

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL
Préparée à Chimie ParisTech

**Effets des contraintes et de la déformation plastique sur
la cinétique d'oxydation d'alliages de Nickel**

Soutenue par

Hu CHEN

Le 19 Décembre 2019

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie
analytique de Paris centre**

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Bernard NORMAND Professeur, INSA Lyon	<i>Président</i>
Christine BLANC Professeur, CIRIMAT ENSIACET	<i>Rapporteur</i>
Krzysztof WOLSKI Professeur, MINES Saint-Étienne	<i>Rapporteur</i>
Catherine GUERRE Ingénieur de recherche, CEA	<i>Examineur</i>
Isabelle AUBERT Maître de conférences, Université de Bordeaux	<i>Examineur</i>
Cécilie DUHAMEL Professeur, MINES ParisTech	<i>Examineur</i>
Philippe, MARCUS Directeur de recherche, Chimie Paristech	<i>Directeur de thèse</i>

Table des matières

INTRODUCTION	1
1. FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION	1
2. CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE	2
3. OBJECTIF ET DEMARCHE	4
CHAPITRE I : REVENUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. Oxydes formés sur les alliages de Ni	5
I.1.1. Oxydation en milieu primaire	5
I.1.2. Oxydation sous pression d'oxygène	14
I.2. Effets métallurgiques et environnementaux sur la CSC	18
I.2.1. Effets métallurgiques	18
I.2.2. Effets environnementaux	24
I.3. Effets mécaniques sur l'oxydation	29
I.3.1 Effets d'une contrainte appliquée sur l'oxydation	29
I.3.2 Effets d'une déformation appliquée sur la CSC	34
I.4. Modèles d'oxydation existants	38
I.4.1. Modèle de Wagner	38
I.4.2. Modèle de Mott	39
I.4.3. Modèle de Mott-Cabrera	45
I.4.4. Modèle de Macdonald	47
I.4.5. Modèle de Marcus-Seyoux-Leistner	49
I.4.6. Modèle 'local' de CSC intergranulaire	55
I.5. Synthèse générale de l'étude bibliographique	58
CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	60
II.1. Matériaux étudiés	60
II.1.1. Composition chimique et propriétés mécaniques des matériaux	63
II.1.2. Caractérisation microstructurale des matériaux	65
II.2. Essais d'oxydation	72
II.2.1. Essais sous pression partielle d'oxygène	72
II.2.2. Essai en milieu primaire	94
II.2.3. Préparation des surfaces	98
CHAPITRE III. RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION	102
III.1. Oxydation sous pression d'O ₂	102
III.1.1. Oxydation de surface	102
III.1.2. Oxydation localisée	128

III.1.3 Bilan partiel.....	129
III.2. Oxydation en milieu primaire.....	130
III.2.1. Oxydation uniforme.....	132
III.2.2. Oxydation intergranulaire.....	160
III.2.3. Bilan partiel.....	187
Chapitre IV : DISCUSSION	189
IV.1. Utilisation des données obtenues sous faible pression d'oxygène pour mieux prévoir l'oxydation en milieu primaire	189
IV.1.1. Analogies entre oxydation en milieu primaire hydrogéné et oxydation <i>in situ</i> sous faible pression d'oxygène.....	189
IV.1.2. Intérêt des essais <i>in situ</i> sous faible pression d'oxygène.....	190
IV.1.3. Contribution des essais sous faible pression d'oxygène à l'étude des effets des contraintes et déformations sur l'oxydation	192
IV.2. Enrichissement des bases de données d'oxydation intergranulaire : extrapolation des profils au ToF-SIMS.....	193
IV.3. Paramètres métallurgiques influençant l'oxydation.....	196
IV.4. Effet d'une contrainte inférieure à la limite d'écoulement plastique sur l'oxydation	197
IV.5. Effet d'une contrainte supérieure à la limite d'écoulement plastique sur l'oxydation	199
IV.6. Effet d'une pré-déformation plastique sur l'oxydation (sans contrainte appliquée).....	202
IV.7. Introduction de l'effet de la déformation plastique au modèle d'oxydation intergranulaire .	203
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	206
REFERENCES	210
ANNEXE I	217
ANNEXE II	219

INTRODUCTION

1. FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION

Actuellement, 58 Réacteurs à Eau sous Pression (REP) sont répartis sur 19 sites en France. Un REP est constitué de trois circuits principaux : un circuit primaire, un circuit secondaire et un circuit de refroidissement (Figure 1).

Le circuit primaire comprend la cuve du réacteur, le générateur de vapeur et le pressuriseur. Dans la cuve, la chaleur est produite par la fission des atomes d'uranium. Cette chaleur dégagée au niveau du cœur des assemblages combustible fait augmenter la température de l'eau qui circule dans le circuit primaire, à environ 320 °C. L'eau est maintenue sous pression (155 bar) pour empêcher son ébullition. La chaleur du circuit primaire est transmise au circuit secondaire par un générateur de vapeur (GV). Dans ce GV, l'eau du circuit secondaire se transforme en vapeur. La pression de cette vapeur fait tourner une turbine qui entraîne à son tour un alternateur qui produit ainsi un courant électrique. Un transformateur élève la tension du courant électrique produit pour qu'il puisse être transporté *via* des lignes à haute tension. A la sortie de la turbine, la vapeur du circuit secondaire est transformée à nouveau en eau grâce à un condenseur dans lequel circule de l'eau froide en provenance de la mer ou d'un fleuve. Ce troisième circuit est appelé circuit de refroidissement.

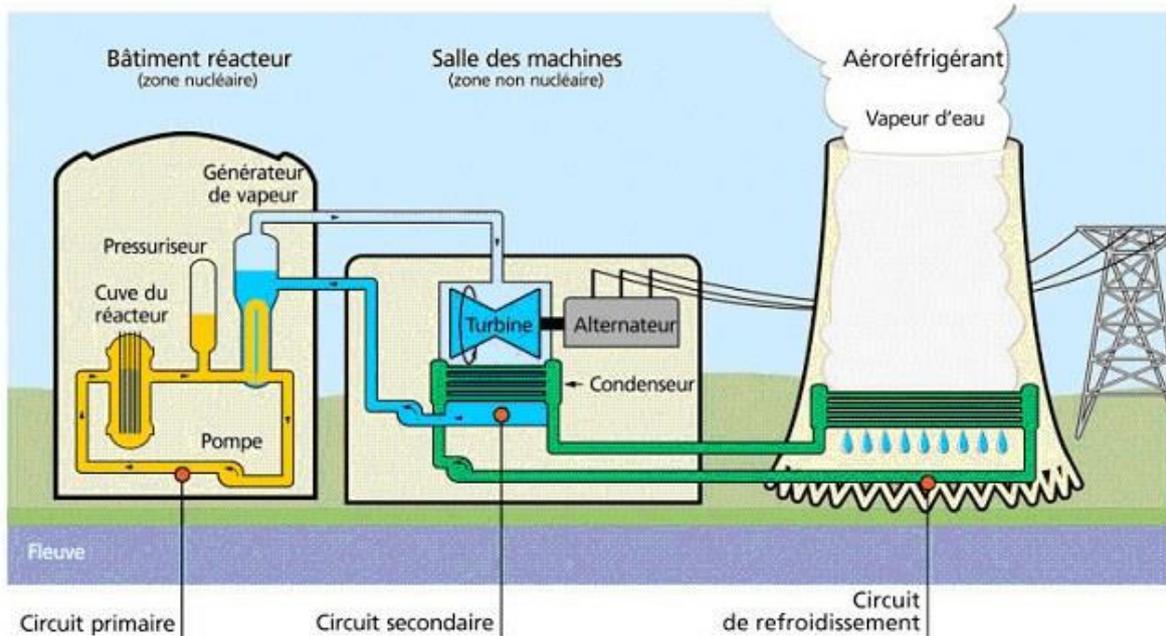


Figure 1 : Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP.

Nous présenterons en détails uniquement les composants et les phénomènes associés au milieu primaire. La description du circuit secondaire peut être trouvée dans d'autres travaux^{1,2}. Le milieu primaire est constitué d'eau déminéralisée et désaérée (la teneur en oxygène dissous est maintenue

inférieure à 10 ppb en fonctionnement) dans laquelle sont ajoutés du bore sous forme d'acide borique (concentration entre 10 ppm et 1200 ppm) et du lithium sous forme de lithine (concentration entre 2,2 ppm et 0,7 ppm). L'acide borique est ajouté pour absorber des neutrons tandis que l'ajout de lithine permet d'ajuster le pH, qui est légèrement alcalin et vaut environ 7,2 à 320 °C (la neutralité correspond à $\text{pH}_{320^\circ\text{C}} = 6,8$). Lambert et Lecomte³ ont montré qu'un milieu alcalin à 300 °C permet d'avoir une solubilité minimale du nickel, donc, un relâchement minimal du nickel dans le milieu. Enfin, une suppression d'hydrogène est imposée afin de neutraliser les espèces oxydantes produites par la radiolyse de l'eau. La température est comprise entre 285 °C au niveau de la branche froide et 325 °C au niveau de la branche chaude. Le Tableau 1 récapitule les principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire⁴. Les teneurs des impuretés dans le milieu primaire doivent être inférieures aux valeurs rapportées dans le Tableau 2⁵.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'eau du milieu primaire.

Température	285 °C à 325 °C
Pression	155 bar
Débit	16500 t/h
Bore (H_3BO_3)	10 à 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 à 2,2 ppm
Oxygène	< 10 ppb
$\text{pH}_{320^\circ\text{C}}$	environ 7,2

Tableau 2 : Teneurs des impuretés dans le milieu primaire.

Elément	Cl	F	SO_4	Si	Al	Ca	Na
Teneur (ppm)	< 0,15	< 0,05	< 0,15	< 1	< 0,05	< 0,05	< 0,2

Les composants exposés au milieu primaire sont principalement des alliages à base nickel ou les Inconels pour la fabrication des tubes de GV et de la cuve, des aciers inoxydables austénitiques pour des tuyauteries et la visserie des motopompes⁶, des Zircaloy (alliages base de zirconium) pour les tubes guides ou les grilles d'assemblage, ainsi que des stellites (alliages base de cobalt) pour les vannes et les pompes. Ces matériaux sont peu sensibles à la corrosion généralisée en milieu primaire. Néanmoins, compte tenu des propriétés intrinsèques des matériaux et de l'environnement, la quantité de produits de corrosion n'est pas négligeable et le risque de corrosion localisée ne peut être écarté. Il est donc nécessaire de bien comprendre les mécanismes d'oxydation et d'en prévoir la cinétique afin de garantir un fonctionnement optimal et sûr des REP.

2. CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE

Dans le circuit primaire, les matériaux subissent potentiellement deux types de corrosion : la corrosion généralisée des surfaces en contact avec le fluide primaire et la corrosion sous contrainte (CSC) ou

plus précisément la corrosion sous contrainte intergranulaire (IG). Dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons à la CSC des alliages à base de nickel.

En France, les alliages à base de nickel tels que les alliages 600 ont été utilisés pour fabriquer les tubes et cloisons de GV, les adaptateurs de couvercle de cuve et les pénétrations de fond de cuve (PFC)⁷. L'alliage 600 contient 14-17% de chrome et 6-10% de fer. Les premières fissurations de l'alliage 600 par CSC ont été observées dans les REP dans les années 1980. Ce matériau a donc été progressivement remplacé par l'alliage 690 (alliage base nickel à 30% de chrome) chaque fois que cela a été possible, ce qui n'est pas le cas des PFC. C'est pour cela qu'il est encore nécessaire aujourd'hui d'améliorer la prévision de la CSC de l'alliage 600.

La CSC résulte d'une interaction très forte et locale entre le matériau, l'environnement et la contrainte. Le processus de CSC comporte trois étapes principales : l'incubation, l'amorçage et la propagation. L'amorçage se produit généralement lorsque la contrainte macroscopique, superposition des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées, dépasse une valeur critique. La propagation des fissures inclut une étape lente suivie d'une étape rapide.

De nombreuses études ont été consacrées à la compréhension des mécanismes de CSC. Par ailleurs EDF a besoin d'identifier des solutions pérennes (modification de l'environnement, des matériaux, des états de surface) permettant d'écartier le risque de fissuration par CSC. EDF développe donc des modèles⁸⁻¹¹ permettant de prévoir l'amorçage et la propagation par CSC de ses composants. Les efforts récents se sont concentrés sur la compréhension des mécanismes à l'échelle des joints de grains. En effet, l'oxydation et la rupture des joints de grain oxydés sont considérées comme des phénomènes clés du processus d'amorçage. Un modèle local d'ingénierie est donc développé, comprenant une phase d'incubation, affaiblissant progressivement les joints de grains, suivie de l'amorçage (rupture des joints de grains affaiblis) puis de la propagation (lente puis rapide). L'incubation est modélisée par la cinétique d'oxydation intergranulaire qui est une fonction explicite de paramètres métallurgiques (teneur locale en chrome liée à la précipitation de carbures de chrome) et environnementaux (température, teneur en hydrogène dissous). En parallèle, EDF soutient le développement d'un modèle physique d'oxydation (de surface). Le but, à terme, est de remplacer la cinétique d'oxydation intergranulaire 'empirique' par une cinétique à base physique.

Les essais de CSC sur l'alliage 600 montrent que le temps d'amorçage est d'autant plus court que la contrainte est élevée. De même, au laboratoire, la vitesse de propagation rapide est d'autant plus élevée que la limite d'élasticité (ou l'écrouissage) est élevée¹² et le facteur d'intensité de contrainte est grand. D'autre part, les essais suggèrent que le temps d'amorçage devient extrêmement long lorsque la contrainte est inférieure à 250 MPa dans le cas de l'alliage 600 (non écroui). Enfin, une étude récente¹³ a montré l'intérêt d'envisager de prendre en compte des effets mécaniques (déformation plastique et contrainte) dans la prévision de la cinétique d'oxydation de

l'alliage 600 sous faible pression d'oxygène. L'ensemble de ces éléments suggère que la contrainte et la déformation pourraient jouer un rôle déterminant dans la cinétique d'oxydation intergranulaire, prérequis pour la fissuration par CSC.

3. OBJECTIF ET DEMARCHE

L'objectif de cette thèse est de quantifier les effets potentiels de la contrainte et de la déformation sur la cinétique d'oxydation en surface et aux joints de grains. Une telle quantification permettrait d'améliorer le modèle cinétique d'oxydation existant en y incluant explicitement des effets mécaniques. Le modèle d'oxydation amélioré pourrait être utilisé pour mieux prévoir la cinétique de CSC à l'aide du modèle « local » intégré au code de calcul de la CSC des éprouvettes et composants (Code_Coriolis¹⁴) développé par EDF.

La démarche suivie est la suivante :

1. Revue bibliographique sur la formation et la structure des oxydes formés sous pression d'oxygène à haute température et en milieu primaire, ainsi que sur les effets mécaniques sur la cinétique d'oxydation. Les modèles existants et des observations expérimentales sont présentés.
2. Description des matériaux utilisés et des différents systèmes de sollicitation mécanique différents pour les essais à faible pression d'oxygène et en milieu primaire simulé. Les protocoles expérimentaux sont détaillés.
3. Evaluation *in situ* (spectroscopie) des épaisseurs d'oxydation sous pression d'oxygène, ainsi que l'évaluation *ex situ* (microscopie électronique) post-essai des oxydes en surface et intergranulaire formés en milieu primaire.
4. Discussion des résultats obtenus concentrée dans un premier temps sur l'analogie entre les essais sous pression d'oxygène et en milieu primaire. Puis, la contribution de notre nouvelle méthodologie d'évaluation des profondeurs oxydées en surface et aux joints de grains est discutée. Enfin, la modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire avec la prise en compte des effets mécaniques dans le modèle existant est abordée.

CHAPITRE I : REVENU BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Oxydes formés sur les alliages de Ni

Dans ce paragraphe nous allons synthétiser les connaissances relatives à la nature et la composition chimique de la couche d'oxyde formée sur les alliages de nickel en milieu primaire simulé (en conditions de laboratoire) et en phase gazeuse à haute température.

I.1.1. Oxydation en milieu primaire

I.1.1.1 Oxydation généralisée en surface

Au laboratoire, l'oxydation est réalisée en milieu primaire simulé et circulant¹⁵⁻²⁰, ce qui garantit la constance de la qualité du milieu au cours du temps, ou en milieu statique (moins représentatif)²¹⁻²⁸. Quel que soit le moyen d'essai utilisé, la couche d'oxyde formée en surface en milieu primaire est une couche duplexe : couche interne riche en chrome surmontée d'une couche externe discontinue présentant des cristallites d'oxyde ou d'hydroxyde riches en nickel^{15,16,29,30} et riches en fer de type ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ^{15,16,22,31-33}. Deux types de morphologie principale ont été identifiés :

- Des cristallites octaédriques ou tétraédriques dont la taille varie entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns³¹.
- Un mélange des filaments d'une largeur de quelques dizaines de nanomètres et des cristallites³⁴.

La couche externe pourrait évoluer en fonction des conditions d'essai en milieu primaire (température, teneur en hydrogène dissous et la durée d'essai). Dosaki et al.³⁵ ont réalisé des essais d'oxydation en milieu primaire hydrogéné à 320 °C pendant 17500 h sur les éprouvettes en alliage 600MA (mill annealed) et A600TT (traité thermiquement). Trois teneurs en hydrogène dissous ont été testées : 5, 15 et 25 mL $H_2/kg H_2O$. La Figure 3 représente les trois différents types d'oxydes observés à la surface sur ces éprouvettes. Des cristallites ont une teneur en fer élevée et probablement du type $Ni_{(1-x)}Fe_{(2-y)}Cr_{(x+y)}O_4$. Des filaments ont été montrés d'avoir une teneur élevée en nickel. Pour une condition sans hydrogène, d'après Terachi et al.³⁶, la couche externe est riche en nickel.

Autre auteurs ont également remarqué que la couche externe est attribuée à un phénomène de précipitation, résultant de la dissolution du fer et du nickel constitutif de l'alliage¹⁶ et qu'elle provient la redéposition des produits de corrosion d'installation d'essai dans les boucles en acier inoxydable.

Pour la couche interne, elle est décrite souvent comme une couche continue et protecteur car riche en chrome. Certains auteurs ont conclu cette couche contient uniquement l'oxyde Cr_2O_3 ou une forme chimique relativement similaire^{16,23,26,28,30,32,33,37,38}. Pour d'autres, ils constatent l'existence d'une structure mixte d'oxyde chrome et d'oxyde de nickel²⁰. Soit il s'agit la formation d'oxyde de $Ni_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ à l'interface métal/oxyde^{39,40}. Des nodules de chromite de nickel à proximité des joints

de grains sont observés par MET d'après Wehbi¹⁰ et Caballero¹¹. Ils montrent la présence d'une couche continue, constituée d'oxyde de chrome, à l'interface métal/oxyde sur une épaisseur de quelques nanomètres. Au contraire à ce qui est couramment observé sur des alliages industriels, la présence d'oxyde de type spinelle sur des alliages de haute pureté à 17% et 30% de chrome exposés dans de l'eau hydrogénée à 360 °C, ne semblait être présent dans ces couches.

Loucif⁴¹ montre que pour de faibles teneurs en hydrogène dissous, la couche d'oxyde interne présente un comportement semi-conducteur alors que pour des teneurs en hydrogène dissous élevées, la couche d'oxyde devient isolante. Ceci fait diminuer la cinétique d'oxydation lors la teneur en hydrogène augmente. La teneur en hydrogène dissous dans l'eau joue un rôle important sur la couche interne, ainsi sur la morphologie de la couche externe.

En général, la couche interne est souvent qualifiée de compacte mais il est aussi possible qu'elle présente une nanoporosité. La Figure 2 représente les couches d'oxydes formés à la surface d'un alliage de nickel exposé au milieu primaire hydrogéné. Une couche déchromée est également observée sous l'interface, dans le métal, associée à la formation des oxydes riches en chrome dans la couche interne, du fait d'une diffusion du chrome sous l'effet d'une injection de lacunes, résultant de l'oxydation en surface.

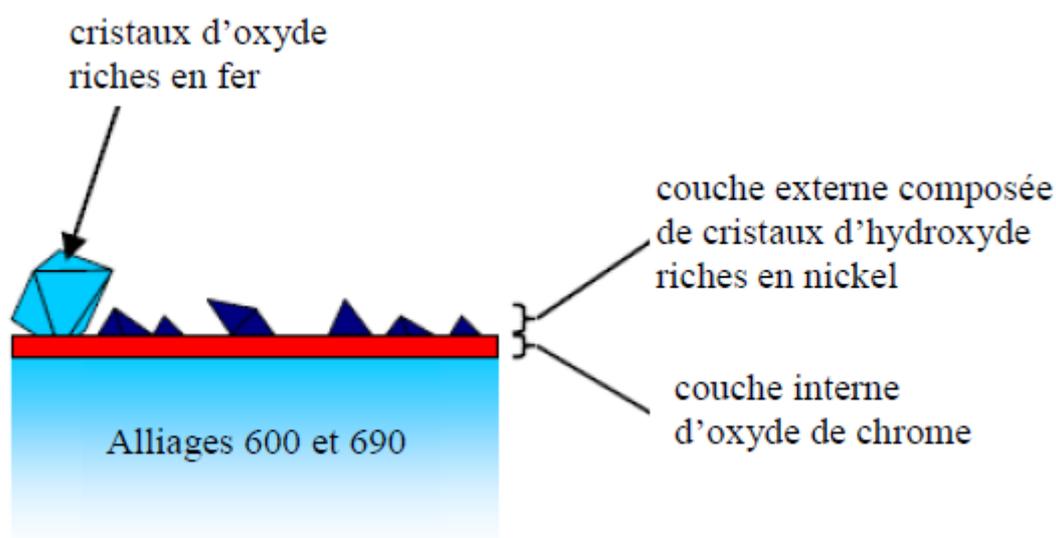


Figure 2 : représentation schématique des couches d'oxydes formées à la surface d'un alliage de base nickel (A600/A690) en milieu primaire hydrogéné²⁴.

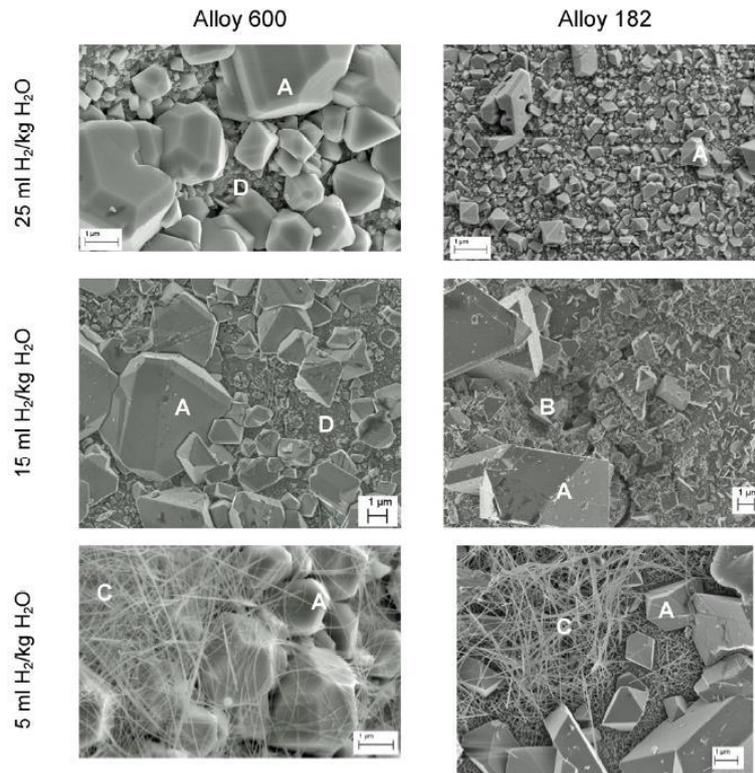


Figure 3 : oxydes formés sur la surface des alliages 600 et 182 pour trois teneurs en hydrogène dissous – A, B: cristallite, C : filaments, D : oxyde interne³⁵.

Tableau 3 : composition et épaisseur des couches d'oxydes formées sur les alliages de nickel 600 et 690 en milieu primaire⁴².

Alliages	Conditions d'oxydation				Technique de caractérisation	Structure de la couche			Référence
	Autoclave (A)/ Boucle Titane (BT)	Température, °C	Teneur en hydrogène dissous	Temps d'oxydation (heure)		Couche interne	Couche externe	Epaisseur totale (nm)	
600	A	325-350	25-30 cm ³ kg ⁻¹	48	MEB, EDS, XPS, SDL	Riche en Cr	NiFe ₂ O ₄ (325°C) et Ni(OH) ₂ (350°C)	n.a.	Gardey ¹⁵
600	A	360	0, 30 et 2000 kPa	300	MEB-FEG, STEM-EDS, SDL GIXRD	Riche en Cr, FeCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ et NiO pour 1-30kPa	NiFe ₂ O ₄ (pour 30kPa)	25	Soustelle ²²
600	A	325	33 cm ³ kg ⁻¹	400	XPS, NRA, MEB	Cr ₂ O ₃ et/ou NiCr ₂ O ₄	Cristallites octaédriques riches en Fe	35,2	Machet ³⁰
600	A	320	0, 1, 2,75 et 4 ppm	1000	GIXRD, MEB, MET	2,75-4 ppm riche en Cr	NiFe ₂ O ₄	n.a.	Terachi ³⁶
						0 ppm riche en chrome	NiO	n.a.	
600	A	325	35 cm ³ kg ⁻¹	0,4-8,2 minutes	XPS, STM	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃ , Ni(OH) ₂	6	Machet ³⁰
600	A	360	30 cm ³ kg ⁻¹	300	MEB-FEG, MET, EDS, SIMS	Cr ₂ O ₃	Ni(Cr,Fe) ₂ O ₄ et NiFe ₂ O ₄	32	Panter ^{28,32}
690	A	325	29 cm ³ kg ⁻¹	300-400	MEB, EDS, MET, XPS	Cr ₂ O ₃	Ni _{(1-x)Fe_{(x+y)Cr_(2-y)O₄} et NiFe₂O₄ et Ni(OH)₂}	10-13	Marchetti ¹⁷
690	A	325	29 cm ³ kg ⁻¹	66-858	MET	Nodules de Cr ₂ O ₃ et (Ni,Fe)Cr ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	n.a.	Sennour ³³
690	A	325	29 cm ³ kg ⁻¹	164-858	MEB, SEM	Nodules de Cr ₂ O ₃ et Ni _{(1-x)Fe_xCr₂O₄}	Ni _{(1-x)Fe_{(x+y)Cr_(2-y)O₄}}	n.a.	Sennour ¹⁸
690	A	325	30 cm ³ kg ⁻¹	96	ToF-SIMS, XPS	Cr ₂ O ₃ , Mélange d'oxyde Ni-Cr	Présence d'oxyde dans la matrice métallique : Ni _x Fe _{1-x} Cr ₂ O ₄	n.a.	Mazenc ³⁸
690	A	325	30 cm ³ kg ⁻¹	1248	ToF-SIMS, XPS	Cr ₂ O ₃ Oxyde intergranulaire : Ni _{(1-x)Fe_xCr₂O₄}	Oxyde de nickel NiO, hydroxyde de nickel Ni(OH) ₂ .	86	Vaillant ³⁹
690	A	325	30 cm ³ kg ⁻¹	144	MEB, EDS, XPS, SDL	Riche en Cr	NiFe ₂ O ₄ (325°C) et Ni(OH) ₂ (350°C)	29	Carrette ³¹
600	BT	325	3 cm ³ kg ⁻¹	100	SEM, TEM, EBSD	continue contenant Ni et Cr.	Couche externe non continue avec de plus grandes cristallites	27	Caballero ³⁷
			30 cm ³ kg ⁻¹	100		Une couche interne continue de la surface ¹ contenant Ni et Cr	Cristallites NiCr ₂ O ₄ (inférieures à 50 nm) non réparties de manière homogène sur la surface. Des pénétrations d'oxydes intergranulaires sont observées ² .	10 ¹ 65 ²	
			60 cm ³ kg ⁻¹	100		Une couche interne continue sur la surface ¹ contenant Ni et Cr	Cristallites NiCr ₂ O ₄ (inférieures à 50 nm) non réparties de manière homogène sur la surface ²). Les pénétrations d'oxydes intergranulaires sont observées ² .	4 ¹ 60 ²	

Force motrice

La nature et la croissance des oxydes en milieu primaire dépendent de multiples paramètres relatifs au matériau (composition chimique, précipitation, écrouissage), aux conditions environnementales (température, pH, teneur en hydrogène dissous) et aux sollicitations mécaniques (contrainte, déformation plastique). La large variété des oxydes observés sur l'alliage 600 exposé à l'eau à haute température a été récemment synthétisée par Voyshnis. La Figure 4 montre comment la teneur en hydrogène dissous (entre 0,1 et 1000 mL.kg⁻¹ H₂O) et la température influencent la stabilité des oxydes formés sur cet alliage. Par exemple, à 325 °C, si la teneur en hydrogène dissous est inférieure à 20 mL.kg⁻¹ H₂O, les oxydes stables sont NiO, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄ d'après la Figure 4. La variance des morphologies et des compositions chimiques en fonction de la teneur en hydrogène et la température est donc liée à ce diagramme d'équilibre Ni/NiO.

La formation d'une couche d'oxyde est le résultat de réactions mettant en jeu à la fois des réactions de transport dans le film d'oxyde, mais également des réactions complexes sur les interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu (Figure 5). La force motrice de la croissance des oxydes est généralement considérée comme la chute de potentiel V entre le métal et la surface en contact avec le milieu. Cette chute peut être décomposée en trois contributions⁴² :

- La chute de potentiel $\phi_{m/o}$ à l'interface métal/oxyde, contrôlant les réactions de la face interne de l'oxyde. Ces réactions affectent le transport (en particulier du fer, du chrome et du nickel) dans le métal sous l'oxyde.
- La chute de potentiel ϕ_o dans l'oxyde, contrôlant les mécanismes de transport dans l'oxyde.
- La chute de potentiel $\phi_{o/w}$ à l'interface oxyde/eau, contrôlant les réactions de la face externe de l'oxyde.

L'introduction des concepts des chutes potentiels aux interfaces nous permet de comprendre mieux les mécanismes ou les modèles d'oxydation sur la croissance de la couche d'oxyde, cette partie sera détaillée dans la partie I.4.

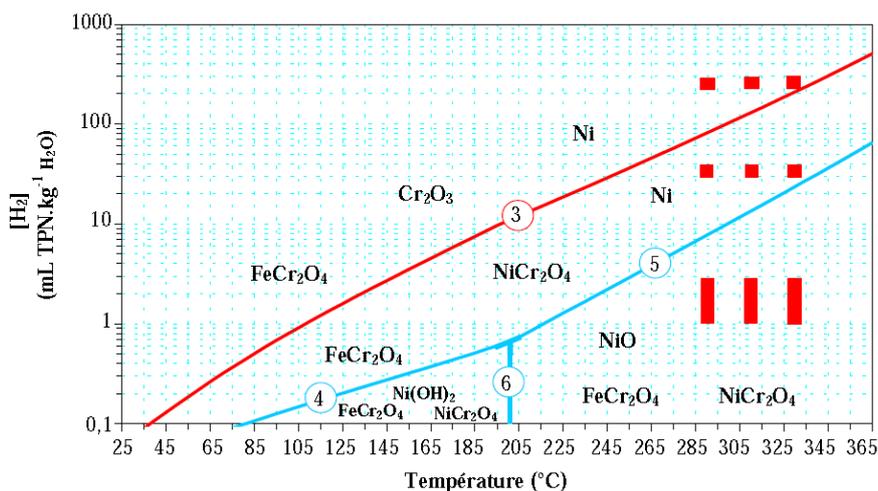


Figure 4 : Stabilité des oxydes formés sur les alliages NI-Fe-Cr en milieu primaire hydrogéné⁴³.

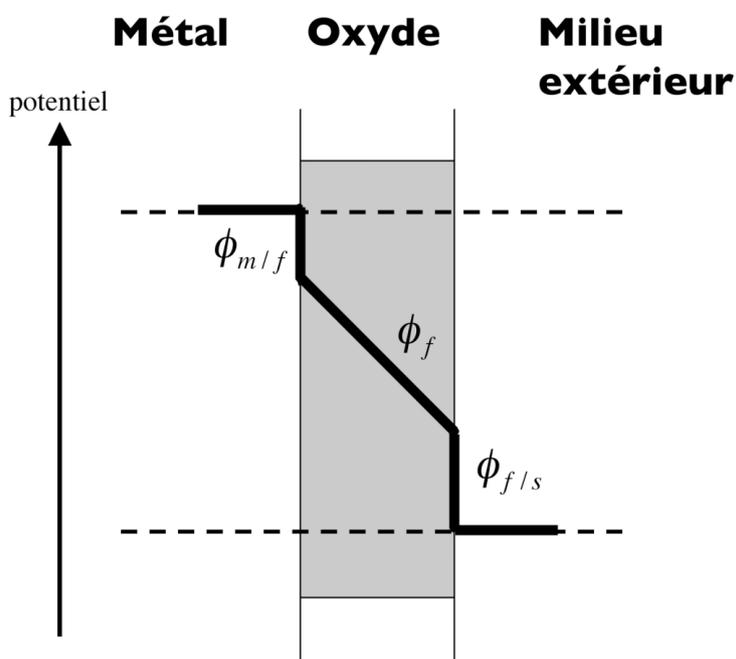


Figure 5 : représentation schématique de la chute de potentiel sur un système métal/oxyde/milieu.

Cinétique de croissance de la couche d'oxyde

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde formé en milieu primaire est décrite dans ce paragraphe. Le Tableau 4 ci-dessous récapitule un certain nombre de résultats d'oxydation en milieu primaire, classés par durée d'oxydation croissante, et avec les méthodes d'analyse associées. Néanmoins, ces oxydes sont obtenus dans les différentes conditions d'oxydation sur des alliages différents, nous pouvons cependant mettre en évidence que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente lorsque la durée d'oxydation augmente, généralement. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut atteindre à centaines nanomètres après 1000 h d'oxydation en milieu primaire. Dans les travaux de Machet²⁴, la cinétique de la croissance de la couche d'oxyde de l'alliage 600 polycristallin en milieu

primaire a été déterminée à la fois pour des temps courts, mais également pour temps longs (Figure 6). L'augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est majoritairement due à la croissance de la couche interne. L'épaisseur de la couche externe est très faible même pour des temps longs. Au temps court, Machet a également résumé 3 étapes d'oxydation : (i) une formation rapide d'un film d'oxyde continue, (ii) blocage de la croissance et (iii) reprise de croissance du film d'oxyde.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des épaisseurs analysées par différentes méthodes à différentes durées d'oxydation en milieu primaire.

Durée d'oxydation (h)	Epaisseur (nm)	Méthodes d'analyse	Références
144	29	MET/EDS	Carrette ³¹
300	25	desquamation	Soustelle <i>et al.</i> ²²
300	32	MET/EDS	Panter <i>et al.</i> ³²
300	10,4	MET/EDS	Marchetti <i>et al.</i> ¹⁷
400	13,3	MET/EDS	Marchetti <i>et al.</i> ¹⁷
400	35,2	NRA et XPS	Machet <i>et al.</i> ^{23,30}
1000	50	MET/EDS	Delabrouille ³⁴
1000	100	desquamation	Gardey ¹⁵
2000	745	desquamation	Gardey ¹⁵
2250	200	MET/EDS	Dupin <i>et al.</i> ²⁶

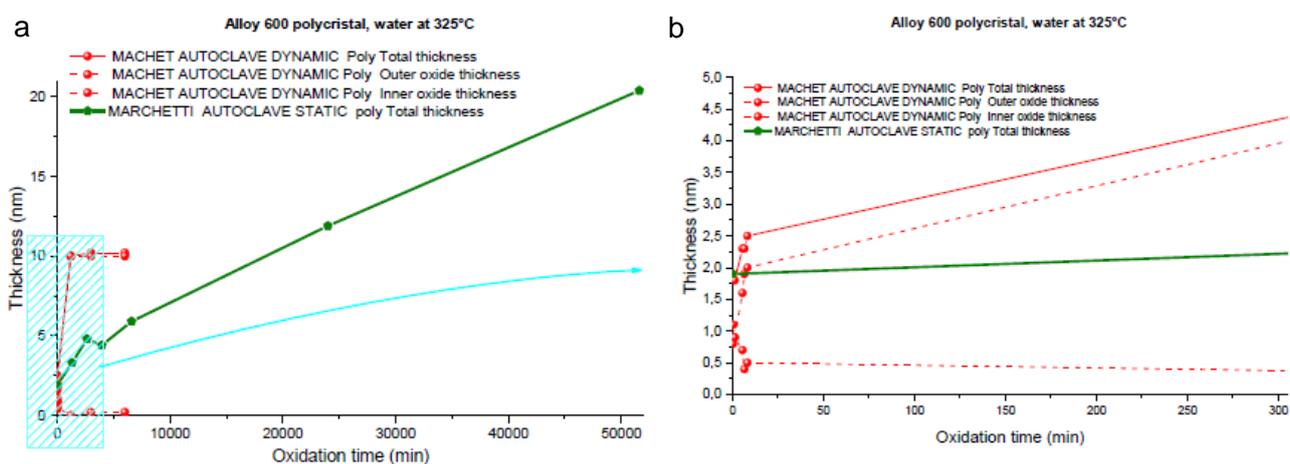


Figure 6 : cinétique de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage 600 en milieu primaire (325 °C, pression d'hydrogène : 0,3 bar) pour les temps longs (a) et les temps courts (b).

I.1.1.2 Oxydation intergranulaire

A part de l'oxydation en surface ou l'oxydation généralisée sur les alliages base nickel en milieu primaire hydrogéné, l'oxydation intergranulaire ou l'oxydation intergranulaire est aussi un phénomène non négligeable. Ce dernier est considéré comme l'étape clé dans le processus de la CSC. L'oxydation intergranulaire affaiblit la microstructure (joint de grain) qui conduit enfin à une ouverture des joints ou à l'amorçage si la contrainte du système (locale) dépasse un certain critère. Les pénétrations d'oxyde le long des joints de grains formées en milieu primaire pour alliage base nickel (acier inoxydable etc.) sont souvent révélées par les observations microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) sur une coupe transverse/lame mince. La nature de l'oxyde intergranulaire est ensuite détectée par un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). En général, deux morphologies d'oxyde peuvent être observées pour les pénétrations d'oxyde intergranulaire : oxyde dans un joint de grain sans carbure de chrome ou avec carbure de chrome. Figure 7 montre des exemples des pénétrations d'oxyde aux joints de grains (sans ou avec un carbure de chrome) des alliages 600 oxydés en milieu primaire. Nous pouvons mesurer une pénétration d'oxyde environ de 1 μm sur un joint de grain sans carbure de chrome émergeant à la surface (Figure 7a). Dans un joint de grain contient le carbure de chrome, l'oxyde tend à entourer le carbure et la profondeur d'oxyde devient très faible (100 nm). Ceci montre l'un des paramètres qui entraîne l'influence sur l'oxydation intergranulaire. Ces effets métallurgiques ou environnementaux sur l'oxydation intergranulaire seront discutés dans la section I.3 : Effets métallurgiques et environnementaux sur l'oxydation.

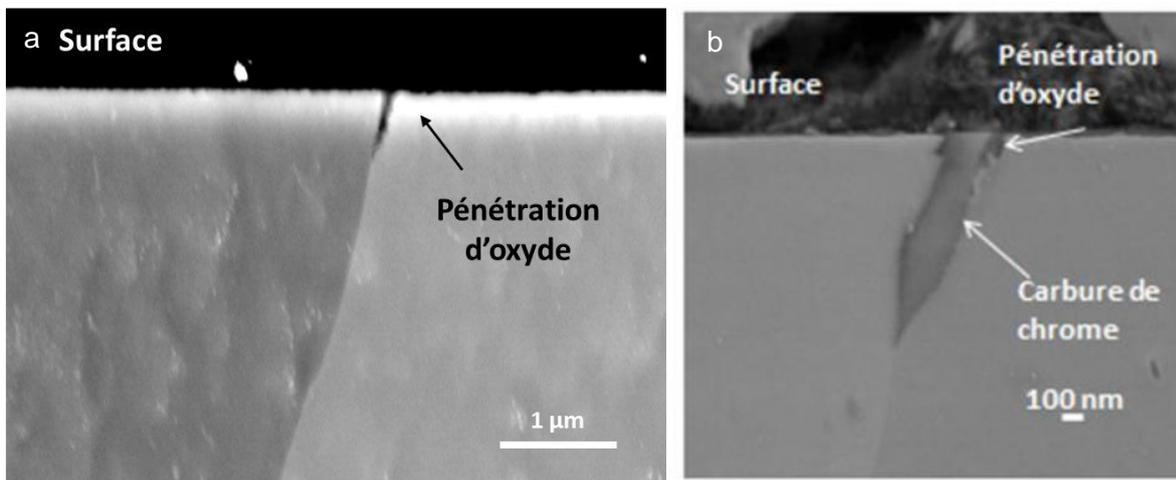


Figure 7 : pénétration d'oxyde aux joints de grains sans carbure de chrome et avec un carbure de chrome émergeant à ma surface après 100 h d'oxydation en milieu primaire à 325 °C avec 3 mL $\text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ des alliages 600¹¹.

Les analyses fines de composition chimique de l'oxyde formé dans les pénétrations peuvent être obtenues par EDS. Figure 8 ci-dessous montre un exemple d'analyse chimique sur la pénétration

d'oxyde au joint de grain d'un alliage 600 oxydé en milieu primaire¹¹. L'oxyde contient principalement du chrome. Le fer et le nickel sont également détectés. Il y a légèrement plus de chrome au centre de la pénétration qu'aux bords de la pénétration. La composition a été constatée d'être hétérogène avec des zones plus riches en chrome dans l'oxyde.

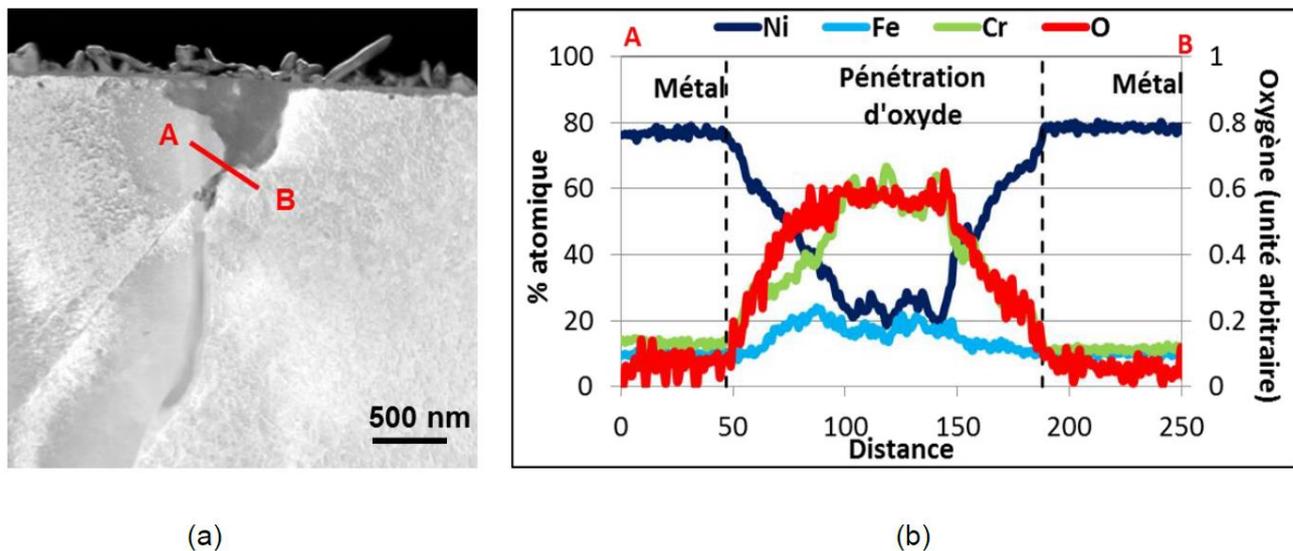


Figure 8 : (a) micrographie STEM-HAADF de la pénétration d'oxyde dans le joint de grain de l'alliage 600 et (b) profil EDX correspondant après 1000 h d'oxydation à 360 °C en milieu primaire¹¹.

I.1.2. Oxydation sous pression d'oxygène

De nombreuses études^{38,44-46} ont été consacrées à la caractérisation de la couche d'oxyde formée à haute température en phase gazeuse sur l'alliage 600 et l'alliage 690.

Les différentes structures d'oxyde et les épaisseurs des couches d'oxyde formées en milieu gazeux pour les alliages 600 et 690 ont été synthétisées par Voyshnis dans le Tableau 5. Une couche interne constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 est observée avec une couche externe riche en fer et nickel pouvant être NiO , Fe_3O_4 et $NiCr_2O_4$. Il apparaît que la composition et l'épaisseur de la couche externe dépendent de la pression partielle d'oxygène, de la température et du temps d'oxydation. Voyshnis a également étudié la composition chimique de la couche d'oxyde formée sur les alliages base nickel monocristallin et polycristallin. La couche d'oxyde présente une structure duplexe avec une couche externe composée de Fe_2O_3 et de NiO et une couche interne composée principalement de Cr_2O_3 et de $NiCr_2O_4$. Ils ont observé une augmentation de la concentration en nickel avec le temps d'oxydation, au contraire du monocristallin qui lui, reste enrichi en chrome. La couche d'oxyde interne est constatée d'être constituée de Cr_2O_3 sur le monocristal et de type spinelle $NiCr_2O_4$ sur le polycristal. Les joints de grains ont une influence sur le mécanisme d'oxydation de l'alliage 600.

Tableau 5 : composition et épaisseur des couches d'oxydes formées en phase gazeuse sur les alliages de nickel.

Alliage	Conditions d'oxydation			Technique de caractérisation	Structure de la couche			Références
	Température °C	Pression partielle d'oxygène	Temps d'oxydation (heure)		Couche interne	Couche externe	Épaisseur, (nm)	
690	500	0,6 at% O ₂ dans Ar (atm.)	5	ToF-SIMS, DRX	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄	25	44,47
600	100	0,5 et 5 at% O ₂ dans He (atm.)	168	XPS	Cr ₂ O ₃	NiO	1,5	48
600	280	0,5 et 5 at% O ₂ dans He (atm.)	168	XPS	Cr ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄	9	48
600	530	PO ₂ 10 ⁻¹ Pa	0,5	XPS	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	x	49
600	700	0,5 et 5 at% O ₂ dans He (atm.)	168	XPS	Cr ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄	60	48
600	300	1x10 ⁻⁶ mbar	2	ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃	NiO, Fe ₂ O ₃	2,5	42
600 monocristal	350	1,2x10 ⁻⁶ mbar	4	ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃	NiO, Fe ₂ O ₃	5,5	50
600	350	1,2x10 ⁻⁶ mbar	4	ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Fe ₂ O ₃	5,5	50
600	300	1,2x10 ⁻⁶ mbar	2	ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Fe ₂ O ₃	3	50
600	250	1,2x10 ⁻⁶ mbar	2,5	ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Fe ₂ O ₃	1,8	50

Wu *et al.*⁵⁰ ont également comparé la couche d'oxyde formée en phase gazeuse à haute température (250-350°C) sur un alliage 600 polycristallin et sur un alliage 600 monocristallin. Ils constatent qu'un enrichissement du nickel à l'interface oxyde/métal lors de l'oxydation de l'alliage 600 polycristallin. La couche interne tend à former des structures spinelles comme le montre dans la Figure 9a pour temps d'oxydation plus long. Cette évolution n'a pas été observée lors de l'oxydation du monocristal à la même température et pour la même durée (Figure 9b). Les épaisseurs des couches d'oxyde formées sur l'alliage 600 monocristallin et polycristallin sont de même d'ordre grandeur (quelque nanomètres).

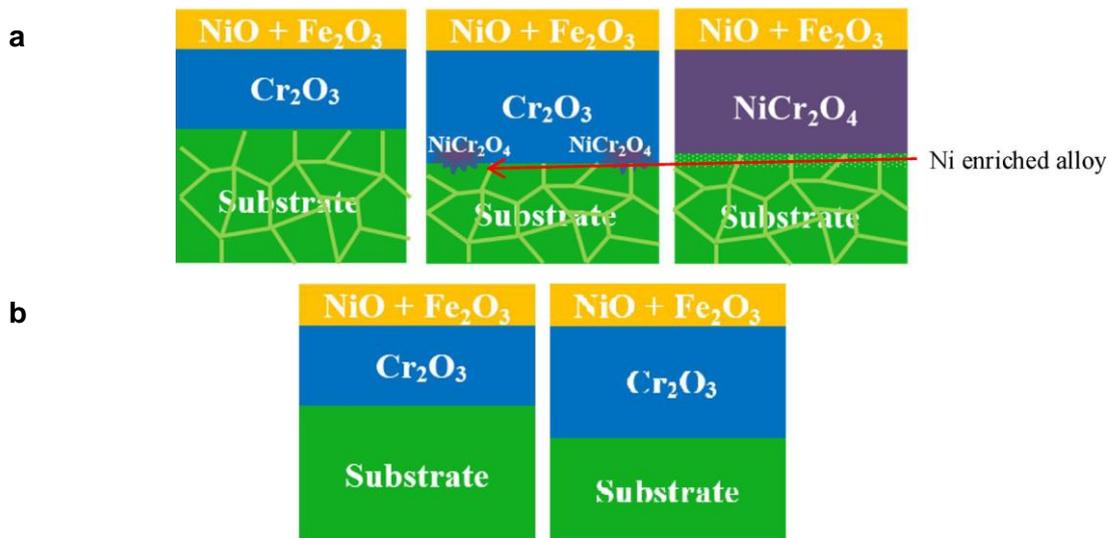


Figure 9 : Evolution de la composition de la couche d'oxyde formée à haute température en phase gazeuse⁵⁰ ($p_{O_2} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) en surface d'un alliage 600 (a) polycristallin et (b) monocristallin.

La croissance

Ce paragraphe décrit la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée la à faible pression d'oxygène à haute température (250-350°C). Nous synthétiserons la cinétique d'oxydation des alliages 600 polycristallins et également monocristallins. Comme nous allons travailler sur l'oxydation des alliages 600 dans la spectrométrie de masse des ions secondaire à temps de vols (ToF-SIMS), Nous nous intéresserons uniquement les résultats obtenus principalement dans la chambre d'analyse dans les études antérieures.

La cinétique d'oxydation de l'alliage 600 polycristallin a été déterminée par Voyshnis (Figure 10). Les résultats montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est majoritairement due à la croissance de la couche interne, qui est riche en chrome. L'épaisseur de la couche externe riche en fer et en nickel est extrêmement faible (0,5 nm) et ne varie pas jusqu'à 120 minutes d'oxydation, durée la plus longue testée dans ces travaux. Cette courbe de cinétique semble suivre une loi de type parabolique, décomposée en trois phases : une phase de croissance rapide de la couche d'oxyde (essentiellement due à la croissance de la couche interne), une seconde phase présentant un ralentissement de la cinétique d'oxydation avec une couche d'oxyde qui semble avoir atteint une épaisseur stationnaire. La dernière phase indique un redémarrage de l'oxydation, qui a été également été observé par Poulain *et al.*¹³. Le réenrichissement en chrome de l'interface métal/oxyde serait à l'origine de cette accélération de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne. Voyshnis a déterminé la cinétique d'oxydation par analyses XPS (X-ray Photoelectron Microscopy). Les évolutions des épaisseurs d'oxyde de l'alliage 600 polycristallin sont similaires à ceux obtenues par ToF-SIMS : la croissance de la couche d'oxyde, pour des temps courts, est le résultat de la croissance de la couche interne.

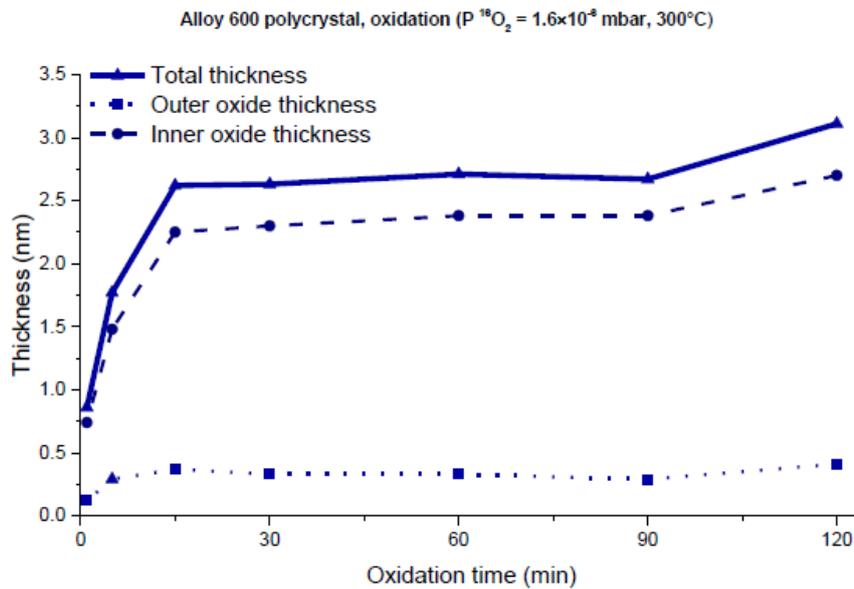


Figure 10 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, de la couche externe et de la couche interne mesurée par ToF-SIMS sur l'alliage 600 polycristallin après oxydation à 300°C sous pression d'oxygène ($1,6 \times 10^{-6}$ mbar) pour des temps allant de 1 minute à 120 minutes⁴².

La cinétique d'oxydation sur l'alliage 600 monocristallin a été étudiée par Wu *et al.*⁵⁰. L'épaisseur de la couche d'oxyde interne est toujours supérieure à celle de la couche externe. Par contre, la durée au bout de laquelle le régime stationnaire est atteint est plus longue que pour l'alliage 600 polycristallin (Figure 11). Ceci peut être expliqué par la présence des joints de grains qui jouent le rôle de court-circuit de diffusion des ions. Cette figure (Figure 11) montre que l'effet de la température d'oxydation sur l'épaisseur de la couche d'oxyde totale, ainsi sur le temps d'atteindre le régime stationnaire.

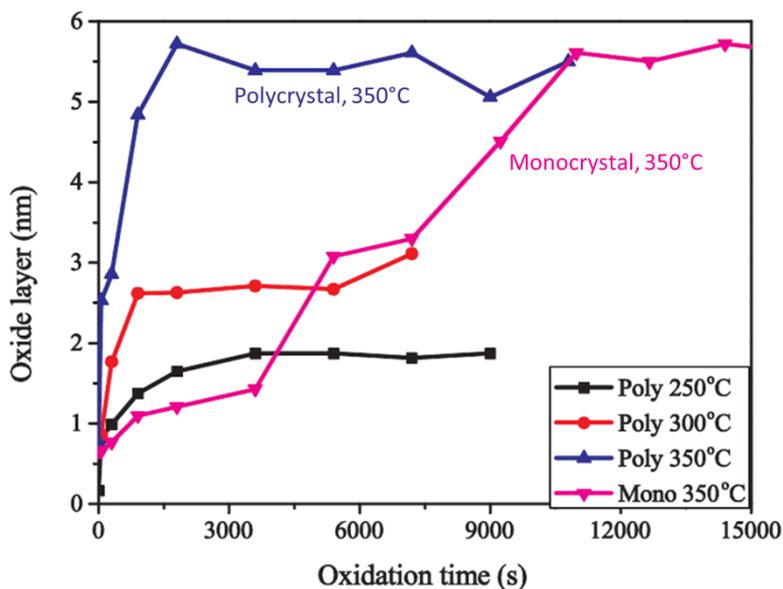


Figure 11 : épaisseur de la couche d'oxyde totale mesurée par ToF-SIMS sur l'alliage 600 monocristallin et polycristallin entre 250°C et 350°C sous pression d'oxygène $1,2 \times 10^{-6}$ mbar pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 4 h⁵⁰.

I.2. Effets métallurgiques et environnementaux sur la CSC

I.2.1. Effets métallurgiques

Effet de la teneur en Cr :

Le facteur majeur déterminant la sensibilité à la CSC intergranulaire des alliages de nickel semble être la teneur en chrome. Ce facteur se décline en fait en deux paramètres :

- La teneur moyenne en chrome de la matrice : la résistance à la CSC est d'autant plus grande que cette teneur est élevée, notamment lorsqu'elle dépasse 20%. Ceci est illustré par la Figure 12 pour les métaux déposés⁵¹ et par la Figure 13⁵² pour les métaux de base.
- La teneur locale en chrome aux joints de grains où des carbures de chrome peuvent être présents^{53,54}, voire des appauvrissements en chrome (induit par la précipitation). La sensibilité à la CSC de l'alliage 600 a ainsi été classée, entre autres, selon le taux de précipitation des carbures de chrome aux joints de grains (noté GBC).

Effet des carbures de Cr :

La précipitation des carbures de chrome dépend des conditions de fabrication (traitements thermo-mécaniques) de l'alliage 600^{55,56}. La structure la moins sensible à la CSC en milieu primaire est connue pour avoir une précipitation intergranulaire des carbures et l'absence de carbures intragranulaires⁵⁷. La présence de carbures aux joints de grains pourrait favoriser l'émission de dislocations, donc la relaxation des contraintes intergranulaires (favorisant la résistance à la CSC), alors que la présence de carbures intragranulaires favoriserait l'émission de dislocations vers les joints de grains (favorisant la CSC intergranulaire, Figure 14 et Figure 15).

Il est aussi connu que la présence de carbures intergranulaires peut ralentir le glissement intergranulaire, donc la vitesse de fissuration (Figure 14)⁵⁸. Mithieux a réalisé de nombreux essais de fluage sous air à 360°C sur des tubes en alliage 600 et 690 et il a traduit le glissement intergranulaire en termes de viscosité intergranulaire. Il a montré que les carbures intergranulaires augmentaient la viscosité des joints de grains et que la vitesse de propagation des fissures était une fonction décroissante de cette viscosité.

De plus, une étude récente¹¹ pour discuter l'effet des carbures sur la sensibilité à la CSC a montré que la profondeur maximale d'oxydation diminue lorsque des carbures de chrome sont présents aux joints de grains. L'émergence d'un carbure en surface entraîne une réactivité de surface instantanée importante mais semble ensuite freiner la cinétique d'oxydation intergranulaire.

La Figure 16 illustre l'interaction entre carbure de chrome et pénétration d'oxyde intergranulaire dans l'alliage 600 (après 1000 h en milieu primaire)^{11,59} : (a) aucune interaction entre carbure et front d'oxydation, (b) front d'oxydation coïncidant avec le premier carbure (c) extension du front d'oxydation au-delà d'un carbure émergeant en surface.

Effet de la nature du joint de grain

Les joints de grains généraux sont classés en deux catégories : joints de grains de faible désorientations (LAGB : Low Angle Grain Boundaries) avec une désorientation $\leq 15^\circ$, et joints de grains de forte désorientations (HAGB : High Angle Grain Boundaries) avec une désorientation $> 15^\circ$. Puis, les joints de coïncidences (CSL : Coincident Site Lattice) sont des joints spéciaux avec un angle de désorientation spécifique. Ce type de joints de grains possède de meilleures propriétés en termes de résistance à la CSC^{60,61}. Les joints spéciaux ont un grand nombre d'atomes appartenant aux réseaux cristallographiques des deux grains qui les forment. C'est le cas des joints de macle, par exemple, la cinétique d'oxydation est plus lente le long des joints de grains spéciaux que suivant les joints de grains de forte désorientation (Figure 17).

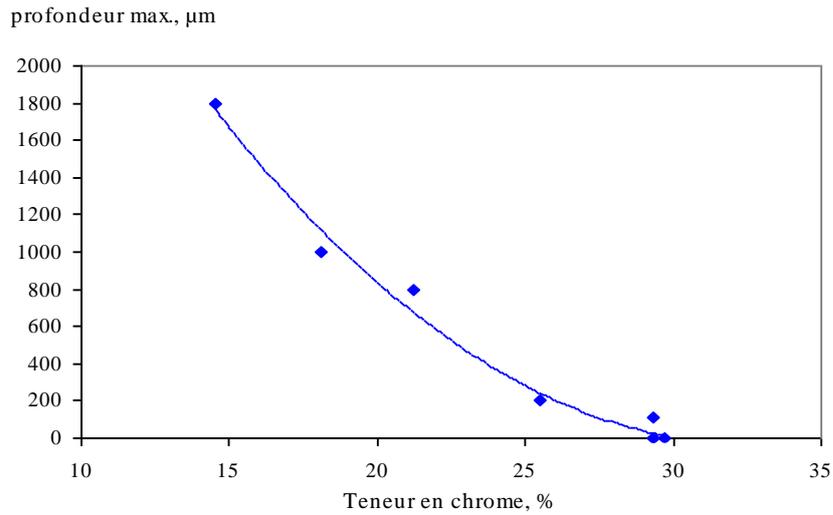


Figure 12 : résultat des essais de CSC par traction lente ($5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, milieu primaire hydrogéné à 360°C) sur métaux déposés contenant 15 à 30% de chrome⁵¹.

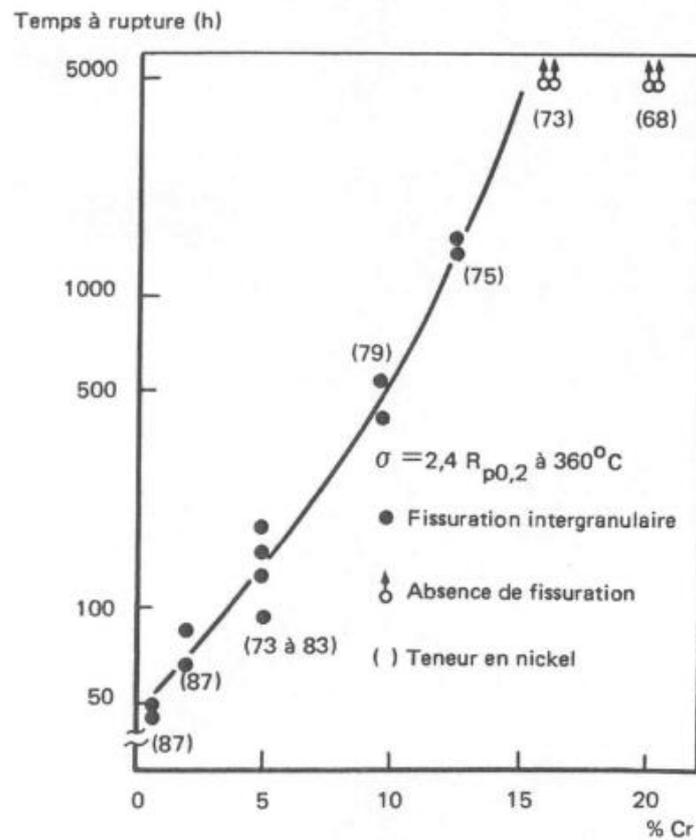


Figure 13 : temps à rupture en fonction de la teneur en chrome dans les alliages Ni-Cr-Fe sollicités en traction dans le milieu primaire à 360°C (la teneur en nickel est donnée entre parenthèses)⁵².

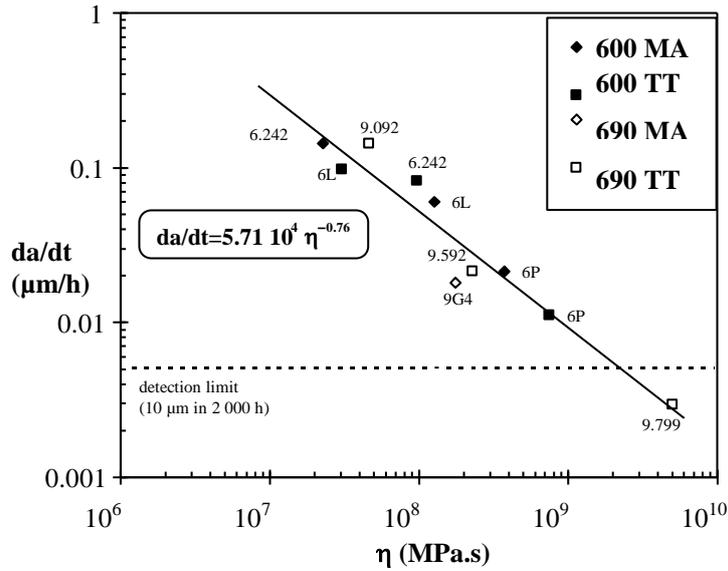


Figure 14 : vitesses de propagation en fonction de la viscosité aux joints de grain (inverse du glissement intergranulaire) pour des tubes de GV en alliages 600 et 690 (différents tubes et traitements thermiques) lors d'essais de traction lente ($5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) en milieu primaire à 360°C ⁵⁸.

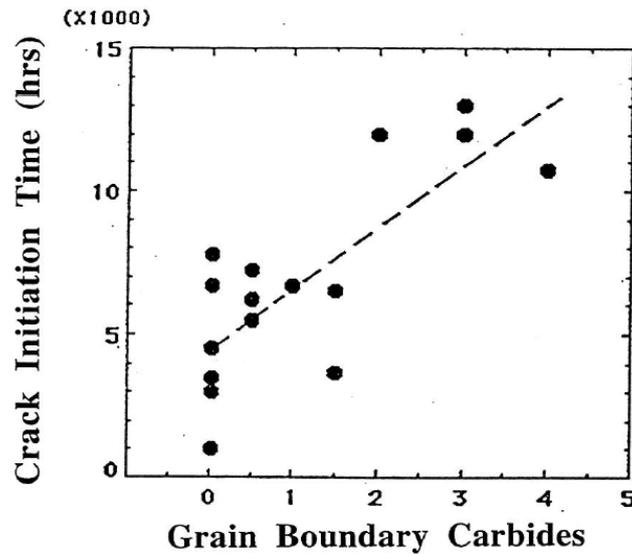


Figure 15 : corrélation entre temps d'amorçage et précipitation intergranulaire des carbures de chrome⁶².

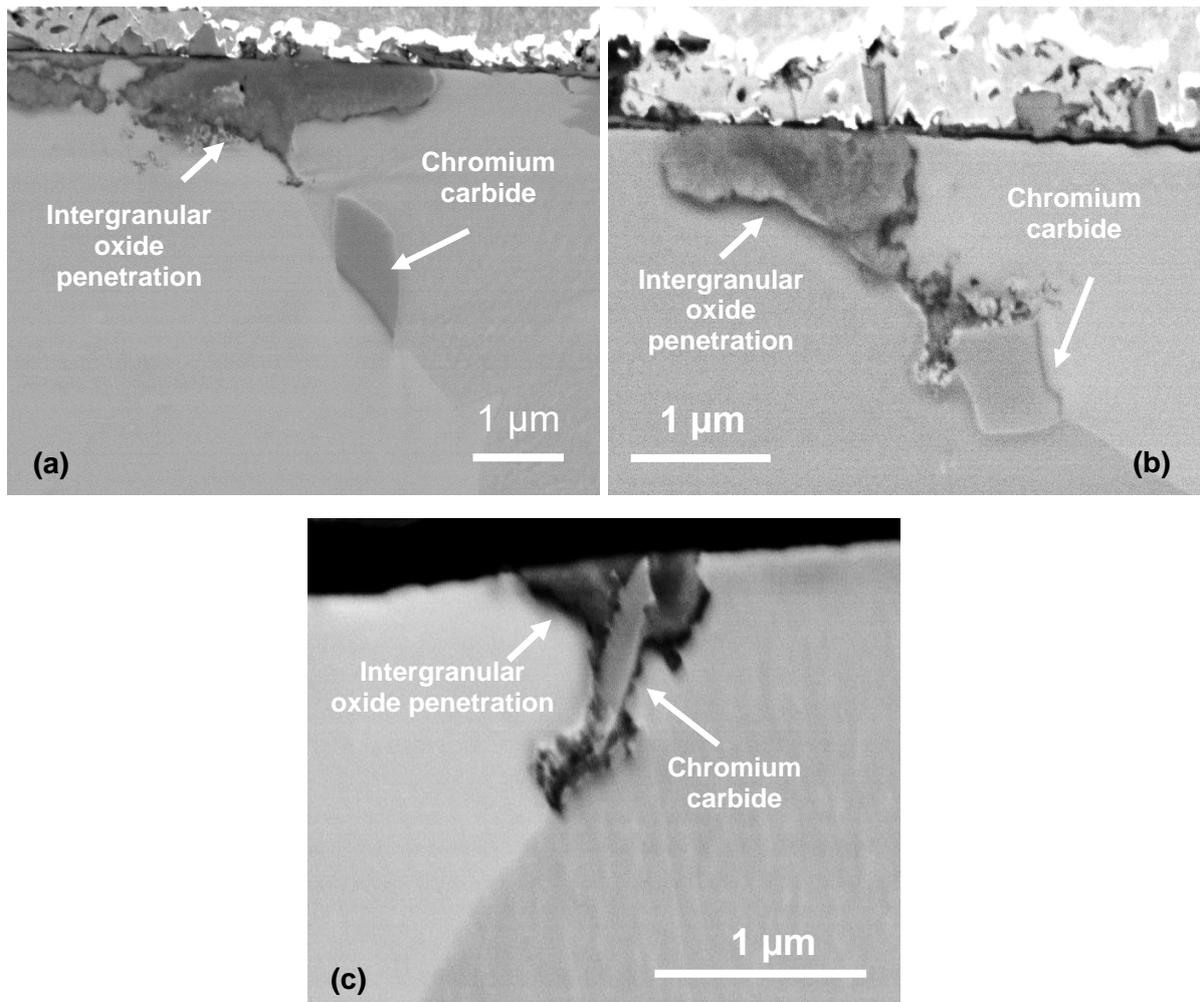


Figure 16 : observations au MEB (coupes transverses) de la tôle laminée à chaud RND-M-T-265 après 1000 h en milieu primaire à 360°C pour 20 mL H₂/ kg H₂O. Trois situations-types sont observées : (a) aucune interaction entre oxyde et carbure, (b) front d'oxydation coïncidant avec un carbure de chrome (c) front d'oxydation dépassant au moins un carbure de chrome⁵⁹.

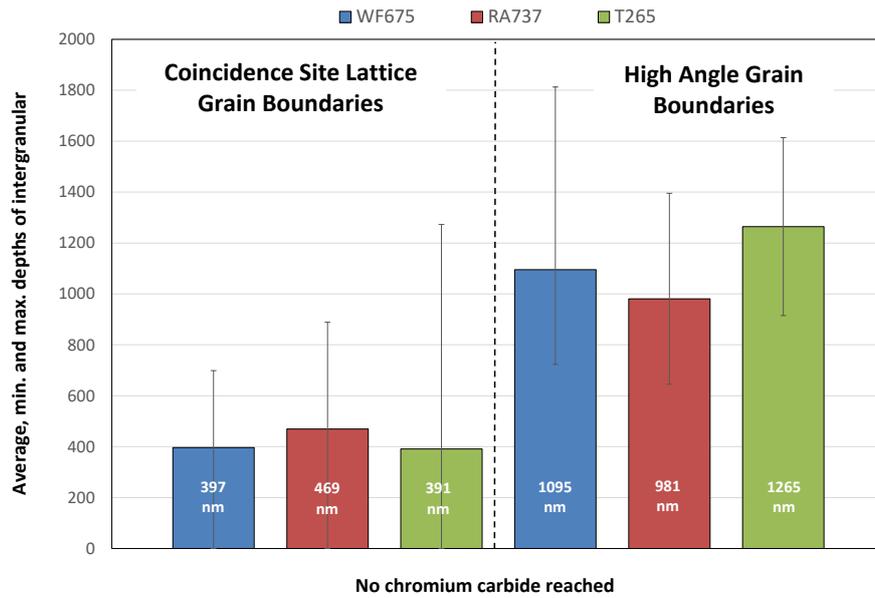


Figure 17 : profondeurs d'oxydation intergranulaire (moyenne, minimale et maximale) mesurées après observations au MEB (coupes transverses) de trois coulées comportant des taux différents de couverture des joints de grains par les carbures de chrome : GBC(WF675) = 15%, GBC(RA737) = 58%, GBC(T265) = 26%. Deux types de joints sont considérés. Oxydation de 1000 h en milieu primaire hydrogéné (20 mL H₂/ kg H₂O) à 360°C. 184 joints de grains examinés⁵⁹.

I.2.2. Effets environnementaux

Les effets environnementaux tels que l'influence de la température, de la teneur en hydrogène dissous, de l'addition de zinc et de la teneur en lithium/bore peuvent jouer un rôle notable dans la résistance à la CSC. Nous allons nous concentrer dans cette partie sur les effets induits par la température et par la teneur en hydrogène.

I.2.2.1 Influence de la température

Malgré une forte dispersion des résultats des essais de CSC (probablement due à la variabilité des sensibilités des coulées testées), des énergies d'activation de 180-185 kJ.mol⁻¹, sont généralement retenues pour l'amorçage de la CSC de l'alliage 600. Ces valeurs sont celles prises en compte dans les modèles 'des indices' développés par EDF pour ces alliages. L'énergie d'activation moyenne pour la propagation rapide est de l'ordre de 130 kJ.mol⁻¹. Il semble que l'écroûissage (5%) n'influence pas l'énergie d'activation de la propagation de la CSC de l'alliage 600 (Figure 18)¹².

L'étude des cinétiques d'oxydation intergranulaire révèle que la température est un paramètre d'ordre 1 pour les alliages 600, 182 et 82. Par exemple (Figure 19), pour 20 mL.kg⁻¹ H₂O, la profondeur d'oxydation intergranulaire d'un alliage 600 sensible à la CSC est multipliée par 2 lorsque la température augmente de 320°C à 360°C et est divisée par 2 entre 320°C et 290°C. L'augmentation d'un facteur 2 de la profondeur d'oxydation intergranulaire entre 320°C et 360°C est également constatée dans le cas de l'alliage 182⁶³. Les énergies d'activation estimées pour les alliages 600 et 182 sont actuellement estimées à 139 kJ.mol⁻¹ et 57 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes avec les énergies d'activation retenues dans les modèles de CSC (bien qu'elles soient plus proches de celles des modèles de propagation que de celles des modèles d'amorçage).

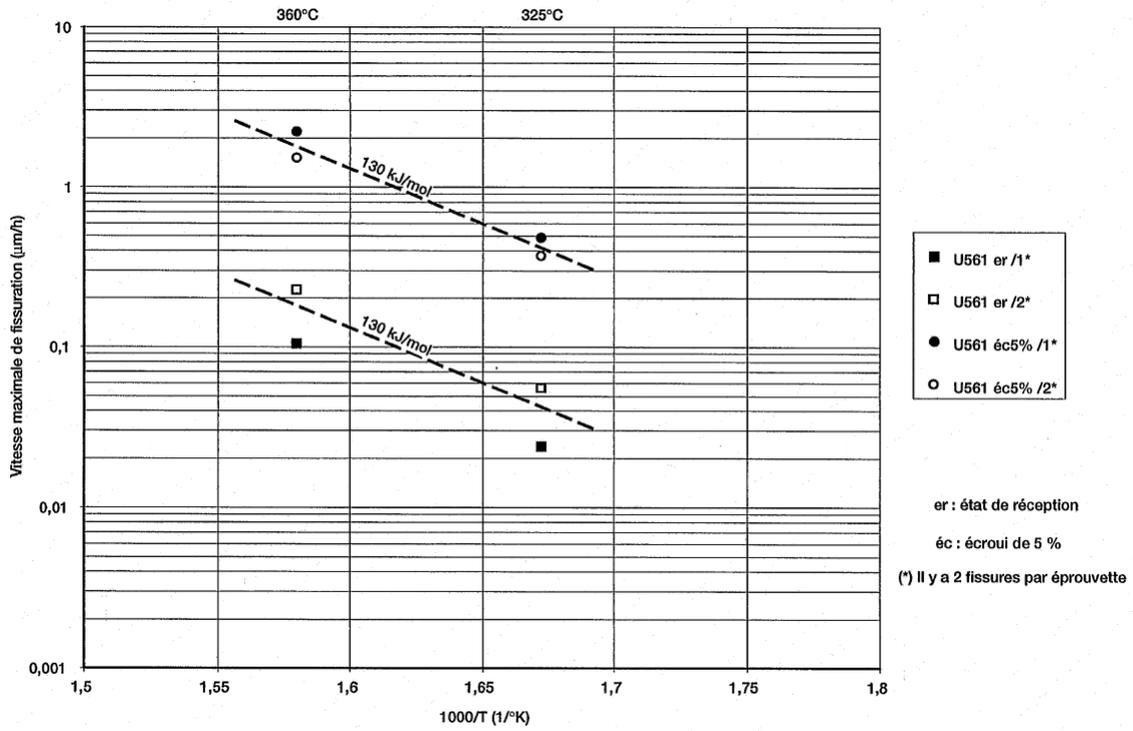


Figure 18 : effet de la température sur la vitesse de propagation ($K = 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) par CSC de l'alliage 600 avec et sans écrouissage (5%)¹².

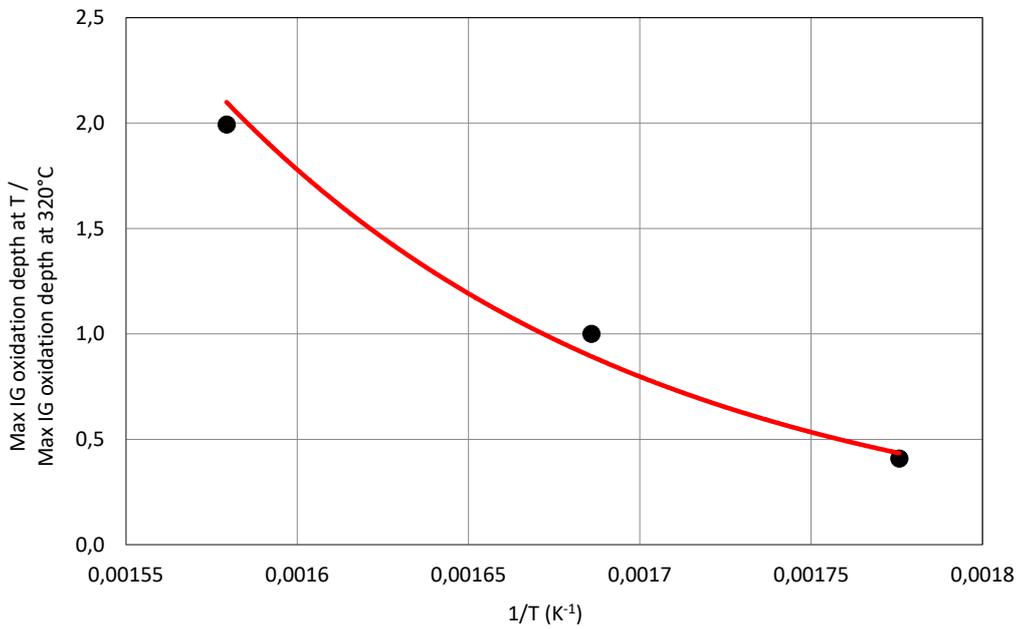


Figure 19 : effet de la température sur la profondeur maximale d'oxydation intergranulaire observée pour un alliage 600 après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné ($20 \text{ mL H}_2\cdot\text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)⁵⁹.

1.2.2.2 Influence de la teneur en hydrogène dissous

Nous avons évoqué précédemment l'influence de la teneur en hydrogène sur la morphologie des oxydes formés en surface en milieu primaire. En effet, le changement de ce paramètre revient à modifier l'écart du potentiel d'équilibre du Ni/NiO. Puis, les conditions nominales de fonctionnement en milieu REP d'après Scott⁶⁴ : pH ~ 7, potentiel électrochimique ~ -0,70 V à 300 °C sont proches de l'équilibre Ni/NiO (Figure 20). La quantité d'hydrogène dissous dans le milieu primaire influence donc la sensibilité à l'amorçage de l'alliage 600 : cette sensibilité augmente très fortement lorsque la pression partielle croît de quelques dixièmes de kPa à environ 10 kPa quelle que soit la température entre 330°C et 400°C. La sensibilité à l'amorçage semble ensuite diminuer à 360°C (Figure 21), ou se stabiliser voire s'aggraver encore légèrement pour les fortes pressions partielles d'hydrogène, supérieures à 100 kPa, à 330°C (Figure 23)⁶⁵.

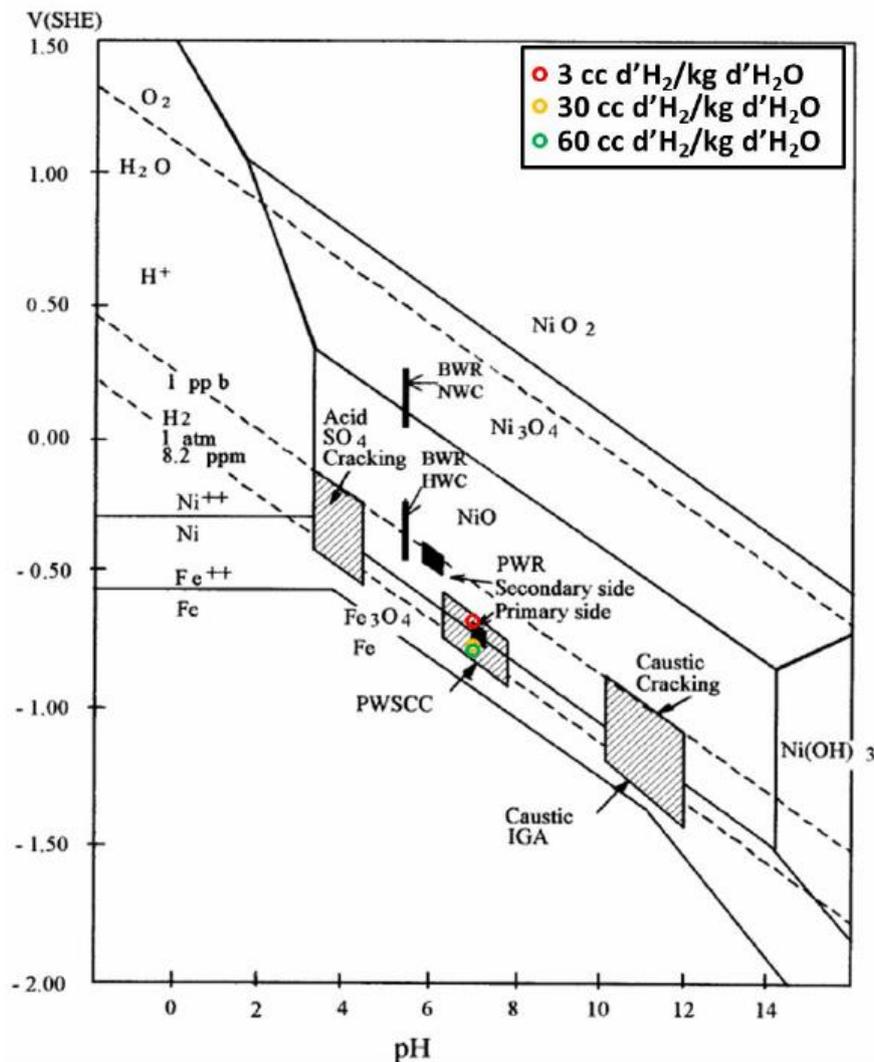


Figure 20 : diagramme Pourbaix du système Ni-H₂O à 300 °C et les domaines pH en modes de dégradation par la CSC de l'alliage 600.

Les sensibilités à l'amorçage et la propagation rapide seraient maximales pour une gamme de pression partielle d'hydrogène voisine de l'équilibre thermodynamique de Ni/NiO selon la Figure 21.

La Figure 22 montre que la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 diminue fortement lorsque la teneur en hydrogène dissous (DH) augmente de 3 mL.kg⁻¹ H₂O à 60 mL.kg⁻¹ H₂O. De même, pour une température donnée (320°C-325°C), la profondeur maximale d'oxydation intergranulaire diminue lorsque l'écart Δ*E_{cP}* au potentiel d'équilibre Ni/NiO augmente, entre 3 mL.kg⁻¹ et 60 mL.kg⁻¹ ^{10,66}.

Δ*E_{cP}* est donc un paramètre important, qui peut être calculé de la façon suivante⁶⁷ :

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

où R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹, F= 96500 C.mol⁻¹, T est la température (en K), [H₂]_{test} et [H₂]_{Ni/NiO} sont respectivement les concentrations en hydrogène dissous (en mL.kg⁻¹ H₂O) de l'essai et de l'équilibre Ni/NiO (Équation 2) à T.

$$[H_2]_{Ni/NiO} = 2 \times 10^{-6} e^{(0.0256T)} \quad \text{Équation 2}$$

En général, l'écart à l'équilibre Ni/NiO joue un rôle sur l'amorçage et la propagation des fissures comme le montre dans la Figure 23, la sensibilité à l'amorçage diminue progressivement lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente alors que la propagation des fissures (à une température) présente une maximum sensibilité pour la teneur d'hydrogène correspondant à l'équilibre Ni/NiO.

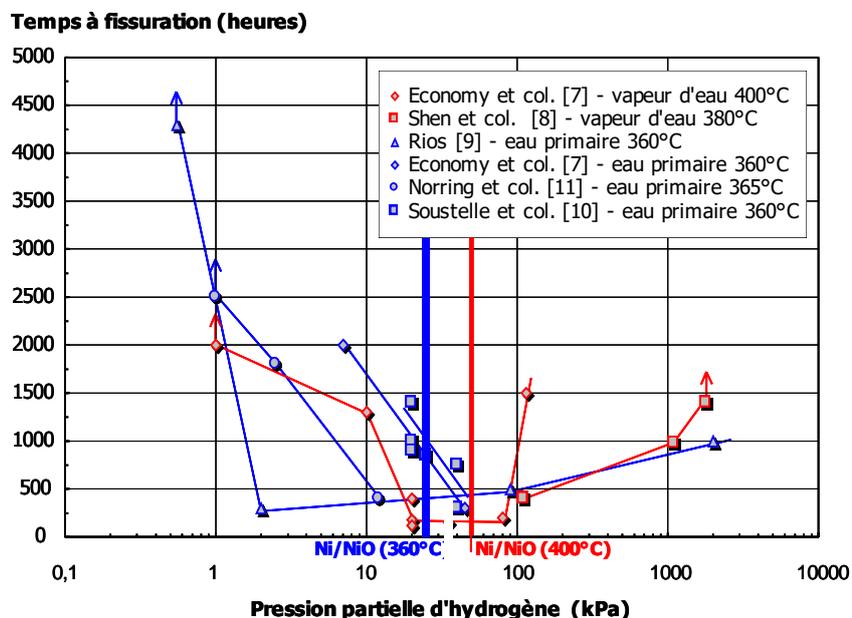


Figure 21 : temps à fissuration de l'alliage 600 en fonction de la teneur en hydrogène dissous dans l'eau primaire à 360°C ou en vapeur à 400°C.

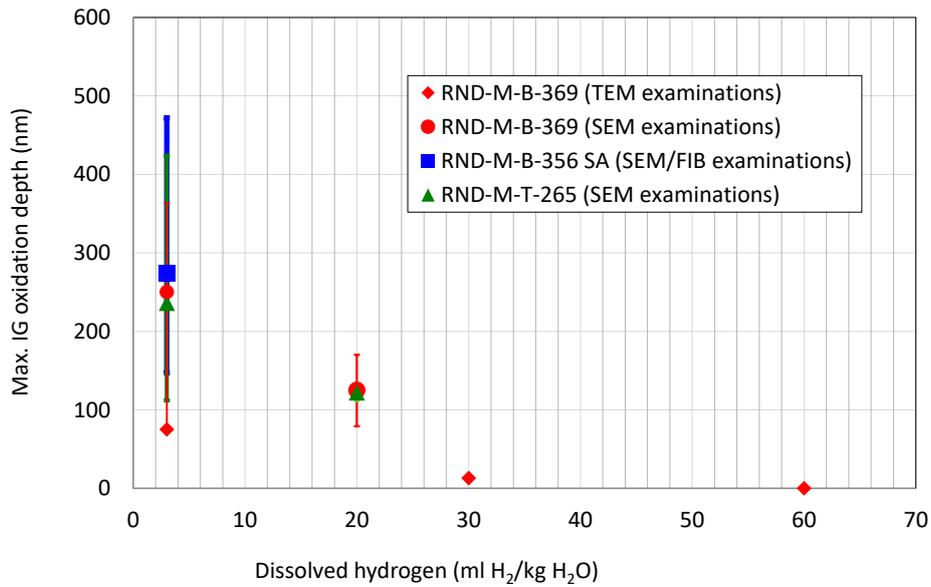


Figure 22 : profondeur maximale d'oxydation intergranulaire observée dans différents alliages 600 en fonction de la teneur en hydrogène dissous. Examens de joints de grains sans carbure de chrome émergeant à la surface⁵⁹.

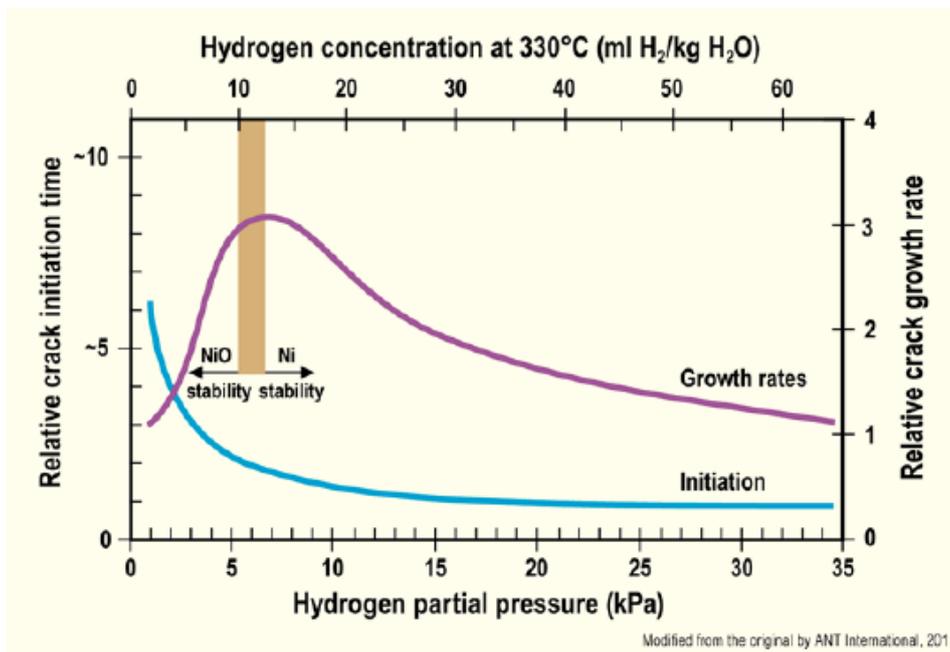


Figure 23 : évolution du temps à l'amorçage et de la vitesse de propagation en milieu primaire à 330°C en fonction de la teneur en hydrogène⁶⁵.

I.3. Effets mécaniques sur l'oxydation

Les effets de la sollicitation mécanique constituent le dernier pilier du diagramme de Venn et vont affecter la résistance à la CSC. Nous allons discuter dans cette partie des contraintes et/ou des déformations macroscopiques appliquées aux matériaux ou les contraintes résiduelles lors de la fabrication. Les contraintes et déformations induites par la croissance de la couche d'oxyde ne seront pas discutées.

I.3.1 Effets d'une contrainte appliquée sur l'oxydation

Ordres de contraintes

Avant de discuter l'effet de la contrainte sur l'oxydation des métaux à haute température, il est nécessaire de rappeler les 3 ordres de contraintes dans les matériaux polycristallins (Figure 24).

- 1) Les contraintes d'ordre I sont des contraintes 'moyennées' sur tous les composants de la microstructure qui proviennent du procédé d'élaboration (contraintes résiduelles) ou du chargement en service.
- 2) Les contraintes d'ordre II varient à l'échelle du polycristal. Elles ne sont pas identiques pour chaque grain en raison des anisotropies des comportements élastiques et plastiques de chaque grain.
- 3) Les contraintes d'ordre III varient à l'intérieur d'un même grain : elles résultent, par exemple, de la présence de défauts cristallins comme les dislocations, et les lacunes.

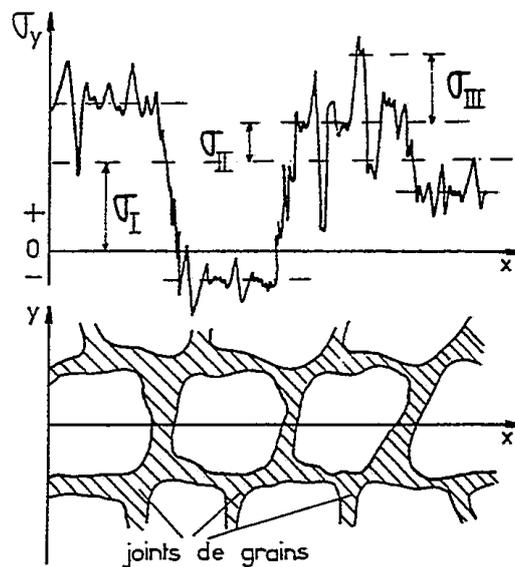


Figure 24 : illustration schématique des 3 ordres de contraintes dans les matériaux polycristallins⁶⁸.

L'effet d'une contrainte externe appliquée sur la CSC

Des essais sous chargement sur des éprouvettes de traction pour évaluer l'effet de la contrainte macroscopique sur l'amorçage de CSC ont été réalisés dans les études intérieures^{9,69}. Le temps d'amorçage de l'alliage 182 (alliage base nickel) est diminué lorsque la contrainte appliquée augmente. Figure 25 illustre cette tendance. Ils ont déterminé que le temps d'amorçage varie avec la contrainte macroscopique σ pour les fissures de profondeur supérieure à 500 μm :

$$\text{temps à l'amorçage} = A * \sigma^{-7} \quad \text{Équation 3}$$

Même type de relation a été identifié pour l'alliage 600 :

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

avec A et B, indices des matériaux de 10^{22} et 10^{10} , cette différence peut être liée aux morphologie des microstructures des matériaux.

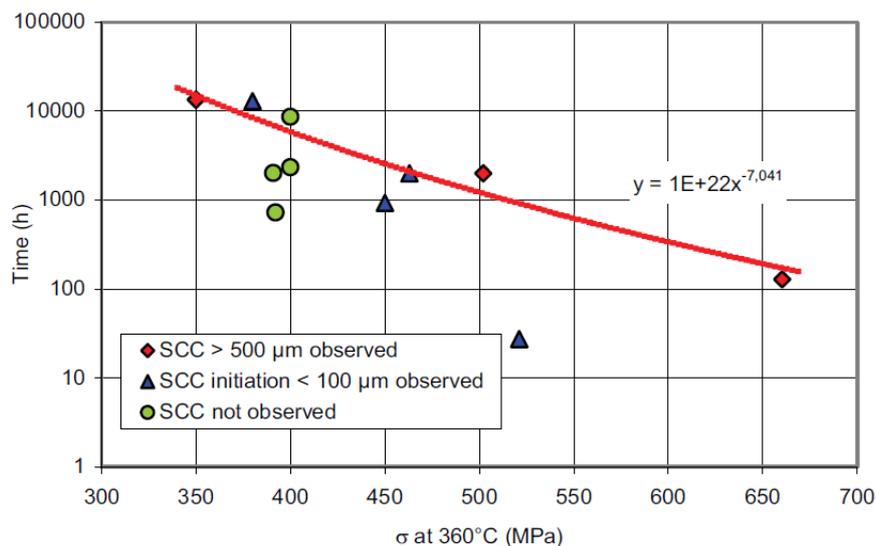


Figure 25 : relation entre la contrainte appliquée et le temps d'amorçage à 360 °C.

L'effet de la contrainte sur la CSC peut aussi être traduit en effet comme l'effet de la contrainte sur l'oxydation car l'oxydation intergranulaire est considérée comme l'étape clé pour l'amorçage. Cependant, très peu d'études ont été apportées sur les alliages comme alliages 600 que nous nous intéresserons. Nous allons donner quelques exemples effectués les autres substrats en prenant compte les effets des contraintes.

Limarga et Wilkinson^{70,71} ont développé un modèle selon la théorie de Evans⁷² afin de simuler la croissance d'une couche TiN (formée dans le gaz N_2) et l'évolution de contrainte dans laquelle une contrainte de flexion a été appliquée sur le métal (TiAl). Ils ont étudié dans un premier temps l'effet

d'une contrainte de flexion sur la cinétique de croissance de la couche TiN sur TiAl par simulation numérique. Trois différentes contraintes ont été sélectionnées (inférieures à la limite d'élasticité) pour illustrer l'effet d'une contrainte. La contrainte intrinsèque (générée par la croissance de la couche) a été ajustée à 0 ($\Sigma_{intrinsic} = 0$) permettant que la contrainte appliquée soit la seule force contributrice. Le cas sans contrainte a été également étudié (Figure 26). Les courbes calculées montrent que l'application d'une contrainte modifie l'épaisseur de la couche de nitrure formée. Nous pouvons observer également l'épaisseur de la couche TiN est plus épaisse lors la tension est présente. La compression, au contraire, a baissé en effet cette épaisseur. La Figure 27a représente la cinétique de nitruration mesurée expérimentalement obtenue en appliquant une flexion de 102 MPa. L'épaisseur de la couche TiN formée sur la face en tension (respectivement compression) est plus élevée (respectivement plus faible) que celle formée sur un échantillon non chargé. La tension aurait tendance à accélérer le processus de nitruration alors que la compression aurait un effet de ralentissement. La couche de TiN formée est d'autant plus épaisse (resp. fine) que la contrainte de traction (resp compression) est élevée (Figure 27b)

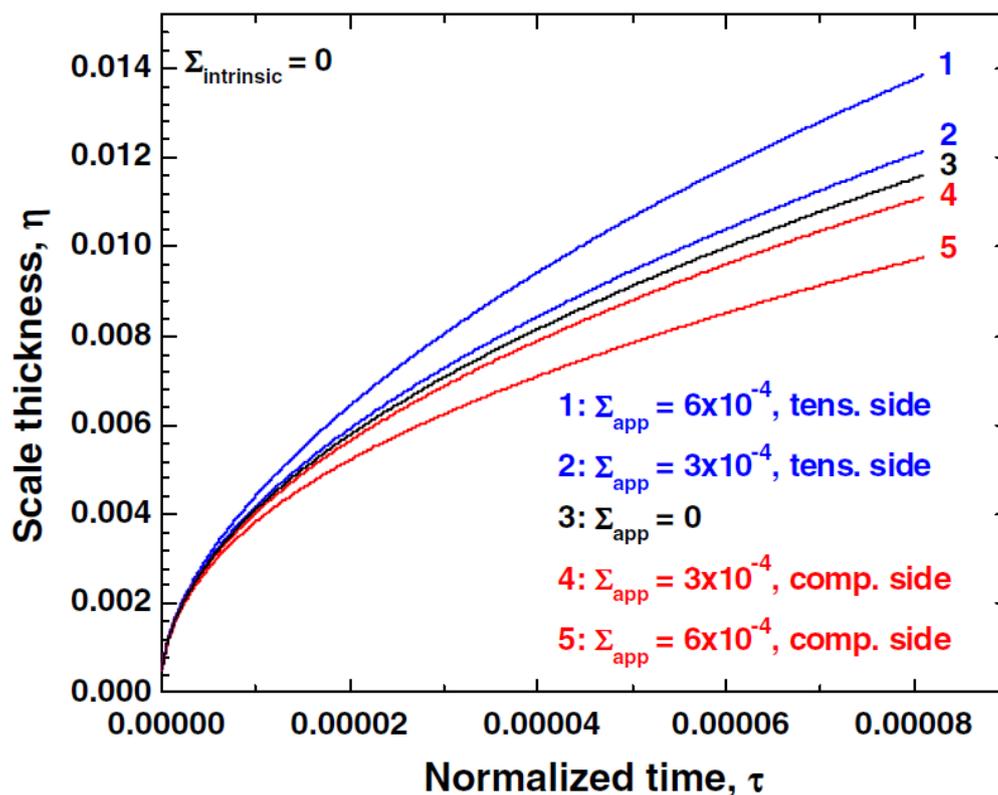


Figure 26 : Epaisseur de la couche TiN formée par nitruration à 900°C sur un échantillon en flexion⁷⁰.

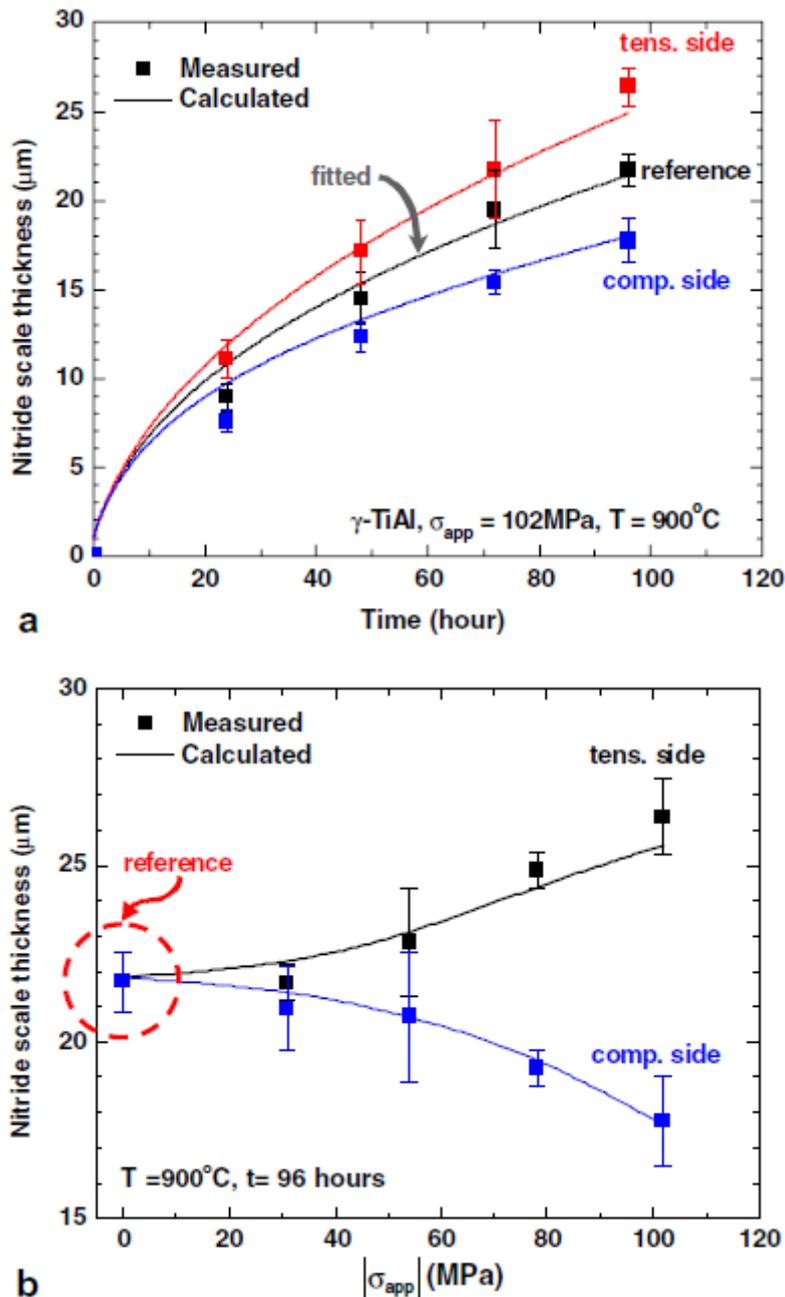


Figure 27 : (a) effet de la contrainte appliquée sur la cinétique de nitruration de TiAl à 900°C et (b) effet de différents niveaux de contrainte en tension et en compression sur la cinétique de nitruration de TiAl. Les points représentent les données expérimentales et les lignes sont les prédictions du calcul⁷¹.

Zhang *et al.*⁷³ a également étudié l'effet d'une contrainte appliquée sur l'oxydation d'un système NiO/Ni. Six niveaux de contrainte ont été appliqués dans cette étude, de -30 à 30 MPa. Un état sans contrainte a été également étudié pour référence. Les résultats sont présentés sur la Figure 28. Ces résultats montrent que l'application d'une contrainte de compression conduit à une épaisseur de couche d'oxyde plus faible que celle formée sur l'échantillon de référence : diminution de 1.2% et 4.9% pour une contrainte de -10 MPa et -30 MPa, respectivement. A l'inverse, une contrainte de

traction conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde : augmentation de 5% et 13.7% pour une contrainte de 10 MPa et 30 MPa, respectivement. L'influence d'une contrainte en tension est plus remarquable que celle d'une compression.

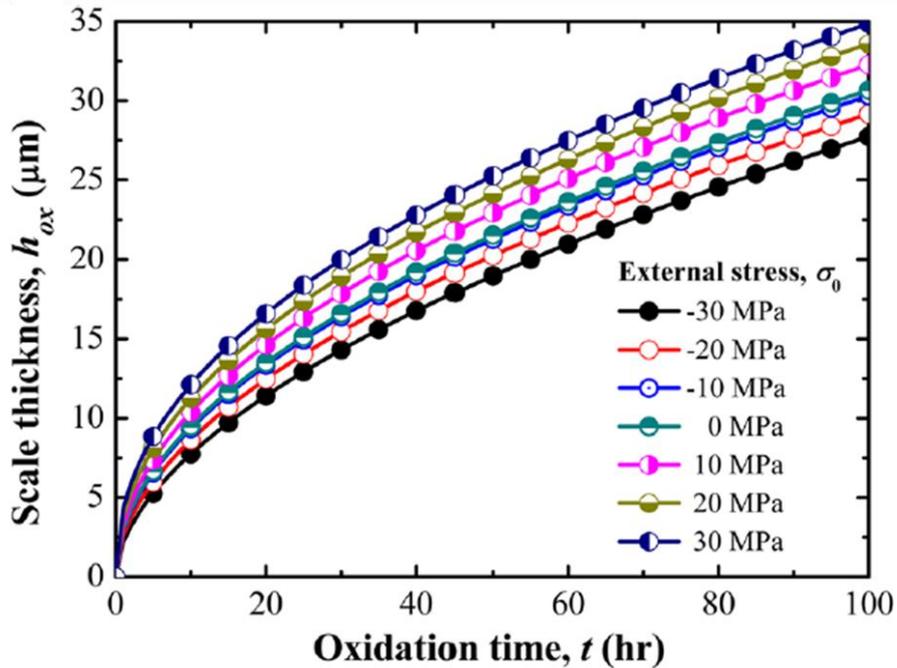


Figure 28 : effet d'une contrainte sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur un système NiO/Ni⁷³.

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur un substrat métallique est souvent liée à la diffusion des ions. Bradley *et al.*⁷⁴ a étudié l'oxydation d'alliages binaires Ni-Cr et Ni-Al soumis à différentes vitesses de déformation en traction sous O_2 ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) et dans un milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à 1000°C ($P_{\text{O}_2} = 10^{-19} \text{ atm}$). Une couche de surface et des oxydes intergranulaires apparaissent sur ces alliages. Le transport du nickel est privilégié et accéléré, à des vitesses de traction lentes, lorsque la diffusion se fait aux joints de grains du substrat qui constituent un chemin de court-circuit vers la surface. Par contre, à des vitesses de traction plus élevées, le transport intragranulaire du nickel à travers la matrice s'est produit (Figure 29). Ceci est probablement dû à la génération des dislocations dans la matrice qui favorisent les transports de façon intragranulaire⁷⁵. Les auteurs constatent qu'une augmentation de la profondeur de l'oxydation intergranulaire préférentielle peut être due au mouvement du chrome induit par des contraintes aux joints de grains et à la migration des lacunes correspondante et on s'attendrait que le chrome se propage aux joints de grains sous tension.

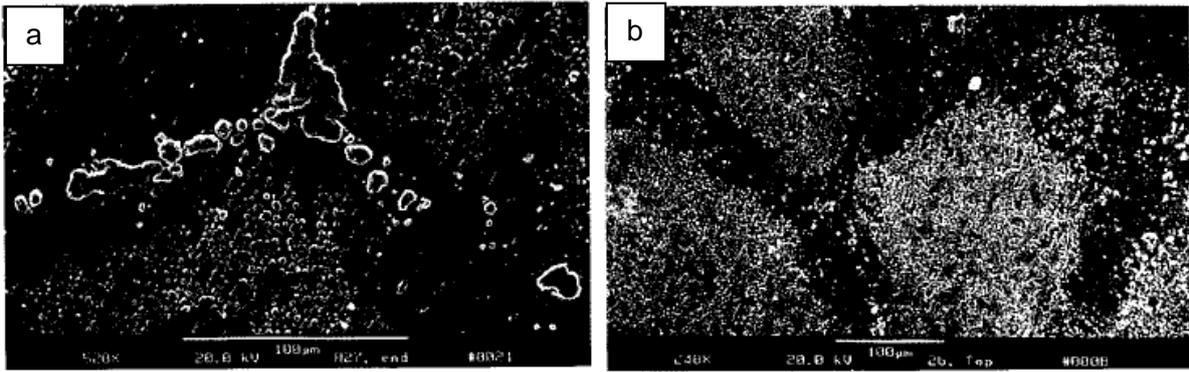


Figure 29 : observation de la surface oxydé d'un alliage Ni-7Cr soumis à une vitesse de déformation de (a) $1,25 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et (b) $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 1000°C pendant 72 h sous pression d'oxygène de $10^{-19} \text{ atm}^{74}$.

I.3.2 Effets d'une déformation appliquée sur la CSC

En général, il existe toujours des écrouissages dans les composants lors de la fabrication. Une couche d'écrouissage en-dessous la surface peut atteindre centaines micromètre. Des études^{76,77} ont montré un effet notable d'un pré-écrouissage sur la vitesse de propagation des fissures de CSC dans l'alliage 600. Ainsi, la vitesse de propagation peut augmenter d'un facteur 10 lorsque le matériau est pré-déformé par traction de 5%. L'évolution de la vitesse de propagation en fonction de taux de déformation a également été reportée par Hou *et al.*⁷⁸ pour l'alliage 600 (Figure 30). Un ralentissement de la vitesse de propagation au-delà d'une pré-déformation de 20% est observé et expliqué par la génération de macles de déformation et de grains nanométriques, ce qui donne lieu à une répartition de la déformation plus homogène bien que toujours propice à la CSC.

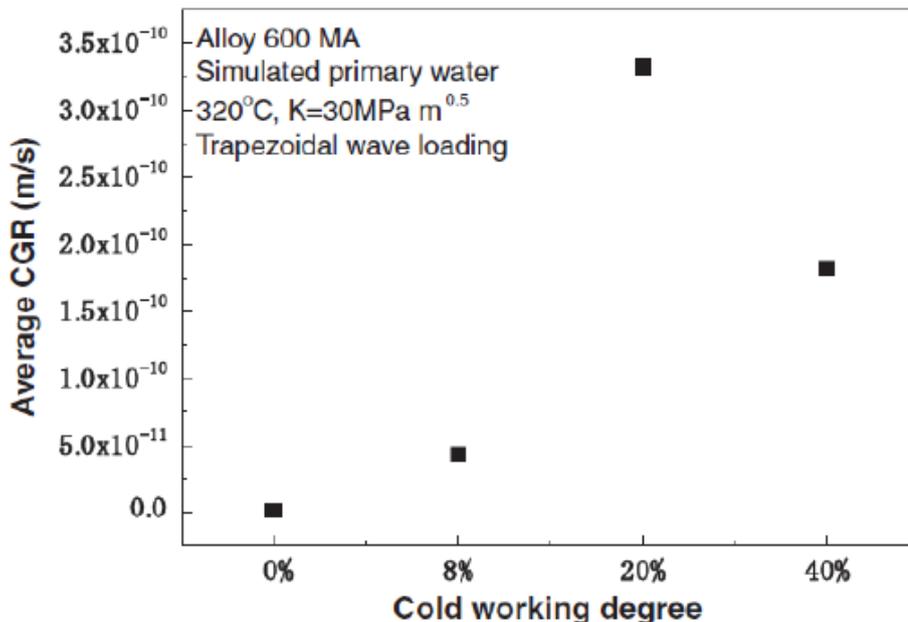


Figure 30 : évolution de la vitesse de propagation (CGR : Crack Growth Rate) en fonction de taux de pré-déformation dans un alliage 600 oxydé en milieu primaire à 320°C^{78} .

Les bandes de glissement issues de la déformation plastique favoriseraient l'oxydation intragranulaire⁷⁹, le cœur des dislocations jouant le rôle de court-circuit de diffusion^{80 81}. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation de pénétrations d'oxyde le long de bandes de glissement sur les alliages exposés en milieu primaire^{82 83}, qui sont considérées comme les sites préférentiels d'amorçage de fissures intragranulaire⁸⁴. La figure ci-dessous montre deux exemples de pénétrations d'oxyde sur les joints de grains et les bandes de glissement. Puis, Lozano-Perez⁸³ a constaté que les pénétrations d'oxyde les plus profondes ont été observées dans les bandes de glissement et le long des joints de grains.

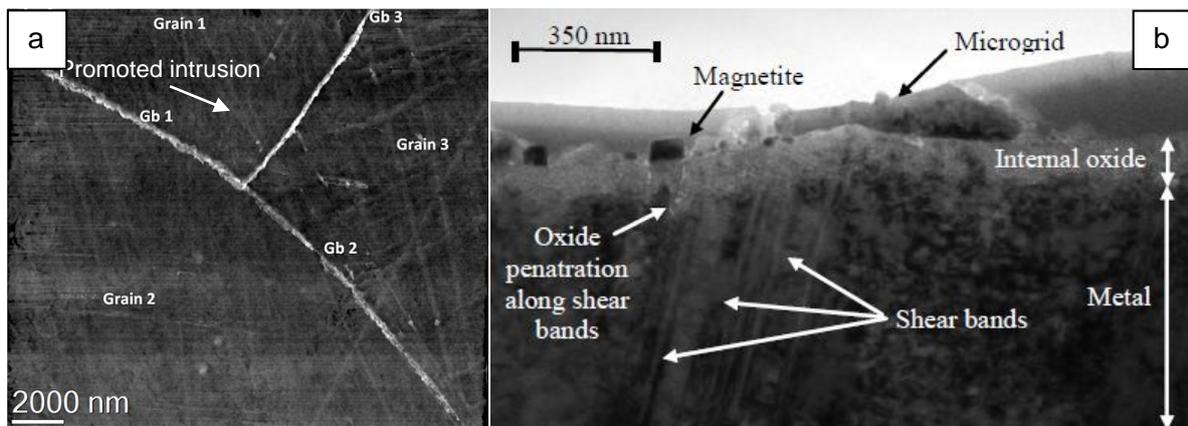


Figure 31 : pénétration d'oxyde sur les joints de grains sur l'acier inoxydable 304 exposé en milieu primaire⁸¹ (a) et sur les bandes de glissement(b)⁸².

Couvant⁸⁵ a suggéré qu'un chargement mécanique complexe favorise l'amorçage des fissures de CSC. EDF a donc entrepris une étude portant sur divers alliages de nickel (600, 182, 690) afin de mieux comprendre le mécanisme impliqué. Pour ce faire, des éprouvettes ont tout d'abord été spécialement développées afin de corrélérer, *via* une approche statistique, sites d'amorçage (MEB), zones privilégiées d'oxydation (MET) et localisation de la déformation plastique (micro mécanique)⁸⁶. Les éprouvettes cruciformes permettent d'enchaîner deux tractions à 90°. Les résultats montrent une oxydation privilégiée des bandes de déformation plastique (Figure 32) et des joints de grains à fort gradient de déformation plastique (Figure 33 et Figure 34).

Il a donc été conclu que la déformation plastique favorise les mécanismes de diffusion permettant l'oxydation. Quant à l'amorçage des fissures, il résulterait d'avantage des concentrations de contraintes intergranulaires traduites par les gradients de déformation plastique observés.

Des calculs d'agrégat polycristallin ont donc été entrepris (acier inoxydable austénitique 304L) afin de quantifier l'effet d'un changement de trajet de déformation sur la concentration des contraintes intergranulaires.

La Figure 35 montre que pour une contrainte moyenne donnée (axe des abscisses) la concentration

de contrainte aux joints de grains (axe des ordonnées) est nettement plus grande pour un trajet complexe (courbes rouges) que pour une traction monotone (courbe bleue). L'écart est maximum lors du changement de trajet. Il s'atténue progressivement si le second chargement est poursuivi.

Il a donc finalement été conclu que la déformation plastique d'un matériau favorise son oxydation (sa fragilisation) mais elle peut également favoriser l'amorçage des fissures en augmentant les contraintes intergranulaires.

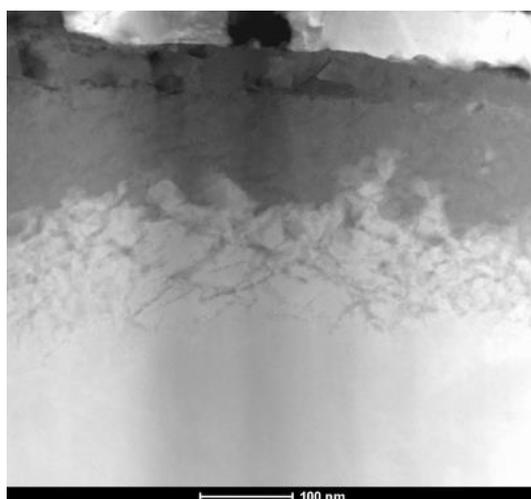


Figure 32 : oxydation préférentielle des bandes de pré-déformation plastique (4%) émergeant à la surface d'un alliage 182 exposé 2000 h sous 460 MPa au milieu primaire (360°C) hydrogéné (30 mL.kg⁻¹ H₂O). STEM-HAADF⁸⁶.

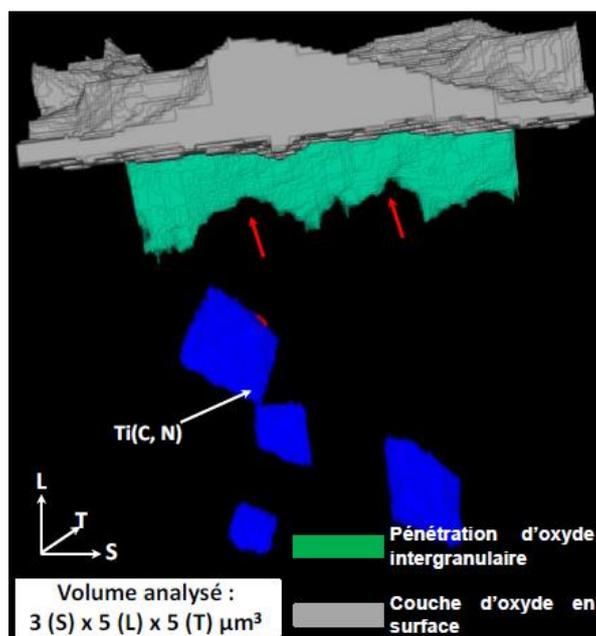


Figure 33 : analyse 3D (FIB) de l'oxydation entre deux grains peu déformés en moyenne ($\approx 6\%$) mais avec un gradient de déformation significatif perpendiculaire au joint. Alliage 182 (RND-M-D-1054) exposé 1000 h au milieu primaire hydrogéné (30 mL.kg⁻¹ H₂O) à 360°C¹⁰.

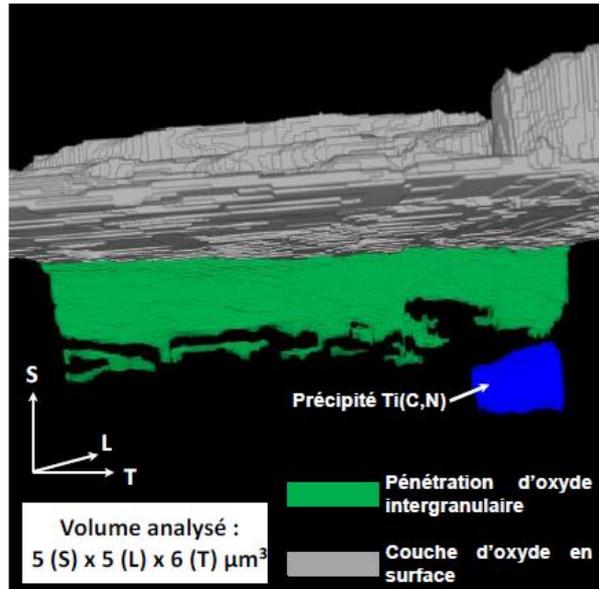


Figure 34 : analyse 3D (FIB) de l'oxydation entre deux grains assez déformés en moyenne ($\approx 13\%$) et sans gradient de déformation significatif perpendiculaire au joint. Alliage 182 (RND-M-D-1054) exposé 1000 h au milieu primaire hydrogéné ($30 \text{ mL.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) à 360°C^{10} .

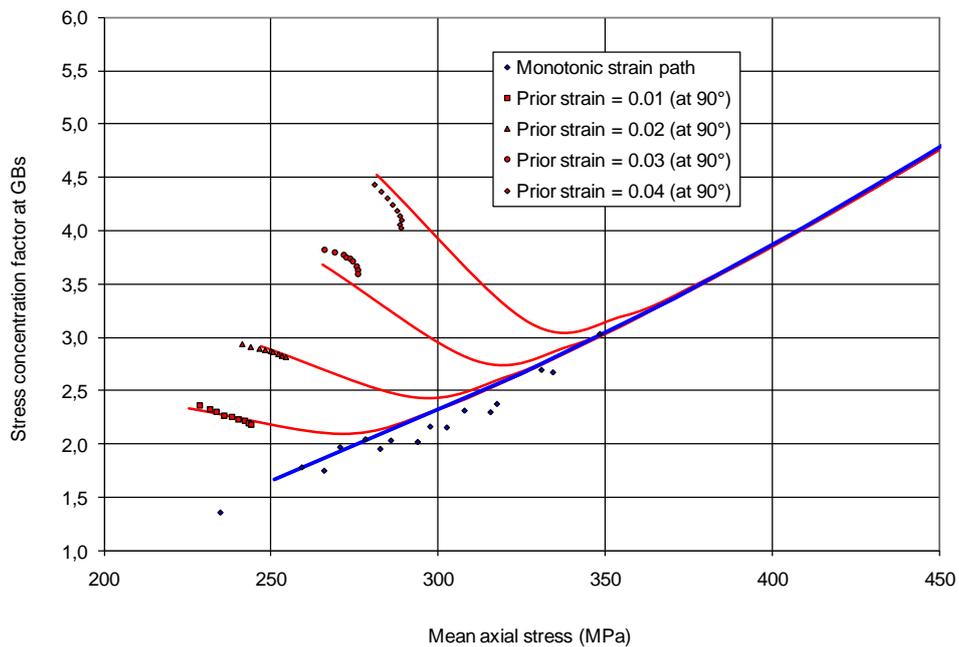


Figure 35 : facteur de concentration des contraintes aux joints de grains en fonction de la contrainte moyenne et du trajet de déformation⁸⁷

I.4. Modèles d'oxydation existants

Les compositions des couches d'oxyde ont été discutées alors que leur formation est le résultat de réactions chimiques complexes mettant en jeu des réactions de transport des ions dans le film, mais aussi des réactions aux interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu exposé.

Les différents modèles de croissance des et les mécanismes d'oxydation seront présentés dans cette partie. Nous rappellerons les hypothèses faites pour chacun des modèles ainsi que leurs limites sans avoir détaillé les équations mathématiques.

I.4.1. Modèle de Wagner

Le modèle de Wagner⁸⁸ permet de décrire la croissance de couches d'oxyde formées à haute température. Cette théorie propose d'expliquer les cinétiques paraboliques observées expérimentalement :

$$x^2 = k_p \times t \quad \text{Équation 5}$$

où x est l'épaisseur de couche d'oxyde, k_p est la constante de vitesse parabolique et t le temps. La force motrice de la croissance est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche formée :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} \quad \text{Équation 6}$$

Les hypothèses du modèle de Wagner sont :

- a) la couche d'oxyde est épaisse, adhérente et non fissurée.
- b) absence de court-circuit de diffusion (porosité, joints de grains).
- c) une croissance assurée par la diffusion des ions (Figure 36).
- d) la migration des ions et des électrons indépendantes.
- e) les équilibres thermodynamiques sont respectés dans la couche et aux interfaces.
- f) pas de pénétration d'oxygène moléculaire considéré.
- g) solubilité faible de l'oxyde dans le métal

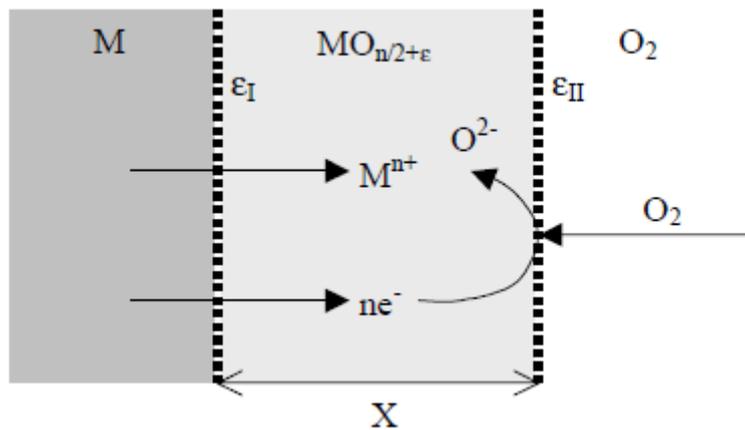


Figure 36 : transport des ions et des électrons dans la couche d'oxyde lors de l'oxydation à haute température.

L'intérêt majeur du modèle de Wagner est de pouvoir décrire la croissance d'une couche d'oxyde par le transport de défauts ponctuels (lacunes et/ou interstitiels cationiques et/ou anioniques) et a servi de base modèles de Mott⁸⁹, Mott-Cabrera⁹⁰ et MacDonald⁹¹ qui seront décrit dans la suite de manuscrit. Ces défauts ponctuels résultent de l'écart à la stœchiométrie de l'oxyde et sont responsable de la diffusion des atomes dans un réseau monocristallin⁹². Cette théorie rend relativement bien compte des cinétiques paraboliques observées dans le domaine des hautes températures (>400 °C). En revanche, si la température n'est pas si élevée, on observe un écart important entre les cinétiques de croissance expérimentales et calculées.

Les principales limites du modèle sont les suivantes :

- Le modèle est uniquement valable pour la formation de couches d'oxyde à haute température à l'air.
- Le champ électrique considéré par Wagner est uniquement le champ électrique induit par la formation d'une zone de charge d'espèce.
- Le film formé est cristallisé.
- Le film est homogène et uniforme.

I.4.2. Modèle de Mott

Ce modèle est basé sur la base de théorie de Wagner, mais se limite au transport des espèces cationiques par les positions interstitielles du film d'oxyde. Le modèle de Mott repose sur plusieurs hypothèses :

- Transfert libre des électrons au travers de la couche d'oxyde depuis le métal jusqu'à l'interface

film/solution par effet tunnel (si couche d'oxyde < 40 Å) et émission thermoionique.

- b) Solubilité des ions métalliques faible dans l'oxyde. Les cations migrent sous l'effet du champ électrique.
- c) L'épaisseur X_0 des films considérés est inférieure à l'épaisseur de la zone de charge d'espace donnée par $X_0 = \sqrt{\frac{\kappa k T}{2\pi p N_0 e^2}}$ où κ est la constante diélectrique, N_0 est la densité de cations en position interstitielle dans l'oxyde et p est la probabilité qu'une position interstitielle soit occupée. k est la constante de Boltzmann et T est la température.

Formation électrolytique du film

Selon Mott, dans des conditions électrolytiques de formation des films passifs, l'oxygène s'adsorbe directement sur la surface de l'oxyde sous la forme O^{2-} sans transfert d'électron depuis le métal. La consommation des électrons formés à l'interface métal/oxyde par la réaction anodique ($M \rightarrow M^+ + e^-$) n'est pas discutée. Cependant, des impuretés dans le métal peuvent, par exemple, servir de siège à la réaction cathodique ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) de consommation des électrons. La dissociation de l'eau ($H_2O \rightarrow OH + H$), dans ce cas, la formation d'espèce O^{2-} sur la surface nécessite le transfert d'électrons à travers le film passif par effet tunnel ou par émission thermoionique. Il constate que quel que soit le mécanisme de consommation des électrons produits par l'oxydation, une différence de potentiel ou un champ électrique s'établissent lors la croissance des films. Il permet de diminuer l'énergie d'activation qui doit être surmontée pour le passage d'un atome d'une position interstitielle B à une autre position B' (Figure 37).

Sous l'effet du champ électrique, un courant s'établit. Ce courant est, pour des champs faibles, égal à :

$$N_0 e p v F \quad \text{Équation 7}$$

avec N_0 le nombre de positions interstitielles ; p la probabilité que la position B soit occupée (avec $p = e^{-\frac{w}{kT}}$ en l'absence de champ F) ; v la mobilité de l'ion.

Or, il apparaît expérimentalement que le flux d'espèces ioniques et donc la vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont des fonctions exponentielles du champ électrique pour les films formés sur l'aluminium et d'autres métaux ($j = \alpha e^{\beta F}$).

Verwey⁹³ a expliqué les différences observées en établissant la relation permettant d'exprimer la vitesse de dérive d'un ion en fonction du champ électrique. La relation est égale à :

$$2vce^{-\frac{U}{kT}} \sinh\left(\frac{ceF}{kT}\right)$$

Équation 8

avec $2c$ la densité entre les positions interstitielles dans l'oxyde ; F le champ électrique ; v la fréquence de vibration des atomes.

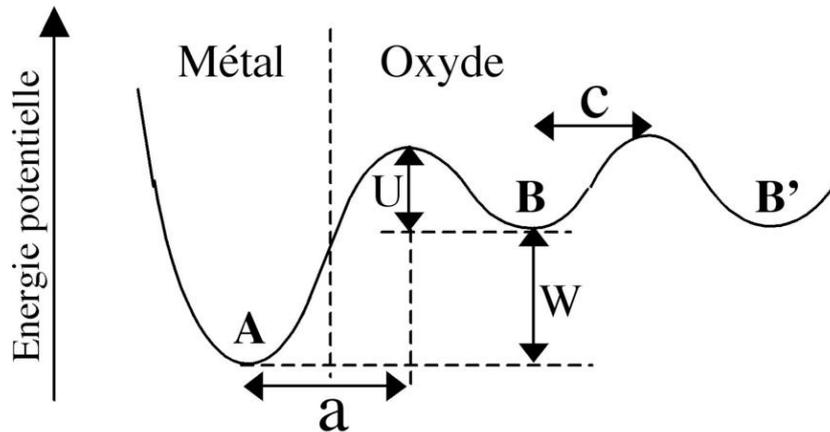


Figure 37 : énergie potentielle d'un ion métallique dans un métal au contact d'une couche d'oxyde⁸⁹.

i) Champ électrique faible : contrôle de la croissance par transport à travers le film

Pour un champ faible et/ou une température élevée ($ecF \ll kT$), alors $\sinh\left(\frac{ceF}{kT}\right) \approx \frac{ceF}{kT}$.

Dans ce cas, le flux d'espèces traversant le film est proportionnel au champ électrique (F) et le flux d'espèces est égale à :

$$j = N_0 p v c e^{-\frac{U}{kT}} \left(\frac{ceF}{kT}\right) = \frac{N_0 e c^2 v F}{kT} e^{-\frac{(W+U)}{kT}} \quad \text{Équation 9}$$

Pour établir cette relation, on suppose que $p = e^{-\frac{W}{kT}}$, la probabilité que la position B dans la Figure 37 soit occupée, n'ait pas modifiée par le champ électrique. Cette hypothèse semble justifiée dans le cas de champs faibles qui est le cas traité dans cette section. Donc, étant donné que la loi de croissance est donnée par l'expression :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega j \quad \text{Équation 10}$$

Avec Ω : volume d'oxyde par ion métallique, on aura :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega \frac{N_0 e c^2 v F}{kT x} e^{-\frac{W+U}{kT}} = \frac{A}{x} \quad \text{Équation 11}$$

Cette expression donne après intégration de la loi de croissance parabolique :

$$x^2 = 2At \quad \text{Équation 12}$$

Ainsi, dans le cas de champs électriques faibles, c'est le transport des espèces à travers la couche d'oxyde qui régit la vitesse de croissance du film.

ii) Champ électrique fort : contrôle de la croissance par transport à l'interface métal/oxyde

Sous l'effet du champ appliqué élevé et/ou à faible température ($ecF \gg kT$), la probabilité p , que la position B soit occupée est modifiée. En effet, le champ électrique intense diminue la barrière énergétique permettant le passage entre les positions A et B de aeF (où a est la distance indiquée sur la Figure 37). La probabilité de passage d'un cation de la position A vers la position B augmente. Au contraire, la probabilité de passage d'un ion de la position B vers la position A devient négligeable. Par conséquent, la probabilité par seconde qu'un ion passe d'une position A à une position B est :

$$ve^{-\frac{(W+U-eaF)}{kT}} \quad \text{Équation 13}$$

Le flux d'espèces traversant l'interface métal/oxyde par unité de temps est donné :

$$j = nve^{-\frac{(W+U-eaF)}{kT}} \quad \text{Équation 14}$$

Où n est le nombre d'ions en position de bords de marche par unité de surface (Figure 38).

Dans le film, le champ électrique intense diminue également l'énergie d'activation permettant le saut des ions d'une position interstitielle B à une position B' de ceF (Figure 37). Au contraire, le passage d'un ion de la position B' à la position B devient négligeable. Il apparaît donc clairement que tous les ions qui s'échappent du métal vont traverser le film sans difficulté et que la loi de croissance sera déterminée par le flux des ions s'échappant du métal. La loi de croissance est la suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega j = \Omega nve^{-\frac{(W+U-eaF)}{kT}} \quad \text{Équation 15}$$

Ce qui donne d'après Ghez et al. , en intégrant par parties, et en négligeant les termes de plus haut ordre en $\frac{xkT}{qaV}$, une loi de croissance logarithmique inverse du type :

$$\frac{1}{x} = C - D \ln t$$

Équation 16

Avec : $C = \frac{1}{qaV} \left(W - kT \ln \left[\frac{(W - 39kT)^2 n \Omega v}{qaV kT} \right] \right)$ et $D = \frac{kT}{qaV}$

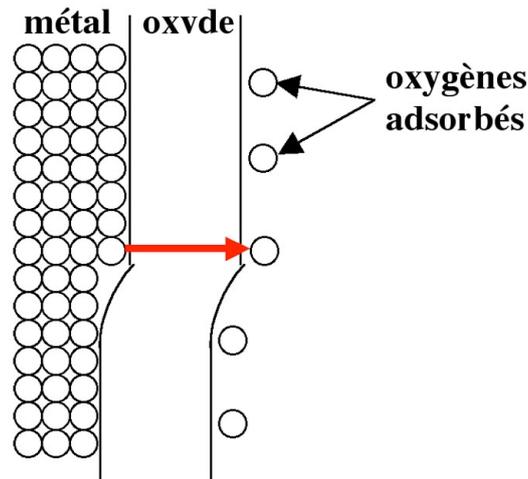


Figure 38 : mécanisme de transfert d'un ion au travers du film d'oxyde à partir de positions de coordination réduite à la surface du métal.

Ainsi, dans le cas de champs électriques forts, le contrôle du flux d'espèces et donc de la croissance de la couche d'oxyde est régi par l'interface métal/oxyde.

Formation du film à l'air

Dans le cas de la formation du film à l'air, il est supposé que les atomes d'oxygène adsorbés à la surface du film d'oxyde entraînent la formation de niveaux d'énergie libre pour les électrons, comme illustré dans la Figure 39a. Puisque les électrons traversent librement le film d'oxyde, ils vont remplir les niveaux d'énergie libres pour former des espèces O^{2-} sur la surface.

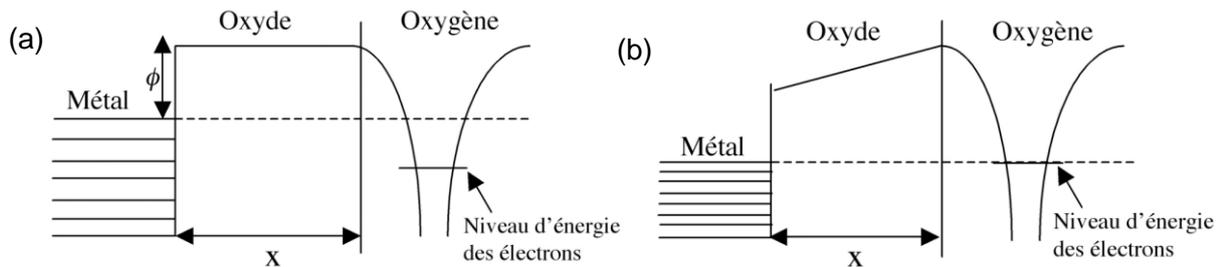


Figure 39 : niveaux d'énergie des électrons à une interface métal/oxyde/milieu en présence d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface de la couche d'oxyde (a) et modification après transfert des électrons par effet tunnel ou émission thermoionique au travers le film d'oxyde (b).

Puisque les électrons traversent librement le film d'oxyde (par effet tunnel ou par émission thermoionique), ils vont remplir les niveaux d'énergie libres pour former des espèces O^{2-} sur la surface. Ainsi, une différence de potentiel constante induite par l'alignement des niveaux de Fermi s'établit entre l'interface oxyde/milieu et l'interface métal/oxyde comme indiquée sur la Figure 39b. Par conséquent, le champ électrique F ($F = \frac{\Delta V}{\Delta x}$) varie avec l'épaisseur du film x .

La démarche pour déterminer les lois de croissance des films passifs formés à l'air est similaire à celle décrite précédemment pour les films passifs formés en milieu aqueux.

Pour des champs électriques faibles et/ou des températures élevées, le flux d'espèces qu'on a vu précédemment est proportionnel au champ électrique F :

$$j = \gamma F \quad \text{Équation 17}$$

Et donc avec intégration une loi de croissance parabolique ($x^2 = 2At$) :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega \gamma \frac{V}{x} = \frac{A}{x} \quad \text{Équation 18}$$

Pour des champs électriques forts et/ou des températures faibles, le flux d'espèces traversant l'interface s'exprime de la façon suivante :

$$j = nve^{-\frac{(W+U-eaF)}{kT}} \quad \text{Équation 19}$$

Où n est le nombre d'ions en positions de coordination réduite à la surface du métal par unité de surface. La loi de croissance est donné par :

$$\frac{dx}{dt} = \Omega j = \Omega nve^{-\frac{(W+U-eaF)}{kT}} \quad \text{Équation 20}$$

Les mêmes équations seront obtenues comme dans le cas des champs électriques faibles et/ou des températures élevées : en négligeant les termes de plus haut ordre en $\frac{xkT}{qaV}$, une loi de croissance logarithmique inverse du type :

$$\frac{1}{x} = C - D \ln t \quad \text{Équation 21}$$

Avec : $C = \frac{1}{qaV} \left(W - kT \ln \left[\frac{(W-39kT)^2 n \Omega v}{qaV kT} \right] \right)$ et $D = \frac{kT}{qaV}$

I.4.3. Modèle de Mott-Cabrera

Le modèle de Mott-Cabrera est une généralisation du modèle de Mott. Il permet de déterminer les lois de croissance des films d'oxyde quelles que soient leurs épaisseurs. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (pour la plupart identiques à celle du modèle de Mott) :

- a) Les électrons traversent librement le film passif (par effet tunnel ou émission thermoionique).
- b) La croissance du film est due au transport des cations métalliques à travers le film jusqu'à l'interface film/solution par les positions interstitielles.
- c) Le transport des cations au travers du film est assisté par le champ électrique élevé qui existe dans le film $= \frac{\Delta V}{L}$, ΔV est une constante indépendante de l'épaisseur du film.
- d) Dissociation complète des e^- et des cations dans le film (e^- et cations sont séparés).

Il faut noter que cette partie traitera uniquement le cas de la croissance des couches d'oxyde par migration des cations par les positions interstitielles.

Loi de transport dans un film d'oxyde sous l'effet d'un champ électrique

Comme on a pu le voir précédemment pour le modèle de Mott, il est supposé qu'à l'air, les atomes d'oxygène sont adsorbés sur la surface du film d'oxyde formant des niveaux d'énergie libres pour les électrons. Le transfert des électrons à travers cette couche d'oxyde (par effet tunnel ou émission thermoionique) permet la formation d'espèces O^{2-} sur la surface et l'établissement d'une différence de potentiel constante entre l'interface métal/milieu et l'interface métal/oxyde et donc d'un champ électrique.

Seule la loi de Fick généralisé permet de déterminer le flux des espèces chargées au travers de l'oxyde en présence d'un champ électrique (F). Dans le modèle de Cabrera-Mott, il est supposé que la croissance de l'oxyde est le résultat de la migration des cations métalliques par les positions interstitielles. Ainsi, les espèces chargées mobiles dans le film sont les cations métalliques et les électrons. Il s'agit donc d'un cas particulier de la théorie de Wagner⁸⁸ énoncée précédemment. Pour simplifier, il est supposé que les valences des cations et des anions vaut 1 dans l'oxyde (un unique électron échangé). Les courants cationiques et électroniques dans l'oxyde sont donc, respectivement :

$$j_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - F n_i v_i \quad \text{Équation 22}$$

$$j_e = -D_e \frac{\partial n_e}{\partial x} + F n_e v_e \quad \text{Équation 23}$$

Les courants ioniques et électroniques étant opposés et égaux à j en l'absence de potentiel appliqué, on obtient, en utilisant la relation de Nernst-Einstein ($\frac{D}{v} = \frac{kT}{e}$), l'équation suivante :

$$j \left\{ \frac{1}{n_e v_e} + \frac{1}{n_i v_i} \right\} = - \frac{kT}{e} \frac{\partial}{\partial x} \ln(n_e n_i) \quad \text{Équation 24}$$

qui permet d'exprimer le flux ionique (j) traversant une unité de surface de l'oxyde par unité de temps.

Concentration des espèces chargées dans l'oxyde

L'expression du flux (Équation 25) fait intervenir la concentration des espèces chargées. Il est donc indispensable de déterminer le profil de concentration des espèces chargées dans le film d'oxyde. C'est une des contributions importantes apportée par le modèle de Cabrera et Mott. A l'interface métal/film, on considère la situation représentée sur la Figure 38: un ion métallique situé en position de coordination réduite est extrait de l'interface métal/oxyde et se place sur une position interstitielle de l'oxyde. L'énergie nécessaire pour ce processus est notée W_i . Puis, l'énergie nécessaire pour ce placer dans la bande de conduction de l'oxyde est notée ϕ . La concentration des espèces dissoutes dans le film d'oxyde à l'interface métal/oxyde est donnée :

$$n_i(0) = N_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) \quad \text{Équation 26}$$

$$n_e(0) = N_e \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{Équation 27}$$

avec : N_i : nombre de positions interstitielles dans le film d'oxyde et $N_e = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$

pour des épaisseurs x grandes, les grandeurs $n_i(x)$ et $n_e(x)$ sont égales à n , avec :

$$n = \sqrt{(N_i N_e) \exp(-1/2(W_i + \phi)/kT)} \quad \text{Équation 28}$$

Les concentrations pour toutes valeurs de x sont déterminées par lois de Boltzman :

$$n_i(x) = n e^{-eV(x)/kT} \quad \text{Équation 29}$$

$$n_e(x) = n e^{-eV(x)/kT} \quad \text{Équation 30}$$

V est le potentiel électrique obtenu à partir de l'équation de Poisson.

Les lois de croissance

Le modèle de Mott-Cabrera est une généralisation du modèle de Mott qui s'exprime uniquement la croissance de films minces (une épaisseur au maximum de quelques dizaines de nanomètres), alors que le modèle Mott-Cabrera est valable quelle que soit l'épaisseur du film.

Dans le cas de croissance d'un film épais ($x \gg x_0$). L'épaisseur x_0 , à partir de laquelle les concentrations des espèces cationiques et électroniques sont égales à n , qui est déterminée par $x_0 = \sqrt{\kappa kT / 8\pi n e}$. Une loi de croissance parabolique est établie : $x^2 = 2At$, avec $A = 2D_i \Omega [n(0)]$.

Pour le cas de croissance d'un film mince ($x \ll x_0$ et $x \gg x_1$). En pratique, il s'agit d'une couche d'inférieur à 10 nm. La loi de croissance est également du type parabolique : $x^2 = 2At$, avec $A = n_i v_i V \Omega$, v_i est la mobilité d'un ion.

Pour le cas de croissance d'un film très mince ($x \ll x_0$ et $x \ll x_1$), le champ est tellement fort que la vitesse de dérive des ions est une fonction exponentielle de F . Une loi de croissance logarithmique inverse est établie : $\frac{1}{x} = C - D \ln t$.

$$\text{avec : } C = \frac{1}{qaV} \left(W - kT \ln \left[\frac{(W - 39kT)^2 n \Omega v}{qaV kT} \right] \right) \text{ et } D = \frac{kT}{qaV}$$

Il faut noter également le fait que les modèles Mott et Mott-Cabrera sont des modèles utilisant des équations de croissance hors état stationnaire. Ils sont donc adaptés pour décrire les phénomènes de croissance. Néanmoins, ils ne prennent pas en considération de la formation d'un film d'oxyde non-uniforme et inhomogène. Puis, la réaction de dissolution à l'interface oxyde/milieu extérieur n'est pas considérée. Le modèle décrit uniquement la formation de film d'oxyde sur des métaux pur.

I.4.4. Modèle de Macdonald

Le modèle de Macdonald^{91,94-97} (modèle PDM) est une extrapolation du modèle de Wagner⁸⁸ décrivant la formation électrochimique, à température ambiante, des couches d'oxyde suivant un mécanisme lacunaire, par contre la migration des ions par les positions interstitielles n'est pas considérée. Le transport des espèces s'effectue donc exclusivement par le passage d'un atome d'un site de la structure à un autre site voisin vacant. Le potentiel appliqué fait que les électrons sont consommés par le circuit extérieur. Il n'y a pas de couplage dans le film entre les flux ioniques et électroniques.

Dans ce modèle, les notations de Kröger-Vink⁹⁸ sont adoptées pour désigner les défauts ponctuels. Par rapport au modèle précédent, l'amélioration principale apportée par le modèle PDM est la prise en considération des chutes de potentiels aux interfaces. La chute de potentiel (V) dans le système métal/oxyde/milieu (Figure 5) est divisée en trois chutes $\varphi_{m/f}$, φ_f et φ à l'origine des réactions aux interfaces et de transport à travers l'oxyde :

- Une chute à l'interface métal/oxyde ($\varphi_{m/f}$) qui contrôle les réactions à l'interface interne.
- Une chute à l'interface oxyde/milieu extérieur ($\varphi_{f/s}$) qui contrôle les réactions à l'interface externe.
- Une chute dans l'oxyde (φ_f) induisant un champ électrique (F) qui contrôle les mécanismes de transport des ions dans le film.

Les chutes sont fonctions du pH du milieu et du potentiel appliqué aux bornes du système. Le modèle utilise l'expression de Fick généralisée qui permet d'obtenir une loi de croissance logarithmique du type $x = D + E \ln t$ avec D , une fonction du pH, du potentiel appliqué aux bornes et du champ électrique dans le film. Le champ électrique est supposé comme une constante dans le modèle. Une évolution importante de ce modèle est qu'il prend en compte également la dissolution du film passif à l'interface métal/oxyde. La vitesse suit une loi classique du type $v = k_s [H^+]^m$ où k_s est la constante de la vitesse de réaction et en fonction de la chute de potentiel à l'interface oxyde/métal. m est l'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+ . Le film atteint une épaisseur stationnaire lorsque la vitesse de croissance est égale à la vitesse de dissolution.

Conditions d'application du modèle :

- Modèle décrivant la croissance de films anodiques (application d'un potentiel extérieur).
- Le film d'oxyde contient une grande concentration de défauts ponctuels.
- Le champ électrique est constant dans le film. Cette affirmation est vraie à l'état stationnaire, et ne peut pas s'appliquer lors de la croissance du film oxyde.
- Forme originale du modèle^{94,95} : l'étape limitante des processus impliquant les lacunes est le transport au travers du film. Les réactions aux interfaces n'étant pas l'étape limitante, leur vitesse est rapide. Par conséquent, les lacunes de métal et d'oxygène sont à l'équilibre thermodynamique aux interfaces métal/film et film/solution.
- Forme modifiée du modèle^{91,96} : le contrôle de la croissance du film d'oxyde est dicté par la cinétique des réactions interfaciales. On considère donc des réactions irréversibles aux interfaces.

Ce modèle, du fait d'hypothèses implicites, montre également certaines limites :

- **Le modèle ne tient pas compte de la réaction cathodique.** Dans toutes les situations, la réaction cathodique de consommation des électrons n'est pas l'étape limitante de la croissance de l'oxyde. Cette hypothèse est justifiée pour la croissance d'oxyde anodique où

le circuit extérieur consomme les électrons. Par contre, une extrapolation du modèle pour la formation de films en l'absence de potentiel extérieur n'est envisageable qu'à la condition que la réaction cathodique ne soit pas l'étape limitante.

- **Le problème du potentiel à l'interface métal/oxyde ($\phi_{f/s}$).** Les hypothèses du modèle impliquent que le potentiel à l'interface métal/film d'oxyde dépend du pH de la solution. Or, le potentiel à l'interface interne ne peut pas dépendre du pH de la solution.
- **On ne considère pas la dissolution électrochimique de l'oxyde.** Le potentiel appliqué doit nécessairement être inférieur au potentiel de changement de degré d'oxydation des ions métalliques et d'oxydation de l'eau.
- **Le modèle ne traite pas la formation de couches d'oxyde duplexes.** Néanmoins, l'auteur discute la possibilité de la formation d'une couche de redéposition compte tenu de la forte concentration en espèces métalliques dissoutes dans la solution.

I.4.5. Modèle de Marcus-Seyeux-Leistner

Le modèle Marcus-Seyeux-Leistner (MSL) est proposé par Seyeux *et al.*⁹⁹ en 2013, ce modèle est basé sur le modèle des défauts ponctuels de MacDonald (PDM). Dans ce modèle, la croissance d'oxyde est le résultat de la migration d'espèces *via* les défauts ponctuels de la couche d'oxyde et il inclut l'ensemble des réactions (Figure 40) à l'interface métal/oxyde et à l'interface oxyde/électrolyte : migration des cations métalliques *via* les positions interstitielles et lacunaires, migration des lacunes d'oxygène et dissolution de l'oxyde. En plus, les auteurs considèrent qu'il existe un lien fort entre cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne et cinétique de relâchement des cations métalliques et ce modèle devrait pouvoir rendre compte ces conditions non stationnaires pour décrire la croissance de la couche d'oxyde.

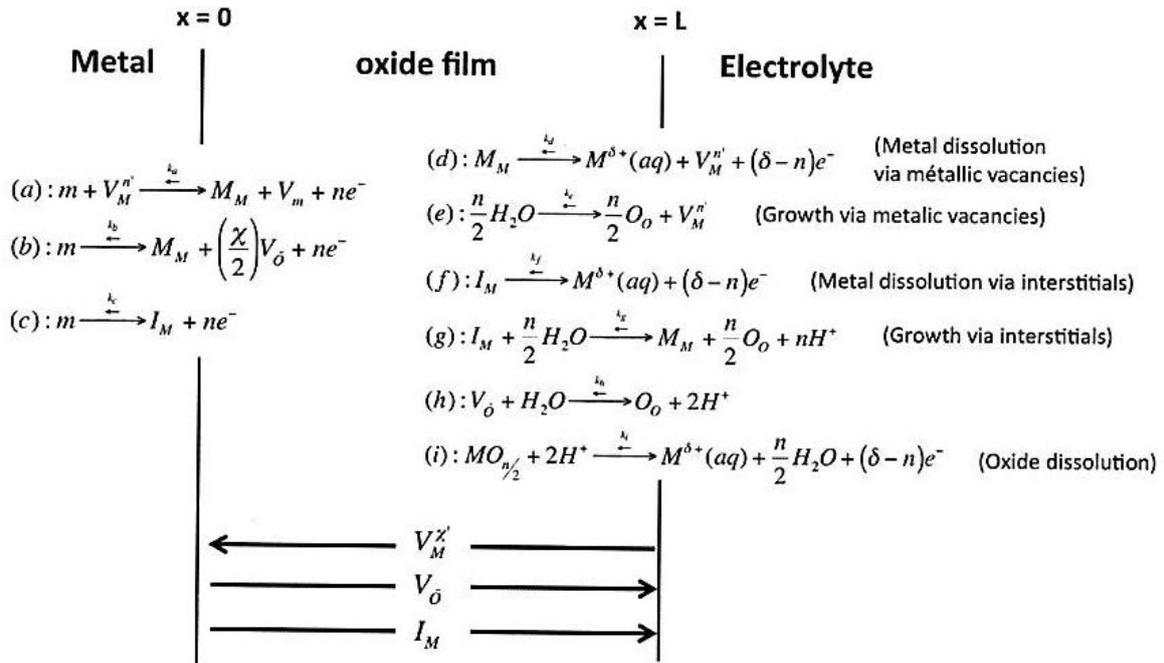


Figure 40 : schéma décrivant tous les processus intervenant dans le système métal/oxyde/solution durant la croissance du film d'oxyde, impliquant des lacunes d'oxygène, des lacunes et des interstitiels métalliques. La réaction de dissolution du film d'oxyde est également considérée.

Construction du modèle MSL

Relation des potentiels aux interfaces, potentiel global et dans le film durant l'oxydation

L'intérêt majeur d'introduire le modèle MSL est qu'il contient des potentiels aux interfaces et dans l'oxyde et de leur évolution durant la croissance du film d'oxyde.

Les chutes varient jusqu'à ce que le film d'oxyde atteigne une épaisseur stationnaire pendant la croissance du film d'oxyde. A l'état non stationnaire, celles-ci sont fonctions de l'épaisseur du film d'oxyde (x) et peuvent être exprimées comme $\varphi_{m/f}(x)$, $\varphi_f(x)$ et $\varphi_{f/s}(x)$. Quand une variation de potentiel ΔV (modification de la chimie de l'électrolyte et/ou de la température) est imposée au système, les chutes de potentiel sont modifiées et l'épaisseur du film d'oxyde évolue jusqu'à une nouvelle épaisseur stationnaire d (Figure 41). En supposant que la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde est constante pendant la croissance de l'oxyde, elles sont exprimées comme suit :

$$\varphi_{m/f}(x) = \varphi_{m/f}^0(d_i) = \text{const} \quad \text{Équation 31}$$

$$\varphi_{f/s}(x) = \varphi_{f/s}^0(d_i) + \Delta\varphi_{f/s}(x) = \varphi_{f/s}^0(d_i) + \alpha\Delta V f(x) \quad \text{Équation 32}$$

$$\varphi_f(x) = \varphi_f(d_i) + \Delta\varphi_f(x) = \varphi_f(d_i) + (1 - \alpha)\Delta V + \alpha\Delta V f(x) \quad \text{Équation 33}$$

où α est le coefficient de polarisation de l'interface film/solution pour un système donnée, $\phi_{f/s}^0$ est une constante correspondant à l'équilibre de Nernst à l'interface oxyde/solution.

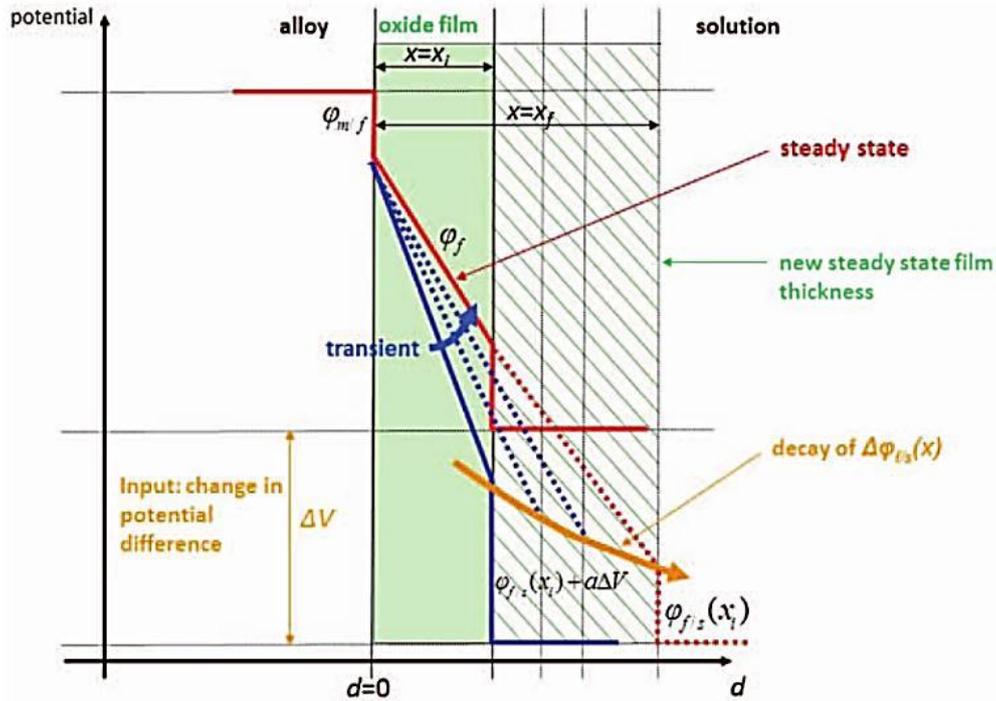


Figure 41 : schéma d'évolution du champ du potentiel contrôlé par les mécanismes de transport ionique, l'épaisseur du film et les réactions externes.

Loi de croissance du film d'oxyde

Afin d'exprimer la cinétique de croissance des couches d'oxyde sur les alliages, deux possibilités doivent être considérées : i) la croissance est contrôlée par le transport des espèces chargées à travers l'oxyde, ou ii) la croissance est contrôlée par l'injection de cations à l'interface métal/oxyde.

i) Croissance contrôlée par le transport des espèces chargées à travers l'oxyde

La cinétique de croissance est donnée dans ce cas par le flux d'espèces chargées (interstitiels et lacunes) traversant l'oxyde. Le flux d'espèces peut être déterminé par loi de Fick généralisée en présence d'un gradient de concentration et du potentiel :

$$J_i = D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial d} + D_i^* \frac{C_i}{RT} q_i F \frac{\partial \phi}{\partial d} \tag{Équation 34}$$

Où J_i est le flux d'espèces i par unité d'aire par unité de temps, D_i^* et C_i sont le coefficient de diffusion et la concentration des espèces chargées i dans l'oxyde, et d est une position dans l'oxyde d'épaisseur x .

En combinant les Équation 2-5 et Équation 2-6, le flux d'espèces diffusant à travers le film d'oxyde peut être exprimé comme :

$$J_i = q_i \frac{F \varphi_f(x)}{RTx} D_i^* \frac{C_i|_{m/f} e^{q_i \frac{F[\varphi_f^0 + \Delta V(1-\alpha f(x))]}{RT}} - C_i|_{f/s}}{e^{q_i \frac{F[\varphi_f^0 + \Delta V(1-\alpha f(x))]}{RT}} - 1} \quad \text{Équation 35}$$

où $C_i|_{m/f}$ et $C_i|_{f/s}$ correspondant à la concentration d'espèces chargées i en nombre d'espèces/m³ au niveau de l'interface métal/oxyde et oxyde/solution, respectivement.

ii) Croissance contrôlée par l'injection de cations à l'interface métal/oxyde

Il est important de mentionner que le cas de la croissance contrôlée par l'injection de cations à l'interface métal/oxyde survient uniquement si un champ électrique très intense existe dans l'oxyde. Cela se produit dans des couches d'oxyde ultra-minces avec des épaisseurs de quelque nanomètres. Machet ²⁴ a montré que la croissance des films d'oxyde dans l'eau à haute température dépasse de telles épaisseurs après approximativement 5 minute d'oxydation. Par conséquent, pour des temps plus longs d'oxydation, la croissance est contrôlée par le transport des espèces chargées à travers l'oxyde.

Prise en compte de la dissolution du film d'oxyde

La dissolution du film d'oxyde est prise en compte dans le modèle MSL et elle est localisée à l'interface film/solution, suivant la réaction (i) indiquée dans la Figure 40. Cette réaction modifie l'épaisseur du film d'oxyde avec une vitesse de dissolution exprimée suivante :

$$v_{diss} = k_s [H^+]^m \quad \text{Équation 36}$$

où k_s est la constante de solubilité de l'oxyde et m est l'ordre de la réaction vis-à-vis des ions H^+ , et k_s s'exprime d'après la loi d'Arrhenius sous la forme :

$$k_s = k^0 e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad \text{Équation 37}$$

où E_A est l'énergie d'activation de la réaction ci-dessus et k^0 est un facteur pré-exponentiel.

La chute de potentiel $\varphi_{f/s}(x)$ conduit à la diminution de l'énergie d'activation. Ainsi, la dissolution est donc facilitée et la vitesse de dissolution peut être exprimée comme suit :

$$v_{diss} = k_s [H^+]^m = k^0 e^{-\left(\frac{E_A}{kT} - \frac{e\varphi_{f/s}(x)}{kT}\right)} [H^+]^m \quad \text{Équation 38}$$

De plus, la vitesse de dissolution du film d'oxyde est une fonction du pH, de la structure du film d'oxyde et du potentiel appliqué. Dans les conditions stationnaires, le film d'oxyde aura atteint une épaisseur stationnaire et la vitesse de croissance sera égale la vitesse de dissolution.

Application du modèle aux alliages de nickel dans l'eau à haute température par un processus de transport des espèces chargés à travers le film

Avant d'appliquer le modèle au cas de des films d'oxyde formés dans l'eau à haute température, de nouvelles hypothèses sont faites :

- (a) la croissance étant contrôlée par la migration des espèces à travers l'oxyde, les réactions impliquant des sites interstitiels et des lacunes sont à l'équilibre aux deux interfaces.
- (b) une couche d'oxyde de chrome pur (Cr_2O_3) est formée sur les alliages inoxydables.
- (c) il n'y a pas d'interaction entre les espèces des ions Cr, Fe et Ni.
- (d) tous les ions Cr^{3+} participent à la croissance de l'oxyde (il n'y a pas de dissolution du film d'oxyde de chrome).
- (e) tous les ions Fe et Ni sont dissous dans la solution.

Selon ses hypothèses, le flux de croissance du film d'oxyde s'exprime comme :

$$J_{Growth} = J_{M_{Cr}} + J_{I_{Cr}} + J_{V_O} \quad \text{Équation 39}$$

alors que le flux de relâchement des cations métalliques s'exprime comme :

$$J_{Release} = J_{M_{Fe}} + J_{I_{Fe}} + J_{M_{Ni}} + J_{I_{Ni}} \quad \text{Équation 40}$$

En s'intéressant uniquement aux interactions impliquant des sites interstitiels et des lacunes d'oxygène à l'interface métal/oxyde : $Cr|_{Alloy} = M_{Cr} + \frac{3}{2}V_O + 3e^- (\Delta G_1^\circ)$ et à l'interface oxyde/solution : $V_O + H_2O = 2H^+ + O_O ((\Delta G_2^\circ))$. Il faut noter également que les chutes de potentiel $\varphi_{f/s}(x)$ et $\varphi_f(x)$ sont fonctions de l'épaisseur de l'oxyde au cours de la croissance du film, par conséquent, $C_{V_O}|_{m/f}$ et $C_{V_O}|_{f/s}$ sont aussi fonctions de l'épaisseur du film d'oxyde. Le flux de lacunes d'oxygène dans le film d'oxyde s'exprime de la façon suivante :

$$J_{V_O} = 2F \frac{\varphi_f(x)}{RTx} D_{V_O} \frac{e^{\frac{2\Delta G_1^\circ + 2F\varphi_{m/f}(x)}{RT} + \frac{3}{2} \ln x_{Cr}} - e^{\frac{\Delta G_2^\circ + 2F\varphi_{f/s}(x)}{RT} - 4.606pH}}{e^{\frac{F\varphi_f(x)}{RT}} - 1} \quad \text{Équation 41}$$

Ce modèle a été testé avec succès pour ajuster des données expérimentales obtenues sur un alliage 690 oxydés dans l'eau à haute température. Les paramètres d'entrée ont été optimisés afin de reproduire le plus convenablement possible la cinétique obtenue expérimentale. La méthode d'optimisation était d'utiliser la méthode du gradient conjugué, qui consiste à faire varier les paramètres autour de leur valeur initiale afin que la cinétique obtenue par le modèle satisfasse le plus fidèlement possible la cinétique expérimentale (Figure 42).

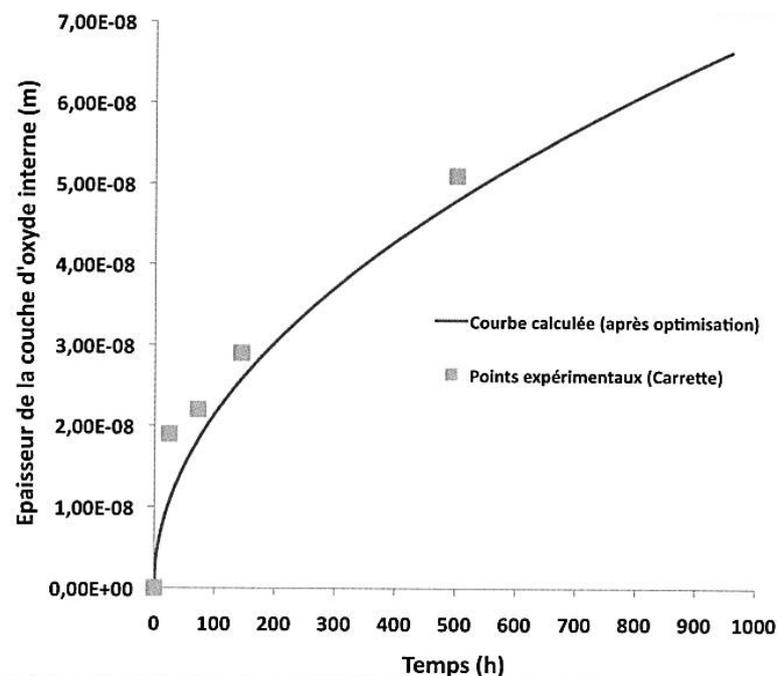


Figure 42 : cinétique de croissance obtenue d'après le modèle MSL après l'optimisation.

Bien que ce modèle soit un des premiers modèles macroscopiques à tenir compte des évolutions des potentiels aux interfaces, dans la couche d'oxyde et permette de reproduire fidèlement les cinétiques expérimentales, des hypothèses simplificatrices fortes y sont utilisées ce qui limite son utilisation :

- a) Un film d'oxyde de chrome pur est formé sur les alliages inoxydables. La composition des oxydes formés dans l'eau à haute température contient non seulement la structure (Cr_2O_3), mais aussi la structure de chromite de nickel etc.
- b) Fe^{3+} et Ni^{2+} ne participent pas à la croissance de l'oxyde, ce qui n'est pas vrai dans un cas réel.
- c) L'évolution de la composition chimique du substrat n'est pas prise en compte.
- d) La chute de potentiel dans le film dans ce modèle est considérée comme linéaire, mais suivant le Bataillon *et al.*¹⁰⁰ la chute est non linéaire.

I.4.6. Modèle 'local' de CSC intergranulaire

Une approche plus physique de modélisation a été entreprise par EDF et Mines ParisTech, afin de remédier aux limites du modèle des indices. Elle consiste à développer un modèle basé sur un scénario de fissuration comprenant :

- Une phase d'**incubation** : temps nécessaire pour suffisamment oxyder les joints de grains pour qu'ils soient fragilisés (résistance à la rupture abaissée sur une profondeur suffisante). L'incubation est donc **modélisée comme la cinétique d'affaiblissement des joints de grains**. Dans le cas des alliages 600 et 182, cette cinétique dépend principalement de la température, du taux de couverture des joints de grains par les carbures de chrome et de la teneur en hydrogène dissous^{37,101}.
- Un **amorçage** : atteinte du critère de rupture (contrainte critique) d'un joint de grain suffisamment oxydé.
- Un régime de **propagation lente puis rapide**, décrit par une fonction sigmoïde de K. Des lois de propagation sigmoïdes ont été identifiées pour l'alliage 600 (Figure 44) et l'alliage 182¹⁰².

Le modèle cinétique d'oxydation suppose que l'oxydation d'un joint de grain est la combinaison de la cinétique d'oxydation de trois phases intergranulaires :

- Une phase 'carb' riche en chrome des carbures de chrome.
- Une phase 'nom' à teneur nominale en chrome (valeur moyenne du matériau).
- Une phase 'depl' appauvrie en chrome (du fait de la précipitation en carbure de chrome).

La profondeur d'oxydation p_i (en nm) de chacune des phases i est supposée être une fonction logarithmique du temps t (en h) d'exposition au milieu primaire (Équation 42).

$$p_i = a_i + \frac{1}{b_i} \ln(1 + c_i \times t) \times f(\Delta EcP) \times g(T) \quad \text{Équation 42}$$

De plus, p_i dépend de la teneur DH en hydrogène dissous de l'eau primaire (en ml.kg⁻¹ d'eau), via $f(\Delta EcP)$ (Équation 43), où ΔEcP (en mV) est l'écart entre le potentiel électrochimique EcP de l'alliage et le potentiel de l'équilibre Ni/NiO, $EcP_{Ni/NiO}$ (Équation 44)¹⁰³. Enfin, p_i dépend de la température, via $g(T)$, qui est fonction de l'énergie d'activation Q_{ox} (en J.mol⁻¹) de l'oxydation (Équation 45).

$$f(\Delta EcP) = H_1 + H_2 \times \exp(-H_3 \times \Delta EcP) \quad \text{Équation 43}$$

$$\text{avec} \quad \Delta EcP = EcP_{Ni/NiO} - EcP \quad \text{Équation 44}$$

$$g(T) = \exp\left(\frac{-Q_{ox}}{RT}\right) \quad \text{Équation 45}$$

où H_1, H_2, H_3 et g_T sont des constantes. ΔEcP (en V) est calculé selon l'Équation 1⁶⁷.

La Figure 43 illustre le principe du calcul de la cinétique d'oxydation d'un joint de grain (pour $T = 320^{\circ}\text{C}$ et $DH = 30 \text{ mL.kg}^{-1}$) : la cinétique d'oxydation (courbe noire) suit tout d'abord celle de la teneur nominale en Cr (courbe bleue), puis celle de la phase appauvrie (courbe rouge), et enfin celle du carbure (courbe verte). La distribution des phases dans le joint est illustrée sur la droite. Une brève augmentation de la cinétique d'oxydation est induite par la présence de la zone appauvrie. Une violente réduction de cette cinétique résulte de la rencontre entre le carbure et le front d'oxydation.

Il est ainsi possible de calculer la cinétique d'oxydation de populations de joints de grains dont les distributions des phases sont statistiquement connues. Finalement la connaissance cette cinétique peut servir à évaluer le risque d'amorçage (modèle local).

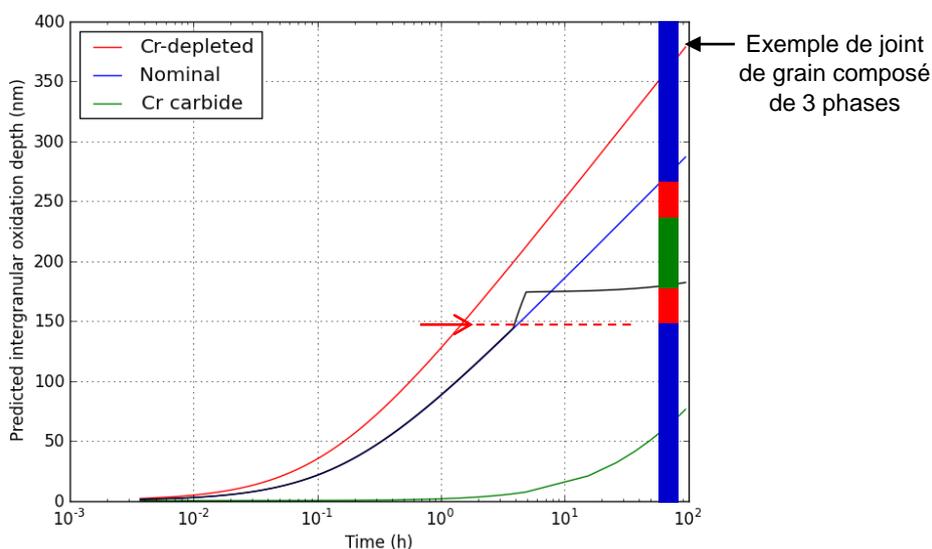


Figure 43 : simulation de la croissance d'un oxyde (courbe noire) le long d'un joint de grain (à droite) composé d'un carbure de Cr (segment vert) entouré de deux zones appauvries en Cr (segments rouges). Les segments bleus correspondent à la teneur nominale en Cr de l'alliage. La flèche rouge indique la profondeur à laquelle une accélération de l'oxydation est prévue, du fait de l'appauvrissement local en Cr. Un changement de phase s'accompagne d'un simple changement de cinétique d'oxydation en conservant la profondeur atteinte.

Les **bénéfices** de cette approche sont :

- D'unir les ingrédients (comportements et leur couplage) employés pour décrire les mécanismes et pour construire les modèles utilisables pour prévoir la durée de vie d'un composant.
- D'unir les échelles : le modèle est piloté par des paramètres à l'échelle (μm^3) de l'interaction entre microstructure, mécanique et oxydation. Le modèle est identifié à l'échelle de l'éprouvette de laboratoire (mm^3) mais il peut aisément être utilisé à l'échelle du composant (cm^3).

- D'unir les formalismes de prévision (éprouvettes/composants), tout en individualisant le poids des ingrédients (chargement plus sévère pour une éprouvette que pour un composant par exemple).
- D'offrir la possibilité d'étendre relativement simplement l'identification du modèle à d'autres cas (CSC et IGA de l'alliage 600 des tubes de GV du côté secondaire). En effet, l'effort consisterait à ré-identifier un nombre limité de paramètres.

Les **limites** actuelles résident dans le manque de robustesse de l'identification des comportements locaux :

- Validité du couplage local retenu (scénario de fissuration).
- Critère de rupture des joints de grains oxydés : l'identification actuelle est réalisée hors environnement (sans l'effet de l'hydrogène, de la précipitation, des lacunes, des modifications locales de composition chimique du métal...). L'utilisation d'un critère à rupture hors environnement pour prévoir la CSC est donc discutable.
- Cinétique d'oxydation intergranulaire : la transposition du modèle actuel à un état de surface complexe (contraintes et déformations plastiques résiduelles, taille de grain...) est discutable.
- Plasticité cristalline : les prévisions actuelles ne sont pas validées (contrainte, déformation) localement, en particulier au voisinage des joints de grains. Or, ce sont les contraintes intergranulaires qui pilotent la cinétique de fissuration.

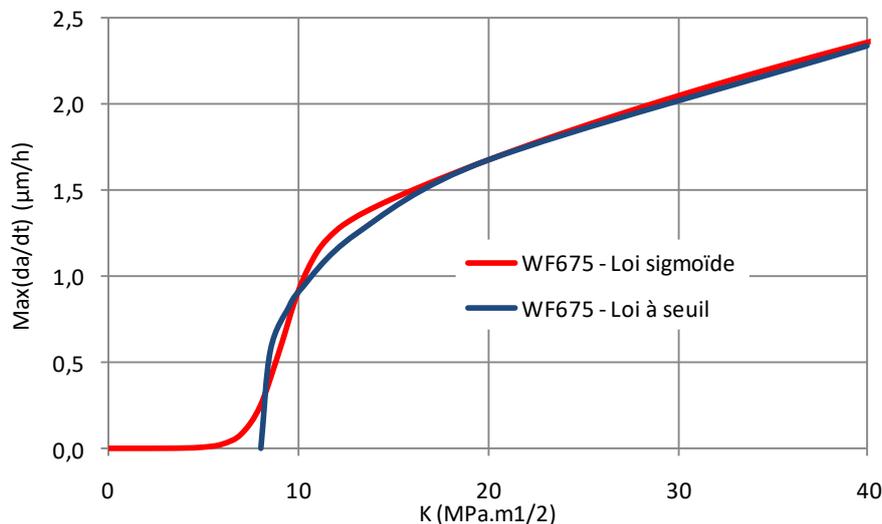


Figure 44 : lois-enveloppes sigmoïde (en rouge) et à seuil (en bleu) donnant les vitesses de propagation à 360°C en fonction de K de l'alliage 600 repéré RND-M-U-589 (coulée WF675)¹⁰⁴.

I.5. Synthèse générale de l'étude bibliographique

De nombreuses études s'inscrivent dans la problématique de la durée de vie des composants (des alliages de base nickel). Elles sont réalisées dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu de la CSC et également dans le but de développer les modèles prévoyant l'amorçage et la propagation des fissures.

Cette synthèse bibliographique a été réalisée dans l'objectif de recenser les résultats concernant la nature des composés formés dans les processus d'oxydation, les influences métallurgiques, les influences environnementales et les paramètres mécaniques (contrainte et déformation). Enfin, les modèles physiques d'oxydation existants ont pour but de d'expliquer au mieux les mécanismes impliqués. Pour contribuer à l'amélioration du modèle d'amorçage, une approche locale (modèle local) est présentée. L'impact des différents paramètres (température et la teneur en hydrogène dissous) sont mentionné sur la cinétique d'oxydation intergranulaire, alors que l'intégration des paramètres mécaniques sera une étape clé dans l'amorçage des fissures par CSC.

Les oxydes

Les oxydes qui se forment à la surface des alliages de base nickel dans l'eau à haute température comportent essentiellement 2 couches :

- Une couche d'oxyde externe (croissance cationique et par déposition) formée de cristallites éparses sur la surface de la couche interne. Elle ne paraît assurer aucune protection significative. La taille de ces cristallites, en général de l'ordre du micromètre, est (très) supérieure à celle des cristaux de la couche interne. Cette couche, qui ne contient pratiquement pas de chrome, est généralement constituée de ferrite de nickel NiFe_2O_4 . L'épaisseur et la densité de la couche externe dépendent à la fois de l'état de surface du matériau et de la saturation du milieu en ions fer et nickel.
- Une couche d'oxyde interne (croissance anionique), au contact du métal, constituée de fines cristallites d'oxyde riches en chrome. Sa composition varie selon les matériaux et la teneur en hydrogène du milieu primaire. Elle est en majorité composée d'oxydes spinelles de type $(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$.

Les études sur l'oxydation des alliages de base nickel en phase gazeuse (à la pression d'oxygène) montrent également la formation de couches duplexes. Les compositions de la couche externe et la couche interne sont proches de celles formées à haute température en milieu primaire. Par contre, l'épaisseur et la morphologie de la couche d'oxyde sont différentes. L'intérêt de comparer le phénomène d'oxydation en pression d'oxygène et en milieu primaire est de développer les méthodologies au laboratoire pour réaliser les essais d'oxydation à temps plus court ou un suivi in-situ de l'oxydation qui ne seraient pas possible de réaliser en autoclave (milieu primaire).

Les effets mécaniques

Dans la littérature, les effets des paramètres mécaniques sur l'oxydation sont classés en deux catégories : dans la première, la contrainte ou la déformation se développent dans la couche d'oxyde lors de la croissance de la couche d'oxyde, du changement de température, du changement de volume, de la recristallisation, de l'oxydation des joints des grains, du changement de composition chimique^{73,105-112}. Dans la seconde catégorie, objet de cette thèse, la contrainte ou la déformation macroscopique sont appliquées au substrat. Le nombre d'études sur cet aspect est encore limité. Pour l'effet de la contrainte, la présence de la contrainte externe et les niveaux de contrainte auraient tendance à modifier l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface *via* le changement de mécanisme de transport des ions. Certains auteurs ont conclu également la pénétration aux joints de grains serait affectée par la présence de contrainte. Pour l'effet de la déformation (pré-écrouissage), la majorité des résultats présentés sont issus d'études réalisées à EDF R&D. La pré-déformation aurait un impact sur l'oxydation *via* les joints de grains et/ou les bandes de déformation, ce qui modifie éventuellement le temps d'amorçage et la vitesse de propagation. Le trajet de déformation peut provoquer une augmentation de concentration des contraintes aux joints de grains qui favoriseraient la propagation des fissures le long des joints de grains oxydés.

Pour contribuer à l'amélioration du modèle EDF 'local' ou éventuellement le modèle physique, il faudrait intégrer les effets mécaniques (depuis leur fabrication et/ou le chargement au service) et quantifier ces paramètres sur la cinétique d'oxydation en surface et/ou la cinétique d'oxydation intergranulaire.

CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.1. Matériaux étudiés

Cette partie présente deux familles de matériaux (alliage 600 et alliage 718) utilisés dans le cadre de ces travaux. Plusieurs types d'alliages 600 issus de différentes coulées seront étudiés. De plus, l'utilisation d'alliages 600 monocristallins permettra de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation et la cinétique d'oxydation des alliages en s'affranchissant de l'effet des joints de grains. L'alliage 718, qui présente une limite d'élasticité très élevée, sera utilisé pour étudier l'effet de la contrainte sur la cinétique d'oxydation sur une large gamme de contrainte mais en l'absence de déformation plastique.

Généralités

L'alliage 600 a été créé vers 1930 à partir de l'alliage $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$. C'est un alliage avec 73-75% Ni, 14-17% Cr et 6-10% Fe. L'addition de fer avait pour but d'améliorer les propriétés mécaniques. Il existe également de nombreux éléments d'addition permettant une meilleure résistance mécanique et une meilleure formabilité. L'ajout de l'azote, par exemple, permet d'atteindre une limite d'élasticité élevée sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire¹¹³. Le soufre améliore considérablement la formabilité, au détriment de la résistance à la corrosion par piqûre en présence d'oxygène et d'ions chlorures¹¹⁴.

La matrice des alliages 600 a une structure cubique à faces centrées et pour paramètre de maille $a = 0,35 \text{ nm}$ à température ambiante.

L'alliage 718 est un alliage base nickel qui contient 20 à 25% de fer et environ 20% de chrome. Il est utilisé sur le parc nucléaire français pour la fabrication des ressorts de grilles de combustibles. Lors de son élaboration (Tableau 6), les lingots subissent un recuit à haute température afin de réduire les ségrégations interdendritiques, puis différents laminages à chaud et à froid. Des traitements thermiques de recuit sont réalisés entre les différentes opérations de formage afin de remettre en solution la phase δ . L'alliage est finalement hypereutecté à une température qui varie avec la composition chimique de la matrice (de 995°C jusqu'à 1095°C) puis il subit un traitement thermique de revenu afin de faire apparaître les phases durcissantes. L'alliage contient finalement plusieurs phases précipitées, dans une matrice composée essentiellement de nickel (notée généralement γ). Les zones interdendritiques sont riches en Nb. Le traitement considéré comme standard^{115,116} est le suivant :

- Mise en solution entre 924 et 1010 °C pendant 0,5 h, refroidissement à l'air ou plus rapide,
- Durcissement à 718 ± 14 °C pendant 8 h, refroidissement dans le four jusqu'à 621 ± 14 °C,
- Maintien à 621°C jusqu'à ce que la durée totale de durcissement soit supérieure à 18 h, refroidissement dans le four.

Tableau 6 : approvisionnement des matériaux. RF : refroidissement au four, RA: refroidissement à l'air, RE : refroidissement à l'eau.

Repère	Fabrication/Traitement thermique	Représentativité
RND-M-B-411	970°C/1h30/RE+720°C/8h RF 50°C/h jusqu'à 620°C/8h/RA	Barre générique Ø80 mm
	1080°C/1h30/RE+720°C/8h RF 50°C/h jusqu'à 620°C/8h/RA	Barre générique Ø80 mm TT envisagé par AREVA

La précipitation dans l'alliage 600 et l'alliage 718

Dans l'alliage 600, des précipités se forment au cours de l'élaboration, du travail à chaud et des traitements thermiques¹¹⁷. Ce sont principalement des carbures de chrome, des nitrures de titane ou des carbonitride de titane. Les carbures de chrome sont plus souvent localisés aux joints de grains dans l'alliage 600 et sont de type M_7C_3 (M : métal, C : carbone), ayant un réseau pseudo hexagonal. Ces carbures peuvent être aussi intragranulaires. La formation des carbures peut conduire à la formation des zones appauvries en chrome, qui donne lieu à une microstructure dite « sensibilisée » à la corrosion intercrystalline. Pendant l'élaboration de ces alliages, une désoxydation est effectuée en ajoutant l'aluminium et le titane. Les alliages contiennent donc des précipités de type TiN, considérés comme insolubles. Ils ont une taille de quelques micromètres. La Figure 45 représente un précipité de carbonitride de titane sous forme de pavé de quelques micromètres dans l'alliage 600 (repéré RND-M-U-46).

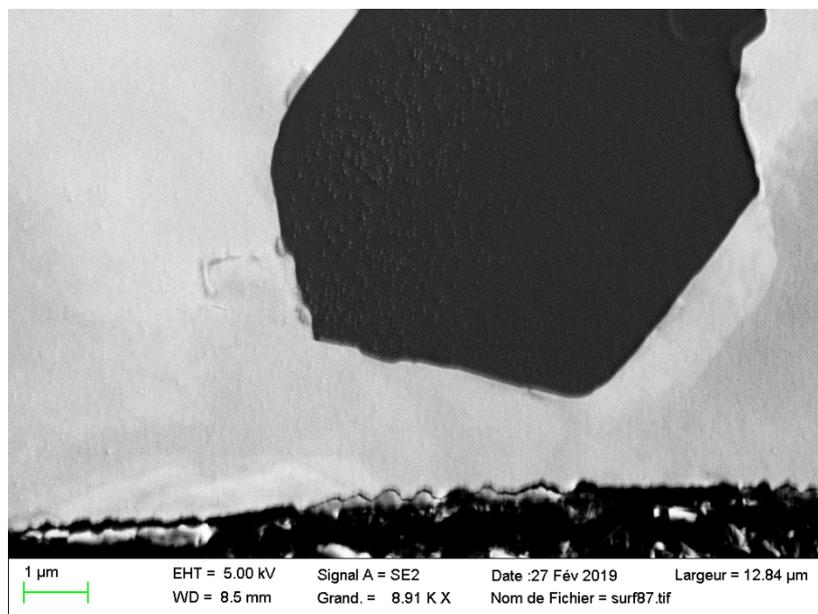


Figure 45 : précipité de carbonitride de titane dans l'alliage 600.

Dans l'alliage 718, les carbures sont de type MC. Les nitrures sont de type MN et apparaissent lors de la solidification dans les zones interdendritiques enrichies en éléments d'alliage par ségrégation.

Ils se dissolvent à haute température, typiquement 1250 °C et ne sont pas modifiés par les traitements thermiques ultérieurs à la solidification. Des fractions massiques de silicium ou de molybdène élevées favorisent l'apparition de carbures de type M_6C aux joints de grain lors du traitement de revenu à haute température. Les zones périphériques des carbures sont souvent appauvries en éléments d'alliage (Nb en particulier). Les carbures peuvent perdre leur cohésion avec la matrice au cours des opérations de mise en forme (laminage à chaud, emboutissage...). Cela se manifeste par la présence de pores d'un diamètre mesurant environ une centaine de nanomètres à l'interface des carbures (ou des nitrures) avec la matrice.

Des laves apparaissent dans les zones interdendritiques de type $M_2(Nb,Ti)$ à la fin de la solidification et sont généralement supprimées par les étapes de laminage à chaud. Elles peuvent cependant réapparaître sur les joints de grain au cours des revenus vers 950°C-980°C. Leur fraction volumique est typiquement de 3%. La phase δ est une lave parfois considérée comme néfaste pour la résistance à la CSC, en particulier sous sa forme intergranulaire aciculaire. Sa composition globale est du type Ni_3Nb . Elle précipite sous la forme de plaquettes ou d'aiguilles, ou encore sous forme globulaire en fonction du traitement thermique ou de la position dans l'alliage du fait de son hétérogénéité de composition chimique et microstructurale. Dans un alliage trempé sans aucune précipitation, la phase δ apparaît, à 950°C, sous forme d'aiguilles dans les joints de grains. Ces dernières croissent avec la durée de maintien et peuvent éventuellement occuper tout le joint. Quelques aiguilles germent également à l'intérieur des grains. En revanche, à 1000°C, température proche de la mise en solution, la phase δ est globulaire et localisée aux joints de grain (croissance difficile contrairement à basse température).

Les phases durcissantes sont les phases γ' et γ'' :

- La phase γ' est une phase métastable et ordonnée de composition $Ni_3((Ti,Al),Nb)$. Elle n'est qu'un élément durcissant secondaire de l'alliage 718. Elle apparaît au cours des revenus réalisés après l'hypertrempe. Les précipités sont de taille nanométrique. Ils ont une forme sphérique ou cubique. La fraction volumique de ces précipités est typiquement de l'ordre de 4%.
- La phase γ'' est une phase métastable de composition $Ni_3(Nb(Ti,Al))$. C'est la phase qui durcit le plus le matériau. Sa fraction volumique, qui dépend de la composition de l'alliage et des traitements thermiques, est comprise entre 10% et 20%. Les précipités cohérents ont une forme de disque dont la normale est orientée suivant une direction cristallographique particulière de la matrice $\langle 100 \rangle$. Les précipitations diverses aux joints de grains (carbures, laves, δ) s'accompagnent parfois d'un appauvrissement en Nb et en précipités γ'' . Les γ' constitueraient des sites d'apparition préférentielle des γ'' .

II.1.1. Composition chimique et propriétés mécaniques des matériaux

Le Tableau 7 résume la spécification RCC-M sur la composition chimique des alliages 600 utilisés dans ce travail. Deux des alliages 600 ont des teneurs basses en chrome (inférieures à 15,5%). La teneur en chrome de l'alliage 718 est la plus élevée (18,4%), mais plutôt faible pour ce type d'alliage.

Tableau 7 : compositions chimiques (% massique) des alliages 600 et d'alliage 718 des coulées étudiées.

Matériaux	Repère	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Cu	Co	Al	Ti	Fe
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Alliage 600 monocristal	D1567	-	0,5	0,35	<0,01	<0,01	74,17	16,40	-	0,03	0,15	0,20	8,20
Alliage 600 polycristal	D726	0,032	0,27	0,40	9E-04	-	74,53	16,00	0,06	0,02	0,15	0,22	8,39
	T265	0,070	0,20	0,31	0,002	0,007	73,40	16,24	0,01	-	0,18	0,20	9,24
	U46	0,034	0,65	0,28	0,007	0,007	74,62	16,30	0,01	0,01	0,12	0,28	7,82
	B376	0,077	0,20	0,12	0,001	0,004	74,50	15,05	0,03	0,01	0,24	0,30	9,40
	U581	0,022	0,26	0,15	0,001	0,007	74,93	15,41	0,01	0,02	0,27	0,28	8,62
Alliage 718 polycristal	B411	0,026	<0,01	0,06	4E-04	0,005	-	18,4	<0,01	0,08	0,47	1,01	-

Les propriétés mécaniques à température ambiante et à 325°C sont données dans le Tableau 8. Les courbes de traction conventionnelles obtenues au laboratoire (Figure 46) ont été utilisées pour identifier les paramètres d'une loi de Ramberg-Osgood (Équation 46).

$$\sigma = \sigma_y + K_y (\varepsilon_p)^{1/M_y} \quad \text{Équation 46}$$

où σ_y est la contrainte d'écoulement plastique, K_y est l'accroissement de la contrainte pour $\varepsilon_p = 1$ et M_y est le coefficient d'écrouissage. Cette loi de comportement permet de décrire, avec une bonne fiabilité, les courbes expérimentales de traction. La Figure 46 représente les courbes obtenues d'après loi de Ramberg-Osgood et les valeurs d'expérimentales obtenues sur l'alliage 600 (D726) à 25°C et 300°C. Les courbes de traction de l'alliage 600 (T265, U46, U581) et l'alliage 718 (B411) sont données en annexes.

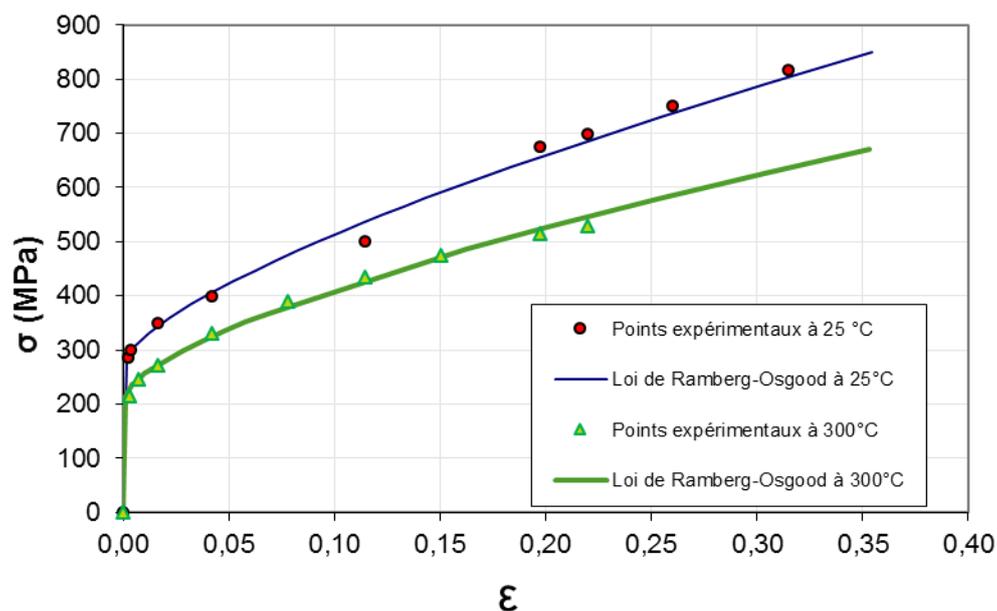


Figure 46 : courbes de traction de l'alliage 600 (RND-M-D-726) à 25°C et 350°C.

Tableau 8 : propriétés mécaniques à 20°C et 325°C des matériaux utilisées.

Repère	Caractéristiques Mécaniques à 20°C				Caractéristiques Mécaniques à 325°C			
	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	E (GPa)	R _{p0,2} (Mpa)	R _m (MPa)	A (%)	E (GPa)
RND-M-D-1567	115	-	-	-	80	-	-	-
RND-M-D-726	287	597	37	330	221	570	38	-
RND-M-T-265	276	667	43	183	218	633	45	202
RND-M-U-46 TT	305	708	39	-	258	639	36	-
RND-M-B-376	469	730	36	-	413	683	27	-
RND-M-U-581	239	644	45,5	196	221	570	38	172
RND-M-B-411	1174	1398	23	205	1048	1237	21	134

II.1.2. Caractérisation microstructurale des matériaux

Cette partie décrit les principales caractéristiques microstructurales des matériaux étudiés : les alliages 600 et l'alliage 718. Nous avons caractérisé la taille de grain de l'alliage repéré RND-M-D-726 (D726) et de l'alliage 718 repéré RND-M-B-411 (B411) par microscope optique. Les microstructures des alliages 600 repérés RND-M-U-46 (U46), RND-M-T-265 (T265), RND-M-U-581 (U581) et de l'alliage 718 ont été observées au MEB.

Alliages 600

Monocristal :

Deux orientations cristallographiques pour l'alliage 600 monocristallin ont été étudiées, à savoir (111) et (110). Ces échantillons ont été préparés à l'Institut Physico-Technique de Sibérie (Laboratoire de Physique de Cristaux de Haute Résistance), par la méthode de Bridgman-Stockbarger¹¹⁸. La microstructure du monocristal d'alliage 600 est présentée sur la Figure 47. Cette image MEB d'électrons rétrodiffusés montre la présence de précipités d'une dizaine de micromètres. De plus, des sous joints de grains sont également identifiés.

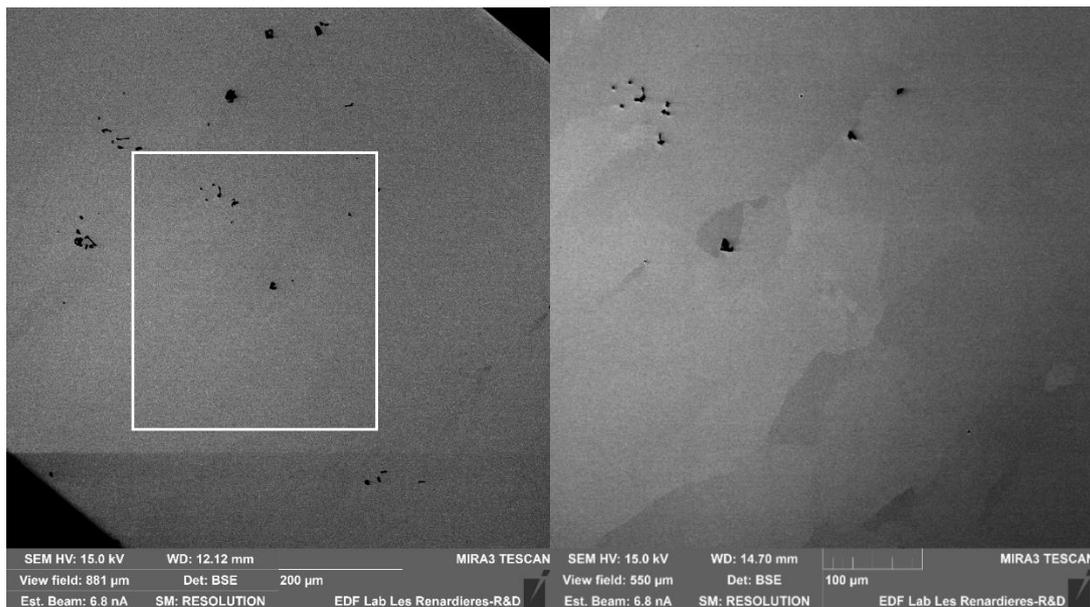


Figure 47 : microstructure d'un échantillon d'alliage 600 monocristallin dont la normale à la surface a l'orientation (110). Echantillon poli à la silice colloïdale.

RND-M-D-726 :

La tôle repérée RND-M-D-726 est une tôle laminée à chaud qui a subi plusieurs traitements de finition : sablage destiné au décalaminage, décapage/passivation suivi d'un rinçage, dressage et puis meulage. Les échantillons prélevés pour la caractérisation sont en forme de plaquettes de 1 mm d'épaisseur, découpées à partir d'un bloc de 60 mm d'épaisseur. Ce matériau a une microstructure hétérogène composée de gros grains (quelques millimètres) entre lesquels des petits grains (20-250 µm) sont identifiés (Figure 48).

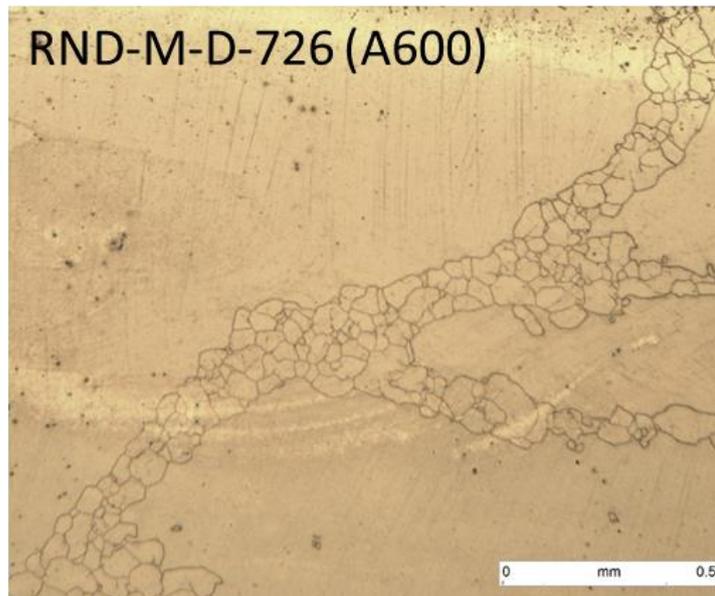


Figure 48 : microstructure de l'A600 polycristallin repéré RND-M-D-726 avec des gros grains et des petits grains.

RND-M-U-581 :

L'alliage 600 polycristallin repéré RND-M-U-581 est un tube de diamètre extérieur de 19,05 mm et d'épaisseur 1,09 mm. Le tube a subi un dressage et un vacublastage. La surface externe a été polie, suivant une méthodologie non précisée par le fournisseur. La microstructure de ce tube avec des précipitations est visible sur la Figure 49. Sur cette coupe transverse observée par EBSD, le tube semble légèrement texturé avec une orientation préférentielle (111) suivant l'axe du tube. La présence de précipités intergranulaires et intragranulaires est constatée. On peut aussi noter l'existence d'une couche constituée de petits grains plus ou moins bien définis en surface externe du tube. La présence de précipités intergranulaires et intragranulaires est également observée, tout comme l'existence d'une couche constituée de petits grains plus ou moins bien définis en surface externe du tube (Figure 50). Ce type de couche a été également décrit par Delabrouille et al.³⁴ par microscopie électronique en transmission (Figure 51). Il conclut que cette couche très écrouie est issue du polissage mécanique. La surface interne, quant à elle, est très endommagée et comporte de nombreuses impuretés (soufre, silicium, calcium).

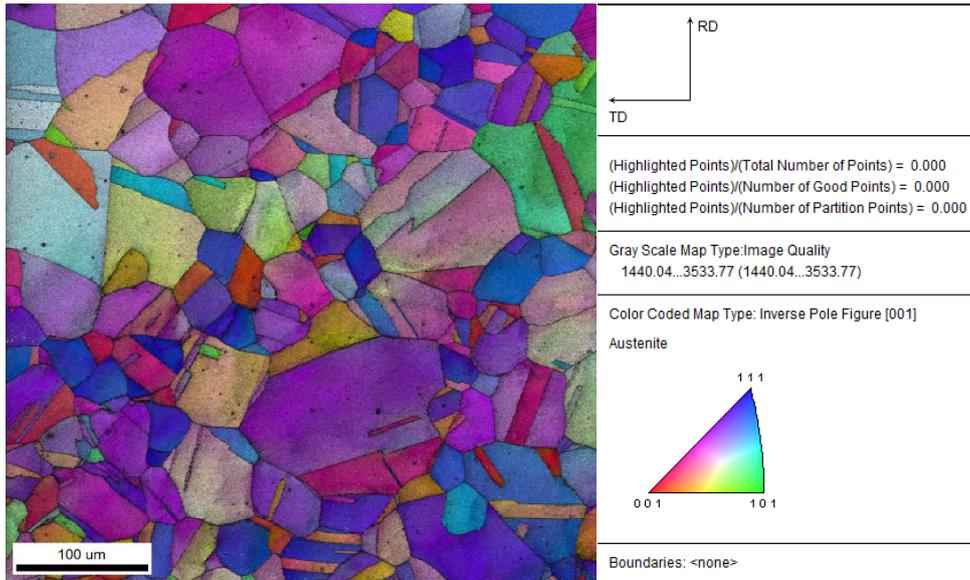


Figure 49 : microstructure de tube repéré RND-M-U-581 à l'APEX. Figure de pôles inverse suivant l'axe du tube (normale au plan d'observation).

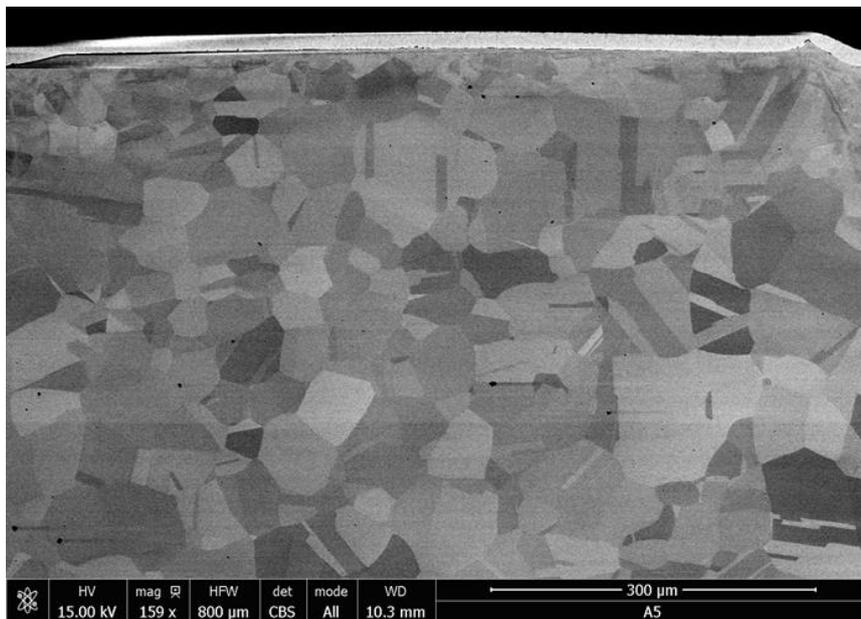


Figure 50 : surface externe du tube repéré RND-M-U-581.

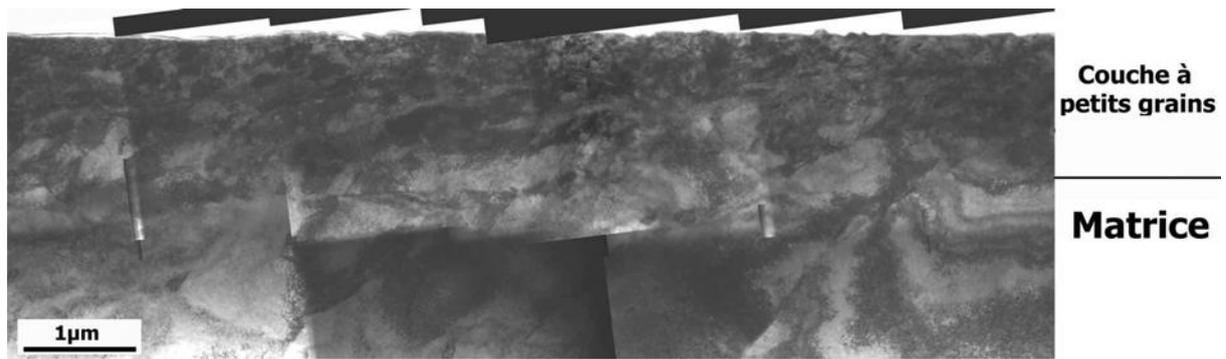


Figure 51 : couche à petits grains à la surface externe du tube repéré RND-M-U-581 (champ clair)³⁴.

RND-M-U-46 :

Le tube repéré RND-M-U-46 présente, à l'état de réception, d'importants défauts (Figure 52). Ces défauts seraient le résultat d'un décapage à l'acide nitrique¹¹⁹. Ces défauts pourraient favoriser l'amorçage¹²⁰ de la CSC. Les dimensions de ce tube sont 22,22 mm (diamètre externe) x 1,27 mm (épaisseur). Le tube est à l'état TT (traité thermiquement). Les précipités de carbure de chrome sont majoritairement intergranulaires. La limite d'élasticité de cet alliage 600 est plus élevée que les autres.

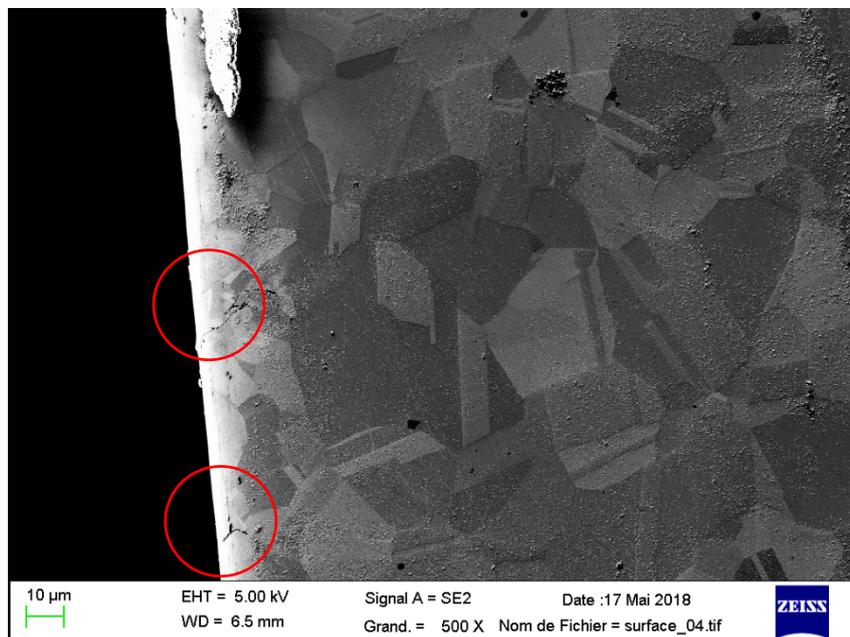


Figure 52 : présence des défauts près du bord en surface à l'état de réception (cercles rouges).

RND-M-T-265 :

La tôle repérée RND-M-T-265 a subi un traitement thermique de type solution-annealed (SA), de 30 min à 1150°C suivi d'un refroidissement à l'eau. Ce traitement avait pour but de dissoudre les carbures de chrome localisés préférentiellement aux joints de grains et donc d'augmenter la sensibilité du matériau à l'oxydation intergranulaire. Le traitement thermique s'accompagne d'une légère augmentation de la taille de grain. Les images obtenues par Electron BackScattering Diffraction (EBSD) n'ont révélé aucune orientation cristallographique privilégiée (Figure 53). Quelques gros grains mal recristallisés ont été observés en peau (Figure 54). Le calcul du Kernel Average Misorientation (KAM) au 4^{ème} ordre, pour un pas d'acquisition de 1 µm, n'a révélé aucune indication de déformation plastique résiduelle (Figure 55). La tôle semble donc bien restaurée à l'état de réception, y compris dans les grains mal recristallisés. Les caractéristiques mécaniques à l'état SA ne sont que légèrement inférieures à celles mesurées à l'état de réception.

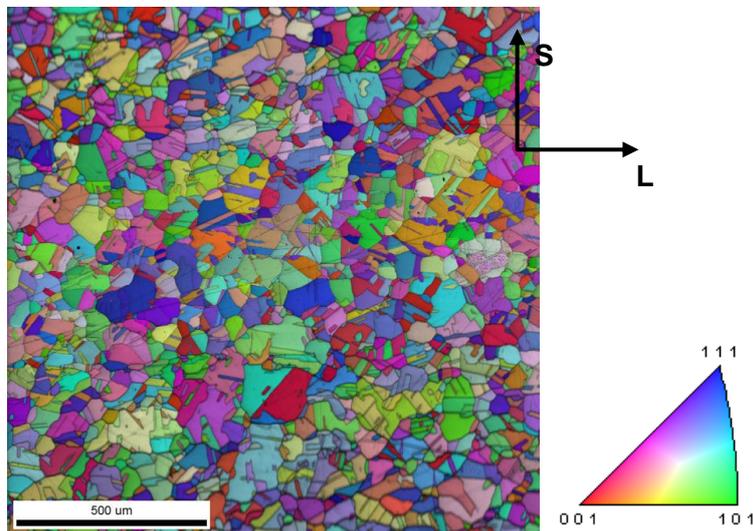


Figure 53 : figure de pôles inverses (suivant T) de la tôle RND-M-T-265 (LS), en peau, à l'état de réception. Pas d'acquisition = 1 µm, distance de travail = 13 mm, tension d'accélération = 20 kV, ouverture = 240 µm.

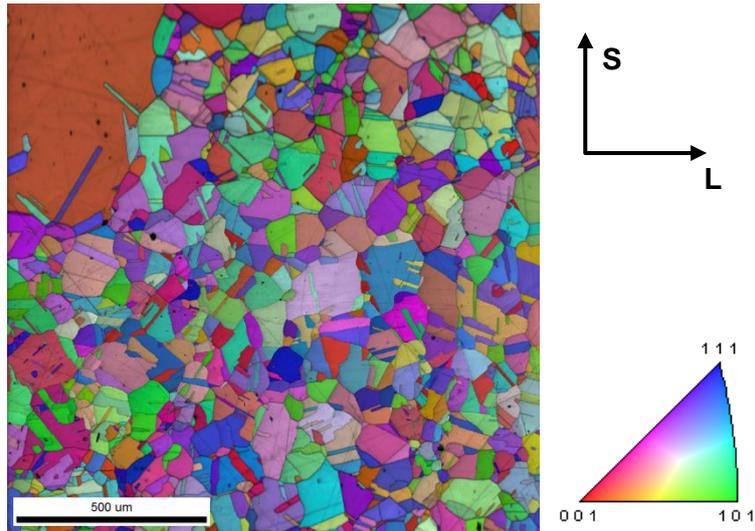


Figure 54 : figure de pôles inverses de la tôle RND-M-T-265 (suivant T), en peau, à l'état SA. Pas d'acquisition = 1 µm, distance de travail = 13 mm, tension d'accélération = 20 kV, ouverture = 240 µm.

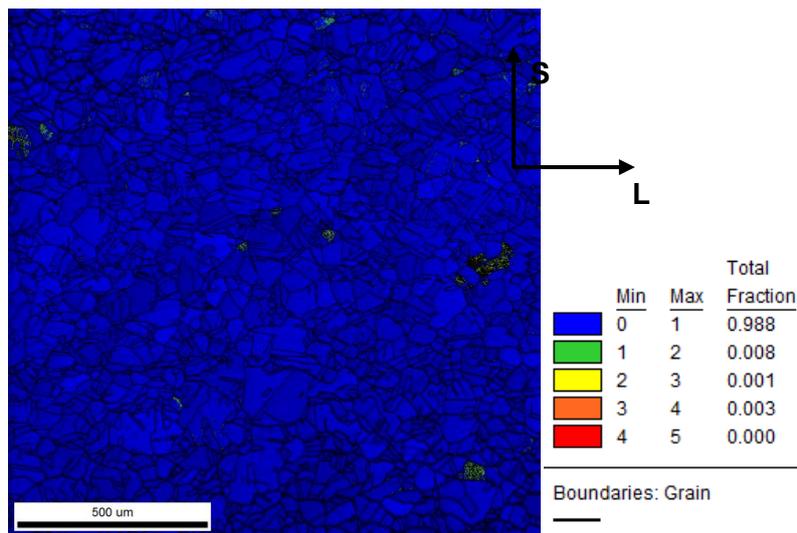


Figure 55 : KAM au 4ème ordre de la tôle RND-M-T-265, en peau, à l'état de réception. Pas d'acquisition = 1 µm, distance de travail = 13 mm, tension d'accélération = 20 kV, ouverture = 240 µm.

RND-M-B-376 :

L'alliage 600 repéré RND-M-B-376 est une barre laminée à chaud fabriquée par Inco, de diamètre 50 mm. Sa teneur en carbone est la plus élevée des alliages 600 étudiés. La précipitation intergranulaire des carbures de chrome y est très importante, environ de 51% (Tableau 9).

Tableau 9 – Fabrication des matériaux testés au laboratoire.

Repère	Traitement thermique final	G	GBC (%)
RND-M-B-376	Aucun	6-10	51

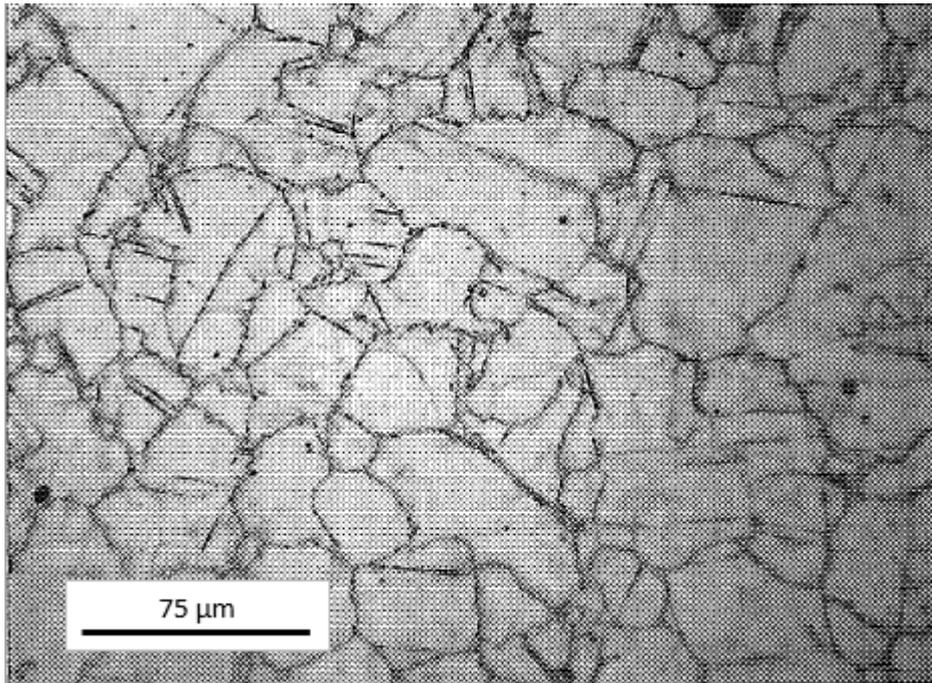


Figure 56 : microstructure de l'alliage 600 repéré RND-M-B-376 observée par microscopie optique après attaque électrochimique.

Alliage 718

RND-M-B-411 :

La barre en alliage 718 repérée RND-M-B-411 a été traitée thermiquement selon la procédure suivante : (i) mise en solution (1h30) à 970 °C, (ii) trempe à l'eau, (iii) durcissement par maintien (8 h) à 720 °C, (iv) refroidissement au four (-50 °C/h) jusqu'à 620 °C, et (v) maintien de 8 h à 620 °C puis refroidissement à l'air. La barre a été caractérisée lors d'une précédente étude¹. La taille de grains est environ de 10-30 μm (Figure 57a). La coupe transverse, observée par MEB, révèle de gros précipités intragranulaires de Nb (Figure 57b). La quantité des précipités de Nb reste très faible.

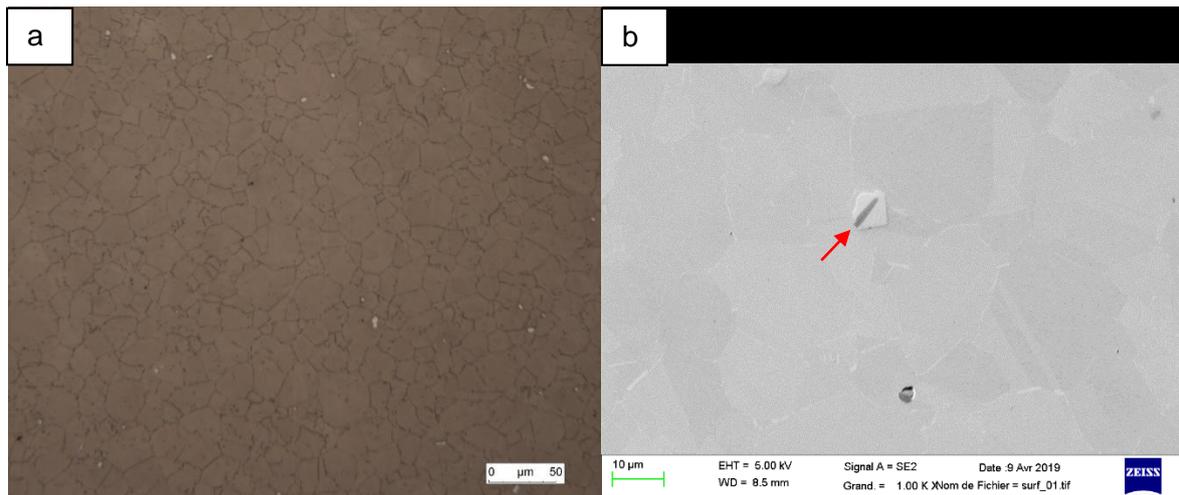


Figure 57 : taille de grain observée par microscopie optique sur l'alliage 718(a) et les précipités intragranulaires (b).

II.2. Essais d'oxydation

Deux types d'essai d'oxydation ont été réalisés dans ce travail : des essais en atmosphère gazeuse sous pression d'oxygène réalisés dans la chambre d'analyse du Spectromètre de Masse ToF-SIMS et en milieu primaire simulé dans une boucle à recirculation. L'objectif était d'étudier la nature, la composition chimique et la stratification de la couche d'oxyde formée sous contrainte et/ou sous la déformation plastique. Les résultats obtenus en milieu gazeux seront comparés à ceux obtenus en milieu primaire simulé. Deux types d'alliage ont été testés: l'alliage 600, issu de différentes coulées, et l'alliage 718. Dans ce paragraphe, le principe de la spectrométrie ToF-SIMS sera décrit, puis les essais d'oxydation réalisés sous pression d'oxygène, ainsi que le protocole d'analyse des données seront présentés. Les installations pour réaliser les essais d'oxydation en milieu primaire et les dispositifs ou systèmes de chargement mécanique pour réaliser ces essais seront ensuite décrits. Enfin, les éprouvettes et la préparation de surface (polissage) avant application du chargement mécanique seront détaillées.

II.2.1. Essais sous pression partielle d'oxygène

Généralité sur ToF-SIMS

Le ToF-SIMS est une technique d'analyse élémentaire d'extrême surface (≈ 1 nm). Cette technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires pulsés de faible énergie qui bombarde et ionise la surface d'un échantillon. L'échantillon est situé dans une chambre d'analyse sous ultra-haut vide afin d'éviter toute contamination. Seule l'extrême surface est analysée. En effet, le spectromètre ToF-SIMS fonctionne en mode statique puisque le courant des ions primaires est très faible (environ 1 pA). Les ions secondaires, provenant de l'échantillon sont accélérés puis classés suivant leur masse à l'aide d'un analyseur de temps de vol. Les principes de l'analyseur ToF est le suivant : la vitesse des ions secondaires émis est proportionnelle à $1/\sqrt{m}$, où m est la masse de l'ion. Ainsi, pour un trajet

déterminé, les ions les plus légers frappent le détecteur, la corrélation entre le temps nécessaire pour l'ion secondaire pour frapper le détecteur et la masse de cet ion secondaire permet d'obtenir un spectre de masse dont les pics vont être caractéristiques des espèces moléculaires et élémentaires présentes en surface.

Des profils de composition en profondeur peuvent également être obtenus en alternant des séquences d'abrasion et d'analyse. Deux canons à ions sont utilisés (mode dual beam) : l'un érode la surface en mode dynamique, et l'autre analyse le fond du cratère en mode statique. On obtient ainsi des profils de composition chimique en profondeur. Expérimentalement, le profil est enregistré en temps d'érosion ionique. Pour convertir le temps d'érosion en épaisseur de matériau, il est nécessaire d'étalonner la vitesse d'érosion. Cette vitesse dépend du courant, de l'énergie des ions utilisés pour l'érosion et de l'aire bombardée.

Le spectromètre ToF-SIMS utilisé dans le cadre de cette étude et localisé à Chimie ParisTech est un ToF-SIMS (ION-TOF). Les ions primaires utilisés sont des ions bismuth (Bi^+) avec une énergie de 25 keV et un courant de 1 pA. Les ions utilisés pour les séquences d'abrasion sont des ions Cs^+ . Nous avons choisi de travailler en polarité négative (détection des ions secondaires de polarité négative) car cette polarité exacerbe les ions issus des oxydes. Au contraire, la polarité positive exacerbe le rendement d'ionisation des ions issus des métaux. La chambre d'analyse est équipée d'une ligne externe avec une vanne permettant d'imposer une faible pression d'oxygène dans la chambre d'analyse. Enfin, une platine porte-échantillon chauffante (Figure 58) est utilisée afin de chauffer l'échantillon durant les essais d'oxydation *in situ* suivis en temps réel par ToF-SIMS.

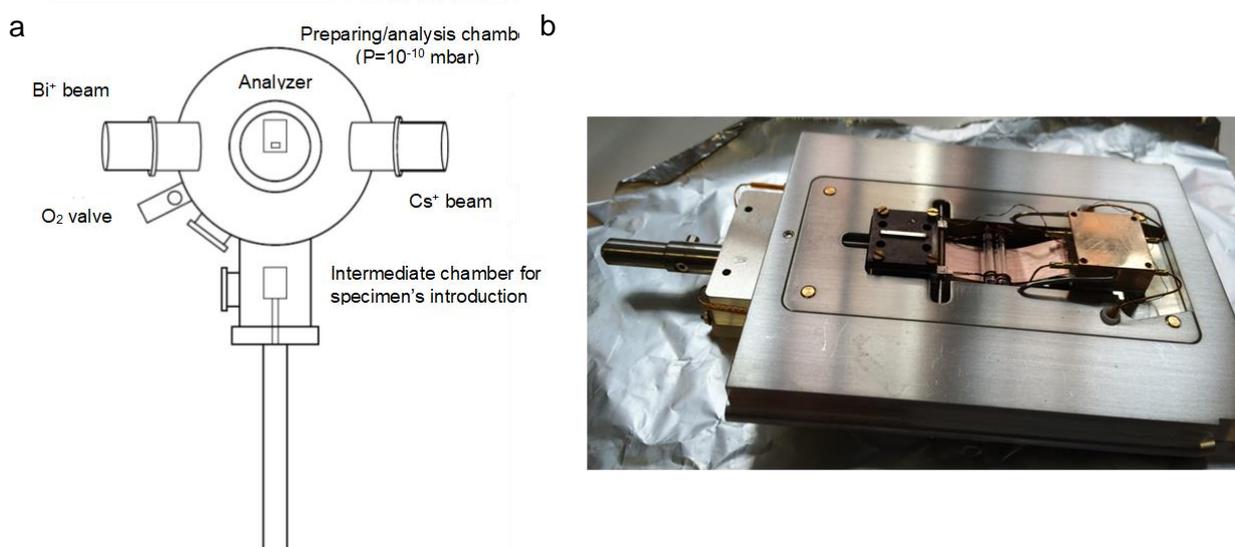


Figure 58 : représentation schématique du ToF-SIMS utilisé à Chimie ParisTech. Chambre d'analyse avec le système dual beam (a) et la platine chauffante (b).

Protocole des essais d'oxydation réalisés dans le ToF-SIMS

Des essais d'oxydation ont été réalisés sous faible pression partielle d'oxygène (2×10^{-3} mbar ou 10^{-6} mbar) à 300°C dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Dans tous les cas, le protocole suivi est le suivant :

La première étape consiste à préparer la surface de l'échantillon. Pour cela, celle-ci est bombardée par un faisceau d' Ar^+ afin d'éliminer l'oxyde natif présent. Puis, un recuit sous ultra vide est réalisé à 300°C pendant 1 heure afin de dégazer l'oxygène piégé en volume dans le substrat métallique. Enfin, un dernier décapage par un faisceau d' Ar^+ est effectué pour supprimer l'oxyde formé à la surface pendant le dégazage.

La deuxième étape est l'essai d'oxydation à proprement parler. L'échantillon est porté à la température d'essai et une faible pression en oxygène est introduite (10^{-6} mbar ou 10^{-3} mbar selon les essais). En fonction de la pression d'oxygène, deux possibilités s'offrent à nous :

- Pour une pression faible d'oxygène (10^{-6} mbar), les profils ToF-SIMS sont acquis en continu durant l'oxydation.
- Pour une pression 'élevée' d'oxygène (10^{-3} mbar), les profils ToF-SIMS sont obtenus après la phase d'oxydation. Dans ces conditions, l'oxydation est réalisée durant un temps donné, puis la vanne d'introduction de l'oxygène est fermée. Ensuite, en maintenant la température de consigne, le profil ToF-SIMS est réalisé.

Dans tous les cas (faible ou forte pression d'oxygène), chaque nouveau profil est réalisé sur une zone précédemment non analysée, afin de ne pas perturber la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Enfin, l'échantillon est refroidi dans la chambre du ToF-SIMS sous ultra-haut vide afin de stopper la croissance de la couche d'oxyde lors du retour à la température ambiante.

Protocole d'analyse des données du ToF-SIMS

Le mode d'acquisition des données utilisé dans notre étude est le mode profil.

La calibration de la vitesse d'érosion a été réalisée sur des échantillons oxydés d'alliage 600, de chrome pur et d'alliage Ni-20Cr dans des travaux précédents³⁸. Les résultats sont résumés dans le Tableau 10. La vitesse d'érosion, supposée constante tout au long de l'abrasion, est donc estimée à $0,032 \pm 0,003$ nm/s, quelle que soit la nature de l'oxyde, pour un faisceau d'abrasion de Cs d'énergie 500 eV, de courant 29 nA et une surface décapée de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

Tableau 10 : calibration des vitesses d'érosion³⁸.

Métaux (oxydes de surface)	Condition d'analyse				Vitesse d'abrasion (nm.s ⁻¹)	
	Paramètres du faisceau	Temps d'abrasion (s)	Profondeur (nm)	Rugosité R _a (nm)	Pour des conditions données	Pour 500 eV. 29 nA
Cr (Cr ₂ O ₃)	500 eV, 29 nA	2470	81	12	0.328 ± 0.005	0.033 ± 0.005
Cr (Cr ₂ O ₃)	1 keV, 60 nA	3555	469	92	0.132 ± 0.026	0.032 ± 0.006
Cr (Cr ₂ O ₃)	2 keV, 80 nA	2703	868	101	0.321 ± 0.037	0.029 ± 0.003
Ni-20Cr (NiO/NiCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃)	2 keV, 80 nA	3006	11182	86	0.393 ± 0.029	0.036 ± 0.003
Ni-20Cr (NiO/NiCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃)	2 keV, 80 nA	1614	544	47	0.337 ± 0.029	0.031 ± 0.003

Dans ce travail, les conditions d'abrasion étant légèrement différente (1 keV, 50 nA, pour une surface de 300 × 300 μm² par exemple), la vitesse d'abrasion peut être estimée à partir de la façon suivante :

$$v = 0.032 \times \frac{1 \times 50}{0,5 \times 29} \times \left(\frac{300}{300}\right)^2 = 0,11 \text{ nm/s}$$

Ainsi, une vitesse de 0,11 nm/s sera utilisée pour convertir en épaisseur les temps d'abrasion des profils ToF-SIMS de cette étude.

Les ions caractéristiques des oxydes

A partir de différents échantillons modèles étudiés par Mazenc³⁸, les ions caractéristiques des divers oxydes formés en milieu primaire simulé ont été définis (Tableau 1Tableau 11). Les ions caractéristiques pour identifier le substrat métallique et ces oxydes sont : Ni_2^- pour l'alliage de nickel, CrO_2^- pour l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , NiO_2^- pour l'oxyde de nickel NiO , $CrNiO^-$ pour les oxydes mixtes de type spinelle contenant du chrome et du nickel. Lorsque le fer est le troisième élément majoritaire de l'alliage à base nickel, nous pouvons également utiliser les signaux de FeO^- et FeO_2^- pour identifier la couche d'oxyde contenant du fer oxydé.

Tableau 11 : ions caractéristiques pour l'analyse des oxydes par ToF-SIMS.

Composés d'oxydes	Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	Chromite de nickel	Nickel métallique	NiO	Ni(OH) ₂	Oxyde de fer	Hydroxyde
Ions caractéristiques	CrO ⁻	Cr(OH) ₃ ⁻	CrNiO ⁻ et CrO ₂ ⁻	Ni ₂ ⁻	NiO ₂ ⁻	NiOH ⁻	FeO ⁻ et FeO ₂ ⁻	OH ⁻

Identification des interfaces

Avant de décrire les étapes d'identification des interfaces, nous présenterons ici un schéma (Figure 59) illustrant la superposition des couches d'oxyde formées en surface de l'alliage 600 oxydé en milieu primaire. La couche d'oxyde se décompose généralement en une couche externe (u_{ex} , riche en fer et en nickel) et une couche interne (riche en chrome) comme décrit dans la littérature. Dans ce travail, la rugosité de l'interface oxyde/métal initiale (R'_a) n'est pas prise en compte car elle est difficile à déterminer. En effet, la couche interne formée en milieu primaire est plus ou moins épaisse localement. Nous avons défini une épaisseur moyenne de l'oxyde, notée u' , ligne verte pointillée dans la Figure 59. Nous définissons également une épaisseur minimum de la couche interne, qui correspond à la profondeur de première rencontre de l'interface oxyde/métal (O/M) depuis l'interface séparant l'oxyde externe de l'oxyde interne. Le substrat métallique est défini comme la zone située sous l'interface couche interne / métal indiquée par les pointillés bleus sur la Figure 59. Le substrat métallique contient donc essentiellement du métal « pur » mais également des intrusions localisées d'oxyde intergranulaire (IG) et/ou dans les bandes de glissement (SB, pour 'shear band'). La profondeur de l'oxyde intergranulaire nommée i_g sur la Figure 59, est considérée comme la profondeur d'oxyde pénétrant aux joints de grain au-delà de la couche interne minimum, car c'est cette portion de l'oxyde qui est supposée 'efficace' ou 'utile' pour amorcer les fissures de CSC. Puis, nous avons mis également les notions i_g moyenne et i_g max, qui correspondent aux pénétrations moyennes et maximales. La Figure 60 schématise une surface analysée par ToF-SIMS, où la rugosité (R_a) induite par l'abrasion ionique est représentée. Il faut noter que la rugosité en fond de cratère dépend essentiellement de la rugosité initiale de l'échantillon (R'_a , non mesurée) et de la nature chimique (densité) des zones abrasées. La prise en compte de la rugosité de l'interface a pour but de faciliter l'interprétation des profils du ToF-SIMS lorsque les interfaces ne sont pas nettement mises en évidence. Nous faisons l'hypothèse qu'il n'est nécessaire de prendre en compte cette rugosité que dans le cas des couches d'oxyde très épaisses formées en milieu primaire. Dans le cas d'oxydation *in situ* sous basse pression d'oxygène, les couches d'oxyde formées étant très fines, le temps pour abraiser la couche d'oxyde est relativement court. Dans ce cas la rugosité de l'interface O/M est faible et les profils sont peu affectés par la rugosité du fond du cratère d'analyse.

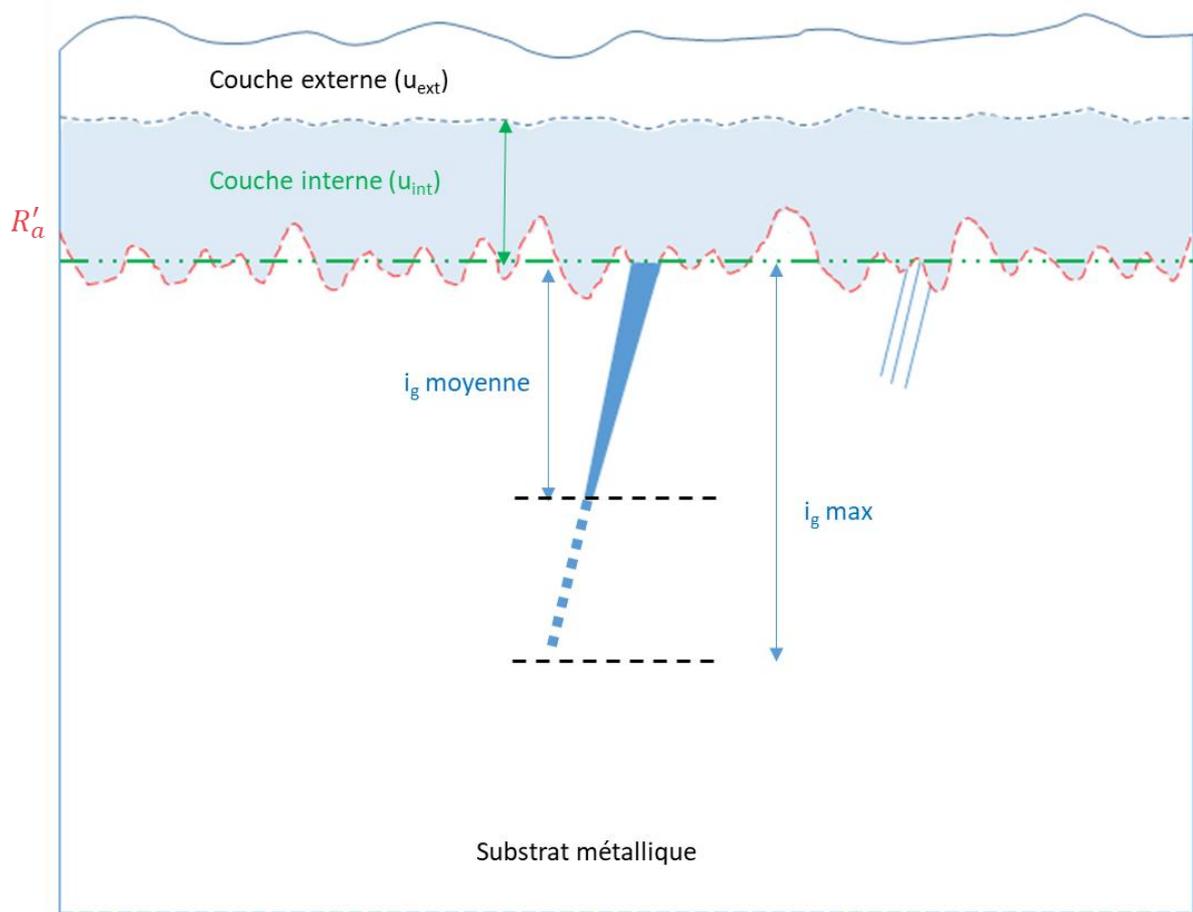


Figure 59 : schéma des couches d'oxyde formées en surface et aux joints de grains de l'alliage 600 après l'oxydation en milieu primaire.

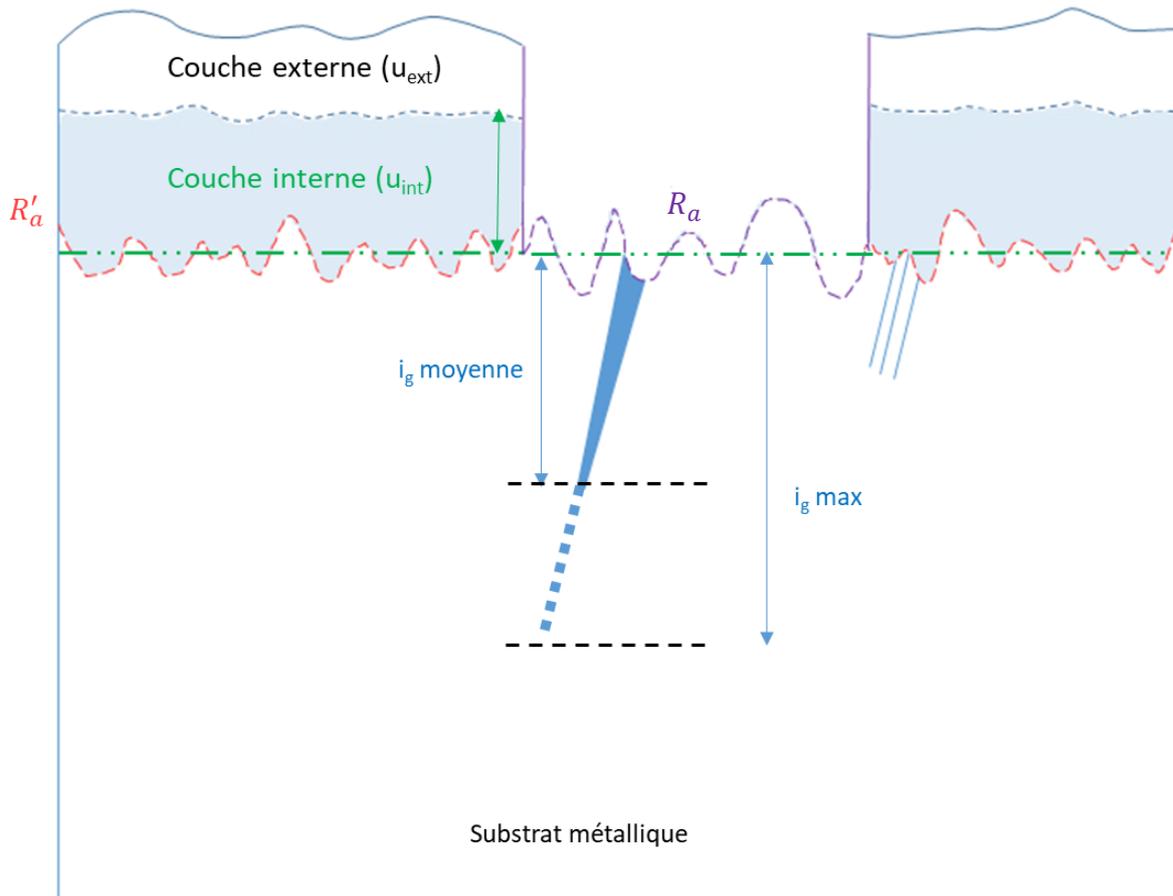


Figure 60 : schéma d'une surface d'analyse par ToF-SIMS avec la rugosité R_a mesurée au fond de cratère.

Pour illustrer la démarche d'analyse d'une surface, nous prenons ici l'exemple d'un profil ToF-SIMS obtenu sur un alliage 600 oxydé à 360°C en milieu primaire hydrogéné. L'identification des interfaces comporte trois étapes :

- 1) La première étape consiste à distinguer les interfaces oxyde/métal et oxyde interne/oxyde externe. Pour identifier l'interface oxyde/métal (pointillés bleus), nous avons choisi le signal de l'ion Ni_2^- , caractéristique du substrat métallique. Lorsque le signal de Ni_2^- atteint son intensité maximale, nous considérons que le substrat métallique est atteint bien que des pénétrations d'oxyde peuvent exister. Le positionnement de l'intensité maximale du signal Ni_2^- correspond donc u' (couche interne moyenne) dans la Figure 59. Pour identifier l'interface oxyde externe/oxyde interne (u_{ext}), le maximum d'intensité du signal FeO^- , caractéristique de l'oxyde de Fer (situé dans la partie externe de la couche d'oxyde), est utilisé. Nous n'utilisons pas le signal NiO_2^- , parce que l'oxyde de Ni peut provenir de la couche externe, mais aussi de la couche interne (présence de spinelles). Afin de définir précisément et systématiquement l'intensité maximale du signal Ni_2^- et FeO^- , nous effectuons un lissage des données brutes

(Figure 61), avec une option de lissage de moyenne glissante : une moyenne calculée sur l'ensemble des n valeurs d'un échantillonnage et calculée tour à tour sur chaque sous-ensemble de N valeurs consécutives ($N \leq n$). Une formule permettant de calculer la moyenne glissante est exprimée comme :

$$x_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} x_{n-k}$$

Ensuite, la tangente de la courbe est calculée en chaque point afin de trouver le temps d'abrasion pour lequel la dérivée de la fonction de l'intensité du signal s'annule. Par exemple, l'intensité maximale des signaux de FeO^- et Ni_2^- se trouvent aux temps d'abrasion de 383 s et 811 s respectivement (courbes rouge et bleue sur la Figure 61). Nous pouvons ensuite obtenir les épaisseurs recherchées à partir de la vitesse d'abrasion (0,11 nm/s), soient ici 42 nm pour la couche d'oxyde externe et 89 nm pour l'épaisseur minimale de la couche interne.

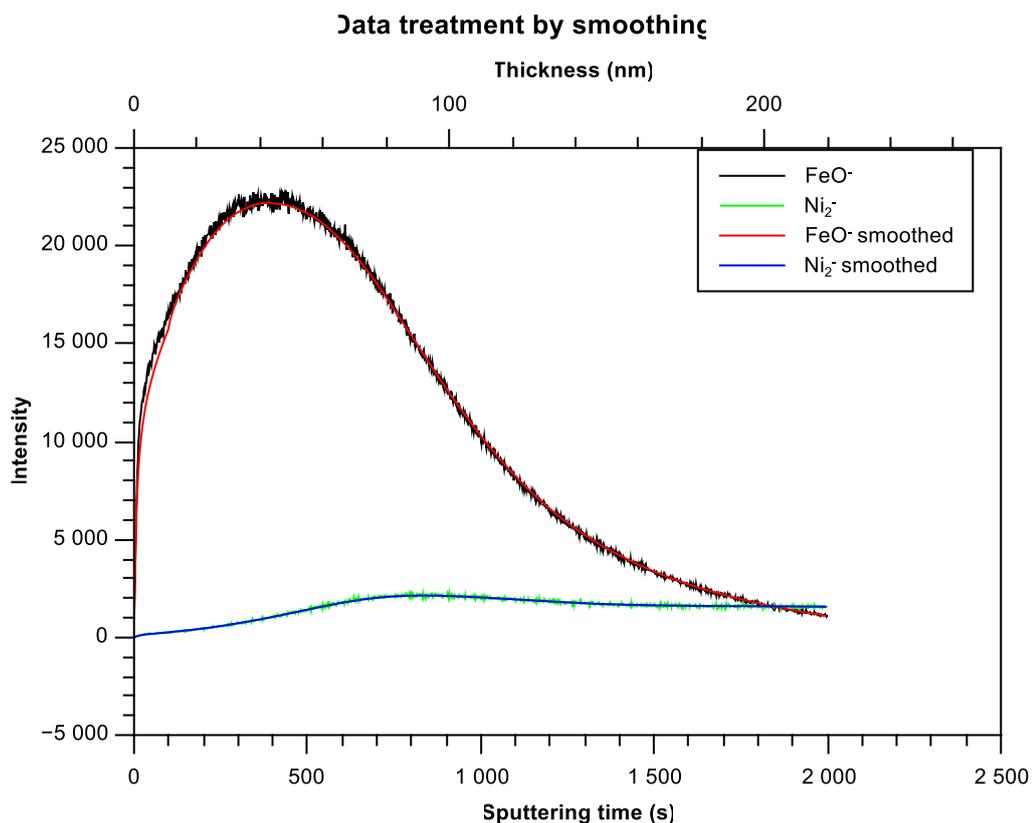


Figure 61 : méthode de lissage d'identification de la zone de la couche d'oxyde externe et du métal pur sur les données ToF-SIMS brutes, données obtenues sur l'échantillon sans contrainte oxydé à 360°C pendant 200 h en milieu primaire hydrogéné.

- 2) La seconde étape est optionnelle. Elle consiste à prendre en compte la rugosité de l'interface M/O si cela est jugé nécessaire. Le positionnement de l'intensité maximum du signal Ni_2^- est

alors interprété comme l'épaisseur de la couche interne moyenne. Nous pouvons observer que le signal Ni_2^- décroît légèrement, Mazenc a conclu que cette évolution du signal Ni_2^- peut traduire la présence conjointe d'une pénétration dans le substrat et d'un enrichissement du nickel à l'interface M/O, comme l'illustre la couche d'oxyde interne sur la Figure 59. La couche interne totale (u) est alors exprimée comme la somme de l'épaisseur de la couche interne moyenne (u_{int}), la rugosité de l'interface M/O (R_a) (Figure 62) sera prise en compte pour juger la partie entrant dans le substrat métallique ($R_a/2$) en prenant une autre hypothèse, si la profondeur d'oxyde intergranulaire $i_g > 2 \times R_a/2$, cette profondeur sera considérée très importante alors que la rugosité de l'interface M/O serait négligée. Au contraire, les mesures de profondeur soient moins fiables si la pénétration d'oxyde est faible.

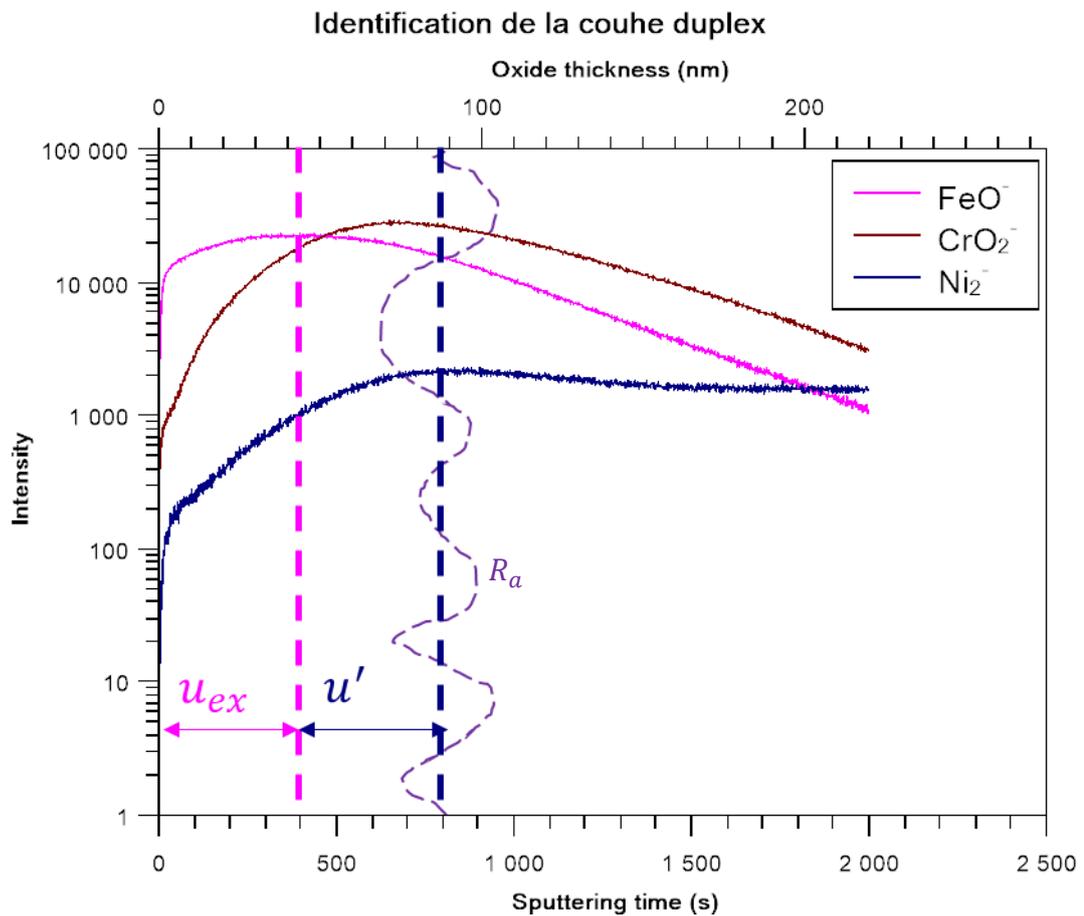


Figure 62 : identification de la couche d'oxyde externe (u_{ext}) et interne (u_{int}) sur les profils ToF-SIMS (l'intensité des signaux sont exprimée en log). Profils obtenus sur l'échantillon (U46) sans contrainte oxydé à 360°C pendant 200 h en milieu primaire hydrogéné.

- 4) La troisième étape consiste à estimer la profondeur d'oxyde intergranulaire. Comme l'oxyde intergranulaire est également riche en chrome, nous suivons le signal du CrO_2^- . La diminution

de la pente de ce signal résulte de l'oxydation intergranulaire, la rugosité interfaciale et la réoxydation du métal décapé dans la chambre d'analyse. La rugosité a été prise en compte dans la deuxième étape. Par contre, il est difficile d'identifier l'effet de la réoxydation. Afin d'identifier éventuellement l'oxydation intergranulaire, le signal CrO_2^- brut est normalisé (ligne bleus dans la Figure 63). Nous estimons qu'après normalisation, que la profondeur maximum des pénétrations intergranulaires correspond à l'asymptote du signal du CrO_2^- (Figure 63). Il est important de remarquer que cette asymptote ne correspond pas à une intensité nulle. Cela est dû à la très forte réactivité du Cr vis-à-vis de l'oxygène résiduel dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS qui entraîne immédiatement une réoxydation de l'interface durant le profilage. Lorsque le temps d'acquisition des profils n'est pas suffisamment long (le signal du CrO_2^- n'atteint pas l'asymptote), nous devons extrapoler les points expérimentaux pour atteindre cette asymptote. Pour cela, la partie de la courbe expérimentale au-delà du pic d'intensité et pour une intensité inférieure à 80% de l'intensité maximale est retenue. La fonction ci-dessous :

$$i = \exp[-a(t - b)] + c$$

avec i : intensité du signal et t : temps d'érosion, permettant d'obtenir cette portion de courbe est identifiée par la méthode des moindres carrés. Ensuite, un critère arbitraire a été choisi afin de déterminer la profondeur des pénétrations d'oxyde. Il correspond à la profondeur à laquelle l'intensité du signal du CrO_2^- est supérieure de 1% à l'intensité de l'asymptote. Nous pouvons obtenir une profondeur d'oxydation intergranulaire maximale ($i_g \max$) représentée dans la Figure 63.

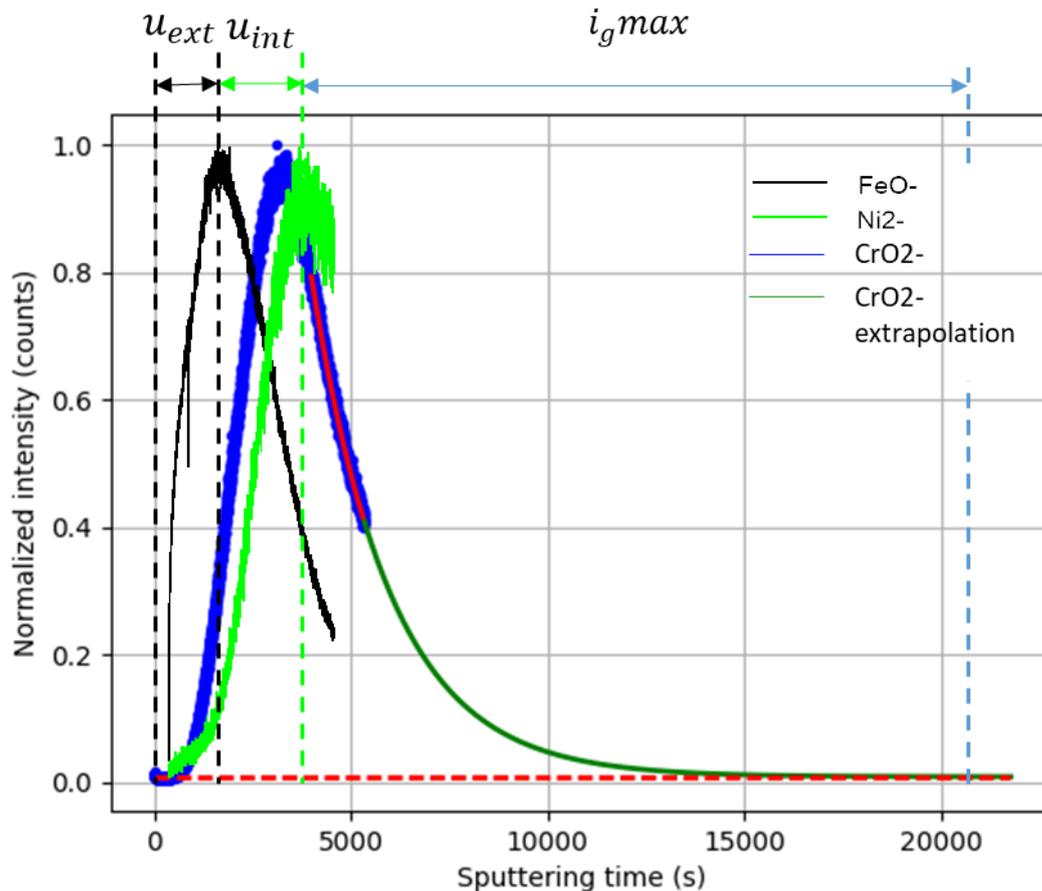


Figure 63 : extrapolation d'un profil ToF-SIMS sur un échantillon B376 (15%) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360 °C pendant 1000 h.

Les dispositifs d'oxydation sous contrainte

Afin de réaliser des expériences de l'oxydation sous contrainte, en température et *in situ* dans la chambre du ToF-SIMS, des dispositifs de mise sous charge ont été spécifiquement développés. Ils permettent à la fois de solliciter un échantillon mécaniquement tout en caractérisant la couche d'oxyde formée par ToF-SIMS. L'encombrement en position d'analyse ToF-SIMS et le besoin d'une bonne conductivité thermique nécessitent des montages et des éprouvettes miniaturisées. Les montages développés au cours de cette étude sont précisés ci-dessous :

Cellule de compression – montage initial

Une cellule de compression en molybdène (Figure 64) a été développée par Lemaître¹²¹. Le principe de cette cellule est de solliciter un échantillon en compression par dilatation thermique différentielle entre le bâti en molybdène et l'échantillon en alliage base nickel. Le bâti en molybdène présente un coefficient de dilatation inférieur à celui du nickel et un module d'élasticité élevé (329 GPa), qui permet

d'éviter une déformation plastique éventuellement rencontrée au cours de l'essai à haute température. Les coefficients de dilatation du molybdène et de l'alliage 600 à température ambiante et à haute température (300°C) sont donnés dans le Tableau 12. La dimension de cette cellule est de 15×16×3 mm³ avec une rainure au centre, dont les dimensions sont compatibles aux dimensions de l'échantillon. Deux cales ont été usinées en molybdène pour assurer le maintien de l'éprouvette dans la rainure¹²². Les dimensions de cette rainure ont été mesurées par profilométrie laser (Figure 65). Néanmoins, les relevés dimensionnels montrent qu'en fond de rainure, les bords arrondis vont être à l'origine de difficultés pour placer parfaitement l'échantillon, ce qui aura des conséquences sur le chargement appliqué à l'éprouvette.

Tableau 12 : coefficients de dilatation thermique de l'alliage 600 et du molybdène.

Matériau	Température °C	Coefficients de dilatation thermique 10 ⁻⁶ /°C
Alliage 600	20	10,4
	300	14,2
Molybdène	20	4,8
	300	5,2

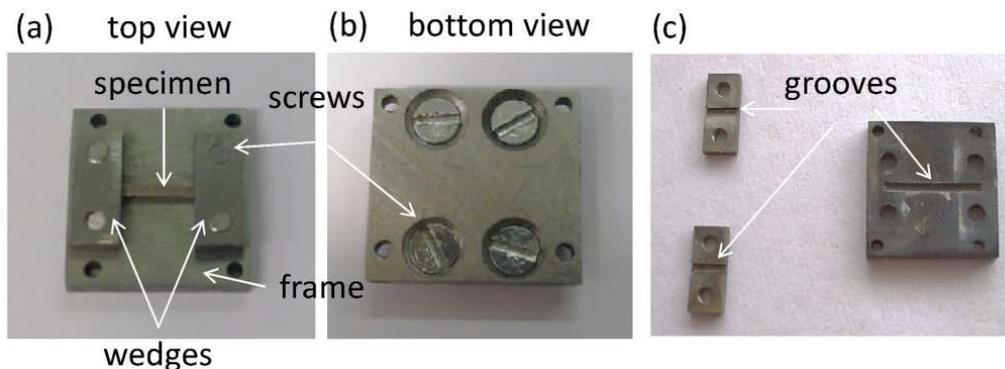


Figure 64 : cellule de compression et cales en molybdène développées par Lemaître¹²¹.

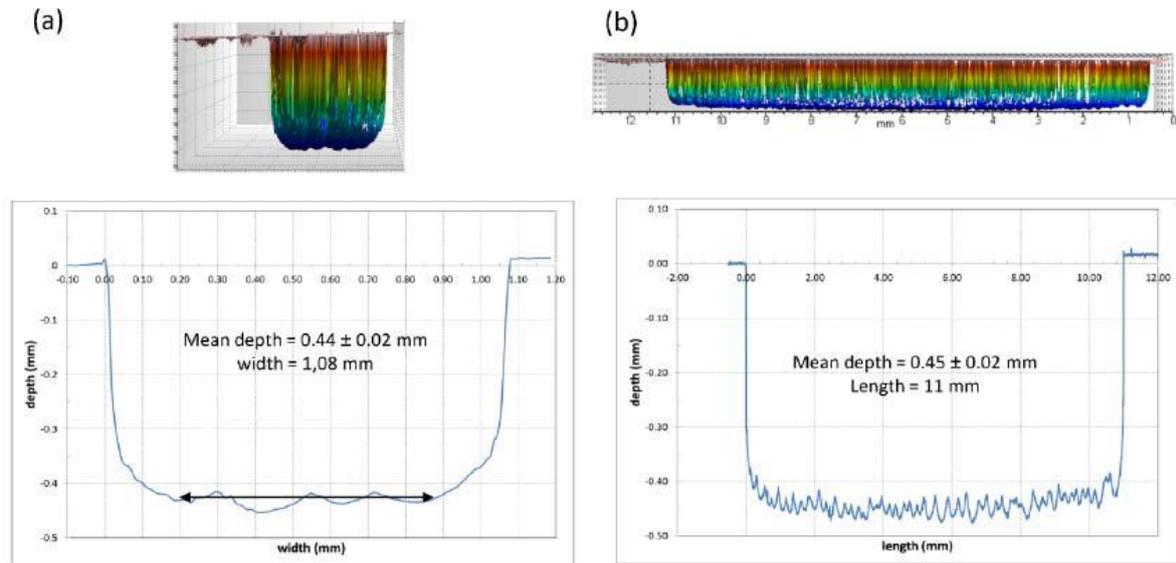


Figure 65 : (a) vue de la largeur et de la profondeur de la rainure ; (b) vue de la longueur et de la profondeur de la rainure.

Cellule de compression améliorée

Nous avons remarqué que l'encastrement d'une barre d'éprouvette monocristalline dans la rainure de la cellule et fixation par des cales peut déformer l'éprouvette pendant le montage à basse température. Afin de minimiser l'écart entre l'éprouvette et le bâti de la cellule de compression (induit par l'imperfection du profil de la rainure du montage initial) et d'éviter de déformer l'échantillon avant l'essai en mettant les cales, une version améliorée de la cellule (Figure 66) a été mise en œuvre. Elle a été fabriquée en Mo et ses dimensions sont identiques à la cellule précédente afin de conserver un niveau de continuité au centre de l'éprouvette à une température de 300°C. La rainure centrale est plus profonde afin d'encastrer complètement l'éprouvette. Deux vis en molybdène ont été ajoutées à chaque extrémité de la rainure pour maintenir l'échantillon. L'avantage de cette nouvelle version est de mieux fixer l'éprouvette dans la rainure et d'éviter la déformation de l'éprouvette avant l'essai d'oxydation. Cependant, le contact entre les vis, le bâti et l'éprouvette est peu amélioré, ce qui ne permet pas de connaître parfaitement le niveau de contrainte à une température donnée. Nous avons donc estimé, au mieux, les contraintes et déformations engendrées par la dilatation thermique différentielle entre éprouvette et bâti, par un calcul par éléments finis.

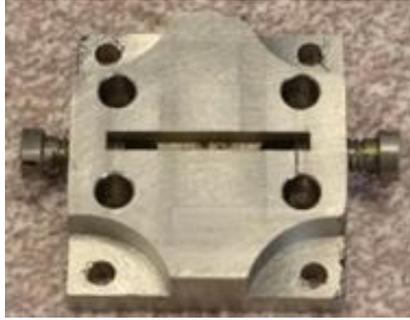


Figure 66 : cellule de mise en compression en molybdène.

■ Maillage

La géométrie des éprouvettes et du montage ainsi que les maillages ont été modélisés en 3D avec le logiciel EDF Salomé_Méca. Le maillage est constitué d'éléments tétraédriques quadratiques à 10 nœuds. Neuf zones ont été raffinées à la surface de l'éprouvette, là (au centre de l'éprouvette) où sont réalisées les analyses au ToF-SIMS (200 μm x 200 μm) afin de corrélérer précisément contrainte et cinétique d'oxydation (Figure 67a).

■ Lois de comportement

Une loi de comportement élasto-plastique à écrouissage isotrope non linéaire a été utilisée dans Code_Aster. Les essais d'oxydation *in situ* ont été réalisés à 300°C. Or, Seules les courbes de traction à 20°C et 350°C étant connues, nous avons extrapolé les comportements mécaniques connus pour simuler les essais aux températures de 300°C, 325°C et 360°C.

■ Conditions aux limites imposées

Les conditions aux limites ont été imposées sur les deux vis comme le montre la Figure 67b. L'affectation de la température (300°C) est également illustrée sur la Figure 68.

■ Contrainte et déformation obtenues

Dans notre approche, le glissement entre l'éprouvette et le bâti est exclu. Le frottement et le contact n'ont donc pas été pris en compte dans ce calcul. La contrainte et la déformation sont extraites *via* les options SIEQ_NOEU et EPEQ_NOEU de l'opérateur CALC_CHAMP.

Pour le calcul sur le montage amélioré, la contrainte et la déformation sont également calculées par les options SIEQ_NOEU et EPEQ_NOEU de l'opérateur CALC_CHAMP (Figure 69). Les résultats montrent qu'une contrainte de compression d'environ -600 MPa peut être atteinte lors de l'essai d'oxydation en montant la température à 300°C. L'extraction des données dans les zones dédiées aux analyses ToF-SIMS (Figure 70) a montré que les champs de contrainte et de déformation sont assez homogènes dans les zones d'analyse au ToF-SIMS.

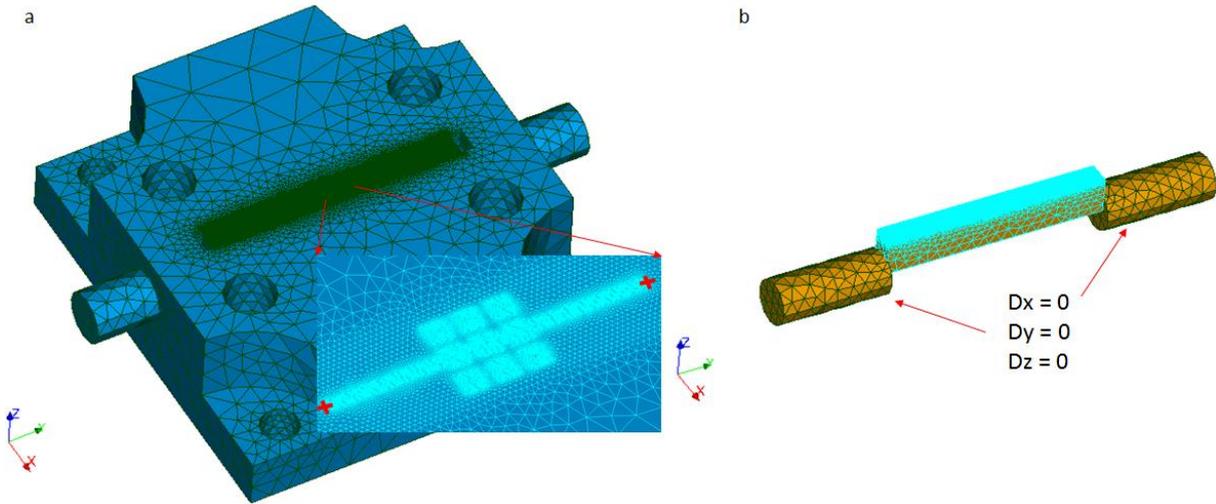


Figure 67 : (a) maillage tétraédrique de l'échantillon et de la cellule avec un raffinement au centre de l'éprouvette; (b) conditions aux limites imposées sur le système.

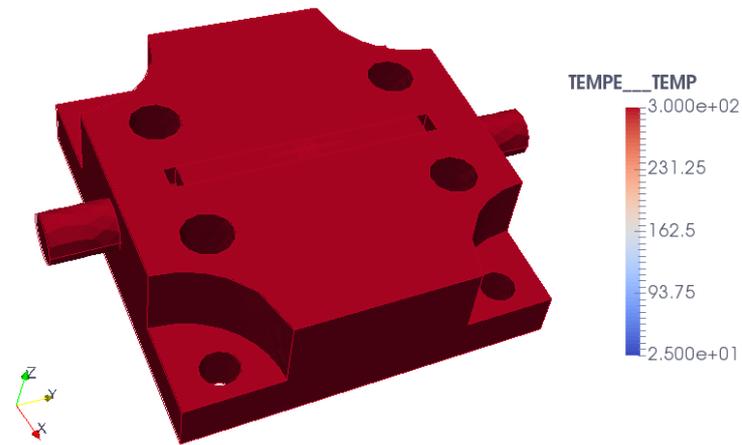


Figure 68 : affectation de la température de 300°C sur le modèle.

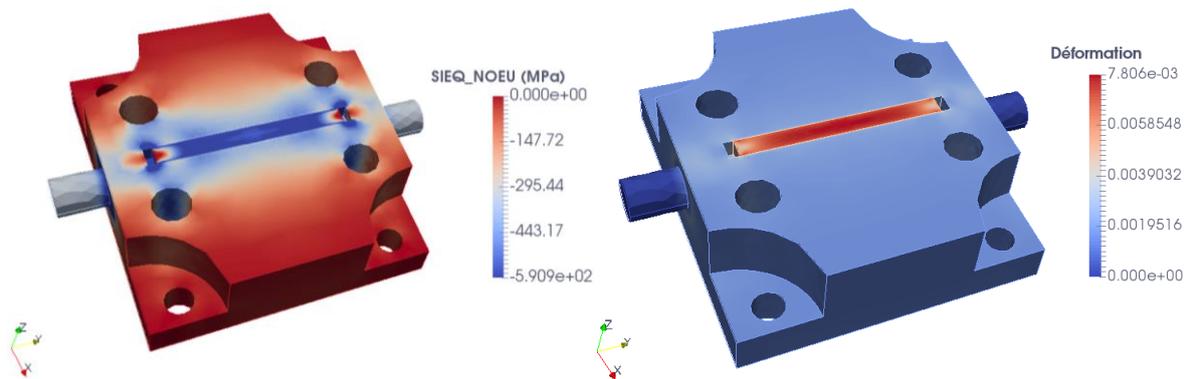


Figure 69 : champs de contrainte (SIEQ_NOEU) et de déformation (EPEQ_NOEU) sur l'ensemble du modèle à 300°C.

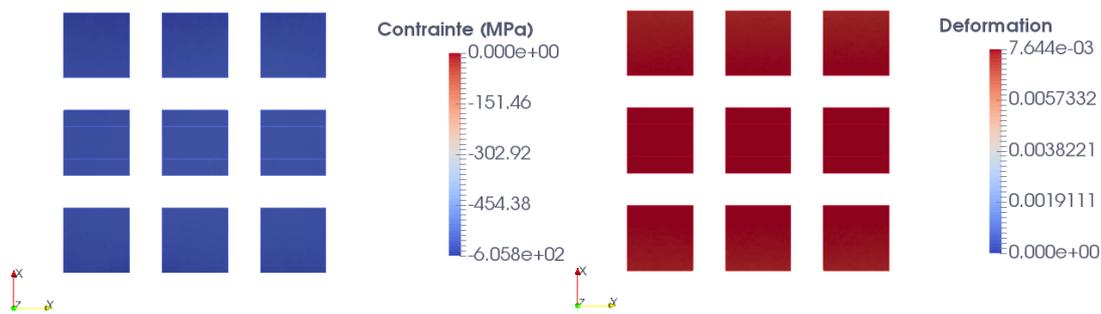


Figure 70 : champs de contrainte (SIEQ_NOEU) et de déformation (EPEQ_NOEU) dans les zones dédiées aux analyses par ToF-SIMS.

C-Ring miniaturisé

Un autre système de chargement a été mis en place pour l'étude d'oxydation *in situ* dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Les éprouvettes de type C-Ring sont prélevées directement dans les tubes repérés RND-M-U-46 et RND-M-U-581. Le diamètre d'un C-Ring classique est environ de 22 mm (U46) et 19 mm (U581) pour une épaisseur d'environ 1,1 mm. Ce type de C-Ring est souvent utilisé pour les essais à la CSC après application d'un serrage. Une fois chargé, la surface externe à l'apex du C-Ring est en tension alors que la surface interne est en compression. Cependant, certaines zones de l'éprouvette sont non-sollicitées. L'amplitude du serrage est contrôlée par une mesure laser, sur le changement de diamètre du C-Ring.

L'utilisation d'un C-Ring permet d'étudier à la fois l'influence de différents champs mécaniques (compression, tension et sans contrainte) sur la cinétique d'oxydation, mais également de plus facilement contrôler la sollicitation mécanique que *via* la cellule de compression. D'autre part, nous pouvons tester le même type d'échantillon dans un milieu gazeux (chambre d'analyse du ToF-SIMS à faible pression d'oxygène) et dans un milieu primaire, afin de comparer les oxydes formés dans ces conditions.

Pour réaliser un essai dans le ToF-SIMS, un C-Ring est pré-chargé à la température ambiante puis oxydé à haute température sur la platine chauffante du ToF-SIMS (Figure 71). L'analyse est effectuée dans des zones présentant des champs mécaniques différents sur la tranche de l'éprouvette.

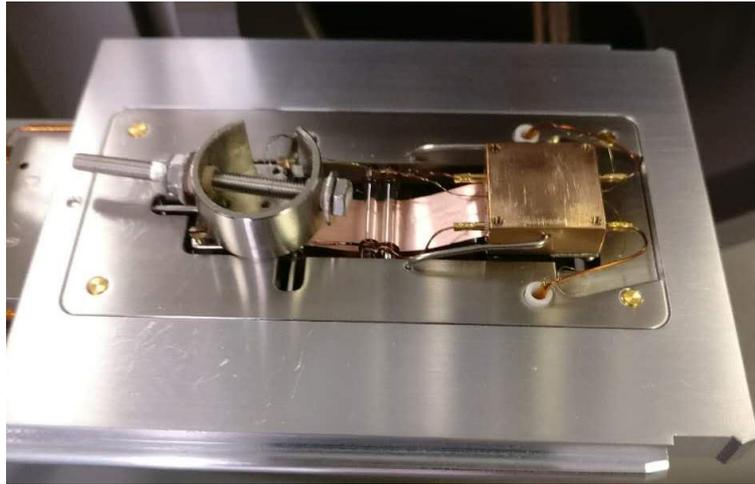


Figure 71 : C-Ring normal sur la platine chauffante de ToF-SIMS.

Cependant, les C-Ring classiques ne peuvent être utilisés pour des essais *in situ* dans le ToF-SIMS. En effet, ces éprouvettes sont trop grandes pour qu'une bonne conduction thermique entre la platine chauffante et l'échantillon puisse être assurée. De plus, les analyses se font sur la tranche des éprouvettes dont l'épaisseur est trop faible pour permettre un suivi satisfaisant de la cinétique d'oxydation par ToF-SIMS. C'est pourquoi deux autres géométries d'éprouvettes C-Ring ont été utilisées. Dans un premier temps, des C-Rings classiques ont été coupés afin de réduire leur largeur à 3 mm, et positionnés dans un support en acier inoxydable qui permet de transmettre au mieux la chaleur. (Figure 72b). Puis, des C-Rings miniaturisés (ou mini-C-Rings) ont été usinés. Le diamètre externe du C-Ring miniaturisé est de 15 mm, l'épaisseur de la tranche est de 1,4 mm et la largeur est de 5 mm. La majorité des résultats a été obtenue avec des C-Rings miniaturisés car ce sont eux qui ont permis la meilleure maîtrise du serrage et de la température.



Figure 72 : différentes géométrie de C-Rings (a) C-Ring normal ; (b) C-Ring coupé ; (c) C-Ring miniaturisé.

Pour décrire les surfaces des C-Rings dans les parties suivantes, une définition de leurs surfaces est illustrée dans la Figure 73. Les analyses par ToF-SIMS sont effectuées sur la tranche de l'éprouvette dont la surface est préalablement polie. Le chargement mécanique évolue le long de cette surface, à la fois dans sa largeur (entre les surface externe et interne) et le long de sa circonférence. La zone de l'apex correspond à la zone de chargement mécanique maximale, zone en tension en surface externe du C-Ring et en compression en surface interne. Les zones appelées « branches » sont des

zones non chargées mécaniquement.

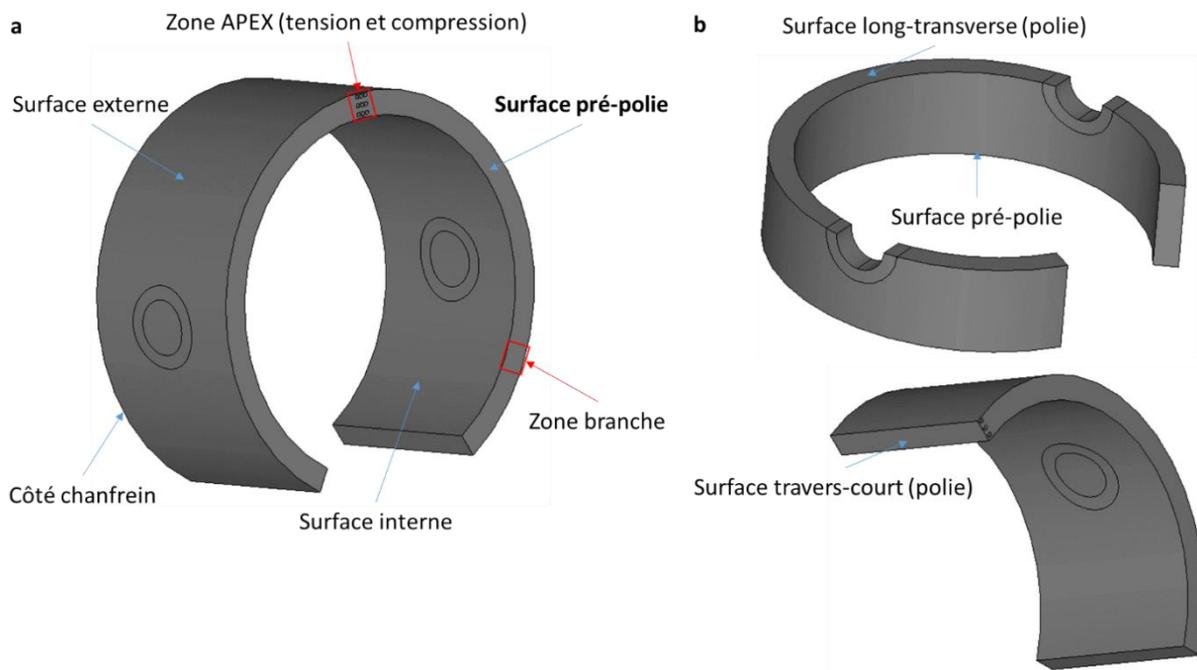


Figure 73 : définition des surfaces analysées des C-Rings.

Des calculs éléments finis ont été réalisés afin d'estimer les champs de déformation et de contrainte sur la tranche des C-Rings.

La création du maillage et l'application de la loi de comportement sont effectuées de la même manière que celle décrite pour la cellule de compression. Dans le calcul suivant, nous avons utilisé les caractéristiques mécaniques de l'alliage 600 (T265) à 350°C

■ Conditions aux limites

Le C-Ring est chargé à partir d'un serrage de la vis suivant la direction Y, l'action des vis est modélisée en introduisant un déplacement en Y ($depl_L$: déplacement imposé à gauche et $depl_R$: déplacement imposé à droite). Les déplacements sont imposés aux volumes (les volumes avec les nœuds jaunes dans la Figure 74). Dans la pratique, nous avons serré le C-Ring, puis mesuré le changement du diamètre par laser, qui correspond à la somme de $depl_L$ et $depl_R$. Ces valeurs de déplacement sont donc entrées dans le calcul d'après la mesure par laser.

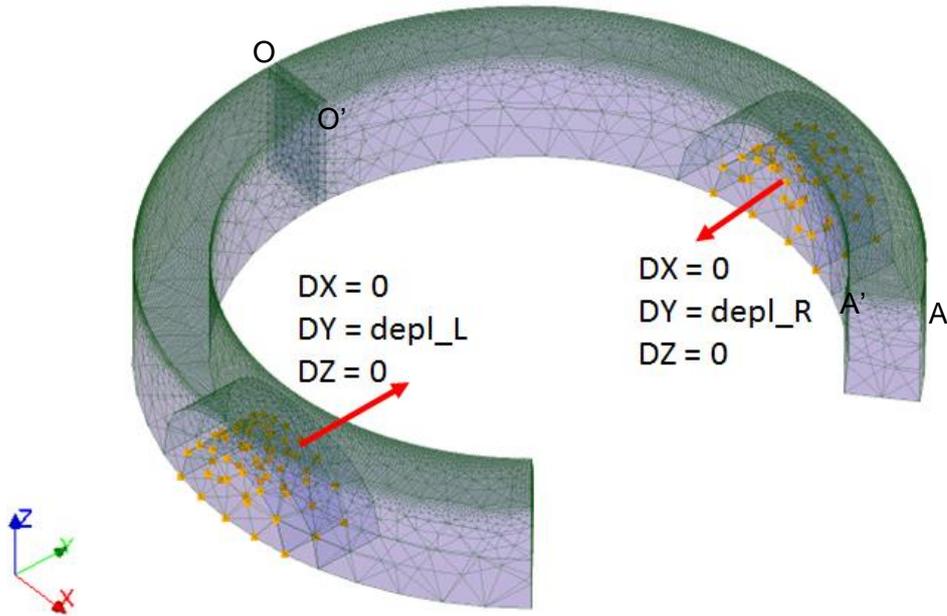


Figure 74 : conditions aux limites imposées sur un demi-mini-C-Ring.

■ Contrainte et déformation simulées après serrage à température ambiante

Nous avons vérifié dans un premier temps les déplacements imposés sur le C-Ring à la température ambiante. La Figure 75 ci-dessous montre un serrage de $depl_L = 0,07$ mm et $depl_R = -0,07$ mm, ce qui correspond à une mesure de 0,14 mm par laser (diamètre avant l'essai).

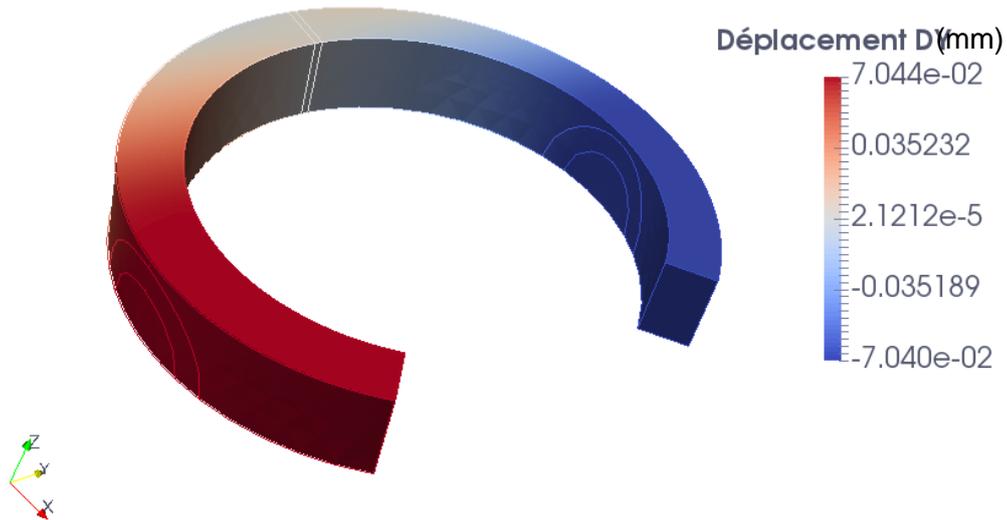


Figure 75 : déplacement imposé sur un demi-mini-C-Ring.

Le déplacement de serrage dans cet exemple a été choisi pour atteindre le niveau de contrainte (contrainte principale maximale) le plus proche de la limite d'élasticité de ce matériau (RND-M-T-265) à la température ambiante (276 MPa). La Figure 76 illustre le champ de contrainte et de déformation

calculé. Les zones de contrainte et de déformation maximales se situent à l'apex ainsi qu'au voisinage des vis. Pour ces dernières zones, ceci est probablement dû à la façon d'imposer le déplacement dans le calcul. L'application d'un chargement de façon ponctuelle peut être la voie d'amélioration du calcul. La Figure 76 présente l'évolution de la contrainte en surface externe depuis l'apex jusqu'à la branche. Nous pouvons remarquer que l'éprouvette est déformée plastiquement au voisinage de l'apex ($\sigma \approx 276 \text{ MPa}$ - zone rouge) puis il existe un domaine de déformation élastique ($\sigma < 276 \text{ MPa}$ - zone bleu). Enfin, l'éprouvette n'est plus chargée mécaniquement au niveau des branches.

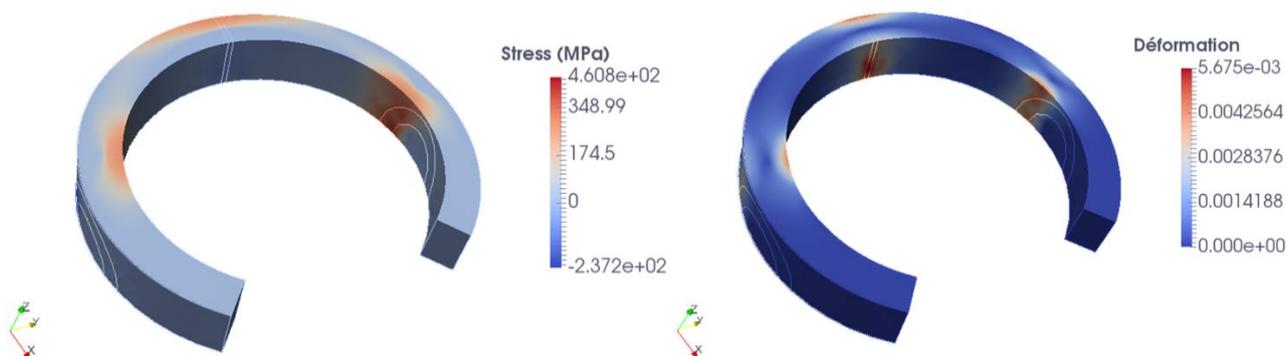


Figure 76 : champ de contrainte principale (a) et de déformation principale (b) simulées.

■ Montée en température et relaxation à 360°C

Le chargement mécanique illustré précédemment correspond au chargement mécanique à température ambiante. Les essais d'oxydation étant réalisés en température (typiquement 300°C), il est nécessaire de corriger le niveau de contrainte. La relaxation anisotherme due à la montée en température est donc prise en compte. Cet effet a été mentionné par J. Caballero¹¹ pour des échantillons de type C-Ring ouvert (OCR), dont la relaxation entre 20°C et 360°C peut atteindre 20%.

Dans notre modèle, la vis de serrage est en acier inoxydable austénitique AISI 316L. Ce matériau a un coefficient de dilatation linéaire un peu supérieur à celui des alliages de nickel. La dilatation différentielle entre acier inoxydable et alliage 600 a donc été prise en compte en ajustant le déplacement imposé à haute température.

La déformation thermique ε de la vis d'acier inoxydable est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L} = \alpha \times \Delta T$$

avec α : coefficient de dilatation thermique linéaire de l'acier inoxydable ($18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)

Δl : allongement de la vis

L : longueur de la vis

$$\Delta T : T_{\text{essai}} - T_{\text{ambiante}}$$

Les champs de contrainte et de déformation du C-ring sont ensuite calculés en utilisant comme condition aux limites le déplacement imposé par la dilatation thermique du boulon $\Delta l'$.

Ce déplacement $\Delta l'$ est égal à :

$$\Delta l' = |\text{depl_L}| + |\text{depl_R}| - \Delta l$$

La Figure 77 montre l'évolution de la contrainte le long de la surface externe (la partie OA sur la Figure 74) et de la surface interne (O'A' sur la Figure 74) calculée à 20°C et à 360°C. Le déplacement total imposé par le serrage à la température ambiante est égal à 2 mm ($|\text{depl_L}| = |\text{depl_R}| = 1$). La longueur de la vis est 4 mm. Le calcul montre qu'il y a une diminution de la contrainte de 16% lorsque la température augmente.

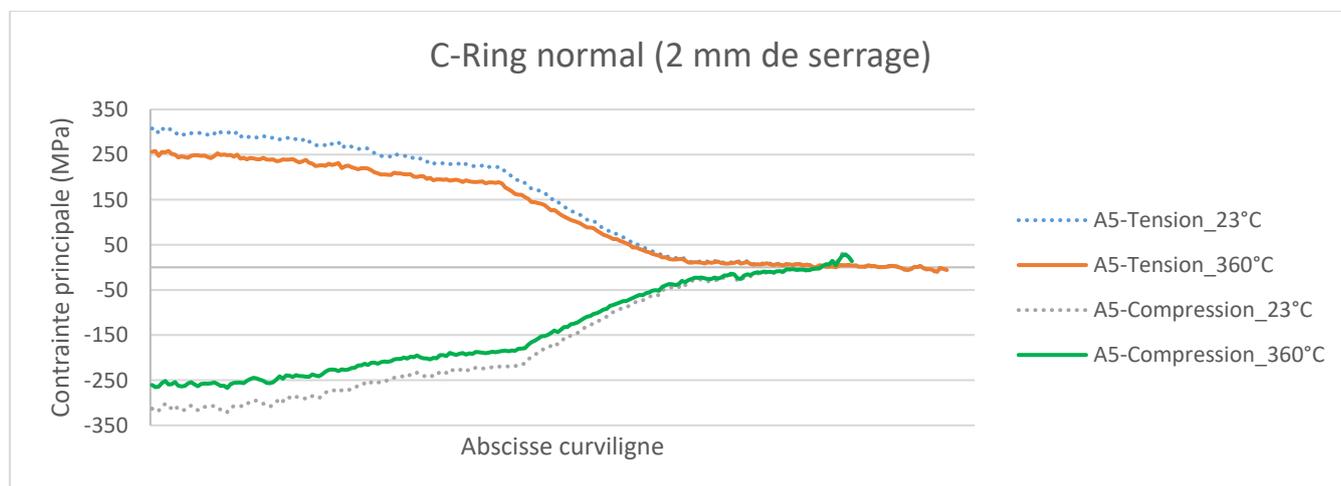


Figure 77 : évolution de la contrainte sur les surfaces externe (rouge) et interne (vert) à température ambiante et à 360°C.

Montage en flexion à 4 points

Un dernier montage (Figure 78) a été mis au point pour étudier l'oxydation sous pression d'oxygène dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Ce montage de flexion à 4 points a été spécifiquement utilisé pour des éprouvettes en alliage 718. L'intérêt de ce matériau est sa limite d'élasticité élevée qui permet d'étudier l'effet de niveaux de contrainte élevés tout en restant dans le domaine élastique.

Le montage et les vis ont été usinés dans l'alliage 690. Les dimensions sont 1,5 x 1,6 cm² de manière à ce que le montage puisse être adapté sur la platine chauffante du ToF-SIMS. Les éprouvettes sont en forme de plaquettes avec les dimensions suivantes : 1 mm d'épaisseur, 17 mm de longueur et 5 mm de largeur. Après le prélèvement, la géométrie des éprouvettes est vérifiée par profilométrie et révèle une faible courbure de la surface (16 µm). Le serrage des éprouvettes sur le montage de flexion est contrôlé par une clé dynamométrique. La force maximale ($F_{MAX} = 20 \text{ cN} \cdot \text{cm}$) à appliquer sur l'éprouvette en alliage 718 pour ne pas dépasser la limite d'élasticité a été identifiée ultérieurement.



Figure 78 : montage de flexion 4 points en alliage 690 et éprouvette en alliage 718 mise sous contrainte sur le montage.

Comme pour les autres géométries d'éprouvettes, des calculs par éléments finis ont été réalisés pour estimer les contraintes imposées au cours de l'essai. La création du maillage d'une demi-éprouvette et l'application de la loi de comportement sont effectuées de la même manière que celle décrite précédemment.

Les conditions aux limites ont été imposées comme indiqué sur la Figure 79. Pour différentes éprouvettes, nous avons besoin de connaître l'épaisseur de l'éprouvette et le déplacement imposé (dy). dy est imposé au centre du trou de l'éprouvette. Expérimentalement, dy est obtenu par la mesure de la courbure suivant l'axe x sur toute la longueur de l'éprouvette. La mesure est effectuée par profilométrie. Par exemple, pour une éprouvette en alliage 600 (RND-M-D-726) d'épaisseur 1 mm, utilisée lors de la mise au point, un déplacement de 1,4 mm conduit à une contrainte de 580 MPa au

centre de l'éprouvette, dans la zone en tension. Le champ de contrainte est supposé homogène à l'échelle d'un cratère ToF-SIMS de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

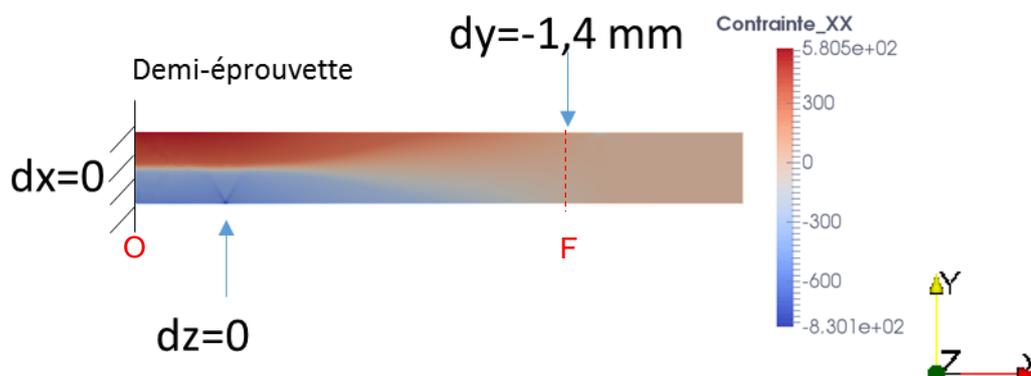


Figure 79 : exemple de champ de contrainte calculé à 360°C par éléments finis avec Salomé-Méca sur une-demi éprouvette de l'alliage 600 (RND-M-D-726).

II.2.2. Essai en milieu primaire

Les essais d'oxydation en milieu primaire ont été effectués dans deux installations différentes : une boucle à recirculation en acier inoxydable pour des essais d'oxydation de longues durées et une boucle en alliage de titane (boucle Titane) pour des essais d'oxydation relativement courts (de 1 min à 100 h).

Les oxydations de longue durée (entre 200 h et 4000 h) sont effectuées dans la boucle en acier inoxydable appelée ACACIA (**A**morçage de la **C**orrosion en milieu prim**A**ire **C**irculant, d'**a**ciers **I**noxydables et d'**A**lliances base nickel) du département MMC d'EDF R&D (Figure 80). L'installation se compose de deux parties : basse pression (BP) et haute pression (HP). Le circuit basse pression a pour principale fonction d'homogénéiser le milieu et la température du circuit haute pression de fonctionnement peut atteindre 360°C pour une pression de service de 195 bars.

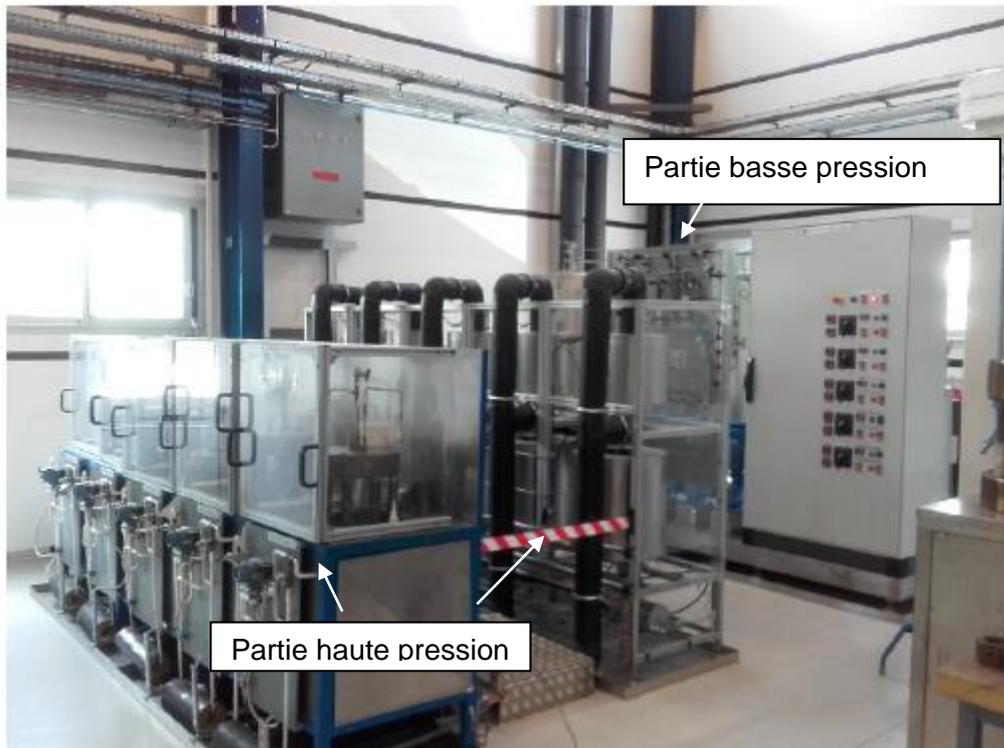


Figure 80 : boucle à recirculation ACACIA du département MMC d'EDF R&D.

Tous les essais d'oxydation dans la boucle ACACIA ont été réalisés à 360°C, avec 1100 ppm de bore et 2 ppm de lithium, la teneur d'hydrogène dissous est 20 mL/kg d'eau.

Une autre boucle, la boucle Titane, a été utilisée pour des essais d'oxydation de plus courte durée (100 h). La boucle Titane (Figure 81) est un autoclave à recirculation en titane permettant de reproduire les conditions chimiques et thermiques du milieu primaire des centrales REP mais avec débit faible : 10 L/h contre 150 L/h pour la boucle ACACIA. La boucle est associée à un micro-autoclave (volume de 5 mL), qui permet de réaliser des essais d'oxydation de courte durée tout en minimisant les phénomènes de redéposition. Les échantillons sont introduits dans le micro-autoclave avec un porte-échantillon et la chambre d'oxydation est chauffée sous argon. Le petit volume de l'autoclave permet des transitions rapides entre l'eau de la boucle et le gaz inerte en minimisant les variations de température.

Pour les essais réalisés en boucle, l'analyse des couches d'oxyde est effectuée ex situ, à l'issue de l'essai, par ToF-SIMS ou par microscopie électronique à balayage. Nous présentons ici les différents types d'éprouvette utilisées. L'estimation des niveaux de contrainte imposés au cours des essais a été réalisée par calculs par éléments finis de la même manière que présenté précédemment.

Les dispositifs d'oxydation sous contrainte

Eprouvettes C-Ring

Des éprouvettes C-Ring (RND-M-U-46), de taille habituelle (22 mm de diamètre), ont été testés en milieu primaire hydrogéné dans la boucle ACACIA. Les niveaux de contrainte et les durées d'essai sont donnés dans le Tableau 13. Ils ont été calculés par éléments finis.

Tableau 13 : niveaux de contrainte imposés aux C-Rings prélevés dans l'alliage 600 repéré RND-M-U-46 pour les essais en milieu primaire à 360°C. Les contraintes (σ_I), déformations et limites d'élasticité (R_p) sont celles calculées à 360°C.

Montage	Eprouvette (Matériau)		Zone calculée	Température (°C)	Durée (h)	Contrainte principale maximale σ_I (MPa)	σ_I / R_p	Déformation principale maximale	
C-Ring Normal	A600 (U46)	CR-N-A7	APEX tension	20	200	412	1,21	0,025	
				360		335	1,10	0,021	
		CR-N-A8		20		412	1,21	0,025	
				360		335	1,10	0,021	
		CR-N-A9		APEX tension	20	1000	412	1,21	0,025
					360		335	1,10	0,021
		CR-N-A10			20		412	1,21	0,025
					360		335	1,10	0,021
		CR-N-A11			2000	20	412	1,21	0,025
						360	335	1,10	0,021
		CR-N-A12				20	412	1,21	0,025
						360	335	1,10	0,021
		CR-N-A13		4000	20	412	1,21	0,025	
					360	335	1,10	0,021	
		CR-N-A14			20	412	1,21	0,025	
					360	335	1,10	0,021	
CR-N-A15	6000	20	412	1,21	0,025				
		360	335	1,10	0,021				
CR-N-A16		20	412	1,21	0,025				
		360	335	1,10	0,021				

Eprouvettes de flexion à 4 points :



Figure 81 : micro-autoclave installé sur la boucle Titane du département MMC d'EDF R&D.

Des éprouvettes de flexion 4 points ont été utilisées pour les essais réalisées dans la boucle Titane. Le porte-échantillon est une cellule de flexion à 4 points (Figure 82) usinée en Zircaloy et pré-oxydée à 500°C pendant 100 h pour éviter tout couplage électrochimique. Les vis sont usinées en alliage 690. Le serrage des vis est contrôlé par un tournevis dynamométrique. La courbure de l'éprouvette est ensuite mesurée par profilométrie afin de calculer les niveaux de contrainte imposés à l'éprouvette.



Figure 82 : montage de flexion 4 points pour essai en milieu primaire dans le micro-autoclave de la boucle Titane.

Deux types de matériau ont été testés : l'alliage 600 (RND-M-D726) et l'alliage 718 (RND-M-B-411). La géométrie des éprouvettes est identique à celle utilisée dans l'étude de l'oxydation sous pression d'oxygène d'éprouvettes sollicitées par flexion à 4 points. L'oxydation a été testée à la température de 325 °C pendant 100 h avec la teneur en hydrogène dissous de 10 mL/kg d'eau. Les niveaux de contrainte imposés sur les éprouvettes sont donnés dans le

Tableau 14.

Tableau 14 : niveaux de contrainte imposés sur l'alliage 600 (RND-M-D-726) et l'alliage 718 (RND-M-B-411) pour les essais en milieu primaire à 325°C pendant 100 h.

Montage	Eprouvette (Matériau)		Zone calculée	Contrainte principale maximale σ_1 (MPa)	σ_1 / R_p	Déformation principale maximale
Plaquette	A600 (D726) polycristal	D726-1	APEX tension	513	1,79	0,04
		D726-2		421	1,47	0,015
		D726-3		286	1	0,009
Plaquette	A718 (B411) polycristal	B411-1	APEX tension	1542	1,47	0,04
		B411-2		1356	1,29	0,004
		B411-3		1100	1,05	-
		B411-8		614	0,59	-
		B411-9		495	0,47	-
		B411-10		0	0	-
		B411-11		725	0,69	-
		B411-12		706	0,67	-
		B411-14		965	0,92	-
		B411-15		774	0,74	-
		B411-16		746	0,71	-
B411-17	909	0,87	-			
B411-18	1144	1,09	-			

Eprouvettes de traction pré-déformées :

Enfin, des essais d'oxydation ont été réalisés sur des éprouvettes plates en alliage 600 (RND-M-B-376) pré-déformées (Tableau 15) par traction uniaxiale à température ambiante. Les essais d'oxydation ont été effectués à 290°C et 360°C pendant 1000 h dans la boucle ACACIA en milieu primaire simulé avec une teneur en hydrogène dissous de 20 mL/Kg d'eau, pour 1100 ppm de bore et 2 ppm de lithium.

Tableau 15 : pré-écrouissage des éprouvettes plates.

Repère éprouvette	Déformation plastique (%)
1839-44	0,0
1839-39	5,0
1839-40	9,9
1839-41	14,9
1839-42	20,0
1839-43	30,2

II.2.3. Préparation des surfaces

Après avoir présenté les protocoles, les dispositifs et les installations d'oxydation dans différents milieux, nous détaillerons ici la dernière étape de la préparation avant l'oxydation : le polissage.

Préparation des éprouvettes monocristallines

Le premier type d'échantillon est le monocristal d'alliage 600. Il a été découpé à la scie à fil pour

obtenir une largeur de 1 mm. La longueur et l'épaisseur de l'échantillon valent respectivement 10 mm et 1,6 mm à l'état initial. L'échantillon est ensuite fixé dans un bâti de polissage (Figure 83). Le polissage commence avec des papiers abrasifs et les dernières étapes sont réalisées à l'aide de pâte diamantée jusqu'au 1/10 μm . Enfin, une finition OP-S a été réalisée pour enlever la couche d'écrouissage introduite par les polissages mécaniques. Tous les polissages ont été réalisés à l'aide d'une polisseuse automatique. Entre chaque étape de polissage, l'échantillon a été nettoyé dans la Lavamin. Les paramètres essentiels de chaque étape sont présentés dans le Tableau 16.

Afin de vérifier la qualité de polissage OP-S, la surface de l'échantillon est observée au MEB en mode de contraste de canalisation des électrons. La Figure 84 représente une surface avec un faible d'écrouissage après la finition OP-S.



Figure 83 : montage de polissage d'une poutre de monocristallin de l'alliage 600.

Cette gamme de polissage a été également appliquée pour le polissage des plaquettes d'alliage 600 (RND-M-D-726) et d'alliage de 718 (RND-M-B-411) polycristallins.

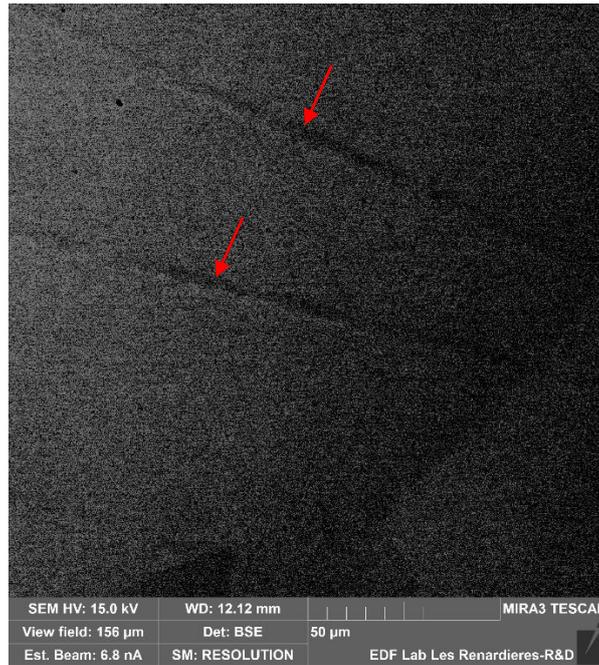


Figure 84 : surface d'un monocristal de l'alliage 600 après polissage OP-S : présence d'un faible écrouissage (flèches rouges).

Tableau 16 : paramètres des étapes de polissage.

Etape	Type d'abrasif	Type de drap	Force (N)	Temps (min)
1	Papier SiC #2000	SiC	10	4
2	Papier SiC #4000	SiC	10	4
3	Pâte diamantée 6 µm	MD-dur	10	7
4	Pâte diamantée 3 µm	MD-dur	10	4
5	Pâte diamantée 1 µm	MD-dur	10	10
6	Pâte diamantée 1/4 µm	NAP	10	8
7	Pâte diamantée 1/10 µm	NAP	10	10
8	OP-S/OP-U	NAP	10	120

Préparation des éprouvettes de type C-Rings

Deux types de C-Rings ont été utilisés : les C-Rings normaux prélevés dans les tubes en alliage 600 et les mini C-Rings prélevés dans la tôle en alliage 600 SA RND-M-T-265. Le principe du polissage est le même pour deux types de C-Rings : ils sont collés sur un enrobage blanc (100 % résine) à l'aide d'un adhésif double face (Figure 85) puis polis mécaniquement selon la gamme décrite dans le Tableau 16. L'état de surface après polissage OP-S est représenté sur la Figure 86, observé par microscopie optique. Nous avons observé que la surface est plus ou moins creusée dans les différents grains. En pratique, nous avons utilisé OP-U, une solution moins agressive par rapport OP-S, pour minimiser la rugosité de surface introduite par la finition mécano-chimique pour le polissage des C-Rings. Cette procédure de polissage a été également appliquée pour les autres types

échantillons : les éprouvettes de flexion et les éprouvettes de pré-déformées par traction.



Figure 85 : polissage des C-Rings (a) C-Ring normal, (b) C-Ring miniaturisé.

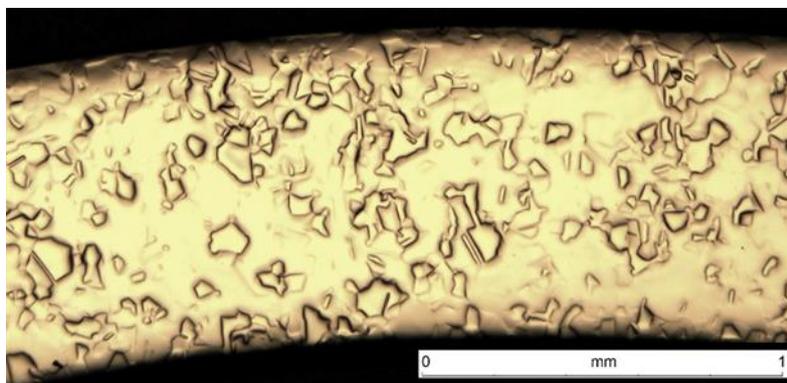


Figure 86 : état de surface à l'APEX d'un C-Ring après finition OP-S.

CHAPITRE III. RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION

III.1. Oxydation sous pression d'O₂

Les essais d'oxydation sous pression d'oxygène ont été réalisés dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Trois dispositifs ont été utilisés : la cellule de compression en Mo, les C-Rings et le système en flexion quatre points. Le protocole d'oxydation *in situ* pour ces trois systèmes a été présenté dans la partie II.2.1.1. Après oxydation, la nature et la composition des couches d'oxyde ont été caractérisées par ToF-SIMS. Nous allons étudier l'effet d'une contrainte appliquée inférieure à la limite d'élasticité, c'est-à-dire sans déformation plastique.

III.1.1. Oxydation de surface

III.1.1.1. Oxydation sous contrainte

Oxydation de surface de l'alliage 600 monocristallin

La cellule de compression en Mo a été utilisée pour l'oxydation d'un alliage 600 monocristallin à 300°C sous la pression d'oxygène de 1×10^{-6} mbar. La surface de l'échantillon repéré T-180207 a été polie miroir suivant le protocole décrit précédemment. Après introduction dans le montage de compression, l'échantillon a été observé au MEB (Figure 87) afin de confirmer l'absence de bandes de déformation plastique émergeant en surface. Deux croix en Pt/C (Figure 87) ont été déposées sur l'éprouvette afin de détecter après essai toute éventuelle déformation plastique. Enfin, l'éprouvette a été oxydée dans la chambre du ToF-SIMS suivant le protocole d'oxydation *in situ* (cf. II.2.1.1).

Les profils ToF-SIMS ont été obtenus après 1 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min et 180 min d'oxydation. La Figure 88 montre les zones (cratères) analysées. Le profil obtenu à 0 min d'oxydation montre qu'il existe une couche ultra-mince (0,3 nm d'épaisseur) à l'issue de la finition finale de surface (décapage sous vide), avant d'introduire la pression d'oxygène. Ceci résulte du dégazage de l'oxygène piégé dans le substrat qui forme une couche ultra-mince en début d'essai à haute température. Cette couche ultra-mince a déjà été mise en évidence par Voyshnis⁴². Le profil (Figure 89) obtenu après 1 min d'oxydation révèle une couche externe riche en fer et nickel (zone grise). Cette couche externe est probablement discontinue. La zone bleue correspond à la couche interne déterminée par la méthode présentée dans la partie II.2.1.1. Cette couche interne est un oxyde riche en chrome composée d'oxyde de fer et d'oxyde de type spinelle. Le signal Ni_2^- ne décroît pas après avoir atteint son intensité maximale et l'intensité du signal CrO_2^- reste constante, ce qui suggère l'absence de pénétration d'oxyde dans le substrat métallique. Le profil obtenu après 180 min d'oxydation est présenté sur la Figure 90. En comparant les profils obtenus après 1 min et 180 min d'oxydation, nous pouvons observer que la position des pics des signaux de CrO^- , FeO^- et $CrNiO^-$ sont plus en plus proches de l'interface O/M lors l'augmentation du temps. L'observation des profils correspondant à 5 min, 15 min, 30 min, 60 min et 120 min d'oxydation indique que la composition de

la couche externe et la couche interne sont identiques. Cependant, la position des signaux de CrO^- , FeO^- et $CrNiO^-$ est décalée vers l'interface O/M.

Les épaisseurs de la couche totale et de la couche interne sont présentées sur la Figure 91 pour différents temps d'oxydation. Les courbes de croissance de l'oxyde total et de la couche interne semblent parallèles. La croissance de l'oxyde résulte donc principalement de la croissance de la couche interne. La croissance est très rapide dans les premières minutes puis ralentit progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne. L'épaisseur de la couche totale d'oxyde atteint 3,1 nm après 180 min. C. Poulain¹³ a observé une épaisseur stationnaire d'environ 2 nm pour un matériau quasi monocristallin, oxydé dans les mêmes conditions environnementales mais sans contrainte appliquée, dont la surface est orientée suivant (110). La cinétique d'oxydation sous chargement dans la cellule de compression est un peu plus rapide que celle obtenue sur une surface sans contrainte. La surface de l'éprouvette repérée T-180207 a été observée au MEB après l'oxydation. Aucune bande de déformation émergente n'a été révélée (Figure 92a), ce qui suggère que l'éprouvette était déformée uniquement élastiquement pendant l'essai d'oxydation dans la cellule de compression. La limite d'élasticité de l'alliage 600 monocristallin suivant l'axe (110) est estimée à 80 ± 10 MPa à 300°C. Nous pouvons donc conclure que le niveau de contrainte imposé pendant l'essai d'oxydation est bien inférieur à 80 ± 10 MPa. L'observation au MEB a révélé la présence d'îlots sur la surface oxydée, ils semblent localisés sur les sous-joints (Figure 92b). Il est difficile, sur la base ces observations, de savoir si ce sont des oxydes ou des précipités. La distance entre les marqueurs (croix en Pt/C sur la Figure 87) après essai n'a pas varié, ce qui est cohérent avec l'absence supposée de déformation plastique. Cependant, la résolution de cette mesure de distance par MEB n'est pas suffisante pour être parfaitement concluante.

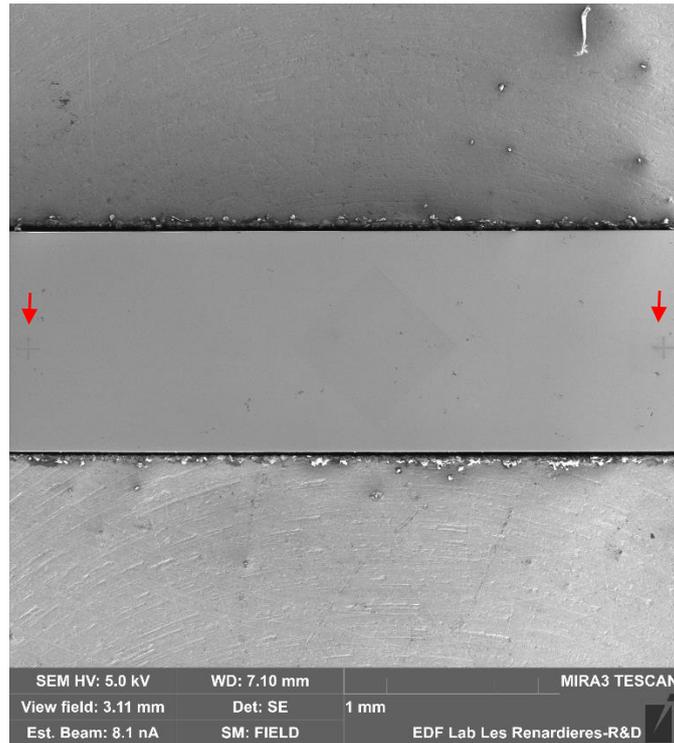


Figure 87 : état de surface poli avec un dépôt de platine/carbone (flèches rouges) après introduction dans le montage 2.

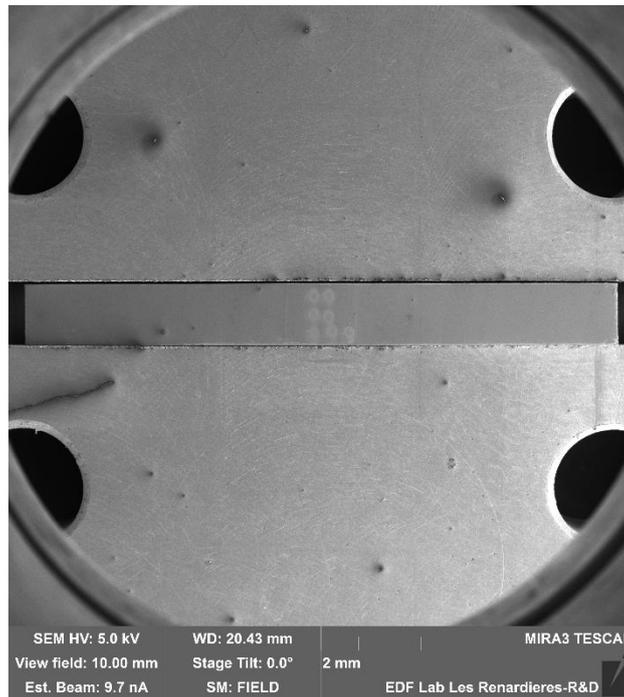


Figure 88 : échantillon dans le montage 2 après l'essai d'oxydation à 300°C sous une pression d'oxygène de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar.

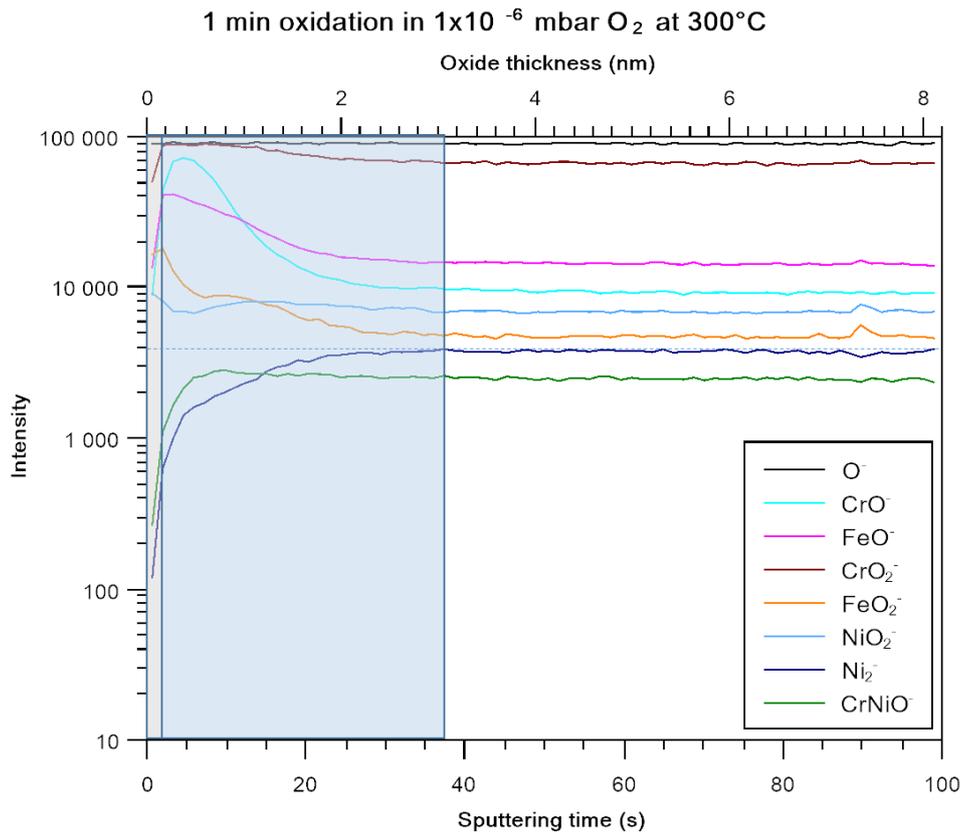


Figure 89 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 10 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone de compression de l'APEX collectés après 1 minute d'oxydation à $300^\circ C$ sous une pression d'oxygène de 10^{-6} mbar sur le monocristal d'alliage 600 d'orientation (110) dans la cellule de compression.

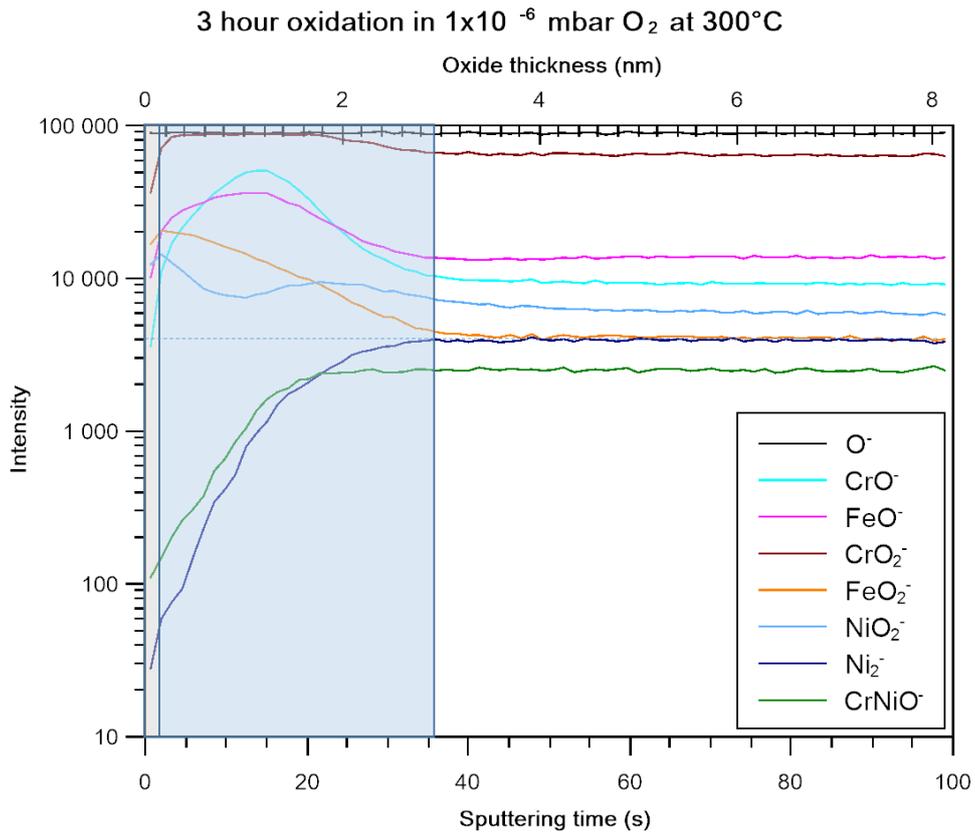


Figure 90 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 10 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone de compression de l'APEX, mesurés après 180 minutes d'oxydation à $300^\circ C$ sous une pression d'oxygène de 10^{-6} mbar sur le monocristal d'alliage 600 d'orientation (110) dans la cellule de compression.

**Oxidation kinetics in 1×10^{-6} mbar O_2 at $300^\circ C$
in compression loading device**

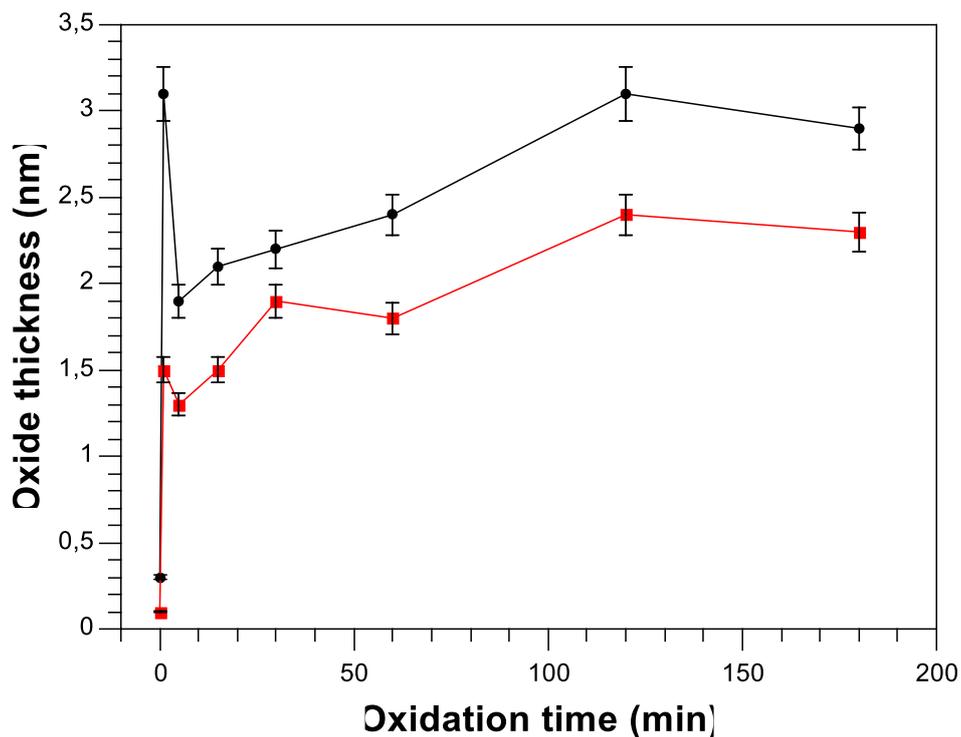


Figure 91 : cinétique d'oxydation en surface du monocristal d'alliage 600 (110) dans le montage 2 de compression à $300^\circ C$, sous une pression d'oxygène de 10^{-6} mbar. Points obtenus pour 0, 1, 5, 15, 30, 60, 120, 180 min d'oxydation. La courbe noire représente la cinétique de croissance de la couche totale et la courbe rouge représente la cinétique de croissance de la couche interne.

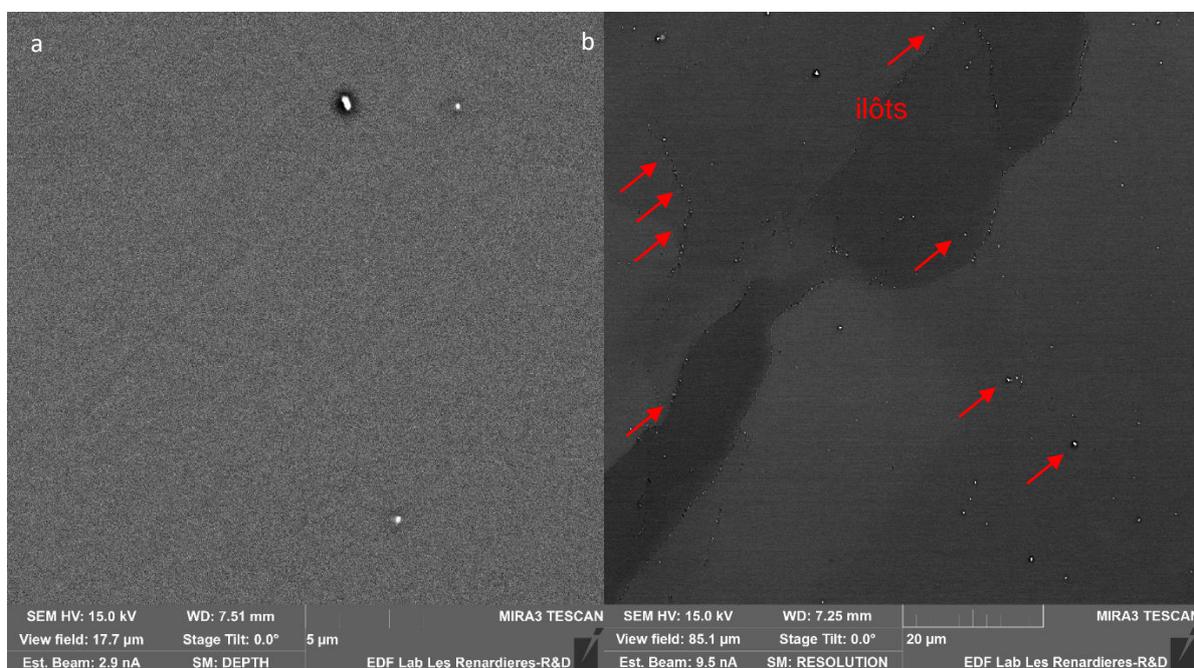


Figure 92 : (a) observation de surface dans le cratère au centre de l'éprouvette; (b) présence des îlots sur la surface oxydée.

Oxydation de surface de l'alliage 600 polycristallin

L'oxydation *in situ* d'un échantillon de type C-Ring miniaturisé (cf. § II.2.1.1) en alliage 600 (RND-M-T-265) a été étudiée à 300°C sous la pression d'oxygène de 2×10^{-3} mbar dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. La surface a été polie miroir. Nous avons utilisé la finition OP-U, ce qui permet de minimiser la rugosité de surface introduite par une préparation mécano-chimique. Le C-Ring a été serré pour atteindre une contrainte de 276 MPa (limite d'élasticité) à l'apex à la température ambiante. La déformation reste donc élastique. Les profils ToF-SIMS ont été acquis à l'apex du C-Ring, à l'extrados en tension et à l'intrados en compression, mais aussi dans une zone non contrainte.

Les profils ToF-SIMS obtenus après 1 h d'oxydation sont présentés sur la Figure 93 (compression), la Figure 94 (tension), et la Figure 95 (sans contrainte). Le temps total d'acquisition est de 160 s, mais nous limitons la représentation à 100 s pour mieux identifier les couches d'oxyde (très minces). Une couche externe très fine d'environ 0,15 nm est formée en surface, cette épaisseur est identique quelle que soit la zone d'analyse. Cette couche probablement discontinue est composée d'oxyde de nickel, de fer lorsque les signaux FeO^- , FeO_2^- , NiO_2^- , atteignent leur intensité maximum. Nous pouvons observer également les signaux CrO^- et $CrNiO^-$ atteignent leur intensité maximum dans cette couche. Sur la Figure 95, nous pouvons observer l'oxyde de chrome, l'oxyde de type spinelle et l'oxyde de fer (le deuxième épaulement des signaux de CrO^- , CrO_2^- , $CrNiO^-$ et FeO^-) dans les zones bleues (couche interne) et blanche (substrat métallique). Aucune bande de déformation n'étant présente dans cette zone sans contrainte du C-Ring, il est possible que ces signaux soient induits par une pénétration d'oxyde intergranulaire, voire par le phénomène de « knock in » provoqué par le faisceau d'ions primaires. L'épaisseur de la couche d'oxyde après 1 h est de 0,6 nm (compression), 1,75 nm (tension) et 0,8 nm (sans contrainte). La couche interne formée dans la zone sous tension est plus épaisse que celle formée dans la zone sous compression et la zone sans contrainte.

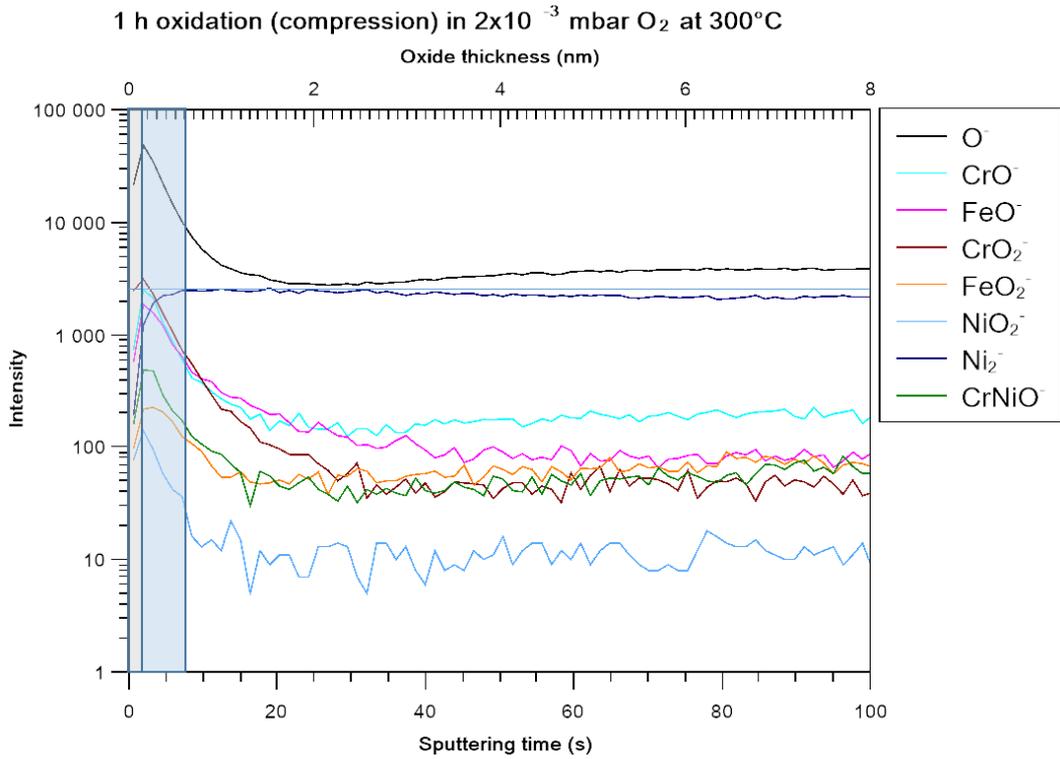


Figure 93 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone en compression de l'APEX, mesurés après 1 heure d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé (RND-M-T-265).

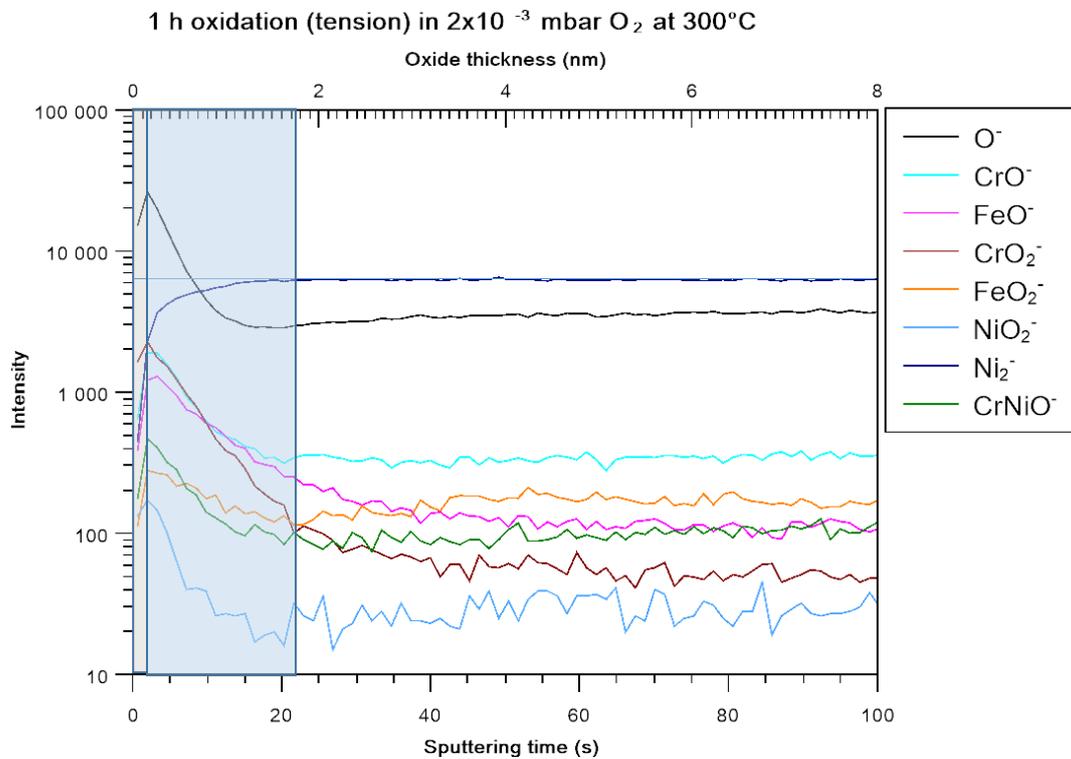


Figure 94 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone en tension de l'APEX, mesurés après 1 heure d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé (RND-M-T-265).

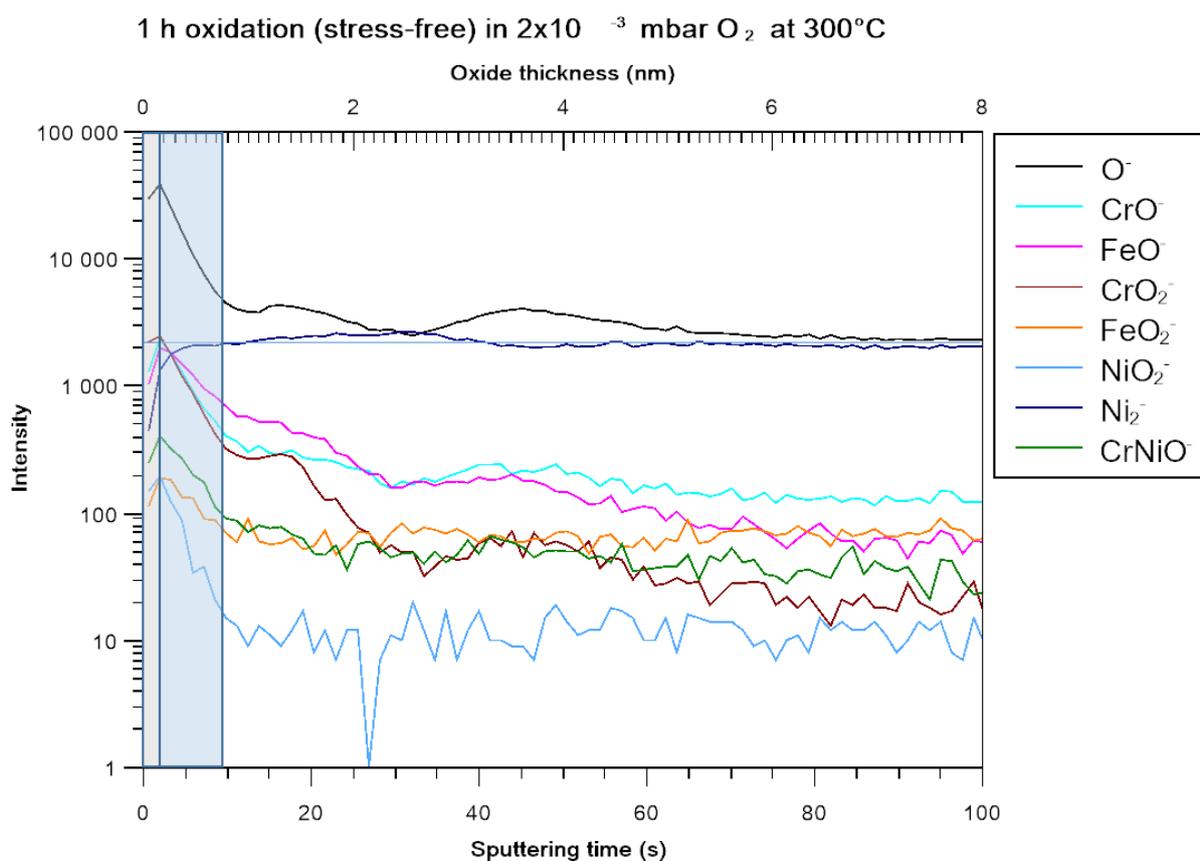


Figure 95 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone non contrainte mesurés après 1 heure d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé (RND-M-T-265).

Les profils ToF-SIMS obtenus après 2 h d'oxydation sont présentés dans les Figure 96 (compression), Figure 97 (tension), et Figure 98 (sans contrainte). Le temps d'acquisition des profils est de 200 s, mais ce temps est limité à 100 s sur les figures présentées. L'épaisseur de la couche externe a légèrement évolué après 2 h d'oxydation. Elle est constante quelle que soit la zone d'analyse. Cependant, la composition de cette couche mince a changé : elle ne contient plus que de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer. La vitesse de croissance de la couche totale est identique à celle de la couche interne. Cette couche interne est riche en oxyde de chrome, oxyde de type spinelle et oxyde de fer. L'épaisseur de la couche totale vaut 3,25 nm dans la zone en compression, 4 nm dans la zone en tension et 3,3 nm dans la zone sans contrainte. L'oxydation est donc maximale sur la surface en tension. La croissance de la couche interne en tension et en compression est plus rapide que celle sans contrainte après 2 h d'oxydation.

Nous observons également une oxydation sous l'interface oxyde/métal dans toutes les zones d'analyse. Ainsi, la Figure 99 montre qu'une pénétration d'oxyde dans le substrat pourrait s'étendre jusqu'à la profondeur de 10 nm dans la zone sans contrainte. Dans les zones en tension ou en

compression, cette profondeur atteindrait environ 14 nm. L'oxyde correspondant se composerait principalement d'oxyde de chrome. Enfin, nous ne pouvons pas observer la zone de métal pur car le temps d'abrasion n'est pas suffisamment long. La différence entre les profondeurs pourrait être liée au niveau de contrainte mais aussi à la nature des joints de grain oxydés, si les pénétrations sont intergranulaires.

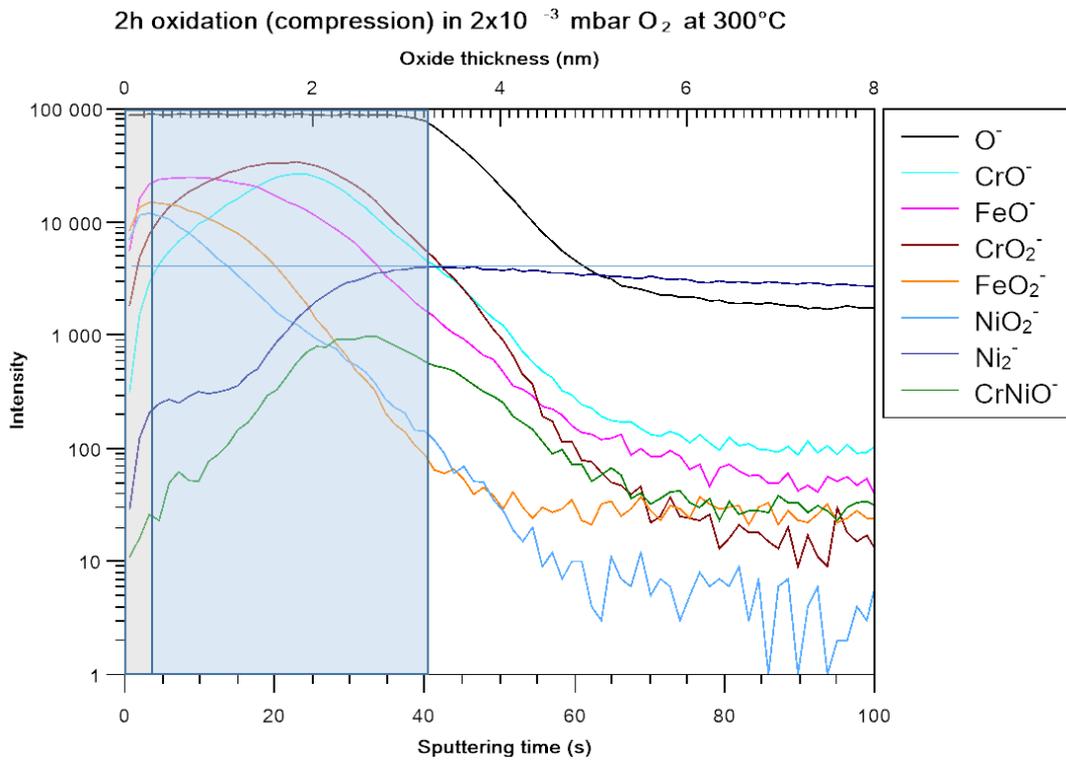


Figure 96 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone en compression de l'APEX, mesurés après 2 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring miniaturisé (RND-M-T-265).

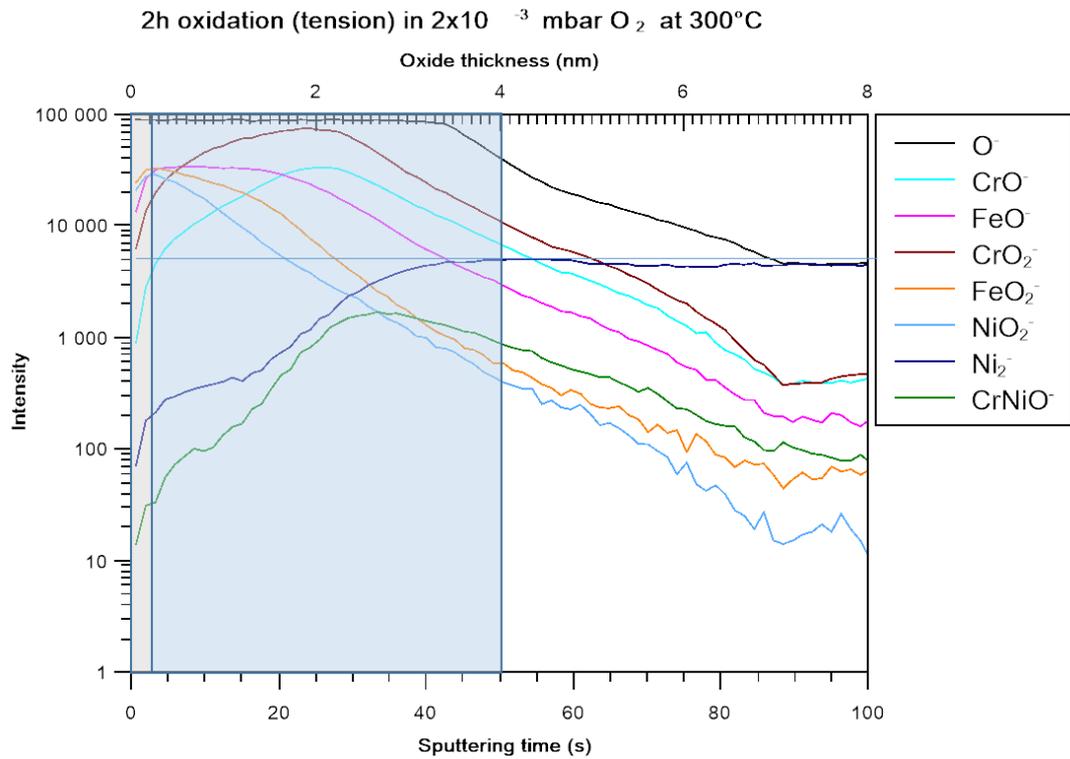


Figure 97 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone en tension, mesurés après 2 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

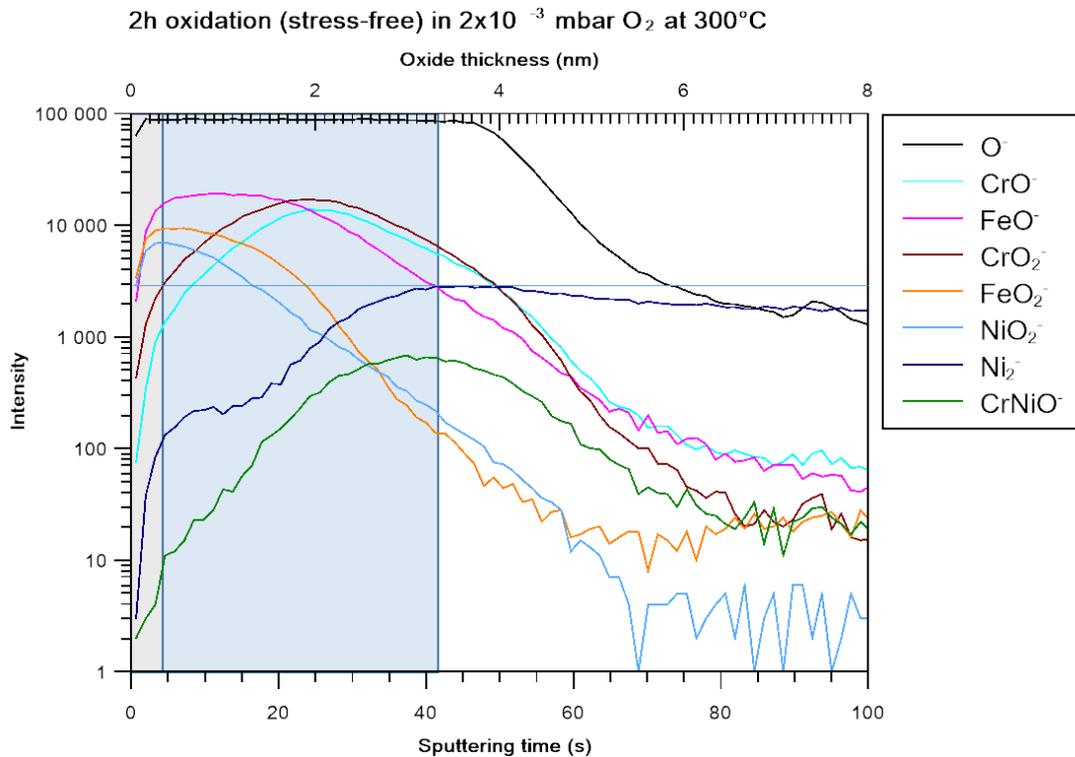


Figure 98 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans une zone non contrainte, mesurés après 2 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

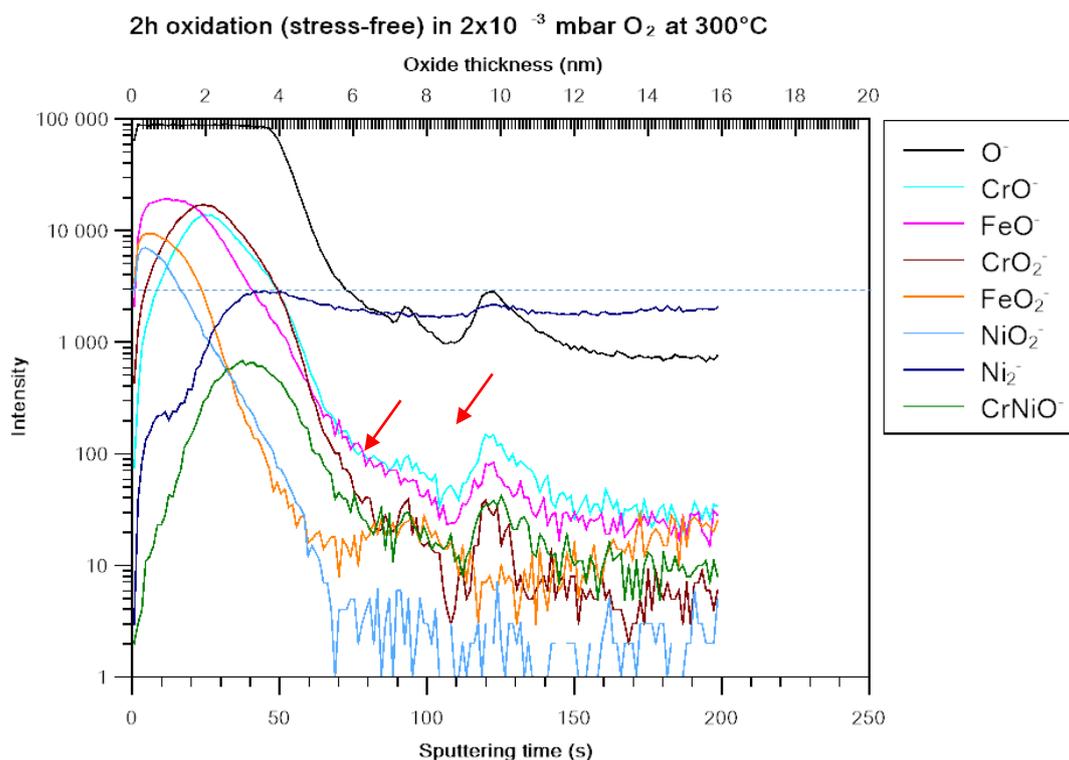


Figure 99 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans une zone non contrainte, mesurés après 2 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

Les profils ToF-SIMS obtenus après 3 h d'oxydation sont représentés dans les Figure 100 (compression), Figure 101 (tension) et Figure 102 (sans contrainte). L'épaisseur et la composition de la couche externe sont identiques à celles obtenues après 2 h d'oxydation. L'épaisseur de la couche totale en surface vaut 4,1 nm dans la zone de compression, 3,5 nm dans la zone en tension et 3,5 nm dans la zone non contrainte. La croissance de la couche interne a donc ralenti. La composition de la couche interne reste inchangée. La variation des épaulements des signaux caractéristiques des oxydes dans le substrat métallique (proche de l'interface oxyde/métal) sont plus faciles à identifier sur les profils analysés dans les zones sous contrainte pour les temps d'oxydation les plus longs (2 h et 3 h) que celle obtenue sans contrainte (Figure 102).

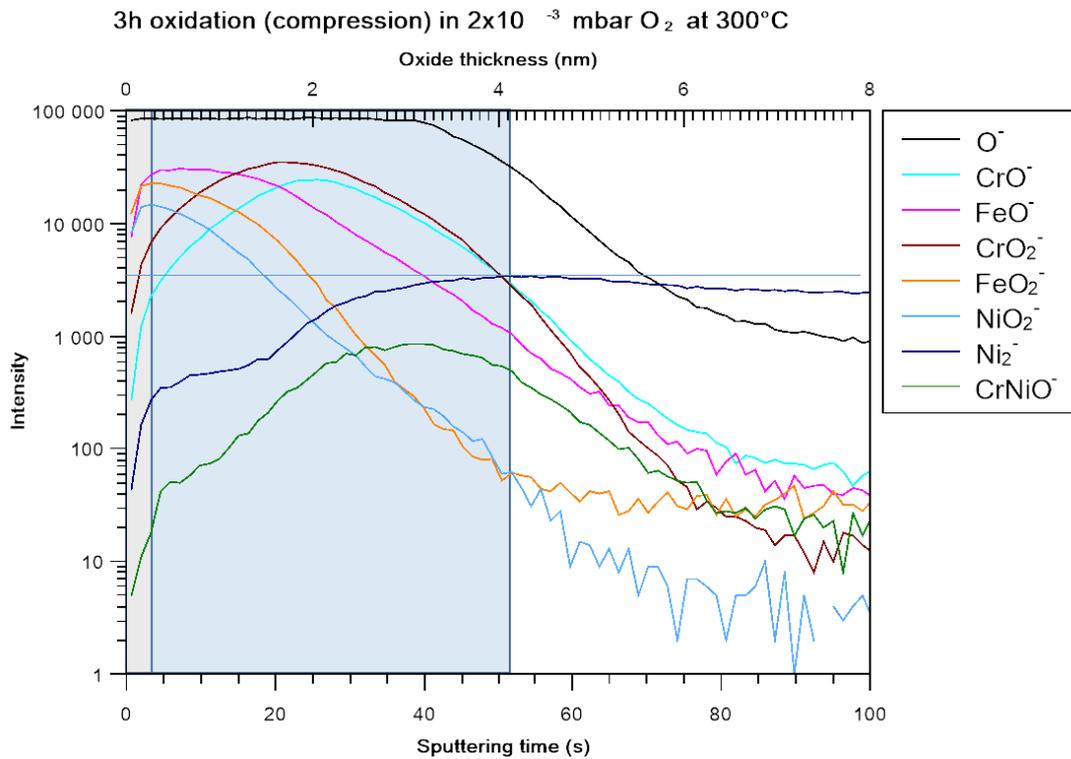


Figure 100 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans une zone en compression de l'APEX, mesurés après 3 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

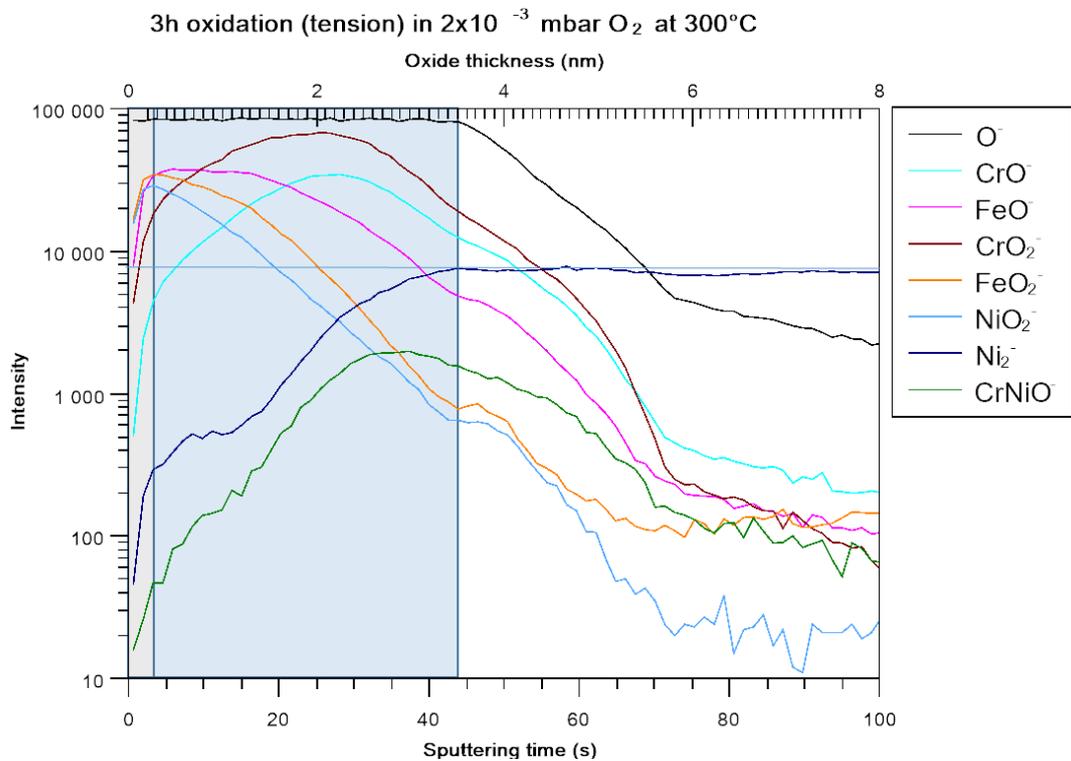


Figure 101 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans une zone en tension de l'APEX, mesurés après 3 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

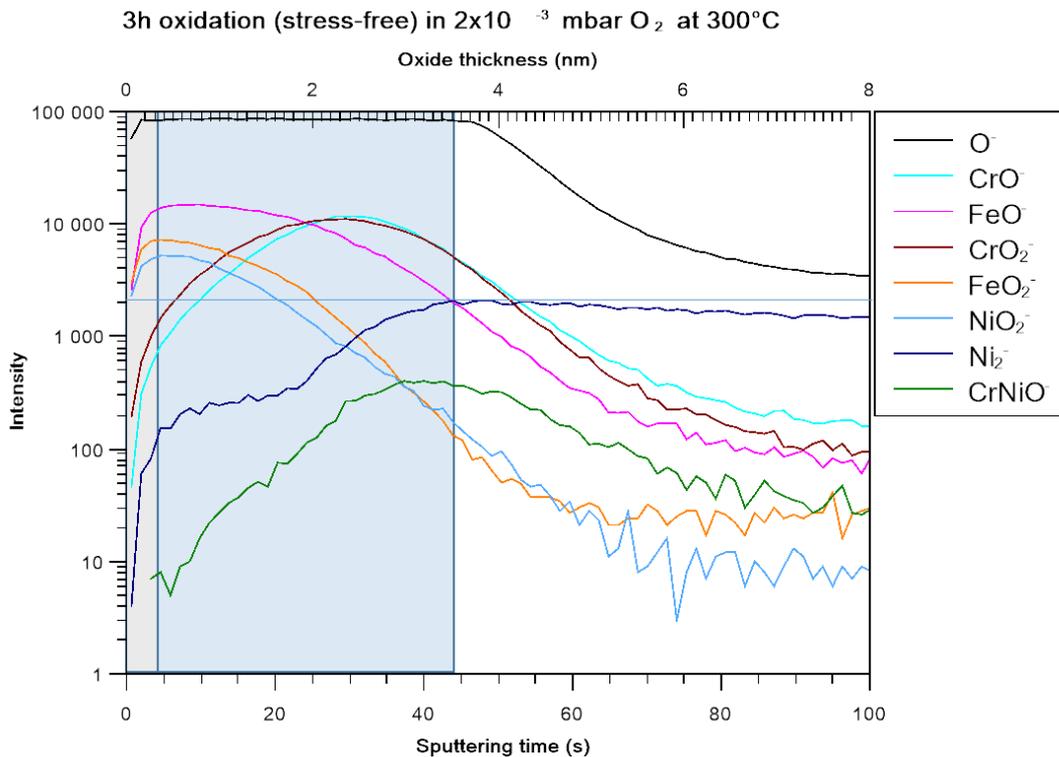


Figure 102 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] dans la zone non contrainte, mesurés après 3 heures d'oxydation à $300^\circ C$ à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur le C-Ring T265 miniaturisé.

Les profils ToF-SIMS représentés ci-dessous permettent de résumer la cinétique d'oxydation de surface en fonction de la zone de mesure (Figure 103). Après 1 h d'oxydation, les épaisseurs d'oxyde sont un peu variées, ceci pourrait résulter des effets combinés de la contrainte et de l'orientation cristallographique. Après 3 h d'oxydation, les oxydes en surface sont légèrement plus épais dans la zone en compression que ceux formés dans la zone sans contrainte. La cinétique d'oxydation semble ralentir après 2 h d'oxydation. Les pentes des cinétiques sous tension et sous compression sont identiques, mais plus importantes que celle sans contrainte. Après 2 h, l'oxydation est ralentie.

Oxidation in 2×10^{-3} mbar O_2 at $300^\circ C$ under elastic strain

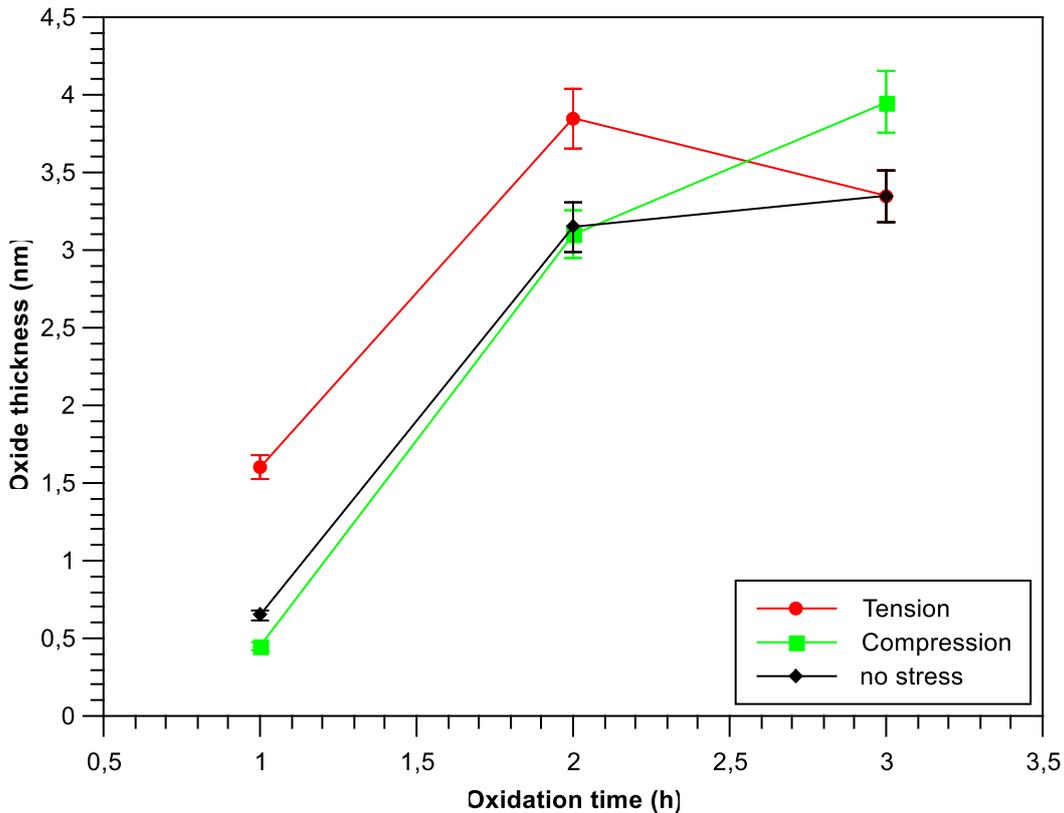


Figure 103 : cinétique de croissance de l'oxyde interne formé sous pression d' O_2 2×10^{-3} mbar à $300^\circ C$ dans les différentes zones sur C-Ring miniaturisé en A600 (RND-M-T-265) déformé élastiquement.

Oxydation de surface de l'alliage 718 polycristallin

Le niveau de contrainte applicable à un alliage 600 (monocristallin ou polycristallin) en deçà de la limite d'élasticité est relativement limité et l'effet par la contrainte sur la cinétique d'oxydation peut être aussi limité. L'étude de l'alliage 718 permet de considérablement étendre la gamme de contrainte sans impliquer la déformation plastique.

Un essai a donc été effectué sur l'alliage 718 en flexion quatre points dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Deux éprouvettes ont été testées :

- B411-7 : éprouvette de référence sans contrainte.
- B411-C : éprouvette sous contrainte (tension) de 670 MPa.

La température d'oxydation est $300 \pm 10^\circ C$ et la pression d'oxygène est de 1×10^{-6} mbar. Une faible variation de la température est observée pendant l'essai parce qu'il n'y a que 4 points de contact entre l'éprouvette et le porte-échantillon. Le transfert de chaleur n'est donc pas parfait. Les profils ont été réalisés sur le centre des éprouvettes où la contrainte de tension est maximale.

La cinétique d'oxydation sur la surface de l'alliage 718 sans contrainte est d'abord étudiée. Le profil (Figure 104) obtenu après 1 min d'oxydation montre la formation d'une couche ultra-mince à la surface. L'extrême de surface contient l'oxyde de fer et de nickel, probablement discontinue (0,15 nm), comme observé sur le monocristal. La couche interne est un oxyde riche en chrome et de type spinelle comme celle formée sur l'alliage 600.

Un oxyde de chrome forme la couche externe après 5 min d'oxydation (Figure 105). Cette couche est légèrement plus épaisse que celle formée après 1 min d'oxydation. La composition de la couche interne est identique après 1 min et 5 min d'oxydation. L'épaisseur de la couche totale reste égale à 0,3 nm. La composition de la couche d'oxyde n'évolue pas pour les temps d'oxydation plus longs (15 min, 30 min, 60 min, 120 min et 180 min) et l'épaisseur totale de la couche d'oxyde reste du même ordre de grandeur. Elle vaut, respectivement, 0,65 nm, 0,51 nm, 0,54 nm, 0,42 nm et 0,52 nm.

Une augmentation des signaux de CrO^- , O^- et FeO^- est observée dans le substrat métallique (zone blanche) sur les profils des Figure 106 et Figure 107. Les flèches rouges indiquent l'augmentation des signaux caractéristiques des oxydes. Cette augmentation est probablement liée à des pénétrations d'oxyde dans le substrat métallique. Nous pouvons aussi observer que l'augmentation des signaux relatifs à ces oxydes s'accompagne toujours d'une augmentation du signal C^- (flèches bleues). Or, puisque des carbures sont distribués de manière homogène dans le substrat métallique, le signal C^- devrait y être constant. La variation des signaux pourrait donc plutôt être due aux variations de température pendant l'oxydation. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement par une autre observation de l'augmentation des signaux avec l'augmentation de la température. En outre, l'augmentation des signaux pourrait provenir d'un effet de « knock in » : lorsque la couche d'oxyde est ultra-mince, les ions oxygène peuvent être poussés dans le substrat métallique par l'ion primaire Cs^+ .

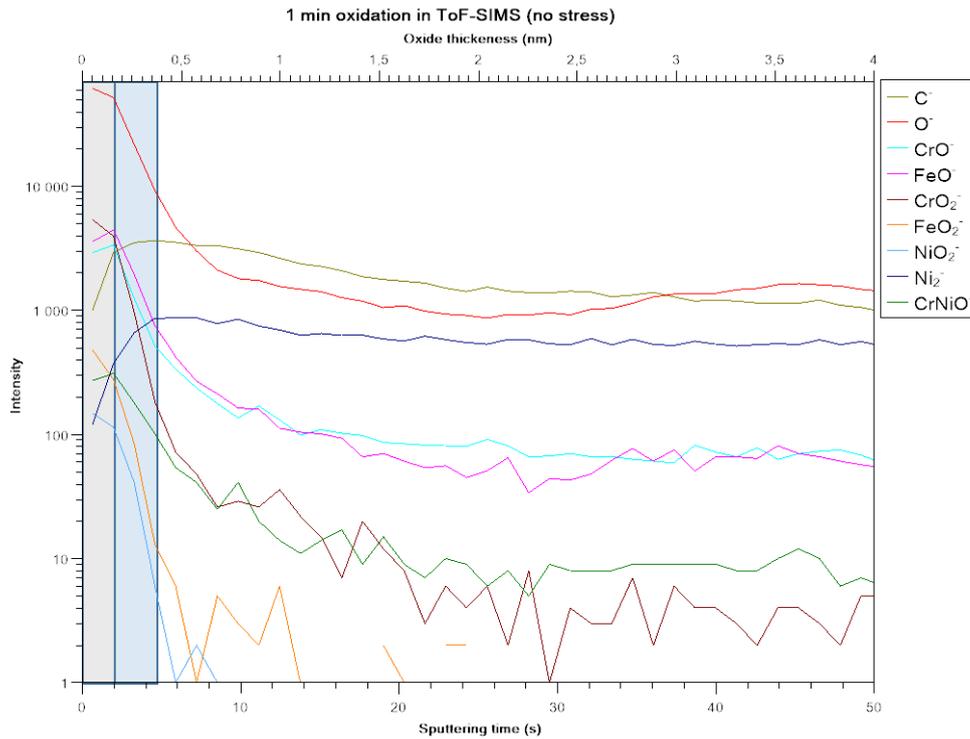


Figure 104 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$], mesurés après 1 minute d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1×10^{-6} mbar au centre de l'éprouvette B411-7 (RND-M-B-411).

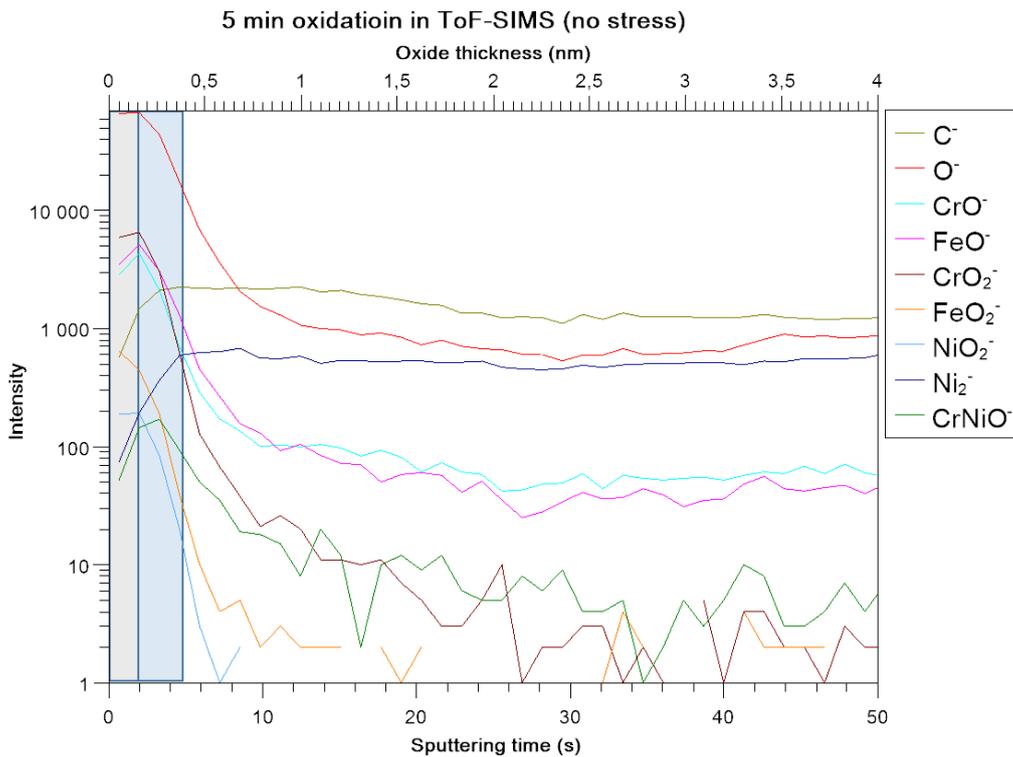


Figure 105 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$], mesurés après 5 minutes d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1×10^{-6} mbar au centre de l'éprouvette B411-7 (RND-M-B-411).

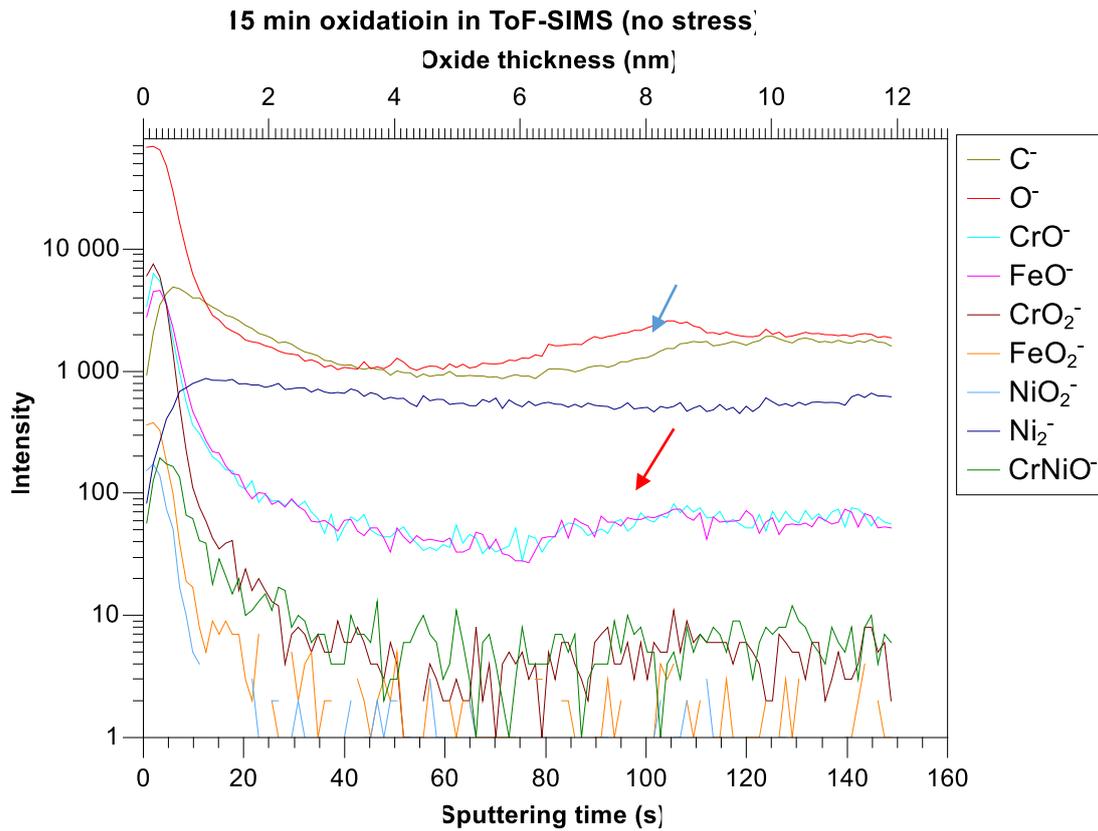


Figure 106 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 0,5 KeV, 7 nA, 100x100 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 30x30 μm²], mesurés après 15 minutes d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1x10⁻⁶ mbar au centre de l'éprouvette B411-7 (RND-M-B-411).

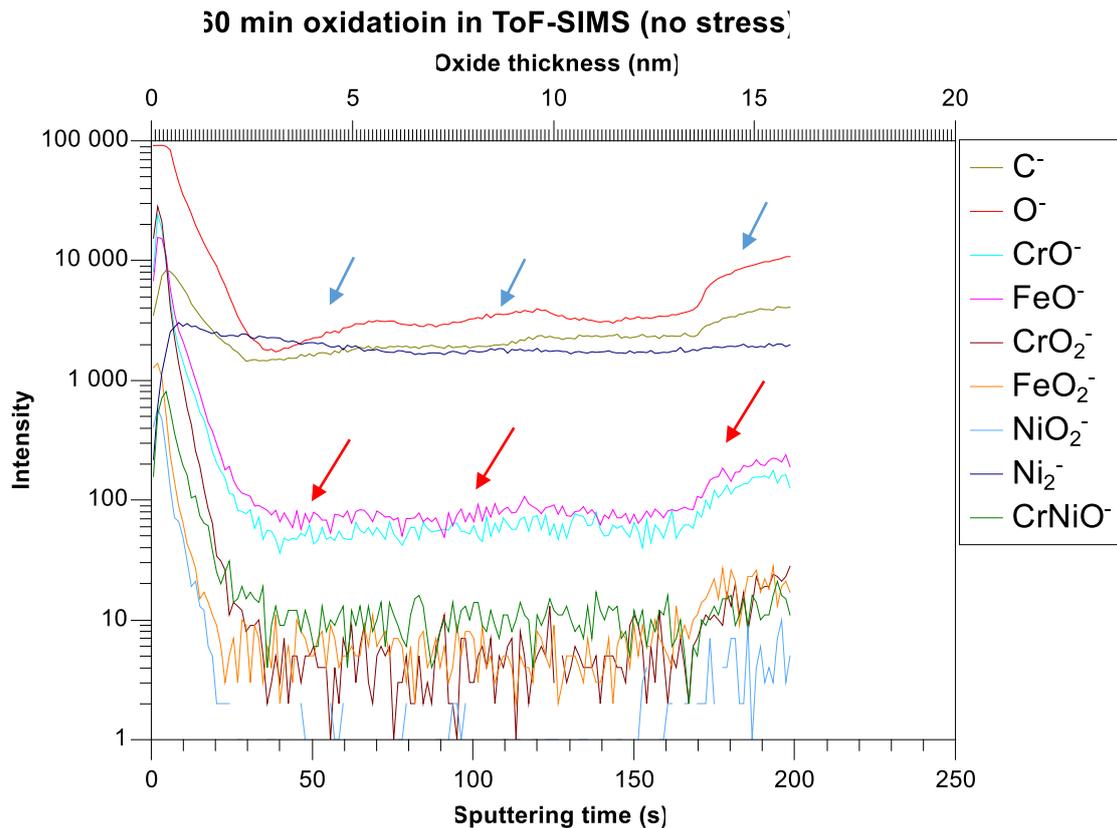


Figure 107 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 0,5 KeV, 7 nA, 100x100 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 30x30 μm²], mesurés après 60 minutes d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1x10⁻⁶ mbar au centre de l'éprouvette B411-7 (RND-M-B-411).

Pour une éprouvette de flexion, soumise à une tension de 670 MPa (à 20 °C, inférieure à la limite d'élasticité) et aux mêmes conditions d'oxydation (pression d'oxygène, 300°C), le profil obtenu après 1 minute d'oxydation montre également la formation d'une couche d'oxyde ultra-mince en surface externe riche en fer et nickel. L'épaisseur totale de la couche (0,37 nm) est identique à celle (0,3 nm) formée après 1 minute d'oxydation sur une éprouvette non contrainte. Cependant, les épaulements des signaux de FeO⁻, CrO⁻, CrO₂⁻ et CrNiO⁻ dans la zone métallique sont très différents (Figure 108) de ceux observés sur les profils obtenus en l'absence de contrainte appliquée (Figure 104). En effet, l'intensité des signaux diminue très lentement. L'oxyde formé sous l'interface oxyde/métal est un oxyde riche en chrome, mais il contient également des spinelles. Après 5 minutes d'oxydation (Figure 105), la couche d'oxyde formée est beaucoup plus épaisse (2,6 nm) que celle formée sur l'éprouvette sans contrainte (0,3 nm). La couche externe n'a pas évolué pendant l'oxydation. La croissance totale d'oxyde résulte donc uniquement de la croissance de la couche interne sous l'effet de la contrainte imposée au substrat métallique. Une augmentation des signaux caractéristiques des oxydes est identifiée sous l'interface O/M, signe éventuellement de la formation de pénétrations d'oxyde. Les profondeurs affectées après 15 min, 30 min et 60 min d'oxydation sont, respectivement, de 2,6 nm, 2 nm et 2,7 nm. Il semble que l'oxyde atteint son épaisseur maximale après 5 minutes. La

comparaison de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur l'éprouvette sans contrainte (B411-7) et l'éprouvette sous tension de 670 MPa est représentée dans la Figure 110. Les flèches bleues indiquent la différence entre l'épaisseur de la couche interne formée avec ou sans contrainte. L'application d'une contrainte n'a pas d'effet sur l'épaisseur de la couche externe, mais a un effet significatif sur celle de la couche interne. Le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur maximale de la couche d'oxyde est plus court pour l'éprouvette sous contrainte (5 min). De plus, les épaulements des signaux caractéristiques des oxydes dans le substrat métallique sont plus marqués sur une éprouvette sous contrainte. La variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, principalement la couche interne, sur l'éprouvette sous contrainte (Figure 110) est due au changement de température pendant l'essai car le contact entre l'éprouvette et le support n'est pas parfait. Or, comme l'éprouvette est sous chargement dans le domaine élastique, et dû au fait que la contrainte n'est pas parfaitement homogène dans les zones analysées, la contrainte locale pendant la chauffe pourrait avoir contribué dans le changement de cinétique d'oxydation. De plus, dans le cas d'un essai sur l'alliage 718, l'effet de l'orientation cristallographique peut être négligé car la zone d'analyse par ToF-SIMS contient une vingtaine de petits grains, cet effet est donc moyenné. En général, l'application d'une contrainte tend à avoir un effet remarquable sur la cinétique d'oxydation en surface : le temps pour atteindre le plateau stationnaire est plus court et l'épaisseur de la couche interne est plus importante. La pénétration d'oxyde dans le substrat est également plus probable.

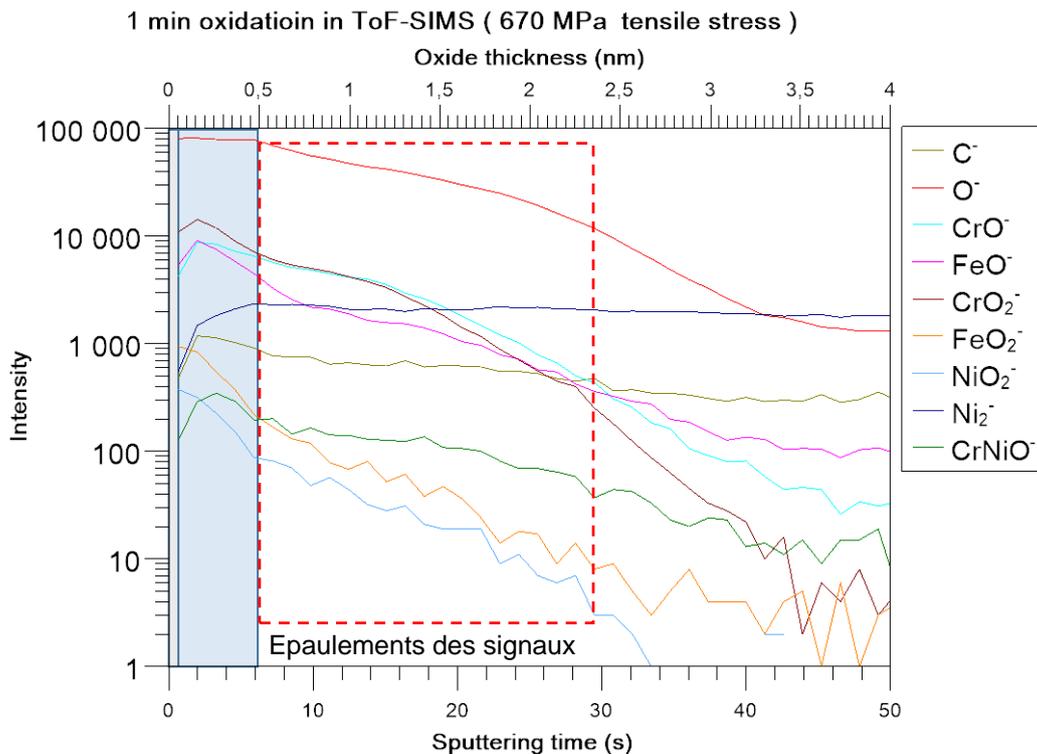


Figure 108 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 7 nA, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$], mesurés après 1 minute d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1×10^{-6} mbar au centre de l'éprouvette B411-C (RND-M-B-411).

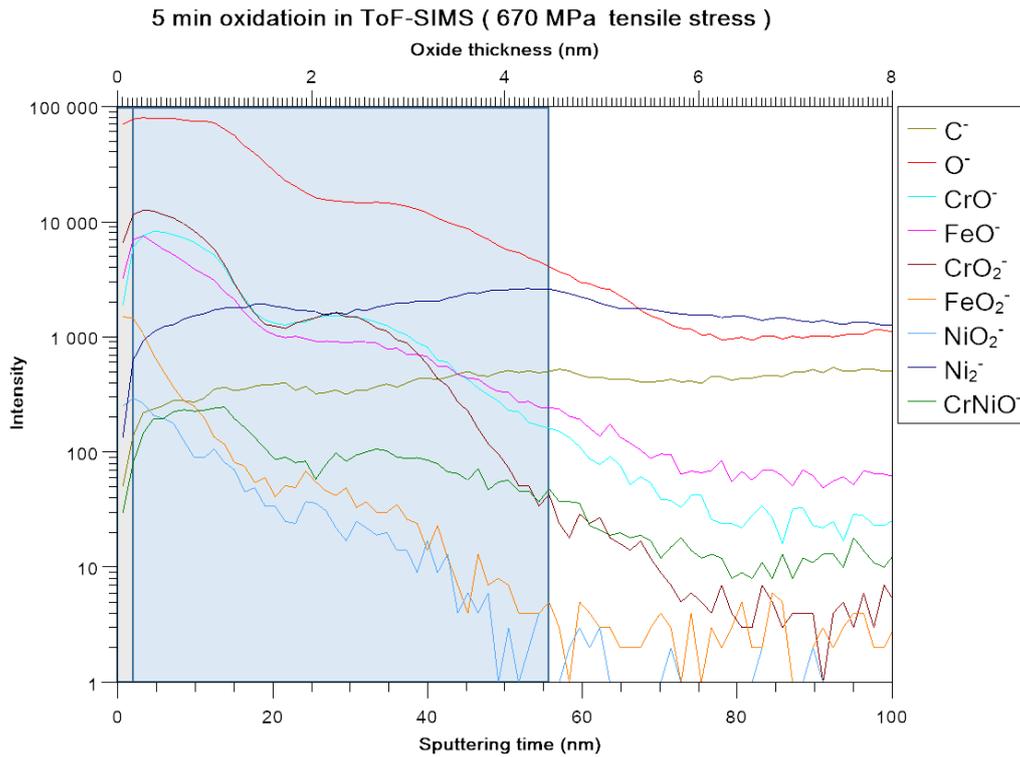


Figure 109 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 0,5 KeV, 7 nA, 100x100 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 30x30 μm²], mesurés après 5 minutes d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène 1x10⁻⁶ mbar au centre de l'éprouvette B411-C (RND-M-B-411).

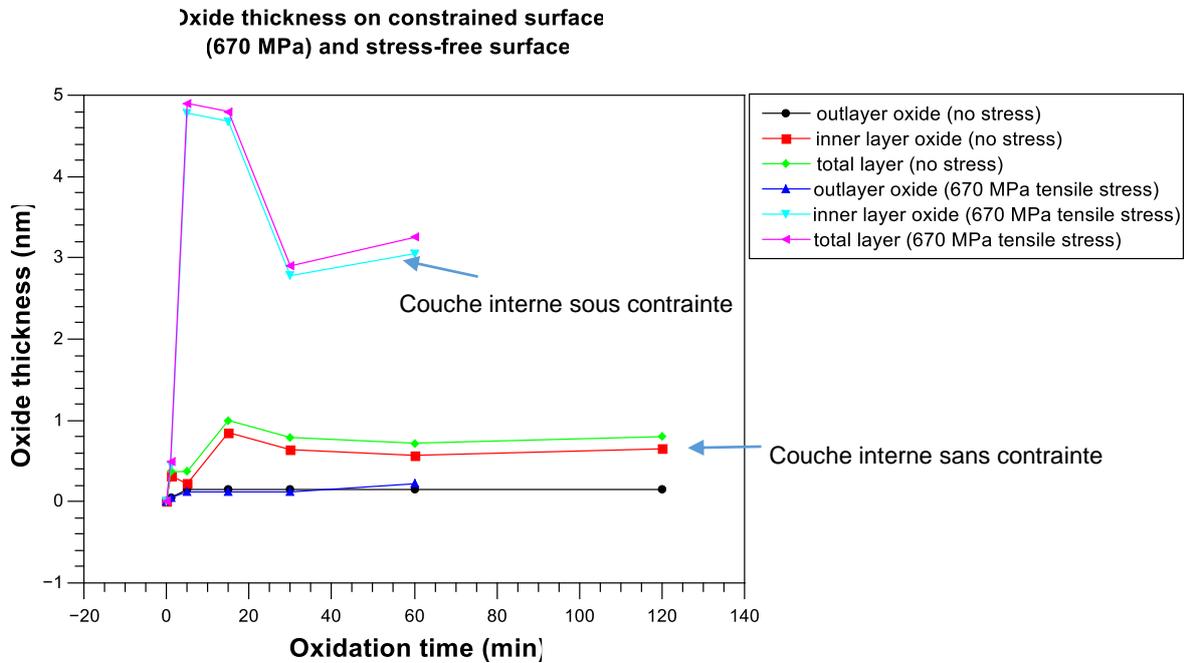


Figure 110 : comparaison de la cinétique d'oxydation à 300°C à la pression d'oxygène de 1x10⁻⁶ mbar sur l'éprouvette sans contrainte et l'éprouvette sous tension avec une contrainte de 670 MPa.

III.1.1.2. Oxydation après déformation plastique

L'alliage 600 (RND-M-U-581) a été utilisé pour étudier l'effet d'une faible déformation plastique sur l'oxydation sous pression d'oxygène dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Ainsi, un C-Ring (RND-M-U-581) a été serré à la température ambiante. La déformation plastique maximale à 300°C obtenue par calcul est évaluée à 2,5% à l'apex (extrados). L'oxydation *in situ* et les mesures par ToF-SIMS ont été effectuées dans la zone de tension, la zone de compression de l'apex (intrados) et dans la zone non contrainte après 1 h et 2 h d'essai (Figure 111). D'après les calculs par éléments finis, les niveaux de déformation des zones N°1 et N°2 (tension) d'analyse au ToF-SIMS peuvent être supposés identiques.

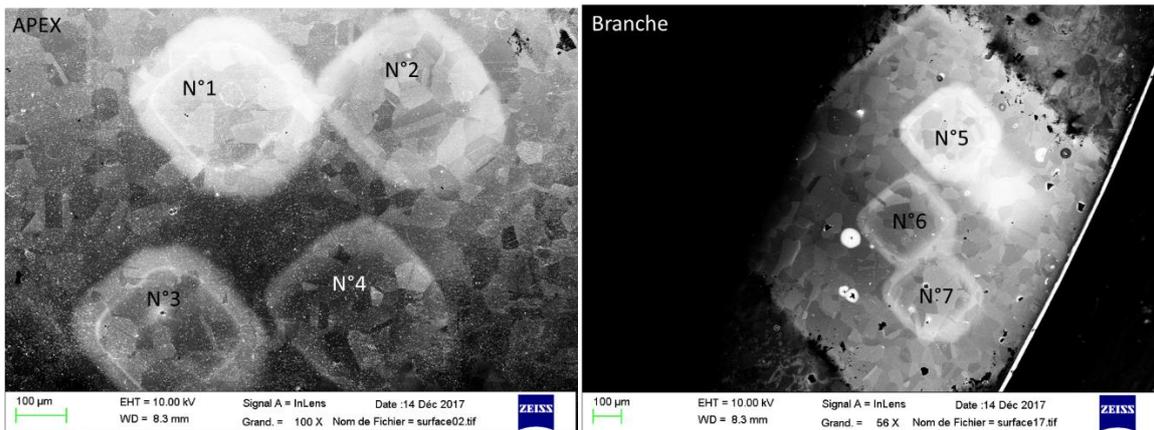


Figure 111 : zones d'analyse à l'APEX (N°1 et N°2 sont dans la zone de tension ; N°3 et N°4 sont dans la zone de compression) et la branche non contrainte (N°5, N°6 et N°7) par ToF-SIMS après 1 heure (N°1, N°3 et N°5) et 2 heures (N°2, N°4, N°6 et N°7) d'oxydation à 300°C pour une pression d'O₂ de 2x10⁻³ mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

A partir des profils ToF-SIMS, nous observons que le signal FeO^- atteint son premier maximum étroit, en extrême surface, à la même position que les pics des ions FeO_2^- et NiO_2^- . On en conclut que cette couche d'oxyde externe est riche en fer et contient du nickel. Dans la partie décroissante du signal FeO^- dans la zone de la couche interne, le maximum est atteint pour les signaux de CrO^- , CrO_2^- et $CrNiO^-$. On conclut que cette couche d'oxyde interne est riche en chrome, de type spinelle, et contient du nickel et du fer. Après 1 h d'oxydation (Figure 112) dans la zone en tension à l'apex de l'éprouvette, la couche totale en surface est de 1,1 nm. Dans la zone métallique, nous pouvons observer un épaulement pour les signaux FeO^- , CrO^- et $CrNiO^-$. Il apparaît que l'oxyde pénétrant dans l'alliage contient de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de type spinelle et de l'oxyde de fer. L'épaulement des signaux FeO^- et $CrNiO^-$ décroît plus lentement dans les zones sous contrainte que dans la zone non contrainte des branches, après 1 h et 2 h d'oxydation. L'épaulement du signal O^- dans la zone métallique pourrait avoir pour origine la pénétration localisée d'oxyde ou être introduit par un effet de « knock in ». Le signal Ni_2^- devient constant après 80 s d'abrasion pour 1 h d'oxydation dans la zone de tension de l'apex, ce qui suggère que la zone métallique pure se trouve à une

profondeur de 4 nm. Cependant, il est difficile de connaître cette profondeur dans certains cas, comme par exemple dans les Figure 113 et Figure 114. Ceci a deux raisons : 1) le temps d'acquisition des profils n'est pas assez long pour pouvoir exploiter la tendance du signal CrO_2^- . 2) lorsque la couche d'oxyde formée en surface à basse pression d'oxygène est très mince, nous supposons que l'effet de « knock in » pourrait perturber cette identification de la zone métallique pur, ainsi que la rugosité de la surface et la réoxydation du substrat. En termes d'épaisseur de la couche d'oxyde en surface (Figure 118), la couche externe n'évolue pas lors de l'oxydation. Nous observons que l'augmentation de l'épaisseur totale sur une surface sous tension est un peu plus importante que celle en surface sous compression et sans contrainte. Pour une faible déformation plastique (2,1 %). La compression semble avoir ralenti l'oxydation dans cette expérience.

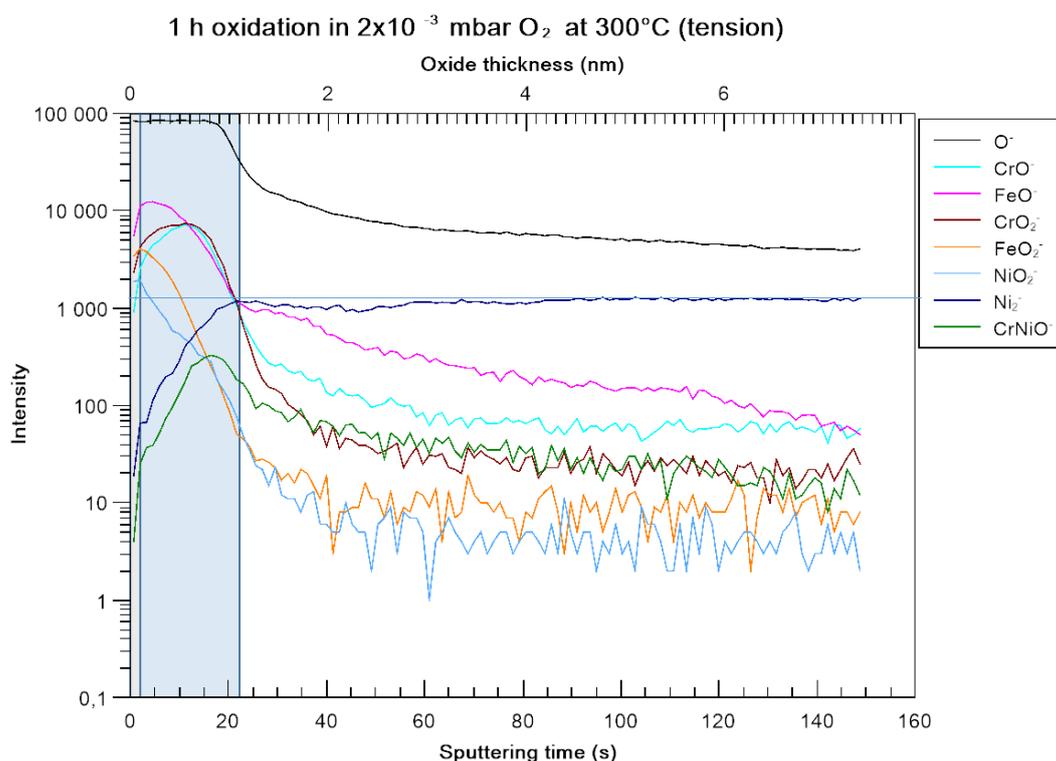


Figure 112 : profil ToF-SIMS dans la zone en tension de l'APEX [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$], mesuré après 1 heure d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

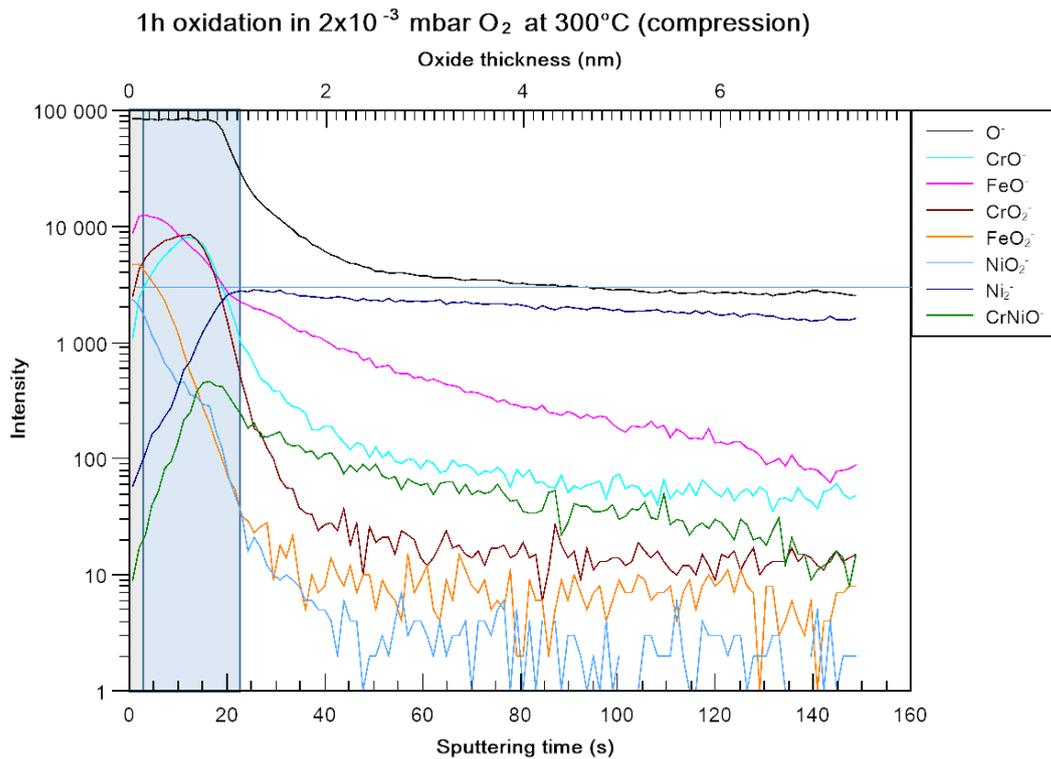


Figure 113 : profil ToF-SIMS dans la zone compression de l'APEX [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] mesuré après 1 heure d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

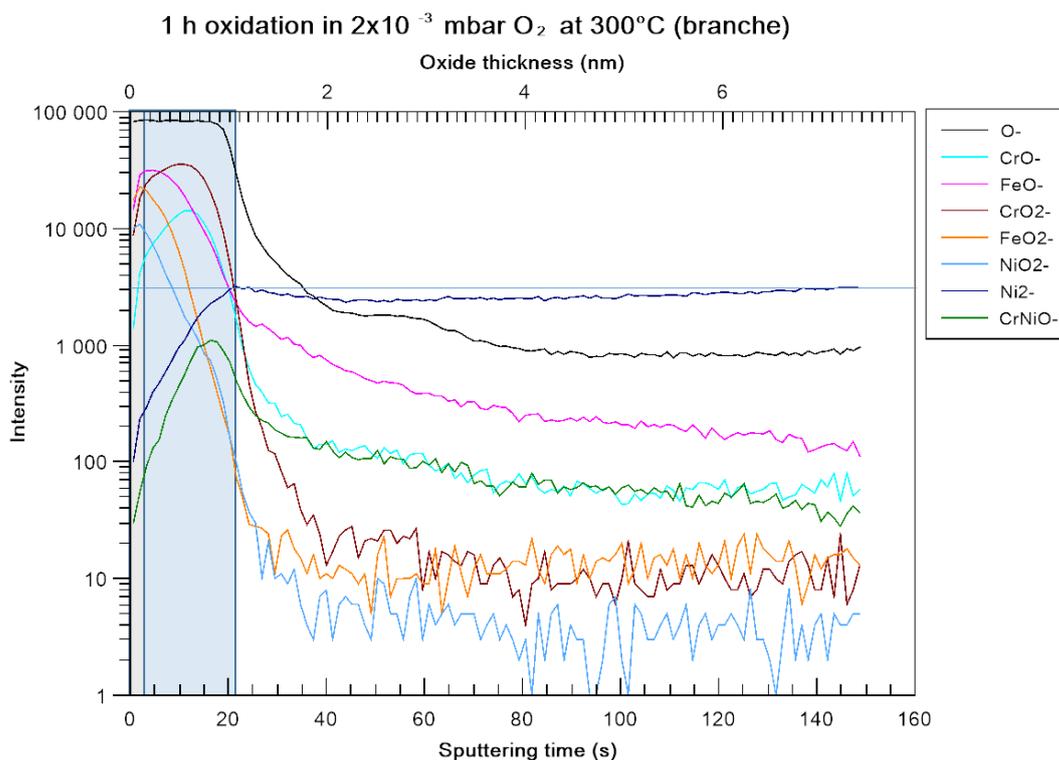


Figure 114 : profil ToF-SIMS dans la zone branche [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$] mesuré après 1 heure d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

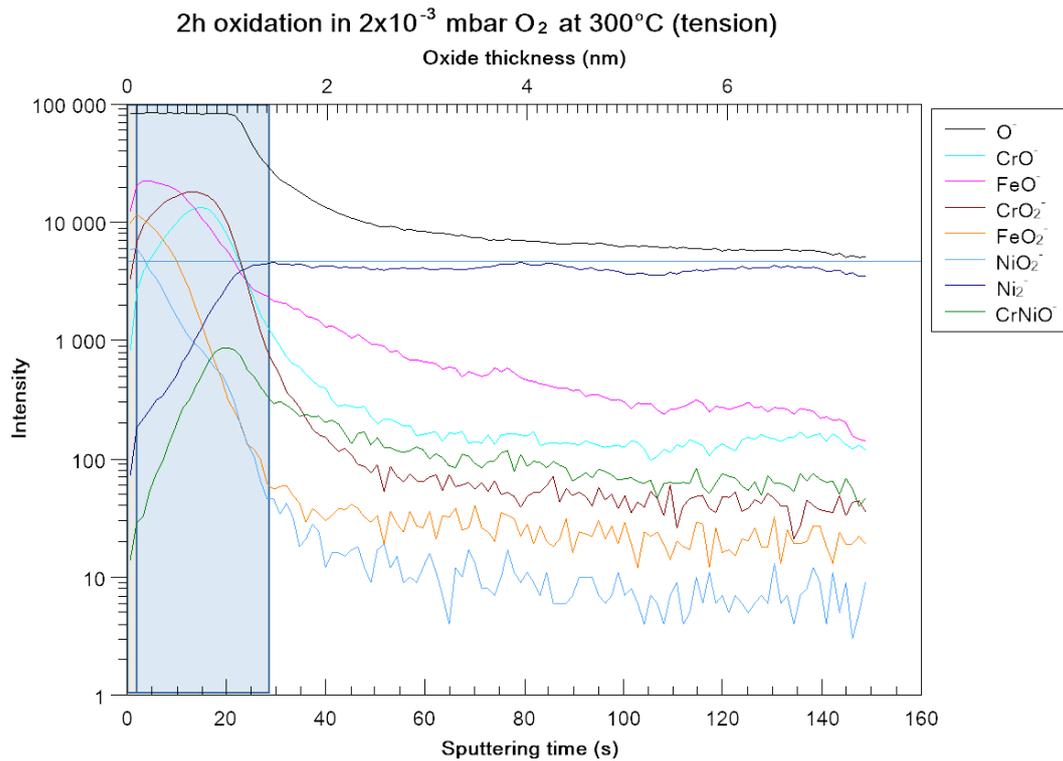


Figure 115 : profil ToF-SIMS dans la zone en tension de l'APEX [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$], mesuré après 2 heures d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

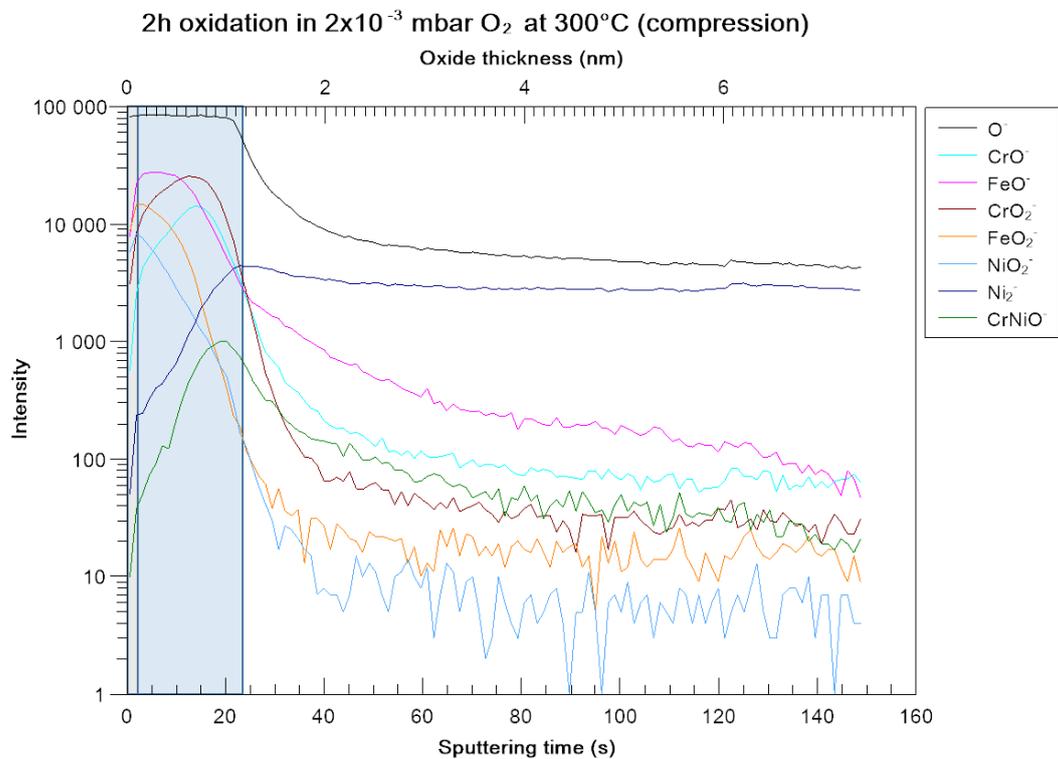


Figure 116 : profil ToF-SIMS dans la zone en compression de l'APEX [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$], mesuré après 2 heures d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

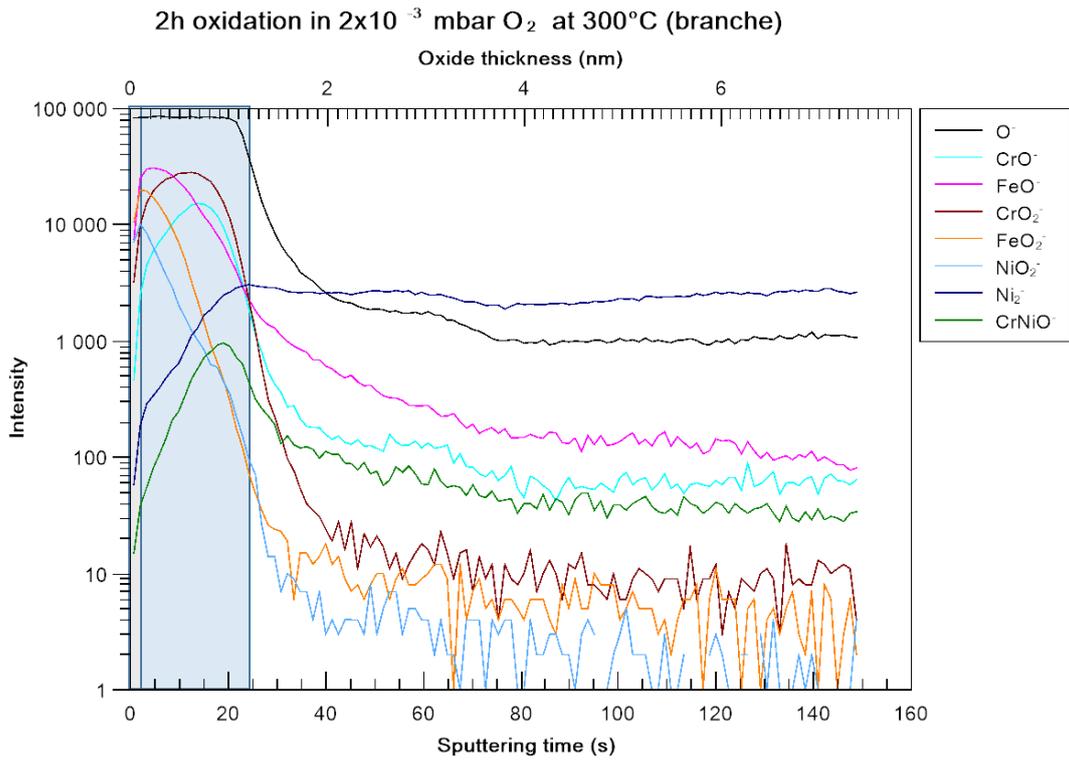


Figure 117 : profil ToF-SIMS dans la zone branche [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $200 \times 200 \mu m^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $30 \times 30 \mu m^2$], mesuré après 2 heures d'oxydation à la pression d'oxygène 2×10^{-3} mbar sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581).

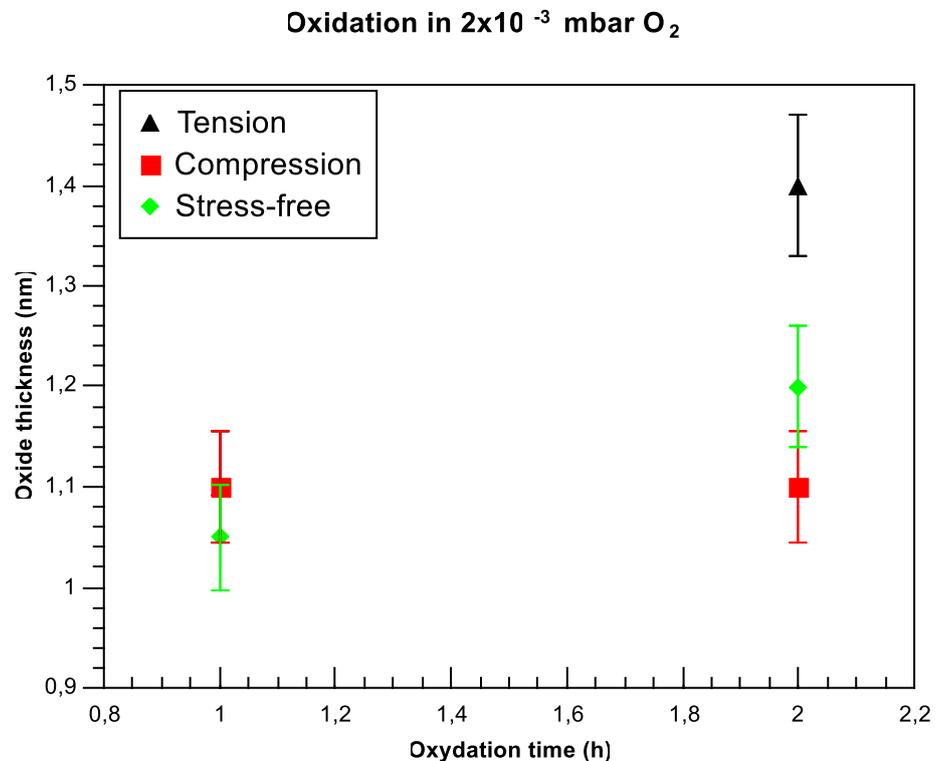


Figure 118 : épaisseur de la couche d'oxyde formée dans les différentes zones à $300^\circ C$ sur l'éprouvette CR-C-T4-1130 (RND-M-U-581) à la pression d' O_2 de 2×10^{-3} mbar.

III.1.2. Oxydation localisée

Nous pouvons déterminer la composition et l'épaisseur des couches d'oxyde formées en surface sous basse pression d'oxygène à 300°C à partir des profils du ToF-SIMS. Par contre, il n'existe pour l'instant pas de méthode dans la littérature pour évaluer l'oxydation intergranulaire ou l'oxydation dans le substrat métallique à partir des profils du ToF-SIMS. Cependant, la présence d'intrusions localisées d'oxyde pourrait être aussi déterminée par un deuxième épaulement du signal CrO_2^- dans la zone jaune de la Figure 119. En l'absence de déformation plastique, ces intrusions pourraient être une oxydation intergranulaire, mais aussi une oxydation induite par l'effet de « knock in » inhérente à l'analyse par ToF-SIMS. Cette dernière hypothèse semble néanmoins peu probable car sur le profil d'oxydation de l'alliage 600 monocristallin (Figure 89), dépourvu de bandes de déformation et de joints de grains, les épaulements des signaux des oxydes n'ont pas été observés.

Pour conclure, les profils ToF-SIMS obtenus après des temps courts d'oxydation nous permettent d'identifier la présence d'oxydes relativement uniformes en surface d'une structure duplex : la partie couche externe est discontinue. En regardant les tendances des signaux caractéristiques des oxydes ou les pentes des signaux on peut avoir une première indication de l'oxydation intergranulaire. Il est cependant difficile de quantifier de façon précise la profondeur d'éventuelles pénétrations.

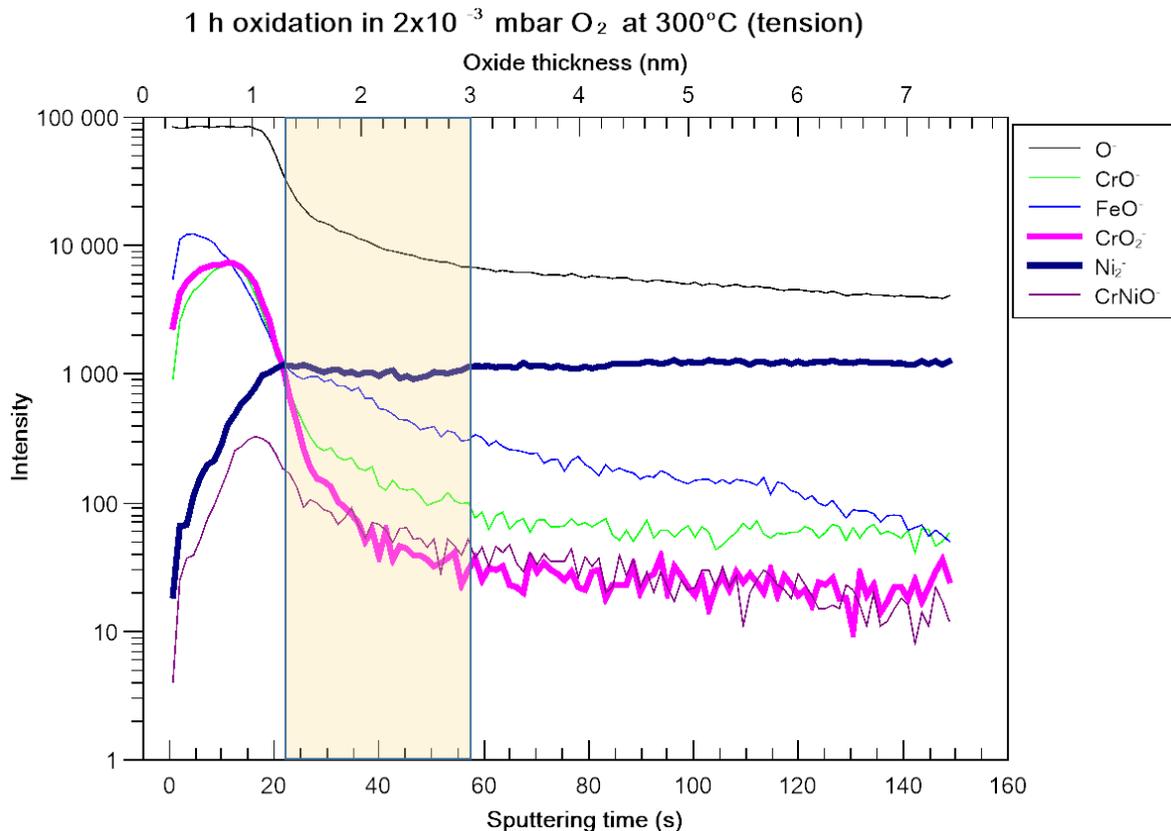


Figure 119 : mise en évidence de la présence de pénétrations d'oxyde.

III.1.3 Bilan partiel

L'effet d'une contrainte sur la cinétique d'oxydation des alliages 600 et 718 a été étudié en utilisant des dispositifs de chargement différents sous basse pression d'oxygène à 300°C dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS.

Nous identifions une couche d'oxyde très mince sur la surface des éprouvettes, la couche externe étant riche en fer et nickel et ultrafine, probablement discontinue. Cette couche externe n'évolue pas pendant l'essai d'oxydation (3 h est la durée la plus longue étudiée) et semble non affectée par la contrainte/déformation imposée au métal sous-jacent. Au contraire, l'épaisseur de la couche interne riche en chrome, qui contient des spinelles et oxydes de fer, est affectée par la présence d'une contrainte/déformation. Cependant, sa composition chimique n'est pas affectée. L'application d'une contrainte réduit le temps d'atteinte de l'épaisseur stationnaire d'oxyde et élève son niveau. Nous essayons de comparer les épaisseurs d'oxyde interne maximales formées en surface des matériaux testés sous faible pression d'oxygène à 300°C (Tableau 17). Un facteur $\delta = d_{ox(MAX_sous\ contrainte)} / d_{ox(MAX_sans\ contrainte)}$ est introduit afin d'évaluer l'influence de la contrainte sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, où d_{ox} est l'épaisseur de la couche interne en surface. Ainsi, à partir de notre essai d'oxydation en temps court à haute température, dans le domaine élastique des alliages 600, ce facteur est estimé entre 1,2 et 1,6. Ce facteur atteint 5,6, pour l'alliage 718, pour une contrainte nettement plus élevée. L'alliage 600 polycristallin, d'après Wu *et al.*⁵⁰, a une tendance à s'oxyder plus rapidement (sans contrainte) que l'alliage 600 monocristallin (Figure 11) du à la présence des joints de grain. Et dans notre cas, une augmentation de contrainte par un facteur d'environ de 3 n'a pas beaucoup augmenté l'épaisseur maximum (de 3,1 à 3,9 nm). Ceci pourrait être expliqué par l'homogénéité des contraintes locales sur un polycristal. Ou alors qu'en domaine proche de la limite d'élasticité, le réseau d'atomique devenait moins élastique pour les passages des ions.

Tableau 17 : synthèse des épaisseurs d'oxyde maximales en surface sur différents matériaux à basse pression d'oxygène à 300°C.

Echantillon	$D_{ox(MAX_sous\ contrainte)}$ (nm)	$D_{ox(MAX_sans\ contrainte)}$ (nm)	σ (MPa)	$R_{p0,2(300^\circ C)}$ (MPa)	Facteur (δ)
A600 monocristal	3.1	2 ¹³	< 80	80	1,6
A600 polycristal	3,9	3,35	215	215	1,2
A718	4,78	0.85	670	1045	5,6

Selon notre essai d'oxydation à temps court, l'effet d'une faible déformation plastique sur l'oxydation de surface est moins remarquable dans cette échelle, l'oxydation est légèrement ralentie par la

compression et légèrement accélérée par la tension, alors que la compression a un effet un peu plus marqué que la tension sous chargement élastique.

Nous mettons en évidence le phénomène d'oxydation localisée dans le substrat métallique sur les alliages 600 et 718 oxydés à haute température sous faible pression d'oxygène à partir des profils ToF-SIMS. Par contre, il est encore difficile à ce stade de quantifier de façon précise cette profondeur d'oxydation. Pour ce faire, une analyse complémentaire comme la microscopie électronique en transmission serait nécessaire.

III.2. Oxydation en milieu primaire

Après avoir étudié les effets mécaniques sur la cinétique d'oxydation des alliages 600 et 718 sous pression d'oxygène, l'effet des contraintes et de la déformation sur la cinétique d'oxydation est étudié en milieu primaire hydrogéné simulé. Deux types d'essais ont été réalisés : temps d'oxydation relativement courts (100 h) et temps d'oxydation longs (200 h, 1000 h, 2000 h, 4000 h). Les essais d'oxydation brève ont été réalisés dans la boucle TITANE à recirculation alors que les essais d'oxydation de longue durée ont été effectués dans un autoclave à recirculation en acier inoxydable (boucle ACACIA). Les conditions d'essai sont données dans le Tableau 18. Les matrices d'essais sont détaillées dans les Tableaux 19 (pré-traction), Tableau 20 (C-Rings) et Tableau 21 (flexions). Les valeurs de la déformation plastique données dans le Tableau 21 sont obtenues de manière expérimentale. Nous allons détailler les résultats en deux catégories : oxydation uniforme et oxydation intergranulaire.

Tableau 18 : conditions d'essai pour deux types d'essai en milieu primaire.

Installation d'oxydation	Durée d'essai (h)	Température (°C)	Teneur d'hydrogène (mL/Kg H ₂ O)
TITANE	100	325	10
ACACIA	200, 1000, 2000, 4000	360	20

Tableau 19 : pré-déformation à 20°C (traction) des éprouvettes plates en alliage 600 (RND-M-B-376).

Repère éprouvette	Écrouissage obtenu %
1839-44	0
1839-39	4,96
1839-40	9,88
1839-41	14,93
1839-42	19,95
1839-43	30,18

Tableau 20 : contraintes et déformations principales maximales calculées par éléments finis sur les C-Rings (U46) en A600 au début d'essai d'oxydation dans la boucle ACACIA.

Montage	Eprouvette (Matériau)		Zone calculée	Température (°C)	Durée (h)	Contrainte principale maximale σ_1 (MPa)	σ_1 / R_p	Déformation principale maximale	
C-Ring Normal	A600 (U46) polycristal	CR-N-A7	APEX (tension)	20	200	412	1,21	0.025	
				360		335	1.10	0.021	
		CR-N-A8		20		1000	412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A9		20	2000		412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A10		20		4000	412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A11		20	6000		412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A12		20		-	412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A13		20	-		412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
		CR-N-A14		20		-	412	1,21	0.025
				360			335	1.10	0.021
CR-N-A15	20	-	412	1,21	0.025				
	360		335	1.10	0.021				
CR-N-A16	20		-	412	1,21	0.025			
	360			335	1.10	0.021			

Tableau 21 : essais de flexion sur éprouvettes en alliage 718 et 600 utilisées pour les essais d'oxydation dans la boucle Titane en milieu primaire hydrogéné.

Éprouvette	Matériau	Contrainte (MPa)	Déformation plastique (%)	Observations
B411-1	A718	1542	4	analyse ToF-SIMS
B411-2	A718	1356	0,4	analyse ToF-SIMS
B411-3	A718	1100	-	analyse ToF-SIMS
D726-1	A600	513	4	analyse ToF-SIMS
D726-2	A600	421	1,5	analyse ToF-SIMS TEM
D726-3	A600	276	0,09	analyse ToF-SIMS TEM
B411-8	B411	614	-	analyse ToF-SIMS
B411-9		495	-	
B411-10		0	-	
B411-11		725	-	
B411-12		706	-	
B411-14		965	-	
B411-15		774	-	
B411-16		746	-	
B411-17		909	-	
B411-18		1144	-	

III.2.1. Oxydation uniforme

III.2.1.1. Effet de la contrainte

Deux types d'échantillons ont été utilisés pour étudier l'effet de la contrainte (sans déformation plastique) sur la cinétique d'oxydation des alliages 600 et 718 en milieu primaire hydrogéné.

Oxydation uniforme de l'alliage 600 polycristallin

Nous avons réalisé les essais d'oxydation sur les éprouvettes C-Ring (RND-M-U-46) dans l'autoclave ACACIA à 360°C avec 20 mL/kg d'eau d'hydrogène dissous. Les durées d'oxydation sont 200 h, 1000 h, 2000 h et 4000 h. La composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont mesurées par ToF-SIMS après oxydation. Les niveaux de contrainte et de déformation varient en fonction de la zone analysée. Pour les C-Ring U46, le champ de contrainte est représenté dans la Figure 120. Les Figure 121 et Figure 122 correspondent à la contrainte et à la déformation de la surface externe du C-Ring. Trois zones sont identifiées : zone de l'apex (carré rouge) en déformation plastique ($|\sigma| > R_{p_{0,2}}$), zone élastique dans le carré vert ($|\sigma| < R_{p_{0,2}}$) et zone non contrainte ($|\sigma| = 0$). Les contraintes principales maximales (MPa) calculées pour tous les C-Rings sont données dans la Figure 120. Nous utiliserons par la suite la notation suivante pour faire référence à ces trois zones : régime plastique, régime élastique et non déformé.

Nous allons donc présenter dans cette partie l'oxydation de surface en utilisant les données obtenues dans le régime élastique pour les C-Rings (Figure 123) pour étudier l'effet d'une contrainte. En pratique, nous avons placé les mesures de ToF-SIMS à environ 7 mm de l'apex. Les sites ont été choisis plus près du bord (zone de chargement maximal à une distance donnée de l'apex) en minimisant les pertes de signal de ToF-SIMS. Le niveau de contrainte des zones d'analyse est d'environ 100 MPa en tension à la température d'oxydation.

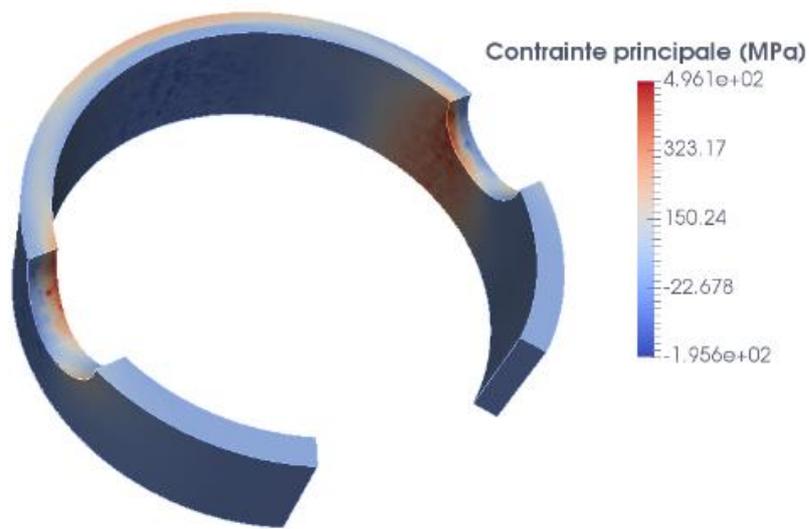


Figure 120 : contrainte principale maximale dans le C-Ring CR-N-12 (RND-M-U-46) à 360°C.

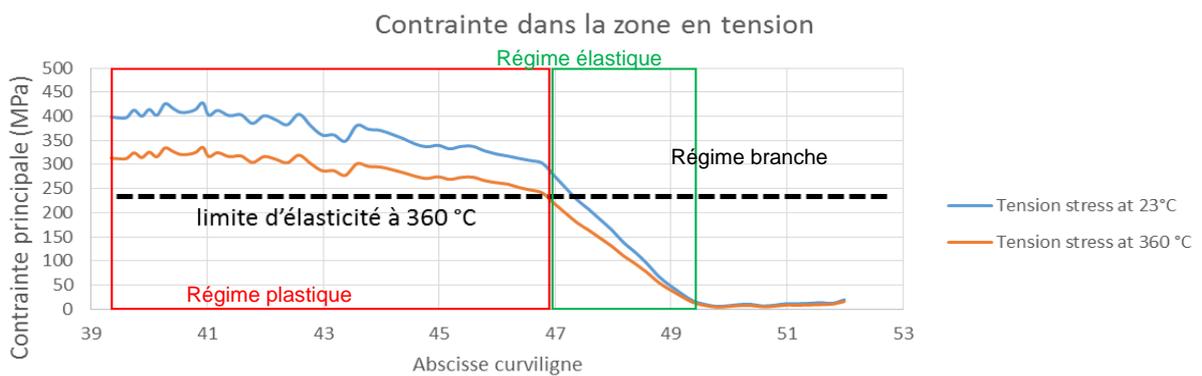


Figure 121 : champ de contrainte sur l'extrême surface en tension du C-Ring CR-N-12 (RND-M-U-46) à la température ambiante et à 360°C.

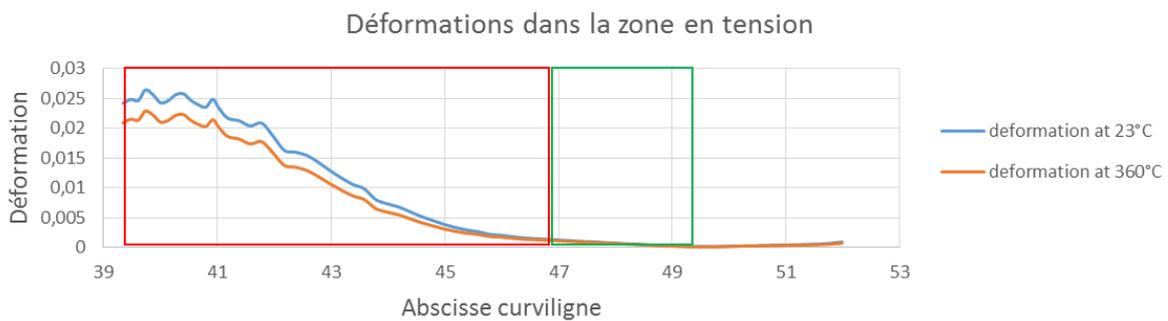


Figure 122 : champ de déformation sur l'extrême surface en tension du C-Ring CR-N-12 (RND-M-U-46) à la température ambiante et à 360°C.

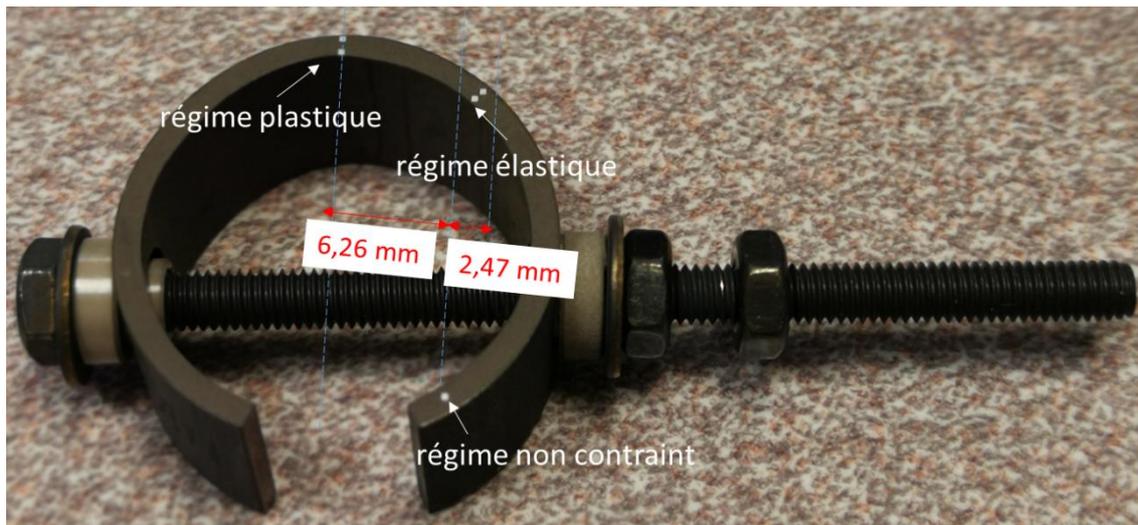


Figure 123 : positionnement des points d'analyse de ToF-SIMS sur un C-Ring (U46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360 °C.

Après 200 h d'oxydation (CR-N-A7)

Les profils ci-dessous ont été obtenus sur l'éprouvette CR-N-A7 (Figure 126, Figure 127, Figure 128) dans le régime élastique. La couche externe est très épaisse. Elle est principalement constituée d'oxydes riches en fer et en nickel. Le signal OH^- montre, d'après la littérature, la présence d'hydroxydes de nickel/fer. Cette couche externe contient probablement les produits de redéposition des ions issus de l'installation lors de l'oxydation. La morphologie de la surface oxydée en milieu primaire a été observée au MEB (Figure 124). De grosses cristallites d'environ 200-500 nm et des petits filaments ont été observés en surface avec un recouvrement peu homogène. Sur les bords, nous avons retrouvé également des défauts présents à l'état de réception du C-Ring (U46), avant oxydation. Il faut noter que, du fait de sa couche externe, l'oxyde formé en milieu primaire est très rugueux. La rugosité de la surface oxydée a été mesurée dans le régime élastique, dans le régime plastique et dans la zone sans contrainte, ainsi que dans la surface au fond de cratère du ToF-SIMS bombardé par les ions (Figure 125). Les valeurs de la rugosité sont synthétisées dans le Tableau 22. Nous observons que la rugosité est différente en fonction de la position sur la surface du C-Ring. D'après la méthode d'identification des interfaces élaborée dans la section II.2.1. Le signal FeO^- a permis de déterminer la couche externe (u_{ext}). L'intensité maximum du signal Ni_2^- et la rugosité de la surface au fond du cratère SIMS (R_a) seront évaluées pour déterminer l'épaisseur moyenne de la couche interne (u_{int}). Dans la Figure 126, la zone en bleu correspond donc à l'épaisseur moyenne de la couche interne. La zone blanche est le substrat métallique, y compris les pénétrations intergranulaires. Nous avons donc ici, une couche externe de 63,5 nm et une couche interne de 45,9 nm. La couche interne est riche en chrome et nickel et composée de spinelles. D'après les profils ToF-SIMS, l'épaisseur de cette couche interne est d'environ 64.2 nm pour le régime élastique en compression, 45.9 nm pour le régime élastique en tension et 47,1 nm pour le régime sans contrainte.

Le facteur δ est donc 0.97 pour la zone sous tension et 1,4 pour la zone sous compression. Il faut également noter que les épaisseurs de la couche interne sont du même d'ordre que $R_a/2$.

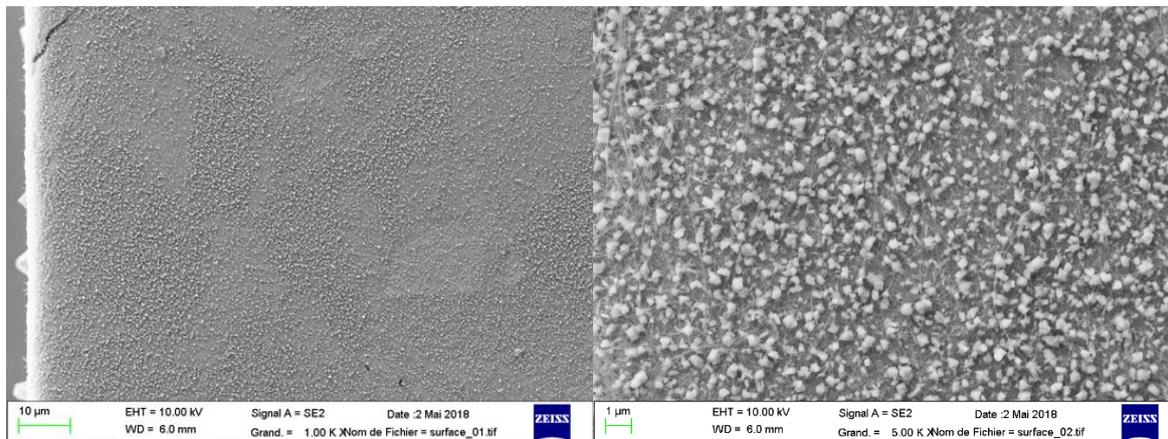


Figure 124 : surface (pré-polie) à l'APEX observée en MEB sur un C-Ring en A600 (CR-N-A8) après 200 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné à 360°C.

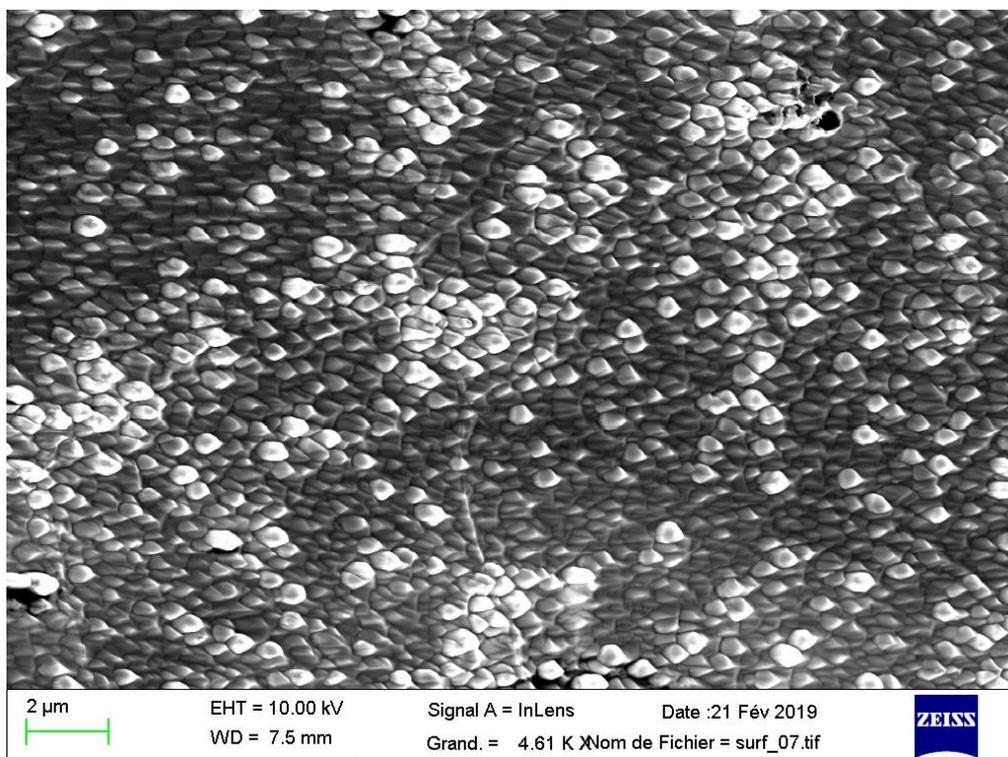


Figure 125 : surface au centre d'analyse du cratère de ToF-SIMS.

Tableau 22 : mesures de la rugosité (nm) sur la surface oxydée et dans le fond de cratère de l'analyse du ToF-SIMS.

Mesure	Rugosité de surface (cratère)			Rugosité de surface (oxyde)		
	APEX	zone élastique	zone sans contrainte	APEX	zone élastique	zone sans contrainte
1	245	187	140	202	224	109
2	278	155	115	181	226	141
3	188	120	93	179	135	113
Moyenne	237	154	116	187	195	121

C-Ring(U46): 200 h oxidation in primary water under elastic tensile strain

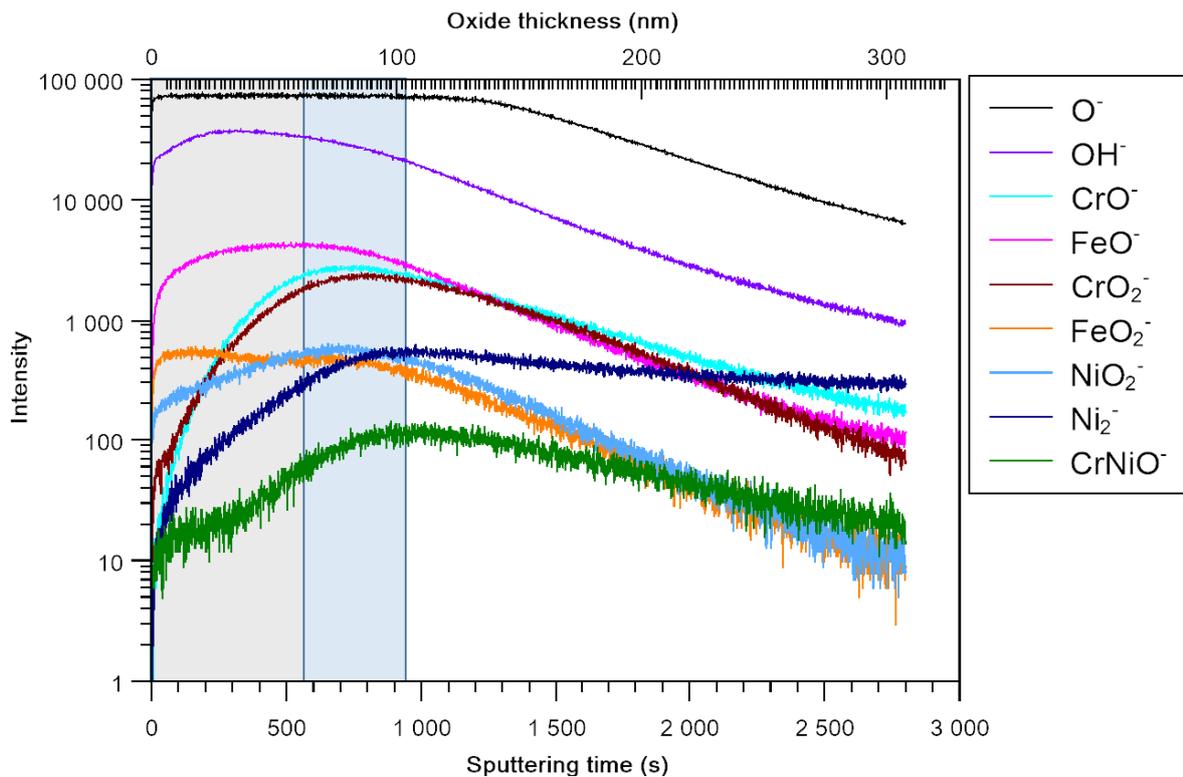


Figure 126 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 1 KeV, 50 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$], mesurés dans la zone de tension en régime élastique après 200 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , T = 360 °C] sur CR-N-A7 (RND-M-U-46).

C-Ring (U46): 200h oxidation in primary water under elastic strain

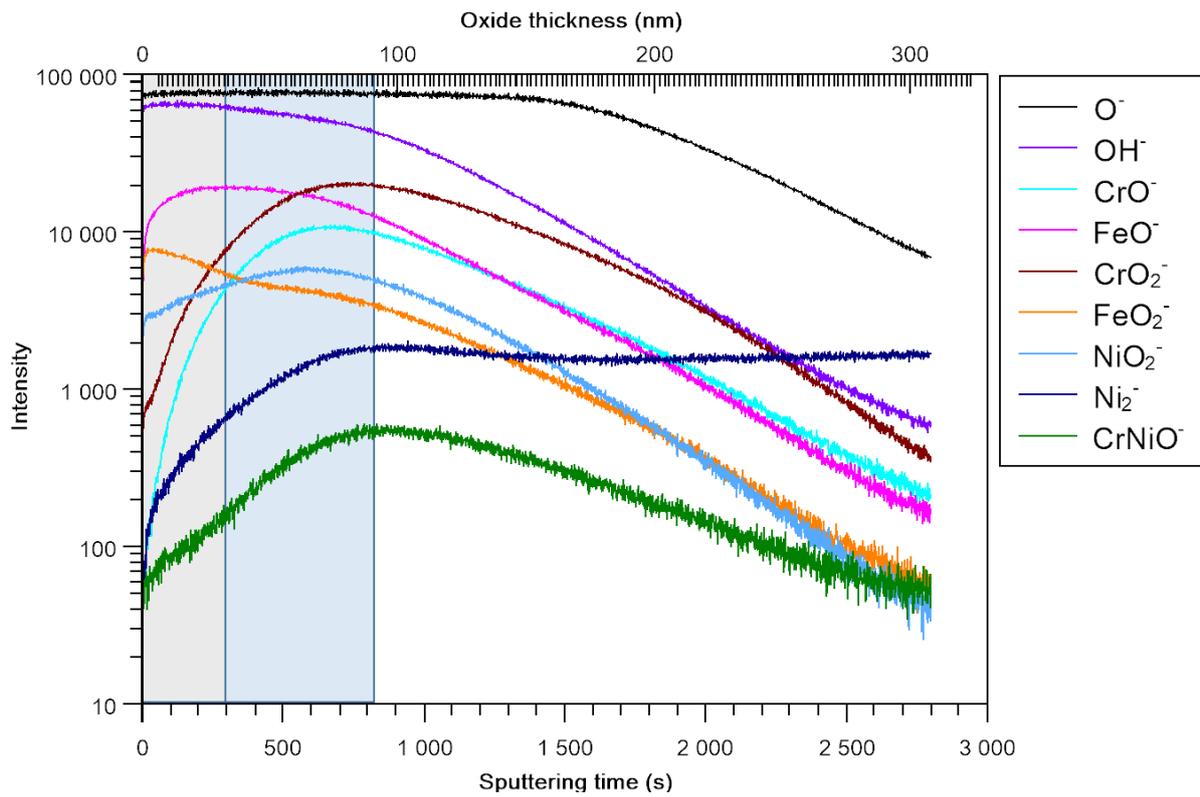


Figure 127 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 1 KeV, 50 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$], mesurés dans la zone de compression en régime élastique après 200 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , T = 360 °C] sur CR-N-A7 (RND-M-U-46).

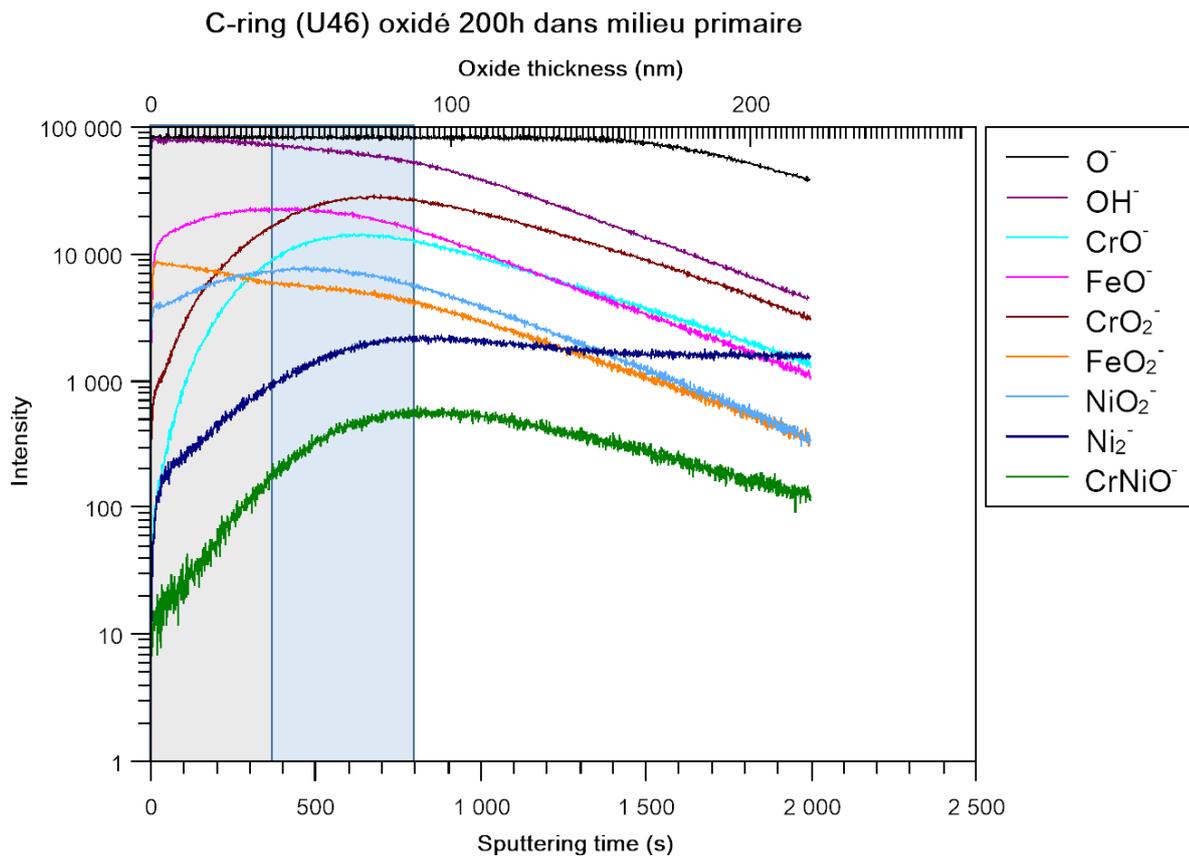


Figure 128 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 1 KeV, 50 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$], mesurés dans une zone sans contrainte après 200 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , $T = 360^\circ\text{C}$] sur CR-N-A7 (RND-M-U-46).

Après 1000h d'oxydation (CR-N-A9)

Les mêmes conditions d'essai sont appliquées pour le C-Ring (CR-N-A9) mais pour une durée d'oxydation de 1000 h. Les profils ToF-SIMS ont été obtenus dans les mêmes zones dans le régime élastique. La rugosité de la surface oxydée et de la surface au fond du cratère sont données dans le Tableau 23. Les épaisseurs de la couche d'oxyde externe ont augmenté avec la durée d'oxydation. Cette variation d'épaisseur de la couche externe est supposée liée à la redéposition des oxydes dans le circuit primaire pour une durée plus longue. La composition chimique de la couche externe (zone grise) et la couche interne reste inchangée : hydroxyde de nickel/fer, oxyde de nickel/fer. L'augmentation de la couche interne (zone bleu) dans les zones en déformation élastique est équivalente à la variation d'épaisseur totale. L'épaisseur de la couche interne est d'environ 121 nm pour le régime élastique en compression, 107 nm pour le régime élastique en tension et 74 nm pour le régime sans contrainte. L'augmentation de l'épaisseur de la couche interne est beaucoup plus importante dans les régions sous contrainte. Sur ces échantillons, nous avons réalisé une analyse de 3500 s (Figure 129), les signaux caractéristiques des oxydes continuent à descendre après entrée dans le substrat métallique, ce qui suggère une pénétration d'oxyde profonde. La profondeur exacte

ne peut cependant pas être évaluée car le temps d'abrasion n'est pas suffisamment long. Le facteur δ est 1,6 pour la zone sous compression et 1,4 pour la zone sous tension.

Tableau 23 : mesures de la rugosité (nm) sur la surface oxydée et dans le fond de cratère de l'analyse du ToF-SIMS.

Mesure	Surface (cratère)			Surface (oxyde)		
	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte
1	264	413	218	541	325	252
2	460	700	433	257	325	550
3	376	604	595	333	218	471
Moyenne	367	572	415	377	289	424

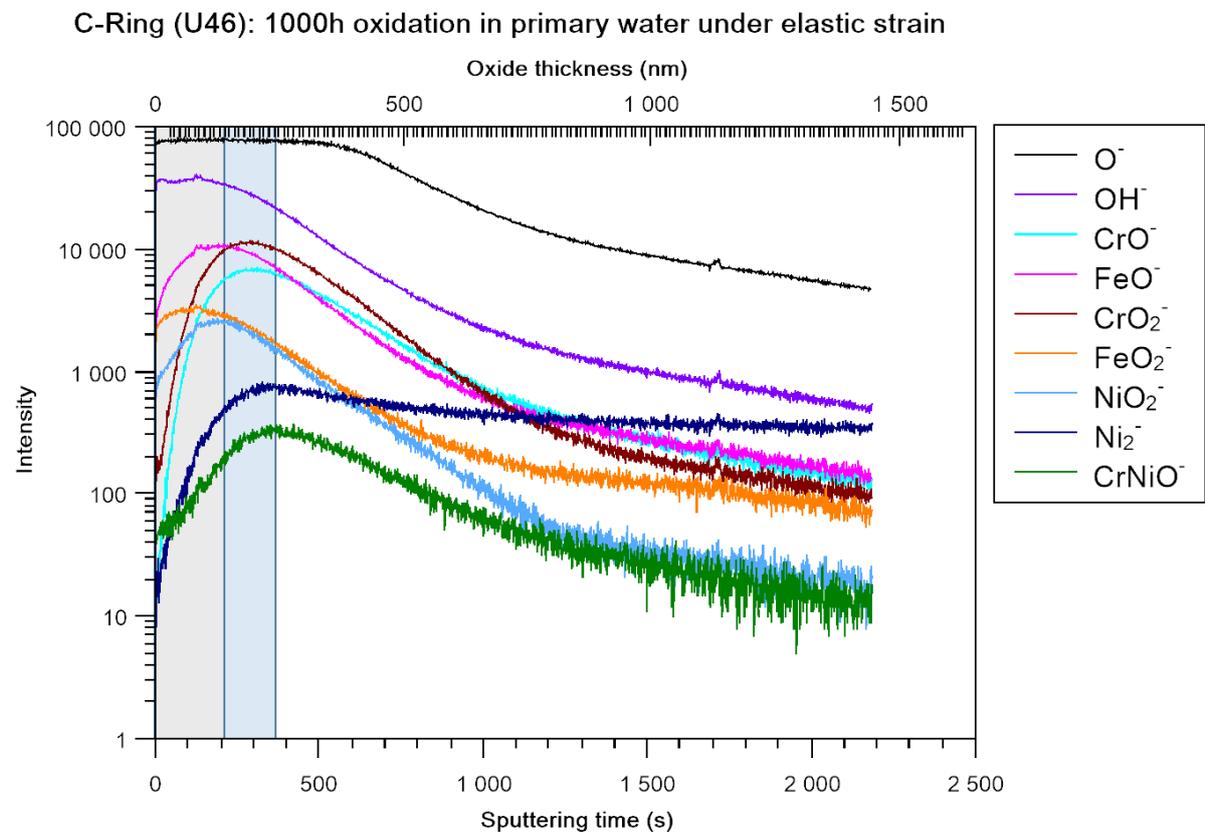


Figure 129 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 2 KeV, 150 nA, 300x300 μm^2 , Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm^2], mesurés dans la zone en tension en régime élastique après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur CR-N-A9 (RND-M-U-46).

C-Ring (U46): 1000h oxidation in primary water under elastic strain

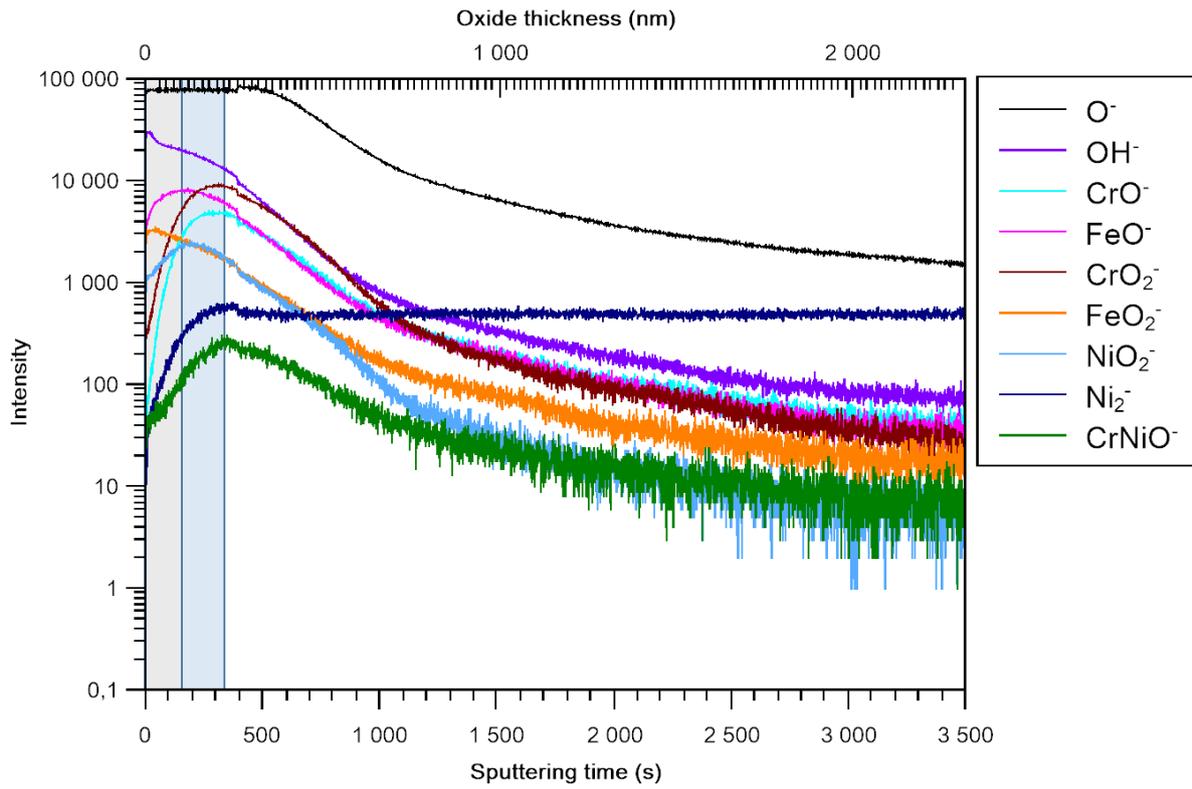


Figure 130 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 2 KeV, 150 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans la zone en compression en régime élastique après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur CR-N-A9 (RND-M-U-46).

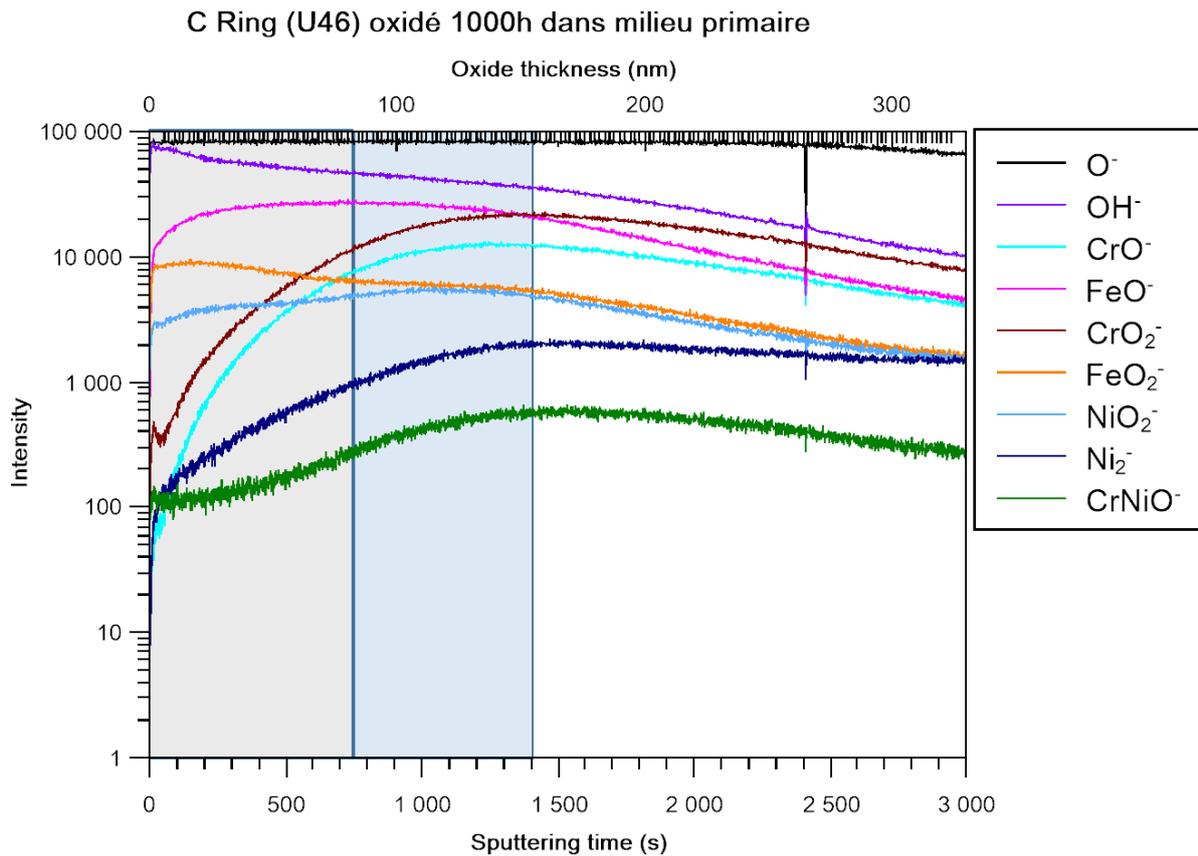


Figure 131 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans une zone non contrainte après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur CR-N-A9 (RND-M-U-46).

Après 2000h d'oxydation (CR-N-A11)

Sur l'éprouvette oxydée 2000 h, les profils ToF-SIMS ont été obtenus dans les mêmes zones dans le régime élastique. La rugosité de la surface oxydée et de la surface au fond du cratère sont données dans le Tableau 24. L'épaisseur de la couche d'oxyde externe est environ 150 nm. Elle est donc toujours en augmentation par rapport à sa valeur après 1000 h. La morphologie de la surface est représentée sur la Figure 132. Les gros cristaux de quelques micromètres contribuent largement à l'augmentation de rugosité de surface. Les compositions des couches externe et interne sont toujours inchangées par rapport aux essais plus courts. L'épaisseur de la couche interne est d'environ 266 nm en tension et 268 en compression. Une couche moins épaisse de 210 nm est formée dans le régime non déformé. Le facteur δ est donc 1,3 pour la zone sous compression et 1,3 pour la zone sous tension.

Tableau 24 : mesures de la rugosité (nm) sur la surface oxydée et dans le fond de cratère de l'analyse du ToF-SIMS.

Mesure	Surface (cratère)			Surface (oxyde)		
	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte
1	747	791	749	151	235	215
2	790	657	315	198	357	279
3	908	419	553	386	182	535
Moyenne	815	622	539	245	258	343

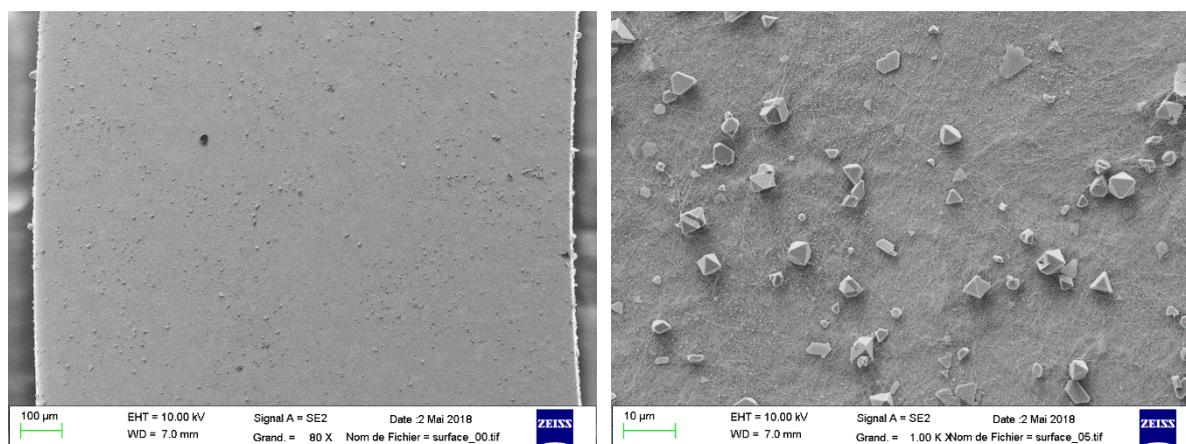


Figure 132 : surface à l'APEX du C-Ring CR-N-A12 oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h, observée par MEB.

C-Ring (U46): 2000h oxidation in primary water under elastic strain

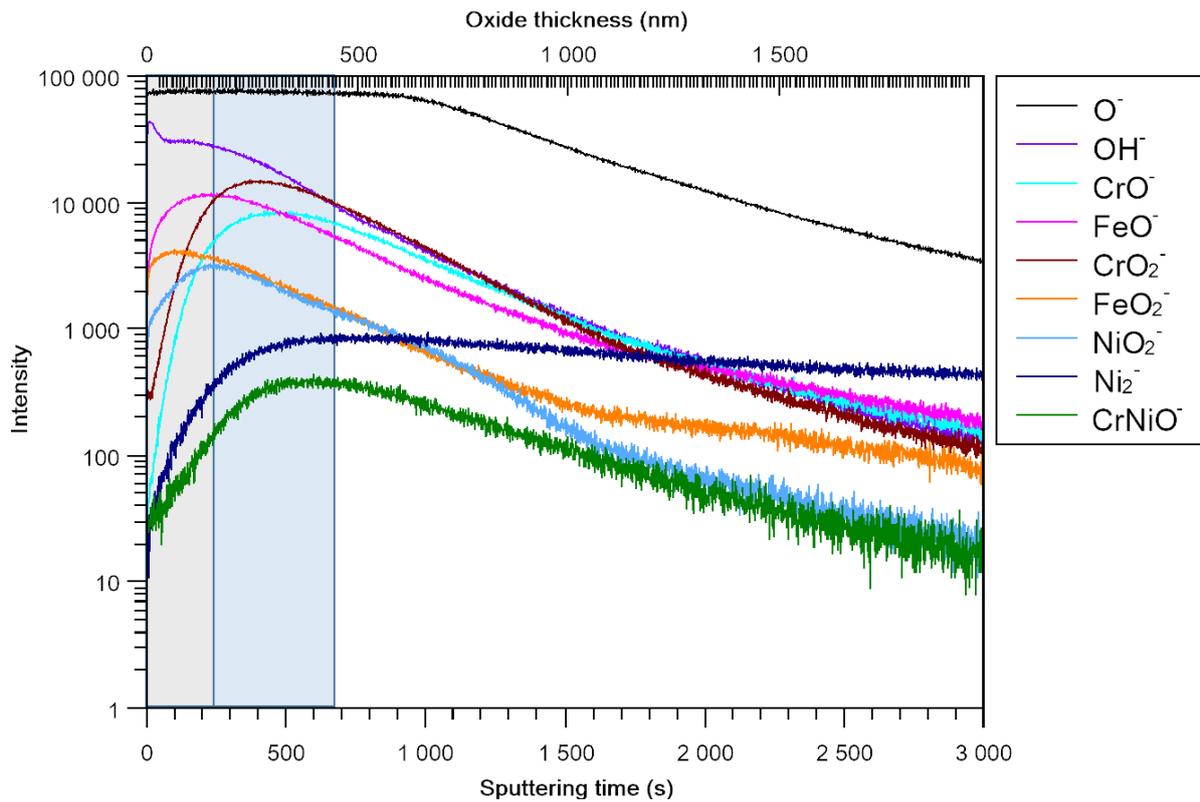


Figure 133 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 1 KeV, 50 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$], mesurés dans la zone en tension dans le régime élastique après 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , $T = 360^\circ\text{C}$] sur l'éprouvette CR-N-A11.

C-Ring (U46): 2000h oxidation in primary water under elastic strain

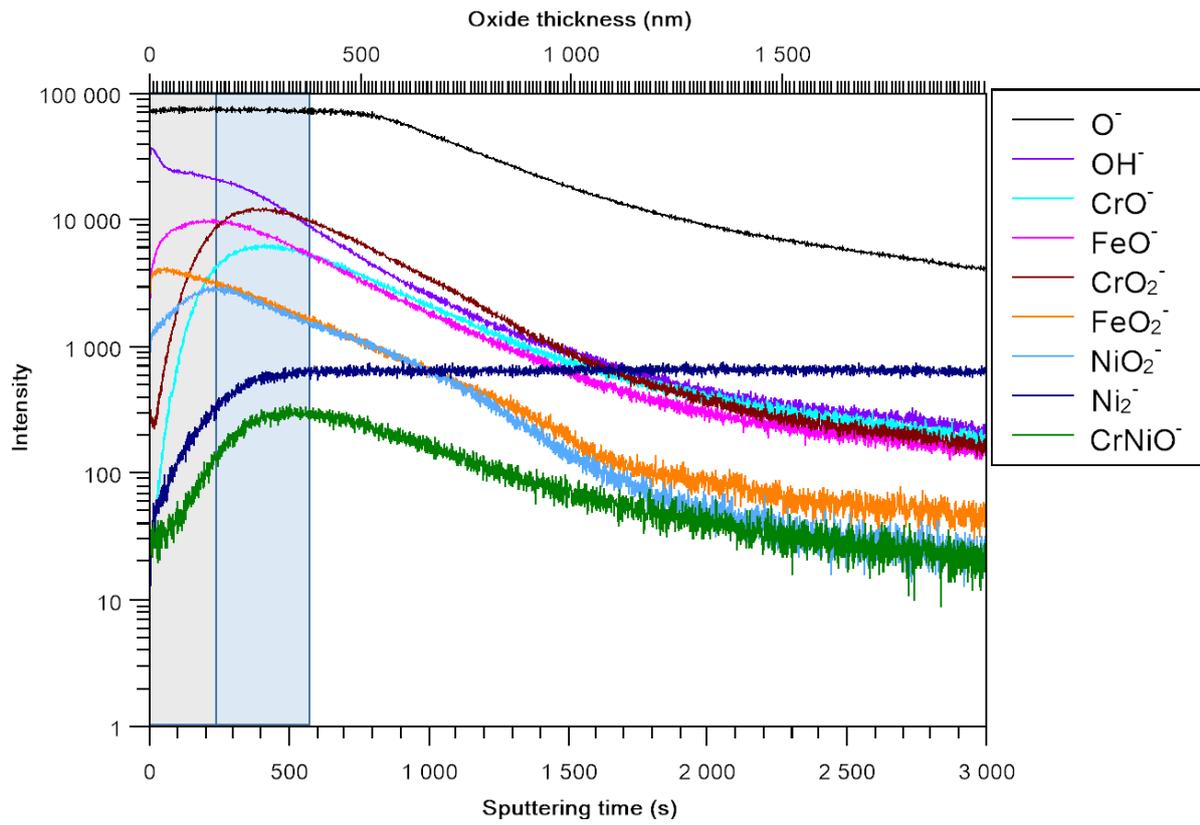


Figure 134 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans la zone en compression dans le régime élastique après 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur l'éprouvette CR-N-A11.

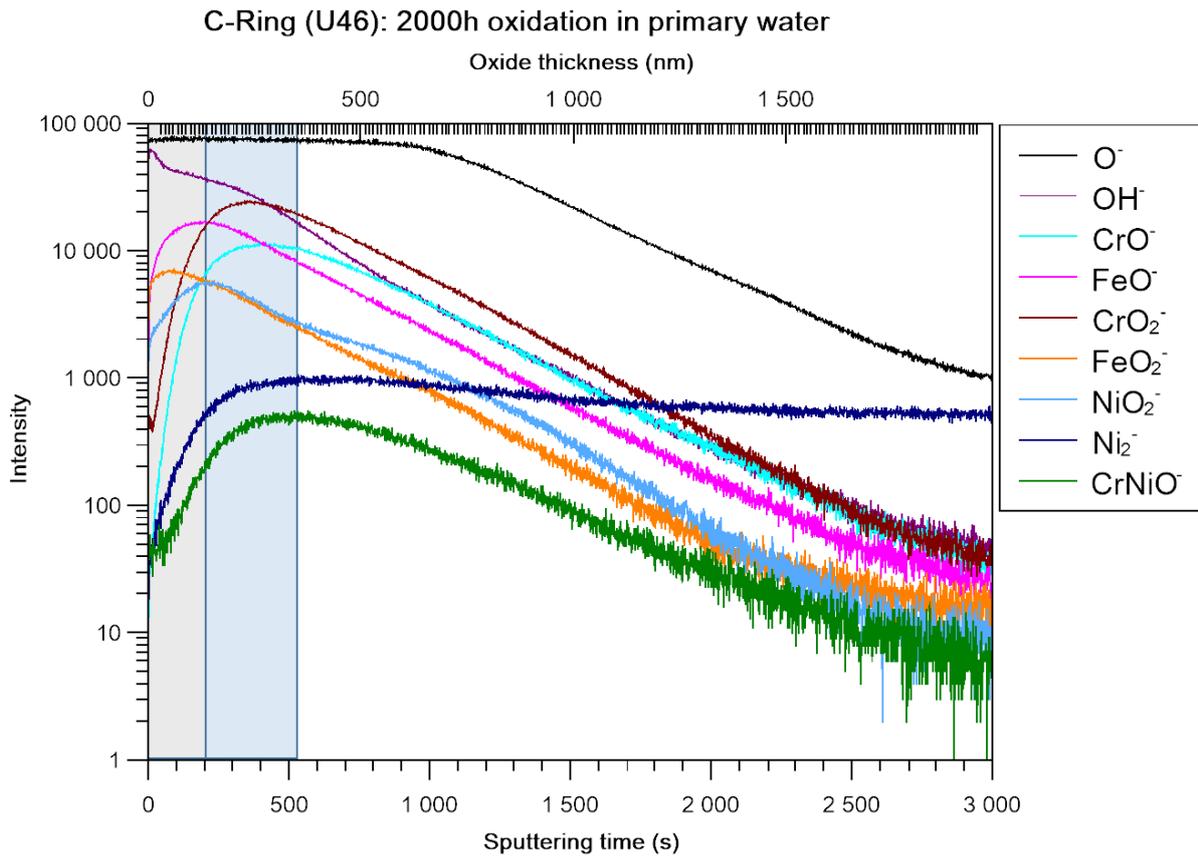


Figure 135 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 1 KeV, 50 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$], mesurés dans une zone sans contrainte après 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , T = 360°C] sur l'éprouvette CR-N-A11.

Après 4000h d'oxydation (CR-N-A13)

Les profils ToF-SIMS obtenus sur l'éprouvette oxydée pendant 4000h sont présentés dans les Figure 136, Figure 137 et Figure 138. L'épaisseur de la couche externe est plus importante qu'après 2000 h d'essai. La rugosité de la surface est donnée dans le Tableau 25. Cependant, le nombre de mesures fiables sur cet échantillon est limité. L'épaisseur de la couche interne est d'environ 356 nm pour le régime élastique en compression, 315 nm pour le régime élastique en tension et 321 nm pour le régime sans contrainte. Le facteur δ est donc 1,1 pour la zone sous compression et 1 pour la zone sous tension.

Tableau 25 : mesures de la rugosité (nm) sur la surface oxydée et dans le fond de cratère de l'analyse du ToF-SIMS.

Mesure	Surface (cratère)			Surface (oxyde)		
	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte	APEX	Zone élastique	Zone sans contrainte
1	606	689	430	359	345	524
2	513	686	-	424	-	-
3	411	-	-	527	-	-
moyenne	510	688	430	437	345	524

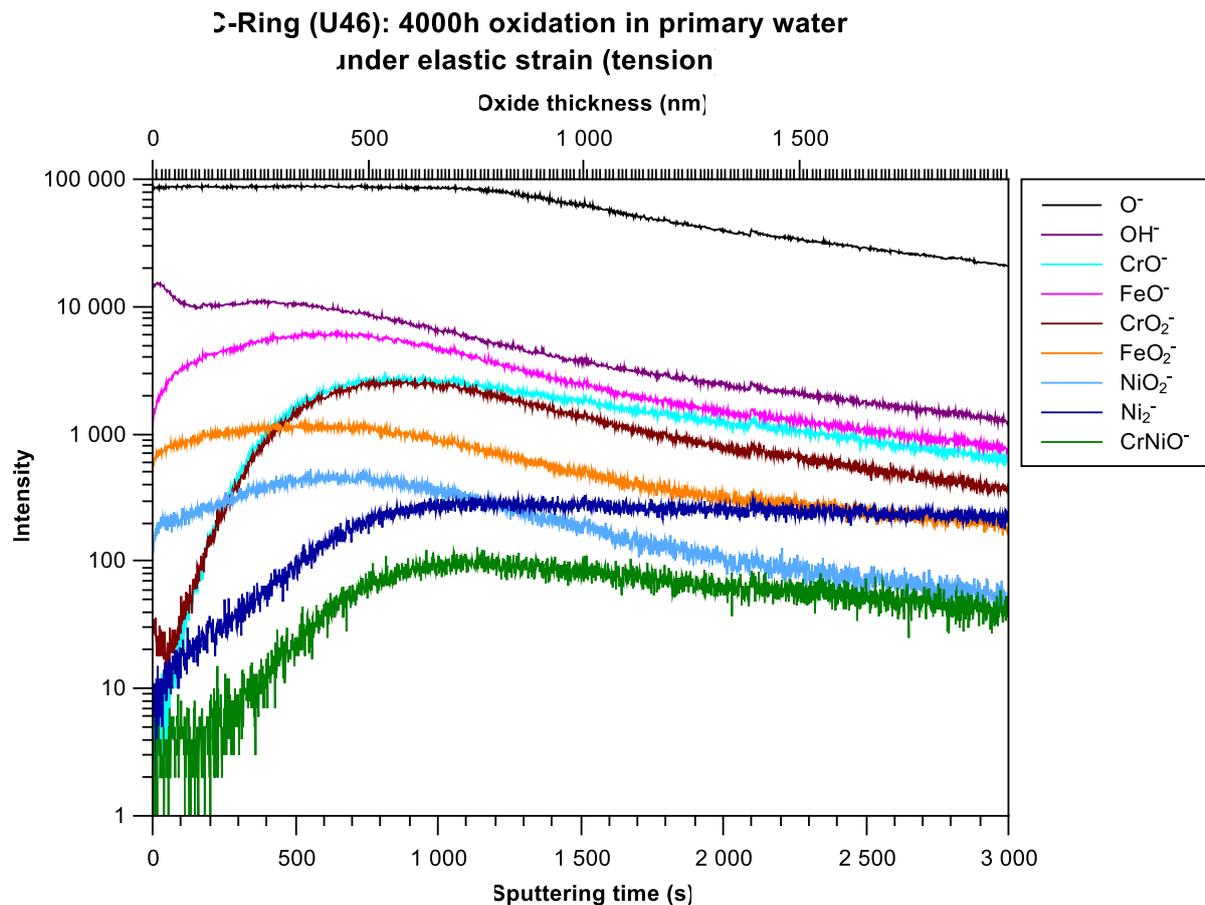


Figure 136 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans la zone en tension dans le régime élastique après 4000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur l'éprouvette CR-N-A13.

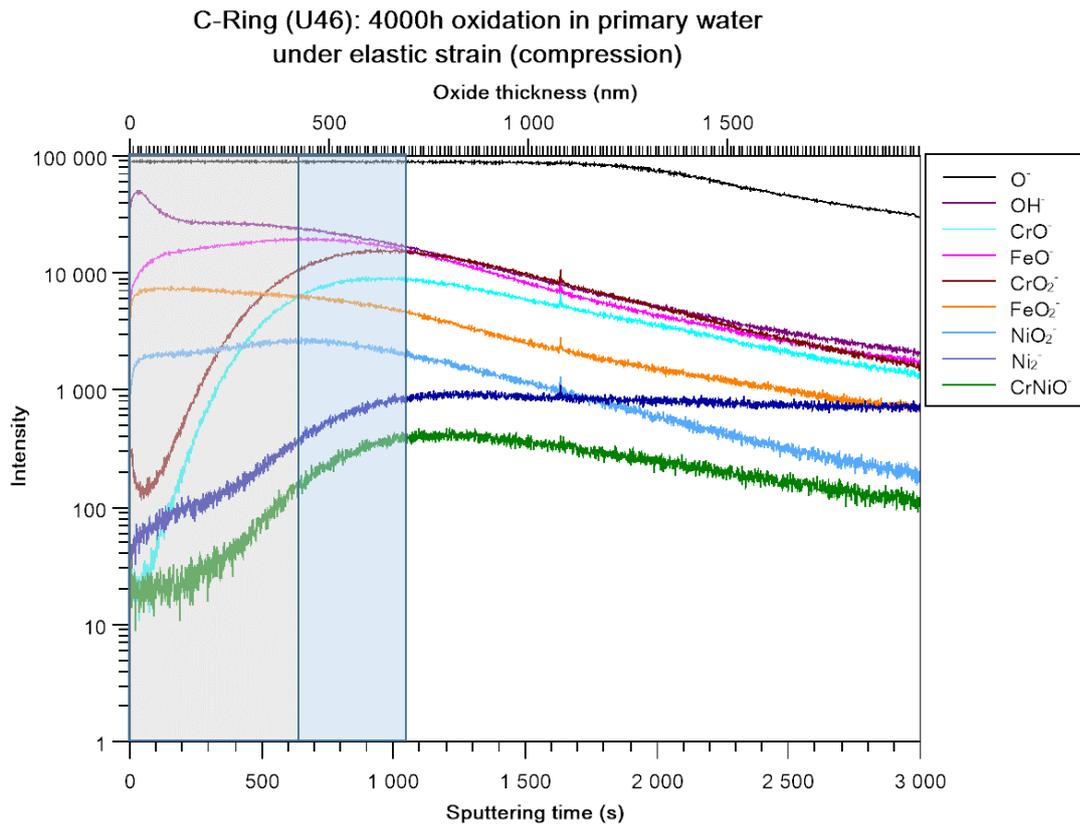


Figure 137 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans la zone en compression dans le régime élastique après 4000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur l'éprouvette CR-N-A13.

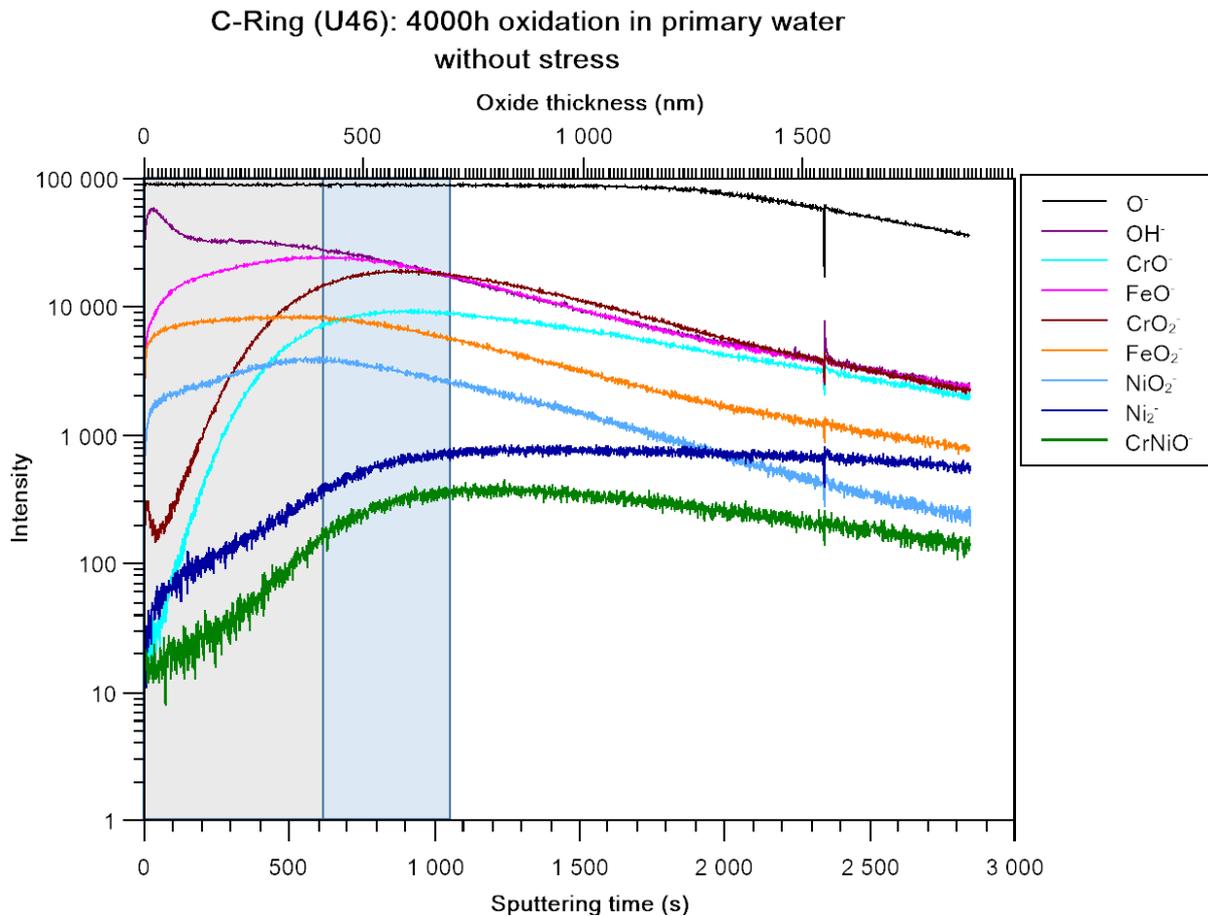


Figure 138 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans une zone sans contrainte après 4000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360°C] sur l'éprouvette CR-N-A13.

Les épaisseurs de la couche interne pour les durées d'oxydation de 200 h, 1000 h, 2000 h et 4000 h sont synthétisées dans le Tableau 26. La Figure 139 montre oxydation rapide entre 200 h et 2000 h, mais l'oxyde continue à croître au-delà de 2000 h. La différence entre la présence d'une compression et d'une tension est moins évidente, le ralentissement de l'oxydation induit par la présence de compression, reporté par Limarga, Wilkinson^{72,73} et Zhang *et al.*⁷⁴, n'est pas observé dans cet essai. Au contraire, la compression semble continuer à accélérer l'oxydation après 4000 h. Selon notre méthode d'identification des interfaces et le traitement des données brutes, les positionnements des signaux FeO^- et Ni_2^- sont assez précis selon notre méthode.

Tableau 26 : épaisseur de la couche interne formée dans le régime élastique, en milieu primaire hydrogéné.

Oxydation	σ (MPa)	FeO ⁻ (s)	Ni ₂ ⁻ (s)	v (nm/s)	u _{ext} (nm)	u _{int} (nm)	R _a (nm)
U46_200 h	0	383	811	0,11	42,13	47,08	116
	100	577	994	0,11	63,47	45,87	154
	-120	296	880	0,11	32,56	64,24	154
U46_1000 h	0	743	1415	0,11	81,73	73,92	415
	100	208	370	0,662	137,696	107,244	572
	-120	155	338	0,662	102,61	121,146	572
U46_2000 h	0	196	514	0,662	129,752	210,516	538
	100	234	636	0,662	154,908	266,124	622
	-120	213	504	0,662	141,006	268.772	622
U46_4000 h	0	614	1189	0,662	406,468	321,732	430
	100	636	1051	0,662	421,032	315,112	688
	-120	654	1192	0,662	432,948	356,156	688

Inner oxide layer growth kinetics for A600 (U46) in primary water

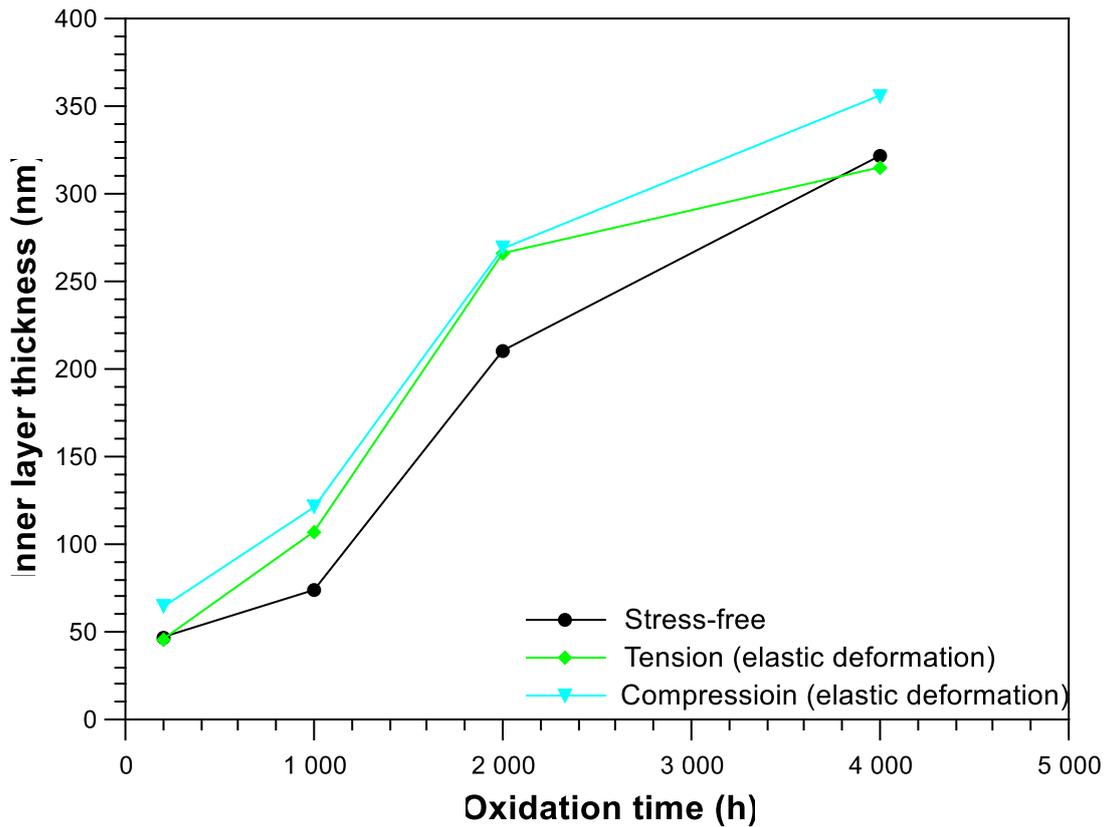


Figure 139 : effet d'une contrainte (déformation élastique) sur la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 (U46) en milieu primaire hydrogéné (360 °C, 20 cc/kg H₂O).

Oxydation uniforme de l'alliage 718 polycristallin

Un essai d'oxydation sous contrainte à l'aide de la cellule de Titane a été effectué sur les éprouvettes d'alliage 718 dans la boucle Titane à 325°C pendant 100 h avec 10 cc/Kg H₂O. Ces éprouvettes, sous forme de plaquette, ont été déformées de manière différente après le polissage pour atteindre des niveaux de contrainte différents, et ont été oxydées, puis analysées par ToF-SIMS. Les niveaux de contrainte et les épaisseurs d'oxyde correspondantes sont donnés dans le Tableau 27. Les contraintes appliquées aux éprouvettes sont principalement inférieures à la limite d'élasticité (1045 MPa). Le profil ci-dessous (Figure 140) montre qu'une couche duplex est formée dans cette condition d'essai. Nous avons utilisé la méthode simplifiée sans avoir pris en compte la rugosité de l'interface O/M car l'épaisseur de la couche d'oxyde est relativement faible. Une couche externe riche en fer et d'environ 0,2 nm est formée, cette couche discontinue ne varie pas quel que soit le niveau de contrainte imposé. La couche interne contient l'oxyde de chrome et l'oxyde du spinelle. Après avoir comparé l'épaisseur d'oxyde formée en surface pour différentes contraintes, il apparaît que la croissance de la couche d'oxyde n'a pas augmenté systématiquement lorsque la contrainte augmentait. L'oxydation est peu affectée par l'orientation des grains sur l'alliage 718. L'épaisseur de l'oxydation uniforme formée sur dix éprouvettes testées dans la bouche TITANE a été mesurée par ToF-SIMS. Aucune tendance claire n'a pu être mise en évidence après 100 h. Il est possible que cela soit dû à la courte durée de l'essai combiné à la faible température. Des essais complémentaires seraient utiles pour confirmer l'absence d'effet constaté, en dépit de la très forte contrainte atteinte (1144 MPa pour l'éprouvette B411-18).

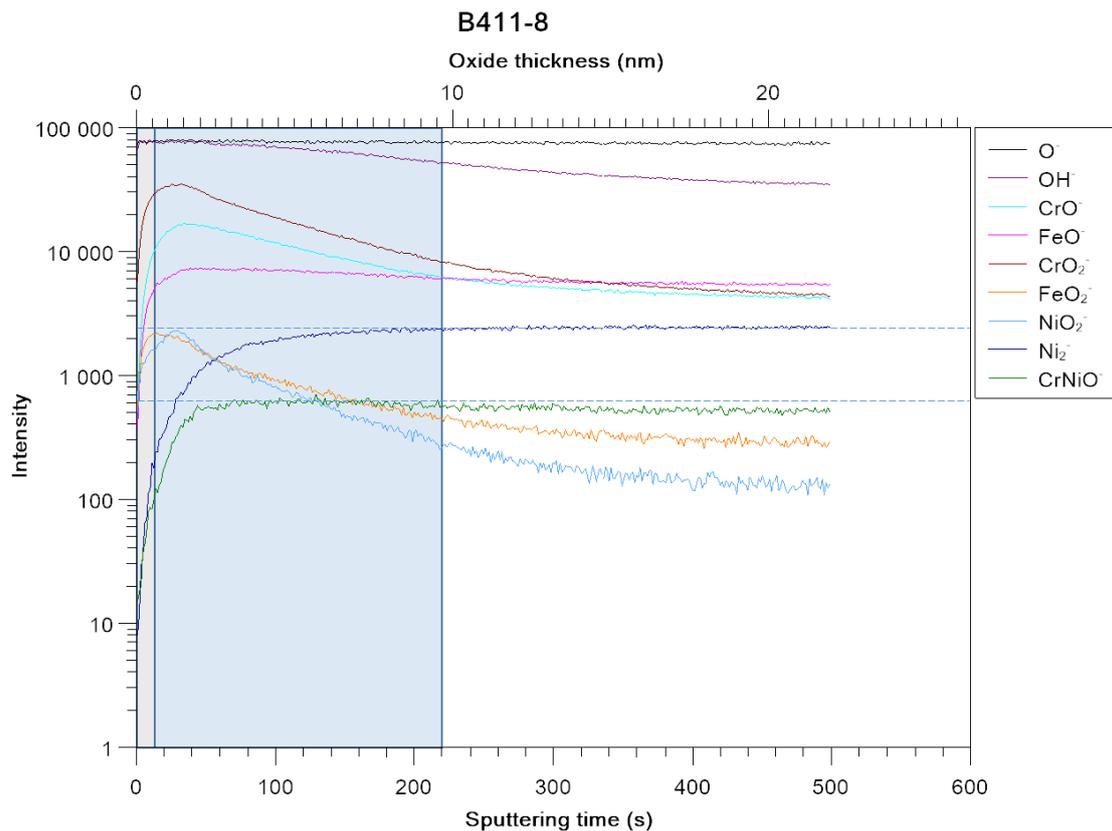


Figure 140 : éprouvette d'alliage 718 (B411-8) sous flexion, oxydée dans la boucle Titane à 325 °C pendant 100 h avec 10 cc par Kg/H₂O.

Tableau 27 : épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 718 après oxydation de 100 h à 325°C dans la boucle Titane.

Eprouvette	Contrainte (MPa)	Epaisseur d'oxyde en surface (nm)
B411-10	0	7,25
B411-9	495	12,15
B411-8	614	6,5
B411-12	706	7,25
B411-11	725	9,75
B411-16	746	19,25
B411-15	774	18
B411-17	909	5,5
B411-14	965	13,25
B411-18	1144	5,75

III.2.1.2. Effet de la déformation

Nous allons étudier dans un premier temps l'effet d'une faible déformation plastique sur la cinétique d'oxydation sur l'alliage 600 en utilisant les données obtenues sur les C-Rings (RND-M-U-46) oxydés en milieu primaire hydrogéné. Puis, les résultats d'un essai d'oxydation dans la boucle TITANE en utilisant le système de flexion à 4 points seront introduits. Enfin, les résultats des essais sur

éprouvettes dédiées à l'étude de l'effet d'une forte pré-déformation plastique (5%, 10%, 15%, 20% et 30%) sur la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 seront présentés.

Faible déformation plastique

C-Rings (U46) oxydés 200 h, 1000h, 2000 h et 4000 h

Les données ToF-SIMS collectées sur les surfaces dans le régime élastique des C-Rings U46 ont été étudiées pour discuter l'effet de la contrainte sur la cinétique d'oxydation. La composition de la couche d'oxyde (externe et interne) dans le régime plastique (Figure 141) est similaire à celle obtenue dans le régime élastique (Figure 126). Nous donnons les épaisseurs des couches d'oxyde interne formées dans le régime plastique dans le Tableau 28. La Figure 142 montre qu'il y aurait un effet remarquable après 1000 h d'oxydation. Après 2000 h d'oxydation, l'épaisseur de la couche interne semble atteindre le régime stationnaire dans les zones affectées par la déformation plastique. Après 2000 h d'oxydation, le facteur δ est 1 pour la zone sous compression et 0.9 pour la zone sous tension.

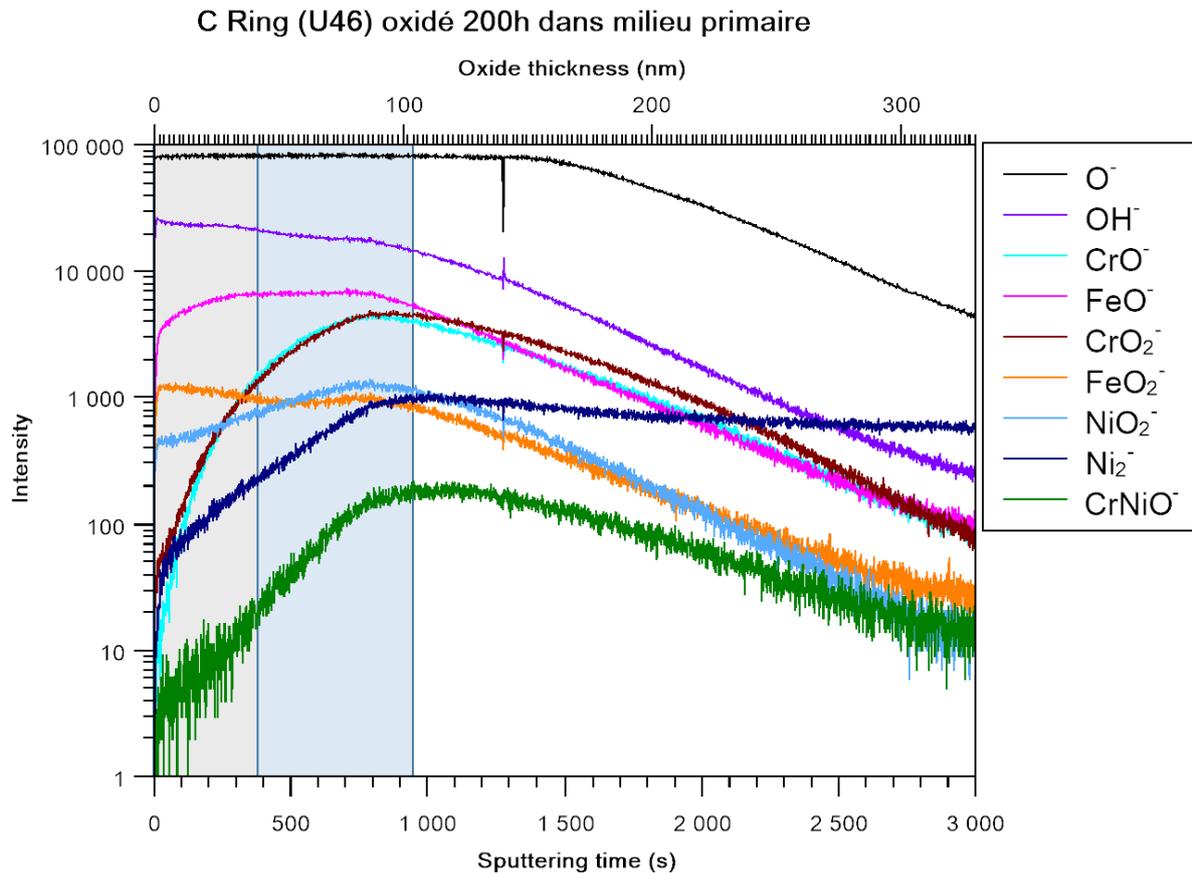


Figure 141 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 1 KeV, 50 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²], mesurés dans la zone de tension à l'APEX après 200 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 360 °C] sur CR-N-A7 (RND-M-U-46).

Tableau 28 : épaisseur de la couche interne dans le régime plastique oxydée en milieu primaire hydrogéné.

Oxydation	σ (MPa)	FeO ⁻ (s)	Ni ₂ ⁻ (s)	v (nm/s)	u _{ext} (nm)	u _{int} (nm)	R _a (nm)
U46_200 h	0	383	811	0,11	42,13	47,08	116
	330	395	1024	0,11	43,45	69,19	237
	-340	414	1004	0,11	45,54	64,9	237
U46_1000 h	0	743	1415	0,11	81,73	73,92	415
	330	709	1474	0,11	77,99	84,15	367
	-340	709	1414	0,11	77,99	77,55	367
U46_2000 h	0	196	514	0,662	129,752	210,516	538
	330	271	621	0,662	179,402	231,7	815
	-340	234	698	0,662	154,908	307,168	815
U46_4000 h	0	614	1189	0,662	406,468	321,732	430
	330	712	1357	0,662	471,344	274,068	510
	-340	555	1053	0,662	367,41	329,676	510

Inner oxide growth layer kinetics for A600 (U46) in primary water

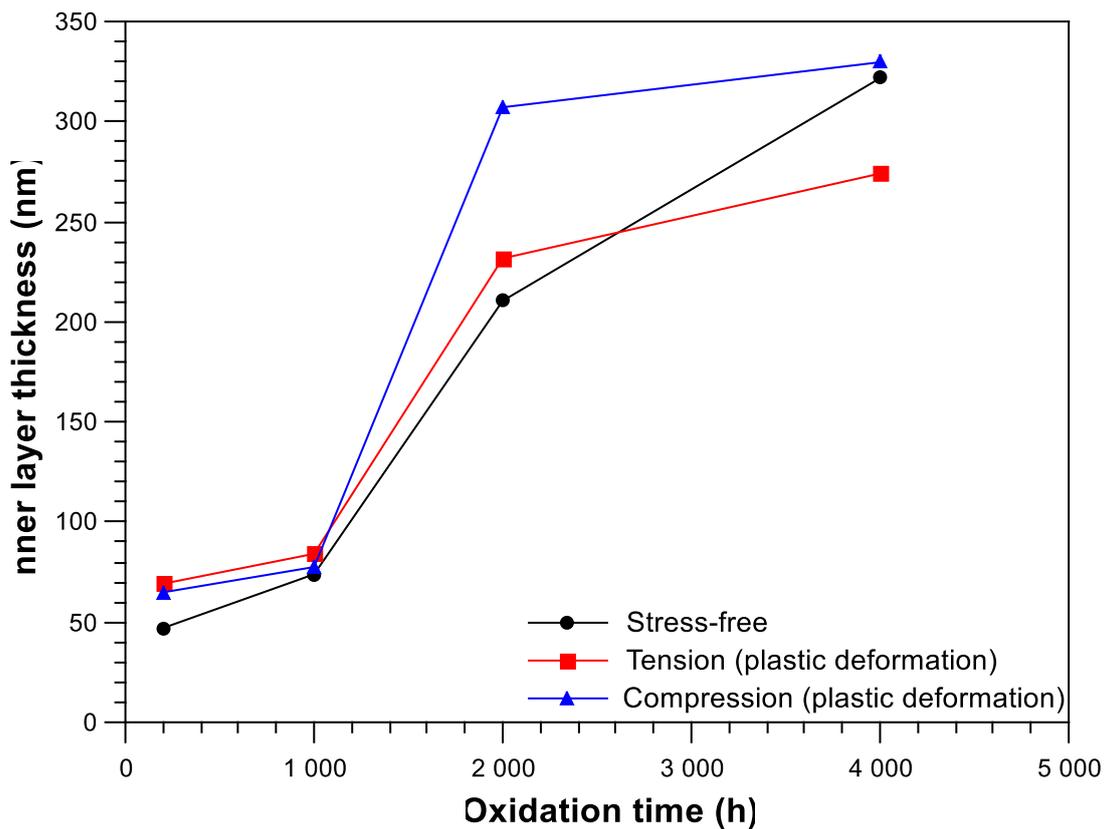


Figure 142 : effet d'une faible déformation plastique sur la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire hydrogéné.

Flexion à 4 points (faible déformation plastique)

Cet essai d'oxydation a été effectué dans la boucle TITANE sur l'alliage 600 (RND-M-D-726) et Les éprouvettes d'alliage 718 (RND-M-B-411). Les niveaux de déformation plastique sont reportés dans le Tableau 21. Des profils ToF-SIMS ont été réalisés au centre de l'éprouvette après 100 h d'oxydation à 325°C. Les observations au MEB révèlent la présence de cristallites en surface et des bandes de déformation sont également mise en évidence à la surface de l'éprouvette (Figure 143). L'analyse EDS des cristaux de surface montre qu'ils sont constitués de fer et de nickel (Figure 144). Le profil ToF-SIMS (Figure 145) obtenu dans la zone N1 (Figure 143) montre qu'une couche d'oxyde duplexe est formée dans ces conditions d'essai, avec une épaisseur totale de 4,4 nm. La couche externe, d'épaisseur 0,6 nm, est riche en fer et nickel. Le signal OH^- montre la présence d'hydroxydes, probablement de fer et de nickel. Le signal $CrNiO^-$ diminue très lentement lorsque le métal est atteint. Ceci pourrait aussi être une indication de la présence d'oxydation localisée sous l'interface oxyde/métal. Un autre profil (Figure 146) a été réalisé sur la même éprouvette dans une zone de même niveau de contrainte, mais sur une surface d'analyse plus large (600 x 600 μm^2). L'énergie des canons est inchangée, la vitesse d'abrasion est donc plus lente (1/4 de la vitesse précédente). On obtient alors une couche externe d'épaisseur 0,65 nm et une épaisseur de couche totale de 4,25 nm, du même ordre de grandeur que celle mesurée dans une zone de 300 x 300 μm^2 (4,4 nm). L'analyse n'est donc pas affectée par l'aire de bombardement ni par la vitesse d'abrasion. Une synthèse des épaisseurs des couches d'oxyde uniforme des éprouvettes en alliage 718 après l'oxydation dans la boucle TITANE est présentée dans le Tableau 29. La comparaison de l'épaisseur d'oxyde entre différentes éprouvettes (différents taux de déformation) montre que la déformation plastique n'a pas d'effet significatif sur l'épaisseur de la couche d'oxyde uniforme après l'oxydation en milieu primaire hydrogéné à 325°C pendant 100 h.

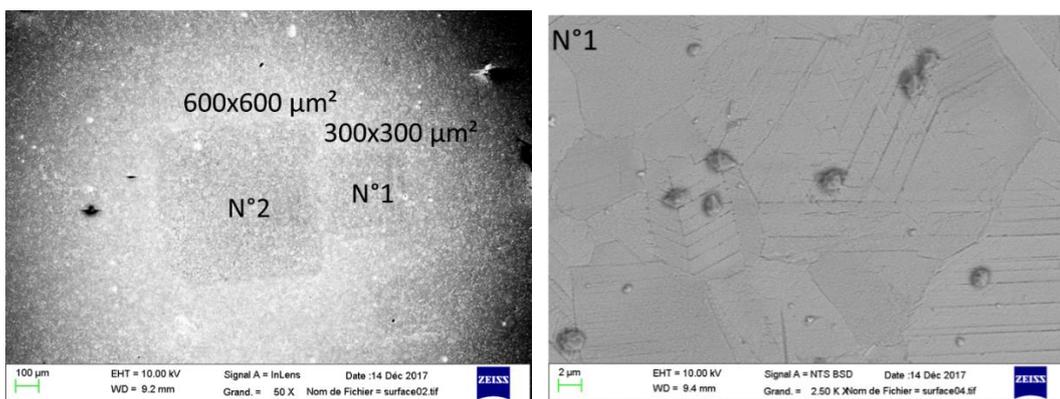


Figure 143 : zones d'analyses par ToF-SIMS au centre de l'éprouvette B411-1.

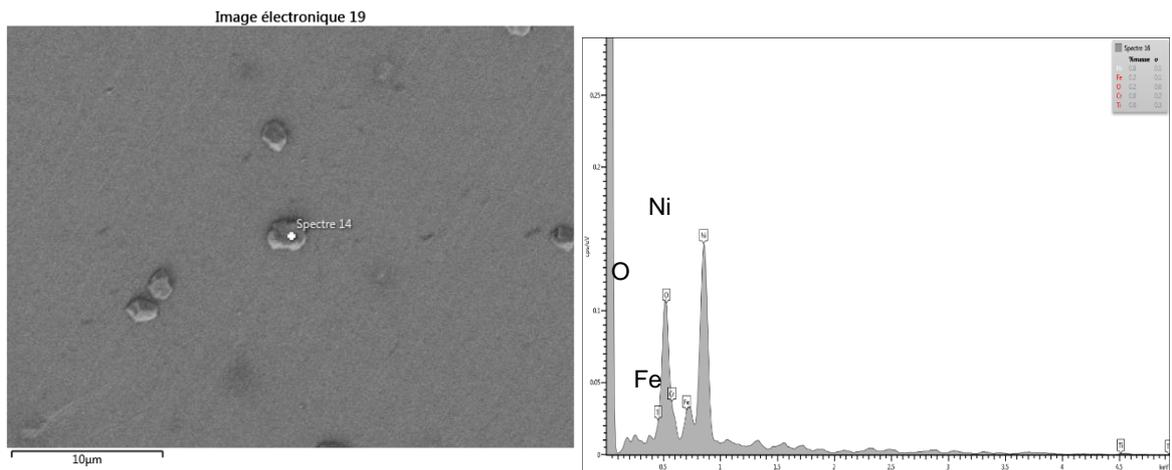


Figure 144 : spectre EDS sur un cristal à la surface oxydée dans la boucle TITANE.

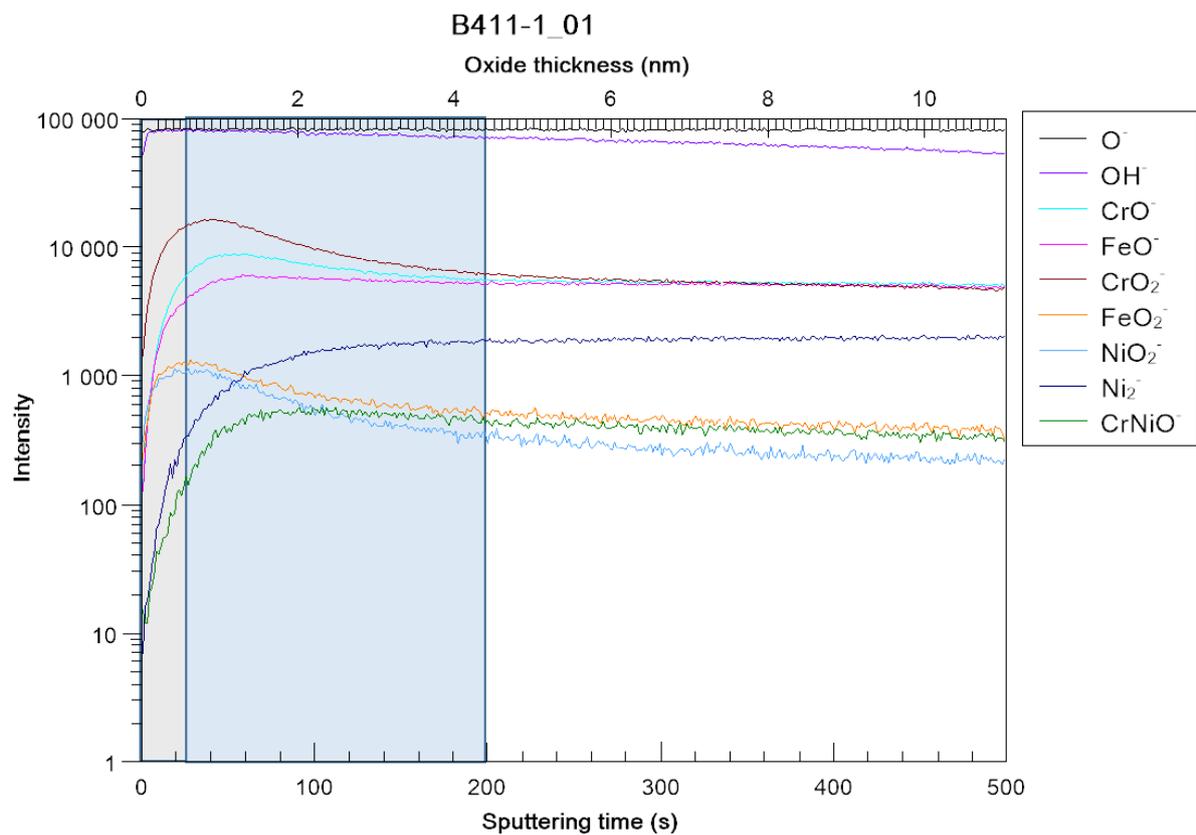


Figure 145 : profil ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] mesuré après 100 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 10 ± 2 cc/kg, $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$] sur l'éprouvette B411-1 (alliage 718).

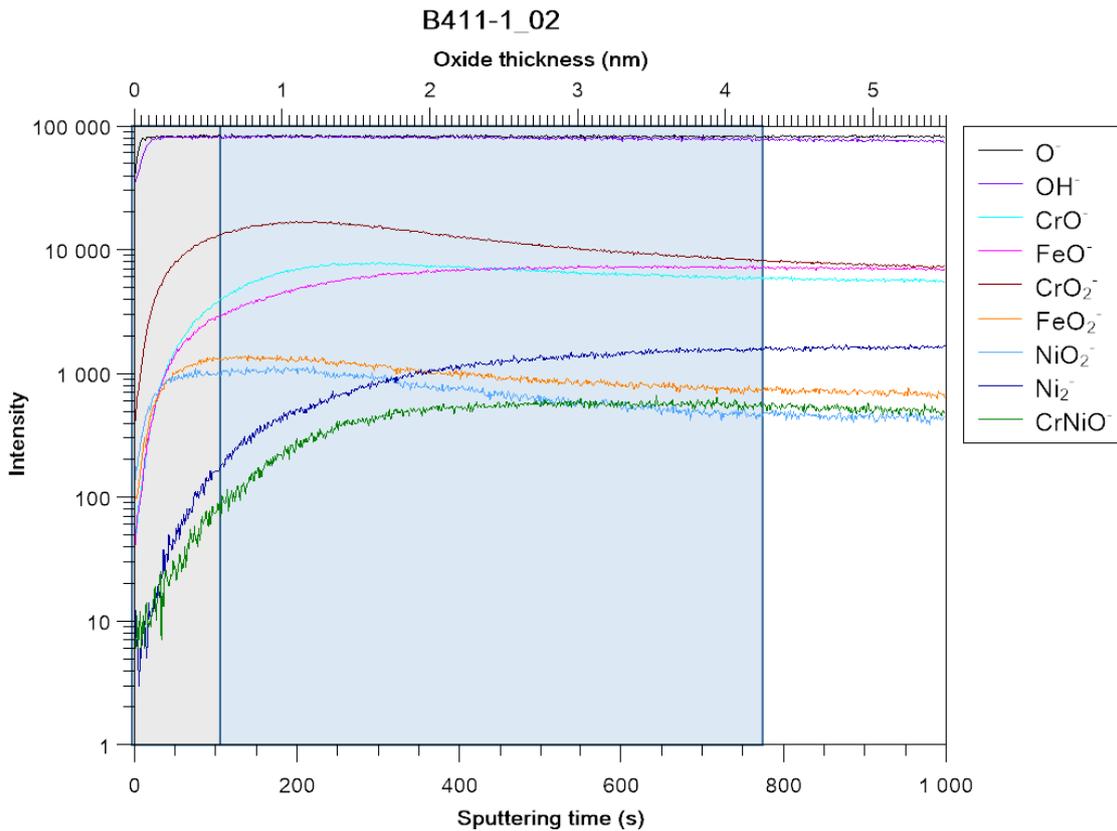


Figure 146 : profil ToF-SIMS [Cs^+ 0,5 KeV, 20 nA, $600 \times 600 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] mesuré après 100 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 10 ± 2 mL/kg eau, $T = 325$ °C] sur l'éprouvette B411-1 (alliage 718).

Tableau 29 : synthèse des épaisseurs (nm) des couches d'oxyde formées en surface des éprouvettes RND-M-B-411 après l'oxydation dans la boucle TITANE (couche totale, couche externe et couche interne).

Éprouvette	σ (MPa)	ϵ	300 x 300 μm^2			600 x 600 μm^2		
			externe (nm)	totale	interne	externe	totale	interne
B411-1	1542	4%	0,6	3,15	2,55	0,65	3,35	2,7
B411-2	1356	0,40%	0,7	3,6	2,9	0,55	3,25	2,7
B411-3	1100 < σ < 1356	n.a.	0,55	3,2	2,65	0,5	3,05	2,55

La même démarche a été suivie pour l'alliage 600 (RND-M-D-726). Ce matériau présente une taille de grains duplexe avec de gros grains millimétriques. Les analyses par ToF-SIMS ont été réalisées sur les gros grains et les petits grains après oxydation dans la boucle TITANE. Les épaisseurs des couches d'oxyde sont présentées dans le Tableau 30. Dans la zone à petits grains, les profils obtenus résultent d'une mesure moyennée sur plusieurs grains. L'effet de l'orientation cristallographique sera donc indéterminé. Dans ce cas, on observe que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en surface augmente avec l'augmentation de la déformation plastique. La même tendance est observée sur l'épaisseur de la couche interne. Les résultats obtenus sur le gros grain n'ont pas montré d'effet de

la déformation plastique. La plus faible différence observée dans les gros grains pourrait être due à une influence de l'orientation cristallographique.

Tableau 30 : synthèse de l'épaisseur (nm) d'oxyde en surface des éprouvettes RND-M-D-726 après l'oxydation en milieu primaire hydrogéné dans la boucle TITANE.

Éprouvette	σ (MPa)	ϵ	Gros grain			Petits grains			moyenne interne
			externe	totale	interne	externe	totale	interne	
D726-1	513	4%	1	7,5	6,5	0,95	7,3	6,35	6,425
D726-2	421	1,50%	0,6	7	6,4	0,55	6,7	6,15	6,275
D726-3	286	0,09%	0,95	6,7	5,75	0,75	6,45	5,7	5,725

Forte déformation plastique

Les essais d'oxydation sur les éprouvettes en alliage 600 (RND-M-B-376) pré-déformées (20°C) à 0%, 5%, 10%, 15%, 20% et 30% ont été effectués à 290°C et 360°C pendant 1000 h dans un autoclave à recirculation en acier inoxydable avec une teneur en hydrogène dissous de 20 mL/kg d'eau. Après oxydation, la surface des éprouvettes est rincée à l'eau ultra-pure et séchée à l'air comprimé. Les analyses des profils du ToF-SIMS sont reportées dans les paragraphes suivants.

Le profil obtenu sur l'éprouvette sans pré-déformation est présenté sur la Figure 147. Les profils montrent que la couche d'oxyde externe est riche en fer et nickel (zone grise), et contient également des hydroxydes révélés par la présence du signal OH^- . La couche interne (zone bleue) est un mélange d'oxyde de chrome (CrO^-) et de spinelles ($CrNiO^-$ et CrO_2^-). L'épaisseur totale de la couche d'oxyde formée en surface sur une éprouvette non déformée est environ de 50 nm. La couche interne est environ de 33 nm. En examinant plus précisément le profil, nous pouvons observer que les signaux de CrO_2^- , NiO_2^- et $CrNiO^-$ diminuent moins vite que les signaux de CrO^- , FeO_2^- et FeO^- . Il semble y avoir un autre épaulement (temps d'érosion de 300 s) sur ces signaux. Ces épaulements sont dans la même zone que la diminution du signal Ni_2^- après qu'il ait atteint son intensité maximale. Ceci pourrait mettre en évidence la présence d'oxyde dans le substrat métallique (pénétrations d'oxyde intergranulaire et/ou inclusions d'oxyde). Cet oxyde serait principalement composé de spinelle. Les compositions des couches d'oxyde externe et interne sont identiques pour toutes les éprouvettes quel que soit le taux de pré-déformation. La Figure 148 représente le profil obtenu sur l'éprouvette la plus déformée (30%). Les formes des signaux sont similaires que ceux dans la Figure 147. Les épaisseurs totale et interne de la couche d'oxyde n'ont pas évolué. Les épaisseurs totales et internes mesurées pour les différents taux de pré-déformation (5%, 10%, 15%, 20% et 30%) sont synthétisées dans le Tableau 31. Nous pouvons constater que l'effet d'une pré-déformation plastique sur l'épaisseur de l'oxyde uniforme formé à 290°C n'est pas remarquable après 1000 h d'oxydation.

Reference sample in primary water (1000 h at 290°C)

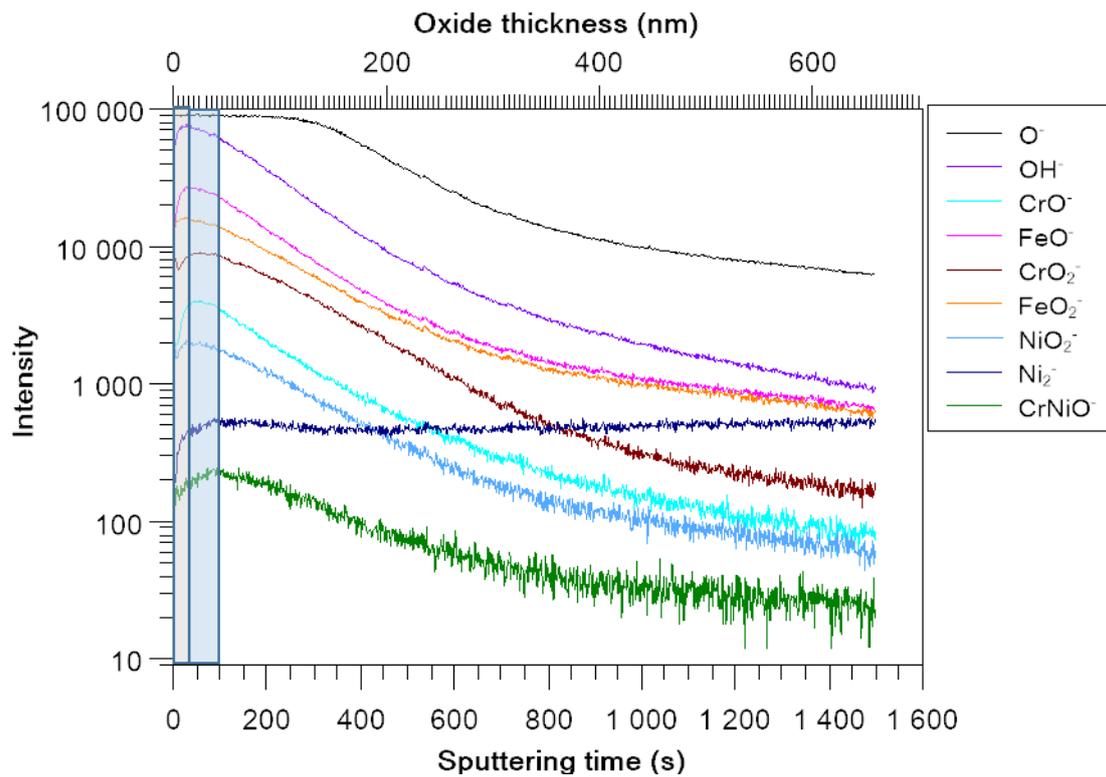


Figure 147 : profils ToF-SIMS [Cs⁺ 2 KeV, 100 nA, 300x300 μm², Bi⁺ 1,2 pA HC-BUNCHED, 100x100 μm²] mesurés après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H₂ : 20 mL/kg H₂O, T = 290°C] sur l'éprouvette 1839-44 non pré-déformée (RND-M-B-376).

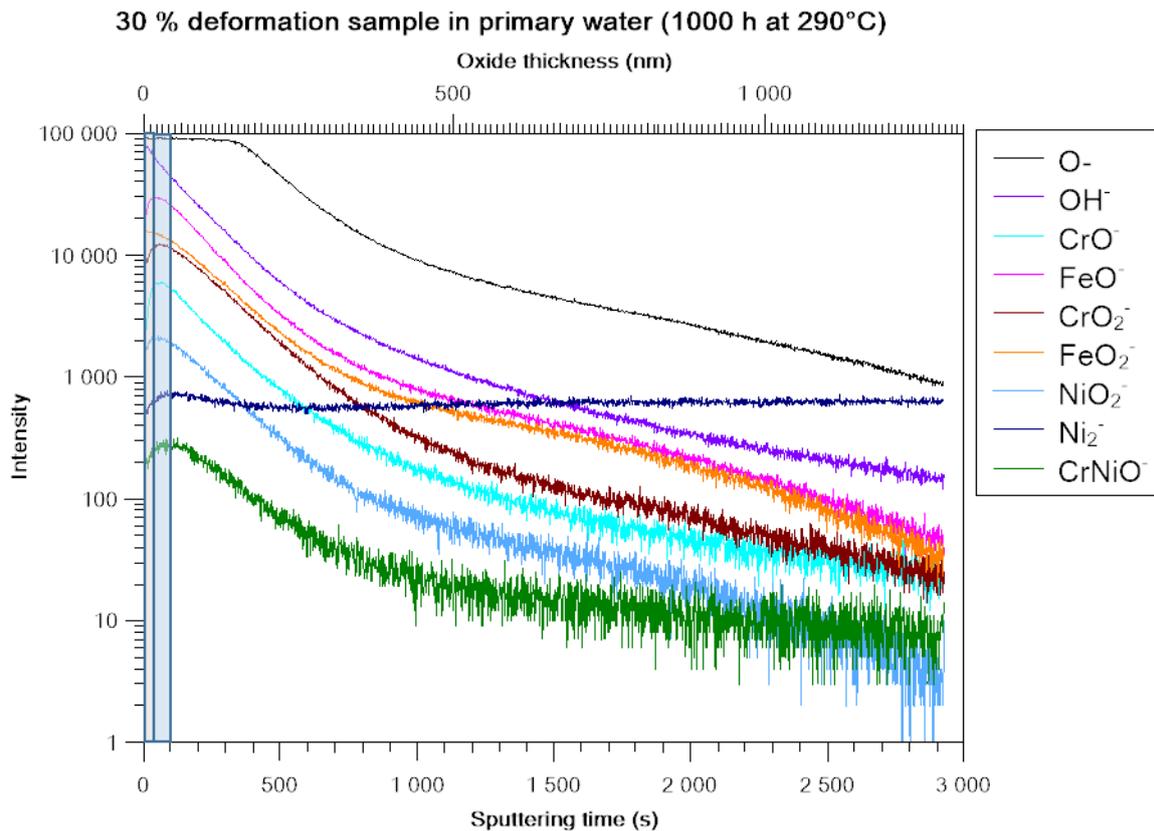


Figure 148 : profils ToF-SIMS [Cs^+ 2 KeV, 100 nA, $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, Bi^+ 1,2 pA HC-BUNCHED, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$] mesurés après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné [B : 1100 ppm, Li : 2 ppm, H_2 : 20 mL/kg H_2O , T = 290°C] sur l'éprouvette 1839-43 pré-déformée jusqu'à 30% (RND-M-B-376).

Tableau 31 : synthèse des épaisseurs des couches d'oxyde formées à 290°C en milieu primaire hydrogéné (20 mL/kg H_2O).

Eprouvette	ϵ	T(°C)	FeO (s)	Ni ₂ (s)	v (nm/s)	u _{ext} (nm)	u _{int} (nm)	R _a (nm)
1839-44	0%	290 °C	43	117	0,44	18,92	32,56	230
1869-39	5%		53	150	0,44	23,32	42,68	207
1839-40	10%		45	100	0,44	19,8	24,2	161
1839-41	15%		68	85	0,44	29,92	7,48	177
1839-42	20%		32	145	0,44	14,08	49,72	258
1839-43	30%		57	98	0,44	25,08	18,04	241

Pour les éprouvettes de même déformation plastique oxydées en milieu primaire à 360°C. Les compositions chimiques de la couche externe et de la couche interne sont identiques à celles formées à 290°C. Les épaisseurs des couches d'oxyde sont synthétisées dans le Tableau 32. La couche interne est beaucoup plus épaisse que celle formée à 290°C. L'observation au MEB des surfaces oxydées à 290°C et 360°C montre que la morphologie des surfaces est très différente.

Tableau 32 : synthèse des épaisseurs des couches d'oxyde formées à 360°C en milieu primaire (20 mL/kg H₂O).

Eprouvette	ϵ	T(°C)	FeO ⁻ (s)	Ni ₂ ⁻ (s)	v (nm/s)	u _{ext} (nm)	u _{int} (nm)	R _a (nm)
1839-44	0%	360 °C	608	4046	0,44	267,52	1512,72	520
1869-39	5%		948	4609	0,44	417,12	1610,84	559
1839-40	10%		667	4118	0,44	293,48	1518,44	455
1839-41	15%		508	4191	0,44	223,52	1620,52	552
1839-42	20%		969	4068	0,44	426,36	1363,56	361
1839-43	30%		826	4381	0,44	363,44	1564,2	495

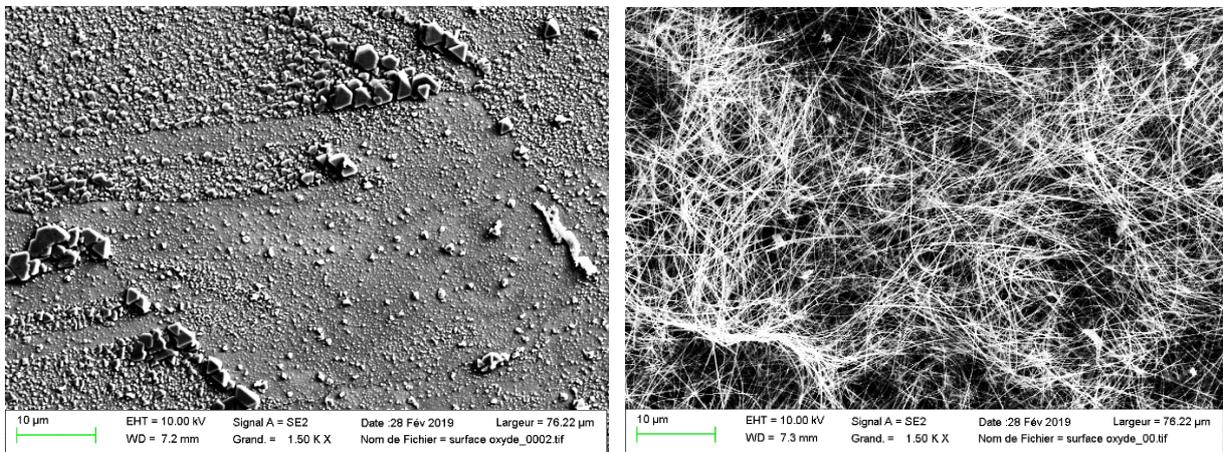


Figure 149 : surface de l'éprouvette pré-déformée de 30% puis oxydée en milieu primaire hydrogéné à 290°C (gauche) et à 360°C (droite).

III.2.2. Oxydation intergranulaire

Après avoir étudié l'influence des paramètres mécaniques sur l'oxydation uniforme, nous nous intéressons désormais à l'oxydation intergranulaire. Nous allons utiliser dans cette partie la microscopie électronique à balayage (MEB) et quelques exemples en transmission (MET) pour observer l'oxydation intergranulaire.

Afin de mesurer les pénétrations d'oxyde aux joints de grains, des tranches sont prélevées dans l'éprouvette. La Figure 150 illustre le prélèvement dans un C-Ring (CR-N-A8). Une ou plusieurs tranches sont prélevées dans le régime plastique, le régime élastique et dans une zone sans contrainte. Les mesures des profondeurs d'oxydes aux joints de grains sont effectuées sur toute la largeur de la tranche prélevée (sauf les points au centre sur la ligne neutre). Nous avons mesuré environ de 50 joints de grain se situe en tension et en compression dans la largeur de la tranche.



Figure 150 : prélèvements des tranches dans un C-Ring RND-M-U-46 oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 200 h. Tranche A pour le régime plastique, tranche B pour le régime élastique et tranche C pour la zone sans contrainte.

III.2.2.1. Effet d'une contrainte combinée à une faible déformation

Les profondeurs de pénétration aux joints de grains pour les essais dans la boucle ACACIA et la boucle TITANE sont présentées. Les observations au MET ont été réalisées pour des essais de courte durée dans la boucle TITANE. Les mesures de profondeurs sur les C-Rings ont été effectuées au MEB. Des épaisseurs de la couche d'oxyde formée en surface ont également été mesurées sur les coupes transverses afin de les comparer avec les valeurs obtenues par les mesures de ToF-SIMS.

Après 100 h d'oxydation

La pénétration d'oxyde intergranulaire sur les éprouvettes de l'alliage 600 (RND-M-D-726) oxydées dans la boucle Titane a été identifiée par MET. Des lames minces ont été prélevées au fond des cratères de ToF-SIMS des échantillons D726-2 et D726-3 (Tableau 21). La déformation plastique des éprouvettes D726-2 et D726-3 est estimée à 1,5% et 0,09% dans les zones d'analyse. Deux joints de grains ont été observés par MET pour l'éprouvette D726-2 (Figure 151 et Figure 153). Les cartographies élémentaires par énergie filtrée EFTEM (Figure 152 et Figure 154) obtenues sur ces deux joints de grains (JDG) révèlent des oxydes riches en chrome et avec l'oxyde de titane. L'oxyde de titane provient de la redéposition lors de l'essai d'oxydation dans la boucle Titane. Ces images montrent également la présence de pénétration d'oxyde intergranulaire avec une profondeur de l'ordre de 50 nm pour le JDG1 et 27 nm pour le JDG2. L'oxyde intergranulaire est riche en chrome, ce qui est en accord avec les résultats de ToF-SIMS. La pénétration intergranulaire observée sur le JDG1 est à l'interface entre un carbure de chrome intergranulaire et la matrice en alliage 600. L'oxydation du JDG2 n'est pas affectée par la présence des carbures, mais la profondeur reste très faible (27 nm). Il faut noter que ces profondeurs d'oxydation intergranulaire n'intègrent pas les profondeurs éliminées par l'abrasion préalable au ToF-SIMS. Sur les images du joint de grain 2 de l'éprouvette D726-2. L'oxyde de titane n'a pas été révélé en surface. La couche de redéposition est

probablement non continue sur la surface ou elle a été éliminée par l'analyse ToF-SIMS. La cartographie élémentaire (Figure 154) montre la présence de carbo-nitride de titane dans le joint de grain.

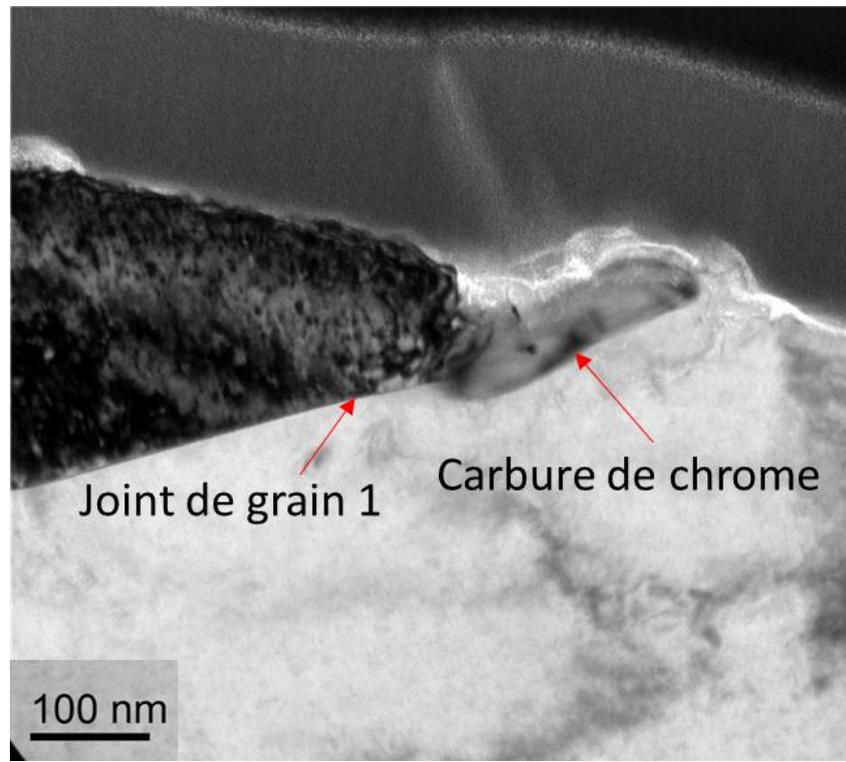


Figure 151 : observation par MET sur le joint de grain prélevé dans le fond du cratère du ToF-SIMS de l'éprouvette de l'alliage 600 (D726-2).

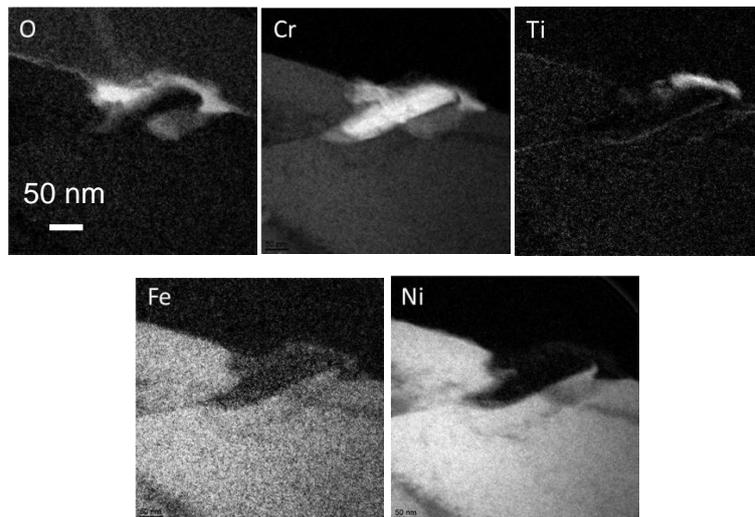


Figure 152 : cartographie élémentaire EFTEM du joint de grain 1 dans la Figure 151.

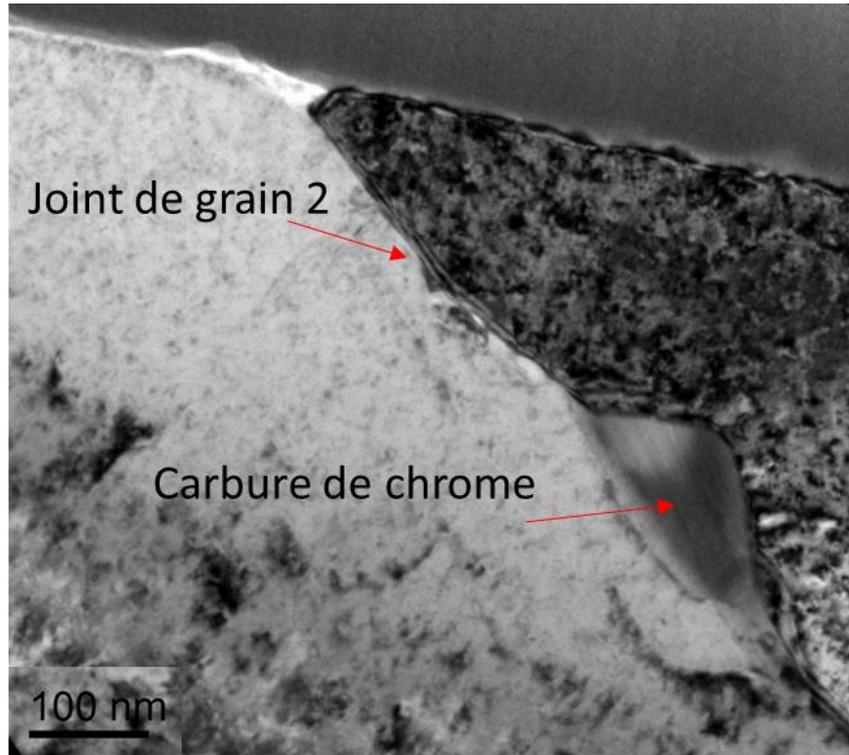


Figure 153 : observation par MET sur le joint de grain prélevé dans le fond du cratère du ToF-SIMS de l'éprouvette de l'alliage 600 (D726-2).

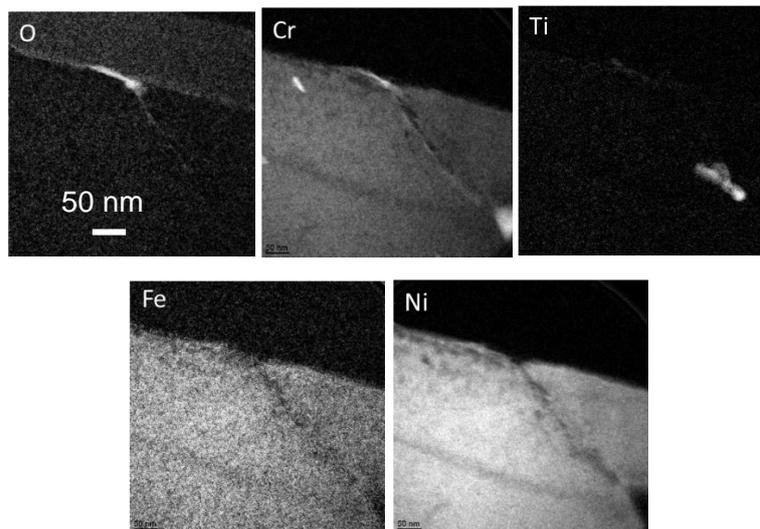


Figure 154 : cartographie élémentaire EFTEM du joint de grain 2 dans la Figure 153.

Deux lames minces ont été prélevées au fond du cratère du ToF-SIMS de l'éprouvette D726-3. Deux joints de grains ont ainsi été observés par MET. Les cartographies EFTEM (Figure 156 et Figure 158) obtenues sur ces deux joints de grains montrent la présence d'oxydes de titane hétérogènes sur la surface et d'oxyde intergranulaire sur une profondeur de 100 nm pour le JDG3 et 60 nm pour le JDG4. La pénétration pourrait être plus profonde que les valeurs mesurées. Dans les deux cas, les fonds de pénétrations intergranulaires coïncident avec la présence de carbures de chrome aux joints de grains. La composition principale de l'oxyde intergranulaire est riche en chrome. En comparant les

profondeurs d'oxyde intergranulaire, nous observerons que la pénétration est plus profonde sur une éprouvette moins déformée, D726-3 (0,09%). Par contre, le nombre des joints de grains observés est faible. Ces résultats donnent une première indication sur la pénétration d'oxyde intergranulaire après un temps court en milieu primaire.

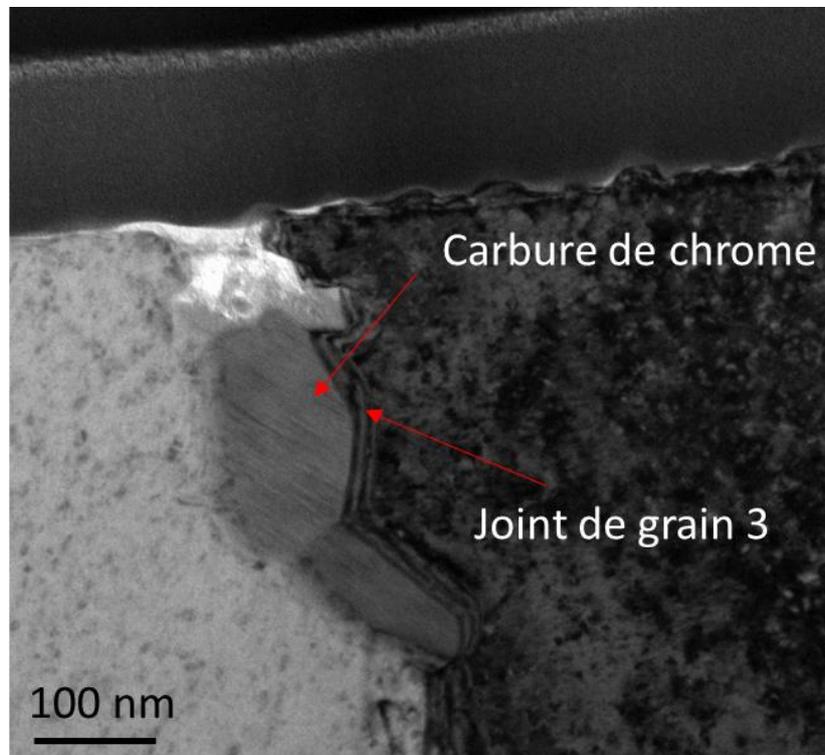


Figure 155 : observation par MET sur le joint de grain prélevé dans le fond du cratère du ToF-SIMS de l'éprouvette de l'alliage 600 (D726-3).

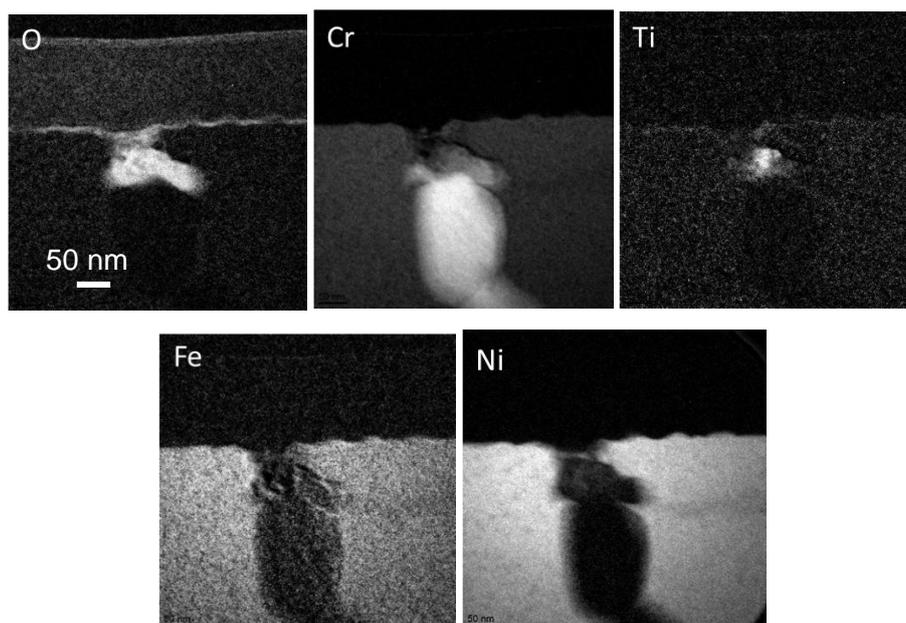


Figure 156 : cartographie élémentaire EFTEM du joint de grain 3 dans la Figure 155.

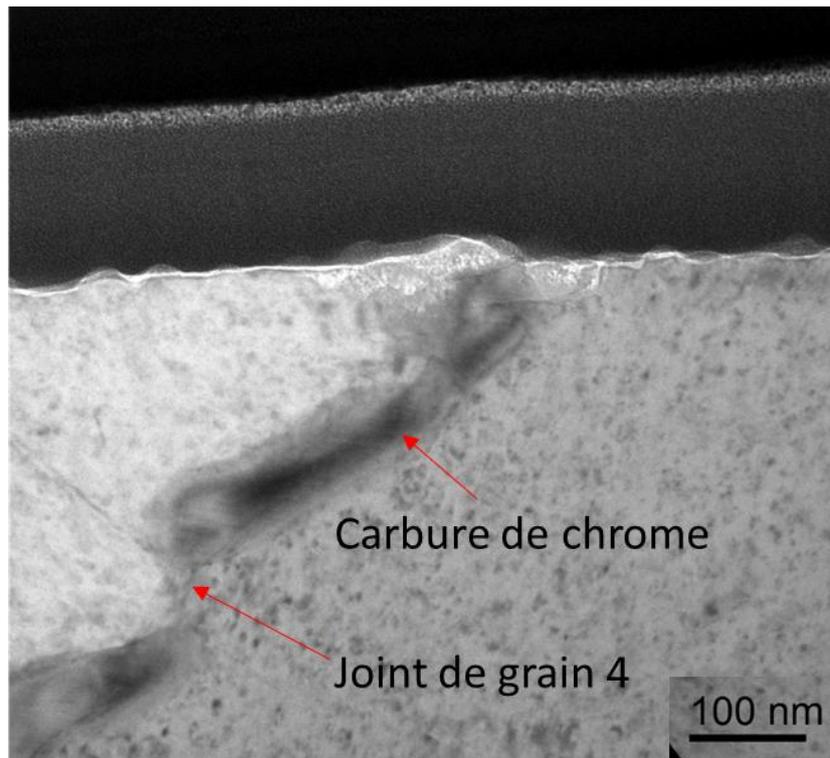


Figure 157 : observation par MET sur le joint de grain prélevé dans le fond du cratère du ToF-SIMS de l'éprouvette de l'alliage 600 (D726-3).

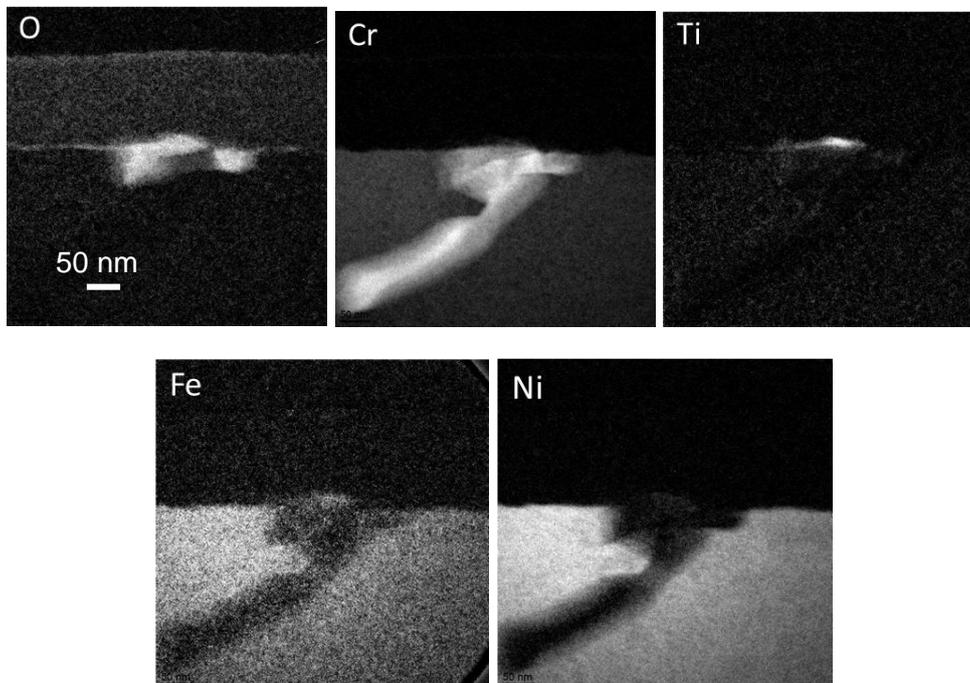


Figure 158 : cartographie élémentaire EFTEM du joint de grain 3 dans la Figure 157.

Après 200 h (CR-N-A8)

Les éprouvettes de type C-Ring (U46) ont été découpées comme décrit sur la Figure 150. Les coupes transverses sont observées au MEB. Figure 159 et Figure 160 montrent respectivement un exemple de joints de grains oxydés et non oxydés. Une analyse EDS a confirmé la présence d'oxyde dissocié des carbures de chrome aux joints de grains. Sur la Figure 160, nous pouvons également noter que, l'épaisseur de la couche d'oxyde interne pourrait localement beaucoup varier (de 80 nm à 320 nm). La couche externe pourrait également se varier de 50 nm (endroits recouverts par les filaments et les petits cristaux) à 300 nm (endroits recouverts par les gros cristaux). La variation de la couche externe peut provenir le processus de préparation de surface : l'oxyde pourrait être écrasé par l'enrobage. L'épaisseur de la couche externe obtenue par analyse ToF-SIMS est évaluée à environ de 50-80 nm, cette valeur traduit une épaisseur moyenne dans la zone d'analyse. Pour la couche interne, les épaisseurs sont entre 20-40 nm selon les zones.

Après 200 h d'oxydation, la quantité de joints de grains oxydés reste assez faible. Par exemple dans la tranche A (régime plastique), il y a 5 joints de grains oxydés sur 26 localisés dans la zone en tension. 2 joints de grains sont oxydés sur les 29 localisés dans la zone en compression. Dans la tranche B, 4/54 joints de grains sont oxydés dans la zone en tension et 2/45 joints de grains sont oxydés dans la zone en compression. Le nombre des joints de grains oxydés dans la zone en compression est plus faible par rapport à ceux oxydés dans la zone en tension. Enfin, 0/42 joints de grains (tranche C) dans la zone sans contrainte. La résolution de l'observation des pénétrations d'oxyde aux joints de grains en MEB est d'environ 80 nm. Ceci implique que nous considérons ici que les joints de grains non oxydés sont des joints pour lesquels la profondeur d'oxydation est inférieure à 80 nm. Les moyennes des profondeurs d'oxyde intergranulaires sont présentées sur la Figure 163. Cette valeur de profondeur moyenne est très faible car la majorité des joints de grains n'est pas oxydée. Après 200 h d'oxydation, la moyenne des profondeurs d'oxydation intergranulaire est assez faible (<100 nm), quelle que soit la zone d'analyse. Il existe une dispersion importante des données entre la valeur maximale et minimale. La profondeur moyenne n'est pas suffisante pour définir le risque d'amorçage de la CSC intergranulaire. Nous utiliserons donc une autre notion pour décrire cette oxydation locale : la probabilité qu'une pénétration atteigne la profondeur de 300 nm, jugée¹¹ nécessaire pour atteindre la rupture sous contrainte. Cette comparaison sera présentée plus tard avec les données d'essais de 1000 h et 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné.

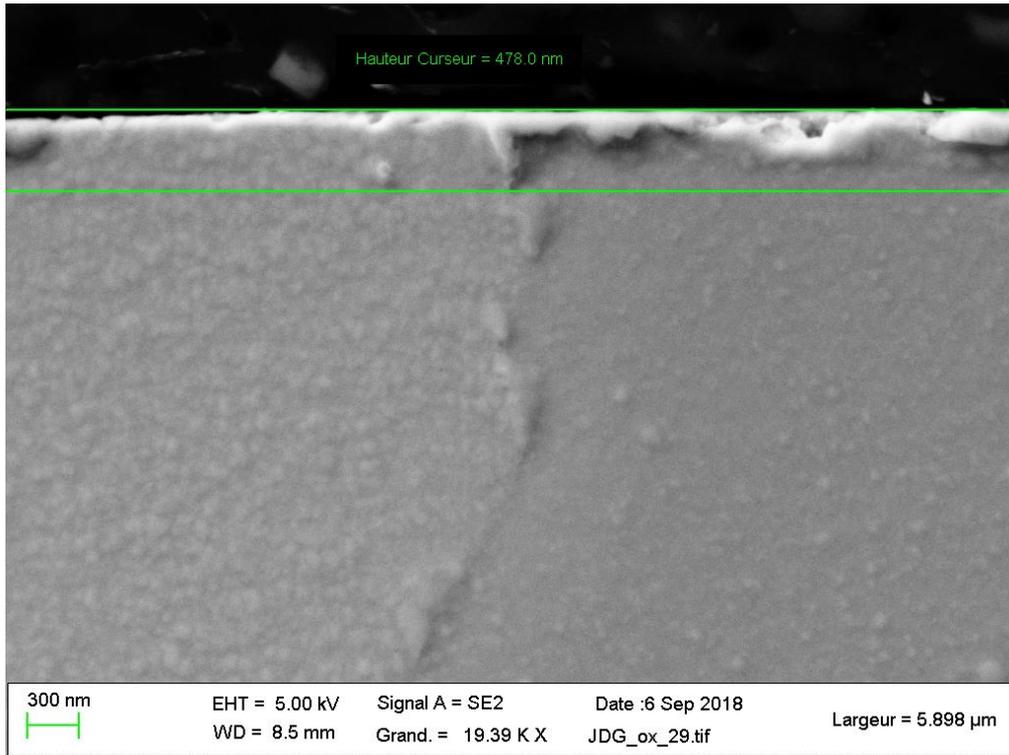


Figure 159 : pénétration d'oxyde au joint de grain dans la zone en compression sur une tranche (A) prélevée dans CR-N-A8 (RND-M-U-46) oxydé 200 h en milieu primaire hydrogéné à 360°C.

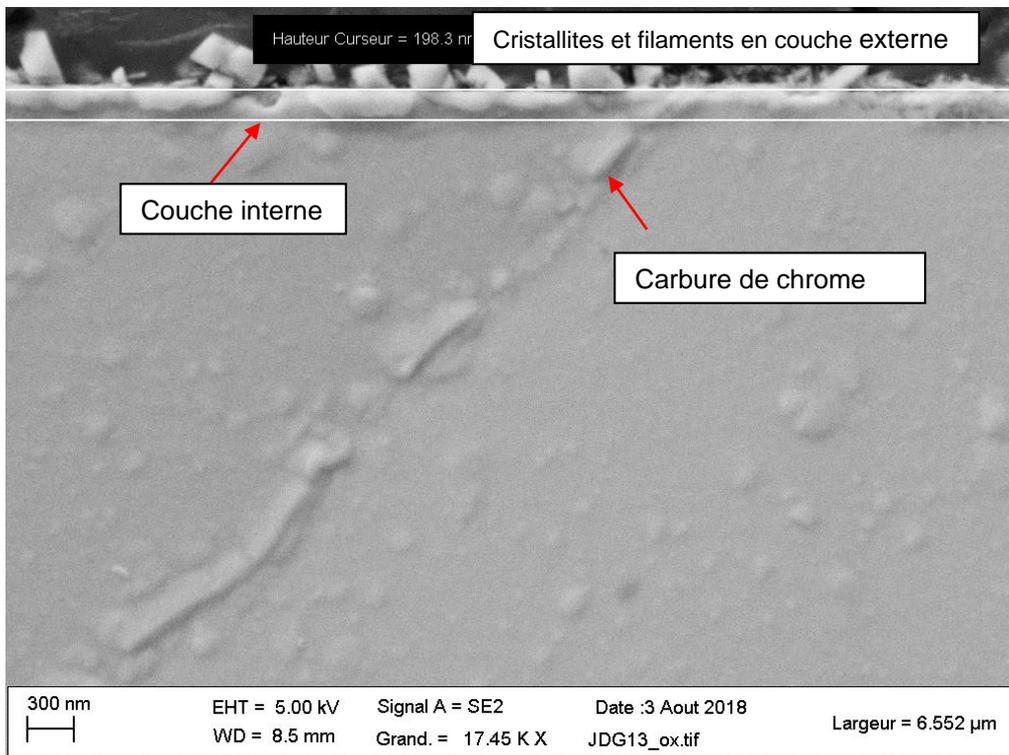


Figure 160 : joint de grain non oxydé 200 h en milieu primaire hydrogéné à 360°C avec la présence des carbures au joint de grains et la couche d'oxyde interne et externe sur la tranche A prélevée dans CR-N-A8 (RND-M-U-46).

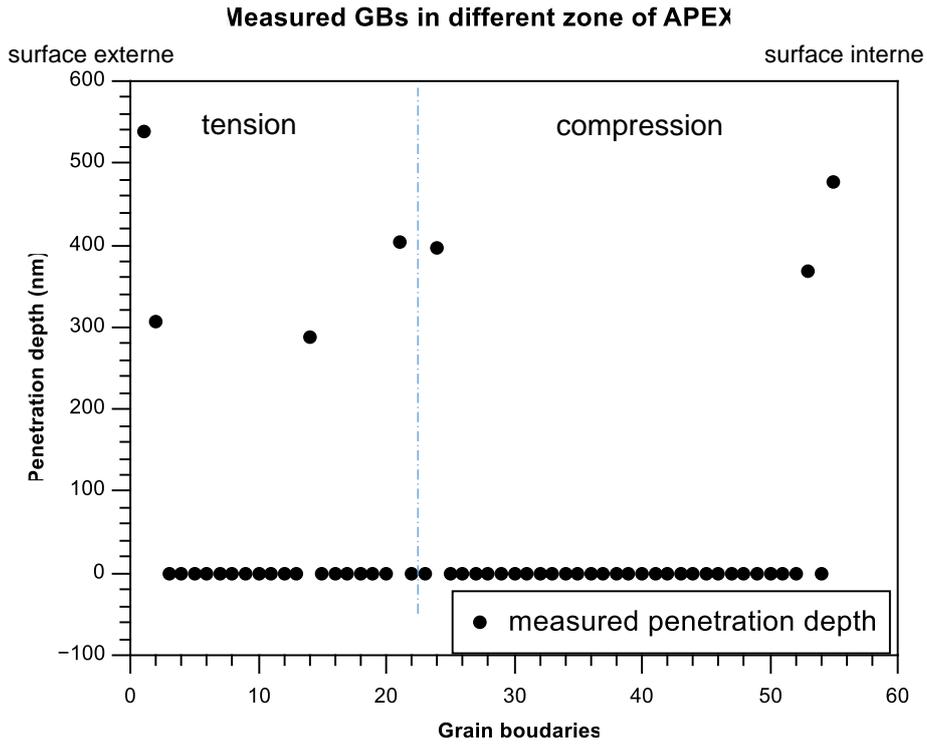


Figure 161 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone de l'APEX (déformation plastique) d'un C-Ring (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 200 h.

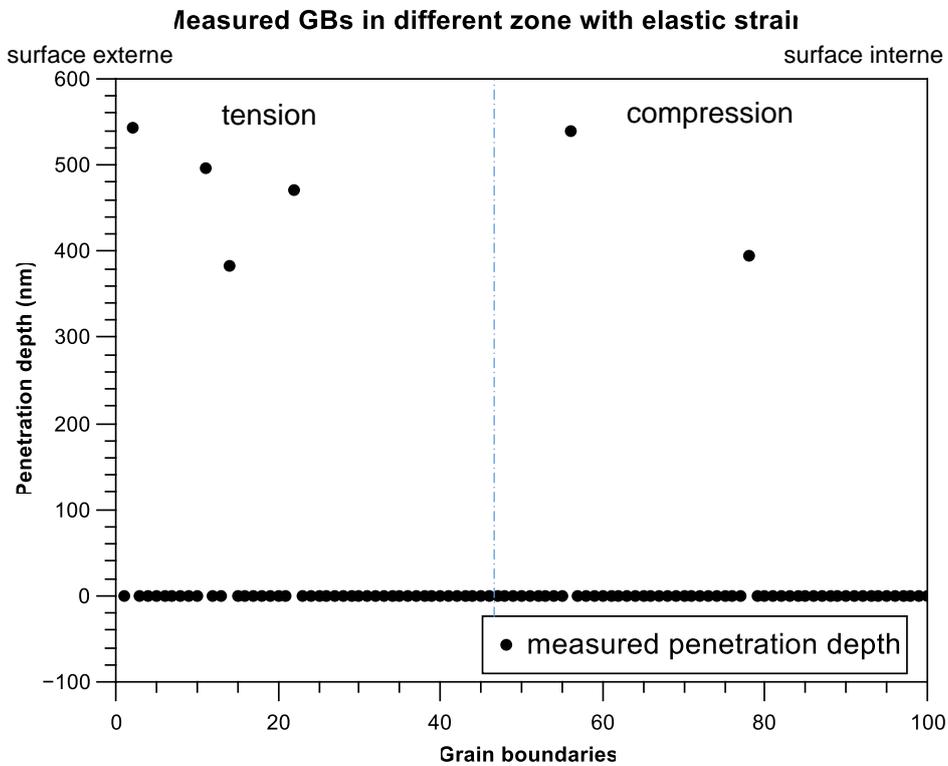


Figure 162 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone en déformation élastique d'un C-Ring (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 200 h.

Intergranulaire oxidations after 200h in primary water

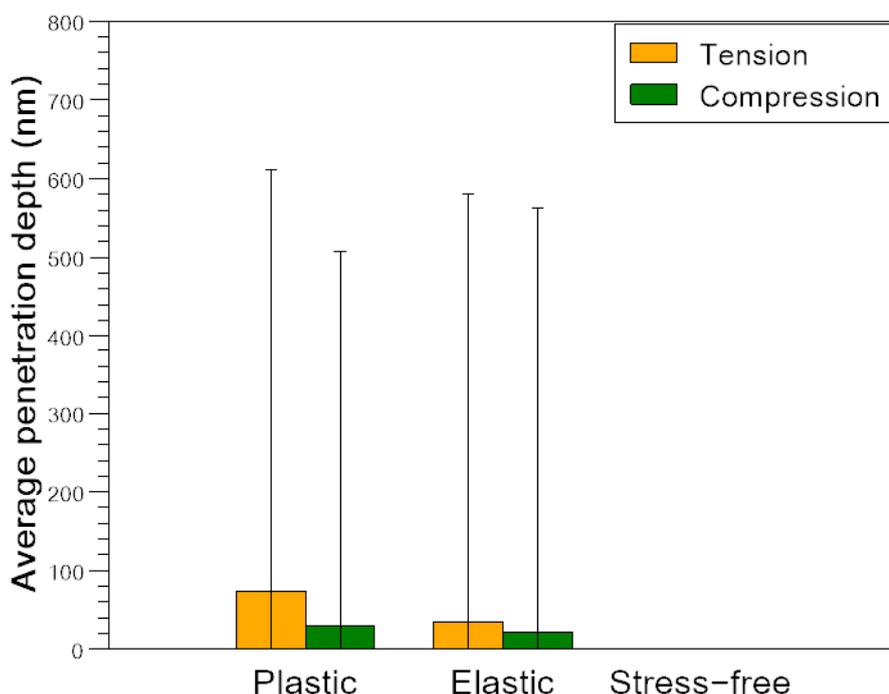


Figure 163 : profondeurs d'oxyde moyennes aux joints de grains sur le C-Ring CR-N-A8 (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 200 h. La barre d'erreur indique les profondeurs maximale et minimale mesurées pour chaque zone.

Après 1000 h (CR-N-A10)

L'échantillon (CR-N-A10), oxydé 1000 h en milieu primaire hydrogéné a été découpé tel que décrit précédemment (Figure 150). 2 tranches ont été prélevées dans la zone plastifiée, 2 tranches ont été prélevées dans la zone déformée élastiquement et une tranche est prélevée dans la zone sans contrainte. Figure 164 représente la profondeur des pénétrations des joints de grains sur une tranche prélevée dans la zone sans contrainte. Le nombre de joints de grains oxydés a beaucoup augmenté : 39% des joints de grains mesurés. Après 200 h d'oxydation, aucun des joints de grains n'est oxydé. Puis, la profondeur maximale peut atteindre environ 800 nm après 1000 h d'oxydation en milieu primaire. Les distributions des profondeurs des pénétrations d'oxyde aux joints de grains dans le régime plastique et élastique sont présentées dans les Figure 165 et Figure 166. Sur ces figures, les joints de grains sont classés en fonction de leur position le long de la coupe transverse : le joint de grains de plus faible numéro est celui localisé le plus près de la surface à l'extrados alors que le joint de grains de numéro le plus élevé est le plus près de la surface à l'intrados. La ligne en pointillés bleu indique la transition entre les zones de tension et de compression. Nous observons qu'il existe toujours des joints de grains non oxydés après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné. Le nombre des joints de grains oxydés dans le régime plastique (55%) est plus élevé que celui dans le régime sans contrainte (39%), mais plus faible que celui dans le régime élastique (70%). Il est ensuite

possible de comparer les profondeurs maximales dans les différentes zones : 789 nm dans le régime sans contrainte, 1347 nm dans le régime plastique (en compression) et 1217 nm dans le régime élastique (en tension). Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles mesurées après 200 h d'oxydation. La profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne après 1000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné est illustrée dans la Figure 167. La pénétration d'oxyde est plus profonde dans le régime élastique que celle dans le régime plastique et sans contrainte. La Figure 168 synthétise les fréquences d'atteinte de certaines profondeurs d'oxydation intergranulaire après 1000 h d'oxydation selon différentes zones de sollicitation, les profondeurs inférieures à 80 nm sont considérées les joints de grain non oxydés. Les joints de grains semblent être plus oxydés lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement, et plus affectés par la présence d'une déformation élastique (peu de JdG non oxydés). En déformation élastique, 78% de joints de grains sont oxydés en compression et 74% de joints de grains sont oxydés en tension. Nous avons observé que la profondeur des joints de grains oxydés est majoritairement supérieure à 300 nm dans toutes les zones de différentes sollicitations. La fréquence d'atteinte des profondeurs importantes est plus élevée lorsque l'échantillon est en déformation élastique et sous tension.

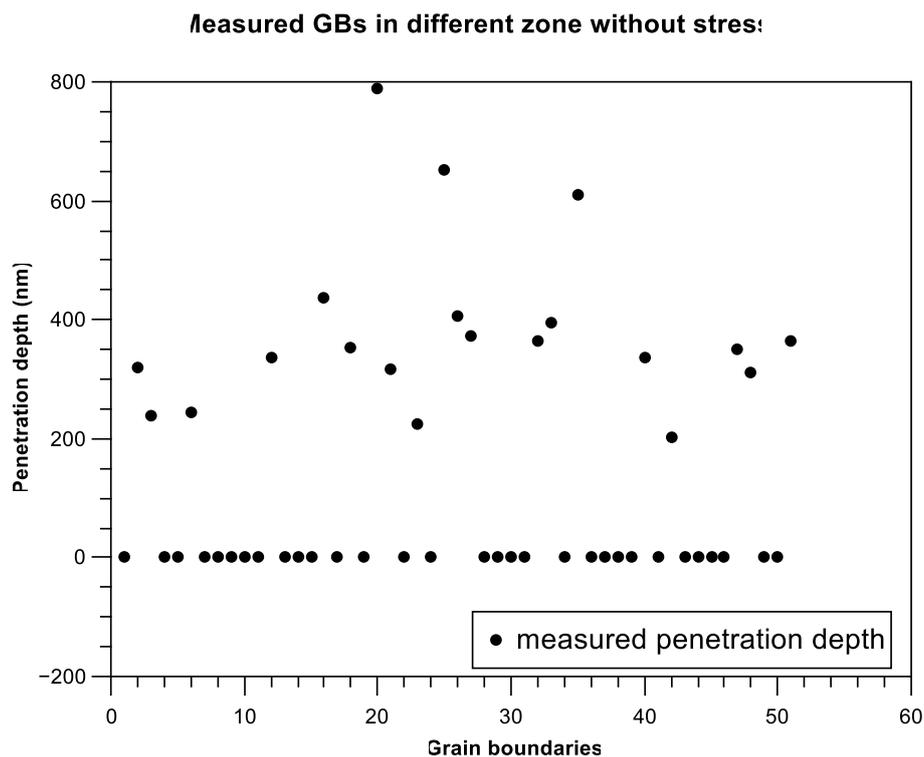


Figure 164 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur d'une tranche prélevée dans la zone sans contrainte du C-Ring (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 1000 h.

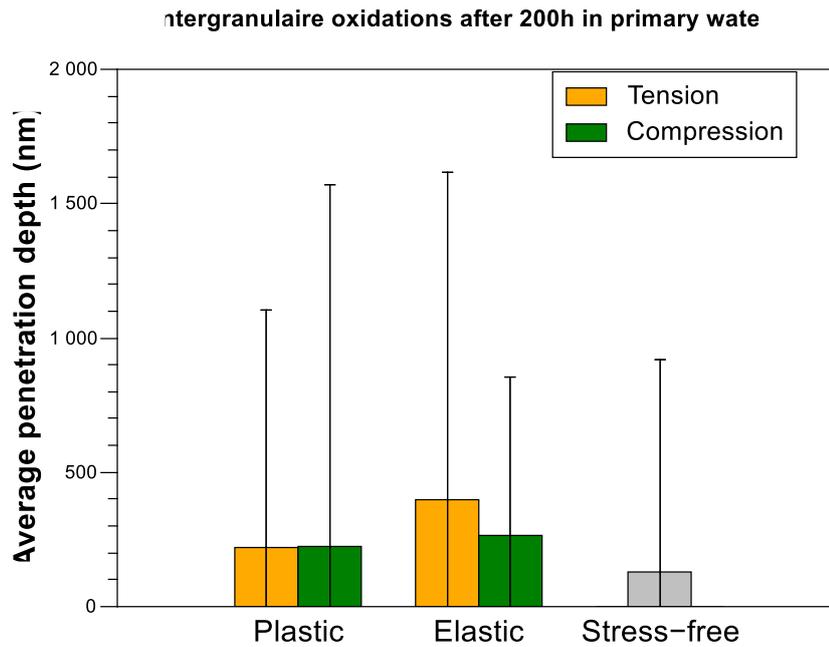


Figure 167 : profondeurs d'oxyde moyennes aux joints de grains sur le C-Ring CR-N-A10 (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 1000 h. La barre d'erreur indique les profondeurs maximale et minimale mesurées pour chaque zone.

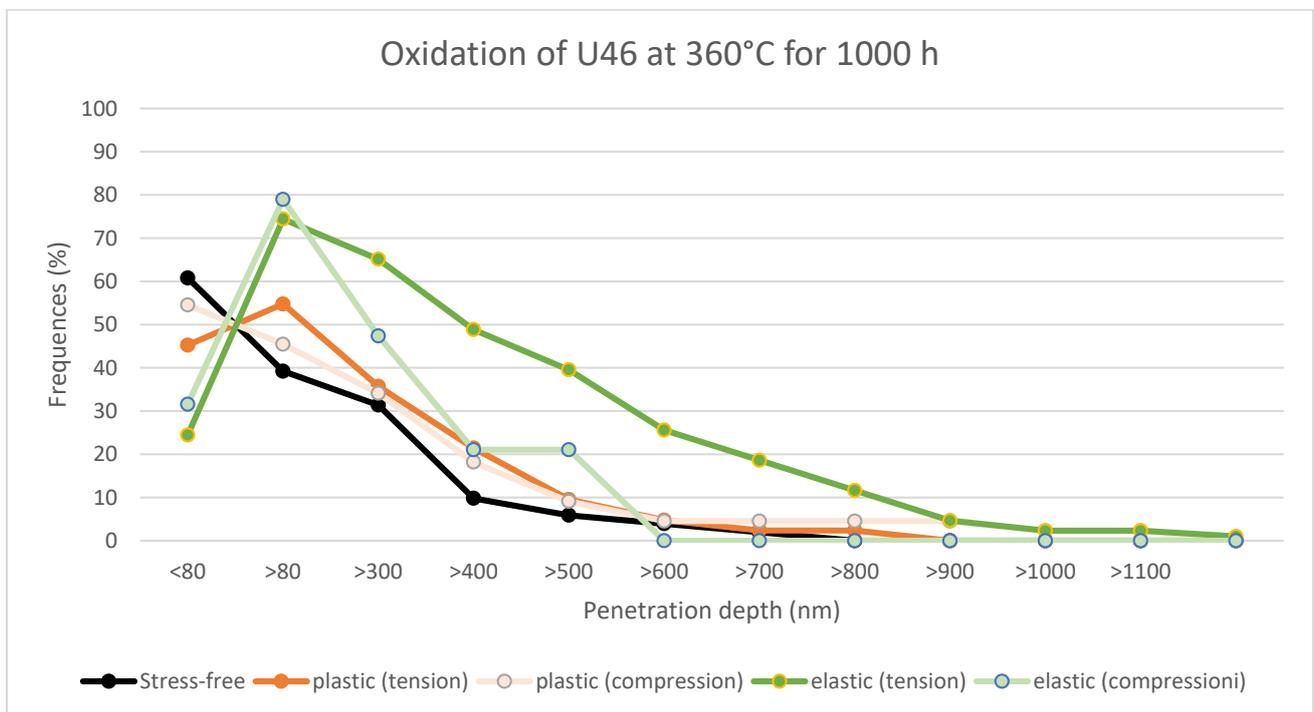


Figure 168 : fréquence d'atteinte d'une certaine profondeur d'oxydation intergranulaire dans les différentes zones de sollicitation après 1000 h d'oxydation en milieu primaire.

Après 2000 h (CR-N-A12)

L'échantillon (CR-N-A12), oxydé 2000 h en milieu primaire a été découpé tel que décrit précédemment (Figure 150). Une tranche a été prélevée dans la zone plastifiée, 2 tranches ont été prélevées dans la zone déformée élastiquement et une tranche est prélevée dans la zone sans contrainte. Les distributions des profondeurs d'oxyde aux joints de grains sont présentées sur les Figure 169, Figure 170, Figure 171 et Figure 172. Les profondeurs moyennes sont données sur la Figure 173. Nous avons remarqué que tous les joints de grains mesurés sont oxydés après 2000 h oxydation en milieu primaire hydrogéné, que ce soit les niveaux de contrainte. Les profondeurs de pénétrations d'oxyde aux joints de grains dans les zones en déformation élastique sont toujours plus importantes que celles mesurées dans la zone déformée plastiquement et dans la zone sans contrainte qui sont, elles, du même ordre de grandeur. Puis, la Figure 174 synthétise les fréquences d'atteinte de certaines profondeurs d'oxydation intergranulaire après 2000 h d'oxydation selon différentes zones de sollicitation. Nous pouvons aussi noter dans, que le nombre de joints de grains oxydés dans la zone sans contrainte a beaucoup augmenté. Dans ce cas, la fréquence d'atteinte de la profondeur de 300 nm est plus élevée que celle atteinte dans le régime plastique. On peut constater qu'entre 1000 h et 2000 h d'oxydation, les joints de grains libres de contrainte s'oxydent plus vite que ceux situés dans le domaine de faible déformation plastique. La fréquence d'atteinte d'une profondeur importante est toujours maximale dans le régime élastique. Par contre, après 2000 h d'oxydation, la compression (régime élastique) semble d'avoir eu un effet plus remarquable sur la profondeur d'oxydation que la tension en moyenne. Mais la profondeur maximale s'est trouvée dans le régime élastique en tension et dans le régime plastique en tension.

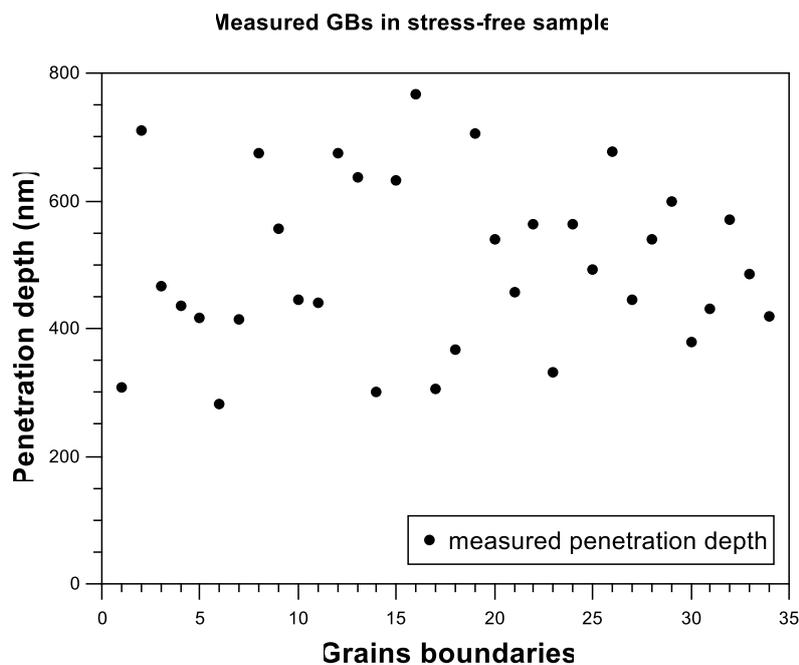


Figure 169 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone sans contrainte du C-Ring (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h.

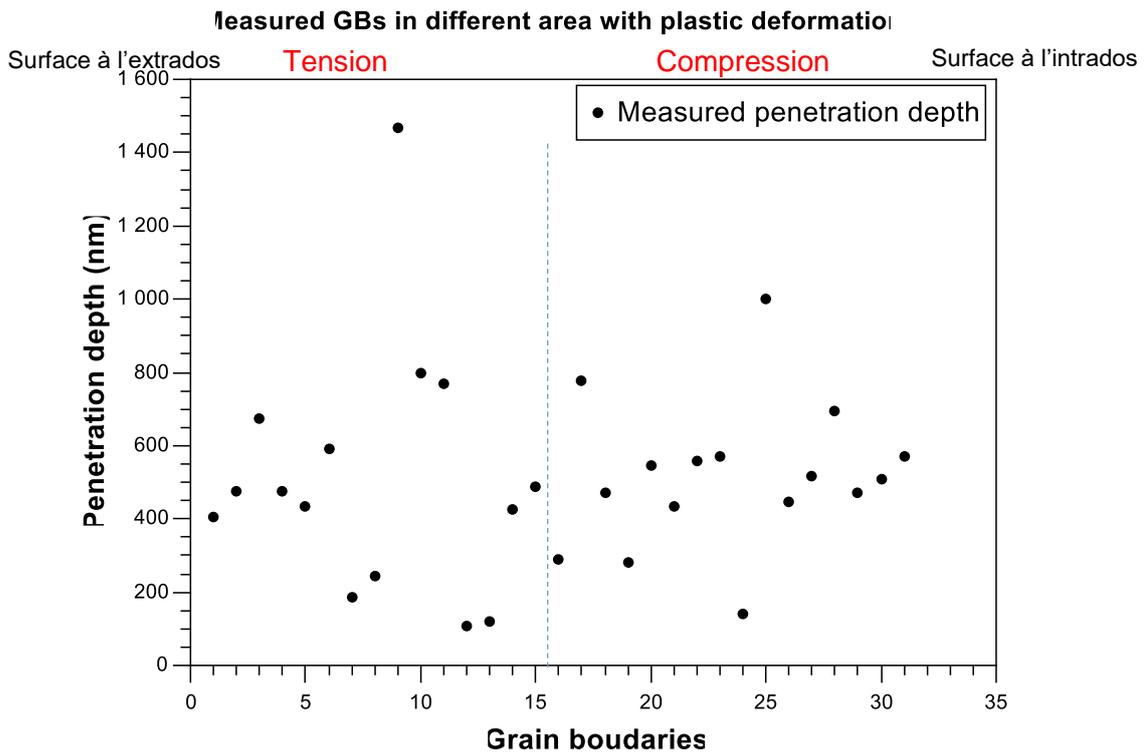


Figure 170 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone de déformation plastique du C-Ring (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h.

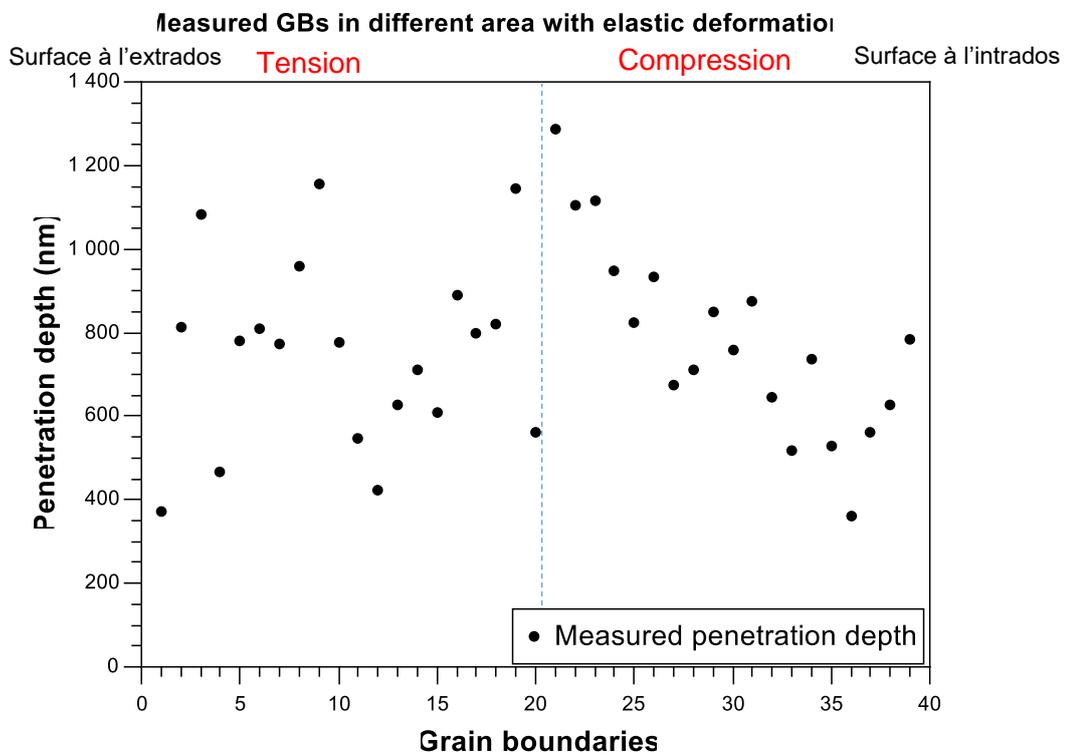


Figure 171 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone de déformation élastique du C-Ring CR-N-A12 (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h.

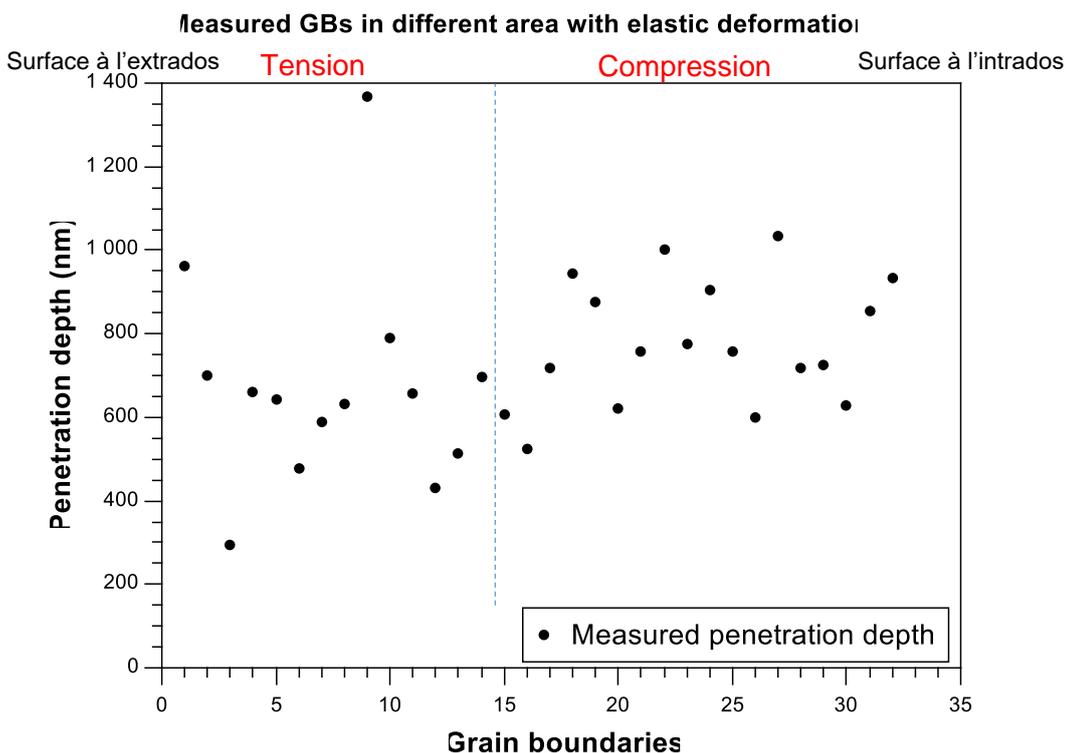


Figure 172 : pénétration d'oxyde sur toute la largeur de tranche prélevée dans la zone de déformation élastique du C-Ring CR-N-A12 (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h.

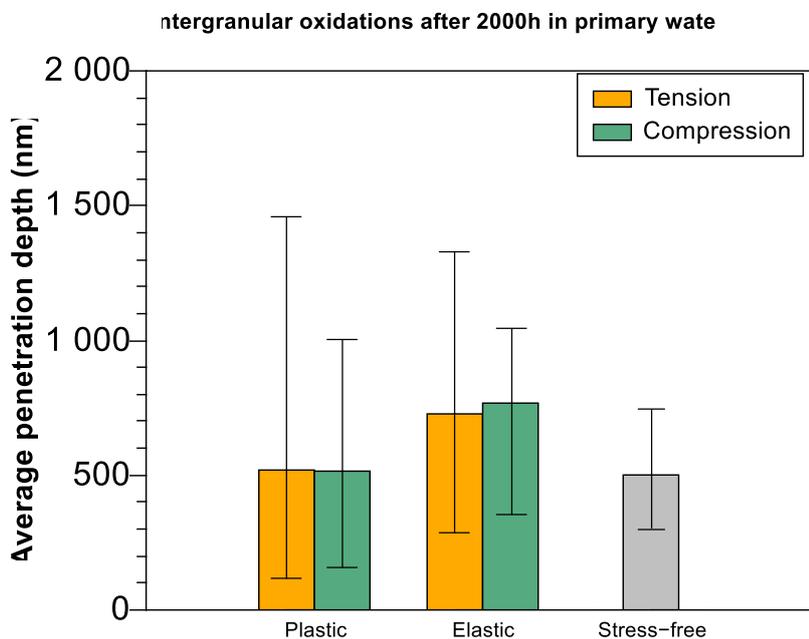


Figure 173 : profondeurs d'oxyde moyennes aux joints de grains sur le C-Ring CR-N-A12 (RND-M-U-46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 2000 h. La barre d'erreur indique les profondeurs maximale et minimale mesurées pour chaque zone.

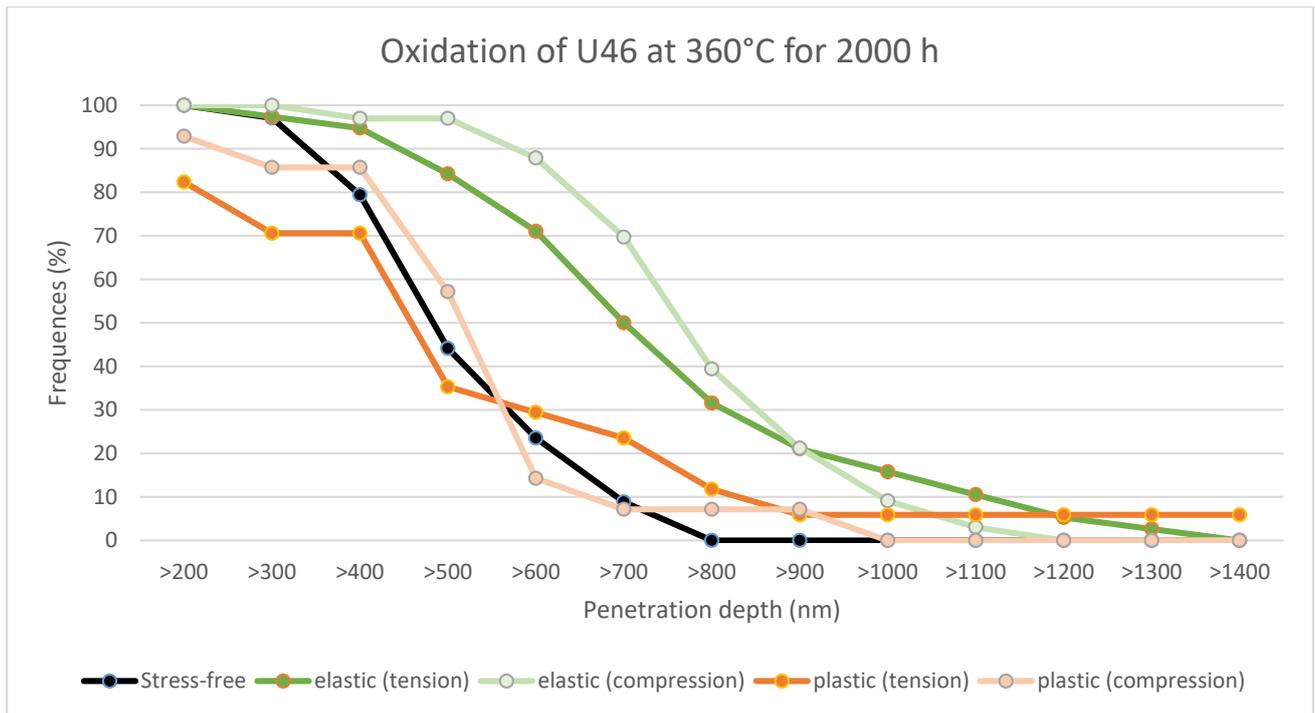


Figure 174 : fréquence d'atteinte d'une certaine profondeur d'oxydation intergranulaire dans les différentes zones de sollicitation après 2000 h d'oxydation en milieu primaire.

Nous présentons ici une autre notion pour décrire le phénomène de pénétration d'oxyde aux joints de grains : la probabilité d'atteindre une profondeur critique d'oxydation intergranulaire en milieu primaire. Cette profondeur critique d'oxydation intergranulaire est l'un des paramètres de critère de rupture utilisé dans le modèle local de la CSC intergranulaire, présenté dans la revue bibliographique. Pour l'alliage 600, elle a été identifiée comme étant égale à 300 nm de profondeur de pénétration, la contrainte intergranulaire critique étant d'environ 670 MPa.

Après 200 h, aucune pénétration n'a été observée dans les zones sans contrainte (Figure 175). Dans le cas des zones sous tension (Figure 176), 10% des joints atteignent ce critère pour les zones en déformation élastique et 15% en déformation plastique. Dans le cas des zones sous compression (Figure 177), elle est égale à 10% et 6,9% respectivement pour les zones en déformation élastique et en déformation plastique.

Après 1000 h, 30% de joints de grains sont oxydés et leurs profondeurs sont supérieures à 300 nm dans la zone sans contrainte (Figure 175). Lorsque les joints de grains sont en tension, la fraction de joints de grains satisfaisant ce critère est beaucoup plus importante dans le régime élastique que le régime plastique (taux de déformation faible : 2,1%). Cette différence est moins remarquable quand les joints de grains sont en compression.

Pour une durée de 2000 h, tous les joints de grains sont oxydés avec une profondeur supérieure à 300 nm dans les zones sans contrainte et en déformation élastique. Par contre, dans la zone de

déformation plastique (taux de déformation faible : 2,1%), la fraction de joints satisfaisant ce critère a baissé que ce soit dans la zone en tension (70,6%) ou en compression (85,7%).

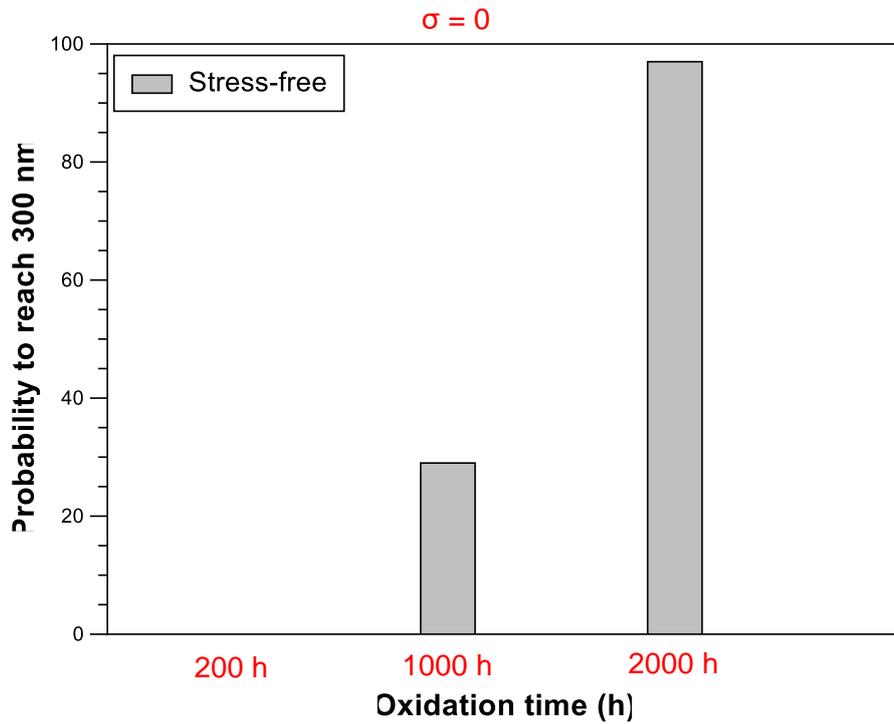


Figure 175 : probabilité d'atteindre 300 nm sur les joints de grains dans les zones sans contrainte pour 200 h et 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné.

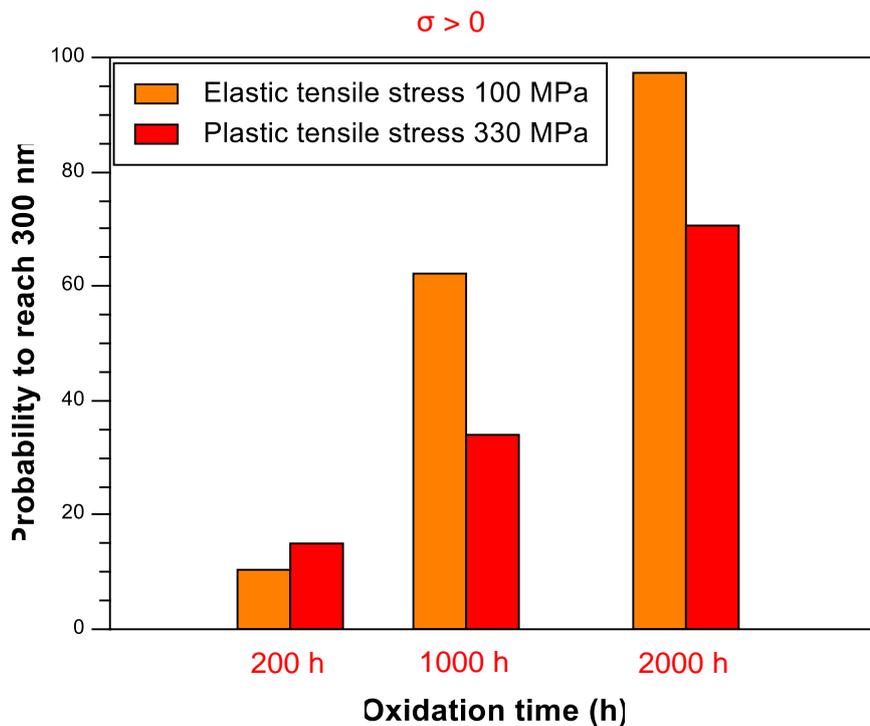


Figure 176 : probabilité d'atteindre 300 nm pour les joints de grains dans les zones sous tension

pour 200 h et 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné.

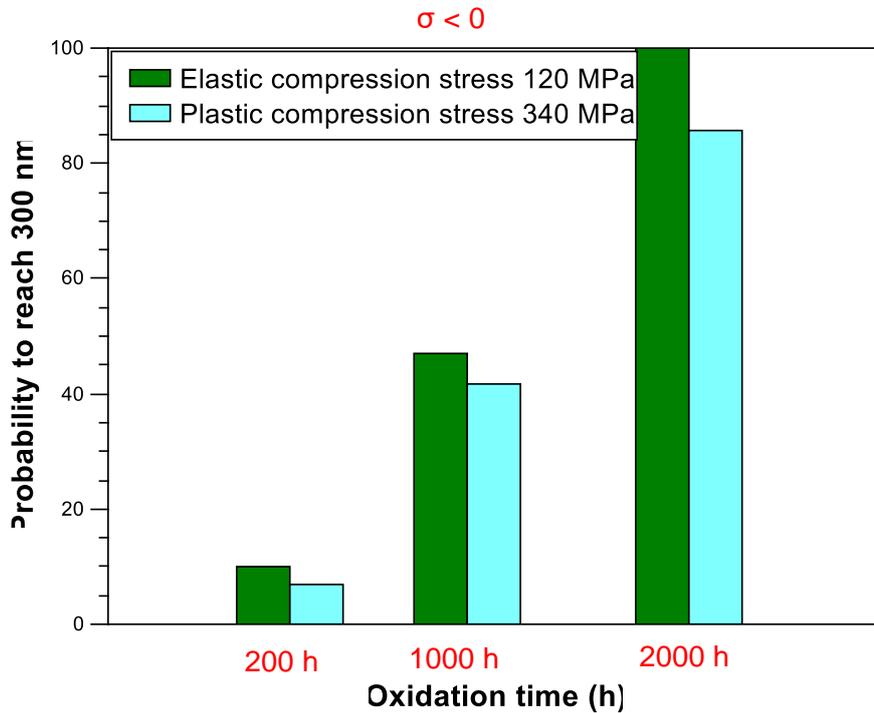


Figure 177 : probabilité d'atteindre 300 nm pour les joints de grains dans les zones sous compression pour 200 h et 2000 h d'oxydation en milieu primaire hydrogéné.

III.2.2.2. Effet de la pré-déformation plastique

Les éprouvettes de pré-déformation plastique de 0%, 5%, 10%, 15%, 20% et 30% ont été observées au MEB après oxydation en milieu primaire hydrogéné à 290°C et 360°C pour révéler l'effet de la déformation plastique sur la profondeur de pénétration aux joints de grains.

Pour l'éprouvette non pré-déformée oxydée à 290°C pendant 1000 h en milieu primaire hydrogéné, le profil ToF-SIMS suggère la présence d'intrusions d'oxyde dans le substrat métallique. Cependant, aucune pénétration intergranulaire d'oxyde n'a été mise en évidence après examen de 28 joints de grains au MEB. Il est possible que le nombre des joints de grain oxydé reste très faible ou des pénétrations d'oxyde soient malgré tout présentes mais pour des profondeurs indétectables au MEB (seuil de détection estimé à 80 nm).

La Figure 178 représente les couches d'oxyde formées à 290°C pendant 1000 h en milieu primaire hydrogéné sur l'éprouvette pré-déformée de 30% : une couche externe très épaisse en surface et la pénétration d'oxyde franchissant un carbure intergranulaire. D'après l'analyse EDS (Figure 179), la couche épaisse en surface serait riche en fer et nickel mais contiendrait aussi du chrome. Nous pouvons distinguer la couche interne par l'augmentation du signal du chrome lorsque l'intensité du

fer diminue et une remontée du signal Cr^- . L'épaisseur maximale de la couche d'oxyde observée sur cette image MEB est d'environ 500 nm. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle obtenue via le profil ToF-SIMS, qui est de l'ordre de 25 nm sachant que les valeurs ToF-SIMS sont moyennées et la mesure MEB est très locale. La couche interne d'après ToF-SIMS est inférieure à 50 nm, qui n'est pas mesurable sur les images MEB.

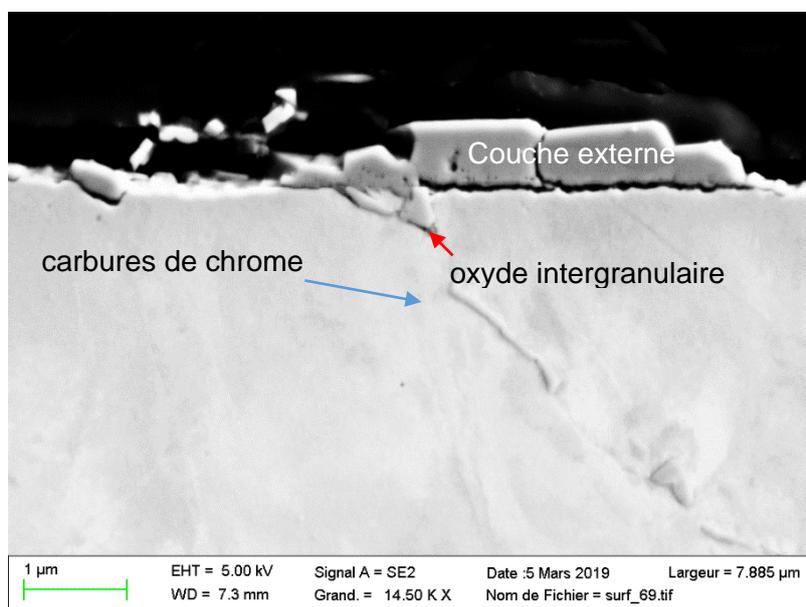


Figure 178 : observations MEB de la couche d'oxyde formée à 290°C pendant 1000 h en milieu primaire sur l'éprouvette 1839-43 (30% de pré-déformation).

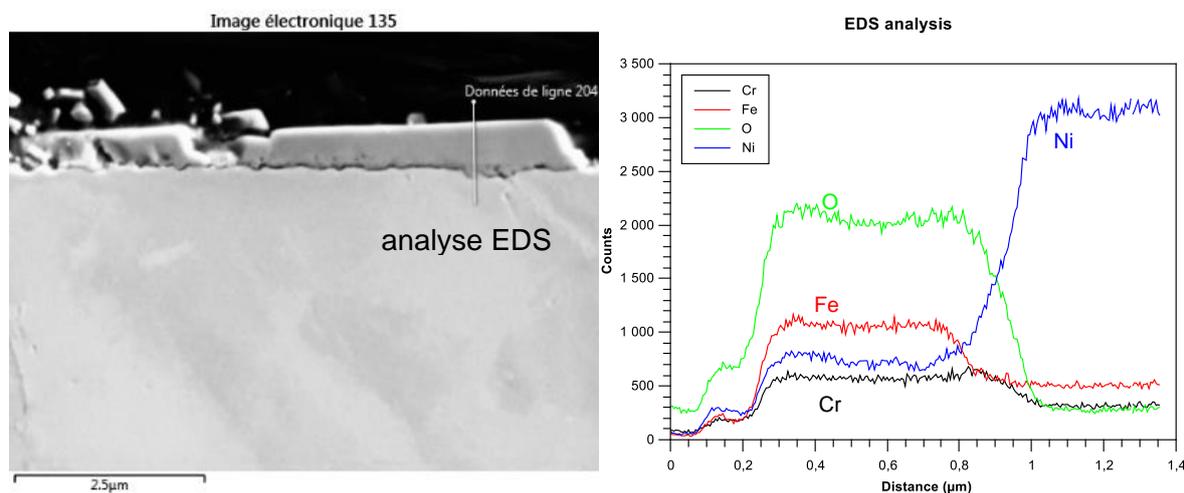


Figure 179 : analyse EDS sur la couche d'oxyde formée à 290°C pendant 1000 h en milieu primaire sur l'éprouvette 1839-43 (30% de pré-déformation).

Pour les éprouvettes pré-déformées à 15% et 30%, des pénétrations d'oxyde sont observées au MEB et l'analyse EDS (Figure 179) sur l'éprouvette pré-déformée à 30% montre également un enrichissement du nickel près de l'interface M/O. puis, la Figure 180 et Figure 181 représentent la

distribution des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires mesurées sur les éprouvettes pré-déformées de 15% et 30%. Les joints de grains pour lesquels aucune pénétration d'oxyde n'est observée au MEB sont comptés dans la classe 0-80 nm, 80 nm étant la profondeur minimale en-dessous de laquelle la présence ou non d'une pénétration d'oxyde intergranulaire ne peut être déterminée avec certitude au MEB. A 290°C, le nombre de joints de grains oxydés augmente avec le taux de pré-déformation plastique. Les profondeurs maximales mesurées pour 15% et 30% de pré-déformation sont respectivement égales à 685 nm et 1047 nm. 22% des joints de grains sont oxydés sur une éprouvette pré-déformée de 15% ; les profondeurs oxydées sont majoritairement comprises entre 300 et 500 nm (14% des joints de grain). Après 30% de pré-déformation, 58% des joints de grains observés sont oxydés, dont la majorité ont une profondeur de pénétration comprise entre 500 et 700 nm.

La Figure 182 représente la proportion de joints de grains pour lesquels une profondeur d'oxyde intergranulaire donnée est observée pour les éprouvettes 1839-44 (0%), 1839-41 (15%) et 1839-43 (30%). Ainsi, la probabilité d'avoir un joint de grains oxydé est d'autant plus élevée que l'éprouvette est pré-déformée. De même, la profondeur médiane et la profondeur maximale augmentent lorsque le niveau de pré-déformation augmente.

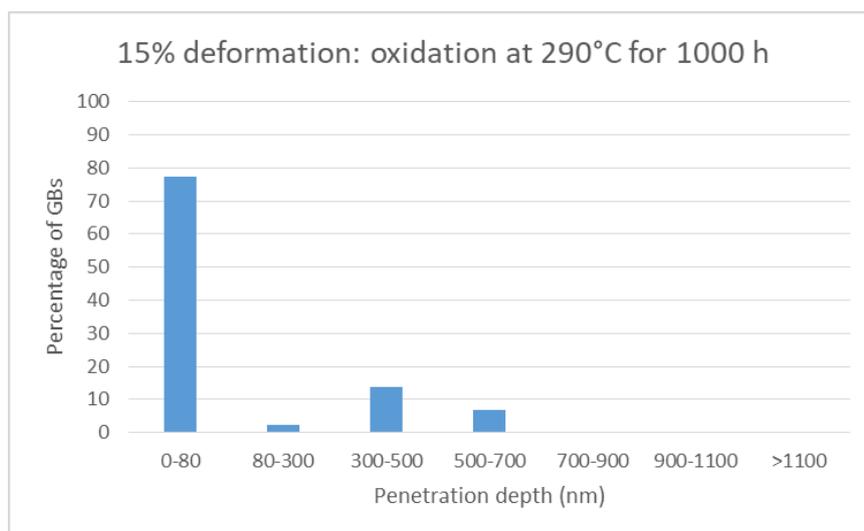


Figure 180 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 44 joints (y compris les JDG non oxydés) de grains pour l'éprouvette 1839-41 (15% déformation).

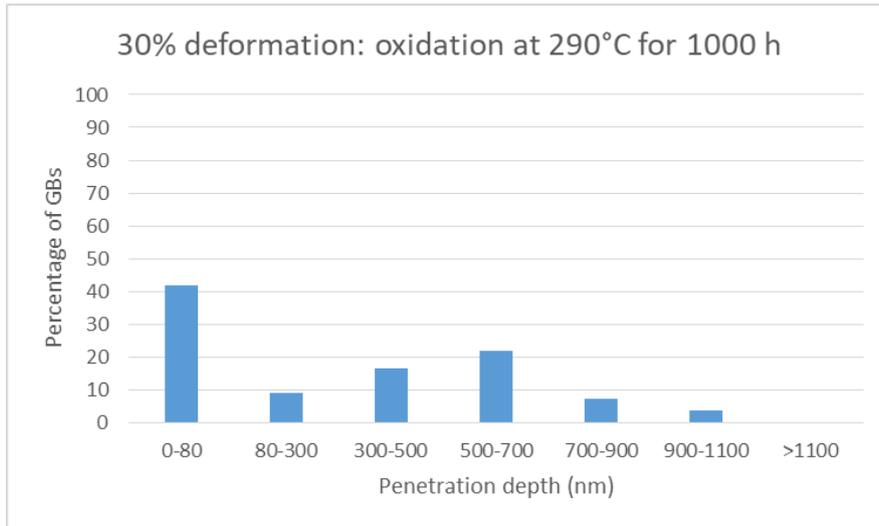


Figure 181 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 55 joints de grain (y compris les JDG non oxydés) pour l'éprouvette 1839-43 (30% déformation).

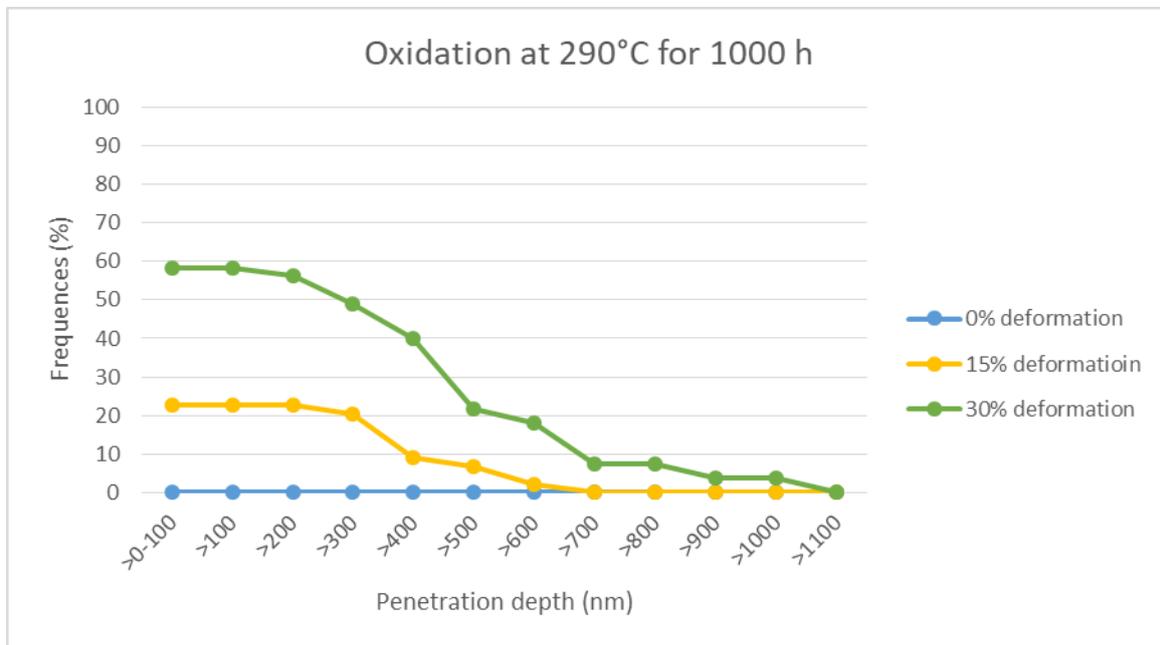


Figure 182 : comparaison des fréquences cumulées des profondeurs de pénétrations intergranulaires formées sur les éprouvettes 1839-44 (0%), 1839-41(15%) et 1839-43 (30%) oxydées en milieu primaire hydrogéné à 290°C pendant 1000h.

Le même type de mesure a été réalisé pour les éprouvettes oxydées à 360°C en milieu primaire. Le taux de couverture des joints de grains par des carbures de chrome a été estimé à environ 25% à partir des images MEB. La Figure 183 montre la morphologie de la surface oxydée en milieu primaire hydrogéné sur l'éprouvette 1839-40 (10% déformation) avec une couche d'oxyde épaisse (750 nm) et discontinue en surface externe (Figure 183-a), une couche interne plus fine (Figure 183-b) et aussi discontinue et des pénétrations d'oxyde intergranulaires (Figure 183). Nous pouvons aussi observer que la pénétration d'oxyde a entouré le carbure de chrome, comme constaté précédemment sur la

Figure 178. La discontinuité de la couche épaisse est probablement liée à la préparation de la coupe transverse. L'interface entre la couche d'oxyde interne et l'alliage est rugueuse, conduisant à une épaisseur de couche non homogène. Par exemple, sur la Figure 185, l'épaisseur de la couche interne varie entre 100 nm et 300 nm. L'analyse par EDS montre que la couche externe est une couche d'oxyde contenant du fer, du nickel (Figure 184). La couche interne est riche en chrome et contient également du nickel. Les profondeurs de pénétrations intergranulaires ont été mesurées sur environ 50 joints de grains pour chaque éprouvette. La profondeur d'oxydation intergranulaire moyenne pour les éprouvettes pré-déformées à 0%, 5%, 10%, 15%, 20% et 30% est respectivement égale à 596 nm, 745 nm, 671 nm, 1028 nm, 1093 nm et 1033 nm.

Les distributions des profondeurs des pénétrations aux joints de grains pour différents niveaux de pré-déformation ont été représentées dans les Figure 186 à Figure 191. En l'absence de pré-déformation, la profondeur maximale atteinte est de 992 nm après 1000 h d'oxydation à 360°C en milieu primaire hydrogéné. 51% des joints de grains ont une profondeur d'oxyde intergranulaire comprise entre 500 et 700 nm. Les profondeurs d'oxydes intergranulaires observés sur les éprouvettes pré-déformées à 5% et 10% semblent suivre la même forme de distribution (distribution relativement gaussienne) que celle observée en l'absence de pré-déformation. Pour les éprouvettes pré-déformées à 15%, 20% et 30%, la forme de la distribution des profondeurs d'oxydation est très différente, avec une sur-représentation des profondeurs les plus élevées. Les profondeurs maximales d'oxyde intergranulaire sont, respectivement, de 1,71 μm , 2,15 μm et 1,77 μm . En outre, nous avons observé que la présence des carbures de chrome a un effet important sur la profondeur d'oxydation des joints de grains : le front d'oxydation coïncide avec le premier carbure qu'il rencontre. Ceci confirme l'hypothèse du rôle ralentissant de la cinétique d'oxydation par les carbures de chrome.

La Figure 192 synthétise les proportions de joints de grains pour lesquels une profondeur d'oxydation donnée est atteinte pour les différents niveaux de déformation. Les fréquences cumulées des profondeurs de pénétration intergranulaire confirment que plus la pré-déformation plastique est élevée, plus les profondeurs d'oxyde intergranulaire sont importantes.

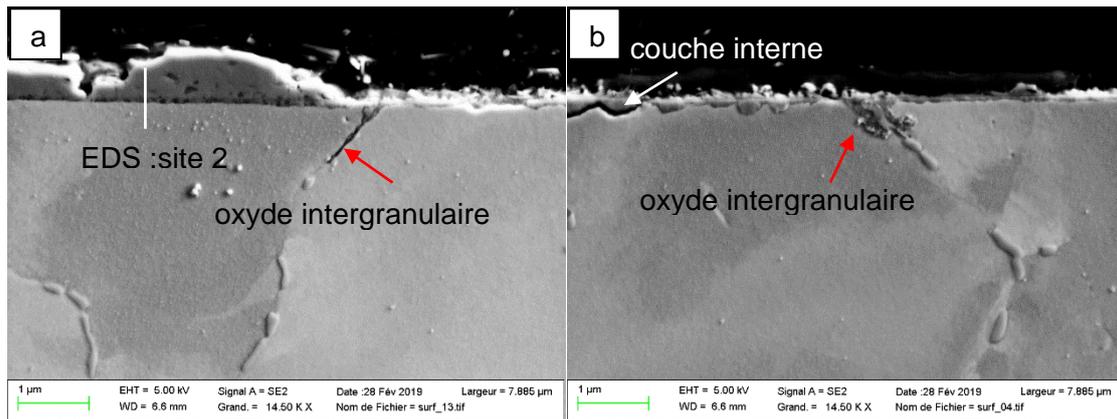


Figure 183 : morphologie de la couche d'oxyde observée sur l'éprouvette 1839-40 (10% déformation plastique).

EDS analysis

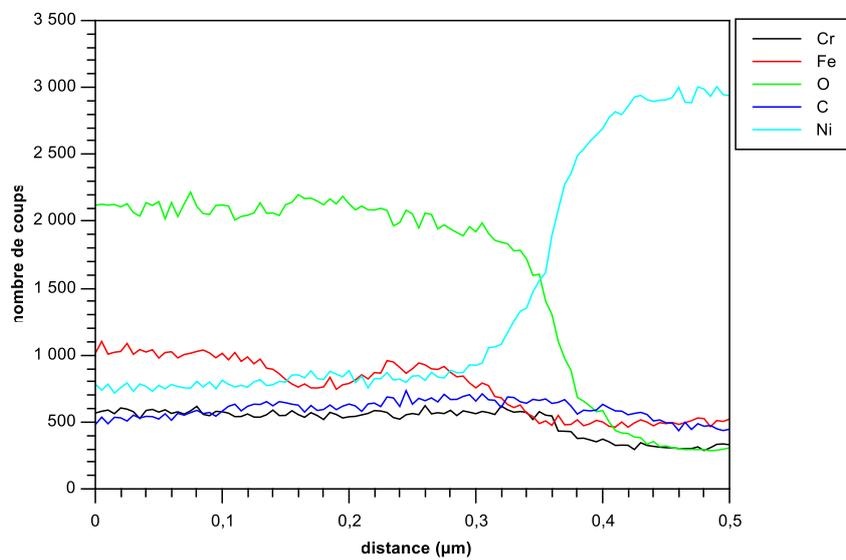


Figure 184 : analyse EDS sur site 2 de l'éprouvette 1839-40 (10% déformation plastique) dans la Figure 183-a.

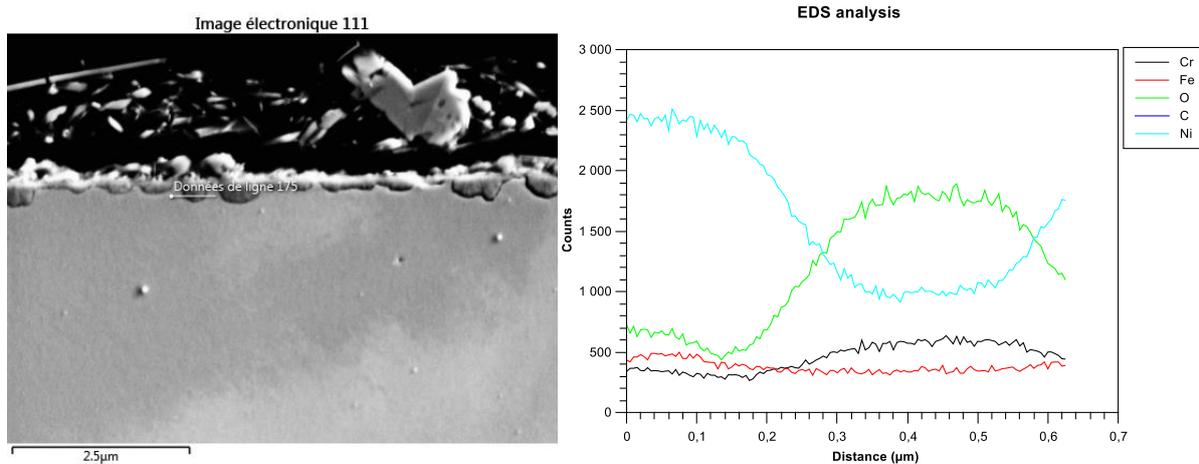


Figure 185 : analyse EDS sur site 4 de l'éprouvette 1839-39 (5% déformation plastique).

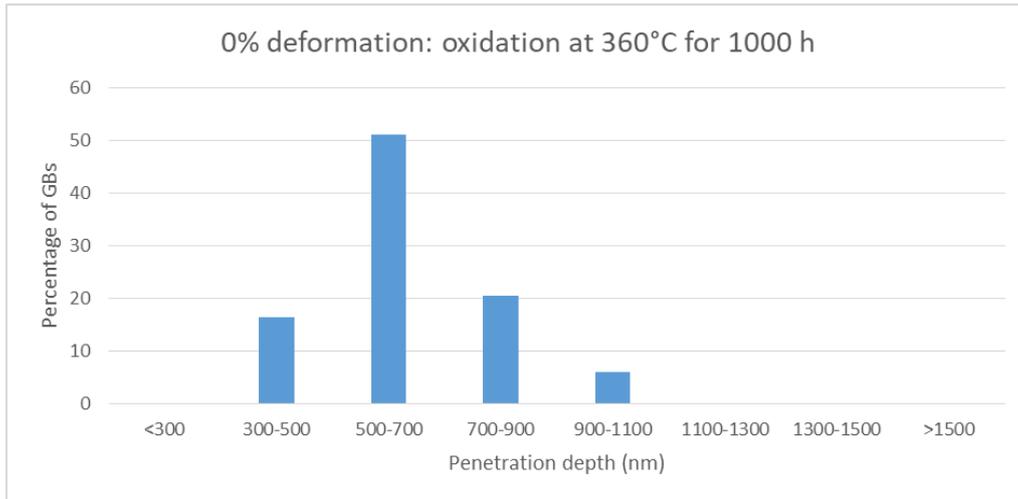


Figure 186 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 49 joints de grains de l'éprouvette 1839-44 (0% déformation).

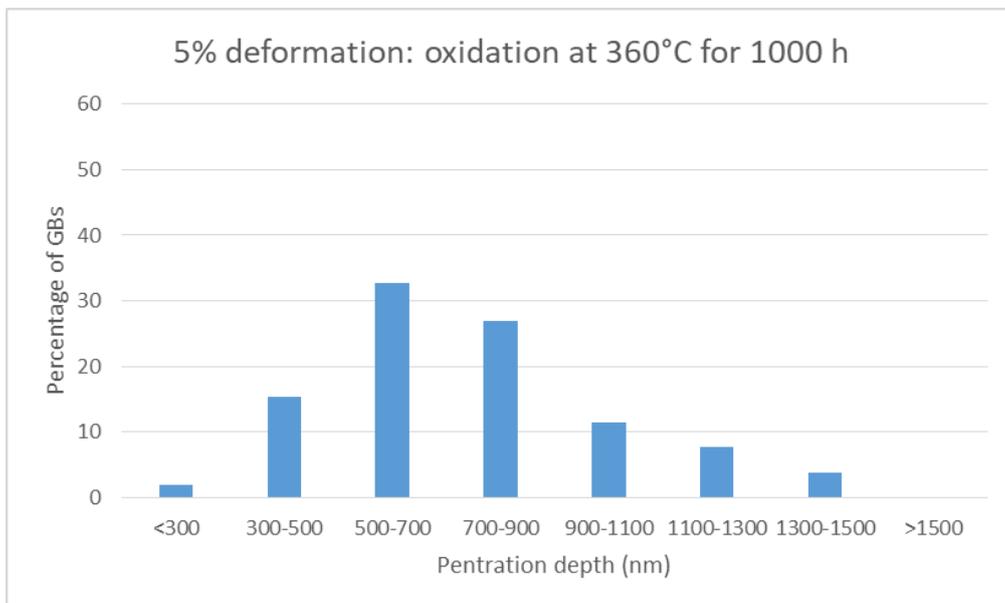


Figure 187 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 52 joints de grains de l'éprouvette 1839-39 (5% déformation plastique).

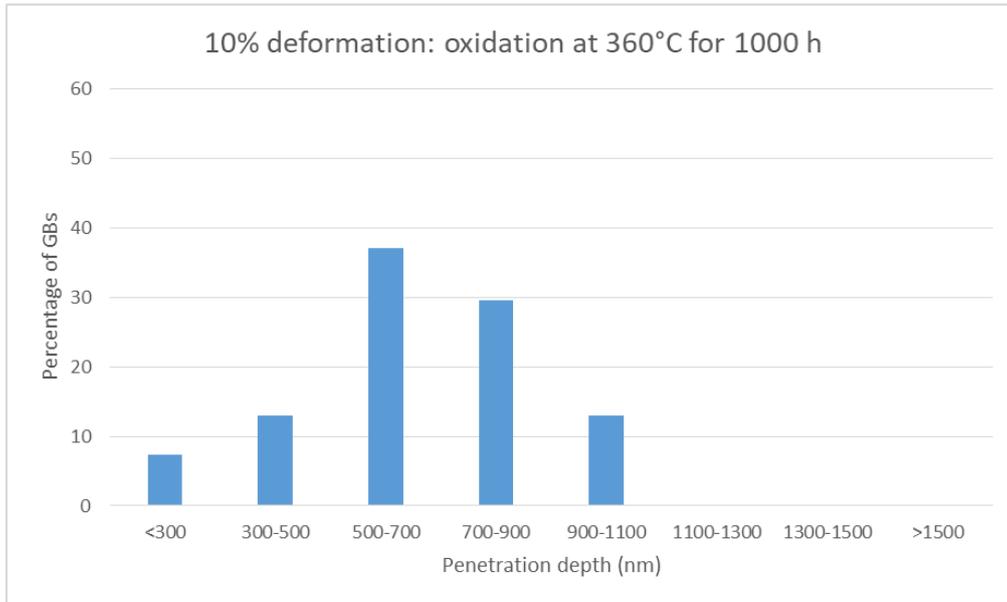


Figure 188 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 54 joints de grains de l'éprouvette 1839-40 (10% déformation plastique).

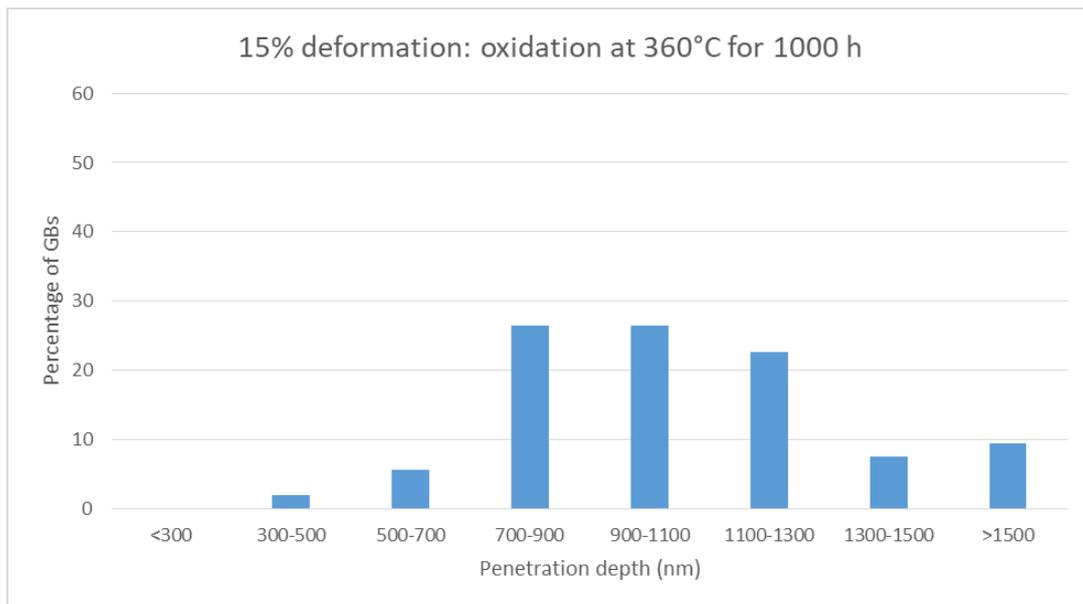


Figure 189 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 53 joints de grains de l'éprouvette 1839-41 (15% déformation plastique).

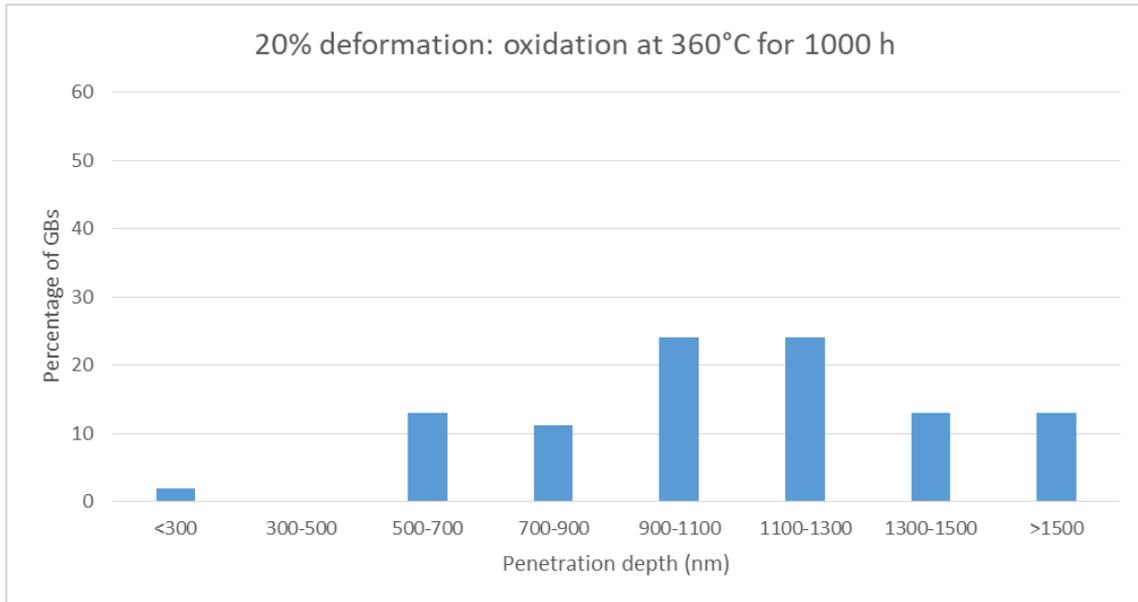


Figure 190 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 54 joints de grains de l'éprouvette 1839-42 (20% déformation plastique).

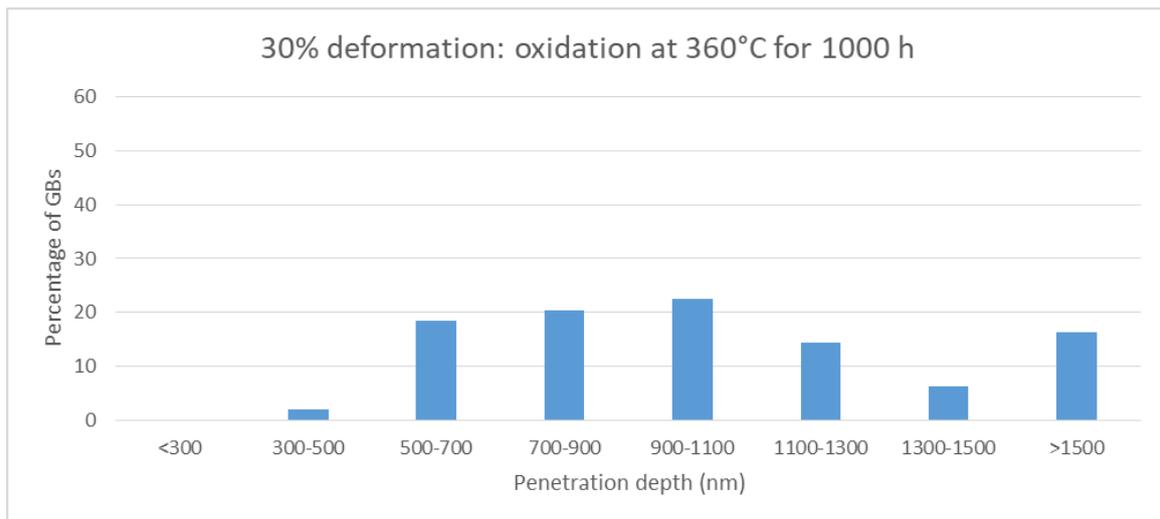


Figure 191 : distribution des profondeurs de pénétrations intergranulaires obtenue sur 49 joints de grain de l'éprouvette 1839-43 (30% déformation plastique).

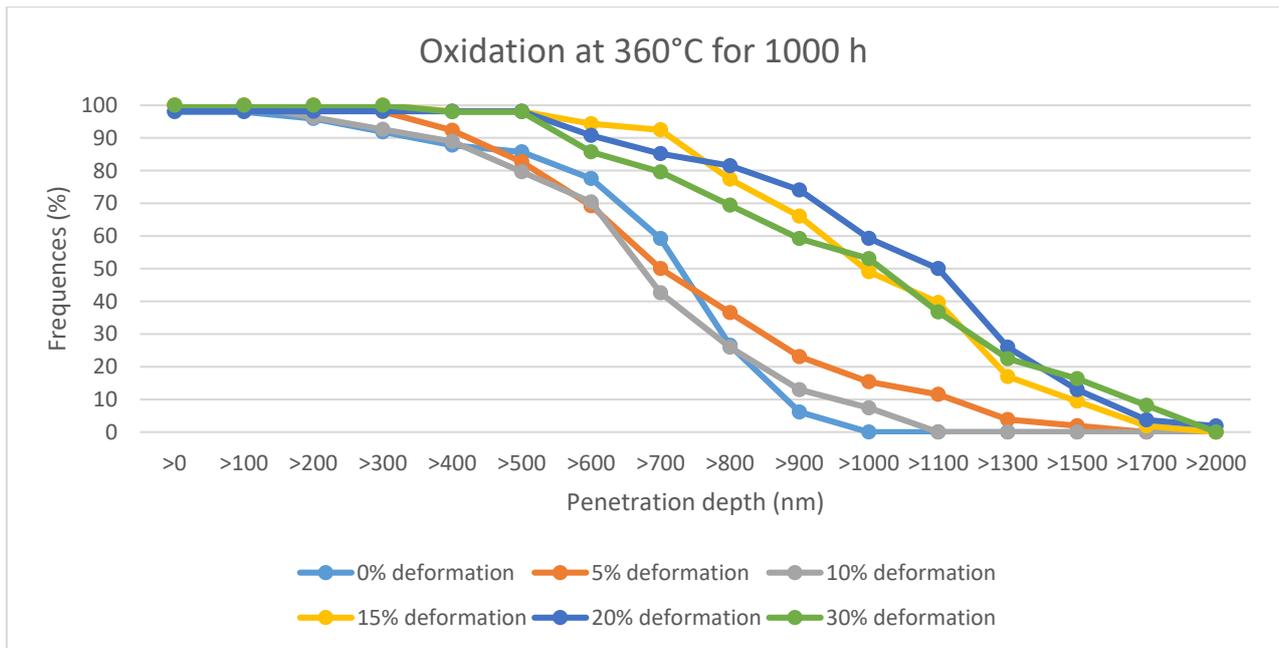


Figure 192 : comparaison des fréquences des profondeurs de pénétration intergranulaire sur les éprouvettes 1839-44 (0%), 1839-41(5%), 1839-41(10%), 1839-41(15%), 1839-41(20%) et 1839-43 (30%) oxydées en milieu primaire hydrogéné à 360°C pendant 1000 h.

III.2.3. Bilan partiel

Les effets mécaniques (contrainte, faible déformation plastique et forte déformation plastique) sur l'oxydation des alliages 600 et 718 en milieu primaire ont été étudiés en utilisant différentes sollicitations (C-Ring et flexion à 4 points).

L'oxydation uniforme a principalement été identifiée par des profils de ToF-SIMS après l'essai d'oxydation. Les zones d'analyse du ToF-SIMS sont effectuées dans les champs de contrainte et de déformation différents.

Pour l'alliage 600, la présence d'une contrainte ne modifie pas la composition chimique de la couche d'oxyde uniforme en surface. La composition n'évolue pas non plus avec le temps d'oxydation. En général, une couche externe d'hydroxyde de nickel/fer et les oxydes riches en nickel et fer est formée. La surface est également recouverte par des oxydes redéposés lors d'essai en autoclave en acier à recirculation. La redéposition est aussi constatée pour l'essai dans la boucle TITANE. La couche interne d'oxyde identifiée par ToF-SIMS, est riche en chrome et contient des spinelles et de l'oxyde de fer. La contrainte a tendance à fortement accélérer l'oxydation entre 200 h et 2000 h, quel que soit le signe de la contrainte. Après 2000 h, l'oxydation de surface semble ralentir et tendre vers une croissance stationnaire.

La profondeur d'oxydation intergranulaire est plus importante dans les zones sous contrainte ou sous déformation élastique, quel que soit le signe de contrainte. Le nombre des joints de grains oxydés

semble être affecté par la contrainte, mais aussi par le temps d'oxydation. L'effet d'une faible déformation plastique sur l'oxydation de surface est relativement moins marqué que l'effet de la contrainte. La composition de la couche d'oxyde n'est pas modifiée par les déformations. En termes de pénétration d'oxyde intergranulaire, la profondeur des joints de grains oxydés n'est pas affectée par une faible déformation plastique (<5%). Par contre, nous observons que la profondeur de pénétration d'oxyde et le nombre des joints de grain oxydé sont augmentés par l'application des déformations élastiques et des déformations plastiques supérieures à 5%. Cet effet est encore plus marqué lorsque la déformation plastique dépasse 10%. Au contraire, l'épaisseur de la couche d'oxyde uniforme est indépendante de la déformation plastique si le temps d'oxydation a dépassé de 1000 h, mais un effet très important par la température a été remarqué.

Chapitre IV : DISCUSSION

L'objectif de cette thèse était de quantifier l'effet de contraintes et/ou de déformations plastiques sur la cinétique d'oxydation afin de l'intégrer au modèle local de corrosion sous contrainte (CSC) des alliages base nickel. Les principaux résultats décrits précédemment sont donc rappelés ici afin de proposer une première évolution du modèle de CSC en exploitant au maximum les données acquises.

IV.1. Utilisation des données obtenues sous faible pression d'oxygène pour mieux prévoir l'oxydation en milieu primaire

IV.1.1. Analogies entre oxydation en milieu primaire hydrogéné et oxydation *in situ* sous faible pression d'oxygène

Les analyses par ToF-SIMS sur les éprouvettes d'alliages 600 polycristallins oxydés *in situ* sous faible pression d'oxygène et en milieu primaire hydrogéné ont révélé des oxydes de surface de structures duplexes similaires, i.e. une couche externe d'oxydes de nickel et de fer, une couche interne riche en chrome. En milieu aqueux, des hydroxydes de nickel et de fer sont également identifiés dans la couche externe. Quel que soit le milieu (aqueux ou gazeux), la nature de cette couche duplexe n'évolue plus après quelques minutes d'oxydation, que ce soit avec ou sans contrainte ou déformation. De plus, une étude antérieure⁴², également réalisée *in situ* et sous faible pression d'oxygène, a montré que, pour des temps longs d'oxydation, la croissance de la couche interne devient la principale contribution à la croissance de la couche d'oxyde totale, la couche externe n'évoluant quasiment plus. Au contraire, pour les essais de longue durée en milieu primaire hydrogéné, les résultats de cette étude sur les éprouvettes (U46, B376) sous contrainte montrent que la couche externe croît en épaisseur avec le temps d'oxydation (> 200 h), ainsi que la couche interne. Ceci s'explique par la redéposition des produits de corrosion circulant dans les boucles à recirculation en acier à l'origine de la formation d'une couche externe très rugueuse avec des gros cristaux non homogènes, alors qu'une couche discontinue et ultra-mince se forme *in situ* sous faible pression d'oxygène.

Les compositions chimiques des couches internes sont identiques dans les deux conditions d'oxydation, ces couches sont riches en chrome et contiennent des spinelles. L'application d'une contrainte peut avoir un effet notable sur la cinétique de croissance de cette couche interne. En effet, le facteur δ qui caractérise l'influence de la contrainte sur l'épaisseur d'oxyde formée ($\delta = D_{ox(MAX_sous\ contrainte)}/D_{ox(MAX_sans\ contrainte)}$) varie entre 1 et 1,6 pour les alliages 600 testés, dans deux milieux d'essai, pour différentes durées. De plus, le test d'oxydation *in situ* sur l'alliage 718 en phase gazeuse montre que ce facteur et donc l'épaisseur de la couche d'oxyde interne augmenterait

significativement si : (i) la contrainte était très élevée pendant une courte durée d'oxydation *in situ* sous faible pression d'oxygène (3 h maximum de temps d'oxydation dans notre cas d'oxydation *in situ*), ou (ii) si une contrainte est appliquée à un échantillon oxydé 100 h en milieu aqueux à haute température (325 °C). Cependant, pour une durée d'oxydation plus longue (100 h), l'effet de la contrainte n'est pas suffisamment clair pour conclure précisément sur son impact vis-à-vis de l'épaisseur de la couche interne. En fait, aucune augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est observée pour des temps identiques d'oxydation lorsque des augmentations linéaires croissantes de niveau de contrainte sont appliquées au matériau (A718). Néanmoins, l'épaisseur maximale a été observée pour une contrainte très élevée ($\sigma > P_{0,2}(A718)$). L'interprétation des résultats est compliquée du fait que nous tentons de corréler une épaisseur d'oxydation, mesurée par ToF-SIMS sur une zone réduite de l'échantillon, avec une contrainte moyenne d'ordre I, assez bien contrôlée (Chapitre I.3.1), mais pouvant être très éloignée des contraintes locales d'ordre II et d'ordre III (en particulier lorsque la contrainte de niveau I est grande), et qui sont inconnues.

Puisque nous avons montré que la vitesse d'érosion n'a pas d'effet sur les interprétations des profils ToF-SIMS, nous pouvons donc essayer de réaliser les analyses de ToF-SIMS sur une surface encore plus grande (600 x 600 μm^2 par exemple) afin de moyenniser au mieux les contraintes locales. Cependant, le temps d'analyse sera également augmenté.

IV.1.2. Intérêt des essais *in situ* sous faible pression d'oxygène

D'une façon générale, les essais *in situ* sous faible pression d'oxygène permettent un suivi *in situ* de la cinétique de croissance et la nature des couches d'oxyde. Cela facilite l'étude des mécanismes d'oxydation. De plus, le dispositif expérimental est moins contraignant que celui des essais en milieu primaire. Les essais sous pression d'oxygène permettent donc de réaliser des études paramétriques plus rapides, afin de préparer au mieux les études qui devront être réalisées en milieu primaire, qui elles sont plus représentatives des conditions de fonctionnement des REP. L'amélioration des modèles de prévision de l'oxydation en milieu primaire peut donc s'appuyer sur des essais (rapides) réalisés *in situ* sous faible pression d'oxygène.

De plus, l'avantage de réaliser des essais d'oxydation sous faible pression d'oxygène dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS est de pouvoir former une couche d'oxyde nettement plus fine et homogène, plus facilement caractérisable du fait de l'absence de redéposition des produits de corrosion comme observé en milieu aqueux. Nous pouvons repérer aisément les joints de grain ou des grains que l'on souhaite analyser dans un MEB. Un calcul par éléments finis sur un agrégat polycristallin représentatif des zones analysées permettrait peut-être une meilleure corrélation entre croissance de la couche interne et contrainte locale. Dans cette étude, nous avons simplement déposé des marqueurs (croix) en Pt/C à la surface d'un C-Ring miniaturisé et poli (Figure 193). Les

orientations des grains ont été identifiées par EBSD (Figure 194), mais la localisation des marqueurs *via* le microscope optique du ToF-SIMS a été insuffisante pour maîtriser le choix de la zone d'analyse.

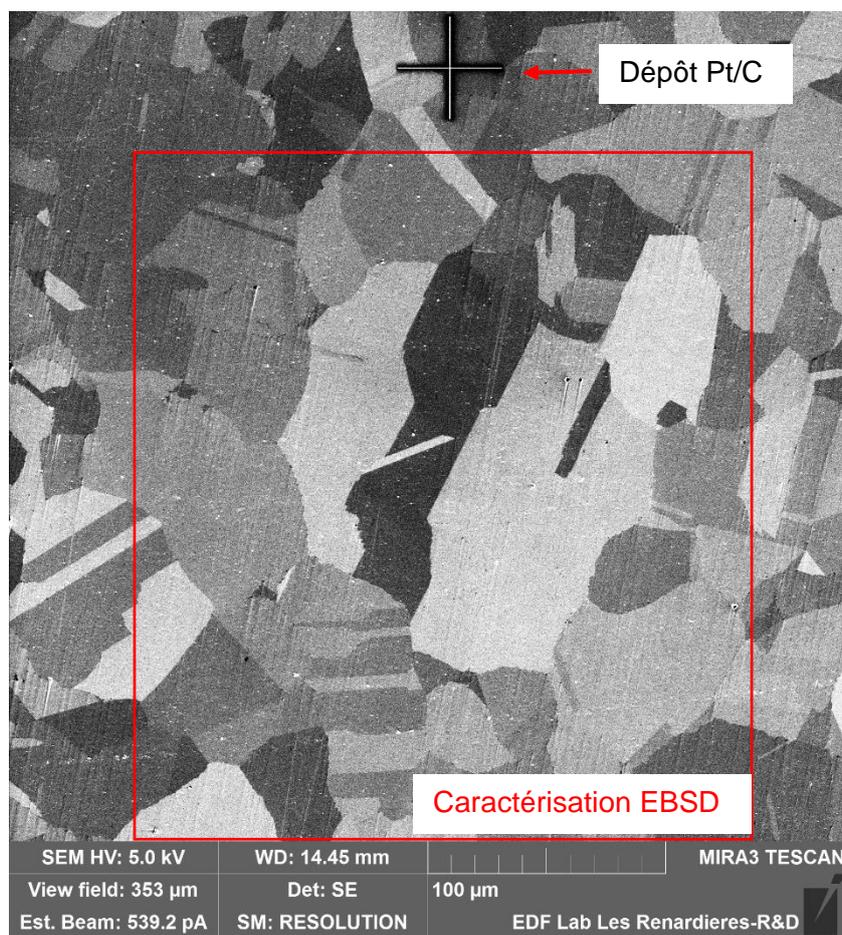


Figure 193 : dépôt d'une croix en Pt/C sur la surface d'un C-Ring miniaturisé (A600 T265) avant l'oxydation, avec la zone caractérisée par EBSD.

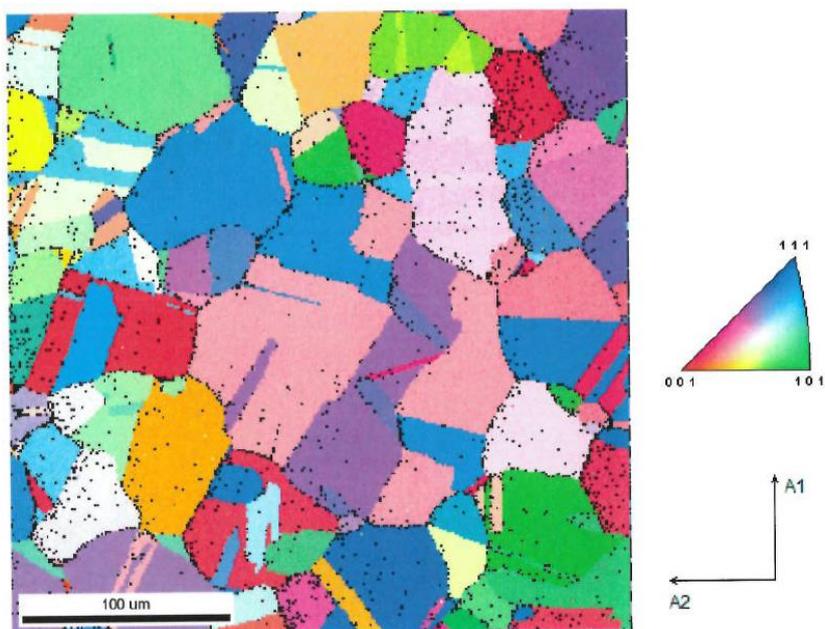


Figure 194 : image IPF de la zone indiquée sur la Figure 193.

IV.1.3. Contribution des essais sous faible pression d'oxygène à l'étude des effets des contraintes et déformations sur l'oxydation

Dans les conditions d'essai testées dans ce travail, une couche d'oxyde uniforme se forme à la surface d'un échantillon polycristallin. Au niveau des joints de grain, une oxydation préférentielle a également été observée. Lorsque le matériau est écroui, une oxydation préférentielle des bandes de déformation émergentes en surface est également possible, nous n'avons cependant pas d'observations sur cet aspect. Les essais d'oxydation *in situ* réalisés dans cette étude ont montré que la couche externe ne semble pas affectée par la présence d'une contrainte. Au contraire, la contrainte semble avoir un effet sur la couche interne. Les cinétiques d'oxydation uniforme obtenues sur les alliages 600 et 718 en phase gazeuse suivent une loi logarithmique (Figure 91, Figure 103 et Figure 110) : l'épaisseur de la couche d'oxyde finit par atteindre un niveau quasi-stationnaire. Le temps nécessaire pour atteindre cette quasi-stationnaire semble affecté par le niveau de contrainte quel que soit son signe (tension ou compression). Dans le domaine de déformation élastique, la contrainte a peu d'effet sur l'épaisseur stationnaire. Néanmoins, la cinétique est clairement affectée puisque les temps nécessaires pour atteindre l'épaisseur stationnaire sont beaucoup moins longs pour l'alliage 600 (tôle T265 à faible R_p et teneur en Cr 16 %) que pour l'alliage 718 (barre B411 à R_p élevé et forte teneur en Cr 18 %). Ceci pourrait être lié aux différentes sensibilités à l'oxydation des deux matériaux du fait de leur teneur en chrome différente. Ces différentes sensibilités intrinsèques sont révélées par les essais d'oxydation (100 h à 325°C) sur l'alliage 600 (D726) et l'alliage 718 (B411) dans la boucle Titane qui montrent que la couche d'oxyde uniforme formée sur l'alliage 600 est un peu plus épaisse que celle formée en surface de l'alliage 718. Dans les deux cas, les matériaux étaient légèrement déformés plastiquement (<4%).

En outre, les travaux réalisés par Voyshnis⁴² sous pression d'oxygène et par Machet²⁴ en milieu primaire ont montré que la croissance uniforme n'est pas continue : après l'atteinte d'un premier régime stationnaire aux temps courts (à 15 min d'après Voyshnis), l'oxydation pourrait à nouveau accélérer (après 90 min) avant de tendre vers un nouveau régime stationnaire. Nos essais d'oxydation sur l'alliage 600 (tube U46) en milieu primaire hydrogéné pour une durée atteignant 4000 h montre que le second niveau stationnaire est atteint après 2000 h. La cinétique d'oxydation actuelle fait donc abstraction des mécanismes intervenant aux temps courts.

Concernant l'oxydation intergranulaire, il n'était pas évident, avant ce travail, de déterminer une profondeur par ToF-SIMS après un essai de courte durée en phase gazeuse. Néanmoins, nous avons développé une méthode d'extrapolation du signal CrO_2^- . Lorsque l'asymptote du signal est quasiment atteinte (<1%), pour les longues durées, la pénétration intergranulaire sous basse pression d'oxygène reste très faible. Comme l'oxyde formé en surface est très fin (quelques nanomètres) et que le ToF-

SIMS est très sensible, il est difficile de distinguer entre les intrusions d'oxyde et la réoxydation du substrat, qui pourraient affecter la pente des signaux. Pour valider les extrapolations et ainsi visualiser les pénétrations d'oxyde aux joints de grains, des analyses plus fines au MET seraient nécessaires.

IV.2. Enrichissement des bases de données d'oxydation intergranulaire : extrapolation des profils au ToF-SIMS

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'améliorer le processus d'identification des interfaces oxyde externe/oxyde interne et oxyde/ interne/métal développés par différents auteurs^{13,42,44}, et d'évaluer une profondeur d'oxydation intergranulaire.

L'identification de la **couche externe** (u_{ext}) est désormais basée sur l'intensité maximale du signal FeO^- après traitement du signal brut (lissage et dérivation) (Chapitre II.2.1.). L'épaisseur moyenne de la **couche interne** (u_{int}) a été localisée au niveau de l'intensité maximale du signal Ni_2^- . Pour évaluer les profondeurs maximales des pénétrations intergranulaires, il était important d'évaluer la rugosité de l'interface M/O. Ainsi, des mesures de rugosité en fond de cratère ont été réalisées en fin d'analyse ToF-SIMS. Comme expliqué précédemment (c.f. Chapitre II.2.1.), en tenant compte de la rugosité dans le traitement du signal de CrO_2^- (signal caractéristique de la couche d'oxyde interne) et en extrapolant ce signal, une estimation précise des profondeurs maximales des pénétrations intergranulaires a pu être faite pour des temps d'analyse raisonnables. Cependant, cette rugosité n'est évaluée que pour les couches épaisses (oxydes formés en milieu primaire hydrogéné de durée supérieure à 200 h).

L'oxydation **intergranulaire** (i_g) est considérée comme la profondeur d'oxyde pénétrant aux joints de grain au-delà de la couche interne, car c'est cette portion de l'oxyde qui est supposée 'efficace' ou 'utile' dans les mécanismes d'amorçage des fissures de CSC. Au contraire de ces observations locales par microscopie MEB et MET, l'analyse par ToF-SIMS permet d'obtenir une profondeur maximale sur un volume donné. Nous avons donc comparé ces résultats d'extrapolation ToF-SIMS (tous les résultats d'extrapolation obtenus sont présentés dans l'ANNEXE II) avec les mesures MEB. Les Figure 195 et Figure 196 comparent les extrapolations avec les profondeurs de pénétrations intergranulaires moyennes, respectivement maximales, mesurées à partir de micrographies MEB.

Les lignes bleues pointillées (pente = 1) dans ces figures correspondent à l'équivalence des mesures MEB et des extrapolations des mesures par ToF-SIMS. Nous observons que la spectrométrie ToF-SIMS donne des profondeurs de pénétrations intergranulaires plus élevées par rapport aux données MEB. Cette observation peut s'expliquer par le caractère global de l'analyse ToF-SIMS par rapport à l'analyse MEB. En effet, les résultats ToF-SIMS sont issus d'une analyse 3D de la surface de l'échantillon. Ainsi, le profil obtenu reflète un volume de l'échantillon pouvant contenir plusieurs pénétrations intergranulaires. Au contraire, les résultats MEB sont issus de l'analyse d'une unique pénétration intergranulaire dans un plan de coupe transversale. Ainsi, les profondeurs mesurées par

MEB ne reflètent que les profondeurs atteintes par la pénétration intergranulaire dans le plan de coupe considéré et non la profondeur maximale atteinte. Les mesures MEB sous-estiment donc nécessairement les profondeurs de pénétration intergranulaire mesurées par rapport à la spectrométrie ToF-SIMS.

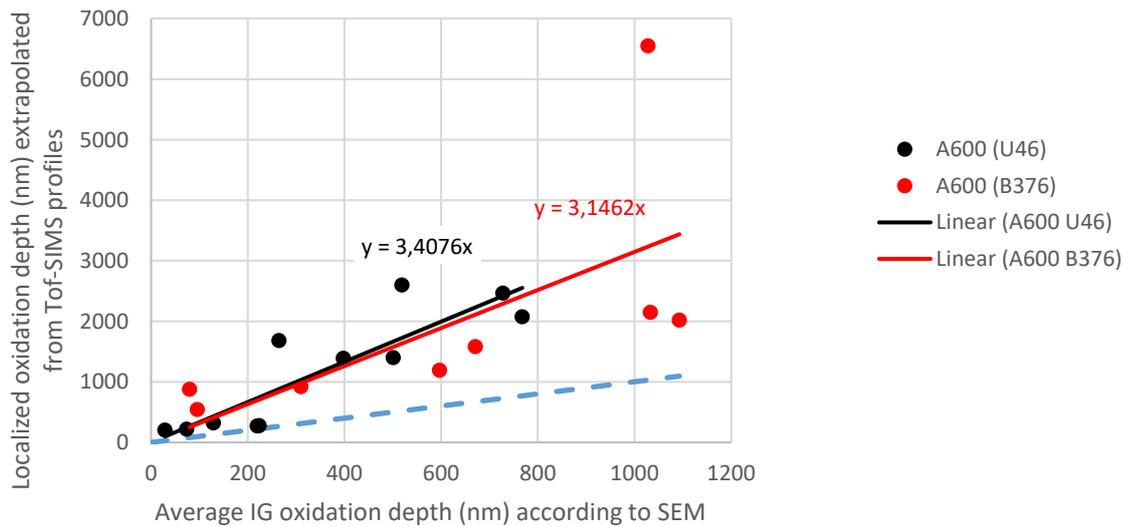


Figure 195 : comparaison entre profondeur d'oxydation localisée extrapolée des profils de ToF-SIMS et profondeurs d'oxydation intergranulaire moyennes mesurées à partir de micrographies MEB.

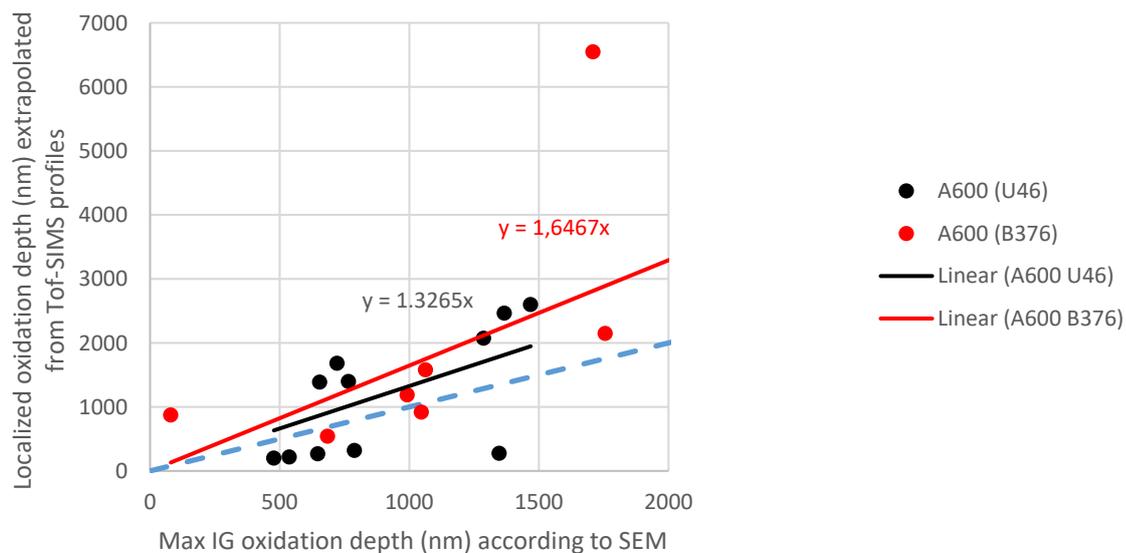


Figure 196 : comparaison entre profondeur d'oxydation localisée extrapolée des profils de ToF-SIMS et profondeurs d'oxydation intergranulaire maximales mesurées à partir de micrographies MEB

Ainsi, on peut dire que le traitement réalisé sur les profils ToF-SIMS du signal de CrO_2^- permet une bonne approximation de la profondeur maximale atteinte par les pénétrations intergranulaires au niveau des JG et des bandes de glissement du substrat. Néanmoins, les principales limites de la méthodologie utilisée sont les suivantes :

- Microscopie : la collection des données est réalisée dans un plan de découpe et il est difficile de collecter un grand nombre d'observations sur un nombre limité d'éprouvettes (environ 50 JdGs maximum sont mesurables dans un champ mécanique : en tension et plastique par exemple).
- ToF-SIMS : difficulté de réaliser des abrasions très profondes et incertitude sur la mesure de la rugosité de l'interface métal/oxyde sur une couche d'oxyde épaisse.

La méthode d'extrapolation proposée dans cette thèse permet de surmonter la difficulté des abrasions profondes sans prolonger le temps d'analyse. La méthode mériterait cependant d'être encore améliorée, en particulier par l'identification d'une fonction à utiliser pour l'extrapolation des profils expérimentaux. Cette méthode est mieux adaptée pour les oxydes très épais (oxyde formé en milieu primaire et à temps long) car la rugosité de l'interface est alors négligeable par rapport à la profondeur d'oxydation intergranulaire qui est de l'ordre du micromètre. Elle pourrait donc être utile pour les composants industriels qui sont exposés dans des milieux aqueux durant de très longues durées. Nous prenons ici des exemples dans le Tableau 33 en comparant le facteur $(2x i_g^{max} \text{ (ToF-SIMS)} / R_a)$ entre la profondeur maximale estimée par l'extrapolation et $R_a/2$ où R_a désigne la rugosité de l'interface métal / oxyde. Pour une durée de 200 h d'oxydation, ce facteur est d'environ 1,5~2. La rugosité est donc du même ordre de grandeur que la pénétration. Nous pourrions donc surestimer la profondeur d'oxydation intergranulaire. Lorsque les temps d'oxydation atteignent 1000 h, pour les alliages 600 U46 et B376, le facteur atteint 5. Cela signifie que la profondeur d'oxydation intergranulaire est beaucoup plus importante que la rugosité. Les mesures sont donc plus fiables. Après 2000 h d'oxydation, la rugosité pourrait être négligée. L'épaisseur de la couche interne formée en milieu primaire est quant à elle est du même ordre de grandeur que $R_a/2$.

Tableau 33 : comparaison entre $i_g max$ extrapolé du profil ToF-SIMS et facteur : $2x i_g max$ (ToF-SIMS) / R_a .

Eprouvettes	Temps d'oxydation (h)	R_a (nm)	$i_g max$ (ToF-SIMS) (nm)	facteur
B376_360C_CW0	1000	520	1188	4,6
B376_360C_CW5		n.a.	n.a.	n.a.
B376_360C_CW10		455	1579	6,9
B376_360C_CW15		552	6548	23,7
B376_360C_CW20		361	2018	11,2
B376_360C_CW30		495	2147	8,7
B376_290C_CW0		230	874	7,6
B376_290C_CW15		177	541,5	6,1
B376_290C_CW30		241	918	7,6
U46_200h_tension_elastic		200	n.a.	n.a.
U46_200h_compression_elastic	n.a.		n.a.	n.a.
U46_200h_tension_plastic	237		216	1,8
U46_200h_compression_plastic	237		200	1,7
U46_1000h_no_stress	1000	415	320	1,5
U46_1000h_tension_elastic		572	1388	4,9
U46_1000h_tension_plastic		367	268	1,5
U46_1000h_compression_elastic		572	1680	5,9
U46_1000h_compression_plastic		367	275	1,5
U46_2000h_no_stress	2000	538	1397	5,2
U46_2000h_tension_elastic		622	2463	7,9
U46_2000h_compression_elastic		622	2072	6,7
U46_2000h_tension_plastic		815	2598	6,4
U46_2000h_compression_plastic		n.a.	n.a.	n.a.

IV.3. Paramètres métallurgiques influençant l'oxydation

Les études antérieures de l'amorçage et la propagation de la CSC des alliages base nickel en milieu primaire hydrogéné à haute température (320°C-360°C) ont montré que l'augmentation de la teneur en chrome augmente de façon notable la résistance des matériaux à la CSC intergranulaire¹²³⁻¹²⁵. Ainsi, les composants des REP en alliages 600 qui ont été affectés par la CSC ont été remplacés par l'alliage 690 contenant environ deux fois plus de chrome. Néanmoins, l'augmentation locale de chrome aux joints de grains de l'alliage 600 traité thermiquement à basse température permet à ce matériau de mieux résister à la CSC. Ceci est dû à la formation de carbures de chrome⁶¹. Physiquement, les carbures intergranulaires favorisent la relaxation des contraintes intergranulaires en émettant des dislocations¹²⁶. Les carbures de chrome conduiraient également à la formation de Cr_2O_3 qui est plus stable et qui se formerait plus rapidement que l'oxyde de type spinelle formé dans la matrice du nickel^{127,128}. Les résultats obtenus dans cette thèse sont cohérents avec ces effets. Les matériaux utilisés ont les mêmes teneurs en chrome (15-16 %). Les alliages 600 utilisés pour les

essais en milieu primaire hydrogéné (U46 et B376) ont les mêmes taux de recouvrement des joints de grains par des carbures (~50%), la sensibilité à la CSC de ces deux matériaux est probablement proche. L'emploi de l'alliage 718 a permis d'atteindre des niveaux de contrainte très élevés sans déformation plastique. Par ailleurs, l'alliage 718 utilisé (B411) contient très peu de carbures de chrome intergranulaires et sa teneur moyenne en chrome est nettement supérieure à celle des alliages étudiés. La résistance à la CSC de l'alliage 718 est donc a priori différente de celle des alliages 600. Cela se traduit, par exemple, par des couches d'oxyde uniforme moins épaisses pour l'alliage 718 que pour l'alliage 600 (D726), pour une faible déformation plastique, après exposition au milieu primaire. Après oxydation de courte durée sous faible pression d'oxygène, l'oxydation de l'alliage 718 semble peu influencée par la contrainte dans une large gamme (0 à 1000 MPa) tout en restant inférieure à la limite d'élasticité. L'application d'une forte contrainte macroscopique (d'ordre I) pourrait pourtant engendrer des contraintes d'ordre II ou III plus élevées qui pourraient être suspectées de favoriser l'oxydation locale, induisant alors une dispersion importante des pénétrations d'oxyde. Des essais de plus longue durée permettraient peut-être de valider cette hypothèse.

La nature des joints de grain¹²⁹ est connue pour avoir une influence sur la CSC. Les joints de coïncidence et en particulier des joints de macle offrent une bonne résistance à la CSC, contrairement aux joints de grains fortement désorientés (HAGB pour High Angle Grain Boundaries). Les résultats obtenus dans cette thèse semblent cohérents avec ces effets : aucun joint de macle n'a été observé oxydé d'après notre étude. Néanmoins, une étude plus systématique et un panel plus grand de joints de grains seraient nécessaires pour être plus précis et quantitatif. Cependant, cet aspect ne semble pas déterminant pour la prévision de la CSC intergranulaire.

IV.4. Effet d'une contrainte inférieure à la limite d'écoulement plastique sur l'oxydation

Nous allons discuter dans cette partie l'effet d'une contrainte et d'une déformation élastique sur l'oxydation uniforme et l'oxydation intergranulaire. L'application d'une contrainte inférieure à la limite d'élasticité se traduit par une déformation élastique. La plasticité commence localement, en réalité, pour une contrainte légèrement inférieure à R_p .

L'oxydation *in situ* en phase gazeuse d'éprouvettes sous contrainte ($670 \text{ MPa} < R_{p_{0,2}} = 1045 \text{ MPa}$ à 300°C) d'alliage 718 aboutit à une couche d'oxyde d'une épaisseur maximale d'environ 5 nm (Figure 110). En milieu primaire, après 100 h, l'épaisseur de la couche d'oxyde uniforme mesurée par ToF-SIMS sur les éprouvettes est comprise entre 6 nm et 19 nm. L'application d'une contrainte dans le domaine élastique a donc augmenté l'épaisseur d'oxyde maximale. Par contre, aucune corrélation claire entre le niveau de contrainte appliquée et l'épaisseur d'oxyde uniforme n'est obtenue.

Dans les essais de longues durées réalisés sur l'alliage 600 (U46) oxydé en milieu primaire hydrogéné, la cinétique d'oxydation uniforme ralentit nettement après 2000 h comme le montrent les

Figure 139 et Figure 142. Pour une surface sous déformation élastique, l'oxydation continue à croître après 2000 h. Concernant l'oxydation intergranulaire, les profondeurs moyennes atteintes sous contrainte sont supérieures à celles observées sans contrainte après 1000 h et 2000 h (Figure 167 et Figure 173).

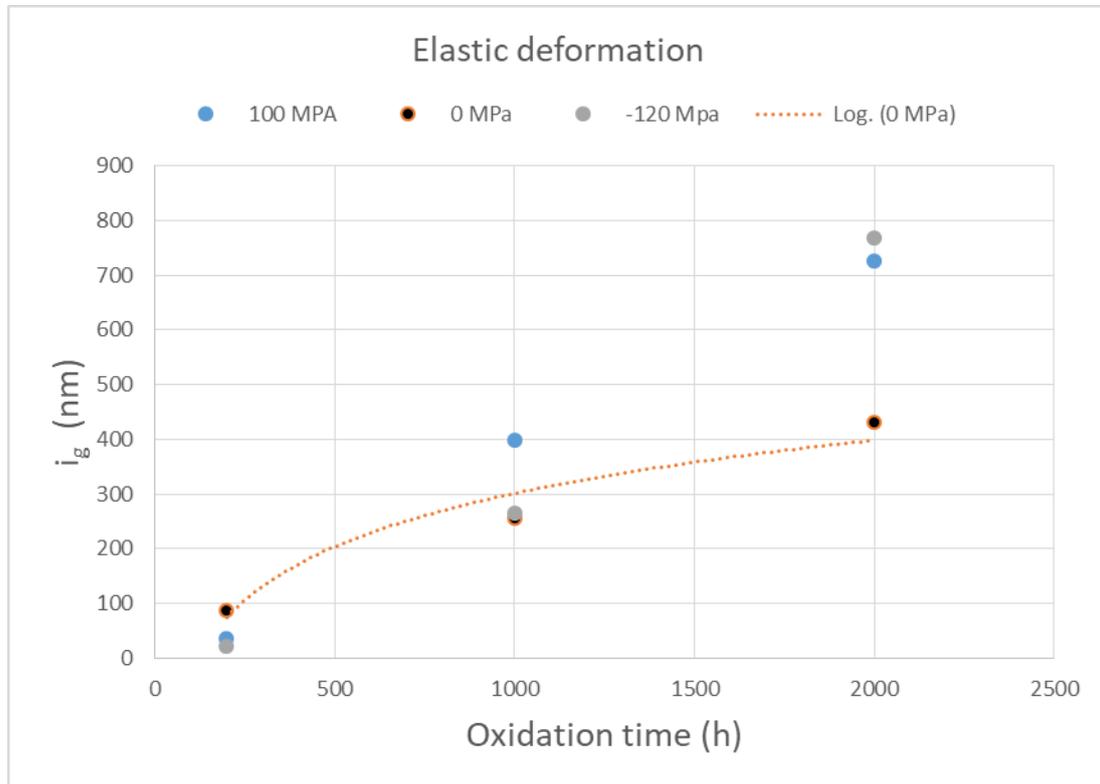


Figure 197 : cinétique d'oxydation intergranulaire en fonction de la contrainte appliquée (domaine élastique).

Nous pouvons définir un rapport α entre la profondeur d'oxyde intergranulaire moyennée (i_g) et la couche d'oxyde totale moyennée ($u_{int} + i_g$), qui exprime la fraction d'oxydation localisée au-delà de l'oxydation uniforme de surface. Le ratio α évolue en fonction de la contrainte appliquée pour différentes durées d'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire (Figure 198). Le ratio minimum correspond à la contrainte égale à 0. Nous pouvons noter que ce ratio est principalement inférieur à 0,5 à 200 h d'oxydation. Ce ratio augmente rapidement entre 200 h et 1000 h d'oxydation, mais il évolue peu entre 1000 h et 2000 h. Cela signifie que la cinétique d'oxydation intergranulaire s'est nettement ralentie après 1000 h. En comparant avec la Figure 139 pour l'oxydation uniforme sous déformation élastique, le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est donc plus court pour l'oxydation intergranulaire que pour l'oxydation uniforme sous l'effet d'une déformation élastique (2000 h). L'effet du signe de la contrainte (tension *versus* compression) est, lui, moins évident. Il semble que la compression aurait un effet d'autant plus marqué sur l'oxydation intergranulaire que la durée est longue (> 2000 h), comme observé (Figure 139) pour l'oxydation uniforme sous l'effet de la

déformation élastique. De plus, la probabilité d'atteindre la profondeur d'oxydation intergranulaire nécessaire pour que l'amorçage de la CSC soit possible, soit 300 nm, d'après la littérature¹¹, est nettement augmentée sous contrainte, dans le domaine élastique (Figure 175-Figure 177). Le critère d'amorçage de la CSC défini par Caballero¹¹ indique qu'une contrainte externe d'environ 500 MPa est nécessaire pour rompre un joint de grain oxydé sur une profondeur de 300 nm. Dans notre cas, nous pouvons en conclure que la profondeur critique d'oxydation pour l'amorçage pourrait être atteinte facilement après 1000 h d'oxydation, durée très courte à l'échelle industrielle, et qu'une durée de 2000 h suffirait à sensibiliser à l'amorçage quasiment 100% des joints de grain, en présence d'une déformation élastique, pour les alliages 600.

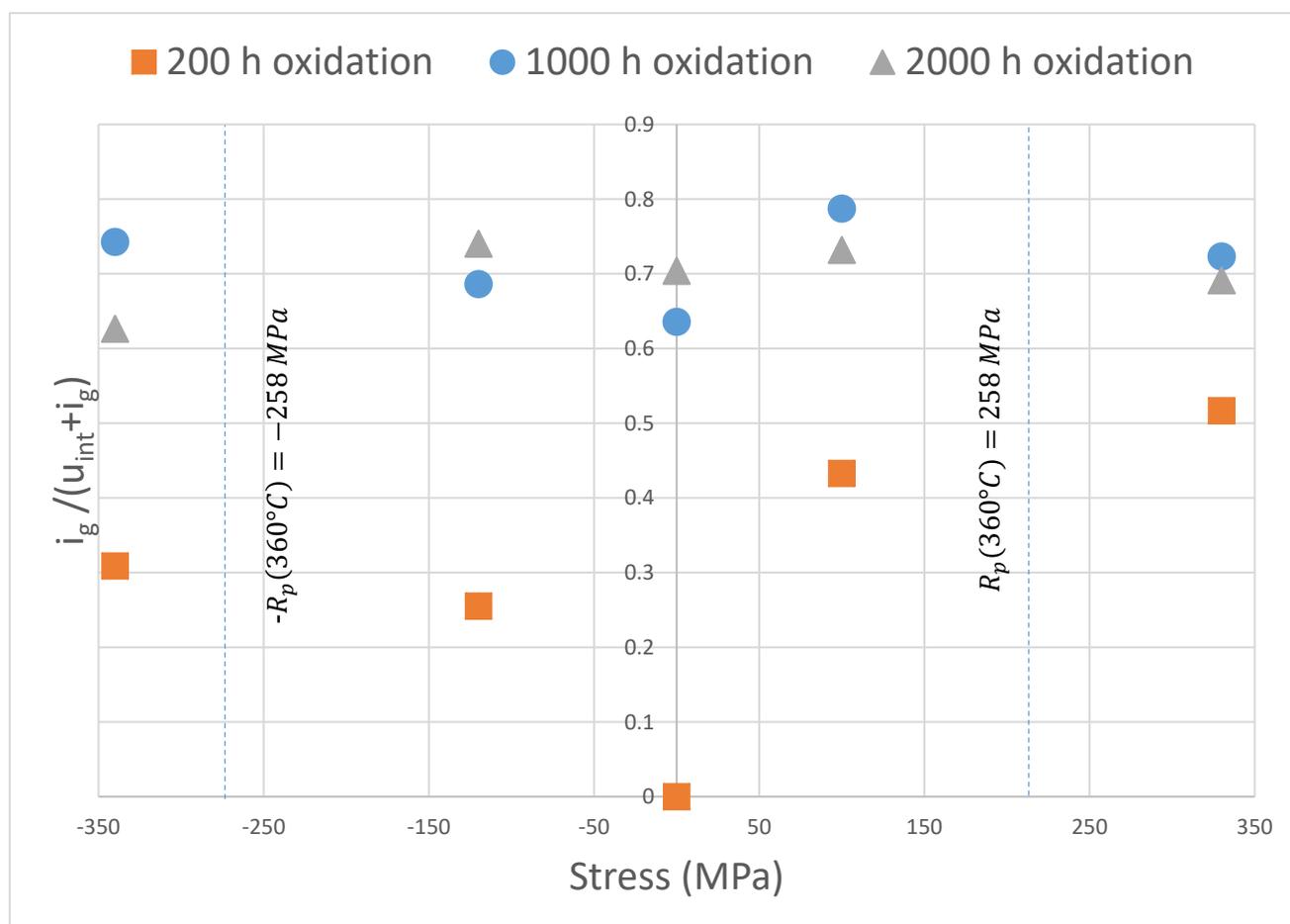


Figure 198 : ratio $i_g / (u_{int} + i_g)$ dans les zones sous chargement dans le domaine élastique et de faible déformation plastique (2,5%) obtenus sur les C-Rings (U46) oxydés en milieu primaire hydrogéné à 360°C.

IV.5. Effet d'une contrainte supérieure à la limite d'écoulement plastique sur l'oxydation

Une éprouvette d'alliage 718 a été testée pour une contrainte appliquée légèrement supérieure à la limite d'élasticité. L'épaisseur de la couche d'oxyde uniforme vaut 6 nm. Cette valeur est proche de celles obtenues sous contrainte, sans déformation plastique (Figure 110). Une faible déformation plastique n'aurait pas d'effet marqué sur ce matériau, contrairement à l'alliage 600 (D726) dont

l'épaisseur de l'oxyde de surface est impacté par une faible déformation plastique. Comme évoqué précédemment, la nuance des matériaux (donc leur sensibilité intrinsèque à l'oxydation), influe sur la sensibilité à l'oxydation en présence de faibles déformations (Figure 199).

Dans les essais d'oxydation de longues durées réalisés sur l'alliage 600 (U46) en milieu primaire hydrogéné, le temps d'oxydation nécessaire pour atteindre le niveau stationnaire semble plus long lorsque le matériau est faiblement déformé plastiquement (2,1 % en tension et 1,3 % en compression) que lorsqu'il n'est déformé qu'élastiquement. Pour l'oxydation intergranulaire, la profondeur moyenne d'oxydation pour une faible déformation plastique est toujours inférieure à celle atteinte pour une contrainte inférieure à la limite d'élasticité. Pour une faible plasticité, les profondeurs d'oxydation intergranulaire sont d'ailleurs voisines de celles observées en l'absence de contrainte sur matériau non pré-déformé plastiquement. Enfin, la probabilité d'atteindre la profondeur d'oxydation nécessaire pour que l'amorçage de la CSC soit possible est supérieure à celle obtenue en l'absence de contrainte et de déformation plastique mais elle est inférieure à celle obtenue sans pré-déformation plastique pour une contrainte appliquée inférieure à la limite d'élasticité.

La diminution du ratio α dans les domaines de faible déformation plastique montre qu'une oxydation intergranulaire est favorisée par la déformation plastique pour les temps d'oxydation inférieurs à 1000 h, et que cet effet devient moins marqué après 2000 h.

Pour une faible déformation plastique (Figure 200), le réseau atomique semble moins réactif que dans le cas d'une déformation élastique. La 'réorganisation' du réseau atomique lors de l'entrée en plasticité pourrait relaxer des contraintes locales et expliquer l'effet moins important sur la cinétique d'oxydation uniforme et intergranulaire que l'on obtient par la présence de déformation élastique. Ainsi, la dilatation du réseau cristallin serait plus efficace pour promouvoir l'oxydation que la présence de dislocations (ou de bandes de déformation). Cependant, il est probable que les deux phénomènes soient en compétition.

100 h oxidation in primary water at 325°C on A718 and A600

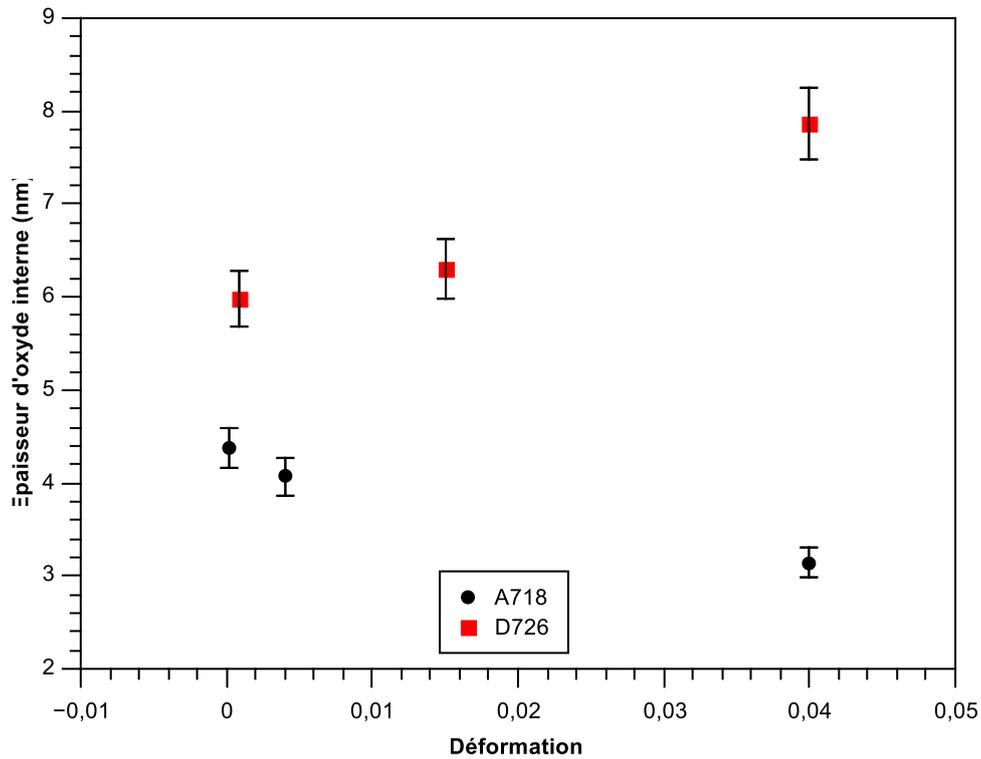


Figure 199 : épaisseur de la couche d'oxyde en surface de l'alliage 600 (D726) et l'alliage 718 (B411) pour différents taux de déformation, après oxydation dans la boucle Titane en milieu primaire à 325°C avec 10 cc H₂/Kg H₂O après 100 h.

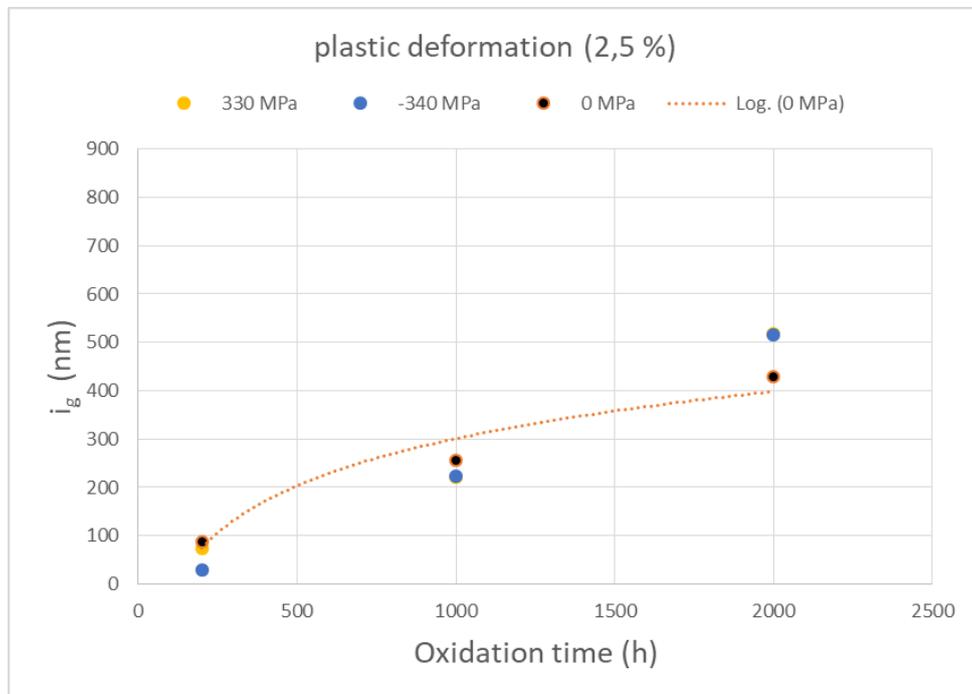


Figure 200 : cinétique d'oxydation intergranulaire en fonction de la contrainte appliquée (domaine plastique) sur l'alliage 600 (U46) oxydé en milieu primaire hydrogéné à 360 °C.

IV.6. Effet d'une pré-déformation plastique sur l'oxydation (sans contrainte appliquée)

Les résultats obtenus suggèrent qu'une forte pré-déformation (>5%) n'aurait pas un effet marqué sur l'oxydation uniforme.

Pour une pré-déformation plastique de 5% à 30% de l'alliage 600 (B376) après 1000 h d'oxydation en milieu primaire, le ratio α est toujours inférieur à 0,5 (Figure 201). Ce ratio semble plus petit que celui obtenu sur l'alliage 600 (U46). Cependant, en absolu, les oxydes pénètrent bien plus profondément dans les joints de grain de l'alliage 600 repéré B376 que dans ceux de l'alliage 600 repéré U46, i.e. >1000 nm ou quelques centaines de nanomètres après 1000 h, respectivement. La sensibilité intrinsèque des matériaux à l'oxydation semble prédominante et α pourrait être un bon indicateur pour évaluer et classer les sensibilités à la CSC intergranulaire des matériaux.

Nous pouvons observer qu'il y a une transition remarquable dans la propension à l'oxydation lorsque la pré-déformation plastique dépasse 10%. A taux de pré-déformation élevé (15%, 20%, 30%), l'effet accélérateur de la cinétique d'oxydation intergranulaire n'est plus aussi marqué. Nous essayons d'expliquer cet effet de la façon suivante. Lors de l'entrée en plasticité, le réseau atomique forme des dislocations et des bandes de déformation intense. Il existe alors une compétition entre l'accélération de l'oxydation produite par ces courts-circuits, intragranulaires, de diffusion et le ralentissement de l'oxydation résultant de la relaxation des contraintes internes. Puis, lorsque le niveau de pré-déformation plastique augmente ($\epsilon > 5\%$), les contraintes locales sont suffisamment importantes pour promouvoir l'oxydation intergranulaire. L'application d'une déformation encore plus élevée (>15%) pourrait s'accompagner d'une homogénéisation des contraintes internes qui réduirait la promotion de l'oxydation aux joints de grains. Cette hypothèse est en accord avec les observations de Wehbi¹⁰ sur des soudures en alliage 182 exposées au milieu primaire. Celui-ci a montré qu'aucun effet accélérateur de la déformation n'est observé sur la cinétique d'oxydation lorsque la déformation est homogène. Par contre, la profondeur était augmentée d'un facteur 2 lorsqu'une forte hétérogénéité était présente.

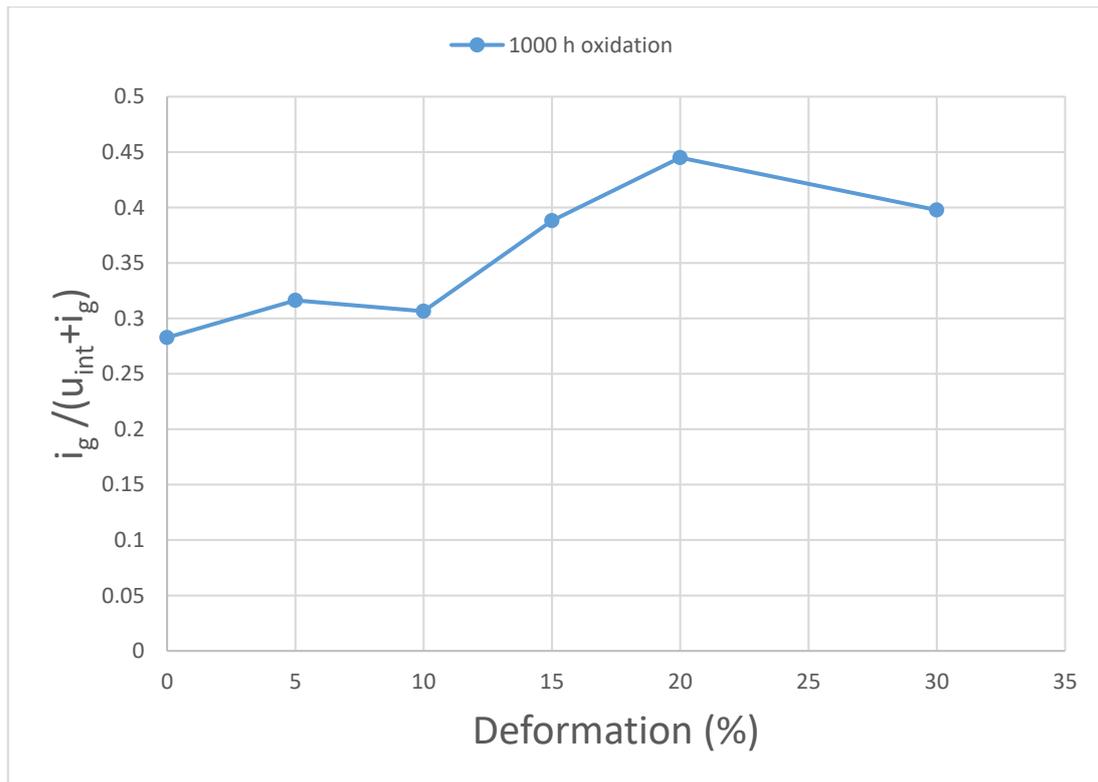


Figure 201 : ratio $i_g / (u_{int} + i_g)$ sur des éprouvettes pré-déformées à la température ambiante et oxydées en milieu primaire à 360°C.

IV.7. Introduction de l'effet de la déformation plastique au modèle d'oxydation intergranulaire

Une forte pré-déformation plastique (ϵ) joue un rôle déterminant sur l'oxydation intergranulaire en milieu primaire hydrogéné de l'alliage 600 (U46) en particulier à 290°C. Durant les travaux de Caballero¹¹, un modèle d'oxydation a été proposé. Dans ce modèle, ne prenant pas en compte les effets mécaniques de cinétique d'oxydation intergranulaire, une loi de type logarithmique a été adaptée d'après les travaux de Seyeux^{130,131}. Dans ce travail, les auteurs ont constaté que la cinétique d'oxydation a été décrite par 2 lois paraboliques, l'une aux temps courts et l'autre aux temps longs. Ces deux lois donnent l'ensemble une allure similaire à une loi logarithmique. Sachant que cette cinétique d'oxydation ne pourra pas être décrite ni par une loi parabolique, ni par une loi logarithmique et cette allure a été obtenue à la résolution numérique. Puis, la dépendance logarithmique a ainsi été extrapolée à l'oxydation intergranulaire pour construire le modèle local de la CSC¹¹. Nous proposerons donc une première évolution du modèle de Caballero ici, sur la base de nos résultats. La cinétique d'oxydation proposée est la suivante :

$$p = a + b(\epsilon) \times \ln(1 + c \times t) \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Où p est la profondeur maximale de pénétration d'oxyde, Q est l'énergie d'activation, a et c sont des constantes. b est la fonction sigmoïde introduisant l'effet de la déformation plastique ϵ : $b(\epsilon) =$

$$b_0 \left\{ 1 + \frac{b_1 \times \varepsilon^{b_2}}{1 + \exp[-b_3 \times (\varepsilon - b_4)]} \right\}$$

Les paramètres de la fonction $b(\varepsilon)$ ont été identifiés manuellement afin de reproduire au mieux les observations (observations MEB pour B376 oxydé à 290 °C) :

- $b_0 = 300$
- $b_1 = 0,996$
- $b_2 = 0,01$
- $b_3 = 40$
- $b_4 = 0,12$

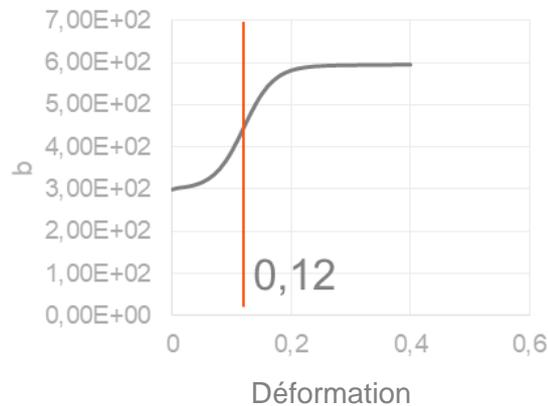


Figure 202 : l'intégration d'une loi sigmoïde dans le modèle local.

La Figure 202 montre l'évolution de $b(\varepsilon)$, qui est une fonction sigmoïde de ε . b évolue peu avec ε dans le domaine 0-0,1 et 0,15-0,3, une augmentation rapide de $b(\varepsilon)$ est introduite entre 10% et 15% de déformation. Les Figure 203 et Figure 204 comparent les prévisions du modèle aux données expérimentales obtenues à 290°C et 360°C. Cependant, pour garantir le bon accord entre observations expérimentales et prévisions, il a fallu réduire l'énergie d'activation initiale (proposée par Caballero) de 139 kJ/mol à 30 kJ/mol. Caballero avait identifié son énergie d'activation entre 320°C et 360°C alors que dans notre étude, la gamme de température est plus étendue : 290°C à 360°C. Nous avons donc une énergie d'activation très faible (30 kJ/mol) qui suggère que l'effet de la température est moins marqué que celui de la déformation plastique.

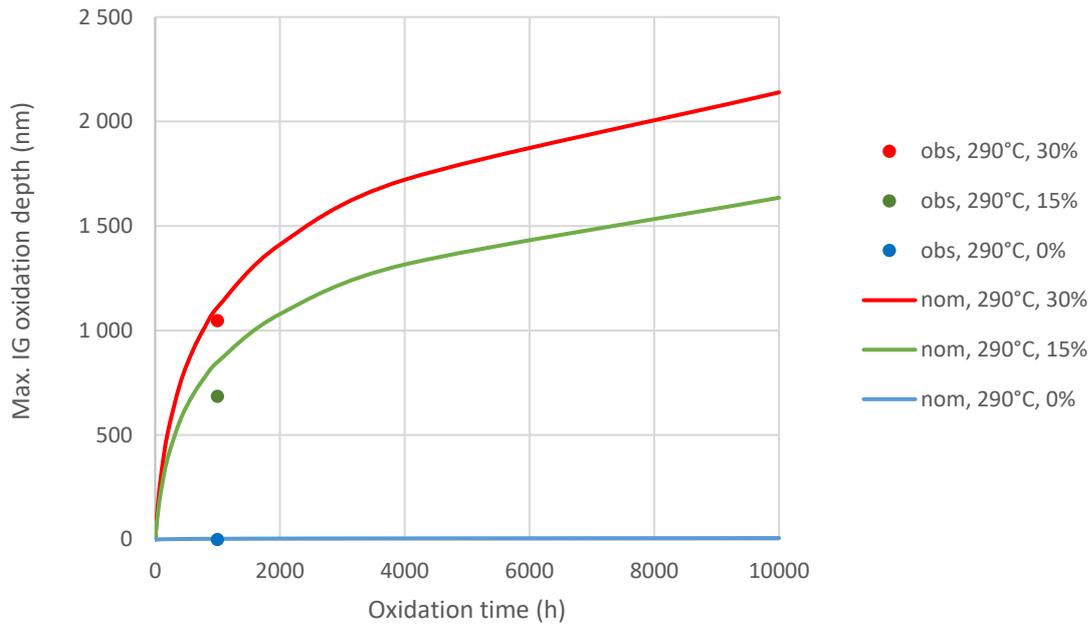


Figure 203 : points expérimentaux et cinétique d'oxydation intergranulaire simulée pour les éprouvettes d'alliage 600 (B376) pré-déformées à 0%, 15%, 30% et oxydés en milieu primaire hydrogéné à 290°C après 1000 h.

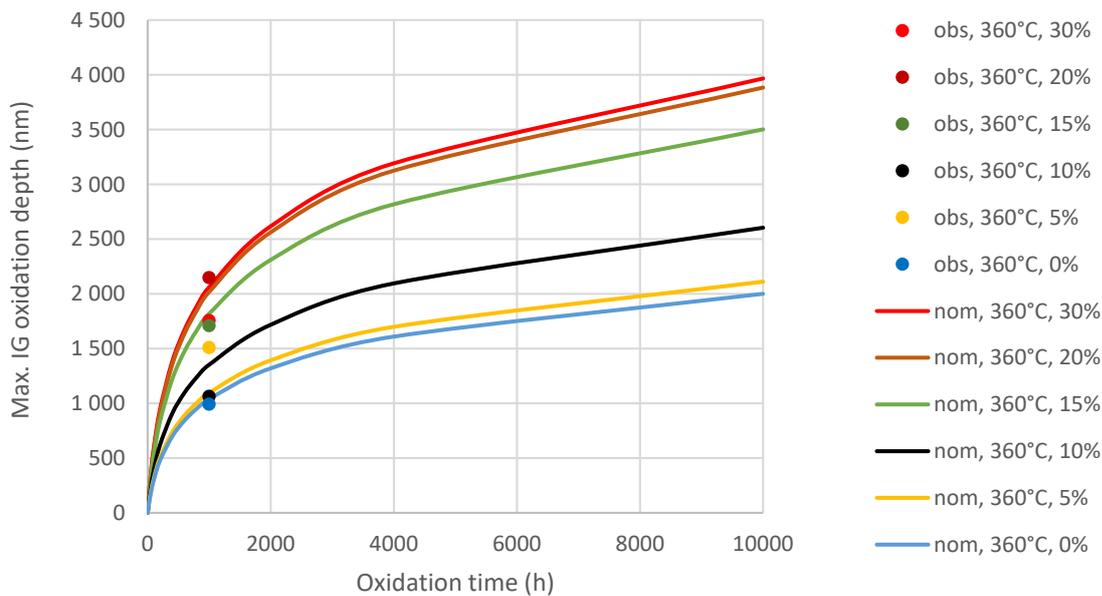


Figure 204 : : points expérimentaux et cinétique d'oxydation intergranulaire simulée pour les éprouvettes d'alliage 600 (B376) pré-déformées à 0%, 5%, 10% 15%, 20%, 30% et oxydés en milieu primaire hydrogéné à 360°C après 1000 h.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

De nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation par la Corrosion Sous Contrainte (CSC) des composants des centrales REP. Ces dernières années, des modèles de CSC ont été développés visant à mieux prévoir la durée de vie des composants en s'appuyant davantage sur la phénoménologie de la dégradation qui est localisée aux joints de grains. L'objectif de cette thèse était d'enrichir le modèle local (intergranulaire), par la prise en compte explicite des paramètres mécaniques comme la contrainte et la déformation plastique sur la cinétique d'oxydation, en particulier pour les alliages de nickel. En effet, la fissuration par CSC étant principalement intergranulaire, l'oxydation des joints de grains est considérée comme le facteur limitant de la phase d'incubation, nécessaire mais pas suffisant pour l'amorçage des fissures.

Ces travaux de thèse ont donc porté sur l'étude de l'influence de la contrainte et de la déformation plastique sur les cinétiques d'oxydation en surface (oxydation uniforme) et aux joints de grains. La nature des oxydes formés, en particulier en surface, a également été étudiée.

Pour pouvoir déterminer la cinétique d'oxydation, des analyses de surface par ToF-SIMS et des observations en coupe transverse par MEB ont été réalisées sur des échantillons oxydés sous contrainte à haute température. Deux milieux d'oxydation ont été choisis : faible pression d'oxygène ou milieu primaire hydrogéné. Les essais en phase gazeuse ont été réalisés dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS, à 300 °C, sous une pression inférieure à 10^{-3} mbar, alors que les essais dans l'eau à haute température ont été effectués dans des boucles à recirculation à 290 °C, 325 °C et 360 °C.

Afin de réaliser les essais d'oxydation sous contrainte, trois principaux dispositifs de mise sous chargement ont été développés. Une cellule en molybdène permettant de mettre en compression, par dilatation thermique différentielle, un échantillon d'alliage 600 (monocristallin) a tout d'abord été développée. Cette cellule a été utilisée pour les essais *in situ* sous faible pression d'oxygène dans le spectromètre ToF-SIMS. Un deuxième dispositif, sous forme d'éprouvette de géométrie C-Ring a ensuite été utilisé à la fois pour des essais d'oxydation en milieu primaire et sous faible pression d'oxygène dans le ToF-SIMS. Cette géométrie d'éprouvette permet de mieux contrôler les niveaux de contraintes imposés. Enfin, le dernier système vise à charger les éprouvettes en flexion à quatre points. Ce dispositif a également été utilisé pour des essais d'oxydation à la fois sous faible pression d'oxygène ou en milieu primaire. Quel que soit le dispositif, les champs de contrainte et de déformation plastique ont été estimés par un calcul par éléments finis en vue d'identifier les zones d'analyse de l'oxydation en déformation élastique/plastique ou en compression/tension.

Avant d'analyser les profils ToF-SIMS, une nouvelle méthodologie a été mise en œuvre pour pouvoir identifier la position des interfaces et donc les épaisseurs des couches externe et interne. L'objectif

était donc d'utiliser une méthode parfaitement définie et systématique permettant l'analyse détaillée des profils ToF-SIMS, tout en évitant les artefacts liés à l'analyse des données. Cette méthodologie permet de prendre en considération la rugosité de l'interface oxyde/métal, ce qui est indispensable pour les couches d'oxyde épaisses (épaisseur supérieure à une centaine de nanomètres) ou les couches d'oxyde formées en milieu primaire. Ainsi, une estimation de la profondeur de pénétration d'oxyde maximale aux joints de grain a été proposée à partir du signal CrO_2^- normalisé. Ce signal, caractéristique de l'oxyde intergranulaire, tend vers une asymptote lorsque la quantité d'oxyde intergranulaire devient négligeable voire nulle. Cette nouvelle méthode permet, à la fois, de positionner les interfaces, de manière plus réaliste, mais aussi d'estimer avec une bonne précision la profondeur d'oxyde intergranulaire maximale dans la zone d'analyse. Au contraire des observations sur les coupes transverses par MEB, le spectromètre ToF-SIMS nous permet de mesurer sur un volume de l'échantillon dans lequel la probabilité de trouver une profondeur d'oxydation intergranulaire maximale serait plus élevée que celle obtenue par MEB. Cependant, le temps d'acquisition des profils pour que le signal CrO_2^- atteigne l'asymptote est très long pour les couches épaisses. Une méthode d'extrapolation des profils est donc proposée. Les premiers résultats sont satisfaisants, mais la fonction appliquée reste à améliorer.

Les essais d'oxydation *in situ* sous faible pression d'oxygène (10^{-6} mbar) ont confirmé la structure duplex de l'oxyde formé en surface et permis de déterminer sa composition : la couche externe est riche en nickel et en fer alors que la couche interne est riche en chrome. Pour les essais aux temps longs, la présence de nickel dans la couche interne est mise en évidence. L'oxyde de type spinelle est également formé dans la couche interne. L'application d'une contrainte ou d'une déformation élastique sur l'alliage 600 conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche interne. Au contraire, aucune modification n'est observée sur la cinétique de croissance de la couche externe. Un facteur ($\delta = d_{ox(MAX_sous\ contrainte)}/d_{ox(MAX_sans\ contrainte)}$) multiplicatif de 1,2 et 1,6 est observé sur l'épaisseur de la couche interne lorsque la contrainte augmente de 0 à 80 MPa et de 0 à 215 MPa, respectivement. Le signe de la contrainte (compression ou tension) n'a pas un effet marqué sur l'épaisseur de la couche interne. En utilisant un alliage 718 ayant une limite d'élasticité particulièrement élevée (1045 MPa à 300 °C), des essais ont pu être réalisés à 670 MPa tout en restant dans le domaine élastique. Dans ce cas, un facteur multiplicatif de 5,6 est observé, signe que l'effet de la contrainte est plus marqué pour cet alliage que pour les alliages 600 étudiés. Nous supposons qu'en imposant une contrainte plus élevée (mais inférieure à la contrainte d'écoulement plastique), l'effet de la contrainte sur la cinétique de croissance de la couche interne pourrait être plus facile à distinguer. Enfin, une faible déformation plastique ne semble pas avoir un effet marqué sur la cinétique d'oxydation sous faible pression d'oxygène.

Des conclusions similaires peuvent être tirées pour les essais d'oxydation en milieu primaire sur les alliages 600. Une structure d'oxyde duplex est formée avec des hydroxydes de nickel, de l'oxyde de

fer et de nickel dans la couche externe et une couche interne riche en chrome, qui contient également l'oxyde de spinelle. La surface oxydée est rugueuse ainsi que l'interface métal/oxyde. L'évolution des contraintes/déformations modifie uniquement la couche interne. La croissance de la couche externe en milieu primaire est liée à la redéposition des produits de corrosion dans la boucle à recirculation. Un facteur multiplicatif de 1 à 1,6 est observé pour la couche interne sous contrainte (inférieure à la limite d'élasticité). Ce facteur est proche de celui obtenu en phase gazeuse. De plus, ce facteur ne semble pas être affecté par le temps d'oxydation. Une forte déformation n'aurait pas un effet sur la croissance de la couche interne. Mais l'effet de la température sur l'épaisseur de la couche interne est très significatif. Outre l'oxydation uniforme en milieu primaire, l'oxydation intergranulaire a été également identifiée selon les champs différents. Une déformation élastique favoriserait la pénétration intergranulaire. Une faible déformation plastique n'aurait pas d'effet alors qu'une déformation plastique supérieure à 10 % cause une augmentation de la profondeur d'oxyde intergranulaire. Les essais réalisés sur l'alliage 718 en milieu primaire n'ont pas montré qu'une déformation élastique a un effet systématique sur la croissance de la couche interne. Des faibles déformations plastiques n'ont pas non plus modifié l'épaisseur de la couche interne.

Les essais d'oxydation en milieu primaire hydrogéné et sous faible pression d'oxygène sur les alliages 600 et l'alliage 718 ont démontré que l'application d'une contrainte inférieure à la limite d'écoulement (déformation élastique) accélère la croissance de la couche d'oxyde. Par ailleurs, le régime stationnaire serait également atteint plus rapidement. Les observations en coupe transverse au MEB sur des éprouvettes oxydées en milieu primaire ont mis en évidence que la présence d'une déformation élastique ou d'une faible déformation plastique diminue le temps nécessaire pour que la profondeur d'oxydation intergranulaire atteigne la profondeur d'oxydation critique de 300 nm à partir de laquelle la fissuration devient possible. L'effet du signe (tension ou compression) sur la cinétique d'oxydation est moins évident d'après nos observations. Mais la compression tant à avoir un effet plus important d'oxydations longues (> 2000 h). Enfin, l'effet d'une pré-déformation a également été étudié pour des taux de déformation variant entre 5% et 30%. Une accélération significative de la cinétique d'oxydation intergranulaire est observée lorsque la déformation plastique dépasse 10% à 15%, que ce soit à 290°C ou à 360°C.

L'ensemble de ces résultats a conduit à introduire un facteur $b(\varepsilon)$ dans la loi cinétique d'oxydation intergranulaire du modèle local, fonction explicite de la déformation plastique. Ce facteur b suit une loi sigmoïde de ε , adaptée pour décrire les données expérimentales obtenues en milieu primaire hydrogéné à 290°C et 360°C. L'introduction de ce facteur nous a cependant amené à baisser l'énergie d'activation thermique déterminée lors de précédents travaux dans la gamme de température [290°C, 360°C]. Cette énergie d'activation est environ de 30 kJ/mol, soit bien inférieure aux 139 kJ/mol déterminés précédemment.

A la suite de ces travaux, un calcul par éléments finis sur un agrégat polycristallin serait utile pour déterminer les contraintes locales dans le substrat métallique afin de corréler profondeur de pénétrations intergranulaires et champs mécaniques locaux. De plus, la méthodologie mise en place pour estimer la profondeur maximale de pénétration d'oxyde intergranulaire par extrapolation des profils ToF-SIMS mériterait d'être confirmée par plus de comparaisons entre données ToF-SIMS et MEB (voir MET) et/ou par l'augmentation du temps d'acquisition des profils. Enfin, l'identification d'une loi cinétique d'oxydation intergranulaire prenant en compte les effets de contrainte et de déformation nécessiterait l'acquisition de plus de points expérimentaux aux temps longs d'oxydation. Des essais de longue durée, à basse température (290 °C), réalisés sur l'alliage 718 constituent une piste intéressante pour étudier l'effet de la contrainte, sur une large plage et hors déformation plastique, sur la cinétique d'oxydation en surface et aux joints de grains.

REFERENCES

- (1) Foct, F.; Prieux, B. Matériaux de Remplacement de l'acier Z6 CNU 17-4 Pour Tiges de Vanne Des Circuits Primaire et Secondaire Des Centrales REP Vanne Des Circuits Primaire et Secondaire Des Centrales REP, Note EDF R&D H-T44-2000-01768-FR. 2000.
- (2) PAVAGEAU, E.-M. Modélisation de La Corrosion Du Côté Secondaire Des Tubes de Générateurs de Vapeur de Centrales à Réacteur à Eau Sous Pression. Application à La Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 600. 2002.
- (3) LAMBERT, I.; LECOMTE, J. Corrosion Product Solubility in the PWR Primary Coolant; 1986.
- (4) NORDMANN, F.; PINARD-LEGRY, G. Chimie de l'eau et Corrosion Dans Les REP. Technique de l'Ingénieur; 2000; Vol. BN 3, p 750.
- (5) Huguenin, P. Amorçage Des Fissures de Corrosion Sous Contrainte Dans Les Aciers Inoxydables Austénitiques Pré-Déformés et Exposés Au Milieu Primaire Des Réacteurs à Eau Sous Pression. PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- (6) Shen, Y. *Degradation and Optimization of Reactor Coolant Pump Diffuser Studs*; Fontevraud 9.
- (7) Derniaux, E. *Metallurgical Examinations Results of the Bottom Mounted Instrumentation Nozzle #4 of Gravelines 1 Nuclear Power Plant*; Fontevraud 9.
- (8) Scott, P. An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular SCC of Alloy 600 in PWRs; Newport Beach, 1999.
- (9) Couvant, T.; Vaillant, F. Initiation of PWSCC of Weld Alloy 182; Colorado, USA, 2011.
- (10) WEHBI, M. Modélisation de l'amorçage de La Corrosion Sous Contrainte Dans Les Alliages Base Nickel 182 et 82 En Milieu Primaire Des Réacteurs à Eau Sous Pression, 2014.
- (11) Caballero Hinojosa, J. Modélisation de l'amorçage de La Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 600 En Milieu Primaire, 2016.
- (12) Le Hong, S. Mesures de Vitesses de Fissuration Longitudinale En Milieu Primaire Sur Tubes de Générateur de Vapeur En Alliage 600. Point Des Essais En 11/95. 1995.
- (13) Poulain, C. *MAI-SN Collaborative Program on the Effect of Stress on Oxidation: Development of a Stress-Controlled Oxidation Device and of a Methodology*; 2015.
- (14) Couvant, T. Prediction of IGSCC as a FEM Post Analysis; Portland (Oregon), 2017.
- (15) GARDEY, S. *ETUDE DE LA CORROSION GENERALISEE DES ALLIAGES 600, 690 ET 800 EN MILIEU PRIMAIRE. CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES MECANISMES*; 1998.
- (16) Marchetti-Sillans, L. Corrosion Généralisée Des Alliages à Base Nickel En Milieu Aqueux à Haute Température : Apport à La Compréhension Des Mécanismes, 2007.
- (17) Marchetti, L.; Perrin, S.; Wouters, Y.; Martin, F.; Pijolat, M. Photoelectrochemical Study of Nickel Base Alloys Oxide Films Formed at High Temperature and High Pressure Water. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (19), 5384–5392. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.063>.
- (18) Sennour, M.; Marchetti, L.; Martin, F.; Perrin, S.; Molins, R.; Pijolat, M. A Detailed TEM and SEM Study of Ni-Base Alloys Oxide Scales Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, 402 (2–3), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.010>.
- (19) Lefaix-Jeuland, H.; Marchetti, L.; Perrin, S.; Pijolat, M.; Sennour, M.; Molins, R. Oxidation Kinetics and Mechanisms of Ni-Base Alloys in Pressurised Water Reactor Primary Conditions: Influence of Subsurface Defects. *Corrosion Science* **2011**, 53 (12), 3914–3922. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.024>.
- (20) Zhang, Z.; Wang, J.; Han, E.-H.; Ke, W. Influence of Dissolved Oxygen on Oxide Films of Alloy 690TT with Different Surface Status in Simulated Primary Water. *Corrosion Science* **2011**, 53 (11), 3623–3635. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.012>.
- (21) SOUSTELLE, C.; COMBRADE, P.; FOUCAULT, M.; GELPI, A.; MAGNIN, T. A Parametric Study of PWSCC of Alloy 600. *Eurocorr 1998*, 1998.

- (22) SOUSTELLE, C.; FOUCAULT, M.; COMBRADE, P.; WOLSKI, K.; MAGNIN, T. PWSCC OF ALLOY 600: A PARAMETRIC STUDY OF SURFACE FILM EFFECTS; The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 1999; pp 105–113.
- (23) Machet, A.; Galtayries, A.; Marcus, P.; Combrade, P.; Jolivet, P.; Scott, P. XPS Study of Oxides Formed on Nickel-Base Alloys in High-Temperature and High-Pressure Water. *Surface and Interface Analysis* **2002**, 34 (1), 197–200. <https://doi.org/10.1002/sia.1282>.
- (24) MACHET, A. Étude Des Premiers Stades d'oxydation d'alliages Inoxydables Dans l'eau à Haute Température, 2004.
- (25) Machet, A.; Galtayries, A.; Zanna, S.; Klein, L.; Maurice, V.; Jolivet, P.; Foucault, M.; Combrade, P.; Scott, P.; Marcus, P. XPS and STM Study of the Growth and Structure of Passive Films in High Temperature Water on a Nickel-Base Alloy. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (22–23), 3957–3964. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.032>.
- (26) Dupin, M.; Gosser, P.; Walls, M. G.; Rondot, B.; Pastol, J.-L.; Faty, S.; Ferreira, M. G. S.; Belo, M. D. C. Influence Du PH Sur Les Propriétés Chimiques et Structurales Des Films d'oxyde Formés Sur l'acier 316L et Les Alliages 600 et 690 Dans Les Milieux Aqueux à Haute Température. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2002**, 27 (1), 19–32.
- (27) Angeliu, T. M.; Was, G. S. The Effect of Chromium, Carbon, and Yttrium on the Oxidation of Nickel-Base Alloys in High Temperature Water. *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140 (7), 1877–1883.
- (28) Panter, J. Étude de La Corrosion Sous Contrainte Des Alliages 690 et 600 En Milieu Primaire de R. E. P. : Influence Des Procédés de Fabrication Des Tubes de Générateur de Vapeur Sur La Phase d'amorçage. PhD Thesis, 2002.
- (29) McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G.; Owen, D. X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy. *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, 126 (5), 750–760.
- (30) Machet, A.; Galtayries, A.; Zanna, S.; Klein, L.; Maurice, V.; Jolivet, P.; Foucault, M.; Combrade, P.; Scott, P.; Marcus, P. XPS and STM Study of the Growth and Structure of Passive Films in High Temperature Water on a Nickel-Base Alloy. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (22–23), 3957–3964. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.032>.
- (31) Carrette, F. Relâchement Des Produits de Corrosion Des Tubes En Alliage 690 de Générateur de Vapeur Du Circuit Primaire Des Réacteurs à Eau Pressurisée. PhD Thesis, 2002.
- (32) Panter, J.; Viguié, B.; Cloué, J.-M.; Foucault, M.; Combrade, P.; Andrieu, E. Influence of Oxide Films on Primary Water Stress Corrosion Cracking Initiation of Alloy 600. *Journal of Nuclear Materials* **2006**, 348 (1), 213–221.
- (33) Sennour, M.; Marchetti, L.; Perrin, S.; Molins, R.; Pijolat, M.; Raquet, O. Characterization of the Oxide Films Formed at the Surface of Ni-Base Alloys in Pressurized Water Reactors Primary Coolant by Transmission Electron Microscopy. *Materials Science Forum* **2008**, 595–598, 539–547. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.539>.
- (34) DELABROUILLE, F. Caractérisation Par MET de Fissures de Corrosion Sous Contrainte d'alliages à Base de Nickel : Influence de La Teneur En Chrome et de La Chimie Du Milieu, 2004.
- (35) Dozaki, K.; Akutagawa, D.; Nagata, N.; Takiguchi, H.; Norring, K. Effects of Dissolved Hydrogen Content in PWR Primary Water on PWSCC Initiation Property. *E-Journal of Advance Maintenance*. 2010, pp 65–76.
- (36) Terachi, T. Influence of Dissolved Hydrogen on Structure of Oxide Film on Alloy 600 Formed in Primary Water of Pressurized Water Reactors. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2003, pp 509–516.
- (37) Caballero, J.; Crépin, J.; Couvant, T.; Duhamel, C. Intergranular Oxidation of Alloy 600 Exposed to Simulated PWR Primary Water; 2014.
- (38) Mazenc, A. Caractérisation Par ToF-SIMS Des Couches de Passivation Des Tubes de Générateurs de Vapeur En Alliage 690 Pour l'industrie Nucléaire : Apport à La Compréhension Des Mécanismes., 2013.
- (39) Vaillant, F. Report "Inventory of Available Materials (Nickel Base Alloys and Stainless Steels)," in EDF/R&D/MAI. 2009.

- (40) Marchetti, L.; Miserque, F.; Perrin, S.; Pijolat, M. XPS Study of Ni-Base Alloys Oxide Films Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor. *Surface and Interface Analysis* **2015**, *47* (5), 632–642. <https://doi.org/10.1002/sia.5757>.
- (41) Lousif, A. Caractérisation Photo-Electrochimique Des Oxydes Formées Sur Alliages Base Nickel En Milieu Primaire Des Réacteurs à Eau Pressurisée, 2012.
- (42) VOYSHNIS, S. Oxydation d'un Alliage Base Nickel Utilisé Dans Les Réacteurs à Eau Pressurisée, Approche Expérimentale et Modélisation, Chimie Paristech, 2016.
- (43) Caron, D. Influence de l'hydrogène Sur La Vitesse de Propagation Des Fissures de CSC Dans l'alliage 600 En Milieu Primaire Des Réacteurs Nucléaires à Eau Sous Pression. PhD Thesis, ENSCCF, 2000.
- (44) Mazenc, A.; Galtayries, A.; Seyeux, A.; Marcus, P.; Leclercq, S. ToF-SIMS Study of the Behavior of Thermally Oxidized Films Formed on Nickel-Based 690 Alloy in High-Temperature Water: ToF-SIMS Study of a Thermally Oxide Film in High-Temperature Water. *Surface and Interface Analysis* **2013**, *45* (1), 583–586. <https://doi.org/10.1002/sia.5060>.
- (45) Langevoort, J. C.; Sutherland, I.; Hanekamp, L. J.; Gellings, P. J. On the Oxide Formation on Stainless Steels AISI 304 and Incoloy 800H Investigated with XPS. *Applied surface science* **1987**, *28* (2), 167–179.
- (46) Evans, H. E.; Norfolk, D. J.; Swan, T. Perturbation of Parabolic Kinetics Resulting from the Accumulation of Stress in Protective Oxide Layers. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125* (7), 1180–1185.
- (47) Scott, P. M.; Vaillant, F. *History of Corrosion and Mechanical Degradation in Operating Plants-Plant Affected Areas and Actions. Materials Reliability and Degradation Management Issues and Associated Tools for Nuclear Power Plants*; Materials Ageing Institute: EDF R&D, 2010.
- (48) N.S. McINTYRE; D.G. ZETARUK; D.OWEN. XPS STUDY OF THE INITIAL GROWTH OF OXIDE FILMS ON INCONEL 600 ALLOY. *Applications of Surface Science* **2** (1978) 55–73.
- (49) Didier, C. Influence de l'hydrogène Sur La Vitesse de Propagation Des Fissures de Corrosion Sous Contrainte Dans l'alliage 600 En Milieu Primaire Des Réacteurs Nucléaire à Eau Sous Pression. *Matériaux de Lyon*, 2000.
- (50) Wu, X.; Voyshnis, S.; Seyeux, A.; Chumlyakov, Y.; Marcus, P. ToF-SIMS Study of Oxide Films Thermally Grown on Nickel-Base Alloys. *Corrosion Science* **2018**, *141*, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.043>.
- (51) Vaillant, F.; Mithieux, J.-D.; De Bouvier, O.; Vançon, D.; Zacharie, G.; Brechet, Y.; Loucher, F. *Influence of Chromium Content and Microstructure on Creep and PWSCC Resistance on Nickel Base Alloys*, The 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, 1999.; 1999.
- (52) Yonezawa, T.; Onimura, K. Effect of Metallurgical Factors on Stress Corrosion Cracking of Ni-Base Alloys in High Temperature Water; Tokyo, 1988; pp 19–22.
- (53) Benhanmou, C.; Amzallag, C. Influence of Manufacturing Parameters on SCC of Alloy 600 Used in Nuclear Power Plants; 1999.
- (54) Hwang, S. Role of Grain Boundary Carbides in Cracking Behavior of Ni Base Alloys.
- (55) Was, G.; Tischner, H.; Latanision, R. The Influence of Thermal Treatment on the Chemistry and Structure of Grain Boundaries in Inconel 600. *Metalurgical Transactions A*. 1981.
- (56) Bao, G.; Shinozaki, K.; Inkyo, M.; Miyoshi, T.; Yamamoto, M.; Mahara, Y. Modeling of Precipitation and Cr Depletion Profiles of Inconel 600 during Heat Treatments and LSM Procedure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, pp 118–125.
- (57) RIOS, R. Etude Des Mécanismes de Corrosion Sous Contrainte de l'alliage 600 (NC15Fe) Dans l'eau à Haute Température, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1993.
- (58) Mithieux, J. D. Influence de La Teneur En Chrome et de La Structure Des Alliages de Nickel Sur Leur Comportement En Corrosion Sous Contrainte En Milieu Primaire Des REP. thèse, INPG, 1997.
- (59) Couvant, T.; Caballero, J. Mechanical Behaviors and Intergranular Oxidation Kinetics for the Modeling of Alloy 600 IGSCC'. 2016.

- (60) Crawford, D. C.; WAS, G. S. The Role of Grain Boundary Misorientation in Intergranular Cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360°C Argon and High Purity Water. *Metallurgical Transactions*. 1992, pp 1195–1206.
- (61) Brummer, S. M.; Was, G. S. Microstructure and Microchemical Mechanisms Controlling Intergranular Stress Corrosion Cracking in Light-Water-Reactor Systems. *Journal of Nuclear Materials*. 1994, pp 348-363.
- (62) Was, G. Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators, NACE.
- (63) Wehbi, M.; Duhamel, C.; Couvant, T.; Crépin, J. Grain Boundary Oxidation of Nickel Base Welds 182/82 in Simulated PWR Primary Water; Ottawa, Canada, 2015.
- (64) Scott, P. M. An Overview of Materials Degradation by Stress Corrosion in PWRs; 2004.
- (65) Molander, A.; Norring, K. Initiation Studies of PWSCC. Recent Results and Comparison with Previous Data. 2008.
- (66) Couvant, T.; Vautier, C.; Wehbi, M. SCC Initiation Models for Nickel Alloys 182/82 Weld Metals Exposed to Primary Environment. 2016.
- (67) Morton, D.; Attanasio, S.; Young, G. Primary Water SCC Understanding and Characterization Through Fundamental Testing in the Vicinity of the Nickel/Nickel Oxide Phase Transition. 2001.
- (68) Todeschini, P. *Possibilités et Performances de La Méthode de Mesure Des Contraintes Par Diffraction Des Neutrons: Analyse Bibliographique*; 1994.
- (69) Vaillant, F.; Boursier, J. M.; Legras, L.; Yrieix, B.; Lemaire, E.; Champrendonde, J.; Amzallag, C. A Review of Weldability and SCC Behaviors of Ni-Base Weld Metals in Laboratory PWR Environment; Whistler, Canada, 2007.
- (70) Limarga, A. M.; Wilkinson, D. S. *Acta Materialia*. 2007, p 189.
- (71) Limarga, A. M.; Wilkinson, D. S. *Acta Materialia*. 2007, p 251.
- (72) Evans, H. E. *International Materials Reviews*. 1995, p 1.
- (73) Zhang, Y.; Zhang, X.; Tu, S.-T.; Xuan, F. Analytical Modeling on Stress Assisted Oxidation and Its Effect on Creep Response of Metals. *Oxidation of Metals* **2014**, *82* (3–4), 311–330. <https://doi.org/10.1007/s11085-014-9493-4>.
- (74) Bradley, L.; Wood, G. C.; Stott, F. H. The Effects of Stress on the Internal Oxidation of Ni-Cr and Ni-Al Alloys. *Materials Science Forum* **1997**, *251–254*, 341–348. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.251-254.341>.
- (75) Guruswamy, S. *Oxi. Met.* 1986, p 77.
- (76) Bublischek, T. S.; Van Rooyen, D. *Corrosion* **1981**, *37*, 597.
- (77) Saulay, J. P. Influence Des États de Surface Sur La Propagation Lente Des Fissures de CSC : Comportement Des Alliages 600 et 690 En Milieu Primaire. Thèse, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, 2002.
- (78) Hou, J.; Peng, Q. J.; Lu, Z.; Shoji, T.; Wang, J. Q.; Han, E. H.; Ke, W. *Corrosion Science*. 2011, pp 1137–1142.
- (79) Weiss, J.; Pineau, A. Fatigue and Creep-Fatigue Damage Of. *Metallurgical and Materials Transactions A* **1993**, *24* (10), 2247–2261.
- (80) Hart, E. W. On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. *Acta Metallurgica* **1957**, *5* (10), 597.
- (81) Purja Pun, G. P.; Mishin, Y. A Molecular Dynamics Study of Self-Diffusion in the Cores of Screw and Edge Dislocations in Aluminum. *Acta Materialia* **2009**, *57* (18), 5531–5542. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.048>.
- (82) Lozano-Perez, S.; Yamada, T.; Terachi, T.; Schröder, M.; English, C. A.; Smith, G. D. W.; Grovenor, C. R. M.; Eyre, B. L. Multi-Scale Characterization of Stress Corrosion Cracking of Cold-Worked Stainless Steels and the Influence of Cr Content. *Acta Materialia* **2009**, *57* (18), 5361–5381. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.040>.
- (83) Lozano-Perez, S.; Kruska, K.; Iyengar, I.; Terachi, T.; Yamada, T. The Role of Cold Work and Applied Stress on Surface Oxidation of 304 Stainless Steel. *Corrosion Science* **2012**, *56*, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.021>.
- (84) Couvant, T.; Legras, L.; Herbelin, A.; Musienko, A.; Ilbevare, G.; Delafosse, D.; Cailletaud, G.; Hickling, J. Development of Understanding of The Interaction between Localized Deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary Environment. In

14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors; Curran Associates, Inc. 57 Morehouse Lane Red Hook, NY 12571 USA, 2009; pp 182–194.

- (85) Couvant, T. Corrosion Sous Contrainte En Milieu Primaire REP de l'acier Inoxydable Austénitique AISI 304L. Thèse, ENSM-SE, 2003.
- (86) Couvant, T.; Legras, L.; Ghys, T.; Gambier, P.; Huin, N.; Levbare, G. Strain Path Effect on IGSCC Initiation and Oxidation of Alloy 182 Exposed to PWR Primary Water; USA, 2011.
- (87) Couvant, T.; Proix, J. M.; Tsutsumi, K.; Sueichi, Y. *Physical Modeling of IGSCC of Strain Hardened Austenitic Stainless Steels Exposed to PWR Primary Water*, note EDF R&D H-B60-2011-02557-EN; 2012.
- (88) Wagner, C. On the Study of Scaling Reactions. *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 21–42.
- (89) Mott, N. F. The Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals.—III. *Transactions of the faraday society* **1947**, 43, 429–434.
- (90) Cabrera, N.; Mott, N. F. Theory of the Oxidation of Metals. *Reports on progress in physics* **1949**, 12 (1), 163.
- (91) Macdonald, D. D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. *Electrochimica Acta* **2011**, 56 (4), 1761–1772. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.005>.
- (92) Atkinson, A. Transport Processes during the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57 (2), 437–470. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.437>.
- (93) Verwey, E. J. W. Electrolytic Conduction of a Solid Insulator at High Fields. **1935**, No. 2, 1059.
- (94) Chao, C. Y.; Macdonald, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. *Journal of The Electrochemical Society* **1981**, 128 (6), 1187–1194.
- (95) Lin, L. F.; Chao, C. Y.; Macdonald, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Film II. Chemical Breakdown and Pit Initiation. *Electrochemical Science and Technology*. 1981, pp 1194–1198.
- (96) Macdonald, D. D. *J. Electrochem. Soc.* 2006, pp B213–B224.
- (97) Macdonald, D. D. *J. Electrochem. Soc.* p 1190.
- (98) Kröger, F. A.; Vink, H. J. *Solid State Physics*; F. Seitz and D. Turnbull: Academic Press, N. Y., 1956.
- (99) Seyeux, A.; Maurice, V.; Marcus, P. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys I. Physical Model. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, pp C189–C196.
- (100) Bataillon, C.; Bouchon, F.; Chainais-Hillairet, C.; Desgranges, C.; Hoarau, E.; Martin, F.; Perrin, S.; Tupin, M.; Talandier, J. Corrosion Modelling of Iron Based Alloy in Nuclear Waste Repository. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (15), 4451–4467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.087>.
- (101) Couvant, T.; Wehbi, M.; Munier, R.; Sato, K.; Martin Cabanas, B. Mechanical and Oxidation Behaviors of Nickel Weld Alloys 182 and 82 - Effect of Welding Conditions on Microstructural Parameters. 2015.
- (102) Martin Cabanas, B. Amélioration Des Lois de Propagation Par CSC Des Alliages Base Nickel 600 et 182, Note EDF R&D H-T29-2015-02200-FR. 2015.
- (103) Attanasio, S.; Morton, D. Measurement of the Nickel/Nickel Oxide Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of Aqueous Hydrogen on Primary Water SCC; Washington, 2003.
- (104) Couvant, T. Projet R&D CORIOLIS (2012-2016), Présentation, Réunion EDF/ASN de Partage Sur La Stratégie Du Programme Zone Inconel; Dijon, 2013.
- (105) Bernstein, H. L. A Model for the Oxide Growth Stress and Its Effect on the Creep of Metals. *Metallurgical transactions A* **1991**, 18 (6), 975–986.
- (106) Evans, H. E. Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals. *International Materials Reviews* **1995**, 40 (1), 1–40. <https://doi.org/10.1179/imr.1995.40.1.1>.
- (107) Stringer, J. Stress Generation and Relief in Growing Oxide Films. *Corrosion Science* **1970**, 10 (7), 513–543.

- (108) Hancock, P.; Hurst, R. C. The Mechanical Properties and Breakdown of Surface Oxide Films at Elevated Temperatures. In *Advances in Corrosion Science and Technology*; Fontana, M. G., Staehle, R. W., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1974; pp 1–84. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9059-0_1.
- (109) Tien, J. K.; Davidson, J. M. Stress Effects and the Oxidation of Metals Proc. *TMS-AIME Fall Meeting 1974*, 1975.
- (110) Rhines, F. N.; Wolf, J. S. The Role of Oxide Microstructure and Growth Stresses in the High-Temperature Scaling of Nickel. *Metallurgical and Materials Transactions A* **1970**, *1*, 1701.
- (111) Metcalfe, E.; Manning, M. I. *The Spalling of Steam Grown Oxide from Austenitic and Ferritic Alloys*; Report RD/L/R/1966; Central Electricity Generating Board, CERL, Leatherhead, 1977.
- (112) Tolpygo, V. K.; Dryden, J. R.; Clarke, D. R. Determination of the Growth Stress and Strain in α -Al₂O₃ Scales during the Oxidation of Fe–22Cr–4.8 Al–0.3 Y Alloy. *Acta Materialia* **1998**, *46* (3), 927–937.
- (113) The Nickel Advantage. Nickel Institute February 2001.
- (114) CUNAT, P. J. Aciers Inoxydables. Propriétés. Résistance à La Corrosion. Technique de l'ingénieur 2000.
- (115) ASTM B637: Standard Specification for Precipitation Hardening Nickel Alloy Bars, Forgings, and Forging Stock for High Temperature Service.
- (116) RCC-M M4102, "Spécification Technique de Référence de Produit - Pièces Forgées Ou Laminées En Alliage Nickel Chrome Fer de Niveaux 1-2 et 3".
- (117) LORHO, N. Stress Corrosion Cracking Susceptibility in Alloy 600 with Different Strain Histories. University of Manchester, SCHOOL OF MATERIALS, Materials Performance Centre 2013.
- (118) Bridgman, P. W. *Proc. Amer. Acad. Arts Sci* **1925**, *60*, 305.
- (119) Rouillon. Essais de Corrosion Sous Contrainte En Eau Pure et En Milieu Primaire de Réacteurs à Eau Pressurisée Sur Tubes de Générateurs de Vapeur En Alliages 600 et 690. EDF HT/PV D 588 MAT/T 42 1985.
- (120) DELAUNAY, S. Synthèse Sur Les Données Concernant l'impact Des Conditions d'arrêts-Redémarrages Ainsi Que Des Conditionnements Chimiques Alternatifs Sur La Corrosion Du Côté Secondaire Des Tubes de Générateurs de Vapeur. Note EDF H-T29-2011-00923-FR 2012.
- (121) Le Maître, S. *Interactions Contrainte-Réactivité Chimique : Développement d'une Cellule d'oxydation Sous Contrainte*; 2014.
- (122) Duhamel, C.; Crépin, J. Design of a Device Allowing Simultaneous Oxidation and Compressive Loading In-Situ in a ToF-SIMS. MINES ParisTech report 2014.
- (123) Nagano, H.; Kajimura, H. Clarification of Stress Corrosion Cracking Mechanism on Nickel Base Alloys in Steam Generators for Their Long Lifetime Assurance; Breckenridge, 1995.
- (124) Boursier, J. M.; Vaillant, F.; Yrieix, B.; Couvant, T. A Review of PWSCC Behaviour, Weldability and Thermal Ageing of Nickel Weld Metals Containing 15 to 30 % of Chromium; Santa Ana Pueblo, 2005.
- (125) Vaillant, F.; Chaumeton, B. *Point Des Études Sur Les Cinétiques de Propagation Par Corrosion Sous Contrainte En Milieu Primaire Du Métal Déposé* 182; 2005.
- (126) Bruemmer, S. M.; Charlot, L. A.; Henager Jr., C. H. *Corrosion*. 1988, pp 782-788.
- (127) Rebak, R. B.; Szkalska-Smialowska, Z. *Corrosion Science*. 1996, pp 971-988.
- (128) LAGHOUTARIS, P. Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes. phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- (129) Gertsman, V. Y.; Bruemmer, S. M. *Acta Materialia*. 2001, pp 1589–1598.
- (130) Seyeux, A. Modèles de Croissance Des Couches d'oxyde Sur Les Métaux : Analyse Critique. ENSCP/EDF (MMC) 2008.
- (131) Leistner, K.; Toulemonde, C.; Diawara, B.; Seyeux, A.; Marcus, P. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys- II. Numerical Simulation of Transient Behavior. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013, pp C197–C205.

- (132) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press.; Oxford University Press; Oxford University Press: Oxford, 1994.
- (133) Albright, P. W.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & sons Inc.; 1985.
- (134) Sautet, P. Stress, Strain and Chemical Reactivity: A Theoretical Analysis. In *Stress and Strain in Epitaxy*; Hanbücken, M., Deville, J.-P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; pp 155–171. <https://doi.org/10.1016/B978-044450865-2/50008-8>.
- (135) Hammer, B.; Norskov, J. K. *Advances in Catalysis*. 2000, p 45.

ANNEXE I

Courbes de traction pour l'alliage 600 (U581 et U46) et l'alliage 718 (B411) : points expérimentaux et la courbe d'une loi de Ramberg-Osgood à température ambiante et à 350°C sont présentée ci-dessous :

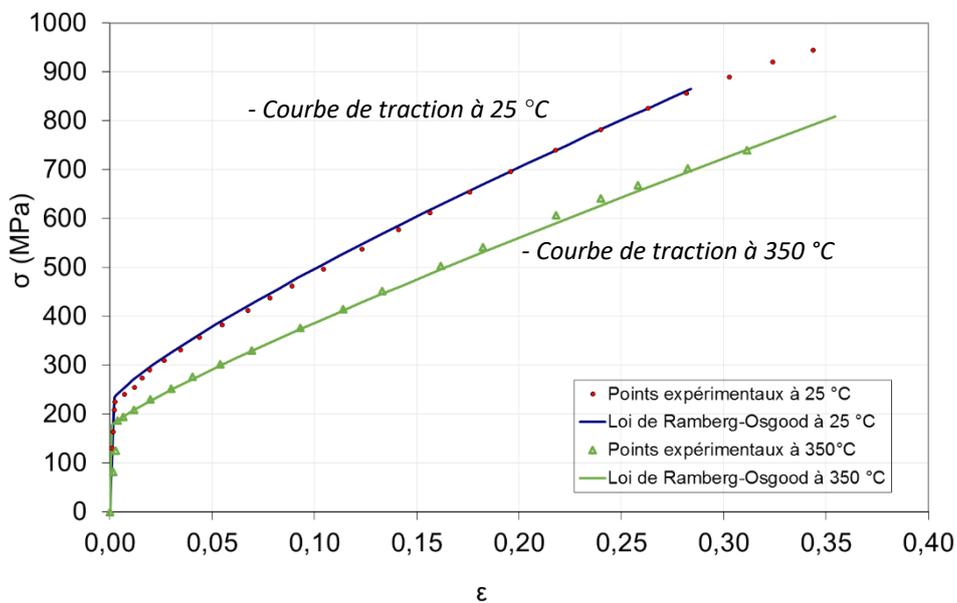


Figure 205 : courbes de traction de l'alliage 600 (repéré RND-M-U-581) à 25 °C et 350 °C.

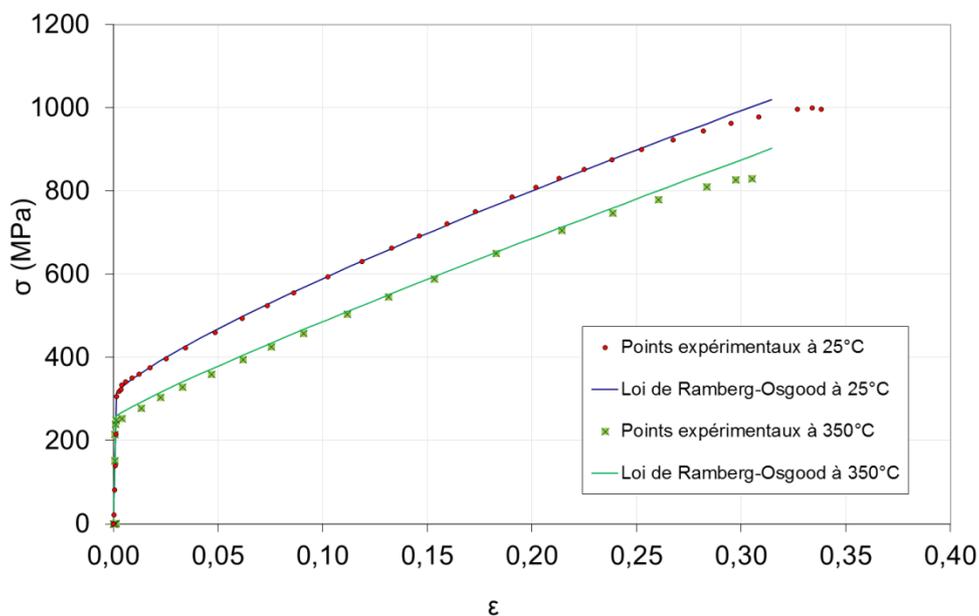


Figure 206 : courbes de traction de l'alliage 600 repéré RND-M-U-46 à 25 °C et 350 °C.

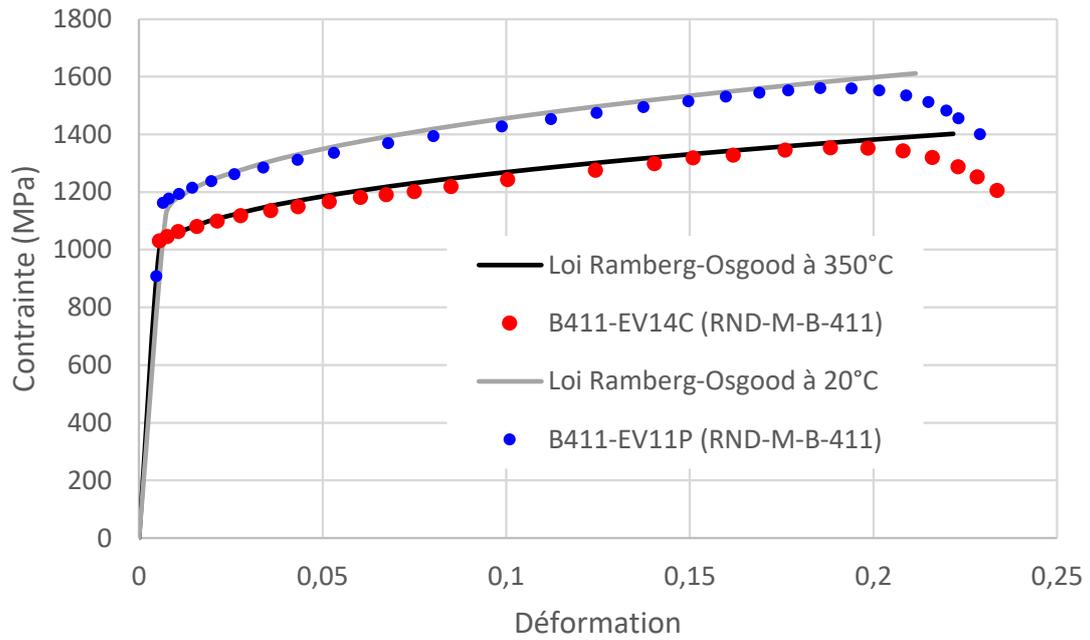
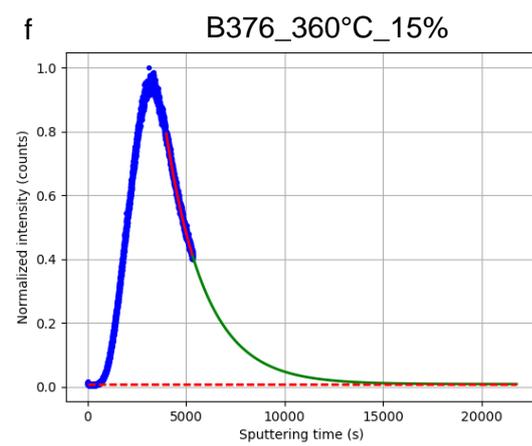
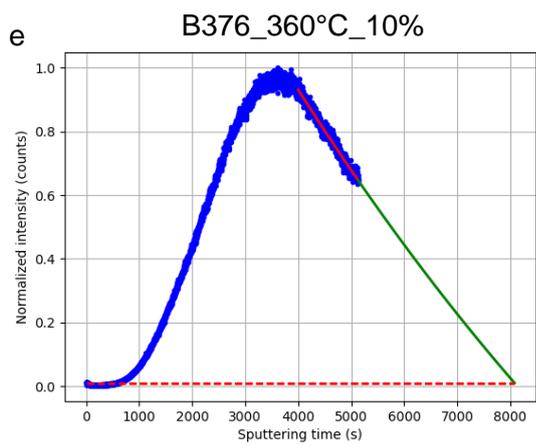
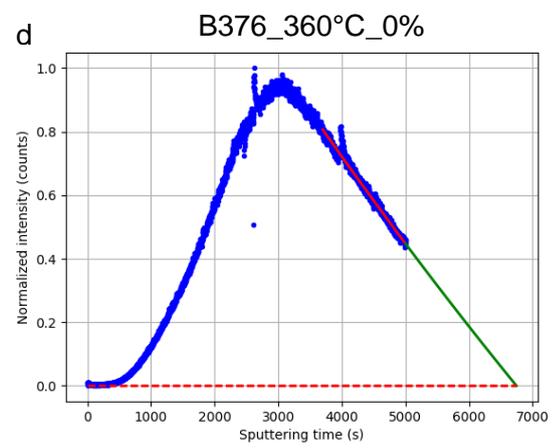
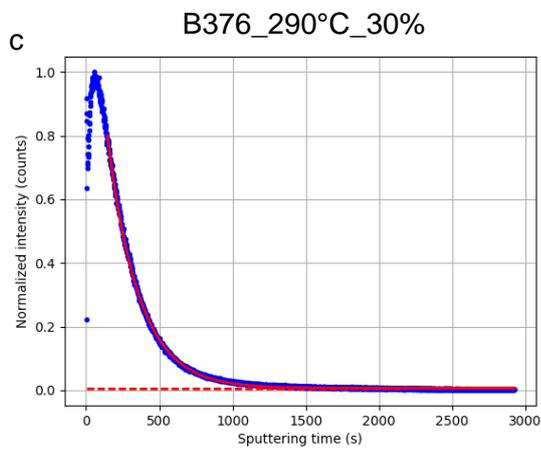
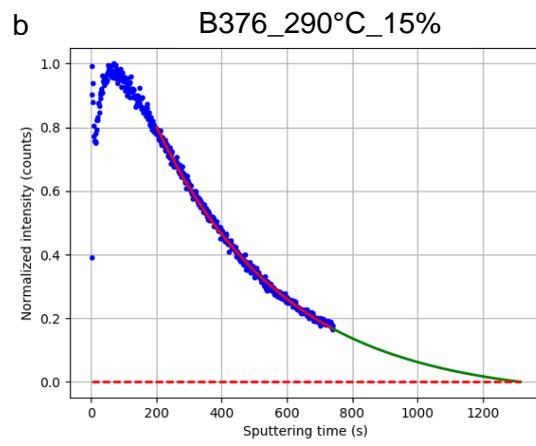
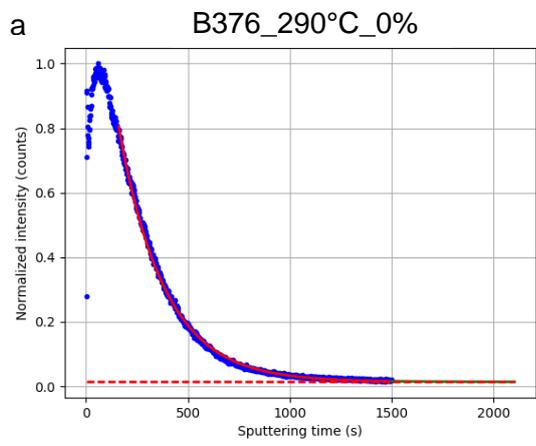


Figure 207 : Courbes de traction rationnelles simulées (loi de type Ramberg-Osgood) à partir des données expérimentales collectées à 20°C et 350°C sur deux éprouvettes TC4 en alliage 718 RND-M-B-411 revenu à 970°C.

ANNEXE II



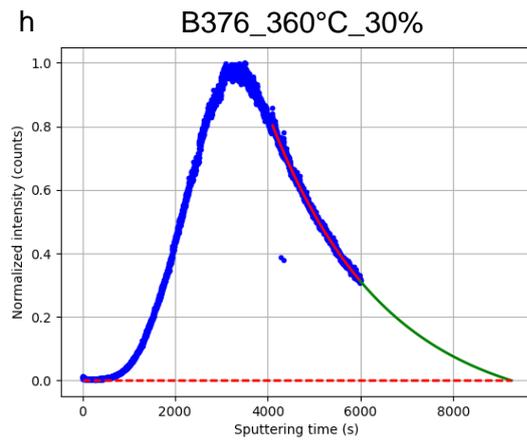
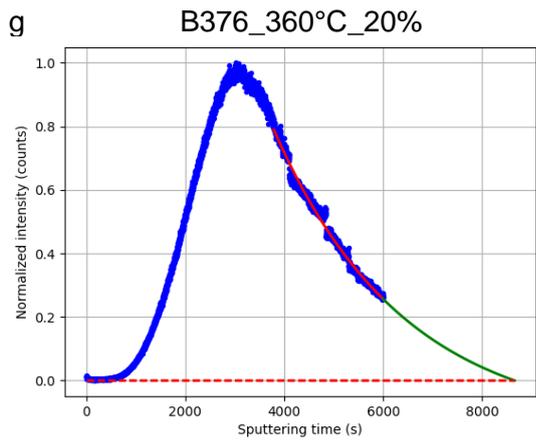


Figure 208 : extrapolations of CrO_2^- signals of alloy 600 (B376) oxidized in primary water at 290°C and 360°C.

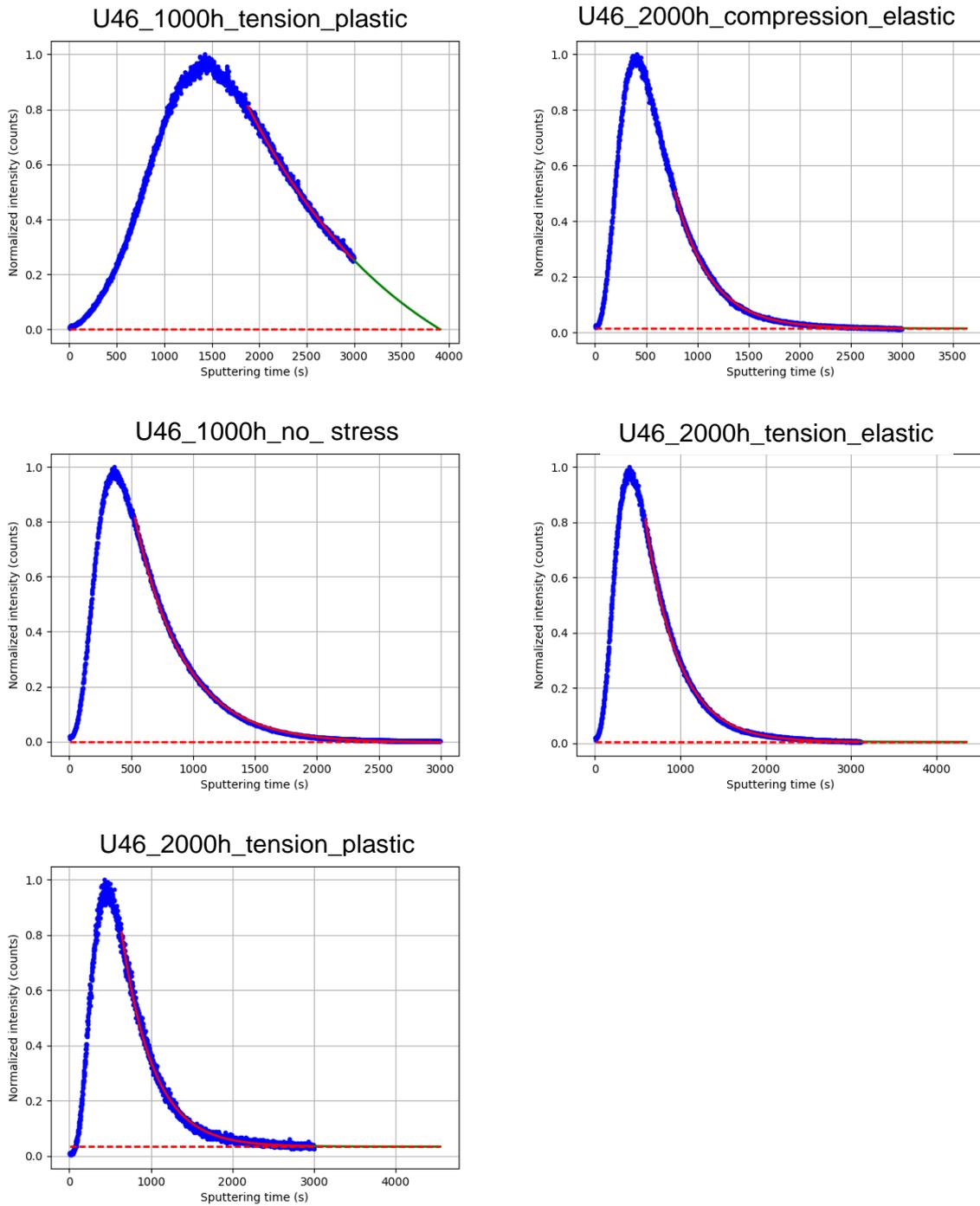


Figure 209 : extrapolations of CrO_2^- signals of alloy 600 (U46) oxidized in primary water at 360°C.

RÉSUMÉ

L'alliage 600 est un alliage base nickel (Ni-Cr16-Fe8) utilisé dans les générateurs de vapeur (GV) et les pénétrations en fond de cuve (PFC) des réacteurs à eau sous pression (REP). Le retour expérimental en conditions réelles et au laboratoire a montré une sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) de cet alliage en milieu primaire hydrogéné.

Des études antérieures ont permis de développer un modèle local afin de prédire la cinétique de fissuration du matériau, dans lequel les paramètres influençant le temps d'amorçage des fissures tels que les paramètres métallurgiques (microstructure et précipitation intergranulaire) et les paramètres environnementaux (température et teneur d'hydrogène dissous) sont pris en compte pour estimer la cinétique d'oxydation intergranulaire. Cependant, les contraintes mécaniques et les déformations plastiques résiduelles induites à la surface des composants sont négligées alors qu'elles sont identifiées comme pouvant impacter significativement la cinétique de croissance de l'oxyde.

Ces travaux de thèse ont pour objectif de quantifier l'effet des contraintes et de la déformation plastique sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde dans la phase d'incubation de la CSC des alliages de nickel. La réalisation d'essais d'oxydation sous contrainte, et la méthodologie d'analyse mise en place (mesure MEB et profils ToF-SIMS), incluant le traitement des données obtenues, a permis de prévoir la nature, la composition et la vitesse de croissance des oxydes en surface ainsi que les pénétrations intergranulaires en présence d'une contrainte/déformation appliquée au matériau.

A partir des tests d'oxydation sous contrainte réalisés, nous avons pu observer un effet très marqué d'une déformation élastique sur la cinétique d'oxydation intergranulaire. De même, une forte déformation plastique (>10%) augmente significativement la cinétique d'oxydation intergranulaire. L'effet d'une faible déformation plastique (<5%) est par contre nettement moins marqué. La cinétique d'oxydation est affectée par la concentration des contraintes locales et la déformation plastique modifie l'énergie d'activation en baissant la barrière d'activation de la réaction d'oxydation. Le signe des contraintes (tension/compression) sur la cinétique d'oxydation semble peu marqué.

MOTS CLÉS

Mots clés : corrosion sous contrainte, alliages base nickel, oxydation intergranulaire, cinétique d'oxydation, analyse de surface

ABSTRACT

Alloy 600 is a nickel base alloy (Ni-Cr16-Fe8) used for steam generators (GV) and bottom mounted instrumentation nozzles (PFC) in pressurized water reactors (PWRs). The experimental results in real-life and laboratory conditions have already shown the sensitivity of this alloy to stress corrosion cracking (SCC) in primary water conditions.

Previous studies have developed a local model to better predict the kinetics of material cracking. The parameters influencing the crack initiation time such as metallurgical parameters (microstructure and intergranular precipitation), and the environmental parameters (temperature and dissolved hydrogen content) were taken into account in the modeling of intergranular oxidation kinetics. However, the mechanical stresses and residual plastic deformations induced on the surface of the components remain neglected although they were identified as being able to significantly impact the kinetics of oxidation.

This thesis aims to quantify the effect of stresses and plastic deformation on the kinetics of growth of the oxide layer in the incubation phase of the SCC of nickel alloys. The constraint oxidation test, and the analysis methodology put in place (SEM measurements and ToF-SIMS depth profiles) including the data processing, made it possible to predict the nature, composition and growth rate of the oxides on the surface as well as intergranular oxide penetrations in the presence of a stress / deformation applied to the material.

As constrained oxidation tests were performed, we observed a very marked effect of elastic deformation on intergranular oxidation kinetics. Similarly, a high plastic deformation (> 10%) also significantly increases intergranular oxidation kinetics. The effect of a low plastic deformation (<5%) is much less noticeable. The kinetics of oxidation is affected by the concentration of local stresses and the plastic deformation will eventually modify the activation energy by lowering the activation barrier of the oxidation reaction. The sign of the stresses (tension / compression) on the kinetics of oxidation seems to be less significant.

KEYWORDS

Key words: stress corrosion cracking, nickel alloys, intergranular oxidation, oxidation kinetics, surface analysis