

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

(Science et Génie des Matériaux)

par

Julien DELEUME

**FACTEURS METALLURGIQUES ET
MECANIQUES CONTROLANT L'AMORÇAGE
DE DEFAUTS DE CORROSION SOUS
CONTRAINTES DANS L'ALLIAGE 718 EN
MILIEU PRIMAIRE DES REACTEURS A EAU
SOUS PRESSION**

Soutenue le 16 Novembre 2007 devant le jury composé de :

M. A. PINEAU	Professeur à l'ENSMP	Président
M. X. FEAUGAS	Professeur à l'Université de La Rochelle	Rapporteur
M. P. SCOTT	International Expert, AREVA NP	Rapporteur
M. D. DELAFOSSE	Professeur à l'ENSMSE	Examineur
M. J-M. CLOUE	Senior Expert, AREVA NP	Examineur
Mme D. POQUILLON	Maître de conférences à l'INP de Toulouse	Examineur
M. E. ANDRIEU	Professeur à l'INP de Toulouse	Directeur de thèse
M. J-J. VERMOYAL	Expert, AREVA NP	Invité

A Lydiane et à ma famille,

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Mécanique – Microstructure – Oxydation du Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT – UMR 5085, CNRS/UPS/INPT) ainsi qu'au Centre Technique d'AREVA NP au Creusot.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur André Pineau, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porté à ces travaux et pour avoir assuré la présidence du jury de cette thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs Xavier Feugas, Professeur à l'Université de La Rochelle, et Peter Scott, International Expert AREVA NP, qui ont mobilisé leur temps et leurs compétences pour examiner et juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie également Messieurs David Delafosse, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Jean-Jérôme Vermoyal, expert AREVA NP, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup aux compétences techniques de nombreuses personnes à Toulouse et au Creusot. Je tiens ainsi à témoigner toute ma gratitude à Jean-Pierre Lecomte, Hubert Pagès, Jean-Claude Salabura et Jean-Baptiste Deschamps pour leur ingéniosité et leur disponibilité. Que soient également remerciés Bénédicte Brugier (MEB), Marie-Christine Lafont (MET) et Claude Armand (SIMS) pour leur sympathie et leurs compétences en matière de caractérisation des matériaux.

Au-delà du défi scientifique, la thèse est avant tout une aventure humaine... Je remercie donc très sincèrement l'ensemble des membres des deux laboratoires (permanents, doctorants, stagiaires) pour la qualité et la variété des échanges que j'ai pu avoir avec eux au cours de ces années et pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su entretenir. Un grand merci à l'ensemble des stagiaires qui ont eu à me « supporter » au cours de ces trois ans, même par delà les océans : Aitziber, Benoît, Bertrand, Catherine, Raluca, Raphaëlle, Sandrine et Sébastien. Une mention spéciale également pour Bernard Viguière, maître ès dislocation et amateur de l'ovalie s'il en est, ainsi que pour Julitte Huez, colocataire du premier étage et reine des fourneaux ! Merci également à Daniel Monceau et à Claude Mijoule pour les échanges enrichissants que nous avons eus autour de la « lacune ».

Au moment de coucher sur le papier ces quelques phrases, je ne peux manquer de rendre hommage aux trois personnes qui m'ont encadré lors de ces trois dernières années et à qui je dois beaucoup en matière de science des matériaux. Merci donc à Dominique Poquillon pour son enthousiasme, sa disponibilité et sa maîtrise de l'outil numérique qui ont permis d'éveiller le mécanicien qui sommeillait en moi. Merci également à Jean-Marc Cloué, « l'industriel » de la bande, pour m'avoir transmis une part de son savoir en matière de métallurgie des superalliages et surtout pour m'avoir permis d'explorer aussi largement les différentes facettes du sujet qu'il m'avait confié. Merci enfin à Eric Andrieu qui, depuis mon choix de préférer les matériaux à la chimie organique (nul n'est parfait !), m'a accompagné et a toujours su alimenter tant ma curiosité

scientifique que mon enthousiasme à relever de nouveaux défis, qu'ils soient techniques ou humains. Je remercie donc ce « triumvirat » de scientifiques épicuriens pour tout ce qu'ils m'ont apporté et leur en serai à jamais reconnaissant.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leur présence. Nul ne sait jamais où conduit le chemin de la vie mais, ce qui compte avant tout, c'est de ne pas le parcourir seul... Merci à vous tous de m'accompagner sur cette voie qui est mienne et j'aime à croire que vous ne me tiendrez pas rigueur de témoigner ici toute mon affection à celle qui partage ma vie depuis bientôt 6 ans : Lydiane.

TABLE DES MATIERES

<i>Table des matières</i>	i
<i>Table des illustrations</i>	vii
MISE EN CONTEXTE DE L'ETUDE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
<i>I.1</i> DESCRIPTION ET MODELISATION DU PHENOMENE DE CORROSION SOUS CONTRAINTE	7
I.1.a) Qu'est ce que le phénomène de « Corrosion Sous Contrainte » ?	7
<i>I.1.a-i) Définition du phénomène de « Corrosion Sous Contrainte »</i>	7
<i>I.1.a-ii) Amorçage et propagation de défauts de CSC – Modes de rupture</i>	7
<i>I.1.a-iii) Spécificité des conditions d'interactions corrosion-déformation en milieu primaire</i>	8
I.1.b) Modèles axés sur les effets de l'environnement	10
<i>I.1.b-i) Modèle de dissolution anodique</i>	10
<i>I.1.b-ii) Théorie de la pression interne</i>	13
<i>I.1.b-iii) Théorie de la réduction de l'énergie de surface</i>	13
<i>I.1.b-iv) Théorie de la décohésion</i>	14
<i>I.1.b-v) Mécanisme de l'oxydation interne</i>	15
I.1.c) Modèles axés sur les effets de la mécanique	16
<i>I.1.c-i) Modèle de clivage induit par rupture du film passif</i>	16
<i>I.1.c-ii) Endommagement par déformation de fluage</i>	18
<i>I.1.c-iii) Fragilisation des joints de grains par glissement intergranulaire</i>	18
I.1.d) Modèles axés sur les couplages environnement-mécanique	19
<i>I.1.d-i) Modèle de Jones – « Localized Surface Plasticity Model »</i>	19
<i>I.1.d-ii) Mécanismes de Beachem et Lynch – Effet d'adoucissement localisé</i>	21
<i>I.1.d-iii) Modèle de Magnin et al. – « Corrosion Enhanced Plasticity Model »</i>	22
<i>I.1.d-iv) Mécanisme d'endommagement par fluage et injection de lacunes</i>	24
<i>I.2</i> ESSAIS ET TECHNIQUES DISPONIBLES POUR L'ETUDE DU PHENOMENE DE CORROSION SOUS CONTRAINTE	26

I.2.a) Essais de flexion	26
<i>I.2.a-i) Essais sur éprouvettes de type « U-bend »</i>	26
<i>I.2.a-ii) Essais sur éprouvettes de type « Reverse U-bend » (RUB)</i>	27
I.2.b) Essais de traction lente	27
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	29
<i>II.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ALLIAGE 718</i>	31
II.1.a) Composition chimique et microstructure	31
II.1.b) Microstructure et propriétés mécaniques	31
<i>I.1.b-i) La matrice austénitique γ</i>	31
<i>I.1.b-ii) Les phases intermétalliques durcissantes γ' et γ''</i>	32
<i>I.1.b-iii) La phase intermétallique δ</i>	33
<i>I.1.b-iv) Les carbures et phases topologiquement compactes (T.C.P)</i>	35
II.1.c) Cycle d'élaboration et de mise en forme de l'alliage 718 – Cas des produits laminés	36
II.1.d) Effet(s) des éléments-traces	38
<i>II.2 LES DIFFERENTS PRODUITS EN ALLIAGE 718 ETUDIES</i>	39
<i>II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSES EMPLOYEES</i>	40
II.3.a) Techniques microscopiques	40
<i>II.3.a-i) Préparation des échantillons pour observations en microscopie électronique à balayage</i>	40
<i>II.3.a-ii) Caractérisations en microscopie électronique à balayage</i>	41
II.3.b) Spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS)	41
II.3.c) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	42
<i>II.3.c-i) Principe de la technique SIMS</i>	42
<i>II.3.c-ii) Difficultés inhérentes à l'exploitation des résultats des analyses SIMS</i>	43
<i>II.3.c-iii) Analyses « par la face arrière » - Avantages et mode de préparation des échantillons</i>	45
<i>II.4 ESSAIS MECANIQUES REALISES</i>	47
II.4.a) Essais statiques d'exposition dans le milieu primaire à 350°C	47
II.4.b) Essais de traction dans le milieu primaire à 350°C sur éprouvettes embouties en V	47
II.4.c) Essais de traction sur éprouvettes lisses conventionnelles	48

	<i>II.4.c-i) Essais de traction sous air à température ambiante</i>	48
	<i>II.4.c-ii) Essais de traction sous air dans la gamme de températures [300°C – 700°C]</i>	48
	CHAPITRE III : EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA RESISTANCE DE L'ALLIAGE 718 A L'AMORÇAGE DE DEFAUTS PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE EN RELATION AVEC LES PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX	51
<i>III.1</i>	<i>ETUDE DE LA VARIABILITE INTER-PRODUITS</i>	53
	III.1.a) Caractérisation du comportement en CSC des différentes coulées en milieu primaire REP – Définition d'un indice de sensibilité à la CSC	53
	III.1.b) Comportement des différentes coulées en traction à 650°C sous air	55
<i>III.2</i>	<i>CONSEQUENCES DE L'EXPOSITION DE L'ALLIAGE DANS LE MILIEU PRIMAIRE REP</i>	57
	III.2.a) Caractérisation des produits de corrosion (couche externe et interface métal/oxyde)	57
	III.2.b) Effet(s) du milieu primaire sur le métal de base – Oxydation intergranulaire	60
	III.2.c) Conséquence(s) d'une pré-oxydation sur le comportement en CSC de l'alliage 718	63
<i>III.3</i>	<i>INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA RESISTANCE DE L'ALLIAGE A L'AMORÇAGE DE DEFAUTS DE CSC – CAS DE LA PHASE Δ</i>	64
	III.3.a) Revue bibliographique	65
	<i>III.3.a-i) Phase δ et amorçage</i>	65
	<i>III.3.a-ii) Phase δ et propagation</i>	66
	III.3.b) Effet(s) de la phase δ formée à haute température (δ_{HT})	66
	III.3.c) Effet(s) de la phase δ formée à basse température (δ_{BT})	68
<i>III.4</i>	<i>SYNTHESE</i>	69
	CHAPITRE IV : EFFETS DE LA SOLLICITATION MECANIQUE SUR LA RESISTANCE DE L'ALLIAGE 718 EN CORROSION SOUS CONTRAINTE	71
<i>IV.1</i>	<i>COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'EPROUVETTE EMBOUTIE EN V</i>	73
	IV.1.a) Rappels sur l'approche analytique proposée par Garat [Gar04]	73
	IV.1.b) Modélisation par éléments finis de l'essai de traction sur éprouvette en V	74
	IV.1.c) Validation de l'approche analytique et du modèle EF : Essais de traction sur éprouvette en V équipée de jauges de déformation	74

	<i>IV.1.c-i) Nature des essais mécaniques réalisés</i>	74
	<i>IV.1.c-ii) Comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V</i>	75
	<i>IV.1.c-iii) Pertinence de cette géométrie en relation avec des problématiques de CSC</i>	76
	IV.1.d) Etude des effets de vitesse en milieu primaire REP simulé	77
	<i>IV.1.d-i) Adaptation de la géométrie « en V » pour des essais à vitesse de déformation locale imposée inférieure à 10^{-8} s^{-1}</i>	77
	<i>IV.1.d-ii) Construction de cartes $I_{CSC} = f(d\varepsilon/dt)$ en milieu primaire REP simulé</i>	78
IV.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA VITESSE DE DEFORMATION SUR LA FISSURATION INTERGRANULAIRE FRAGILE DE L'ALLIAGE 718 – EFFET PORTEVIN – LE CHATELIER	79
	IV.2.a) Effets des conditions d'oxydation sur le comportement mécanique de l'alliage 718 – Etat de l'art	79
	IV.2.b) Interactions entre le mode rupture de l'alliage 718 et les instabilités plastique de type Portevin – Le Châtelier – Effet(s) de la teneur en espèces interstitielles	80
IV.3	SYNTHESE	83
	CHAPITRE V : DISCUSSION – MECANISMES D'AMORÇAGE DE DEFAUTS DE CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS L'ALLIAGE 718	85
V.1	ENDOMMAGEMENT INDUIT PAR LE MILIEU – PHENOMENES D'OXYDATION INTERNE ET/OU INTERGRANULAIRE DANS LES ALLIAGES A BASE DE NICKEL	87
	V.1.a) Comportement en CSC et endommagement induit par le milieu primaire REP	87
	V.1.b) Mécanismes de transport de l'oxygène dans les alliages à base de nickel	91
	<i>V.1.b-i) Interactions oxygène – lacune(s)</i>	91
	<i>V.1.b-ii) Interactions oxygène – hydrogène</i>	92
	V.1.c) Conclusion sur les effets d'environnement	93
V.2	ANALYSE MULTI-ECHELLE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE 718 EN RELATION AVEC LES PARAMETRES MATERIAU	93
	V.2.a) Interactions entre le mode de rupture à chaud et le phénomène PLC	94
	V.2.b) Etude des modes de déformation de l'alliage 718 par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	95
	<i>V.2.b-i) Caractérisation de la nature des interfaces</i>	96
	<i>V.2.b-ii) Etude de la localisation de la déformation</i>	97

CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES	101
---	------------

<i>Références bibliographiques</i>	<i>a</i>
------------------------------------	----------

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures

<u>Figure 1</u> : Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de CSC de l'alliage 600 en milieu primaire à 360°C [Cas97].	9
<u>Figure 2</u> : Schéma de principe des différentes étapes du modèle de Galvele [Gal92].	10
<u>Figure 3</u> : Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration dans le cadre du modèle de dissolution proposé par Staehle [Sta71].	11
<u>Figure 4</u> : Variation de la quantité de courant d'oxydation entre deux ruptures du film passif, selon le modèle de Ford [For96].	12
<u>Figure 5</u> : Etat de contrainte résultant de la présence de cavités [d'après She91].	13
<u>Figure 6</u> : Schéma de principe de la fragilisation par adsorption d'hydrogène [d'après Pet56].	14
<u>Figure 7</u> : Schéma de principe des différentes étapes de propagation d'une fissure par décohésion.	14
<u>Figure 8</u> : Les différentes étapes du modèle de « film-induced cleavage » [Sie85].	17
<u>Figure 9</u> : Courbes de transition ductile-fragile en fonction de la nature et de l'épaisseur de la couche d'oxydes [Eva93].	17
<u>Figure 10</u> : Mise en évidence de la corrélation existant entre la viscosité intergranulaire η et la vitesse de fissuration en traction lente en milieu primaire da/dt [Mit97].	18
<u>Figure 11</u> : Influence de la dissolution sur le comportement en fluage du cuivre dans une solution acide et désaérée d'acétate à température ambiante [Rev74].	19
<u>Figure 12</u> : Représentation schématique des différentes étapes du modèle de Jones de « Localized Surface Plasticity » [Jon96].	20
<u>Figure 13</u> : Adoucissement localisé par l'hydrogène dans le cadre du modèle de Lynch [Lyn88].	21
<u>Figure 14</u> : Schématisation des différentes étapes du modèle de Magnin [Mag99].	23
<u>Figure 15</u> : Schématisation des différents modes de propagation de fissure.	24
<u>Figure 16</u> : Effet de la pression partielle en oxygène sur la vitesse de fissuration en fatigue de l'alliage 600 [Gou97].	24
<u>Figure 17</u> : Les différents mécanismes d'endommagement par injection de lacunes dans les alliages à base de nickel.	25
<u>Figure 18</u> : Mise en forme d'une éprouvette de type « U-Bend ».	26
<u>Figure 19</u> : Epreuve de type « Reverse U-Bend » [Gou97].	27
<u>Figure 20</u> : Structure cristalline de la matrice austénitique γ .	32
<u>Figure 21</u> : Morphologie des phases intermétalliques durcissantes γ' et γ'' (cliché MEB – J.M Cloué).	32
<u>Figure 22</u> : Structure cristalline des précipités durcissants γ' .	33
<u>Figure 23</u> : Structure cristalline des précipités durcissants γ'' .	33
<u>Figure 24</u> : Structure cristalline des précipités δ .	34
<u>Figure 25</u> : Phase δ formée à basse température après un traitement thermique de survieillessement à 780°C pendant 48 heures (MEB électrons rétrodiffusés après attaque acide oxalique 10%).	34

<u>Figure 26</u> : Alignement de carbures et carbonitrides rencontrés dans les produits laminés en alliage 718 (MEB électrons rétrodiffusés après attaque acide oxalique 10%) [Gar04].	35
<u>Figure 27</u> : Maille cubique à faces centrées d'un carbure primaire NbC.	35
<u>Figure 28</u> : Schéma de principe de la technique GDMS [Shi00].	41
<u>Figure 29</u> : Schéma de principe de la technique SIMS.	42
<u>Figure 30</u> : Effet de la rugosité de surface lors d'une analyse SIMS par l'avant.	44
<u>Figure 31</u> : Mise en évidence des reliefs induits par l'abrasion ionique au voisinage des grains.	44
<u>Figure 32</u> : Préparation d'un échantillon SIMS pour abrasion par la face arrière.	45
<u>Figure 33</u> : Validation de la calibration des vitesses d'abrasion SIMS par observations métallographiques après polissages mécaniques successifs.	46
<u>Figure 34</u> : Plan de la zone utile emboutie en V.	47
<u>Figure 35</u> : Plan des éprouvettes lisses conventionnelles utilisées.	48
<u>Figure 36</u> : Machine de traction environnementale (à gauche – d'après [Gar04]) et principe de l'extensométrie laser (à droite).	49
<u>Figure 37</u> : Mise en évidence du caractère intergranulaire et/ou transgranulaire des faciès de rupture observés après essai de traction lente à 350°C en milieu primaire REP sur éprouvette emboutie en V.	53
<u>Figure 38</u> : Définition d'un indice de sensibilité à la CSC.	54
<u>Figure 39</u> : Mise en évidence du caractère « mixte » des faciès de rupture observés après essai de traction à 650°C sous air sur éprouvette lisse.	55
<u>Figure 40</u> : Comparaison des valeurs de l'indice de sensibilité I_{CSC} de chaque coulée obtenues par les deux procédures d'essai de traction.	56
<u>Figure 41</u> : Aspect général de la couche d'oxyde et zoom sur les grosses cristallites formées en surface après expositions du feuillard A en milieu primaire REP simulé pendant 1000 heures.	58
<u>Figure 42</u> : Morphologies, compositions et épaisseurs des couches d'oxydes formées en surface du feuillard A après expositions en milieu primaire REP simulé pendant 1000 heures à 360°C [source : B. Viguier].	58
<u>Figure 43</u> : Allure générale des profils d'abrasion SIMS « par la face arrière », valable pour les neuf coulées testées dans les différentes conditions d'exposition décrites dans le Tableau 10.	59
<u>Figure 44</u> : Mise en évidence d'un endommagement de type « oxydation intergranulaire » de l'alliage 718 après exposition en milieu primaire REP simulé.	61
<u>Figure 45</u> : Mise en évidence d'oxygène dissous dans le métal de base en amont des pénétrations intergranulaires d'oxydes après exposition en milieu primaire REP simulé.	62
<u>Figure 46</u> : Profils en oxygène et en oxyde d'aluminium obtenus en post-traitement en sélectionnant l'intégralité de l'image SIMS présentée Figure 45.	63
<u>Figure 47</u> : Déformation à rupture de différents alliages exposés en milieu primaire REP. L'alliage 718 traité dans les conditions a (950°C/1h + vieillissement aéronautique conventionnel) présente une meilleure tenue à la fissuration que celui traité dans les conditions b (1065°C/0.5h + 760°C/10h + 650°C/20h) [Gar87].	66
<u>Figure 48</u> : Observations MEB de la microstructure de la coulée C après des traitements de précipitation de δ_{BT} à 780°C pendant (a) 8 heures, (b) 16 heures et (c) 32 heures. Comparaison de la microstructure des coulées A (d) et C (c) après le même traitement thermique de précipitation de δ_{BT} (780°C/32h + 620°C/8h, FC).	68
<u>Figure 49</u> : Géométrie de l'éprouvette emboutie en V et modèle analytique associé.	73
<u>Figure 50</u> : Géométrie des éprouvettes de traction embouties en V utilisées et localisation des jauges de déformation. Toutes les dimensions sont données en mm.	74
<u>Figure 51</u> : Allongement Δl mesuré dans la partie emboutie en V de l'éprouvette – Comparaison entre les données expérimentales (extensométrie laser) et les résultats de la simulation par éléments finis.	75
<u>Figure 52</u> : Forme de l'éprouvette de traction calculée en début d'essai (en bleu) et pour un déplacement imposé ΔL de 4,8 mm (en jaune). A noter que les bras du « V » se comportent	76

élastiquement.	
<u>Figure 53</u> : Evolution de la déformation mesurée en fonction du déplacement imposé – Comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle par éléments finis.	77
<u>Figure 54</u> : Déformations ϵ_{xx} calculées en pointe de V pour un déplacement imposé ΔL de 6,8 mm.	77
<u>Figure 55</u> : Proposition d'une carte $I_{CSC} = f(d\epsilon/dt)$ en milieu primaire REP simulé à 350°C.	78
<u>Figure 56</u> : Domaine d'occurrence du phénomène PLC – Lien avec les modes de rupture [Gar04] [A] = résultats de Fournier <i>et al.</i> [Fou01] [B] = résultats de Spilmont [Spi99].	80
<u>Figure 57</u> : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée A (I_{CSC} # 50%).	81
<u>Figure 58</u> : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée B (I_{CSC} # 10%).	81
<u>Figure 59</u> : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée C ($I_{CSC} = 0\%$).	82
<u>Figure 60</u> : Mise en évidence d'un endommagement de type « oxydation interne » de l'alliage 690 après exposition en milieu primaire REP.	88
<u>Figure 61</u> : Etude cinétique de l'endommagement induit par le milieu primaire REP en fonction de la teneur en chrome des alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.	89
<u>Figure 62</u> : Mécanismes d'injection de lacunes dans le nickel (a) et ses alliages (b) [d'après Pér04].	92
<u>Figure 63</u> : Courbes de traction obtenue à température ambiante pour les coulées A et C.	95
<u>Figure 64</u> : Classement des familles de joints de grains en fonction de leur résistance à l'amorçage de défauts de CSC [Gro05].	97
<u>Figure 65</u> : Représentations de Kernel pour des éprouvettes issues de la coulée A et C tractionnées à taux de déformation macroscopique imposé (3 et 12 %).	98
<u>Figure 66</u> : Proposition d'un mécanisme d'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718 rendant compte des différences de comportement constatée entre les coulées A et C.	99

Tableaux

<u>Tableau 1</u> : Exemples de conditions expérimentales induisant les différents modes de rupture envisageable lors de la propagation d'un défaut.	8
<u>Tableau 2</u> : Spécifications de composition de l'alliage 718 (en % massique).	31
<u>Tableau 3</u> : Avantages et inconvénients des différentes voies d'élaboration de l'alliage 718. [Mit89] [Mit94] [Lor97]	36
<u>Tableau 4</u> : Traitements thermiques usuels de l'alliage 718.	38
<u>Tableau 5</u> : Principaux effets des impuretés présentes dans l'alliage 718.	39
<u>Tableau 6</u> : Composition chimique des neuf coulées étudiées à l'état de réception (en % massique).	39
<u>Tableau 7</u> : Taille de grains et propriétés mécaniques sous air à température ambiante des différentes coulées étudiées (Etat de réception + traitement « aéronautique » – cf. Tableau 4).	40
<u>Tableau 8</u> : Valeur de I_{CSC} pour chaque coulée testée en milieu primaire REP à 350°C ($d\epsilon/dt$ local = $1.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$).	55
<u>Tableau 9</u> : Valeur de I_{CSC} pour chaque coulée testée sous air à 650°C ($d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).	56
<u>Tableau 10</u> : Conditions d'exposition en milieu primaire REP testées pour chaque coulée.	57
<u>Tableau 11</u> : Valeurs de I_{CSC} pour chaque coulée testée en milieu primaire REP à 350°C et sous air à 650°C après un traitement thermique de pré-oxydation – Condition 1 = milieu primaire REP simulé, 350°C, 336 heures ; Condition 2 = air labo, 650°C, 15 minutes.	64
<u>Tableau 12</u> : Données disponibles sur les effets de la phase δ sur le comportement en amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718 [Are06].	65
<u>Tableau 13</u> : Propriétés mécaniques et indice de sensibilité à la CSC des coulées A et C après les différents traitements thermiques de précipitation de δ_{HT} mis en œuvre.	67
<u>Tableau 14</u> : Propriétés mécaniques et indice de sensibilité à la CSC des coulées A et C après les différents traitements thermiques de précipitation de δ_{BT} mis en œuvre.	68
<u>Tableau 15</u> : Propriétés mécaniques de la coulée J à la température ambiante.	74
<u>Tableau 16</u> : Composition chimique de la coulée J.	75
<u>Tableau 17</u> : Evolution de la valeur de ICSC en fonction de la vitesse de déformation locale imposée en pointe de V - Essai en milieu primaire REP simulé à 350°C.	78
<u>Tableau 18</u> : Teneur en carbone, azote, oxygène et soufre des coulées A, B et C – Analyses GDMS sur échantillons à l'état de réception (avant traitement thermique).	83
<u>Tableau 19</u> : Composition chimique, taille de grains et état métallurgique des autres alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.	88
<u>Tableau 20</u> : Endommagement induit par une exposition de 1000 heures à 350°C en milieu primaire en fonction de la teneur en chrome des alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.	89

MISE EN CONTEXTE DE L'ETUDE

A l'heure où le concept de développement durable et le respect de l'environnement sont au cœur du débat sociétal que constitue l'énergie, il paraît indispensable de disposer de solutions aptes à satisfaire au mieux aux exigences, souvent contradictoires, d'accès à une énergie propre et sûre pour tous. Dans le cadre de l'industrie électronucléaire, la réponse la plus efficace à tous ces questionnements se doit d'être trouvée notamment dans l'amélioration continue des performances en général et de la fiabilité des assemblages de combustible en particulier. Ainsi, la mise en place de nouvelles politiques de gestion des centrales, s'appuyant sur l'allongement des durées des cycles d'exploitation des réacteurs, vise conjointement à épuiser davantage l'énergie contenue dans les pastilles de combustible nucléaire et à diminuer la quantité de déchets fissiles à longue période. Une telle démarche ne peut être mise en place qu'à condition de bien connaître les marges de fonctionnement des structures et des matériaux les constituant dans les conditions de fonctionnement particulières des réacteurs à eau sous pression.

A titre d'exemple, intéressons-nous à la famille des alliages et superalliages à base de nickel très largement présente au sein des structures d'un réacteur électronucléaire, aussi bien du côté primaire, soumis à l'irradiation neutronique, que du côté secondaire. Sous certaines conditions de fonctionnement, tous ces alliages sont connus pour être plus ou moins sensibles à un phénomène de fissuration par corrosion sous contrainte.

Ainsi, dès les années 70, l'alliage 600 (NC15Fe) a été très largement étudié en raison des nombreux cas de fissuration et de rupture de tubes de générateur de vapeur enregistrés en service. La plupart des modèles existants à ce jour afin de décrire ce mode d'endommagement repose sur les résultats de ces études. Pour se prémunir de la très haute sensibilité de cet alliage à la fissuration assistée par l'environnement, il a été fait le choix de le remplacer dès 1990 par l'alliage 690 (NC30Fe), plus riche en chrome et connu pour avoir une meilleure résistance vis-à-vis du phénomène de corrosion sous contrainte. Dans les conditions de fonctionnement actuelles des réacteurs, le retour d'expérience relatif aux structures en alliage 690 ne fait état d'aucun cas de fissuration par corrosion sous contrainte, même si l'effet bénéfique supposé d'une teneur en chrome plus élevée fait encore débat.

A l'inverse, l'alliage 718 (NC19FeNb), superalliage le plus utilisé au monde en masse, est réputé pour présenter une excellente tenue à l'amorçage de défauts par corrosion sous contrainte, et ce pour une très large gamme de conditions environnementales et de régimes de sollicitation thermo-mécanique. Bien que peu présent au sein d'un réacteur électronucléaire, il permet de réaliser des composants soumis à de fortes sollicitations, tels que les ressorts de grille et de systèmes de maintien, la boulonnerie, ... Cependant, dans certains cas particuliers, il s'est avéré que des structures en alliage 718 pouvaient s'endommager par un phénomène de corrosion sous contrainte en milieu primaire sans que des facteurs déclenchant aient pu être clairement isolés et identifiés.

Afin de répondre à l'exigence sans cesse accrue en termes d'innovation, de fiabilité et de performance des acteurs de l'énergie, AREVA NP a entrepris depuis plus de dix ans diverses études sur la caractérisation du comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage 718. Leur

objectif commun a été d'une part de comprendre les mécanismes responsables de l'amorçage de défauts par corrosion sous contrainte en relation avec l'histoire de fabrication du produit considéré. Elles ont également visé à acquérir les éléments indispensables au développement d'un outil prédictif du comportement en service des structures, basé sur une modélisation mécanique de la structure intégrant un modèle phénoménologique fiable du comportement de l'alliage. La démarche mise en œuvre a consisté à rechercher les conditions d'apparition du phénomène de corrosion sous contrainte et à en définir les frontières du domaine d'existence. Rappelons que, par définition, le phénomène de corrosion sous contrainte est la manifestation sur un matériau présentant une microstructure donnée des interactions impliquant l'environnement et le mode de sollicitation. Comme dans tous les cas de phénomène induit par couplages, il convient dès lors de pouvoir isoler, pour un matériau ou une structure donnés, les facteurs mécaniques et environnementaux du premier ordre de ceux plus discrets dont l'importance peut varier selon des effets croisés ou cumulés. Ceci nécessite de disposer de techniques d'investigation adaptées à la problématique qui doivent non seulement permettre de mieux définir les marges de fonctionnement des structures en regard des conditions de service appliquées mais aussi de proposer et de valider *in fine* l'applicabilité des solutions potentielles.

Le choix de l'alliage 718 comme matériau de référence pour ces études est dû à la volonté industrielle de comprendre pourquoi un alliage connu pour avoir une excellente tenue à l'amorçage de défauts a pu exceptionnellement fissurer par corrosion sous contrainte. Déterminer l'origine de cette excellente résistance au phénomène de corrosion sous contrainte pourrait permettre d'améliorer les performances d'autres alliages de la même famille en ajustant les paramètres du premier ordre pertinents. En outre, il s'agit d'un alliage très largement étudié pour des applications en fluage et en fatigue à haute température sous air ainsi qu'en propagation de défauts mais dont le comportement en amorçage a été peu caractérisé, faute de technique adaptée. En vue de pouvoir proposer un modèle phénoménologique de corrosion sous contrainte robuste et le plus général possible, il convenait donc de combler ce manque afin de pouvoir corroborer ou non les conclusions de ces études sur l'alliage 718 avec ce qui était déjà connu pour d'autres alliages de nickel.

Ainsi, Spilmont [Spi99] a clairement établi que le phénomène de fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 718, bien que néfaste, ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des cas de rupture assistée par l'environnement en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression. En effet, il a montré qu'il convient de considérer l'action de l'hydrogène comme une source de sur-endommagement, cumulative avec le phénomène de corrosion sous contrainte. La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 718 est fortement influencée par l'état de surface et le taux d'écrouissage du matériau. A l'inverse, aucun effet de la vitesse de déformation n'a été détecté pour la gamme de vitesse de déformation explorée (1.10^{-7} s^{-1} à 1.10^{-5} s^{-1}). Il a également établi que les conditions de préparation de surface des produits testés sont capitales en termes de production d'hydrogène par oxydation et de cinétique de prise de celui-ci par des phénomènes de sorption. En outre, la prise d'hydrogène par l'alliage s'est montrée directement liée à l'épaisseur du produit : plus elle est importante, plus la concentration en hydrogène dissous est faible. Enfin, cette fragilisation se manifeste uniquement dans les phases d'arrêt de tranche (*i.e.* lorsque la température du milieu primaire avoisine 80°C) et ne permet en aucun cas de rendre compte des ruptures de certains composants en conditions nominales de fonctionnement (température comprise dans l'intervalle $[293^\circ\text{C} - 328^\circ\text{C}]$ pour un réacteur de 1300 MW).

Brucelle [Bru01] a pour sa part démontré qu'un produit industriel (plats laminés utilisés pour la réalisation des ressorts de système de maintien des assemblages de combustible) peut s'avérer sensible à la fissuration par corrosion sous contrainte alors même que le matériau qui le constitue (l'alliage 718) est intrinsèquement insensible à un tel mode d'endommagement dans les mêmes conditions de sollicitations (mécaniques et environnementales). Cette sensibilité a pu être

attribuée à l'existence de défauts physiques de surface induits par les étapes de laminage à chaud au cours de la fabrication (pénétrations intergranulaires d'alumine), qui peuvent être apparents ou non et constituer, dans le cas de composants épais, des sites d'amorçage préférentiels du processus de corrosion sous contrainte.

Garat [Gar04] s'est quant à elle intéressée au comportement en corrosion sous contrainte de feuillards en alliage 718, constitutifs des ressorts de grille des assemblages de combustible. Elle a notamment prouvé que le phénomène actif sur ces produits très fortement corroyés est différent de celui déjà rencontré sur des produits plus épais [Bru01]. Pour ce faire, elle a montré qu'il n'était pas opportun de poursuivre les essais de corrosion sur structures dans la mesure où les conditions de fonctionnement mécaniques et thermiques de ces composants, extrêmement complexes et difficiles à reproduire, rendent le plus souvent les essais non discriminants. En revanche, elle a proposé un essai spécifique (essai de traction lente sur éprouvette emboutie en V) à même de reproduire en laboratoire la fissuration intergranulaire fragile caractéristique d'un mode d'endommagement par corrosion sous contrainte pour des produits minces pour lesquels aucun essai « classique » ne s'avérait discriminant. Enfin, ces travaux ont également permis d'établir clairement l'existence d'une relation entre le mode de rupture sous air en température et l'occurrence ou non d'une manifestation particulière du vieillissement dynamique : le phénomène Portevin-Le Châtelier.

Les travaux présentés dans la suite du document s'inscrivent donc directement dans la lignée de ces études, dont les principaux résultats ont été énoncés brièvement ci-dessus, et se devaient de répondre à un triple objectif. En premier lieu, il convenait de poursuivre la mise au point et de compléter la modélisation des essais de corrosion proposés par Garat [Gar04] afin d'en définir parfaitement les conditions d'utilisation et d'en établir la réelle sélectivité vis-à-vis du phénomène de corrosion sous contrainte. Parallèlement, les effets de vitesse de sollicitation, en relation avec le phénomène Portevin-Le Châtelier, devaient être explorés de manière plus approfondie, en réalisant notamment des essais en milieu primaire ou sous air avec différentes vitesses de déformation pour différents produits en alliage 718. Ces deux premiers axes d'étude devaient alors permettre d'identifier les différents paramètres (métallurgiques, environnementaux et mécaniques) jouant sur la sensibilité de l'alliage vis-à-vis du phénomène de corrosion sous contrainte, rendant dès lors possible la proposition d'une modélisation de ce mode d'endommagement en relation avec les conditions de fonctionnement propres aux réacteurs à eau sous pression.

Le présent document s'articule autour de cinq chapitres qui permettront de retracer la démarche mise en œuvre pour atteindre les différents objectifs énoncés précédemment. Ainsi, un premier chapitre, à caractère résolument bibliographique, vise à dresser l'état de l'art sur les différents mécanismes de corrosion sous contrainte proposés à ce jour, mis en relation avec les essais et techniques d'analyse sur lesquels ils ont pu s'appuyer. Ce chapitre vise notamment à introduire certains concepts indispensables à la bonne description phénoménologique de la corrosion sous contrainte des alliages à base de nickel et qui seront repris dans toute la suite du manuscrit.

Une brève revue bibliographique sur la composition chimique, la microstructure et la métallurgie de l'alliage 718 ainsi que l'ensemble des produits étudiés sont présentés dans un second chapitre. Les différentes techniques d'essai et d'analyse mises en œuvre au cours de cette étude sont également décrites succinctement, les points nécessitant d'être approfondis ou complétés l'étant dans les chapitres suivants.

Une partie des résultats expérimentaux acquis au cours de ces travaux de thèse est ensuite présentée dans les deux chapitres suivants, le chapitre III étant surtout axé sur les paramètres microstructuraux et environnementaux influant sur le comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage tandis que le chapitre IV se concentre sur les effets de la mécanique.

Enfin, dans un cinquième et dernier chapitre, l'ensemble de ces résultats sert de base à une discussion sur la proposition d'un mécanisme d'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718. La possibilité d'appliquer ou d'étendre ce modèle à d'autres alliages de structure à base de nickel est également envisagée, grâce notamment à des expériences complémentaires originales, en relation avec les autres mécanismes présentés dans le chapitre I.



AVERTISSEMENT AU LECTEUR :

Les résultats des présents travaux de thèse ont permis de déposer un brevet de propriété industrielle (FR 06 11538) relatif à un traitement thermique améliorant la résistance de l'alliage 718 à l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte. La période de secret précédant la publication officielle du brevet n'ayant pas encore expirée à la date de la rédaction du manuscrit, nulle mention dudit traitement thermique n'a été faite. Toutefois, l'attention du lecteur est portée sur le fait que l'une des neuf coulées étudiées au cours de la thèse (la coulée C) a subi ce traitement thermique. Les résultats concernant celle-ci doivent donc être considérés et interprétés en conséquence.

CHAPITRE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

I.1 Description et modélisation du phénomène de corrosion sous contrainte

I.1.a) Qu'est ce que le phénomène de « Corrosion Sous Contrainte » ?

- I.1.a-i) Définition du phénomène de « Corrosion Sous Contrainte »*
- I.1.a-ii) Amorçage et propagation de défauts de CSC – Modes de rupture*
- I.1.a-iii) Spécificité des interactions corrosion-déformation en milieu primaire*

I.1.b) Modèles axés sur les effets de l'environnement

- I.1.b-i) Modèle de dissolution anodique*
- I.1.b-ii) Théorie de la pression interne*
- I.1.b-iii) Théorie de la réduction de l'énergie de surface*
- I.1.b-iv) Théorie de la décobésion*
- I.1.b-v) Mécanisme de l'oxydation interne*

I.1.c) Modèles axés sur les effets de la mécanique

- I.1.c-i) Modèle de clivage induit par rupture du film passif*
- I.1.c-ii) Endommagement par déformation de fluage*
- I.1.c-iii) Fragilisation des joints de grains par glissement intergranulaire*

I.1.d) Modèles axés sur les couplages environnement-mécanique

- I.1.d-i) Modèle de Jones – « Localized Surface Plasticity Model »*
- I.1.d-ii) Mécanismes de Beachem et Lynch – Effet d'adoucissement localisé*
- I.1.d-iii) Modèle de Magnin et al. – « Corrosion Enhanced Plasticity Model »*
- I.1.d-iv) Mécanisme d'endommagement par fluage et injection de lacunes*

I.2 Essais et techniques disponibles pour l'étude du phénomène de corrosion sous contrainte

I.2.a) Essais de flexion

- I.2.a-i) Essais sur éprouvettes de type « U-bend »*
- I.2.a-ii) Essais sur éprouvettes de type « Reverse U-bend » (RUB)*

I.2.b) Essais de traction lente

I.1 Description et modélisation du phénomène de corrosion sous contrainte

I.1.a) Qu'est-ce que le phénomène de « Corrosion Sous Contrainte » ?

Avertissement au lecteur : Le propos de ce paragraphe est de donner au néophyte la définition des notions indispensables pour pouvoir appréhender la problématique et les résultats de l'étude. Le lecteur averti pourra donc se reporter directement au § I.1.b relatifs aux mécanismes de corrosion sous contrainte.

I.1.a-i) Définition du phénomène de « Corrosion Sous Contrainte »

D'après Desjardins *et al.* [Des90], est désigné par la terminologie « Corrosion Sous Contrainte » (CSC) tout phénomène conduisant des matériaux ductiles à subir une fissuration macroscopiquement fragile s'amorçant et se propageant de façon lente, voire très lente comparativement aux ruptures sous sollicitations statiques. Les vitesses de propagation enregistrées usuellement se situent dans la gamme de vitesses allant de 10^{-11} à 10^{-6} m.s⁻¹. Cette fissuration d'aspect souvent cristallographique résulte du développement d'effets synergiques entre un milieu corrosif peu agressif et des sollicitations mécaniques modestes qui, de façon indépendante, ne conduiraient pas à la fissuration du matériau. Selon les cas, la fissuration par CSC d'un matériau peut présenter un caractère intergranulaire, transgranulaire ou mixte. Dans tous les cas, il convient d'insister sur le caractère fragile de ce mode d'endommagement. Ainsi, à l'échelle microscopique, une rupture transgranulaire apparaît comme étant du quasi-clivage local.

I.1.a-ii) Amorçage et propagation de défauts de CSC – Modes de rupture

Il est communément admis que le phénomène de CSC est un mode d'endommagement en deux étapes : **amorçage** d'un défaut qui, par suite de sa **propagation**, conduit à la fissuration du matériau ou de la structure considérés.

Dans un premier temps, un problème sémantique se pose quant à l'acception à retenir pour le terme d'amorçage. Effectivement, deux définitions sont envisageables. D'une part, il peut s'agir de la période durant laquelle aucune fissure n'est détectée. Dans ce cas, la notion même de détection est sujette à caution : à quelle(s) technique(s) d'observation (donc à quel(s) niveau(x) de résolution) faut-il recourir ? En outre, tous les défauts identifiables ne sont pas susceptibles d'engendrer une fissure qui se propagera. La question demeure donc posée... A côté de cela, l'amorçage peut également être défini comme étant le temps nécessaire pour établir localement les conditions physico-chimiques et/ou mécaniques susceptibles de conduire au développement de fissures. Deux cas sont alors à distinguer :

- Soit les conditions locales sont réunies au départ : la propagation intervient dès le début et le temps d'amorçage « apparent » reste lié au seuil de détection de la fissure.
- Soit les conditions locales sont réunies après une certaine période dite d'« incubation ». Il peut s'agir par exemple du temps nécessaire à la formation de piqûres ou de défauts locaux permettant l'amplification et la localisation des contraintes et/ou la formation d'un milieu de composition chimique favorable.

Ce dernier cas est souvent présenté comme conférant à la notion d'amorçage son sens physique réel et sera donc retenu comme tel dans la suite.

La propagation de défauts de CSC se fait quant à elle lentement en regard des ruptures brutales « classiques » (vitesses de propagation comprises entre 10^{-11} et 10^{-6} m.s⁻¹). Toutefois, cette vitesse de propagation da/dt , a étant la longueur de la fissure se propageant, tend à augmenter avec le niveau de sollicitation mécanique – celui-ci étant souvent relié à la vitesse de déformation en pointe de fissure $\dot{\epsilon}_{CT}$. En effet, les deux peuvent être liées par une loi du type de celle présentée par l'Equation (1) avec bien souvent un « effet plateau ». Toutefois, pour utile qu'elle soit, cette loi de comportement proposée pour l'alliage 600 ne permet pas, de par sa simplicité, d'appréhender pleinement le caractère extrêmement complexe des phénomènes dont elle prétend rendre compte.

$$\frac{da}{dt} = k \left(\dot{\epsilon}_{CT} \right)^n \quad \text{avec } n \in [0.3, 0.7] \quad \text{Equation (1)}$$

Ces problèmes de propagation de défauts peuvent être débattus à la lumière des observations réalisées afin de déterminer le mode de rupture du matériau. Ainsi sont usuellement distingués les modes de rupture intergranulaire et transgranulaire, chacun d'eux pouvant être à caractère fragile ou, au contraire, présenter des traces de ductilité comme l'illustre le Tableau 1 ci-dessous.

Mode de rupture	Caractère du faciès de rupture	Exemples de cas observés expérimentalement
Intergranulaire	Fragile	Fissuration par CSC de l'alliage 718 en milieu primaire REP, effet de l'hydrogène à température ambiante
	Traces de ductilité	Transmutation du bore en hélium aux joints de grains, formation de cavités liées à la déformation plastique aux joints de grains (amplification des incompatibilités locales de fluage par la corrosion)
Transgranulaire	Fragile (quasi-clivage)	Travaux de Magnin <i>et al.</i> [Mag90], [Mag92], [Mag99]
	Ductile	Action de la corrosion sur les inclusions, via l'hydrogène notamment qui agit comme un « catalyseur » de la rupture

Tableau 1 : Exemples de conditions expérimentales induisant les différents modes de rupture envisageables lors de la propagation d'un défaut.

Il convient également de rappeler que la pointe de fissure constitue un milieu confiné au sein duquel s'accumulent des produits de corrosion et qu'il peut en résulter des difficultés pour les espèces réactives d'accéder à la matière en amont du défaut. De ce fait, le potentiel électrochimique en pointe de fissure est très différent de celui de la surface libre. Enfin, de l'eau peut y être réduite ce qui va conduire à la production d'hydrogène et à une modification du pH du fait même du couplage galvanique.

1.1.a-iii) Spécificité des conditions d'interactions corrosion-déformation en milieu primaire

Dès 1990, les travaux de Was [Was90] ont permis de mettre en évidence la capacité des alliages et superalliages à base de nickel à fissurer de façon intergranulaire dans l'eau pure, et ce, même à température ambiante pour certains traitements thermiques. La CSC intergranulaire de l'alliage X750 dans l'eau chaude est quant à elle

connue depuis les années 60. Il est bon de souligner que la très grande majorité des études conduites sur ce sujet a été motivée par la compréhension des phénomènes de fissuration par CSC des tubes de générateur de vapeur (GV) en alliage 600 dans le milieu primaire des Réacteurs à Eau sous Pression (REP).

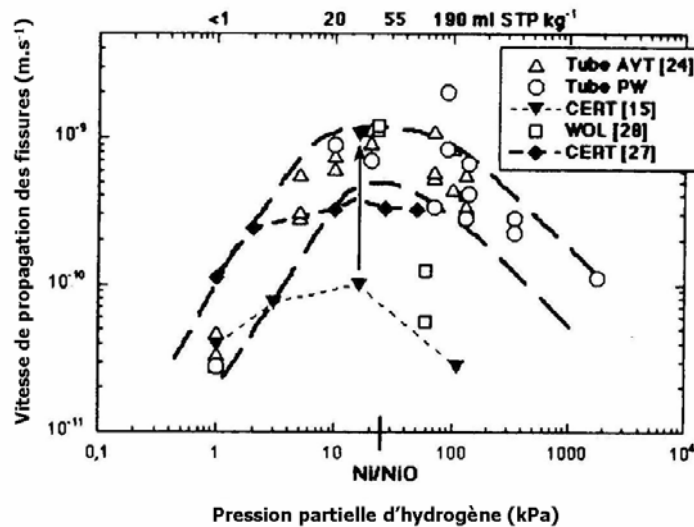


Figure 1 : Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de CSC de l'alliage 600 en milieu primaire à 360°C [Cas97].

Il convient tout d'abord de rappeler les principales caractéristiques du milieu primaire REP qui constituera dans toute la suite le milieu de référence pour l'étude du comportement en CSC de l'alliage 718. Il s'agit d'une solution aqueuse désaérée renfermant 1200 ppm de bore sous forme d'acide borique H_3BO_3 , 2 ppm de lithium sous forme de lithine LiOH, moins de 15 ppb d'oxygène dissous et de 1,8 à 4,5 ppm d'hydrogène. Cette surpression d'hydrogène permet de limiter la décomposition de l'eau en oxygène par radiolyse dans le cœur du réacteur. L'influence de cette composition chimique sur la CSC reste très difficile à évaluer du fait même de la très forte interdépendance existant entre cette composition et le pH du milieu qui est fixé dans la gamme 6.8 – 7.4 à laquelle il convient d'ajouter une grande sensibilité à la température qui peut varier, en milieu primaire, de 280°C à 340°C. Enfin, le potentiel rédox, fixé par les teneurs en oxygène et en hydrogène dissous dans le milieu primaire, se trouve maintenu dans un domaine de potentiel très voisin de celui de l'équilibre NiO/Ni. D'ailleurs, Cassagne *et al.* [Cas97] ont montré que le maximum de sensibilité à la CSC, en terme de vitesse de fissuration, était atteint pour des valeurs de concentration en hydrogène dissous conduisant à un potentiel de corrosion égal à celui du couple NiO/Ni (Figure 1).

Même si les processus contrôlant le phénomène de CSC ne sont pas clairement établis, il a été prouvé de façon indéniable que les alliages à base de nickel étaient sensibles, en milieu primaire REP, au phénomène de fragilisation par l'hydrogène (respectivement d'oxydation) à basse température (respectivement à haute température). Pour la gamme de températures médiane, les deux modes d'endommagement peuvent affecter les matériaux.

Ces quelques généralités sur le comportement en CSC des alliages à base de nickel exposés en milieu primaire REP étant rappelées, examinons à présent les divers mécanismes proposés pour rendre compte de ces problèmes de fragilisation et de CSC, notamment en s'intéressant aux hypothèses sur lesquelles ils se fondent et à leur capacité à rendre compte des observations expérimentales.

I.1.b) Modèles axés sur les effets de l'environnement

I.1.b-i) Modèle de dissolution anodique

Ce mécanisme, tout d'abord proposé par Logan [Log52] dès 1952, a été repris par Ford [For82] [For90] puis Galvele [Gal86] [Gal92]. Dans son développement, Galvele a abordé le problème de la CSC par le biais d'un phénomène de diffusion de lacunes (Figure 2). Même s'il ne prend pas en compte un effet synergique entre l'action de la corrosion et de la déformation, il suggère néanmoins que les lacunes sont au cœur du mécanisme de fissuration. Ainsi, la concentration des contraintes en pointe de fissure conduit à la diminution significative de l'enthalpie libre de formation des lacunes, favorisant par là même l'échange entre une lacune et l'atome du fond de fissure qui est le plus contraint. L'étape limitante de ce mécanisme tiendrait donc à la diffusion des atomes le long des lèvres de la fissure, qui serait accélérée par le processus de dissolution – en augmentant le coefficient d'autodiffusion des espèces.

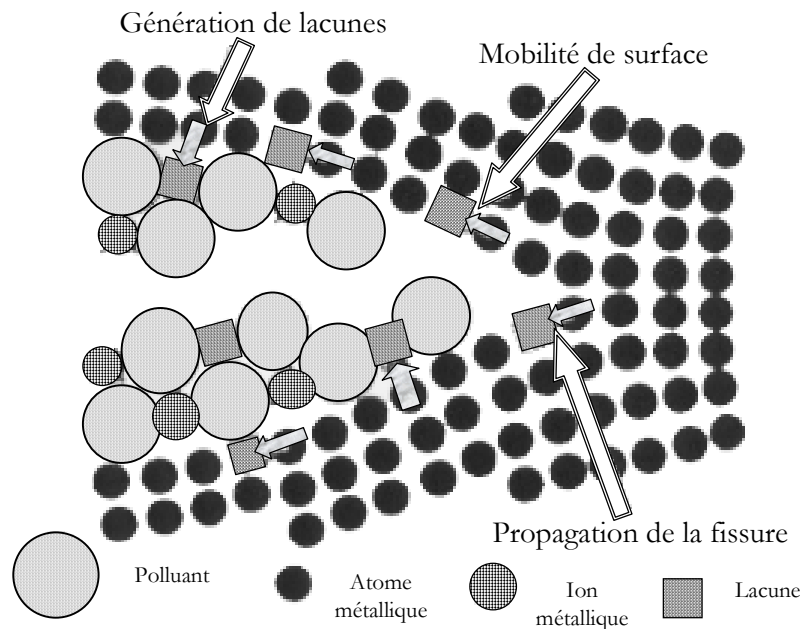


Figure 2 : Schéma de principe des différentes étapes du modèle de Galvele [Gal92].

Toutefois, le traitement du phénomène de diffusion sur lequel s'appuie ce modèle a souvent été soumis à discussion. A ce titre, Sieradzki *et al.* [Sie94] ont suggéré que le rayon de courbure limite accessible pour la fissure ne pouvait atteindre des dimensions atomiques comme l'annonçait Galvele, ceci tenant notamment à la prise en compte d'un terme de capillarité de la forme $\gamma a^3/r$ dans l'expression du potentiel chimique des lacunes, où γ est l'énergie de surface, a^3 , le volume d'une lacune et r , le rayon en pointe de fissure. De fait, les vitesses de fissuration accessibles dans le cadre d'un mécanisme diffusionnel sont 10^8 à 10^{14} fois plus faibles que celles calculées par Galvele.

Le développement le plus récent du modèle, répondant aux assertions de Galvele pour les grandes vitesses de fissuration, a été proposé par Newman [New94]. Dans ce modèle, la fissure se propage par dissolution anodique de la surface de métal mise à nu par la rupture mécanique en pointe de fissure du film passif thermodynamiquement

stable. Cette dissolution est suivie d'une repassivation. L'avancée de la fissure est directement liée à la quantité de métal dissous.

Comme le montre Staehle [Sta71] (Figure 3), il y a compétition entre la vitesse de déformation en pointe de fissure et la vitesse de repassivation. En effet, si cette dernière est trop rapide (respectivement trop lente), on assiste à l'arrêt de la fissuration par repassivation trop rapide (respectivement par émoussement dû à la corrosion généralisée).

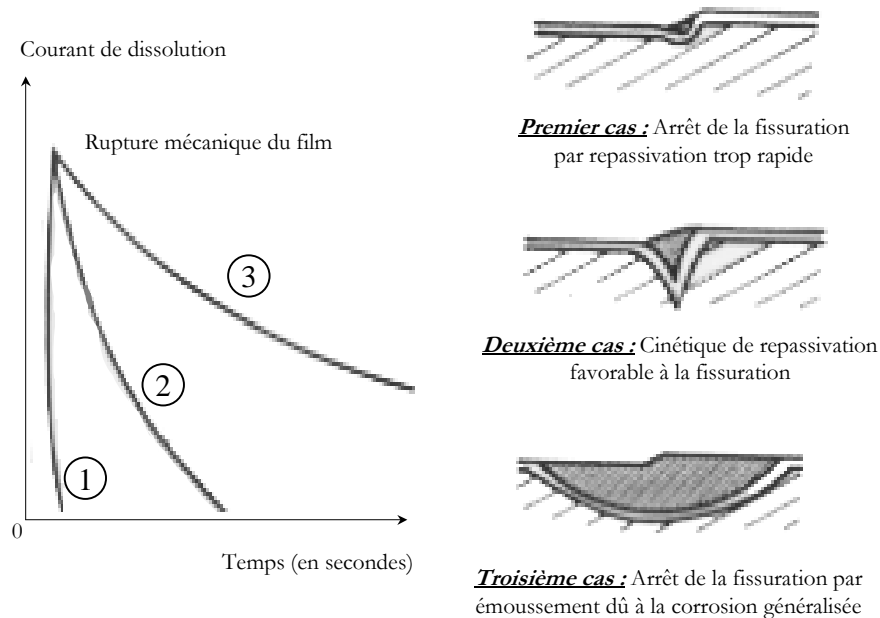


Figure 3 : Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration dans le cadre du modèle de dissolution proposé par Staehle [Sta71].

Pour un couple milieu-matériau donné, la vitesse de propagation de la fissure V_p est contrôlée par la densité de charge Q_f passant entre deux ruptures du film et la fréquence de rupture du film en pointe de fissure. Ce dernier paramètre est déterminé par la déformation à rupture du film ε_f et la vitesse de déformation en pointe de fissure $\dot{\varepsilon}_{ct}$. Parkins [Par79] puis Ford [For96] (Figure 4) quantifient cette vitesse de propagation en utilisant la loi de Faraday :

$$V_p = \frac{M}{z \cdot \rho \cdot F} \cdot \frac{Q_f}{\varepsilon_f} \cdot \dot{\varepsilon}_{ct} \quad \text{Equation (2)}$$

où M et ρ désignent respectivement la masse atomique et la masse volumique du métal en pointe de fissure, F , la constante de Faraday et z , le nombre d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation d'un atome de métal.

De plus, par définition, la densité de charge est liée à l'intensité i du courant circulant :

$$Q_f = \int_0^{t_f} i dt \quad \text{Equation (3)}$$

En considérant que, lors de la repassivation, le courant suit une loi en puissance de la forme :

$$i = i_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-n} \quad \text{Equation (4)}$$

On aboutit au final à la relation suivante :

$$V_p = A(n) \cdot (\dot{\epsilon}_{ct})^n \quad \text{où} \quad A(n) = \frac{M}{z \cdot \rho \cdot F} \cdot \frac{i_0 \cdot t_0^n}{(1-n) \cdot \epsilon_f^n} \quad \text{Equation (5)}$$

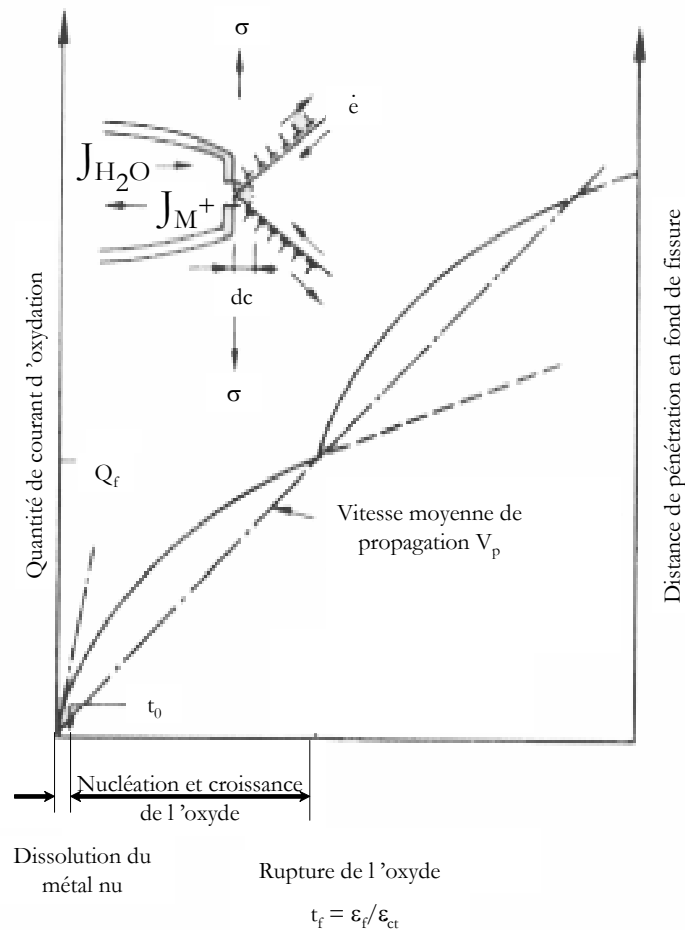


Figure 4 : Variation de la quantité de courant d'oxydation entre deux ruptures du film passif, selon le modèle de Ford [For96].

Dans le cadre de ce modèle, la vitesse de propagation des fissures serait donc directement reliée à la vitesse de déformation en fond de fissure et non à la contrainte. Des essais de dépassivation réalisés par Combrade *et al.* [Com87] conduisent à identifier une dépendance de la vitesse de fissuration en $(\dot{\epsilon}_{ct})^{2/3}$ compatible avec les données issues des tests de corrosion sous contrainte. Cependant, ces faits ne prouvent pas que la dissolution soit à elle seule responsable de l'endommagement. En effet, cette dépendance serait observée dans tout mécanisme dont l'étape limitante est un processus faisant intervenir rupture de film et dissolution. De plus, ce modèle ne démontre pas pourquoi le film se rompt toujours au niveau des joints de grains et il ne précise pas non plus pourquoi le site de propagation est inter ou transgranulaire. Bien que l'application de ce mécanisme aux alliages à base de nickel soit fortement mise en doute au vu des incohérences qu'il présente avec les données disponibles (il est notamment démontré que la fissuration est accélérée sous potentiel cathodique, alors que dans ces conditions, la dissolution est fortement diminuée), ce modèle est couramment utilisé dans les calculs de prévision de durée de vie.

En guise de conclusion sur ce modèle, il n'est pas vain de souligner que, en dépit d'une utilisation industrielle fréquente pour l'évaluation des temps de vie, cette approche

– purement électrochimique – se révèle inapte à rendre compte de l’aspect cristallographique de la rupture. Aussi convient-il de s’intéresser, comme le suggérait dès 1944 Rebinder et Wenström, aux « effets de l’environnement sur le comportement en fluage et en écrouissage des matériaux métalliques », notamment au(x) rôle(s) que sont susceptibles de jouer des espèces comme l’oxygène ou l’hydrogène.

1.1.b-ii) Théorie de la pression interne

Ce modèle, qui est le plus ancien, a été proposé par Zapffe [Zap46] dès 1946 (Figure 5). Il repose sur la recombinaison de l’hydrogène moléculaire dans les défauts de la structure (cavités, interfaces) et dans les bandes de déformation. La fissuration serait alors la conséquence de la présence des pressions élevées d’hydrogène qui permettraient d’atteindre plus rapidement la contrainte à rupture. Dans le cas de l’alliage 600, des essais de thermodésorption sur éprouvettes fissurées dans le milieu primaire menés par Scott [Sco93] ont révélé la formation d’oxydes intergranulaires ainsi que la présence de dioxyde de carbone et non d’hydrogène susceptible d’être à l’origine de la formation des cavités. Shen *et al.* [She91], qui ont observé des cavités contenant cette fois du méthane sur des répliques de zones situées en avant de pointes de fissures de CSC ont adapté le modèle de pression gazeuse interne. Ils ont attribué ce phénomène de cavitation à la réaction entre le carbone en solution dans le matériau et l’hydrogène injecté par corrosion.

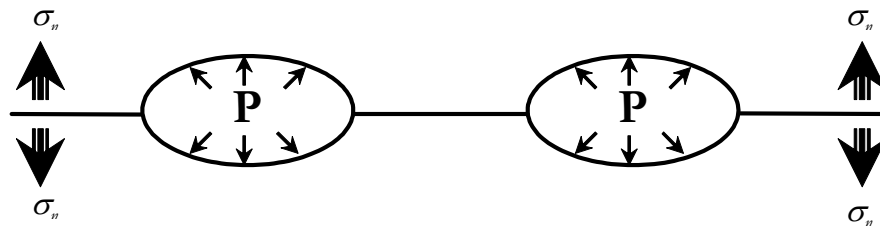


Figure 5 : Etat de contrainte résultant de la présence de cavités [d’après She91].

Ce modèle est aujourd’hui quasiment abandonné. En effet, la présence de cavités en pointe de fissure n’a été que très rarement observée. Cette cavitation est même tout à fait contestée par certains auteurs. De plus, les faciès de rupture intergranulaire de CSC dans le milieu primaire sont en général très lisses, sans trace de cavité.

1.1.b-iii) Théorie de la réduction de l’énergie de surface

Ce modèle a été formulé par Petch [Pet56] en 1956 (Figure 6). Il suggère que l’adsorption superficielle d’hydrogène diminue l’énergie de surface du matériau. Or, le critère de Griffith relie la contrainte nécessaire σ_c pour propager une fissure superficielle pré-existante de profondeur $2a$ dans un solide fragile au module d’Young E et à l’énergie de surface γ de ce solide :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot E}{\pi \cdot a}} \quad \text{Equation (6)}$$

L’hydrogène adsorbé va donc abaisser la contrainte à rupture et favoriser la fissuration du matériau. Cependant, la présence des couches d’oxydes qui pourraient sensiblement diminuer l’adsorption d’hydrogène n’est pas prise en compte, ce qui constitue une lacune importante de cette modélisation.

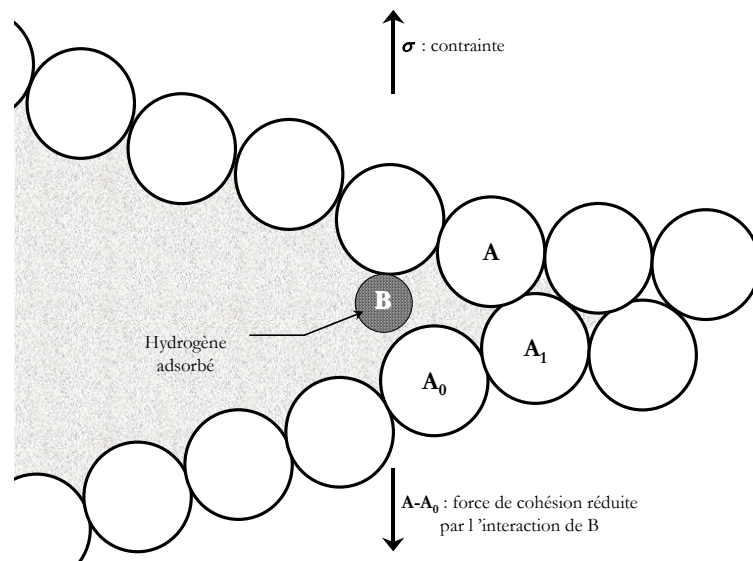


Figure 6 : Schéma de principe de la fragilisation par adsorption d'hydrogène [d'après Pet56].

1.1.b-iv) Théorie de la décohesion

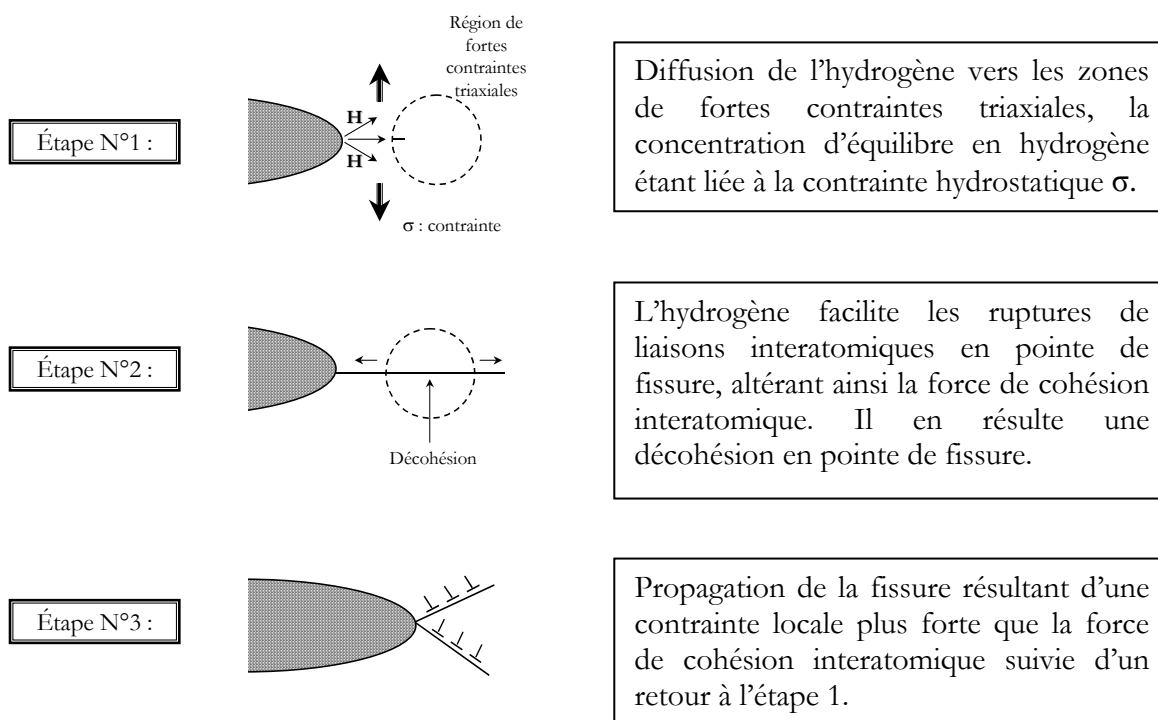


Figure 7 : Schéma de principe des différentes étapes de propagation d'une fissure par décohesion.

Ce modèle, proposé par Troiano [Tro60], repose sur la diffusion de l'hydrogène vers les zones de fortes contraintes triaxiales (Figure 7). La concentration d'équilibre en hydrogène c , pour un matériau dont la répartition en contrainte hydrostatique σ est connue, est la suivante :

$$c = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma \cdot V_H}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equation (7)}$$

où V_H est le volume molaire partiel d'hydrogène dans le métal, R , la constante des gaz parfaits, T , la température en Kelvin et c_0 , un facteur pré-exponentiel. Cet hydrogène

agirait sur les forces de cohésion interatomique en pointe de fissure. Oriani [Ori73] [Ori87] a repris ce mécanisme et a exprimé la diminution de la force de cohésion F_m en fonction de la concentration en hydrogène c . Cette dépendance linéaire s'exprime ainsi :

$$F_m = F_m^0 - \alpha \cdot c \quad \text{Equation (8)}$$

Lorsque la contrainte locale atteint cette force de cohésion, la fissure se propage. Malheureusement, pour la majorité des matériaux, et notamment pour les matériaux ductiles, la plasticité en pointe de fissure entraîne un relâchement de contrainte. La concentration en hydrogène ne peut donc pas augmenter de façon notable et la force de cohésion reste importante.

I.1.b-v) Mécanisme de l'oxydation interne

Ce mécanisme, proposé par Scott *et al.* [Sco93], est inspiré des travaux de Bricknell *et al.* [Bri81] [Bri82] sur la fragilisation par l'oxygène du nickel et de ses alliages dans le domaine des hautes températures. L'hypothèse de travail de Scott consiste à supposer que ce mécanisme dit « d'oxydation interne » est extrapolable au domaine des températures intermédiaires.

Le mécanisme proposé repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène issus de la dissociation de l'eau. L'endommagement peut alors résulter de la formation d'une couche d'atomes d'oxygène absorbés à l'état atomique ou de l'oxydation sélective de certaines espèces présentes au niveau des joints de grains. Quatre mécanismes peuvent alors se produire aux joints de grains avec un effet endommageant évident, comme le rappellent Gendron *et al.* [Gen98] :

- Formation de bulles gazeuses de CO et de CO₂ suite à l'oxydation du carbone
- Formation d'un oxyde interne fragilisant tel que Cr₂O₃
- Relâchement de soufre, très fragilisant lui aussi, par réaction de l'oxygène avec les précipités dus aux impuretés à l'élaboration
- Fragilisation intrinsèque par l'oxygène des joints de grains

Scott [Sco93] [Sco96] montre que la cinétique et l'énergie d'activation de la CSC dans le milieu primaire sont compatibles avec la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le nickel. Gourgues [Gou97] a mis en évidence, hors sollicitation mécanique, une fragilisation intergranulaire (10 µm environ depuis la surface) d'échantillons d'alliage 600 exposés au milieu primaire à 360°C. Des preuves expérimentales sont également apportées par Gendron [Gen97] qui observe la présence d'oxyde de chrome et une pénétration d'oxygène de 1 à 3 µm sur des échantillons minces (20 à 30 µm) ayant séjourné, sans contrainte, en vapeur hydrogénée à 400°C, durant un à quatre jours. Des analyses SIMS pratiquées au niveau des joints de grains montrent qu'il y a formation de Cr₂O₃ sur 900 nm, ce qui correspond à la profondeur des fissures. Enfin, Scott [Sco99] a également mis en exergue sur des tubes de générateur de vapeur en alliage 600 exposés au milieu primaire REP à 330°C de nombreuses zones d'oxydation intergranulaire, de 10 µm de long et de 10 à 20 nm de large, perpendiculaires à la fissure principale.

Par contre, Gendron [Gen98], au vu des observations en MET, exclut toute contribution significative de la formation de bulles de gaz à la corrosion sous contrainte en milieu primaire de l'alliage 600. Elle confirme ainsi les résultats de Thompson *et al.* [Tom95] qui affirmait déjà que l'alliage 600 exposé en milieu primaire ne présentait pas en avant des pointes de fissures de cavitation visible au MET. Les principales réserves émises vis-à-vis de ce modèle sont, premièrement, la valeur du coefficient de diffusion de

l'oxygène à ces températures et deuxièmement, l'inadaptation de ce mécanisme à expliquer l'accélération de la propagation des fissures sous potentiel cathodique, c'est-à-dire lorsque l'activité de l'oxygène est fortement diminuée.

Il est aujourd'hui reconnu qu'un mécanisme d'oxydation interne identique à celui responsable de la fragilisation des alliages de nickel par l'oxygène à haute température, associé ou non à de la fragilisation par l'hydrogène, n'est pas apte à rendre compte du comportement en CSC de ces alliages en milieu primaire. Par contre, un mécanisme d'oxydation interne propre à cet environnement particulier, faisant intervenir les défauts produits par la corrosion du métal, reste l'un des favoris. *In fine*, l'influence des deux éléments O et H doit être considérée avec attention, tant pour leur(s) effet(s) sur le milieu (potentiel, pH, ...) que pour leur interaction – qu'elle soit directe ou non – avec les mécanismes de déformation.

I.1.c) Modèles axés sur les effets de la mécanique

I.1.c-i) Modèle de clivage induit par rupture du film passif

Sieradzki *et al.* [Sie85] fondent leur modèle de « film-induced cleavage » (Figure 8) sur l'hypothèse qu'une fissure, formée à la surface du film d'oxyde, peut atteindre une vitesse suffisamment importante pour pénétrer dans le substrat sous la couche, et ceci, même si ce substrat est un métal cubique à faces centrées. Après une avancée de l'ordre du demi-micron, la fissure s'arrête dans le métal. Différentes raisons peuvent expliquer cet arrêt de fissure (rencontre de défauts, perte d'énergie par rupture des ligaments formés entre les facettes de micro-clivage, division en fissures multiples). Sous l'action de la contrainte, la fissure s'ouvre, conduisant à la reformation du film, et par là même, à l'amorçage d'un nouveau clivage. Le cycle formation du film-rupture est alors établi.

Ce modèle distingue les étapes d'amorçage et de propagation du micro-clivage. Dans le cadre de l'amorçage, sont envisagés deux cas, selon que le film est fragile ou ductile. Il convient de retenir ici que l'aptitude d'un film à amorcer une fissure de clivage est d'autant plus forte que :

- Son paramètre de maille est petit, relativement à celui du substrat
- Il présente un caractère fragile et cohérent avec le substrat
- Son module d'élasticité est supérieur à celui du substrat
- Son épaisseur est importante

Concernant la propagation de la fissure, celle-ci est traitée selon un modèle de Rice et Thompson appliqué à une fissure dynamique. La grandeur caractéristique du comportement vis-à-vis de la CSC pour l'alliage considéré consiste en un rapport de vitesses, à savoir la vitesse d'avancée de la fissure V_f sur celle d'émission des dislocations V_d . Si ce rapport V_f/V_d est supérieur à un, le micro-clivage se propage. Inversement, si V_f/V_d est inférieur à un, une déformation plastique de la pointe de fissure a lieu. Enfin, Sieradzki *et al.* [Sie85] rendent compte du caractère discontinu de la fissuration par l'émission de dislocations lors de la propagation du micro-clivage qui induit une perte énergétique.

Ce mécanisme est essentiellement appliqué à la corrosion sous contrainte transgranulaire des matériaux cfc, notamment les alliages à base de cuivre possédant une couche désalliée tels que Cu-Zn, Cu-Al ou Cu-Au. La nature discontinue de la

propagation des fissures prévue par ce mécanisme est en bon accord avec les observations expérimentales des faciès de rupture.

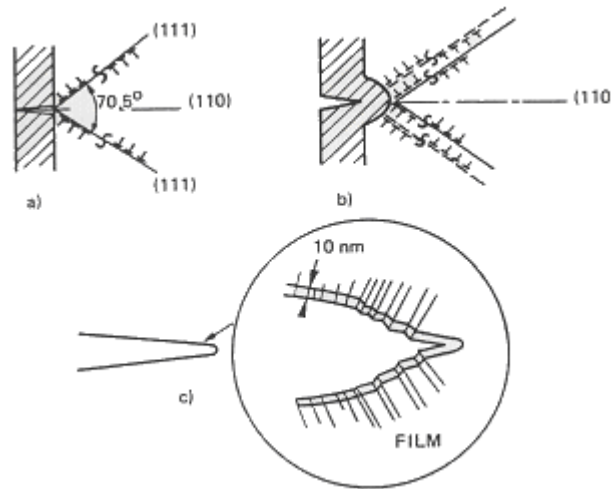


Figure 8 : Les différentes étapes du modèle de « film-induced cleavage » [Sie85] :

- Accommodation de la déformation plastique en tête de fissure par émission de dislocations suivant des plans denses de type $\{111\}$
- Formation d'un verrou de Lomer-Cottrell quand les plans $\{111\}$ s'interceptent sur un plan $\{110\}$
- Rupture fragile du film quand la contrainte critique de rupture de ce dernier est atteinte

Les dernières études réalisées sur ce modèle ont tenté de montrer que ce mécanisme pouvait également être responsable de CSC intergranulaire. En particulier, Saito *et al.* [Sai93] ont étudié le cas de l'alliage Ag-20Au dans une solution de HClO_4 molaire à température ambiante. Lorsque les conditions électrochimiques entraînent la formation d'une couche désalliée, il observe une fissuration intergranulaire fragile.

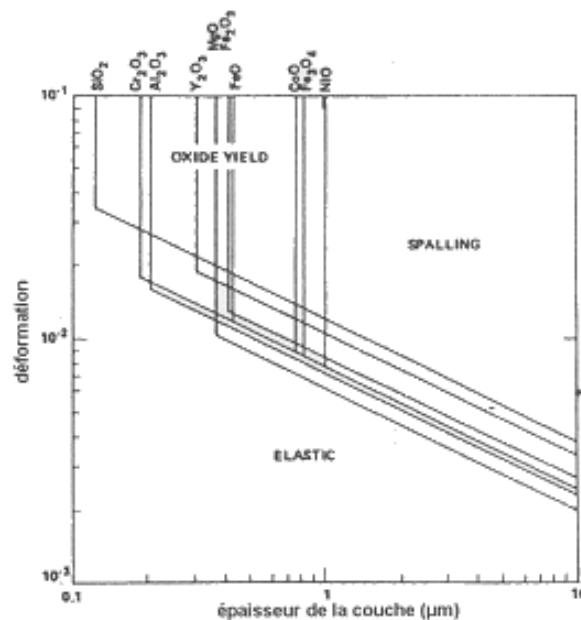


Figure 9 : Courbes de transition ductile-fragile en fonction de la nature et de l'épaisseur de la couche d'oxydes [Eva93].

Malgré l'intérêt de ce mécanisme, plusieurs éléments doivent encore être approfondis. Notamment les raisons pour lesquelles le film se rompt à l'aplomb des joints de grains ne sont toujours pas expliquées. Les déformations nécessaires à la rupture du film sont également des sujets de discussion. En effet, Evans *et al.* [Eva93] (Figure 9)

montrent que plus un film d'oxyde est fin et plus il est ductile. Or les films mis en jeu, dans la CSC des alliages à base de nickel en milieu primaire, ont une épaisseur de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Il reste donc difficile d'imaginer que des déformations aussi importantes que celles nécessaires pour rompre ces films se produisent dans des temps aussi courts que ceux nécessaires par exemple à la fissuration de l'alliage 600.

I.1.c-ii) Endommagement par déformation de fluage

Malgré la faible température du milieu primaire, en se référant aux cartes de déformation d'Ashby [Ash82] pour l'alliage nickel chrome 80-20, on constate que des déformations de fluage peuvent opérer dans l'alliage 600 dans les petits cintres et les zones de transition de dudgeonnage où des contraintes résiduelles peuvent dépasser les 450 MPa [Sun92].

Sur la base d'une telle constatation, Was *et al.* [Ang90] [Was96] proposent un mécanisme permettant de rendre compte de la rupture de l'alliage 600 en milieu primaire comme en milieu inerte. Dans ce mécanisme, la fissuration résulte d'un endommagement du matériau par fluage. Le fluage entraîne la formation de cavités aux joints de grains et la rupture est due à une surcharge ductile des ligaments séparant ces cavités.

Ce modèle était essentiellement appliqué aux alliages Ni-16Cr-9Fe ultra-purs, pour un taux de carbone inférieur à 50 ppm mais Sung *et al.* [Sun92] proposent son extension à la CSC de l'alliage 600 dans le milieu primaire. En effet, cet environnement augmente la vitesse de fluage [Was96] et permettrait de diminuer l'interaction carbone-dislocations, nocive à ce mode de déformation. Bien que la sensibilité à la CSC en milieu primaire et la résistance au fluage pour une nuance d'alliage 600 donnée semblent corrélées, la nature exacte d'une telle corrélation reste incertaine. De plus, la faible différence constatée entre la vitesse de fluage de l'alliage 600 et de l'alliage 690 ne permet pas, par ce mécanisme, d'expliquer la meilleure résistance de ce dernier.

I.1.c-iii) Fragilisation des joints de grains par glissement intergranulaire

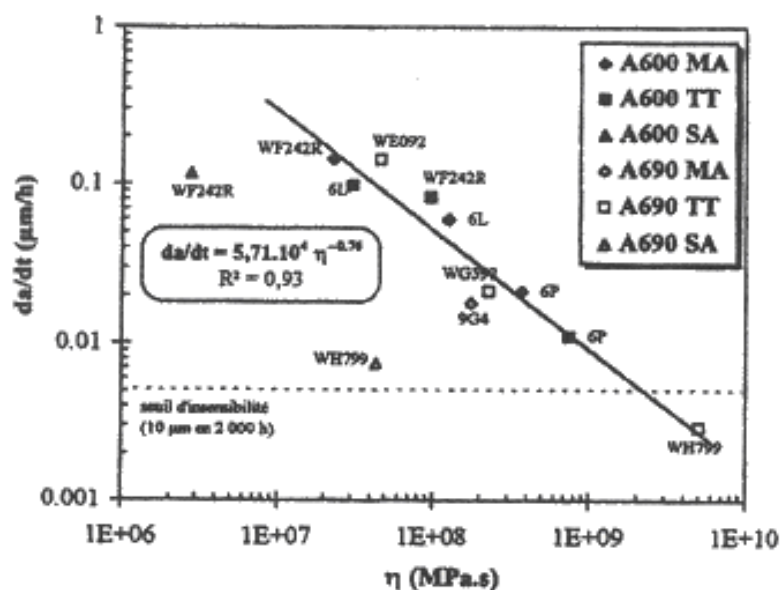


Figure 10 : Mise en évidence de la corrélation existant entre la viscosité intergranulaire η et la vitesse de fissuration en traction lente en milieu primaire da/dt [Mit97].

Un modèle phénoménologique faisant intervenir le glissement intergranulaire est proposé par Kergaravat [Ker96] pour expliquer la sensibilité à la CSC en milieu primaire de l'alliage 600. Ce mécanisme résulte de l'observation d'une similitude entre les effets des paramètres métallurgiques et des sollicitations mécaniques sur le glissement intergranulaire et sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte. Dans sa thèse, Mithieux [Mit97] (Figure 10) a également observé une corrélation entre la viscosité intergranulaire et la vitesse de fissuration lors d'essais de traction lente.

Cependant, Angeliu *et al.* [Ang90][Ang95] ont montré que l'alliage Ni-16Cr-9Fe ultra-pur est plus sensible à la fissuration et moins sensible au glissement intergranulaire dans le milieu primaire que dans l'argon à 360°C. De plus, la différence vis-à-vis du glissement intergranulaire entre les alliages 600 et 690 est trop faible pour expliquer leur différence fondamentale vis-à-vis de la résistance à la CSC.

En conclusion sur ces modèles basés sur les effets de la mécanique, il apparaît que la fissuration en milieu primaire des alliages et superalliages à base de nickel ne saurait être explicitée par le biais de mécanismes reposant sur les seules sollicitations mécaniques. Ces mécanismes butent en particulier sur la quantité non négligeable d'impuretés et notamment de carbone en solution. Certains auteurs, comme Was, ont revu leur modèle en présentant désormais la rupture comme le fruit de mécanismes locaux d'interaction corrosion-déformation, en faisant intervenir par exemple une interaction hydrogène-dislocations. Ceci constitue l'approche retenue dans les modèles les plus récents comme en attestera le prochain paragraphe.

I.1.d) Modèles prenant en compte les couplages environnement-mécanique

I.1.d-i) Modèle de Jones – « Localized Surface Plasticity Model »

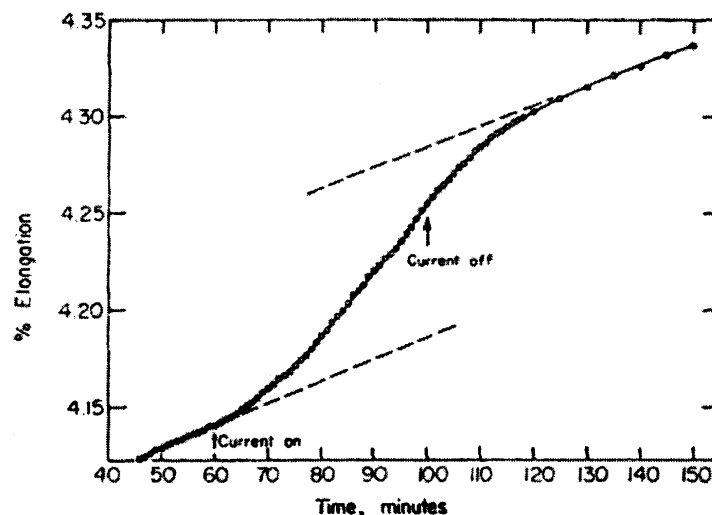


Figure 11 : Influence de la dissolution sur le comportement en fluage du cuivre dans une solution acide et désaérée d'acétate à température ambiante [Rev74].

Il s'agit de l'un des premiers modèles à avoir lié la rupture par CSC à un mécanisme d'interaction dissolution-plasticité [Jon85] [Jon96]. S'appuyant sur l'hypothèse formulée par Revie *et al.* [Rev74] dans le cadre de leur travaux sur le fluage du cuivre (Figure 11), à savoir que seul un adoucissement provoqué par l'injection de lacunes et de

bilacunes était à même d'expliciter le fait que la vitesse de fluage augmentait quand un courant de dissolution était imposé et qu'elle redevenait faible lorsque ce courant était coupé, Jones propose un modèle reposant sur l'injection de lacunes lors de la dissolution anodique du métal.

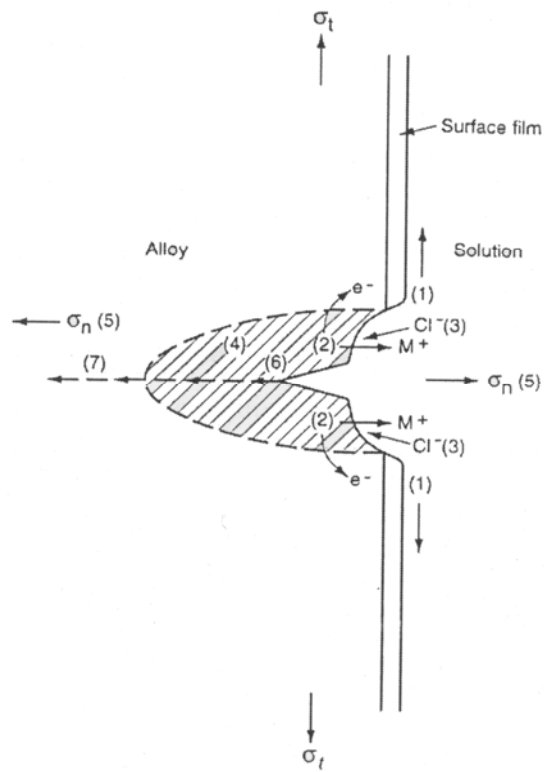


Figure 12 : Représentation schématique des différentes étapes du modèle de Jones de « Localized Surface Plasticity » [Jon96].

La rupture du film passif résulte de la création de marches de glissement. Du fait du couplage galvanique entre le métal mis à nu et le métal encore protégé, une forte dissolution va intervenir et conduire très rapidement à une sursaturation en lacunes des premières couches atomiques du matériau. Ces lacunes vont d'une part favoriser localement la plasticité par montée des dislocations et d'autre part se combiner sous forme de bilacunes dans les plans peu denses. Ce processus conduit à l'amorçage d'une fissure le long d'une bande de glissement. Le matériau se rompt alors par micro-clivage, sous l'action conjointe de l'accumulation des bilacunes sur les plans prismatiques $\{100\}$ et $\{110\}$ et de la restriction du glissement résultant de la forte triaxialité des contraintes en pointe de fissure. Plus récemment, Jones a apporté des modifications à son modèle pour le rendre compatible avec l'ensemble des observations expérimentales. Il a utilisé pour cela des résultats récents faisant part d'une corrélation entre les mécanismes de fluage et de fissuration. Son modèle se décline toujours en sept points illustrés sur la Figure 12 :

- 1) Rupture du film passif
- 2) Dissolution anodique du métal par couplage galvanique avec le film restant
- 3) Retard à la repassivation par adsorption ou interactions chimiques d'espèces critiques
- 4) Atténuation du durcissement, ce qui occasionne une plasticité localisée près de la surface au niveau des bandes de glissement
- 5) Amorçage de la fissure sur les plans de glissement (111) qui sont soumis à une sollicitation triaxiale de part la géométrie et les conditions aux limites

- 6) Propagation de la fissure par micro-clivage selon les plans de faible énergie puis arrêt lorsque la fissure arrive dans le métal non affecté.
- 7) Répétition du cycle, ce qui est en accord avec les propagations discontinues que l'on observe généralement en corrosion sous contrainte

I.1.d-ii) Mécanismes de Beachem et Lynch – Effet d'adoucissement localisé

Beachem [Bea82] a été le premier à avancer l'idée que l'hydrogène, par sa présence en fond de fissure, pouvait se comporter comme un activateur de déformation plastique conduisant à la rupture de l'alliage. Un véritable effet catalytique s'installerait alors, l'hydrogène étant drainé en fond de défaut par les dislocations où il accélérerait la déformation pour de faibles niveaux de contrainte. Dans de telles conditions, force est de reconnaître la validité de la notion de « plasticité induite par l'hydrogène ». Toutefois, ce modèle propose une description par trop globale pour rendre compte des mécanismes réellement mis en jeu, notamment du (ou des) mécanisme(s) limitant(s).

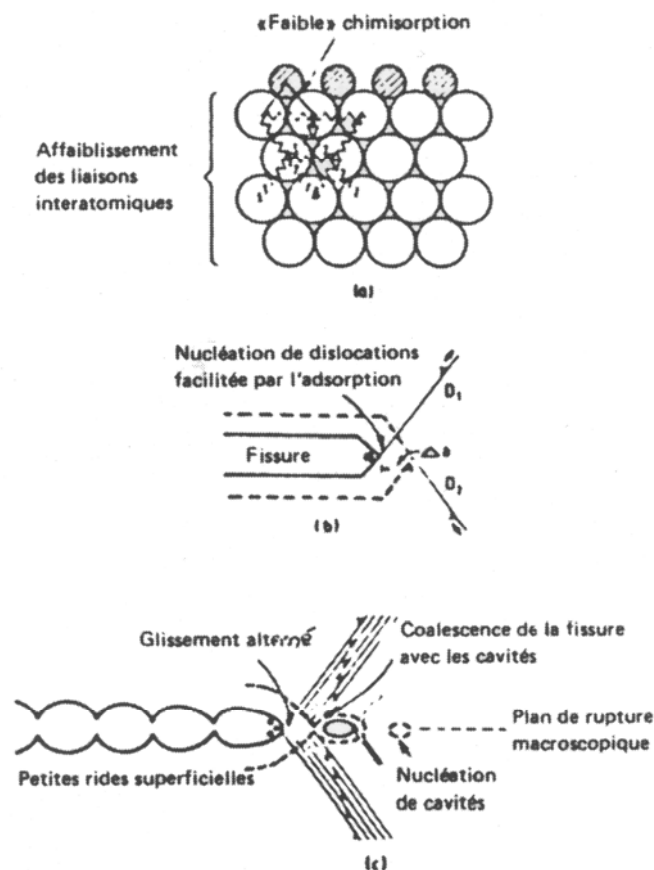


Figure 13 : Adoucissement localisé par l'hydrogène dans le cadre du modèle de Lynch [Lyn88].

Lynch [Lyn88] a proposé quant à lui un mécanisme, valable aussi bien pour la CSC que pour la fragilisation par les métaux liquides, fondé sur l'adsorption en pointe de fissure d'éléments, comme l'hydrogène. La Figure 13 schématise l'effet de cette adsorption sur les mécanismes de plasticité et de rupture. Trois grandes étapes caractérisent ce mécanisme :

- 1) Affaiblissement des liaisons interatomiques du fait des atomes d'hydrogène adsorbés, ce qui facilite le cisaillement en pointe de la fissure par diminution des contraintes et émission de dislocations

- 2) Ces dislocations générées d'abord sur un plan D_1 puis sur un plan D_2 entraînent un incrément d'avancée de la fissure Δa
- 3) En avant de la fissure, l'activité intense des dislocations produites pour accommoder la plasticité en pointe de fissure entraîne la formation de microcavités. Leur coalescence, ainsi que l'étape 2, sont responsables de l'avancée de la fissure. Le plan de rupture macroscopique est ainsi le plan bissecteur des plans D_1 et D_2 . L'étape limitante d'un tel mécanisme serait donc la cinétique d'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces nouvellement formées.

La principale limite de ce mécanisme est qu'il nécessite, pour qu'une rupture fragile se forme, la formation de microcavités en avant de la fissure, ce qui, comme on l'a déjà vu, n'est quasiment jamais observé pour l'alliage 600 en milieu primaire. De plus, le rôle du film protecteur semble très minimisé, en particulier, il ne discute pas son influence sur l'adsorption de l'hydrogène.

Plus récemment, Birnbaum *et al.* [Bir94] ont proposé un modèle complétant les idées des deux précédents baptisé « Hydrogen Enhanced Localized Plasticity » (modèle HELP). Ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La fragilisation par l'hydrogène est associée à une localisation de la déformation en fond de fissure
- L'enrichissement en hydrogène des zones plastiques est essentiellement assuré par les dislocations, sans ignorer l'adsorption d'hydrogène sur les lèvres des fissures se propageant
- La mobilité des dislocations est accrue en présence d'hydrogène ainsi que leur vitesse d'émission

Ces hypothèses conduisent à penser que la localisation de la déformation plastique en fond de fissure y produit un cisaillement intense. Pour les matériaux cubiques à faces centrées, ce sont les plans denses $\{111\}$ qui sont cisailés. Un examen microscopique minutieux permet ainsi de révéler un faciès de rupture présentant des traces de ductilité alors que, macroscopiquement, il apparaît fragile.

1.1.d-iii) Modèle de Magnin et al. – « Corrosion Enhanced Plasticity Model »

Ce modèle s'applique, de façon générale, aux métaux et alliages passivables, ductiles, de structure cubique à faces centrées. Il a tout d'abord été proposé pour expliquer la fissuration fragile et transgranulaire, par CSC, de l'acier 316 en milieu $MgCl_2$ à $153^\circ C$ [Mag90]. Des développements successifs [Mag92] [Mag99] ont été apportés pour permettre l'application de ce modèle à la fissuration intergranulaire par CSC.

Ce modèle de propagation peut être décomposé en six étapes (Figure 14) :

- 1) La déformation plastique en pointe de fissure active les plans de glissement $\{111\}$; ceci entraîne une dépassivation du métal puis une dissolution anodique localisée à l'émergence de ces plans
- 2) Cette dissolution anodique conduit à l'injection de lacunes et à l'adsorption d'hydrogène cathodique sur les plans de glissement. Lacunes et hydrogène y augmentent la mobilité des dislocations en extrême pointe de fissure, conduisant à un adoucissement localisé. Les possibilités d'émoussement de la fissure s'en trouvent réduites.

- 3) Les dislocations très mobiles de la zone adoucie vont venir s'empiler sur des obstacles qui sont soit l'obstacle mobile que forme l'interface entre la zone adoucie et la zone durcie par la contrainte initiale appliquée, soit des défauts intrinsèques au matériau. Ces empilements de dislocations vont induire une augmentation de la contrainte locale.
- 4) Lorsque le K_{IC} est atteint, ce qui est d'autant plus facile que sa valeur peut être diminuée par l'adsorption d'hydrogène le long des plans de glissement, un embryon de fissure se forme alors sur l'obstacle. Le mécanisme mis en jeu est analogue à celui proposé par Stroh [Str55].
- 5) L'hydrogène diminue également l'énergie de cohésion des micro-facettes (111). Ainsi, la contrainte normale devient suffisante pour permettre la rupture suivant ces plans entre l'embryon et la fissure principale.
- 6) De nouvelles sources de dislocations sont alors activées dans le plan de glissement symétrique afin d'accommoder la déformation plastique en pointe de la nouvelle fissure ; le processus se répète alors, la fissuration se propageant en zigzag.

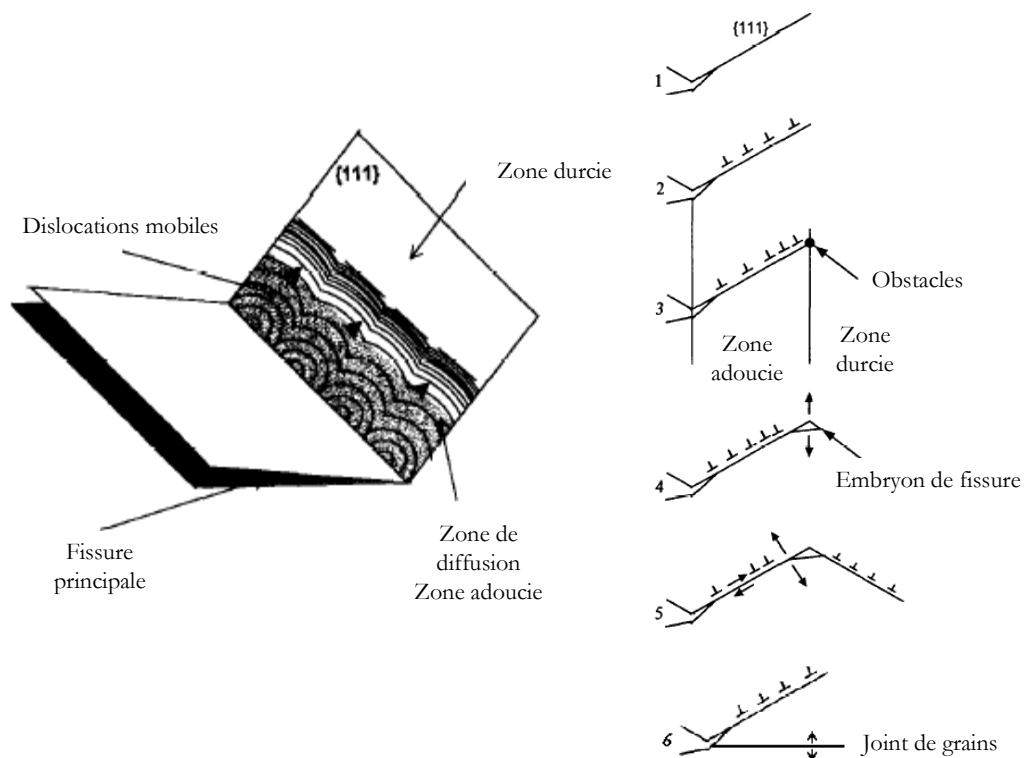


Figure 14 : Schématisation des différentes étapes du modèle de Magnin [Mag99].

Bien que majoritairement intergranulaire, l'observation détaillée des faciès de rupture de monocristaux et de polycristaux d'alliage 600 révèle la présence de micro-facettes de type $\{111\}$ au voisinage de certains joints de grains. Si l'on se réfère aux travaux de Foct [Foc99], ces micro-facettes correspondent à un mode de fissuration qualifié de « pseudo-intergranulaire » se propageant en zigzag à proximité des joints de grains. Il s'agit en fait d'une propagation de fissure de CSC analogue à la fissuration transgranulaire observée dans les polycristaux mais qui se développe préférentiellement le long des joints de grains (Figure 15).

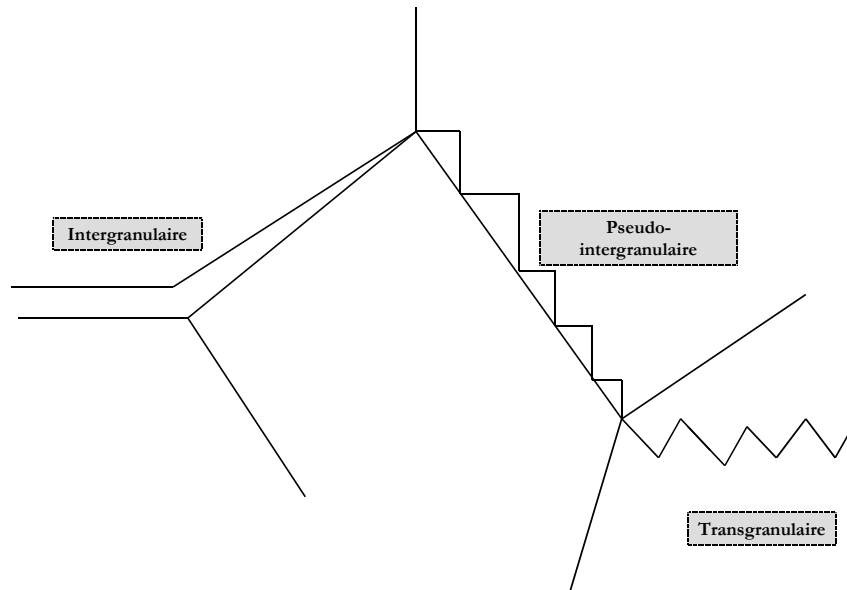


Figure 15 : Schématisation des différents modes de propagation de fissure.

Deux cas de figure sont alors à distinguer. Si le joint de grains est orienté plus favorablement par rapport à l'axe de traction que le plan {111}, la contrainte en tête d'empilement est reportée sur le joint de grains. L'hydrogène présent abaissant l'énergie de cohésion de ce dernier, la fissure se propage de façon purement intergranulaire jusqu'au point triple suivant. Dans la négative, la fissure va partir du joint de grain pour se propager suivant un plan {111} pour s'arrêter sur un obstacle et repartir sur le plan de glissement symétrique sur lequel sont émises les dislocations qui écrantent la fissure, rejoignant ainsi le joint de grains (étapes 4 à 6). On obtient ainsi une fissuration dite « pseudo-intergranulaire ».

1.1.d-iv) Mécanisme d'endommagement par fluage et injection de lacunes

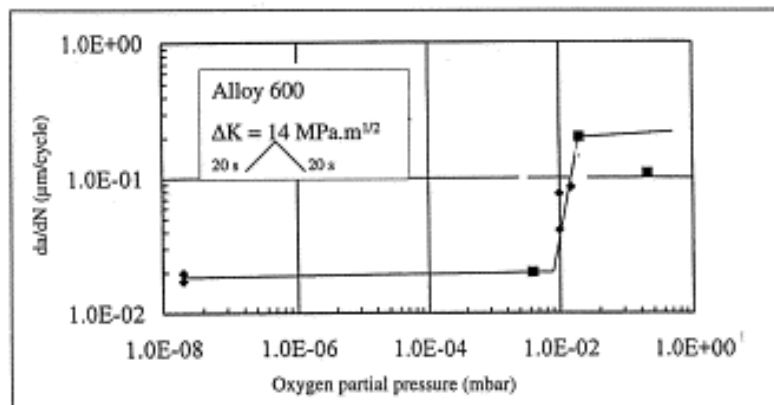


Figure 16 : Effet de la pression partielle en oxygène sur la vitesse de fissuration en fatigue de l'alliage 600 [Gou97].

Ce mécanisme a tout d'abord été proposé par Andrieu *et al.* [And92] [And96] [Ger95] pour expliquer la dégradation par l'oxydation des propriétés de fissuration en fatigue à 650°C des superalliages à base de nickel. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'un seuil de pression partielle en oxygène au-dessus duquel les vitesses de propagation des fissures se trouvent fortement augmentées. Cette pression-seuil est à corrélérer avec l'apparition de l'oxyde de nickel NiO à la surface du métal qui devient cinétiquement

capable de croître. De cette corrélation, Andrieu et Molins ont proposé un mécanisme basé sur l'aspect cationique de la croissance de NiO [Kof88]. Deux cas se posent pour les lacunes formées lors de la croissance de l'oxyde ; soit ces lacunes sont consommées par le mouvement de l'interface métal-oxyde qui est libre, soit ces lacunes sont injectées dans le substrat métallique pour des raisons d'ancrage (dû par exemple à la formation d'îlots d'oxydes à l'aplomb des joints de grains) ou géométriques (comme un fond de fissure).

Gourgues [Gou97] a repris ce raisonnement pour l'alliage 600. En effet, elle a constaté qu'il existait également une pression partielle d'oxygène de transition pour cet alliage (Figure 16). Pour elle, la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire serait due à un endommagement de fluage, localisé au niveau des joints de grains et accéléré par l'injection de lacune.

Dans le cas de la propagation de fissures, les lacunes injectées lors de la formation de NiO seraient responsables de l'accélération de la fissuration. Là encore, deux situations sont à distinguer, selon la nature et la composition de l'alliage considéré (Figure 17) :

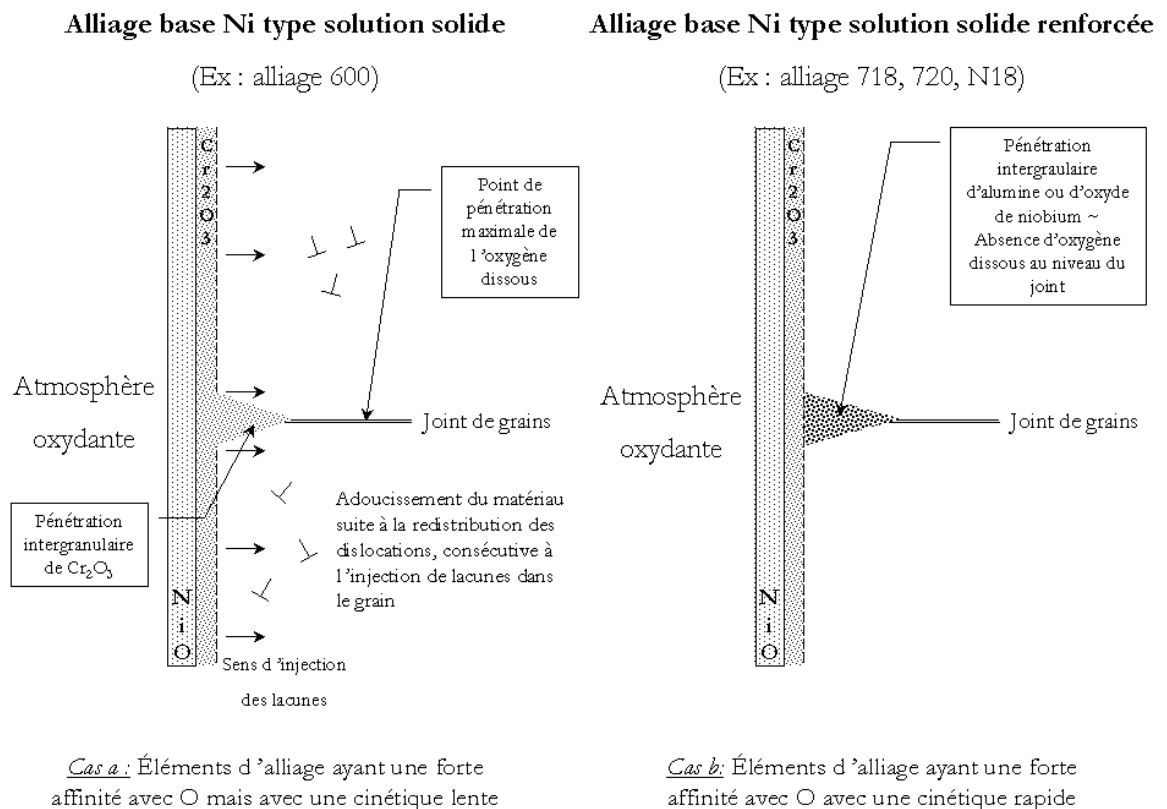


Figure 17 : Les différents mécanismes d'endommagement par injection de lacunes dans les alliages à base de nickel.

Cas a : Lors de leur injection dans le métal de base, les lacunes formées conjointement avec la couche d'oxyde véhiculent des atomes d'oxygène. Dans la mesure où les éléments d'alliage, tels que le chrome, présentent une forte affinité avec l'oxygène (formation d'oxyde de type Cr_2O_3), les atomes d'oxygène peuvent pénétrer et perdurer dans l'alliage au niveau des joints de grains sous forme dissoute sur une distance et pendant une durée fixées par les conditions du milieu et les cinétiques mises en jeu. Il en résulte un mode de rupture de type intergranulaire fragile.

Cas b : Cette fois-ci, certains éléments d'alliages (tels que l'aluminium ou le niobium) présentent une forte affinité avec l'oxygène (formation d'oxydes de type Al_2O_3 ou Nb_2O_5) ainsi qu'une cinétique de germination et de croissance des oxydes rapide, ce qui implique que les atomes d'oxygène véhiculés par les lacunes ne perdurent pas à l'état dissous dans l'alliage. Ils sont captés dès leur entrée dans le métal par les atomes métalliques pour former des oxydes. De fait, le mode de rupture observé s'en trouve modifié.

I.2 Essais et techniques disponibles pour l'étude du phénomène de corrosion sous contrainte

L'objet de ce paragraphe n'est en aucun cas de proposer une revue exhaustive des essais de CSC existants, ce qui, de par la variété des matériaux, des structures, des milieux et des conditions de sollicitations thermo-mécaniques envisageables, relèverait d'un exercice de style aussi laborieux qu'incomplet. Notre propos est de rappeler ici quels sont les essais pouvant permettre d'étudier le comportement de matériaux en termes d'amorçage de défauts par un phénomène de CSC. Concernant l'étude des modes et vitesses de propagation, il s'agit d'essais utilisant les éprouvettes « classiques » de la mécanique de la rupture (Compact Tension, Crack Centered Panel, Double Cantilever Beam), instrumentées le cas échéant avec un dispositif de suivi électrique de fissure et/ou d'émission acoustique. Pour plus de précisions, référence pourra être faite à la revue bibliographique de Garat sur le sujet [Gar04].

La compréhension des mécanismes de CSC affectant l'alliage 718 dans le milieu primaire REP a pendant longtemps été rendue impossible de par l'inadéquation des techniques d'investigation usuelles. Aussi convient-il de décrire celles-ci brièvement afin de mieux comprendre les avantages que présente l'essai de traction lente sur éprouvette emboutie en V sur lequel nous reviendrons dans les deux chapitres suivants.

I.2.a) Essais de flexion

I.2.a-i) Essais sur éprouvettes de type « U-bend »

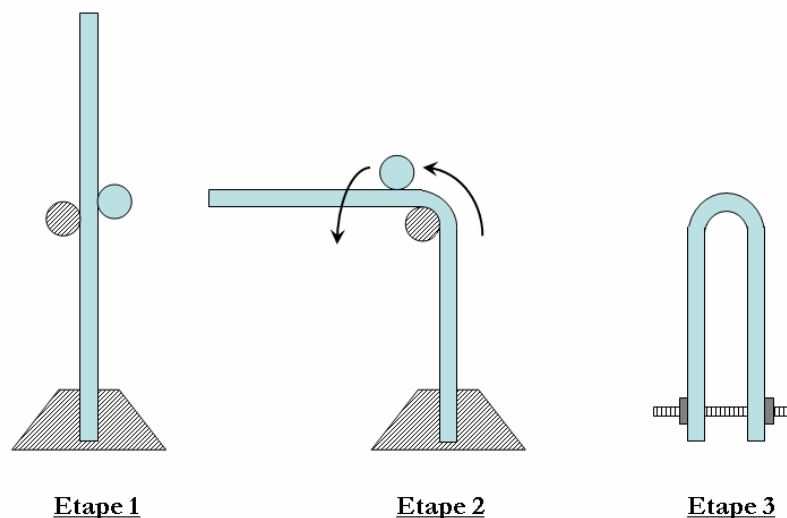


Figure 18 : Mise en forme d'une éprouvette de type « U-Bend ».

Il s'agit d'essais simples à mettre en œuvre, particulièrement bien adaptés pour l'étude de produits plats. La mise en forme d'une telle éprouvette est explicitée Figure 18. Pour un produit d'épaisseur e , la déformation plastique générée en peau externe est directement égale au rapport e/Φ où Φ représente le diamètre de la tige autour de laquelle l'éprouvette est cintrée à 360°. Une fois l'opération de pliage réalisée, les branches du « U » sont maintenues parallèles au moyen d'un système tige filetée-écrous. Le montage ainsi obtenu est par la suite placé à l'intérieur d'un autoclave afin de subir l'exposition en milieu primaire REP simulé dans les conditions souhaitées. De tels essais permettent d'imposer en peau des niveaux de contrainte élevés. Toutefois, ces derniers demeurent faibles dans le cas de matériaux s'écrouissant peu.

1.2.a-ii) Essais sur éprouvettes de type « Reverse U-bend » (RUB)

Il s'agit de l'adaptation d'une éprouvette de type « U-bend » à un certain type de produits, en l'occurrence les tubes constitutifs des générateur de vapeur. La géométrie cylindrique du tube conduit à une double concavité de l'éprouvette dont la forme rappelle celle d'une selle de cheval (« Reverse U-bend » en anglais). Suivant le même principe que pour une éprouvette de type « U-bend », le demi-tube est déformé par pliage jusqu'à ce que les deux branches décrivent un angle de 45°. Ces dernières sont ensuite maintenues parallèles par serrage mécanique au moyen, là encore, d'un système tige filetée-écrou (Figure 19).

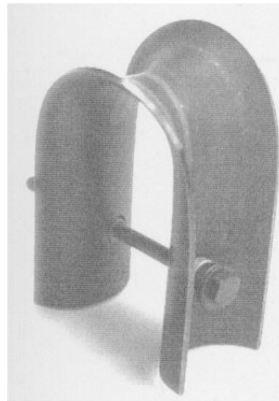


Figure 19 : Eprouvette de type « Reverse U-Bend » [Gou97].

I.2.b) Essais de traction lente

A l'inverse des essais présentés au paragraphe précédent où le chargement mécanique était imposé initialement avant l'exposition de l'éprouvette au milieu primaire (essais dits « statiques »), il s'agit d'essais dynamiques, beaucoup plus rapides dans leur réalisation, permettant, selon les géométries d'éprouvettes utilisées et les conditions de chargement appliquées, d'étudier à la fois l'amorçage et la propagation de défauts de CSC. Ces essais de traction lente (vitesses de déformation usuellement imposées $\leq 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) peuvent être pratiqués sur des éprouvettes lisses de type CERT (Constant Extension Rate Tension), des éprouvettes entaillées (la forme et le nombre d'entailles peuvent varier) ou des éprouvettes entaillées et pré-fissurées par fatigue de type CT. Cette dernière géométrie d'éprouvette permet de mesurer des vitesses de fissuration à condition que la fissure formée soit régulière (valeur du facteur d'intensité de contrainte non-affectée par la mise en place de la fissure) et que la charge finale de pré-fissuration demeure inférieure à la charge appliquée lors de l'essai proprement (front de propagation de la fissure non-affecté par les contraintes résiduelles). Dans toute notre étude, les essais de CSC réalisés sont des essais de traction lente réalisés sur une géométrie particulière

d'éprouvette, dite « emboutie en V ». Celle-ci sera présentée dans le chapitre suivant et l'intérêt d'une telle géométrie sera explicité et justifié dans un paragraphe dédié du chapitre III.

CHAPITRE II :

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Sommaire

II.1 Revue bibliographique sur l'alliage 718

- II.1.a) Composition chimique
- II.1.b) Microstructure et propriétés mécanique

- I.1.b-i) La matrice austénitique γ*
- I.1.b-ii) Les phases intermétalliques durcissantes γ' et γ''*
- I.1.b-iii) La phase intermétallique δ*
- I.1.b-iv) Les carbures et phases topologiquement compactes (T.C.P)*

- II.1.c) Cycle d'élaboration et de mise en forme de l'alliage 718 – Cas des produits laminés
- II.1.d) Effet(s) des éléments-traces

II.2 Les différents produits en alliage 718 étudiés

II.3 Techniques de caractérisation et d'analyses employées

- II.3.a) Techniques microscopiques

- II.3.a-i) Préparation des échantillons pour observations en microscopie électronique à balayage*
- II.3.a-ii) Caractérisations en microscopie électronique à balayage*

- II.3.b) Spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS)
- II.3.c) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

- II.3.c-i) Principe de la technique SIMS*
- II.3.c-ii) Difficultés inhérentes à l'exploitation des résultats des analyses SIMS*
- II.3.c-iii) Analyses « par la face arrière » - Avantages et mode de préparation des échantillons*

II.4 Essais mécaniques réalisés

- II.4.a) Essais statiques d'exposition dans le milieu primaire à 350°C
- II.4.b) Essais de traction sur éprouvettes embouties en V dans le milieu primaire à 350°C
- II.4.c) Essais de traction sur éprouvettes lisses conventionnelles

- II.4.c-i) Essais de traction sous air à température ambiante*
- II.4.c-ii) Essais de traction sous air dans la gamme de températures [300°C – 700°C]*

Au titre des objectifs de la présente étude figure la détermination des paramètres métallurgiques, environnementaux et/ou mécaniques à même de jouer sur la sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718. Ce second chapitre a ainsi pour but de présenter, outre les matériaux étudiés et les techniques d'analyses et d'essais mises en œuvre pour ce faire, une revue bibliographique relative à l'influence de certains paramètres « matériau » (composition chimique, microstructure et procédés thermo-mécaniques d'élaboration et de mise en forme notamment) sur le comportement mécanique de l'alliage.

II.1 Revue bibliographique sur l'alliage 718

II.1.a) Composition chimique

Mis au point au cours des années 50 par Eiselstein [Eis65] pour le compte de la société Huntington Alloys Inc., l'alliage 718 est un superalliage base nickel à durcissement par précipitation, très largement utilisé dans les domaines aéronautique (disque de turbine, ...) et nucléaire (ressort, boulonnerie, ...), mais aussi dans la construction marine (arbre de puissance, ...), la cryogénie (pièces constitutives de moteurs spatiaux), la pétrochimie (éléments de puits profonds en milieu acide).

Tous ces domaines d'utilisation nécessitent des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques aussi spécifiques que variées, qu'il est possible d'obtenir grâce aux latitudes microstructurales offertes par cet alliage via la large gamme de traitements thermo-mécaniques applicables. En effet, en une cinquantaine d'années, les développements de sa métallurgie l'ont conduit à s'imposer comme le superalliage le plus utilisé au monde (près de 70% en masse de la consommation mondiale annuelle), à la composition chimique (Tableau 2) et aux traitements thermo-mécaniques parfaitement optimisés en vue d'un contrôle adaptatif de ses microstructures et propriétés mécaniques pour l'application envisagée.

L'emploi de l'alliage 718 dans l'industrie nucléaire est justifié par :

- Ses hautes caractéristiques mécaniques (limites d'élasticité et de rupture) sur une vaste gamme de température
- Sa grande ductilité
- Son bon comportement en fluage (thermique et sous irradiation)
- Son excellente tenue à l'amorçage de fissures en corrosion sous contrainte
- Son excellente tenue à la corrosion généralisée et localisée, qu'elle soit sèche ou humide

	Al	B	C	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb+Ta	P	S	Si	Ti
Min.	0.2	-	-	17	-	-	Bal.	-	2.8	50	4.75	-	-	-	0.65
Max.	0.8	0.006	0.08	21	0.1	0.3	Bal.	0.35	3.3	55	5.5	0.015	0.015	0.35	1.15

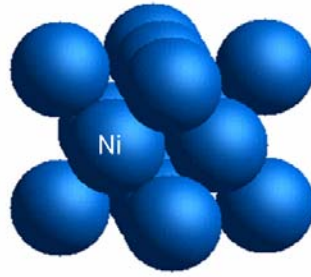
Tableau 2 : Spécifications de composition de l'alliage 718 (en % massique).

II.1.b) Microstructure et propriétés mécaniques

II.1.b-i) La matrice austénitique γ

La microstructure de ce superalliage à base de nickel se caractérise en premier lieu par une solution solide austénitique désordonnée γ constituant sa matrice. Elle affiche une structure de type cubique à faces centrées (Figure 20), caractérisée par un paramètre de maille $a_\gamma = 0.3598$ nm. Les distorsions de réseau induites par la présence d'éléments d'alliage tels que le fer, le chrome ou le molybdène en substitution dans le nickel

conduisent à un premier durcissement par solution solide, du fait même des différences de taille et de valence existant entre les solutés et le nickel.



Structure : cubique à faces centrées
Paramètre de maille : $a_\gamma = 0.3598 \text{ nm}$

Figure 20 : Structure cristalline de la matrice austénitique γ .

Conformément à ce qui est observé et avéré pour bon nombre d'alliages, les propriétés mécaniques de l'alliage 718 sont d'autant meilleures que la taille des grains de la matrice austénitique γ est faible. Pour le domaine de températures et de contraintes propre aux conditions de services d'un REP, il a ainsi été montré – preuve en sont les cartes d'Ashby [Ash82] – que la vitesse de fluage de l'alliage 718 est inversement proportionnelle au diamètre moyen des grains γ [Cha89], à l'instar de la limite d'élasticité à 0.2 % qui est inversement proportionnelle à la racine carrée de ce même diamètre [Byu03], et ce, quel que soit l'état de précipitation de l'alliage.

II.1.B-ii) Les phases intermétalliques durcissantes γ' et γ''

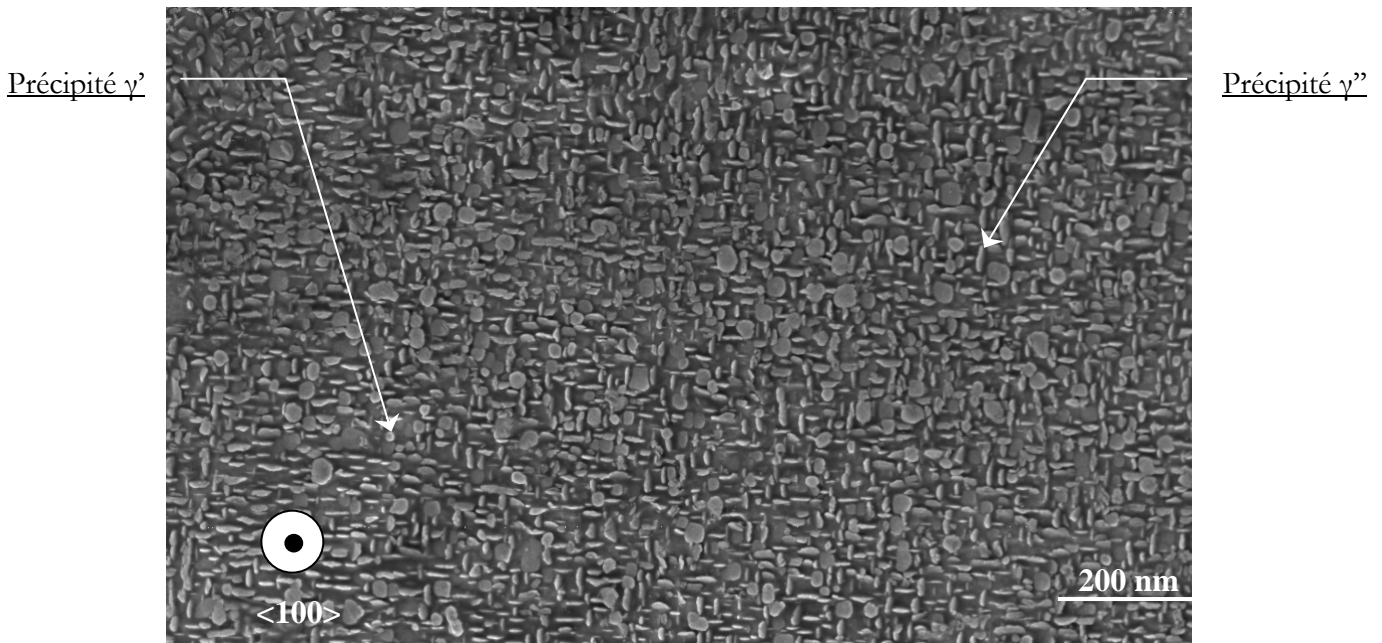
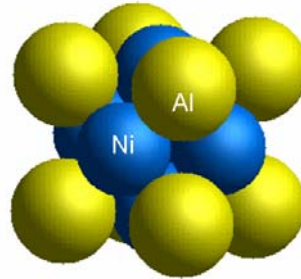


Figure 21 : Morphologie des phases intermétalliques durcissantes γ' et γ'' (cliché MEB – J.M Cloué).

La résistance mécanique affichée par l'alliage 718 tient en premier lieu aux précipités durcissants γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$) et γ'' (Ni_3Nb), tous deux de la forme A_3B et cohérents avec la matrice austénitique γ (Figure 21). Le traitement thermique de durcissement

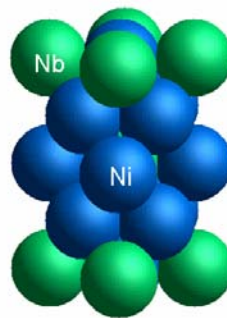
« standard », également qualifié d' « aéronautique » – soit un maintien à 720°C pendant huit heures, puis refroidissement jusqu'à 620°C à raison de 55°C par heure avant un nouveau maintien en température de huit heures – demeure à ce jour le plus usité et conduit à une fraction volumique en $\gamma'+\gamma''$ de l'ordre de 16 % (rapport γ'/γ'' de 1/4) avec des précipités dont le diamètre moyen se situe aux alentours de 15 nm \pm 5 nm.



Structure : cubique simple de type $L1_2$
Paramètre de maille : $a_{\gamma'} = 0.3603$ nm

Figure 22 : Structure cristalline des précipités durcissants γ' .

Les précipités γ' , de forme sphérique, constituent une phase stable de structure cristallographique cubique simple de type $L1_2$ (Figure 22), caractérisée par un paramètre de maille $a_{\gamma'}$ très voisin de celui de la matrice γ et une fraction massique de 2.4 %. Inversement, les précipités γ'' , métastables, se présentent sous forme de disques affichant un réseau quadratique centré de type $D0_{22}$ (Figure 23), défini par les paramètres $a_{\gamma''}=0.3626$ nm et $b_{\gamma''}=0.7416$ nm. Elle représente 9.6 % de l'alliage en termes de fraction massique et constitue la cause première des excellentes propriétés mécaniques de l'alliage 718. En effet, la qualité du durcissement engendré est déterminée par trois grandeurs caractéristiques des précipités γ' et γ'' , à savoir leur taille, leur espacement et leur nombre. En fait, ces grandeurs sont liées et seules deux suffisent à définir le mode de franchissement des dits précipités par les dislocations (cisaillement ou contournement) pourvu que la fraction volumique de phases durcissantes soit connue.



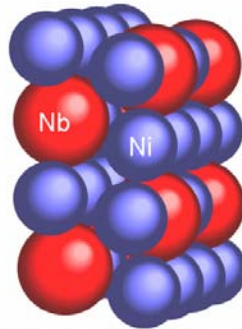
Structure : quadratique centrée de type $D0_{22}$
Paramètres de maille : $a_{\gamma''} = 0.3626$ nm et $b_{\gamma''} = 0.7416$ nm

Figure 23 : Structure cristalline des précipités durcissants γ'' .

II.1.b-iii) La phase intermétallique δ

La phase δ (Ni_3Nb), de structure orthorhombique (type $D0_a$), est la forme stable de la phase γ'' (Figure 24). Ses paramètres de maille a_δ , b_δ et c_δ valent respectivement 0.51 nm, 0.42 nm et 0.45 nm et cette phase intermétallique peut être semi-cohérente ou

incohérente avec la matrice. Son *solvus*, qui se situe entre 970 et 1030°C, augmente avec la teneur en niobium [Cos03] et se révèle sensible au passé thermomécanique de l'alliage.



Structure : orthorhombique de type DO_8

Paramètres de maille :

$a_\delta = 0.5141 \text{ nm}$, $b_\delta = 0.4231 \text{ nm}$ et $c_\delta = 0.4534 \text{ nm}$

Figure 24 : Structure cristalline des précipités δ .

Présentant une forme globulaire ou aciculaire, se localisant dans les grains ou à leurs joints (Figure 25), elle ne présente aucune propriété durcissante. Cependant, il est bon de souligner qu'elle tend à contrôler par sa présence la taille des grains par ancrage mécanique des joints de grains. Ce dernier point, bien que s'avérant être un atout pour des applications aéronautiques à haute température (amélioration de la ductilité en fluage à 650°C), est dommageable pour des applications nucléaires, où les conditions de service associent milieu corrosif et températures peu élevées (aux environs de 350°C). En effet, la présence de phase δ en quantité tend à diminuer la fraction de phase durcissante γ'' et à modifier les potentiels électrochimiques locaux, ce qui peut s'avérer néfaste dans le cas de la CSC. Les effets réels ou supposés de la phase δ sur le comportement en CSC de l'alliage 718 seront rediscutés en détail dans le chapitre III. Pour se prémunir contre tous ces problèmes, un traitement de mise en solution à $T \geq 1040^\circ\text{C}$ est pratiqué préalablement au traitement thermique de durcissement dans le cas des produits étudiés par la suite.

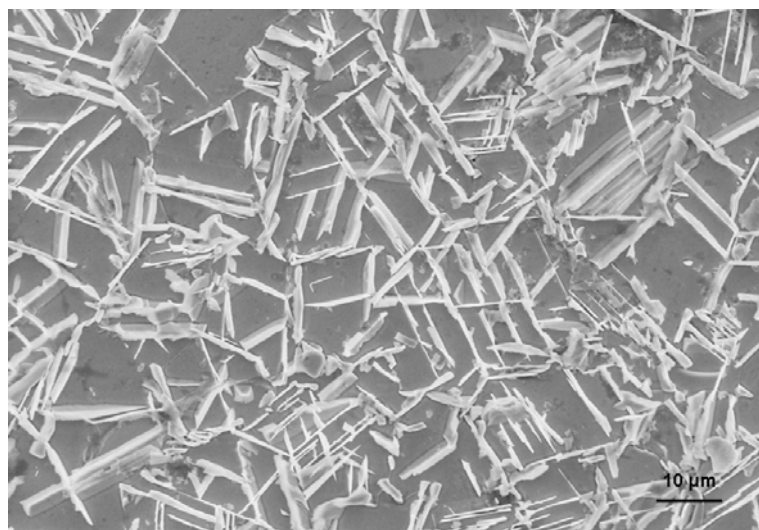


Figure 25 : Phase δ formée à basse température après un traitement thermique de survieillessement à 780°C pendant 48 heures (MEB électrons rétrodiffusés après attaque acide oxalique 10%).

II.1.b-iv) Les carbures et les phases topologiquement compactes (T.C.P)

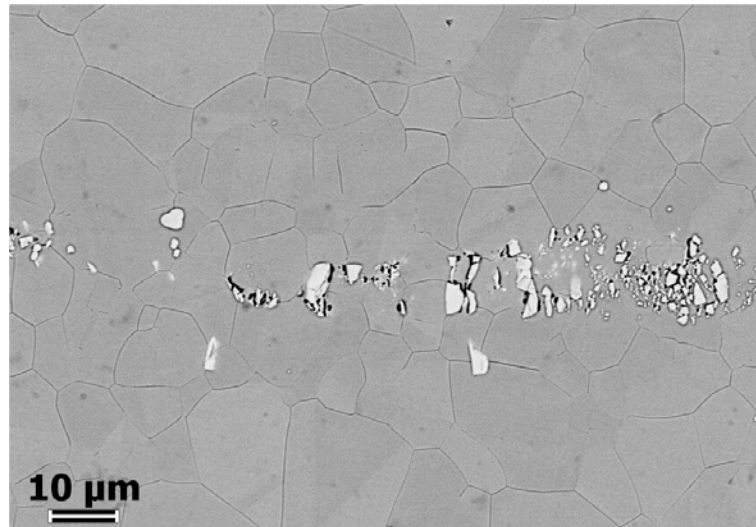


Figure 26 : Alignement de carbures et carbonitrides rencontrés dans les produits laminés en alliage 718 (MEB électrons rétrodiffusés après attaque acide oxalique 10%) [Gar04].

Outre les précipités intermétalliques durcissants γ' et γ'' et non durcissants δ , l'alliage 718 présente des carbures et carbonitrides primaires de type MX ($M=Nb, Ti, \dots$ et $X=C, N$) regroupés en amas et alignés dans la direction du fibrage et très rarement des carbures de type M_6C , situés préférentiellement aux joints de grains. Ces carbures (ou carbonitrides) primaires (Figure 26) apparaissent durant la solidification du lingot et sont le fruit de la ségrégation dans les espaces interdendritiques des éléments d'alliage présentant un coefficient de partage très différent de 1 (Nb, Mo ou Ti). Ainsi germent-ils préférentiellement sur des inclusions d'oxydes et ne présentent pas de relation d'orientation privilégiée avec la matrice austénitique γ . Comptant pour 0.7 % de l'alliage en terme de fraction massique, ils se caractérisent par une structure cristallographique cubique à faces centrées dont le paramètre de maille a_{MX} vaut 0.4429 nm (Figure 27).



Structure : cubique à faces centrées
Paramètre de maille : $a_{MX} = 0.4429$ nm

Figure 27 : Structure cristalline d'un carbure primaire NbC.

Très stables thermiquement, ces carbures/carbonitrides restent toujours présents, et ce, quelle que soit la température de traitement thermique de remise en solution. Ne contribuant nullement au durcissement de l'alliage, ils peuvent conduire, le cas échéant, à une altération des propriétés mécaniques (tenue à la fatigue notamment). Ces carbures constituent en effet des sites initiaux de clivage ou de déchirure ; en outre, un alignement de ceux-ci dans le plan de fissuration a des conséquences néfastes. A titre d'exemple peuvent être cités les travaux de Sundararaman *et al.* [Sun97] qui ont montré que, lors

d'essais de traction sous air à la température ambiante, le faciès de rupture des éprouvettes présentait un caractère d'autant plus intergranulaire et fragile que l'on augmentait la quantité de carbures de type NbC précipités aux joints de grains, en une série quasi continue d'îlots très fins.

Des phases topologiquement compactes (Topologically Close Packed – T.C.P.) peuvent également précipiter dans l'alliage 718 à la suite de vieillissements prolongés. Il s'agit des :

- Phases de Laves, de structure hexagonale AB₂ (type MgZn₂ avec A=Mo et B=Fe dans le cas de l'alliage 718), riches en niobium, molybdène, nickel, silicium et, dans une moindre mesure, en fer, chrome et titane.
- Phases σ , de structure cubique centrée, très riches en chrome (type α -Cr)

Toutefois, il est bon de souligner que, depuis son apparition, la meilleure définition de la composition et l'ajustement raisonné des procédés d'élaboration et d'homogénéisation permettent d'éviter la formation de telles phases lors des opérations de mise en forme.

II.1.c) Cycle d'élaboration et de mise en forme de l'alliage 718 – Cas des produits laminés

Il s'agit ici de présenter dans leurs grandes lignes les différentes étapes conduisant à l'obtention des produits laminés en alliage 718 qui ont servi à la réalisation de la présente étude. La dernière étape consistera en la description de la technique d'usinage utilisée pour la réalisation des éprouvettes de traction utilisées par la suite.

Etape 1 = Elaboration et homogénéisation :

Cette première étape, par l'application d'une double fusion (voire triple) au lingot, permet de s'affranchir des divers problèmes susceptibles d'être causés par le phénomène de ségrégation (majeures et/ou mineures) et autres défauts. A la suite d'une première fusion pratiquée sous vide (procédé VIM – *Vacuum Induction Melting*) permettant de contrôler la composition chimique, le lingot est refondu soit par le procédé VAR (*Vacuum Arc Remelting*), soit par le procédé ESR (*Electro Slag Remelting*). Cette étape de refusion est nécessaire afin de pratiquer conjointement un affinage de la microstructure et une réduction de la teneur en impuretés.

Procédé d'élaboration	Avantages du procédé	Inconvénients du procédé
VIM + VAR	Réalise conjointement l'affinage de la microstructure et le contrôle de la composition, notamment en permettant l'élimination de l'azote et de l'oxygène	A l'échelle locale, de larges zones d'inclusions demeurent présentes
VIM + ESR	Permet d'éliminer les grosses inclusions mentionnées pour le procédé VAR ainsi que de réduire le taux de soufre par le biais de réactions chimiques entre le métal et le laitier	Génère une plus grande densité de petites inclusions Fixées par les équilibres réactionnels métal-laitier, les teneurs en azote et en oxygène demeurent élevées

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des différentes voies d'élaboration de l'alliage 718. [Mit89] [Mit94] [Lor97]

Dans certaines applications nécessitant une très grande qualité en terme d'inclusions, une double refusion VAR + ESR peut être pratiquée, nonobstant un coût plus élevé. A noter également une

pratique récurrente dans la littérature : l'élaboration dite « de laboratoire » où un lingot commercial ne subit qu'une seule et unique fusion, s'apparentant généralement à un procédé de type VIM.

Etape 2 = Phases de travail à chaud et à froid :

Pour impérative que soit la première – elle permet par des opérations de forgeage et/ou laminage à chaud d'obtenir des produits semi-finis de type barre, plat ou billette – la réalisation d'un laminage à froid multipassé, alterné avec des traitements thermiques de recristallisation en atmosphère hydrogénée permet d'obtenir plats et feuillards. Au cours de leur mise en forme, ces produits fortement corroyés subissent des opérations de brossage et de passage à la bande abrasive en vue d'éliminer les couches les plus externes aussi dites « de peau », qui présentent généralement des propriétés différentes et moindres que les couches les plus internes dites « de cœur ».

Etape 3 = Traitements thermiques de remise en solution et de durcissement :

Le traitement de remise en solution, également appelé « hypertrempe », va voir ses paramètres caractéristiques (*i.e.* le couple temps-température de traitement) déterminés par l'état du produit issu de l'étape 2. Effectivement, la température à laquelle va s'effectuer la remise en solution (de 955°C à 1095°C dans le cas de l'alliage 718) est conditionnée par l'aptitude à cette remise en solution des phases présentes dans l'état de réception.

La durée du traitement de remise en solution est souvent paramétrée de façon à obtenir une microstructure fine et homogène ; la taille des grains de la matrice γ est donc un facteur qu'il ne faut pas négliger, dans la mesure où, même si les carbures présents aux joints assurent une forme d'ancrage mécanique, il n'en demeure pas moins que ces grains peuvent croître pour des temps longs de traitement et diminuer d'autant les caractéristiques mécaniques. Celle-ci peut aller de quelques secondes à une heure dans le cas de l'alliage 718, selon que le traitement est pratiqué de manière statique (traitement de pièces massives forgées en four) ou dynamique (recuit au défilé des produits minces fortement corroyés).

Autre point sur lequel il est bon de s'attarder : la donnée du couple temps-température de traitement fixe la température de remise en solution de la phase δ pour une composition donnée de l'alliage. Rappelons ici que, dans le cadre d'applications nucléaires et sauf exception (boulonnerie), une microstructure sans phase δ est recherchée. A cette fin, les diagrammes TTT de l'alliage 718 peuvent fournir des informations utiles, résultat d'une longue série d'investigations conduites par diverses équipes [Eis65] [Boe69] [Sim72] [Coz73] [Ora91].

Le traitement de remise en solution étant réalisé, il s'en suit une étape de refroidissement qui, en général, se fait jusqu'à l'ambiante, soit par trempe (à l'eau ou à l'air qui, dans de nombreux cas, est suffisante), soit par refroidissement au four. Dans le cas d'un alliage qualifié D.A (Direct Ageing), le refroidissement se fait jusqu'à atteindre la température du traitement thermique de durcissement (ou revenu) sans retour à l'ambiante. Quel que soit le mode de refroidissement retenu, il est toujours suivi d'un traitement de revenu pratiqué généralement en atmosphère contrôlée (vide ou argon hydrogéné) dans le but de faire germer et croître les précipités durcissants γ' et γ'' afin de conférer à l'alliage des propriétés mécaniques optimales. Les deux traitements de durcissement les plus pratiqués pour l'alliage 718 sont décrits dans le Tableau 4. Dans toute la suite et sauf mention contraire, les matériaux testés auront systématiquement subi au préalable le traitement « aéronautique ».

Température de remise en solution	Traitement thermique de durcissement
De 955°C à 1095°C selon que le traitement se fait en statique ou en dynamique	<p><u>Traitement « court »</u> : maintien à 760°C pendant 5 heures, refroidissement à raison de -55°C/heure jusqu'à 650°C et maintien à cette température pendant 4 heures</p> <p><u>Traitement « aéronautique »</u> : maintien à 720°C pendant 8 heures, refroidissement à raison de -55°C/heure jusqu'à 620°C et maintien à cette température pendant 8 heures</p>

Tableau 4 : Traitements thermiques usuels de l'alliage 718.

Etape 4 = Usinage :

Cette dernière étape vise à produire les éprouvettes d'essai et peut être réalisée par usinage conventionnel, par électroérosion ou par découpe au laser (feuillards dont l'épaisseur est inférieure à 0,4 mm uniquement). Un polissage éventuel est pratiqué afin d'éliminer tout défaut lié à l'usinage, notamment la zone inévitablement affectée par l'électroérosion ou le laser. A noter que tous les usinages ont été réalisés sur des matériaux ayant subi le traitement de remise en solution mais n'ayant pas encore subi le traitement thermique de durcissement.

II.1.d) Effet(s) des éléments-traces

Remarque : Ce paragraphe de synthèse sur les principaux effets des éléments-traces sur le comportement de l'alliage 718 s'appuie sur les résultats des travaux suivants : [Liu90] [Che91] [Tho91] [Kam93] [Cao96] [Xie96] [Cha97] [Guo 97] [Hor97] [Si98] [Sun98] [Son99] [Gar04].

Les effets des éléments-traces et autres impuretés dans les superalliages ont fait l'objet de nombreuses études et bon nombre d'entre eux sont reconnus comme ayant une action néfaste sur l'alliage. Toutefois, dans le cas de l'alliage 718, il s'avère que ceux-ci sont à même de générer des modifications tant sur les propriétés mécaniques que sur la tenue à l'oxydation de l'alliage et peuvent être, selon la teneur en impuretés et la température considérée, bénéfiques ou néfastes. Ainsi, les principales impuretés rencontrées dans l'alliage 718 sont le bore, le phosphore, le soufre et le silicium. Elles vont jouer principalement sur les propriétés de l'alliage en fluage, sur la propagation des fissures ainsi que sur les modes de rupture observés expérimentalement. A ceci, il convient d'ajouter le carbone qui agit à la fois à l'état « libre » (*i.e.* en solution), dans le cadre du phénomène de Portevin-Le Châtelier notamment, ainsi que par le biais des carbures.

Quelles qu'elles soient, ces impuretés tendent à ségréger au niveau des joints de grains et à en modifier la cohésion, soit en réagissant avec d'autres éléments, soit, au contraire, en empêchant d'autres éléments de ségréger. Il est communément admis, dans le cas de l'alliage 718, que bore et phosphore ont plutôt un effet bénéfique sur les propriétés à moyenne et haute température à l'inverse du soufre qui est pénalisant pour des applications hautes températures (cf. Tableau 5).

En guise de conclusion sur le sujet, tandis que bore et phosphore allongent la durée de vie de l'alliage en termes de fluage et de propagation de fissures, le soufre joue un rôle fragilisant de premier ordre à haute température. Même si ces impuretés sont susceptibles, selon les conditions, de retarder la précipitation, de modifier la géométrie de la phase δ , de favoriser la formation des phases de Laves ou de modifier les écoulements aux joints de grains, elles ne peuvent affecter de manière conséquente la microstructure de l'alliage (morphologie et répartition des diverses phases en présence, composition et propriétés des joints de grains, diamètre moyen des grains).

Elément-trace considéré	Effet(s) bénéfique(s)	Effet(s) néfaste(s)
BORE	En fluage à haute température, amélioration significative de la durée de vie de la pièce pour une faible augmentation de la teneur en bore (durée de vie augmentée d'un ordre de grandeur pour une teneur en bore passant de 10 à 120 ppm)	Dans le cas de zones soudées présentant de fortes ségrégations en bore, il tend à rendre plus sensible à la liquéfaction la zone affectée thermiquement, donc à la propagation de fissure. Il tend aussi à augmenter le nombre de carbures. Transmutation possible du bore en hélium gazeux.
PHOSPHORE	Il tend à améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage en déterminant le mode de fluage de l'alliage. Cet effet bénéfique s'avère être complémentaire et synergique avec celui du bore. En effet, le phosphore tend à ségréger aux joints de grains où il réagit avec l'oxygène, retardant par là même la diffusion de ce dernier au niveau des joints.	Si la teneur en Nb est supérieure à 5.4% massique et celle en C inférieure à 0.001% massique, il tend à favoriser l'apparition des phases de Laves. Pour empêcher la formation de telles phases, une des solutions possibles consiste à multiplier par 100 la teneur en carbone de l'alliage.
SILICIUM	Il diminue la quantité de phase δ précipitée, ce qui est généralement souhaité dans le cadre des applications nucléaires.	Il favorise la formation de phases topologiquement compactes et d'oxydes.
SOUFRE		Il ségrége au niveau des joints de grains et des interfaces carbure-matrice. Il tend également à réduire la durée de vie de l'alliage à haute température par un abaissement conjoint de sa ductilité et de sa contrainte à rupture. Il peut enfin précipiter sous forme de sulfures de type MgS et/ou MnS à proximité des joints de grains. L'oxydation de ces sulfures a été mise en avant pour expliquer l'amorçage et la propagation de défauts de CSC dans l'alliage 718.

Tableau 5: Principaux effets des impuretés présentes dans l'alliage 718.

II.2 Les différents produits en alliage 718 étudiés

	Al	B	C	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Nb+Ta	P	Si	Ti
A	0.54	0.0009	0.056	0.040	18.1	0.03	0.11	2.88	53.71	5.15	0.005	0.12	1.04
B	0.44	0.0020	0.034	0.030	18.2	0.06	0.06	3.07	53.72	5.12	0.010	0.10	1
C	0.48	0.0018	0.016	0.022	18.3	0.01	0.05	3.04	53.69	5.17	0.008	0.06	1.05
D	0.53	0.0040	0.050	0.013	18.2	0.03	0.06	3.07	52.35	5.04	0.006	0.10	0.95
E	0.57	0.0028	0.015	0.010	17.9	0.05	0.03	3.01	54.05	5.11	0.007	0.05	1.05
F	0.48	0.0014	0.034	0.021	18.1	0.01	0.04	3.05	53.73	5.14	0.003	0.03	1.05
G	0.51	0.0020	0.036	0.030	18.4	0.03	0.07	2.85	53.77	5.22	0.012	0.05	1
H	0.56	0.0020	0.021	0.024	18.3	0.01	0.07	3.05	53.35	5.27	0.005	0.06	1.02
I	0.56	0.0021	0.033	0.022	18.4	0.02	0.06	3.02	53.67	4.95	0.006	0.04	0.95

Tableau 6 : Composition chimique des neuf coulées étudiées à l'état de réception (en % massique).

Comme évoqué en introduction, ces travaux s'inscrivent dans la lignée d'une série d'études antérieures [Spi99] [Bru01] [Gar04]. Compte-tenu des disponibilités en terme de matière et afin de pouvoir compléter au mieux certains aspects des travaux de Garat [Gar04], il a été fait le choix d'utiliser différentes coulées de feuillards en alliage 718 d'épaisseur 0.27 mm. Industriellement, ces feuillards servent à fabriquer les ressorts de grille et constituaient le matériau de référence dans le cadre de la thèse de Garat [Gar04]. Ainsi, dix coulées fournis par divers

élaborateurs et/ou transformateurs (Allegheny Rodney Metals, Huntington Alloys/Ulbrich et Haynes International/Ulbrich) ont été caractérisées.

Le Tableau 6 donne la composition chimique de chacune de ces coulées (en % massique) tandis que le Tableau 7 donne la taille de grains et les propriétés mécaniques telles que déterminées sous air à la température ambiante. Les valeurs fournies sont des moyennes obtenues après 20 essais de traction pour chaque coulée ; dans tous les cas, le module de Young E est égal à $215 \text{ GPa} \pm 50 \text{ MPa}$ et la dispersion sur la contrainte à rupture R_m est systématiquement inférieure ou égale à 5 MPa . Il est à noter que la teneur en fer de chaque coulée n'est pas donnée dans la mesure où il s'agit de l'élément sur lequel est pratiquée la balance et que la coulée A correspond au matériau de référence pour les travaux de Garat [Gar04].

	Taille de grains (Nombre ASTM)	$R_{p0,2\%}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
A	8-9	1218	1396	21.2
B	8-9	1403	1584	20.7
C	8-9	1162	1367	19.3
D	8-9	1296	1424	20.8
E	8-9	1194	1391	18.1
F	8-9	1371	1479	17.6
G	8-9	1352	1543	19.6
H	8-9	1385	1433	19.1
I	8-9	1357	1481	20.3

Tableau 7 : Taille de grains et propriétés mécaniques sous air à température ambiante des différentes coulées étudiées (Etat de réception + traitement « aéronautique » - cf. Tableau 4).

Il est bon de souligner ici que les 9 coulées étudiées par la suite présentent toutes une microstructure similaire, caractérisée par de petits grains (nombre ASTM compris entre 8 et 9) équiaxes bien recristallisés. Des carbures NbC et carbonitrides $Ti(C, N)$ primaires sont également systématiquement observés. Enfin, il convient d'attirer l'attention du lecteur sur le fait que la coulée C, à l'inverse de toutes les autres, présente également au niveau des joints de grains de la phase δ de forme globulaire, héritée du traitement de remise en solution. La fraction volumique précipitée a été déterminée selon la méthode décrite dans [Bea04] et s'est révélée voisine de 2%.

II.3 Techniques de caractérisation et d'analyses employées

En préambule, l'attention du lecteur est portée sur le fait qu'il ne trouvera ni dans le présent paragraphe consacré aux techniques expérimentales, ni dans le prochain présentant les essais mécaniques mis en œuvre au cours de cette étude, un descriptif exhaustif de toutes les techniques utilisées et protocoles d'essais suivis. Choix a en effet été fait de n'aborder dans le détail que certains d'entre eux, notamment l'utilisation de la spectrométrie de masse des ions secondaires pour caractériser les conséquences de l'oxydation ou les essais de traction lente réalisés sur éprouvette en V, sur la base de leur caractère discriminant et de leur parfaite adéquation avec la problématique de notre étude.

II.3.a) Techniques microscopiques

II.3.a-i) Préparation des échantillons pour observations en microscopie électronique à balayage

A l'exception de l'observation des faciès de rupture après essai de CSC qui se fait sans préparation préalable des éprouvettes, toutes les caractérisations en microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisées sur des échantillons ayant subi la gamme de préparation suivante :

- Polissages mécaniques successifs sur papier SiC (grade 320 → grade 4000)
- Polissage final à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (OP-S Suspension™ Struers)
- Attaque électrochimique légère dans une solution aqueuse à 10% en volume d'acide oxalique (10V – 3 à 5 s) afin de révéler les joints de grains et la phase delta.

II.3.a-ii) Caractérisations en microscopie électronique à balayage

Les observations en MEB réalisées au cours de la présente étude l'ont été sur deux types de microscopes :

- Deux microscopes « conventionnels » pour les observations à faible ou moyen grandissement (jusqu'à x 15000) : un Leo 435 VP situé au CIRIMAT (Toulouse, 31) et un Leo 440 situé au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71)
- Un microscope équipé d'un canon à émission de champ pour les observations à fort grandissement : un Leo 1530 situé au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71). Ce type de microscope permet d'atteindre de très fort grandissement grâce à une très haute résolution.

II.3.b) Spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (Glow Discharge Mass Spectrometry) a permis de réaliser des dosages précis de la teneur des matériaux étudiés en certains éléments. Cette technique présente pour principaux avantages de permettre de réaliser des dosages quantitatifs avec un seuil de détection de l'ordre de la dizaine de ppb pour la majorité des éléments de la classification périodique (hors actinides et lanthanides) sans être sensible aux « effets de matrice » (contrairement à la spectrométrie de masse des ions secondaires comme nous le verrons dans le prochain paragraphe). Ce dernier avantage est dû au fait que les phases d'atomisation et d'ionisation sont découplées dans le cas du GDMS. Ainsi, l'atomisation de l'échantillon se fait par bombardement d'ions argon Ar^+ dans une enceinte en tantale où règne un vide de l'ordre du torr. Une différence de potentiel de 1 à 2 kV est appliquée entre l'anode (enceinte) et la cathode (échantillon analysé) afin de créer une décharge lumineuse (I compris entre 0.5 et 5 mA). Les ions Ar^+ ainsi formés viennent arracher des particules neutres et des cations à la surface de l'échantillon. Les cations se redéposent sur l'échantillon (chargé négativement) alors que les particules neutres diffusent au travers du plasma. Ces particules sont alors ionisées par interaction avec les ions argon métastables (Figure 28) et extraites du plasma par l'application d'une nouvelle différence de potentiel entre la sortie de la cellule et l'entrée du spectromètre de masse. Les ions sont alors séparés selon le ratio masse/charge comme dans un spectromètre de masse conventionnel.

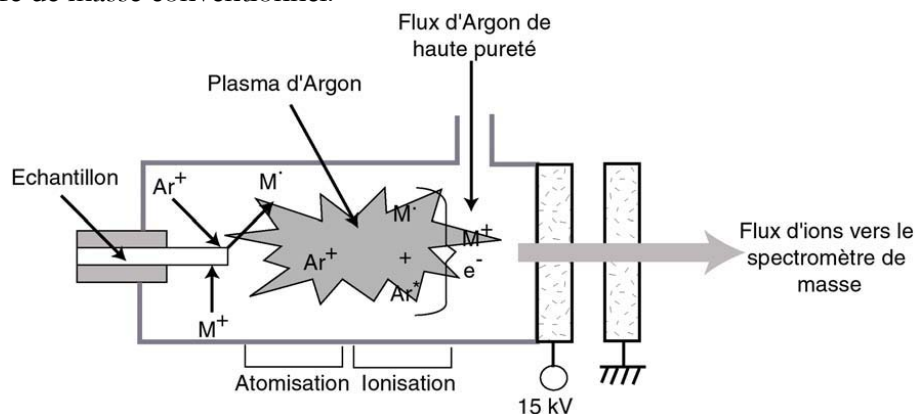


Figure 28 : Schéma de principe de la technique GDMS [Shi00].

Deux détecteurs sont positionnés à la sortie du spectromètre de masse :

- une cage de Faraday qui permet de détecter les éléments présents en forte concentration (> quelques centaines de ppm)
- un photomultiplicateur qui permet de mesurer de très faibles courant et ainsi détecter traces et ultra-traces (jusqu'à quelques ppb pour certains éléments)

L'ensemble des analyses GDMS réalisées au cours de cette étude a été confié à la société Shiva Technologies Europe SAS basée à Tournefeuille (31).

II.3.c) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

II.3.c-i) Principe de la technique SIMS

Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry – Figure 29) est une technique analytique pouvant être utilisée pour caractériser chimiquement les surfaces ou les régions proches de la surface du solide ($\sim 30 \mu\text{m}$). Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau énergétique d'ions primaires (0.5 – 20 keV) afin de produire des particules secondaires ionisées qui seront détectées à l'aide d'un spectromètre de masse.

Lors d'une analyse, la surface de l'échantillon est lentement pulvérisée et les éléments ionisés sont progressivement analysés. La pulvérisation consiste en l'implantation d'une espèce primaire dans l'échantillon et de l'éjection d'atomes de surface par perte d'énergie de l'espèce primaire sous forme de collisions en cascade. Au cours de ces collisions, différents types d'ions se forment, suivant leurs affinités électroniques et suivant la nature du faisceau primaire. Ces ions sont extraits de la surface de l'échantillon par une tension négative (extraction des ions positifs) ou positives (extraction des ions négatifs) puis séparés en masse et en énergie. La détection est réalisée à l'aide d'une cage de Faraday, d'un multiplicateur d'électron ou d'une caméra CCD. Cela permet d'obtenir une évolution de la concentration de ces éléments en fonction du temps et donc de la profondeur, connaissant la vitesse d'abrasion. Le faisceau primaire peut être constitué d'ions Cs^+ , O_2^+ , O^- , Ar^+ ou Ga^+ .

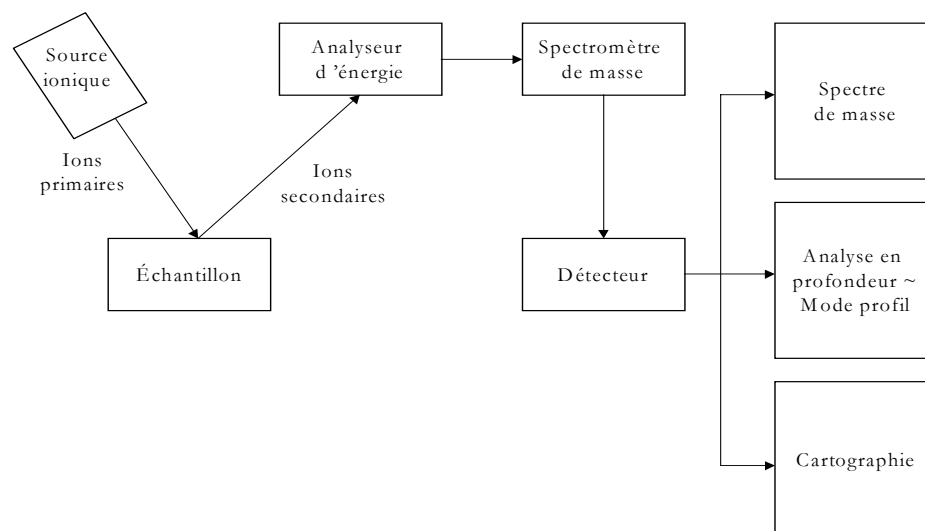


Figure 29 : Schéma de principe de la technique SIMS.

Trois types d'informations sont accessibles par le biais de cette technique :

- Un spectre de masse de la surface du matériau : Un spectre de masse consiste à classer les intensités d'ions secondaires en fonction du rapport m/e , m étant la masse de l'ion considéré et e , son degré d'ionisation. Cela est réalisé par un balayage de l'intervalle des masses par le spectromètre lors du bombardement de l'échantillon. La résolution des mesures rend possible la séparation d'isotopes.
- Un profil d'analyse de la zone bombardée en fonction de la profondeur : Ce type de profil est réalisé par bombardement d'une zone en mode balayage. Le balayage du faisceau n'est pas synchronisé avec celui de l'écran. Les informations sont recueillies sur un multiplicateur d'électron à travers un diaphragme de dimension inférieure à celle de la zone bombardée et érodée afin de se soustraire à d'éventuels effets de bords. Dans le cadre de cette étude, la zone balayée consiste en un carré de 150 μm de côté tandis que le diaphragme est de forme circulaire avec un diamètre, selon les cas, de 8 ou 30 μm . L'acquisition se fait de manière séquentielle sur les éléments analysés. La réponse de l'analyseur ionique est représentative à tout instant de la composition de surface du matériau et permet d'accéder aux variations de cette composition en fonction du temps. *In fine*, ce profil est une moyenne des concentrations ioniques sur la taille de la zone d'analyse.
- Cartographie (selon deux modes) : Le SIMS peut également collecter des informations de manière analogue à un microscope électronique. Selon le mode de fonctionnement retenu, la taille de sonde utilisée est comprise entre 0.1 et 1 μm . En **mode balayage**, le faisceau ionique balaye la surface de manière synchronisée avec la fréquence de détection des ions secondaires, produisant une image du même type que celle d'un MEB. En **mode direct**, le faisceau d'ions secondaires arrive directement sur une plaque sensible ou un écran. Cette méthode a une résolution moins bonne que le mode balayage mais elle est plus rapide et les images peuvent être traitées par la suite pour obtenir des profils locaux.

Les analyses SIMS conduites au cours de la présente étude ont été effectuées à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSAT) par M. Claude Armand sur un appareil CAMECA IMS 4F avec une électronique modifiée 6F.

II.3.c-ii) Difficultés inhérentes à l'exploitation des résultats des analyses SIMS

Le SIMS est une technique extrêmement intéressante de part sa sensibilité (limite de détection d'un élément de l'ordre du ppb) et sa résolution spatiale, de l'ordre de 0.1 μm . Ainsi, la résolution latérale est inférieure à 0.2 μm en imagerie à balayage (type MEB) et de l'ordre du micron en imagerie directe. La résolution en profondeur est de 20 nm. Cependant, afin d'exploiter les résultats avec un œil critique, il convient de garder à l'esprit les quelques remarques qui suivent.

En premier lieu, la préparation des échantillons est délicate et doit, autant que faire se peut, être réalisée dans des conditions identiques.

La rugosité de surface est certainement le paramètre le plus important. En effet, le fait que l'angle d'incidence du faisceau ionique par rapport à l'échantillon soit faible induit

un rendement de pulvérisation différent d'un point à l'autre d'une surface rugueuse. En conséquence, il pourra y avoir non seulement génération de zones d'ombre mais aussi et surtout un « effet mémoire » de la rugosité initiale au cours de l'abrasion. Cet effet peut engendrer de fortes perturbations sur des profils et accroître l'épaisseur apparente des couches comme l'illustre la Figure 30. Ainsi, au temps t , le SIMS aura abrasé la surface jusqu'au trait en pointillés en gardant la rugosité initiale. *De facto*, les ions collectés à cet instant ne proviendront pas tous de la même profondeur ; le profil contiendra des informations concernant à la fois l'oxyde, l'interface et le métal de base, laissant une grande incertitude sur la composition de l'interface seule.

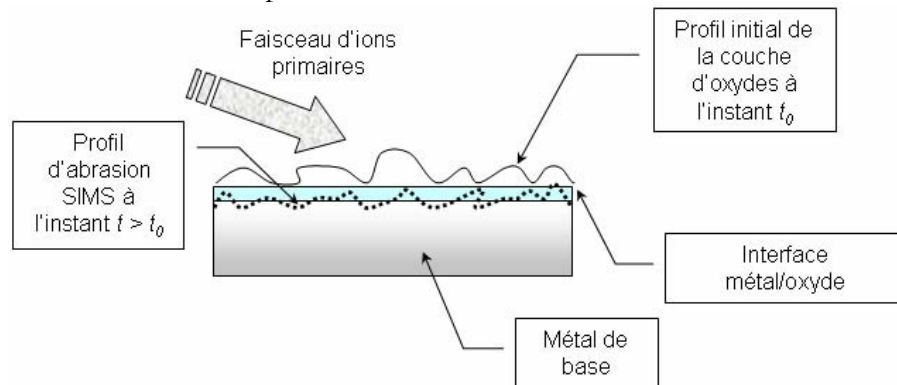


Figure 30 : Effet de la rugosité de surface lors d'une analyse SIMS par l'avant.

A côté de cela, les « effets de matrice », *i.e.* l'exaltation d'éléments due à la présence d'un autre élément dans leur environnement immédiat, peuvent conduire à des aberrations sur les profils et les images, particulièrement visibles lors de l'analyse des couches d'oxydes. Cependant, l'observation conjointe des ions secondaires métalliques M^+ et des ions secondaires associés au césium CsM^+ permet de les réduire voire de les éliminer, du fait même d'une moindre sensibilité au phénomène des ions de types CsM^+ .

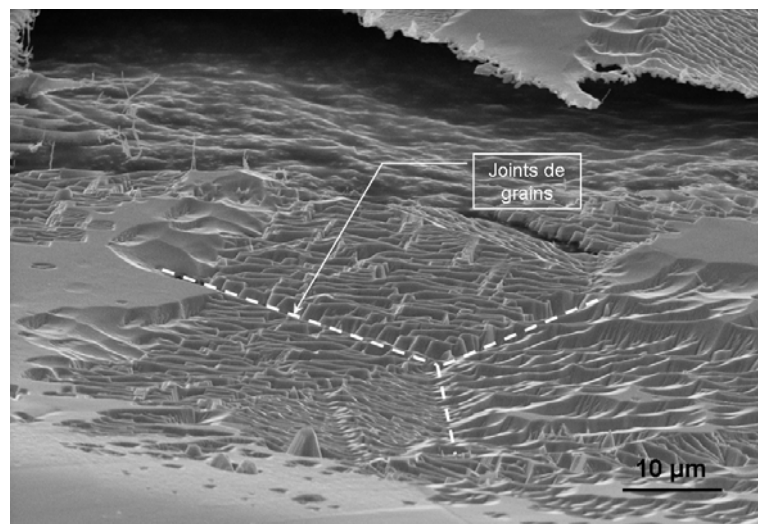


Figure 31 : Mise en évidence des reliefs induits par l'abrasion ionique au voisinage des grains (cliché MEB).

Enfin, le rendement de pulvérisation varie avec l'orientation cristallographique ce qui s'avère particulièrement néfaste dans le cas de matériaux polycristallins. La vitesse d'abrasion de la surface y varie en effet d'un grain à l'autre et le déchaussement progressif entre les grains qui en résulte tend à provoquer une dégradation de la résolution en profondeur par le biais de « marches » se créant dans le fond du cratère. Le

déchaussement induit des reliefs particuliers au voisinage des grains (effets d'ombrage en pulvérisation oblique) comme l'illustre la Figure 31.

Cette interaction entre la vitesse d'abrasion et la topologie de l'échantillon conduit à l'obtention d'une moyenne des concentrations pour chaque élément analysé sur plusieurs profondeurs successives, masquant les variations de concentration sur les faibles profondeurs. Dans le cas d'alliages métalliques polycristallins oxydés, ce sont l'ensemble de ces phénomènes qui conduisent souvent à considérer avec circonspection les résultats d'analyses SIMS donnant l'évolution de l'intensité des signaux associés aux espèces ioniques considérées en fonction non pas du temps d'abrasion mais de la profondeur analysée, grâce à une calibration préalable de la vitesse d'abrasion pour un couple (matériau – conditions d'analyse) donné.

II.3.c-iii) Analyses « par la face arrière » - Avantages et mode de préparation des échantillons

Dans le souci de s'affranchir des effets néfastes inhérents à la technique du SIMS pour une bonne analyse des couches de surface, et ce, particulièrement dans le cadre de notre étude où l'état de surface du produit est une variable importante, une technique originale de préparation d'échantillons développée au laboratoire a été utilisée [Per04] [Del05] [Pan06].

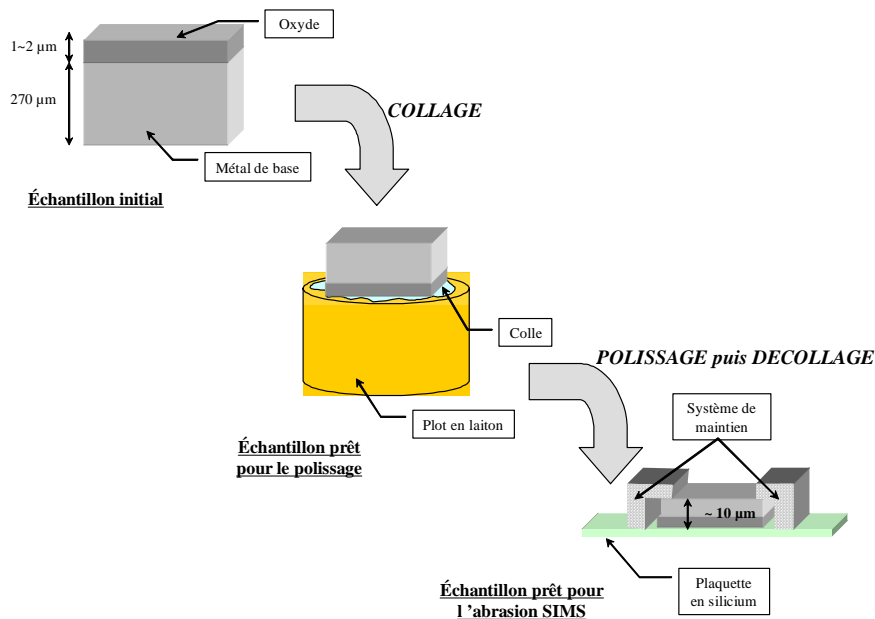


Figure 32 : Préparation d'un échantillon SIMS pour abrasion par la face arrière.

Cette technique, appelée « SIMS par la face arrière », consiste à préparer des échantillons (Figure 32) de manière à pouvoir commencer les profils SIMS dans le matériau de cœur et à finir ces profils en surface de l'oxyde. En pratique, elle nécessite de coller la face oxydée de l'échantillon sur un plot en laiton. Cet ensemble, plus maniable, est poli jusqu'à ce que l'échantillon oxydé fasse moins de 10 µm d'épaisseur, garantissant par la même une épaisseur suffisamment fine pour traverser successivement lors de l'abrasion le métal de base, l'interface métal-oxyde et l'oxyde. Après polissage (selon une gamme identique à celle appliquée pour les échantillons observés en microscopie – cf. § II.3.a-i), l'échantillon est décollé et plaqué sur la grille de l'appareil par une plaquette en silicium pur. Le suivi du silicium permet de situer la fin de l'échantillon. Cette technique

permet d'avoir une surface d'abrasion beaucoup plus plane que la surface de l'oxyde et d'obtenir une information plus précise sur le substrat et sur l'interface métal-oxyde. Enfin, il est plus précis d'observer l'apparition d'un ion que sa disparition (gain de sensibilité).

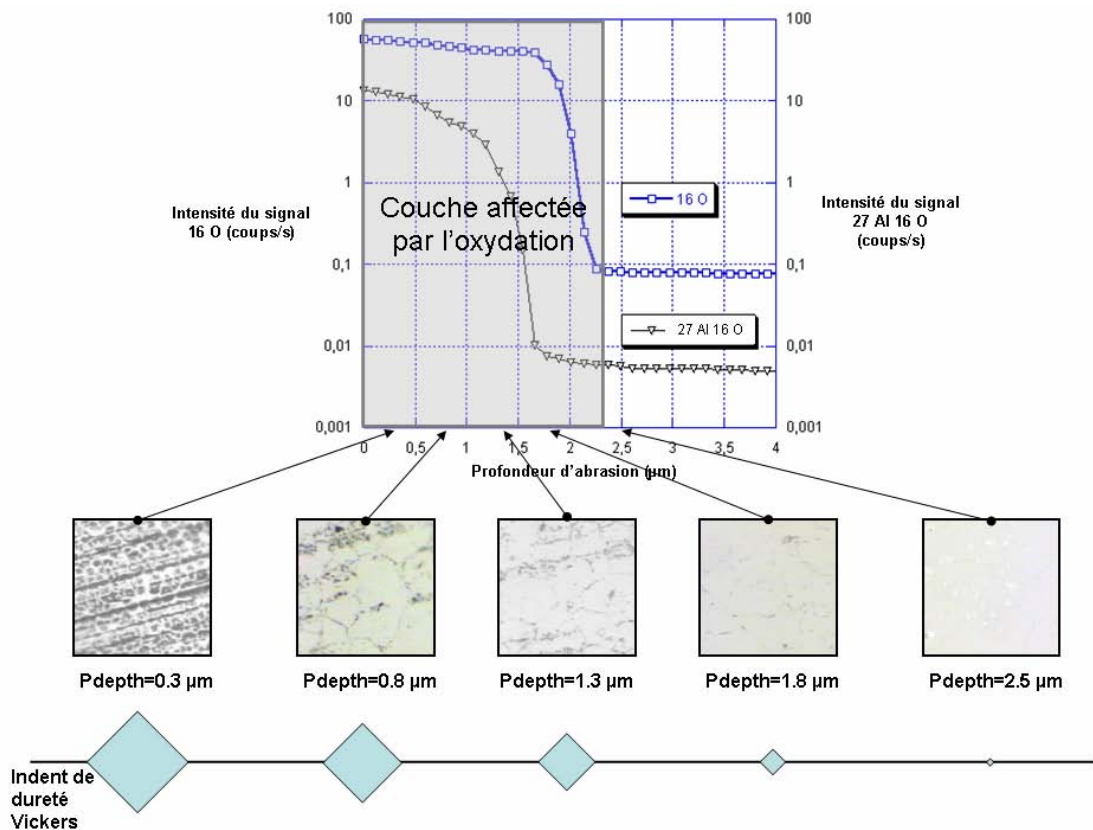


Figure 33 : Validation de la calibration des vitesses d'abrasion SIMS par observations métallographiques après polissages mécaniques successifs.

Toutes les analyses SIMS pratiquées sur les 9 coulées d'étude ont été réalisées avec les mêmes conditions expérimentales. La zone bombardée par des ions primaires Cs^+ (meilleur rendement et effets de matrice quasi inexistant) mesure $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ tandis que le diaphragme définissant la taille de la zone analysée est de 8 ou $30 \mu\text{m}$ selon les cas. La vitesse d'abrasion v_{abr} a été définie d'après les travaux d'O. Brucelle [Bru01] qui a montré que, pour un courant primaire de 10 nA et une zone de balayage de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, elle était de $0.35 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'alliage 718 et de $0.3 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'oxyde. Afin d'obtenir des profils sur une plus grande profondeur ($\sim 5 \mu\text{m}$), la vitesse d'abrasion a été augmentée en utilisant un courant I_p de 50 nA ($v_{\text{abr}} = 1.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette calibration de la vitesse d'abrasion du matériau par le faisceau ionique primaire a été validée par l'utilisation d'un protocole original décrit dans [Del07-a]. Il consiste, pour un même échantillon préalablement oxydé (sous air ou en milieu primaire REP simulé), à pratiquer en parallèle deux types d'observation :

- Une analyse SIMS de l'échantillon, que ce soit en mode « direct » ou par la face arrière, dans les conditions définies précédemment
- Des observations en microscopie optique et/ou en microscopie électronique à balayage après des polissages successifs de l'échantillon à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (OP-S SuspensionTM Struers). L'épaisseur de matière retirée après chaque étape de polissage est déterminée en mesurant la réduction de longueur des diagonales de quatre empreintes de dureté Vickers $\text{HV}_{1000/15s}$

délimitant une zone carrée de 1 cm de côté. L'utilisation d'une telle technique permet de mettre en évidence, au même titre que le SIMS mais à moindre coût, une oxydation intergranulaire du matériau.

Les profondeurs affectées par l'oxydation telles que déterminées par chaque méthode sont reportées et comparées sur la Figure 33 ; il apparaît clairement qu'une analyse SIMS est tout à fait adaptée à la détermination des profondeurs affectées par l'oxydation, et ce, avec une grande sensibilité, pourvu que l'appareil et le matériau aient été préparés correctement.

II.4 Essais mécaniques réalisés

A l'issue du traitement thermique de vieillissement, toutes les éprouvettes et tous les coupons de feuillards testés subissent un triple nettoyage à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau déminéralisée sous ultrasons avant essai mécanique. Ceci a notamment pour but de limiter toute contamination du milieu primaire REP simulé pour les essais en autoclaves et réactions « parasites » avec l'oxygène de l'air pour les essais de traction en température.

II.4.a) Essais statiques d'exposition dans le milieu primaire à 350°C

Ces essais d'exposition sont réalisés au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71) dans des autoclaves dont le volume varie de 0.8 à 5 litres. Le milieu primaire REP est simulé par de l'eau déionisée et désaérée à laquelle est ajoutée 1200 ppm d'acide borique HBO_3 et 2ppm de lithine LiOH . La pression partielle en hydrogène est fixée à 0.3 bar au moyen d'une membrane Pd-Ag et, sauf mention contraire, la température a été fixée pour toutes les expositions à 350°C. Ces essais, qui ont aussi bien été réalisés sur des coupons de feuillards que sur des éprouvettes extraites de ceux-ci (usinage décrit § II.1.c et cf. Figures 34 et 35 pour le plan des éprouvettes), ont permis d'étudier :

- Les conséquences des mécanismes d'oxydation/corrosion en milieu primaire REP sans sollicitation mécanique extérieure (nature et morphologie des couches d'oxydes, interface métal-oxyde, endommagement intergranulaire et/ou interne éventuel)
- Les conséquences d'une pré-exposition au milieu primaire REP sur des matériaux déjà caractérisés par ailleurs.

Les résultats de ces essais seront exposés dans le chapitre III.

II.4.b) Essais de traction dans le milieu primaire à 350°C sur éprouvettes embouties en V

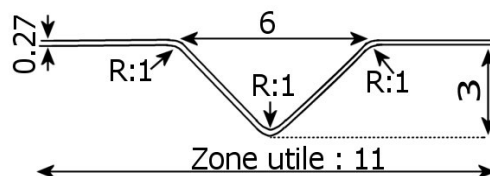


Figure 34 : Plan de la zone utile emboutie en V.

Ces essais ont également été réalisés au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71) dans des autoclaves dynamiques équipés pour la traction ou la traction/compression de type CORMETTM dont le volume varie de 0.8 à 5 litres. Les conditions environnementales sont identiques à celles utilisées pour les essais d'exposition. Les éprouvettes utilisées pour réaliser ces essais possèdent une géométrie particulière (Figure 34) caractérisée par une forme en « V » au milieu de la zone utile. La Figure 34 donne les caractéristiques de cette zone utile, le reste de l'éprouvette étant identique à celle décrite Figure 35. Ce « V » est obtenu au moyen d'un ensemble poinçon-matrice et est réalisé préalablement au traitement de vieillissement de l'éprouvette. L'origine d'une telle géométrie, son comportement mécanique et son intérêt pour étudier le phénomène d'amorçage de défauts de CSC seront présentés dans le chapitre IV. L'utilisation d'une telle géométrie d'éprouvette a permis de réaliser des essais de traction lente en milieu primaire REP dans la gamme de vitesse de déformation [$10^{-9} \text{ s}^{-1} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$].

II.4.c) Essais de traction sur éprouvettes lisses conventionnelles

II.4.c-i) Essais de traction sous air à température ambiante

Ces essais de traction ont été réalisés au CIRIMAT (Toulouse, 31) afin de déterminer les propriétés mécaniques des différentes coulées à l'issue des traitements de vieillissement (+ traitements spécifiques pour l'étude de l'influence de la phase δ sur le comportement de l'alliage 718 en CSC – cf. § III.3). Ceci permet notamment de vérifier que le traitement de vieillissement s'est bien déroulé, parallèlement au suivi de la température à l'intérieur du four en cours de traitement. Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction électro-mécanique MTSTM équipée d'une cellule de charge de 5 kN (sensibilité = 1N) et dont le déplacement de la traverse est piloté au micron près. L'allongement de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un extensomètre à couteaux de longueur utile $l_0 = 15 \text{ mm}$. Le plan des éprouvettes utilisées est donné Figure 35.

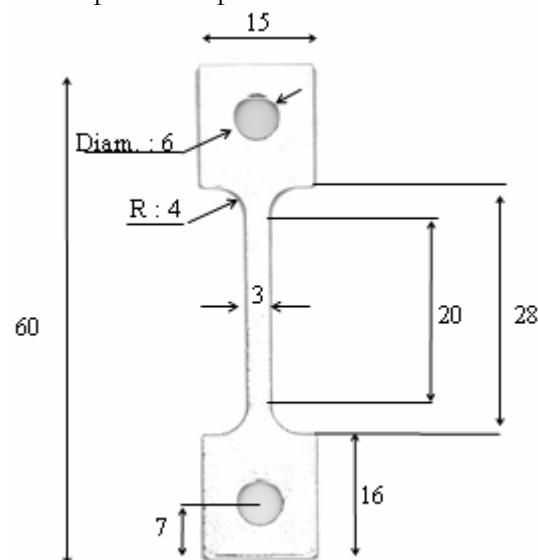


Figure 35 : Plan des éprouvettes lisses conventionnelles utilisées.

II.4.c-ii) Essais de traction sous air dans la gamme de températures [300°C – 700°C]

Ces essais de traction ont également été réalisés au CIRIMAT (Toulouse, 31) sur une machine de traction électro-mécanique MTSTM équipée d'une cellule de charge de 5 kN (sensibilité = 1N) et dont le déplacement de la traverse est piloté au micron près. Cette machine est équipée d'une enceinte environnementale pouvant fonctionner sous

vide secondaire ou atmosphère contrôlée (air labo, air synthétique, argon) chauffée au moyen d'un four à lampes. L'allongement de l'éprouvette en cours d'essai est suivi par extensométrie laser en mesurant le déplacement relatif de deux drapeaux en alliage 718 soudés par point sur les têtes de l'éprouvette. La régulation thermique de l'installation se fait sur deux voies, grâce à deux thermocouples de type K eux mêmes soudés par point sur les drapeaux. La machine de traction environnementale sur laquelle sont pratiqués les essais ainsi que l'implantation des drapeaux et thermocouples de régulation sont présentées sur la Figure 36.

Les essais ont permis d'explorer les gammes de températures [300°C – 700°C] et de vitesses de déformation [10^{-5} s^{-1} – 10^{-1} s^{-1}]; les résultats de ces essais seront discutés dans les chapitres III et IV. Ils ont tous été conduits selon la procédure décrite ci-dessous :

- L'éprouvette est maintenue en traction sous un effort constant ($F=20\text{N}\pm 5\text{N}$) pendant toute la durée du chauffage. La température de consigne est atteinte avec une vitesse de chauffe de 30°C/min.
- L'éprouvette est maintenue à la température de consigne pendant $10\text{min}\pm 2\text{min}$, temps nécessaire pour que la régulation en température se fasse (gradient thermique sur la zone utile $\leq 2^\circ\text{C}$).
- La vitesse de déplacement de la traverse est fixée de manière à atteindre la vitesse de déformation souhaitée.
- Le four est coupé dès que la rupture de l'éprouvette s'est produite, le refroidissement se faisant à l'intérieur de l'enceinte environnementale.

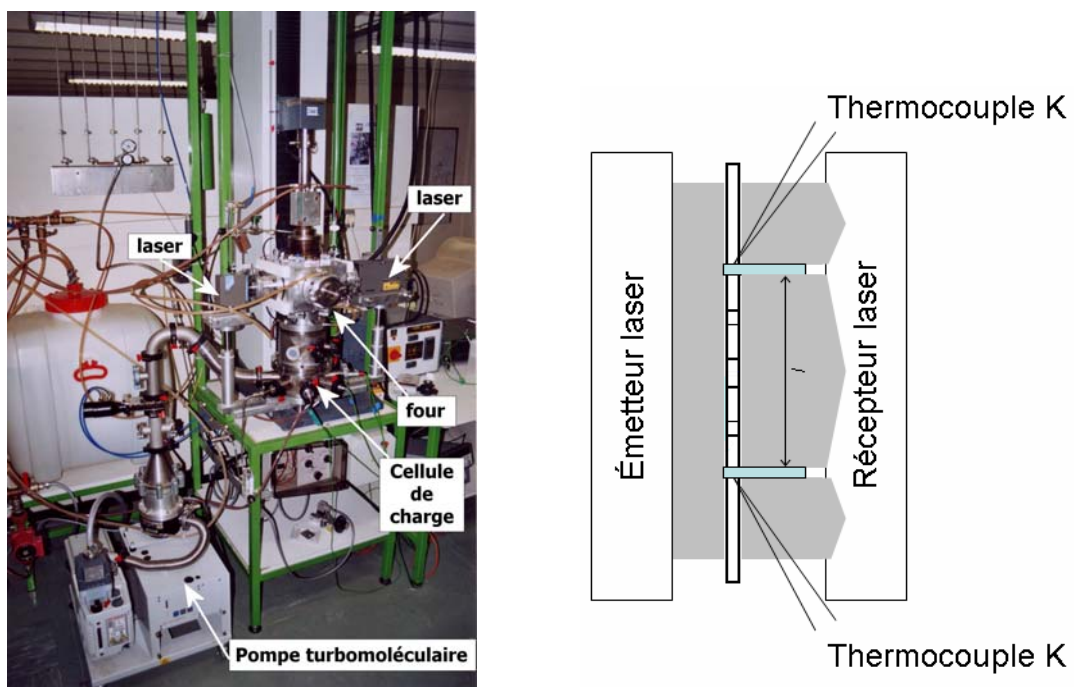


Figure 36 : Machine de traction environnementale (à gauche – d'après [Gar04]) et principe de l'extensométrie laser (à droite).

CHAPITRE III :

EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA RESISTANCE DE L'ALLIAGE 718 A L'AMORÇAGE DE DEFAUTS PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE EN RELATION AVEC LES PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX

Sommaire

III.1 Etude de la variabilité inter-produits

- III.1.a) Caractérisation du comportement en CSC des différentes coulées en milieu primaire REP – Définition d'un indice de sensibilité à la CSC
- III.1.b) Comportement des différentes coulées en traction à 650°C sous air

III.2 Conséquences de l'exposition de l'alliage dans le milieu primaire REP

- III.2.a) Caractérisation des produits de corrosion (couche externe et interface métal/oxyde)
- III.2.b) Effet(s) du milieu primaire sur le métal de base – Oxydation intergranulaire
- III.2.c) Conséquence(s) d'une pré-oxydation sur le comportement en CSC de l'alliage 718

III.3 Influence de la microstructure sur la résistance de l'alliage à l'amorçage de défauts de CSC – Cas de la phase δ

- III.3.a) Revue bibliographique

- III.3.a-i) Phase δ et amorçage*
 - III.3.a-ii) Phase δ et propagation*

- III.3.b) Effet(s) de la phase δ formée à haute température (δ_{HT})
- III.3.c) Effet(s) de la phase δ formée à basse température (δ_{BT})

III.4 Synthèse

Partant des conclusions et perspectives des travaux de thèse de Garat [Gar04] relatives à l'utilisation des essais de traction lente sur éprouvette emboutie en V en milieu primaire REP, le présent chapitre a pour but de répondre à un triple objectif :

- Confirmer le caractère discriminant de l'essai de CSC sur éprouvette emboutie en V proposé en étudiant les éventuelles différences de résistance à l'amorçage de défauts à caractère intergranulaire fragile par CSC pouvant exister entre les 9 coulées d'étude.
- Si des différences sont constatées, caractériser finement, par le biais d'analyses SIMS principalement, les produits de corrosion formés sur ces différentes coulées après exposition en milieu primaire REP ainsi que les conséquences de cette exposition sur le métal de base. Les différences de comportement détectées sont-elles liées à des comportements spécifiques de chaque coulée vis-à-vis des phénomènes d'oxydation/corrosion ?
- Dans la négative, statuer sur la réelle influence de la phase δ sur la résistance à l'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718, dès lors qu'un essai d'amorçage est disponible. De tous les facteurs microstructuraux évoqués dans le chapitre II, la phase δ est en effet celui qui est réputé pour avoir un effet néfaste sur le comportement en CSC de l'alliage 718.

III.1 Etude de la variabilité inter-produits

III.1.a) Caractérisation du comportement en CSC des différentes coulées en milieu primaire REP – Définition d'un indice de sensibilité à la CSC

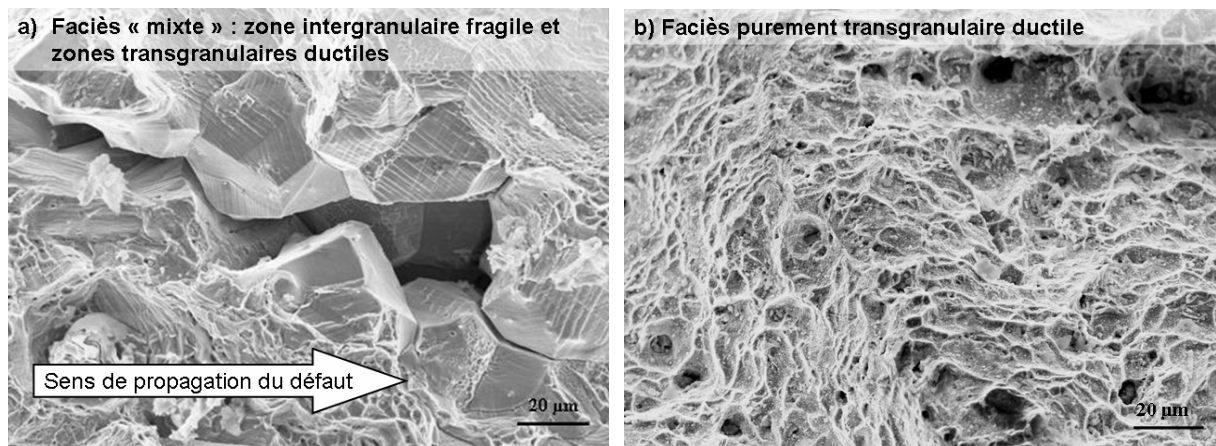


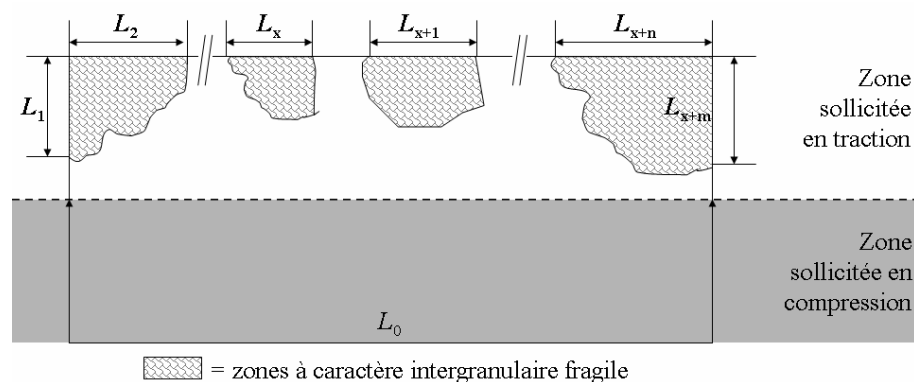
Figure 37 : Mise en évidence du caractère intergranulaire et/ou transgranulaire des faciès de rupture observés après essai de traction lente à 350°C en milieu primaire REP sur éprouvette emboutie en V.

Neuf produits de même nature (feuillards en alliage 718 de 270 μm d'épaisseur – cf. Tableau 6), ayant subi des gammes de fabrication analogues mais issus de différentes origines, tant par l'élaborateur que le transformateur, ont été testés en milieu primaire REP simulé en autoclave à 350°C selon la procédure utilisée par Garat [Gar04] et présentée § II.4.b : la vitesse de déplacement de la traverse a été imposée et est égale à $6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui conduit à une vitesse de déformation locale en fond de V de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$. Pour chaque coulée, deux essais ont été réalisés, étant entendu qu'un essai dure entre 300 et 550 heures. Hormis celles prélevées dans la coulée C qui présentent des faciès de rupture purement transgranulaires ductiles (Figure 37-b), toutes les éprouvettes testées révèlent systématiquement lors d'examens MEB *post-mortem* un faciès de rupture « mixte ». Ces faciès « mixtes » associent des zones intergranulaires à caractère fragile, toujours connectées à la surface de l'éprouvette en contact avec le milieu primaire REP, à

des zones transgranulaires à caractère ductile (Figure 37-a). La rupture selon un mode intergranulaire fragile est caractéristique, dans le cas de l'alliage 718 comme pour beaucoup d'autres nuances, d'un endommagement de type CSC.

Bien que de composition chimique très proche (cf. Tableau 6) et ayant la même histoire thermomécanique, les éprouvettes issues de ces différents produits possèdent un caractère « mixte » plus ou moins marqué. Partant de cette constatation et afin de pouvoir « classer » ces produits en termes de sensibilité (respectivement résistance) à l'amorçage de défauts de CSC, un indice de sensibilité à la fissuration intergranulaire fragile a été proposé. La définition de cet indice tient compte de deux points :

- Est prise en compte la longueur cumulée des zones présentant un caractère intergranulaire fragile et non leur surface. Il s'agit là de bien mettre en évidence que le critère proposé est un critère d'amorçage de défaut de CSC et non de propagation.
- Seul le demi-périmètre de la section de l'éprouvette emboutie en V est considéré. ; n'est ici prise en compte que la partie de l'éprouvette soumise à de la traction (mode de sollicitation favorable à l'ouverture de défauts) au début de l'essai comme nous le détaillerons au chapitre IV dans le paragraphe consacré au comportement mécanique de telles éprouvettes.



L_0 = Demi-périmètre de la section des éprouvettes embouties en V qui est égal à 3.27 mm dans le cas de notre géométrie

$$I_{CSC} = \frac{\sum_{x=1}^{x=x+m} L_x}{L_0}$$

Figure 38 : Définition d'un indice de sensibilité à la CSC.

Noté I_{CSC} dans toute la suite du document, il est défini comme étant le rapport de la longueur cumulée en contact avec le milieu primaire REP présentant un caractère intergranulaire fragile sur la longueur totale en contact avec le milieu primaire REP sollicitée en traction (Figure 38). Pratiquement, la procédure d'évaluation de cet indice consiste à repérer par observation MEB en électrons secondaires la ou les zones intergranulaires présentes sur le faciès de rupture. Des clichés de chaque zone sont ensuite pris au grandissement le mieux adapté aux dimensions géométriques de la zone en question. En suite de quoi, le cliché MEB est retravaillé via un logiciel de traitement d'images afin de mesurer les dimensions de chacune des zones intergranulaires fragiles, et

ce, en tenant compte du grandissement du cliché. L'ensemble des résultats obtenus pour les neuf coulées testées est présenté dans le Tableau 8.

	I _{CSC} – Eprouvette 1	I _{CSC} – Eprouvette 2	I _{CSC} moyen
A	49.7%	49.9%	49.8%
B	9.5%	9.8%	9.65%
C	0%	0%	0%
D	12.3%	12.7%	12.65%
E	8%	8.1%	8.05%
F	8.5%	8.9%	8.7%
G	4.55%	5%	4.75%
H	9.6%	10.3%	9.95%
I	4.2%	4.4%	4.3%

Tableau 8 : Valeur de I_{CSC} pour chaque coulée testée en milieu primaire REP à 350°C (de/dt local = 1.7 10⁻⁸ s⁻¹).

Sur la base de ces résultats, deux faits marquants sont à souligner. En premier lieu, le caractère discriminant de l'essai proposé par Garat [Gar04] est clairement établi. En suite de quoi, il est aussi établi que tous les feuillards en alliage 718 ne présentent pas une sensibilité égale au phénomène de fissuration intergranulaire par CSC. Ainsi, toutes conditions d'essai égales par ailleurs, la valeur de I_{CSC} varie de 0% pour la coulée C à presque 50% pour la coulée A.

III.1.b) Comportement des différentes coulées en traction à 650°C sous air

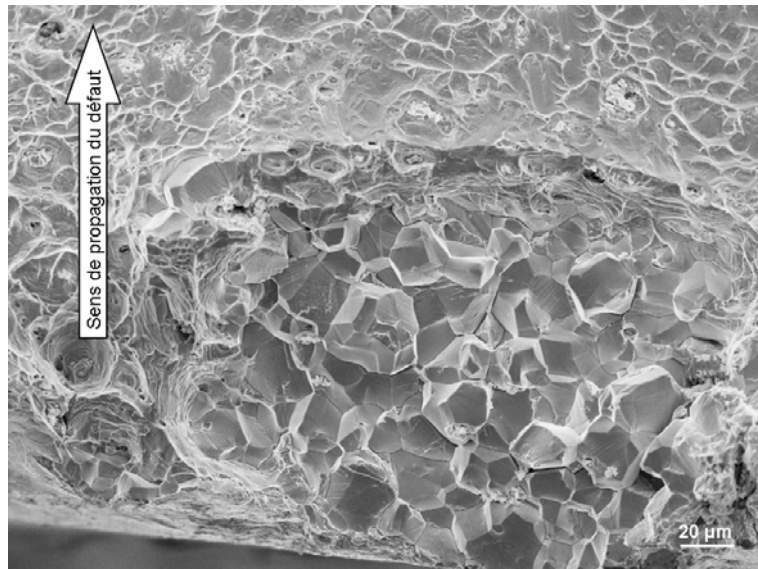


Figure 39 : Mise en évidence du caractère « mixte » des faciès de rupture observés après essai de traction à 650°C sous air sur éprouvette lisse.

Bien que les essais de traction lente à 350°C en milieu primaire REP simulé sur éprouvette emboutie en V s'avèrent discriminants vis-à-vis du comportement en CSC des matériaux testés, ils n'en demeurent pas moins longs à mettre en œuvre tant en terme de préparation que d'exécution (durée moyenne d'un essai ≈ 400h). De fait, il a été décidé de rechercher et de définir les conditions d'un essai de traction sur éprouvette lisse conventionnelle, réalisé cette fois sous air et en température, qui serait lui-même représentatif des essais conduits en autoclave. Ainsi, il a été mené des essais de traction sur éprouvettes lisses conventionnelles selon le protocole décrit § II.4.c-ii. En s'inspirant des normes et pratiques en usage pour l'alliage 718 dans le cadre d'applications

aéronautiques (disques forgés de turbomachine par exemple), les essais ont été réalisés à 650°C sous air avec une vitesse de déformation imposée de 10^{-3} s^{-1} .

Les neuf produits déjà caractérisés en milieu primaire REP ont été testés suivant le protocole décrit précédemment. Les examens MEB *post-mortem* des éprouvettes révèlent là encore des faciès de rupture « mixte » associant des zones intergranulaires à caractère fragile à des zones transgranulaires à caractère ductile (Figure 39), à l'exception toujours de la coulée C. Comme précédemment encore, un indice de sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC a été déterminé pour chacun des essais réalisés. A noter que la définition de l'indice I_{CSC} est modifiée par rapport à celle utilisée pour les essais en milieu primaire REP ; la grandeur L_0 introduite Figure 38 est cette fois égale au périmètre total de la section de l'éprouvette lisse puisque toute l'épaisseur de l'éprouvette est sollicitée en traction dans le cas d'une géométrie lisse. La valeur moyenne de l'indice I_{CSC} obtenue après 3 essais pour chaque coulée est donnée dans le Tableau 9.

	I_{CSC} moyen	Dispersion
A	49.2%	$\pm 0.5\%$
B	9.4%	$\pm 0.3\%$
C	0%	0%
D	12.6%	$\pm 0.4\%$
E	7.9%	$\pm 0.2\%$
F	8.4%	$\pm 0.2\%$
G	4.7%	$\pm 0.1\%$
H	9.8%	$\pm 0.3\%$
I	4.5%	$\pm 0.1\%$

Tableau 9 : Valeur de I_{CSC} pour chaque coulée testée sous air à 650°C ($d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Une bonne correspondance apparaît entre les résultats obtenus à l'issu d'essais de traction conventionnelle sur éprouvettes lisses testées à 650°C sous air et ceux issus d'essais de traction lente sur éprouvette en V testées à 350°C en milieu primaire, comme en atteste la Figure 40. De fait, deux procédures distinctes d'essai de traction ont désormais été définies et validées afin d'évaluer la sensibilité à la fissuration intergranulaire par CSC des différentes coulées étudiées.

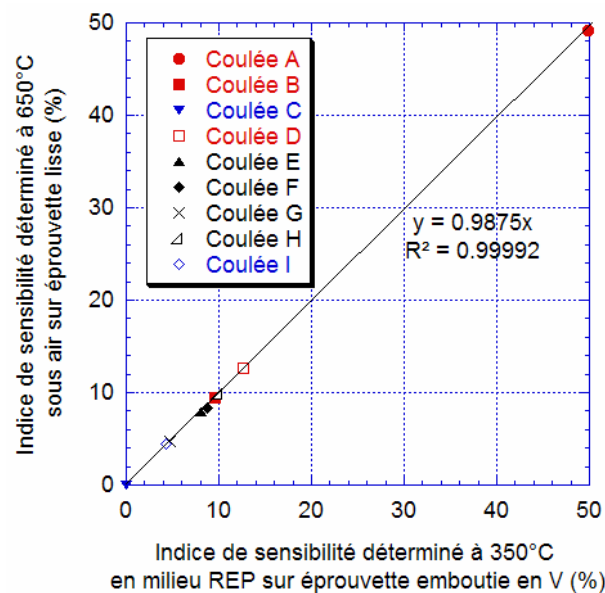


Figure 40 : Comparaison des valeurs de l'indice de sensibilité I_{CSC} de chaque coulée obtenues par les deux procédures d'essai de traction.

III.2 Conséquences de l'exposition de l'alliage dans le milieu primaire REP

Comme évoqué précédemment, le propos de ce paragraphe est de rechercher s'il existe des différences dans les conséquences des mécanismes d'oxydation/corrosion en milieu primaire REP subies par les neuf coulées à même d'être corrélées aux différents niveaux de sensibilité mis en évidence lors des essais de CSC. A cette fin, nous nous attacherons successivement à caractériser les couches d'oxydes externes ainsi que l'interface métal-oxyde par le biais des techniques microscopiques usuelles et d'analyses SIMS. Cette dernière technique nous servira également à caractériser plus en profondeur dans le métal de base les conséquences de l'exposition en milieu primaire REP ; existe-t-il des preuves de phénomènes d'oxydation intergranulaire et/ou interne ? Enfin, dans un dernier temps, l'impact de différentes séquences de pré-oxydation sur le niveau de sensibilité des différentes coulées sera étudié.

III.2.a) Caractérisation des produits de corrosion (couche externe et interface métal/oxyde)

Tous les matériaux d'étude ont été systématiquement caractérisés après chaque condition d'exposition en milieu primaire REP simulé en autoclave définie dans le Tableau 10 (3 à 5 échantillons par matériau et par conditions d'exposition). Dans la mesure où les résultats obtenus sont analogues pour les neuf coulées et dans un souci de clarté du discours, seuls les résultats relatifs à la coulée A (coulée de référence dans l'étude de Garat [Gar04]) seront présentés dans la suite.

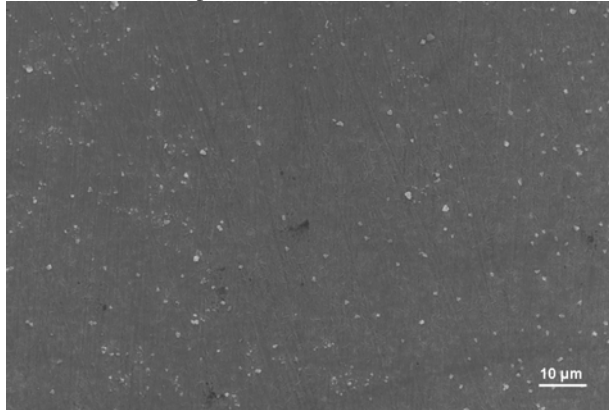
Température (°C)	320	350	350	350	360	360
Durée de l'exposition (h)	9000	50	300	1000	1000	5760

Tableau 10 : Conditions d'exposition en milieu primaire REP testées pour chaque coulée.

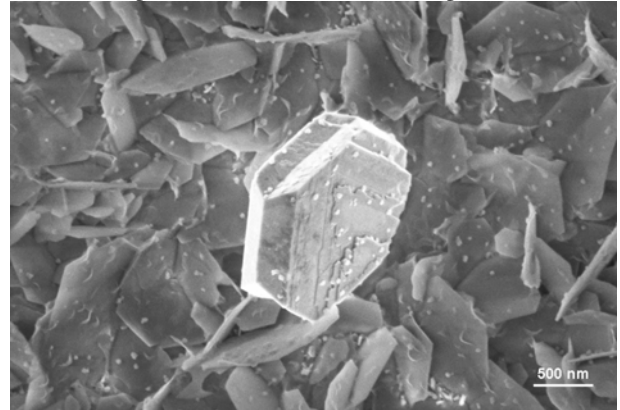
Pour une condition d'exposition donnée, la nature des oxydes formés à la surface des feuillards peut dépendre de variations locales de composition chimique du matériau, de son état de surface, de la nature des matériaux environnants ou encore des conditions d'écoulement dans l'autoclave. La température d'essai peut modifier l'épaisseur de la couche d'oxydes formée mais pas de manière sensible comme nous le verrons avec les résultats des analyses SIMS.

Après exposition en milieu REP, la morphologie des couches externes d'oxydes observées est identique à celle proposée par le modèle de Brucelle [Bru01] décrivant la formation des couches d'oxydes sur l'alliage 718 : de grosses spinelles (quelques microns de longueur) reposent sur une couche d'oxyde dense et continue (Figure 41). Les amas de grosses spinelles sont en général localisés à l'aplomb des carbures de surface. Les observations de surface réalisées en microscopie électronique à balayage sont confirmées et complétées par des observations en microscopie électronique à transmission réalisée sur section transverse, couplées à des analyses chimiques par EDX. La Figure 42 présente l'un de ces clichés et résume la structure de la couche oxydée (nature et composition chimique des oxydes, épaisseur des différentes couches mises en évidence) observée sur la coulée A après 1000h d'exposition en milieu primaire REP simulé. Là encore, l'arrangement relatif des différentes couches est conforme au modèle proposé par Brucelle [Bru01] : de grosses cristallites riches en fer (spinnelle de type NiFe_2O_4) sont enchâssés dans une couche continue d'oxydes riches en chrome (spinnelle NiCr_2O_4 et Cr_2O_3).

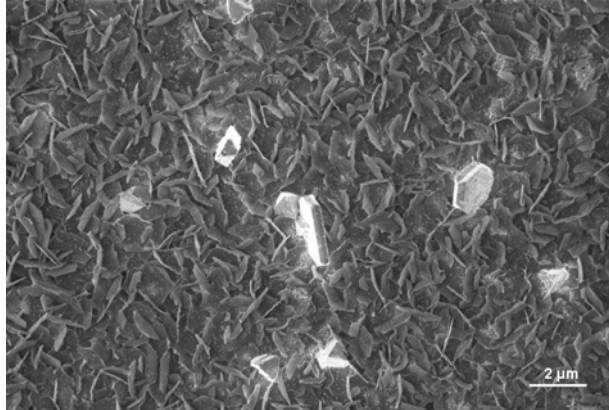
a) Aspect général de la surface du feuillard A après 1000h à 350°C en milieu primaire REP



b) Zoom sur une grosse cristallite formée à la surface du feuillard A après 1000h à 350°C en milieu primaire REP



c) Aspect général de la surface du feuillard A après 1000h à 360°C en milieu primaire REP



d) Zoom sur une grosse cristallite formée à la surface du feuillard A après 1000h à 360°C en milieu primaire REP

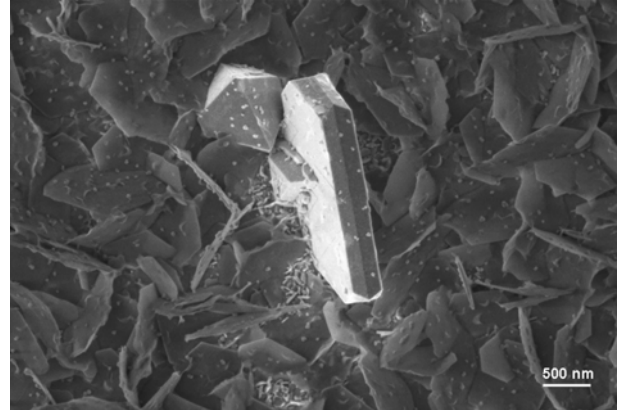


Figure 41 : Aspect général de la couche d'oxyde et zoom sur les grosses cristallites formées en surface après expositions du feuillard A en milieu primaire REP simulé pendant 1000 heures [source : J.-M. Cloué].

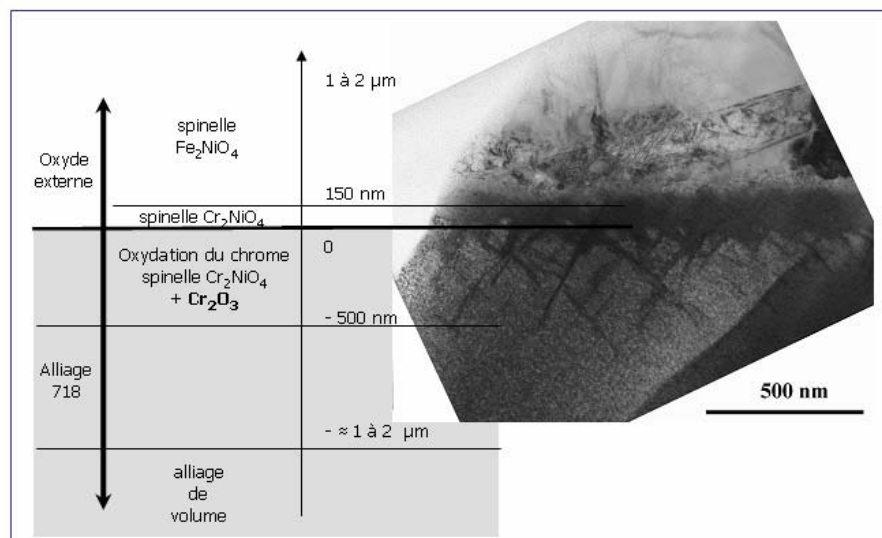


Figure 42 : Morphologies, compositions et épaisseurs des couches d'oxydes formées en surface du feuillard A après expositions en milieu primaire REP simulé pendant 1000 heures à 360°C [source : B. Viguier].

La Figure 43 présente l'allure générale des profils SIMS obtenus par la technique d'abrasion « par la face arrière » dans le cadre des analyses conduites sur l'ensemble des coupons de feuillard en alliage 718 testés. Quelles que soient les conditions d'exposition

en milieu primaire REP simulé, l'allure des profils est tout à fait similaire avec une évolution en deux temps :

- Stabilisation des différentes intensités autour d'une valeur moyenne associable à la concentration moyenne en espèce considérée dans l'alliage
- Croissance rapide de l'intensité du signal des divers oxydes analysés au fur et à mesure que la couche d'oxyde est traversée

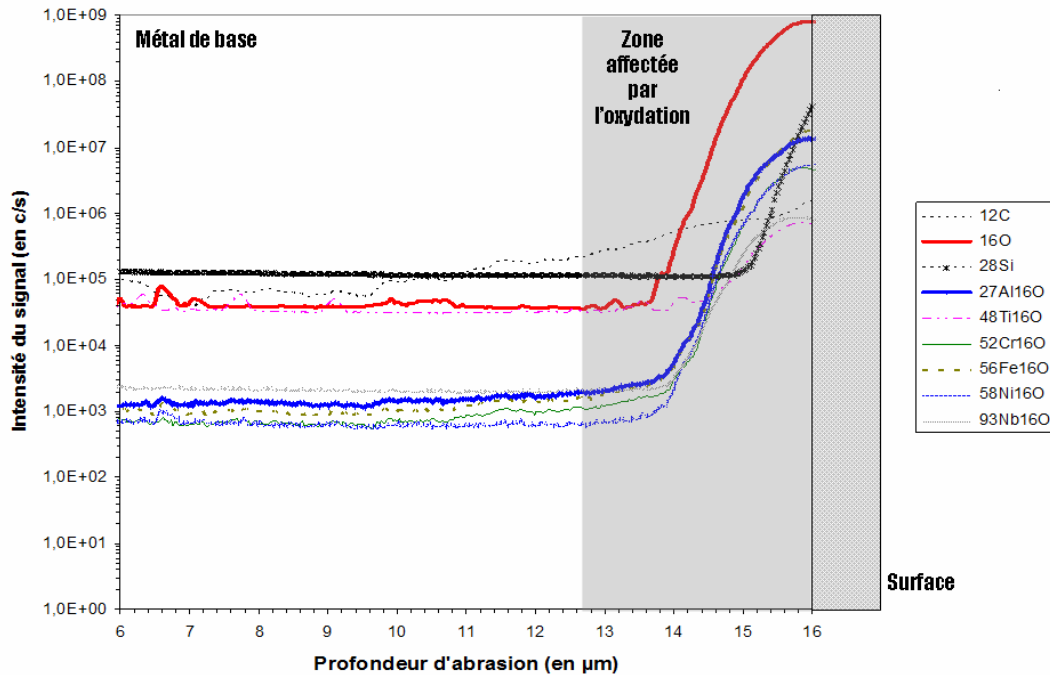


Figure 43 : Allure générale des profils d'abrasion SIMS « par la face arrière », valable pour la zone de transition alliage de base/oxydes des neuf coulées testées dans les différentes conditions d'exposition décrites dans le Tableau 10.

Ces profils ont également permis d'établir, avec une bonne reproductibilité d'un échantillon à l'autre, l'épaisseur de la couche oxydée et l'arrangement relatif des divers oxydes suivis (oxydes d'aluminium, de chrome, de fer, de nickel, de niobium, de titane). Ainsi, le suivi du signal du silicium (cf. Figure 43) permet de savoir à quel moment l'intégralité de la couche d'oxyde vient d'être traversée puisque, lors de l'analyse SIMS, les échantillons sont maintenus plaqués au porte-échantillons au moyen de ressorts et de plaquettes de silicium. Pour quantifier l'épaisseur de la couche oxydée du feuillard, il suffit donc de faire la différence entre la profondeur d'abrasion à compter de laquelle le signal du silicium augmente significativement et celle à compter de laquelle l'intensité du signal associé à l'espèce oxydée la plus profonde – relativement à la surface non polie – augmente également. Dans le cas des échantillons exposés en milieu primaire REP à $T=320^{\circ}\text{C}$, la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur l'ensemble des analyses pratiquées atteint $1.56 \pm 0.02 \mu\text{m}$. Dans le cas des échantillons exposés à $T=350^{\circ}\text{C}$ et à $T=360^{\circ}\text{C}$, quelle que soit la durée d'exposition, cette valeur moyenne vaut $1.48 \pm 0.015 \mu\text{m}$. Ces résultats nous indiquent deux faits :

- Il existe une faible différence d'épaisseur de la couche oxydée entre les échantillons exposés à $T=320^{\circ}\text{C}$ et ceux exposés à $T=350$ ou 360°C . Toutefois, les valeurs sont très proches et les durées d'exposition très différentes ! Aussi conviendrait-il de comparer ces épaisseurs non plus en fonction de la seule

température mais d'un paramètre permettant de comparer les différents couples (température, durée) d'exposition en milieu primaire REP.

- Dès 50 heures d'exposition à $T=350^{\circ}\text{C}$, un état stationnaire est atteint en terme de mécanismes d'oxydation/corrosion. Ceci traduit que l'endommagement de l'alliage sous l'action du milieu se fait selon des mécanismes très rapides, dans les tous premiers temps de la mise en contact du matériau avec l'environnement.

Abordons à présent le problème de l'ordre de « sortie » des espèces oxydées. Sous ce vocable imagé, il s'agit en fait d'établir la structure de la couche d'oxydes. Dans la mesure où les analyses s'effectuent « par la face arrière », la ou les espèces dont l'intensité du signal associé augmente en premier correspondent à celles rencontrées le plus en profondeur dans la couche d'oxyde (ou, selon un autre point de vue, le plus à proximité de l'interface alliage de base/couche oxydée). La connaissance de ces informations est capitale dans la compréhension des phénomènes et mécanismes mis en jeu lors du processus d'endommagement de l'alliage. Là encore, indifféremment de la température d'exposition et du temps de séjour en milieu primaire REP simulé, l'agencement des diverses espèces oxydées est toujours le même, à savoir, en allant du métal de base vers l'extrême surface de la couche oxydée, oxyde d'aluminium suivi quasi-simultanément par ceux de fer et de chrome, après quoi viennent successivement ceux de nickel, de niobium et enfin de titane. Cet agencement relatif des oxydes métalliques est conforme aux prédictions thermodynamiques du diagramme d'Ellingham, l'oxyde le plus à cœur correspondant au cation métallique ayant la plus forte réactivité avec l'oxygène.

A ce stade, il apparaît clairement que les différences de sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC constatées entre les neuf coulées ne sont pas dues à la nature et à l'épaisseur des couches d'oxydes se développant au contact du milieu primaire REP. Toutefois, pour conforter cette assertion, il convient de pousser plus avant les analyses en s'intéressant à l'alliage de base se trouvant juste sous la couche oxydée.

III.2.b) Effet(s) du milieu primaire sur le métal de base – Oxydation intergranulaire

Comme présenté dans le chapitre II, le SIMS est une technique permettant de réaliser à la fois des analyses en mode profilométrie et en mode imagerie, ces deux modes n'étant pas dissociés. Afin de rechercher d'éventuelles preuves expérimentales d'un endommagement intergranulaire et/ou interne (les deux sont connus dans de nombreux alliages à base de nickel, de fer et de chrome – cf. [Del07-a]), de nombreuses analyses en imagerie ont été réalisées, avec, le cas échéant, reconstruction de profils correspondant à une zone sélectionnée sur l'image considérée.

Ainsi, la réalisation d'images en mode RAE (Resistive Anode Encoder) permet de collecter des cartographies élémentaires bidimensionnelles pour l'oxygène, les oxydes métalliques ou toute autre espèce présente dans les feuillards au fur et à mesure de l'abrasion de l'échantillon. La technique d'abrasion « par la face arrière » garantit notamment une excellente sensibilité pour le signal relatif à l'oxygène. Non seulement l'oxygène compte parmi l'un des éléments les mieux détectés par cette technique (sensibilité de l'ordre du ppb) mais la réalisation des profils par la face arrière conduit à analyser en premier la zone la moins riche en oxygène (l'alliage de base) avant de pénétrer la zone la plus riche (la couche oxydée). De ce fait, le maximum de sensibilité de l'appareil est conservé.

La Figure 44 présente ainsi des cartographies élémentaires obtenues pour l'oxyde d'aluminium ($27\text{Al } 16\text{O}$) au fur et à mesure d'une analyse par la face arrière. Choix a été fait de ne faire figurer que les cartographies élémentaires de l'oxyde d'aluminium sur la base des conclusions du paragraphe précédent : l'oxyde le plus proche du métal de base est l'oxyde d'aluminium. L'échantillon schématisé à droite de la figure permet de replacer ces cartographies les unes par rapport aux autres, sans toutefois que les distance entre les plans figurés sur ledit échantillon soient à l'échelle. Le résultat majeur qu'il convient de retenir ici est que l'alliage 718 exposé en milieu primaire REP simulé dans la gamme de température [$320^{\circ}\text{C} - 360^{\circ}\text{C}$] est affecté par un phénomène d'oxydation intergranulaire sur des distances pouvant atteindre jusqu'à $4 \mu\text{m}$. En effet, au fur et à mesure de l'abrasion de l'échantillon par le faisceau ionique primaire, des hausses significatives de l'intensité du signal sont observées mais demeurent très localisées ; on peut ainsi voir se dessiner les lignes triples puis les joints de grains avant de pénétrer dans la couche d'oxyde où les teneurs en oxygène sont telles que le détecteur utilisé en imagerie finit par saturer complètement. En revanche, aucune preuve d'oxydation interne n'a pu être mise en évidence au cours des analyses effectuées.

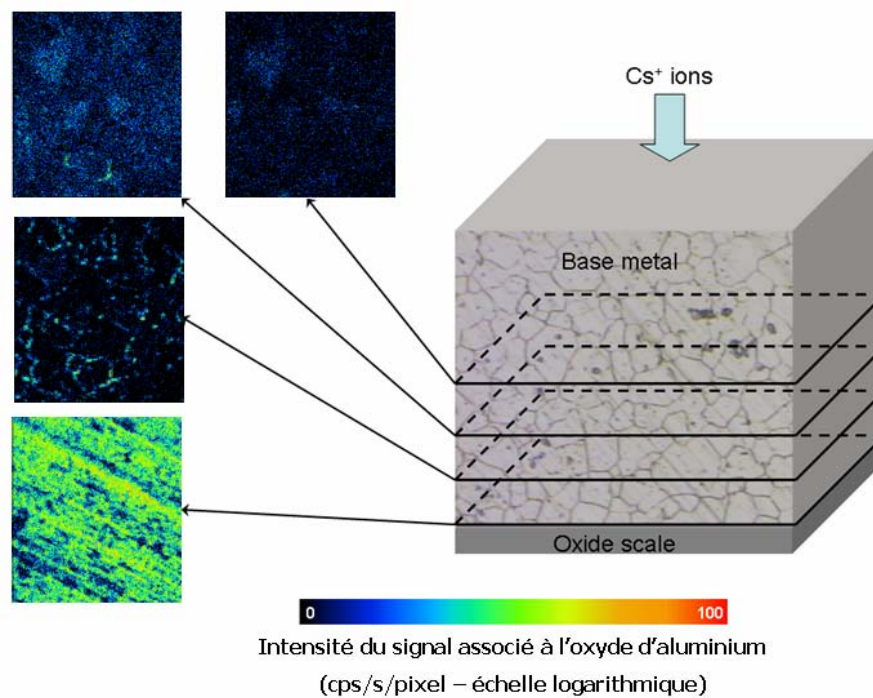


Figure 44 : Mise en évidence d'un endommagement de type « oxydation intergranulaire » de l'alliage 718 après exposition en milieu primaire REP simulé.

Afin de caractériser plus finement encore les mécanismes d'oxydation/corrosion en milieu primaire REP affectant l'alliage 718, des analyses complémentaires ont été menées afin de détecter d'éventuelles variations de composition chimique au voisinage de l'extrémité des pénétrations intergranulaires mise en évidence précédemment. Pour ce faire, nous avons eu recours à deux techniques croisées. Des analyses SIMS « par la face arrière » en mode imagerie ont été pratiquées et des clichés MEB des cratères résultant de ces analyses ont également été réalisés. Par mise en corrélation des informations fournies par les clichés MEB des cratères d'abrasion et les images obtenues lors de l'analyse SIMS, des profils peuvent être reconstruits en sachant quelle en est la localisation relativement aux éléments microstructuraux de l'alliage (grain unique, joint de grains, plusieurs grains...). Toutefois, en raison de la taille de grains très faible des feuillards, il s'est avéré très difficile d'identifier des variations de composition dans un grain et/ou au voisinage

d'un joint de grains dont les dimensions géométriques sont proches de celles de l'unité de résolution des clichés obtenus en imagerie directe.

De fait, des expositions complémentaires ont été effectuées sur des feuilards dont la taille de grains a été préalablement accrue par le biais d'un traitement thermique avant durcissement (maintien à 1060°C pendant 4 heures puis vieillissement « aéronautique » usuel). La taille de grains des feuilards est alors comprise entre 80 et 100 µm. Les coupons sont ensuite exposés en milieu primaire REP simulé à 360°C pendant 1000 heures.

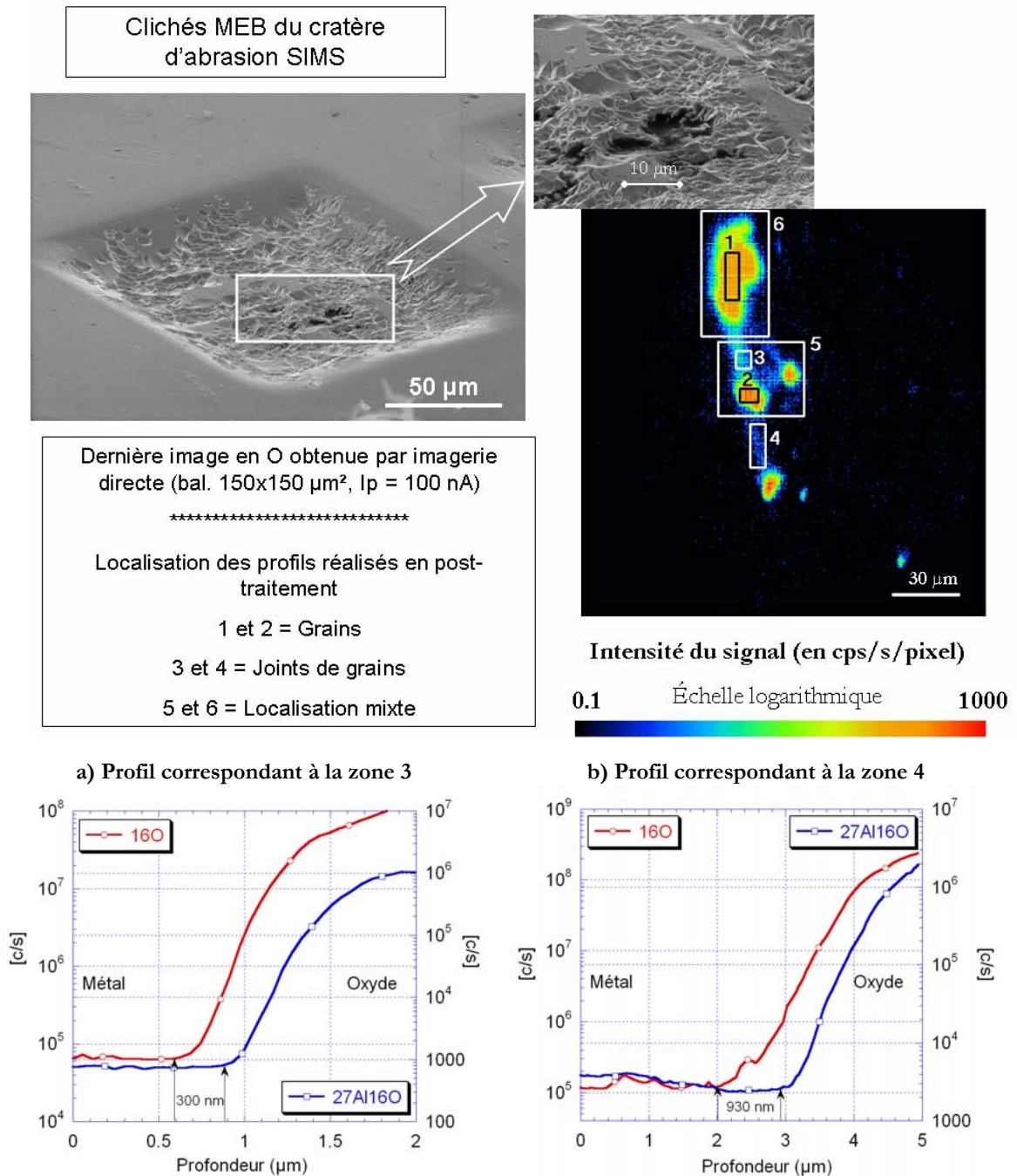


Figure 45 : Mise en évidence d'oxygène dissous dans le métal de base en amont des pénétrations intergranulaires d'oxydes après exposition en milieu primaire REP simulé.

Les résultats des analyses SIMS pratiquées sur ces coupons de feuillards « modifiés » à gros grains (Figure 45) ont non seulement permis de valider le protocole proposé mais aussi mis en évidence la présence d'oxygène dissous dans le métal, en amont des pénétrations intergranulaires d'oxydes. Cet oxygène dissous n'est associé à aucun cation métallique oxydé ni à d'éventuelles formes oxydées d'éléments très réactifs avec l'oxygène mais présents en très faibles teneurs (Si ou Mg par exemple). Ne sont présentés sur la Figure 45 que les deux profils relatifs à l'oxygène et à l'oxyde d'aluminium, étant entendu que le soin a été pris de vérifier que toutes les observations précédemment réalisées étaient égales par ailleurs. Les profils obtenus attestent de la présence d'oxygène au voisinage des joints de grains sur des profondeurs variant de 200 nm à 1 µm pour un même échantillon. En effet, les profils 1 et 2 réalisés en post-traitement illustrent de manière beaucoup moins nette cette existence d'oxygène dissous. La Figure 46 donne quant à elle les profils en oxygène et oxyde d'aluminium après sélection de l'ensemble de l'image SIMS. En moyenne, la présence d'oxygène dissous est avérée 350 nm sous la couche oxydée (oxydes externes + pénétrations intergranulaires d'oxydes).

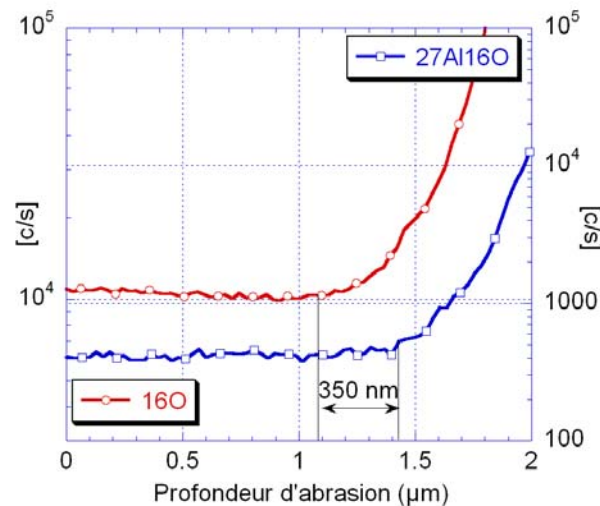


Figure 46 : Profils en oxygène et en oxyde d'aluminium obtenus en post-traitement en sélectionnant l'intégralité de l'image SIMS présentée Figure 45.

III.2.c) Conséquence(s) d'une pré-oxydation sur le comportement en CSC de l'alliage 718

Il a été établi au paragraphe précédent qu'une exposition en milieu primaire REP simulé conduit à une oxydation intergranulaire de l'alliage 718 sur des distances pouvant atteindre 4 µm. Un tel phénomène est déjà connu pour l'alliage 718 dans d'autres conditions oxydantes, notamment à 1000°C sous air [Bru01] [Gar04] mais avec des distances affectées nettement plus importantes, comprises entre 10 et 15 µm [Gar05]. Disposant de ces informations, le but est à présent d'essayer de déconvoluer, partiellement du moins, la contribution de l'environnement de celle de la mécanique à l'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718. Pour ce faire, trois des neufs coulées déjà caractérisées (A, B et C choisies afin de couvrir l'ensemble de la gamme de valeurs de I_{CSC} telles que présentées dans les Tableaux 8 et 9) ont été à nouveau testées tant à 650°C sous air qu'à 350°C en milieu primaire REP simulé après avoir subi préalablement une pré-oxydation selon deux conditions :

- **Condition 1** : pré-oxydation de l'éprouvette non contrainte en milieu primaire REP simulé à 350°C pendant 336 heures
- **Condition 2** : pré-oxydation de l'éprouvette non contrainte sous air labo à 1000°C pendant 15 minutes

Les résultats de ces essais sont donnés dans le Tableau 11, les essais à 650°C ayant été là encore répétés trois fois (dispersion $\leq \pm 0.03\%$) à l'inverse des essais à 350°C réalisés une fois. Un constat s'impose : une pré-oxydation en milieu primaire REP simulé (Condition 1) ne modifie pas la sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC des coulées testées par rapport à l'état de réception vieilli. En revanche, une pré-oxydation sous air à haute température induit une augmentation des valeurs de I_{CSC} pour les deux types d'essais, exception faite de la coulée C initialement insensible qui le demeure. Ce dernier élément sera discuté ultérieurement dans le chapitre V.

	Pas de pré-oxydation		Pré-oxydation Condition 1		Pré-oxydation Condition 2	
	I_{CSC} (350°C – REP – V)	I_{CSC} (650°C – air – lisse)	I_{CSC} (350°C – REP – V)	I_{CSC} (650°C – air – lisse)	I_{CSC} (350°C – REP – V)	I_{CSC} (650°C – air – lisse)
A	49.8%	49.2%	50.1%	48.9%	53.7%	55.2%
B	9.65%	9.4%	9.3%	9.5	11.4%	12.3%
C	0%	0%	0%	0%	0%	0%

Tableau 11 : Valeurs de I_{CSC} pour chaque coulée testée en milieu primaire REP à 350°C et sous air à 650°C après un traitement thermique de pré-oxydation – Condition 1 = milieu primaire REP simulé, 350°C, 336 heures ; Condition 2 = air labo, 1000°C, 15 minutes.

III.3 Influence de la microstructure sur la résistance de l'alliage à l'amorçage de défauts de CSC – Cas de la phase δ

Il vient d'être montré que la coulée C, unique coulée d'étude présentant de la phase δ dans son état de réception, n'a pour l'heure jamais présenté de rupture intergranulaire fragile, même après traitement de pré-oxydation sous air à 1000°C qui a induit une augmentation apparente de la sensibilité des coulées A et B à l'amorçage de défauts de CSC. Cet état de fait semble aller à l'encontre de ce qui est communément admis sur la nocivité de cette phase δ sur le comportement en CSC de l'alliage 718. Afin de clarifier ce point, une étude spécifique a été menée sur les coulées A (la plus sensible, déjà caractérisée par ailleurs [Gar04]) et C.

Avant toute chose, l'attention du lecteur est portée sur une distinction qu'il est important de faire afin de traiter ce sujet. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la phase δ peut précipiter en plus ou moins grandes quantités, avec des morphologies et distributions variables, fonctions notamment de la température à laquelle elle se forme. Il convient ici de distinguer la phase δ formée au cours de traitements thermiques d'hypertrempe dans la gamme de températures [900°C – 1000°C] de celle formée à plus basse température (autour de 750°C) lors des traitements thermiques de vieillissement. Elles seront notées respectivement δ_{HT} et δ_{BT} dans toute la suite du document.

Après une étude bibliographique consacrée aux effets de la phase δ tant sur le comportement en amorçage qu'en propagation de défauts de CSC dans l'alliage 718 seront présentés successivement les traitements thermiques mis en oeuvre et les résultats des essais de CSC réalisés afin de statuer sur le rôle que peut jouer la phase δ sur l'amorçage de défauts de CSC.

III.3.a) Revue bibliographique

III.3.a-i) Phase δ et amorçage

Très peu d'études ont été consacrées aux mécanismes de fissuration par CSC de l'alliage 718, et ce, pour deux raisons :

- l'excellente réputation de cet alliage vis-à-vis de l'amorçage de défauts dans le milieu primaire REP (retour d'expérience positif)
- l'absence d'essai de CSC dédié à même d'étudier cette bonne tenue à l'amorçage de défauts jusqu'à récemment [Gar04] [Del07-c] [Del07-d]

Une compilation de l'ensemble des données disponibles sur le comportement de l'alliage 718 en milieu primaire REP tend à montrer que celui-ci, lorsqu'il est traité de manière à y précipiter δ_{HT} ne fissure pas avant une exposition de 45000 heures à 350°C [Are06]. En outre, il apparaît assez clairement que le traitement d'hypertrempe n'a que peu voire pas d'effet sur la tenue de l'alliage ; aucune différence de comportement n'est en effet observée entre des échantillons respectivement recuits à 982°C (dans le domaine de précipitation de δ_{HT}) et 1038°C (température supérieure au *solvus* de la phase). Le Tableau 12 résume l'ensemble des données disponibles [Clo05].

Hypertrempe	Vieillissement	$\varepsilon = 1,5\%$		$\varepsilon = 6,5\%$	
		Fissuré	Non fissuré	Fissuré	Non fissuré
Brut de laminage à chaud	718°C/8h + 621°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	871°C/8h + 760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	6756	-
1038°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	6756	-
1038°C/1h	650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	760°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	718°C/8h + 621°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	871°C/8h + 760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	718°C/8h + 621°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h+982°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	6756	-
982°C/1h	718°C/8h + 621°C/8h	-	6756	-	6756
1038°C/1h+982°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	3028	-
1038°C/1h+982°C/1h	760°C/8h + 650°C/8h	-	6756	3028	-
1038°C/1h	760°C/8h	-	6756	3028	-

Tous ces essais ont été réalisés en milieu primaire REP simulé à 343°C.

Le nombre donné pour chaque couple (hypertrempe/vieillissement) correspond à la durée de l'essai. $\varepsilon = 1,5\%$ correspond à une contrainte d'environ 1115 MPa et $\varepsilon = 6,5\%$ correspond à une contrainte d'environ 1200 MPa

Tableau 12 : Données disponibles sur les effets de la phase δ sur le comportement en amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718 [Clo05].

Il est ainsi montré que les échantillons vieillis selon le cycle aéronautique conventionnel (718/8h + 621/8h) ne fissurent jamais, à l'inverse de ceux vieillis à plus haute température. La résistance à la fissuration intergranulaire fragile par CSC de l'alliage 718 en milieu primaire REP semble donc davantage dépendre de la précipitation de la phase δ_{BT} au cours du traitement de vieillissement. Une fissuration des échantillons testés en milieu primaire REP simulé n'est observée que pour ceux ayant subi un traitement de vieillissement à des températures supérieures ou égales à 760°C.

Concernant à présent le comportement de l'alliage 718 en milieu primaire sous irradiation, l'étude de Garzaroli *et al.* [Gar85] [Gar87] montre clairement (Figure 47) que la résistance vis-à-vis du phénomène de CSC de l'alliage 718 est excellente lorsque celui-ci est vieilli selon le standard aéronautique alors qu'elle se dégrade lorsque l'alliage est survieilli (*i.e.* formation de phase δ_{BT} au cours du traitement de vieillissement). En outre, un traitement d'hypertrempe réalisé à 950°C (soit au centre du domaine de précipitation de la phase δ_{HT}) n'induit pas de fissuration de l'alliage sous flux neutronique, même pour des niveaux de déformation supérieurs à 1%.

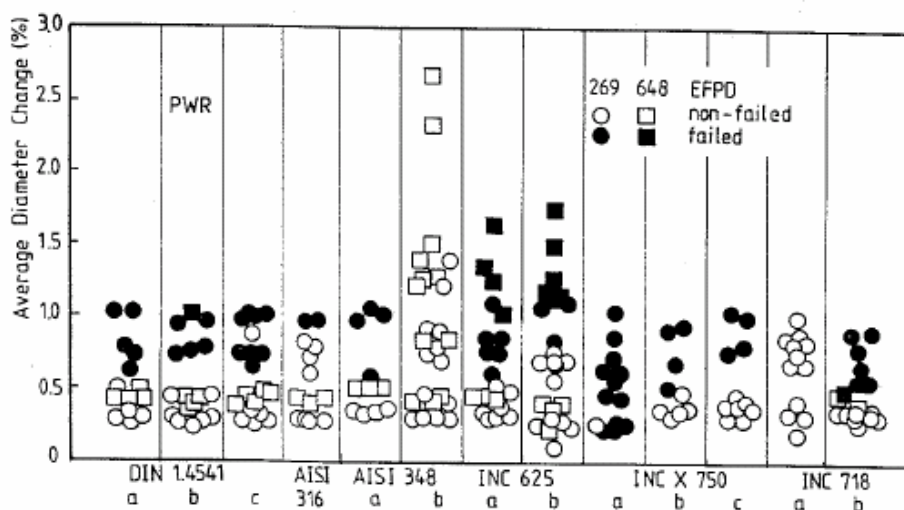


Figure 47 : Déformation à rupture de différents alliages exposés en milieu primaire REP. L'alliage 718 traité dans les conditions a (950°C/1h + vieillissement aéronautique conventionnel) présente une meilleure tenue à la fissuration que celui traité dans les conditions b (1065°C/0.5h + 760°C/10h + 650°C/20h) [Gar87].

III.3.a-ii) Phase δ et propagation

L'effet de la phase delta, qu'il s'agisse de phase δ_{HT} ou δ_{BT} , sur la propagation de défaut dans l'alliage 718 testé en milieu primaire REP a été essentiellement étudié par Sheth *et al.* [She93]. A traitement thermique de vieillissement donné, ces travaux montrent que les vitesses de propagation de défauts enregistrées dans des échantillons hypertrempés à 1093°C/1h (*i.e.* dans le domaine de remise en solution de la phase delta) sont les mêmes que pour des échantillons hypertrempés à 996°C (*i.e.* dans le domaine de précipitation de phase δ_{HT}).

III.3.b) Effet(s) de la phase δ formée à haute température (δ_{HT})

Afin d'étudier le ou les effets de la phase δ_{HT} sur l'amorçage de défauts de CSC, une série de traitements thermiques d'hypertrempe dans la gamme de température [940°C – 990°C] a été appliquée à des éprouvettes prélevées dans les coulées A et C avant traitement thermique de vieillissement selon le standard aéronautique. Ces traitements thermiques ont été réalisés sous atmosphère réductrice afin d'empêcher tout endommagement des matériaux par mise en contact avec de l'oxygène à haute température. De fait, les évolutions d'indice de sensibilité I_{CSC} éventuellement mises en évidence par la suite ne seraient attribuables qu'à la seule phase δ_{HT} , toutes conditions égales par ailleurs. L'ensemble des traitements d'hypertrempe testés est présenté dans le Tableau 13.

Pour chaque état métallurgique, les propriétés mécaniques de la coulée considérée ont été déterminée sous air labo à température ambiante selon le protocole décrit au chapitre II (cf. § II.4.c-i). Les valeurs de contrainte et d'allongement à rupture données dans le Tableau 13 sont des valeurs moyennes obtenues sur dix essais. La valeur de l'indice de sensibilité à la CSC, I_{CSC} , a quant à elle été déterminée sur la base de deux essais de CSC réalisés en milieu primaire REP simulé à 350°C sur éprouvette emboutie en V et de trois essais sous air à 650°C sur éprouvette lisse conventionnelle.

Intéressons nous maintenant aux résultats de ces essais. Un premier constat s'impose : quel que soit le traitement de précipitation de δ_{HT} appliqué, la coulée A présente systématiquement des zones de rupture intergranulaire fragile à l'inverse de la coulée C qui conserve un mode de rupture purement transgranulaire ductile. En outre, la valeur de I_{CSC} demeure quasi-constante pour les différents traitements d'hypertrempe étudiés. A ce stade, il convient de mettre en relation les valeurs de I_{CSC} avec celles des propriétés mécaniques (R_m et A) et de la fraction volumique précipitée de phase δ (déterminée selon la méthode décrite dans [Bea04]. Pour les deux coulées, lorsque la température du traitement d'hypertrempe augmente, une réduction des propriétés mécaniques est observée ; elle est plus de deux fois plus importante pour la coulée A (-153 MPa sur la valeur de la contrainte à rupture) que pour la coulée C (-69 MPa sur la valeur de la contrainte à rupture) pour un traitement à 990°C pendant 96 heures. Enfin, la quantité de phase δ_{HT} précipitée est d'autant plus faible que la température du traitement d'hypertrempe augmente (ceci est conforme à la bibliographie – cf. [Cos03]). A température de traitement donnée, le temps ne modifie pas les propriétés des matériaux, indiquant par la même que la saturation a été atteinte pour 48 et 96 heures.

Traitement thermique appliqué	Coulée	Propriétés mécaniques déterminées à température ambiante ($d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)		I_{CSC}	$f_v (\delta_{HT})$
		R_m (MPa)	A (%)		
Etat de référence	A	1584	20.7	49.8%	0%
Etat de référence	C	1367	19.2	0%	1.7%
960°C/48h + VAS, FC	A	1535	20.2	49.5%	5.4%
960°C/48h + VAS, FC	C	1377	18.8	0%	5.5%
980°C/48h + VAS, FC	A	1504	20.2	50.2%	3.7%
980°C/48h + VAS, FC	C	1347	19.1	0%	3.5%
990°C/48h + VAS, FC	A	1527	20.4	48.8%	2.1%
990°C/48h + VAS, FC	C	1348	18.7	0%	1.9%
940°C/96h + VAS, FC	A	1491	20.1	49.1%	7.1%
940°C/96h + VAS, FC	C	1336	18.9	0%	6.9%
960°C/96h + VAS, FC	A	1449	21.9	50.7%	5.4%
960°C/96h + VAS, FC	C	1321	19.3	0%	5.3%
980°C/96h + VAS, FC	A	1464	19.9	48.5%	4%
980°C/96h + VAS, FC	C	1302	19.5	0%	3.7%
990°C/96h + VAS, FC	A	1431	18.9	49.1%	1.9%
990°C/96h + VAS, FC	C	1298	19.4	0%	1.8%

VAS = vieillissement « aéronautique » standard, FC = refroidissement four coupé

R_m = contrainte à rupture, A = allongement total

Les valeurs de I_{CSC} déterminées pour chaque traitement thermique sont les moyennes sur 5 essais. Dans tous les cas, la dispersion des résultats est $\leq 1\%$.

Tableau 13 : Propriétés mécaniques et indice de sensibilité à la CSC des coulées A et C après les différents traitements thermiques de précipitation de δ_{HT} mis en œuvre.

III.3.c) Effet(s) de la phase δ formée à basse température (δ_{BT})

Afin d'étudier cette fois le ou les effets de la phase δ_{BT} sur l'amorçage de défauts de CSC, une série de traitements thermiques de vieillissement dans la gamme de température [740°C – 780°C] a été appliquée à des éprouvettes prélevées dans les coulées A et C en lieu et place du traitement thermique de vieillissement aéronautique. Ces traitements thermiques ont été réalisés là encore sous atmosphère réductrice. L'ensemble des traitements testés est présenté dans le Tableau 14.

Traitement thermique appliqué	Coulée	Propriétés mécaniques déterminées à température ambiante ($de/dt = 10^{-3} s^{-1}$)		I _{SCC}	f _v (δ_{BT})
		R _m (MPa)	A (%)		
Etat de référence	A	1584	20.7	49.8%	0%
Etat de référence	C	1367	19.3	0%	1.7%
740°C/8h + 620°C/8h, FC	A	1443	16.5	52.5%	2.1%
740°C/8h + 620°C/8h, FC	C	1297	16.9	0%	12.5%
760°C/8h + 620°C/8h, FC	A	1435	14.9	53.6%	2.3%
760°C/8h + 620°C/8h, FC	C	1296	16.7	0%	13.8%
780°C/8h + 620°C/8h, FC	A	1288	16.4	55.3%	2.8%
780°C/8h + 620°C/8h, FC	C	1145	15.1	0%	14.6%
780°C/16h + 620°C/8h, FC	A	1351	15.6	50.3%	3.4%
780°C/16h + 620°C/8h, FC	C	1335	18.2	0%	15.9%
780°C/32h + 620°C/8h, FC	A	1328	20.3	26.3%	4.9%
780°C/32h + 620°C/8h, FC	C	1235	19.6	0%	17.1%

VAS = vieillissement « aéronautique » standard, FC = refroidissement four coupé

R_m = contrainte à rupture, A = allongement total

Les valeurs de I_{SCC} déterminées pour chaque traitement thermique sont les moyennes sur 5 essais. Dans tous les cas, la dispersion des résultats est $\leq 1\%$.

Tableau 14 : Propriétés mécaniques et indice de sensibilité à la CSC des coulées A et C après les différents traitements thermiques de précipitation de δ_{BT} mis en œuvre.

Pour chaque état métallurgique, les propriétés mécaniques et la valeur de I_{CSC} de la coulée considérée ont été déterminées selon des protocoles analogues à ceux mis en œuvre pour l'étude de δ_{HT} .

La Figure 48 illustre l'état de précipitation en phase δ_{BT} dans les coulées A et C après différents traitements thermiques de survie à 780°C. Les clichés c) et d) montrent bien que, à conditions de traitement thermique analogues, la quantité de phase δ_{BT} précipitée dans la coulée C est nettement plus importante que dans la coulée A. Cette observation est confirmée par les résultats fournis dans le Tableau 14 : la fraction volumique précipitée de phase δ_{BT} dans la coulée C est de 3 à 7 fois plus grandes que celle de la coulée A, à traitement de vieillissement identique. Enfin, l'abattement de propriétés mécaniques constaté est approximativement égal au double de celui induit par les traitements de précipitation de δ_{HT} .

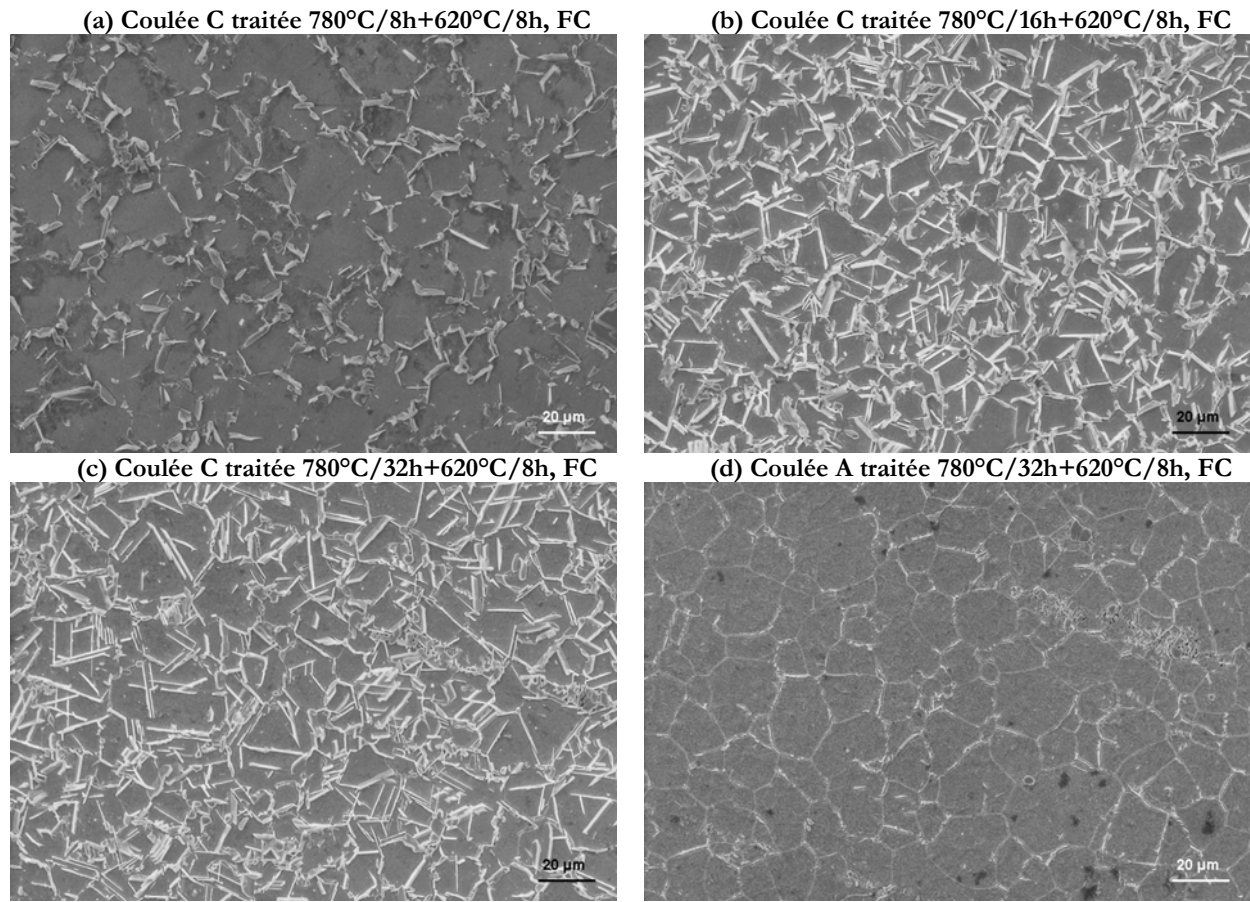


Figure 48 : Observations MEB de la microstructure de la coulée C après des traitements de précipitation de δ_{BT} à 780°C pendant (a) 8 heures, (b) 16 heures et (c) 32 heures. Comparaison de la microstructure des coulées A (d) et C (c) après le même traitement thermique de précipitation de δ_{BT} (780°C/32h + 620°C/8h, FC).

III.4 Synthèse

En premier lieu, dans le cadre d'une étude visant à caractériser les mécanismes d'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718, il convenait de disposer d'un protocole d'essai dédié à cette problématique. Les travaux de thèse de Garat [Gar04] avaient conduit à la proposition d'un essai de traction lente ($d\epsilon/dt = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) en milieu primaire REP simulé à 350°C sur éprouvette emboutie en V. La sélectivité d'un tel essai vis-à-vis de la résistance d'un matériau à la fissuration intergranulaire fragile a été clairement établie à l'aide des neuf coulées d'alliage 718 caractérisées : indépendamment de leur origine (élaborateur et/ou transformateur), celles-ci correspondent à un même produit (feuillards de 270 μm d'épaisseur élaborés selon des gammes analogues) et présentent pourtant des niveaux de sensibilité très différents (I_{CSC} compris entre 0 et 50%). Qui plus est, un deuxième protocole d'essai de traction (sous air labo à 650°C sur éprouvette lisse conventionnelle – $d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) présentant le même caractère discriminant et conduisant à la détermination de valeurs identiques de I_{CSC} a été défini et validé. Ces acquis expérimentaux ont permis d'atteindre, partiellement du moins, l'un des objectifs assignés à la présente étude.

Concernant à présent les effets d'environnement sur la sensibilité de l'alliage 718 à l'amorçage de défauts de CSC, il a été établi que, pour différente que soit leur résistance intrinsèque à ce mode d'endommagement, les neuf coulées étudiées développaient des couches

oxydées de nature, compositions et dimensions analogues pour une large gamme de durées d'exposition en milieu primaire REP simulé réalisée dans l'intervalle de températures [320°C – 360°C]. Par ailleurs, les analyses SIMS ont permis de mettre en évidence un processus d'oxydation intergranulaire sur des profondeurs pouvant atteindre 4 μm , accompagné par la présence d'oxygène dissous en amont de ces pénétrations intergranulaires d'oxyde sur des distances de quelques centaines de nanomètres à 1 μm . Enfin, grâce à des traitements de pré-oxydation pratiqués tant en milieu primaire REP simulé à 350°C que sous air à 1000°C, il a été également établi que l'existence du seul dommage induit par l'environnement avant l'essai de CSC ne modifiait pas significativement les valeurs de I_{CSC} déterminées pour les neufs coulées dans leur état de référence.

Les facteurs environnementaux n'ayant pas permis de rendre compte des différences de comportement constatées entre les neufs coulées, nous nous sommes finalement intéressés aux paramètres microstructuraux de l'alliage 718 auxquels elles auraient pu être imputées. Parmi eux, à la lumière de ce qui est couramment admis dans la bibliographie, phase δ et carbures sont de bons candidats. Garat [Gar04] a montré que les carbures constituent certes des zones de concentration de contrainte qui facilitent l'ouverture des joints de grains sous-jacents mais ne représentent pas à eux seuls des défauts suffisants pour induire de la fissuration intergranulaire fragile en milieu primaire REP. En conséquence et dans la mesure où un essai d'amorçage en milieu primaire REP simulé a été validé, une caractérisation systématique des coulées les plus extrêmes en terme d'indice de sensibilité (coulée A – $I_{\text{CSC}} \approx 50\%$ / coulée C – $I_{\text{CSC}} = 0\%$) a été pratiquée après application de traitements thermiques dédiés de précipitation de la phase δ . Le résultat est clair : les niveaux de sensibilité de chaque coulée ne sont pas modifiés par la précipitation en quantité plus ou moins importante de la phase δ , quelles que soient sa morphologie et sa localisation.

CHAPITRE IV :

EFFETS DE LA SOLLICITATION MECANIQUE SUR LA RESISTANCE DE L'ALLIAGE 718 EN CORROSION SOUS CONTRAINTE

Sommaire

IV.1 Comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V

IV.1.a) Rappels sur l'approche analytique proposée par Garat [Gar04]

IV.1.b) Modélisation par éléments finis de l'essai de traction sur éprouvette en V

IV.1.c) Validation de l'approche analytique et du modèle EF : Essais de traction sur éprouvette en V équipée de jauges de déformation

IV.1.c-i) Nature des essais mécaniques réalisés

IV.1.c-ii) Comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V

IV.1.c-iii) Pertinence de cette géométrie en relation avec des problématiques de CSC

IV.1.d) Etude des effets de vitesse en milieu primaire REP simulé

IV.1.d-i) Adaptation de la géométrie « en V » pour des essais à vitesse de déformation locale imposée inférieure à $10^{-8} s^{-1}$

IV.1.d-ii) Construction de cartes $I_{CSC} = f(d\varepsilon/dt)$ en milieu primaire REP simulé

IV.2 Influence de la température et de la vitesse de déformation sur la fissuration intergranulaire fragile de l'alliage 718 – Effet Portevin – Le Châtelier

IV.2.a) Effets des conditions d'oxydation sur le comportement mécanique de l'alliage 718 – Etat de l'art

IV.2.b) Interactions entre le mode rupture de l'alliage 718 et les instabilités plastique de type Portevin – Le Châtelier – Effet(s) de la teneur en espèces interstitielles

IV.3 Synthèse

Au titre des objectifs de la présente étude, il convenait d'explorer les effets de vitesse de sollicitation, en relation notamment avec le phénomène Portevin – Le Châtelier, sur la base des résultats des travaux de thèse de Garat [Gar04]. Ainsi devaient être explorés de manière plus approfondie la sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC de différents produits en alliage 718 testés en milieu primaire REP simulé ou sous air avec différentes vitesses de déformation.

Dans un premier temps, ce chapitre a pour but de justifier de la pertinence de la géométrie d'éprouvette dite « en V » en relation avec une problématique de type CSC. S'appuyant sur le modèle analytique existant [Gar04], une modélisation par éléments finis (EF) a été proposée et validée grâce à des essais de traction réalisés sur des éprouvettes embouties en V équipées de jauges de déformation. Ceci étant fait, il a été possible de construire pour plusieurs coulées étudiées des cartes de type $I_{CSC} = f(d\varepsilon/dt)$ en milieu primaire REP simulé.

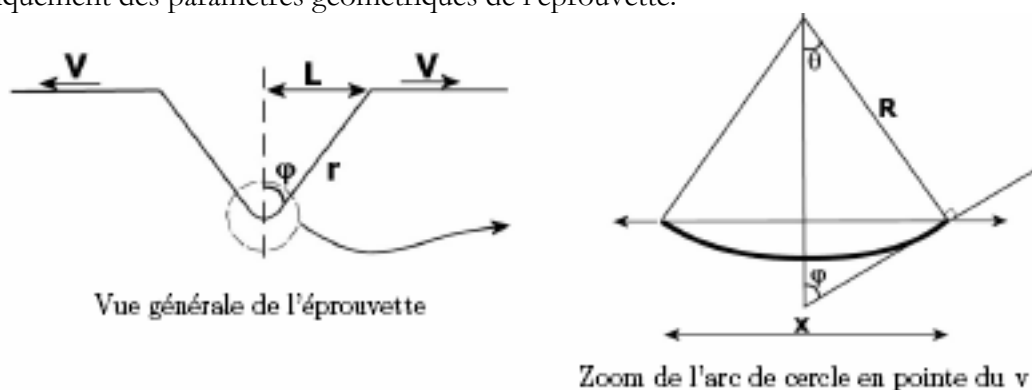
Dans un second temps, ce chapitre propose une étude de la sensibilité de la fissuration intergranulaire fragile de l'alliage 718 en température sous air à la vitesse de déformation, en relation avec l'occurrence du phénomène Portevin – Le Châtelier. Ont été ainsi construites des pseudo-cartes d'endommagement pour différentes coulées, sur la base là encore des résultats des travaux de thèse de Garat [Gar04].

IV.1 Comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V

Pour de plus amples informations sur cette partie, le lecteur pourra se reporter à la référence [Del07-d].

IV.1.a) Rappels sur l'approche analytique proposée par Garat [Gar04]

Grâce à une approche analytique de type Résistance Des Matériaux, Garat a montré que la vitesse de déformation en pointe de V est directement proportionnelle à la vitesse de déplacement de la traverse imposée lors de l'essai de traction (Figure 49). Ce calcul reste vrai tant que la zone mise en forme n'a pas été totalement redressée et repose sur la seule hypothèse que les bras du « V » demeurent rigides au cours de l'essai. Le coefficient de proportionnalité liant vitesse de déformation et vitesse de traction dépend uniquement des paramètres géométriques de l'éprouvette.



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K \cdot \frac{dL}{dt}$$

K étant une constante géométrique dépendant de la géométrie du « V » et de l'épaisseur de l'éprouvette.

Figure 49 : Géométrie de l'éprouvette emboutie en V et modèle analytique associé.

IV.1.b) Modélisation par éléments finis de l'essai de traction sur éprouvette en V

Une modélisation par éléments finis de l'éprouvette emboutie en V a été développée afin de déterminer quelles étaient les valeurs et les distributions des champs tensoriels de contrainte et de déformation en son sein. Le code de calcul Cast3M [Cas] a été utilisé, avec un maillage bidimensionnel de l'éprouvette au moyen d'éléments quadratiques à 8 noeuds. Le modèle suppose ainsi que la largeur de l'éprouvette simulée est égale à la valeur unitaire de longueur du maillage ; en outre, en raison de la faible largeur des éprouvettes utilisées (par rapport à leur longueur totale), la simulation est calculée sur la base de l'hypothèse des déformations planes. Compte-tenu des symétries du problème, seule une moitié de l'éprouvette a été simulée. Enfin, un comportement mécanique élastoplastique isotrope a été choisi pour représenter la loi d'écoulement du matériau. Ce choix se justifie par le fait que, dans le code de calcul utilisé, un tel comportement mécanique avec un durcissement non linéaire permet de décrire au plus près la courbe déformations-contraintes vraies. Les propriétés mécaniques de la coulée de feuillard en alliage 718 utilisée (notée coulée J dans la suite) telles que déterminées à la température ambiante sont données dans le Tableau 15. Il s'agit là de valeurs moyennes obtenues après 20 essais de traction ; les dispersions sont identiques à celles des neuf autres coulées (cf. § II.2).

E (GPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Coefficient de Poisson
200	1396	1472	16.9	0.295

Tableau 15 : Propriétés mécaniques de la coulée J à la température ambiante.

IV.1.c) Validation de l'approche analytique et du modèle EF : Essais de traction sur éprouvette en V équipée de jauges de déformation

IV.1.c-i) Nature des essais mécaniques réalisés

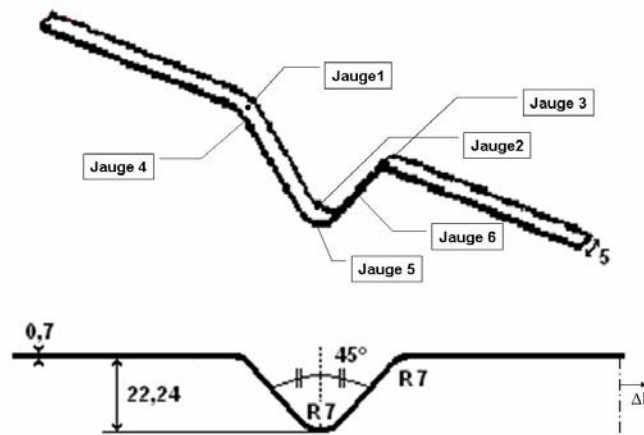


Figure 50 : Géométrie des éprouvettes de traction embouties en V utilisées et localisation des jauges de déformation. Toutes les dimensions sont données en mm.

Deux types d'essais mécaniques ont été réalisés sous air à température ambiante :

- Dans le premier cas, le déplacement relatif des bras de levier du « V » a été suivi par extensométrie laser (selon le principe explicité § II.4.C-ii). L'essai a été réalisé avec une vitesse de déplacement imposée dL/dt de 1 mm par minute.
- Dans le second cas, les déformations locales instantanées dans les épaulements et en pointe de V ont été mesurées au moyen de jauges uniaxiales de déformation Vishay™ EA-06-062AP-120 (gamme de déformation : $\pm 3\%$, zone utile : 0.62 mm). La position des jauges de déformation sur l'éprouvette est donnée sur la Figure 50. Deux essais de traction à vitesse de déplacement imposée ont été pratiqués, l'un à la vitesse de 1 mm par minute et le second à la vitesse de 2 mm par minute.

	Al	B	C	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb+Ta	P	Si	Ti
J	0.59	0.003	0.04	18.41	0.02	0.02	Bal.	0.07	3.03	53.16	5.06	0.01	0.07	1

Tableau 16 : Composition chimique de la coulée J.

Pour des raisons pratiques d'instrumentation du « V » avec des jauges de déformation, l'ensemble de ces essais a été pratiqué sur des éprouvettes de traction issues d'un feuillard en alliage 718 d'épaisseur 0,7 mm dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 16 (coulée J). A noter également que, en dépit des modifications apportées aux grandeurs géométriques caractéristiques du « V », le facteur de proportionnalité liant la vitesse de déformation locale en pointe de V à la vitesse de déplacement demeure égal à celui correspondant à la géométrie des éprouvettes embouties en V utilisées pour les essais de CSC en milieu primaire REP simulé.

IV.1.c-ii) Comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V

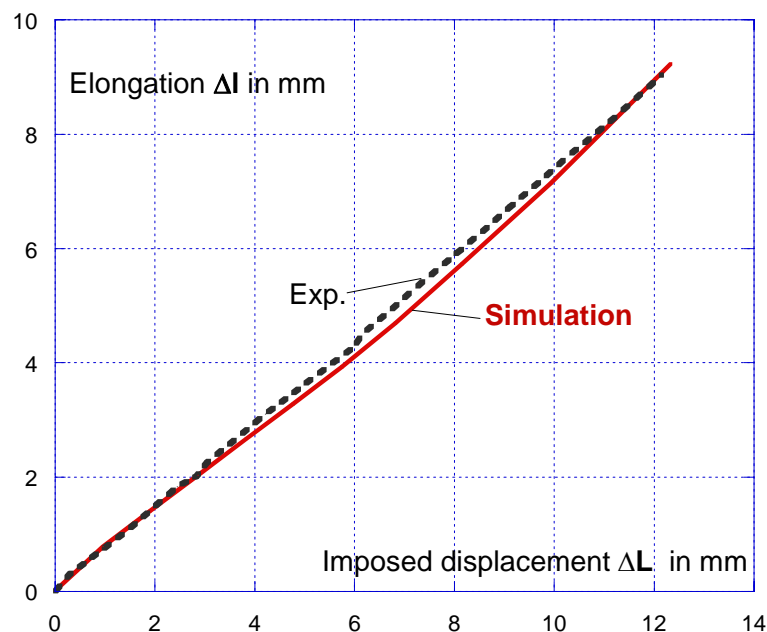


Figure 51 : Allongement Δl mesuré dans la partie emboutie en « V » de l'éprouvette – Comparaison entre les données expérimentales (extensométrie laser) et les résultats de la simulation par éléments finis.

D'un point de vue macroscopique, l'allongement de l'éprouvette emboutie en V se révèle bien être une fonction linéaire du déplacement global imposé à la structure lors de l'essai de traction (Figure 51). En outre, le modèle par éléments finis développé

rend parfaitement compte de ce comportement comme en atteste la confrontation des données expérimentales acquises par extensométrie laser et celles calculées par simulation (Figure 51). En outre, la réponse macroscopique de la structure ne se révèle pas sensible à la vitesse de déplacement imposée, du moins pour les vitesses testées. En effet, les données expérimentales présentées sur la Figure 51 ont été acquises lors d'un essai réalisé avec une vitesse de déplacement dL/dt de 1 mm par minute ; un essai réalisé avec une vitesse de déplacement dL/dt de 2 mm par minute fournit les mêmes résultats. Enfin, point important dans le cadre de la validation de l'approche analytique de Garat, les bras de levier du « V » se comportent bien élastiquement en début d'essai (*i.e.* tant que la zone mise en forme n'est pas redressée) comme en atteste la Figure 52.

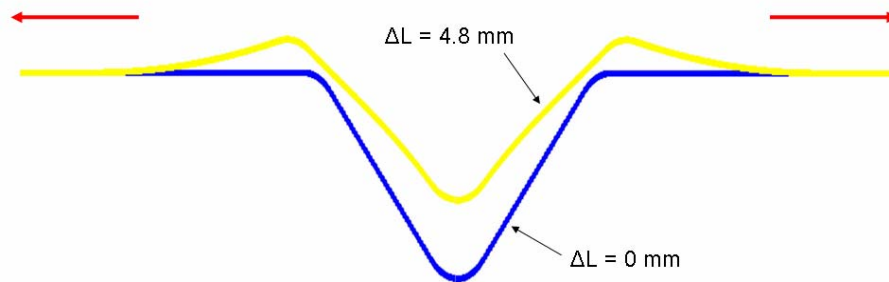


Figure 52 : Forme de l'éprouvette de traction calculée en début d'essai et pour un déplacement imposé ΔL de 4,8 mm. A noter que les bras du « V » se comportent élastiquement.

IV.1.c-iii) Pertinence de cette géométrie en relation avec des problématiques de CSC

Dans le cadre plus particulier des problématiques type CSC, il convient de s'intéresser avant tout aux champs locaux de déformation dans les structures, les phénomènes de fissuration intergranulaire fragile étant souvent le résultat de l'action combiné d'un environnement agressif et d'une sollicitation mécanique lentement variable (typiquement, une vitesse de déformation $d\varepsilon/dt = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ est compatible avec la manifestation de la CSC).

Dans un premier temps, le comportement symétrique de l'éprouvette emboutie en V a été validé par comparaison des données acquises via les jauges de déformation référencées 1 et 3 sur la Figure 50. Ce résultat justifie par là même le bien fondé de ne représenter que la moitié de l'éprouvette dans le modèle par éléments finis développé.

En outre, les données acquises grâce aux jauges de déformation ont également permis de montrer que les zones mises en forme de l'éprouvette (pointe de V et épaulements) affichent systématiquement un comportement de traction dans l'intrados et de compression dans l'extrados (Figure 53). Les valeurs de déformation enregistrées dans l'intrados des zones mises en forme sont systématiquement supérieures à celles enregistrées dans l'extrados ; ceci s'explique par la différence de rayon de courbure inhérente à l'épaisseur même du feuillard utilisé.

Enfin, cette géométrie particulière d'éprouvettes permet de (cf. Figure 54):

- générer dans l'épaisseur de la structure un gradient de déformation parfaitement contrôlé grâce à l'ajustement des paramètres géométriques du « V ». Ce gradient se révèle être une fonction quasi-linéaire de l'épaisseur.
- le niveau de déformation imposé en pointe du « V » ne varie que très peu au sein de plans parallèles à la fibre neutre de la structure. De fait, cette géométrie

particulière permet bel et bien d'imposer en pointe de V une vitesse de déformation avec précision, et ce, sur une surface de plusieurs mm² dans le cas de la géométrie étudiée.

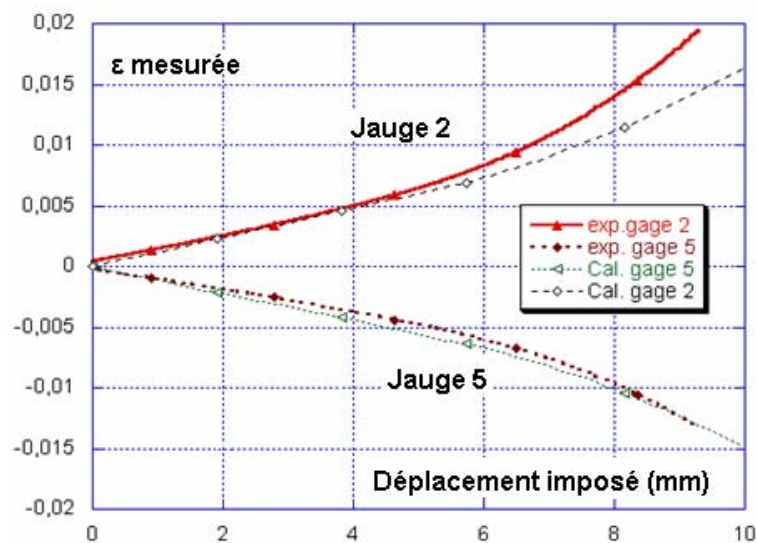


Figure 53 : Evolution de la déformation mesurée en fonction du déplacement imposé – Comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle par éléments finis (cf. Figure 50 pour la localisation des jauges de déformation).

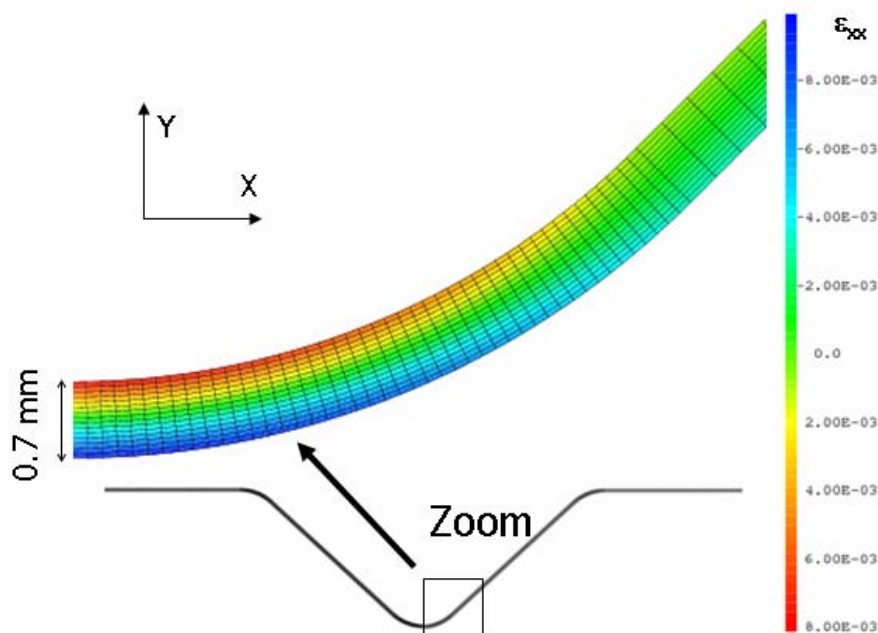


Figure 54 : Déformations ϵ_{xx} calculées en pointe de V pour un déplacement imposé ΔL de 6,8 mm.

IV.1.d) Etude des effets de vitesse en milieu primaire REP simulé

Grâce à la validation expérimentale du comportement mécanique de l'éprouvette emboutie en V et sa modélisation par éléments finis, il a été possible d'adapter la géométrie « en V » et de proposer un design alternatif d'éprouvettes de traction pour essai de CSC en milieu primaire REP simulé à même d'explorer la gamme de vitesses de déformation locales en pointe de V inférieures à 10^{-8} s^{-1} . Ces essais ont été réalisés sur différentes coulées (coulées A, B, C et G) et leur comportement vis-à-vis du phénomène

de fissuration intergranulaire fragile par CSC a pu être étudié pour des vitesses locales de déformation comprises dans l'intervalle $[10^{-9} \text{ s}^{-1} - 10^{-8} \text{ s}^{-1}]$, jusqu'alors inaccessibles avec les moyens d'essai disponibles au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71). Les résultats de ces essais sont donnés dans le Tableau 17.

	$\dot{\epsilon} = 4,3.10^{-9} \text{ s}^{-1}$	$\dot{\epsilon} = 8,5.10^{-9} \text{ s}^{-1}$	$\dot{\epsilon} = 1,7.10^{-8} \text{ s}^{-1}$	$\dot{\epsilon} = 2,9.10^{-8} \text{ s}^{-1}$	$\dot{\epsilon} = 8,5.10^{-8} \text{ s}^{-1}$	$\dot{\epsilon} = 1,7.10^{-7} \text{ s}^{-1}$
A	$I_{CSC} = 100\%$	$I_{CSC} = 91,5\%$	$I_{CSC} = 49,8\%$	$I_{CSC} = 12,4\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$
B	$I_{CSC} = 43,2\%$	$I_{CSC} = 35,9\%$	$I_{CSC} = 9,7\%$	$I_{CSC} = 8,3\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$
C	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$
G	$I_{CSC} = 11,4\%$	$I_{CSC} = 10,8\%$	$I_{CSC} = 4,9\%$	$I_{CSC} = 4,1\%$	$I_{CSC} = 0\%$	$I_{CSC} = 0\%$

Tableau 17 : Evolution de la valeur de ICSC en fonction de la vitesse de déformation locale imposée en pointe de V - Essai en milieu primaire REP simulé à 350°C.

L'interprétation de ces résultats permet de formuler une première conclusion : l'observation *post-mortem* des faciès de rupture montre que, dans tous les cas et indépendamment de la vitesse locale de déformation imposée en pointe de V, le mode de rupture de la coulée C présente toujours un caractère totalement transgranulaire ductile. La résistance à l'amorçage de défauts de CSC de cette coulée n'est pas affectée par des effets de vitesses pour l'intervalle de vitesses de déformation exploré.

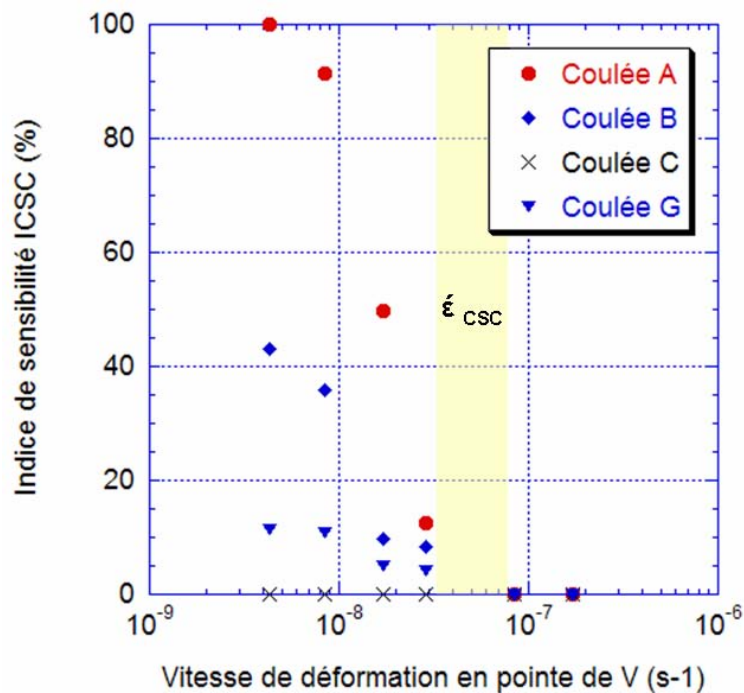


Figure 55 : Proposition d'une carte $I_{CSC} = f(d\epsilon/dt)$ en milieu primaire REP simulé à 350°C.

Par ailleurs, il existe une vitesse de déformation locale critique en deçà de laquelle la fissuration intergranulaire fragile par CSC peut se développer et au-delà de laquelle ce phénomène n'est jamais observé. Afin de mieux illustrer ce fait, les résultats présentés dans le Tableau 17 ont été présentés sous forme de graphique sur la Figure 55. Cette vitesse de déformation locale critique $\dot{\epsilon}_{CSC}$ est comprise entre 3.10^{-8} et 8.10^{-8} s^{-1} et semble être quasiment la même pour les trois coulées restantes (coulées A, B et G). Cette notion de vitesse de déformation locale critique pourrait être liée à la compétition qui existe entre les lois cinétiques régissant l'action de l'environnement (= « corrosion ») et celles régissant les sollicitations mécaniques imposées au feuillard (= « contrainte »). Dans les présentes conditions d'essai (environnement fixe et vitesse de sollicitation mécanique variable),

L'action combinée de la chimie et de la mécanique, inhérente au concept même de CSC, ne peut se développer que pour une vitesse de déformation locale suffisamment lente, inférieure ou égale à $\dot{\epsilon}_{CSC}$.

Dernier point qu'il convient de souligner ici : la valeur de l'indice de sensibilité à la CSC est d'autant plus forte que la vitesse de déformation locale imposée en pointe de V est faible, indépendamment du niveau de sensibilité intrinsèque de la coulée considérée.

IV.2 Influence de la température et de la vitesse de déformation sur la fissuration intergranulaire fragile de l'alliage 718 – Effet Portevin – Le Châtelier

IV.2.a) Effets des conditions d'oxydation sur le comportement mécanique de l'alliage 718 – Etat de l'art

Dans le cadre de ses travaux de thèse, Garat a exploré une gamme de températures d'essai comprises entre 150°C et 700°C et de vitesses de déformation comprises dans l'intervalle [$10^{-5} \text{ s}^{-1} - 10^{-1} \text{ s}^{-1}$] afin de déterminer le domaine d'existence du mode de fissuration intergranulaire fragile pour la coulée A [Gar04]. Pour des essais réalisés sous air à des températures supérieures à 400°C, la disparition des zones de rupture à caractère fragile sur le faciès correspond systématiquement à l'apparition du phénomène Portevin – Le Châtelier (PLC) durant l'essai. A l'inverse, les mêmes essais réalisés sous atmosphère inerte (vide ou argon) ne conduisent jamais à une fissuration intergranulaire fragile de l'alliage, qu'il y ait ou non occurrence du PLC. Lors d'essais de traction lente (entre 400 et 500°C, $d\epsilon/dt = 5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), Fournier [Fou00] [Fou01] observe la même relation entre l'apparition du phénomène PLC et le changement de mode de rupture de l'alliage. Il explique cette corrélation par la forte localisation de la déformation dans des bandes macroscopiques lors du PLC, ce qui confère un caractère purement ductile à la rupture. La vitesse de déformation plastique dans ces bandes est alors trop importante pour permettre l'influence de l'oxydation et la rupture est ductile.

La figure 56 présente l'ensemble des résultats obtenus par Garat [Gar04] ainsi que ceux publiés par Fournier [Fou01] et Spilmont [Spi99]. Elle présente le domaine d'existence du phénomène PLC ainsi que les modes de rupture observés pour chaque condition d'essai. Fournier a réalisé ses essais sur des éprouvettes cylindriques (diamètre = 4 mm, longueur utile = 15 mm) traitées à 955°C pendant 1h puis refroidies jusqu'à 720°C pour ensuite suivre le traitement de vieillissement aéronautique. Spilmont a quant à lui travaillé sur du feuillard laminé de même origine que les feuillards de la présente étude. Ses essais ont été réalisés en milieu primaire REP simulé sur des matériaux préalablement vieillis. L'ensemble de ses données expérimentales a permis à Garat de tracer une frontière précise du domaine d'existence du phénomène PLC dans l'intervalle de température [520°C – 700°C] ainsi que du mode de rupture de la coulée A. Les résultats publiés par Fournier permettent de prolonger cette frontière jusqu'à 470°C. Elle est dessinée en trait noir sur la Figure 56. Pour les températures inférieures, le nombre restreint de points disponibles ne permet pas de tracer une frontière aussi précise. Une frontière est proposée en trait gris. Aucune information concernant à la fois l'occurrence du phénomène PLC et le mode de rupture sur éprouvettes lisses n'a été publiée pour des températures inférieures à 400°C et des vitesses de déformation inférieures à 10^{-5} s^{-1} .

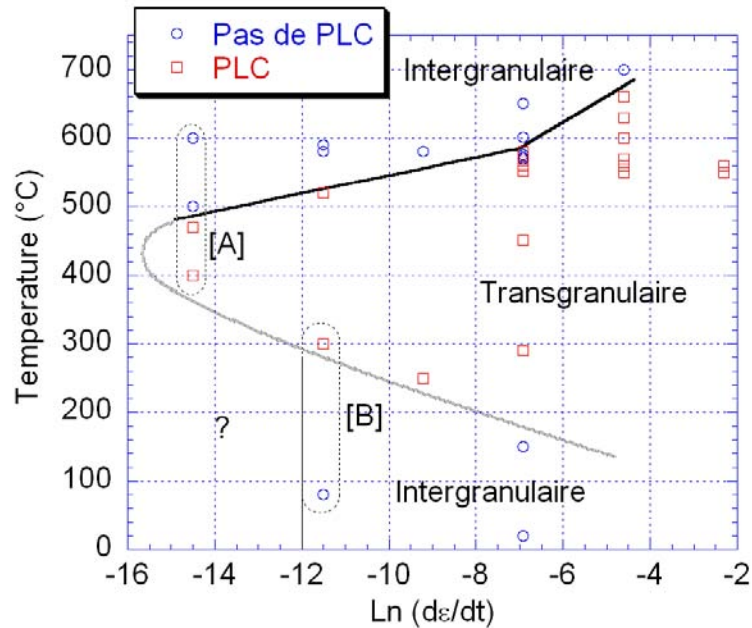


Figure 56 : Domaine d'occurrence du phénomène PLC – Lien avec les modes de rupture [Gar04]
 [A] = résultats de Fournier *et al.* [Fou01] [B] = résultats de Spilmont [Spi99].

Sur la base de toutes ces données expérimentales, Garat *et al.* [Gar07] ont proposé un mécanisme d'interaction entre le phénomène PLC et le mode d'amorçage et de propagation de défauts. Le déclenchement d'instabilités de type PLC diminue la contrainte locale dans les joints de grains (lors de l'amorçage) et en pointe de défaut (lors de la propagation), ce qui empêche le développement d'une rupture à caractère intergranulaire. Il existe vraisemblablement une taille limite de la zone plastique en fond de fissure au-delà de laquelle le phénomène PLC peut se propager localement sur plusieurs grains et modifier le mode de propagation de défaut, passant d'un mode intergranulaire pour une petite zone plastique à un mode transgranulaire pour une grande. Cette taille limite de la zone plastique doit être de plusieurs grains, de manière à permettre la réhomogénéisation de la déformation plastique entre les grains adjacents.

En outre, le domaine d'occurrence du phénomène PLC est défini par des couples (température – vitesse de déformation macroscopique) limites.

Enfin, les travaux d'Andrieu et de Molins [And87] [Ger95] ont permis de montrer qu'il existe une pression partielle en oxygène de transition entre deux modes d'oxydation. A faible pression partielle d'oxygène, la vitesse de propagation d'une fissure est lente et transgranulaire, l'oxyde formé en surface est un oxyde de chrome de type Cr_2O_3 . A haute pression, la vitesse de propagation d'une fissure est plus rapide et intergranulaire, la couche d'oxyde formée est constituée d'oxyde de nickel de type NiO.

IV.2.b) Interactions entre le mode rupture de l'alliage 718 et les instabilités plastique de type Portevin – Le Châtelier – Effet(s) de la teneur en espèces interstitielles

Sur la base de l'approche de Garat *et al.* [Gar07], des campagnes d'essais analogues ont été réalisées pour les coulées B et C, qui présentent des niveaux de sensibilité à la fissuration intergranulaire fragile permettant d'être représentative de l'ensemble des coulées caractérisées. Le même mode de représentation que celui proposé Figure 56 a été

adopté pour rendre compte des résultats de ces campagnes. A noter que la Figure 57 reprend une partie des résultats de la Figure 56 relatifs à la coulée A afin de faciliter la comparaison avec les deux autres coulées caractérisées. En outre, l'axe des abscisses de ces pseudo-cartes d'endommagement correspond non plus au logarithme népérien des vitesses de déformation macroscopiques mais au logarithme décimal de ces mêmes vitesses. Enfin, la frontière du domaine d'occurrence du phénomène PLC a été tracée qualitativement pour chaque coulée, le but étant ici de faciliter l'analyse des résultats en « matérialisant » cette frontière.

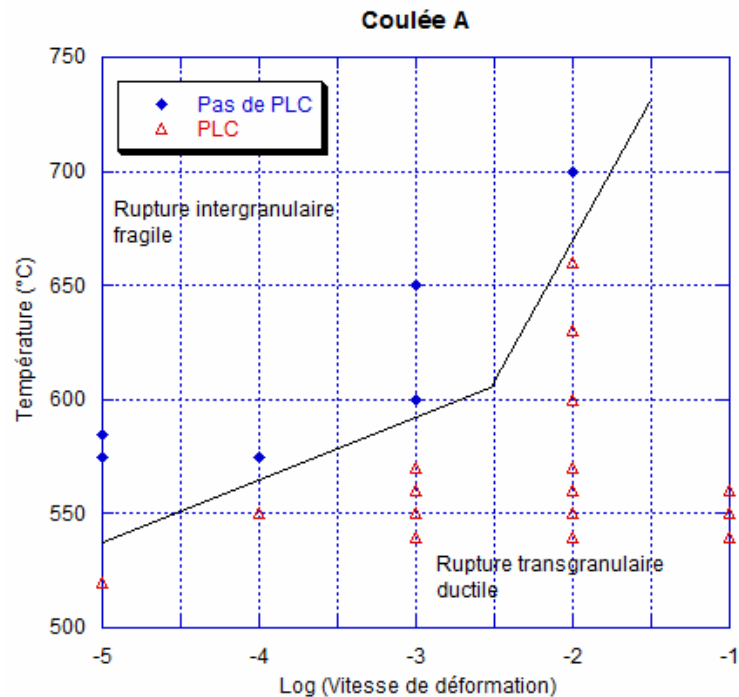


Figure 57 : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée A (I_{CSC} # 50%).

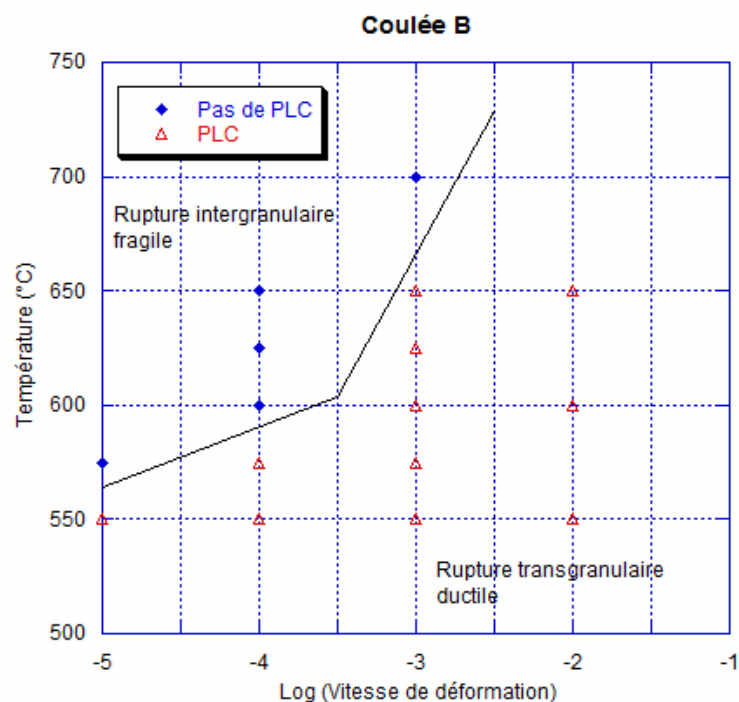


Figure 58 : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée B (I_{CSC} # 10%).

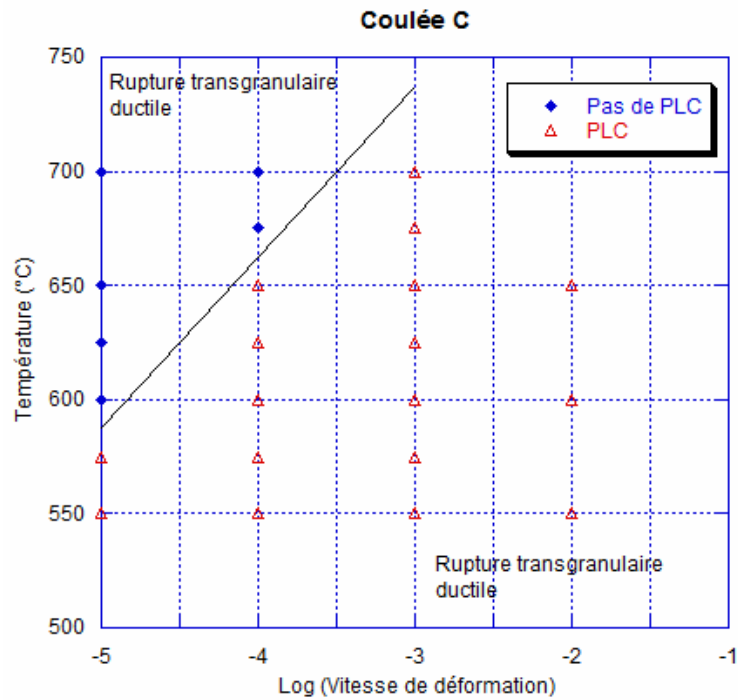


Figure 59 : Domaine d'occurrence du phénomène PLC en lien avec le mode de rupture de la coulée C ($I_{CSC} = 0\%$).

La comparaison des informations fournies par les Figures 57, 58 et 59 conduit à établir un certains nombre de faits expérimentaux :

- Les coulées A, B et C présentent tous des instabilités plastiques de type PLC dans la gamme de températures et de vitesses de déformation macroscopiques explorées, indépendamment de leur sensibilité intrinsèque à la fissuration intergranulaire fragile.
- Les coulées A et B sont toutes deux caractérisées par un indice I_{CSC} non nul. Un comportement analogue à celui constaté par Garat *et al.* [Gar07] pour la coulée A est mis en évidence pour la coulée B. Toutefois, la frontière du domaine d'occurrence du phénomène PLC a été décalée vers les plus basses vitesses de déformation (frontière translatée d'environ une décade).
- La coulée C, dont l'indice I_{CSC} est nul, présente un mode de rupture à caractère purement transgranulaire ductile et ce, que les conditions d'essai soient dans ou hors du domaine de déclenchement des instabilités plastiques de type PLC. A noter là encore que la frontière du domaine PLC s'est déplacée vers les basses vitesses de déformation (environ une décade encore).

Tous ces résultats démontrent clairement une analogie de comportement entre les coulées A et B. Dans ces deux cas, la transition d'un mode de rupture intergranulaire fragile à un mode de rupture purement ductile est concomitante du déclenchement d'instabilités plastiques de type PLC. A l'inverse, la coulée C présente, pour toutes les conditions d'essai testées, un faciès de rupture purement ductile. Des caractérisations complémentaires ont été réalisées par GDMS. Ces analyses ont pour but de déterminer si ces différences de comportement entre les trois coulées peuvent être reliées à des variations de composition chimique en espèces interstitielles. En effet, le phénomène de vieillissement dynamique, dont les instabilités de type PLC sont une manifestation particulière, est étroitement lié et contrôlé par la teneur des alliages en espèces

interstitielles telles que le carbone, l'azote ou l'oxygène par exemple [Por23] [Mul79] [Kub91]. Les résultats de ces analyses sont fournis dans le Tableau 18.

	Carbone ppm mass.	Azote ppm mass.	Oxygène ppm mass.	Soufre ppm mass.
A	581	87	39	3.3
B	340	69	24	2.4
C	261	42	12	2.6

Tableau 18 : Teneur en carbone, azote, oxygène et soufre des coulées A, B et C – Analyses GDMS sur échantillons à l'état de réception (avant traitement thermique).

Exception faite du soufre dont la teneur varie de moins de 1 ppm massique entre les trois coulées, il apparaît que les teneurs en carbone, azote et oxygène sont significativement réduites entre la coulée A, coulée la plus sensible à l'amorçage de défauts de CSC parmi toutes les coulées caractérisées, et la coulée C, seule coulée dans les conditions d'essais testées dans la présente étude à ne jamais présenter de fissuration intergranulaire à caractère fragile. Ainsi, les teneurs en carbone et azote de la coulée A sont plus du double de celle de la coulée C et la teneur en oxygène plus du triple. La coulée B, qui présente quant à elle un niveau de sensibilité « moyen » ($I_{CSC} \# 10\%$), affiche des teneurs en carbone, azote et oxygène comprise entre celles de la coulée A et celles de la coulée C pour chaque espèce considérée.

IV.3 Synthèse

En premier lieu, la pertinence et le caractère discriminant de l'essai de traction lente sur éprouvette en V ont été confortés et validés par une étude expérimentale fine du comportement mécanique d'une telle géométrie au moyen d'éprouvettes instrumentées avec des jauges de déformation. En outre, un modèle mécanique par éléments finis d'un tel type d'essai a été développé et validé expérimentalement. Il a notamment permis de proposer une géométrie alternative d'éprouvettes de traction lente « multi-V » qui a autorisé, pour quatre des neufs coulées déjà caractérisées en terme d'indice de sensibilité à l'amorçage de défauts I_{CSC} , d'étudier la sensibilité de ce paramètre à la vitesse de déformation. Exception faite de la coulée C dont la valeur de I_{CSC} demeure nulle pour tout le domaine de vitesses exploré, les trois autres coulées sont d'autant plus sensibles à l'amorçage intergranulaire de défauts de CSC que la vitesse de déformation imposée en pointe de V est faible. A noter également la mise en évidence de l'existence d'une vitesse de déformation critique $\dot{\epsilon}_{CSC}$ au-delà de laquelle la cinétique d'endommagement de l'alliage en milieu primaire REP simulé devient trop lente pour être compatible avec la cinétique de sollicitation mécanique, synonyme de découplage de la composante « environnementale » et de la composante « mécanique ».

Autre résultat important de ce chapitre IV consacré aux effets de la mécanique sur le comportement de l'alliage 718 à l'amorçage de défauts de CSC : le niveau de sensibilité intrinsèque d'une coulée à la fissuration intergranulaire fragile semble être lié à la teneur de l'alliage en certaines espèces interstitielles (carbone, azote et oxygène). La construction de pseudo-cartes d'endommagement inspirées des travaux de Garat *et al.* [Gar07] pour les coulées A, B et C a permis de mettre en évidence que :

- Tant que la coulée considérée présente un indice de sensibilité I_{CSC} non nul, le déclenchement d'instabilités plastiques de type PLC permet à lui seul d'inhiber la rupture intergranulaire à caractère fragile de l'alliage. Pour une même gamme de températures considérée, la frontière du domaine d'occurrence du phénomène PLC est directement liée à la teneur du matériau en certaines espèces plus les teneurs en carbone, azote et oxygène

sont faibles, plus cette frontière est translatée vers le domaine des faibles vitesses de déformation.

- La coulée C présente une résistance intrinsèque à l'amorçage de défauts de CSC et son mode de rupture n'est pas affecté par le déclenchement des instabilités de type PLC. Elle présente en outre les teneurs les plus faibles en espèces interstitielles.

CHAPITRE V :

DISCUSSION – MECANISMES D'AMORÇAGE DE DEFAUTS DE CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS L'ALLIAGE 718

Sommaire

V.1 Endommagement induit par le milieu – Phénomènes d'oxydation interne et/ou intergranulaire dans les alliages à base de nickel

V.1.a) Comportement en CSC et endommagement induit par le milieu primaire REP

V.1.b) Mécanismes de transport de l'oxygène dans les alliages à base de nickel

V.1.b-i) Interactions oxygène – lacune(s)

V.1.b-ii) Interactions oxygène – hydrogène

V.1.c) Conclusion sur les effets d'environnement

V.2 Analyse multi-échelle du comportement mécanique de l'alliage 718 en relation avec les paramètres « matériau »

V.2.a) Interactions entre le mode de rupture à chaud et le phénomène PLC

V.2.b) Etude des modes de déformation de l'alliage 718 par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

V.2.b-i) Caractérisation de la nature des interfaces

V.2.b-ii) Etude de la localisation de la déformation

Les deux chapitres précédents nous ont permis d'atteindre deux des trois objectifs assignés aux présents travaux de thèse en vue d'identifier les paramètres du premier ordre contrôlant la résistance de l'alliage 718 à l'amorçage de défauts par CSC. Ainsi, il a été établi que le seul endommagement induit par le milieu primaire REP ne pouvait rendre compte de l'origine des différences de comportement observées entre les neuf coulées caractérisées. L'essai de traction lente sur éprouvette emboutie en V s'est révélé quant à lui adapté et discriminant pour caractériser le comportement en amorçage d'un matériau, permettant notamment d'étudier les effets de vitesse en milieu primaire REP simulé en autoclave. Enfin, des essais de traction réalisés sous air et en température ont montré tout à la fois que l'occurrence du phénomène PLC permettait d'inhiber la fissuration intergranulaire fragile de l'alliage 718 dans le cas d'un matériau sensible à la CSC, confirmant les résultats de Garat *et al.* [Gar07], et que la frontière du domaine d'existence de ce phénomène est directement liée à la teneur du matériau en espèces interstitielles.

Il convient à présent de discuter plus en détail de ces résultats en vue d'identifier quels sont les paramètres du premier ordre influant sur la sensibilité de l'alliage 718 à l'amorçage de défauts de CSC. Il s'agit là du préalable indispensable à la proposition d'un mécanisme d'amorçage en milieu primaire REP, étant entendu qu'il convient d'en éprouver la robustesse en considérant d'autres alliages de structure à base de nickel fonctionnant dans les mêmes conditions (alliages 600 et 690 par exemple).

La présente discussion va s'articuler en deux parties. La première vise à expliquer l'origine de l'endommagement intergranulaire voire interne observable après exposition en milieu primaire REP même s'il ne s'agit pas du facteur premier contrôlant la résistance des alliages base nickel à la fissuration intergranulaire fragile. La seconde cherche à montrer comment les interactions liant certains paramètres « matériau » à la sollicitation mécanique peuvent permettre d'explicitier les différences de comportement mise en évidence sur les neuf coulées étudiées.

V.1 Endommagement induit par le milieu – Phénomènes d'oxydation interne et/ou intergranulaire dans les alliages à base de nickel

V.1.a) Comportement en CSC et endommagement induit par le milieu primaire REP

Comme illustré au chapitre III, en dépit d'une oxydation intergranulaire affectant quelques microns, l'alliage 718 peut ou non présenter une sensibilité plus ou moins grande à l'amorçage de défauts de CSC. De nombreuses études [Mig87] [Jon88] [Was90] [Spe93] [And96] [Sco99] [Del05] [Pan06] menées sur les alliages à base de nickel constitutifs des structures dans les réacteurs à eau sous pression ont clairement mis en évidence un effet positif de la teneur en chrome sur la résistance à un endommagement par CSC. En effet, pour un milieu donné, les cinétiques de germination et de croissance d'oxydes protecteurs (Cr_2O_3 par exemple) sont d'autant plus rapides que la teneur en chrome de l'alliage est élevée. Un tel constat a conduit au remplacement de l'alliage 600, qui contient environ 15% massique de chrome, hautement sensible à l'amorçage et à la propagation de défauts de CSC, par l'alliage 690 (teneur en chrome voisine de 30% massique) pour des applications telles que les tubes de générateurs de vapeur. Sur cette base, des caractérisations complémentaires ont été réalisées par SIMS sur d'autres alliages base nickel [Del07-a] [Del07-b] afin de conforter l'idée que le seul endommagement induit par l'environnement, en l'occurrence le milieu primaire REP, ne permet pas de rendre compte

des différences de comportement en CSC avérées en service pour différents alliages de structure à base de nickel utilisés dans l'industrie nucléaire. Ainsi, après des expositions de 1000 heures à 350°C réalisées dans des conditions analogues à celles décrites au chapitre II, le comportement en corrosion de quatre alliages a été caractérisé par SIMS. Il s'agit de deux alliages ternaires « modèles » à faible teneur en chrome (respectivement 5 et 10 % massique) ainsi que d'alliage 600 et d'alliage 690, tous deux extraits de tubes de générateur de vapeur. Leur composition chimique ainsi que leur taille de grains et leur état métallurgique sont fournis dans le Tableau 19.

	Al	C	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	Taille de grains (Nombre ASTM)	Dernier traitement thermique appliqué
NiFe15Cr5	0.014	0.025	5.1	15.1	0.12	Bal.	0.081	8-9	820°C/2h
NiFe10Cr10	0.012	0.027	10.2	10.4	0.07	Bal.	0.107	8-9	820°C/2h
Alliage 600	0.24	0.058	16.05	Bal.	0.81	73.8	0.45	4-10	820°C/2h
Alliage 690	0.012	0.018	29.12	Bal.	0.3	59	0.26	6-7	700°C/5h

Tableau 19 : Composition chimique, taille de grains et état métallurgique des autres alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.

Pour chaque matériau, dix échantillons ont été analysés à plusieurs reprises et ces nombreuses caractérisations ont permis de mettre en évidence sur tous ces alliages non seulement de l'oxydation intergranulaire, comme pour l'alliage 718 exposé dans les mêmes conditions, mais aussi de l'oxydation interne sur des distances pouvant atteindre 12 µm sous l'interface métal/oxyde. Ce phénomène d'oxydation interne à basse température est illustré dans le cas de l'alliage 690 par la Figure 60. Les résultats de cette étude sont quant à eux synthétisés et présentés dans le Tableau 20. Il convient ici d'attirer l'attention du lecteur sur le fait que les valeurs de profondeurs affectées par l'oxydation données sont représentatives de l'endommagement moyen de la majorité des joints de grains et lignes triples.

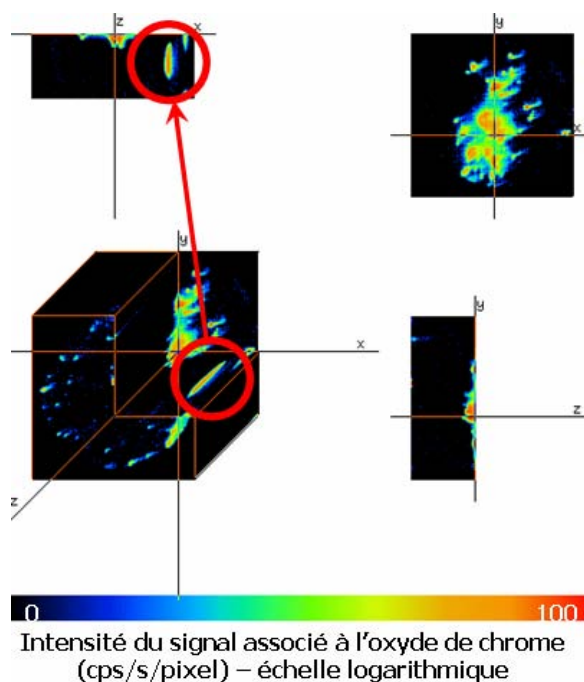


Figure 60 : Mise en évidence d'un endommagement de type « oxydation interne » de l'alliage 690 après exposition en milieu primaire REP.

	Teneur en Cr (% massique)	Oxydation intergranulaire	Oxydation interne	Composition des oxydes internes	^{a)} Profondeur maximale affectée par l'oxydation (µm)
NiFe15Cr5	~ 5	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	12 ± 0.4
NiFe10Cr10	~ 10	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	11 ± 0.2
Alliage 600	~ 16	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	10 ± 0.2
Alliage 718	^{b)} ~ 22.2	Oui	Non	-	4 ± 0.1
Alliage 690	~ 29	Oui	Oui	(Cr/Fe) et (Al/Si)	8 ± 0.3

^{a)} Profondeur maximale pour laquelle des îlots d'oxydes internes (i.e. sans connexion avec la couche externe) sont détectés

^{b)} Teneur en Cr de la matrice γ après traitement thermique de précipitation des phases γ' et γ'' [Ger95]

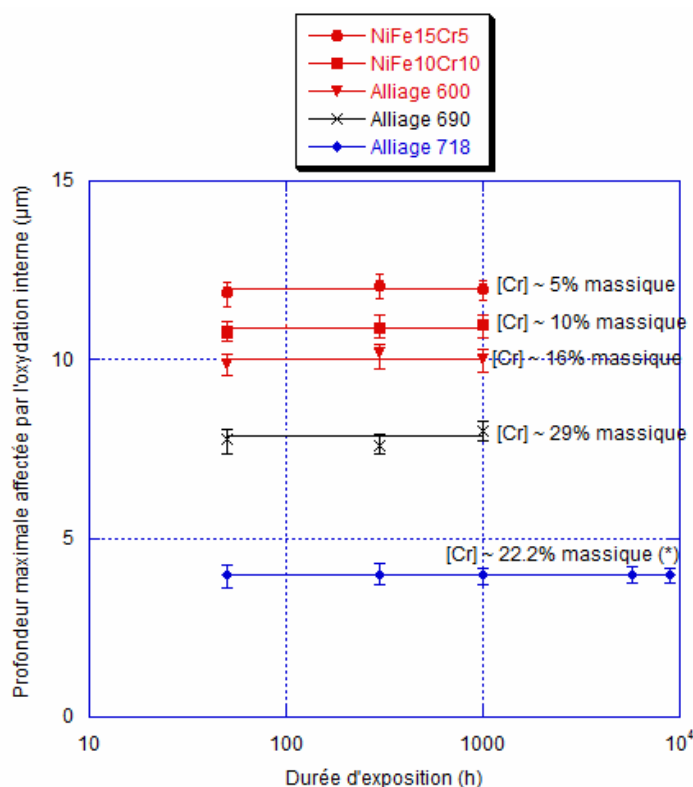
Tableau 20 : Endommagement induit par une exposition de 1000 heures à 350°C en milieu primaire en fonction de la teneur en chrome des alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.

L'existence de pénétrations préférentielles de l'oxygène le long des joints de grains et des lignes triples sur plusieurs microns de profondeurs a certes déjà été établie dans d'autres études [New99] [Del05] [Pan06] pour ce type d'alliages mais n'en demeure pas moins difficile à justifier par des mécanismes diffusionnels « classiques ». Ainsi, en extrapolant à 300°C les résultats de Bricknell et Woodford [Bri82] relatifs à la diffusion de l'oxygène dans le nickel, le temps nécessaire à l'oxygène pour pénétrer sur une distance de 10 nm est de plusieurs années ! En complément des travaux synthétisés dans le tableau 20, une étude cinétique systématique pour les cinq nuances a été réalisée pour des durées d'exposition en milieu primaire REP allant de 50 à 9000 heures. Aucune différence notable en terme de composition et/ou de structure des oxydes internes n'a été détectée. En outre, les profondeurs maximales sur lesquelles peuvent être rencontrés ces oxydes internes ne varient quasiment pas pour les durées d'exposition testées (Figure 61), indiquant par là même que les cinétiques des mécanismes d'endommagement induit par le milieu mis en jeu sont extrêmement rapides.

Un tel endommagement interne et/ou intergranulaire a pu être imputé à un éventuel transport « accéléré » de l'oxygène dans le matériau, comparativement aux coefficients de diffusion « classiques » [Bri81] [Sco96] [Pér04]. D'après Scott [Sco96] [Sco99], le chargement mécanique appliqué associé à la structure poreuse des oxydes se développant le long de la fissure est à même d'augmenter significativement les vitesses de diffusion de l'oxygène au niveau des joints de grains. Pérusin *et al.* [Pér04] attribuent quant à eux ce transport accéléré de l'oxygène dans le nickel à des mécanismes impliquant de l'injection de lacunes.

Quels que soient les mécanismes mis en jeu lors de leurs formations, ces oxydes internes et/ou intergranulaires ont souvent été décrits comme des sites d'endommagement préférentiel dans le cadre des mécanismes de fragilisation des interfaces par l'oxygène des alliages polycristallins à base de nickel. Ainsi, Miller *et al.* [Mil00] [Mil01] ont proposé un mécanisme de fissuration assisté par l'oxygène pour l'alliage 718 sollicité sous air à haute température. Ce mécanisme est basé sur une oxydation préférentielle du niobium (sous forme de carbures primaires NbC ou de phase δ Ni₃Nb) présent le long des joints de grains en amont de la pointe de fissure qui tend à fragiliser les interfaces par formation d'un film, continu ou non, d'oxyde fragile. Par ailleurs, il est également établi que les vitesses de propagation de défauts en fluage et en fatigue à haute température dans l'alliage 718 sont beaucoup plus rapides sous air que sous vide [Ped82] [Mol97]. Cet effet d'environnement est à relier à une fragilisation par

l'oxygène des interfaces, assistée par des contraintes de traction [And92]. Même si d'autres espèces telles que l'hydrogène peuvent également être impliquées, référence est souvent faite à ce mécanisme sous l'acronyme SAGBO (Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation) [Car97] [Rös99]. Dans notre cas, les conditions environnementales ainsi que les modes de sollicitation mécanique diffèrent sensiblement de ceux de ces travaux. Bien qu'il ait été établi expérimentalement que tous les alliages testés présentent à minima de l'oxydation intergranulaire, les différences de comportement en termes d'amorçage de défauts de CSC ne peuvent être expliquées avec une description phénoménologique de la fissuration intergranulaire analogue à celles proposées ci-dessus.



(*) : Teneur en Cr de la matrice γ après traitement thermique de précipitation des phases γ' et γ'' [Ger95].

Figure 61 : Etude cinétique de l'endommagement induit par le milieu primaire REP en fonction de la teneur en chrome des alliages à base de nickel caractérisés par SIMS.

N.B. : Dans le cas particulier de l'alliage 718, il n'y a pas d'oxydation interne. Néanmoins, à titre de comparaison avec les autres alliages, notamment vis-à-vis de la relation éventuelle entre effet(s) de l'oxydation et teneur en chrome, les résultats pour l'alliage 718 présentés sur ce graphique correspondent à la profondeur maximale des pénétrations intergranulaires d'oxydes observées.

Dernier point qu'il convient d'aborder avant de s'intéresser plus en détail aux mécanismes de transport « accéléré » de l'oxygène : l'origine de l'absence d'oxydation interne dans le cas des échantillons d'alliage 718 exposés en milieu primaire REP simulé. Hormis les profondeurs affectées par l'oxydation qui varient d'un alliage à un autre, il s'agit en effet là de la seule réelle différence de comportement entre tous ces matériaux. Il a été établi au chapitre III par analyses SIMS que de l'oxygène libre se situait dans le métal de base en amont des pénétrations intergranulaires d'oxydes. Des résultats analogues ont été obtenus pour les autres alliages pourvu, comme dans le cas de l'alliage 718, que leur taille de grains soit suffisamment grande (ou préalablement adaptée) en regard des dimensions de la zone analysable par SIMS [Del07-a] [Del07-b]. En outre, la teneur en chrome de l'alliage ne permet pas de le classer correctement en regard de son comportement en CSC vis-à-vis des autres nuances industrielles. En effet, l'alliage 718

présente une teneur en chrome proche de celle de l'alliage 600 mais une résistance à l'amorçage de défauts aussi bonne que celle de l'alliage 690 ([Cr] # 30%). De fait, la description phénoménologique usuelle selon laquelle l'oxygène pénètre massivement dans l'alliage tant que la couche d'oxyde de chrome qu'il développe à sa surface ne présente pas un caractère continu et une épaisseur suffisante n'explique apparemment pas ce qui se passe dans le cas de l'alliage 718. Il convient alors de considérer un autre élément d'addition de l'alliage 718 : l'aluminium. Ce dernier demeure présent en quantité significative (0.74 % massique [Ger95]) dans l'alliage 718, même après la précipitation de γ' et permet à celui-ci de développer une couche continue et protectrice d'alumine sous la couche d'oxyde de chrome (cf. § III.2). Dans la mesure où la mobilité de l'aluminium dans la matrice et sa réactivité avec l'oxygène sont nettement plus fortes que celles du chrome ou du fer, les atomes d'oxygène injectés dans le métal dans les premiers stades de formation des couches d'oxydes externes vont réagir préférentiellement avec des atomes d'aluminium. *In fine*, l'absence d'oxydation interne dans le cas de l'alliage 718 peut s'expliquer par la présence dans la matrice d'espèces suffisamment réactives (l'aluminium en l'occurrence) et en quantité suffisante pour former des oxydes intergranulaires avec une cinétique plus rapide que celle contrôlant le transport des atomes d'oxygène dans les joints de grains et les lignes triples.

V.1.b) Mécanismes de transport de l'oxygène dans les alliages à base de nickel

Comme nous venons de le voir, l'endommagement induit par le seul milieu primaire REP ne permet pas de rendre compte des différences de comportement constatées entre différentes coulées d'un même produit ou entre alliages de la même famille. Néanmoins, il paraît bon de s'intéresser plus en détail au(x) mécanisme(s) susceptible(s) d'expliquer le transport de l'oxygène au sein du matériau sur des distances micrométriques. Ce faisant, l'origine de l'équivalence en terme de valeurs de l'indice I_{CSC} entre l'essai de traction lente à 350°C en milieu primaire REP sur éprouvette emboutie en V et l'essai de traction à 650°C sous air sur éprouvette lisse pourra être discutée.

V.1.b-i) Interactions oxygène – lacune(s)

Les résultats acquis au cours de cette étude abondent dans le sens des mécanismes d'oxydation faisant appel à des effets de couplage entre lacunes et atomes d'oxygène [Rev74] [Sco93] [Gen98] [New99] [Sim00]. De tels effets ont ainsi été observés sur du nickel de haute pureté (Figure 62-a) oxydé sous air à haute température [Pér04] [Meg06]. Les mécanismes d'oxydation mis en jeu dans les alliages à base de nickel induisent la formation de lacunes au voisinage de l'interface métal/oxyde (Figure 62-b) du fait même de l'oxydation sélective de certaines espèces (en général, le chrome pour les alliages qui nous intéressent). Les lacunes diffusent vers le matériau de base tandis que la ou les espèces s'oxydant diffusent en sens inverse, les deux phénomènes s'auto-accélérant l'un l'autre. Ce flux de lacunes est à même de transporter certaines espèces interstitielles telles que l'oxygène par des effets de couplage, tant que la couche d'oxyde externe n'a pas atteint une épaisseur suffisante et ne présente pas de caractère continu. Dans les conditions d'exposition que sont les nôtres, la mobilité du couple oxygène-lacune est beaucoup plus grande que celle de l'oxygène seul et très voisine de celle de la lacune seule [Joh76] [Meg06]. En outre, dans le voisinage d'une lacune, l'énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène est très faible et le déplacement de l'oxygène se fait suivant la direction d'injection de la lacune [Meg06]. Plus récemment, il a même été montré que le

transport de l'oxygène devait se faire non par une mono-lacune mais par une bi-lacune [Meg07].

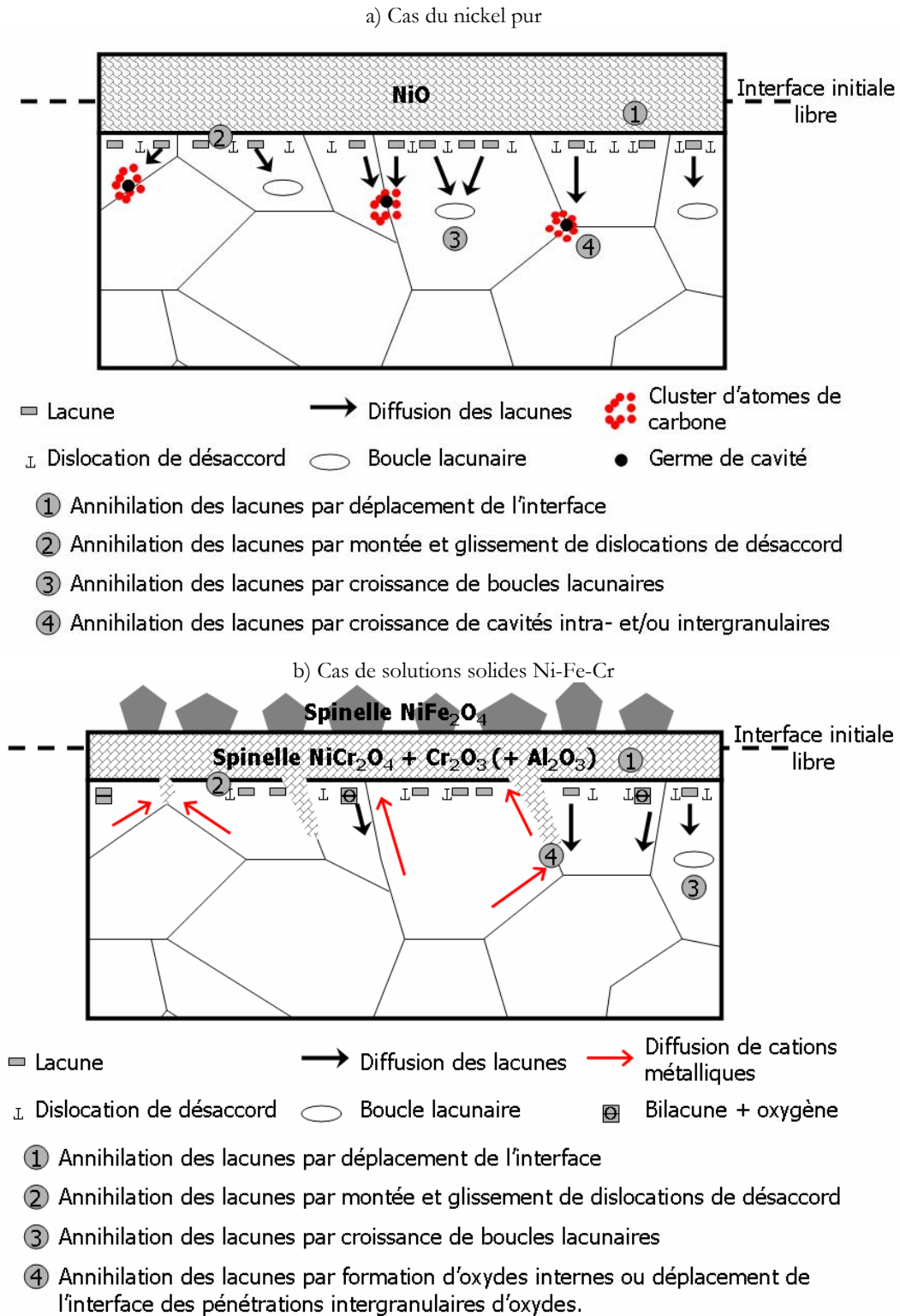


Figure 62 : Mécanismes d'injection de lacunes dans le nickel (a) et ses alliages (b) [d'après Pér04].

V.1.b-ii) Interactions oxygène – hydrogène

D'autres espèces, comme l'hydrogène, sont connues pour influencer sur la mobilité de l'oxygène et donc sur les cinétiques d'oxydation des alliages à base de nickel [Bir94]

[Bro97]. En effet, selon que l'oxydation se fait en atmosphère sèche ou au contact d'un milieu aqueux plus ou moins riche en oxygène, il a souvent été avancé que les mécanismes responsables de l'amorçage de défauts de CSC différaient et/ou n'étaient pas régis par les mêmes cinétiques. L'hydrogène est à même de développer des interactions plus ou moins forte avec l'oxygène, modifiant par la même les effets de couplages avec les lacunes précédemment évoqués. De fait, nous serions en droit de s'attendre à ce que la correspondance établie au chapitre III entre les résultats des essais de CSC réalisés à 350°C en milieu primaire REP ($d\epsilon/dt = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) et ceux de traction à 650°C sous air ($d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) soit le fruit d'un hasard providentiel. Toutefois, la réalisation de ces mêmes essais sur des matériaux préalablement pré-oxydés soit en milieu primaire REP à 350° soit sous air à 1000°C a montré que le seul endommagement induit par l'environnement ne modifiait pas significativement la résistance intrinsèque du matériau à l'amorçage de défauts. A ce stade, nous ne disposons pas de suffisamment d'éléments pour discuter plus avant des effets couplés éventuels entre oxygène et hydrogène.

V.1.c) Conclusion sur les effets d'environnement

En comparant le dommage induit par le milieu primaire REP pour différents alliages à base de nickel, il a été clairement établi que, dans tous les cas, des phénomènes d'oxydation intergranulaire étaient mis en jeu, voire même d'oxydation interne (exclusion faite de l'alliage 718). Les distances affectées sous la couche métal/oxyde sont de plusieurs microns et seuls des mécanismes de transport « accéléré » de l'oxygène au niveau des joints de grains et des lignes triples permettent de rendre compte d'un tel dommage. Ainsi, des effets de couplage se développant entre lacunes et atomes d'oxygène peuvent permettre de justifier des distances affectées par cet endommagement des interfaces. L'absence d'oxydation interne dans le cas de l'alliage 718 peut être imputée à la présence en quantité importante au titre d'élément d'addition de l'aluminium, espèce très mobile au sein de la matrice et très réactive qui empêche ainsi l'oxygène de pénétrer loin dans le substrat, par formation d'une couche d'alumine en pointe de pénétration intergranulaire d'oxydes. Toutefois, la mise en évidence d'oxygène dissous sur quelques centaines de nanomètres en amont de l'extrémité de ces pénétrations pour tous les matériaux caractérisés plaide en la faveur d'un mécanisme commun d'endommagement par le milieu. Enfin, l'absence d'effets significatifs d'une pré-oxydation sur le comportement en CSC de ces matériaux tend à montrer que, quelle que soit la nature du milieu oxydant (gazeuse ou aqueuse), la contribution de l'environnement, bien qu'indispensable, ne permet pas à elle seule de justifier des différents comportements mis en évidence vis-à-vis de l'amorçage de défauts de CSC.

V.2 Analyse multi-échelle du comportement mécanique de l'alliage 718 en relation avec les paramètres matériau

Il convient de s'intéresser à présent au rôle de la mécanique tant d'un point de vue macroscopique que mésoscopique à l'échelle du polycristal. Le choix de cette échelle se justifie par le fait que l'alliage 718 est réputé pour localiser fortement la déformation, tant en traction qu'en fatigue ou en fluage [Cla80]. Il en résulte donc des hétérogénéités de comportement grain à grain qui se doivent d'être prise en compte dans le cadre des phénomènes d'amorçage de défauts de CSC. De plus, les résultats du chapitre IV ont confirmé les travaux de Garat *et al.* [Gar07] relatifs aux interactions existant entre mode de rupture et occurrence du phénomène PLC. Ils ont également mis en avant une relation entre la teneur de l'alliage en espèces interstitielles (carbone, azote et oxygène notamment) et leur niveau de sensibilité à un endommagement par CSC. Ce

dernier point se doit d'être approfondi avant de pouvoir proposer une description phénoménologique de l'amorçage de défauts de CSC dans l'alliage 718 en milieu primaire REP.

V.2.a) Interactions entre le mode de rupture à chaud et le phénomène PLC

Dans le chapitre IV, il a été montré que dans le cas de coulées à même de présenter des défauts de taille suffisante pour se propager de façon intergranulaire, l'occurrence du phénomène PLC conduit systématiquement à un mode de rupture purement transgranulaire ductile. L'apparition de ces instabilités plastiques induit donc des changements au niveau du chargement de l'éprouvette qui sont incompatibles avec de la rupture intergranulaire. Au titre de ces changements et selon la raideur de la machine d'essais, l'apparition du phénomène PLC peut impliquer une diminution de l'effort macroscopique appliqué dans le cas d'une machine dure (oscillations visualisées sur la courbe contrainte-déformation), une augmentation de la déformation dans le cas d'une machine molle (incréments brusques de déformation) et dans tous les cas une modification de la vitesse de déformation. Or, pour qu'il y ait fissuration assistée par l'oxydation, il faut que le niveau de contrainte en pointe de défaut soit au moins constant et positif et que la vitesse de déformation soit suffisamment lente comparativement à la cinétique d'endommagement par l'environnement. Des études en fatigue-fluage ont ainsi montré, sur du N18, qu'un déchargement de 5% induisait une réduction de la vitesse de déformation par un facteur deux et qu'un déchargement de 20% conduisait à diviser par quatre la vitesse de propagation d'un défaut avec, qui plus est, changement du mode fissuration (transition intergranulaire → transgranulaire) [And99].

Par ailleurs, les instabilités plastiques caractéristiques du phénomène PLC peuvent présenter différentes caractéristiques et sont généralement regroupées en trois types (A, B et C) [Rod84] [Rod95] [Hal01] [Klo03]. Dans le cas des trois coulées étudiées au chapitre IV (cf. § IV.2.b), il s'agit d'instabilités de type C [Rod95] : l'amplitude des sauts de contrainte est régulière (75 MPa pour la coulée A, 52 MPa pour la coulée B et 31 MPa pour la coulée C). Ceux-ci se font toujours sous le niveau moyen de la courbe contrainte-déformation et leur déclenchement qui est aléatoire sur toute la zone utile de l'éprouvette est accompagné de l'émission d'un bruit caractéristique. Ces instabilités de type C peuvent, du fait de déchargements successifs, inhiber la fissuration intergranulaire fragile de l'alliage 718 assistée par l'environnement sans pour autant modifier la résistance intrinsèque du matériau au phénomène de CSC. En effet, même s'ils sont tous deux présentés comme des phénomènes stochastiques en terme de localisation, les zones d'amorçage de défauts et les zones de déclenchement des bandes de déformation semblent intimement liées. Pour qu'il y ait occurrence du phénomène PLC, il faut qu'à l'échelle du polycristal une déformation plastique critique ait été atteinte. L'alliage 718 étant réputé pour localiser la déformation au voisinage des joints de grains et/ou de pointe de défauts, les instabilités de type C apparaissent en premier dans ces zones fortement sollicitées. Les sauts de contraintes liés au phénomène PLC peuvent permettre de relâcher les contraintes internes au voisinage des joints de grains et/ou mettre en compression la zone en amont d'une pointe de défaut, prévenant par là même tout amorçage et toute propagation à caractère intergranulaire.

Les résultats de simulations par éléments finis de ces phénomènes à l'échelle du polycristal sont en accord avec une telle description. Ainsi, Diard *et al.* [Dia02] montrent que les joints de grains sont principalement chargés du fait d'incompatibilités de déformation plastique entre grains adjacents. La prise en compte de la localisation via l'empilement de dislocations sur les joints de grains renforce ces incompatibilités. Ainsi,

lors du passage d’une bande de déformation due au PLC, la mise en mouvement des dislocations bloquées devient possible, favorisant ainsi leur déplacement jusqu’à la tête de l’empilement de dislocations. Le déplacement en cascade de ces dislocations peut alors les aider à franchir le joint de grains et leur permettre de s’annihiler sur ceux-ci. Cette annihilation des dislocations favorise alors l’accommodation de la déformation plastique ce qui, ajouté à la réduction du nombre de dislocations présentes sur un empilement, conduit au déchargement du joint de grains. Le PLC diminue donc le chargement local (joint de grains, fissures) en homogénéisant la déformation plastique, *i.e.* en réduisant les incompatibilités de déformation entre les grains.

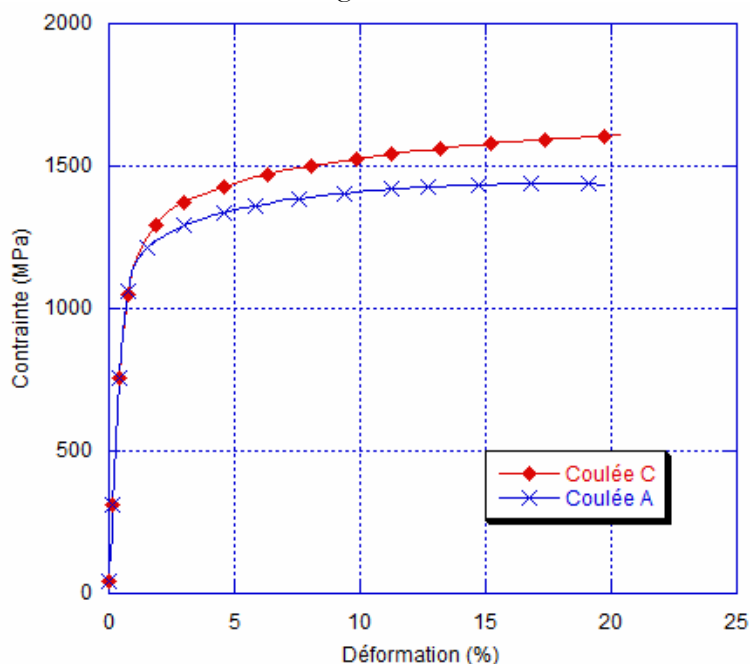


Figure 63 : Courbes de traction obtenue à température ambiante pour les coulées A et C.

Une telle description phénoménologique permet de rendre compte des pseudo-cartes d’endommagement présentées au chapitre IV : les coulées A et B qui sont connues pour être sensibles à l’amorçage de défauts de CSC, rompent de manière purement transgranulaire ductile au même titre que la coulée C ($I_{CSC} = 0\%$) dès lors qu’elles sont sollicitées dans le domaine d’occurrence du phénomène PLC. A l’inverse, la coulée C qui est intrinsèquement résistante à l’amorçage de défauts de CSC ne voit pas son mode de rupture modifié, qu’elle soit testée dans le domaine PLC ou celui du vieillissement dynamique.

Qui plus est, la comparaison des courbes de traction obtenues à température ambiante (Figure 63) montre clairement que la coulée C, qui possède la meilleure résistance à l’amorçage de défauts et les teneurs en espèces interstitielles les plus faibles (cf. § IV.2.b), tend à consolider davantage que la coulée A. Cette différence de comportement macroscopique traduit une tendance à limiter la localisation de la déformation dans le cas de la coulée C, qui pourrait expliquer, partiellement du moins, l’excellente résistance à l’amorçage de défauts du matériau.

V.2.b) Etude des modes de déformation de l’alliage 718 par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

A la lumière de l'analyse proposée dans le paragraphe précédent, il paraît judicieux de s'intéresser à la caractérisation de la déformation au sein du polycristal à une échelle plus fine que celle, macroscopique, donnée par les courbes de traction. A cette fin, des caractérisations par EBSD ont été réalisées sur des éprouvettes de traction issues des coulées A, B et C [Gro05] [Mar06] [Rou07]. Elles ont notamment visé à établir l'existence d'un ou plusieurs critères micrographiques permettant de justifier des différences de comportement en amorçage de défauts observées sur ces trois coulées.

V.2.b-i) Caractérisation de la nature des interfaces

Sur la base d'études réalisées sur l'alliage 600 [Cra92] [Aus94], Grosjean [Gro05] a cherché à voir s'il existe une corrélation entre la distribution du type de joints de grains et la résistance des matériaux à la CSC. Pour mener à bien cette étude, il convient d'établir un classement des désorientations en plusieurs familles. Le modèle le plus couramment utilisé est le modèle CSL (Coincidence Site Lattice) [Kro49]. Les désorientations y sont classées à partir des sites communs aux réseaux cristallographiques de grains voisins. Un CSL est caractérisé par la grandeur adimensionnelle Σ , impaire, qui est la densité réciproque de sites communs défini par le rapport du nombre de sites communs par unité de volume sur le nombre total de sites par unité de volume.

Au sein de ce modèle 3 familles de désorientation sont distinguées :

- Les LABs (Low Angle Boundaries) ou $\Sigma 1$: il s'agit de sous joints intragranulaires créés à partir des dislocations. Ce sont ces faibles déviations angulaires ($<15^\circ$) qui sont représentatives de l'écroutissage.
- Les CSLBs (Coincident Site Lattice Boundaries) : il s'agit de désorientations (joints de grains ou macles) présentant des sites de coïncidences. Au sein de cette famille, sont à distinguer :
 - Les $\Sigma 3$ qui peuvent être soit de type cohérent (macles) ou incohérent (joints de grains)
 - Les Low CSL de $\Sigma 5$ à $\Sigma 29$
 - Les HAB (High Angle Boundaries) de $\Sigma 31$ à $\Sigma 49$
- Les GHAB (General High Angle Boundaries) : il s'agit de joints de grains correspondant à des désorientations supérieures à 15° ne possédant pas de sites de coïncidences comme les CSLBs.

Le joint de grain est alors défini par la valeur de Σ , elle-même fonction de l'axe $\langle hkl \rangle$ de référence pour la mesure de la désorientation et de l'angle θ de la désorientation. Toutefois, il est à noter qu'il existe très fréquemment un écart à l'idéalité concernant l'angle θ . C'est ainsi qu'un 4^{ème} paramètre a été introduit, à savoir $\Delta\theta$ qui prend en compte cet écart à l'idéalité. Ainsi une famille de joints de grains correspond à un domaine de désorientation de $\theta \pm \Delta\theta$. Différentes relations ont été établies afin de définir cet écart $\Delta\theta$. Elles sont du type $\Delta\theta = \Delta\theta_0 \cdot \Sigma^{-n}$ avec $\Delta\theta_0 = 15^\circ$ et n compris entre 1 et 0.5. La relation la plus utilisée est celle de Brandon [Bra66] avec un exposant $n=0.5$. Toutefois, d'après Pan *et al.* [Pan96], le critère de Brandon n'est pas assez restrictif pour définir les joints dits « spéciaux » (*i.e.* les plus résistants à l'amorçage de défauts de CSC). Leurs travaux sur l'alliage X-750 ont montré que des joints considérés comme « spéciaux » selon le critère de Brandon ont fissurés en proportion importante, alors que l'utilisation du critère de

Palumbo (n=5/6) permet de minimiser le nombre de joints « spéciaux » fissurés. Pour réaliser son étude, Grosjean [Gro05] a utilisé ce dernier critère.

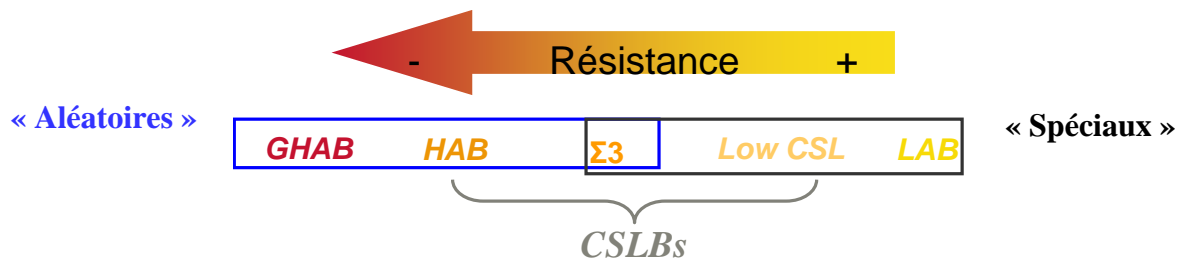


Figure 64 : Classement des familles de joints de grains en fonction de leur résistance à l'amorçage de défauts de CSC [Gro05].

Une classification de résistance à la CSC de ces familles de désorientations peut être établie comme représentée sur la Figure 64. Ainsi une augmentation de la teneur en CSL va avoir un effet bénéfique sur la tenue à la CSC du matériau.

Dans le cas de l'alliage 718 et à l'inverse d'autres alliages de structure à base de nickel, aucune corrélation entre la distribution du type de joints de grains et la résistance à la CSC n'a pu être mise en évidence [Gro05]. En outre, les travaux de Grosjean [Gro05] ont confirmé les résultats obtenus par ailleurs [Gue03] [Gar04] : les différences de comportement en CSC observées entre les différentes coulées ne sont pas liées à l'existence d'une texture géométrique et/ou cristallographique particulière.

V.2.b-ii) Etude de la localisation de la déformation

Choix a donc été fait par la suite de s'intéresser à la localisation de la déformation à l'échelle du polycristal en caractérisant par EBSD des éprouvettes issues des coulées A, B et C après traction de celles-ci à un taux de déformation plastique macroscopique imposé [Mar05] [Rou06]. En outre, au Centre Technique d'AREVA NP (Le Creusot, 71), a été mise en place une méthode permettant de mesurer les taux de déformation par EBSD [Gue03]. Pour l'alliage 718, elle a permis de mettre en évidence une relation linéaire entre la déformation et un paramètre mesurable par EBSD, l'IMD (Integrated Misorientation Distribution), comme l'ont établi Lehockey *et al.* [Leh00] sur l'alliage 600.

Il existe deux types de représentation de la localisation de la déformation qui peuvent être faites grâce aux acquisitions EBSD. La première consiste en une cartographie de qualité de clichés qui est obtenue en niveaux de gris. Plus le pixel est clair, meilleure est la qualité de cliché. Les pixels sombres révèlent la présence de défauts en densité importante (dislocations par exemple), tandis que les pixels noirs sont assimilés à des zones contenant des impuretés et/ou des joints de grains. Ce type de cartographie permet d'obtenir des informations qualitatives sur l'état de déformation locale et sur la microstructure du matériau. En outre, il est possible de superposer sur ces cartographies de qualité de clichés les déviations angulaires comprises entre 1 et 15°, représentatives de l'écroutissage. Une deuxième représentation des déviations est possible, à savoir la représentation de Kernel. La désorientation est alors calculée comme étant la moyenne des désorientations par rapport aux proches voisins (jusqu'au troisième voisin). Cette représentation permet de localiser les déformations et d'observer la répartition des déviations angulaires à la surface de l'échantillon, en relation avec les éléments microstructuraux (joints de grains, carbures, phase δ , ...). La Figure 65 permet de comparer pour des taux de déformation macroscopiques imposés de respectivement 3 et

12 % les représentations de Kernel correspondantes pour des éprouvettes issues de la coulée A et C. Ces représentations sont analogues pour les deux coulées, quelle que soit la température de traction appliquée (à l'ambiante, à 350°C ou 650°C). Dans les deux cas, une hétérogénéité de distribution des distorsions élastiques est mise en évidence. Ces distorsions sont en effet maximales au niveau des joints de gains et le nombre de joints affectés par ces contraintes internes augmente avec la valeur de la déformation plastique. Ceci est en accord avec ce qui est connu par ailleurs pour l'alliage 718. Toutefois, il convient de souligner que, pour un même niveau de sollicitation macroscopique ($\epsilon_{\text{plastique}}$ imposée), le nombre de joints de grains affectés dans le cas de la coulée C est inférieur à celui de la coulée A, traduisant par là même une distribution plus homogène de la déformation au sein du polycristal. Ce fait expérimental vient corroborer la différence de comportement en termes de consolidation constatée sur les courbes de traction à température ambiante (cf. Figure 63).

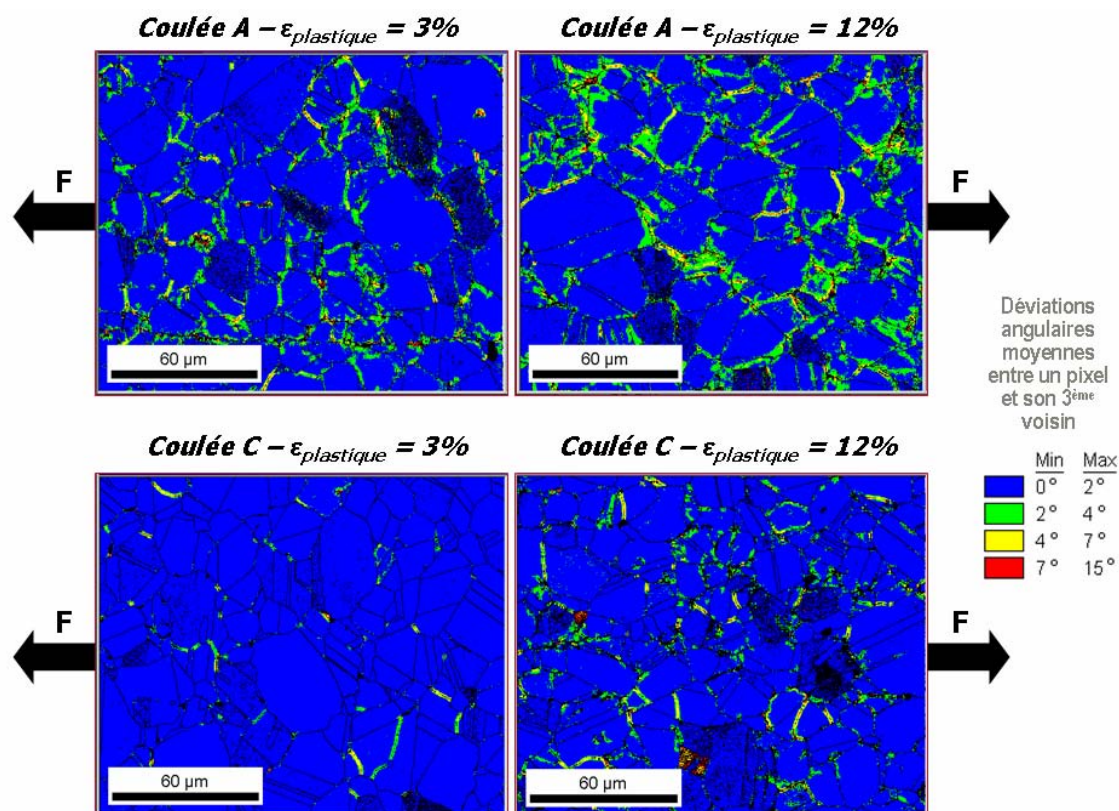
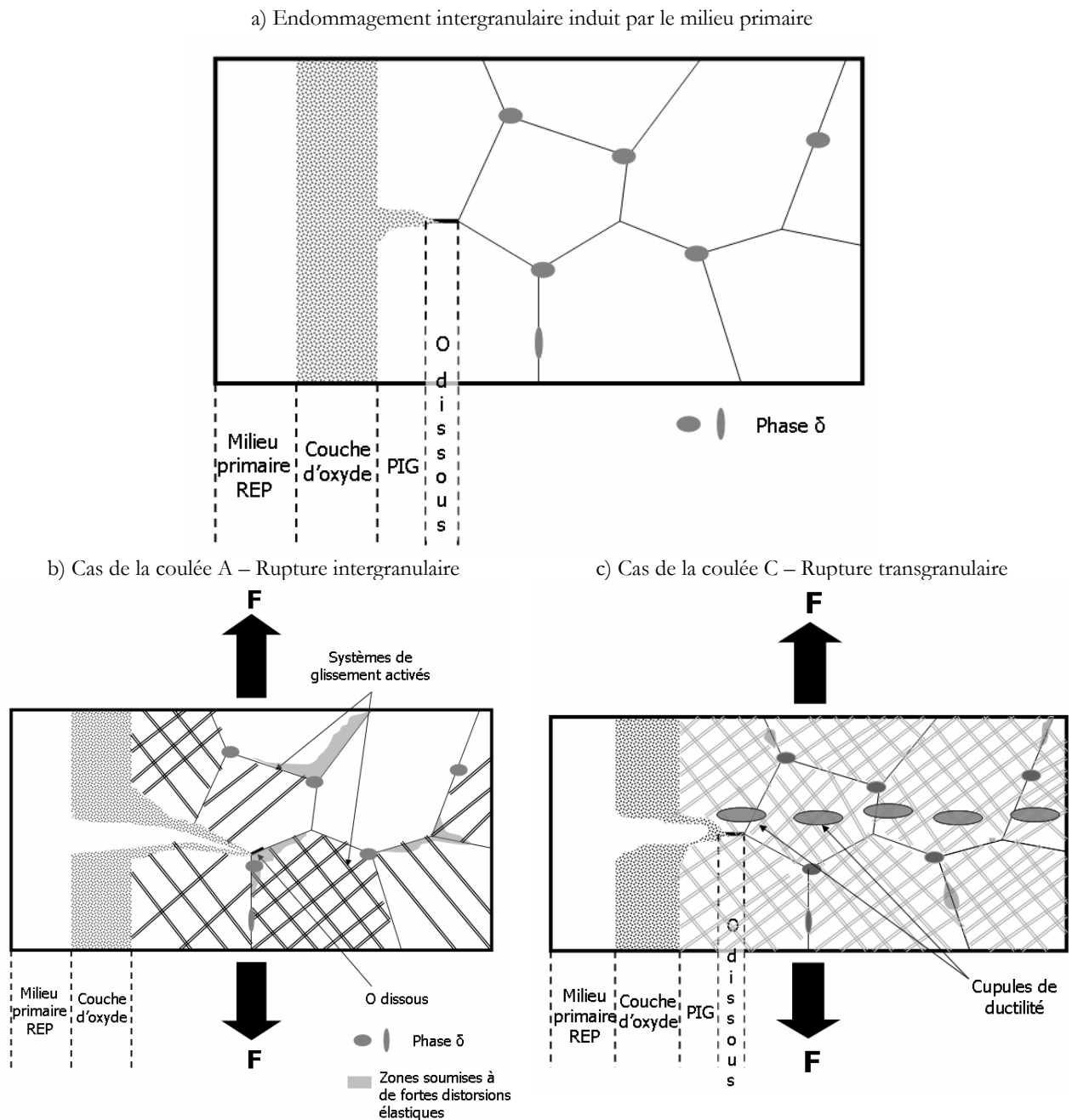


Figure 65 : Représentations de Kernel pour des éprouvettes issues de la coulée A et C tractionnées à taux de déformation macroscopique imposé (3 et 12 %).

Compte-tenu de ces résultats relatif à la localisation de la déformation plastique au sein du polycristal et des mécanismes d'endommagement par le milieu décrit précédemment (cf. § V.1), il nous est désormais possible de proposer un mécanisme à même de rendre compte des différences de comportement observées entre les coulées A et C en terme d'amorçage de défauts de CSC (Figure 66). A conditions d'oxydation équivalentes (Figure 66-a), la coulée A, du fait de la localisation de la déformation, présente à l'échelle du polycristal de forte hétérogénéité de déformation grain à grain. Ce gradient de sollicitation, associé à la pénétration intergranulaire d'oxyde et à la présence d'oxygène dissous en amont de la pénétration considérée, conduit à la décohésion des interfaces, d'où une rupture à caractère intergranulaire fragile (Figure 66-b). Inversement, dans le cas de la coulée C, les incompatibilités de déformation entre grain étant nettement

moins marquées, le dommage induit par l'environnement ne suffit pas à conduire à la fissuration intergranulaire fragile (Figure 66-c).



CONCLUSION GENERALE – PERSPECTIVES

A l'heure de dresser un bilan des présents travaux, il convient de souligner que les objectifs assignés à la présente étude ont été pour partie atteints. Ainsi, dans un premier temps, la sélectivité de l'essai de traction lente ($d\epsilon/dt = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) en milieu primaire REP simulé à 350°C sur éprouvette emboutie en V proposé par Garat [Gar04] a été clairement établie à l'aide de neuf coulées de feuillards en alliage 718. Indépendamment de leur origine (élaborateur et/ou transformateur) et bien qu'ayant un passé thermomécanique analogue, elles exhibent des niveaux de sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC très différents (I_{CSC} compris entre 0 et 50%). En outre, un modèle mécanique par éléments finis d'un tel type d'essai a été développé et validé expérimentalement grâce à des essais réalisés sur éprouvettes instrumentées avec des jauges de déformation. Celui-ci a permis de proposer une géométrie alternative d'éprouvettes de traction lente « multi-V » qui a permis d'étudier la sensibilité de l'indice I_{CSC} à la vitesse de déformation et de mettre en évidence l'existence d'un potentiel seuil de vitesse de déformation au-delà duquel l'alliage 718 n'est plus affecté par la CSC. Qui plus est, un deuxième protocole d'essai de traction (sous air labo à 650°C sur éprouvette lisse conventionnelle – $d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) présentant le même caractère discriminant et conduisant à la détermination de valeurs identiques de I_{CSC} a été défini et validé.

Concernant à présent les effets d'environnement, il a été établi que l'ensemble des matériaux caractérisés développent des couches oxydées de nature, compositions et dimensions analogues pour une large gamme de durées d'exposition en milieu primaire REP simulé réalisée dans l'intervalle de températures [320°C – 360°C]. Par ailleurs, les analyses SIMS ont permis de mettre en évidence un processus d'oxydation intergranulaire sur des profondeurs micrométriques, accompagné par la présence d'oxygène dissous en amont de ces pénétrations intergranulaires d'oxyde sur des distances de quelques centaines de nanomètres à 1 μm . Dans le cas de tous les autres alliages à base de nickel caractérisés (ternaires Ni-Fe-Cr, alliage 600 et alliage 690), un phénomène d'oxydation interne dans les conditions de fonctionnement du milieu primaire REP a également été mis en évidence. Cette oxydation interne peut être expliquée par des mécanismes faisant appel à un transport « accéléré » de l'oxygène au sein du matériau par injection de lacunes.

La seule oxydation induite par le milieu primaire REP n'ayant pas permis de rendre compte des différences de comportement constatées entre les différents matériaux, les paramètres microstructuraux de l'alliage 718 auxquels elles auraient pu être imputées ont été considérés et analysés. Ainsi, phase δ et carbures sont couramment présentés dans la bibliographie comme des composants de la microstructure de l'alliage 718 responsables de sa sensibilité à l'amorçage de défauts de CSC. Garat [Gar04] a montré que les carbures constituent certes des zones de concentration de contrainte qui facilitent l'ouverture des joints de grains sous-jacents mais ne représentent pas à eux seuls des défauts suffisants pour induire de la fissuration intergranulaire fragile en milieu primaire REP. Dans le cadre des présents travaux, il a été établi que le niveau de résistance à l'amorçage de défauts de CSC de l'alliage 718 n'est pas modifié par la précipitation en quantité plus ou moins importante de la phase δ , quelles que soient sa morphologie et sa localisation.

Les travaux consacrés à l'étude des effets de la mécanique sur le comportement de l'alliage 718 vis-à-vis de l'amorçage de défauts de CSC ont permis d'établir un certain nombre de faits expérimentaux. Ainsi, le niveau de sensibilité intrinsèque d'une coulée à la fissuration intergranulaire fragile semble être lié à la teneur de l'alliage en espèces interstitielles (carbone, azote et oxygène). Ceci résulte de la construction de cartes d'endommagement inspirées des travaux de Garat *et al.* [Gar07] pour des coulées de feuillards en alliage 718 présentant des résistances différentes à l'amorçage de défauts de CSC. Si la coulée considérée présente un indice de sensibilité I_{CSC} non nul, le déclenchement d'instabilités plastiques de type PLC permet à lui seul d'inhiber la rupture intergranulaire à caractère fragile de l'alliage. Qui plus est, pour une même gamme de températures considérée, la frontière du domaine d'occurrence du phénomène PLC est directement liée à la teneur du matériau en espèces interstitielles : plus les teneurs en carbone, azote et oxygène sont faibles, plus cette frontière est translatée vers le domaine des faibles vitesses de déformation.

La capacité du phénomène PLC à inhiber l'amorçage intergranulaire de défauts de CSC, nous a conduit à nous intéresser de plus près aux modes de déformation au sein du polycristal. Des analyses par EBSD ont été pratiquées et ont permis de montrer que, contrairement à l'alliage 600 [Cra92] [Aus94], la sensibilité plus ou moins grande du matériau à la fissuration intergranulaire fragile n'est pas liée à la nature des interfaces (distribution du type de joints de grains selon le modèle CSL [Kro49]). En revanche, l'étude de la localisation de la déformation par cette même technique EBSD semble montrer que les différents niveaux de sensibilité observés peuvent être reliés à une tendance plus ou moins prononcée du matériau à localiser la déformation, générant ainsi de fortes incompatibilités entre grains. Ainsi, un mécanisme basé sur cette homogénéisation de la déformation au sein du polycristal a été proposée pour rendre compte du comportement des neuf coulées étudiées.

Au titre des perspectives, les acquis des présents travaux incitent à envisager de pousser plus avant les caractérisations pour au moins trois points :

- La correspondance en termes de valeur d'indice de sensibilité à la CSC établie entre des essais de traction lente ($d\epsilon/dt = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) à 350°C en milieu primaire REP sur éprouvettes embouties en V et des essais de traction conventionnels ($d\epsilon/dt = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) à 650°C sous air sur éprouvettes lisses mérite d'être explicitée.
- Le lien existant entre la teneur du matériau en certaines espèces interstitielles et la position de la frontière d'occurrence du phénomène PLC dans les cartes de endommagement $T=f(d\epsilon/dt)$. Le déplacement de cette frontière vers les basses vitesses de déformation est-il lié à une teneur plus faible du matériau en espèces interstitielles ou convient-il de considérer d'autres paramètres, comme les modes de déformation, pour expliquer ce phénomène ?
- Quel(s) lien(s) existe(nt) entre la teneur de l'alliage en espèces interstitielles et sa capacité plus ou moins grande à homogénéiser la déformation à l'échelle du polycristal, limitant par là même les incompatibilités entre grains ?

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [And87] **Andrieu E.**, *Influence de l'environnement sur la propagation des fissures dans un superalliage base nickel : l'Inconel 718*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1987).
- [And92] **Andrieu E., Molins R., Ghonem H., Pineau A.**, *Intergranular crack tip oxidation mechanism in a nickel-based superalloy*, Materials Science and Engineering A, 154, pp 21-28 (1992).
- [And96] **Andrieu E, Pieraggi B.**, *Oxidation-deformation interactions and effect of environment on the crack growth resistance of Ni-base superalloys*, Proceedings Corrosion-deformation interactions, eds Magnin T. et Gras J.M., Nice, France, Les éditions de physique, p 294 (1996).
- [And99] **Andrieu E., Pineau A.**, *Study of coupled phenomena involved in the oxidation assisted intergranular cracking of Ni based superalloys*, Journal de physique IV, 9, pp 3-11 (1999).
- [Ang90] **Angeliu T.M., Was G.S.**, *Creep and intergranular cracking of Ni-Cr-Fe-C in 360°C argon*, Metallurgical and Materials Transactions A, 25, pp 1169-1183 (1990).
- [Ang95] **Angeliu T.M., Paraventi D.J., Was G.**, *Creep and intergranular cracking behaviour of nickel-chromium-iron-carbon alloys in 360°C water*, Corrosion, 51, pp 837-848 (1995).
- [Ash82] **Ashby M.F., Frost H.J.**, *Deformation-mechanism-maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*, Pergamon Press (1982).
- [Aus94] **Aust K.T., Erb U., Palumbo G.**, *Interface control for resistance to intergranular cracking*, Materials Science & Engineering A, 176, pp 329-334 (1994).
- [Bea82] **Beachem C.D.**, *A new model for hydrogen- assisted cracking (hydrogen embrittlement)*, Metallurgical Transactions, 3, pp 437-451 (1982).
- [Bea04] **Beaubois V., Huez J., Coste S., Brucelle O., Lacaze J.**, *Short-term precipitation kinetics of delta phase in strain-free 718 alloy*, Materials Science and Technology, 20, pp 1019-1026 (2004).
- [Bir94] **Birnbaum H.K., Sofronis P.**, *Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture*, Materials Science and Engineering A, 176, pp 191-202 (1994).
- [Boe69] **Boesch W.J., Canada H.B.**, *Precipitation reactions and stability of Ni₃Cb in Inconel alloy 718*, Journal of Metals, 10, pp 34-38 (1969).
- [Bra66] **Brandon D.G.**, *The structure of high angle grain boundaries*, Acta Metallurgica 14, pp 1479-1483 (1966).
- [Bri81] **Bricknell R.H., Woodford D.A.**, *The embrittlement of nickel following high temperature air exposure*, Metallurgical Transactions A, 12, pp 425-433 (1981).
- [Bri82] **Bricknell R.H., Woodford D.A.**, *The mechanism of cavity formation during high temperature oxidation of nickel*, Acta Metallurgica, 30, pp 257-264 (1982).
- [Bro97] **Browning P.F., Henry M.F., Rajan K.**, *Oxidation mechanisms in relation to high temperature crack propagation properties of alloy 718 in H₂/H₂O/inert gas environment*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 665-678 (1997).

- [Bru01] **Brucelle O.**, *Etude de l'effet de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire R.E.P. de l'alliage 718*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2001).
- [Byu03] **Byun T., Farrell K.**, *Tensile properties of IN718 after low temperature neutron irradiation*, Journal of Nuclear Materials, 318, pp 292-299 (2003).
- [Cao96] **Cao W., Kennedy R.**, *Phosphorus-boron interaction in nickel-base superalloys*, Superalloys, TMS, pp 589-597 (1996).
- [Car97] **Carpenter W., Kang B.S.J., Chang K.M.**, *SAGBO mechanism on high temperature cracking behaviour of Ni-base superalloys*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 679-688 (1997).
- [Cas] **Cast3M**, <http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp>.
- [Cas97] **Cassagne T., Fleury B., Vaillant F., de Bouvier O., Combrade P.**, *An update on the influence of hydrogen on the PWSCC of alloy 600 in high temperature water*, Proceedings 8th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors, La Grange Park, Illinois, p 307 (1997).
- [Cha89] **Chaturvedi M.**, *Creep deformation of alloy 718*, Superalloys 718, TMS, pp 489-498 (1989).
- [Cha97] **Chaturvedi M., Chen W., Saranchuk A., Richards N.**, *The effect of B segregation on heat-affected zone microfissuring in EB welded Inconel 718*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 743-751 (1997).
- [Che91] **Chen C., Thompson R., Davis D.**, *A study of effects of phosphorus, sulphur, boron and carbon on Laves and carbide formation in alloy 718*, Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, TMS, pp 81-96 (1991).
- [Cla80] **Clavel M.**, *Fatigue plastique et fissuration de deux alliages durcis par des précipités cohérents – Etude comparative des mécanismes*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1980).
- [Clo05] **Cloué J.M.**, Position technique FF DC 02489 (2005) – **Confidentiel**.
- [Com87] **Combrade P., Cayla O., Foucault M., Vancon D., Gelpi A., Slama G.**, *About the role of surface films on alloy 600 corrosion in high temperature deaerated environments*, Proceedings 3rd International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors, Traverse City, Michigan (1987).
- [Cos03] **Coste S.**, *Détermination des lois d'évolution microstructurale de l'alliage 718 au cours du matriçage*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2003).
- [Coz73] **Cozar R., Pineau A.**, *Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys*, Metallurgical Transactions, 4, pp 47-59 (1973).
- [Cra92] **Crawford D., Was G.**, *The role of grain boundary misorientations intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360° Argon and high purity water*, Metallurgical Transactions, A, 3, pp 345-360 (1992).
- [Del05] **Delabrouille F., Viguier B., Legras L., Andrieu E.**, *Effect of the chromium content on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized nuclear reactors*, Proceedings 6th International Conference on the Microscopy of Oxidation, pp 115-120 (2005).
- [Del07-a] **Deleume J., Armand C., Cloué J.M., Andrieu E.**, *On the use of Ni-Fe-Cr ternary alloys to investigate the consequences of PWR primary water oxidation*, Proceedings 13th International Conference On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia (2007).
- [Del07-b] **Deleume J., Garat V., Lafont M.C., Armand C., Cloué J.M., Andrieu E.**, *Consequences of PWR primary water oxidation on structural alloys*, 13th International Conference On

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia (2007).

[Del07-c] **Deleume J., Cloué J.M., Andrieu E.,** *Influence of delta phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water*, Proceedings 13th International Conference On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia (2007).

[Del07-d] **Deleume J., D. Poquillon, V. Garat, Cloué J.M., Andrieu E.,** *Mechanical behaviour of V-shaped specimens optimized for slow strain rate tensile tests*, Proceedings 19th International Conference On Structural Mechanics In reactor Technology, Toronto, Ontario (2007).

[Des90] **Desjardins D., Oltra R.,** *Introduction à la corrosion sous contrainte*, Corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, eds. D. Desjardins et R. Oltra, Les éditions de physique, pp 1-17 (1990).

[Dia02] **Diard O., Leclercq S., Rousselier G., Cailletaud G.,** *Distribution of normal stress at grain boundaries in multigrystals : application to an intergranular damage modelling*, Computational Materials Science, 25, pp 73-84 (2002).

[Eis65] **Eiselstein H.L.,** *Metallurgy of a columbium hardened nickel chromium iron alloy – Advances in the technology of stainless steels and related alloys*, ASTM, STP N°369, p 62 (1965).

[Eva93] **Evans H.E., Mitchell G.P., Lobb R.C., Owen D.R.J.,** Proc. R. Soc., vol. A440, pp 1-22 (1993).

[Foc99] **Foct F.,** *Mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin en milieu primaire: rôle de l'hydrogène*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1999).

[For82] **Ford F.P.,** *Mechanism of environmental cracking in systems peculiar to the power generation industry*, Rapport EPRI NP-2589, (1982).

[For90] **Ford F.P.,** *Grain-Slip dissolution model*, Corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, eds D. Desjardins et R. Oltra, Les éditions de physique (1990).

[For96] **Ford F.P.,** *Quantitative prediction of environmentally assisted cracking*, Corrosion Science, 52, pp 375-395 (1996).

[Fou00] **Fournier L.,** *Interactions corrosion-déformation dans l'alliage 718 : application à la corrosion sous contrainte en milieux aqueux supercritique et recherche d'une solution matériau pour le procédé d'oxydation hydrothermale*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2000).

[Fou01] **Fournier L., Delafosse D., Magnin T.,** *Oxidation induced intergranular cracking and Portevin – Le Châtelier effect in nickel base superalloy*, Materials Science and Engineering A, 316, pp 166-173 (2001).

[Gal86] **Galvele J.R.,** *Enhanced Surface mobility as the cause of stress corrosion cracking*, Journal of the Electrochemical Society, 133, pp 953-954 (1986).

[Gal92] **Galvele J.R.,** *Surface mobility mechanism of stress corrosion cracking*, Proceedings Corrosion-deformation interactions, eds Magnin T. et Gras J.M., Fontainebleau, France, Les éditions de physique, pp 83-91 (1992).

[Gar85] **Garzarolli F., Alter D., Dewes P.,** *Deformability of austenitic steels and Ni-base alloys in the core of a boiling and a pressurized reactor*, Proceedings 2nd International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, California (1985).

[Gar87] **Garzarolli F., Alter D., Dewes P.,** *Deformability of austenitic stainless steels and Ni-base alloys in the core of a boiling and a pressurized reactor*, Proceedings 3rd International Symposium On

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City, Michigan (1987).

[Gar04] **Garat V.**, *Corrosion sous contrainte de l'alliage 718 en milieu primaire : des caractéristiques du produit à l'endommagement de la structure*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).

[Gar05] **Garat V., Deleume J., Cloué J.M., Andrieu E.**, *High temperature intergranular oxidation of alloy 718*, Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, TMS, (2005).

[Gar07] **Garat V., Cloué J.M., Poquillon D., Andrieu E.**, *Influence of Portevin – Le Châtelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens*, Journal of Nuclear Materials, to be published (2007).

[Gen97] **Gendron T.S., Bushby S.J., Cleland R.D., Newman R.C.**, *Oxidation embrittlement of alloy 600 in hydrogenated steam at 400°C*, Eurocorr'96, Analysis, 25, pp M24-M28 (1997).

[Gen98] **Gendron T.S., Scott P., Bruemmer S.M., Thomas L.E.**, *Internal oxidation as a mechanism for steam generator tube degradation*, Proceedings 3rd International Steam Generator and Heat Exchanger Conference, Toronto, Ontario, p 389 (1998).

[Ger95] **Gervais-Molins R.**, *Oxydation de superalliages à base de nickel – identification des mécanismes et conséquences sur le mode de propagation des fissures en fatigue à haute température*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1995).

[Gou97] **Gourgues A.F.**, *Interactions mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600 : application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1997).

[Gro05] **Grosjean C.**, *Etude de la relation entre l'orientation cristallographique et la résistance à la CSC de l'alliage 718*, Rapport NFT R05-1266 Révision A (2005).

[Gue03] **Gueraud B.**, *Mise en œuvre d'une méthode de caractérisation par EBSD des déformations locales dans des ressorts de maintien des crayons de combustible*, Note TFCC T03-1404 Révision A (2003).

[Guo97] **Guo S., Sun W., Lu D., Hu Z.**, *Effect of minor elements on microstructure and mechanical properties of IN718 alloy*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 521-530 (1997).

[Hal01] **Hale C.L., Rollings W.S., Weaver M.L.**, *Activation energy calculations for discontinuous yielding in Inconel 718SPF*, Materials Science and Engineering A, 300, pp 153-164 (2001).

[Hor97] **Horton J., McKamey C., Miller M.**, *Microstructural characterization of superalloy 718 with boron and phosphorus additions*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, (1997).

[Joh76] **Johnson R.A., Lam N.Q.**, *Solute segregation in metals under irradiation*, Physical Review B, 13, pp 4364-4375 (1976).

[Jon85] **Jones D.A.**, *A unified mechanism of stress corrosion and corrosion fatigue cracking*, Metallurgical Transactions A, 16, pp 1133-1141 (1985).

[Jon88] **Jones R.H., Bruemmer S.M.**, *Environment-induced crack growth processes in nickel-base alloys*, Proceedings 1st International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, pp 287-310 (1988).

[Jon96] **Jones D.A.**, *Localized surface plasticity during stress corrosion cracking*, Corrosion Science, 52, pp 356-362 (1996).

[Kam93] **Kameda J., Bevolo J.**, *High temperature brittle intergranular cracking in high strength nickel alloys undoped and doped with S, Zr and/or B*, Acta Metallurgica and Materialia, 41, pp 527-537 (1993).

- [Ker96] **Kergaravat J-F.**, *Influence de la microstructure sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1996).
- [Klo03] **Klose F.B., Ziegenbein A., Weidenmüller J., Neuhäuser H., Hähner P.**, *PLC effect in strain and stress controlled tensile tests*, Computational Materials Science, 26, pp 80-86 (2003).
- [Kof88] **Kofstad P.**, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London & New York (1988).
- [Kro49] **Kronberg M.L., Wilson F.H.**, *Secondary recrystallization in copper*, Trans. Met. Soc. AIME, 185, p 501 (1949).
- [Kub91] **Kubin L.P., Estrin Y.**, *Dynamic strain aging and the mechanical response of alloys*, Journal of physics III, pp 929-943 (1991).
- [Leh00] **Lehockey E., Lin Y., Lepik O.E.**, *Mapping residual plastic strain in materials using electron backscatter diffraction*, Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, chapitre 20, pp 247-264 (2000).
- [Liu90] **Liu X., Dong J., Tang B., Hu Y., Xie X.**, *Investigation of the abnormal effects of phosphorus on mechanical properties of IN718 superalloy*, Materials Science and Engineering A, 270, pp 190-196 (1990).
- [Log52] **Logan H.L.**, J.Res.Nat.Std., 48, p 99 (1952).
- [Lor97] **Loria E.**, *Postscript : reflexions on superalloy 718*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 835-839 (1997).
- [Lyn88] **Lynch S.P.**, *Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localized slip process*, Acta Metallurgica, 36, p 2639 (1988).
- [Mag90] **Magnin T., Chieragatti R., Oltra R.**, *Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion*, Acta Metallurgica and Materialia, 38, pp 1313 (1990).
- [Mag92] **Magnin T.**, *A unified model for trans and intergranular stress corrosion cracking in fcc ductile alloys*, Proceedings Corrosion-deformation interactions, eds T. Magnin T. et J.M. Gras, Fontainebleau, France, Les éditions de physique, pp 410-420 (1992).
- [Mag99] **Magnin T., Foct F., de Bouvier O.**, *Hydrogen effects on PWR SCC mechanisms in monocrystalline and polycrystalline alloy 600*, Proceedings 9th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, California, p 27 (1999).
- [Mar06] **Martoia S.**, *Etude cristallographique de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'alliage 718*, Rapport NTC-F R06-1286 Révision 1 (2006).
- [Meg06] **Megchiche E.H., Pérusin S., Barthelat J.C., Mijoule C.**, *Density functional calculations of the formation and migration enthalpies of monovacancies in Ni: comparison of local and non-local approaches*, Physical Review B, 13, 064111, pp 1-9 (2006).
- [Meg07] **Megchiche E.H., Amarouche M., Mijoule C.**, *First-principles calculations of the diffusion of atomic oxygen in nickel: thermal expansion contribution*, Journal of Physics: Condensed Matter, 19, 296201, pp 1-8 (2007).
- [Mig87] **Miglin M.T., Domian H.A.**, *Microstructure and stress corrosion resistance of alloys X 750, 718 and A286 in light water reactor environments*, Journal of Materials Engineering, 9, pp 113-132 (1987).
- [Mil00] **Miller C.F., Simmons G.W., Wei R.P.**, *High temperature oxidation of Nb; NbC and Ni₃Nb and oxygen enhanced crack growth*, Scripta Materialia, 42, pp 227-232 (2000).

- [Mil01] **Miller C.F., Simmons G.W., Wei R.P.**, *Mechanism for oxygen enhanced crack growth in Inconel 718*, Scripta Materialia, 44, pp 2405-2410 (2001).
- [Mit89] **Mitchell A.**, *The present status of melting technology for alloy 718*, Superalloys 718, TMS, pp 1-15 (1989).
- [Mit94] **Mitchell A.**, *Progress in understanding clean metal production for IN718*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 109-123 (1994).
- [Mit97] **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 réacteurs à eau pressurisée*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1997).
- [Mol97] **Molins R., Hochstetter G., Chassaing J.C., Andrieu E.**, *Oxidation effects on the fatigue crack growth behaviour of alloy 718 at high temperature*, Acta Materialia, 45, pp 663-674 (1997).
- [Mul79] **Mulford R.A., Kocks U.F.**, *New observations on the mechanisms of dynamic strain aging and of jerky flow*, Acta Metallurgica, 27, pp 1125-1134 (1979).
- [New94] **Newman R.C.**, *Developments in the slip-dissolution model of stress corrosion cracking*, Corrosion, 50, pp 682-686 (1994).
- [New99] **Newman R.C., Gendron T.S., Scott P.M.**, *Internal oxidation and embrittlement of alloy 600*, Proceedings 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Newport Beach, California, pp 79-93 (1999).
- [Ora91] **Oradei-Basile A., Radavich J.F.**, *A current T-T-T diagram for wrought alloy 718*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 325-335 (1991).
- [Ori73] **Oriani R.A.**, *A decohesion theory for hydrogen-induced crack propagation*, Colloque d'Unieux-Firminy, NACE-5, p 351 (1973).
- [Ori87] **Oriani R.A.**, *Hydrogen, the versatile embrittler*, Corrosion-NACE, 43, p 390 (1987).
- [Pan96] **Pan Y., Adams B.L., Olson T., Panayotou N.**, *Grain boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy X-750*, Acta Metallurgica, 44, pp 4685-4695 (1996).
- [Pan06] **Panter J., Viguier B., Cloué J.M., Foucault M., Combrade M., Andrieu E.**, *Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600*, Journal of Nuclear Materials, 348, pp 213-221 (2006).
- [Par79] **Parkins R.N.**, British Corrosion Journal, 14, 5 (1979).
- [Ped82] **Pedron J., Pineau A.**, *The effect of microstructure and environment on the crack growth behaviour of Inconel 718 at 650°C under fatigue, creep and combined loading*, Materials Science and Engineering, 56, pp 143-156 (1982).
- [Per04] **Pérusin S.**, *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).
- [Pér04] **Pérusin S., Viguier B., Monceau D., Ressler L., Andrieu E.**, *Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel*, Acta Materialia, 52, pp 5375-5380 (2004).
- [Pet56] **Petch N.J.**, *The lowering of fracture-stress due to surface adsorption*, Philosophical Magazine, 1, p 331 (1956).
- [Por23] **Portevin A., Le Châtelier F.**, *Compte-rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, 176, pp 507-510 (1923).
- [Rev74] **Reve R.W., Ulhig H.H.**, *Effect of applied potential and surface dissolution on the creep behaviour of copper*, Acta Metallurgica, 22, pp 619-627 (1974).

- [Rod84] **Rodriguez P.**, *Serrated plastic flow*, Bulletin of Material Science, 6, pp 653-663 (1984).
- [Rod95] **Rodriguez P., Venkadesan S.**, *Serrated plastic flow revisited*, Key Engineering Materials, 103, pp 257-266 (1995).
- [Rös99] **Rösler J., Müller S.**, *Protection of Ni-base superalloys against stress accelerated grain boundary oxidation (SAGBO) by grain boundary chemistry modification*, Scripta Materialia, 40, pp 257-263 (1999).
- [Rou07] **Rousset R.**, *Etude micrographique de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de feuillards en alliage 718 (par EBSD)*, Rapport NTC-F T07-1734 Révision A (2007).
- [Sai93] **Saito M., Smith G.S., Newman R.C.**, *Testing the film-induced cleavage model of stress corrosion cracking*, Corrosion Science, 35, pp 411-417 (1993).
- [Sco93] **Scott P., Le Calvar M.**, *Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water*, Proceedings 6th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, California, pp 657-665 (1993).
- [Sco96] **Scott P., Le Calvar M.**, *On the role of oxygen in SCC as a function of temperature*, Proceedings Corrosion-deformation interactions, eds Magnin T. et Gras J.M., Nice, France, Les éditions de physique, pp 384-393 (1996).
- [Sco99] **Scott P.**, *An overview of internal oxidation as a possible explanation of intergranular SCC of alloy 600 in PWRs*, Proceedings 9th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, California, p 3 (1999).
- [She91] **Shen Y., Shewmon P.G.**, *Intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 and X-750 in high temperature deaerated water/steam*, Metallurgical Transactions A, 22, pp 1857-1864 (1991).
- [She93] **Sheth N.K., Manriquez J.A., Freitas C.A., Sanchez J.M., Miglin M.T., Nelson J.L.**, *Delta (Ni₃Nb) and IGSCC degradation in alloy 718 and derivatives*, Proceedings 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, San Diego, California, pp 829-835 (1993).
- [Shi00] **Shiva Technologies Inc.**, *Analyse de traces et d'ultra-traces par HR-GDMS*, Plaque de présentation, (2000).
- [Sie85] **Sieradzki K., Newman R.C.**, *Brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking*, Philosophical Magazine A, 51, p 95 (1985).
- [Sie94] **Sieradzki K., Friedersdorf F.**, *Notes on the surface mobility mechanism of stress corrosion cracking*, Corrosion Science, 36, pp 669-675 (1994).
- [Sij98] **Sijbrandij S., Miller M., Horton J., Cao W.**, *Atom probe analysis of nickel based superalloy IN718 with boron and phosphorus additions*, Materials Science and Engineering A, 250, pp 115-119 (1998).
- [Sim72] **Sims H.**, *The superalloys – Chapter 2: The metallurgy of nickel base alloys*, p 33 (1972).
- [Sim00] **Simonen E.P., Thomas L.E., Bruemmer S.M.**, *Diffusion kinetics issues during intergranular corrosion of Ni-base alloys*, Proceedings Corrosion 2000, p 226 (2000).
- [Son99] **Son H., Guo S., Hu Z.**, *The beneficial effect of phosphorus on the creep behaviour of Inconel 718*, Scripta Materialia, 41, pp 215-219 (1999).
- [Spe93] **Speidel M.O., Magdowski R.**, *Stress corrosion cracking of nickel base alloys in high temperature water*, Proceedings 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, San Diego, California, pp 361-376 (1993).

- [Spi99] **Spilmont J.G.**, *Etude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 718 en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1999).
- [Sta71] **Staehele R.W.**, *Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system*, The theory of the stress corrosion cracking in alloys, eds J.C. Scully, OTAN, p 223 (1971).
- [Str55] **Stroh A.N.**, *The formation of cracks in plastic flow*, Proc. R. Soc., 232, pp 548-560 (1955).
- [Sun98] **Sun W., Guo S., Lee J., Park N., Yoo Y., Choe S., Hu Z.**, *Effect of phosphorus on the delta-Ni₃Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718*, Materials Science and Engineering A, 247, pp 173-179 (1998).
- [Sun97] **Sundaraman M., Mukhopadhyay P., Banerjee S.**, *Carbide precipitation in nickel base superalloys 718 and 625 and their effect on mechanical properties*, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, TMS, pp 367-378 (1997).
- [Sun92] **Sung J.K., Jones J.W., Was G.S.**, *Effect of carbon on the low-temperature creep behaviour of Ni-16Cr-9Fe*, Metallurgical Transactions A, 23, pp 1033-1037 (1992).
- [Tho95] **Thompson C.D., Krasodonski H.T., Lewis N., Makar G.L.**, *Prediction of PWSCC in nickel base alloys using crack growth rate models*, Proceedings 7th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Breckenridge, Colorado, pp 867-879 (1995).
- [Tho91] **Thompson R., Koopman M., King B.**, *Grain boundary chemistry of alloy 718-type alloys*, Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, TMS, pp 53-70 (1991).
- [Tro60] **Troiano A.R.**, *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals*, Trans. ASM, 52, p 54 (1960).
- [Was90] **Was G.**, *Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel-base alloys – A review*, Corrosion, 46, pp 319-330 (1990).
- [Was96] **Was G., Paraventi D.J., Hertzberg J.L.**, *Mechanisms of environmentally enhanced deformation and intergranular cracking of Ni-16Cr-9Fe alloys*, Proceedings Corrosion-deformation interactions, eds Magnin T. et Gras J.M., Nice, France, Les éditions de physique, pp 410-420 (1996).
- [Xie96] **Xie X., Liu X., Tang B., Xu Z., Dong J., Ni K., Zhu Y., Tien S., Zhang L., Xie W.**, *The role of phosphorus and sulphur in Inconel 718*, Superalloys, TMS, pp 599-606 (1996).
- [Zap46] **Zappfe C.A.**, *Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement*, J.I.S.I, 154, p 123 (1946).

RESUME :

L'amélioration continue des performances et de la fiabilité des assemblages de combustible des réacteurs à eau sous pression nécessite de bien connaître les marges de fonctionnement des structures et des matériaux les constituant. Le choix de l'alliage 718 comme matériau de référence pour cette étude répond à la volonté industrielle d'identifier les paramètres du premier ordre contrôlant l'excellente tenue à l'amorçage de défauts de Corrosion Sous Contrainte (CSC) de cette nuance. A cette fin, un essai spécifique d'amorçage de défauts de CSC a été développé et modélisé. La sélectivité de cet essai de traction lente en milieu primaire REP simulé à 350°C sur éprouvette emboutie en V a été clairement établie à l'aide de neuf coulées de feuillards en alliage 718. Indépendamment de leur origine (élaborateur et/ou transformateur) et bien qu'ayant un passé thermomécanique analogue, elles présentent des niveaux de sensibilité à l'amorçage de défauts très différents. L'ensemble des matériaux caractérisés développent des couches d'oxydes de nature, compositions et dimensions analogues pour une large gamme de durées d'exposition en milieu primaire REP simulé réalisée dans l'intervalle de températures [320°C – 360°C]. Des analyses SIMS ont permis de mettre en évidence un processus d'oxydation intergranulaire et/ou interne sur des profondeurs micrométriques, accompagné par la présence d'oxygène dissous en amont de ces pénétrations intergranulaires. En outre, il a été établi que le niveau de résistance à l'amorçage de défauts de CSC de l'alliage 718 n'est pas modifié par la précipitation en quantité plus ou moins importante de la phase δ , quelles que soient sa morphologie et sa localisation. L'étude des effets de la mécanique sur le comportement de l'alliage 718 vis-à-vis de l'amorçage de défauts de CSC a permis d'établir que le niveau de sensibilité intrinsèque d'une coulée à la fissuration intergranulaire fragile semble être lié à la teneur de l'alliage en espèces interstitielles. De plus, le déclenchement d'instabilités plastiques de type PLC permet à lui seul d'inhiber la rupture intergranulaire à caractère fragile de l'alliage. L'étude de la localisation de la déformation par EBSD semble montrer que les différents niveaux de sensibilité observés peuvent être reliés à une tendance plus ou moins prononcée du matériau à localiser la déformation, générant ainsi de fortes incompatibilités entre grains.

Mots-clés : alliage 718, amorçage, corrosion sous contrainte (CSC), oxydation interne, phase delta, phénomène Portevin-Le Châtelier (PLC), SIMS

ABSTRACT :

Improving the performance and reliability of the fuel assemblies of the pressurized water reactors requires having a perfect knowledge of the operating margins of both the components and the materials. The choice of alloy 718 as reference material for this study is justified by the industrial will to identify the first order parameters controlling the excellent resistance of this alloy to Stress Corrosion Cracking (SCC). For this purpose, a specific slow strain rate (SSR) crack initiation test using tensile specimen with a V-shaped hump in the middle of the gauge length was developed and modeled. The selectivity of such SSR tests in simulated PWR primary water at 350°C was clearly established by characterizing the SCC resistance of nine alloy 718 thin strip heats. Regardless of their origin and in spite of a similar thermo-mechanical history, they did not exhibit the same susceptibility to SCC crack initiation. All the characterized alloy 718 heats develop oxide scale of similar nature for various exposure times to PWR primary medium in the temperature range [320°C – 360°C]. δ phase precipitation has no impact on alloy 718 SCC initiation behavior when exposed to PWR primary water, contrary to interstitial contents and the triggering of plastic instabilities (PLC phenomenon).

Keywords: alloy 718, crack initiation, stress corrosion cracking (SCC), internal oxidation, delta phase, Portevin-Le Châtelier effect (PLC), SIMS