

50376  
1993  
254

50376  
1993  
254

N° d'ordre : 1176

## THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

**Richard RIOS**

Ingénieur E.N.S.C.L.



---

Etude des mécanismes de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 (NC15Fe) dans l'eau à haute température

---

Soutenue le 6 octobre 1993, devant la commission d'examen :

M. Jacques FOCT, Professeur, Université de Lille I  
M. Didier DESJARDINS, Professeur, Université de Bordeaux I  
M. Gérard SANTARINI, Ingénieur, C.E.A. - Fontenay-aux-Roses  
M. Pierre COMBRADE, Ingénieur, IRSID - Unieux  
M. Didier NOEL, Ingénieur, E.D.F. - Les Renardières  
M. François VAILLANT, Ingénieur, E.D.F. - Les Renardières  
M. Thierry MAGNIN, Professeur, Université de Lille I

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Directeur de thèse

---

U.R.A. C.N.R.S. 234

1993

Métallurgie Physique



50376  
1993  
254

50376  
1993  
254

## SOMMAIRE

Introduction	p.12
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600</b>	<b>p.14</b>
I-1-Mécanismes de corrosion sous contrainte	p.14
I-1-1-Mécanisme de dissolution localisée par rupture de film	p.14
I-1-2-Mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène	p.18
a/ <i>Par développement de pressions internes</i>	p.18
b/ <i>Par abaissement de l'énergie de surface</i>	p.20
c/ <i>Par cisaillement favorisé par l'hydrogène</i>	p.23
d/ <i>Par décohésion</i>	p.25
I-1-3-Mécanisme de clivage induit par le film	p.31
I-1-4-Mécanismes liés à la plasticité	p.32
a/ <i>Mécanisme de JONES et effet des lacunes</i>	p.32
b/ <i>Mécanisme de LYNCH et effet d'adsorption</i>	p.33
c/ <i>Mécanisme de MAGNIN et effet de plasticité localisée</i>	p.35
I-1-5-Mécanisme d'endommagement par fluage	p.37
I-1-6-Mécanisme d'oxydation interne	p.38
I-1-7-Synthèse	p.39
I-2-Mécanismes possibles pour l'Alliage 600 ; examen des faits expérimentaux	p.40
I-2-1-Description de la fissuration	p.40
I-2-2-Effet des paramètres physico-chimiques, métallurgiques et mécaniques	p.41
I-2-2-1-Rôle de l'hydrogène	p.41
a/ <i>Quelques données sur le comportement de l'hydrogène dans l'Alliage 600</i>	p.41
b/ <i>Effet de l'hydrogène sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600</i>	p.41
I-2-2-2-Paramètres influant sur la dissolution ou l'oxydation	p.45
a/ <i>Chimie du milieu : effet du lithium et du bore</i>	p.45
b/ <i>Composition chimique du matériau : rôle du chrome</i>	p.45
c/ <i>Microstructure et composition chimique locale</i>	p.46
d/ <i>Rôle de la vitesse de déformation</i>	p.48
I-2-2-3-Paramètres influant sur la plasticité	p.49
a/ <i>Microstructure : influence des carbures</i>	p.49
b/ <i>Influence de l'érouissage</i>	p.49
c/ <i>Influence du milieu sur le fluage</i>	p.51
d/ <i>Rôle de l'hydrogène sur la plasticité</i>	p.53
I-2-2-4-Résumé et situation de ce travail	p.54



<b>Chapitre 2 : Conditions expérimentales</b>	<b>p.56</b>
II-1-Matériau étudié	p.56
II-1-1-Origine du produit étudié	p.56
II-1-2-Composition chimique	p.56
II-1-3-Caractéristiques mécaniques	p.56
II-1-4-Microstructure	p.57
II-1-5-Caractérisation de l'état de surface	p.60
II-2-Eprouvettes de corrosion sous contrainte	p.62
II-2-1-Eprouvettes de traction lente	p.62
II-2-2-Eprouvettes "selles de cheval"	p.62
II-3-Bâti d'essais, autoclaves et mesures	p.62
II-4-Milieux d'essais	p.67
II-5-Dépouillement des essais	p.67
II-5-1-Paramètres mécaniques (traction lente)	p.67
II-5-2-Examen des éprouvettes	p.68
a/ Coupes micrographiques	p.68
b/ Examens microfractographiques	p.69
II-5-3-Dosage d'hydrogène dans les éprouvettes après essai	p.69
<b>Chapitre 3 : Résultats des essais de corrosion sous contrainte</b>	<b>p.71</b>
III-1-Influence de l'hydrogène	p.71
III-1-1-Essais de traction lente	p.71
III-1-2-Essais sur selles de cheval	p.76
III-2-Influence de la sensibilisation à la corrosion intergranulaire	p.78
III-3-Influence de l'oxygène	p.84
III-4-Influence d'une saturation du milieu en oxydes	p.87
III-5-Mesures de l'hydrogène absorbé en cours d'essai	p.87
III-6-Détermination de la sensibilité de l'Alliage 600 à la fissuration sous hydrogène cathodique	p.92
<b>Chapitre 4 : Observations microfractographiques</b>	<b>p.97</b>
IV-1-Examens d'ensemble des faciès de rupture de corrosion sous contrainte	p.97
IV-2-Mise en évidence d'une fissuration pseudo-intergranulaire	p.98
IV-3-Relation entre facettes de clivage et fissures secondaires	p.101
IV-4-Mise en évidence de l'existence d'une fissuration localement transgranulaire	p.102
IV-5-Analyse, dans le cadre du modèle de MAGNIN, des faciès de rupture observés	p.103
IV-6-Faciès de rupture obtenus en fissuration sous hydrogène cathodique	p.105

<b>Chapitre 5 : Discussion</b>	p.107
V-1-Mécanismes de type dissolution	p.107
V-2-Mécanismes de type hydrogène	p.111
V-3-Mécanismes impliquant une interaction entre le milieu et la plasticité	p.112
V-4-Résumé	p.117
<b>Conclusions</b>	p.119
<b>Références</b>	p.121
<b>Annexes</b>	
Annexe 1 : Calcul des teneurs en hydrogène dans l'eau à 360°C	p.131
Annexe 2 : Calcul des vitesses de propagation des fissures	p.134
Annexe 3 : Application de l'analyse d'image au comptage automatique des fissures : validation de la méthode	p.137
Annexe 4 : Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C	p.139

# LISTE DES ILLUSTRATIONS

## Introduction

Figure 1 - Schéma de principe du fonctionnement d'une centrale nucléaire à eau sous pression

## Chapitre 1

Figure 2 - Modèle de STAEBLE [9]

Figure 3 - Relation entre la dissolution anodique et la propagation de la fissure [8]

Figure 4 - Evolution des transitoires de courant obtenus sur une surface dépassivée par polarisation cathodique ou traction rapide ; acier 18-10,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 288°C [10]

Figure 5 - Comparaison entre les vitesses de propagation des fissures calculées sur l'Alliage 600 et mesurées [11]

Figure 6 - Modèle de fissuration par croissance et coalescence de bulles de méthane [14]

Figure 7 - Illustration schématique de l'état de contraintes pour deux cavités [13]

Figure 8 - Modèle de corrosion sous contrainte par adsorption

Figure 9 - Abaissement de l'énergie de surface par adsorption d'hydrogène [16]

Figure 10 - Mécanisme de PEI [24]

Figure 11 - Fissuration dans l'enclave de la décohésion [33]

Figure 12 - Illustration schématique de l'abaissement de la force de cohésion du réseau en présence d'hydrogène [36]

Figure 13 - Pression d'hydrogène à laquelle, pour un facteur d'intensité de contraintes K donné, une fissure stationnaire repart, ou une fissure mobile est arrêtée [37]

Figure 14 - Nucléation d'une fissure dans le film fragile [43]

Figure 15 - Mécanisme de JONES [50]

Figure 16 - Mécanisme de fissuration ductile selon LYNCH [51]

Figure 17 - Mécanisme de fissuration fragile assistée par l'adsorption [51]

- Figure 18 - Mécanisme de MAGNIN [53-54]
- Figure 19 - Les deux modes de fissuration possibles au voisinage du joint de grain [53-54]
- Figure 20 - Evolution des vitesses de propagation des fissures en fonction de la vitesse de déformation [62-63]
- Figure 21 - Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 ; essais sur éprouvettes selles de cheval [71]
- Figure 22 - Influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 dans l'eau à 363°C et la vapeur à 400°C ; essais sur éprouvettes selles de cheval [72]
- Figure 23 - Effet de la pression d'hydrogène sur les courbes de polarisation pour Ni, Cr, Fe et l'Alliage 600 [76]
- Figure 24 - Influence du potentiel sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) [78] (valeurs non corrigées des effets de chute ohmique)
- Figure 25 - Influence du chrome sur la résistance à la corrosion sous contrainte d'alliages Ni-Cr-Fe en milieu primaire à 360°C ; essais à charge imposée ; milieu primaire hydrogéné [84]
- Figure 26 - Les trois structures micrographiques types [59, 89] (x 400)
- Figure 27 - Influence des carbures inter et intragranulaires sur la corrosion sous contrainte [90]
- Figure 28 - Evolution du nombre de traces de fissures de profondeur supérieure à  $l$  en fonction de  $l$  ; essais de traction lente ( $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C [63]
- Figure 29 - Evolution des profondeurs maximales de fissures en fonction des durées d'essais à contrainte constante (650 MPa), en milieu primaire (360°C) hydrogéné (4 bar à 125°C). Influence de la couche écrouie de surface [63]
- Figure 30 - Evolution des vitesses de fluage de l'Alliage 600 électropoli à 360°C en fonction du temps ; contrainte nominale 650-680 MPa [63-64]
- Figure 31 - Evolution des vitesses de fluage de l'Alliage 690 électropoli à 360°C en fonction du temps ; contrainte nominale 600 MPa [63-64]
- Figure 32 - Evolution des vitesses de fluage dans l'argon à 360°C de deux alliages synthétiques contenant respectivement 5 et 30% de chrome [56].

Figure 33 - Evolution des vitesses de fluage d'alliages synthétiques contenant différentes teneurs en carbone soluble (essais réalisés en argon à 430°C et sous 545 MPa) [57].

Tableau I - Evolution des tailles de zone plastique au cours d'un essai de traction lente.

Tableau II - Coefficient de diffusion et solubilité de l'hydrogène dans l'Alliage 600 [66].

Tableau III - Influence des divers paramètres sur la dissolution/oxydation et la plasticité.

Tableau IV - Résumé des résultats expérimentaux obtenus sur l'Alliage 600 en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes.

## Chapitre 2

Figure 34 - Courbe de solubilité du carbone dans l'Alliage 600 en fonction de la température de traitement thermique final [88]

Figure 35 - Structures de l'Alliage 600 étudié ; attaque orthophosphorique (x 500)

Figure 36 - Résultat de l'attaque de 24 h au réactif sulfo-ferrique sur l'Alliage 600 sensibilisé

Figure 37 - Mesure des profondeurs de couche écrouie par diffraction X sur le tube étudié (WF242R)

Figure 38 - Eprouvette de traction lente (essais à vitesse de déformation imposée)

Figure 39 - Eprouvette "selle de cheval" (essais à déformation imposée)

Figure 40 - Bâti d'essai et autoclave de traction lente

Figure 41 - Coupe axiale d'un autoclave de traction lente

Figure 42 - Amarrage d'une éprouvette de traction lente sur un autoclave

Figure 43 - Réseau typique de fissuration par corrosion sous contrainte sur éprouvette "selle de cheval) et définition des plans de coupe A et B pour les examens micrographiques

Tableau V - Composition chimique du tube WF242R

Tableau VI - Caractéristiques mécaniques du produit WF242R

Tableau VII - Teneurs en hydrogène calculées à 360°C en fonction de la surpression ajoutée à 125°C.

### Chapitre 3

- Figure 44 - Comparaison des courbes de traction conventionnelles à 360°C en argon et dans le milieu primaire d'éprouvettes en Alliage 600 mill-annealed
- Figure 45 - Comparaison des faciès de rupture obtenus lors d'essais de traction lente à 360°C sur des éprouvettes en Alliage 600 mill-annealed
- Figure 46 - Profondeur maximale des fissures secondaires observées en coupes micrographiques sur le fût des éprouvettes ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 en l'état mill-annealed (x 500)
- Figure 47 - Evolution du nombre de traces de fissures de longueur supérieure à L en fonction de L ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 en l'état mill-annealed
- Figure 48 - Fissuration comparée de selles de cheval en Alliage 600 mill-annealed en milieu primaire hydrogéné à 360°C ; coupes micrographiques selon les plans A et B (x 50)
- Figure 49 - Aspect en coupes micrographiques des fissurations obtenues sur selles de cheval en Alliage 600 dans les états sensibilisé (1 h à 700°C) et traité 16 h à 700°C après 2000 h d'essai en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C (x 50)
- Figure 50 - Fissuration comparée d'éprouvettes de traction lente en Alliage 600 dans les états sensibilisé et traité 16 h à 700°C ; milieu primaire hydrogéné à 360°C ; coupe longitudinale sur le fût (x 500)
- Figure 51 - Très fortes traces de dissolution observées sur une selle de cheval en Alliage 600 sensibilisé après 2000 h d'essai en milieu primaire hydrogéné à 360°C
- Figure 52 - Absence de fissuration sur une éprouvette en Alliage 600 sensibilisé testée en milieu primaire oxygéné à 360°C ; essai de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) ; coupe micrographique sur le fût (x 500)
- Figure 53 - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes sur de l'Alliage 600 en milieu primaire
- Figure 54 - Absence de corrélation entre la teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes au cours de l'essai et la durée de cet essai
- Figure 55 - Teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes de traction lente

- Figure 56** - Fissuration obtenue par chargement cathodique sur des éprouvettes en Alliage 600 ; durée du chargement = 4 h ; densité de courant = - 40 mA/cm<sup>2</sup> (x 500)
- Figure 57** - Comparaison sur coupes micrographiques de l'amorçage de la fissuration en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique ; Alliage 600 électropoli sur 50 μm ; attaque oxalique (x 500)
- Figure 58** - Observation en microscopie électronique à balayage d'un amorçage mixte inter et transgranulaire en chargement cathodique ; Alliage 600 mill-annealed électropoli sur 50 μm ; durée du chargement = 168 h
- Tableau VIII** - Résultats des essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 à l'état mill-annealed.
- Tableau IX** - Résultats des essais menés sur "selles de cheval" en Alliage 600 mill-annealed ; milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C.
- Tableau X** - Comportement comparé de l'Alliage 600 dans les états mill-annealed et sensibilisé lors d'essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C.
- Tableau XI** - Comportement comparé de l'Alliage 600 dans les états sensibilisé (1 h à 700°C) et traité 16 h à 700°C en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) à 360°C avec une surpression de 4 bar H<sub>2</sub> à 125°C.
- Tableau XII** - Comportement comparé de selles de cheval en Alliage 600 dans des milieux primaires hydrogéné et oxygéné à 360°C.
- Tableau XIII** - Influence d'une pollution en chlorures sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) oxygéné (4 bar O<sub>2</sub> à 125°C) ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) à 360°C.

## Chapitre 4

- Figure 59** - Aspect général intergranulaire de la fissuration ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire à 360°C
- Figure 60** - Observation en microscopie électronique à balayage d'émergence de lignes de glissement sur un joint de grains
- Figure 61** - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage d'un joint de grain

- Figure 62 - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage du joint de grains ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné à  $360^\circ\text{C}$
- Figure 63 - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage des joints de grains ; essais en milieu primaire hydrogéné à  $360^\circ\text{C}$
- Figure 64 - Observation en microscopie électronique à balayage de fissuration pseudo-intergranulaire dans le prolongement de fissures secondaires ; essai à contrainte imposée 570 MPa en milieu primaire hydrogéné (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ ) à  $360^\circ\text{C}$
- Figure 65 - Observation en microscopie électronique à balayage de zones localement transgranulaires au milieu de faciès de rupture intergranulaires
- Figure 66 - Description schématique de l'état des contraintes à l'empilement
- Figure 67 - Schématisation du lien entre fissuration secondaire et fissuration pseudo-intergranulaire
- Figure 68 - Fissuration pseudo-intergranulaire sur un joint de grains appartenant au plan de rupture macroscopique ; Alliage 600 traité 16 h à  $700^\circ\text{C}$  ; traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ ) à  $360^\circ\text{C}$
- Figure 69 - Comparaison des faciès de rupture obtenus en chargement cathodique et en corrosion sous contrainte
- Figure 70 - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage des joints de grains ; chargement cathodique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N ;  $-40 \text{ A/cm}^2$  ; 168 h

## Chapitre 5

- Figure 71 - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage sur une selle de cheval en Alliage 600 sensibilisé testée pendant 2000 h en milieu primaire hydrogéné (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ ) à  $360^\circ\text{C}$
- Figure 72 - Faciès de rupture totalement ductile observé sur une éprouvette de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) sollicitée en milieu primaire oxygéné (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ )
- Figure 73 - Influence de la teneur en chrome sur l'énergie de défaut d'empilement dans les alliages binaires Ni-Cr [111-112]

Tableau XIV - Evolution de la solubilité du fer et de la vitesse de fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) à 360°C en fonction de la suppression d'hydrogène (valeurs calculées par le code POTHY).

Tableau XV - Résultats expérimentaux obtenus dans cette étude en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes.

## INTRODUCTION

La corrosion sous contrainte est un processus de dégradation des matériaux qui intervient sous l'action simultanée d'une sollicitation mécanique monotone et d'un milieu chimique agressif. Ce phénomène synergique produit des dommages bien plus importants que la somme de ceux qu'occasionneraient séparément la mécanique et la corrosion.

La corrosion sous contrainte est devenue un problème industriel majeur, en particulier dans l'industrie électro-nucléaire, où des préoccupations de sécurité viennent s'ajouter aux coûts économiques causés par ce phénomène [1-2].

Lorsqu'un tube de générateur de vapeur (figure 1) menace de se fissurer, il est bouché afin d'éviter un risque de fuite radioactive. Quand trop de tubes sont bouchés, il faut procéder au remplacement du générateur, opération fort coûteuse. La fissuration primaire est un problème particulièrement grave, puisqu'elle constitue plus des deux tiers des causes de bouchage des tubes de générateurs de vapeur dans les centrales à eau sous pression françaises.

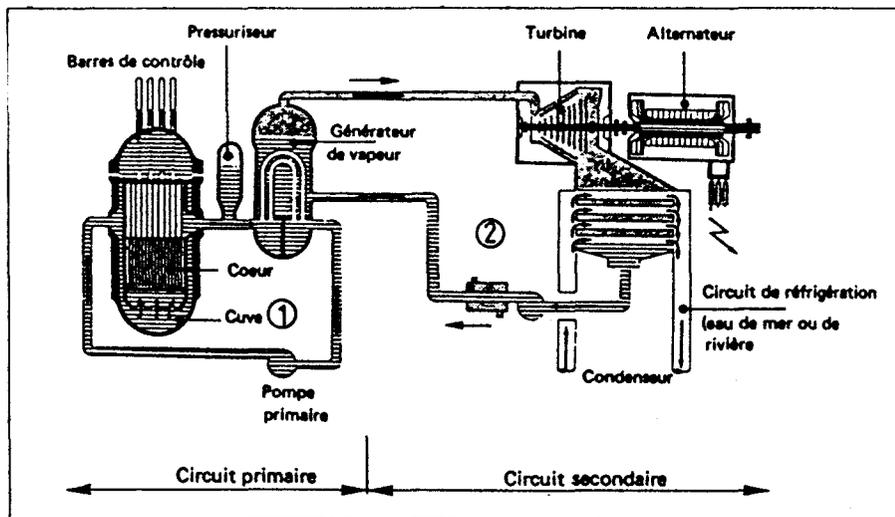


Figure 1 - Schéma de principe du fonctionnement d'une centrale nucléaire à eau sous pression

C'est pour remédier aux problèmes de corrosion sous contrainte en milieu chloruré que l'Alliage 600 (NC15Fe) a été substitué à l'acier inoxydable 18-10 dans les générateurs de vapeur des Réacteurs à Eau sous Pression. Bien que la possibilité de fissuration sous contrainte de l'Alliage 600 en eau pure à 350°C ait été mise en évidence par CORIOU dès 1959 [3], et que depuis lors de nombreuses études aient été effectuées sur ce sujet (pour une revue, voir [4-5]), les mécanismes mis en jeu demeurent mal connus.

Le but de cette thèse est de contribuer à mieux comprendre les phénomènes de base qui sont responsables de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600.

Dans un premier temps, nous effectuons une revue critique des différentes familles de mécanismes proposées classiquement dans la bibliographie (dissolution, fragilisation par l'hydrogène, clivage, plasticité accrue par le milieu et fluage), suivie d'une présentation de l'effet des paramètres physico-chimiques, métallurgiques et mécaniques en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des divers mécanismes (chapitre 1).

Après cet aspect théorique, nous exposons la partie expérimentale de cette étude. Le matériau utilisé et les techniques expérimentales mises en oeuvre sont présentés dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 est consacré aux résultats des essais de corrosion sous contrainte qui sont menés dans cette étude ; les paramètres variant au cours de ces essais sont choisis en raison de leur influence sur les processus fondamentaux qui régissent les différents mécanismes de fissuration. Des analyses complémentaires effectuées sur le matériau après essai (dosages d'hydrogène, spectrométrie à décharge lumineuse) doivent permettre de mieux préciser les rôles respectifs de la dissolution et de l'hydrogène.

Le chapitre 4 présente les examens micro-fractographiques réalisés en microscopie électronique à balayage sur les faciès de rupture de l'Alliage 600 en corrosion sous contrainte. Nous nous attachons particulièrement à chercher l'éventuelle implication de phénomènes de clivage dans le processus de fissuration.

L'ensemble des résultats obtenus doit conduire à une vaste discussion sur l'applicabilité des divers mécanismes envisagés au cas de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire (chapitre 5).

**CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CORROSION SOUS  
CONTRAINTES DE L'ALLIAGE 600**

Ce chapitre présente un double objectif :

- proposer une revue critique des mécanismes de corrosion sous contrainte et discuter leur applicabilité au cas de l'Alliage 600 en milieu primaire ;
- examiner l'influence des paramètres physico-chimiques, métallurgiques et mécaniques sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, en relation avec les différents mécanismes possibles.

### **I-1 - Mécanismes de corrosion sous contrainte**

Deux grandes familles de mécanismes sont classiquement proposées pour rendre compte des phénomènes de corrosion sous contrainte :

- la dissolution anodique localisée par rupture de film ;
- la fissuration assistée par l'hydrogène.

Plus récemment, de nouveaux mécanismes ont été développés, reposant sur des processus de fissuration par clivage :

- le clivage induit par le film ;
- le clivage favorisé par une interaction corrosion/déformation.

Un mécanisme d'endommagement par fluage, qui a été proposé pour rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600, sera également présenté.

Enfin on exposera un mécanisme très récent d'oxydation interne.

#### **I-1-1-Mécanisme de dissolution localisée par rupture de film (slip-dissolution model)**

Ce mécanisme, proposé par LOGAN [6] et repris récemment par FORD [7-8] pour les aciers inoxydables dans les réacteurs bouillants, suppose la présence d'un film passif à la surface du matériau.

La fissure se propage par rupture périodique du film suivie d'une dissolution du métal mis à nu puis d'une repassivation ; l'avancée de la fissure est donc directement reliée à la quantité de métal dissous (ou oxydé).

Les paramètres gouvernant la propagation de la fissure sont donc :

- la vitesse de déformation du matériau en pointe de fissure (qui influe sur la fréquence de rupture du film) ;
- la cinétique de dissolution et de repassivation du métal mis à nu (qui gouverne l'avancée de la fissure à chaque rupture) : il existe une compétition entre la vitesse de repassivation et la vitesse de déformation en fond de fissure, ce qu'illustre la figure 2 [9] : une repassivation trop rapide conduit à une propagation négligeable tandis qu'une repassivation trop lente arrête la propagation par émoussement de la fissure.

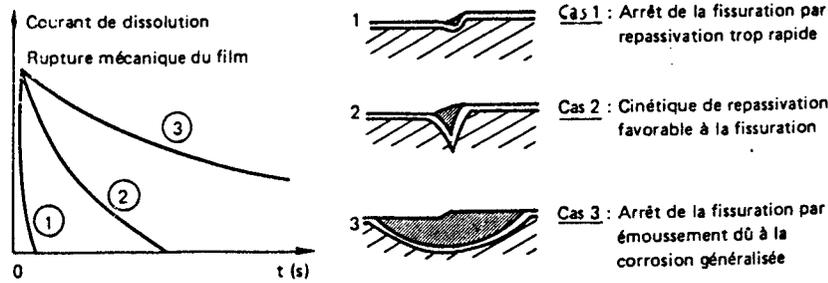


Figure 2 - Modèle de STAEHLE [9]

D'après ce mécanisme, la vitesse d'avancée de la fissure  $V_f$  est reliée directement à la quantité de courant consommée entre deux ruptures du film (figure 3) par la relation suivante :

$$V_f = \frac{M Q_f}{z \rho F t_f}$$

où  $M$  et  $\rho$  désignent respectivement la masse atomique et la masse volumique du métal qui se dissout en fond de fissure,  $F$  la constante de Faraday,  $z$  le nombre d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation d'un atome de métal,  $Q_f$  la densité de charge passant entre deux ruptures du film et  $t_f$  la périodicité de rupture du film. Cette relation peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$V_f = \frac{M Q_f \dot{\epsilon}_{ct}}{z \rho F \epsilon_f}$$

où  $\epsilon_f$  est la déformation à rupture du film et  $\dot{\epsilon}_{ct}$  la vitesse de déformation en fond de fissure.

Sachant que

$$Q_f = \int_0^{t_f} i dt \quad (i \text{ désigne la densité de courant})$$

et que, lors d'essais de dépassement par traction rapide à potentiel imposé (figure 4, [10]), une loi de repassivation de la forme

$$i = i_0 (t/t_0)^{-n}$$

a été trouvée, on obtient :

$$V_f = \frac{M}{z \rho F} \frac{i_0 t_0^n}{(1-n)\epsilon_f^n} \dot{\epsilon}_{ct}^n$$

soit :

$$V_f = A(n) (\dot{\epsilon}_{ct})^n$$

Cette relation-clef du modèle de dissolution prévoit donc que la vitesse de déformation en fond de fissure (et non la contrainte) régit la fissuration. Cette dépendance de  $\dot{\epsilon}$  est décrite par le coefficient  $n$ , qui traduit les phénomènes de repassivation. En fonction des conditions chimiques,  $n$  est compris entre 0,4 et 1.

Des essais de dépassivation ont été effectués par COMBRADE sur l'Alliage 600 à 290°C dans un milieu désaéré à pH 7 contenant 7500 ppm de bore [11] ; le coefficient  $n$  a été trouvé égal à 2/3. A l'aide de ces données, et en se fondant sur un mécanisme de dissolution, l'auteur calcule des vitesses de propagation théoriques et trouve un bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 5). Ceci constitue un bon argument en faveur de ce type de mécanisme.

Cependant, une telle dépendance doit être observée dans tout mécanisme où les étapes limitantes sont la fragilisation du film et un phénomène dépendant de la dissolution, même si la fissure ne se propage pas par dissolution.

En outre, ce mécanisme est incapable de rendre compte des cas de fissuration transgranulaires sur des plans de clivage (différents des plans de glissement favorisés par la dissolution) observés sur des aciers inoxydables. Il semble également incompatible avec des faciès de rupture bien lisses où les deux bords de la fissure coïncident parfaitement (à moins de faire l'hypothèse que la dissolution n'affecte que quelques couches monoatomiques).

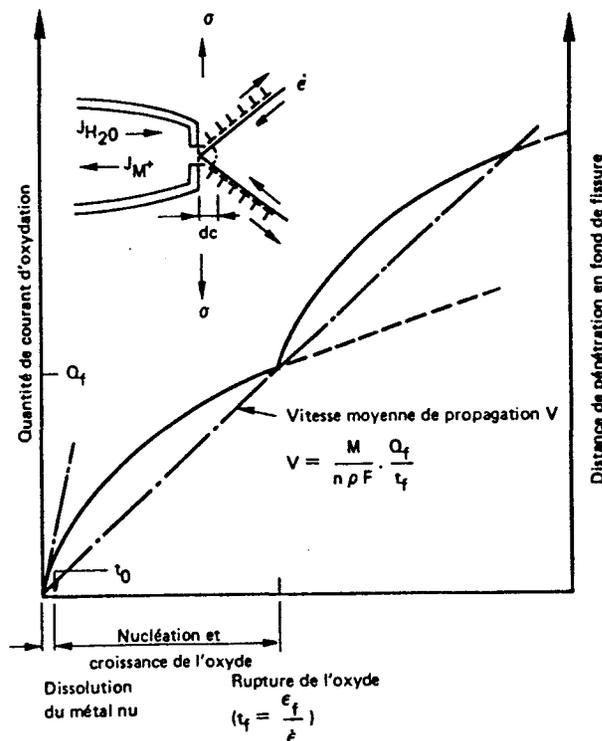


Figure 3 - Relation entre la dissolution anodique et la propagation de la fissure [8]

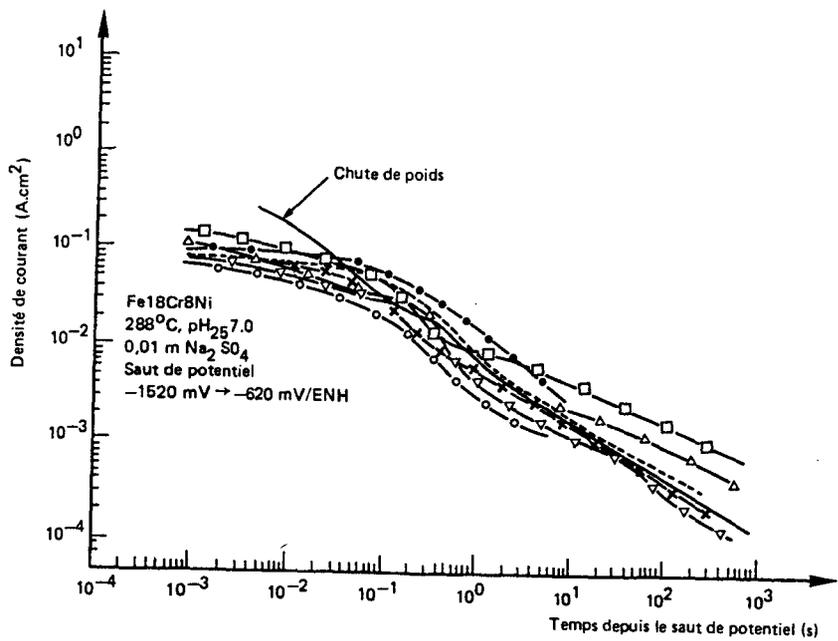


Figure 4 - Evolution des transitoires de courant obtenus sur une surface dépassivée par polarisation cathodique ou traction rapide ; acier 18-10, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 288°C [10]

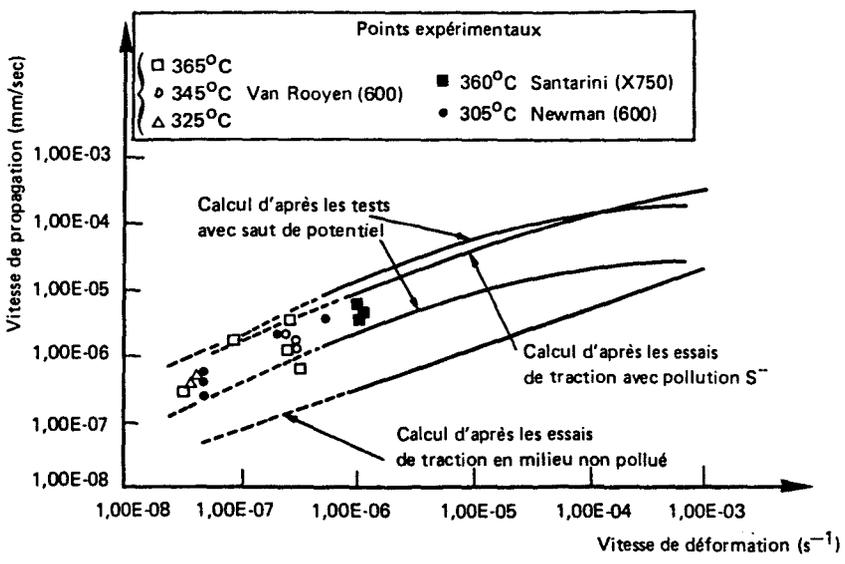


Figure 5 - Comparaison entre les vitesses de propagation des fissures calculées sur l'Alliage 600 et mesurées [11]

## I-1-2-Mécanismes de fissuration assistée par l'hydrogène

### a/ Par développement de pressions internes

Cette théorie relativement ancienne proposée par ZAPFFE [12] repose sur la recombinaison d'hydrogène monoatomique en hydrogène diatomique dans les défauts de la structure (tels que les cavités ou les interfaces) et surtout les bandes de déformation, la fissuration résultant de pressions élevées d'hydrogène recombinaison.

Ce mécanisme est fondé sur l'observation, au microscope optique, de bulles d'hydrogène au voisinage des bandes de déformation sur des échantillons chargés cathodiquement dans la soude et mis en contrainte. Cependant, aucun calcul n'est effectué pour vérifier si les pressions existant dans des bulles d'hydrogène peuvent induire des contraintes suffisantes pour provoquer une fissuration du matériau.

Une adaptation de ce concept de pression gazeuse interne a été appliquée récemment par SHEWMON et al [13-14] au cas de l'Alliage 600 en milieu primaire. Des bulles de méthane se formeraient par réaction entre le carbone en solution dans le matériau et l'hydrogène injecté par corrosion. La rupture se produit par la nucléation et la croissance de cavités assistées par le glissement, la pression interne de méthane et la contrainte (figure 6). Les bulles A se forment lorsque les lignes de glissement interceptent les joints de grains ; l'espacement observé en microscopie électronique en transmission entre ces bulles est le même que celui qui existe entre les lignes de glissement ( $0,2 \mu\text{m}$ ). La nucléation de bulles B est due à la diffusion sous contrainte d'atomes entre les bulles A. Le processus de formation de nouvelles bulles se poursuit jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment proches les unes des autres pour que le méthane, se formant en elles, abaisse le potentiel du carbone sous une valeur seuil en-dessous de laquelle on ne peut produire le méthane. Les cavités croissent alors pour coalescer sous l'action de la contrainte et de la pression résiduelle de méthane dans les cavités (figure 7).

Des considérations d'ordre cinétique montrent que la nucléation de cavités n'est possible que si le travail  $\Delta G$  nécessaire pour cette nucléation est inférieur à une valeur seuil. Comme  $\Delta G$  dépend de la pression  $P$  de méthane dans les cavités et de la contrainte normale au joint de grains  $\sigma_n$  par une relation de la forme  $\Delta G = f [(P + \sigma_n)^{-2}]$ , on aboutit à une inégalité sur la somme  $P + \sigma_n$ . En prenant les valeurs caractéristiques de l'Alliage 600 à  $350^\circ\text{C}$ , on obtient l'application numérique suivante :  $P + \sigma_n > 7800 \text{ MPa}$ .

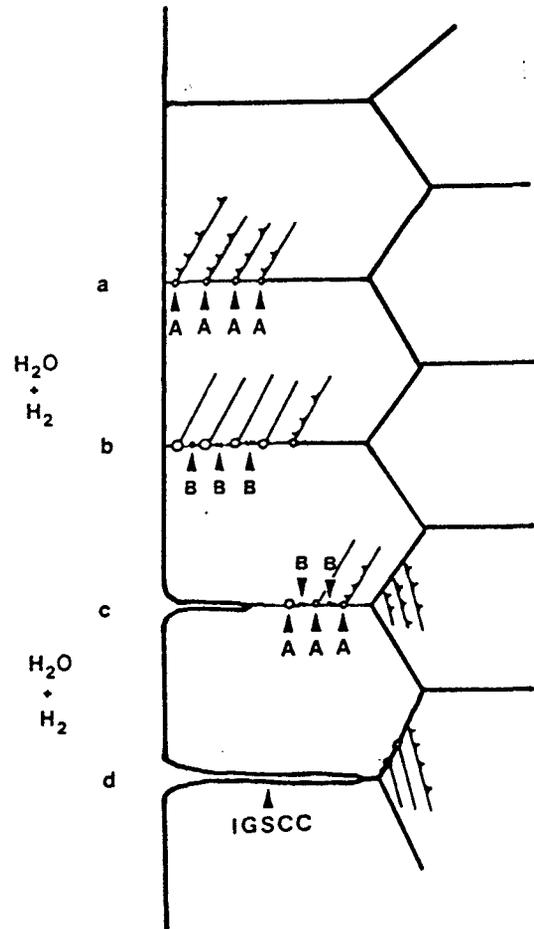
La pression  $P$  résultant de la réaction  $2\text{H}_2 + \text{C}_s \Rightarrow \text{CH}_4$  a été estimée à  $1500 \text{ MPa}$  dans le cas de l'Alliage 600 en milieu primaire à  $350^\circ\text{C}$ .

La contrainte  $\sigma_n$  a été prise égale à la demi-somme de la limite élastique et de la contrainte à rupture de l'Alliage 600, soit  $560 \text{ MPa}$ .

Or ces calculs montrent que  $P + \sigma_n$  dépasse à peine le quart de la valeur seuil. Les auteurs émettent alors l'hypothèse que l'énergie de surface est réduite d'un facteur 15 par adsorption d'hydrogène ; le seuil à atteindre devient alors inférieur à  $P + \sigma_n$ .

D'après ce mécanisme, une précipitation de carbures aux joints de grains joue un rôle favorable sur la tenue du matériau à la corrosion sous contrainte, en y abaissant le potentiel du carbone, donc la pression de méthane (et  $P + \sigma_n$ ) et la vitesse de nucléation de vides, ce qui ralentit la fissuration.

Deux principales réserves peuvent être émises quant à ce mécanisme. La première est théorique : dans ses calculs, l'auteur fait l'hypothèse d'une forte réduction de l'énergie de surface, qu'il ne prouve pas, et sans laquelle son mécanisme est impossible. La seconde est d'ordre expérimental : la présence de cavités en pointe de fissure n'a été observée que très rarement [15], et la taille de ces cavités n'était pas toujours du même ordre de grandeur que celles montrées par SHEWMON.



- a/ Nucléation de bulles A par émergence du glissement sur le joint de grains
- b/ Nucléation de bulles B entre les bulles existantes
- c/ Amorce de fissuration, puis poursuite du processus de nucléation de bulles
- d/ Coalescence des bulles pour produire la rupture par CSC intergranulaire

Figure 6 - Modèle de fissuration par croissance et coalescence de bulles de méthane [14]

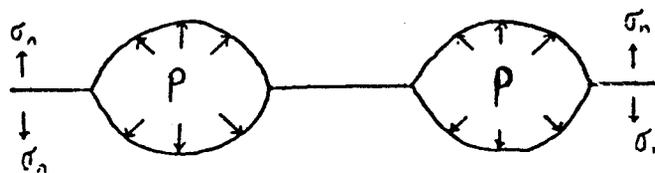


Figure 7 - Illustration schématique de l'état de contraintes pour deux cavités [13]

b/ Par abaissement de l'énergie de surface

Le principe suggéré par PETCH [16] et illustré par la figure 8 est que l'hydrogène adsorbé superficiellement abaisse l'énergie de surface du matériau et par conséquent la contrainte à rupture.

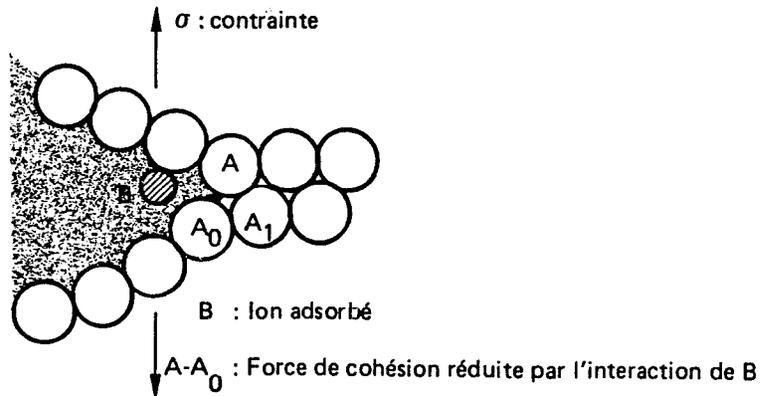


Figure 8 - Modèle de corrosion sous contrainte par adsorption

L'adsorption de molécules de gaz à la pression  $p$ , à une température  $T$  entraîne un abaissement de l'énergie de surface :

$$d\gamma = -\Gamma k T d \ln p$$

où  $\Gamma$  désigne le nombre de molécules adsorbées par unité de surface. Ce terme est donné par l'isotherme de LANGMUIR [16] :

$$\Gamma = \Gamma_s \frac{A p}{1 + A p}$$

où  $\Gamma_s$  désigne le nombre de molécules adsorbées par unité de surface à saturation et  $A$  est une constante.

La substitution de  $\Gamma$  dans la première équation et l'intégration donne, pour la dissociation de l'hydrogène et son adsorption :

$$\gamma_H = \gamma - 2\Gamma_s k T \ln(1 + \sqrt{A p})$$

La contrainte nécessaire pour propager une fissure superficielle pré-existante de profondeur  $a$  dans un solide fragile de module d'Young  $E$  est reliée à l'énergie de surface  $\gamma$  par le critère de GRIFFITH :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}}$$

Donc une diminution de l'énergie de surface d'un facteur 4 abaisse le seuil de propagation d'une fissure d'un facteur 2.

Le critère de GRIFFITH énoncé précédemment concerne la propagation d'une fissure existant déjà en surface. Considérons maintenant plutôt la contrainte de cisaillement  $\tau$  nécessaire pour créer une fissure en tête d'un empilement de  $n$  dislocations de vecteur de Burgers  $b$ . Cette valeur est accessible à partir du critère de STROH [17] :

$$\tau = \frac{12\gamma}{nb}$$

Le nombre de dislocations d'un empilement de longueur  $L$  est donné par la relation [18] :

$$n = \frac{\pi(1-\nu)\tau L}{\mu b}$$

où  $\nu$  désigne le coefficient de Poisson et  $\mu$  le module d'élasticité.

La contrainte  $\sigma$  à  $45^\circ$  vaut alors :  $\sigma = 2\tau = 2 \sqrt{\frac{12\mu\gamma}{\pi(1-\nu)L}}$

Dans un métal réel, il convient de rajouter à ce terme une constante de friction  $\sigma_0$  correspondant à la contrainte nécessaire pour mettre en mouvement une dislocation [19-21]. Le critère de rupture devient alors :

$$\sigma_r = \sigma_0 + 4 \sqrt{\frac{3\mu\gamma}{\pi(1-\nu)L}}$$

En présence d'une phase adsorbée qui abaisse l'énergie de surface, la relation précédente s'écrit :

$$\sigma_r = \sigma_0 + 4 \sqrt{\frac{3\mu}{\pi(1-\nu)L} (\gamma - 2\Gamma_s kT \ln(1 + \sqrt{A p}))}$$

La pression d'hydrogène (exprimée en mm Hg) en équilibre avec du fer contenant  $S \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$  est donnée par la relation :

$$\sqrt{p} = 0,36 S \exp\left(\frac{3650}{T}\right)$$

Connaissant la teneur en hydrogène d'un matériau, il devient possible de déterminer l'abaissement de l'énergie de surface induit par adsorption d'hydrogène. La figure 9 illustre l'abaissement calculé de l'énergie de surface par adsorption d'hydrogène.

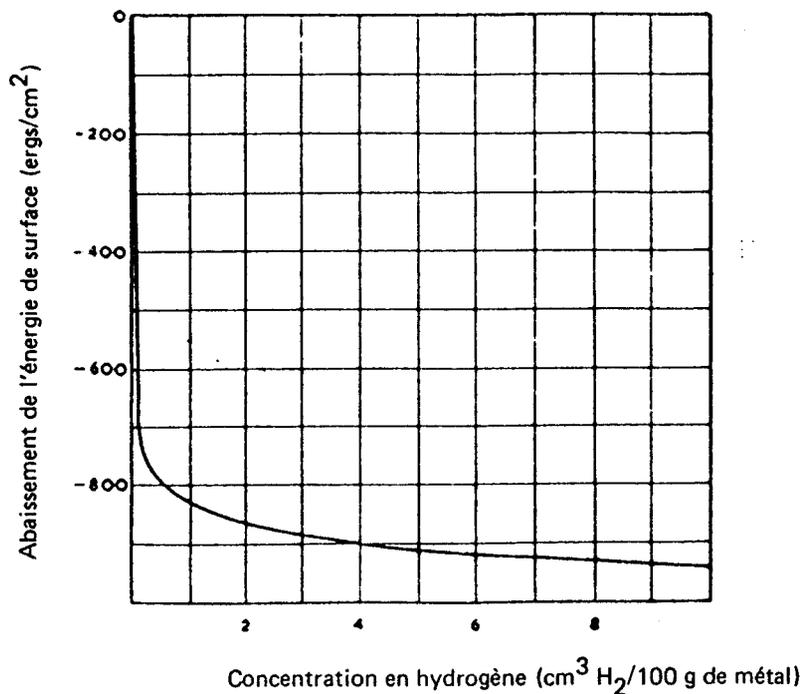


Figure 9 - Abaissement de l'énergie de surface par adsorption d'hydrogène [16]

On constate que la réduction de l'énergie de surface en présence d'hydrogène est spectaculaire ; par rapport à une valeur initiale de l'ordre de 1400 erg/cm<sup>2</sup>, on observe très rapidement une diminution de l'énergie de surface qui peut atteindre un facteur 3.

Ayant constaté expérimentalement que la longueur d'empilement est proportionnelle à la taille de grain  $d$  [20], PETCH propose l'expression simplifiée pour la contrainte à rupture :

$$\sigma_r = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

Une application numérique pour un acier doux donne une diminution du terme  $(\sigma_r - \sigma_0)$  de plus de 50% pour un matériau chargé à 10 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/100 g par rapport à un matériau ne contenant pas d'hydrogène.

La contrainte à rupture à 18°C de ce même acier doux a été reliée expérimentalement à sa taille de grain en présence d'hydrogène (10 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/100 g) et en l'absence d'hydrogène. En reprenant les mêmes hypothèses de calcul que précédemment, PETCH trouve une valeur de  $(\sigma_r - \sigma_0)$  voisine de la valeur trouvée par le calcul.

Il constate également une diminution du terme  $\sigma_0$  qui peut facilement s'expliquer par le fait que la mise en mouvement d'une dislocation sera plus aisée si le taux d'écroutissage est plus faible ; donc  $\sigma_0$  décroît avec la réduction de surface résultant de l'allongement, qui chute en présence d'hydrogène.

Il convient toutefois de remarquer que si l'auteur explique par son mécanisme comment la contrainte de clivage d'un matériau fragile peut être abaissée par l'adsorption d'hydrogène, il n'est pas capable de prévoir comment une fissure fragile peut s'amorcer dans un matériau ductile.

De plus, la vérification expérimentale sur laquelle PETCH s'appuie pour valider son modèle a été effectuée sur des éprouvettes chargées cathodiquement en acide sulfurique ; on ne peut donc pas exclure que différents modes d'action de l'hydrogène se soient additionnés : adsorption (ou absorption sur quelques couches atomiques), diffusion sous contrainte ou/et transport par les dislocations et recombinaison à l'intérieur du matériau.

D'autre part, ce mécanisme n'intègre pas la possibilité de présence d'une couche d'oxyde à la surface du matériau qui modifie les conditions d'adsorption de l'hydrogène. En milieu gazeux, la dissociation de la molécule d'hydrogène est beaucoup plus difficile à la surface d'un oxyde qu'à la surface du métal nu, ce qui défavorise le phénomène d'adsorption (et donc d'absorption) [22]. En milieu aqueux, l'influence d'une couche d'oxyde sur l'adsorption et l'absorption d'hydrogène reste discutée, et une revue des résultats obtenus a été effectuée par CHENE [23]. Cependant, d'une manière générale, il semble qu'il n'y ait pas de pénétration d'hydrogène dans l'oxyde sans polarisation cathodique, mais que l'adsorption d'hydrogène sur certains oxydes puisse conduire à la réduction du matériau en surface (voire même à la formation d'un hydrure). Il apparaît donc que l'absence de prise en compte de l'oxyde de surface dans le mécanisme de PETCH constitue une importante lacune.

### *c/ Par cisaillement favorisé par l'hydrogène*

PEI [24], comme PETCH, considère les théories de rupture fragile de STROH [17] et COTTRELL [25]. Il estime que, les dislocations de queue d'empilement étant trop éloignées de l'obstacle pour interagir avec lui, seules les  $m$  dislocations de tête d'un empilement qui en compte  $n$  sont impliquées dans le processus de fissuration, via la formation d'une "dislocation géante" de vecteur de Burgers  $mb$ . Le critère de rupture fragile s'écrit alors :

$$mb\sigma > 2\gamma$$

où  $b$  désigne le vecteur de Burgers des dislocations,  $\sigma$  la contrainte appliquée et  $\gamma$  l'énergie de surface. L'hydrogène peut contribuer à atteindre plus facilement ce critère de trois manières :

- en augmentant la contrainte (théorie de la pression interne) ;
- en abaissant l'énergie de surface (théorie de PETCH) ;
- en augmentant le nombre de dislocations impliquées dans le processus ; c'est la théorie qui a été développée par PEI. Elle est illustrée par la figure 10.

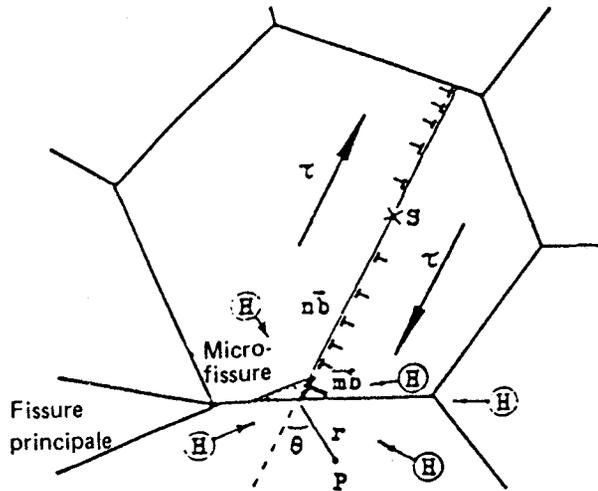


Figure 10 - Mécanisme de PEI [24]

PEI considère une source de dislocations (un précipité par exemple) localisée à l'intérieur d'un grain, qui émet des dislocations vers les joints de grains. Il s'intéresse à un empilement contre un joint de grains situé dans le prolongement de la fissure principale ; en tête de cet empilement (au niveau du joint de grains) se forme une dislocation géante de vecteur de Burgers  $m\bar{b}$ . L'hydrogène exerce sur elle un double rôle : d'un côté, il augmente son énergie de distorsion élastique en augmentant le rayon de distortion autour de la dislocation géante, mais d'un autre côté il abaisse son énergie en y introduisant un terme négatif d'interaction entre la dislocation géante et l'hydrogène.

En minimisant la somme de l'énergie de distorsion élastique de la dislocation géante et de son énergie d'interaction avec l'hydrogène absorbé qui diffuse vers la tête d'empilement, PEI calcule le nombre  $m$  de dislocations qui donneront naissance à une dislocation géante :

$$m = \frac{1,747 \cdot 10^{11} \sigma^2 d}{[\log(\frac{1}{C_0})]^3}$$

où  $d$  représente le diamètre moyen de grain et  $C_0$  la concentration en hydrogène dans le réseau.

En l'absence d'hydrogène,  $m$  est trop faible pour que le critère de rupture fragile soit atteint ;  $n$  est alors trop grand et la relaxation des contraintes se fait par émission de dislocations à partir de la source dans une autre direction, ce qui conduit à une rupture ductile.

PEI calcule ensuite le seuil de contrainte pour la rupture fragile ainsi que le facteur d'intensité de contrainte correspondant à ce seuil, qui sont tous les deux proportionnels au logarithme de la concentration en hydrogène  $C_0$ . Il y a une bonne corrélation entre les résultats calculables à partir de ces formules et ceux obtenus expérimentalement par LUCAS sur un acier au carbone-manganèse BS4360 [26].

PEI considère que, dans un matériau cubique à faces centrées sous hydrogène, les dislocations s'empilent au voisinage des joints de grains (si le glissement est plan), ce qui conduit à une rupture intergranulaire (figure 10).

Un certain nombre de points semblent devoir être clarifiés dans ce mécanisme :

-- Les calculs ne tiennent pas compte de la présence de la fissure principale dans le calcul des contraintes qui s'exercent sur l'empilement. En effet, les relations utilisées par PEI sont valables pour des empilements situés à cœur du matériau, et la fissure principale induit sur l'empilement un champ de contraintes dont il faudrait tenir compte.

-- Le modèle prévoit que les sources de dislocations, dans un matériau cfc, sont situées à l'intérieur des grains (des précipités par exemple) et que les obstacles sur lesquels les dislocations s'empilent sont les joints de grains. La rupture se produit donc sur ces derniers. Le modèle n'envisage pas la possibilité de rupture sur les plans de glissement où se forment les empilements ou sur les plans de clivage ; or ceci est expérimentalement observé.

#### *d/ Par décohésion*

Ce mécanisme repose sur la diffusion de l'hydrogène vers les zones de fortes contraintes triaxiales. En présence d'une contrainte hydrostatique de traction  $\sigma$  (la contrainte  $\sigma$  étant égale à  $\sigma = \left( \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \right)$ ), le potentiel chimique de l'hydrogène en solution dans le métal s'écrit [27-28] :

$$\mu = \mu^0 - V_H \sigma$$

où  $V_H$  est le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le métal. Ce volume a été déterminé par BOCKRIS et al [29] pour le fer et l'acier AISI 4340 ; les auteurs trouvent des valeurs voisines de 2,7 cm<sup>3</sup>/mole pour le fer  $\alpha$  et de 2 cm<sup>3</sup>/mole pour l'acier AISI 4340 .

Le gradient de contrainte  $\nabla\sigma$  exerce une force sur chaque particule d'hydrogène qui résulte de la diminution de son potentiel chimique [28] :

$$F = - \nabla\mu = - V_H \nabla\sigma$$

Il en résulte un flux :

$$J_H = - \frac{DcV_H}{RT} \nabla\sigma$$

qui vient s'ajouter à celui créé par le gradient de concentration :  $J_c = - D \nabla c$

Les expressions des lois de Fick deviennent alors :

$$\text{Première loi} \quad J_{\text{total}} = - D \left( \nabla c + \frac{cV_H}{RT} \nabla\sigma \right)$$

$$\text{Deuxième loi} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla(\nabla c + \frac{c V_H}{RT} \nabla \sigma)$$

Si la répartition de  $\sigma$  est connue, la deuxième loi de FICK peut être intégrée et on obtient, pour une durée de diffusion infinie, une valeur d'équilibre de la concentration en hydrogène :

$$c = c_0 \exp(\sigma V_H / RT)$$

où  $c_0$  est la concentration d'équilibre en l'absence d'une contrainte.

Une valeur par excès du rapport  $\frac{c}{c_0}$  peut être estimée [30] en considérant que la rupture se produit quand la contrainte atteint localement la contrainte à rupture théorique, soit environ  $\frac{E}{10}$  (E désignant le module d'Young du métal) ; le facteur d'augmentation de concentration, pour le fer, est alors égal à :  $4.10^7$ .

Cependant, pour des matériaux réels, de telles contraintes ne sont pas possibles, et des calculs théoriques tenant compte de la plasticité ainsi que des résultats expérimentaux montrent que la concentration en hydrogène dans la région de la pointe de fissure n'augmente que de 3 à 8 fois par rapport à la concentration globale en hydrogène dans le matériau [31].

De manière plus précise, la position du maximum de contraintes triaxiales ne se situe pas juste en pointe de fissure, mais plutôt à une certaine distance à l'intérieur de l'enclave plastique [27]. La distance  $\delta t$  au point de maximum de triaxialité a été estimée à :

$$\delta t = \frac{K_I^2}{2 E R_{p0,2}}$$

avec :

$K_I$  = facteur d'intensité de contraintes

$E$  = module d'élasticité

$R_{p0,2}$  = limite élastique

Dans le cas de l'Alliage 600 à 360°C, en prenant  $K_I = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $E = 200 \text{ GPa}$  et  $R_{p0,2} = 290 \text{ MPa}$ , on trouve :  $\delta t \approx 2 \mu\text{m}$ .

Cependant, dans un matériau réel, avec effet de transport de l'hydrogène par les dislocations, l'hydrogène se concentre à la limite de la zone plastique (figure 11, [33]). La taille de celle-ci vaut :

$$R = k \left( \frac{K_I}{R_{p0,2}} \right)^2$$

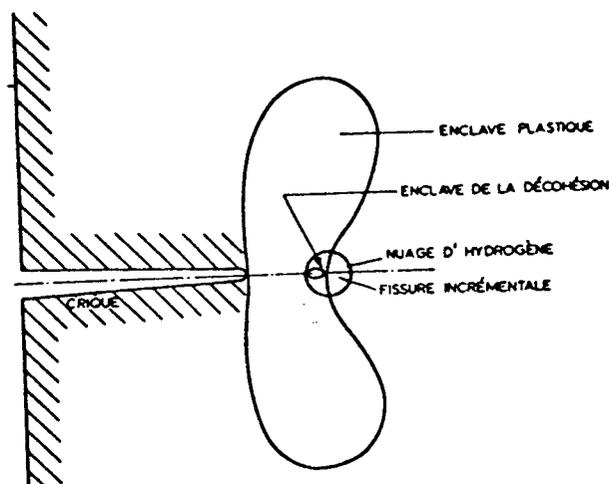
où le coefficient  $k$  vaut  $\frac{1}{6\pi}$  en déformation plane et  $\frac{1}{2\pi}$  en contrainte plane.

Dans le cas d'une éprouvette de traction en Alliage 600 qui présente de nombreuses fissures, il n'est pas rigoureux d'appliquer de telles relations ; cependant, afin de donner simplement un ordre de grandeur, on a effectué des calculs en considérant les valeurs de K correspondant aux différents stades d'un essai de traction lente. Les résultats figurent dans le tableau I.

**Tableau I** - évolution des tailles de zone plastique au cours d'un essai de traction lente sur l'Alliage 600 ( $R_{p0,2} = 290$  MPa à  $360^\circ\text{C}$ ).

	Début de la fissuration	Milieu de la fissuration	Fin de la fissuration
Facteur d'intensité de contrainte K ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	2	11	20
Taille de la zone plastique en déformation plane ( $\mu\text{m}$ )	2,5	76	250
Taille de la zone plastique en contrainte plane ( $\mu\text{m}$ )	7,6	230	760

Il apparaît que le concept de zone plastique en pointe d'une fissure peut être considéré au tout début de la fissuration, lorsque la contrainte appliquée est faible et les fissures peu profondes. Par contre, dès que la contrainte augmente et que les fissures se propagent, on constate que les dimensions calculées des zones plastiques deviennent très supérieures à l'espacement moyen entre les fissures : la plasticité généralisée en pointe de fissure vient alors se superposer à la plasticité générale de l'éprouvette. Il apparaît dès lors difficile de prévoir d'après les relations théoriques la localisation de l'hydrogène dans le matériau.



**Figure 11** - Fissuration dans l'enclave de la décohésion [33]

TROIANO [34] fut le premier à développer un mécanisme de fissuration par décohesion résultant de l'accumulation d'hydrogène dans les régions de fortes contraintes triaxiales. Mais, la contrainte hydrostatique étant limitée dans son concept à la limite élastique du matériau, il en résulte une augmentation de la concentration en hydrogène n'excédant pas un facteur 3, ce qui est trop faible pour rendre plausible un mécanisme d'affaiblissement des liaisons atomiques par absorption d'hydrogène.

ORIANI [35-36] a repris à son compte ce mécanisme de décohesion, mais accepte l'hypothèse que la contrainte en pointe d'une fissure très aiguë se propageant par clivage est de l'ordre de grandeur de la contrainte nécessaire pour rompre les liaisons interatomiques (soit la contrainte à rupture théorique  $\frac{E}{10}$ ). Une très forte augmentation de la concentration en hydrogène devient dès lors possible, ce qui abaisse les forces de cohésion du réseau. Selon ORIANI, la fissure ne se propage que lorsque la contrainte locale  $\sigma$  égale la force de cohésion maximale locale :

$$\sigma = n F_m (c)$$

où  $n$  et  $F_m$  désignent respectivement le nombre d'atomes métalliques et la force de cohésion maximale par unité de surface, et  $c$  la concentration en hydrogène.

La force de cohésion maximale décroît lorsque la concentration en hydrogène augmente selon la relation :

$$F_m = F_m^0 - \alpha c$$

où  $\alpha$  désigne la décroissance linéaire de  $F_m$  avec  $c$ , par rapport à la valeur  $F_m^0$  pour le métal en l'absence d'hydrogène. La figure 12 illustre schématiquement l'influence de la présence d'hydrogène sur la force de cohésion du réseau.

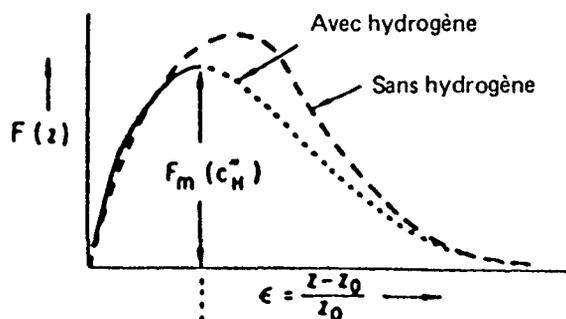


Figure 12 - Illustration schématique de l'abaissement de la force de cohésion du réseau en présence d'hydrogène [36]

La contrainte nécessaire pour propager une fissure est donc une fonction décroissante de la concentration en hydrogène  $c$  :

$$\sigma = n (F_m^\circ - \alpha c)$$

A partir de cette équation, ORIANI calcule le facteur d'intensité de contrainte nécessaire pour propager une fissure sous une pression d'hydrogène  $p$  ; il trouve une relation de la forme :

$$\ln(p) - 2 \ln(K^\circ - K) = A K^2 + B K + C$$

où  $K^\circ$  est le facteur d'intensité de contrainte nécessaire pour propager une fissure en l'absence d'hydrogène.

D'après cette théorie, une fissure immobile sous une contrainte donnée  $\sigma$  est en position d'équilibre instable, ce qui signifie qu'une fissure qui a été stoppée par une diminution de la pression d'hydrogène  $p$  doit repartir avec une très faible augmentation de  $p$ . De telles expériences ont été réalisées dans le cas d'aciers à haute limite élastique et constituent le principal support expérimental de ce modèle (figure 13, [37]) : en effet, les courbes obtenues à partir de la relation théorique coïncident très bien avec les points expérimentaux.

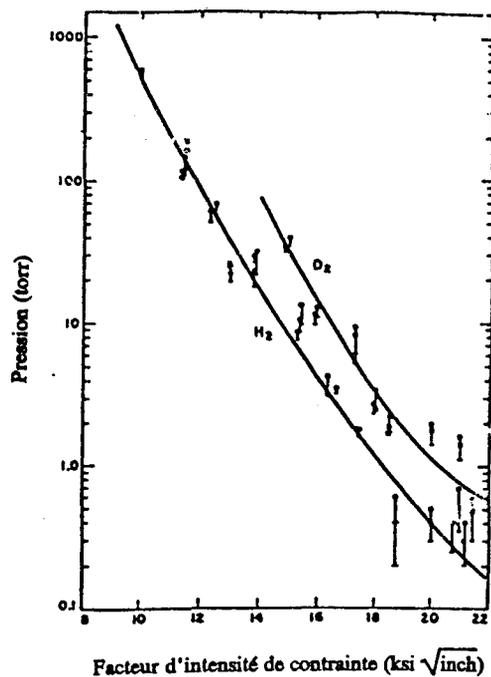


Figure 13 - Pression d'hydrogène à laquelle, pour un facteur d'intensité de contraintes  $K$  donné, une fissure stationnaire repart, ou une fissure mobile est arrêtée (les courbes représentent les valeurs calculées à partir de la relation théorique) [37]

A partir de ces courbes et des équations théoriques, ORIANI a calculé la contrainte hydrostatique en pointe de fissure  $\sigma$ , l'augmentation en pointe de fissure de la concentration en hydrogène (sous la pression  $p$  nécessaire pour propager la fissure)  $\frac{c}{c_0}$  et l'abaissement de la force de cohésion du réseau en résultant  $\frac{F_m}{F_m^\circ}$ .

Une application numérique pour un facteur d'intensité de contraintes  $K$  de  $24,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  donne :  $\sigma = 18810 \text{ MPa}$  ;  $\frac{c}{c_0} = 12500$  et  $\frac{F_{m_0}}{F_m} = 0,37$ .

La théorie d'ORIANI permet donc d'obtenir des concentrations d'hydrogène suffisamment élevées pour rendre crédible un modèle de décohésion. Pour valider son modèle, ORIANI a utilisé un acier AISI 4340 possédant une limite élastique de  $1700 \text{ MPa}$  et un  $K_{IC}$  de  $62 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , pour lequel l'émoussement de la fissure par relaxation plastique est insignifiant.

Ce n'est bien évidemment pas le cas pour l'Alliage 600. La relation utilisée par ORIANI pour calculer la contrainte en pointe de fissure :

$$\sigma = q \frac{K}{\sqrt{\rho}}$$

où  $\rho$  désigne le rayon de fond de fissure, ne peut pas s'appliquer dans ce cas à cause de la plastification qui intervient dès que la limite élastique est atteinte. La contrainte maximale en pointe d'entaille s'exprime alors par le facteur de confinement plastique (fcp) [38] :

$$\text{fcp} = \frac{\sigma_{\max}}{R_{p0,2}}$$

Une limite supérieure du fcp a été estimée [38] entre 2,57 et 2,83.

Des calculs tenant compte de la plasticité en pointe de fissure excluent donc la possibilité pour des matériaux ductiles d'obtenir des contraintes et donc des enrichissements en hydrogène susceptibles d'accréditer un modèle de décohésion.

De plus, si l'on considère comme ORIANI que la contrainte en pointe de fissure est de l'ordre de grandeur de la contrainte théorique de clivage, on est en droit de se demander quel est le rôle joué effectivement par l'hydrogène : en effet, la contrainte nécessaire pour induire une concentration en hydrogène suffisante pour rendre crédible un modèle de décohésion, est suffisante en elle-même pour faire fissurer le matériau.

D'autre part, plusieurs auteurs émettent des réserves quant à l'enrichissement en hydrogène en pointe d'entaille (et donc l'applicabilité d'un tel mécanisme) dans un réseau cubique à faces centrées :

-- des simulations numériques effectuées par BASKES prévoient que le maximum d'augmentation de solubilité de l'hydrogène dans le nickel en pointe d'entaille n'est que d'environ 6% [39-40], ce qui est très inférieur aux valeurs requises pour un mécanisme de décohésion ;

-- des calculs et des autoradiographies effectuées par THOMAS vont également dans le même sens [41]. Ceci est dû au fait que l'énergie de piégeage sur une lacune, une dislocation ou un champ de contraintes est faible comparée à l'énergie d'activation pour la diffusion dans le réseau, contrairement à ce qui se passe dans le cas des matériaux cubiques centrés.

### I-1-3-Mécanisme de clivage induit par le film

Ce modèle, développé par SIERADZKI et NEWMAN [42-43] pour des systèmes tels que les aciers inoxydables, les alliages Cu-Al et Cu-Zn ou les laitons  $\alpha$ , repose sur l'hypothèse qu'une rupture du film de surface fragile peut induire un clivage dans la matrice métallique ductile. La propagation de la fissure se fait de manière discontinue par incréments d'environ  $0,5 \mu\text{m}$  avant de s'arrêter pendant un certain temps. Ce mécanisme est en accord avec la détection de signaux acoustiques et de transitoires de courant simultanés à ces signaux, les tailles des transitoires de courant étant compatibles avec les distances parcourues par la fissure et le nombre d'événements transitoires correspondant au nombre de marques d'arrêt sur la surface de rupture. D'autre part les faciès de rupture observés en CSC transgranulaire sont très semblables à ceux obtenus par clivage dans les matériaux fragiles, les faces opposées des fissures coïncidant parfaitement.

#### *Amorçage de la fissure dans le film*

SIERADZKI a considéré un métal possédant une fissure recouverte d'un film fragile. L'accommodation de la déformation en pointe de fissure se fait par émission de dislocations sur des plans de glissement de type  $\{111\}$ . L'interception de ceux-ci par des plans  $\{100\}$  peut conduire à la formation de verrous de LOMER-COTTRELL [25] sur lesquels les dislocations s'empilent. Lorsque la contrainte critique de clivage du film est atteinte, la rupture fragile du film se produit (figure 14).

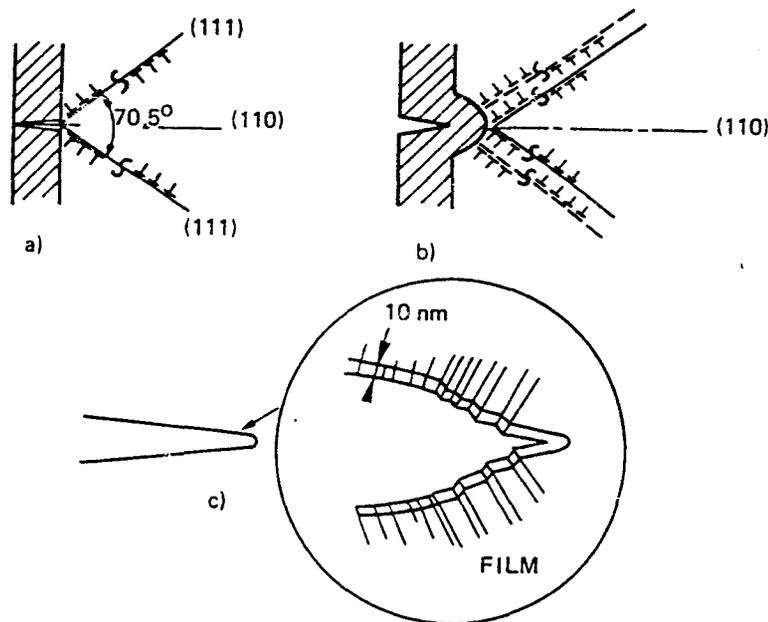


Figure 14 - Nucléation d'une fissure dans le film fragile [33]

#### *Propagation de la fissure de clivage dans le substrat*

Selon ce modèle, c'est le rapport des vitesses de propagation de la fissure et des dislocations qui détermine si le matériau doit se comporter de manière fragile ou ductile, puisqu'il s'établit une compétition entre l'émission de dislocations en fond de fissure et l'élimination de ces dislocations par la fissure. Le mécanisme d'arrêt de la fissure est inconnu, mais l'hypothèse que des ligaments partiellement rompus pourraient stopper la propagation a été émise par PUGH [44].

Un film de surface amorce d'autant plus facilement une fissure dans la matrice que son paramètre de maille est faible (comparé à celui du substrat), que son module d'élasticité est élevé (par rapport à celui du substrat) et qu'il est fragile et cohérent avec le métal.

La principale limite de ce mécanisme est qu'il nécessite la présence d'une couche poreuse en surface (dissolution sélective d'un des éléments d'alliage ou piqûration du film d'oxyde), et qu'il ne semble pas pouvoir s'appliquer aux matériaux recouverts d'un film passif. D'autre part, il ne s'applique à l'heure actuelle qu'au cas de la fissuration transgranulaire.

#### I-1-4-Mécanismes liés à la plasticité

Un certain nombre de faits expérimentaux ont été recensés, qui ont donné lieu aux idées initiales sur lesquelles ont été fondés les modèles qui vont suivre. Ce sont principalement :

-- l'augmentation du courant anodique sous l'effet de la déformation plastique via la rupture de film, cette augmentation étant d'autant plus importante que le milieu est favorable à la corrosion sous contrainte [45] ;

-- l'adoucissement en fatigue d'un acier inoxydable en milieu  $MgCl_2$  à  $153^\circ C$  [46] ;

-- l'augmentation de la vitesse de fluage du cuivre dans une solution tamponnée d'acétate [47] ou d'un acier inoxydable 304 L dans un bain de polissage électrolytique [48-49] pendant l'application d'un courant anodique, la vitesse retrouvant sa valeur initiale quand on coupe le courant.

Les mécanismes proposés intègrent les faits basés sur le modèle de dissolution et étendent le cadre d'interprétation de ce modèle et de ceux liés à l'hydrogène.

##### *a/ Mécanisme de JONES et effet des lacunes*

JONES propose l'hypothèse selon laquelle la dissolution anodique provoquerait une sursaturation de lacunes sous la surface, d'où formation de bi-lacunes qui adouciraient l'érouissage et accélèreraient le fluage [50]. A partir de là, il a bâti un modèle en 7 points (figure 15) :

- 1 - Rupture du film ;
- 2 - Retard à la repassivation dû à l'adsorption d'espèces critiques ( $Cl^-$  par exemple) ;
- 3 - Dissolution anodique aggravée par couplage avec les surfaces passives voisines ;
- 4 - Formation de lacunes sur les sites de rupture ;
- 5 - Formation de bi-lacunes due à la sursaturation de lacunes en surface, puis migration vers les sites critiques du réseau ;
- 6 - Amorçage de fissures en surface par rupture de film et dissolution avec accroissement du glissement à cause de la montée des dislocations induite par réaction avec les bi-lacunes qui ont migré vers la surface ;
- 7 - Fissuration fragile par clivage dû à l'accumulation de bi-lacunes sur des plans de type  $\{100\}$  ou  $\{110\}$ .

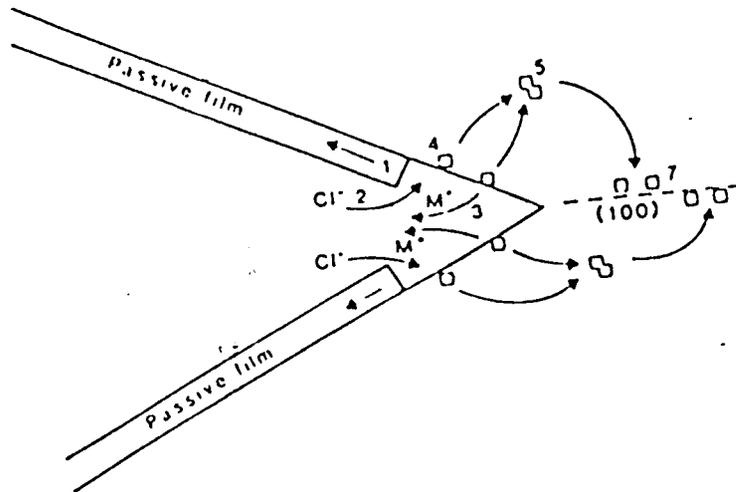


Figure 15 - Mécanisme de JONES [50]

Ce mécanisme permet de bien rendre compte de certains faciès de rupture de type  $\{100\}$  ou  $\{110\}$ , mais il n'indique pas la possibilité d'obtenir des faciès  $\{111\}$  qui sont pourtant observés expérimentalement. De plus, la formation de bi-lacunes et leur migration restent à prouver.

Ce modèle est pratiquement abandonné à ce jour.

#### *b/ Mécanisme de LYNCH et effet d'adsorption*

LYNCH suggère un mécanisme fondé sur l'adsorption en pointe de fissure, valable aussi bien pour la corrosion sous contrainte que pour la fragilisation par les métaux liquides [51]. Le mécanisme de fissuration ductile est représenté sur la figure 16. L'émission de dislocations à partir des sources A proches du fond de fissure conduit à un incrément d'avancée de celle-ci  $\Delta a$ , alors que l'activité des sources B et C conduit à un émoussement de la fissure en accommodant la déformation en avant de celle-ci. En l'absence de milieu agressif, les sources B et C l'emportent et la création de grosses cavités en pointe de fissure contribue à son émoussement.

En présence d'un élément adsorbé (hydrogène par exemple), la situation est la suivante (figure 17) :

a) Les atomes de métal ou d'hydrogène adsorbés (et peut-être aussi présents dans les premières couches atomiques) affaiblissent les liaisons interatomiques et facilitent donc le cisaillement en pointe de fissure (c'est-à-dire la nucléation de dislocations).

b) L'injection de dislocations depuis la pointe de fissure d'abord sur un plan  $D_1$  puis sur un plan  $D_2$  produit un incrément d'avancée de la fissure,  $\Delta a$ .

c) L'activité de certaines dislocations en avant de la fissure produit des cavités très proches du fond de fissure, et les fissures formées par glissement alterné coalescent avec ces cavités qui sont formées le long de la ligne prolongeant ces mêmes fissures, si bien que le plan de rupture macroscopique est le plan bisecteur des plans  $D_1$  et  $D_2$ .

Le principal rôle de l'environnement est, en affaiblissant les liaisons atomiques en surface, de favoriser le cisaillement en pointe de fissure et donc d'y localiser le processus de nucléation et coalescence de cavités.

Selon ce modèle, le degré de fragilisation (à savoir le rapport entre les dislocations injectées à partir de la pointe et les dislocations activées à partir des sources proches de la pointe) va dépendre des espèces adsorbées. La nucléation de dislocations à partir de la pointe se produirait à plus grande échelle quand la couverture de surface des atomes adsorbés fragilisants est plus grande. Pour la fissuration assistée par l'hydrogène, l'adsorption d'atomes d'hydrogène est l'étape limitante et il existe une corrélation entre le degré de fragilisation et la couverture de surface d'hydrogène adsorbé.

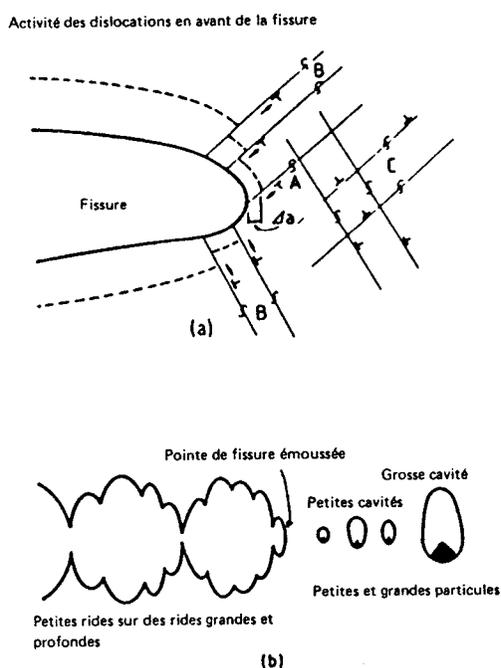


Figure 16 - Mécanisme de fissuration ductile selon LYNCH [51]

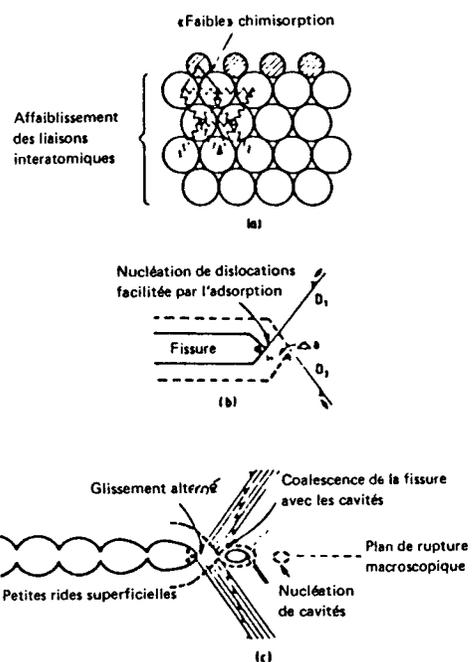


Figure 17 - Mécanisme de fissuration fragile assistée par l'adsorption [51]

La principale limite de ce modèle réside dans le rôle important que jouent les micro-cavités pour la coalescence. Si ces cavités ne se forment pas, le phénomène de rupture fragile décrit par LYNCH ne peut pas se produire ; or de telles micro-cavités, ont été observées en microscopie électronique en transmission pour des alliages d'aluminium, mais n'ont pas été mises en évidence dans la majorité des cas de corrosion sous contrainte.

De plus, l'auteur minimise le rôle du film passif, dont il ne discute pas l'influence sur l'adsorption d'hydrogène.

c/ Mécanisme de MAGNIN et effet de plasticité localisée

Ce modèle [52] est un modèle de propagation qui cherche à expliquer les observations de faciès de rupture fragile sur un matériau ductile sollicité en corrosion sous contrainte. Comme les autres modèles présentés dans ce paragraphe, il a été conçu à l'origine pour la fissuration transgranulaire (aciers inoxydables dans des solutions de chlorure de magnésium). Il a cependant été appliqué récemment au cas de la fissuration intergranulaire de l'Alliage 600 en milieu primaire [53-54]. Il comporte les étapes suivantes (figure 18) :

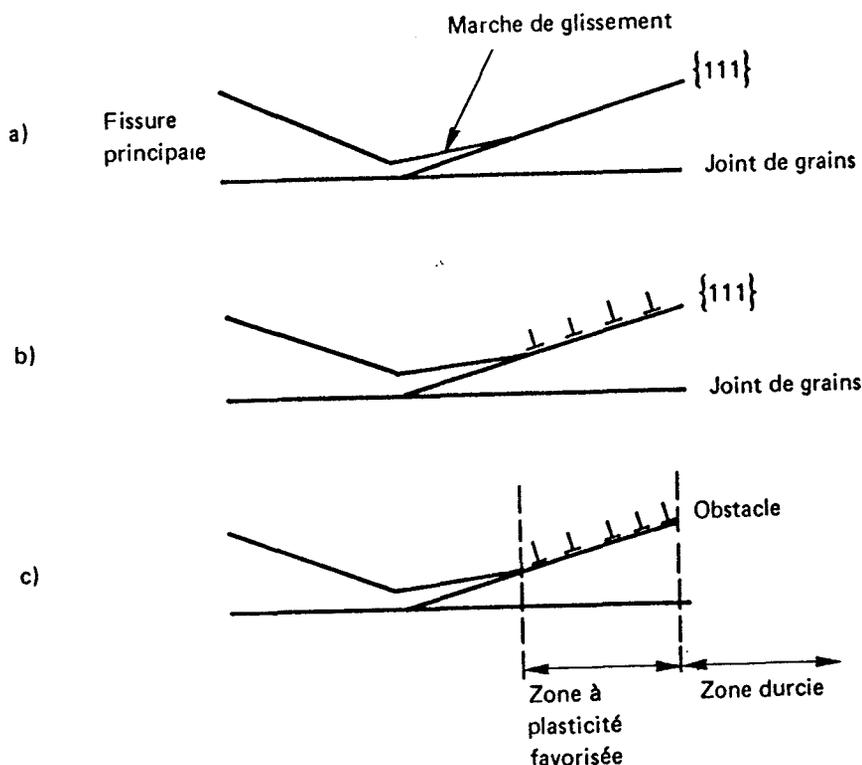


Figure 18 - Mécanisme de MAGNIN [53-54]

1 - Dissolution anodique (ou oxydation) localisée aux joints de grains ou/et sur les plans  $\{111\}$  au voisinage des joints ; les atomes situés en pointe de fissure, les plus contraints, sont dissous préférentiellement. La dissolution localisée favorise la formation de marches de glissement en pointe de fissure, ce qui induit une nouvelle concentration de contraintes (figure 18-a) ;

2 - Augmentation de la plasticité par émission de dislocations (figure 18-b) à cause de la dissolution préférentielle et de la concentration de contraintes qui en résulte en pointe de la marche de glissement. Une adsorption d'hydrogène produit le même résultat en

affaiblissant les liaisons atomiques, d'où cisaillement favorisé, concentration de contraintes et activation du mouvement des dislocations ;

3 - Formation d'empilements de dislocations sur les obstacles situés à la limite de la zone de plasticité favorisée (précipités intragranulaires ou barrières de Lomer-Cottrell) (figure 18-c) et augmentation marquée de la contrainte locale à l'obstacle si ceux-ci sont suffisamment résistants ;

4 - Formation de micro-fissures fragiles par clivage ou par cisaillement, si la contrainte critique de décohésion est atteinte. La formation de la micro-fissure fragile peut alors se faire de deux manières différentes :

-- soit sur le joint de grain lui-même s'il est favorablement orienté par rapport à l'axe de traction ou si son énergie de cohésion est abaissée par la présence d'impuretés ou de particules diffusibles (hydrogène). Ceci conduit à une fissuration purement intergranulaire (figure 19-b) jusqu'au joint de grains suivant ;

-- soit sur une micro-facette  $\{111\}$  (ou  $\{100\}$ ) par décohésion sur ces plans. L'énergie de cohésion de ces plans peut éventuellement être abaissée du fait de l'absorption d'hydrogène via les dislocations. La contrainte normale à ces facettes peut être suffisante pour ouvrir la fissure le long d'un plan  $\{111\}$ . Des simulations numériques [55] ont montré que la contrainte normale est en fait maximale sur un plan faisant un angle d'environ  $70^\circ$  avec le plan de glissement. Cet angle est toujours orienté vers la fissure principale ; la micro-fissure part de l'obstacle et rejoint la fissure principale. Pour des raisons de symétrie, des dislocations sont alors émises sur un plan de glissement depuis la nouvelle pointe de fissure vers le joint de grain, ce qui écrante la nouvelle pointe de fissure. La fissuration se fait alors en zig-zag (figure 19-a). Dans certains cas, lorsque la rupture se fait sur un plan  $\{100\}$ , la fissure se propage de manière transgranulaire jusqu'au joint de grains suivant.

Les calculs ont montré que le  $K_{IC}$  (si l'on peut se permettre d'employer ce terme pour un empilement de dislocations) pouvait être atteint pour un empilement situé au voisinage de la fissure, contrairement à ce qui se passe pour un empilement à coeur du matériau. En effet, les valeurs de  $K$  pour des empilements à coeur et en pointe de fissure sont respectivement :

$$K_{\text{coeur}} = (\sigma_a - \sigma_0) \sqrt{2\pi R}$$

et  $K_{\text{fissure}} \# \sigma_a \sqrt{2\pi a}$

où  $\sigma_a$  désigne la contrainte appliquée,  $\sigma_0$  la contrainte de friction,  $a$  la longueur de la fissure et  $R$  la distance du front de fissure à laquelle est épinglée la première dislocation.

Il apparaît dès lors que si  $\sigma_a \gg \sigma_0$  (ce qui est le cas de l'Alliage 600), le  $K$  à l'empilement est, pour une même contrainte appliquée, beaucoup plus fort pour un empilement en pointe de fissure que pour un empilement à coeur du matériau, dans un rapport  $a/R$ . Le  $K_{IC}$  sera donc plus facilement atteint en pointe de fissure, et ce d'autant plus qu'il peut être abaissé par une éventuelle absorption d'hydrogène.

Dans ce mécanisme, le rôle de la dissolution est essentiel quoique indirect :

-- elle favorise l'émission de dislocations et le cisaillement sur des plans de glissement, ce qui la rend indispensable dans ce mécanisme ;

-- elle permet l'entrée localisée d'hydrogène dans le matériau, ce qui n'est pas nécessaire dans ce mécanisme mais peut assister le processus.

Ce mécanisme combine donc les effets de la dissolution et de l'hydrogène, mais prévoit que la fissure se propage par clivage. Il permet par conséquent de dépasser les contre-arguments qui pourraient être opposés à ces deux familles de mécanismes. En revanche, il n'est pas capable à ce jour de prévoir une cinétique de fissuration, notamment à cause de sa nature discontinue.

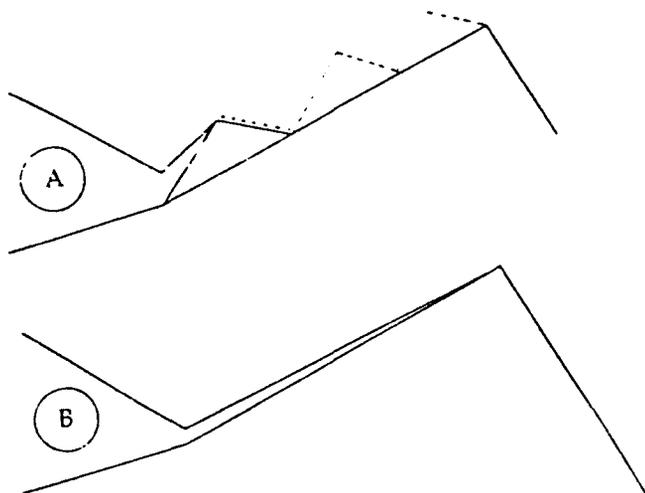


Figure 19 - Les deux modes de fissuration possibles au voisinage du joint de grains [53-54]

#### I-1-5-Mécanisme d'endommagement par fluage

Ce mécanisme a été proposé par WAS pour rendre compte de la rupture de l'Alliage 600, aussi bien en milieu inerte qu'en milieu corrosif [56-57]. Ce concept de corrosion sous contrainte contrôlée par le fluage a été repris depuis [58].

D'après WAS, le mode de rupture en corrosion sous contrainte intergranulaire et le mode de déformation en fluage sont identiques : formation de vides aux joints de grains qui coalescent pour y former des cavités, la rupture résultant d'une cavitation intergranulaire et d'une surcharge ductile du reste des ligaments.

WAS fonde son mécanisme sur l'observation de similitudes entre les ruptures par fluage dans l'argon et par traction lente dans le milieu primaire : dans les deux cas, les cavités sont mises en évidence et la rupture a été trouvée en partie intergranulaire fragile. A 360°C, le

fluage n'intervient effectivement qu'à partir de 400 MPa lors d'un essai de traction lente. Quand la contrainte augmente, la vitesse de fluage augmente aussi et la part du fluage dans l'endommagement sera plus importante que celle due à la vitesse de déformation imposée. Dans un essai de traction conduit à vitesse élevée, peu de temps sera passé dans le domaine des contraintes élevées et le rôle du fluage en sera d'autant minimisé ; par contre, si la vitesse de déformation est faible, l'éprouvette restera beaucoup plus longtemps soumise à des contraintes élevées, ce qui permettra d'accumuler plus de dommage lié au fluage, conduisant ainsi à une fissuration intergranulaire plus importante.

D'après WAS, le milieu primaire augmente la sévérité d'un essai de traction par rapport à l'argon en augmentant la vitesse de fluage.

La principale réserve que l'on peut émettre vis-à-vis du modèle de WAS est celle-ci : il admet que le mode de rupture est le même dans un environnement inerte comme l'argon que dans un environnement agressif comme le milieu primaire, trouvant même que la surface de rupture obtenue sur alliages Ni-Cr-Fe de synthèse lors d'un essai de traction lente en argon comportait jusqu'à 20% d'intergranulaire. Or les essais de traction en argon menés à E.D.F. sur différentes coulées d'Alliage 600 ont toujours conduit à une rupture complètement ductile.

Par ailleurs, la possibilité d'un contrôle (au moins partiel) de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 par le fluage intergranulaire a été envisagée ces dernières années à EDF [59-60]. Cette hypothèse repose sur la mise en évidence d'un glissement intergranulaire sur l'Alliage 600 à 360°C.

#### I-1-6-Mécanisme d'oxydation interne

Ce mécanisme, proposé très récemment par SCOTT pour le nickel et certains de ses alliages comme l'Alliage 600 [61], repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène provenant de la dissociation de l'eau. La fragilisation du matériau aux joints de grains peut alors se produire de trois manières différentes :

- par croissance de bulles gazeuses ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) ;
- par formation d'un oxyde interne ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ;
- par adsorption d'oxygène.

L'étape limitante de ce mécanisme est la diffusion de l'oxygène (ou la diffusion du carbone si la pression d'oxygène est abaissée).

SCOTT effectue des calculs cinétiques pour vérifier si un tel mécanisme peut s'accorder avec les vitesses de fissuration mesurées classiquement pour l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C. A l'exception d'un mécanisme impliquant l'oxyde de chrome, dont la formation a été trouvée trop lente, un mécanisme d'oxydation interne (par croissance de bulles gazeuses ou adsorption d'oxygène) est en bon accord avec les données de la bibliographie sur la fissuration sous contrainte de l'Alliage 600.

### I-1-7-Synthèse

La revue bibliographique effectuée ici avait pour but de présenter de manière générale l'ensemble des mécanismes de corrosion sous contrainte. Certains d'entre eux ont été développés pour des couples matériau/milieu spécifiques et ne semblent pas pouvoir s'appliquer au cas de l'Alliage 600 en milieu primaire. Il est ainsi possible d'écarter certains mécanismes :

-- le mécanisme de clivage induit par le film, qui nécessite une très forte dissolution sélective et qui ne s'applique qu'à la fissuration transgranulaire ;

-- le mécanisme de JONES (qui est pratiquement abandonné à ce jour) et celui de LYNCH (qui nécessite la formation de cavités rarement observées), d'autant plus que ces deux modèles ne prévoient pas la possibilité d'une fissuration intergranulaire.

Le paragraphe qui suit a pour but de confronter les mécanismes possibles (dissolution/oxydation, hydrogène, plasticité/fluage) aux résultats expérimentaux obtenus sur l'Alliage 600 en milieu primaire.

## I-2-Mécanismes possibles pour l'Alliage 600 : examen des faits expérimentaux

### I-2-1-Description de la fissuration

BOURSIER et al ont montré que la fissuration de l'Alliage 600 par corrosion sous contrainte en milieu primaire comporte trois stades [62-63] :

-- un stade d'amorçage qui a été défini arbitrairement, en relation avec le seuil de détection d'une fissure et la rugosité du matériau, comme le temps nécessaire pour qu'une fissure atteigne une longueur de  $10 \mu\text{m}$ . La durée de ce stade peut varier d'une centaine d'heures pour un matériau très sensible à plusieurs milliers d'heures pour un matériau peu sensible ;

-- un stade de propagation lente, jusqu'à ce que la fissure atteigne une longueur de l'ordre de  $80 \mu\text{m}$ . La durée de ce stade peut varier suivant le type d'essai de quelques centaines à plusieurs milliers d'heures ;

-- un stade de propagation rapide qui conduit à la rupture, qui n'est atteint qu'au-delà d'une taille critique de fissure.

Cette transition lent/rapide, qui ne se produit qu'en présence d'une couche écrouie de surface, a largement été étudiée et les différentes hypothèses pouvant justifier ce changement de régime ont été discutées [63-64]. Il peut s'agir d'un effet de surcontrainte, d'un effet de microstructure (lié à la différence de précipitation entre les couches interne et externe et le matériau à coeur, comme suggéré par DARET [65]) ou d'un effet intrinsèque de l'écrouissage.

D'autre part, les deux stades de propagation ont été trouvés dépendants de la vitesse de déformation suivant une loi puissance en 0,58 (figure 20), correspondant à peu près à ce qui est prévu d'après la repassivation.

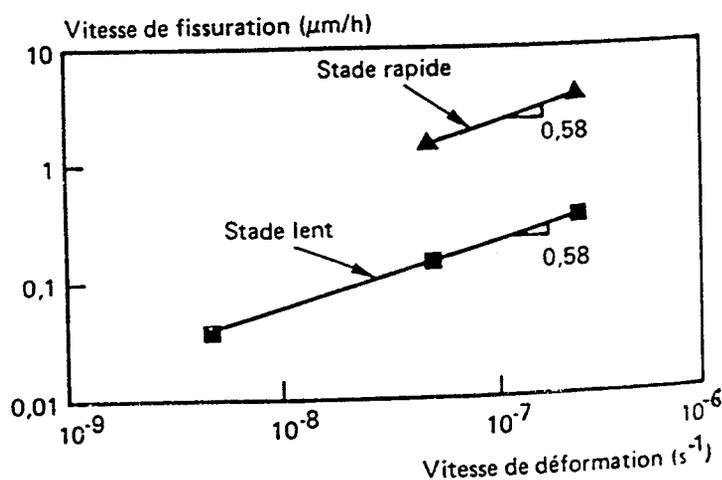


Figure 19 - Evolution des vitesses de propagation des fissures en fonction de la vitesse de déformation [62-63]

## I-2-2-Effet des paramètres physico-chimiques, métallurgiques et mécaniques

Parmi les différents mécanismes de corrosion sous contrainte présentés précédemment, on en a retenu principalement cinq qui semblent applicables à l'Alliage 600 :

- mécanismes de dissolution (ou d'oxydation) localisée par rupture de film ;
- mécanismes de fragilisation par l'hydrogène ;
- mécanismes d'interaction entre la corrosion et la plasticité ;
- mécanismes d'endommagement par fluage ;
- mécanisme d'oxydation interne.

Le but de ce paragraphe est d'effectuer une revue des résultats expérimentaux obtenus sur l'Alliage 600 en milieu primaire en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes à ce couple matériau/milieu.

### I-2-2-1-Rôle de l'hydrogène

#### a/ Quelques données sur le comportement de l'hydrogène dans l'Alliage 600

Ce paragraphe a pour but, avant d'étudier l'influence de l'hydrogène sur le comportement de l'Alliage 600 en corrosion sous contrainte, de préciser les grandeurs numériques relatives à l'hydrogène dans l'Alliage 600. Celles-ci sont regroupées dans le tableau II.

**Tableau II** Coefficient de diffusion et solubilité de l'hydrogène dans l'Alliage 600 [66].

	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	Solubilité (ppm)*
25°C	10 <sup>-11</sup>	0,5 - 1
360°C	10 <sup>-7</sup>	2 - 4

\* Les valeurs indiquées sont celles le plus souvent proposées par la bibliographie. Toutefois, des solubilités de 20 à 30 ppm à 280°C ont été trouvées dans des conditions extrêmes de chargement (sels fondus).

#### b/ Effet de l'hydrogène sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600

Depuis que AIREY [67] et VAN ROOYEN [68-69] ont mis en évidence le rôle accélérateur de l'hydrogène dans la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600, de nombreuses études ont été effectuées sur ce sujet.

Des essais réalisés à EDF [70] en eau pure sur éprouvettes "selles de cheval" montrent que les temps à fissuration sont considérablement abaissés en présence d'hydrogène (3 bar à 25°C).

Les résultats obtenus chez WESTINGHOUSE [71] avec le même type d'éprouvettes montrent que :

- la sévérité de l'essai en eau à 360°C augmente lorsque la surpression d'hydrogène passe de 0,069 à 0,345 bar (figure 21-a) ;

-- dans la vapeur à 400°C, il n'y a pas fissuration en l'absence d'hydrogène, la sensibilité est maximale entre 0,20 et 0,35 bar puis diminue fortement au-dessus de 0,76 bar (figure 21-b).

Ce dernier point est en contradiction avec les résultats de SMIALOWSKA et al. [72] qui ont trouvé que la sévérité de l'essai, en vapeur à 400°C comme en eau à 363°C, augmente avec la surpression d'hydrogène entre 0 et 3 bar (figure 22).

Cette augmentation de la susceptibilité de l'Alliage 600 avec la pression d'hydrogène peut constituer un élément en faveur d'un mécanisme de type hydrogène.

D'autre part, des résultats récents obtenus par CASSAGNE montrent que la fissuration de l'Alliage 600 par corrosion sous contrainte en milieu primaire à 360°C est arrêtée ou au moins fortement réduite lorsque l'hydrogène est réduit aussi bas que possible par pompage hors de la solution [73].

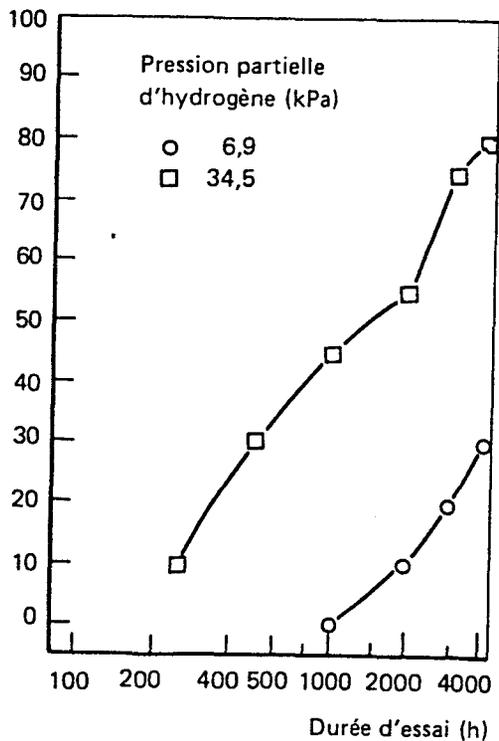
Indépendamment de l'influence d'une surpression d'hydrogène sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, plusieurs auteurs ont mis en évidence une susceptibilité intrinsèque de l'Alliage 600 à l'hydrogène, par chargement cathodique en milieu aqueux à 25°C ou chargement en sels fondus [74-75]. Bien entendu, ces essais réalisés à basse température en chargeant volontairement le matériau, ne peuvent pas être extrapolés au milieu primaire à 360°C, d'autant plus que la fissuration obtenue en chargement cathodique est transgranulaire et non intergranulaire comme en corrosion sous contrainte (une fissuration mixte trans/intergranulaire est toutefois observée en chargement cathodique en présence de précipités aux joints de grains). Cependant, ils montrent que l'hydrogène peut suffire à induire une fissuration de l'Alliage 600, et peut avoir un rôle fragilisant dans certaines conditions.

Toutefois, l'influence constatée de l'hydrogène sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 peut s'expliquer par des considérations électrochimiques. SMIALOWSKA et al ont en effet montré sur des courbes de polarisation que l'hydrogène peut augmenter la dissolution du nickel (figure 23, [76]). Ils expliquent cela par le fait que l'hydrogène, à des pressions modérées, favorise la déstabilisation du film de NiO. Par contre, aux fortes pressions, l'hydrogène réduit entièrement le film de NiO et bloque la dissolution du nickel, qui est alors stable au potentiel considéré. Si l'hydrogène surajouté joue un rôle accélérateur dans la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600, il n'est pas pour autant indispensable : en effet, des cas de corrosion sous contrainte ont été observés sur de l'Alliage 600 dans de l'eau à haute température sans hydrogène dissous [77]. L'eau par contre semble indispensable, puisqu'on n'observe pas de corrosion sous contrainte en vapeur sèche avec surpression d'hydrogène au moins dans un domaine de pressions modérées [5].

Ces mêmes auteurs [78] limitent le rôle de l'hydrogène à un effet sur le potentiel entre 0 et 3 bar (figure 24), et avancent un mécanisme de dissolution. Ils considèrent principalement l'hydrogène en solution et non l'hydrogène dans le matériau.

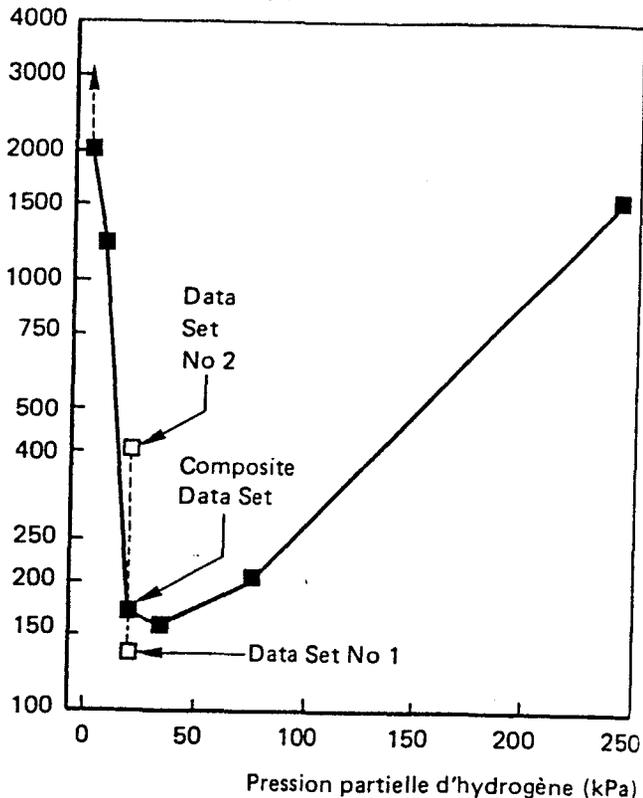
Il apparaît donc que l'influence observée de l'hydrogène sur la fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire ne permet pas de trancher sans ambiguïté entre un mécanisme de type hydrogène et un mécanisme de dissolution. Examinons maintenant l'influence des paramètres qui jouent sur la dissolution.

Taux d'éprouvettes fissurées (%)



a/ Eau à 360°C

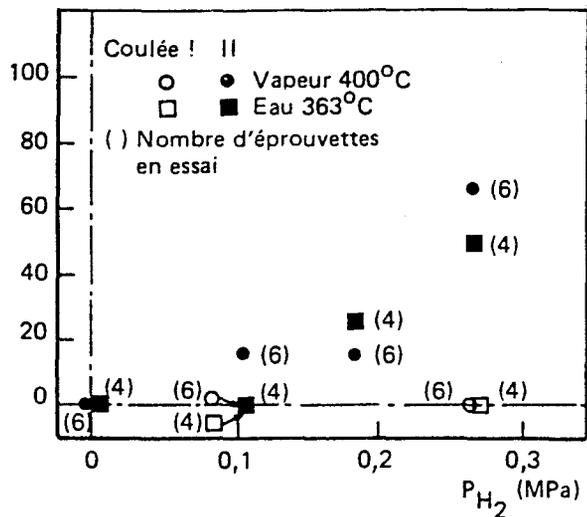
Durée nécessaire pour obtenir 30 % d'éprouvettes fissurées (h)



b/ Vapeur à 400°C

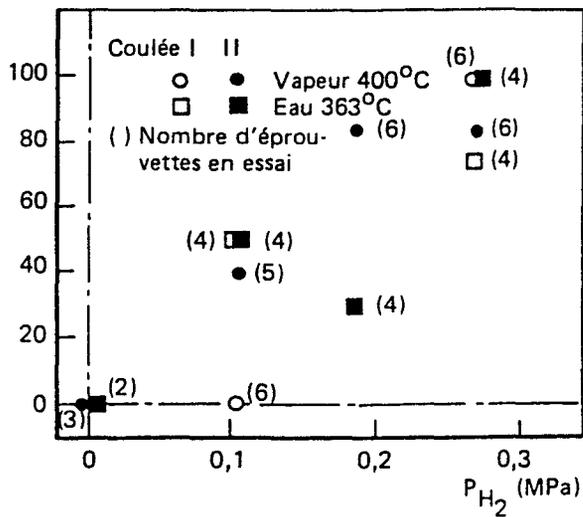
Figure 21 - Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 ; essais sur éprouvettes selles de cheval [71]

Taux d'éprouvettes fissurées (%)



a/ Après 100 h d'essai

Taux d'éprouvettes fissurées (%)



b/ Après 250 h d'essai

Figure 22 - Influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 dans l'eau à 363°C et la vapeur à 400°C ; essais sur éprouvettes selles de cheval [72]

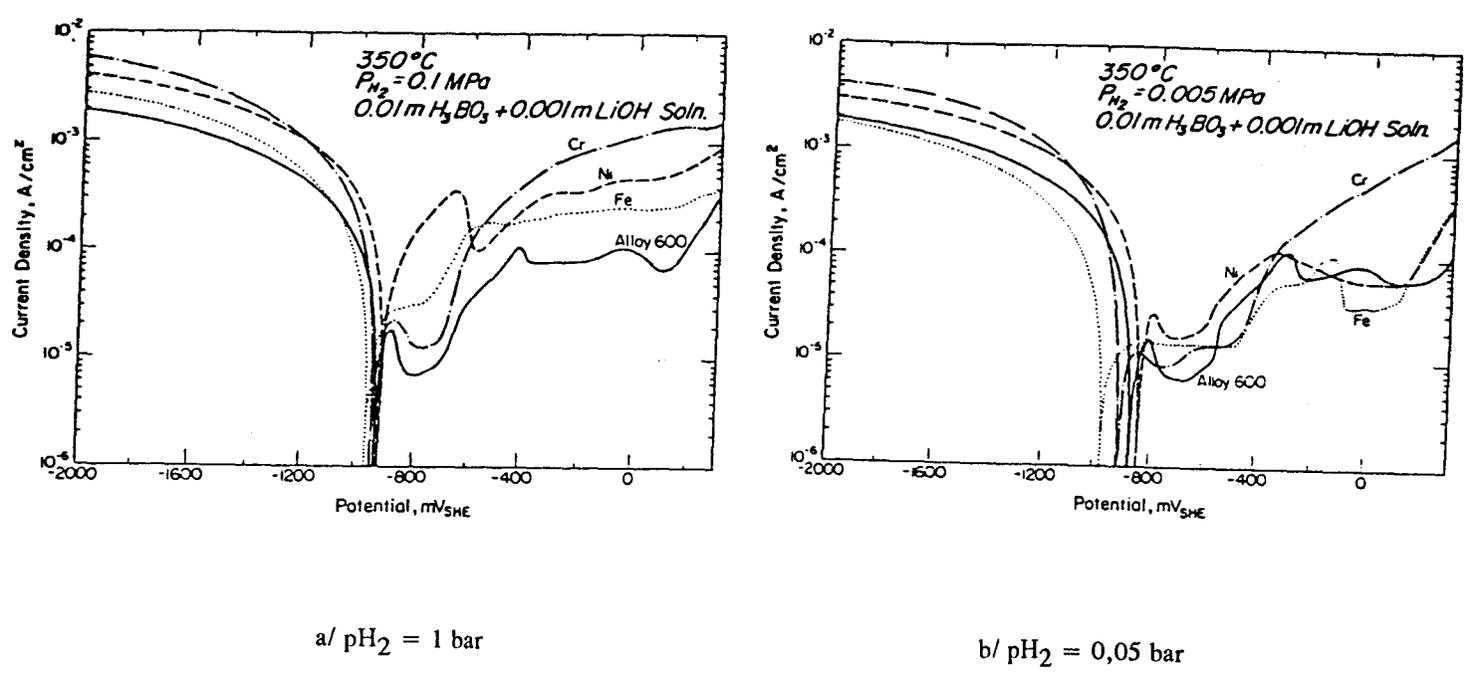


Figure 23 - Effet de la pression d'hydrogene sur les courbes de polarisation pour Ni, Cr, Fe et l'Alliage 600 [76]

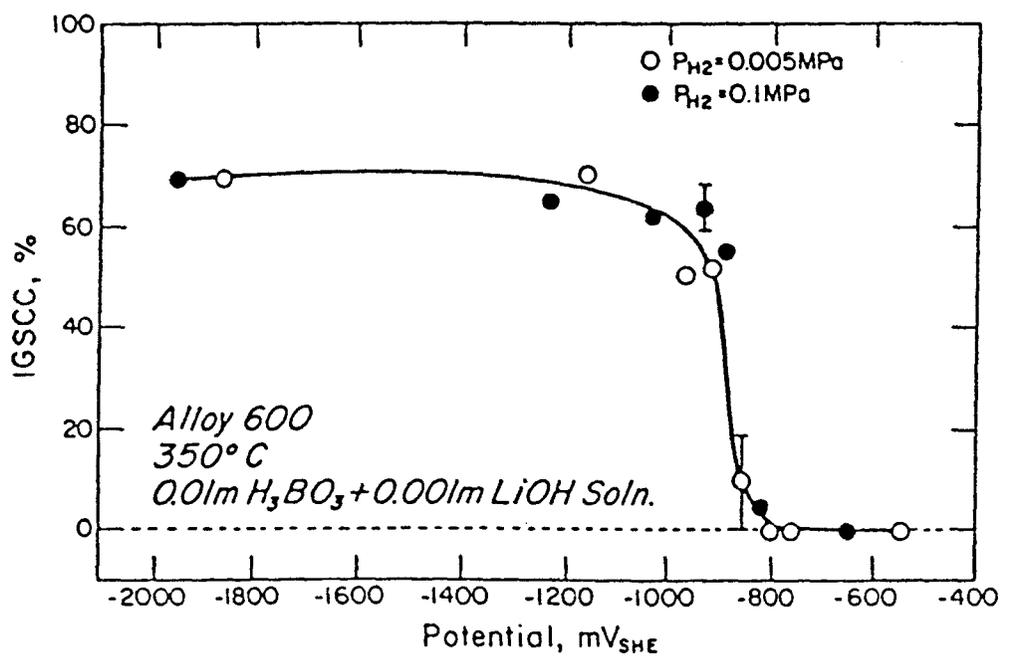


Figure 24 - Influence du potentiel sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) [78] (valeurs non corrigées des effets de chute ohmique)

### I-2-2-2-Paramètres influant sur la dissolution ou l'oxydation

#### *a/ Chimie du milieu : effet du lithium et du bore*

Les résultats obtenus à EDF montrent que sous 3 bar d'hydrogène, un milieu primaire à 1000 ppm de bore et 2 ppm de lithium est bien plus sévère que l'eau pure vis-à-vis de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 à 360°C [70, 79].

Toutefois, avec des surpressions d'hydrogène de 0,07 ou 0,35 bar, JACKO a montré [80] que l'addition de 1200 ppm de bore et de 2 ppm de lithium diminue légèrement la sensibilité de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte dans de l'eau à 360°C.

De plus, à 360°C, dans un milieu contenant 1200 ppm de bore et 43 ml H<sub>2</sub>/ kg H<sub>2</sub>O, la sensibilité de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte augmente faiblement avec la teneur en lithium dans le domaine 2,0 - 7,6 ppm, puis diminue puisqu'aucune fissuration n'est observée pour une teneur de 22 ppm. Il convient toutefois de remarquer qu'il s'agit peut-être là d'un effet pH, puisque le pH de la solution varie alors de 8,3 pour 2 ppm à 9,1 pour 22 ppm, en passant par 8,7 pour 7,6 ppm. Il est donc difficile ici de séparer le rôle du lithium de celui du pH. Il y a modification simultanément de la solubilité des éléments dans le milieu et de la stabilité des différentes espèces de ces éléments.

Cet effet du bore et du lithium varie énormément avec la température, puisqu'un effet néfaste du bore et du lithium a été trouvé à 330°C [81-82]. Ceci a été confirmé par VAN ROOYEN, qui a trouvé que l'eau pure était plus sévère que le milieu primaire à 365°C mais que cet effet s'inversait lorsque la température était abaissée à 330°C [83].

Il apparaît donc une forte interdépendance entre les effets du bore, du lithium et du pH qui ne permet pas de conclure de manière claire sur l'effet de la chimie du milieu.

Quelle que soit la complexité d'interprétation de ces résultats, le fait que ces éléments aient une influence sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600, montre que la dissolution joue un rôle dans ce phénomène.

#### *b/ Composition chimique du matériau : rôle du chrome*

L'effet bénéfique du chrome sur la tenue à la corrosion sous contrainte des alliages Nickel-Chrome-Fer est maintenant bien établi [84]. La figure 25 montre que la sensibilité d'alliages Ni-Cr-Fe à la corrosion sous contrainte en milieu primaire hydrogéné à 360°C décroît lorsque la teneur en chrome augmente de 0 à 20%. On sait que le chrome augmente l'aptitude à la passivité du matériau, et ce résultat s'explique assez bien par cet effet. Ce résultat constitue un bon argument en faveur d'un mécanisme de dissolution anodique ou d'oxydation interne, et d'une manière générale pour tout mécanisme où intervient la dissolution et/ou l'oxydation.

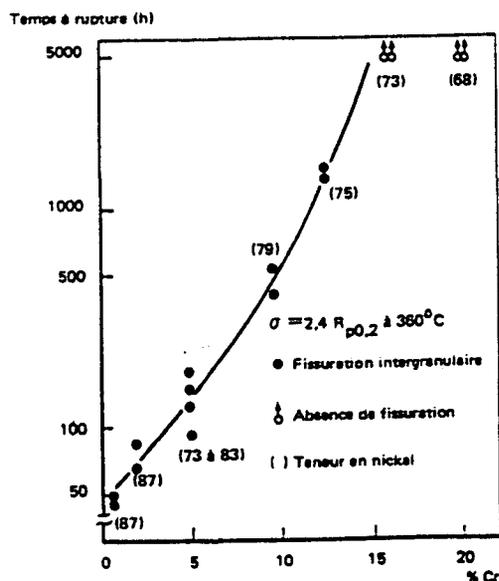


Figure 25 - Influence du chrome sur la résistance à la corrosion sous contrainte d'alliages Ni-Cr-Fe en milieu primaire à 360°C ; essais à charge imposée ; milieu primaire hydrogéné [84]

De plus, en milieu oxygéné, la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 est favorisée par une attaque intergranulaire liée à la déchromisation aux joints de grains [85-86], ce qui va bien dans le sens d'un mécanisme de dissolution.

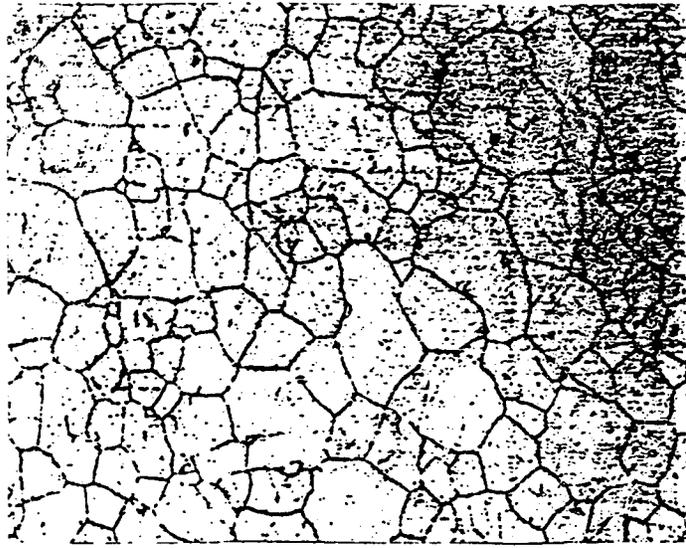
En revanche, la déchromisation intergranulaire semble ne pas avoir d'influence sur la tenue du matériau en corrosion sous contrainte en milieu désoxygéné [70, 87]. Ce résultat semble aller à l'encontre d'un mécanisme de dissolution (ou d'oxydation), mais ce manque d'effet néfaste de la déchromisation aux joints de grains sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte, qui reste à confirmer sur un même matériau, pourrait être dû à des effets microstructuraux qui vont être abordés ultérieurement.

### c/ Microstructure et composition chimique locale

L'effet de la microstructure a été étudié par différents auteurs [59, 88-90]. Une étude a été entreprise à EDF afin de relier le type de structure métallurgique à la sensibilité du matériau (à l'état mill-annealed) à la corrosion sous contrainte [59, 89]. Trois types de structures ont été définis à partir de la répartition des carbures de chrome (figure 26) :

- Structure I : précipités majoritairement intergranulaires ;
- Structure II : précipités intragranulaires représentant un ancien réseau de joints de grains déformés ;
- Structure III : précipités intragranulaires uniformément répartis.

Il a été montré qu'il existe une bonne corrélation entre le type de structure et la tenue à la corrosion sous contrainte. La structure III correspond aux tubes très sensibles, la structure II aux tubes moyennement sensibles et la structure I aux tubes peu ou pas sensibles.

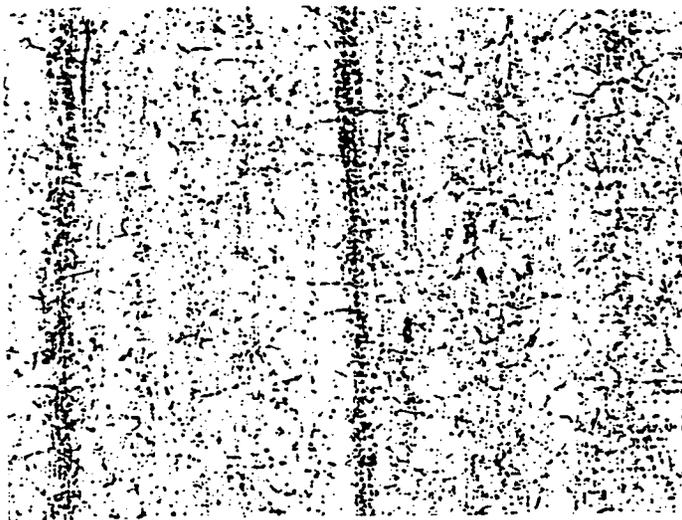


a – Structure I



b – Structure II

20  $\mu$ m



c – Structure III

Figure 26 - Les trois structures micrographiques types [59, 89] (x 400)

Si un matériau est sensible en l'état de réception ("mill-annealed"), un traitement thermique de 16 ou 20 heures à 700°C permet la précipitation de carbures dans les joints de grains et améliore en général, sauf écrouissage préalable, le comportement du matériau en corrosion sous contrainte [91-92]. L'effet bénéfique de ce traitement sera d'autant plus marqué que le matériau aura plus de carbone en solution.

Ce résultat, comme l'effet du type de structure sur la sensibilité de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte, peut être dû à un effet de relaxation des contraintes par les carbures intergranulaires, effet qui sera détaillé ultérieurement.

Une autre explication, reposant sur le carbone soluble aux joints de grains a été proposée par SMIALOWSKA [93] : en se fondant sur des courbes de polarisation qui montrent un plus faible courant de passivation en présence de précipités intergranulaires, elle fait l'hypothèse que le carbone soluble aux joints de grains rend la passivation plus difficile et donc augmente la dissolution de l'alliage.

Cependant, cette explication semble contredite par les résultats de WAS [56], qui a trouvé une meilleure résistance de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte lorsque la teneur en carbone soluble (teneur globale ou teneur aux joints de grains) augmente entre 0 et 0,03%. VAN ROOYEN a quant à lui montré que la résistance du matériau croît dans un premier temps avec le pourcentage de carbone jusqu'à un maximum pour 0,03% avant de décroître aux plus fortes teneurs en carbone [83]. Cependant l'auteur ne considère plus le carbone soluble, mais le carbone total, et il est difficile de séparer les paramètres.

#### *d/ Rôle de la vitesse de déformation*

On a vu précédemment que la fissuration de l'Alliage 600 par corrosion sous contrainte se compose de trois stades : amorçage, propagation lente et propagation rapide. Les résultats obtenus à EDF montrent que dans les deux stades de propagation, les vitesses de propagation des fissures sont proportionnelles à la vitesse de déformation à la puissance 0,58 [62-63]. Ces résultats, en bon accord avec ceux de COMBRADE mentionnés auparavant [11] ainsi qu'avec ceux de SANTARINI [94], semblent plaider en faveur d'un mécanisme de dissolution puisque la loi de fissuration trouvée est conforme à celle prédite par un modèle de dissolution, avec un exposant 0,58 identique à celui des transitoires de courant obtenus par dépassivation. Toutefois, cette dépendance de la vitesse de fissuration envers la vitesse de déformation est attendue dans tout mécanisme où l'étape limitante est la rupture ou l'endommagement du film passif.

D'autre part, des essais réalisés à EDF ont permis de montrer que, dès lors qu'un certain seuil de contrainte était dépassé, la vitesse de déformation plus que la contrainte gouvernait la propagation des fissures [62-63]. Ce résultat semble également plaider en faveur d'un mécanisme de dissolution (avec la même réserve que précédemment sur le rôle de l'étape limitante).

### I-2-2-3-Paramètres influant sur la plasticité

#### a/ Microstructure : influence des carbures

L'effet bénéfique des carbures intergranulaires mentionné auparavant s'explique par l'émission de dislocations du joint de grain vers le grain, ce qui relaxe les contraintes au niveau du joint et ralentit la fissuration intergranulaire (figure 27-a). Au contraire, les carbures intragranulaires bloquent les dislocations émises par le joint et émettent vers celui-ci des dislocations, ce qui augmente les contraintes le long du joint et y favorise la fissuration (figure 27-b) [90]. Ce double rôle des carbures intragranulaires, à la fois sources de dislocations et obstacles, a été récemment confirmé lors d'études en microscopie électronique en transmission in situ [59]. Cet effet des carbures intragranulaires s'explique bien dans le cadre du modèle de MAGNIN [53-54] car ils constituent les obstacles sur lesquels les dislocations viennent s'empiler (les carbures sont beaucoup plus résistants que d'autres obstacles comme les cellules de dislocations par exemple). Cependant leur faible densité volumique [59] pourrait s'avérer un argument contre ce modèle.

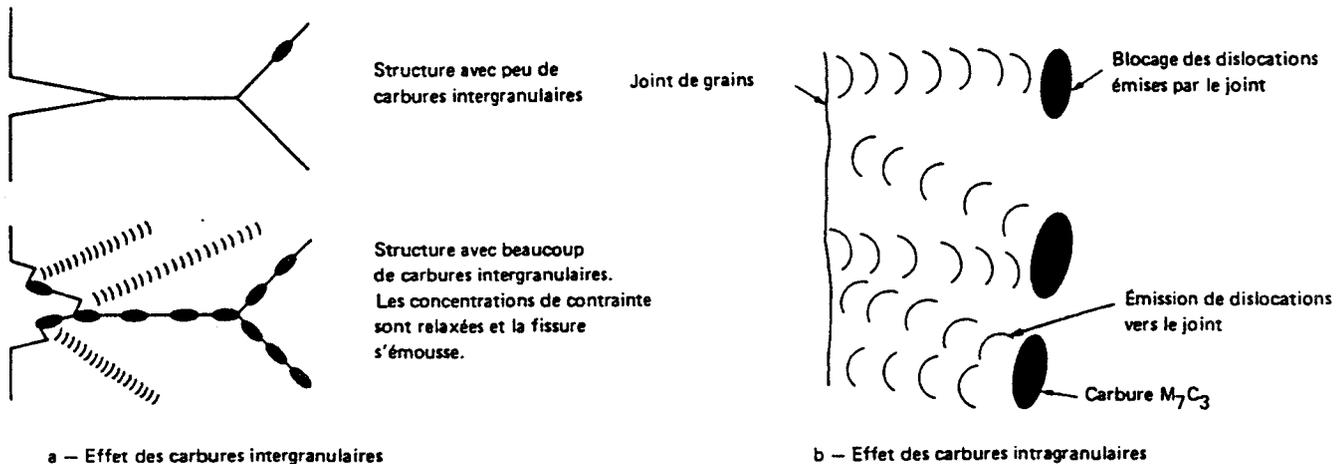


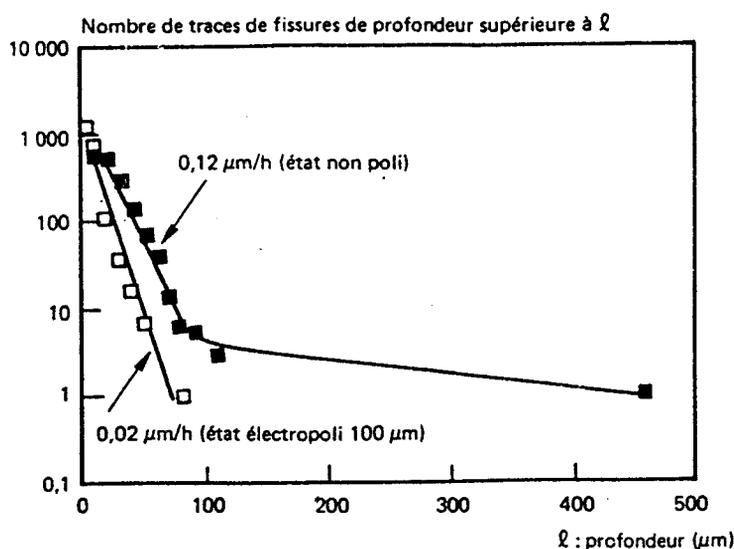
Figure 27 - Influence des carbures inter et intragranulaires sur la corrosion sous contrainte [90]

#### b/ Influence de l'érouissage

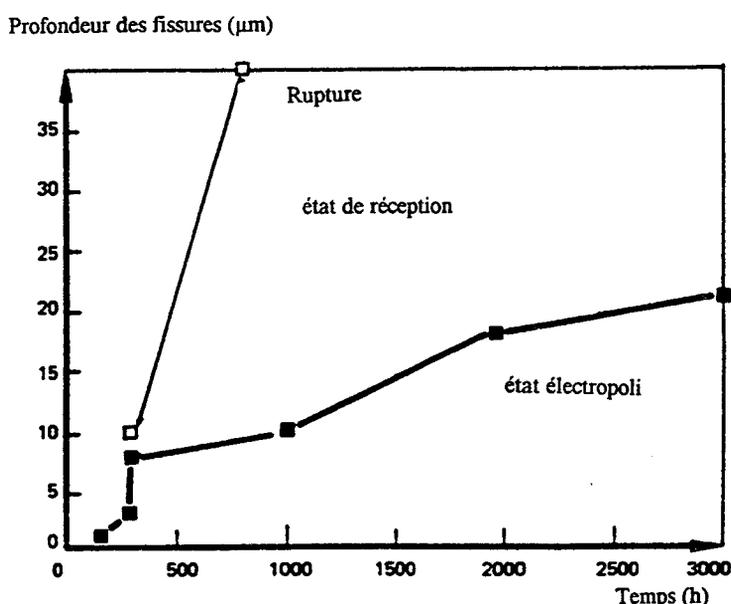
La présence d'une couche érouie de surface, résultant du procédé de fabrication, accélère considérablement la propagation des fissures de corrosion sous contrainte, aussi bien lors d'essais de traction lente (figure 28) que lors d'essais à charge imposée (figure 29) [63, 95]. La vitesse de fissuration décroît d'un facteur 5 lorsque la couche érouie est ôtée par polissage électrolytique, mais la probabilité d'amorçage n'est pas réduite puisque le nombre total de fissures est le même quel que soit l'état de surface.

Cet effet accélérateur de l'érouissage sur la vitesse de propagation des fissures est compatible avec le mécanisme de MAGNIN [53-54]. La couche érouie comporte une forte densité de cellules de dislocations qui empêche la relaxation des contraintes en tête

d'empilement, ce qui rend le KIC plus facile à atteindre et augmente la vitesse de propagation des fissures. La transition entre les stades lent et rapide est probablement due à une localisation de la déformation sur les très rares fissures qui se propagent au-delà de la couche écrouie.



**Figure 28** - Evolution du nombre de traces de fissures de profondeur supérieure à  $l$  en fonction de  $l$  ; essais de traction lente ( $5.10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné (4 bar à  $125^{\circ}\text{C}$ ) à  $360^{\circ}\text{C}$  [63]



**Figure 29** - Evolution des profondeurs maximales de fissures en fonction des durées d'essais à contrainte constante (650 MPa), en milieu primaire ( $360^{\circ}\text{C}$ ) hydrogéné (4 bar à  $125^{\circ}\text{C}$ ). Influence de la couche écrouie de surface [63]

D'autre part, l'effet de l'écrouissage massique a été mis en évidence par CASSAGNE et GELPI [96], qui ont observé qu'un pré-écrouissage de 5% se traduisait par une augmentation d'un ordre de grandeur de la vitesse de propagation des fissures. Ce résultat permet de confirmer l'effet intrinsèque de l'écrouissage.

### c/ Influence du milieu sur le fluage

Des études menées à EDF [63-64] ont montré que la vitesse de fluage de l'Alliage 600 était toujours plus élevée dans le milieu que dans l'air (figure 30). Toutefois, comme les essais menés dans le milieu ont engendré de courtes fissures dont il est difficile d'estimer la contribution à l'allongement mesuré, les mêmes essais ont été reproduits sur de l'Alliage 690 électropoli qui ne fissure pas du tout lors d'essais de fluage ; les résultats obtenus (figure 31) montrent que la vitesse de fluage est augmentée d'un facteur 2,5 dans le milieu primaire par rapport à l'argon. Cette accélération du fluage de l'Alliage 600 dans le milieu par rapport à l'air a également été montrée récemment par WAS [57]. Bien qu'il soit difficile de relier cet effet macroscopique à un mécanisme d'interaction entre la corrosion et la plasticité reposant sur des phénomènes intervenant à une distance de l'ordre du micron de la pointe de fissure, c'est un résultat nouveau qui met en évidence une interaction entre la corrosion et la plasticité.

Cet effet accélérateur de l'environnement sur le fluage constitue surtout un bon argument en faveur d'un mécanisme lié au fluage : en effet, l'hypothèse proposée par WAS (§ I-1-5, [56]), est que le mode d'endommagement est le même en milieu inerte qu'en milieu primaire, ce dernier ne faisant qu'aggraver le phénomène qui se produit déjà en son absence.

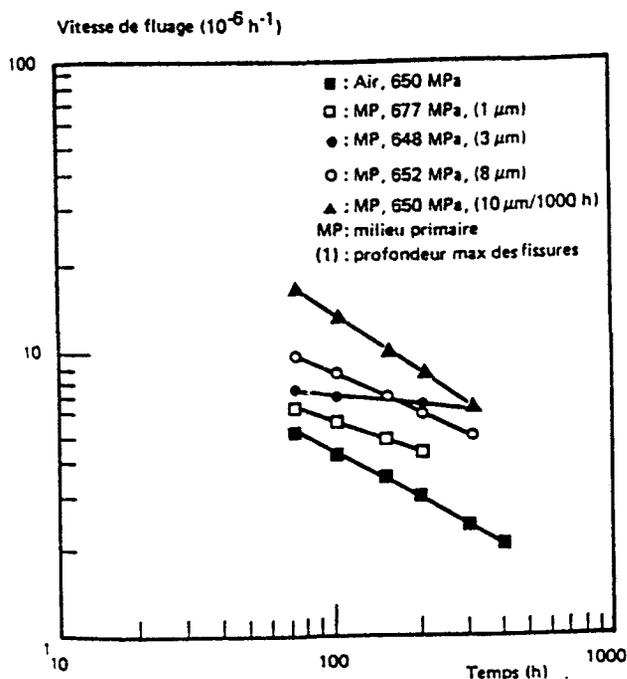


Figure 30 - Evolution des vitesses de fluage de l'Alliage 600 électropoli à 360°C en fonction du temps ; contrainte nominale 650-680 MPa [63-64]

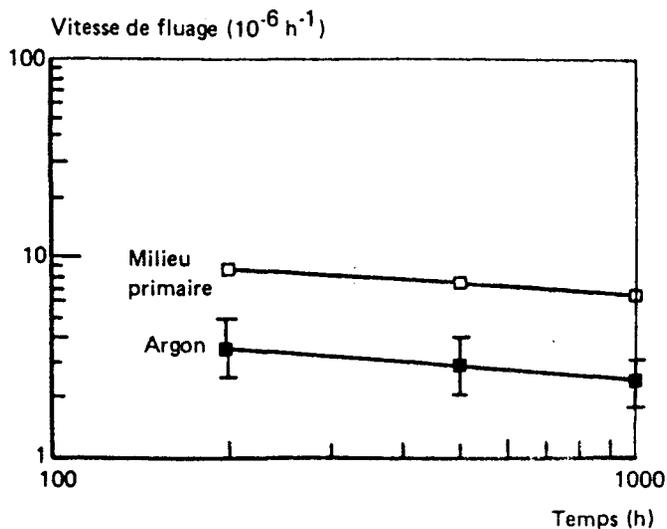


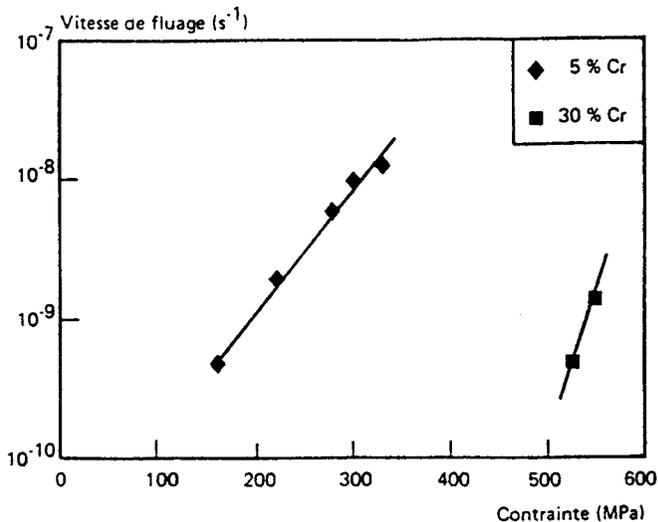
Figure 31 - Evolution des vitesses de fluage de l'Alliage 690 électropoli à 360°C en fonction du temps ; contrainte nominale 600 MPa [63-64]

Le chrome et le carbone, qui influent sur la dissolution, influent également sur le fluage du matériau.

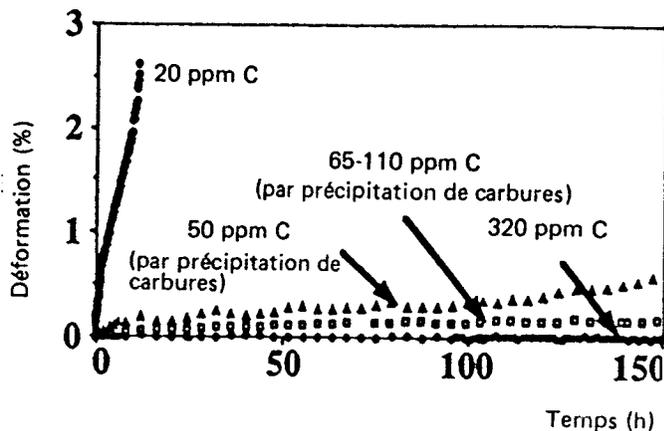
-- Effet du chrome : l'effet bénéfique du chrome évoqué précédemment [84] a été confirmé par WAS [56-57] qui l'explique par une résistance accrue au fluage : en effet, la vitesse de fluage dans l'argon d'alliages Ni-Cr-Fe synthétiques diminue de plusieurs ordres de grandeur lorsque la teneur en chrome augmente de 5 à 30% (figure 32). D'après WAS, le chrome durcit le matériau en ralentissant le mouvement des dislocations.

-- Effet du carbone : la vitesse de fluage de l'Alliage 600 chute considérablement lorsque la teneur en carbone soluble augmente de 20 à 320 ppm (figure 33, [57]). De ce fait, WAS attribue l'augmentation de la résistance à la corrosion sous contrainte avec la teneur en carbone soluble à son effet sur le fluage : le carbone soluble en effet ralentit le mouvement des dislocations.

Il apparaît donc que l'effet du chrome et celui du carbone sont parfaitement pris en compte par le mécanisme d'endommagement par fluage proposé par WAS. Un ralentissement du mouvement des dislocations dû au carbone ou au chrome peut également être interprété dans le cadre du modèle de MAGNIN.



**Figure 32** - Evolution des vitesses de fluage dans l'argon à 360°C de deux alliages synthétiques contenant respectivement 5 et 30% de chrome [56].



**Figure 33** - Evolution des vitesses de fluage d'alliages synthétiques contenant différentes teneurs en carbone soluble (essais réalisés en argon à 430°C et sous 545 MPa) [57]

Toutefois, des résultats d'essais de fluage effectués à E.D.F. sur des alliages industriels contredisent en partie l'applicabilité du modèle de WAS [63-64]. D'après ceux-ci, il n'existe pas une corrélation parfaite entre le comportement en fluage dans l'air de ces coulées et leur sensibilité à la corrosion sous contrainte. De plus, bien qu'un traitement thermique de 16 h à 700°C entraîne une vitesse de fluage plus élevée, il en résulte une meilleure tenue à la corrosion sous contrainte. Ces deux faits expérimentaux semblent donc aller à l'encontre du mécanisme de WAS. Toutefois, la contradiction pourrait être levée de deux manières :

-- L'existence d'un glissement intergranulaire, mis en évidence par GARRIGA-MAJO [59-60], pourrait expliquer, dans l'hypothèse où celui-ci est la cause principale de l'endommagement, cette absence de corrélation entre comportement en fluage et sensibilité à la corrosion sous contrainte : en effet, dans le matériau "mill-annealed", les joints de grains contiennent peu d'obstacles au glissement intergranulaire, et celui-ci devient le principal mécanisme de relaxation des contraintes au niveau du joint de grains. La déformation totale de fluage est faible, mais le glissement intergranulaire en constituerait la majeure partie. Par contre, dans le matériau traité 16 h à 700°C, l'abaissement de la teneur en carbone soluble augmente la vitesse de fluage, mais la précipitation de carbures intergranulaires crée des obstacles au glissement intergranulaire. Les résultats obtenus par GARRIGA-MAJO montrent une réduction du glissement intergranulaire d'un facteur 2 à 3 pour un tube traité par rapport à un tube non traité [59-60].

Un mécanisme fondé sur le fluage intergranulaire et non sur le fluage intragranulaire permettrait donc dans cette hypothèse de mieux rendre compte des faits.

-- Une autre explication serait de supposer que l'effet du milieu sur le fluage soit moins important pour un état traité thermiquement que pour un état mill-annealed. Si le rôle du milieu se limite à aggraver les phénomènes de fluage qui se produisent déjà en environnement inerte, comme le suggère WAS, cet effet devrait être bien plus important pour l'état mill-annealed. Malheureusement, une telle comparaison n'est pas disponible. Il n'est donc pas possible de conclure de manière définitive sur ce point.

#### *d/ Rôle de l'hydrogène sur la plasticité*

Le rôle de l'hydrogène, complexe car son effet sur la dissolution se superpose à son influence intrinsèque, est également pris en compte par le mécanisme de MAGNIN [53-54]. Celui-ci lui attribue en effet un double rôle après la nécessaire dissolution (à laquelle il peut contribuer) :

-- il active l'émission de dislocations en pointe de fissure en favorisant le cisaillement ;

-- il peut abaisser le  $K_{IC}$  à l'obstacle.

Cet effet d'adoucissement du matériau par l'hydrogène via l'augmentation de la mobilité des dislocations a été vérifié expérimentalement par BIRNBAUM et al sur le nickel à température ambiante et pour de faibles déformations [97-99].

### I-2-2-4-Résumé et situation de ce travail

L'examen des faits expérimentaux qui vient d'être effectué montre que l'on retrouve dans chacun des points significatifs en regard des mécanismes (hydrogène, dissolution/oxydation, plasticité/fluage) des paramètres qui jouent simultanément sur les différents aspects. L'interprétation de ces données est donc ambiguë.

On va dans un premier temps résumer les effets multiples des paramètres vis-à-vis des différents mécanismes (tableau III), puis présenter l'ensemble des arguments et contre-arguments relatifs à ces mécanismes (tableau IV).

Tableau III - Influence des divers paramètres sur la dissolution/oxydation et la plasticité.

PARAMETRES	DISSOLUTION/OXYDATION	PLASTICITE
Hydrogène	-- Favorise la dissolution aux faibles pressions -- Peut la bloquer aux pressions élevées	-- Active l'émission de dislocations -- Abaisse le $K_{IC}$ à l'obstacle (MAGNIN)
Chimie du milieu (bore, lithium, pH)	-- Modifie les solubilités des éléments (bore, lithium) -- Modifie la stabilité des différentes espèces des éléments (pH)	
Chrome	Diminue la dissolution	Ralentit le mouvement des dislocations (et donc la vitesse de fluage)
Carbone soluble	Augmente la dissolution	Ralentit le mouvement des dislocations (et donc la vitesse de fluage : WAS)
Précipités intergranulaires	Augmentent la dissolution (via l'abaissement du carbone soluble)	-- Relaxent les contraintes aux joints de grains -- Augmentent le fluage total et diminuent le fluage intergranulaire
Vitesse de déformation	Gouverne les phénomènes de dépassivation/repassivation	-- Active l'émission de dislocations (MAGNIN) -- $\dot{\epsilon}_{\text{fluage}}$ gouverne l'endommagement (WAS)
Ecrouissage		Rend le $K_{IC}$ à l'obstacle plus facile à atteindre (MAGNIN)

**Tableau IV** - Résumé des résultats expérimentaux obtenus sur l'Alliage 600 en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes.

Mécanismes	POUR	CONTRE
Dissolution	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Effet bénéfique du chrome</li> <li>-- Effet néfaste de la déchromisation en milieu O<sub>2</sub></li> <li>-- Vitesse de fissuration en <math>\epsilon</math></li> <li style="padding-left: 20px;">-- <math>\dot{\epsilon}</math> prime sur <math>\sigma</math></li> <li>-- Effet du lithium et du bore</li> <li>-- Effet de l'hydrogène aux faibles pressions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Pas d'effet néfaste de la déchromisation en milieu H<sub>2</sub></li> <li>-- Effet bénéfique du carbone soluble</li> </ul>
Hydrogène	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Rôle néfaste de l'hydrogène aux faibles pressions</li> <li>-- Susceptibilité intrinsèque de l'Alliage 600 à l'hydrogène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\dot{\epsilon}</math> prime sur <math>\sigma</math> (sauf si la dissolution limite l'entrée de l'hydrogène dans le matériau)</li> </ul>
Interaction corrosion/plasticité	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Influence des carbures</li> <li>-- Influence du milieu sur le fluage</li> <li>-- Effet néfaste de l'écrouissage</li> <li>-- Effet bénéfique du chrome et du carbone soluble</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible densité de carbures intragranulaires</li> </ul>
Fluage	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Influence du milieu sur le fluage</li> <li>-- Effet bénéfique du chrome</li> <li>-- Effet bénéfique du carbone soluble</li> <li>-- Similitude des faciès de rupture en fluage à 400°C et en CSC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-- Vitesse de fluage plus élevée pour un matériau traité thermiquement</li> <li>-- Pas de corrélation entre sensibilité à la CSC et vitesse de fluage dans l'air</li> </ul>

L'état actuel des connaissances sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire ne permet donc pas de déterminer avec certitude le(s) mécanisme(s) mis en jeu dans ce phénomène. On va donc mettre en oeuvre des essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire afin d'étudier l'influence spécifique de paramètres connus pour favoriser tel ou tel autre mécanisme envisageable. On va tenter d'étudier séparément l'influence sur chaque mécanisme de paramètres qui ont une incidence sur plusieurs types de mécanismes (en particulier l'hydrogène). Enfin on effectuera des observations fractographiques en microscopie électronique à balayage afin de déterminer s'il y a continuité de mécanisme entre les différents types de milieux primaires étudiés, et si les faciès de rupture particuliers prévus par les modèles d'interaction corrosion/plasticité sont effectivement observés.

## CHAPITRE 2 : CONDITIONS EXPERIMENTALES

### II-1-Matériau étudié

#### II-1-1-Origine du produit étudié

Le produit étudié est de l'INCONEL 600 (désignation AFNOR NC15Fe) en provenance de chez Vallourec. Il se présente sous forme de tube  $\phi$  22,2 x 1,27 mm et a été repéré sous le numéro de coulée WF242R (repère EMA U257). En l'état de réception, son traitement thermique final de fabrication est de 2 mn 30 à 930°C +/- 15°C.

#### II-1-2-Composition chimique

La composition chimique du produit étudié est indiquée dans le tableau V. Elle est conforme aux spécifications de la norme RCC-M 4101.

Tableau V - Composition chimique du tube étudié (% massique).

	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Co	Cu	Ti	Al	Fe
Spécification RCC-M 4101	0,01- 0,05	<0,015	<0,025	<0,5	<1,0	>72	14-17	-	-	<0,1	<0,5	<0,5	<0,5	6-10
Tube WF242R	0,03	0,0008	0,005	0,32	0,87	73,30	16,05	0,03	0,0096	0,02	0,02	0,39	0,18	9,20

#### II-1-3-Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques du matériau étudié sont reportées dans le tableau VI. Elles sont conformes aux spécifications indiquées par la norme RCC-M 4101.

Tableau VI - Caractéristiques mécaniques du tube étudié (WF242R).

	20°C			350°C		
	E <sub>0,2%</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)	E <sub>0,2%</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)
<b>RCC-M 4101</b>	> 275 < 450	> 550	> 30	> 215	-	-
WF242R	330	715	42	290	680	42

#### II-1-4-Microstructure

Le matériau en l'état de réception ("mill-annealed") a été traité à 930°C +/- 15°C. Il possède donc une teneur en carbone soluble inférieure à 0,019%, d'après la courbe donnant la solubilité du carbone en fonction de la température de traitement thermique (figure 34, [88]). Il présente une distribution de carbures majoritairement intragranulaires dessinant un ancien réseau de joints de grains (figure 35-a). Cette structure est connue pour présenter une mauvaise résistance à la corrosion sous contrainte (cf § I-2-2, [59, 89-90]), et c'est en effet un produit particulièrement sensible à ce phénomène.

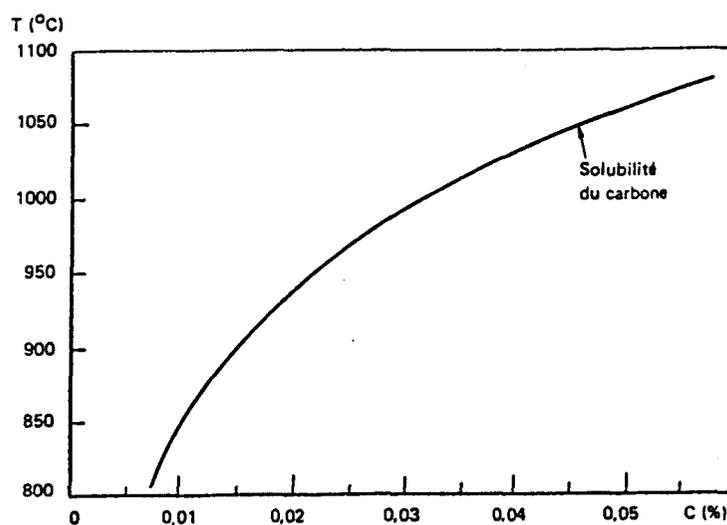
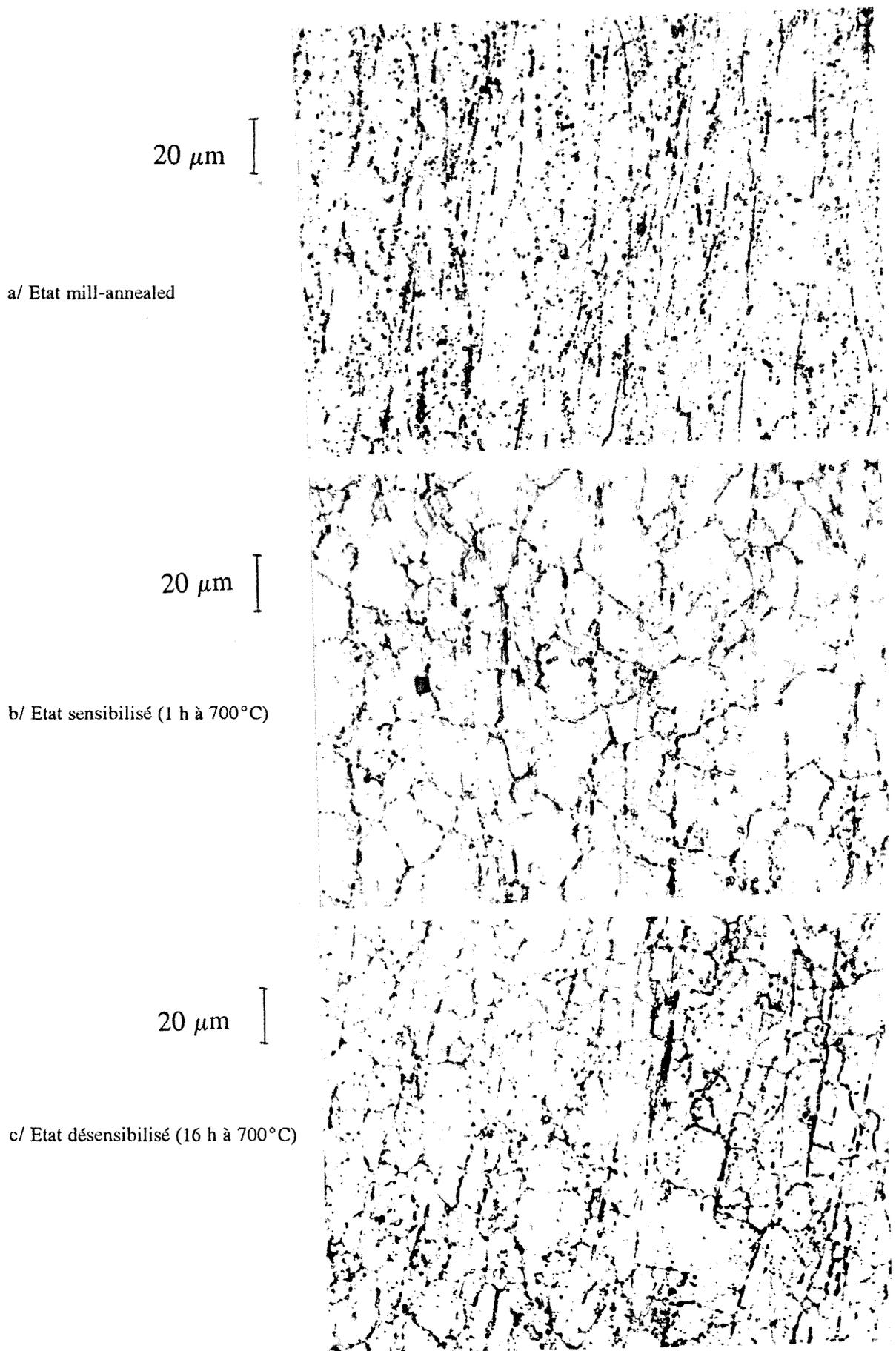
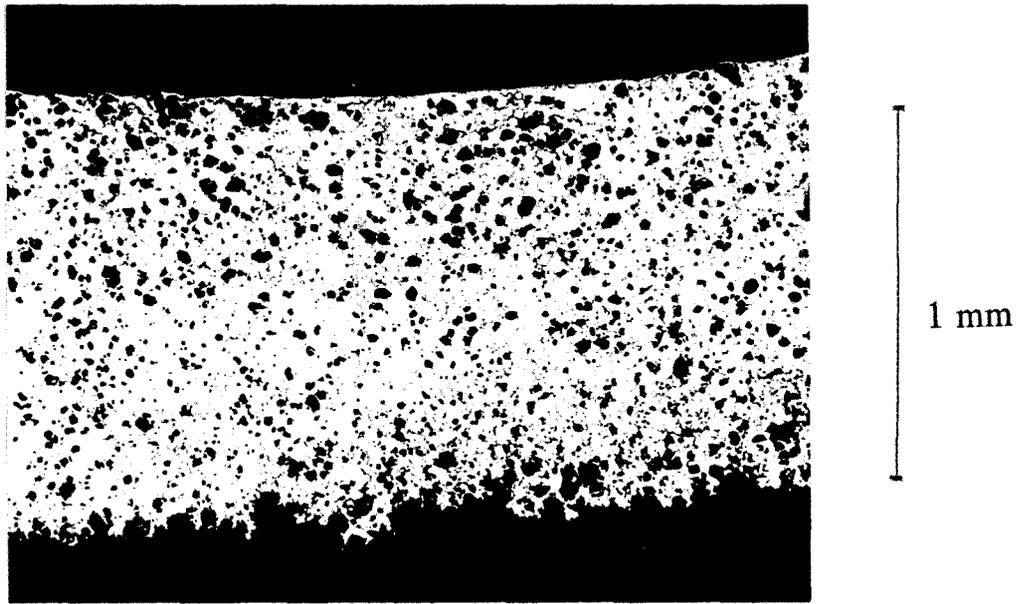


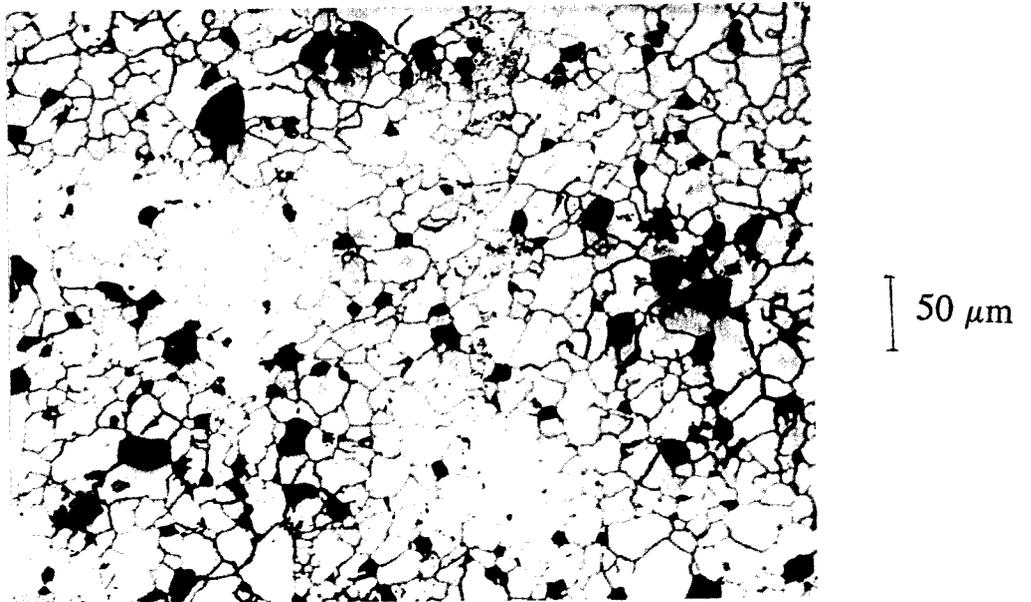
Figure 34 - Courbe de solubilité du carbone dans l'Alliage 600 en fonction de la température de traitement thermique final [88]



**Figure 35** - Structures de l'Alliage 600 étudié ; attaque orthophosphorique (x500)



a/ Vue d'ensemble (x50)



b/ Vue à coeur (x200)

**Figure 36** - Résultat de l'attaque de 24 h au réactif sulfo-ferrique sur l'Alliage 600 sensibilisé (1 h à 700°C)

Le matériau a également été étudié après un traitement thermique de 1 h et 16 h à 700°C. Le traitement de 1 h à 700°C produit une déchromisation aux joints de grains qui le rend sensible à la corrosion intergranulaire [100]. Une attaque intergranulaire à coeur a en effet été obtenue après un essai de corrosion accéléré de 24 h en milieu sulfo-ferrique selon la norme ASTM G 28-72 [101] (figure 36).

Parallèlement, ce traitement entraîne la précipitations de carbures de chrome intergranulaires. La structure obtenue est indiquée sur la figure 35-b.

Le traitement de 16 h à 700°C restaure la teneur en chrome aux joints de grains et désensibilise le matériau. La figure 35-c montre la structure obtenue.

#### II-1-5-Caractérisation de l'état de surface

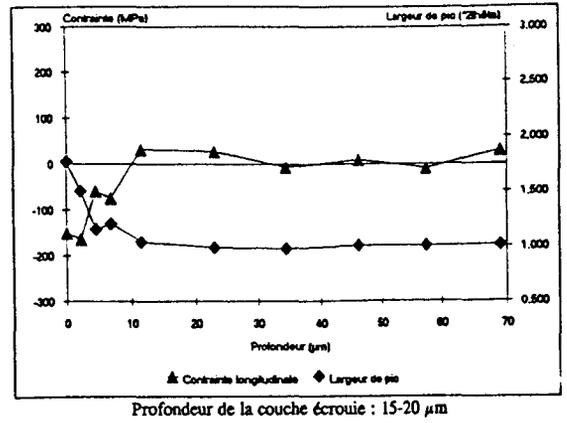
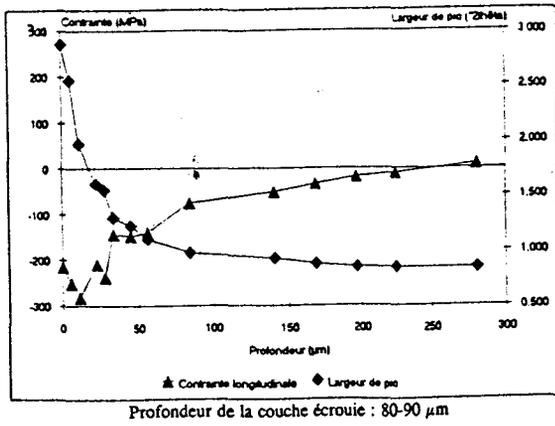
Lors de son élaboration, le tube d'Alliage 600 a subi plusieurs opérations (dressage aux galets hyperboliques, polissage à la bande abrasive en peau externe et sablage en peau interne) qui entraînent la présence de couches superficielles écrouies sur ses deux peaux. Une analyse par rayons X a permis de déterminer leur profondeur (figure 37).

En l'état de réception (mill-annealed), le tube étudié possède une couche écrouie en peau externe de 80-90  $\mu\text{m}$ , avec une contrainte longitudinale de compression de 300 à 400 MPa. En peau interne, l'épaisseur de la couche écrouie est d'environ 20  $\mu\text{m}$ , et la contrainte de compression est de l'ordre de 200 MPa.

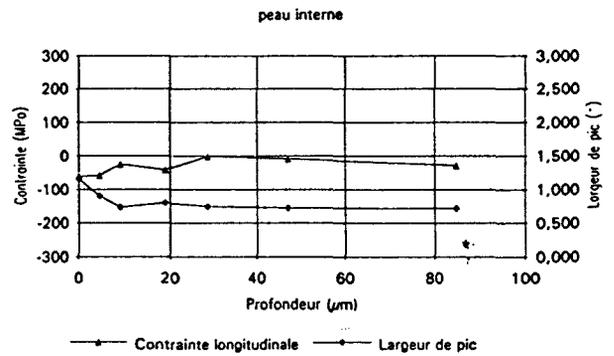
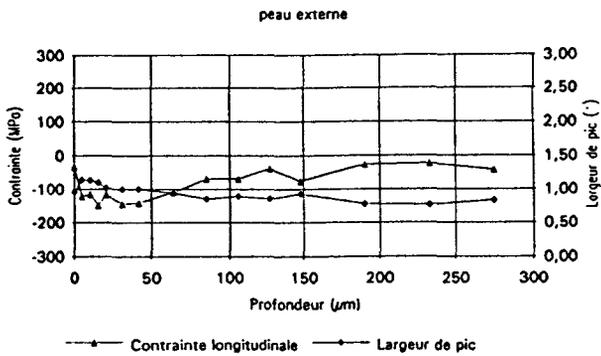
Après traitement thermique de 16 h à 700°C, l'écrouissage de surface est fortement réduit en peau externe (environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 100 MPa de contrainte de compression). Par contre, en peau interne, la couche écrouie n'est que peu affectée par le traitement thermique (15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 150 MPa de contrainte de compression).

b) peau interne

a) peau externe



a/ Etat mill-annealed



b/ Etat traité 16 h à 700°C

Figure 37- Mesure des profondeurs de couche écrouie par diffraction X sur le tube étudié (WF242R)

## **II-2-Eprouvettes de corrosion sous contrainte**

Pour étudier la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, deux types d'éprouvettes ont été utilisés : éprouvettes de traction lente et "selles de cheval". Elles ont permis d'effectuer des essais de corrosion sous contrainte accélérés et d'obtenir des dommages importants (en termes de profondeur de fissuration) en des temps relativement brefs.

### **II-2-1-Eprouvettes de traction lente**

Des languettes de tube usinées par électro-érosion ont été utilisées pour les essais de traction lente (essais à vitesse de déformation imposée). Leurs dimensions sont indiquées figure 38. La partie utile de l'éprouvette a une longueur de 88,4 mm, une largeur de 3,5 mm et une épaisseur de 1,27 mm.

### **II-2-2-Eprouvettes "selles de cheval"**

Des essais de corrosion sous contrainte à déformation imposée ont été effectués avec des "selles de cheval" (figure 39, [102]). Ces éprouvettes sont obtenues à partir de tronçons de tube de longueur 110 mm, découpés dans le sens longitudinal, chaque demi-tube étant cintré à 45° sur une presse à l'aide d'une forme. Les branches de l'éprouvette sont ensuite amenées parallèles par l'intermédiaire d'un étau et maintenues à l'aide d'une vis en acier inoxydable austénitique, isolée électriquement par deux rondelles de zircaloy oxydé.

## **II-3-Bâtis d'essais, autoclaves et mesures**

Les essais de traction lente ont été réalisés sur une machine (figure 40) de capacité 20000 N équipée d'un dispositif mécanique permettant d'exercer une vitesse de déplacement constante comprise entre  $3,5 \cdot 10^{-7}$  mm/s et  $6 \cdot 10^{-2}$  mm/s. Les vitesses de déformation obtenues avec la géométrie d'éprouvette utilisée sont donc comprises entre  $4 \cdot 10^{-9}$  s<sup>-1</sup> et  $6,8 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. La vitesse de déformation retenue pour la campagne d'essais était  $2,5 \cdot 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> (et  $5 \cdot 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> pour les essais de référence en argon).

Les autoclaves utilisés pour les essais de traction lente (figure 41) étaient en Hastelloy C276 (capacité 1 litre) ou en nickel (capacité 0,7 litre). La figure 42 montre l'amarrage d'une éprouvette sur un tel autoclave.

Les autoclaves ayant servi aux essais selles de cheval étaient en acier inoxydable Z2CND17-13 (capacité 1 litre ou 1,7 litre).

L'équipement de l'autoclave comprenait un thermocouple et un capteur de pression, et dans le cas des essais de traction lente un capteur de force et un capteur de déplacement.

L'acquisition des données (force et déplacement en fonction du temps) s'est faite automatiquement en cours d'essai grâce à des moyens informatiques ; de plus, un enregistrement de ces mêmes données s'effectuait simultanément sur papier à l'aide d'un enregistreur de type SEFRAM.

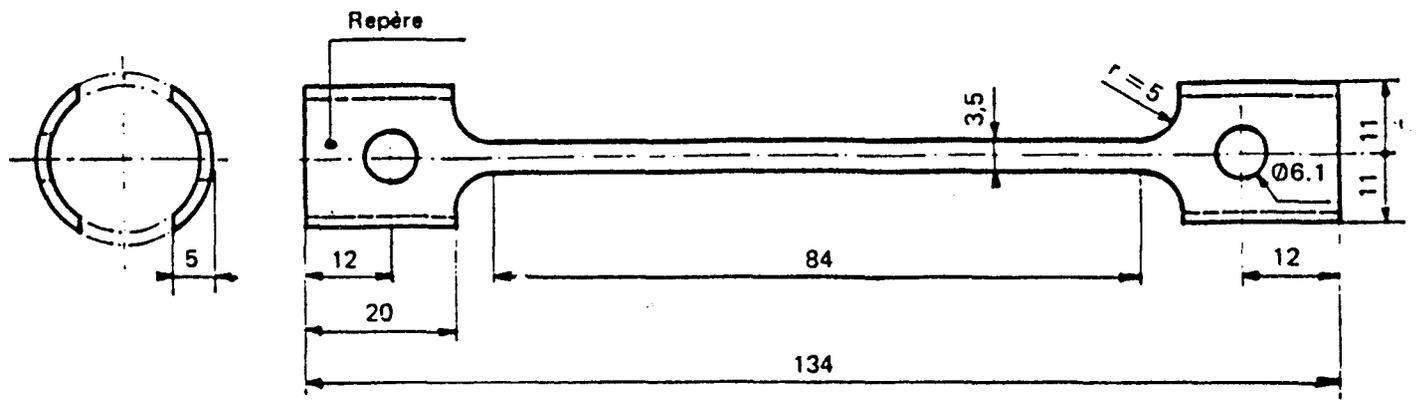


Figure 38 - Eprouvette de traction lente (essais à vitesse de déformation imposée)

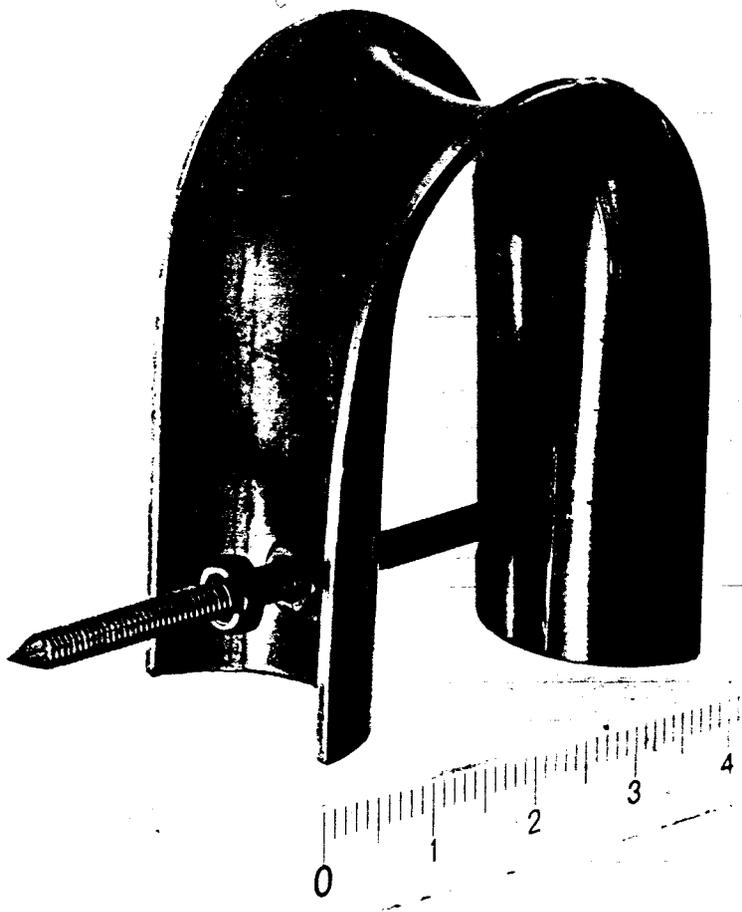


Figure 39 - Eprouvette "selle de cheval" (essais à déformation imposée)

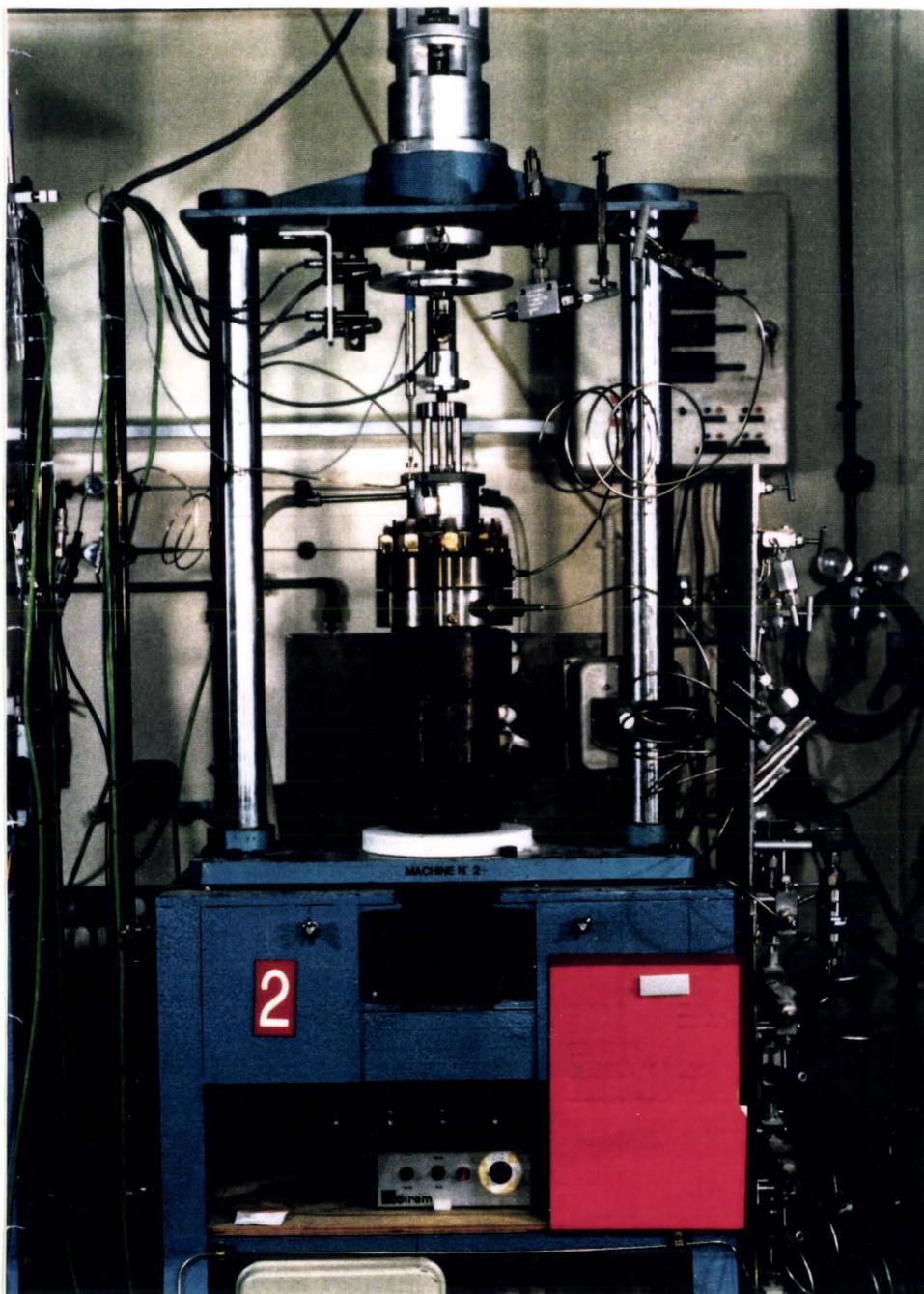


Figure 40 - Bâti d'essai et autoclave de traction lente

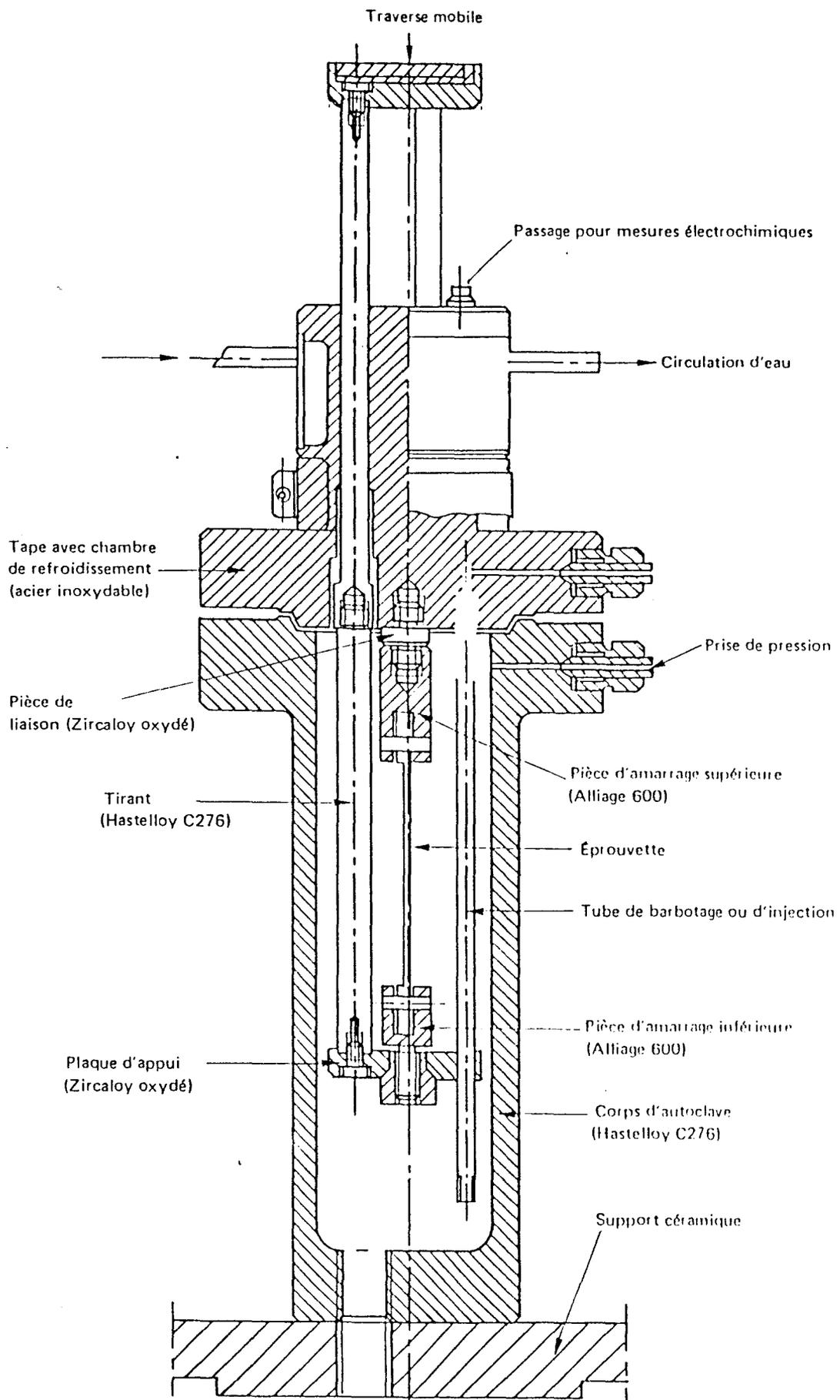


Figure 41 - Coupe axiale d'un autoclave de traction lente



Figure 42 - Amarrage d'une éprouvette de traction lente sur un autoclave

## II-4-Milieux d'essais

Les essais de corrosion sous contrainte ont été menés en milieu primaire de réacteur à eau sous pression (eau lithiée boriquée : 1000 ppm de bore sous forme  $H_3BO_3$ , 2 ppm de lithium sous forme  $LiOH$ ) à  $360^\circ C$ . Des surpressions gazeuses de 0 à 20 bar d'hydrogène ou de 4 bar d'oxygène étaient ajoutées à  $125^\circ C$  après dégazage de la solution, puis l'autoclave était chauffé à  $360^\circ C$ . Les teneurs correspondantes à cette température ont été calculées à l'aide de données empiriques valables respectivement jusqu'à  $343$  et  $350^\circ C$  [103-104] et qui ont été extrapolées à  $360^\circ C$ . Le détail des calculs est reporté dans l'annexe 1 et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VII. La teneur calculée en l'absence de surpression rajoutée à  $125^\circ C$  a été déterminée en faisant l'hypothèse d'une dissolution générale de l'éprouvette sur une épaisseur de  $0,01 \mu m$ . Toutefois, ces valeurs sont théoriques et ne tiennent pas compte d'un éventuel gradient de température dans l'autoclave.

Tableau VII - Teneurs en hydrogène calculées à  $360^\circ C$  en fonction de la surpression ajoutée à  $125^\circ C$ .

Surpression ajoutée à $125^\circ C$ (bar)	Surpression calculée à $360^\circ C$ (bar)	Teneur calculée à $360^\circ C$ (ppm)	Teneur calculée à $360^\circ C$ (ml $H_2$ TPN / kg $H_2O$ )
0	0,005	0,1	1
1	2,1	38	420
4	8,3	151	1660
20	41,6	757	8320

## II-5-Dépouillement des essais

### II-5-1-Paramètres mécaniques (traction lente)

A partir des enregistrements de la charge et du déplacement en fonction du temps, on a établi les courbes conventionnelle "contrainte-allongement" et rationnelle "contrainte-vraie-déformation" et les paramètres suivants ont été déterminés :

-- contrainte à rupture  $R_m = \text{force max./section initiale}$  ;

-- allongement à rupture  $A\% = 100 \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)$  où  $\Delta L$  désigne la variation de longueur de

l'éprouvette et  $L_0$  sa longueur utile initiale ;

-- temps à rupture ;

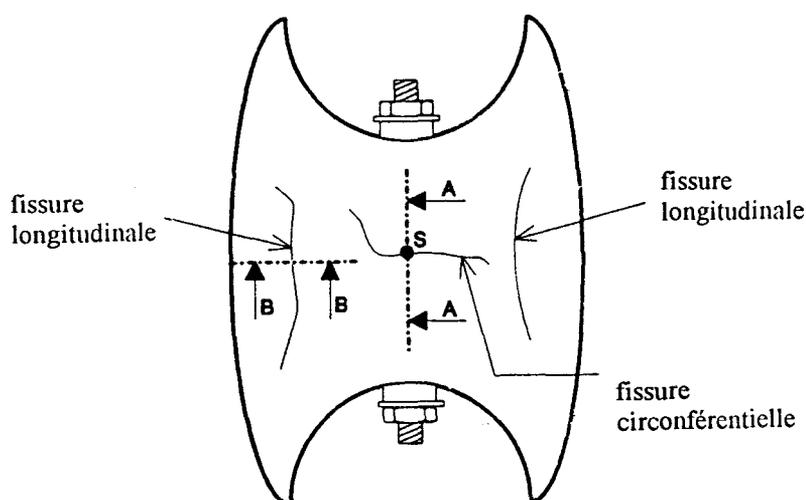
-- contrainte vraie maximale  $\sigma_m = R_m \left( 1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)$ .

## II-5-2-Examen des éprouvettes

### a/ Coupes micrographiques

Les éprouvettes de traction lente ont été découpées après essai dans le sens longitudinal dans le but de déterminer le nombre et la profondeur des fissures présentes sur le fût. Cette détermination des populations de fissures s'est faite automatiquement par analyse d'image. Avant d'effectuer de manière automatique ce dénombrement systématique des distributions de fissures, on a tenu à s'assurer que le comptage automatique n'introduisait pas d'erreur. Cette méthode a donc été validée sur éprouvettes fissurées en comparant les comptages effectués visuellement sur un microscope optique et ceux effectués automatiquement par l'analyseur d'image [105]. Une bonne corrélation a été trouvée entre les deux méthodes. Comme les fissures de corrosion sous contrainte se propagent bien davantage en peau externe du tube (polie à la bande) qu'en peau interne (sablée), le comptage a été effectué sur la peau externe. De plus, le seuil de détection qui permet de différencier par analyse d'image les défauts liés à la rugosité de cette peau externe et les fissures de corrosion sous contrainte a été estimé à  $10\ \mu\text{m}$ . La distribution des fissures obtenues permet d'accéder, grâce à une méthode mathématique basée sur le nombre, la profondeur et la morphologie des traces de fissures et développée par SANTARINI [94, 106], aux vitesses de fissuration. La méthode est explicitée dans l'annexe 2. Elle a été validée par des essais de traction lente interrompus qui montrent que la vitesse de fissuration est constante jusqu'à ce que les fissures atteignent une longueur critique. La validation du comptage automatique des fissures par analyse d'image est décrite dans l'annexe 3.

Les éprouvettes "selles de cheval" étaient régulièrement sorties des autoclaves et soumises à un examen optique à la loupe binoculaire afin de détecter l'amorçage de la fissuration. Dès qu'une amorce était visible, l'éprouvette était découpée selon deux plans A et B perpendiculaires aux axes principaux du réseau de fissuration généralement observé sur une "selle de cheval" (figure 43) et examinée au microscope optique POLYVAR.



**Figure 43** - Réseau typique de fissuration par corrosion sous contrainte sur éprouvette "selle de cheval) et définition des plans de coupe A et B pour les examens micrographiques

Les éprouvettes étaient toujours introduites par deux dans les autoclaves, dans le double but de :

- vérifier la reproductibilité des essais ;
- pouvoir s'assurer, sur l'une des deux selles de cheval, de l'absence de fissuration si l'examen à la loupe binoculaire laissait des doutes ; une des éprouvettes était alors découpée et une nouvelle selle de cheval était introduite dans l'autoclave.

Comme il s'est avéré que l'examen à la loupe binoculaire n'a pas toujours permis d'avoir accès aux fissures étroites et peu profondes, les résultats qui seront donnés par la suite concernant les temps d'amorçage seront toujours fondés sur des coupes micrographiques.

### *b/ Examens microfractographiques*

Les faciès de rupture des éprouvettes de traction lente ont été observés en Microscopie Electronique à Balayage. Les fissures traversantes présentes sur "selles de cheval" ont également été examinées au MEB après avoir été ouvertes.

Ces examens présentaient un double objectif :

- mesurer la profondeur de la fissure principale et déterminer son caractère trans ou intergranulaire ;
- détecter, à l'échelle du micron, l'existence éventuelle d'une fissuration discontinue par clivage.

### II-5-3-Dosage d'hydrogène dans les éprouvettes après essai

La quantité d'hydrogène absorbé dans le matériau après essai a été déterminée par une méthode classique de fusion. Deux appareils de dosage d'hydrogène ont successivement été utilisés :

- un ITHAC 2000 de chez ADAMEL-LHOMARGY ;
- un HT-MAT 2500 de STRÖHLEIN INSTRUMENTS.

Le principe de la méthode était le même pour les deux appareils : la fusion de l'échantillon par chauffage inductif était effectuée sous gaz porteur d'azote dans un petit creuset de graphite. Les gaz extraits étaient entraînés par un courant d'azote maintenu à débit constant vers une cellule de conductivité thermique associée à un intégrateur numérique.

Les échantillons ont été prélevés :

- sur le fût, depuis la surface de rupture vers la tête, pour les éprouvettes de traction lente ;
- au voisinage des plans A et B pour les "selles de cheval" (figure 43).

Le premier appareil permettait d'analyser des échantillons pesant jusqu'à 0,5 g, tandis que le second imposait de se limiter à des échantillons de 0,2 g (la difficulté rencontrée n'était

pas tant la masse que la longueur de l'échantillon, qu'il fallait plier plusieurs fois pour le faire rentrer dans le creuset en graphite). Ce second appareillage, qui nécessitait 3 ou 4 analyses là où le premier n'en imposait qu'une seule, a toutefois permis de montrer que les mesures globales effectuées par le premier appareil ne masquaient pas d'éventuelles différences le long du fût : les teneurs déterminées étaient en effet à peu près constantes tout le long du fût de l'éprouvette.

## CHAPITRE 3 : RESULTATS DES ESSAIS DE CORROSION SOUS CONTRAINTE

Des essais de corrosion sous contrainte ont été mis en oeuvre afin d'essayer de discriminer entre les différentes familles de mécanismes proposées dans la bibliographie. En relation avec les modèles liés à l'hydrogène, l'effet de celui-ci sur la sensibilité de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte a été étudié dans une vaste gamme de pressions. Vis-à-vis des modèles de dissolution, on a étudié l'effet sur la corrosion sous contrainte de paramètres connus pour favoriser la dissolution, comme la sensibilisation à la corrosion inter cristalline ou une suppression d'oxygène. Enfin une étude microfractographique détaillée a été réalisée essentiellement afin de rechercher si les faciès prédits par la théorie de MAGNIN étaient effectivement présents. L'ensemble des résultats a ensuite été analysé de manière critique en regard des mécanismes.

### III-1-Influence de l'hydrogène

#### III-1-1-Essais de traction lente

L'influence d'une suppression d'hydrogène sur la propagation des fissures de corrosion sous contrainte a été étudiée à l'aide d'essais de traction lente en milieu primaire à 360°C ; quatre valeurs de pressions ont été retenues : 0 ; 1 ; 4 et 20 bar. Il s'agit de suppressions ajoutées à 125°C après dégazage et ce sont ces quantités qui seront mentionnées par la suite dans les résultats et discussions.

La figure 44 compare les courbes de traction obtenues dans l'argon et en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) ; comme celui-ci n'entraîne qu'une faible réduction par rapport à l'argon des caractéristiques mécaniques du matériau, ces dernières ne peuvent donc pas être retenues pour juger de la sévérité des essais.

Lors d'un essai en argon, aucune fissure ne s'amorce et le faciès de rupture est entièrement ductile (figure 45-a) ; au contraire, lors d'un essai en milieu primaire, de nombreuses fissures s'amorcent tout le long de l'éprouvette, et le faciès de rupture présente un aspect localement fragile (figure 45-b). Mais la zone fragile ne constitue qu'une faible partie de la surface de rupture, qui demeure principalement ductile ; c'est pourquoi les caractéristiques mécaniques ne sont guère affectées par la présence du milieu.

Le paramètre retenu pour quantifier la sévérité de l'essai est donc la profondeur maximale de fissuration ou, exprimé en d'autres termes, la vitesse de fissuration.

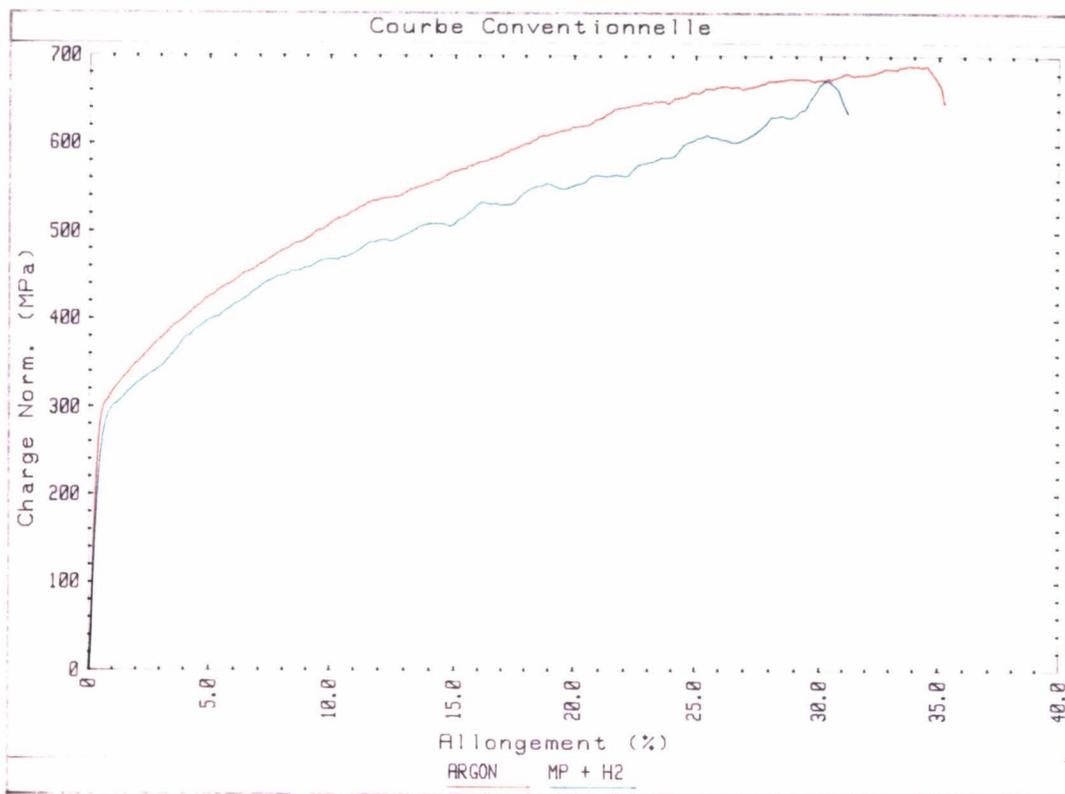
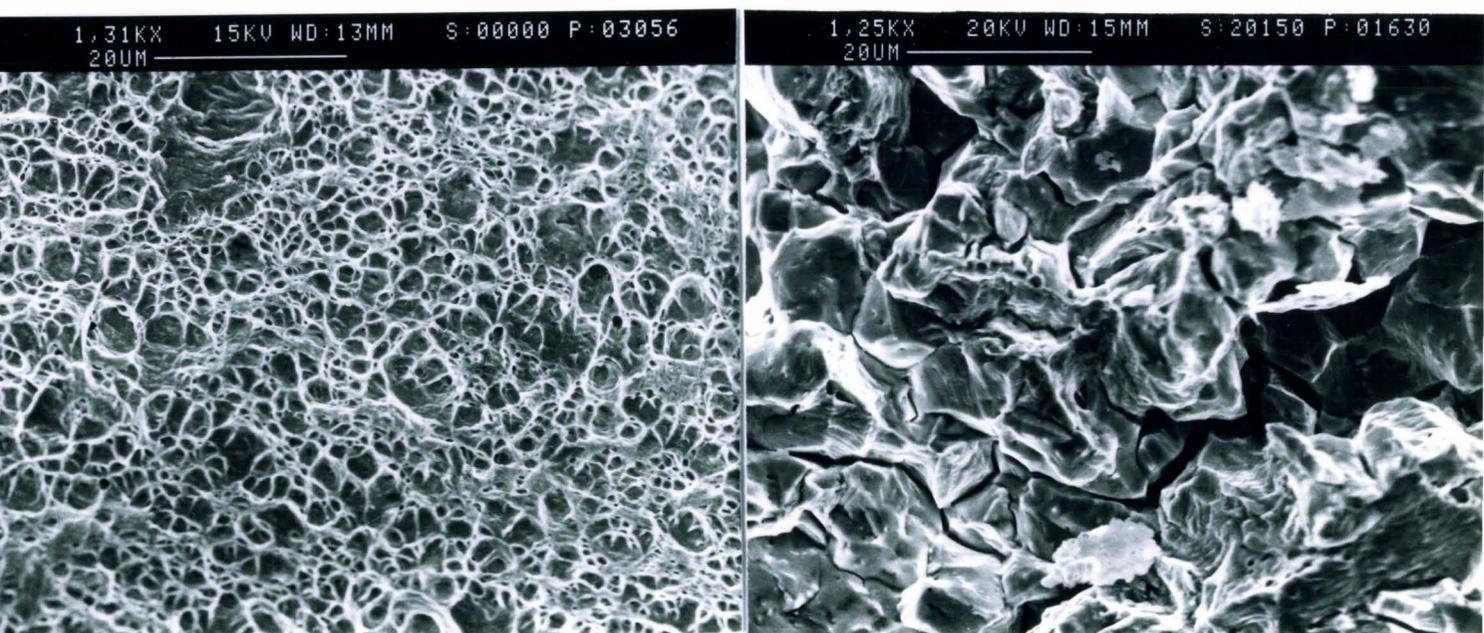


Figure 44 - Comparaison des courbes de traction conventionnelles à 360°C en argon et dans le milieu primaire d'éprouvettes en Alliage 600 mill-annealed ( $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )



a/ Argon ( $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )

b/ Milieu primaire ( $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )

Figure 45 - Comparaison des faciès de rupture obtenus lors d'essais de traction lente à 360°C sur des éprouvettes en Alliage 600 mill-annealed

Les résultats obtenus, présentés en termes de profondeurs et de vitesses de fissuration, sont reportés sur les figures 46 et 47, et résumés dans le tableau VIII. Ils montrent que :

-- L'hydrogène accélère la propagation des fissures de corrosion sous contrainte entre 0 et 4 bar ; l'histogramme des traces de fissures met en évidence l'apparition d'un stade de propagation rapide (lorsque les fissures dépassent une longueur critique correspondant à peu près à la profondeur de la couche écrouie) pour une surpression de 4 bar.

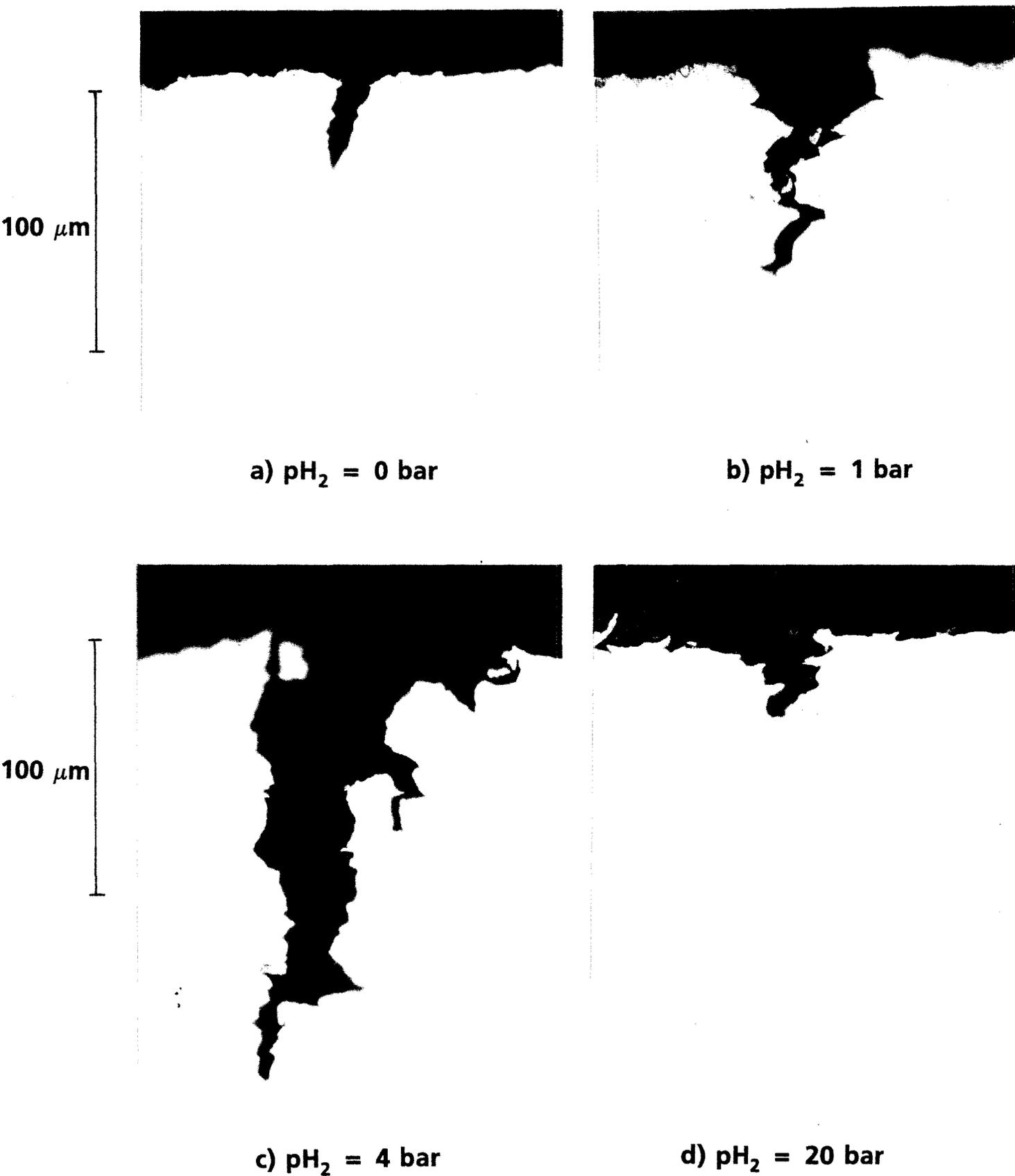
Un tel effet de la surpression d'hydrogène entre 0 et 4 bar sur la propagation des fissures est en accord avec la bibliographie dont plusieurs sources font état d'un rôle néfaste de l'hydrogène sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte [67-72].

Il est à noter que cette augmentation de la vitesse de propagation avec la pression d'hydrogène entre 0 et 4 bar ne peut pas être imputée à une localisation de l'endommagement sur un nombre réduit de fissures, puisque le nombre total de traces de fissures croît avec la surpression d'hydrogène ; il est respectivement de 515, 835 et 1190 pour 0, 1 et 4 bar. Il convient certes de faire la distinction entre les traces de fissures et les fissures elles-mêmes ; néanmoins le nombre de fissures ne semble pas varier de manière significative entre 0 et 4 bar d'hydrogène, si bien que la remarque précédente concernant la localisation reste exacte.

-- La propagation des fissures est fortement ralentie aux fortes pressions d'hydrogène : la vitesse de fissuration décroît en effet très nettement entre 4 et 20 bar, retombant à une valeur inférieure à celle déterminée en l'absence d'hydrogène. Ceci constitue un résultat nouveau et original, qui n'avait été constaté jusqu'à présent qu'en vapeur à 400°C [71]. Cette diminution de la vitesse de propagation des fissures ne peut pas être attribuée à une accommodation de la déformation par un plus grand nombre de fissures, puisque le nombre total de traces de fissures est légèrement plus faible sur l'éprouvette testée sous 20 bar que sur celle tractionnée sous 4 bar (978 contre 1190). Bien qu'il ne s'agisse là que de traces et non pas de fissures, le raisonnement demeure valable, puisque le nombre de traces de fissures est du même ordre grandeur sous 4 bar et sous 20 bar d'hydrogène.

Le dénombrement des traces de fissures montre que celles-ci sont nettement plus nombreuses en présence d'hydrogène (de 100% en moyenne). Ceci pourrait laisser penser qu'il s'amorce davantage de fissures en présence d'hydrogène. Toutefois, pour une éprouvette donnée, même si le nombre total de fissures reste constant, leur propagation fait croître le nombre de traces ; il n'est donc pas possible d'affirmer que l'hydrogène favorise l'amorçage des fissures, puisque l'augmentation du nombre de traces de fissures observée en présence d'hydrogène est associée à une propagation plus importante des fissures (au moins pour des pressions d'hydrogène intermédiaires).

Les essais de traction lente montrent donc que l'effet accélérateur d'une surpression d'hydrogène sur la propagation des fissures de corrosion sous contrainte observé aux faibles surpressions passe par un maximum avant de s'inverser aux fortes pressions.



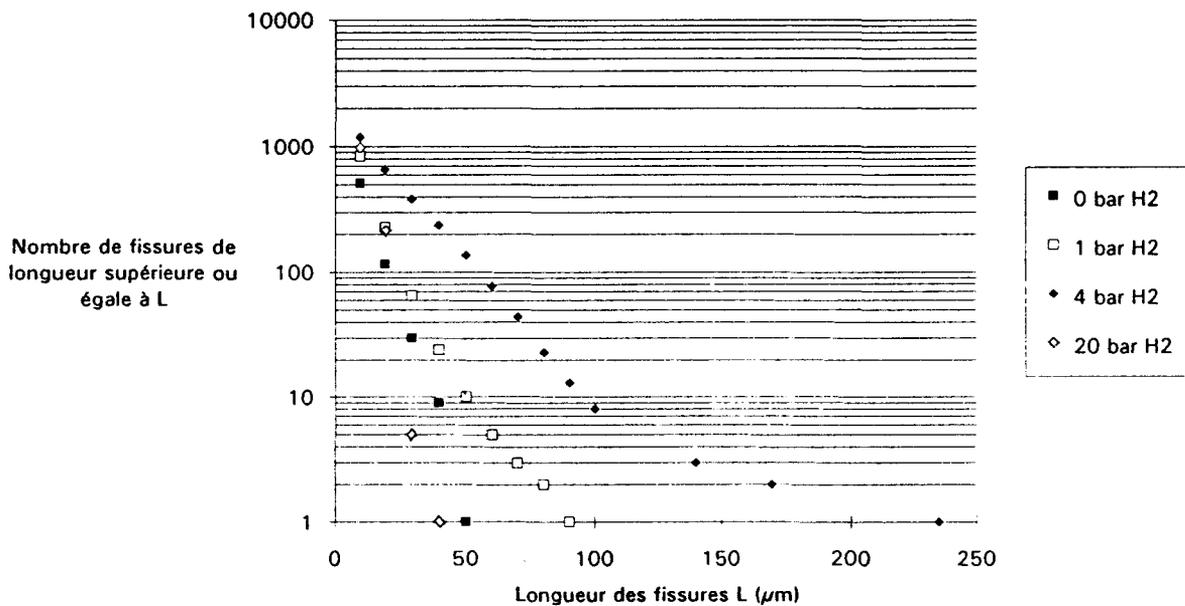
**Figure 46** - Profondeur maximale des fissures secondaires observées en coupes micrographiques sur le fût des éprouvettes ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 en l'état mill-annealed (x 500)

**Tableau VIII** - Résultats des essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 à l'état mill-annealed.

Suppression d'hydrogène ajoutée à 125°C (bar)	Teneur en hydrogène calculée à 360°C (mlH <sub>2</sub> TPN/kgH <sub>2</sub> O)	Allongement à rupture (%)	Profondeur maximale des fissures secondaires (μm)	Profondeur de la fissure principale (μm)	Vitesse de fissuration (μm/h)
0	1	30,8	46	50	0,14*
1	420	28,9	89	95	0,25*
4	1660	30,3	170	235	0,37* 3**
20	8320	31,7	37	40	0,10*

\* vitesse dans le stade lent

\*\* vitesse dans le stade rapide



**Figure 47** - Evolution du nombre de traces de fissures de longueur supérieure à L en fonction de L ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à 360°C sur de l'Alliage 600 en l'état mill-annealed

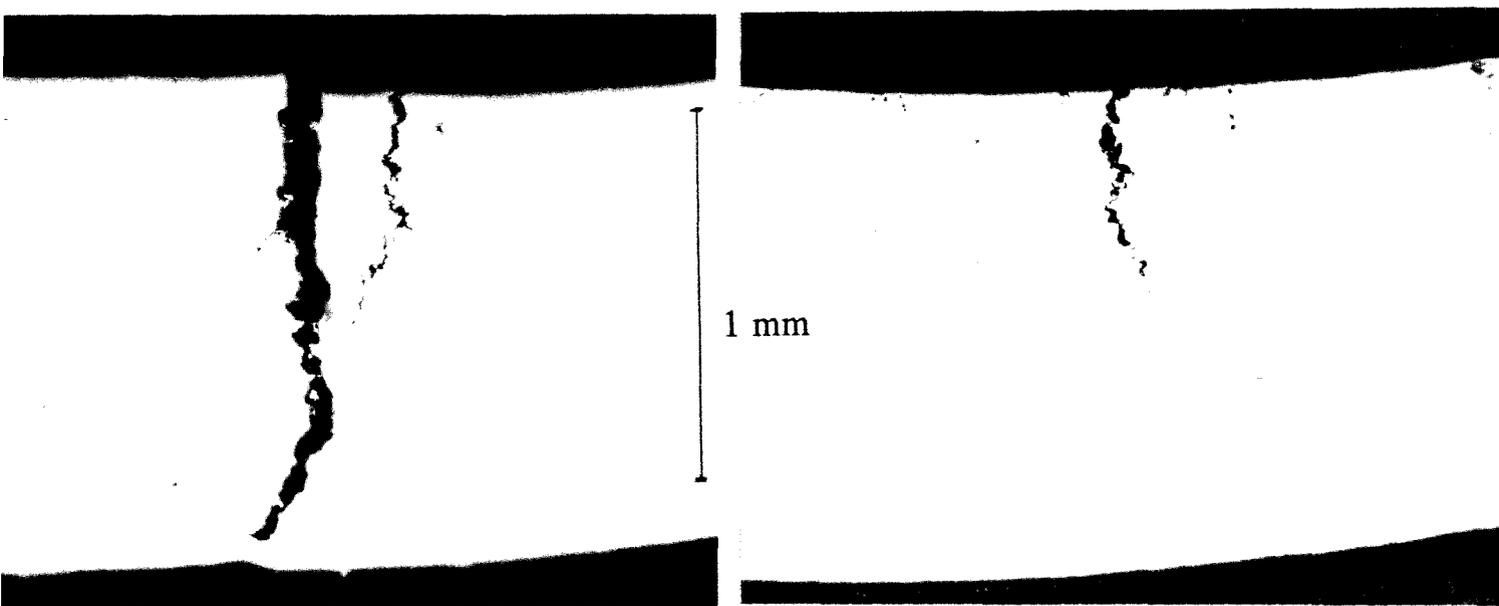
### III-1-2-Essais sur selles de cheval

L'effet de l'hydrogène sur l'amorçage des fissures a été étudié à l'aide d'essais sur éprouvettes "selles de cheval". Le paramètre retenu pour quantifier la sévérité de l'essai est ici le temps à rupture de l'éprouvette, ou le temps d'amorçage d'une fissure. En effet, sur de telles éprouvettes et sur un matériau sensible comme celui étudié, l'essentiel de la durée de vie correspond au temps d'incubation, puisque dès qu'une fissure s'amorce, elle se propage très vite à une vitesse comparable à celle observée dans le stade rapide d'un essai de traction lente : en effet, les essais ont montré qu'une éprouvette pouvait présenter une fissure traversante après 500 h d'essai, ce qui représente une vitesse de propagation minimale (sans tenir compte de la période d'incubation) de  $2,4 \mu\text{m/h}$ . Les essais sur selles de cheval permettent donc d'étudier principalement l'amorçage des fissures.

Les mêmes surpressions d'hydrogène que précédemment ont été retenues pour ces essais. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX. Ceux-ci montrent que l'imposition d'une surpression d'hydrogène, quelle qu'elle soit, diminue considérablement (d'un facteur 5 à 10) le temps d'amorçage des fissures. Aux fortes pressions d'hydrogène, la diminution de sévérité de l'essai constatée lors des essais de traction lente est confirmée sur selles de cheval : un essai mené sous 20 bar d'hydrogène ne conduit qu'à  $500 \mu\text{m}$  de fissure en 1000 h contre  $1200 \mu\text{m}$  en 500 h pour l'essai mené sous 1 bar d'hydrogène (figure 48).

Tableau IX - Résultats des essais menés sur "selles de cheval" en Alliage 600 mill-annealed ; milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) hydrogéné à  $360^\circ\text{C}$ .

Surpression d'hydrogène ajoutée à $125^\circ\text{C}$ (bar)	Teneur en hydrogène calculée à $360^\circ\text{C}$ ( $\text{mlH}_2\text{TPN/kgH}_2\text{O}$ )	Temps d'amorçage	Temps à rupture
0	1	amorçage > 4250 h	amorçage > 4250 h
1	420	amorçage < 500 h	fissures traversantes ( $1200 \mu\text{m}$ ) en 500 h
4	1660	amorçage < 500 h (fissures de $50 \mu\text{m}$ en 500 h)	fissures traversantes ( $1200 \mu\text{m}$ ) en 1000 h
20	8320	amorçage < 1000 h (fissures de $500 \mu\text{m}$ en 1000 h)	rupture > 1000 h



a/ 1 bar H<sub>2</sub> à 125°C ; 500 h

b/ 20 bar H<sub>2</sub> à 125°C ; 1000 h

**Figure 48** - Fissuration comparée de selles de cheval en Alliage 600 mill-annealed en milieu primaire hydrogéné à 360°C ; coupes micrographiques selon les plans B (x 50)

Il se confirme donc que la sévérité de l'essai est une fonction d'abord croissante puis décroissante de la surpression d'hydrogène. Mais si les essais sur selles de cheval confirment le rôle très néfaste de l'hydrogène jusqu'à un maximum trouvé ici pour 1 bar, la diminution de la sévérité de l'essai aux fortes surpressions d'hydrogène est ici beaucoup plus faible qu'en traction lente : l'essai mené sous 20 bar d'hydrogène est en effet bien plus sévère que celui conduit en l'absence d'hydrogène, contrairement à ce qui était observé en traction lente. Cette différence de maximum est probablement due à un rôle différent de l'hydrogène sur l'amorçage et sur la propagation.

Les résultats obtenus aussi bien sur éprouvettes de traction lente que sur selles de cheval mettent donc en évidence :

- un rôle très marqué de l'hydrogène sur l'amorçage des fissures ;
- un effet de l'hydrogène sur la vitesse de fissuration, maximal vers 4 bar pour les essais de traction lente.

### III-2-Influence de la sensibilisation à la corrosion inter cristalline

Des études antérieures [70, 87] ayant montré qu'il n'existait pas de lien entre la présence d'une zone déchromée aux joints de grains et la sensibilité à la corrosion sous contrainte, les essais présentés dans ce paragraphe ont eu pour but de vérifier cette conclusion sur un même tube et d'en tirer les conséquences.

La comparaison entre les états de réception ("mill-annealed") et sensibilisé a été effectuée dans un premier temps à l'aide d'essais de traction lente et sur selles de cheval en milieu primaire à 360°C. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau X. Ils montrent que :

-- sur selles de cheval et pour différentes surpressions d'hydrogène, le temps à rupture est toujours augmenté d'un facteur 2 à 3 sur le matériau sensibilisé par rapport à l'état de réception (tableau X-a) ;

-- la vitesse de fissuration en traction lente est réduite pour le matériau sensibilisé par rapport au matériau mill-annealed (tableau X-b). Cet effet est relativement faible en l'absence d'hydrogène, mais il devient spectaculaire lorsqu'une surpression d'hydrogène est imposée.

On peut également conclure que la sensibilisation n'a pas non plus d'effet néfaste sur l'amorçage des fissures : le nombre de traces de fissures obtenues en traction lente sans hydrogène est en effet voisin sur les états mill-annealed (515) et sensibilisé (487). Bien qu'il ne s'agisse que de traces et non pas de fissures, on peut tout de même affirmer que la sensibilisation n'augmente pas le nombre de fissures. Cependant, un très grand nombre d'amorces qui ne se sont pas propagées, ont été observées en coupe micrographique sur les éprouvettes de traction lente en Alliage 600 sensibilisé.

Un point peut paraître surprenant dans les résultats obtenus : il s'agit de l'absence d'effet néfaste d'une surpression d'hydrogène sur la tenue du matériau sensibilisé à la corrosion sous contrainte lors des essais de traction lente. En réalité, on peut penser que l'influence de l'hydrogène sur la propagation des fissures de corrosion sous contrainte, mise en évidence précédemment (§ III-1-1), a pu être masquée simultanément par un retard à l'amorçage comme sur l'Alliage 690 [63] et une vitesse de déformation imposée trop élevée (une vitesse déformation plus faible aurait peut-être été plus adaptée à l'étude du matériau sensibilisé, qui est peu sensible à la corrosion sous contrainte) ; une accommodation de la déformation par un plus grand nombre de très courtes amorces n'est pas non plus à exclure.

Ces résultats montrent donc de façon claire l'effet bénéfique d'un traitement de sensibilisation sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte, à la fois sur l'amorçage et sur la propagation des fissures.

**Tableau X** - Comportement comparé de l'Alliage 600 dans les états mill-annealed et sensibilisé (traité 1 h à 700°C) lors d'essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) à 360°C.

a/ Essais sur selles de cheval

Surpression d'hydrogène ajoutée à 125°C	Etat du matériau	Temps d'amorçage	Temps à rupture
0 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	amorçage > 4250 h	amorçage > 4250 h
	traité 1 h à 700°C	amorçage > 4250 h	amorçage > 4250 h
1 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	amorçage < 500 h	fissures traversantes (1200 μm) en 500 h
	traité 1 h à 700°C	amorçage < 500 h	fissures traversantes (1200 μm) en 1000 h
4 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	amorçage < 500 h (fissures de 50 μm en 500 h)	fissures traversantes (1200 μm) en 1000 h
	traité 1 h à 700°C	amorçage > 1000 h	fissures traversantes (1200 μm) en 2000 h
20 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	amorçage < 1000 h (fissures de 500 μm en 1000 h)	rupture > 1000 h
	traité 1 h à 700°C	amorçage > 1000 h	amorçage > 1000 h

b/ Essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ )

Surpression d'hydrogène ajoutée à 125°C	Etat du matériau	Allongement à rupture (%)	Profondeur maximale des fissures secondaires (μm)	Profondeur de la fissure principale (μm)	Vitesse de fissuration (μm/h)
0 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	30,8	46	50	0,14*
	traité 1 h à 700°C	36,6	32	40	0,09*
4 bar H <sub>2</sub>	mill-annealed	30,3	170	235	0,37* 3**
	traité 1 h à 700°C	35,3	41	50	0,12*

\* vitesse dans le stade lent

\*\* vitesse dans le stade rapide

La déchromisation engendrée par le traitement de sensibilisation ne semble donc pas favoriser la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en présence d'hydrogène. Mais cette déchromisation s'accompagne d'une précipitation de carbures de chrome intergranulaires. Leur effet, généralement bénéfique, sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte [88-90] pourrait masquer un éventuel effet défavorable de la déchromisation. Il a donc été décidé d'effectuer une comparaison entre les états sensibilisé (traité 1 h à 700°C) et traité 16 h à 700°C afin d'étudier l'influence intrinsèque de la déchromisation, la précipitation étant supposée identique entre les deux états. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau XI.

**Tableau XI** - Comportement comparé de l'Alliage 600 dans les états sensibilisé (1 h à 700°C) et traité 16 h à 700°C en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) à 360°C avec une surpression de 4 bar H<sub>2</sub> à 125°C.

a/ Essais sur selles de cheval

Traitement thermique	Temps à fissuration
1 h à 700°C	amorçage > 1000 h fissures traversantes en 2000 h
16 h à 700°C	amorçage > 1000 h fissures traversantes en 2000 h

b/ Essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ )

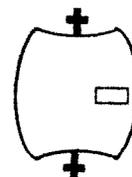
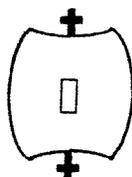
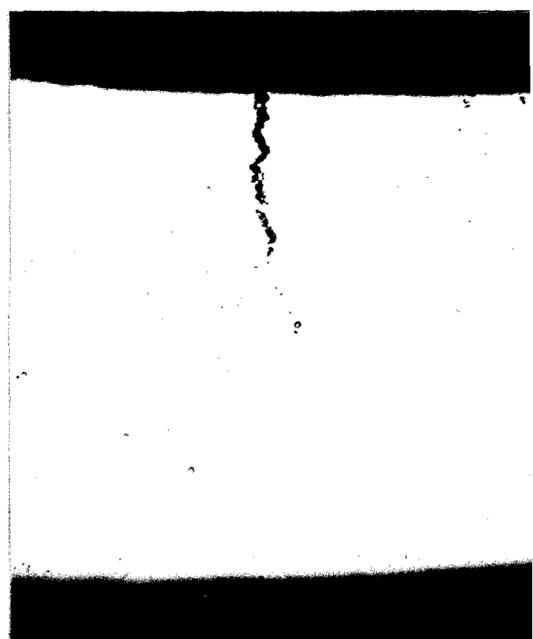
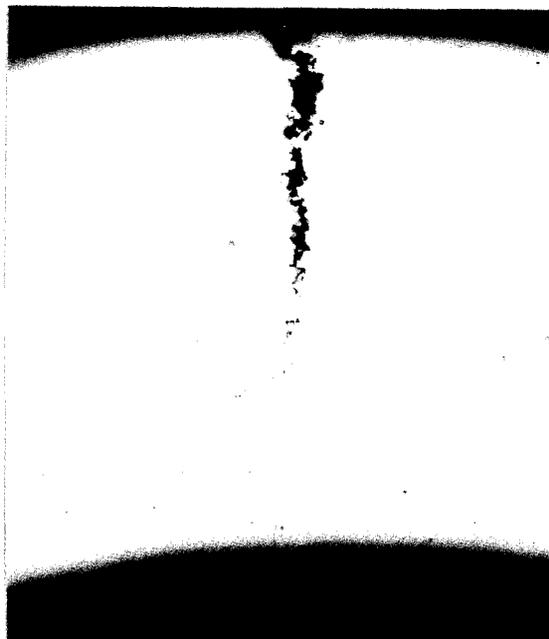
Traitement thermique	Allongement à rupture (%)	Profondeur maximale des fissures secondaires ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur de la fissure principale ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse de fissuration ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
1 h à 700°C	35,3	41	50	0,12
16 h à 700°C	31,2	50	50	0,14

Les résultats obtenus sur selles de cheval ne mettent en évidence aucune différence de comportement entre les états sensibilisé et traité 16 h à 700°C. La figure 49 montre que le dommage occasionné aux éprouvettes au bout de 2000 h d'essai est identique pour les deux états. Les résultats en traction lente ne montrent pas non plus d'effet néfaste de la déchromisation, le matériau sensibilisé semblant même présenter une tenue à la corrosion sous contrainte légèrement supérieure (figure 50).

La déchromisation aux joints de grains n'est donc pas un paramètre favorisant la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600. Cette conclusion a des conséquences concernant les mécanismes possibles ; le point sera discuté plus loin. En dépit de cette absence d'effet néfaste de la déchromisation intergranulaire sur le comportement de l'Alliage 600 en corrosion sous contrainte, on peut cependant noter que des traces de dissolution/oxydation ont été observées en microscopie électronique à balayage sur les faciès de rupture d'éprouvettes en Alliage 600 sensibilisé (1 h à 700°C). Elles sont visibles principalement en début de fissuration et ne sont pratiquement plus observées à coeur (figure 51). De telles traces n'ont pas été constatées sur l'état mill-annealed ni sur l'état traité 16 h à 700°C.

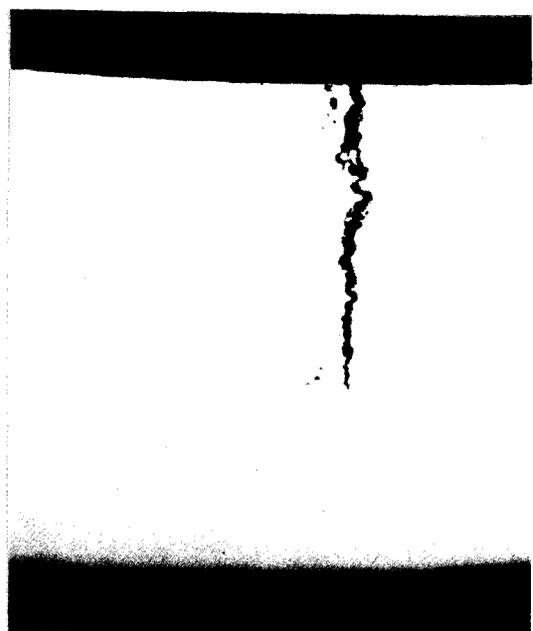
Etat traité  
16 h à 700°C

1 mm



Etat sensibilisé  
(1 h à 700°C)

1 mm



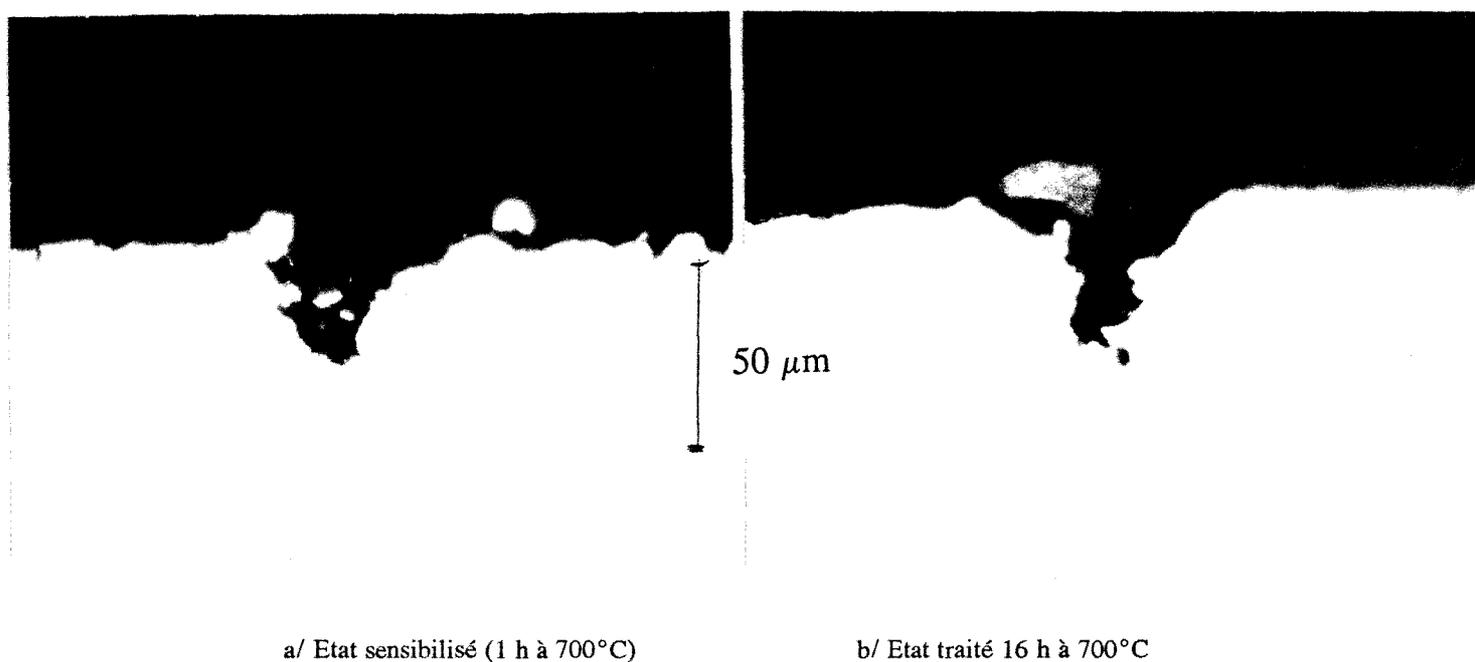
a/

b/

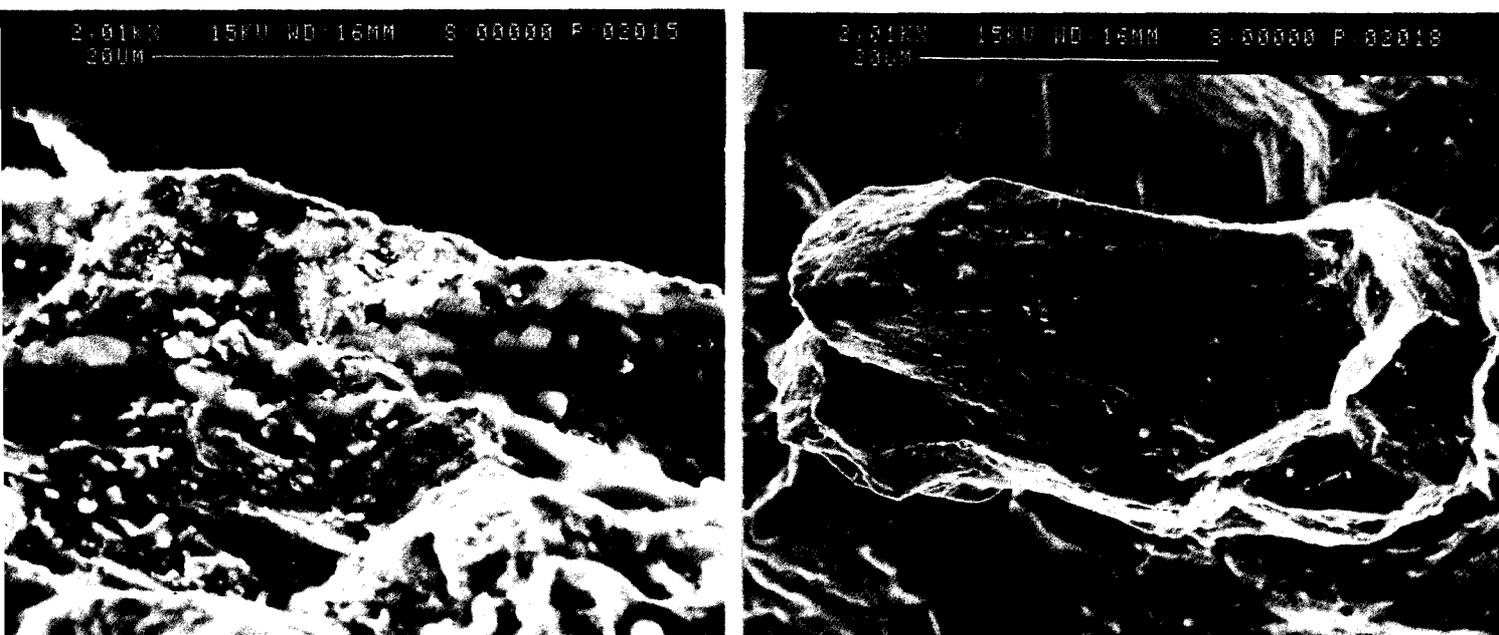
**Figure 49** - Aspect en coupes micrographiques des fissurations obtenues sur selles de cheval en Alliage 600 dans les états sensibilisé (1 h à 700°C) et traité 16 h à 700°C après 2000 h d'essai en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C (x 50)

a/ Coupe selon le plan AA

b/ Coupe selon le plan BB



**Figure 50** - Fissuration comparée d'éprouvettes de traction lente en Alliage 600 dans les états sensibilisé et traité 16 h à 700°C ; milieu primaire hydrogéné à 360°C ; coupe longitudinale du fût (x 500)



**Figure 51** - Aspects du faciès de rupture d'une selle de cheval en Alliage 600 sensibilisé après 1000 h d'essai en milieu primaire hydrogéné à 360°C

### III-3-Influence de l'oxygène

L'influence d'une surpression d'oxygène (4 bar à 125°C) a été étudiée dans un double but :

-- afin d'étudier l'effet des potentiels oxydants sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600, en particulier sur l'état sensibilisé ;

-- afin de déterminer s'il y a continuité de mécanisme entre un milieu réducteur et un milieu oxydant.

Des essais sur selles de cheval et des essais de traction lente ont donc été menés sur des éprouvettes en Alliage 600 mill-annealed et sensibilisé. Les résultats obtenus sur selles de cheval (tableau XII) mettent en évidence une absence d'amorçage au bout de 3250 h, aussi bien sur l'état mill-annealed que sur l'état sensibilisé. Ce résultat est à comparer avec les temps à fissuration observés en milieu hydrogéné (500 à 1000 h). De plus, un essai de traction lente conduit sur du matériau sensibilisé en milieu primaire oxygéné n'a engendré aucune fissure (figure 52 et tableau XIII).

Tableau XII - Comportements comparés de selles de cheval en Alliage 600 dans des milieux primaires hydrogéné et oxygéné à 360°C.

Surpression gazeuse à 125°C	Etat du matériau	Temps à fissuration
Aucune	Mill-annealed	> 4250 h
	Sensibilisé	> 4250 h
4 bar H <sub>2</sub> (rappel)	Mill-annealed	< 1000 h
	Sensibilisé	< 2000 h
4 bar O <sub>2</sub>	Mill-annealed	> 3250 h
	Sensibilisé	> 3250 h



20 μm

Figure 52 - Absence de fissuration sur une éprouvette en Alliage 600 sensibilisé testée en milieu primaire oxygéné à 360°C ; essai de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) ; coupe micrographique sur le fût (x 500)

Cette absence de sévérité d'un milieu oxygéné, en particulier sur l'état sensibilisé, ne va pas dans le sens d'un mécanisme de fissuration de type dissolution. D'autre part, elle semble contredire certains résultats antérieurs sur l'Alliage 600 [85]. Cependant, dans ces essais, l'effet néfaste de l'oxygène y était observé seulement en association avec une chimie de crevasse (l'association d'impuretés et d'oxygène conduit à acidifier la crevasse) [85]. De plus, SHOJI a démontré [107] que l'Alliage 600 sensibilisé était en effet sensible à la corrosion sous contrainte à des potentiels correspondant à des solutions oxygénées, uniquement lorsque une attaque intergranulaire était effectuée avant l'essai (effet crevasse). ANDRESEN a aussi montré [108] que la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables sensibilisés en eau pure contenant de l'oxygène est fortement inhibée au-dessus de 300°C, sauf si l'eau contient des impuretés. Pour vérifier ce point, un essai de traction lente a été mené en milieu primaire oxygéné pollué par des chlorures (20 ppm). Un tel essai s'est avéré très sévère (tableau XIII) et confirme que l'oxygène n'a un effet néfaste qu'en présence de polluants.

Il se confirme donc qu'en l'absence de conditions favorisant l'apparition d'une chimie locale de crevasse (c'est-à-dire acide), un milieu oxygéné ne favorise pas la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire.

**Tableau XIII**- Influence d'une pollution en chlorures sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) oxygéné (4 bar O<sub>2</sub> à 125°C) ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) à 360°C.

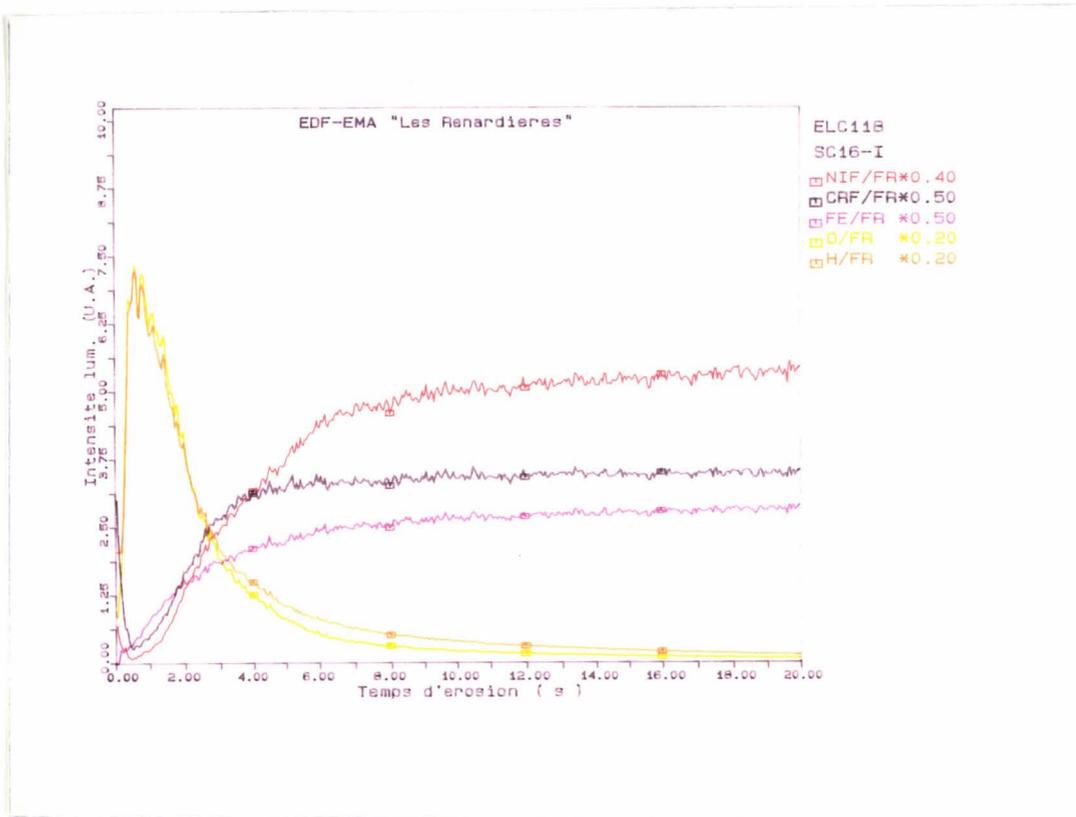
Etat du matériau	Teneur en chlorures (ppm)	Durée d'essai (h)	Allongement à rupture (%)	Profondeur maximale des fissures secondaires (μm)	Profondeur de la fissure principale (μm)
sensibilisé	0,7	336	30,6	-*	-*
mill-annealed	20	42	3,1	700	750

\* non fissuré

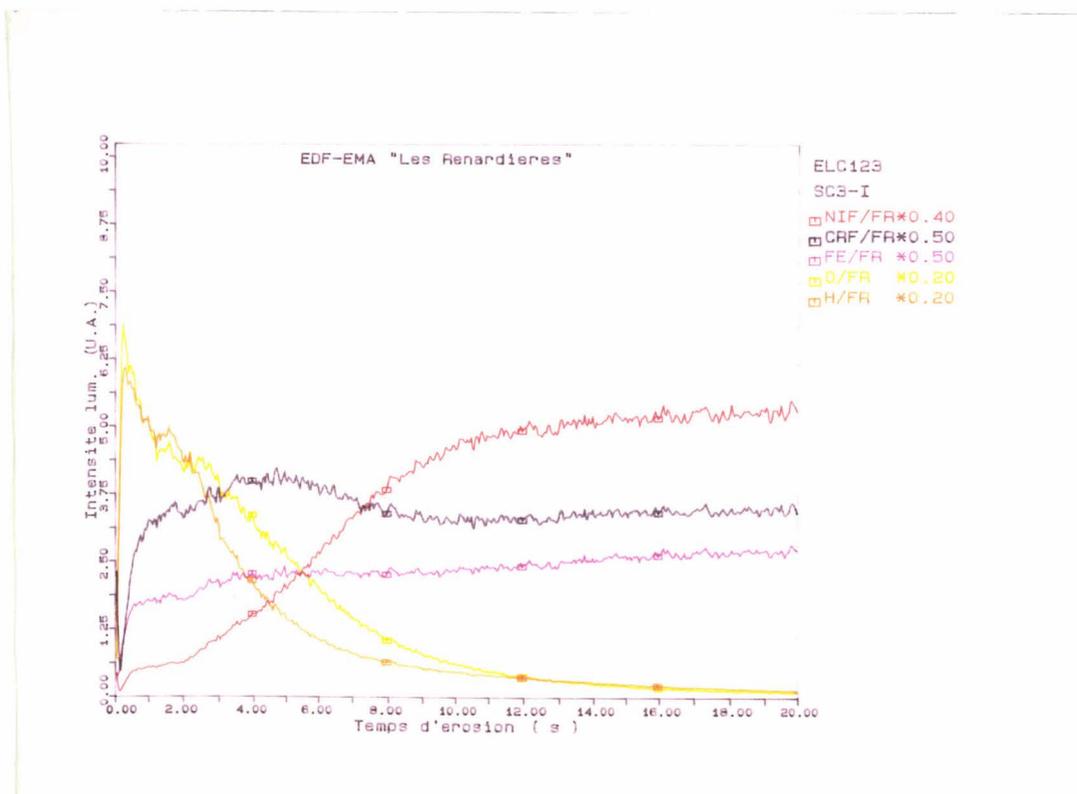
Il convient de remarquer qu'il n'a pas été possible d'étudier l'influence de l'oxygène sur la propagation des fissures en milieu primaire non pollué : en effet, aucune fissure ne s'est amorcée, ni en traction lente ni sur selles de cheval. L'imposition d'une pression d'oxygène semble inhiber l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte. Il a alors paru intéressant de déterminer l'influence que l'oxygène pouvait avoir sur la nature du film de surface.

Des analyses ont donc été effectuées par Spectrométrie à Décharge Luminescente, afin de déterminer de manière quantitative la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 dans les différents milieux d'essais. L'ensemble des résultats obtenus en SDL figure dans l'annexe 4.

Les résultats obtenus montrent qu'en présence d'oxygène, la couche d'oxydes est fortement enrichie en chrome par rapport à la matrice, ce qui n'est pas observé en milieu hydrogéné (figure 53). Compte tenu du rôle passivant du chrome, il devient aisé de comprendre pourquoi il ne s'amorce pas de fissures en milieu oxygéné.



a/ En milieu hydrogéné (4 bar à 125°C)



b/ En milieu oxygéné (4 bar à 125°C)

Figure 53 - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C

### **III-4-Influence d'une saturation du milieu en oxydes**

Dans un mécanisme de fissuration de type dissolution, la fissure se propage par dissolution de matière dans le milieu. Si le milieu est saturé par rapport à la limite de solubilité des oxydes, la dissolution et donc la corrosion sous contrainte devraient être bloquées. Pour vérifier cette idée simple, des essais sur selles de cheval ont été menés en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) contenant 0,5 g/l en NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les solubilités du nickel, du chrome et du fer, dans le milieu considéré et à 360°C étant respectivement de 0,93 , 0,21 et 12,5 ppb (valeurs calculées par le code POTHY), on peut considérer que le milieu était effectivement saturé en ces trois éléments.

Ces essais ont conduit à des fissures traversantes sur l'état mill-annealed en 1250 h (temps à rupture comparable aux 1000 h observées en l'absence de saturation).

Une saturation du milieu en oxydes ne ralentit donc pas la fissuration de l'Alliage 600 par corrosion sous contrainte, ce qui semble contredire un mécanisme de type dissolution. Toutefois, cette contradiction pourrait être levée si on remplaçait le terme dissolution par oxydation.

### **III-5-Mesures de l'hydrogène absorbé en cours d'essai**

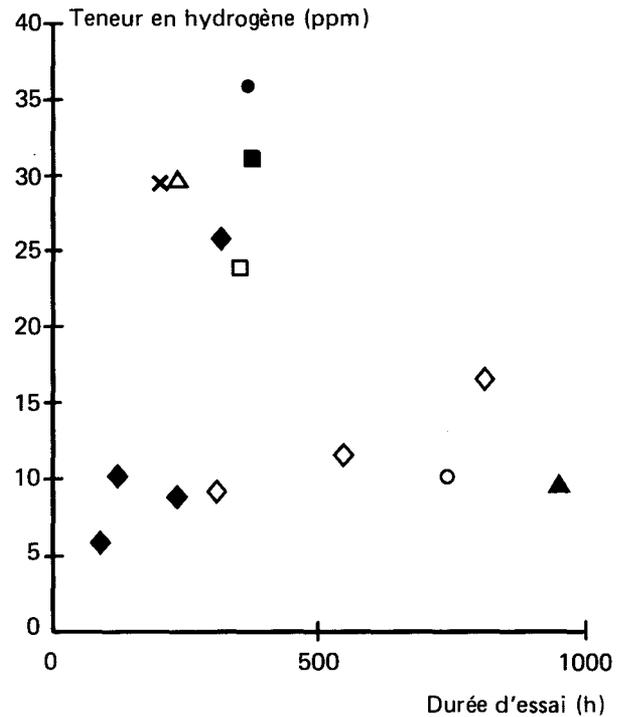
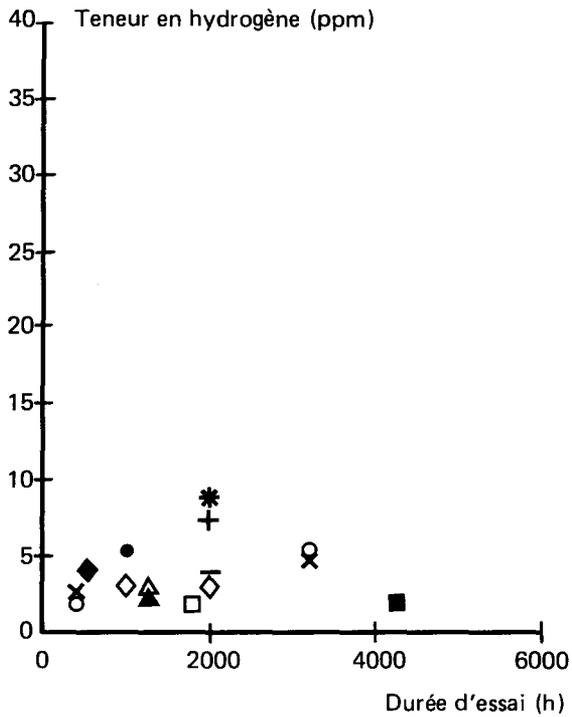
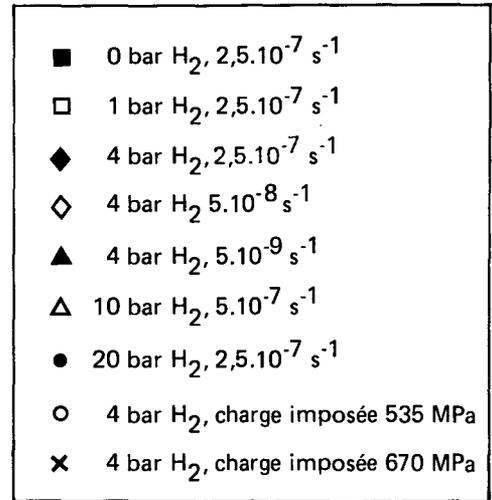
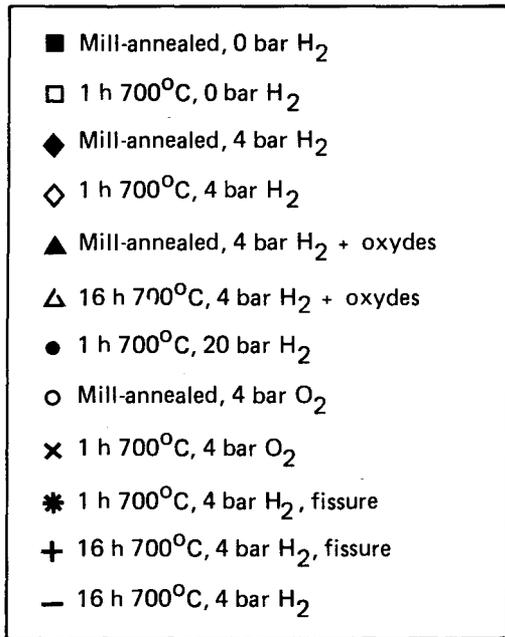
La quantité d'hydrogène absorbé dans les échantillons au cours des essais décrits auparavant a été déterminée par un procédé de désorption par fusion ; afin de compléter l'étude, d'autres éprouvettes testées au département EMA ont été soumises aux mêmes analyses.

Une entrée d'hydrogène dans le matériau a effectivement été observée au cours des essais de corrosion sous contrainte. La corrélation des teneurs obtenues avec un certain nombre de paramètres a été examinée.

Il apparaît que les teneurs en hydrogène mesurées dans les éprouvettes ayant subi des essais de corrosion sous contrainte ne se corrélaient pas avec la durée de ces essais, aussi bien pour les essais de traction que pour les essais sur selles de cheval (figure 54).

La quantité d'hydrogène absorbé est également indépendante de la surpression d'hydrogène imposée pendant l'essai ; l'influence néfaste de la pression d'hydrogène sur la tenue de l'Alliage 600 à la corrosion sous contrainte ne paraît donc pas s'expliquer simplement par une entrée plus importante d'hydrogène dans le matériau.

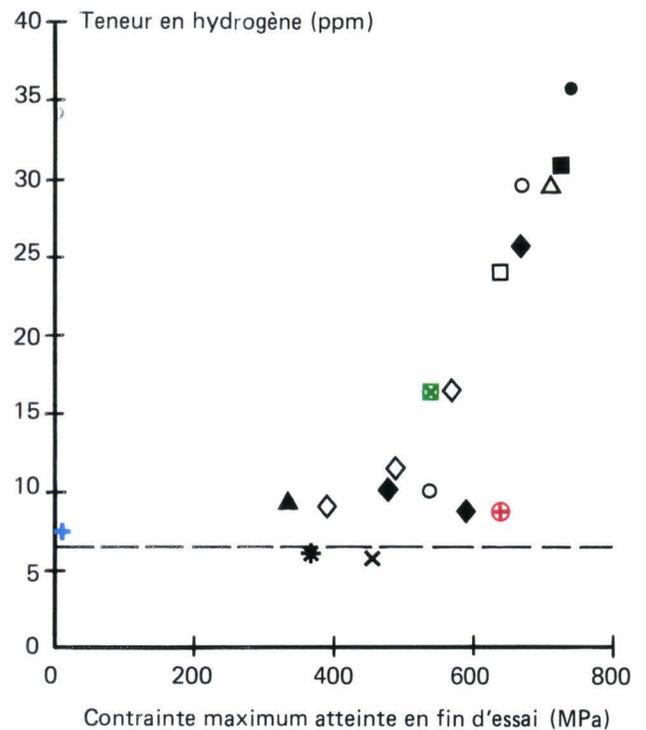
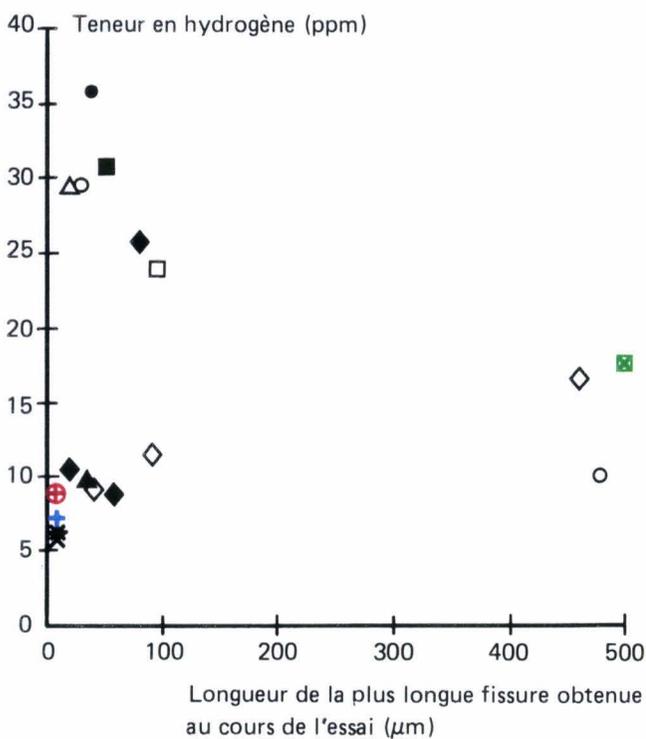
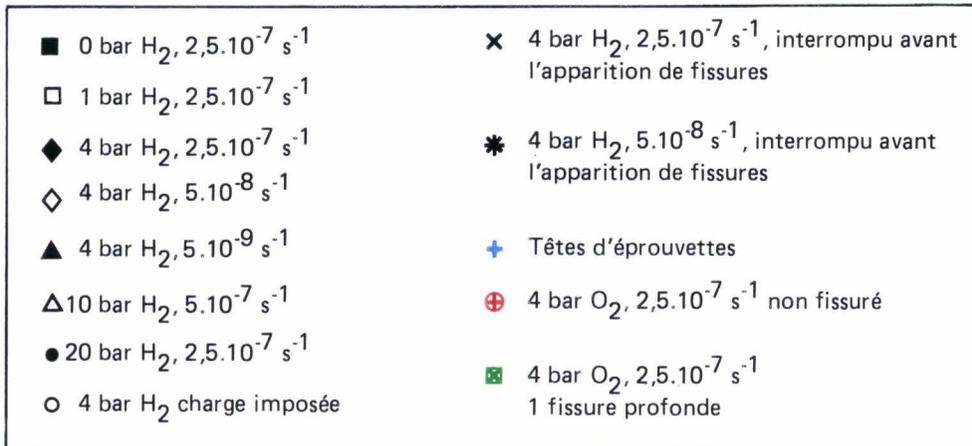
Les teneurs en hydrogène contenues dans les éprouvettes ne se corrélaient pas non plus avec l'importance du dommage occasionné à l'éprouvette par l'essai de corrosion sous contrainte, représenté par la plus grande longueur de fissure (figure 55-a) ; ce résultat semble contredire l'applicabilité d'un mécanisme de fissuration de type hydrogène seul pour rendre compte de la fissuration de l'Inconel 600 en corrosion sous contrainte, car dans un tel modèle la sévérité de l'essai est directement reliée à la quantité d'hydrogène pénétrant dans le matériau.



a/ Essais sur selles de cheval

b/ Essais de traction

Figure 54 - Absence de corrélation entre la teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes au cours de l'essai et la durée de cet essai



a/ En fonction de la plus longue fissure obtenue au cours de l'essai

b/ En fonction de la contrainte maximale atteinte en fin d'essai

Figure 55 - Teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes de traction lente

Il apparaît par contre clairement que la teneur en hydrogène absorbé par les éprouvettes augmente avec la contrainte maximale subie par l'éprouvette au cours de l'essai de traction (figure 55-b) ainsi que la déformation. L'hydrogène mesuré semble donc correspondre à de l'hydrogène qui se piège au cours de l'écroutissage. Il est connu que la solubilité de l'hydrogène dans un matériau augmente avec la contrainte suivant la relation (cf § I-1-2-d)

$$C_{\sigma} = C_0 \exp \frac{\sigma V_H}{RT}$$

où  $C_0$  désigne la solubilité de l'hydrogène dans le matériau en l'absence de contrainte,  $\sigma$  la contrainte hydrostatique et  $V_H$  le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le matériau ( $V_H \approx 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [29]).

Une application numérique pour  $\sigma = 700 \text{ MPa}$  et  $T = 633 \text{ K}$  donne une augmentation de solubilité due à la contrainte d'un facteur 1,3. Or on observe que la teneur en hydrogène mesurée varie avec la contrainte dans des proportions bien plus importantes, ce qui tend à prouver qu'il ne s'agit pas d'hydrogène soluble mais bien d'hydrogène piégé.

Ceci peut être confirmé par un rapide calcul de désorption.

A partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{si } D \text{ est indépendant de } x$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{si } D \text{ dépend de } x$$

où  $c$  désigne la concentration en hydrogène, il est possible de déterminer la distance parcourue par une particule de gaz dans une direction  $x$  au bout d'un temps  $t$  :

$$x^2 = k D t$$

où le coefficient  $k$  dépend de la géométrie de la pièce ( $k = 4$  pour une plaque et  $\pi$  pour un cylindre). Les valeurs du coefficient de diffusion sont celles indiquées dans le § I-2-2-1-a.

Il suffit donc qu'une éprouvette demeure environ 2 h à  $360^\circ\text{C}$  après avoir rompu pour que l'hydrogène diffusible parcourre une distance égale à la moitié de l'épaisseur de l'éprouvette (environ  $500 \mu\text{m}$ ) ; de plus, l'hydrogène peut encore diffuser de  $500 \mu\text{m}$  au cours du refroidissement de l'autoclave. L'hydrogène non piégé a donc quitté le matériau une fois que celui-ci est sorti de l'autoclave. Si l'on fait l'hypothèse que l'hydrogène piégé est un reflet de l'hydrogène total qui a pénétré dans le matériau au cours de l'essai, il est possible d'interpréter les résultats obtenus.

Un autre fait apparaît sur la figure 55-b : les éprouvettes n'ayant pas donné lieu à de la fissuration contiennent une teneur en hydrogène à peu près constante quelle que soit la contrainte subie, et voisine de la teneur mesurée dans les têtes d'éprouvettes qui n'ont pas été contraintes. On a de plus reporté sur la courbe un point correspondant à un essai non conforme : lors de cet essai de traction lente effectué en milieu primaire oxygéné, une fissure profonde s'est amorcée sur un défaut en surface alors que le reste de l'éprouvette n'en présentait aucune. Cette éprouvette, qui est restée deux fois moins de temps dans le milieu et qui a subi une contrainte moins élevée que celle de l'essai correct contient pourtant deux fois plus d'hydrogène que celle-ci. Il semble donc que l'hydrogène n'entre dans le matériau aux niveaux observés que s'il y a au moins amorce de fissuration. Ce résultat met en évidence le concept de défaut critique nécessaire pour qu'un éventuel effet de l'hydrogène absorbé sur la corrosion sous contrainte puisse avoir lieu. Cette notion de défaut critique, déjà mise en évidence sur des alliages d'aluminium [109], apparaît également importante dans le cas de l'Alliage 600 en milieu primaire.

Des mesures effectuées sur des selles de cheval permettent de constater que l'hydrogène se localise au voisinage de la fissure, puisque sur une même éprouvette la quantité d'hydrogène varie du simple au double suivant que l'on se situe à côté ou dans une fissure (figure 54-a). Cependant, les teneurs mesurées sur des selles de cheval restent très inférieures à celles mesurées sur des éprouvettes de traction (comparables aux teneurs déterminées dans les têtes d'éprouvettes), ce qui confirme que l'hydrogène se piège au cours de l'érouissage sur les dislocations (pour les selles de cheval, l'érouissage se produit avant la mise en essai).

Ces analyses effectuées sur selles de cheval permettent en outre de démontrer que les teneurs en hydrogène mesurées dans les éprouvettes de traction correspondent bien à de l'hydrogène qui a pénétré dans le matériau, et non à de l'hydrogène présent dans la couche d'oxydes /hydroxydes : en effet, à milieu d'essai identique, les teneurs mesurées sur selles de cheval sont toujours beaucoup plus faibles. Ce point est également confirmé par les analyses effectuées sur les têtes des éprouvettes de traction ; celles-ci (non fissurées) contiennent des teneurs en hydrogène beaucoup plus faibles que leurs parties utiles (fissurées).

Le point correspondant à l'essai non conforme se place parfaitement sur la figure 55. Sous une telle pression d'oxygène, le dégagement d'hydrogène est théoriquement stoppé. Cela permet de supposer que dans le défaut préexistant s'est produit un phénomène de désaération qui a abaissé le potentiel vers des valeurs où le dégagement d'hydrogène est possible. Ce phénomène est accentué par l'acidification qui se produit dans les crevasses en présence de chlorures, puisque le point correspondant à l'essai mené en milieu  $O_2 + Cl^-$  se situe un peu au-dessus de la courbe.

Trois conclusions peuvent donc être retenues :

-- La seule corrélation mise en évidence est celle entre la teneur en hydrogène absorbé et la contrainte subie par l'éprouvette (il n'existe pas de corrélation entre la teneur en hydrogène dans le matériau et la surpression imposée ou la sévérité de l'essai).

-- L'hydrogène ne rentre dans le matériau qu'après amorce de la fissuration ; il semble donc qu'un éventuel effet de l'hydrogène ne puisse avoir lieu que s'il y a eu auparavant amorce de fissuration.

-- La quantité d'hydrogène piégé est une fonction croissante du taux d'écroutissage.

Au vu de ces résultats, il semble que l'hydrogène ne peut entrer dans le matériau et donc éventuellement le fragiliser que s'il y a eu auparavant création d'un défaut le lui permettant. Afin de pouvoir attribuer un rôle fragilisant à cet hydrogène absorbé, il apparaît intéressant de déterminer si l'Alliage 600 peut être intrinsèquement sensible à la fragilisation par l'hydrogène. C'est l'objet du paragraphe qui suit.

### **III-6-Détermination de la susceptibilité de l'Alliage 600 à la fissuration sous hydrogène cathodique**

Des essais de chargement cathodique en hydrogène ont été effectués sur des éprouvettes en Alliage 600 afin de vérifier que l'hydrogène seul pouvait suffire à induire une fissuration de l'Alliage 600.

La technique opératoire était la suivante :

-- La solution utilisée était de l'acide sulfurique 1 N à laquelle ont été rajoutés 250 mg/l de métaarsénite de sodium afin d'inhiber la recombinaison de l'hydrogène à la surface du matériau. La densité de courant imposée était de  $-40 \text{ mA/cm}^2$ .

-- La durée du chargement était fixée à 4 h.

-- Les éprouvettes utilisées ont été découpées longitudinalement dans le tube ; elles avaient 80 mm de long et 10 mm de large. Elles ont été cintrées à  $45^\circ$  avant d'être mises en essai, puis leur branches ont été ramenées parallèles à la fin des essais. Il était ainsi possible de mettre soit la peau interne, soit la peau externe en tension.

Les résultats obtenus sont les suivants :

a/ Le matériau mill-annealed en l'état de surface de réception (non poli électrolytiquement) ne se fissure pas dans les conditions de chargement.

b/ Le matériau mill-annealed poli électrolytiquement sur  $50 \mu\text{m}$  sur chaque peau, avec la peau interne en tension, présente de nombreuses fissures (figure 56-a). Deux explications peuvent être avancées pour expliquer que le matériau fissure en l'état poli et non en l'état de réception : la nature du film de surface ou la couche écrouie (la couche écrouie interne, d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$ , est en effet ôtée par un polissage électrolytique sur  $50 \mu\text{m}$ ). Afin de pouvoir trancher, le même essai a été effectué sur une éprouvette dont la peau externe était en tension ; la couche écrouie externe, épaisse de 80 à  $90 \mu\text{m}$ , n'a donc été ôtée que partiellement. Dans les mêmes conditions que précédemment, cette éprouvette ne s'est pas fissurée (figure 56-b). Il semble donc que la couche écrouie soit responsable de la non-fissuration du matériau en l'état de réception.

Afin de confirmer cette interprétation, des essais ont été réalisés sur des éprouvettes polies électrolytiquement sur une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  (ce qui a permis de supprimer totalement les couches écrouies interne et externe). Cette fois-ci, l'éprouvette sollicitée en peau externe présente des fissures comparables à celle sollicitée en peau interne (figure 56-c et d). Ceci confirme donc que la couche écrouie retarde ou empêche le chargement cathodique en hydrogène de l'Alliage 600.

c/ Il a semblé intéressant de vérifier si la modification du film de surface induite par le polissage électrolytique n'avait pas une influence sur le comportement de l'Alliage 600 sous chargement cathodique (influence qui pourrait être masquée par celle de la couche écrouie). Pour cela, des essais ont été effectués sur des éprouvettes en Alliage 600 traité 16 h à 700°C. D'après les résultats précédents, ce matériau, dont la couche écrouie a été restaurée en grande partie par le traitement thermique, devrait se fissurer sans être poli électrolytiquement. Les résultats obtenus confirment ces prévisions : le matériau traité 16 h à 700°C présente de nombreuses fissures, sans avoir été électropoli (figure 56-e). Les mêmes essais ont été réalisés sur une éprouvette en Alliage 600 traité 16 h à 700°C polie électrolytiquement sur 5  $\mu\text{m}$  (afin de modifier la nature du film de surface). Les résultats obtenus par chargement cathodique ne diffèrent pratiquement pas de ceux obtenus sur Alliage 600 traité 16 h à 700°C et non poli, quant à la profondeur des fissures ; toutefois celles-ci sont plus nombreuses sur le matériau électropoli (figure 56-f).

On peut donc affirmer que le rôle du film de surface est négligeable sur la propagation des fissures sur l'Alliage 600 en chargement cathodique. Par contre, il semble avoir une influence sur leur amorçage.

Les essais effectués ont donc permis de mettre en évidence une sensibilité intrinsèque de l'Alliage 600 étudié à la fissuration sous hydrogène cathodique. Ils ont également permis de montrer que la présence d'une couche écrouie constituait un obstacle à la fissuration de l'Alliage 600 à la suite d'un chargement cathodique.

Le fait que l'hydrogène seul puisse suffire à faire se fissurer sous contrainte l'Alliage 600 à température ambiante ne constitue pas un argument absolu en faveur d'un mécanisme de type hydrogène pour la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire. En effet, le domaine de température est très différent. Or on sait que généralement les phénomènes de fragilisation directe par l'hydrogène disparaissent ou s'atténuent en température. En outre, les paramètres étudiés lors de ces essais de chargement cathodique ont un effet inverse de celui qui a été trouvé lors des essais de corrosion sous contrainte en milieu primaire :

- la présence d'une couche écrouie, qui accélère la fissuration en corrosion sous contrainte [63, 95], l'empêche (ou au moins la ralentit) en chargement cathodique ;
- un traitement thermique de 16 h à 700°C, qui ralentit la fissuration en corrosion sous contrainte (cf § III-2-2, voir également [91-92]), la favorise en chargement cathodique.

D'autre part, comme le temps d'incubation en corrosion sous contrainte est fortement réduit en présence d'hydrogène (cf § III-1-1), on peut se demander si ce temps ne correspond pas à la durée nécessaire pour accumuler une quantité critique d'hydrogène à la surface du

matériau. Il semble donc intéressant de comparer l'amorçage en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique. Les différences de comportement apparaissent sur la figure 57 :

-- en corrosion sous contrainte, l'amorçage et la propagation sont toujours intergranulaires ;

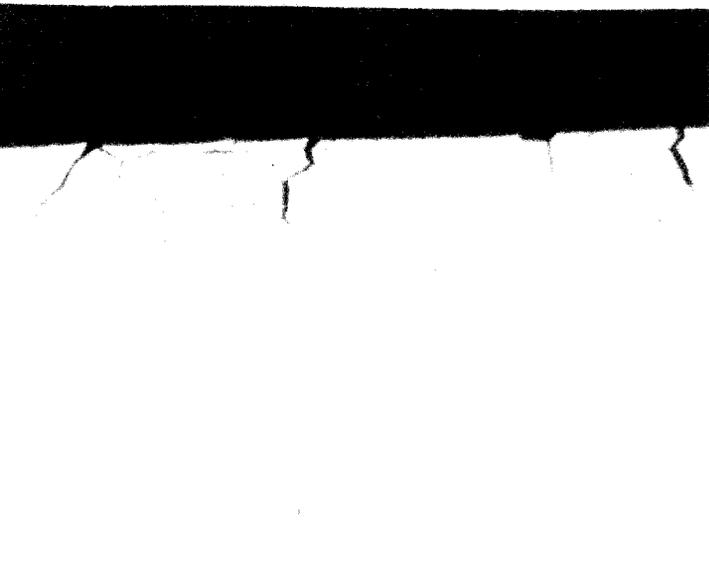
-- en chargement cathodique, l'amorçage est mixte (inter et transgranulaire) mais la propagation est toujours intergranulaire. Les amorces transgranulaires ne se propagent pas, seules les amorces intergranulaires le font. Des examens en microscopie électronique à balayage confirment le caractère mixte de l'amorçage (figure 58).

Ce résultat entraîne deux conséquences :

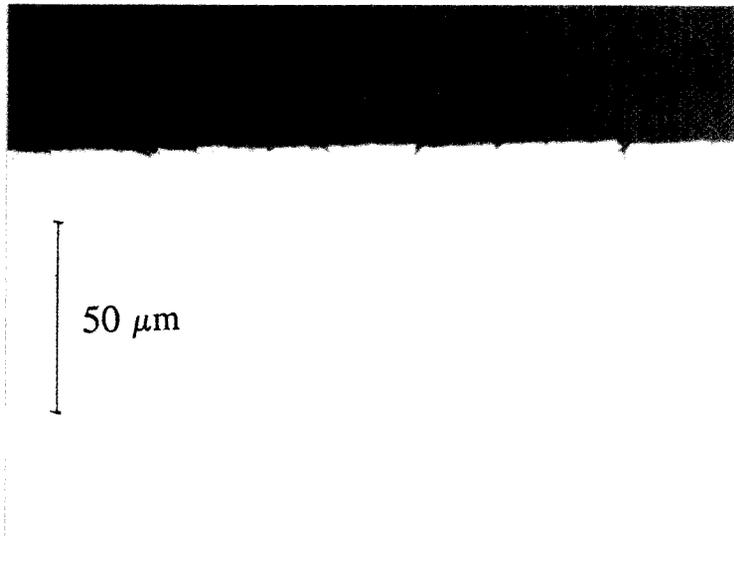
-- le rôle de l'hydrogène sur l'amorçage en corrosion sous contrainte ne semble être qu'indirect, puisque le type d'amorçage n'est pas le même en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique ;

-- le caractère purement intergranulaire de la propagation en chargement cathodique, en contradiction avec les résultats trouvés par CORIOU [74] met en évidence le rôle prédominant de la taille de grain sur le caractère trans ou intergranulaire de la fissuration. Dans des conditions exactement similaires de chargement, la fissuration qui est transgranulaire sur un matériau à gros grains [74] devient intergranulaire sur un matériau à petits grains. Ce point sera repris par la suite.

Il apparaît donc possible que la corrosion sous contrainte en milieu primaire et la fragilisation par l'hydrogène soient deux phénomènes distincts pour l'Alliage 600. Néanmoins, la comparaison des faciès de rupture obtenus par ces deux modes d'endommagement, qui sera détaillée dans le chapitre suivant, montre que la fragilisation par l'hydrogène peut effectivement participer au processus de corrosion sous contrainte.

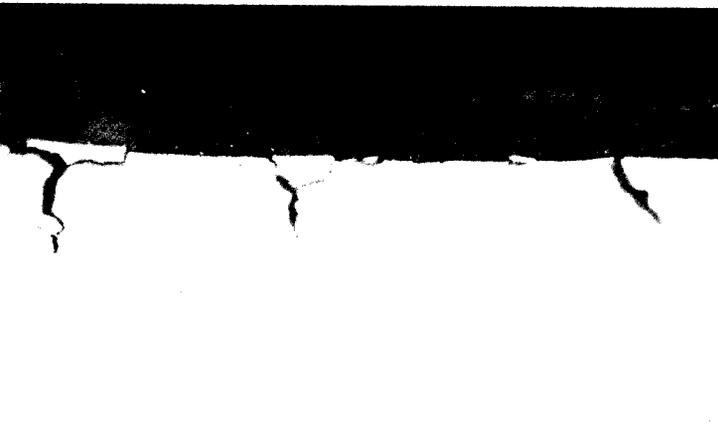


a/ Mill-annealed, poli 50  $\mu\text{m}$  (peau interne)

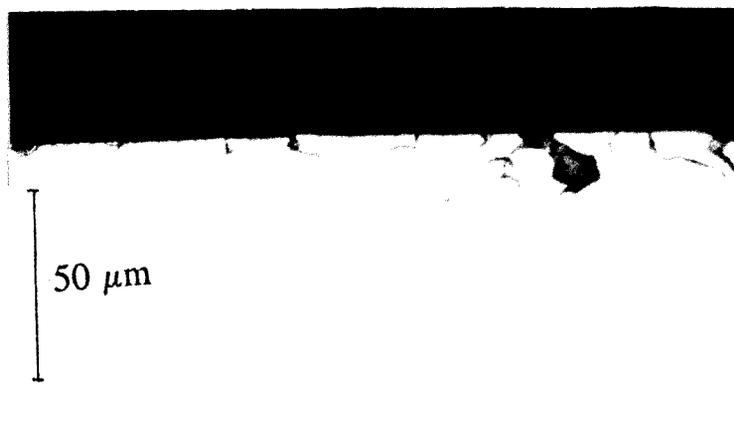


50  $\mu\text{m}$

b/ Mill-annealed, poli 50  $\mu\text{m}$  (peau externe)

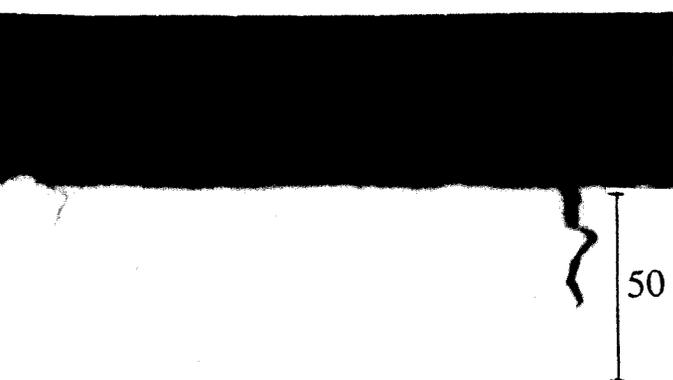


c/ Mill-annealed, poli 100  $\mu\text{m}$  (peau interne)



50  $\mu\text{m}$

d/ Mill-annealed, poli 100  $\mu\text{m}$  (peau externe)



e/ Traité 16 h à 700°C, non poli (peau interne)

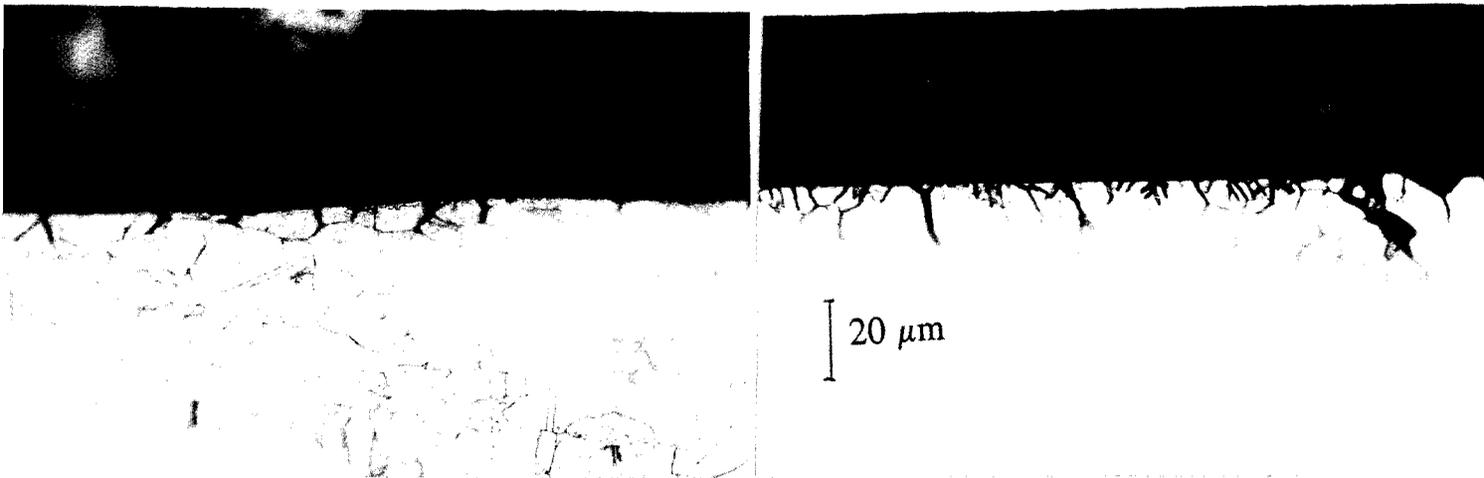


f/ Traité 16 h à 700°C, poli 5  $\mu\text{m}$  (peau interne)

50  $\mu\text{m}$



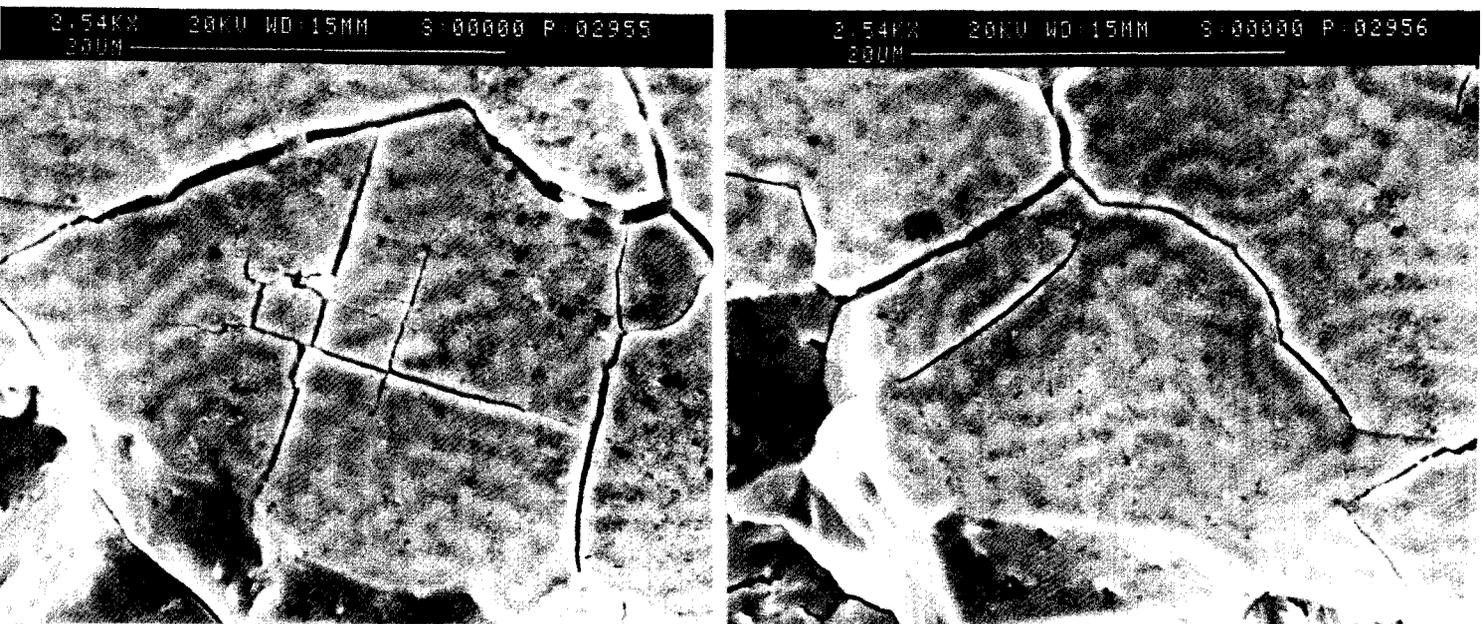
**Figure 56** - Fissuration obtenue par chargement cathodique sur des éprouvettes en Alliage 600 ; durée du chargement = 4 h ; densité de courant = - 40 mA/cm<sup>2</sup> (x 500)



a/ Traction lente ( $5.10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire +  $\text{H}_2$  (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ ) à  $360^\circ\text{C}$

b/ Chargement cathodique pendant 4 h

**Figure 57** - Comparaison sur coupes micrographiques de l'amorçage de la fissuration en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique ; Alliage 600 électropoli sur  $50 \mu\text{m}$  ; attaque oxalique (x 500)



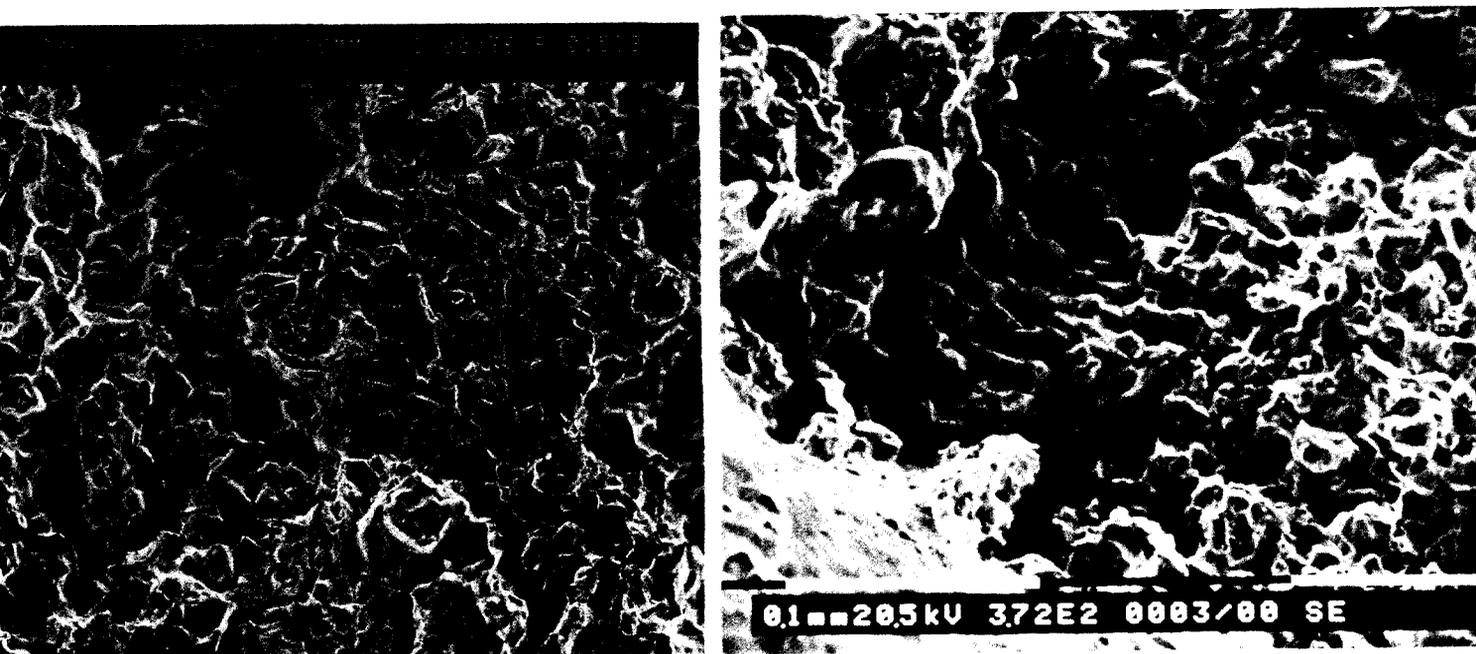
**Figure 58** - Observation en microscopie électronique à balayage d'un amorçage mixte inter et transgranulaire en chargement cathodique ; Alliage 600 mill-annealed électropoli sur  $50 \mu\text{m}$  ; durée du chargement = 168 h

## CHAPITRE 4 : OBSERVATIONS MICROFRACTOGRAPHIQUES

Les faciès de rupture des éprouvettes de traction et des selles de cheval ont été examinés en Microscopie Electronique à Balayage. Pour compléter l'étude, d'autres éprouvettes tractionnées en milieu primaire à 360°C au Département EMA dans des études différentes ont été observées. L'objectif recherché était double : déterminer si la nature du milieu d'essai modifiait l'aspect des surfaces de rupture, et chercher d'éventuelles traces de rupture cristallographique prévues par le modèle de MAGNIN [53-54].

### IV-1-Examens d'ensemble des faciès de rupture de corrosion sous contrainte

Les examens effectués ont confirmé que les surfaces de rupture de corrosion sous contrainte sont toujours globalement intergranulaires (figure 59), quelle que soit la composition du milieu primaire utilisé, comme il est habituel pour l'Alliage 600 dans ce milieu. De plus, d'une manière générale, les joints de grains apparaissent lisses, et aucune trace de dissolution n'est observée sur les états mill-annealed et traité 16 h à 700°C après essais en milieu hydrogéné.



a/ En présence d'hydrogène (4 bar à 125°C)

b/ En présence d'oxygène (4 bar à 125°C) et de chlorures (20 ppm)



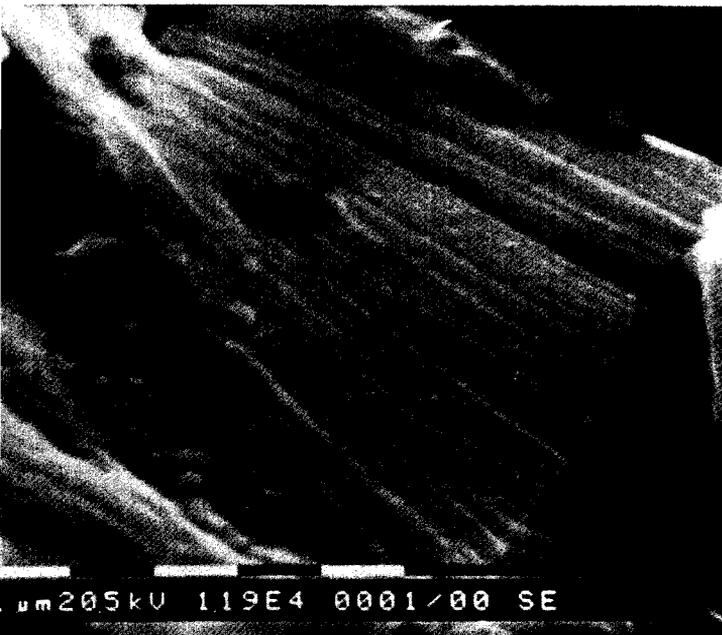
Figure 59 - Aspect général intergranulaire de la fissuration ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire à 360°C

#### IV-2-Mise en évidence d'une fissuration pseudo-intergranulaire

En examinant les échantillons à l'échelle du micron, on s'aperçoit que certains joints de grains ne sont pas lisses et présentent des traces de plasticité de deux natures :

-- soit des émergences de lignes de glissement consécutives à la rupture sur ces joints de grains (figure 60) ;

-- soit des micro-facettes de clivage (figure 61) attestant que la rupture a procédé par un mécanisme discontinu. Ces micro-facettes sont régulièrement espacées, d'environ  $0,5 \mu\text{m}$  et couvrent toute la largeur du grain (une dizaine de microns).



**Figure 60** - Observation en microscopie électronique à balayage d'émergence de lignes de glissement sur un joint de grains (4 bar  $\text{O}_2$ ,  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )

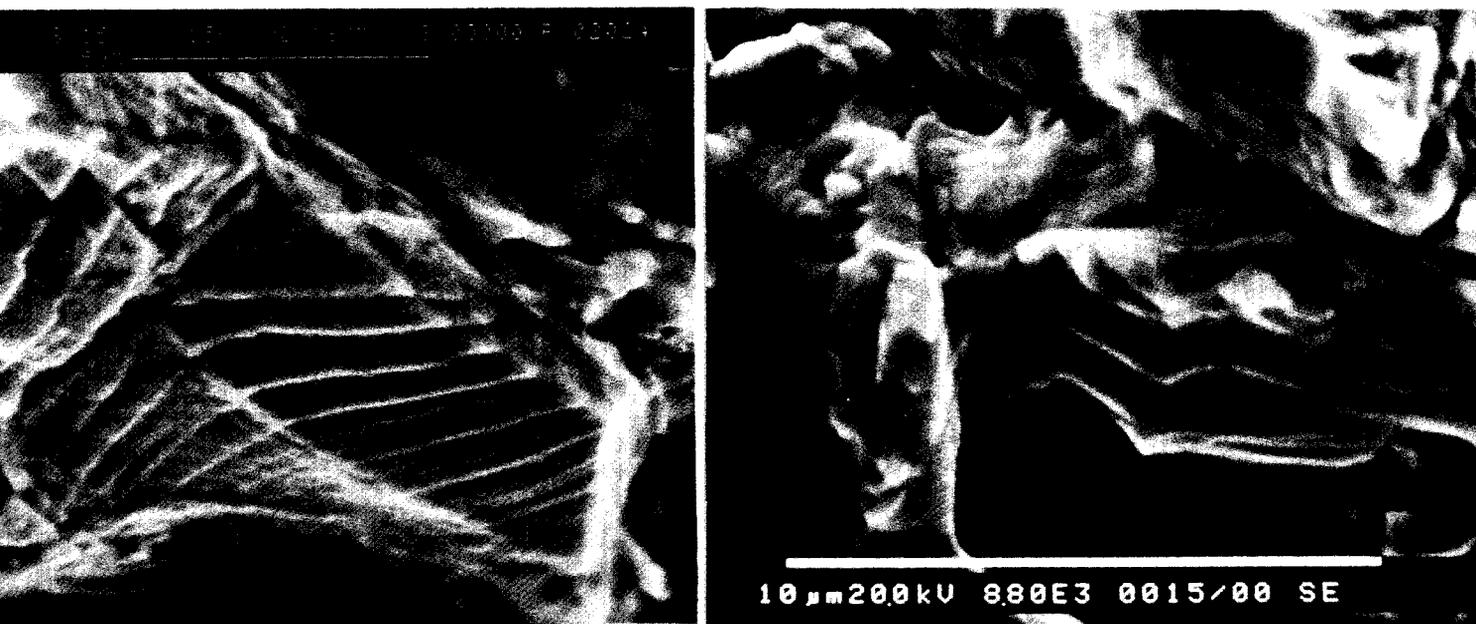


**Figure 61** - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage d'un joint de grains (4 bar  $\text{H}_2$ ,  $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ )

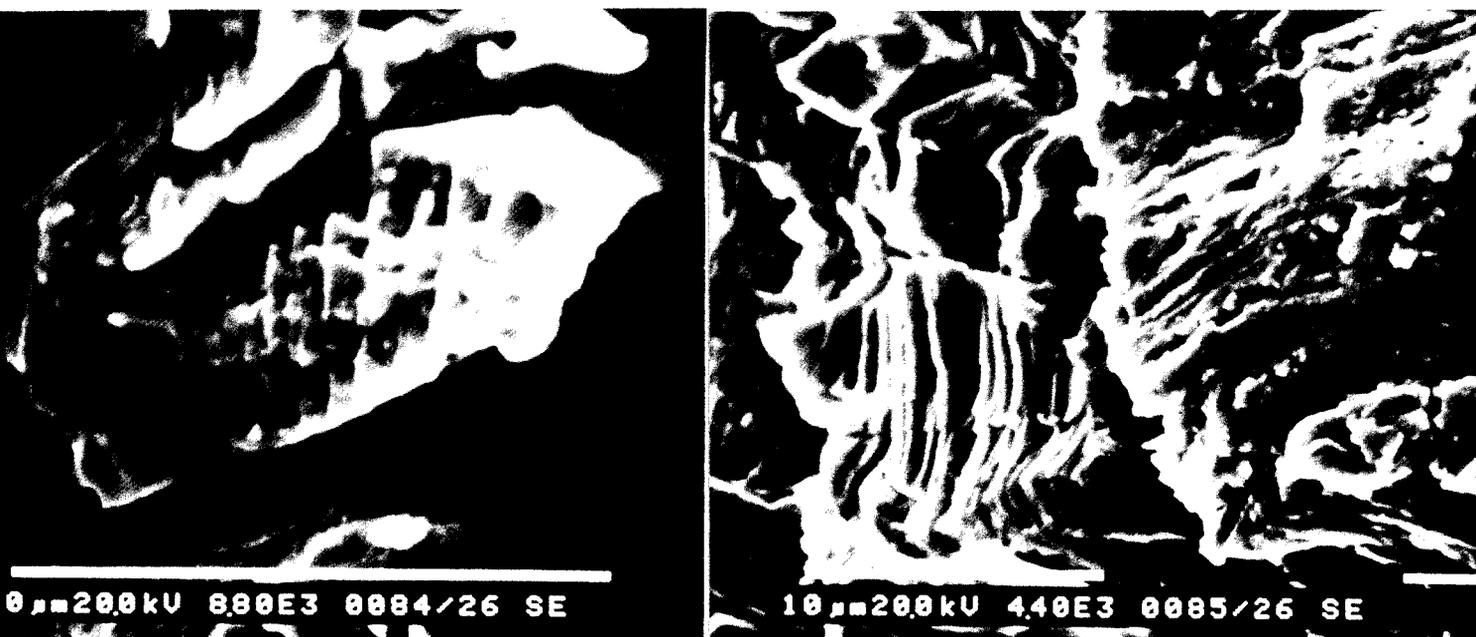
Ce genre de faciès ne constitue qu'une faible partie de la surface fissurée, la plus grande partie étant purement intergranulaire. Le pourcentage de joints de grains exhibant des micro-facettes de clivage ne représente au maximum que 10 à 15 % du nombre total des joints ; dans certains cas, la fissuration pseudo-intergranulaire n'est observée que de manière exceptionnelle. Cependant, de telles micro-facettes ont été observées sur toute les éprouvettes examinées, quels que soient le milieu d'essai dans lequel elles ont été testées et le dommage qui en a résulté. La figure 62 montre des cas de fissuration pseudo-intergranulaires constatés sur des éprouvettes de traction lente sollicitées en milieu primaire à  $360^\circ\text{C}$  respectivement sous 1 et 20 bar d'hydrogène.

Il est à noter que ces observations ne relèvent pas d'un artefact expérimental dû à l'essai de traction lente dont on sait qu'il favorise la plasticité, puisque c'est sur une éprouvette à contrainte imposée (570 MPa) que l'on a constaté la plus grande proportion de micro-facettes. La figure 63 donne des exemples de micro-facettes observées sur selles de cheval et éprouvette à charge imposée. De plus, de telles facettes ne sont pas observées sur des éprouvettes tractionnées en argon, pour lesquelles les faciès de rupture sont entièrement ductiles (cf § III-1-1).





a/  $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$  à  $125^\circ\text{C}$



b/  $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$  à  $125^\circ\text{C}$



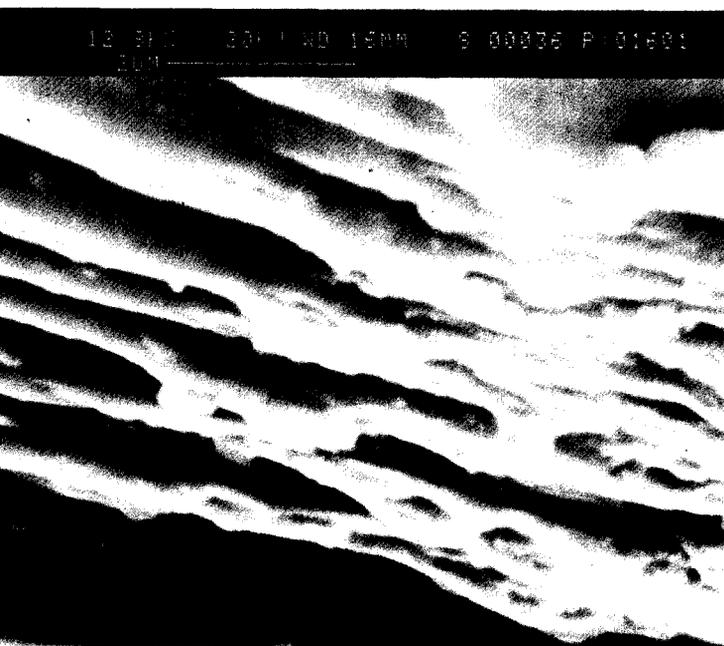
**Figure 62** - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage du joint de grains ; essais de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné à  $360^\circ\text{C}$



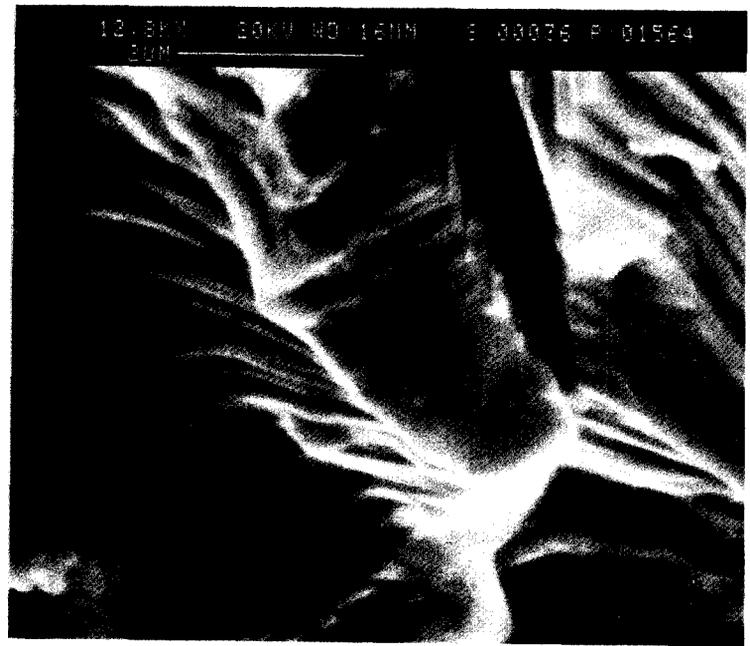
a/ Selle de cheval électropolie ; 4 bar H<sub>2</sub>  
à 125°C ; 1500 h



b/ Selle de cheval traitée 16 h à 700°C ; 4 bar H<sub>2</sub>  
à 125°C ; 2000 h



c/ Charge imposée 570 MPa ; 4 bar H<sub>2</sub> à 125°C

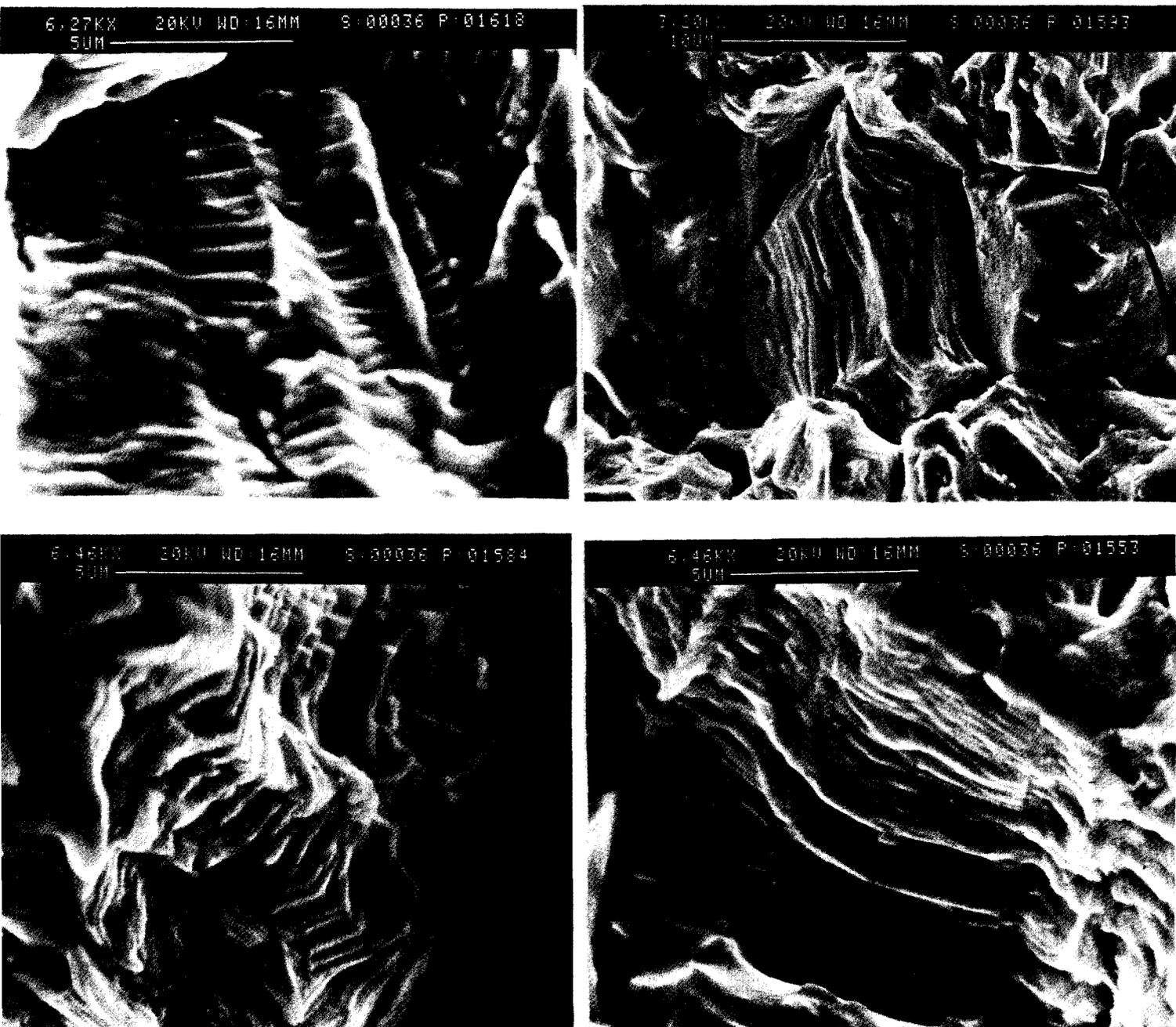


**Figure 63** - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage des joints de grains ; essais en milieu primaire hydrogéné à 360°C

### IV-3-Relation entre facettes de clivage et fissures secondaires

Les micro-facettes de clivage sont souvent observées sur des joints de grains inclinés ou dans le prolongement de fissures secondaires qui émergent dans la fissure principale ou qui en partent.

Un examen systématique des faciès de rupture permet d'affirmer que toutes les jonctions entre fissures secondaires et principales se font par des processus de micro-clivage au voisinage des joints de grains. La figure 64 en donne quelques exemples.



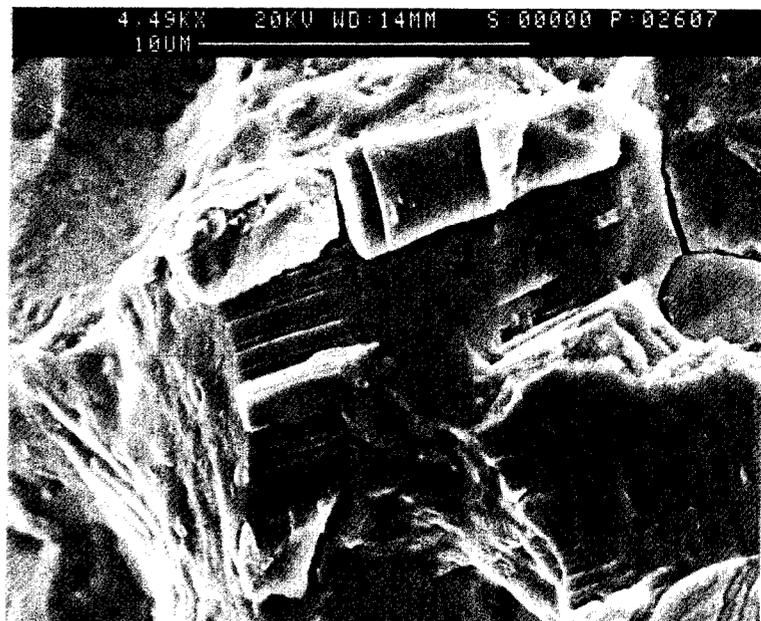
**Figure 64** - Observation en microscopie électronique à balayage de fissuration pseudo-intergranulaire dans le prolongement de fissures secondaires ; essai à contrainte imposée 570 MPa en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C

#### IV-4-Mise en évidence de l'existence d'une fissuration localement transgranulaire

Bien que la fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire demeure presque exclusivement, intergranulaire (ou pseudo-intergranulaire), des exemples de fissuration transgranulaire très localisée ont exceptionnellement été observés. Ils ne concernent à chaque fois qu'un ou deux grains, ne remettent pas en cause le caractère intergranulaire de la fissuration, mais constituent une preuve que le mécanisme de corrosion sous contrainte mis en jeu peut également conduire à de la fissuration transgranulaire. La figure 65 en donne quelques exemples.



a/ Selle de cheval ; milieu primaire hydrogéné (1 bar à 125°C) à 360°C ; 500 h



b/ Selle de cheval (matériau sensibilisé) ; milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125 °C) ; 2000 h



c/ Essai à contrainte imposée 570 MPa ; milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C

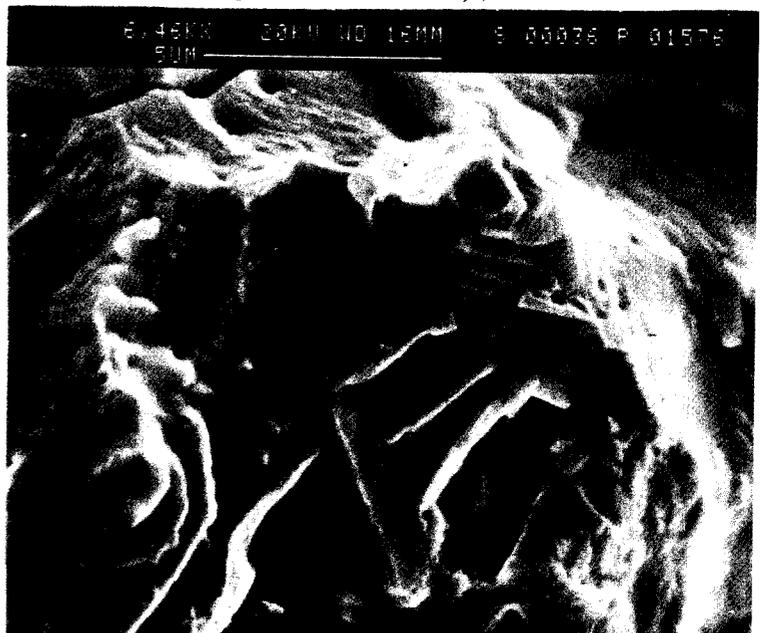


Figure 65 - Observation en microscopie électronique à balayage de zones localement transgranulaires au milieu de faciès de rupture intergranulaires

#### IV-5-Analyse, dans le cadre du modèle de MAGNIN, des faciès de rupture observés

Les micro-facettes de clivage observées, très proches du joint de grains, étaient prévues par le modèle de MAGNIN [53-54] et peuvent être considérées comme la signature d'un tel type de mécanisme dans la fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600. Leur espacement régulier, compris entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ , correspond à l'espacement théorique calculé par l'auteur. Bien que la fissuration se produise le plus souvent de manière purement intergranulaire, le fait que l'on observe (parfois sur 15% des joints de grains) des micro-facettes prouve que la rupture peut procéder au moins dans ce cas de manière discontinue. On rappelle que selon le modèle, le même mécanisme produit soit une fissuration pseudo-intergranulaire, soit une fissuration purement intergranulaire, la rupture étant dans les deux cas fragile.

Il convient cependant de s'interroger sur la raison pour laquelle la rupture se produit majoritairement (et parfois presque exclusivement) de manière purement intergranulaire, alors que les empilements ont lieu sur des plans de glissement. Ce résultat peut s'expliquer par la compétition qui intervient, au moment où le  $K_{IC}$  est atteint en tête d'empilement, entre la rupture sur un plan de glissement et la rupture sur le joint de grains lui-même. Il a été calculé que la contrainte normale maximale à l'empilement fait en réalité un angle de  $70^\circ$  avec le plan de glissement [55]. Si le joint de grains se situe dans le plan de rupture macroscopique, perpendiculaire à l'axe de traction, la compétition a de fortes chances de tourner à l'avantage de la rupture sur le joint (figure 66-a) ; si par contre le joint de grains ne possède plus cette orientation privilégiée par rapport à l'axe de traction (figure 66-b), la rupture sur un plan de glissement a de plus grandes chances de l'emporter, d'autant plus que la contrainte maximale à l'empilement reste toujours à  $70^\circ$  du plan de glissement et contribue également à la rupture sur celui-ci. Comme le matériau étudié possède une très petite taille de grain, il n'est pas surprenant qu'il se trouve très souvent un joint de grains bien orienté par rapport à l'axe de traction. Il est également possible d'expliquer pourquoi les micro-facettes sont le plus souvent observées sur des joints de grains se situant dans le prolongement de fissures secondaires, puisque l'émergence de celles-ci (ou leur départ) se fait sur des plans très inclinés par rapport au plan de rupture macroscopique. La figure 67 illustre cette situation.

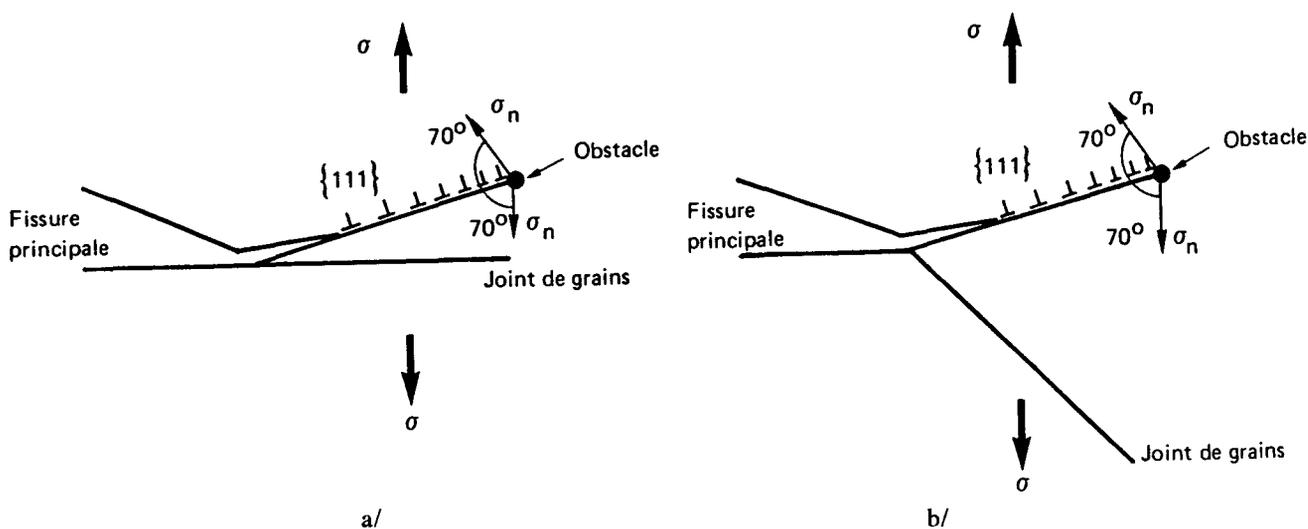


Figure 66 - Description schématique de l'état des contraintes à l'empilement

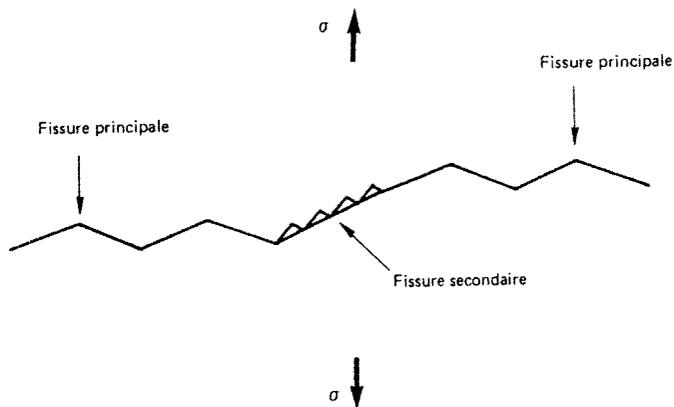


Figure 67 - Schématisation du lien entre fissuration secondaire et fissuration pseudo-intergranulaire

Cependant, si une inclinaison des joints de grains favorise la rupture pseudo-intergranulaire, elle n'est pas pour autant indispensable puisque ce mode de fissuration a également été observé sur des joints de grains appartenant au plan de rupture macroscopique (figure 68).

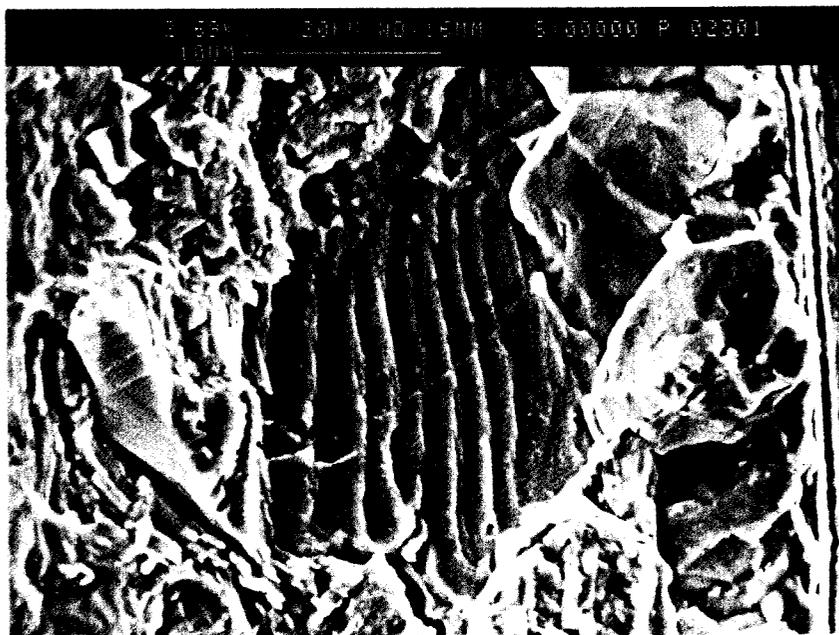
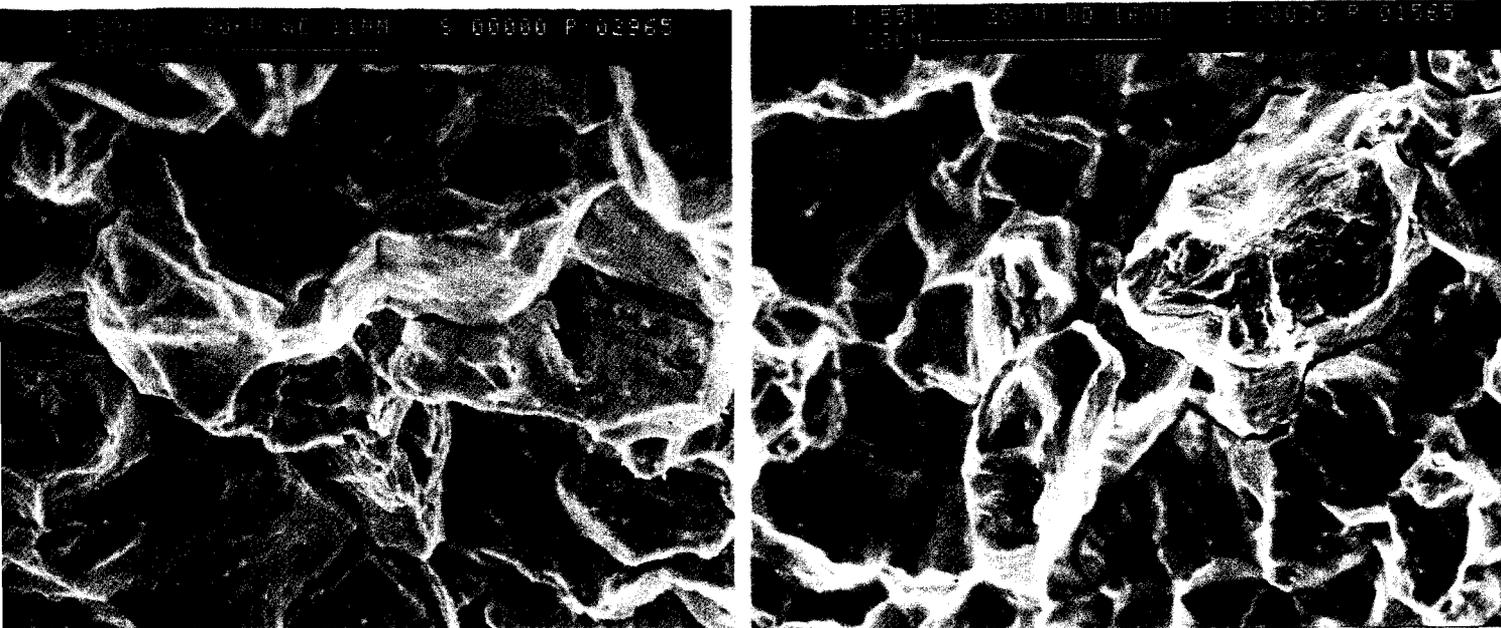


Figure 68 - Fissuration pseudo-intergranulaire sur un joint de grains appartenant au plan de rupture macroscopique ; Alliage 600 traité 16 h à 700°C ; traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C

On comprend d'autre part plus aisément pourquoi les cas de ruptures pseudo-intergranulaires sont observés plus souvent sur des éprouvettes sollicitées en traction uniaxiale (charge imposée ou traction lente) que sur des selles de cheval : en effet, sur ces dernières, le système de contraintes est si complexe qu'il se trouve toujours un joint de grains favorablement orienté.

#### IV-6-Faciès de rupture obtenus en fissuration sous hydrogène cathodique

Des observations en microscopie électronique à balayage ont confirmé le caractère purement intergranulaire de la fissuration sous chargement cathodique, malgré un amorçage mixte inter et transgranulaire. Elles ont également permis de mettre en évidence la similitude des faciès de rupture en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique (figure 69).



a/ Chargement cathodique ;  $-40 \text{ A/cm}^2$  ;  
168 h

b/ Corrosion sous contrainte en milieu primaire  
hydrogéné ; charge imposée 570 MPa

Figure 69 - Comparaison des faciès de rupture obtenus en chargement cathodique et en corrosion sous contrainte

Un examen plus détaillé des surfaces de rupture permet d'observer des micro-facettes de clivage analogues à celles observées en corrosion sous contrainte (figure 70). Elles se situent également au voisinage du joint de grains et sont aussi espacées de  $0,5$  à  $1 \mu\text{m}$ , comme dans le cas de la corrosion sous contrainte.

Cette grande ressemblance de faciès conduit à penser que l'hydrogène absorbé dans le matériau peut effectivement jouer un rôle dans le phénomène de corrosion sous contrainte. Les résultats présentés au chapitre précédent ont montré que dans des conditions de corrosion sous contrainte, l'hydrogène seul ne pouvait pas suffire à induire une fissuration, car il ne peut entrer dans le matériau en l'absence d'une dissolution (ou d'une oxydation) préalable. Par contre, dans des conditions de chargement cathodique qui permettent de faire pénétrer des quantités très importantes d'hydrogène dans le matériau, l'hydrogène absorbé peut provoquer une fissuration qui semble être de même nature que celle occasionnée en corrosion sous contrainte.

Cette similitude constatée entre les faciès de rupture en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique (et notamment la présence de micro-facettes de clivage au voisinage des joints de grains) peut bien s'expliquer dans le cadre du modèle de MAGNIN [53-54] qui attribue un rôle important à l'hydrogène sur la fissuration, après amorçage par dissolution/oxydation. Ce point sera repris dans la discussion finale.

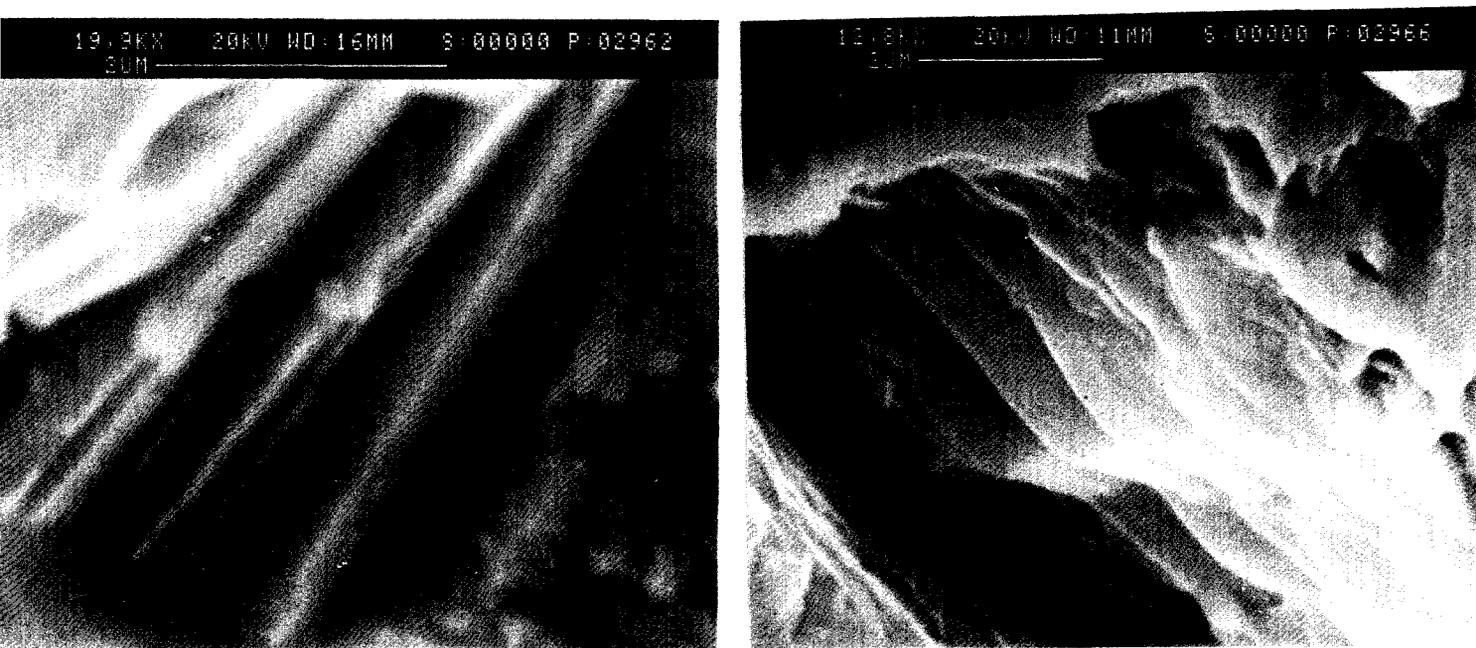


Figure 70 - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage des joints de grains ; chargement cathodique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N ; - 40 A/cm<sup>2</sup> ; 168 h

## CHAPITRE 5 : DISCUSSION

A la fin du chapitre 1, on a présenté une synthèse des résultats expérimentaux obtenus à ce jour sur l'Alliage 600 en milieu primaire, en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes de corrosion sous contrainte au système Alliage 600 / milieu primaire. On a montré que l'influence observée de certains paramètres pouvait s'interpréter dans le cadre de plusieurs mécanismes à la fois :

-- le rôle de l'hydrogène peut s'expliquer par une théorie classique de décohésion, mais en outre l'hydrogène en solution influe sur le potentiel et donc la dissolution/oxydation, et l'hydrogène ad/absorbé favorise la plasticité ;

-- la composition chimique du matériau (carbone, chrome), globale ou locale (en relation avec la microstructure), influe à la fois sur la dissolution et la plasticité.

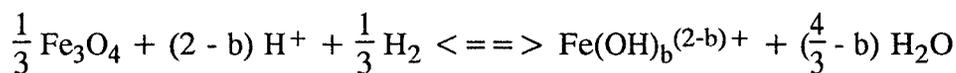
Dans ce chapitre, on ne reprendra pas les résultats antérieurs qui ont été largement développés dans la bibliographie. On tentera de comprendre comment les résultats nouveaux qui ont été présentés dans cette étude peuvent contribuer à mieux appréhender les mécanismes de base mis en jeu dans le phénomène de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire.

### V-1-Mécanismes de type dissolution

Plusieurs résultats présentés auparavant semblent aller à l'encontre d'un modèle de dissolution.

a/ La sévérité des essais augmente lorsque la pression d'hydrogène croît de 0 à 4 bar, alors qu'une augmentation de la pression d'hydrogène conduit à une diminution du potentiel d'équilibre et donc de la vitesse de corrosion.

Cette contradiction pourrait être contournée si l'on fait l'hypothèse que la vitesse de dissolution (et donc de fissuration) est contrôlée par des phénomènes de transfert de masse dépendant des solubilités des éléments [110]. C'est par exemple le cas de la corrosion-érosion, dans laquelle le fer, bien plus soluble que le nickel et le chrome, est dissous préférentiellement selon la réaction de SCHIKORR :



avec  $b = 0, 1, 2, 3, 4$

Ce mécanisme permettrait d'expliquer l'augmentation de la vitesse de fissuration entre 0 et 4 bar, puisque d'après la réaction de SCHIKORR la solubilité du fer augmente avec la pression d'hydrogène selon un rapport  $(p\text{H}_2)^{1/3}$ . Les résultats du tableau XIV montrent qu'entre 0 et 4 bar, la proportionnalité entre la vitesse de fissuration et la solubilité du fer n'est pas parfaite, et que cette relation n'est plus du tout vérifiée entre 4 et 20 bar, puisque la vitesse de fissuration diminue alors que la solubilité du fer augmente. Un tel mécanisme n'apparaît donc pas compatible avec la totalité des résultats obtenus.

Tableau XIV - Evolution de la solubilité du fer et de la vitesse de fissuration de l'Alliage 600 en milieu primaire (1000 ppm B, 2 ppm Li) à 360°C en fonction de la surpression d'hydrogène (valeurs calculées par le code POTHY).

Pression d'hydrogène $P_{H_2}$ (bar) à 125°C	0 (0,05)	1	4	20
Solubilité du fer à 360°C (ppm)	3,0	7,9	12,5	21,3
Vitesse de fissuration ( $\mu\text{m/h}$ )	0,14*	0,25*	0,37* 3**	0,10*

\* vitesse dans le stade lent

\*\* vitesse dans le stade rapide

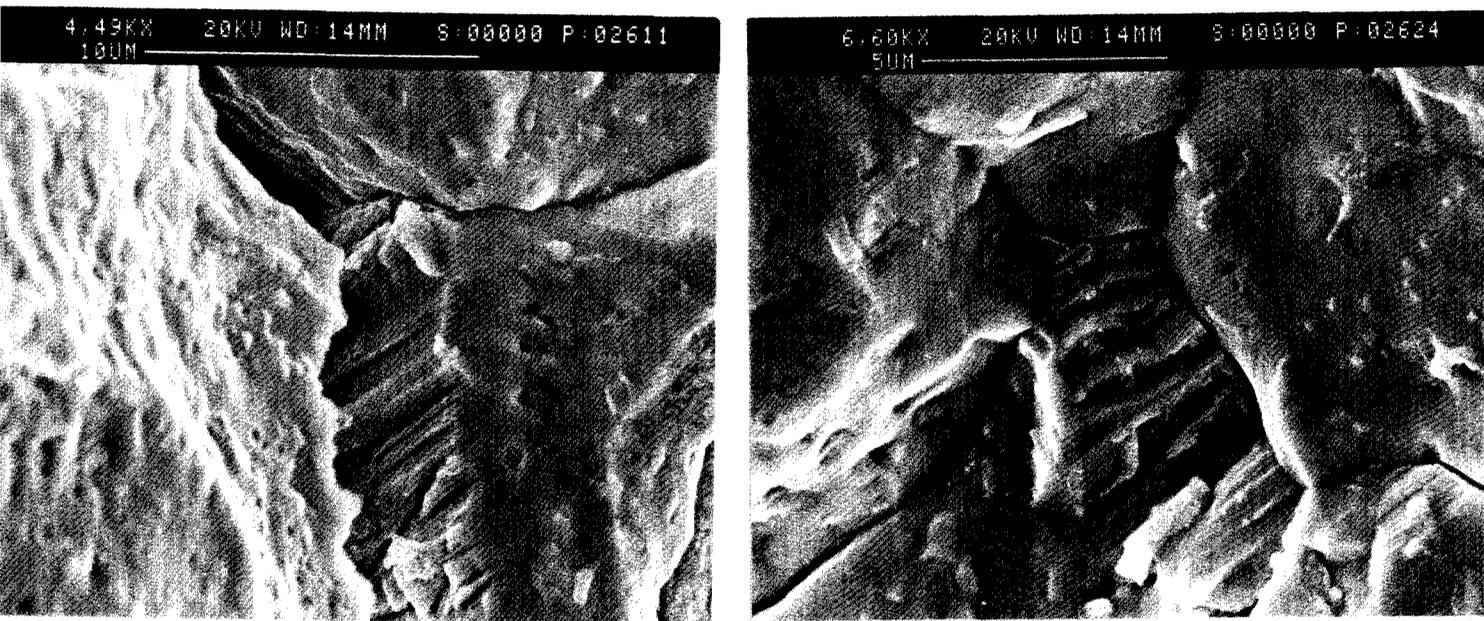
D'une manière générale, il convient de s'interroger sur la validité d'un modèle de dissolution dans un milieu où les solubilités sont si faibles. S'il y a dissolution, elle doit s'accompagner aussitôt d'une précipitation des espèces dissoutes sous forme d'hydroxydes. D'une manière générale, il conviendrait d'employer le terme oxydation plutôt que dissolution.

Une autre explication du rôle de l'hydrogène dans le cadre d'un modèle de dissolution consisterait en un affaiblissement du film protecteur, ce qui favoriserait la dissolution du métal (et éventuellement une entrée d'hydrogène dans le matériau et un rôle accélérateur de l'hydrogène absorbé). Aux fortes surpressions d'hydrogène, tout le film de NiO serait dissous et le nickel métallique, dans un domaine de potentiel où il est stable, cesserait de se dissoudre, ce qui arrêterait le processus de corrosion sous contrainte [5]. Une telle explication est séduisante, bien que l'on n'ait pas observé d'inhibition de la fissuration aux fortes surpressions d'hydrogène, mais seulement son ralentissement. On pourrait en effet penser qu'une surpression de 20 bar n'était pas suffisante pour stopper complètement la fissuration, et qu'une surpression plus importante aurait conduit à un arrêt complet de celle-ci. Toutefois ce mécanisme est doublement contredit par l'absence d'effet néfaste de paramètres favorisant la dissolution (déchromisation intergranulaire par exemple) d'une part, et par la présence d'une grande quantité d'hydrogène dans l'éprouvette tractionnée sous 20 bar d' $H_2$  d'autre part, ce qui infirme un ralentissement du processus de dissolution (qui produit l'hydrogène et donc son entrée dans le matériau).

b/ La déchromisation aux joints de grains ne présente aucun effet néfaste sur la fissuration intergranulaire, bien qu'il en résulte une dissolution (oxydation) très importante des surfaces fissurées. Une plus grande dissolution n'entraînant pas une plus grande vitesse de propagation, il semble exclu que la fissure se propage uniquement par dissolution. Il convient de remarquer que l'amplitude de la dissolution observée sur les faciès de rupture de selles de cheval en Alliage 600 sensibilisé diminue du début à la fin de la fissuration, les joints de grains devenant progressivement lisses. Il semblerait donc que la dissolution/oxydation visible sur ces éprouvettes ne soit pas le moteur de la fissuration ; on peut penser que le début de la fissuration a été relativement lent, ce qui a permis aux joints de grains déchromés de s'oxyder, et qu'une accélération ultérieure de la fissuration n'a plus

laissé le temps aux phénomènes de dissolution/oxydation de se produire. Pour s'assurer de la validité de cette explication, il serait nécessaire de disposer d'une description précise de la fissuration sur selles de cheval, comme il en existe pour la traction lente [63-64], ce qui n'est malheureusement pas le cas.

D'autre part, des traces de micro-clivage sont visibles sur les faciès de rupture d'éprouvettes en Alliage 600 sensibilisé (figure 71), ce qui est la signature d'un mécanisme discontinu, comme pour l'état mill-annealed. Le mécanisme mis en jeu serait donc le même sur le matériau sensibilisé et sur le matériau mill-annealed, la dissolution/oxydation observée sur la matériau sensibilisé ne pouvant constituer à elle seule le processus par lequel la fissure se propage.



**Figure 71** - Observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage sur une selle de cheval en Alliage 600 sensibilisé testée pendant 2000 h en milieu primaire hydrogéné (4 bar à 125°C) à 360°C

c/ D'une manière générale, un mécanisme dans lequel la croissance des fissures n'implique qu'un processus de dissolution aurait des difficultés à rendre compte des faciès de rupture observés :

-- l'absence de traces de dissolution sur les surfaces de rupture (à l'exception du matériau sensibilisé dont on vient d'évoquer le cas), ne semble pas compatible avec un tel mécanisme, à moins de faire l'hypothèse d'une dissolution sur l'épaisseur d'une couche mono-atomique ;

-- un mécanisme de dissolution seule aurait surtout du mal à expliquer les cas de ruptures pseudo-intergranulaires et transgranulaires. En effet, un tel mécanisme prévoit une propagation des fissures par dissolution au niveau des joints de grains, mais ne semble pas en mesure de rendre compte des cas de ruptures cristallographiques qui ont été observés.

d/ Une saturation du milieu en oxydes de fer, chrome et nickel n'inhibe pas la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600. Il semble donc exclu que des fissures de corrosion sous contrainte se propagent uniquement par dissolution dans un milieu où la dissolution est théoriquement impossible. Cet argument doit cependant être nuancé, car on ne peut pas exclure :

- une chimie locale de fond de fissure différente ;
- un phénomène de diffusion des espèces dissoutes sous gradient thermique et de précipitation sur les parois de l'autoclave.

Cependant, bien que la dissolution ne semble pas être le processus par lequel croît la fissure, plusieurs des résultats obtenus ont mis en évidence le rôle de la dissolution/oxydation sur l'amorçage de la fissuration :

-- la différence de nature de l'amorçage entre la fissuration sous hydrogène cathodique (amorçage mixte inter et transgranulaire) et la fissuration par corrosion sous contrainte (amorçage purement intergranulaire) montre que le rôle de l'hydrogène sur la réduction du temps d'amorçage n'est qu'indirect : on peut penser que l'hydrogène en solution contribue à déstabiliser la couche d'oxyde et à favoriser sa dissolution (ou son oxydation), ce qui permet à une fissure de s'amorcer.

-- les analyses d'hydrogène dans les éprouvettes après essai de corrosion sous contrainte n'ont pas révélé la présence d'hydrogène dans les éprouvettes où aucune fissure ne s'était amorcée ; ceci semble prouver que l'hydrogène ne peut entrer dans le matériau et assister la fissuration que si une amorce de fissure s'est formée préalablement (par dissolution/oxydation).

-- l'absence de fissuration en milieu oxygéné a pu être reliée à la présence d'une couche d'oxydes fortement enrichie en chrome, qui a empêché l'amorçage des fissures. Ce résultat semble confirmer qu'en corrosion sous contrainte, la dissolution (ou l'oxydation) joue un rôle important dans l'amorçage.

En conclusion de ce paragraphe, on peut dire que la dissolution ne semble pas être suffisante pour rendre compte de la propagation des fissures de corrosion sous contrainte. En revanche, le rôle de la dissolution/oxydation sur l'amorçage de la fissuration semble prépondérant.

## V-2-Mécanismes de type hydrogène

On a montré dans le paragraphe précédent que l'on pouvait tenter de relier à un modèle de dissolution l'influence de l'hydrogène dans la solution sur la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, mais qu'aucun mécanisme de dissolution ne pouvait rendre compte à la fois de l'accélération de la fissuration entre 0 et 4 bar, et de son ralentissement entre 4 et 20 bar. Examinons maintenant si un modèle de type hydrogène peut expliquer cet effet complexe de l'hydrogène.

Si l'on interprétait l'augmentation de sévérité des essais entre 0 et 4 bar d'hydrogène en termes d'un mécanisme classique de décohésion par absorption d'hydrogène, cela impliquerait que la fissuration serait directement reliée à l'entrée d'hydrogène dans le matériau. L'augmentation de la vitesse de fissuration entre 0 et 4 bar d'hydrogène devrait alors s'accompagner d'une augmentation de la quantité d'hydrogène pénétrant dans le matériau avec la pression d'hydrogène, ce qui n'est pas le cas. De plus, la décroissance de sévérité de l'essai entre 4 et 20 bar d'hydrogène pourrait être due au fait que l'hydrogène aux fortes surpressions diminue la vitesse de corrosion et donc l'entrée d'hydrogène dans le matériau ; cependant cette hypothèse est démentie par les analyses effectuées qui montrent que l'éprouvette qui contient le plus d'hydrogène est justement celle qui a été testée sous 20 bar d'hydrogène. Il semble donc qu'un mécanisme classique de type fragilisation par absorption d'hydrogène ne soit pas en mesure de rendre compte facilement de la fissuration par corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire.

De plus, l'entrée d'hydrogène dans le matériau semble subordonnée à la formation préalable de fissures (ou au moins d'amorces de fissures) : en effet, les dosages d'hydrogène effectués sur les éprouvettes après essais de corrosion sous contrainte ont montré que l'hydrogène ne pénétrait pas dans le matériau en l'absence de fissuration. Donc, même si l'hydrogène absorbé peut assister la fissuration, il n'intervient que dans un second temps.

Les essais de chargement cathodique effectués ont montré qu'un tel rôle de l'hydrogène était possible, puisqu'une fissuration peut se produire en l'absence dissolution/oxydation si l'on fait pénétrer dans le matériau de grandes quantités d'hydrogène. Il convient certes d'être prudent en comparant des résultats obtenus à 25°C à un phénomène se produisant à 360°C ; cependant, la similitude constatée entre les faciès de rupture en fissuration sous hydrogène cathodique et en corrosion sous contrainte laisse supposer que l'hydrogène absorbé joue un rôle dans le processus de corrosion sous contrainte. Par contre, l'absence de corrélation entre l'importance de la fissuration et la quantité d'hydrogène absorbé semble montrer qu'un mécanisme classique de décohésion par accumulation d'hydrogène ne suffit pas à rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire.

D'autre part, le rôle de l'hydrogène est manifeste dans la réduction du temps d'amorçage. Mais cet effet est probablement indirect, puisque l'amorçage de la fissuration est toujours intergranulaire en corrosion sous contrainte, et mixte inter et transgranulaire en chargement cathodique. Ce rôle de l'hydrogène sur l'amorçage est donc probablement à relier à la stabilité de la couche d'oxydes : la frontière entre Ni et NiO dans un diagramme potentiel-pH étant très proche de la droite de réduction de l'eau, on peut imaginer qu'un ajout d'hydrogène favorisera la réduction du film de NiO. Aucune preuve n'a cependant pu être

apportée en faveur de cette explication, puisque les analyses effectuées en Spectrométrie à Décharge Luminescente n'ont pas permis de mettre en évidence une éventuelle différence entre les couches d'oxydes formées en milieu hydrogéné et celles formées en milieu non hydrogéné (annexe 4).

Il apparaît donc qu'il convient de séparer les rôles de l'hydrogène en solution et de l'hydrogène ad/absorbé : le premier semble favoriser de manière indirecte (via la dissolution/oxydation) l'amorçage, alors que le second assiste directement la fissuration. Cette influence de l'hydrogène apparaît complexe et dépasse le cadre d'un mécanisme hydrogène classique de type décohesion.

### **V-3-Modèles impliquant une interaction entre le milieu et la plasticité**

L'existence d'une interaction entre le milieu corrosif et la plasticité a été mise en évidence par des essais de fluage [63-64] qui montrent une augmentation de la vitesse de fluage des Alliages 600 et 690 dans le milieu primaire d'un facteur 2 par rapport à l'air.

Les mécanismes d'endommagement par fluage reposent sur l'observation d'une rupture similaire en fluage dans l'air et en corrosion sous contrainte : WAS a en effet constaté que la rupture par fluage était partiellement intergranulaire (comme la rupture par corrosion sous contrainte), et il a attribué l'influence du milieu corrosif sur l'endommagement de l'Alliage 600 à un rôle accélérateur sur le fluage [56-57]. D'après ce modèle, le milieu primaire ne fait qu'accentuer un phénomène contrôlé par le fluage, qui se produit déjà en son absence.

Or dans cette étude, on a observé que la présence de zones intergranulaires sur le faciès de rupture des éprouvettes est associée à la fissuration par corrosion sous contrainte : en effet, l'éprouvette tractionnée en milieu primaire oxygéné qui ne présente aucune amorce de fissure (cf § III-3) exhibe un faciès de rupture totalement ductile (figure 72). Or à la même vitesse de déformation imposée, les éprouvettes sollicitées en milieu hydrogéné présentent toujours des zones intergranulaires sur le faciès de rupture. Au vu des examens fractographiques effectués, on ne considèrera donc pas dans ce paragraphe le fluage comme mécanisme contrôlant à lui seul la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire. On n'exclut toutefois pas que le fluage (au moins local) puisse contribuer à ce phénomène et on en discutera ultérieurement.

Examinons maintenant les modèles d'interaction corrosion/plasticité qui ont été décrits au paragraphe I-I-4. La plupart de ces modèles concernent la fissuration transgranulaire, alors que l'ensemble des essais effectués dans cette étude ont conduit à une fissuration intergranulaire. On ne considèrera donc que le mécanisme de MAGNIN [53-54] qui est le seul de cette famille à avoir été appliqué au cas de la fissuration intergranulaire.

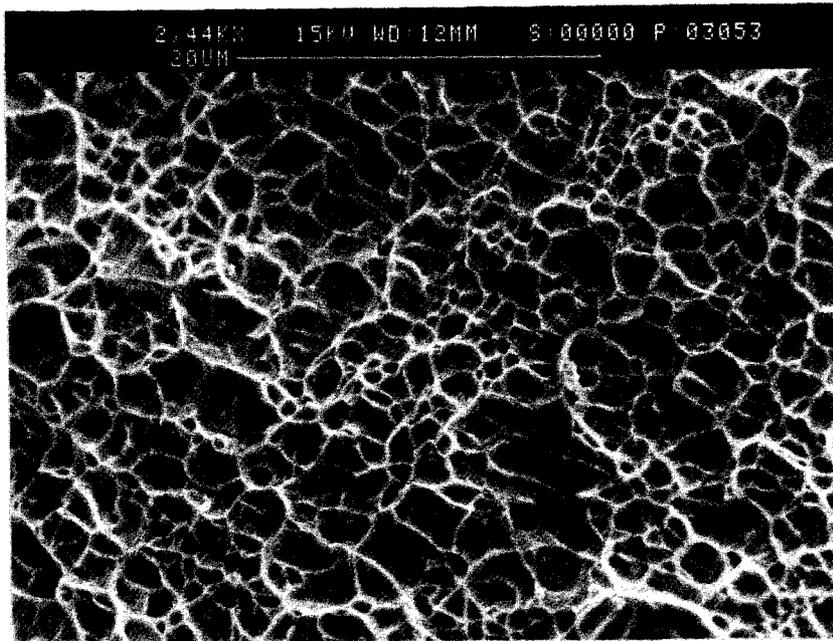


Figure 72 - Faciès de rupture totalement ductile observé sur une éprouvette de traction lente ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) sollicitée en milieu primaire oxygéné (4 bar à  $125^\circ\text{C}$ )

Le principal argument en faveur de ce modèle est l'observation en microscopie électronique à balayage de micro-facettes de clivage au voisinage de joints de grains. En effet, ce type de rupture pseudo-intergranulaire avait été prévu par le modèle en question avant d'avoir été constaté expérimentalement. La présence de ces micro-facettes sur les faciès de rupture met en évidence que :

- le phénomène de corrosion sous contrainte résulte d'une activation de la plasticité sur les plans cristallographiques des micro-facettes ;
- la rupture se fait de manière discontinue.

On a vu précédemment (§ V-1) qu'un modèle de dissolution n'était pas en mesure de rendre compte de tels faciès de rupture. Un mécanisme classique de décohésion par accumulation d'hydrogène ne l'est pas non plus : en effet, la diffusion sous contrainte de l'hydrogène intervenant plus favorablement aux joints, il devrait en résulter une rupture purement intergranulaire. De plus, l'observation en chargement cathodique des mêmes micro-facettes qu'en corrosion sous contrainte (cf § IV-6), montre que le rôle de l'hydrogène, lorsqu'il peut pénétrer dans le matériau, consiste d'abord à activer la plasticité avant d'agir intrinsèquement en tant qu'élément fragilisant. Un tel effet de l'hydrogène est parfaitement pris en compte par le modèle de MAGNIN.

De plus, l'observation (bien que très locale et extrêmement rare) de fissuration transgranulaire est également compatible avec ce modèle : en effet, celui-ci suggère que la première étape, après la nécessaire dissolution/oxydation, est l'empilement de dislocations contre des obstacles sur des plans de glissement, dans le cas de la fissuration intergranulaire comme dans le cas de la fissuration transgranulaire ; on saisit donc mal pourquoi il en résulterait systématiquement pour l'Alliage 600 en milieu primaire une rupture intergranulaire et jamais transgranulaire. Le fait que des zones transgranulaires aient été observées, bien qu'exceptionnellement, sur des éprouvettes en Alliage 600 soumises à des essais de corrosion sous contrainte, constitue donc un bon argument en faveur de ce mécanisme.

D'une manière plus générale, les observations microfractographiques montrent qu'un modèle susceptible de rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire doit être en mesure de prévoir une rupture soit purement intergranulaire, soit pseudo-intergranulaire, soit transgranulaire.

L'effet bénéfique d'une précipitation intergranulaire de carbures de chrome constitue un bon argument en faveur de ce mécanisme : en effet, une nette augmentation de la résistance à la corrosion sous contrainte du fait de la présence de précipités aux joints de grains qui relaxent les contraintes peut bien mieux s'expliquer dans le cadre du modèle de MAGNIN que dans le cadre d'un mécanisme de dissolution par exemple, puisque dans ce dernier cas c'est la vitesse de déformation en pointe de fissure qui pilote la propagation et non l'état des contraintes au voisinage du joint de grains. De même, l'absence d'effet néfaste de la déchromisation peut se comprendre facilement vis-à-vis de ce mécanisme si l'on tient compte du fait que la déchromisation se traduit par une forte augmentation de l'énergie de défaut d'empilement [111-112] et donc par une plus grande propension à la relaxation des contraintes par glissement dévié (figure 73). Il serait donc plus facile sur un matériau sensibilisé de relaxer les contraintes à l'empilement autrement que par clivage, ce qui réduirait sa susceptibilité à la fissuration sous contrainte. Bien qu'il convienne de nuancer ce raisonnement à cause du confinement du glissement résultant de la triaxialité des contraintes en pointe de fissure, il est intéressant de constater qu'une telle approche est compatible avec le modèle de MAGNIN.

On peut remarquer par ailleurs que l'absence d'effet néfaste de la déchromisation est difficilement explicable dans le cadre d'un mécanisme de fluage. En effet, on a vu précédemment (§ I-2-2-3-c) que le chrome constituait un obstacle au fluage ; si le fluage intergranulaire contrôlait la corrosion sous contrainte, le matériau déchromé aux joints de grains (traité 1 h à 700°C) devrait être plus sensible à ce phénomène que le matériau rechromé (traité 16 h à 700°C), ce qui n'est pas le cas.

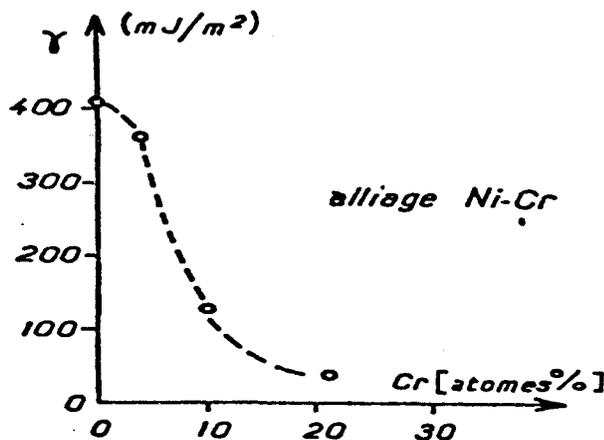


Figure 73 - Influence de la teneur en chrome sur l'énergie de défaut d'empilement dans les alliages binaires Ni-Cr [111-112]

Ce mécanisme permet de prendre en compte un effet de l'hydrogène tout en assumant le fait qu'il n'existe aucune corrélation entre la quantité d'hydrogène absorbé et la sévérité de l'essai : dans ce modèle, l'hydrogène ne joue qu'à une distance de l'ordre du micron par rapport à la pointe de fissure, alors que la teneur globale en hydrogène tient compte à la fois de l'hydrogène transporté par les dislocations s'empilant sur les obstacles en pointe de fissure et de l'hydrogène diffusant le long des joints de grains à coeur du matériau.

De plus, le modèle n'attribue un éventuel effet de l'hydrogène qu'après amorçage de la fissuration par dissolution (ou oxydation) : l'hydrogène absorbé ne fait qu'assister la fissuration, il n'en est pas le seul moteur. Ceci est confirmé par les dosages d'hydrogène qui montrent que les éprouvettes non fissurées ne contiennent pas plus d'hydrogène que le matériau avant essai. Le concept de défaut critique mis en évidence par MAGNIN sur d'autres systèmes [109] semble apparaître également pour l'Alliage 600 en milieu primaire.

Toutefois ce modèle ne peut pas plus que les modèles classiques rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus relatifs à l'effet des paramètres physico-chimiques. Comme c'est un modèle de propagation, il n'a bien entendu pas vocation à rendre compte des faits concernant l'amorçage. De plus, ce mécanisme de fissuration discontinue n'est pas en mesure à l'heure actuelle de prédire une cinétique de fissuration ; il combine les effets de la dissolution et de l'hydrogène mais ne prévoit pas d'étape limitante qui pourrait être reliée à l'un de ces paramètres. Plusieurs possibilités sont à envisager.

a/ Si l'étape limitante était la dissolution, on comprendrait mal pourquoi les paramètres favorisant la dissolution n'augmentent pas la vitesse de fissuration.

b/ Si l'étape limitante était l'empilement d'un nombre suffisant de dislocations pour atteindre le  $K_{IC}$  à l'obstacle (après la nécessaire dissolution/oxydation), on pourrait expliquer pourquoi les paramètres favorisant la dissolution n'augmentent pas la vitesse de fissuration, puisque la dissolution (l'oxydation), bien qu'elle constitue la première et indispensable étape du mécanisme de MAGNIN, ne constitue pas le processus direct par lequel la fissure se propage. Cependant, ce mécanisme aurait des difficultés à intégrer le fait que la vitesse de fissuration est constante jusqu'à ce que la fissure ait atteint une longueur critique [63-64] : en effet, le  $K$  à l'obstacle étant proportionnel à la contrainte appliquée et à la racine carrée de la longueur de fissure, la vitesse de fissuration devrait augmenter au cours d'un essai de traction lente, ce qui n'est pas le cas.

Ce mécanisme rend donc compte des faciès de rupture pseudo-intergranulaires observés en microscopie électronique à balayage, que les autres mécanismes sont incapables de prévoir. Il est en accord avec un certain nombre de faits expérimentaux (rôle des précipités, influence de l'écroutissage) et permet de contourner certaines contradictions apparues entre les modèles classiques et les résultats obtenus (notamment vis-à-vis du rôle de l'hydrogène). Son principal point faible reste qu'il n'est pas en mesure à l'heure actuelle de prédire une cinétique de fissuration en relation avec les différents paramètres physico-chimiques ou mécaniques. Ce mécanisme a également du mal à prendre en compte les faibles vitesses de fissuration trouvées lors de certains essais de traction lente : compte tenu du fait que la plus grande partie de la fissuration est purement intergranulaire et que ces joints de grains n'exhibent aucune marque d'arrêt, il faudrait alors considérer que :

-- la fissure a progressé par incréments de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$ , comme dans le cas de la fissuration pseudo-intergranulaire, sans laisser de traces de son avancée périodique sur le faciès de rupture, ce qui n'est pas aisé à envisager ;

-- ou bien la fissure a progressé par incréments de  $10 \mu\text{m}$  environ (taille de grain), ce qui correspondrait, pour une vitesse de  $0,1 \mu\text{m/h}$ , à un événement de clivage toutes les  $100 \text{ h}$ , ce qui ne semble pas réaliste lors d'un essai de traction lente où le fond de fissure est continûment déformé.

L'application du modèle de MAGNIN au cas de l'Alliage 600 en milieu primaire pose donc une difficulté, que l'on pourrait résoudre s'il était possible de détecter une signature acoustique en température des événements de clivage.

Une autre difficulté du modèle de MAGNIN réside dans le fait qu'il ne quantifie pas l'effet du milieu sur le mouvement des dislocations : en effet, pour que le mécanisme envisagé puisse s'accorder aux vitesses de fissuration obtenues, il faut que celles-ci soient inférieures à la vitesse des dislocations. Cette dernière est donnée par la relation :

$$\dot{\varepsilon} = \rho b V$$

où  $\varepsilon$  désigne la vitesse de déformation,  $\rho$  la densité de dislocations mobiles,  $b$  le vecteur de Burgers des dislocations et  $V$  leur vitesse.

-- En considérant que  $b = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  et  $\rho = 10^{10}$  à  $10^{12} \text{ m}^{-2}$  (on prendra une valeur moyenne de  $10^{11} \text{ m}^{-2}$ ), on arrive aux valeurs de vitesses suivantes pour les dislocations lors d'essais de traction lente :

\* pour  $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  on obtient  $V = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ , soit  $7 \mu\text{m/h}$ .

\* pour  $\dot{\varepsilon} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $V = 9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ , soit  $35 \mu\text{m/h}$ .

On constate que les vitesses des dislocations sont toujours supérieures aux vitesses de fissuration obtenues lors d'essais de traction lente ( $< 0,4 \mu\text{m/h}$  pour le stade lent et  $< 4 \mu\text{m/h}$  pour le stade rapide). Le mécanisme de MAGNIN semble donc pouvoir être en accord avec les vitesses de fissuration obtenues en traction lente.

On remarque d'autre part que même lors d'essais de traction lente conduits à une vitesse de déformation relativement élevée ( $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ), le transport de l'hydrogène par les dislocations, qui joue un rôle important dans le modèle de MAGNIN, est toujours possible. En effet, l'hydrogène peut se déplacer avec les dislocations si celles-ci ont une vitesse inférieure à une vitesse critique  $V_c$  [113] :

$$V_c = \frac{D}{kT} \frac{E_d}{30 b}$$

où  $D$  désigne le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le métal à la température  $T$ ,  $E_d$  l'énergie d'interaction entre l'hydrogène et les dislocations et  $b$  le vecteur de Burgers des dislocations.

Cette valeur  $V_c$  correspond à une vitesse de déformation critique :

$$\dot{\varepsilon}_c = \rho_{\text{mobile}} b V_c$$

où  $\rho_{\text{mobile}}$  désigne la densité de dislocations mobiles. Si l'on considère les valeurs caractéristiques d'un alliage de nickel à  $360^\circ\text{C}$ ,  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  (cf § I-2-2-1-a),  $E_d = 0,3 \text{ eV} = 4,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  [113],  $b = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  et  $\rho = 10^{11} \text{ m}^{-2}$ , on trouve une vitesse de déformation critique  $\varepsilon_c$  :

$$\dot{\epsilon}_c = 0,18 \text{ s}^{-1}$$

Cette vitesse étant très supérieure aux vitesses de déformation imposées lors des essais de traction lente, on en conclut que le transport de l'hydrogène par les dislocations est théoriquement toujours possible lors des essais de traction lente.

-- Par contre, si l'on considère les essais à charge imposée ou les essais sur selles de cheval, pour lesquelles la vitesse de déformation n'excède pas  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , on obtient une valeur de la vitesse des dislocations de  $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ m/s}$ , soit  $0,014 \mu\text{m/h}$ , ce qui est très inférieur aux vitesses de propagation des fissures lors de ces essais (selles de cheval notamment). Cette difficulté peut toutefois être contournée, si l'on fait l'hypothèse que les vitesses de fluage sont localement plus élevées. Il n'est malheureusement pas possible d'accéder à ces vitesses locales de fluage.

On constate donc qu'il serait utile que le modèle de MAGNIN puisse quantifier l'effet de la corrosion, qui active le mouvement des dislocations, sur la vitesse de celles-ci, comme il l'a fait pour l'influence de la fissure principale sur le  $K_{IC}$  à l'empilement.

En conclusion sur ce modèle, on peut dire que, bien qu'il mérite d'être amélioré notamment quant à son aspect quantitatif et prédictif, il demeure le seul mécanisme capable de rendre compte des faciès de rupture pseudo-intergranulaires et de lever les contradictions qui sont apparues entre les modèles classiques de type hydrogène ou dissolution, et les résultats expérimentaux. La prochaine étape de son étude devra consister à déterminer si les micro-facettes de clivage observées sur les faciès de rupture possèdent l'orientation cristallographique prédite par le modèle.

#### **V-4-Résumé**

Après avoir discuté de l'incidence des résultats obtenus dans cette étude sur l'implication possible des divers mécanismes dans la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, on va dans ce paragraphe effectuer une synthèse des arguments et contre-arguments pour chaque mécanisme. On dissociera bien les rôles des différents paramètres sur l'amorçage et la propagation des fissures, et on tentera de montrer dans quelle mesure chaque mécanisme peut rendre compte de la totalité ou d'une partie du phénomène de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire. Cette discussion finale est reportée dans le tableau XV. Il apparaît que la dissolution et l'hydrogène interviennent dans le phénomène de corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire, mais que chacun d'eux est insuffisant séparément. Par contre, un mécanisme d'interaction corrosion/plasticité, prenant en compte les effets de la dissolution/oxydation et de l'hydrogène, et capable en outre de prévoir une rupture trans, inter ou pseudo-

intergranulaire semble pouvoir s'appliquer au système considéré, à condition que son aspect prédictif et quantitatif soit amélioré.

**Tableau XV** - Résultats expérimentaux obtenus dans cette étude en relation avec leur incidence sur l'applicabilité des différents mécanismes.

Mécanismes	POUR	CONTRE
Dissolution/oxydation	<p>-- En CSC, pas d'entrée (et donc d'action) de l'hydrogène dans le matériau sans amorçage préalable</p> <p>-- En milieu O<sub>2</sub>, le film enrichi en Cr empêche l'amorçage</p> <p>-- L'effet de l'hydrogène sur l'amorçage semble indirect (via dissolution/oxydation)</p> <p>==&gt; rôle de la dissolution/oxydation sur l'amorçage</p>	<p>-- Pas d'effet néfaste de la déchromisation aux joints de grains</p> <p>-- Pas d'effet inhibiteur d'une saturation du milieu en oxydes de Ni, Cr, Fe (modèles de dissolution uniquement)</p> <p>-- Possibilité de fissuration sous hydrogène cathodique (sans dissolution/oxydation)</p> <p>==&gt; la dissolution/oxydation ne semble pas gouverner la propagation</p>
Hydrogène	<p>-- Possibilité de fissuration sous hydrogène cathodique ;</p> <p>-- Similitude des faciès de rupture en fissuration sous hydrogène cathodique et en corrosion sous contrainte.</p> <p>==&gt; rôle important de l'hydrogène absorbé sur la propagation.</p>	<p>-- Le rôle de l'hydrogène sur l'amorçage n'est qu'indirect ;</p> <p>-- Pas de corrélation entre corrosion sous contrainte et :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* hydrogène en solution ;</li> <li>* hydrogène dans le matériau ;</li> </ul> <p>-- Pas d'entrée d'hydrogène dans le matériau sans amorçage préalable.</p> <p>==&gt; en CSC en milieu primaire, l'hydrogène seul ne suffit pas.</p>
Interaction corrosion/plasticité (MAGNIN)	<p>-- Mise en évidence d'une fissuration pseudo-intergranulaire (et parfois transgranulaire) ;</p> <p>-- Importance de la création d'un défaut critique ;</p> <p>-- Rôles de la dissolution/oxydation et de l'hydrogène, qui seuls ne sont pas suffisants.</p> <p>==&gt; preuves qualitatives de l'implication du modèle.</p>	<p>L'absence de caractère prédictif et quantitatif du modèle empêche de pouvoir rendre compte de l'effet des divers paramètres sur la fissuration.</p> <p>==&gt; absence de preuves quantitatives.</p>

## CONCLUSIONS

L'étude des mécanismes de base qui régissent la corrosion sous contrainte des tubes de générateur de vapeur des réacteurs à eau sous pression nécessite de connaître l'influence spécifique des paramètres mécaniques, métallurgiques et physico-chimiques qui influent sur la sévérité de l'endommagement par corrosion sous contrainte. La capacité de chaque grande famille de mécanismes (dissolution, hydrogène ou interaction corrosion/plasticité) à prendre en compte ce rôle des paramètres-clefs peut ensuite être estimée.

Des faits nouveaux ont ainsi été mis en évidence dans cette étude.

-- Pour la première fois en milieu primaire, l'influence de l'hydrogène a été étudiée dans une vaste de gamme de surpressions, permettant de montrer que la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte était une fonction d'abord croissante puis décroissante de la pression d'hydrogène. Cette influence de l'hydrogène sur la fissuration ne peut pas être directement relié à un modèle classique de décohésion par accumulation d'hydrogène, puisque la sévérité de l'essai ne se corrèle pas avec la quantité d'hydrogène absorbé par le matériau. De plus, on des observations ont semblé montré que l'hydrogène ne pouvait entrer dans le matériau que si une amorce de fissure s'était formée préalablement. Cependant, l'hydrogène absorbé peut effectivement contribuer à assister la fissuration, puisque des essais de chargement cathodique ont permis de faire fissurer l'Alliage 600 en l'absence de milieu corrosif.

-- Outre cet effet de l'hydrogène sur la propagation des fissures de corrosion sous contrainte, on a mis en évidence un rôle très marqué de l'hydrogène dans la solution sur leur amorçage. Ce rôle a été estimé indirect, puisque si l'amorçage correspondait au temps nécessaire pour accumuler une quantité suffisante d'hydrogène pour créer un défaut, on devrait observer un amorçage de même nature en corrosion sous contrainte et en chargement cathodique ; or l'amorçage est purement intergranulaire dans le premier cas, et mixte (inter et transgranulaire) dans le second. Le rôle de l'hydrogène sur l'amorçage s'exerce donc probablement via la dissolution/oxydation.

-- Un autre résultat nouveau et original concerne l'influence intrinsèque de la sensibilisation (déchromisation intergranulaire) sur la corrosion sous contrainte. Pour la première fois, on a comparé sur un même tube les comportements des états mill-annealed, sensibilisé (traité 1 h à 700°C) et désensibilisé (traité 16 h à 700°C). Il est apparu que la sensibilisation, bien qu'elle favorise la dissolution/oxydation, n'aggrave pas la corrosion sous contrainte. Ceci semble montrer que ce phénomène ne peut pas être décrit par la dissolution seule.

-- Cependant, la dissolution/oxydation paraît jouer un rôle dans l'amorçage puisque :

- \* l'influence de l'hydrogène sur l'amorçage a été attribué à des considérations électrochimiques, en relation avec la couche d'oxydes ;
- \* une entrée (et donc un éventuel effet) de l'hydrogène dans le matériau n'est possible qu'après amorce de la fissuration (par dissolution/oxydation) ;

\* l'absence d'amorçage en milieu oxygéné a pu être reliée à la présence d'une couche d'oxydes enrichie en chrome, qui joue probablement son rôle passivant bien connu.

-- L'existence d'une fissuration pseudo-intergranulaire (et parfois transgranulaire), prévue par un récent modèle d'interaction corrosion/plasticité, a pu être mise en évidence pour la première fois. Ce résultat nouveau révèle que, même si la fissuration de l'Alliage 600 est majoritairement intergranulaire, des ruptures de type cristallographique peuvent avoir lieu. Un mécanisme susceptible de rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire doit donc être en mesure de prévoir ces trois types de rupture.

L'ensemble des résultats que l'on vient de rappeler démontrent que des mécanismes classiques reposant uniquement sur la dissolution ou sur l'hydrogène ne semblent pas capables de rendre compte de la corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire. Ces deux phénomènes jouent un rôle important, mais sont incapables chacun séparément de rendre compte à la fois de l'ensemble des résultats expérimentaux et des observations microfractographiques.

Par contre, un mécanisme d'interaction corrosion/plasticité, prenant en compte les effets de la dissolution/oxydation et de l'hydrogène, et prévoyant une rupture fragile par clivage semble s'accorder avec les faciès de rupture obtenus et pouvoir lever certaines contradictions entre les résultats expérimentaux et les mécanismes classiques de dissolution ou d'hydrogène. Il est notamment capable de prévoir que la rupture peut être soit purement intergranulaire, soit pseudo-intergranulaire, soit transgranulaire. Cependant, son principal point faible demeure son manque d'aspect prédictif et quantitatif. Dans l'avenir, un tel travail de quantification devra être effectué (description d'un phénomène microscopique par des paramètres macroscopiques), et l'étude expérimentale de ce modèle nécessitera dans un premier temps la détermination de l'orientation cristallographique des micro-facettes observées sur les faciès de rupture ; dans un second temps, des expériences sur monocristaux d'Alliage 600 pourront être réalisées, afin de confirmer la continuité de mécanismes entre les fissurations transgranulaire et intergranulaire.

## REFERENCES

- [1] A. GELPI, D. NOEL, M. HELIE, "*La corrosion sous contrainte dans la pratique industrielle. Cas de l'industrie électronucléaire*", Matériaux et Techniques spécial corrosion sous contrainte, p.25 (septembre 1988).
- [2] P. BERGE, "*Corrosion sous contrainte dans les centrales nucléaires*", Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes, Les Editions de Physique, éd. D. DESJARDINS et R. OLTRA, p.735 (1990).
- [3] H. CORIOU, L. GRALL, Y. LEGALL, S. VETTIER, "*Stress corrosion cracking of Inconel 600 in high temperature water*", 3rd Colloque of Metallurgy, Saclay 1959, North Holland publishing, Amsterdam, p.161 (1960).
- [4] J.-M. GRAS, "*Stress corrosion cracking of steam generator tubing materials. Review and assessment*", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Cincinnati (21-24 octobre 1991).
- [5] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "*Factors influencing IGSCC of Alloy 600 in primary and secondary waters of PWR steam generators*", 4th Int. symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jekyll Island, GA, 6, p.1 (6-10 août 1989).
- [6] H. L. LOGAN, J. Res. Nat. Bur. Std., 48, p.99 (1952).
- [7] F. P. FORD, "*Mechanisms of environmental cracking in systems peculiar to the power generation industry*", Rapport EPRI NP-2589 (septembre 1982).
- [8] F. P. FORD, "*Current understanding of the mechanism of stress corrosion and corrosion-fatigue*", in "Environment sensitive fracture : evaluation and comparison of test methods", ASTM STP 821, p.32 (1984).
- [9] R. W. STAEHLE, "*Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system*", in "The theory of stress corrosion cracking in alloys", éd. J. C. SCULLY, OTAN, Bruxelles, p.223 (1971).
- [10] F. P. FORD, D. F. TAYLOR, P. L. ANDRESEN, R. G. BALLINGER, "*Corrosion-assisted cracking of stainless and low-alloy steels in LWR environments*", Rapport EPRI NP-5064M (février 1987).
- [11] P. COMBRADE, O. CAYLA, M. FOUCAULT, D. VANCON, A. GELPI, G. SLAMA, "*About the role of surface films on Alloy 600 corrosion in high temperature deaerated environments*", 3rd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City (30 août-3 septembre 1987).

- [12] C. A. ZAPFFE, "Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement", J.I.S.I., Vol.154, N°2, p.123 (1946).
- [13] C. H. SHEN, P. G. SHEWMON, "A mechanism for hydrogen-induced intergranular stress corrosion cracking in Alloy 600", Met. Trans., Vol. 21A, p.1261 (1990).
- [14] Y. SHEN, P. G. SHEWMON, "Intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 and X-750 in high temperature water", Met. Trans., Vol. 22A, p.1857 (1991).
- [15] C. D. THOMPSON, N. LEWIS, H. KRASODOMSKI, "Analysis of A600 and X-750 SCC cracks", EPRI Airlie Workshop, Warrenton, Virginia (6-9 avril 1993).
- [16] N. J. PETCH, "The lowering of fracture-stress due to surface adsorption", Phil. Mag., Vol. 1, p.331 (1956).
- [17] A. N. STROH, "The formation of cracks as a result of plastic flow", Proc. Roy. Soc., Vol. 223A, p.404 (1954).
- [18] J. D. ESHELBY, F. C. FRANCK, F. R. N. NABARRO, Phil. Mag., Vol. 42, p.351 (1951).
- [19] E. O. HALL, Proc. Phys. Soc. B, Vol. 64, p.747 (1951).
- [20] N. J. PETCH, J. Iron Steel Inst., Vol. 173, p.341 (1953).
- [21] A. CRACKNELL, N. J. PETCH, Acta Metall., Vol. 3, p.186 (1955).
- [22] P. TISON, P. MENUT, J.-P. FIDELLE, "Influence d'oxydes superficiels sur la perméabilité des aciers aux températures ordinaires et moyennes", Troisième Congrès International Hydrogène et Métaux, Paris, éd. P. AZOU, communication D11 (7-12 juin 1982).
- [23] J. CHENE, A.-M. BRASS, "Interactions hydrogène-métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte", Corrosion sous contrainte : phénoménologie et mécanismes, Les Editions de Physique, éd. D. DESJARDINS et R. OLTRA, p.159 (1990).
- [24] X. PEI, Y. LIU, C. CHEN, "A new mechanism of hydrogen assisted cracking", 4th International Conference on Hydrogen and Materials, Beijing, éd. par P. AZOU et N. CHEN, p.287 (9-13 mai 1988).
- [25] A. H. COTTRELL, "Theory of brittle fracture in steel and similar metals", Trans. AIME, Vol. 212, p.192 (1958).
- [26] K. A. LUCAS, M. J. ROBINSON, "The influence of lattice hydrogen content on the hydrogen-cracking of high strength steel", Corrosion. Science, Vol. 26, p.705 (1986).

- [27] J. C. M. LI, R. A. ORIANI, L. S. DARKEN, "*The thermodynamics of stressed solids*", Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 49, p. 271 (1966).
- [28] P. G. SHEWMON, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, p.25 (1963).
- [29] J. O'M. BOCKRIS, W. BECK, M. A. GENSCHAW, P. K. SUBRAMANYAN, F. S. WILLIAMS, "*The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel*", Acta Metall., Vol. 19, p.1209 (1971).
- [30] H. H. JOHNSON, "*Hydrogen gas embrittlement*", Proceedings of an international conference on the effects of hydrogen on materials properties and selection and structural design, Seven Springs Conference Center, Champion, Pa (23-27 septembre 1973).
- [31] S. V. NAIR, J. K. TIEN, R. C. BATES, "*On the criteria for hydrogen assisted fracture at the threshold stress intensity*", Scripta Metall., Vol. 17, p.639 (1983).
- [32] J. R. RICE, M. A. JOHNSON, "Inelastic Behavior of Solids", McGraw-Hill, p.641 (1972).
- [33] H.-P. VAN LEEUWEN, "*Analyse quantitative de la fragilisation par l'hydrogène*", Mém. Sc. Rev. Mét., LXXI, N°9, p.509 (1974).
- [34] A. R. TROIANO, "*The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*", Trans. ASM, 52, p.54 (1960).
- [35] R. A. ORIANI, "*A decohesion theory for hydrogen-induced crack propagation*", Colloque d'Unieux-Firminy, juin 1973, NACE-5, p.351.
- [36] R. A. ORIANI, "*Hydrogen-The versatile embrittler*", Corrosion-NACE, Vol. 43, N°7, p.390 (1987).
- [37] R. A. ORIANI, P. H. JOSEPHIC, "*Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels*", Acta Metall., Vol. 22, p.1065 (1974).
- [38] G. T. HAHN, A. R. ROSENFELD, "*Experimental determination of plastic constraint ahead of a sharp crack under plane-strain conditions*", Trans. ASM, Vol. 59, p.909 (1966).
- [39] M. I. BASKES, C. F. MELIUS, "*Theoretical study of the trapping and mobility of hydrogen near vacancies, dislocations, and cracks in nickel*", Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 16, S.19-29, p.289 (1979).
- [40] M. I. BASKES, C. F. MELIUS, W. D. WILSON, "*Hybrid calculations of the properties of hydrogen in metals*", "Hydrogen Effects in Metals", Proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Moran, Wyoming, The Metallurgical Society, éd. par I.M. BERNSTEIN et A.W. THOMPSON, p.67 (1980).

- [41] G.J. THOMAS, "*Hydrogen trapping in fcc metals*", *ibid.*, p.77.
- [42] K. SIERADZKI, R. C. NEWMAN, "*Brittle behaviour of ductile metals during stress-corrosion cracking*", *Phil. Mag. A*, Vol. 51, N°1, p.95 (1985).
- [43] K. SIERADZKI, R. C. NEWMAN, "*Stress-corrosion cracking*", *Phys. Chem. Solids*, 48, p.1101 (1987).
- [44] E. N. PUGH, "*Progress toward understanding the stress corrosion problem*", *Corrosion-Nace*, Vol. 41, N°9, p.517 (1985).
- [45] D. A. JONES, C. D. KIM, B. E. WILDE, "*The electrochemistry and mechanism of stress corrosion cracking of constructional steels in liquid ammonia*", *Corrosion-Nace*, Vol. 33, N°2, p.50 (1977).
- [46] T. MAGNIN, "*Modèle physique de rupture fragile des matériaux ductiles en corrosion sous contrainte*", *Matériaux et techniques*, p.41 (nov.-déc. 1989).
- [47] R. W. REVIE, H. H. UHLIG, "*Further evidence regarding the dezincification mechanism*", *Corrosion Science*, Vol.12, p.669 (1972).
- [48] J.-M. OLIVE, "*Contribution à l'étude des mécanismes de la fissuration par corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables austénitiques*", Thèse de l'Université de Bordeaux I, p.84 (1992).
- [49] J.-M. OLIVE, C. SARRAZIN, "*Effect of anodic dissolution on creep rate of austenitic stainless steel*", *Corrosion-Déformation Interactions*, Fontainebleau, France (5-7 octobre 1992), éd. par T. MAGNIN et J.-M. GRAS, Les Editions de Physique, p.153 (1993).
- [50] D. A. JONES, "*A unified mechanism of stress corrosion and corrosion fatigue cracking*", *Met. Trans.*, 16 A, p.1133 (1985).
- [51] S. P. LYNCH, "*Environmentally assisted cracking : overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process*", *Acta Metall.*, Vol. 36, N°10, p.2639 (1988).
- [52] T. MAGNIN, R. CHIERRAGATTI, R. OLTRA, "*Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion*", *Acta Metall.*, Vol. 38, N°7, p.1313 (1990).
- [53] T. MAGNIN, "*A unified model for trans and intergranular stress corrosion cracking in FCC ductile alloys*", *Corrosion-Déformation Interactions*, Fontainebleau, France (5-7 octobre 1992), éd. par T. MAGNIN et J.-M. GRAS, Les Editions de Physique, p.27 (1993).

- [54] T. MAGNIN, "*Proposition d'un modèle de fissuration en corrosion sous contrainte applicable à l'Alliage 600 en milieu PWR*", La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, p.291 (février 1993).
- [55] J. LEPINOUX, T. MAGNIN, "*Stress corrosion microcleavage in a ductile f.c.c. alloy*", Mat. Sc. and Eng., A164, p.266 (1993)
- [56] G. S. WAS, "*Micromechanical and microstructural effects on stress corrosion cracking of Nickel base alloys*", Parkins symposium on fundamental aspects of stress corrosion cracking, Cincinnati (21-24 octobre 1991).
- [57] G. S. WAS, "*Deformation and intergranular cracking behaviour of Ni-Cr-Fe alloys at high temperature*", EPRI Airlie Workshop, Warrenton, VA (6-9 avril 1993).
- [58] M. M. HALL, "*Thermally activated low temperature creep and primary water stress corrosion cracking of NiCrFe alloys*", *ibid*.
- [59] D. GARRIGA-MAJO, "*Etude métallurgique de la corrosion sous contrainte en milieux aqueux de l'Alliage 600 (NC15Fe)*", Thèse de l'Université de Paris-Sud (1993).
- [60] D. GARRIGA-MAJO, B. RAVAL, J.-C. VAN DUYSSEN, D. CALDEMAISON, "*Mise en évidence d'un glissement intergranulaire de l'alliage base nickel NC15Fe (Alliage 600) au cours d'un essai de fluage à 360°C*", C. R. Acad. Sc., Paris, t.311, Série II, p.637 (1990).
- [61] P. SCOTT, M. LE CALVAR, "*Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water*", 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, California (1-5 août 1993).
- [62] J.-M. BOURSIER, J.-M. GRAS, F. VAILLANT, "*Stress corrosion cracking of Alloy 600 in water : Influence of strain rate on the different stages of cracking*", EUROCORR'92, Espoo, Finlande (1<sup>er</sup>-4 juin 1992).
- [63] J.-M. BOURSIER, "*Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages Fer-Nickel-Chrome en milieu primaire de Réacteur à Eau sous Pression*", Thèse de l'Université de Bordeaux I (1993).
- [64] J.-M. BOURSIER, O. de BOUVIER, J.-M. GRAS, D. NOEL, R. RIOS, F. VAILLANT, "*SCC of Alloy 600 in high temperature water : a study of mechanisms*", Corrosion-Déformation Interactions, Fontainebleau, France (5-7 octobre 1992), éd. par T. MAGNIN et J.-M. GRAS, Les Editions de Physique, p.117 (1993).
- [65] J. DARET, Y. LEFEVRE, C. BINET, "*Etudes microstructurales sur l'Alliage 600*", PWS 4-74, La Hague (juin 1992)

- [66] J.-M. GRAS, "*L'hydrogène dans les métaux : techniques de chargement et méthodes d'étude des effets de l'hydrogène dans les matériaux métalliques. Application au cas des aciers et des alliages de nickel*", Procès-Verbal EDF-EMA HT-45/PVG330-A (21 décembre 1988).
- [67] G. P. AIREY, "*Optimisation of metallurgical variables to improve corrosion resistance of Inconel 600*", Rapport EPRI NP-3051 (juillet 1983).
- [68] R. BANDY, D. VAN ROOYEN, "*Stress corrosion cracking of Inconel Alloy 600 in high temperature water. An update*", Congrès Corrosion-Nace 83, communication N°139, Anaheim (18-22 avril 1983).
- [69] R. BANDY, D. VAN ROOYEN, "*Stress corrosion cracking of Inconel Alloy 600 in high temperature water-An update*", Corrosion-Nace, Vol. 40, N°8, p.425 (1984).
- [70] Y. ROUILLON, "*Essais de corrosion sous contrainte en eau pure et en milieu primaire de réacteurs à eau pressurisée sur tubes de générateurs de vapeur en Alliages 600 et 690*", Procès-verbal EDF-EMA N°D588 (10 mai 1985).
- [71] G. ECONOMY, R. J. JACKO, J. A. BEGLEY, F. W. PEMENT, "*Influence of hydrogen partial pressure on the IGSCC behavior of Alloy 600 tubing in 360°C water or 400°C steam*", Congrès Corrosion-Nace 87, communication N°92, San Francisco (9-13 mars 1987).
- [72] N. TOTSUKA, E. LUNARSKA, G. CRAGNOLINO, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "*Effect of hydrogen on the intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in high temperature aqueous environments*", Corrosion, Vol. 43, N°8, p.505 (1987)
- [73] T. CASSAGNE, P. COMBRADE, A. GELPI, "*The behavior of Alloy 600 in primary water : IG-SCC crack growth measurements and the influence of cold work on IG-SCC initiation*", PWS 4-74, San Antonio, (décembre 1992).
- [74] H. CORIOU, L. GRALL, A. BESNARD, G. PINARD-LEGRY, "*Chargement en hydrogène d'un alliage austénitique à haute teneur en nickel*", C. R. Acad. Sc., Paris, p.1231 (1971).
- [75] R. LAGNEBORG, "*Hydrogen embrittlement in austenitic steels and nickel-base alloys*", J. Iron and Steel Inst., p.363 (1969).
- [76] N. TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "*Effect of electrode potential on the hydrogen-induced IGSCC of Alloy 600 in an aqueous solution at 350°C*", Corrosion-Nace, Vol. 43, N°12, p.734 (1987).
- [77] R. S. PATHANIA, A. R. MacILREE, "*A review of the effect of hydrogen on stress corrosion cracking of Alloy 600 in 360°C water*", Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear

- Power Systems - Water Reactors, Traverse City (30 août - 3 septembre 1987), Ed. G. J. THEUS et J. R. WEEKS, The Metallurgical Society, p.551 (1988).
- [78] N.TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "*Hydrogen induced IGSCC of Ni-containing FCC alloys in high temperature water*", Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City (30 août - 3 septembre 1987), Ed. G. J. THEUS et J. R. WEEKS, The Metallurgical Society, p.691 (1988).
- [79] Y. ROUILLON, F. VAILLANT, J.-C. VAN DUYSSEN, "*Point au mois de septembre 1988 des études concernant les actions quadripartites PWS 4.73 (Stress corrosion cracking of Inconel X750/718) et PWS 4.74 (Primary side cracking of steam generator tubes)*", Procès-verbal EDF-EMA N°G333A (5 janvier 1989).
- [80] R. J. JACKO, "*The role of key environmental parameters on PWSCC behavior. Effects with various Li, B and hydrogen concentrations*", PWS 4.74, Meetings de Pittsburgh, Etats-Unis (4-6 mai 1987) et de Pensacola, Etats-Unis (septembre 1988).
- [81] K. NORRING, B. ROSBORG, J. ENGSTRÖM, J. SVENSON, "*Influence of LiOH and H<sub>2</sub> on primary side IGSCC of Alloy 600 steam generator tubes*", Colloque International SFEN Fontevraud II, p.243 (10-14 septembre 1990).
- [82] R. J. JACKO, C. J. WOOD, "*Lithium and boron effects on PWSCC of Alloy 600*", *ibid.*, p.251.
- [83] T. S. BULISCHEK, D. VAN ROOYEN, "*Effects of environmental variables on the stress corrosion cracking of Inconel 600 steam generator tubing*", Nuclear technology, Vol. 55, p.383 (1981).
- [84] T. YONEZAWA, K. ONIMURA, "*Effect of chemical composition and microstructure on the stress corrosion cracking resistance of Nickel base alloys in high temperature water*", EPRI, Washington (27 avril-1<sup>er</sup> mai 1987).
- [85] H. R. COPSON, G. ECONOMY, "*Effect of some environmental conditions on stress corrosion behavior of Ni-Cr-Fe alloys in pressurized water*", Corrosion, Vol.24, N°3, p.55 (1968).
- [86] P. L. ANDRESEN, "*Fracture mechanics data and modeling of environmental cracking of nickel-base alloys in high-temperature water*", Corrosion, Vol. 47, N°12, p.917 (1991).
- [87] Y. ROUILLON, "*Point au mois de novembre 1987 des études concernant la chimie et la corrosion en milieux primaire et secondaire des générateurs de vapeur de REP et entrant dans le cadre du programme quadripartite CEA-EDF-FRA-W*", Procès-Verbal EDF HT/ PV G 297 MAT/T42 (1988).
- [88] K. NORRING, J. ENGSTROM, P. NORBERG, "*Intergranular stress corrosion cracking in steam generator tubing. Testing of Alloy 690 and Alloy 600 tubes*",

Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City (30 août - 3 septembre 1987), Ed. G. J. THEUS et J. R. WEEKS, The Metallurgical Society, p.587 (1988).

- [89] D. GARRIGA-MAJO, J.-M. GRAS, Y. ROUILLON, F. VAILLANT, J.-C. VAN DUYSSEN, G. ZACHARIE, "*Prediction of the stress corrosion cracking resistance of Alloy 600 in pure/primary water*", NACE symposium "Life prediction of corrodible structures", Cambridge (23-26 septembre 1991).
- [90] S. M. BRUEMMER, L. A. CHARLOT, C. H. HENAGGER Jr, "*Microstructure and microdeformation effects on IGSCC of Alloy 600 steam generator tubing*", Corrosion, Vol. 44, N°11, p.782 (1988).
- [91] T. S. BULISCHEK, D. VAN ROOYEN, "*Stress corrosion cracking of Alloy 600 using the constant strain rate test*", Corrosion-Nace, Vol. 37, N°10, p.597 (1981).
- [92] F. CATTANT, D. GARRIGA-MAJO, F. de KEROULAS, P. TODESCHINI, J.-C. VAN DUYSSEN, "*Effectiveness of 700°C thermal treatment on primary water stress corrosion sensitivity of Alloy 600 steam generator tubes : laboratory tests and in field experience*", 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power-Systems-Water Reactors, Monterey, USA (25-29 août 1991)
- [93] W. K. LAI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "*Effect of heat treatment on the behavior of Alloy 600 in lithiated water containing dissolved hydrogen at 25 to 350°C*", Corrosion, Vol.47, N°1, p.40 (1991).
- [94] G. SANTARINI, "*Comprehensive interpretation of constant extension rate tests : a method for the characterization and the prediction of intergranular stress corrosion cracking*", Corrosion 89 (NACE), New Orleans (17-21 avril 1989).
- [95] D. GARRIGA-MAJO, P. TODESCHINI, F. VAILLANT, J.-C. VAN DUYSSEN, "*Influence of the surface conditions on the sensitivity of Alloy 600 tubes to stress corrosion cracking in water*", EUROCORR'92, Espoo, Finlande (1<sup>er</sup>-4 juin 1992).
- [96] T. B. CASSAGNE, A. GELPI, "*Crack growth rate measurements on Alloy 600 steam generator tubes in steam and primary water*", 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, Ca (1991)
- [97] J. EASTMAN, T. MATSUMOTO, N. NARITA, F. HEUBAUM, H. K. BIRNBAUM, "*Hydrogen effects in nickel-Embrittlement or enhanced ductility?*", "Hydrogen Effects in Metals", Proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Moran , Wyoming, The Metallurgical Society, éd. par I.M. BERNSTEIN et A.W. THOMPSON, p.397 (1980).

- [98] J. EASTMAN, F. HEUBAUM, T. MATSUMOTO, H. K. BIRNBAUM, "*The effect of hydrogen on the solid solution strengthening and softening of nickel*", Acta Metall., Vol.35, p.1077 (1987).
- [99] E. SIROIS, H. K. BIRNBAUM, "*Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel*", Acta metall., Vol.40, N°6, p.1377 (1992).
- [100] D. NOEL, M. WACIEGA, "*Etude de la sensibilisation à la corrosion intercrystalline de l'Alliage 600*", Procès-Verbal EDF HT-45/PV D 678-B (1989).
- [101] Norme ASTM G 28-72 "*Standard method of detecting susceptibility to intergranular attack in wrought nickel-rich, chromium-bearing alloys*".
- [102] Y. ROUILLON, "*Mise au point du mode de fabrication des éprouvettes "selle de cheval" destinées aux essais de corrosion sous tension des tubes de générateurs de vapeur de réacteurs à eau pressurisée en milieu primaire*", Procès-Verbal EDF HT/ PV G 179 MAT/T42 (1983).
- [103] H. A. PRAY, C.E. SCHWEICKERT, B. H. MINNICH, "*Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water at elevated temperatures*", Ind. Eng. Chem., Vol.44, N°5, p.1146 (1952).
- [104] G.S. UPADHYAYA and R.K. DUBE, "*Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics*", p.48, Pergamon Press, New York, (1977).
- [105] J.-M. BOURSIER, R. RIOS, "*Application de l'analyse d'image au comptage automatique des fissures : validation de la méthode*", Procès-Verbal EDF-EMA HT-45/NTE 1279-A (1991).
- [106] G. SANTARINI, G. PINARD-LEGRY, "*Stress corrosion cracking of nickel base alloys : characterization and prediction*", U. K. Corrosion 88, EUROCORR, Brighton (3-5 octobre 1988).
- [107] T. SHOJI, S. MORI, "*Quantitative evaluation of stress corrosion crack growth behavior on Inconel 600 in a simulated LWR environment*", NACE symposium "Life prediction of corrodible structures", Cambridge (23-26 septembre 1991).
- [108] P. L. ANDRESEN, "*Effects of temperature on crack growth rate in sensitized type 304 stainless steel and Alloy 600*", Corrosion 92, communication N°89, Nashville (26 avril-1<sup>er</sup> mai 1992).
- [109] T. MAGNIN, D. NAJJAR, "*Relation between anodic dissolution and hydrogen embrittlement in the stress corrosion cracking of 7000 aluminium alloys*", 12<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston (septembre 1993).
- [110] P. BERGE, "*Modelling corrosion for life prediction of nuclear reactor components*", NACE symposium "Life prediction of corrodible structures", Cambridge (23-26 septembre 1991).

- [111] N. CLEMENT, "*Energies de défaut d'empilement et mécanisme de déformation des alliages nickel-chrome cubiques à faces centrées*", Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1975).
- [112] A. AKHTAR, K. TEGHTSOONIAN, *Met. Trans.*, 2, p.2757 (1971)
- [113] J. K. TIEN, A. W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN, R. J. RICHARDS, "*Hydrogen transport by dislocations*", *Met. Trans.*, Vol.7A, p.821 (1976)

ANNEXE 1 :Calcul des teneurs en hydrogène dans l'eau à 360°C1 - Solubilité de l'hydrogène dans l'eau à 360°C

Deux sources bibliographiques ont pour cela été utilisées. La première [103] est constituée de résultats expérimentaux qui relient la quantité d'hydrogène dissous dans l'eau à la pression partielle de l'hydrogène, ceci à différentes températures. La solubilité varie, à une température donnée, de manière linéaire avec la pression ; la pente de la droite, obtenue par régression linéaire sur les points expérimentaux, est égale au coefficient de solubilité de l'hydrogène dans l'eau k :

$$[H_2] = k P_{H_2}$$

La seconde [104] est une relation empirique qui permet d'obtenir la constante de Henry relative à l'équilibre entre l'hydrogène et l'eau :

$$P = N x$$

où P désigne la pression partielle d'hydrogène, N la constante de Henry (exprimée en atm) et x la fraction molaire en hydrogène dissous dans la phase liquide. La constante N est donnée [104] par l'équation :

$$A \log(H)^2 + B (1/\Theta)^2 + C \log (H) (1/\Theta) + D \log (H) + E (1/\Theta) - 1 = 0$$

avec	$H = N \cdot 10^{-4}$	$1/\Theta = 10^3/T$
	$A = -0,1233$	$B = -0,1366$
	$C = 0,02155$	$D = -0,2368$
	$E = 0,8249$	

La solubilité en hydrogène dans le liquide (S, exprimée en ppm) est donnée par la relation :

$$S = k P$$

où k est le coefficient de solubilité de l'hydrogène dans l'eau (k a pour unité le ppm/bar).

On peut alors écrire :

$$P = N \frac{9}{10^6} S$$

soit

$$S = \frac{10^6}{9N} P$$

Le coefficient k vaut alors :

$$k = \frac{10^6}{9N}$$

Les valeurs de  $k$  obtenues pour différentes températures, par les deux méthodes, ont été reportées sur la figure A-1 ; on constate une concordance relativement bonne entre les deux courbes.

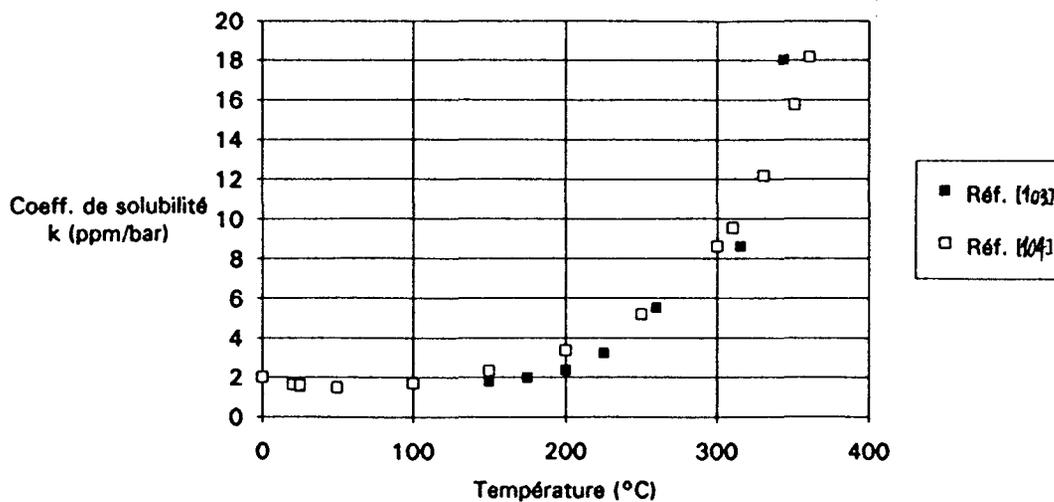


Figure A-1 - Evolution du coefficient de solubilité de l'hydrogène dans l'eau en fonction de la température

## 2 - Calcul de la pression d'hydrogène

On a introduit à l'ambiante, dans un autoclave de volume utile  $V_u$ , un volume d'eau  $V_L$  de masse  $m_L = \rho_L V_L$  où  $\rho_L$  désigne la masse volumique du liquide à l'ambiante.

A la température  $T_1 = 125^\circ\text{C}$ , l'autoclave a comme volume utile  $V_u = V_{L1} + V_{G1}$  et contient une masse d'eau liquide  $m_{L1} = \rho_{L1} V_{L1} = \rho_{L1} (m_L - V_u \rho_{G1}) / (\rho_{L1} - \rho_{G1})$

On introduit une pression  $P_1$  d'hydrogène ; après établissement de l'équilibre,  $P_1$  devient  $P_1'$  définie par :

$$P_1 V_{G1} / RT_1 = P_1' V_{G1} / RT_1 + m_{L1} k_1 P_1'$$

(le coefficient  $k$  est ici exprimé en mol  $\text{H}_2/\text{g H}_2\text{O}/\text{bar}$ )

soit

$$P_1' = (P_1 V_{G1} / RT_1) / (V_{G1} / RT_1 + m_{L1} k_1)$$

On chauffe l'autoclave à la température  $T_2$  ; les volumes des phases liquide et vapeur sont devenus respectivement  $V_{L2}$  et  $V_{G2}$  avec  $V_{L2} + V_{G2} = V_u$ . Le gaz introduit à  $T_1$  atteint alors la pression définie par :

$$P_1 V_{G1} / RT_1 = P_2 V_{G2} / RT_2 + m_{L2} k_2 P_2$$

soit

$$P_2 = (P_1 V_{G1} / RT_1) / (V_{G2} / RT_2 + m_{L2} k_2)$$

### 3 - Applications numériques

On prend comme valeur du coefficient de solubilité de l'hydrogène à  $360^\circ\text{C}$  :

$$k = 18,2 \text{ ppm/bar}$$

$$k = 200 \text{ ml H}_2 \text{ TPN/kg H}_2\text{O/bar}$$

$$k = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol H}_2/\text{g H}_2\text{O/bar}$$

On donne dans le tableau suivant les valeurs de pressions à  $360^\circ\text{C}$  et de teneurs en hydrogène correspondantes, pour des surpressions ajoutées à  $125^\circ\text{C}$  de 1 ; 4 et 20 bar.

Tableau A-1 - Pressions et teneurs en hydrogène calculées à  $360^\circ\text{C}$  en fonction de la pression d'hydrogène ajoutée à  $125^\circ\text{C}$

$P_1$ (à $125^\circ\text{C}$ )	$P_2$ (à $360^\circ\text{C}$ )	[H <sub>2</sub> ] (ppm)	[H <sub>2</sub> ] (mlTPN/kgH <sub>2</sub> O)
1	2,1	38	420
4	8,3	151	1660
20	41,6	757	8320

## ANNEXE 2 :

### Calcul des vitesses de propagation des fissures

L'application de l'analyse d'images au dénombrement des fissures a été développée afin d'avoir accès aux vitesses de fissuration, selon le modèle morphologique proposé par SANTARINI [94, 106].

#### 1 - Principe de la méthode

SANTARINI et al ont mis au point une méthode pour la caractérisation quantitative de la corrosion sous contrainte intergranulaire à partir des résultats des essais de traction lente. Ils s'appuient pour cela sur les données morphologiques contenues sur une éprouvette à la fin d'un essai, à savoir la distribution des profondeurs des traces de fissures relevées sur une coupe longitudinale de l'éprouvette. Un traitement mathématique permet, à partir de cette distribution, d'avoir accès à la probabilité d'amorçage des fissures ainsi qu'à leurs vitesses de propagation.

#### 2 - Relations générales

##### a/ Temps d'amorçage. Probabilité d'amorçage

Si l'on note  $t_a(l, T)$  le temps d'amorçage d'une fissure qui, après un essai d'une durée  $T$  a atteint une longueur  $l$ , la probabilité d'amorçage de fissures par unité de temps,  $p(t)$ , est liée à la fraction des joints de grains superficiels disponibles qui ont effectivement donné naissance à des fissures,  $P[t_a(l, T)]$ , par la relation

$$P[t_a(l, T)] = \int_0^{t_a} p(t) dt$$

où  $p(t)$  est définie par :  $p(t) = \frac{1}{t_0} (t/t_0)^m$ ,  $t_0$  s'appelant le paramètre d'amorçage et le coefficient  $m$  étant voisin de 2.

Or  $P[t_a(l, T)]$  est définie par :

$$P[t_a(l, T)] = \frac{-\varepsilon_0^2}{2\alpha\lambda_0 L_0} \frac{\partial N(l, T)}{\partial t}$$

avec :

$\varepsilon_0$  : taille moyenne de grain

$\alpha$  : rapport de la demi-largeur d'une fissure par sa profondeur

$\lambda_0$  : fraction du nombre total de joints de grains de surface disponible pour la fissuration

$L_0$  : longueur initiale de l'éprouvette

$N(l, T)$  : nombre de traces de fissures de profondeur supérieure à  $l$

$N(l, T)$  : nombre de traces de fissures de profondeur supérieure à  $l$

Puisque le temps d'amorçage d'une fissure de profondeur nulle en fin d'essai est  $T$ , on obtient :

$$P(T) = \frac{-\varepsilon_0^2}{2\alpha\lambda_0 L_0} \frac{\partial N(0, T)}{\partial t}$$

soit

$$p(T) = \frac{-\varepsilon_0^2}{2\alpha\lambda_0 L_0} \frac{\partial^2 N(0, T)}{\partial t \partial T}$$

Si la fonction  $p$  est constante au cours de l'essai de traction lente, son expression devient :

$$p = \frac{-\varepsilon_0^2}{2\alpha\lambda_0 L_0 T} \frac{\partial N(0, T)}{\partial t}$$

#### b/ Vitesses de propagation

La vitesse des fissures est donnée par la formule :

$$V(l, t) = \frac{-\frac{\partial^2 N}{\partial t \partial T}}{\frac{\partial^2 N}{\partial l^2}}$$

Dans les essais effectués sur Alliage 600 en milieu primaire, les résultats ont montré que la vitesse de propagation des fissures ne dépend que de leur profondeur ; une fissure dont la profondeur  $l$  est inférieure à une certaine valeur  $l^*$  correspondant à une profondeur de couche superficielle (longueur à laquelle on observe la rupture de pente sur la figure A-2) aura une vitesse  $V_0$  constante et au-delà de cette profondeur critique, sa vitesse deviendra  $V_1 > V_0$  ( $V_1$  étant elle aussi constante). Les vitesses  $V_0$  et  $V_1$  sont liées au nombre de traces de fissures  $N(l, T)$  par les relations suivantes :

pour  $T < l^*/V_0$

$$N(l, T) = \frac{2\alpha\lambda_0 L_0 V_0 T}{\varepsilon_0^2 (m+1)(m+2)} \left(\frac{T}{t_0}\right)^{m+1} \left(1 - \frac{l}{V_0 T}\right)^{m+2}$$

pour  $T > l^*/V_0$  et  $l < l^*$

$$N(l, T) = \frac{2\alpha\lambda_0 L_0 V_0 T}{\varepsilon_0^2 (m+1)(m+2)} \left(\frac{T}{t_0}\right)^{m+1} \left[ \left(1 - \frac{l}{V_0 T}\right)^{m+2} + \left(\frac{V_1}{V_0} - 1\right) \left(1 - \frac{l^*}{V_0 T}\right)^{m+2} \right]$$

pour  $T > l^*/V_0$  et  $l > l^*$

$$N(l, T) = \frac{2\alpha\lambda_0 L_0 V_1}{\epsilon_0^2(m+1)(m+2)t_0^{m+1}} \left[ T - l^* \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right) \right]^{m+2} \left[ 1 - \frac{l}{V_1 \left( T - \frac{l^*}{V_0} \right) + l^*} \right]^{m+2}$$

La figure A-3 donne des valeurs des vitesses  $V_0$  et  $V_1$  calculées.

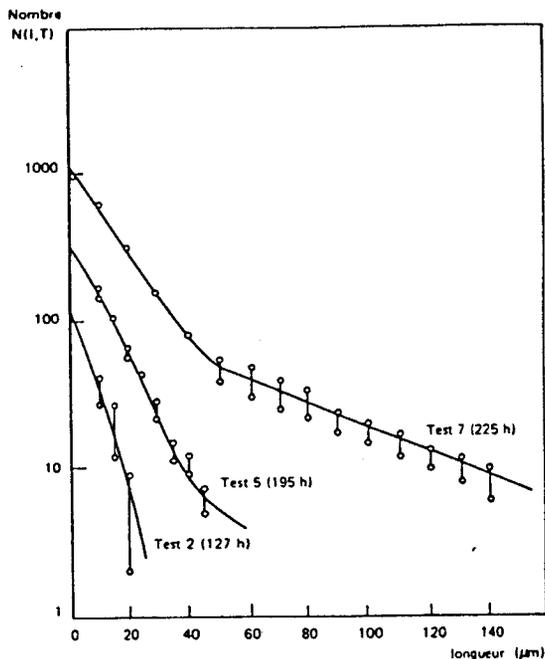


Figure A-2 - Evolution des caractéristiques morphologiques des fissures au cours d'essais interrompus de traction lente ( $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ). Alliage 600 en milieu primaire à  $360^\circ\text{C}$  [106]

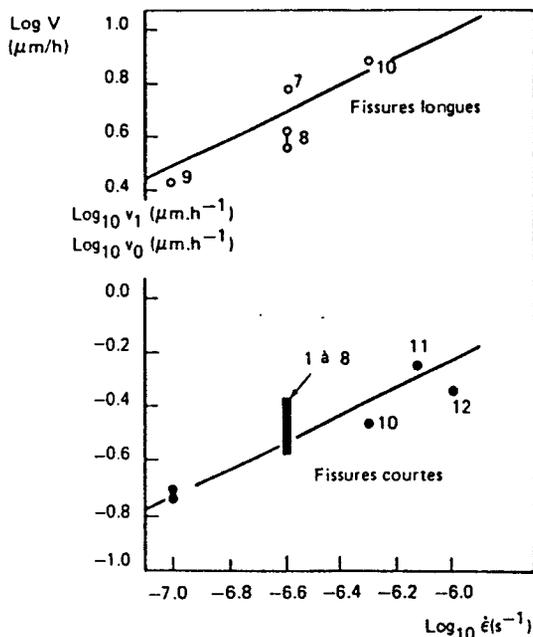


Figure A-3 - Evolution de la vitesse de propagation des fissures courtes et longues en fonction de la vitesse de déformation. Essais de traction lente sur tubes en Alliage 600 en milieu primaire à  $360^\circ\text{C}$  [94]

## ANNEXE 3 :

### Application de l'analyse d'image au comptage automatique des fissures : validation de la méthode

#### 1-Matériel utilisé

Les différents éléments utilisés dans la chaîne d'analyse sont les suivants :

- un microscope droit axioplan ZEISS ;
- une platine motorisée xyz MEERSHAUSER, qui permet le déplacement automatique de l'échantillon dans le champ d'analyse ;
- une caméra N/B HAMAMATSU pour la numérisation de l'image traitée ;
- l'analyseur d'image MSII pericolor 2001 + le logiciel Metapericolor, pour toutes les opérations de traitement de l'image.

#### 2-Exploitation

Celle-ci se fait en quatre étapes :

- a/ L'acquisition, en 256 niveaux de gris, de l'image dans le champ du microscope.
- b/ Le seuillage : l'image est décomposée en éléments présentant un contraste supérieur ou inférieur à un seuil ; on obtient alors une image binaire (2 teintes).
- c/ Le traitement de l'image comporte les étapes suivantes :
  - l'ouverture consiste, par une succession d'érosions et de dilations, à éliminer les particules isolées ne touchant pas le bord, ceci afin de ne garder que les fissures et le fond ;
  - la reconstruction permet de retrouver le profil et la géométrie des fissures qui ont pu être altérés par la phase d'ouverture ;
  - l'érosion directionnelle latérale élimine les fissures ;
  - la comparaison de l'image érodée (sans fissures) et de l'image érodée (avec fissures) permet de conserver l'image différence, c'est-à-dire d'isoler les fissures du fond ;
  - une érosion verticale est alors effectuée pour éliminer les objets touchant le bord mais ayant une profondeur inférieure à un certain seuil, afin d'éliminer la rugosité du bord et de ne garder que les fissures ;
  - une reconstruction permet enfin de restituer aux fissures leur longueur totale en leur rendant la géométrie qu'elles avaient avant l'érosion verticale.
- d/ Les mesures sont effectuées une fois acquise l'image différence, et permettent :
  - le dénombrement des fissures ;
  - la mesure de leur profondeur.

#### 3-Principe de la validation

Le but recherché était d'effectuer un comptage de fissures sur un échantillon prélevé sur le fût d'une éprouvette de traction lente en Alliage 600 ayant subi un essai de corrosion sous contrainte :

- par analyse d'image ;
- par comptage visuel au microscope optique POLYVAR,

et de comparer les résultats obtenus.

De plus, chaque champ d'analyse a été photographié et un comptage minutieux a été effectué sur les photographies, afin d'obtenir un comptage exact qui s'affranchisse des risques d'erreurs inhérents aux deux autres méthodes (erreur de la machine pour le comptage par analyse d'image et erreur humaine pour le comptage visuel sur microscope).

#### **4-Résultats**

En raison de la rugosité de l'échantillon, un seuil de 10  $\mu\text{m}$  a été retenu pour le comptage des fissures. Les résultats obtenus sont les suivants :

-- un très bon accord est observé entre les comptages visuel sur microscope et automatique pour les fissures de plus de 20  $\mu\text{m}$  ;

-- pour les fissures de profondeurs comprises entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , le comptage automatique aboutit à une minoration d'environ 25% par rapport au comptage visuel sur microscope. Encore convient-il de souligner que le comptage visuel effectué sur photographies aboutit à une valeur intermédiaire pour ces fissures de 10 à 20  $\mu\text{m}$  : l'erreur commise dans un sens par l'analyseur n'est pas plus importante que celle commise dans l'autre sens par l'opérateur humain.

En conclusion, on peut considérer que l'analyse d'image donne des résultats satisfaisants et retenir cette technique pour le comptage des fissures de corrosion sous contrainte.

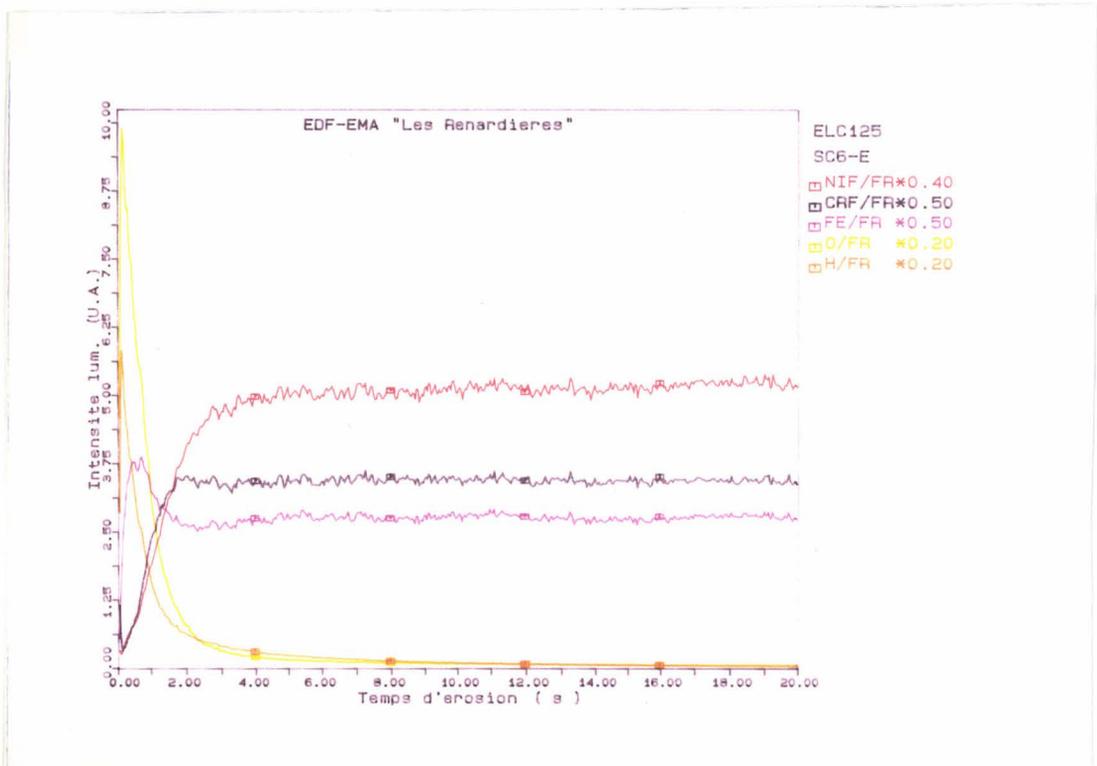
**ANNEXE 4 :****Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C**

Les analyses ont été effectuées sur les parties droites de selles de cheval ayant subi des essais de corrosion sous contrainte en autoclave. Les échantillons ont été examinés en peaux externe et interne.

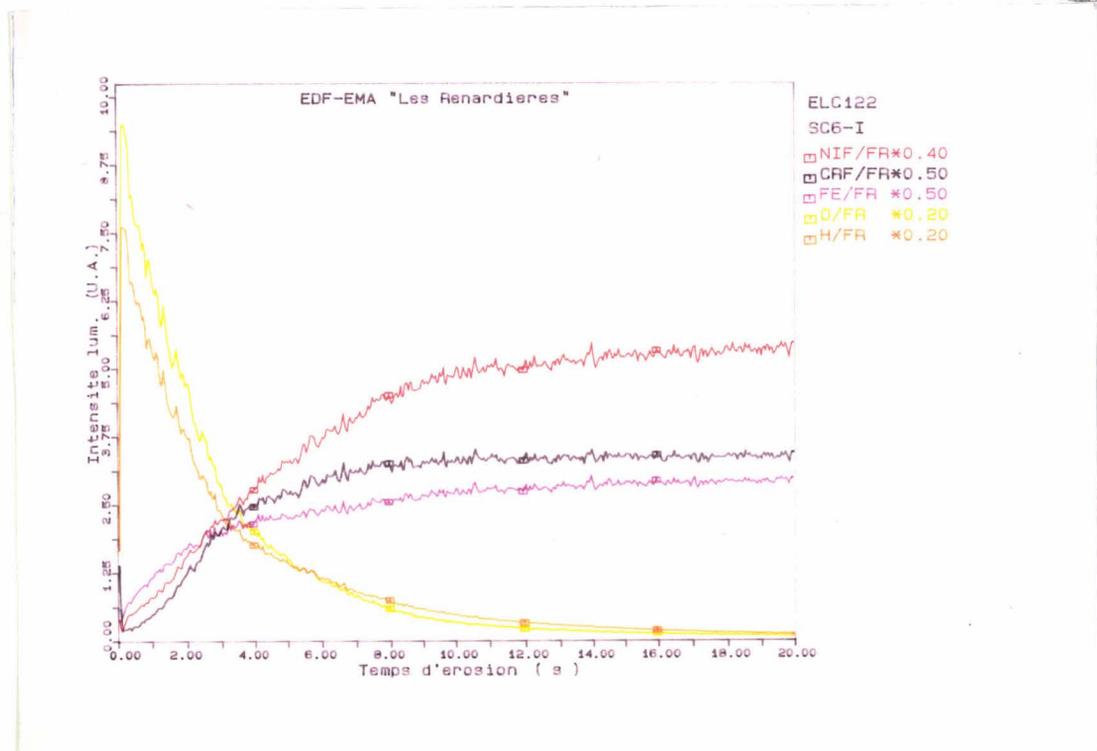
Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- anode 4 mm
- # 600 V ; 33 mA
- la vitesse de pulvérisation dans la matrice était d'environ 3  $\mu\text{m}/\text{mn}$ .

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures A-4 à A-8.

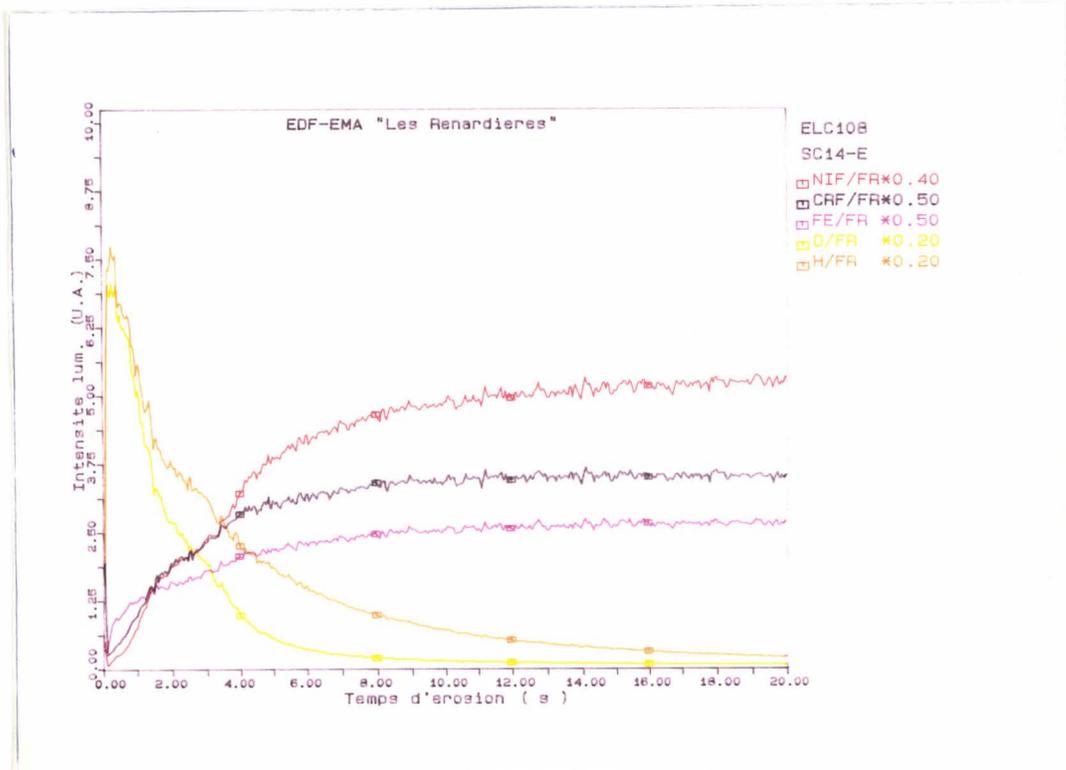


a/ En peau externe

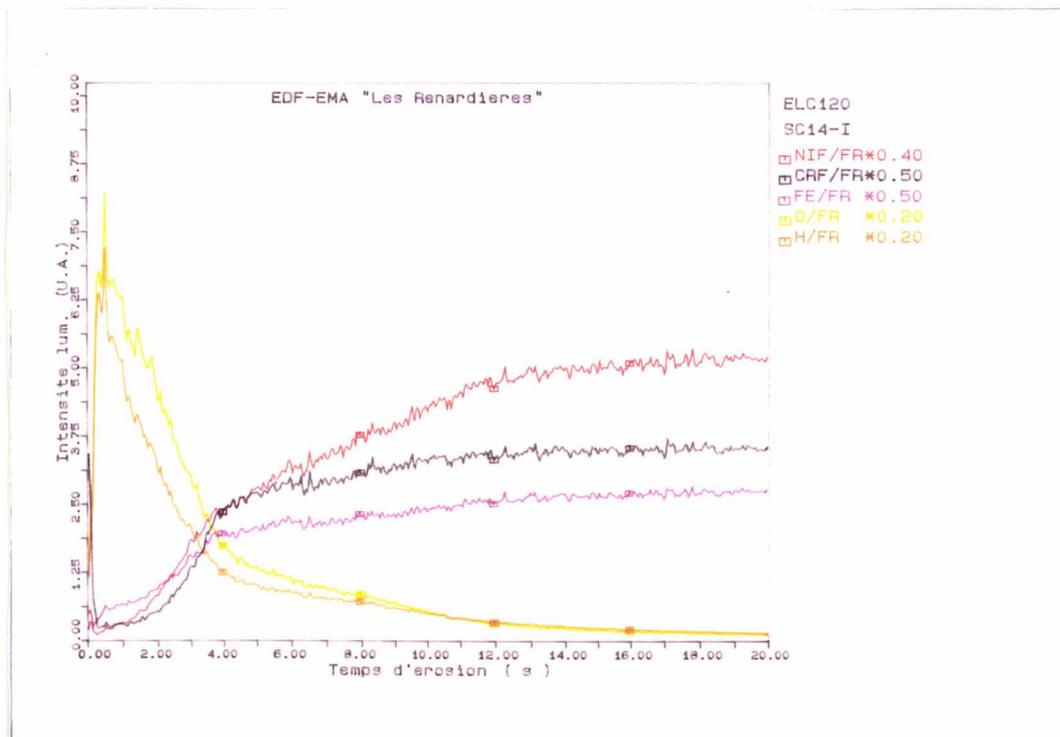


b/ En peau interne

**Figure A-4** - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C ; 400 h

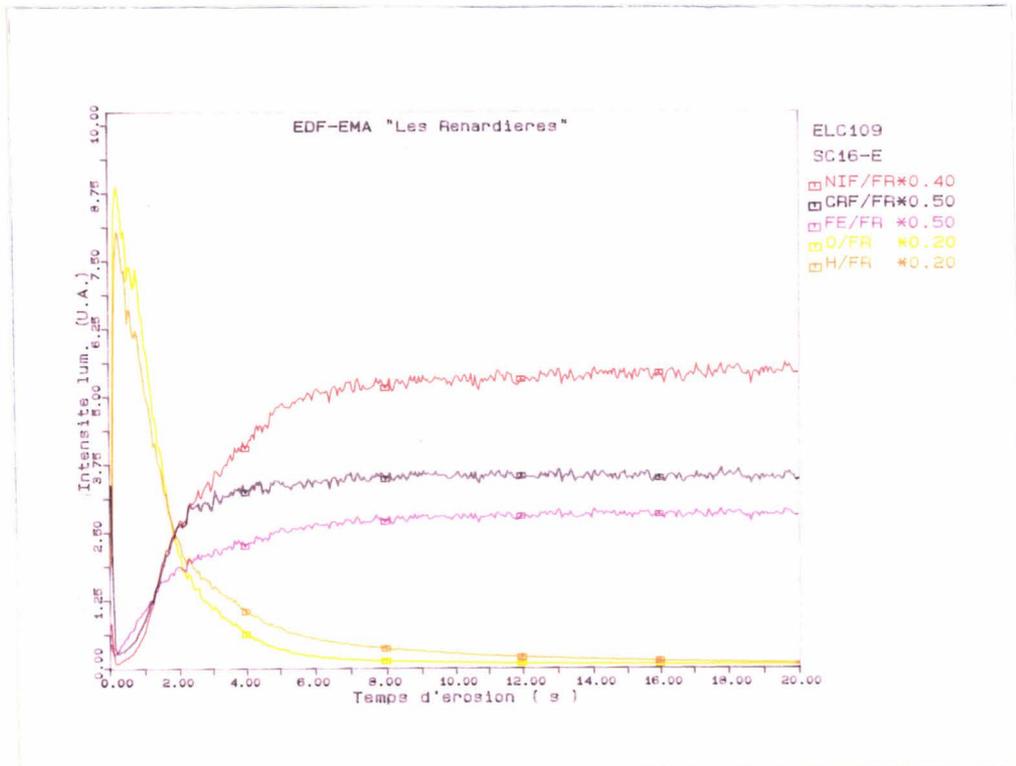


a/ En peau externe

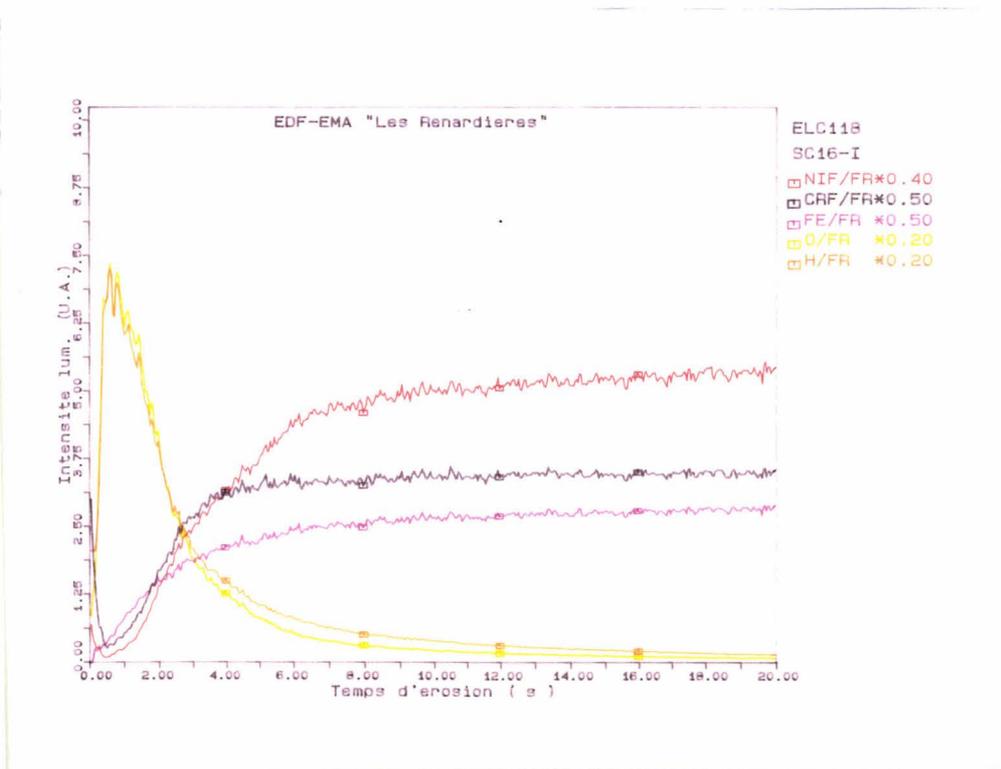


b/ En peau interne

Figure A-5 - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C + 1 bar H<sub>2</sub> à 125°C ; 500 h

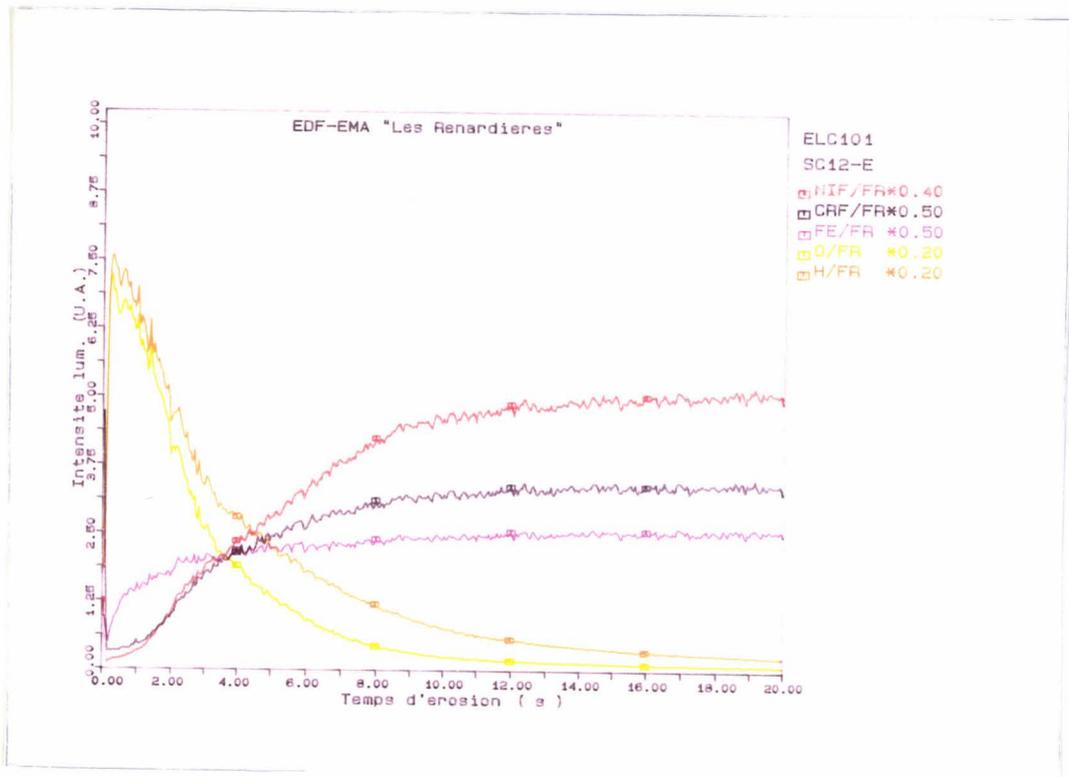


a/ En peau externe

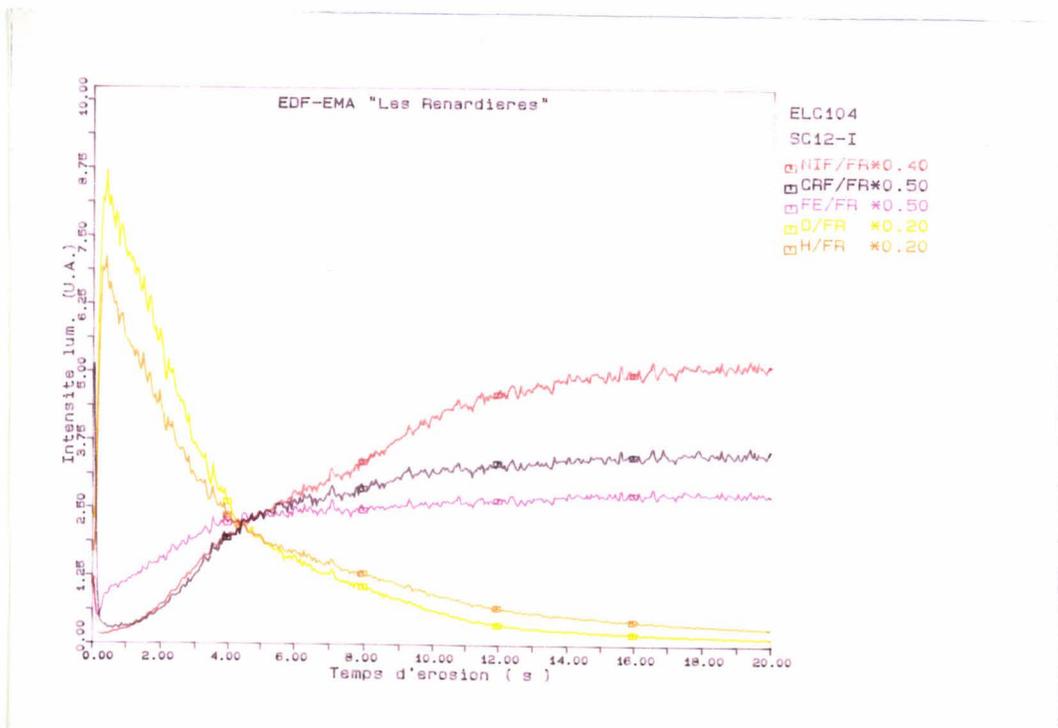


b/ En peau interne

Figure A-6 - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C + 4 bar H<sub>2</sub> à 125°C ; 500 h

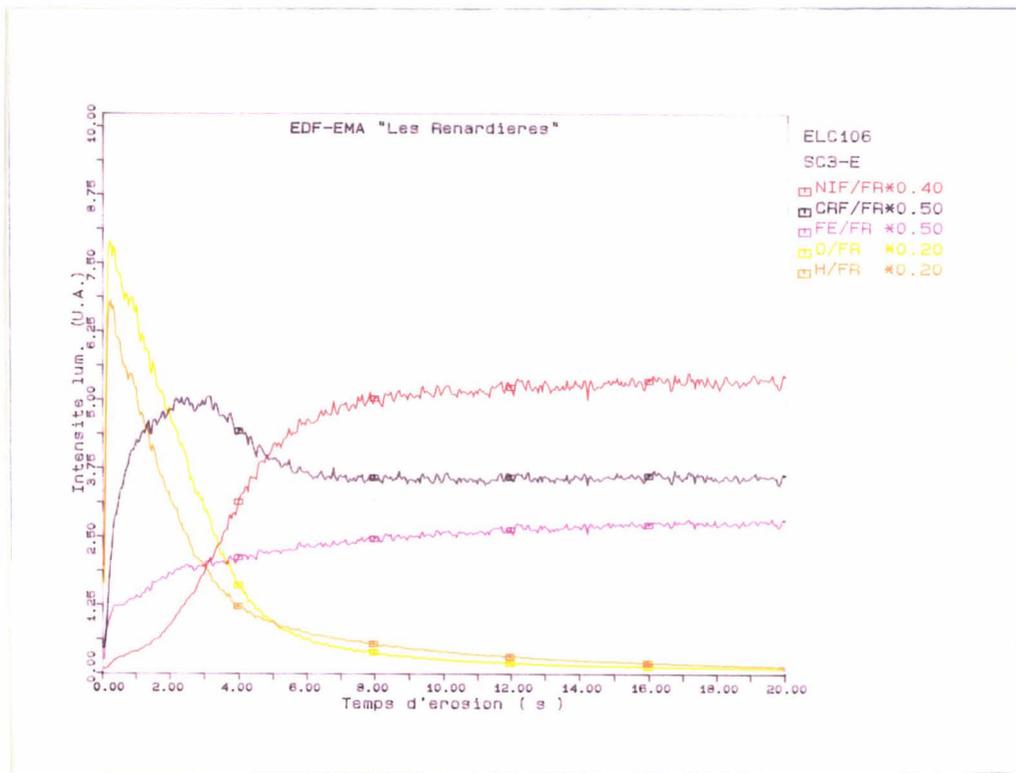


a/ En peau externe

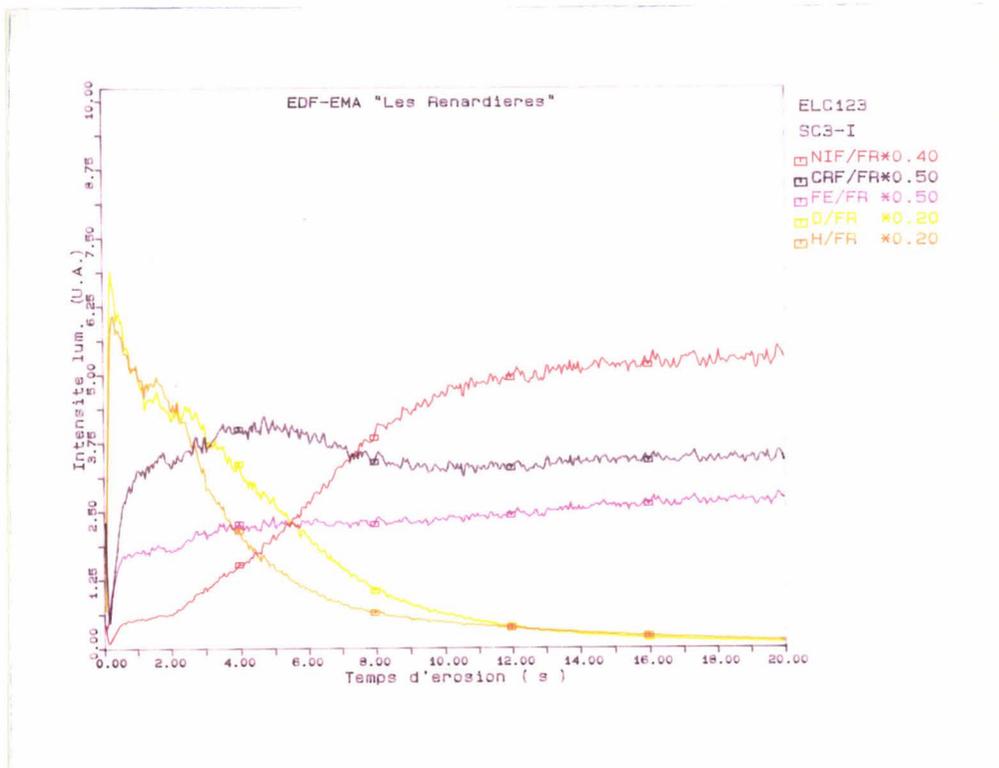


b/ En peau interne

**Figure A-7** - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C + 20 bar H<sub>2</sub> à 125°C ; 1000 h



a/ En peau externe



b/ En peau interne

**Figure A-8** - Détermination par Spectrométrie à Décharge Luminescente de la composition des couches d'oxydes formées sur l'Alliage 600 en milieu primaire à 360°C + 4 bar O<sub>2</sub> à 125°C ; 400 h