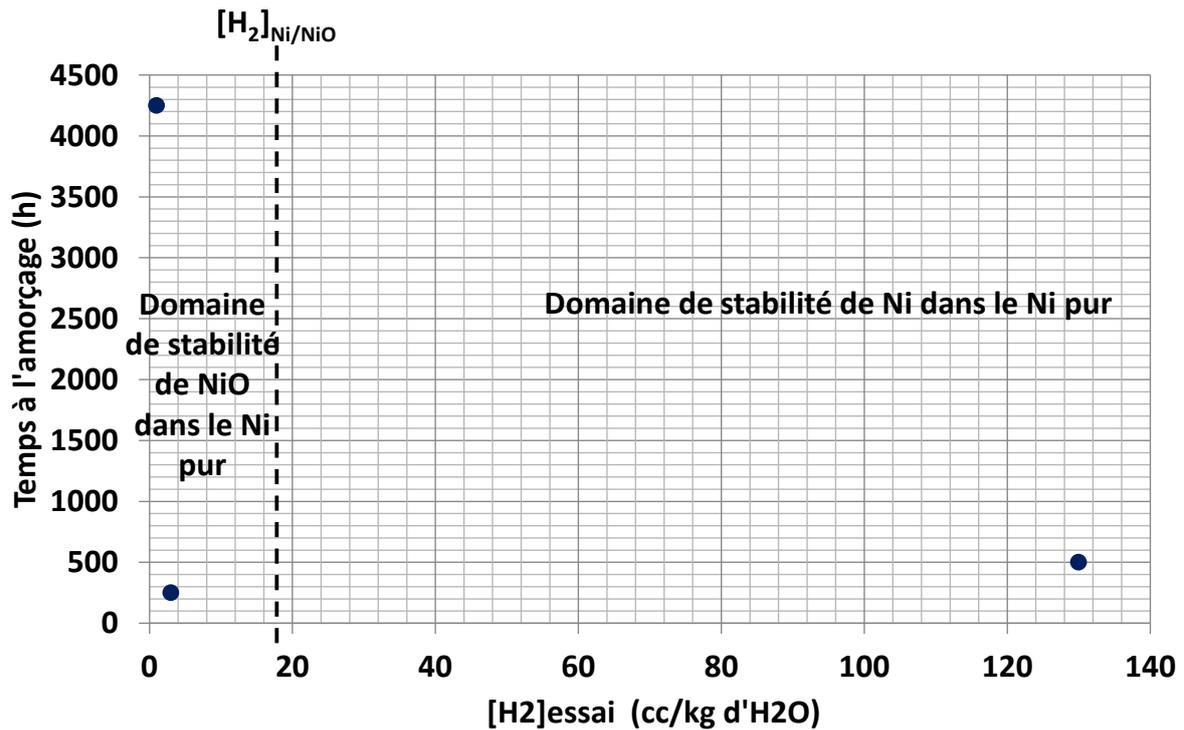


Figure 23 – Evolution du temps à l’amorçage des fissures de CSC dans l’alliage base nickel 600 en fonction de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu primaire REP à 360°C [66]

La Figure 23 montre, sur un nombre réduit d’observation, une nette diminution du temps à l’amorçage accompagnant une augmentation de la teneur en H₂ de 0 à 3 cc /kg d’H₂O. Au-delà, le temps à l’amorçage augmente très légèrement avec la teneur en H₂. Les domaines de stabilité (ou d’existence) de Ni et de NiO dans le nickel pur sont indiqués sur la Figure 23. Une augmentation du temps à l’amorçage observée pour une teneur en hydrogène dissous inférieure à 3 cc d’H₂/kg d’H₂O n’a toutefois pas été expliquée par l’auteur Rios [66].

Les travaux de Attanasio et Morton [61] montrent un pic de sensibilité des alliages base nickel à la propagation de la CSC près de l’équilibre Ni/NiO. Le décalage de ce pic de sensibilité vers les plus petites teneurs en hydrogène dissous est modélisé sur l’alliage 82 par Andresen [67] sur la Figure 24. Celui-ci est une conséquence directe de la diminution de la température.

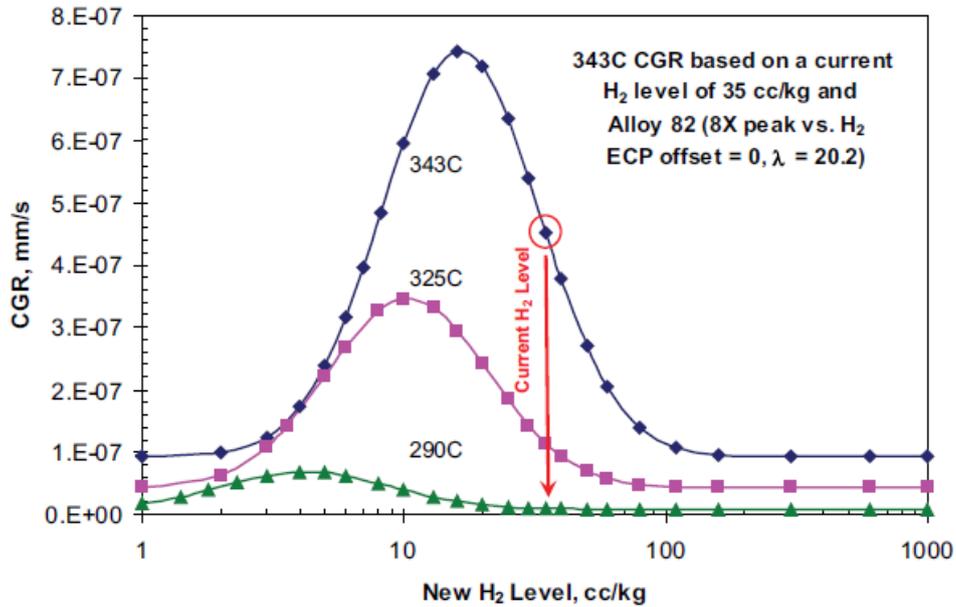


Figure 24 – Effets couplés de la teneur en hydrogène dissous dans l’eau primaire et de la température sur la vitesse de propagation de fissures de CSC dans l’alliage base nickel 82 [67]

Ainsi, à une température de 325°C, la vitesse de propagation maximale est obtenue pour une teneur en hydrogène dissous dans le milieu de 10 cc/kg d’H₂O.

Dans le Tableau 4 sont regroupés les potentiels mesurés [62] et l’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO ($\Delta ECP_{Ni/NiO}$) pour différentes teneurs en hydrogène dissous dans l’eau à 325°C et pour un pH de 7,0. L’écart au potentiel d’équilibre Ni/NiO (exprimé en mV) a été calculé à partir de l’Équation 1 [63].

$$\Delta ECP_{Ni/NiO} = ECP_{Ni/NiO} - ECP = 1000 * \frac{RT}{2 * F} * \ln \left(\frac{[H_2]_{test}}{[H_2]_{Ni/NiO}} \right) \quad \text{Équation 1}$$

Dans l’Équation 1, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), T la température (en K), [H₂]_{test} et [H₂]_{Ni/NiO} sont respectivement les concentrations en hydrogène mesurées au cours de l’essai et à l’équilibre Ni/NiO à la température de l’essai.

Tableau 4 – Valeurs de E_{équilibre Ni/NiO} et de $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ mesurées pour l’alliage 182 en milieu primaire REP à 325°C pour un pH égal à 7,0 [62]

Teneur en hydrogène dissous (en cm ³ H ₂ (STP)/kg H ₂ O)	E _{équilibre Ni/NiO} (mV)	$\Delta ECP_{Ni/NiO}$ (mV)
2	-717	-18
10	-735	0
25	-756	21
50	-776	41

Des essais de traction lente ($\dot{\epsilon} = 3.10^{-7} s^{-1}$) ont été mis en œuvre en milieu primaire REP pour les différentes valeurs d’hydrogène dissous détaillées dans le Tableau 4. Pour chaque éprouvette, la proportion du faciès de rupture affectée par la CSC a été évaluée par des observations MEB. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Pourcentage du faciès de rupture des éprouvettes de traction affectées par la CSC après les essais de traction à 325°C en milieu primaire REP pour différentes teneurs en hydrogène dissous - comparaison avec un essai sous atmosphère de N₂ [62]

Teneur en hydrogène dissous (en cm ³ H ₂ (STP)/kg H ₂ O)	Pourcentage du faciès de rupture affecté par la CSC	Pourcentage du faciès de rupture rompu de manière ductile
2	14	86
10	33	67
25	20	80
50	6	94
N ₂	0	100

D'après les résultats présentés dans le Tableau 5, la proportion du faciès de rupture de l'éprouvette affectée par la CSC est maximale pour la teneur en hydrogène correspondant à l'équilibre Ni/NiO du nickel pur. Ces observations sont en accord avec les travaux présentés dans [60, 61, 65].

3) Effet de l'histoire mécanique

Les effets de chargement mécanique constituent le dernier pilier du diagramme de Venn et vont être traités dans cette partie. Compte tenu du faible nombre de travaux réalisés sur les alliages base nickel 182 et 82 disponibles dans la littérature, la majorité des résultats présentés par la suite sont issus d'études réalisées à EDF R&D. Celles-ci ont notamment été effectuées sur un alliage 182 (soudure D1054) qui a également été utilisé au cours de la thèse.

a) Effet de l'écrouissage

Dans la littérature, un effet notable d'un pré-écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures de CSC a été observé sur l'alliage 600 [68]. Des études ont montré une multiplication par un facteur 10 de la vitesse de propagation sur des éprouvettes en alliage 600 pré-déformé par traction jusqu'à 5 % d'allongement [69] (traction lente suivant l'axe de pré-écrouissage).

Une augmentation de la vitesse de propagation moyenne a été reportée par Hou [70] sur un alliage 600 pré-écroui de 8 %, 20 % et 40 % d'allongement par rapport au même alliage non pré-écroui comme cela est illustré sur la Figure 25.

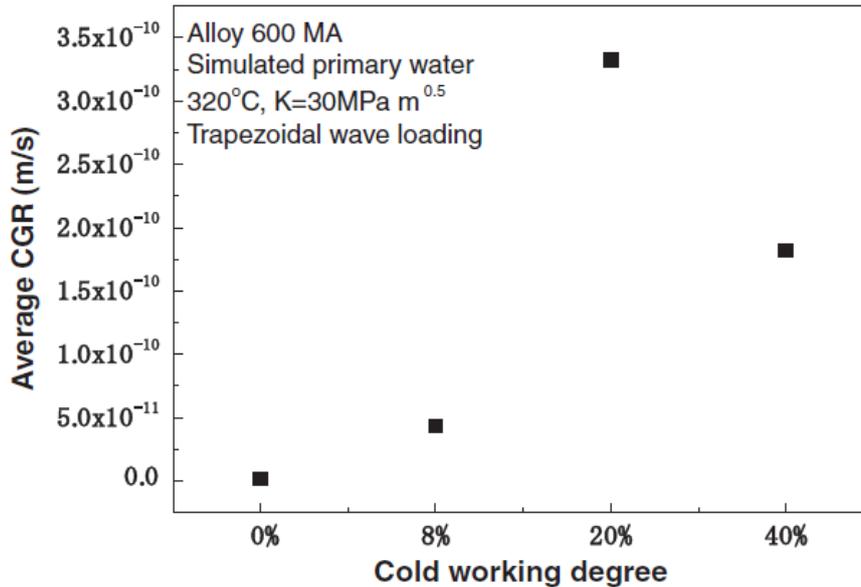


Figure 25 – Evolution de la vitesse de propagation (Crack Growth Rate, CGR) en fonction du taux d'écroissage dans un alliage 600 testé en milieu primaire REP à 320°C (d'après [70])

Au-delà d'un pré-écrouissage de 20 %, une diminution de la vitesse de propagation moyenne est cependant observée. Selon les auteurs, au-delà d'un certain seuil de pré-déformation sont générés des macles de déformation et des grains nanométriques pouvant donner lieu à une répartition de la déformation plus homogène mais propice à la CSC.

b) Effet de la contrainte macroscopique

Des essais sous chargement constant réalisés sur des éprouvettes de traction prélevées suivant l'axe L d'un alliage 182 ont permis de mettre en évidence l'influence du niveau de sollicitation mécanique macroscopique sur l'amorçage de fissures de CSC pour différentes températures d'essai (Figure 27) [10].

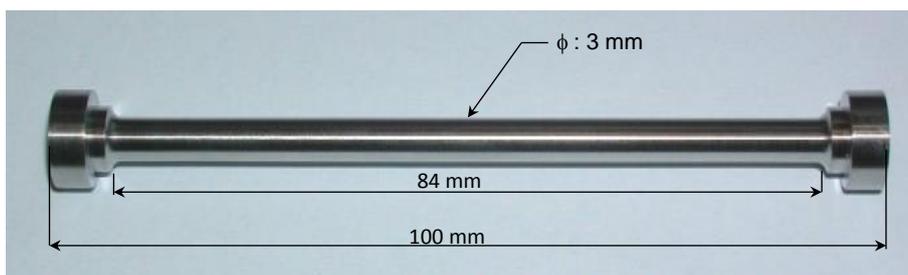


Figure 26 – Eprouvette de type TL-2

A l'issue des essais de CSC, des défauts de profondeur supérieure à 100 µm ont été observés pour certaines conditions. On considère qu'il y a eu amorçage de fissures de CSC dans ce cas (symboles pleins sur la Figure 27). Les symboles vides de la Figure 27 représentent quant à eux les essais pour lesquels l'amorçage des fissures de CSC n'a pas été constaté. Ce dernier cas de figure regroupe les essais où aucun défaut n'a été constaté mais également ceux ayant donné lieu à l'observation de fissures de taille inférieure à 100 µm. Cette taille est considérée comme étant la taille critique de défauts à partir de laquelle la propagation rapide est observée [71].

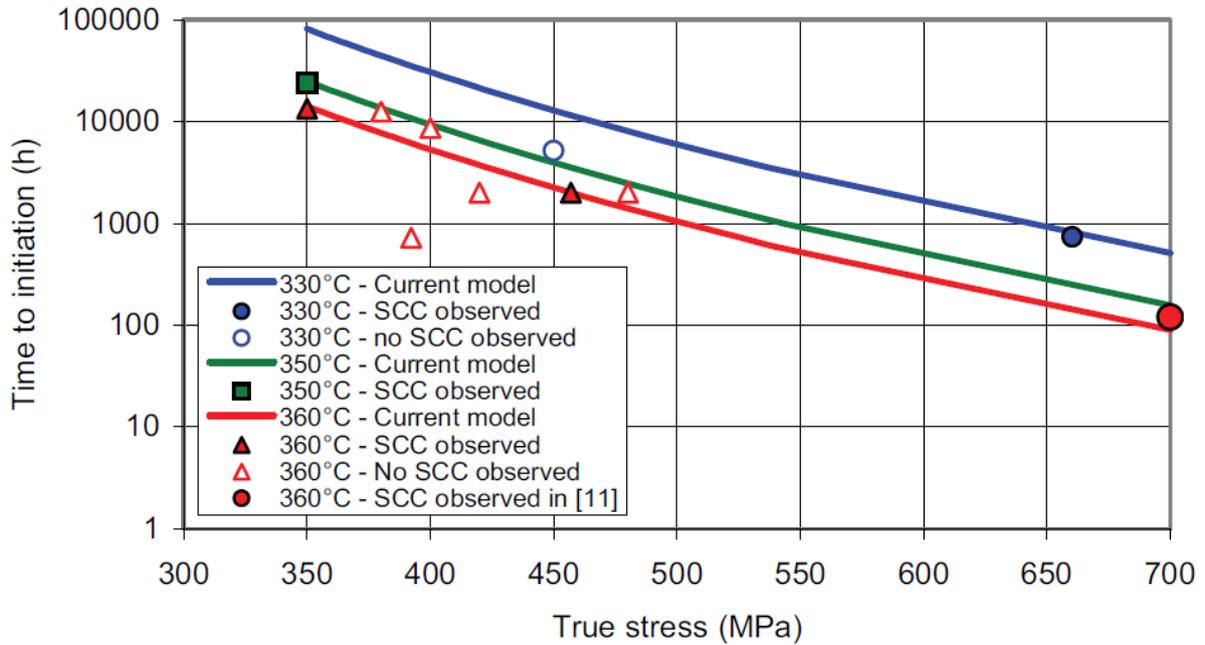


Figure 27 – Synthèse des résultats d’essais d’amorçage de la CSC sur des éprouvettes axisymétriques prélevées dans une soudure en alliage 182 testées en chargement constant dans un milieu primaire REP nominal [10]

A partir des résultats de la Figure 27, il est impossible de clairement définir une contrainte limite en-deçà de laquelle l’amorçage de la CSC n’est pas observé. Ceci est notamment visible sur les essais réalisés à 360°C.

En dépit de cette dispersion dans les résultats obtenus pour une température d’essai identique, une diminution du temps à l’amorçage est observée lorsque la contrainte appliquée augmente. La Figure 28 illustre cette tendance. Les durées d’essais de CSC présentées en Figure 27 ont été extrapolés à 360°C en utilisant une énergie d’activation de 185 kJ/mol [36].

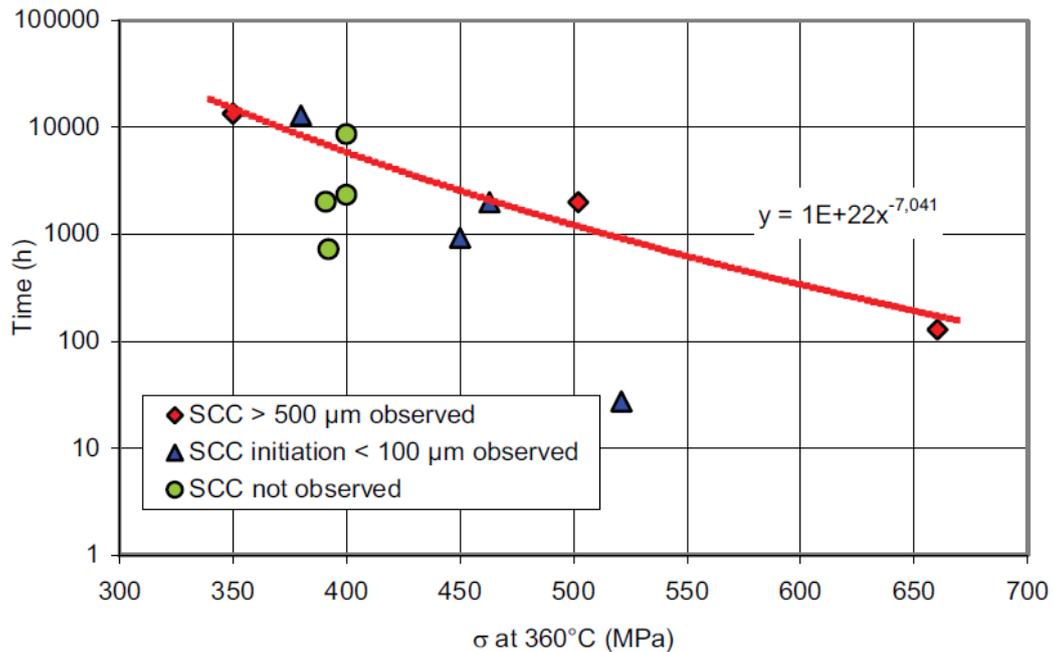


Figure 28 – Dépendance de l’amorçage de la CSC à la contrainte appliquée à une température de 360°C [10]

D’après la Figure 28, pour les fissures de profondeur supérieure à 500 μm, le temps à l’amorçage varie avec la contrainte macroscopique appliquée σ comme il suit :

$$\text{temps à l'amorçage} = A * \sigma^{-7} \quad \text{Équation 2}$$

Cette relation entre temps à l’amorçage et contrainte macroscopique appliquée est en bon accord avec les travaux de Scott [72] sur des éprouvettes de traction et des capsules en alliage 182 testées en milieu REP nominal à 330°C, 350°C et 360°C.

L’Équation 3 exprime le même type de relation identifiée pour l’alliage 600 :

$$\text{temps à l'amorçage} = B * \sigma^{-4} \quad \text{Équation 3}$$

Les relations présentées dans l’Équation 2 et l’Équation 3 mettent en évidence un écart significatif au niveau des exposants identifiés. Cet écart est compensé par les paramètres A et B qui sont respectivement de 10^{22} et de 10^{10} .

Il est possible que ces différences entre les indices matériaux des alliages base nickel 600 et 182 soient liées aux morphologies des grains (équiaxes et colonnaires) pouvant occasionner une répartition des contraintes différentes.

La Figure 29 regroupe plusieurs résultats de travaux sur l’évolution de la vitesse de propagation des fissures de CSC en fonction du facteur d’intensité des contraintes dans différentes soudures en alliage 182.

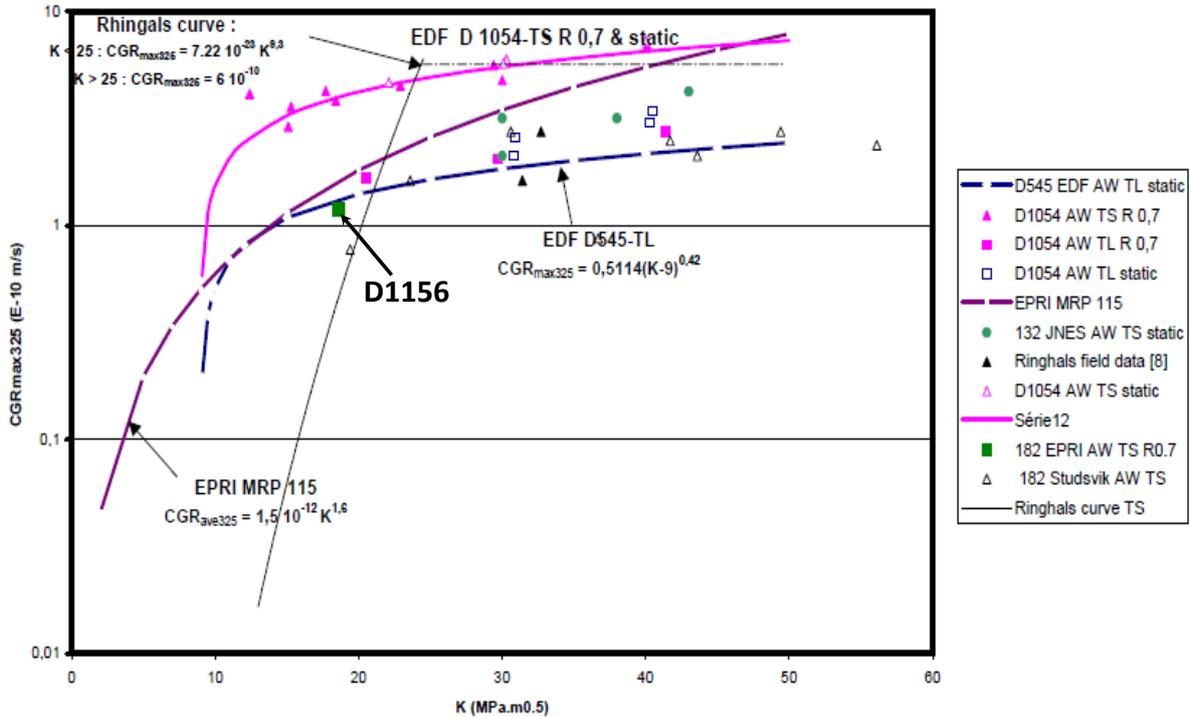


Figure 29 – Evolution de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec le facteur d'intensité des contraintes (noté K) pour plusieurs soudures en alliages base nickel [36] – les points roses et verts ont été obtenus pour des soudures en alliages 182 étudiées au cours de la thèse (respectivement D1054 et D1156)

Les travaux de Vaillant [36] montrent notamment une augmentation de la vitesse de propagation des fissures de CSC avec le facteur d'intensité de contraintes pour des valeurs supérieures à $12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. La dispersion observée parmi les points de la Figure 29 résulte du fait que différentes soudures en alliages 182 sont étudiées. De plus, les plans de prélèvement TS et TL sont testés pour des niveaux de chargement différents.

c) Effet du type de chargement

Des essais pour des chargements mécaniques dits « trapèze » ont montré qu'une sollicitation pseudo-cyclique peut avoir un effet accélérateur sur l'amorçage et la propagation de fissures de CSC [10].

De manière cyclique, au cours de l'essai, la contrainte appliquée est maintenue à une valeur maximale, notée σ_{max} pendant 57 minutes puis une descente à $\sigma = R * \sigma_{max}$ est effectuée (avec $0,8 \leq R \leq 1$). La comparaison des cinétiques de fissuration obtenues pour les deux types de chargement est représentée sur la Figure 30.

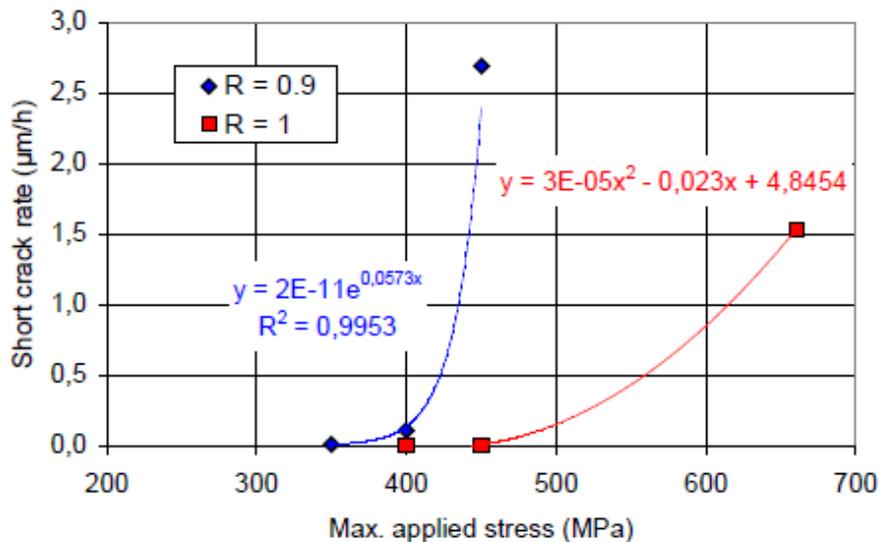


Figure 30 – Influence du type de chargement (trapèze en bleu et charge constante en rouge) sur la fissuration par CSC d’un alliage 182 [10]

Les résultats obtenus sur la Figure 30 montrent que la cinétique de fissuration d’une soudure en alliage 182 est affectée par le type de sollicitation mécanique. Elle est plus rapide pour un chargement trapèze ($R = 0,9$) en comparaison d’un chargement constant ($R = 1$) [10].

d) Effet du trajet de chargement mécanique

Des travaux menés sur les alliages base nickel [6] et sur les aciers inoxydables austénitiques [73] ont montré que le trajet de chargement pouvait favoriser l’amorçage de la CSC en milieu primaire REP.

Les travaux de Lorho [6] sur des éprouvettes en alliage 600 pré-écrouies à 15 % (sous-air à température ambiante) puis sollicitées en milieu primaire suivant trois directions différentes (parallèle, perpendiculaire et à 45° de l’axe de pré-écrouissage) sont présentés sur la Figure 31.

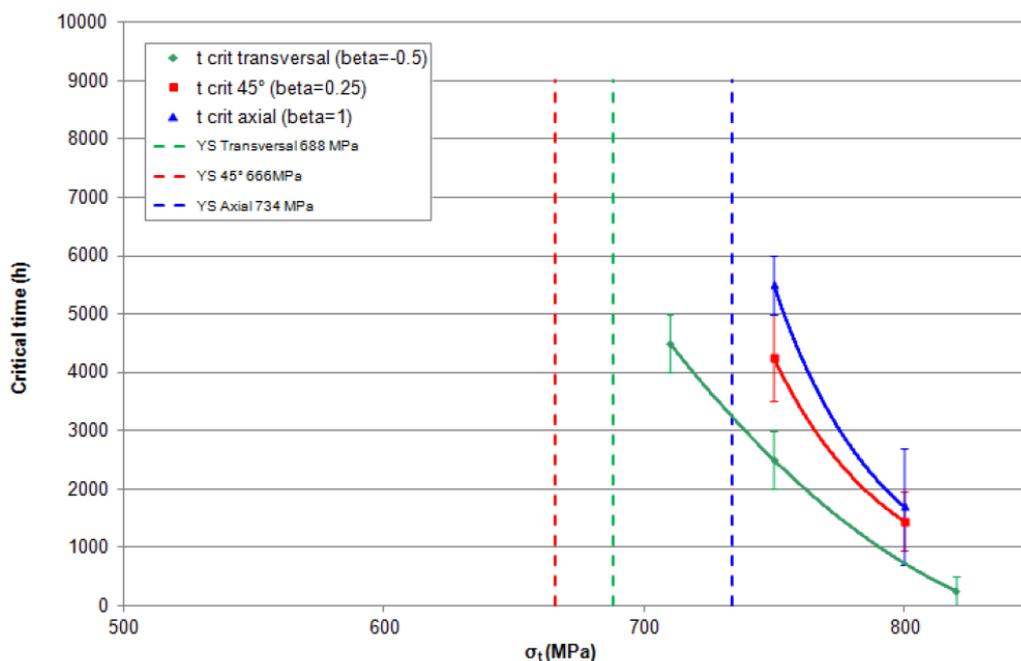


Figure 31 – Evolution du temps à l’amorçage (profondeur critique $\geq 20 \mu\text{m}$) en fonction de la contrainte appliquée pour trois directions de chargement différentes sur des éprouvettes en alliage 600 écrouies de 15 % [6]

Les trois courbes de la Figure 31 mettent en évidence une diminution du temps à l’amorçage (défini pour une profondeur de fissure $\geq 20 \mu\text{m}$) avec l’augmentation de la contrainte appliquée pour un chargement en milieu primaire REP suivant la direction parallèle, perpendiculaire ou à 45° de l’axe de pré-écrouissage.

Un effet du trajet de chargement est mis en exergue sur la Figure 31. En effet, pour une contrainte donnée il apparaît qu’un chargement transversal (perpendiculaire à l’axe de pré-écrouissage) en milieu primaire est le plus néfaste pour l’amorçage de la CSC. Toutefois, en prenant en compte la limite d’écoulement qui est différente pour chaque trajet de chargement (ligne pointillées sur la Figure 31). Le ratio entre le chargement et la limite d’écoulement met en évidence une sensibilité à l’amorçage de la CSC plus importante pour un chargement axial ou transversal par rapport à un chargement à 45°.

D’après les résultats de Couvant sur l’alliage 182 [74], un trajet de chargement complexe favorise la concentration des contraintes aux joints de grains ce qui promeut l’amorçage de fissures de CSC.

Ces résultats mettent en évidence le fait que la description de l’évolution du temps à l’amorçage des fissures de CSC en fonction de la contrainte macroscopique appliquée (Équation 3) n’est pas adaptée à des chargements mécaniques complexes qui favorisent la concentration des contraintes et qui sont plus pénalisants pour la corrosion sous contrainte [5, 74].

II) Modèle d’ingénierie de l’amorçage de la CSC dans les alliages base nickel

Les composants en alliage 600 utilisés dans le parc REP ayant vite présentés des signes de fissuration par CSC, un modèle (Équation 4) initialement proposé par EDF pour prévoir la durée de vie des composants en alliage 600 en fonction de paramètres macroscopiques [75] a été développé. Il s’agit du modèle des indices qui établit une relation entre le temps à l’amorçage des fissures de CSC et trois indices : un indice matériau i_m , un indice mécanique i_σ qui dépend de la contrainte

macroscopique appliquée tel que cela est décrit par l'Équation 3 et un indice traduisant l'effet de l'environnement i_T .

$$t_i = \frac{10000}{i_m * i_T * i_\sigma} \quad \text{Équation 4}$$

Le facteur 10 000 de l'Équation 4 correspond à un temps à fissuration de référence des tubes de générateurs de vapeur à une température de 325°C, pour une contrainte appliquée de 450 MPa et un indice matériau égal à 1. Pour l'alliage 600, plusieurs indices matériau ont été identifiés. Ceux-ci dépendent du procédé de fabrication, de mise en forme et d'un éventuel traitement thermique effectué sur les composants (tubes de générateurs de vapeur, plaques de partition, ...), les valeurs de i_m sont rappelés dans le Tableau 6 [76].

Tableau 6 – Indices matériau utilisés pour l'alliage 600 dans différentes configurations [76]

Alliage 600 non traité sensible	Alliage 600 traité thermiquement (16h à 700°C)	Alliage 600 forgé et laminé
1	0,5	0,5

Les soudures en alliages 182 du parc souffrant également du phénomène de CSC, une approche similaire a été adoptée [10]. Un modèle empirique a été construit à partir des essais de CSC effectués sur des éprouvettes axisymétriques testées sous chargement constant (suivant l'axe L de la soudure) en retenant un critère en profondeur de fissuration de 100 μm .

De manière similaire à ce qui a été présenté pour l'alliage 600, le temps à l'amorçage des fissures de CSC est décrit en fonction de 3 indices qui expriment les effets du chargement macroscopique i_σ , du milieu i_T et de la sensibilité du matériau i_m .

$$t_i = \frac{1}{i_\sigma \cdot i_T \cdot i_m} \quad \text{Équation 5}$$

avec,

$$\begin{cases} i_\sigma = A \cdot \sigma^b \\ i_T = \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \\ i_m \end{cases} \quad \text{Équation 6}$$

L'indice i_T de l'Équation 6 reflète la dépendance à la température de l'amorçage de la CSC. Comme cela a été mentionné précédemment, la valeur de l'énergie d'activation Q qui a été retenue est de 185 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, T est exprimée en Kelvin et R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'indice mécanique i_σ est une fonction puissance de la contrainte macroscopique appliquée. L'identification des paramètres A et b est directement effectuée à partir des données expérimentales d'amorçage de la CSC ramenées à 360°C en utilisant la valeur de Q indiquée précédemment.

La dépendance de l'indice mécanique à la contrainte macroscopique est donc la suivante :

$$i_\sigma = A \cdot \sigma^{6,8} \quad \text{Équation 7}$$

Enfin l'indice matériau i_m est calculé à partir d'un ajustement réalisé sur les données expérimentales d'amorçage obtenues à 330°C, 350°C et 360°C en considérant i_T et i_σ tels que définis précédemment.

Actuellement, cette identification a uniquement été effectuée sur la soudure en alliage 182 repérée D1054 qui est très sensible à l'amorçage de la CSC. La valeur de l'indice i_m qui a été identifiée est de $3,5 \cdot 10^{-8}$ pour le moule D1054 avec un prélèvement des éprouvettes suivant l'axe L de la soudure [10].

Toutefois, le modèle proposé ici est empirique et ne repose sur aucune base physique associée aux mécanismes de fissuration se produisant à proximité des joints de grains. Il présente donc une fiabilité limitée pour prévoir l'amorçage de la CSC.

III) Synthèse des paramètres pouvant affecter la Corrosion Sous Contrainte des alliages austénitiques

L'amorçage et la propagation de fissures de Corrosion Sous Contrainte dans les alliages base nickel en milieu primaire REP dépendent de nombreux paramètres matériaux, mécaniques ou liés à la chimie du milieu. Une synthèse de l'effet des différents paramètres traités dans ce chapitre est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 – Synthèse des paramètres ayant un impact sur la fissuration par corrosion sous contrainte des alliages base nickel

Paramètres	Effet sur la sensibilité à la CSC	Références associées
Teneur en chrome	Teneur en chrome augmente : plus grande résistance à la CSC	[33-36]
Dépendance à la contrainte appliquée	Temps à l'amorçage : varie en σ^{-7} (alliage 182)	[72]
Orientation des joints de grains	La fissuration par CSC plus probable pour une sollicitation à 90° de la trace du joint	[77-79]
Caractéristiques des joints de grains	<p>Joints de coïncidence plus résistants à la CSC que les joints généraux</p> <p>Grande sensibilité des joints de grains généraux à la fissuration par CSC</p>	[13-16, 18, 80]
Température d'essai	T augmente : sensibilité à l'amorçage et à la propagation augmente	[10, 37]
Type de sollicitation	Sollicitation pseudo-cyclique : amorçage et propagation plus rapides que pour un chargement constant	[10]
Pré-écrouissage	Le pré-écrouissage favorise la fissuration	[2, 73, 74]
Teneur en hydrogène dissous	Vitesse de propagation maximale au potentiel d'équilibre Ni/NiO.	[37, 60-63, 65, 81-83]

Paramètres	Effet sur la sensibilité à la CSC	Références associées
	Sensibilité à l'amorçage de la CSC maximale pour de très faibles teneurs en H ₂	
Précipitation intergranulaire	Effet bénéfique de la précipitation de carbures de chrome intergranulaires sur la résistance à la CSC.	[18, 40, 46, 47, 52, 54, 55, 80, 84-86]
Traitement Thermique de Détensionnement (TTD)	Si C > 0,025 % mass. : effet bénéfique du TTD. Si C ≤ 0,025 % mass. : effet néfaste du TTD.	[29, 36, 38, 39]
Trajet de chargement	Trajet de chargement complexe : néfaste pour la CSC	[2, 73, 74, 87]
Ségrégation d'espèces aux joints de grains	Pas de corrélation de la ségrégation intergranulaire sur la CSC claire	[41, 44, 88]

Le Tableau 7 illustre les paramètres pouvant avoir un effet sur la CSC. De plus, ceux-ci peuvent interagir entre eux ce qui complexifie la compréhension de l'implication des différents effets observés dans le phénomène de fissuration par CSC.

A titre d'exemple, la « décoration » des joints de grains par des précipités de type carbures de chrome a un effet bénéfique sur la CSC [40, 80, 85, 86]. Cependant, celle-ci est fortement influencée par la composition chimique du matériau [36, 54] ainsi que par la ségrégation des différentes espèces chimiques aux joints de grains avant précipitation [41, 44, 88]. De plus, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome peut être affecté par la nature des joints de grains [57, 89-91] mais aussi par un éventuel traitement thermique de détensionnement [55]. Cet exemple met en exergue le fait qu'il est difficile d'évaluer l'impact de chaque paramètre pris séparément, sur l'amorçage de la CSC.

Dans cette partie, le modèle des indices proposé par EDF pour prévoir le temps à l'amorçage de fissures de CSC et identifié pour une soudure en alliage 182 a été présenté. Ce modèle empirique est basé sur des paramètres macroscopiques, essentiellement la contrainte appliquée et la température. Or, le Tableau 7 montre que la CSC est un phénomène local, se produisant à l'échelle du joint de grains, et donc sensible à des variables locales, tant microstructurales, environnementales que mécaniques.

La démarche adoptée dans mon étude consiste donc à découpler les mécanismes pouvant conduire à l'amorçage de fissures de CSC, en séparant l'étude de l'oxydation intergranulaire de l'étude de la fissuration des joints de grains oxydés.