

Chapitre V : Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire

Dans le chapitre précédent, les travaux ont porté sur la caractérisation expérimentale des profondeurs de pénétrations d'oxyde en fonction de différentes conditions d'essais.

- L'étude de la cinétique d'oxydation intergranulaire a permis d'identifier les paramètres d'une loi logarithmique permettant de retranscrire l'évolution de la profondeur d'oxydation aux joints en fonction du temps d'oxydation.
- Les effets de différentes variables (matériaux, mécaniques ou environnementales) sur la progression de l'oxyde aux joints de grains ont été étudiés. Parmi les paramètres suivis, il semble que la température, la teneur en hydrogène dissous et la précipitation intergranulaire jouent un rôle prédominant sur la cinétique d'oxydation des joints.

Dans ce chapitre, la démarche suivie pour construire le modèle d'oxydation intergranulaire et pour identifier les différents paramètres de ce modèle va être présentée.

I) Choix de la loi cinétique d'oxydation

Dans la littérature, des lois de cinétique d'oxydation ont été développées pour l'oxydation de surface. Celles-ci sont principalement de type parabolique (Wagner) ou logarithmique (Fehlner-Mott, MacDonald) [126]. La loi de Wagner a été développée pour l'oxydation sous atmosphère sèche. La première formulation du modèle des défauts ponctuels et le modèle de Fehlner-Mott décrivent, quant à eux, l'oxydation en milieu aqueux. Toutefois, ces lois ne permettent pas d'atteindre l'état stationnaire observé expérimentalement [117, 126].

La loi cinétique d'oxydation qui a été retenue ici est décrite par l'équation de la deuxième version du modèle des défauts ponctuels de MacDonald [117], qui décrit l'oxydation en milieu aqueux et qui permet de retranscrire l'état stationnaire. Dans ce modèle, la croissance du film d'oxyde repose sur l'équilibre entre l'injection de lacunes anioniques à l'interface métal/oxyde et la dissolution du film passif à l'interface oxyde/solution. Dans le cas particulier de la seconde version du modèle des défauts ponctuels, les hypothèses sont les suivantes :

- les interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu sont à l'équilibre électrochimique.
- Le potentiel électrique à travers l'interface oxyde/milieu est une fonction linéaire de la tension appliquée et du pH de la solution.
- L'intensité du champ électrique est constante et indépendante de l'épaisseur du film d'oxyde.
- Les défauts ponctuels majoritaires dans la couche d'oxyde sont les lacunes anioniques.
- La dissolution du film passif est négligeable.

La loi de croissance de la couche d'oxyde suit alors une expression de type logarithmique décrite par l'Équation 23.

$$x = \frac{1}{b} * \text{Ln}(1 + C * t) \quad \text{Équation 23}$$

Cette loi cinétique d'oxydation développée pour la croissance des couches d'oxyde en surface, fait intervenir de nombreuses grandeurs électrochimiques qui ont été mesurées par Bojinov [127]. En

revanche, dans le cas de l'oxydation intergranulaire, aucune de ces valeurs n'a, à notre connaissance, été reportée dans les travaux de la littérature. Nous avons donc choisi d'utiliser le formalisme mathématique de la loi cinétique d'oxydation de l'Équation 23, les données expérimentales dont nous disposons ([chapitre précédent](#)) ne nous permettant pas d'avoir les expressions de b et C en fonction de grandeurs physiques.

II) Identification du modèle de cinétique d'oxydation intergranulaire

1) Rappels des observations expérimentales et principes du modèle

Les travaux de thèse ont porté sur trois soudures différentes en alliages base nickel. Les caractérisations présentées dans le chapitre [matériaux](#) ont mis en évidence la présence de carbures disposés le long des joints de grains avec des taux de couverture qui diffèrent d'une soudure à l'autre. Ceux-ci sont principalement des carbures de niobium ou des carbures de chrome.

Comme le montrent les analyses STEM-EDS de la Figure 131, un appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains est observé de part et d'autre des carbures de chrome intergranulaires.

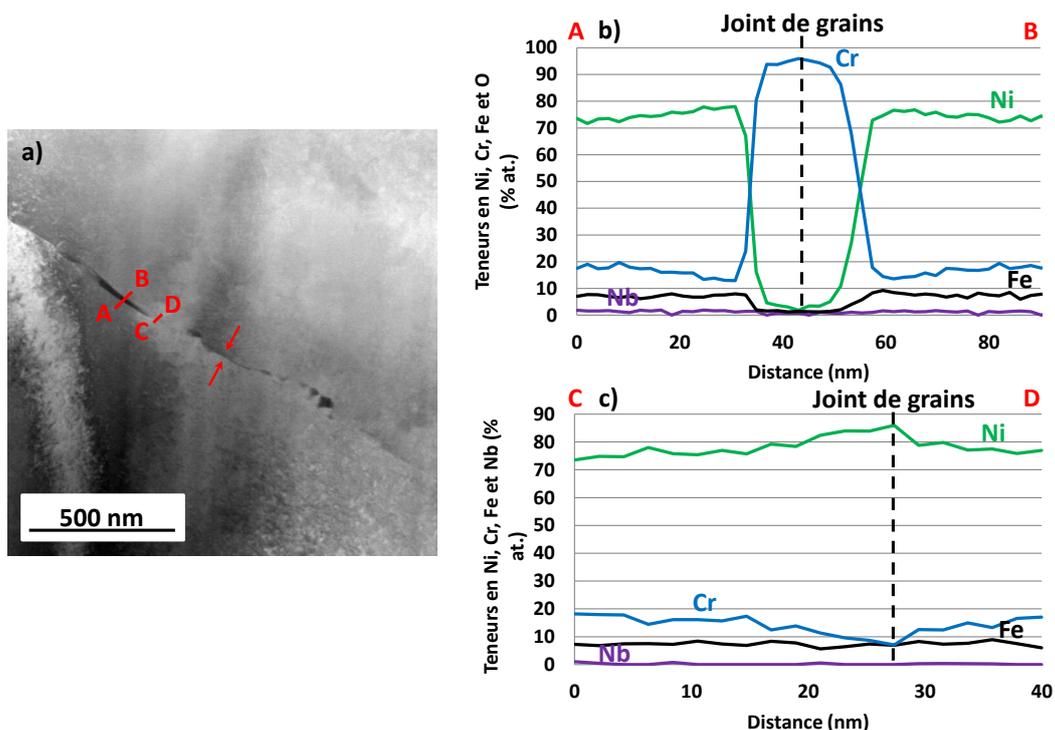


Figure 131 – Analyse STEM-EDS d'un joint de grains de la soudure repérée D1054 (alliage 182)

Les analyses de la Figure 131 mettent en évidence un appauvrissement en chrome au niveau du joint de grains à proximité (~ 30 nm) d'un carbure de chrome intergranulaire. Localement, pour l'alliage 182, la teneur en chrome au niveau du joint de grains peut passer de 15 % en masse à 9 % en masse. Comme cela a été évoqué dans le chapitre de [synthèse bibliographique](#), c'est la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains [40-42] qui peut entraîner une déplétion locale en chrome proche de ces précipités.

De plus, d'après le [chapitre précédent](#), la présence de carbures de chrome disposés le long des joints de grains induit un ralentissement de la pénétration de l'oxyde le long de ces mêmes joints. En effet,

l'interaction entre l'oxyde intergranulaire et les carbures de chrome a été observée le long de 5 joints de grains sur un total de 7 inspectés sur la soudure D1156 (GBC : 0,5), le long de 1 joint de grains sur un total de 8 inspectés sur la soudure D1054 (GBC : 0,2) et le long de 1 joint de grains sur un total de 4 inspectés sur la soudure D1072 (GBC : 0,1).

Ces observations expérimentales nous conduisent à prendre en compte les effets de la précipitation intergranulaire dans le modèle d'oxydation. Pour ce faire, il nous faut décrire chaque élément constitutif du joint de grains avec sa propre cinétique d'oxydation, exprimée par l'Équation 23. Trois phases sont recensées et schématisées sur la Figure 132 : joint de grains présentant une composition nominale, carbures de chrome et portion de joints appauvries en chrome. Les carbures de niobium ne sont pas pris en compte dans la modélisation car comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ceux-ci ne semblent pas avoir d'effet sur l'oxydation intergranulaire.

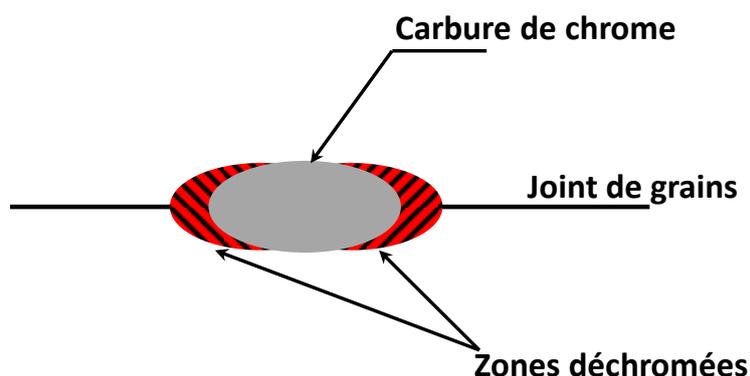


Figure 132 – Représentation des phases en présence dans le joint de grains idéalisé pour le modèle d'oxydation

Les données d'entrée prises en compte par le modèle seront donc : la longueur totale du joint de grains, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome, la taille des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome.

En plus d'un effet de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome sur l'oxydation intergranulaire, les résultats du chapitre précédent ont mis en évidence un effet de la température (facteur 2) et d'un écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO dans le milieu primaire (facteur 2,2 entre 3 et 30 cc/kg d'H₂O à une température de 325°C). Nous rappelons, toutefois que ce dernier paramètre dépend à la fois de la température et de la teneur en hydrogène dissous.

La dépendance à la température et à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO ont été inclus dans le modèle d'oxydation. Ces paramètres font partie, avec la durée d'oxydation, des conditions de simulation qui peuvent être modifiées à loisir.

L'ensemble des données d'entrée et des paramètres du modèle d'oxydation sont rapportées dans le Tableau 27.

Tableau 27 – Paramètres du modèle pouvant être modifiés

Microstructure	Conditions d'essai
Longueur du joint de grains (nm)	La durée d'oxydation (en h)
Taille des carbures de chrome (nm)	La température (en °C)
Taille des portions de joints appauvries en chrome (nm)	La teneur en hydrogène dissous (en cc/kg d'H ₂ O)
Taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome	

La prise en compte des différents effets (température et teneur en hydrogène dissous) revient à ré-identifier les paramètres b et C de l'Équation 23 sans pour autant qu'une relation explicite ne soit donnée entre les paramètres physiques et les paramètres de la loi cinétique.

Algorithme :

Le modèle génère aléatoirement un joint de grains à une dimension qui respecte les paramètres microstructuraux indiqués dans le Tableau 27 à savoir : la proportion de carbures, la taille des carbures et les portions du joint appauvries en chrome. A l'heure actuelle, le modèle ne prend en considération qu'une seule taille de précipités.

Une fois le joint de grains aléatoire généré, le modèle calcule le temps nécessaire pour oxyder progressivement le joint de grains par avancée de 1 nm en considérant la cinétique d'oxydation de la phase associée à la position.

La modélisation permet de générer aléatoirement plusieurs centaines de joints de grains pour une microstructure et des conditions d'essai données ce qui permet d'améliorer la statistique sur les résultats obtenus.

2) Fonctionnement et hypothèses du modèle d'oxydation intergranulaire

Le fonctionnement du modèle d'oxydation est présenté sur la Figure 133 sur un exemple de joints de grains constitué d'une portion présentant une composition nominale en Cr et d'un carbure de chrome. Ces deux phases sont respectivement représentées en bleu et en vert sur la représentation schématique de la Figure 133.

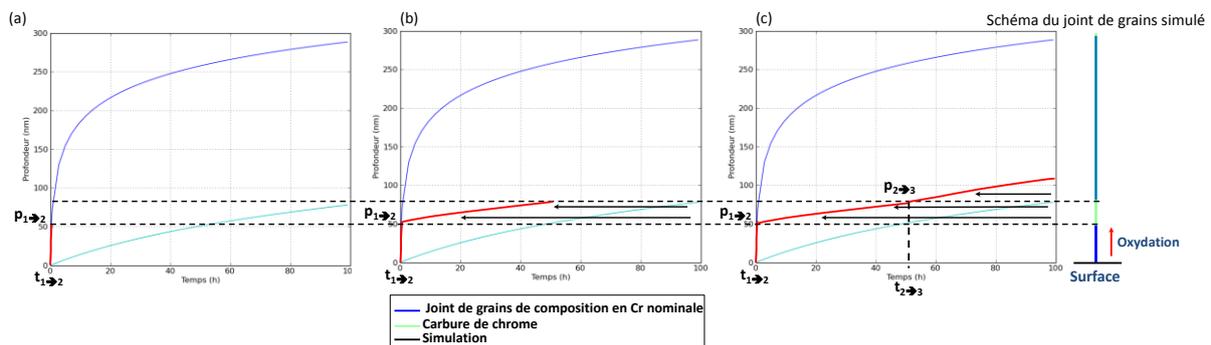


Figure 133 – Fonctionnement du modèle d'oxydation intergranulaire (a-c) oxydation de la portion nominale du joint (b) oxydation du carbure de chrome

Sur la Figure 133, la courbe rouge représente la cinétique d'oxydation du joint de grains simulé. Comme rapporté sur la Figure 133 (a), celle-ci suit tout d'abord la cinétique d'oxydation du joint de grains de teneur en chrome nominale jusqu'à la durée d'oxydation $t_{1 \rightarrow 2}$ qui marque le passage d'une phase à l'autre. A partir de la profondeur $p_{1 \rightarrow 2}$, la cinétique d'oxydation suivie passe directement à celle des carbures de chrome comme illustré sur la Figure 133 (b). Dans notre modèle, nous ne considérons pas de phénomène (ni par conséquent de cinétique) de transition. La durée d'oxydation $t_{2 \rightarrow 3}$ de la Figure 133 (c) marque quant à elle la transition entre la cinétique d'oxydation du carbure de chrome et la cinétique d'oxydation du joint de grains de teneur en Cr nominale.

Lors de la transition entre deux phases 1 et 2, la cinétique d'oxydation qui est suivie passe instantanément de celle de la phase 1 à celle de la phase 2, appliquée à partir de la profondeur correspondant à la transition entre les deux phases.

De plus, les grandeurs typiques renseignées dans les données d'entrée comme la taille des carbures de chrome ou la taille des portions de joints appauvries en chrome sont identiques pour tous les « objets » répartis le long des joints de grains aléatoires. Ce choix est discutable compte tenu de la

variété des tailles des carbures de chrome qui ont été observées lors de la caractérisation des matériaux. Celles-ci peuvent varier entre quelques dizaines de nm et une centaine de nm. Une modification envisageable du modèle serait de tirer aléatoirement les tailles de ces objets dans des distributions représentatives des matériaux étudiés. Enfin, l'existence et la longueur des portions de joints appauvries en chrome mériteraient d'être mieux quantifiées par des analyses MET.

3) Identification des paramètres du modèle

Nous faisons l'hypothèse que chaque phase suit une loi cinétique d'oxydation logarithmique telle que celle décrite par l'Équation 23. Par contre, les paramètres b et C sont a priori différents pour les différentes phases.

Les paramètres b et C de chacune des phases ont été identifiées sur les profondeurs de pénétration d'oxyde mesurées expérimentalement sur les soudures D1054 et D1156 (alliages 182) oxydées à 320°C/325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O (ΔE_{cP} : 31 – 34,5 mV).

a) Cinétique d'oxydation des joints de grains présentant une composition nominale

La cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 182 (soudures D1156 et D1054) exposé au milieu primaire REP à 320°C/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc d'H₂/kg d'H₂O a été identifiée comme rapporté sur la Figure 134.

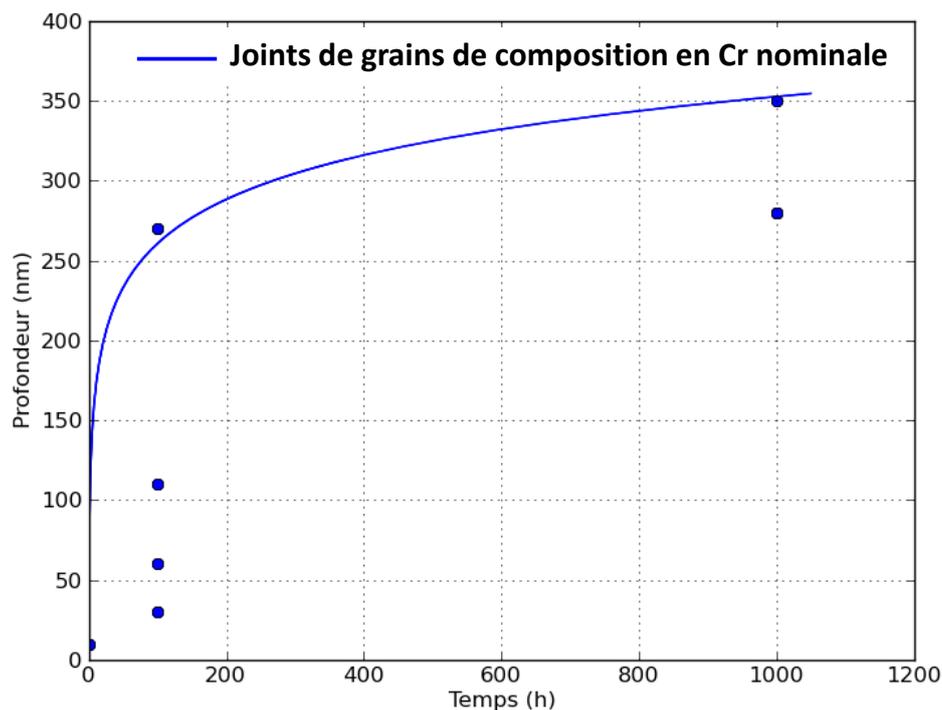


Figure 134 – Identification des paramètres b et C de la loi d'oxydation des joints de grains à 320/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – les points bleus correspondent aux observations établies sur les soudures D1054 et D1156

Sur la Figure 134, tous les points bleus correspondent aux profondeurs d'oxydations intergranulaire mesurées pour des expositions de 10 minutes, 100 heures et 1000 heures sur des joints de grains sans carbures de chrome apparent. Les paramètres b et C ont été ajustés de manière à obtenir une courbe, dite enveloppe, c'est-à-dire passant par les profondeurs maximales observées pour chaque durée. Les paramètres b et C qui ont été identifiés sont respectivement égaux à 0,025 nm⁻¹ et 6,73 h⁻¹.

b) Cinétique d'oxydation des carbures de chrome

Les paramètres b et C de la cinétique d'oxydation des carbures de chrome ont été identifiés sur les profondeurs d'oxydation minimales évaluées pour des expositions de 10 minutes, 100 heures et 1000 heures. Les analyses MET avaient en effet révélé la présence de carbures de chrome intergranulaires situés le long des joints et interagissant avec les pénétrations d'oxyde. Les différences sur les profondeurs de pénétration observées étant corrélées à la distance entre la surface et le premier précipité rencontré.

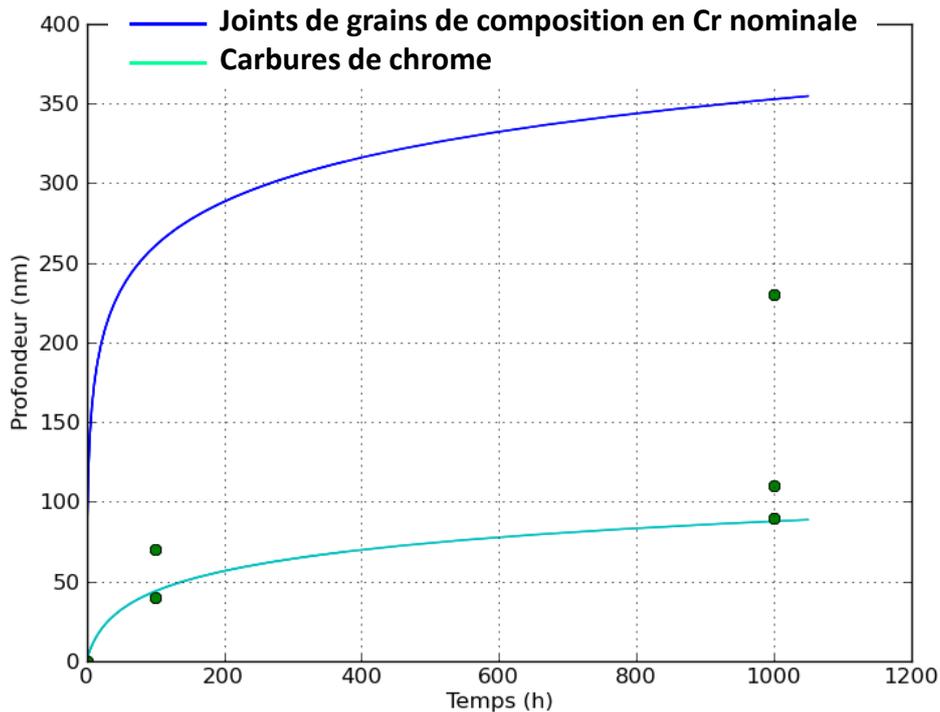


Figure 135 - Identification des paramètres b et C de la loi d'oxydation des carbures de chrome à 320/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – les points verts correspondent aux observations établies sur les soudures D1054 et D1156

Sur la Figure 135, les points verts correspondent aux profondeurs d'oxydation intergranulaires mesurées expérimentalement au niveau de joints de grains sur lesquels la présence de carbures de chrome a été identifiée. Les paramètres b et C ont été ajustés de manière à passer au niveau des profondeurs d'oxydation intergranulaires minimales afin de maximiser l'effet de la chimie locale induite par les carbures de chrome, les valeurs de b et C identifiées sont respectivement égales à $0,05 \text{ nm}^{-1}$ et $0,0079 \text{ h}^{-1}$.

c) Cinétique d'oxydation des portions de joints appauvries en chrome

La présence des portions de joints appauvries en chrome résulte de la précipitation des carbures de chrome ce qui rend difficile l'identification des paramètres de cette phase.

Nous avons utilisé les profondeurs d'oxydation mesurées sur deux soudures en alliages base nickel présentant des teneurs en chrome différentes : un alliage 82 et un alliage 182 respectivement à 21 % et 15 % massique de chrome mais présentant des taux de couverture proches. Après une oxydation

de 1000 h en milieu primaire REP à 360°C (teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O), une différence d'environ 280 nm est observée entre les deux soudures.

Compte-tenu du faible nombre de données expérimentales à notre disposition, nous avons fait l'hypothèse que les paramètres C des joints de grains de composition nominale et des portions de joints appauvries sont identiques.

Comme illustré sur la Figure 136, le paramètre b des portions de joints de grains appauvries en chrome a été identifié de sorte à respecter un écart de 280 nm entre la profondeur d'oxydation des joints de composition nominale et les joints appauvris. En première approche, nous avons fait l'hypothèse que l'écart de profondeur mesuré à 360°C est le même à une température de 320°C/325°C, le modèle ne dépendant pas encore de la température.

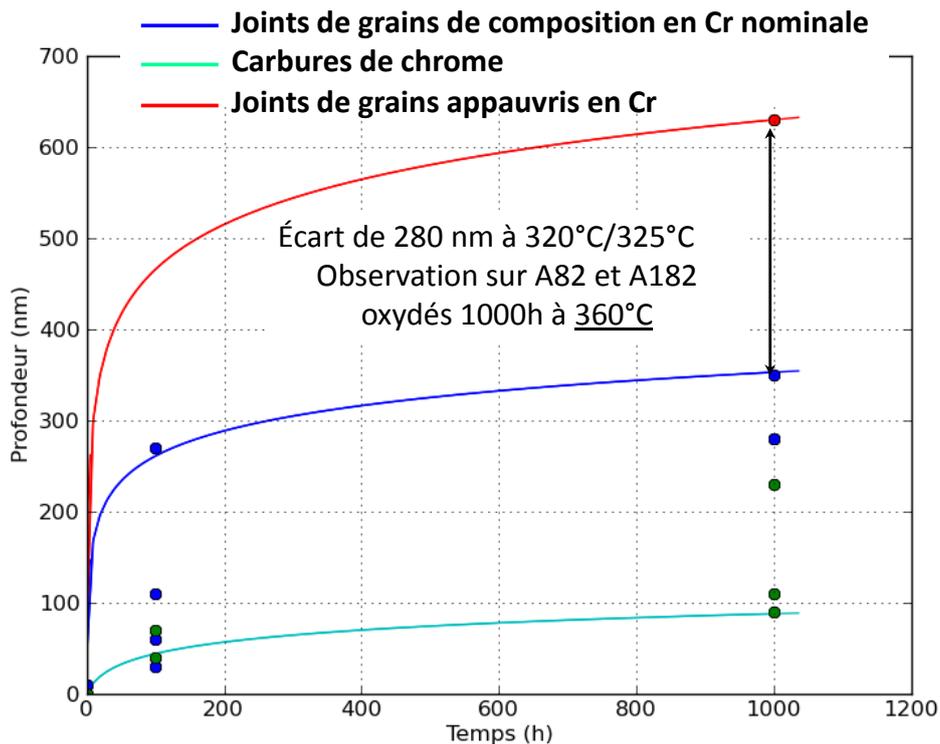


Figure 136 - Identification du paramètre b de la loi d'oxydation des portions de joints de grains appauvries en chrome – l'écart de profondeur d'oxydation après 1000 h entre les soudures D1054 et D1072 a été conservé

Pour les portions de joints appauvries en chrome, le paramètre C est donc égal à 6,73 h⁻¹ et b est identifié de manière à reproduire l'écart de 280 nm entre un joint normal et un joint appauvri en chrome au bout d'une oxydation de 1000 h en milieu primaire REP, la valeur retenue pour ce dernier paramètre est de 0,014 nm⁻¹.

d) Intégration de la dépendance à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO (nommé ΔEcP)

Dans le chapitre précédent, les observations MET sur les coupons en alliage 182 (soudure repérée D1054) oxydés en milieu primaire REP pendant 100 h à 325°C et une teneur en hydrogène dissous variable ont mis en évidence un impact du ΔEcP sur la profondeur de pénétration d'oxyde intergranulaire, ce qui nous a amené à proposer la formulation de l'Équation 24.

$$p_{ox} = g_1 + g_2 * \exp(-g_3 * \Delta E_{cP}) \quad \text{Équation 24}$$

Pour chaque condition de température et de teneur en hydrogène dissous, le modèle calcule le potentiel d'équilibre Ni/NiO ainsi que l'écart à ce potentiel en suivant les équations proposées par Morton [63] et Attanasio [61, 128]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le ΔE_{cP} dépend à la fois de la teneur en hydrogène dissous et de la température. Dans notre modèle, nous avons choisi de faire porter l'effet du ΔE_{cP} par le paramètre b qui a le plus de poids sur l'évolution de la profondeur d'oxydation intergranulaire que le paramètre C conformément au formalisme mathématique de l'Équation 23.

Les paramètres b des 3 phases sont identifiés à 320°C/325°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O, ce qui correspond à un ΔE_{cP} compris entre 31 et 34,5 mV. A 325°C, les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes évaluées à 3 et 60 cc/kg d'H₂O ont permis de calculer des facteurs multiplicateurs qui sont rapportés dans le Tableau 28.

Tableau 28 – Synthèse des facteurs multiplicateurs sur les profondeurs d'oxydation intergranulaire moyennes mesurées après une oxydation en milieu primaire REP à 325°C pour une teneur en hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc/kg d'H₂O

30 cc/kg d'H ₂ O → 3 cc/kg d'H ₂ O	30 cc/kg d'H ₂ O → 60 cc/kg d'H ₂ O
x 2,2	x 0,5

Nous avons cherché à identifier une fonction décrivant l'évolution des facteurs « multiplicateurs » sur la profondeur d'oxydation intergranulaire en fonction du ΔE_{cP} à 325°C. La forme de la fonction retenue est identique à celle exprimée par l'Équation 24 (Figure 137).

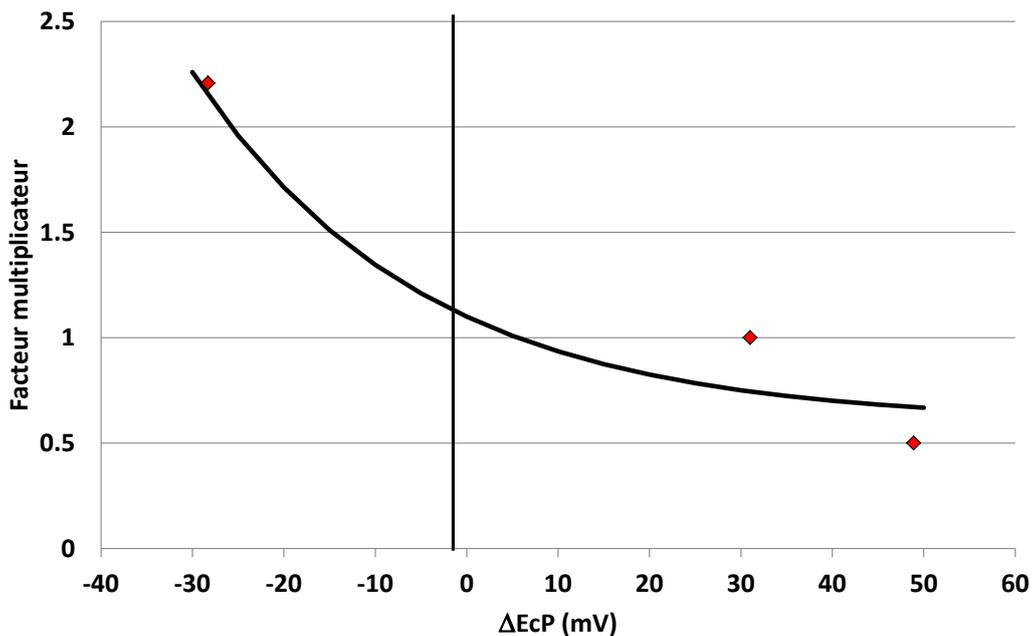


Figure 137 – Evolution du facteur multiplicateur en fonction de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO à 325°C – les losanges rouges sont les facteurs multiplicateurs établis à partir des profondeurs moyennes observées sur la soudure D1054 oxydée 100 h en milieu primaire REP à 325°C pour différents teneurs en hydrogène dissous

Sur la Figure 137, la courbe noire correspond à la fonction qui a été identifiée sur les valeurs moyennes de profondeur d'oxydation à -28,3 mV, 31 mV et 48,9 mV. La loi cinétique d'oxydation des joints de grains est alors décrite par :

$$p_{ox} = b' * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 25}$$

avec,

$$b' = \frac{1}{b} * [k_1 + k_2 * \exp(-k_3 * \Delta EcP)] \quad \text{Équation 26}$$

les paramètres k_1 , k_2 et k_3 qui sont identifiés à partir de la Figure 137 sont respectivement de 0,6 (sans unité) ; 0,5 (sans unité) et $0,04 \text{ mV}^{-1}$ pour une température et une durée d'oxydation fixées. Afin de valider ces coefficients, des simulations sur 100 joints de grains aléatoires ont été réalisées pour les conditions suivantes : une température de 325°C, une longueur de joint de 1500 nm, un taux de couverture égal à 0,2 (soudure D1054), des tailles des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome respectivement de 60 nm et 30 nm, une durée d'oxydation de 100 h pour une teneur d'hydrogène dissous de 3, 30 et 60 cc/kg d'H₂O. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 29.

Tableau 29 – Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 100 h à 325°C ($L_{\text{joint}} : 1500 \text{ nm}$; $GBC : 0,2$; $L_{\text{carbures}} : 60 \text{ nm}$; $L_{\text{zones appauvries}} = 30 \text{ nm}$)

ΔEcP (mV)	p_{ox}^{sim} valeur moyenne simulée sur 100 joints (nm)	p_{ox}^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	$ p_{ox}^{sim} - p_{ox}^{exp} $ (nm)
-28,3	200	265	65
31	133	120	13
48,9	135	60	75

Les profondeurs d'oxydation moyennes évaluées à partir des simulations sur 100 joints tirés aléatoirement et rapportées dans le Tableau 29 sont en bon accord avec les valeurs moyennes mesurées par MET. En effet, les écarts sont au maximum de l'ordre de 75 nm ce qui est acceptable compte-tenu de la dispersion de 250 nm. Ce critère a été évalué dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#) pour une durée d'oxydation de 1000 h. Toutefois sur la Figure 134, on observe que pour une durée d'oxydation de 100 h, une telle dispersion est également observée entre différents joints de grains.

Etant donné que ΔEcP est calculé en fonction de la température et de la teneur en hydrogène dissous, b' porte donc la dépendance en ces deux paramètres. Afin de vérifier si la dépendance en température via la variation de ΔEcP est suffisante, des simulations sur 100 joints de grains tirés aléatoirement ont été réalisées pour des températures de 320°C et 360°C dans les conditions suivantes : longueur de joint de 1500 nm, un taux de couverture égal à 0,2 (soudure D1054), des tailles des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome respectivement de 60 nm et 30 nm, une durée d'oxydation de 1000 h et une teneur d'hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O. Les résultats obtenus sont comparés aux profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes mesurées expérimentalement et rapportés dans le Tableau 30.

Tableau 30 – Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 1000 h à 30 cc d'H₂/kg d'H₂O (L_{joint} : 1500 nm ; GBC : 0,2 ; L_{carbures} : 60 nm ; L_{zones appauvries} = 30 nm)

T (ΔEcP)	p_{ox}^{sim} valeur simulée sur 100 joints (nm)	p_{ox}^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	$ p_{ox}^{sim} - p_{ox}^{exp} $ (nm)
320°C (31 mV)	160	350	190
360°C (10 mV)	174	770	596

Les résultats du Tableau 30 montrent que la dépendance de la loi cinétique d'oxydation à la température via la variation de ΔEcP ne suffit pas à retranscrire les profondeurs d'oxydation atteintes à 320°C et à 360°C, l'écart entre valeurs prévues et mesurées est bien au-delà de 250 nm pour une température de 360°C. L'effet de l'activation thermique doit donc être ajouté au modèle.

e) Intégration de la dépendance à la température

Afin qu'un seul paramètre ne dépende de la température, nous avons fait le choix de faire porter l'activation thermique par le terme b'' . L'oxydation est un phénomène activé thermiquement qui suit une loi d'Arrhénius, telle que :

$$b'' = b' * \left[A * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) \right] \quad \text{Équation 27}$$

et,

$$pox = b'' * \ln(1 + C * t) \quad \text{Équation 28}$$

Dans l'Équation 27, E_a correspond à l'énergie d'activation apparente qui a été estimée à 57 000 J.mol⁻¹ à partir des résultats obtenus sur les deux températures testées, T est la température exprimée en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits (égale à 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹). Nous rappelons que le paramètre b' porte déjà la dépendance à la température (via le ΔEcP). Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour retranscrire les observations expérimentales (cf Tableau 30). Le facteur pré-exponentiel A a été

ajusté de manière à reproduire le facteur 2 entre les profondeurs observées à 320°C et 360°C comme illustré sur la Figure 138.

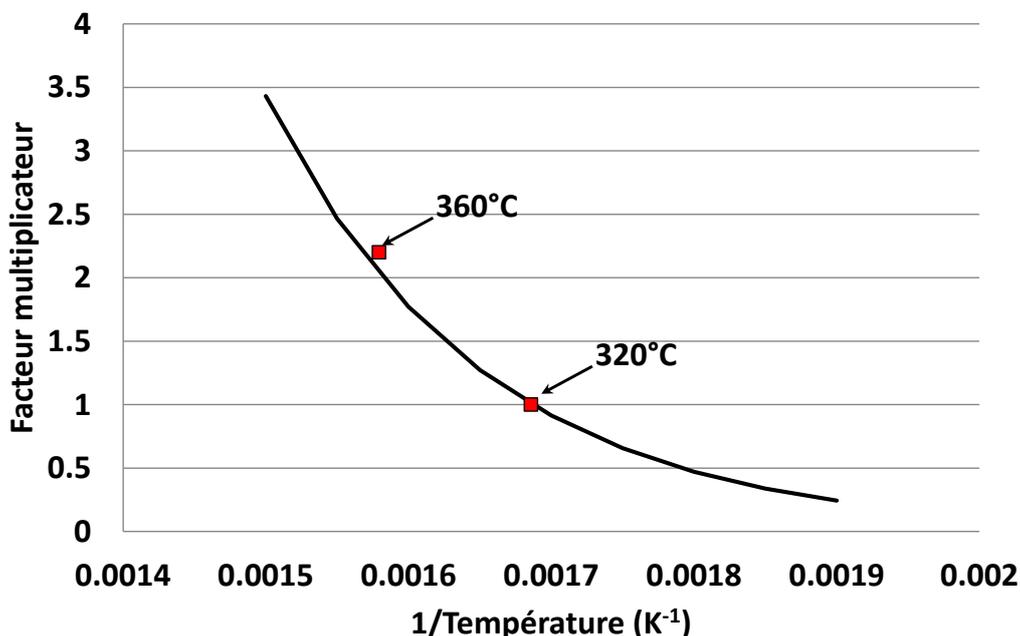


Figure 138 - Evolution du facteur multiplicateur en fonction de la température d'essai – les carrés rouges correspondent aux profondeurs d'oxydation moyennes observées sur la soudure D1054 oxydée 1000 h en milieu primaire REP pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O et des températures de 320°C et 360°C

Le paramètre A qui a été identifié sur la Figure 138 est égal à 5.10^5 .

En utilisant la relation de proportionnalité décrite par la Figure 138, les simulations numériques effectuées sur 100 joints de grains (longueur des grains 1500 nm, pour un taux de couverture égal à 0,2, une taille de carbures de 60 nm et des zones appauvries en chrome de 30 nm) oxydés 1000 h en milieu primaire pour des températures de 320°C et 360°C donnent des profondeurs d'oxydation moyennes assez proches des valeurs mesurées expérimentalement (Tableau 31).

Tableau 31 - Comparaison des profondeurs d'oxydation prévues (100 joints aléatoires) et mesurées pour un essai d'oxydation de 1000 h à 30 cc d'H₂/kg d'H₂O (L_{joint} : 1500 nm ; GBC : 0,2 ; L_{carbures} : 60 nm ; L_{zones appauvries} = 30 nm)

T (ΔEcP)	p _{ox} ^{sim} valeur simulée sur 100 joints (nm)	p _{ox} ^{exp} valeur moyenne évaluée (nm)	p _{ox} ^{sim} - p _{ox} ^{exp} (nm)
320°C (31 mV)	394	350	44
360°C (10 mV)	640	770	130

Les écarts entre profondeurs d'oxydation prévues et observées à 320°C et 360°C sont satisfaisants compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux.

Après avoir intégré les effets d'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et d'activation thermique, il est toutefois nécessaire de ré-identifier les valeurs des paramètres b pour chaque phase comme illustré sur la Figure 139.

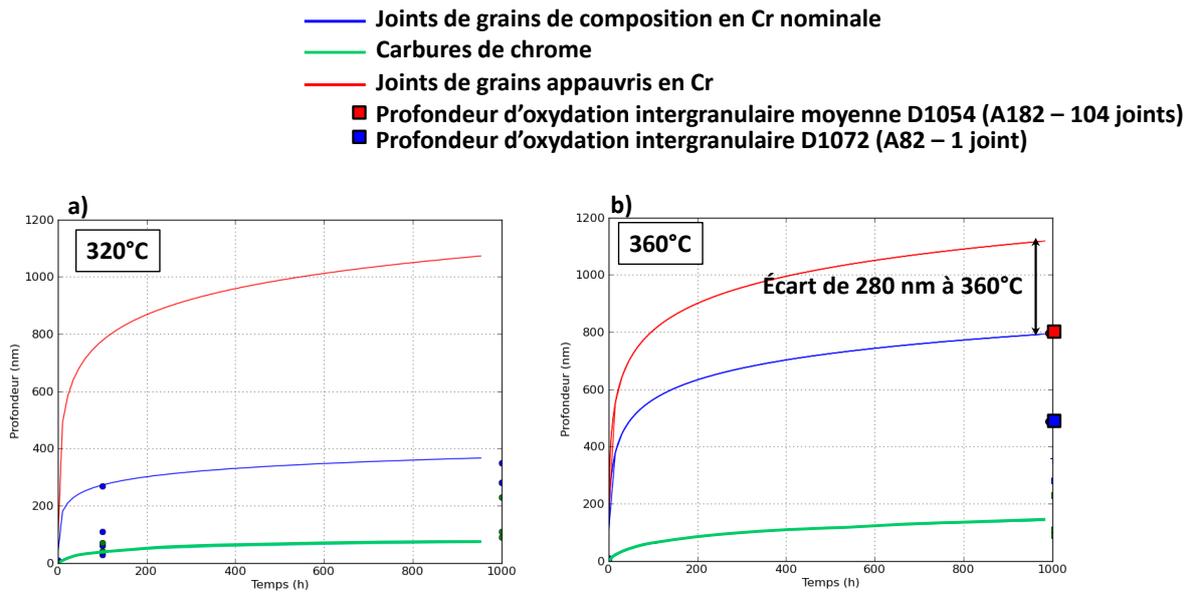


Figure 139 – Ré-identification (a) ajustement des paramètres b à 320°C (b) ajustement des paramètres b à 360°C

Sur la Figure 139 (a) et (b), les paramètres b de la loi cinétique sont respectivement identifiés à 320°C et à 360°C. Le jeu de paramètres obtenu à l'issue de cette première identification est résumé dans le Tableau 32.

Tableau 32 – Jeu de paramètres identifiés pour le modèle d'oxydation intergranulaire

Paramètre	Valeur
b joint nominal	0,075 nm ⁻¹
C joint nominal	6,73 h ⁻¹
b carbures de Cr	0,2 nm ⁻¹
C carbures de C	0,0079 h ⁻¹
b joint appauvri en Cr	0,06 nm ⁻¹
C joint appauvri en Cr	6,73 h ⁻¹
k ₁	0,6
k ₂	0,5
k ₃	0,04 mV ⁻¹
E _a	57 000 J.mol ⁻¹
A	5.10 ⁵

III) Optimisation des paramètres du modèle

Afin de vérifier la validité du modèle qui est proposé dans ce chapitre, nous avons utilisé la base de données établie dans les chapitres précédents, sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires.

La base expérimentale utilisée est rapportée dans le Tableau 33. Les informations telles que la température de l'essai, la durée d'oxydation, la profondeur d'oxydation mesurée, la longueur du joint de grains, le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome et la valeur de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO y sont regroupées. Les dimensions des carbures de chrome et celles des zones appauvries en chrome utilisées pour ces simulations sont respectivement de 60 nm et de 30 nm. Les images STEM-HAADF de tous les joints de grains détaillés dans le Tableau 33 sont données en [Annexe VI](#). Le type de joint de grains est également précisé dans ce tableau, bien que celui-ci n'affecte pas de manière explicite la cinétique d'oxydation des joints de grains. Toutefois,

comme nous l'avons vu dans le chapitre matériaux, les taux de couverture des joints par les carbures varient avec la nature des joints de grains ce qui peut jouer sur la cinétique d'oxydation.

Tableau 33 – Base de détaillée données d'oxydation intergranulaire

Joint de grains	Matériau	Température (°C)	ΔE_{cP} (mV)	Durée	L_{joint} (nm)	GBC	Type de joint	p_{ox}^{exp} (nm)
#1	D1156	325	31	10 min	1000	0,5	Général	0
#2	D1156	325	31	10 min	1000	0,5	Général	10
#3	D1156	325	31	100 h	2000	0,2	Général	70
#4	D1156	325	31	100 h	1500	0,4	Général	40
#5	D1054	325	31	100 h	1500	0	Général	270
#6	D1054	325	31	100 h	1500	0	Général	110
#7	D1156	320	34,5	1000 h	2300	0,4	Général	280
#8	D1156	320	34,5	1000 h	1000	0,3	Général	230
#9	D1156	320	34,5	1000 h	2000	0,6	CSL $\Sigma 5$	100
#10	D1054	320	34,5	1000 h	1400	0,2	Général	280
#11	D1054	320	34,5	1000 h	1590	0,4	CSL $\Sigma 5$	120
#12	D1054	320	34,5	1000 h	1500	0,2	Valeur moyenne (*)	350
#13	D1054	360	10	1000 h	1500	0,2	Valeur moyenne (joints généraux)	770
#14	D1054	325	-28,3	100 h	1000	0,2	Général	200
#15	D1054	325	-28,3	100 h	1000	0,2	Général	330
#16	D1054	325	31	100 h	300	0,4	Général	60
#17	D1054	325	31	100 h	500	0,5	Général	30
#18	D1054	325	48,9	100 h	1000	0,2	Général	0
#19	D1054	325	48,9	100 h	1000	0,2	Général	120

Afin de comparer les résultats prévus par la simulation aux profondeurs d'oxydation intergranulaire mesurées expérimentalement et reportées dans le Tableau 33, l'effet du nombre de joints de grains tirés aléatoirement sur la pénétration d'oxyde moyenne est étudié sur la Figure 140.

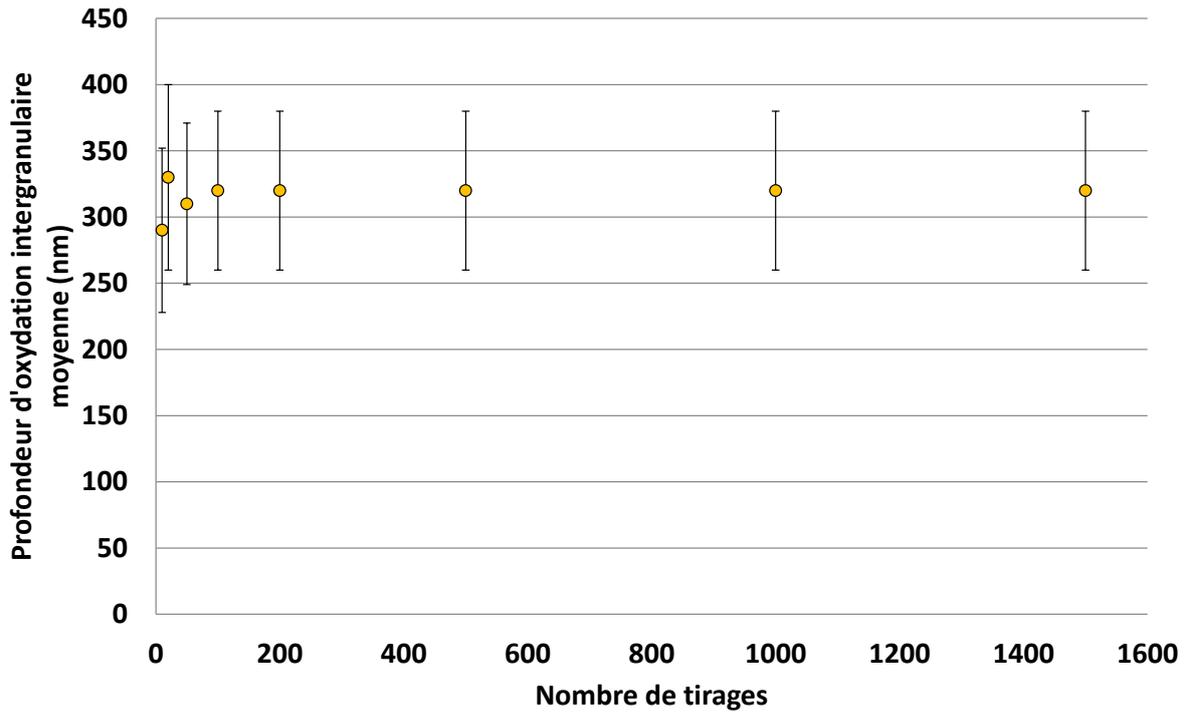


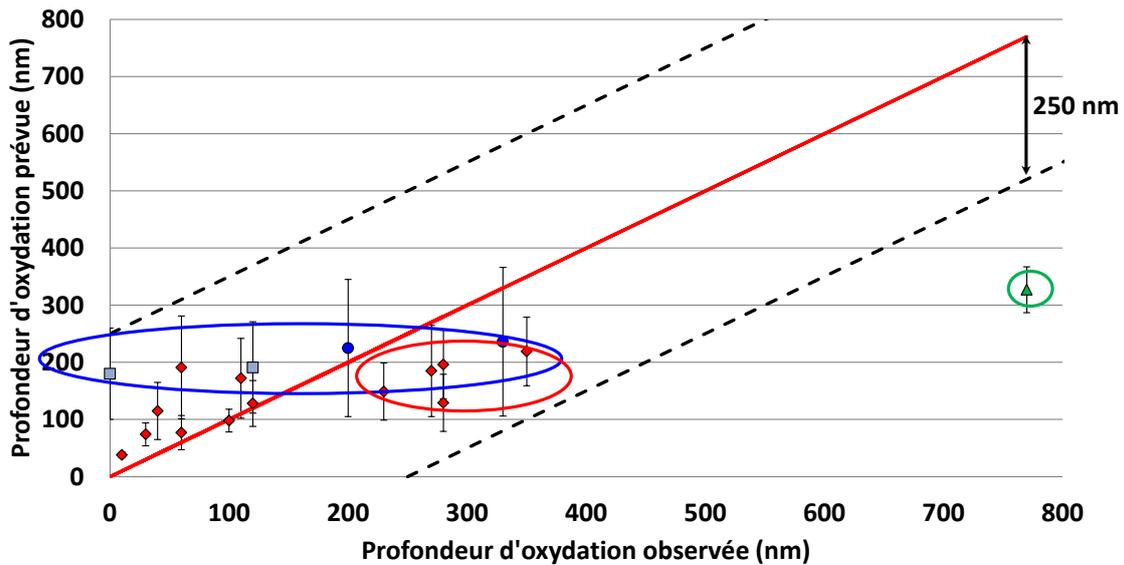
Figure 140 – Evolution de la profondeur d’oxydation intergranulaire moyenne en fonction du nombre de joints tirés aléatoirement – température = 320°C ; teneur en hydrogène dissous = 30 cc/kg d’H₂O ; durée = 1000 h ; GBC = 0,2 ; longueur de joint = 1500 nm ; taille des zones appauvries en chrome = 30 nm et taille des carbures de chrome = 60 nm

La profondeur d’oxydation intergranulaire moyenne prévue par le modèle varie pour un nombre de tirages compris entre 10 et 100 tirages. Au-delà, la profondeur d’oxydation semble se stabiliser et augmenter le nombre de tirages n’affecte pas les résultats fournis par la simulation pour les paramètres du joint donné.

Pour les simulations suivantes, nous réaliserons systématiquement 100 tirages aléatoires de joints de grains ce qui permet d’obtenir rapidement la convergence des résultats tout en s’affranchissant des effets d’échantillonnage.

Sur la Figure 141, pour chaque joint de grains, la profondeur moyenne simulée et l’écart-type sont reportés en fonction de la profondeur mesurée. Pour les différents joints, on cherche à avoir des points qui se rapprochent le plus de la droite rouge représentant la correspondance parfaite entre simulation et observation.

Etant donnée la dispersion des profondeurs d’oxydation intergranulaire observées le long des joints de grains qui a été mise en évidence dans le chapitre précédent, des droites pointillées noires ajoutées à la Figure 141 illustrent un écart-type de 250 nm sur la profondeur d’oxydation intergranulaire, écart-type semblable à celui qui a été évalué expérimentalement sur les alliages 182 et 82.



- ◆ D1054 et D1156 oxydés à 320°C/325°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 10 min, 100 h et 1000 h
- ▲ D1054 oxydé à 360°C pour 30 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 1000 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 3 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h
- D1054 oxydé à 325°C pour 60 cc d'H₂/kg d'H₂O pendant 100 h

Figure 141 - Confrontation entre les profondeurs d'oxydation intergranulaires simulées (moyenne sur 100 tirages aléatoires) et expérimentales - les simulations ont été réalisées pour différentes conditions de température, de durée d'oxydation et d'écart au potentiel Ni/NiO

La Figure 141 illustre une mauvaise calibration de l'effet de l'activation thermique. En effet, le point entouré en vert met en évidence un écart entre la profondeur d'oxydation prévue et celle observée qui est supérieure à 250 nm. De plus, avec le jeu de paramètre détaillé dans le Tableau 32, le modèle ne retranscrit pas la dépendance à l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO. En effet, les points entourés en bleu montrent une très faible variation de la profondeur d'oxydation prévue avec la teneur en hydrogène dissous, pour une valeur qui varie entre 3 cc/kg d'H₂O et 60 cc/kg d'H₂O. Enfin pour les points entourés en rouge, même si la prédiction s'avère meilleure, il reste cependant des points pour lesquels la profondeur d'oxydation intergranulaire observée est supérieure à la profondeur d'oxydation prévue, ce qui rend la prédiction non conservative. Ceci peut être dû à une mauvaise identification de la cinétique des joints de grains de composition nominale en chrome ou des carbures de chrome.

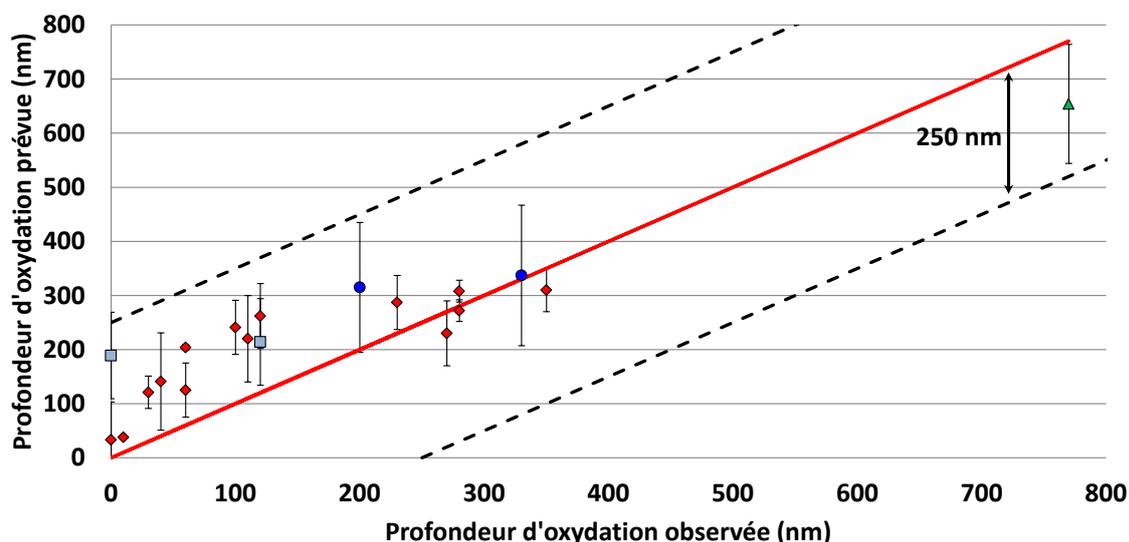
A partir de la confrontation (Figure 141) entre résultats expérimentaux et simulations numériques, un certain nombre de paramètres reste à optimiser. La démarche d'identification qui a été présentée dans ce chapitre a donc été suivie de manière à optimiser l'identification des paramètres A , k_1 , k_2 , k_3 . Cette étape est suivie d'une ré-identification de b pour les différentes phases.

Après plusieurs itérations, les paramètres rapportés dans le Tableau 34 ont été identifiés manuellement en veillant à minimiser l'écart entre observation et simulation sur l'ensemble des cas du Tableau 33. Pour chaque jeu de paramètre testé, résultats expérimentaux et simulations numériques ont été confrontés. L'optimisation des paramètres a été arrêtée lorsque l'écart aux résultats expérimentaux est inférieur à 250 nm.

Tableau 34 – Synthèse des paramètres retenus du modèle d'oxydation intergranulaire qui ont été identifiés

Paramètre	Valeur
b joint nominal	1,5 nm ⁻¹
C joint nominal	6,73 h ⁻¹
b carbures de Cr	1,1 nm ⁻¹
C carbures de C	0,0079 h ⁻¹
b joint appauvri en Cr	1,2 nm ⁻¹
C joint appauvri en Cr	6,73 h ⁻¹
k ₁	0,4
k ₂	0,3
k ₃	0,04 mV ⁻¹
E _a	57 000 J.mol ⁻¹
A	1,5.10 ⁷

Les scénarii d'oxydation intergranulaire du Tableau 33 ont été simulés avec les paramètres détaillés dans le Tableau 34. Les profondeurs d'oxydation prévues par le modèle sont à nouveaux confrontées aux valeurs observées sur la Figure 142.



◆ D1054 et D1156 oxydés à 320°C/325°C pour 30 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O pendant 10 min, 100 h et 1000 h
▲ D1054 oxydé à 360°C pour 30 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O pendant 1000 h
● D1054 oxydé à 325°C pour 3 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O pendant 100 h
■ D1054 oxydé à 325°C pour 60 cc d'H ₂ /kg d'H ₂ O pendant 100 h

Figure 142 - Confrontation entre les profondeurs d'oxydation intergranulaires simulées (moyenne sur 100 tirages aléatoires) et expérimentales - les simulations ont été réalisées pour différentes conditions de température, de durée d'oxydation et d'écart au potentiel Ni/NiO

On constate qu'avec le nouveau jeu de paramètres identifié, les résultats des simulations sont plus proches des observations (≤ 250 nm) et ce quelles que soient les conditions expérimentales (durée, taux de couverture, température et teneur en hydrogène dissous).

Le modèle montre une bonne dépendance à la durée d'oxydation (losanges rouges) et à la température comme observé sur le triangle vert (essai à 360°C), même si la prédiction n'est toujours pas conservatrice (~ 20 % d'écart).

L'effet de l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO montre, quant à lui, une augmentation de la profondeur d'oxydation intergranulaire plus conforme à l'évolution expérimentale, entre un ΔE_{cP} positif (carrés

bleu ciel) et négatif (ronds bleu foncé). Des efforts restent toutefois à fournir pour que l'écart entre les deux valeurs de ΔEcP soit mieux retranscrit par la simulation.

L'utilisation d'un algorithme d'optimisation du jeu de paramètres approprié (de type gradient) pourrait permettre d'encore améliorer l'identification des paramètres utilisés. Toutefois, cet aspect d'optimisation n'a pas fait l'objet de la thèse. Cela nécessiterait de bien choisir l'algorithme d'optimisation en fonction de la fonction coût utilisée ou encore du critère d'arrêt.

IV) Limites et perspectives d'amélioration du modèle d'oxydation intergranulaire

Un modèle cinétique d'oxydation intergranulaire dépendant de variables environnementales telles que la température, le potentiel électrochimique via l'écart au potentiel d'équilibre Ni/NiO et l'état de précipitation intergranulaire a été proposé dans ce chapitre.

En dépit de la bonne reproduction des tendances de profondeurs d'oxydation prévues par ce modèle, ce modèle présente de nombreux points d'amélioration.

Cinétique d'oxydation et identification des paramètres du modèle :

Le choix d'une cinétique d'oxydation a été fait à partir d'observations réalisées à 10 min, 100 h et 1000 h sur l'alliage 182. Celle-ci devra toutefois être confrontée à de nouveaux résultats obtenus notamment pour des temps intermédiaires (500-600 h), mais aussi pour des durées d'exposition plus longues (5000 h), puisque la CSC correspond à des phénomènes à long terme. De plus, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation intergranulaire pourrait permettre de conforter le choix de la loi d'oxydation.

L'identification des différents paramètres du modèle qui a été présentée dans ce chapitre est à l'heure actuelle réalisée sur peu de points et les joints de grains présentent bien souvent plusieurs « phases » (joint de grains, carbures de chrome, portions du joint appauvries en chrome). Ce dernier point rend difficile l'identification des paramètres correspondants à chacune de ces phases. La cinétique d'oxydation intergranulaire des joints de grains pourrait être identifiée de manière plus rigoureuse en travaillant sur un matériau disposant d'un taux de couverture des joints de grains par les carbures très faible comme cela a été entrepris avec la soudure repérée D1054 mono-passe (points à 100 h, mais une seule durée).

En revanche, l'identification des cinétiques d'oxydation des carbures de chrome ou des portions de joints appauvries en chrome est plus difficile. Dans le premier cas, les analyses devraient être mises en œuvre sur un matériau présentant un taux de couverture très important ou présentant des carbures de chrome débouchant à la surface. L'étude de la cinétique de pénétration de l'oxyde le long des portions de joints appauvries en chrome nécessiterait un travail sur des soudures avec des teneurs en chrome différentes et sans carbures de chrome afin d'évaluer l'effet de la teneur en chrome locale sur la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Par ailleurs, une plus grande base d'observations pourrait permettre d'identifier une énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire ou encore de confirmer la dépendance de la profondeur d'oxydation intergranulaire au ΔEcP pour d'autres températures.

Points d'amélioration du modèle :

Afin d'améliorer le modèle, un premier point à développer serait de ne plus prendre en compte une seule taille de carbure. En effet, comme le montrent les résultats de l'étude paramétrique présentés sur la Figure 143, cette caractéristique a un effet notable sur les profondeurs d'oxydation prévues.

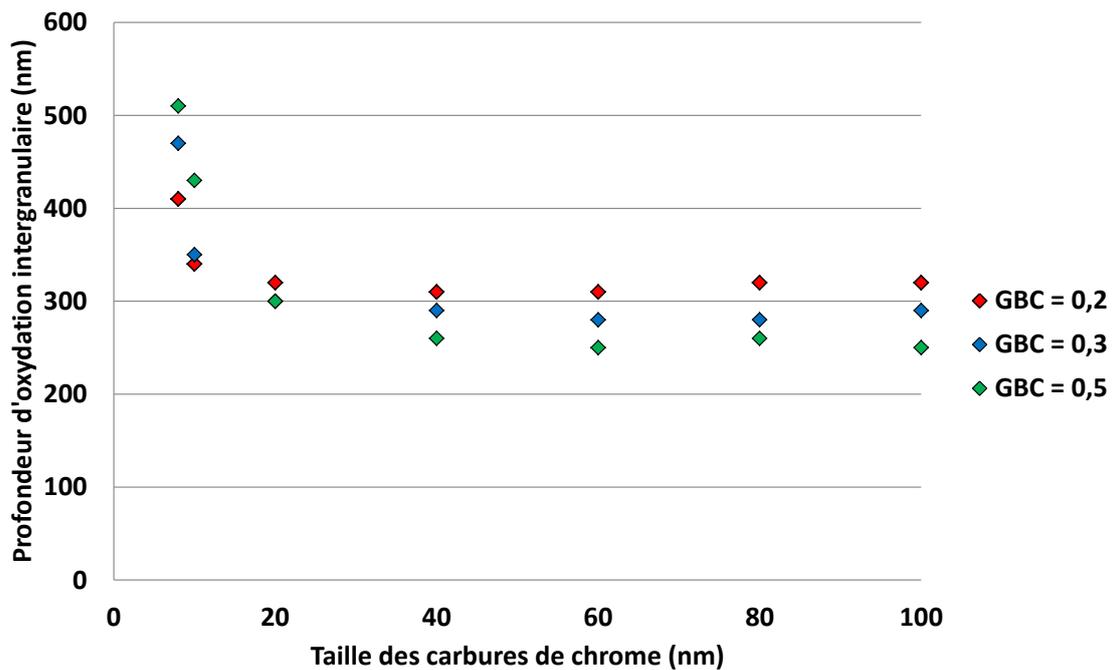


Figure 143 – Evolution de la profondeur d’oxydation moyenne simulée (100 joints aléatoires) en fonction de la taille des carbures de chrome et pour différents taux de couverture – oxydation 1000 h à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d’H₂O – taille des zones déchromées : 30 nm et longueur du joint : 1500 nm

Quel que soit le taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome, la Figure 143 illustre une diminution brutale des profondeurs d’oxydation intergranulaires moyennes pour une taille de carbures qui varie entre 4 et 20 nm. Au-delà de 20 nm, les profondeurs de pénétration d’oxyde ne varient plus.

Pour des très faibles tailles de carbures de chrome (< 20 nm), les profondeurs atteintes par l’oxydation intergranulaire sont donc plus importantes. Ceci est très probablement dû à la dimension des carbures de chrome qui est très petite devant la taille des zones appauvries en chrome. Dans cette condition, le joint de grains est alors principalement composé de portions appauvries en chrome ce qui peut expliquer des profondeurs de pénétration d’oxyde atteintes plus importantes que pour des tailles de carbures plus élevées.

De plus, pour de très faibles dimensions de carbures de chrome, un effet néfaste de l’augmentation du taux de couverture est observé ce qui est très vraisemblablement lié à une augmentation du nombre de précipités disposés le long du joint (pour une longueur de joint de 1500 nm, leur nombre est plus que doublé entre un GBC de 0,2 et 0,5) et donc de zones appauvries en chrome. Toutefois, ceci n’est pas en accord avec les résultats de la bibliographie selon lesquels la sensibilisation du matériau ne constitue pas le paramètre prépondérant de son comportement vis-à-vis de la CSC en milieu primaire des REP [44].

Sur la Figure 144 est étudié l’effet de la taille des zones déchromées sur la profondeur d’oxydation prévue.

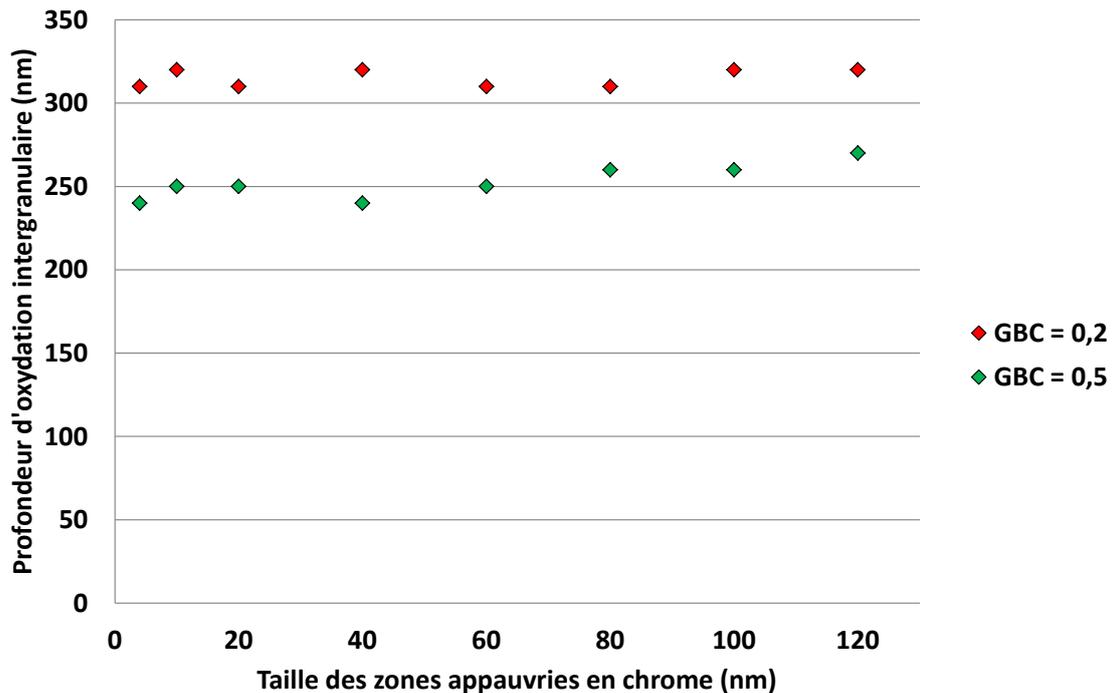


Figure 144 - Evolution de la profondeur d'oxydation moyenne simulée (100 tirages aléatoires) en fonction de la taille des zones appauvries en chrome et pour différents taux de couverture – oxydation 1000 h à 320°C et pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – taille des carbures de chrome : 60 nm et longueur du joint : 1500 nm

Comme illustré sur la Figure 144, pour une taille de carbures de chrome suffisante (≥ 30 nm) la variation de la taille des zones appauvries en chrome ne semble pas influencer sur les profondeurs d'oxydation intergranulaires moyennes prévues par le modèle. La caractérisation fine des longueurs de ces zones ne semble donc pas être un point sur lequel travailler en priorité.

En revanche, il serait plus important de caractériser plus rigoureusement la taille des carbures de chrome intergranulaire afin que les tailles de carbures de chrome soit tirées aléatoirement dans une distribution représentative des matériaux étudiés.

Dans le chapitre précédent, la caractérisation de l'oxydation intergranulaire des alliages 182 et 82 à 360°C a montré une cinétique d'oxydation nettement plus rapide de l'alliage 182, alliage moins chargé en chrome (15 % au lieu de 21 % pour l'alliage 82), ce qui va dans le sens de sa moins bonne résistance à la CSC. Cependant, nous ne disposons actuellement que de trop peu de données expérimentales pour intégrer l'effet de la teneur en chrome du matériau sur sa cinétique d'oxydation (2 compositions). A terme, des oxydations sur des soudures présentant des teneurs en chrome différentes seraient souhaitables.

De plus, il a été montré que la profondeur d'oxydation intergranulaire et le niveau d'érouissage local n'étaient pas nécessairement corrélés. Toutefois, ces études ont mis en évidence un effet des incompatibilités de déformation entre grains voisins sur la profondeur de pénétration de l'oxyde intergranulaire. Le paramètre « niveau d'érouissage » n'a pas été intégré dans le modèle d'oxydation proposé, car l'effet d'une hétérogénéité de déformation sur l'oxydation serait dans l'immédiat difficile à prendre en compte.

Au cours de la thèse, l'effet d'un chargement appliqué pendant l'exposition au milieu primaire REP sur l'oxydation intergranulaire n'a pas été étudié. D'après les résultats présentés par Lozano-Perez sur les

aciers inoxydables [125], l'impact sur l'oxydation intergranulaire moyenne serait plus notable que pour un pré-écrouissage. La mise en place de tels travaux nécessiterait de travailler avec des éprouvettes équipées de mouchetis ou de microgrilles pour mesurer les champs de déformation en surface des éprouvettes après essais.

Prévisions du modèle :

Le modèle d'oxydation présenté dans ce chapitre pourra être utilisé pour optimiser les conditions opératoires des futurs essais d'oxydation pour progresser dans l'identification des différents paramètres du modèle.

Des simulations effectuées sur plusieurs joints de grains générés aléatoirement peuvent être réalisées afin d'identifier les caractéristiques matériaux ou les conditions aux limites (environnement) favorisant une meilleure résistance à la CSC. Sur la Figure 145 sont présentées les cinétiques d'oxydation en milieu primaire REP de 100 joints simulés pour deux conditions de taux de couverture par les carbures de chrome. Ces deux valeurs de GBC correspondent aux soudures D1054 et D1156 étudiées au cours de ce travail.

Sur la Figure 145, les cinétiques d'oxydation des joints de grains à composition nominale en chrome, des carbures et des portions de joints appauvries en chrome sont respectivement représentées par des courbes bleu, verte et rouge. Les courbes noires représentent, quant à elles, les cinétiques d'oxydation des joints de grains dont la structuration est tirée aléatoirement tout en respectant les conditions aux limites imposées, à savoir le taux de couverture et les dimensions de chacune des zones, 60 nm pour la taille des précipités et 30 nm pour la longueur de la zone appauvrie.

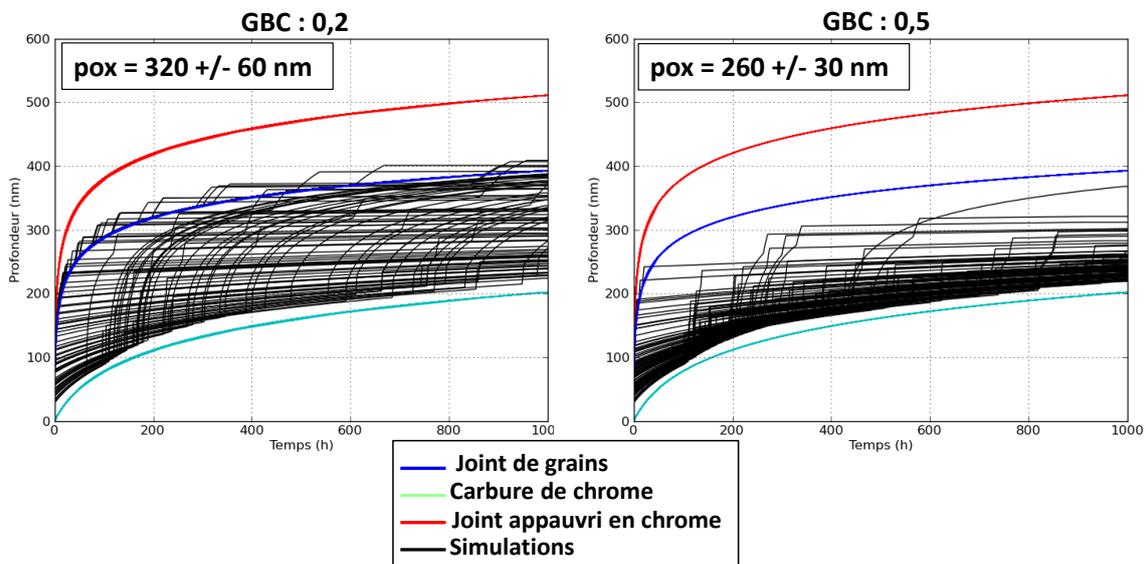


Figure 145 – Oxydation de 100 joints de grains tirés aléatoirement (longueur 2000 nm, en milieu primaire REP pendant 1000 h à 320°C pour une teneur en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'H₂O – deux conditions de taux de couverture ont été testées

L'oxydation intergranulaire atteint des profondeurs plus importantes dans le matériau disposant du taux de couverture le plus faible (GBC = 0,2). La profondeur moyenne est de 320 nm contre 260 nm dans le matériau ayant un GBC de 0,5. La cinétique d'oxydation des carbures de chrome semble en effet limiter la progression de l'oxyde le long des joints de grains. Ces observations sont en bon accord avec la meilleure résistance à la CSC constatée de la soudure D1156.

Les accélérations de cinétique d'oxydation intergranulaire observées sur la Figure 145 sont dues à la présence des zones appauvries en chrome pour lesquelles l'identification de la cinétique d'oxydation intergranulaire (paramètres b et C) n'est pas optimale et est très probablement surestimée.

Le modèle permet également d'extrapoler les cinétiques d'oxydation intergranulaires (Figure 146) pour ces mêmes taux de couvertures.

Les données d'entrée des simulations restent les mêmes, à savoir : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et température : 320°C. Les calculs sont effectués sur 100 joints tirés aléatoirement.

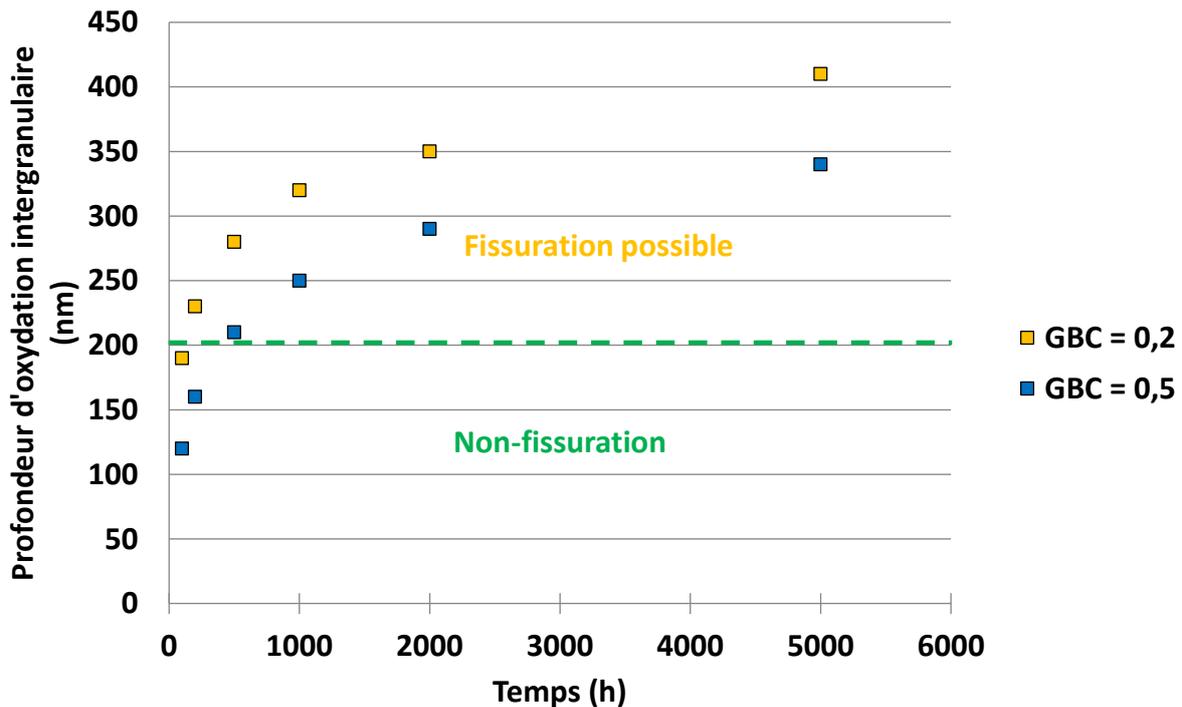


Figure 146 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire extrapolées pour différents taux de couverture - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et température : 320°C

Sur la Figure 146 est, de plus, reportée la limite des domaines de non-fissuration et de fissuration possible telle qu'évaluée dans le chapitre portant sur la rupture des joints de grains oxydés. La précipitation intergranulaire étant plus importante dans la soudure D1156 (GBC : 0,5) que dans la D1054, elle ralentit la cinétique d'oxydation intergranulaire. A 320°C, l'entrée dans le domaine de fissuration possible se ferait donc pour une durée d'oxydation d'environ 1000 h pour la soudure D1156 tandis qu'elle interviendrait après quelques centaines d'heures pour la soudure D1054

Le modèle permet aussi d'extrapoler les cinétiques d'oxydation intergranulaires à différentes températures comme représenté sur la Figure 147. Les données d'entrée de la simulation restent les mêmes.

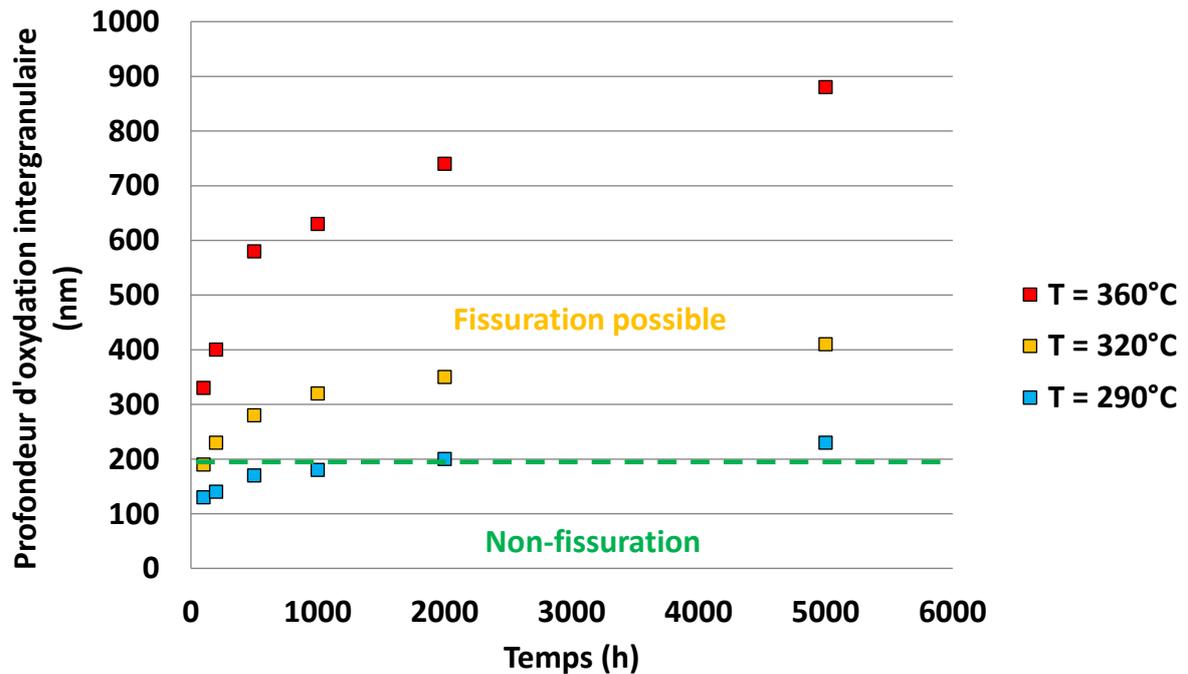


Figure 147 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire extrapolées pour différentes températures - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; teneur en hydrogène dissous : 30 cc/kg d'H₂O et taux de couverture : 0,2

La Figure 147 met clairement en évidence le fort impact de la température sur les profondeurs de pénétrations d'oxyde. En effet, à 290°C, il faudrait environ 2000 heures, là ou seulement quelques dizaines sont suffisantes à 360°C. La température de 290°C correspond à la température qui règne au niveau des pénétrations de fond de cuve. Elle est donc représentative des conditions d'exploitation.

Enfin, l'effet de l'hydrogène dissous peut être lui aussi évalué, comme proposé sur la Figure 148. Les données d'entrée de la simulation restent constantes, à savoir : longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; température : 320°C et taux de couverture : 0,2. Les calculs sont effectués sur 100 joints aléatoires.

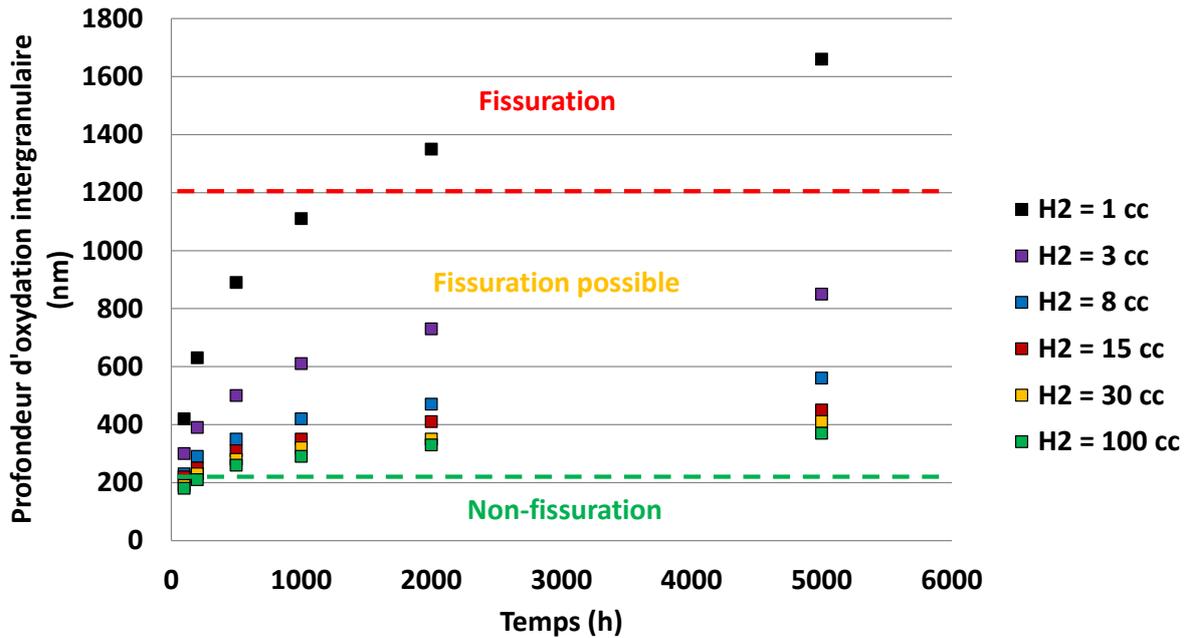


Figure 148 - Cinétiques de profondeur d'oxydation intergranulaire estimées pour différentes teneurs en hydrogène dissous - longueur de joint : 2000 nm ; longueur des zones appauvries en chrome : 30 nm ; taille des carbures de chrome : 60 nm ; température : 320°C et taux de couverture : 0,2

Sur la Figure 148, pour une température de 320°C, une diminution de la teneur en hydrogène dissous en-dessous d'une valeur seuil qui correspond à l'équilibre Ni/NiO (8 cc/kg d'H₂O) à la température d'essai conduit à des cinétiques d'oxydation intergranulaire nettement plus rapide. Cette observation est en accord avec ce qui a été observé expérimentalement dans le chapitre oxydation intergranulaire des alliages base nickel. On note que le domaine de profondeur d'oxydation intergranulaire tel que la fissuration est 'systématique' (profondeur d'oxydation ≥ 1200 nm) est atteint pour une durée d'oxydation d'environ 1500 h pour une teneur en hydrogène dissous de 1 cc/kg d'H₂O.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre [rupture des joints de grains oxydés](#), l'oxydation constitue une étape clé du mécanisme de fissuration par CSC des alliages base nickel. Le modèle d'oxydation intergranulaire présenté dans ce chapitre a pour ambition de prévoir la cinétique de profondeur d'oxydation des joints de grains pour plusieurs configurations possibles (taux de précipitation, température, teneur en hydrogène dissous).

Ce modèle, couplé à un critère de rupture des joints de grains devrait permettre de prévoir l'amorçage de fissures de CSC. C'est ce modèle local de CSC qui va être présenté dans le [chapitre suivant](#).

