

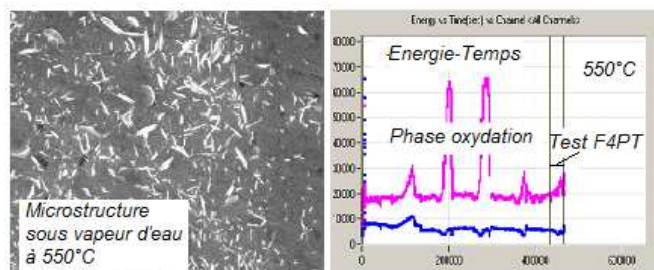
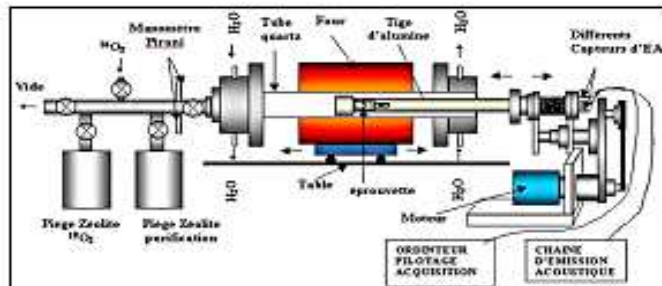


utc
Université de Technologie
Compiègne

Par Abdallah HAOUAM

***Comportement en flexion 4 points à température moyenne (350-550°C) d'alliage base nickel.
Etude de la fissuration et du rôle de la vapeur d'eau***

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenu le : 16 Avril 2009
Spécialité : Génie Mécanique
Option : Mécanique Avancée

COMPORTEMENT EN FLEXION 4 POINTS A
TEMPERATURE MOYENNE (350-550°C) D'ALLIAGE BASE
NICKEL.
ETUDE DE LA FISSURATION ET DU ROLE DE LA VAPEUR
D'EAU

Soutenue le 16/04/2009 devant le jury composé de :

- M. BERGER P., Chercheur CNRS, CEA SACLAY, Gif sur Yvette
- M. BIGERELLE M., Professeur des universités, UTC
- M. BOUKHAROUBA T., Professeur, Faculté GM&GP de l'USTHB, Alger, Algérie
- M. CHAOUI K., Professeur, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie
- M. MERZOUG B. Professeur, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie
- M. MONTESIN T., Professeur des universités, IUT, Dijon
- M. MOULIN G. Professeur des universités, UTC

Invités :

- M. FAVERGEON J. Maître de conférences, UTC
- M. LAHOUCHE L. Maître de conférences, IUT, Amiens

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier de mes directeurs de thèse : le Professeur Gérard MOULIN et le Dr Jérôme FAVERGEON (Maître de Conférences) de l'Université de Technologie de Compiègne pour m'avoir donné l'opportunité d'intégrer leur équipe de recherche et de travailler sur un thème concret et d'actualité ; le Professeur Bachir MERZOUG de Université Badji Mokhtar Annaba (Algérie) pour m'avoir accordé une grande autonomie durant ce travail. Je leur exprime ma sincère reconnaissance et mon entière gratitude pour leurs qualités scientifiques et humaines distinguées. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée notamment lors de la rédaction de la thèse.

Je remercie le Docteur Laurent LAHOUCHE, Maître de Conférences de l'Institut Universitaire de Technologie d'Amiens, pour sa participation dans la réalisation de la partie modélisation numérique de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier le Pr Kamel CHAOUI de l'Université Badji Mokhtar Annaba de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Merci également aux membres du jury de cette thèse : le Pr. Tony MONTESIN de l'Institut Universitaire de Technologie de Dijon et le Pr Taoufik BOUKHAROUBA de l'Université des Sciences et de la Technologie Haouari Boumèdiène Bab-Ezzouar (Alger) qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie aussi le Pr. Maxence BIGERELLE de l'UTC et le Docteur Pascal BERGER Chercheur du CEA de Saclay pour avoir participé au jury de ma thèse et accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont ensuite aux Pr Menad SIDAHMED et Michèle GUIGON, directeurs successifs du département de génie mécanique de l'UTC ainsi que le Pr Jean Marc ROELANDT, directeur du laboratoire Roberval de l'UTC, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du laboratoire d'oxydation à haute température H303, dans le cadre d'une convention de cotutelle signée en 2004 entre l'Université Badji Mokhtar Annaba et l'UTC Compiègne.

Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire Roberval, et j'exprime ici ma reconnaissance à toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui, par leur aide précieuse et leur amitié ont rendu ces deux années inoubliables, je pense notamment au Pr Abdelouhed LAKSIMI, aux Maîtres de Conférences Caroline RICHARD, Benjamin HAGEGE et Salim BENMEDAKHENE de l'UTC ; aux collègues : Amine MAKNI pour le montage; à Kamel DAWI pour le logiciel Thermo-Calc; à Nisrine ALDERF pour Matlab; à Christelle KOWANDY, pour la SDL; à Hélène MORILLOT la dynamique TX ; à Abdelkébir, Hamid, Nasreddine, Farid, Ferhat, Koubaa et Slim.

Merci à Frédéric et à Thierry du Service d'Analyses Physico-chimiques de l'UT Compiègne pour leur participation aux résultats de cette thèse.

Merci aux secrétaires du département de génie mécanique de l'UT Compiègne Mme Francine ALLAIRE, Mme Valérie DUQUENNE et Mme Brigitte DUCH pour leur gentillesse et le bon déroulement des tâches administratives.

Un grand merci à ma mère pour ses prières, qu'ALLAH la préserve, à ma femme Nakhla et à mes enfants Soumia, Soror, Amina, Assia, Ahmed Anis et Kaouther Anfel pour avoir supporté la séparation durant ces deux années. Merci pour votre patience et votre soutien sans faille qui m'ont été d'un grand apport moral pour l'aboutissement de ce travail.

À la mémoire de mon père . . .

À la mémoire de mon frère Mohamed Larbi

NOMENCLATURE

γ'	Phase ordonnée gamma prime
ΔG	Energie libre standard de formation des oxydes de Gibbs en kj/mole
K_{Ic}	Facteur d'intensité de contrainte
μ	Module de cisaillement
ATG	Analyse thermogravimétrique
CGR	Crack Growth Rate (Taux de croissance des fissures) en $\mu\text{m/h}$
CPR	Crack Propagation Rate (Taux de propagation d'une fissure)
CSC	Corrosion Sous Contrainte
DSA	Dynamic Stress Aging (Contrainte de vieillissement dynamique)
E	Module de Young en MPa
EA	Emission acoustique
EBS	Electron Back Scattered Diffraction
EDX	Energy Dispersive X-ray (Technique de spectroscopie d'émission des rayons X)
FPH	Fragilisation Par l'Hydrogène
IGA	Inter Granular Attack (Attaque Inter granulaire)
IGSCC	Inter Granular Stress Corrosion Cracking (Corrosion inter granulaire sous contrainte)
K_p	Constante de vitesse parabolique en $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$
$\sigma_e(0.2\%)$	Limite élastique conventionnelle du matériau
PWR	Pressurized Water Reactor
Q	Energie d'activation en kj/mole
R	Constante universelle des gaz $R=8.314 \text{ kj/kmole}^\circ\text{K}$
R_m	Résistance mécanique du matériau en MPa
SCC	Stress Corrosion Cracking
SDL	Spectroscopie de Décharge Luminescente
SMM	Surface Mobility Mechanism (Mécanisme de mobilité des surfaces)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
A. Problématique et objectifs de la thèse.....	2
B. Etat de la recherche sur la thématique.....	3
C. Plan de l'étude.....	4

CHAPITRE I : OXYDATION DES ALLIAGES BASE NICKEL

I.1 Introduction.....	5
I.2 Oxydation thermique	6
I.3 Mécanismes d'oxydation	6
I.1.3.3 Aspect thermodynamique de l'oxydation	8
I.4 Origine des contraintes générées dans les couches d'oxyde.....	9
I.4.1 Contraintes épitaxiales de croissance	10
I.4.2 Contraintes thermiques.....	11
I.4.3 Contraintes mécaniques.....	11
I.5 Propriétés physico chimiques des alliages base nickel.....	12
I.5.1 Principaux alliages base nickel.....	12
I.5.2 Principales caractéristiques de l'alliage 600.....	13
I.5.3 Propriétés chimiques.....	14
I.5.4 Effet du carbone.....	14
I.6 Cinétique de corrosion des alliages base nickel.....	15
I.6.1 Définitions.....	15
I.6.2 Cinétiques de croissance des couches d'oxydes de l'Inconel 600.....	16
I.6.2.1 Cinétique de corrosion de l'alliage 600 dans l'eau hydrogénée.....	17
I.6.2.2 Nitruration.....	17
I.6.2.3 Repassivation	18
I.6.3 Paramètres influençant la vitesse de corrosion.....	19
I.6.3.1 Effet de l'état de surface.....	19
I.6.3.2 Effet de la taille des grains.....	19
I.6.3.3 Effet lié à la formation d'oxydes.....	20
I.6.3.4 Effet du à la présence des carbures métalliques.....	20
I.7. Distribution des éléments dans les couches des alliages base nickel oxydes soumis à des traitements thermo chimiques.....	20
I.8 Phénomène de carburation catastrophique ou « metal dusting »	21
I.8.1 Modification de la structure et de la composition de l'alliage.....	21
I.8.2 Principe d'attaque localisée sous forme de piqûres	21
I.8.3 Influence du milieu et des composés chimiques.....	21
I.9 Principales techniques de caractérisation.....	22
I.10 Conclusion.....	22

CHAPITRE II. ETUDE DE LA FISSURATION DES ALLIAGES BASE NICKEL PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE

II.1 Introduction.....	25
II.2 Notions fondamentales sur la corrosion sous contrainte	26
II.2.1 Définition de la corrosion sous contrainte	26
II.2.2 Origines de la corrosion sous contrainte	26

II.2.3	Caractéristiques de la corrosion sous contrainte	26
II.2.3.1	Spécificité du couple matériau – environnement.....	26
II.2.3.2	Conditions d'amorçage des fissures.....	28
II.2.3.3	Vitesse de propagation des fissures de CSC.....	28
II.2.3.4	Morphologie des fissures... ..	29
II.3	Paramètres métallurgiques	29
II.3.1	Composition chimique.....	29
II.3.1.1	Effet de la taille des grains.....	29
II.3.1.2	Effet de la teneur en chrome sur la tenue en CSC.....	30
II.3.2	Analyse des oxydes formés sur la surface externe	32
II.3.2.1	Influence de la durée d'exposition et de la concentration en hydrogène sur la formation des oxydes	32
II.3.3	Diffusion de l'oxygène	35
II.3.4	Précipitations de carbures métalliques dans l'alliage 600.....	37
I.4	Paramètres mécaniques.....	39
II.4.1	Contraintes mécaniques.....	39
II.4.2	Vitesse de déformation.....	40
II.4.3	Effet de la température et de l'environnement sur le comportement mécanique des alliages base nickel.....	40
II.4.3.1	Effet de la température	40
II.4.3.2	Le « trou de ductilité » des alliages base nickel.....	41
II.5	Mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte.....	42
II.5.1	Fragilisation par l'hydrogène (FPH).....	42
II.5.2	Modèles de fissuration.....	43
II.5.2.1	Le modèle de rupture du film (film rupture-slip model).....	44
II.5.2.2	Le mécanisme de mobilité des surfaces (Modèle de Galvele).....	45
II.5.2.3	Le modèle d'oxydation interne (Modèle de Scott	49
II.5.2.4	Les modèles de fissuration induite par l'hydrogène.....	49
II.5.2.4.1	Modèle de Shen et Shewmon.....	49
II.5.2.4.2	Modèle de Petch.....	49
II.5.2.4.3	Fissuration induite par décohésion.....	50
II.5.2.5	Fissuration assistée par l'hydrogène.....	50
II.5.2.5.1	Modèle de Magnin « C.E.P.M ».....	50
II.5.2.5.2	Modèle "Hydrogen Enhanced Localised Plasticity"	51
II.5.3	Taux de croissance d'une fissure de CSC.....	51
II.6	Conclusion.....	54

CHAPITRE III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES : ESSAIS DE FLEXION QUATRE POINTS ET EMISSION ACOUSTIQUE

III.1	Introduction.....	57
III.2	Dispositif expérimental.....	58
III.2.1.	Sollicitations mécaniques.....	59
III.2.2.	Atmosphères d'oxydation.....	59
III.3	Essais mécaniques.....	60
III.3.1.	Protocole des essais de flexion réalisés sous vide	60
III.3.2.	Protocole des essais de flexion réalisés sous oxygène.....	61
III.3.3.	Protocole des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau.....	62
III.3.3.1	Générateur de vapeur d'eau.....	62
III.3.3.2	Description du protocole expérimental	64

III.4 Emission acoustique.....	65
III.4.1 Historique.....	65
III.4.2 Définitions.....	65
III.4.3 Sources d'émission acoustique.....	66
III.4.4 Principe de l'émission acoustique.....	66
III.4.4.1 Principes généraux de l'instrumentation.....	66
III.4.5 Caractéristiques de l'EA.....	70
III.4.6 Traitements des signaux acoustiques.....	71
III.4.7 Principaux facteurs influençant l'émission acoustique.....	71
III.4.8 Sources d'EA dans les phénomènes de CSC.....	72
III.5 Conclusion.....	73

CHAPITRE IV. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DE L'INCONEL 600

IV.1 Introduction.....	74
IV.2 Matériau.....	75
IV.2.1 Composition chimique.....	75
IV.2.2 Microstructure du matériau par microscopie optique	75
IV.2.3 Stabilité de la microstructure du matériau.....	77
IV.2.3.1 - Diffraction des Rayons X.....	77
IV.2.3.2 - Microscopie Electronique à Balayage.....	78
IV.2.3.3 – EBSD.....	80
IV.3. Etat d'équilibre thermodynamique.....	80
IV.4 Thermogravimétrie.....	83
IV.4.1 Définitions	83
IV.4.2 Principe de fonctionnement de la thermo-balance	83
IV.4.2.1 Facteurs pratiques affectant l'ATG.....	84
IV.4.3. Protocole des essais de l'étude par thermogravimétrie	85
IV.4.4 Interprétation des résultats des essais de thermogravimétrie	86
IV.5 Technique d'analyse par Spectroscopie de Décharge Luminescente.....	89
IV.5.1. Principe de la SDL.....	89
IV.5.2. Analyse des couches d'oxydes des échantillons	90
IV.6 Conclusion.....	94

CHAPITRE V. TRAITEMENT ANALYTIQUE DES RESULTATS DES ESSAIS DE FLEXION 4 POINTS

V.1 Introduction.....	96
V.2 Méthodologie de calcul	97
V.2.1 Equations des contraintes	97
V.2.2 Calcul de la flèche.....	97
V.2.2.1 Détermination du rayon de courbure.....	97
V.2.2.3 Méthode de superposition des contraintes.....	99
V.3 Analyse des résultats des essais de flexion.....	100
V.3.1 Résultats des essais de flexion réalisés sous vide.....	100
V.3.1.1 Paramètres mécaniques.....	100
V.3.1.2 Observations microstructurales.....	104
V.3.1.2 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés.....	105
V.3.2 Résultats des essais de flexion réalisés sous oxygène.....	108
V.3.2.1 Observations microstructurales	108

V.3.2.2 Analyse par spectroscopie à décharge lumineuse	108
V.3.2.3 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés	113
V.3.2.4 Paramètres mécaniques.....	115
V.3.3 Résultats des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau.....	115
V.3.3.1 Observations microstructurales.....	115
V.3.3.2 Analyse par spectroscopie à décharge lumineuse	118
V.3.3.3 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés.....	120
V.3.3.4 Paramètres mécaniques.....	121
V.4 Etude du refroidissement.....	122
V.4.1 Influence de l'atmosphère sur le comportement du matériau pendant le refroidissement de l'éprouvette.....	122
V.4.1.1 Refroidissement sous vide.....	122
V.4.1.2 Refroidissement sous air	122
V.5 Synthèse de l'ensemble des protocoles expérimentaux.....	123
V.5.1 Aspect microstructural.....	123
V.5.2 Aspect EA.....	123
V.5.3 Aspect SDL	123
V.5.4 Aspect mécanique	124
V.6 Conclusion.....	125
CHAPITRE VI. MODELISATION VISCOPLASTIQUE DE L'INCONEL 600 SOLLICITE EN FLEXION 4 POINTS	
VI.1 Introduction	128
VI.2 Origine du phénomène de fluage dans le matériau.....	129
VI.2.1 Phases de fluage.....	129
VI.2.2 Formulation analytique du comportement élastostatique	130
VI.2.2.1 Domaine élastique.....	130
VI.2.2.2 Equations différentielles des déplacements.....	131
VI.3 Approches de modélisation	134
VI.3.2 Choix d'une forme de loi de comportement	135
VI.3.3 Notion de problèmes inverses	135
VI.3.3.1 Résolution d'un problème inverse	135
VI.4 Loi de Norton	136
VI.4.1 Définitions des termes de la loi de Norton	137
VI.5 Modélisation numérique.....	142
VI.5.1 Outils de modélisation.....	142
VI.5.2 Construction du modèle	143
VI.5.3 Définition du problème d'identification	144
VI.6 Identification des paramètres de la loi de comportement.....	147
VI.6.1 Traitement et simulation des données expérimentales	149
VI.6.2 Optimisation de la valeur des paramètres du modèle	158
VI.7 Conclusion.....	161
CONCLUSION GENERALE.....	162
PERSPECTIVES	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	170
ANNEXES.....	176

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Processus de formation de la couche d'oxyde	6
Figure I.2 : Différents modes de croissance des oxydes	7
Figure I.3 : Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques	9
Figure I.4 : Effet de la température sur le taux de corrosion	17
Figure II.1 : Zone de potentiel de fissuration de l'alliage 600	28
Figure II.2 : Influence de la taille de grains	30
Figure II.3 : Influence de la teneur en nickel et en chrome sur la résistance à la CSC	31
Figure II.4 : Influence de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC	32
Figure II.5 : Modèle du mécanisme de la formation du film passif	34
Figure II.6 : Modèle de couche utilisé pour le calcul des différentes épaisseurs	34
Figure II.7 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde	35
Figure II.8 : Carte élémentaire de distribution EDX	36
Figure II.9 : Séquence des évènements durant l'attaque IGA de l'Inconel 600	37
Figure II.10 : Courbe T-T-P (Température-Temps-Précipitation)	38
Figure II.11 : Carbure le long du joint de grain à 650°C	38
Figure II.12 : Influence de la pression partielle d'oxygène	40
Figure II.13 : Allongement à la rupture en fonction de la température	42
Figure II.14 : Effet de la température sur le taux de propagation de fissure de CSC	48
Figure II.15 : Mécanismes de fissuration à 550°C de l'alliage 600	52
Figure II.16 : Fissuration mixte inter-granulaire et trans-granulaire sous air	52
Figure II.17 : Oxydation à la surface libre et le long d'une fissure	52
Figure III.1 : Schéma de l'installation d'oxydation sous contrainte mécanique appliquée	58
Figure III.2 : Introduction et récupération de l'oxygène 18	60
Figure III.3 : Mors de maintien de l'échantillon	61
Figure III.4 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous vide	61
Figure III.5 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous oxygène	62
Figure III.6 : Schéma de principe du générateur de vapeur d'eau	62
Figure III.7 : Liaison du générateur de vapeur au dispositif expérimental de CSC	63
Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du générateur de vapeur d'eau	64
Figure III.9 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau	64
Figure III.10 : Chaîne d'acquisition des signaux d'émission acoustique	67
Figure III.11 : Dispositif d'émission acoustique de l'installation d'oxydation	68
Figure III.12 : Coupe d'un capteur piézoélectrique résonnant	69
Figure III.13 : Trajet de l'onde acoustique depuis l'échantillon à l'acquisition	69
Figure III.14 : Caractéristiques mesurées sur une salve d'émission acoustique	70
Figure III.15 : Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de CSC	72
Figure IV.1 : Inconel 600 à l'état brut	76
Figure IV.2 : Alliage 600 recuit à 600°C (a) 1h, (b) 16h	76
Figure IV.3 : Diffractogramme de l'échantillon d'Inconel non traité thermiquement	77
Figure IV.4 : Composition chimique de l'alliage 600	78
Figure IV.5 : Observation au MEB de l'échantillon traité thermiquement	78
Figure IV.6 : Composition chimique des « billes »	79
Figure IV.7 : Composition chimique des formes pyramidales	79
Figure IV.8 : Arrangement cristallographique de l'alliage 600	80
Figure IV.9 : Diagramme de distribution des phases (% molaire)	80
Figure IV.10 : Phase ordonnée γ de la phase CFC	81
Figure IV.11 : Microstructure d'un alliage monocristallin à base de nickel	81

Figure IV.12 : Diagramme de distribution des phases de l'alliage 600 (% massique)	82
Figure IV.13 : Diagramme d'équilibre de l'alliage 600 (Cr(T))	82
Figure IV.14 : Schéma de principe de la thermo balance	84
Figure III.15 : Protocole expérimental d'étude par thermogravimétrie	85
Figure IV.16 : Cinétique d'oxydation sous air synthétique de l'alliage 600	86
Figure IV.17 : Evolution du carré du gain de masse par unité de surface en fonction du temps de l'alliage 600 à différentes températures	87
Figure IV.18 : Variation du logarithme de kp en fonction de l'inverse de la température	87
Figure IV.19 : Schéma de principe de la SDL	90
Figure IV.20 : Profil de concentration des éléments Métal/Oxyde à 350°C	91
Figure IV.21 : Profil de concentration des éléments Métal/Oxyde à 550°C	92
Figure IV.22 : Profil de concentration des éléments Métal/Oxyde à 800°C	93
Figure V.1 : Position des appuis et côtes relatives à l'essai de flexion 4 points	97
Figure V.2 : Déformation de l'échantillon lors de l'essai de flexion	97
Figure V.3 : Illustration du rayon de courbure ρ	98
Figure V.4 : Schéma illustrant la méthode de Bazergui	99
Figure V.5 : Evolution de la charge en fonction de la déflexion sous vide	101
Figure V.6 : Charge en fonction de la déflexion sous vide à 350°C	101
Figure V.7 : Evolution de la force en fonction de la défection à 350°C sous vide	102
Figure V.8 : Ecart entre les valeurs théoriques et expérimentales du module de Young	103
Figure V.9 : Contrainte normale σ en fonction de la déformation relative ε (%) sous vide en température	103
Figure V.10 : Micrographies du centre de l'éprouvette après sollicitation en flexion 4 points sous vide en température a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C	104
Figure V.11 : Micrographies réalisées au niveau des appuis des mors après sollicitation en flexion 4 points sous vide en température a) 450°C, b) 550°C	105
Figure V.12 : Variation de l'amplitude des événements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à 350°C à : a) 350°C, b) 550°C	105
Figure V.13 : Variation de l'énergie détectée par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	106
Figure V.14 : Variation du nombre de coups détecté par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	106
Figure V.15 : Variation du nombre de coups en fonction de l'amplitude des événements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	107
Figure V.16 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	107
Figure V.17 : Micrographies du centre de l'éprouvette après sollicitation en flexion 4 points sous oxygène en température à : a) 450°C, b) 550°C	108
Figure V.18 : Micrographies réalisées au niveau des appuis des mors après sollicitation en flexion 4 points sous oxygène en température à : a) 450°C, b) 550°C	108
Figure V.19 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C suite oxydation par O ₂	109
Figure V.20 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 550°C suite oxydation par O ₂	110

Figure V.21 : Comparaison des profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C et à 550°C suite oxydation par O ₂	111
Figure V.22 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 450°C sous oxygène	112
Figure V.23 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 550°C sous oxygène	112
Figure V.24 : Variation de l'amplitude des évènements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	113
Figure V.25 : Variation de l'énergie détectée par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	113
Figure V.26 : Variation du nombre de coups détecté par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	114
Figure V.27 : Variation du nombre de coups en fonction de l'amplitude des évènements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	114
Figure V.28 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	114
Figure V.29 : Evolution de la charge en fonction du déplacement sous oxygène en température à vitesse constante 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C	115
Figure V.30 : Micrographies de la zone centrale d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C	115
Figure V.31 : Micrographies de la zone intermédiaire d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C	116
Figure V.32 : Micrographies de la zone de bord d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C	126
Figure V.33 : Micrographies des aiguilles localisées au niveau des joints de grain d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C	116
Figure V.34 : Composition chimique de l'alliage 600 testé en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C	116
Figure V.35 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C suite oxydation isotherme sous vapeur d'eau	118
Figure V.36 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 550°C suite oxydation isotherme sous vapeur d'eau	118
Figure V.37 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 450°C sous vapeur d'eau	119
Figure V.38 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 550°C sous vapeur d'eau	119
Figure V.39 : Variation de l'amplitude des évènements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 450°C, b) 550°C	120
Figure V.40 : Variation de l'énergie en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 450°C, b) 550°C	120
Figure V.41 : Variation du nombre de coups détectés en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 450°C, b) 550°C	120
Figure V.42 : Variation du nombre de coups détectés en fonction de l'amplitude des évènements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse de 2.10 ⁻³ mm/s à : a) 450°C, b) 550°C	121
Figure V.43 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse de	

2.10 ⁻³ mm/s à : a) 450°C, b) 550°C	121
Figure V.44 : Evolution de la charge en fonction du déplacement suite oxydation sous vapeur d'eau durant 120h à 450°C et 550°C à une vitesse $V_1=2.10^{-3}$ mm/s	121
Figure V.45: Refroidissement d'un échantillon suite test de flexion 4 points à 350°C sous vide	122
Figure V.46 : Refroidissement d'un échantillon suite test de flexion 4 points à 550°C sous vapeur d'eau	122
Figure V.47 : Courbes Charge-déplacement à 550°C suivant les 3 protocoles	124
Figure VI.1 : Courbe classique de fluage	130
Figure VI.2 : Comportement élasto-viscoplastique	130
Figure VI.3 : Organigramme de la méthode d'identification d'une loi de comportement par méthode inverse	136
Figure VI.4 : Modélisation de l'échantillon soumis à la flexion 4 points	143
Figure VI.5 : Algorithme du programme d'identification de la loi de comportement de l'Inconel 600	146
Figure VI.6 : Courbes d'évolution de la force (N) en fonction du déplacement (mm) obtenues à l'issu des essais de flexion 4 points sous vide à différentes vitesses de sollicitation à 350°C	147
Figure VI.7 : Courbes d'évolution de la force (N) en fonction du déplacement (mm) obtenues à l'issu des essais de flexion 4 points sous vide à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique	148
Figure VI.8 : Présentation du maillage comportant n éléments triangulaires et des efforts extérieurs appliqués en flexion 4 points	149
Figure VI.9 : Superposition des résultats expérimentaux obtenus en flexion 4 points sous vide et des résultats issus de la simulation numérique, pour l'Inconel 600, à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique	150
Figure VI.10 : Estimation de l'erreur obtenue sur les micro-déplacements lors de la simulation numérique	151
Figure VI. 11 : Evolution, suite identification, des paramètres (a) : λ , (b) : n, (c) : Q	152
Figure VI.12 : Représentation des différents points des domaines délimités par la moitié de l'éprouvette (2 est le point le plus sollicité en flexion 4 points)	153
Figure VI.13 : Cartographies des contraintes de Von Mises obtenues à 350°C et à 3.10^{-4} mm/s pour un déplacement du mors de 0.24 mm	153
Figure VI.14 : Cartographies des contraintes de Von Mises obtenues pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_2=8.10^{-4}$ mm/s, respectivement à 350°C (a) et à 550°C (b)	154
Figure VI.15 : Cartographie des contraintes normales suivant l'axe x, obtenue pour un déplacement du mors de 0.24 mm à la température 350°C et à $V_2= 8.10^{-4}$ mm/s	155
Figure VI.16 : Cartographie des déformations plastiques suivant l'axe x, obtenue pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_3=3.10^{-4}$ mm/s à 550°C	155
Figure VI.17 : Evolution de la déformation totale suivant l'axe x en fonction du temps obtenue à la température 350°C et à une vitesse de sollicitation $V_2=8.10^{-4}$ mm/s	156
Figure VI.18 : Evolution des contraintes normales en fonction des déformations	156
Figure VI.19 : Evolution Contraintes normales- déformations totales en fonction de la vitesse de sollicitation respectivement à 350°C et à 550°C.	157
Figure VI.20 : Evolution de la vitesse de déformation plastique suivant l'axe x en fonction du temps, obtenue aux températures 350°C et 550°C et à différentes vitesses de sollicitation	158
Figure VI.21 : Evolution de l'erreur obtenue sur les contraintes Von Mises suite raffinement du maillage en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation	159
Figure VI.22 : Carte d'Ashby du Ni 20% Cr.	160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Rapports Pilling-Bedworth pour les oxydes usuels	10
Tableau I.2 : Facteurs d'intensité de contrainte critique pour différents oxydes	12
Tableau I.3 : Principaux alliages et super alliages base nickel	13
Tableau II.1 : Systèmes donnant lieu à des phénomènes de CSC	27
Tableau II.2 : Valeurs du coefficient de diffusion des oxydes de l'alliage 600	47
Tableau II.3 : Observations clés de la CSC de l'alliage 600 et leurs implications	53
Tableau III.1 : Principaux facteurs influençant l'EA dans un matériau	71
Tableau IV.1 : Composition massique moyenne de l'alliage 600	75
Tableau IV.2 : Constantes de vitesse parabolique K_p relatives à l'oxydation isotherme de l'alliage 600 sous air synthétique à la pression atmosphérique	87
Tableau IV.3 : Evolution de l'épaisseur de la couche de l'oxyde de chrome durant les essais d'oxydation isotherme sous air synthétique	88
Tableau IV.4 : Evolution de l'épaisseur de la couche de l'oxyde de chrome durant les essais d'oxydation isotherme sous air synthétique, par les deux techniques d'analyse ATG et SDL	94
Tableau V.1 : Caractéristiques des échantillons utilisés lors des essais réalisés sous vide	100
Tableau V.2 : Détermination du module de Young à partir des courbes F (f+d)	102
Tableau V.3 : Relevé des valeurs du module de Young à partir de la déformation $\frac{Y}{\rho}$	102
Tableau V.4 : Limite d'élasticité conventionnelle et résistance mécanique maximale	104
Tableau V.5 : Récapitulatif du suivi par EA des différents protocoles à 550°C	123
Tableau VI.1 : Vitesses choisies pour la réalisation des essais de flexion 4 points	147
Tableau VI.2 : Valeurs des modules d'élasticité E et de cisaillement G de l'Inconel 600 en fonction de la température	147
Tableau VI.3 : Récapitulatif des paramètres d'identification issus de la simulation numérique, obtenus lors des essais de flexion 4 points réalisés sous vide à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique	151
Tableau VI.4: Relevé des caractéristiques mécaniques obtenues pour un déplacement du mors d'une durée de 360s à différentes températures et vitesses de sollicitation	158
Tableau VI.5: Estimation de l'erreur sur la contrainte Von Mises en fonction du raffinement du maillage	159

INTRODUCTION GENERALE

Dans les conditions de production et de transformation d'énergie, particulièrement au niveau des chaudières à vapeur des installations thermiques industrielles, des processus de production des industries chimiques et alimentaires, des circuits primaires et secondaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée; les matériaux utilisés à moyenne et à haute température constitués d'alliages base nickel sous forme de tubes sont un domaine privilégié de la corrosion d'une manière générale.

Les types de corrosion susceptibles de se produire durant le fonctionnement de ces installations comme durant leurs arrêts, sont:

- la corrosion inter granulaire: attaque sélective aux joints de grains;
- la corrosion érosion: résultant de l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement de matière;
- la corrosion sous contrainte (CSC) connue sous le terme anglais de « Stress Corrosion Cracking » provoquant une fissuration résultant de l'action conjointe d'un environnement chimique défavorable et d'une sollicitation mécanique.

Cette dernière forme de corrosion, la CSC est de grande importance du point de vue pratique ; elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan incidences économiques que sur celui des aspects sécuritaires.

Le problème majeur des alliages base nickel est justement leur fissuration par corrosion sous contrainte. En effet, les phénomènes responsables de la dégradation mécanique de ces alliages comme des superalliages base nickel ne sont pas totalement expliqués.

Particulièrement la CSC de l'alliage 600 (NC 15Fe, connu sous le nom commercial d'Inconel 600) est fréquemment rencontrée dans l'industrie nucléaire depuis plus de trois décennies. Les premiers cas de fissuration ont été signalés aux Etats Unis en 1970, suivis en France en 1980 par la fissuration des tubes de générateurs de vapeur au niveau des circuits primaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée type PWR. Pour ces raisons ce travail de thèse portera sur l'étude du phénomène de CSC de l'alliage 600 au moyen d'un montage spécifique d'oxydation sous contrainte mécanique appliquée. Les sollicitations mécaniques choisies sont celles de la flexion 4 points simulant correctement l'état des contraintes subi. La plage de température s'étale de 350°C à 550°C, correspondant aux conditions réelles de fonctionnement des circuits primaires des PWR.

A. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE

Les interactions mécaniques – oxydation des alliages base nickel font incessamment l'objet de travaux de recherche. L'influence de l'hydrogène sur la propagation des fissures, la sensibilité à la corrosion sous contrainte à haute température particulièrement de l'alliage 600, sont autant de facteurs suscitant la curiosité des scientifiques afin de cerner l'origine de la dégradation de ces matériaux et surtout pour suivre leur comportement en utilisation. Par conséquent, établir un code afin de prévenir les incidents, assurer une maintenance prédictive, maîtriser de manière globale les installations nucléaires et sécuriser les moyens humains et matériels, sont des objectifs majeurs pour ce domaine d'application.

L'intérêt croissant porté de nos jours à l'émission acoustique (EA) dans le monde scientifique et industriel comme technique permettant le suivi en temps réel de l'évolution des défauts actifs nous a incités à la prendre en compte pour le suivi de la fissuration de l'alliage 600, grâce à un montage spécifique adapté à une machine d'oxydation sous contrainte. L'émission acoustique caractérisera la cinétique de propagation des fissures de corrosion sous contrainte in situ, sous atmosphère contrôlée. De plus, la distinction pourra être possible, grâce à cette technique, entre les phénomènes de fissuration relative au volume ou à la surface (par exemple induits au niveau de la surface externe). De même il sera possible de dissocier les phénomènes isothermes et ceux qui se produisent lors du refroidissement. Ces connaissances sont essentielles pour élaborer une modélisation appropriée portant sur les mécanismes de corrosion de ces alliages base nickel, sous contrainte en température sous atmosphère oxydante.

En complément, les divers paramètres d'influence tels que la température, l'état de surface, ainsi que l'atmosphère (vide, air, vapeur d'eau) vont être explorés. Il est important pour optimiser les conditions d'emploi de ces matériaux de pouvoir distinguer entre le comportement intrinsèque du matériau et les effets dus aux paramètres externes, afin d'optimiser la tenue du matériau en définissant ses conditions critiques d'utilisation, par exemple dans l'industrie nucléaire, au niveau des tubes de générateur de vapeur....

L'ensemble des résultats issus d'essais expérimentaux relativement originaux devrait permettre d'élaborer un modèle de comportement thermomécanique de l'alliage base nickel 600.

B. ETAT DE LA RECHERCHE SUR LA THEMATIQUE

Les travaux effectués concernent le comportement des matériaux métalliques soumis à des sollicitations thermomécaniques données en vue d'étudier leur durabilité.

Ces travaux s'inscrivent dans le thème : « Matériaux et Surface » du Laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne en France.

Il est en effet connu que les alliages base nickel sont susceptibles de présenter une certaine fragilité en milieu oxydant, en température, dès lors qu'il existe des contraintes résiduelles ou appliquées au niveau de ces matériaux. Bien que l'Inconel 600 soit utilisé sous la forme de tubes, donc non exempt de contraintes, les travaux sur son comportement en corrosion sous contrainte n'ont en fait pas été très développés et ont souvent traité de son comportement en milieux aqueux, à température ambiante [ROU 84, MOU 89, SCO 93, REB 96, GOU 97, GAR 98, GOU 99, CAR 00, GOU 03] .. Les essais du même type, dans des conditions de température, sous atmosphère, bien qu'indispensables, sont très peu nombreux car ils sont délicats à réaliser. Des essais de propagation de fissure sur éprouvettes CT (Compact Tension) ont été réalisés particulièrement sur l'alliage 600 aussi bien en traction qu'en fatigue continue et en fluage [ABA 98, GOU 99, CAR00,]. Il est en effet indispensable de maîtriser les sollicitations mécaniques sous atmosphère, ce qui ne peut avoir lieu que dans des installations prototypes peu répandues. Par ailleurs, en raison de la température des essais, le suivi de l'endommagement in situ est délicat mais essentiel, ne serait-ce que pour suivre les phénomènes de fissuration, les localiser au niveau du matériau et connaître leur séquence d'apparition (soit durant le traitement en température, soit lors de l'étape de refroidissement).

Enfin, un facteur majeur pour la corrosion sous contrainte est le rôle de la vapeur d'eau, également difficile à étudier, sans essais de référence sous vide, là encore exigeant des conditions opératoires très contraignantes et très rarement atteintes, contrairement aux études que nous envisageons (avec en complément le contrôle des pressions partielles de vapeur d'eau).

Les essais doivent donc fournir des données paramétrées non disponibles dans la littérature et pourtant essentielles pour la modélisation du phénomène de corrosion sous atmosphère humide, en température, de tels matériaux pour tubes de générateurs de vapeur dans l'industrie nucléaire.

C. PLAN DE L'ETUDE

La thèse a une double approche sur le plan expérimental et en modélisation avec comme objectif global d'établir les lois de comportement des alliages base nickel (alliage 600) sous atmosphère contrôlée. La démarche envisagée consiste à mener simultanément une approche théorique destinée à apporter des éléments de base et une approche de modélisation destinée à quantifier le modèle proposé.

La partie étude et analyse bibliographique constitue les deux premiers chapitres de la thèse. Dans le premier chapitre nous avons relaté les phénomènes et mécanismes d'oxydation des alliages base nickel allant des différents modes de croissance de l'oxyde jusqu'aux diverses méthodes de caractérisation des couches de corrosion: diffraction des rayons X et observations microscopiques (avec analyse chimique et diffraction électronique) ; en passant par les lois cinétiques d'oxydation et les propriétés physico-chimiques de l'alliage 600.

L'objectif du deuxième chapitre intitulé : « Etude de la fissuration par Corrosion Sous Contrainte des alliages base nickel », est de décrire le phénomène de CSC en précisant en premier lieu les définitions, les caractéristiques, les paramètres métallurgiques et mécaniques décrivant l'amorçage et la propagation des fissures; puis les divers mécanismes de fissuration.

Le troisième chapitre comporte la description des techniques expérimentales utilisées comme l'installation d'oxydation, les différents protocoles des essais de flexion 4 points sous atmosphère contrôlée et la technique d'émission acoustique ; celle-ci, rappelons-le, est utilisée pour le suivi de l'endommagement des échantillons testés et éventuellement la détection de la propagation des fissures.

Le quatrième chapitre correspond à la caractérisation métallurgique de l'alliage 600 par observation microscopique, spectroscopie à décharge lumineuse et par analyse thermogravimétrique durant l'oxydation isotherme des échantillons d'alliage 600.

Le cinquième chapitre porte sur le traitement analytique des résultats des essais de flexion 4 points effectués sous vide, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Il englobe l'approche en calcul classique de RDM pour la caractérisation des propriétés mécaniques du matériau, les observations au MEB des échantillons testés et l'interprétation des résultats des signaux acoustiques enregistrés lors des essais de flexion 4 points sous atmosphère contrôlée.

L'approche de modélisation s'appuyant sur la méthode inverse constitue le sixième et dernier chapitre de la thèse. Un outil numérique a été développé permettant la détermination des lois de comportement de l'alliage 600 à partir des essais réalisés par méthode inverse.

La conclusion générale est consacrée à la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

OXYDATION DES ALLIAGES BASE NICKEL

I.1 – INTRODUCTION

Le nickel est connu comme élément de base dans les alliages travaillant à haute température (turbomoteurs, aéronautique, génie nucléaire, usines de conversion d'énergie...). Les modifications des alliages base nickel, soumis à des conditions agressives concernant des variations de températures, un environnement oxydant et/ou la présence de polluant, se traduit par la formation d'une couche d'oxyde sur le métal à l'instar de tous les matériaux. Théoriquement, la formation d'une telle couche d'oxyde engendre une protection du matériau et agit en tant que barrière physique vis-à-vis de l'oxydation tant qu'elle est thermodynamiquement stable et qu'il n'y a pas de contraintes mécano-chimiques provoquant la naissance de fissures.

L'objectif de ce chapitre est de rappeler en premier lieu l'oxydation thermique (&I.2) avec une discussion succincte des mécanismes d'oxydation ainsi que les différents modes de croissance de l'oxyde (§I.3).

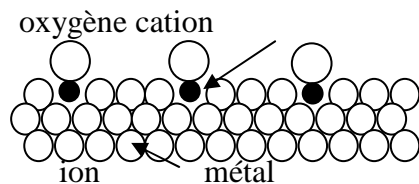
Par la suite, le chapitre traite des différentes contraintes générées dans l'oxyde (&I.4), des propriétés physico-chimiques des alliages base nickel (&I.5), (notamment l'alliage 600) de la cinétique d'oxydation (&I.6), des effets de traitements thermo-chimiques (&I.7) et du phénomène de carburation (&I.8). L'examen des états de surface, de la microstructure et de la détermination de la taille des grains nécessaire à la compréhension des phénomènes d'oxydation, a été effectué à l'aide de techniques utilisées pour la caractérisation des couches de corrosion et décrites en fin de ce chapitre (&I.9).

I.2 OXYDATION THERMIQUE

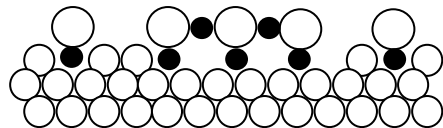
Les composants de l'air pur interagissant avec les métaux sont l'oxygène et la vapeur d'eau. L'azote atmosphérique agit principalement comme un diluant en raison de l'instabilité chimique des nitrures formés en présence d'oxygène. A température ambiante, la plupart des métaux sont protégés par des films d'oxyde très minces de l'ordre de 3 à 10nm. La croissance de ces films est imperceptible avec un taux d'humidité faible dans l'atmosphère, c'est pour cela que des métaux comme l'aluminium, le chrome, le nickel, le zinc...demeurent brillants en atmosphère non polluée. Aux températures élevées, les oxydes formés sur la plupart des métaux incluant le fer, le cuivre, le nickel, le zinc et leurs alliages adhèrent au substrat du métal. La réaction d'oxydation se poursuit par pénétration d'espèces à travers la structure de l'oxyde conduisant à un développement en profondeur des oxydes. En fait le taux d'oxydation diminue au fur et à mesure que les oxydes s'épaississent, en raison du caractère souvent protecteur de ces oxydes.

I.3 MECANISMES D'OXYDATION

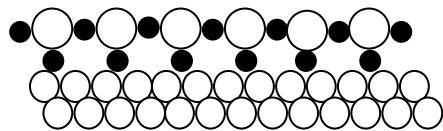
D'après Dorlot [VAL 00], la formation des couches d'oxydes se fait en quatre étapes, illustrées schématiquement sur la figure I.1 ci-dessous.



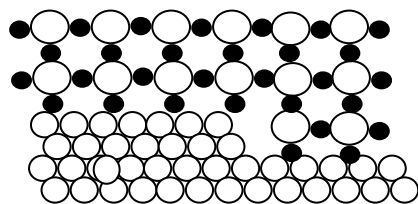
Etape d'adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal conduisant à la formation entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons en général ioniques.



Après une période d'incubation, il y a *germination* de l'oxyde à la surface du métal.



Etape de croissance latérale des germes entraînant un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde.



Finalement, on a la *croissance uniforme* de l'oxyde qui se poursuit selon une direction perpendiculaire à la surface du métal.

Figure I.1 : Processus de formation de la couche d'oxyde [DOR 86]

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Le processus de formation de la couche d'oxyde intervient suivant une réaction globale conduite par deux processus électrochimiques : le processus d'oxydation anionique ou celui d'oxydation cationique (Fig. I.2) Lors de l'oxydation cationique, l'oxyde croît vers l'extérieur contrairement à l'oxydation anionique durant laquelle l'oxyde croît vers l'intérieur. La croissance uniforme de la couche d'oxyde est tributaire de la diffusion des ions et des électrons à travers celle-ci.

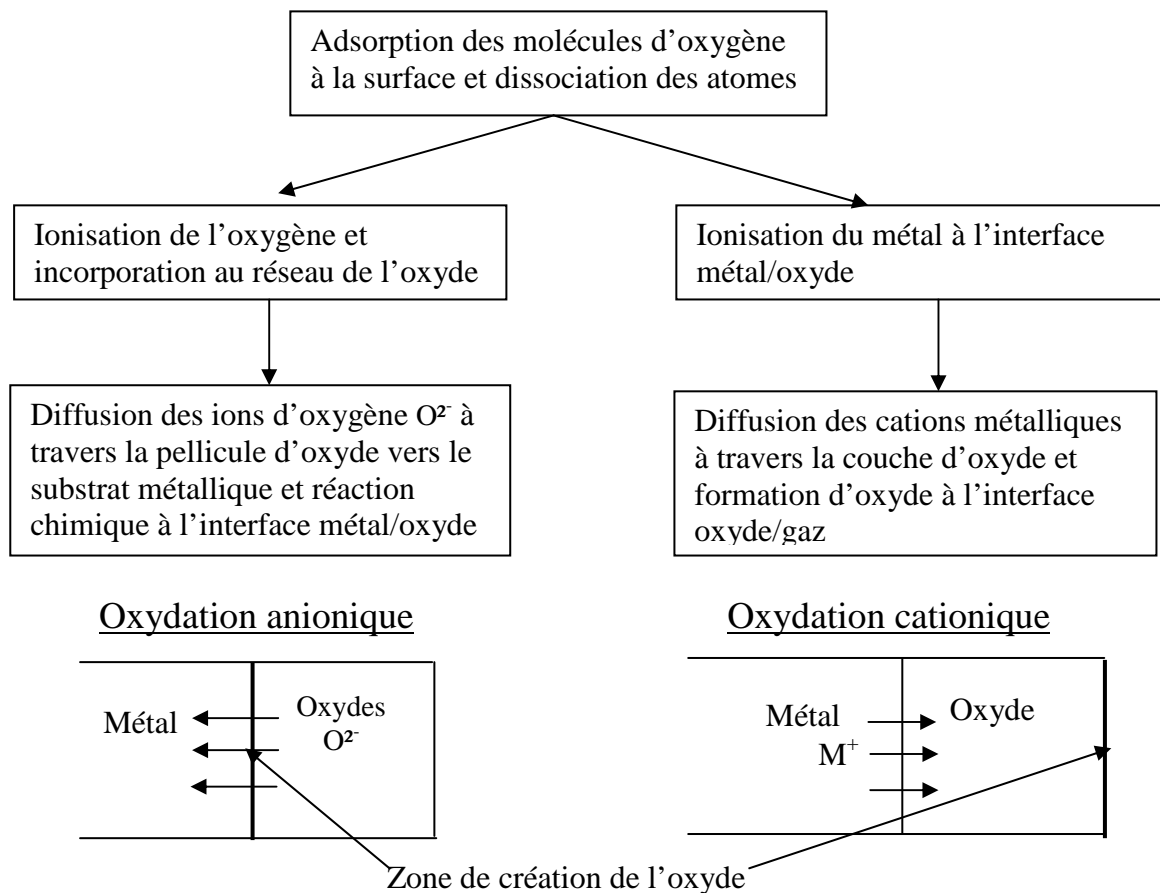


Figure I.2 : Différents modes de croissance des oxydes [PHI 93].

I.3.1 Aspect thermodynamique de l'oxydation

La réaction générale d'oxydation s'écrit :



M est le métal et M_xO_y l'oxyde métallique.

La force motrice de l'équation (1.1) est donnée par la variation de l'énergie libre standard de formation des oxydes de Gibbs ΔG

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x a_{O_2}^{y/2}} \right) \quad (I.2)$$

Où a_i représente l'activité chimique du composant i , R la constante universelle des gaz, T la température absolue.

A l'équilibre $\Delta G = 0$, d'où :

$$-\Delta G^0 = RT \ln[K] \quad (I.3)$$

K est la constante d'équilibre :

$$K = \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x a_{O_2}^{y/2}} \right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (I.4)$$

Cette équation peut être réarrangée pour donner le minimum de pression nécessaire à la formation de l'oxyde métallique P_{O_2} (pression partielle de l'oxygène) sachant que :

$$a_{O_2} = \left(\frac{y/2 P}{P^0} \right) \quad \text{où } a_{O_2} = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right), P^0 \text{ est la pression atmosphérique}$$

$$P_{O_2}^{y/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x} \right) \quad (I.5)$$

Cette pression obtenue par l'équation (1.5) est appelée pression partielle de dissociation de l'oxyde métallique (pression partielle d'oxygène pour laquelle le métal et l'oxyde coexistent).

L'énergie libre de Gibbs exprimée en fonction de la température est représentée sur le diagramme d'Ellingham des oxydes sur lequel figurent les abaques des pressions de dissociation des oxydes métalliques. C'est un outil puissant pour prévoir la faisabilité thermodynamique d'une réaction (second principe de la thermodynamique) ainsi que les conditions expérimentales à adopter. Mais il sera nécessaire d'y confronter des considérations cinétiques pour comprendre le processus d'oxydation. Ce principe de construction de ce type de diagramme est généralisable et l'on trouve des diagrammes d'Ellingham des chlorures, des sulfures...

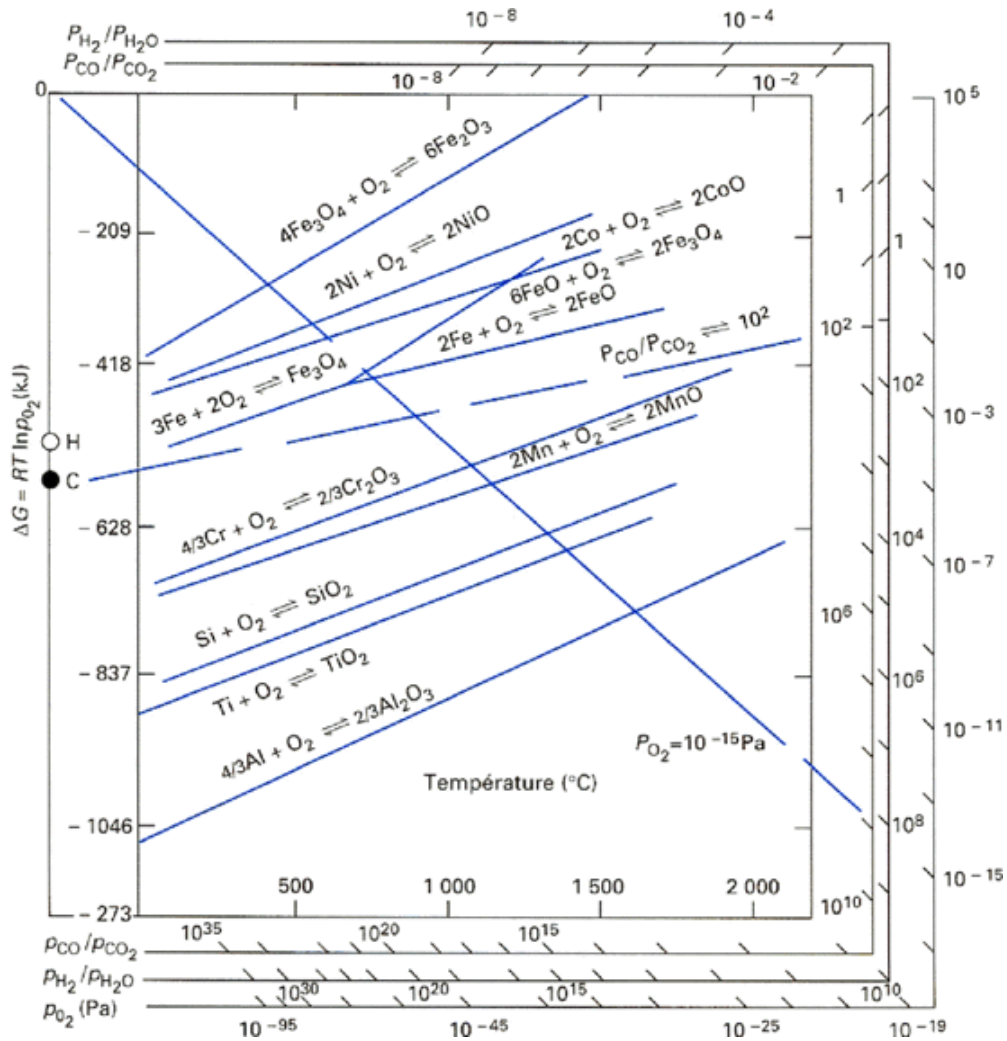


Figure I.3 : Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques

Il apparaît sur le diagramme d'Ellingham que le chrome est plus réactif que le fer ou le nickel.

I.4 ORIGINE DES CONTRAINTES GENEREES DANS LES COUCHES D'OXYDE

A partir des exemples de quelques moyens d'étude sur l'aspect mécanique de l'oxydation, illustrés par Huntz [HUN 05] ; il ressort que des contraintes dans les couches solidaires de leur substrat sont systématiquement générées par des variations de volume dans l'une ou l'autre partie du système. Elles sont dues :

- à la croissance de la couche (ou générées lors du dépôt) en raison de différence de volume entre l'oxyde et son substrat, appelées contraintes de croissance ;

- à la différence entre les coefficients d'expansion thermique de la couche et de son substrat, appelées contraintes thermiques. Elles sont générées lors des séquences de refroidissement ou de chauffage ;
- à des transformations de phase au cours de l'utilisation.

Les contraintes engendrées dans la couche d'oxyde et le métal sous jacent durant l'oxydation peuvent provoquer des fissures dans la couche, un écaillage, un phénomène de stratification, voir un décollement de celle-ci induisant sa dégradation. Ces contraintes sont donc soit d'origine interne (contraintes de croissance) soit d'origine externe (contraintes thermiques et/ou mécaniques).

1.4.1 Contraintes épitaxiales de croissance

1.4.1.1 Effet de la variation de volume

Lorsqu'un oxyde se forme dans un substrat, il se produit le plus souvent un changement de volume susceptible de provoquer des déformations et des contraintes en surface.. Les rapports de volume du produit de corrosion sur le volume du métal de consommé ont été établis par Pilling et Bedworth et reportés dans le tableau I.1.

$$PBR = \frac{\text{volume molaire de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal consommé}}$$

Ce rapport est calculé à partir des paramètres cristallographiques des deux phases (nombre d'atomes présents dans la maille et paramètres de maille). Dans la plupart des métaux, ce rapport est supérieur à 1.

Oxyde	Li ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Cu ₂ O	NiO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Rapport P.B	0.58	0.81	1.28	1.56	1.64	1.65	1.74	2.07	2.10	2.14	2.15

Tableau I.1 : Rapports Pilling-Bedworth pour les oxydes usuels

Pour $PBR > 1$: Les contraintes de compression apparaissent et l'oxyde est couvrant.

Si $PBR=1$: Aucune contrainte n'est générée par le phénomène d'épitaxie (désorientation relative des réseaux cristallins du métal et de l'oxyde l'un par rapport à l'autre).

Si $PBR < 1$: Les contraintes de traction se développent dans la couche d'oxyde et l'oxyde n'est pas couvrant [LAH 97].

1.4.2 Contraintes thermiques

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température, dans le cas d'une diffusion cationique est régie par la loi d'Arrhenius, loi régissant la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. L'épaisseur du métal est supposée constante et s'écrit d'après Valino [VAL00] sous la forme:

$$h_{0,x}(t,T) = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \sqrt{t} \quad (I.6)$$

où K_0 est une constante relative du matériau, Q est l'énergie d'activation en Kj/mole. Elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. R est la constante de Boltzmann, $R = 8.31 \text{ j.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T est la température en °K et t le temps en s.

A température élevée, les contraintes thermiques générées peuvent être relâchées par déformation plastique créant une décohésion de la pellicule favorisant l'accès direct de l'oxygène au métal soit une nouvelle oxydation.

1.4.3 Contraintes mécaniques

L'état cristallin ainsi que les caractéristiques mécaniques du métal et de l'oxyde influent également sur le mécanisme d'oxydation. Les contraintes mécaniques provenant de diverses sources sont une menace pour la tenue des couches et peuvent causer leur fissuration voire leur décollement pouvant être désastreux. La fissuration détruit la barrière de diffusion qu'était la couche d'oxyde et permet d'avoir de nouveaux accès au métal engendrant une nouvelle oxydation.

1.3.3.1-Facteur d'intensité de contrainte

C'est le principal paramètre de calcul de la rupture d'une couche d'oxyde. La propagation des fissures peut se faire lorsque ce facteur dépasse une valeur critique K_{IC} .

Son expression est :

$$K_{1c} = f \varepsilon_c E_{ox} \sqrt{\pi c} = f \sigma \sqrt{\pi c} \quad (I.7)$$

où ε_c est le taux de déformation critique, E_{ox} est le module d'élasticité de l'oxyde, f est un facteur géométrique, σ est la contrainte dans l'oxyde et c la taille du défaut présent.

On relève de la littérature les facteurs d'intensité pour différents oxydes reportés ci-dessous.

Oxyde	FeO	SiO ₂	NiO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
K_{1c} (MPa.m ^{1/2})	0.9	0.9	1.2	1.4	1.6	1.8	2.5

Tableau I.2: Facteurs d'intensité de contrainte critique pour différents oxydes à température ambiante [SHC58].

En raison des déformations plastiques, ces valeurs augmentent en fonction de la température.

I.5 – PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUES DES ALLIAGES BASE NICKEL

I.5.1 Principaux alliages base nickel

La caractéristique commune des principaux alliages base nickel est leur bonne résistance à la chaleur et à la corrosion. Notre attention se focalisera sur la famille connue sous le nom commercial « Inconel », plus particulièrement sur l'Inconel 600 ou alliage 600, en raison de son utilisation dans l'industrie nucléaire. Le tableau I.3, permet de situer les domaines d'utilisation de chaque type d'alliage base nickel.

Désignation	Composition chimique	Principales caractéristiques	Domaines d'utilisation	Résistance à la traction MPa
Inconel 600	Ni72Cr16Fe8	Résistance aux fissures de corrosion sous contrainte	Aéronautique, génie nucléaire, industries alimentaires...	600-1200
Inconel 625	Ni61Cr22Mo9Fe5	Résistance aux attaques chimiques et à la fatigue	Installations de dessalement, fours, turbines à gaz	950
Inconel 690	Ni63Cr30Fe	Résistance aux attaques chimiques, aux gaz chauds et à la corrosion.	Bruleurs pétrochimiques et fours, réchauffeurs	700
Inconel 718	Ni53Cr19Fe19	Excellente soudabilité Résistance au fluage	Turbines à gaz, moteurs de fusées, nucléaire, pompes	800-1360
Inconel X 750	Ni74Cr15Fe7TiAlN	Excellentes propriétés et ductilité à des températures cryogéniques	Disques des turbines, ressorts et attaches cryogéniques	700-1250
Inconel 800	Ni32.5Cr21Fe	Résistance à l'oxydation et à la carburation	Tuyauteries industrielles, échangeurs de chaleur	400-900
Hastelloy B	Ni62Mo28Fe5CrMnSi	Résistance à la corrosion et aux attaques chimiques	Turbocompresseurs	600-980
Hastelloy C276	Ni57Mo17Cr16FeWMn	Résistance aux piqures de corrosion	Traitements chimiques et traitement des déchets	550-900

Tableau I.3 : Principaux alliages et super alliages base nickel [GOO 04]

1.5.2 Principales caractéristiques de l'alliage 600

- Caractéristiques mécaniques
 - Dureté - Brinell : 120 – 290
 - Dureté Rockwell : 65 – 85 B
 - Elongation à la rupture (%) : < 50
 - Module d'élasticité (GPa) : 157
 - Limite d'élasticité à (0.2%) en MPa : 310
 - Résistance aux chocs – IZOD (j.m^{-1}) : 160
 - Résistance à la traction (MPa) : 600-1200
- Constantes physiques et propriétés thermiques :

Densité (kg.m^{-3}) : 8470

Résistivité électrique ($\mu\Omega .\text{m}$) : 1.03

Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) : 1370-1425

Coefficient d'expansion thermique à 20-100 $^{\circ}\text{C}$ ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) : 11.5-13.3

Chaleur spécifique ($\text{j.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) : 444

Conductivité thermique à 23 $^{\circ}\text{C}$ ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) : 14.8

1.5.3 Propriétés chimiques

Les alliages et superalliages base nickel (600, 690, X750) ont une matrice austénitique, leur formule chimique est du type $\text{Ni}_x \text{Cr}_y \text{Fe}_z$. Le nickel leur confère une meilleure résistance que celle du fer à la piqûration et à la fissuration.

Le pourcentage "x" élevé ($59\% < x < 74\%$) de nickel leur permet:

- de conserver une résistance considérable dans les atmosphères réductrices ;
- de résister à la corrosion d'origine organique et inorganique;
- de résister aux contraintes corrosives émanant des ions chlorures;
- d'avoir une résistance excellente aux solutions alcalines.

Le pourcentage "y" de chrome permet la formation d'une couche passive. ($12\% < y < 30\%$). Il améliore la résistance des alliages base nickel aux composés de soufre et aux environnements oxydants divers.

La présence du fer en quantité "z" ($6\% < z < 10\%$) conduit à une réduction des caractéristiques mécaniques, elle peut apporter néanmoins une amélioration face à la fissuration sous contrainte.

Ces alliages sont capables de fonctionner jusqu'à des températures voisinant 85% de leur température de fusion. C'est une classe possédant une bonne résistance à la vapeur d'eau, due à la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui se forme à la surface et qui protège le matériau de la corrosion ultérieure. L'alliage 600 particulièrement, est relativement non attaqué par la majorité des solutions salines neutres ou alcalines et est utilisé en milieu caustique. Il résiste à la vapeur et aux mélanges de vapeur, à l'attaque des acides nitriques et aux solutions aqueuses diluées.

1.5.4 Effet du carbone

Bien qu'en proportion massique très faible, le carbone joue un rôle important dans les propriétés des alliages base nickel notamment l'Inconel 600 et l'Inconel 690. La résistance à l'effort et au fluage de ces alliages dans les conditions de l'environnement des réacteurs

nucléaires dépendent de la quantité, de l'état et de la diffusion du carbone dissout dans l'alliage. En raison du contenu élevé de Cr (environ 16 et 30 % en masse pour l'Inconel 600 et 690 respectivement) dans les alliages base nickel industriels, la majeure partie de carbone est localisée dans les carbures et seulement une petite fraction existe en tant que solution interstitielle.

En raison de l'interaction du carbone avec les dislocations mobiles, même une faible quantité, peut nettement affecter la susceptibilité à la fissuration assistée par les conditions environnementales des alliages base nickel avec l'eau des réacteurs nucléaires portée à haute température (au-delà de 150°C) [MUL 79 et HAN 05].

La déformation plastique résultant de l'évolution des contraintes dynamiques perturbe le signal analytique du carbone. Elle augmente nettement la taille de ce pic et le décale vers les plus basses températures. L'effet sur les matériaux dépend de la température de déformation et devient marqué aux températures où le DSA (Dynamic Stress Aging) se produit dans l'Inconel 600 ($T > 150^\circ\text{C}$). La déformation plastique dans le régime DSA (Contrainte de vieillissement dynamique) a comme conséquence une distribution non homogène de carbone dans la solution solide. Les paires associations carbone-carbone se formant dans des zones enrichies en carbone sont à l'origine du pic observé durant le frottement interne à basse température. Les interstitiels simples de carbone ou leurs associations avec des atomes de Cr, de Nb ou de Ti sont responsables du pic dans l'inconel 600 recuit [IVA 06].

I.6- CINETIQUE DE CORROSION DES ALLIAGES BASE NICKEL

I.6.1 Définitions

La vitesse de corrosion peut être estimée de plusieurs manières, par:

- mesure de l'épaisseur (ou de la masse) de métal perdue;
- mesure du gain de masse;
- mesure de l'épaisseur "x" de la couche formée en fonction du temps t .

Selon la théorie de Wagner (processus de diffusion contrôlée tel que Zn dans ZnO, Ni dans NiO), la loi cinétique observée pour les oxydes protecteurs est généralement du type parabolique :

$$x^2 = kt + Cte$$

La vitesse de corrosion est dans ce cas inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{2x}$$

La dépendance du taux d'oxydation à l'égard de la température T , est dérivée de celui du coefficient de diffusion D , sur une gamme de température limitée, qui suit la relation d'Arrhenius :

$$\ln D = \frac{-Q}{RT} + Const$$

menant à une relation entre la constante k (coefficient de cinétique de croissance) et la température T :

$$\ln k = \frac{-A}{T} + B$$

Une vérification expérimentale suffisante montre la validité de cette loi pour l'oxydation à court terme de plusieurs métaux dont le fer, le nickel et le cuivre.

On relève de la littérature [SUR 06] que les modifications dues à la croissance des grains d'oxyde couplée à la diffusion aux joints de grain ou dues à la rapide oxydation transitoire qui se produit avant la formation d'oxyde protecteur peut faire que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde suit une loi en puissance du type :

$$W^n = k_n t$$

avec $W = \frac{\Delta m}{S}$

W représente le gain de masse par unité de surface, t , le temps, k_n une constante, n un exposant de la vitesse d'oxydation tel que $1 \leq n \leq 3$; notons qu'on peut vérifier aussi une loi logarithmique du type $W = A + B \ln t$ (surtout pour le cas d'un film très mince).

Expérimentalement, lors des essais de thermogravimétrie, après une certaine durée d'oxydation du matériau, plus ou moins longue, on constate que la vitesse devient constante d'où l'apparition de défauts (porosités et fissures) facilitant un accès aisé vers le métal d'espèces agressives.

D'où les limites de la loi de cinétique classique ne permettant pas de décrire l'évolution de la dégradation des matériaux. Par conséquent, il est impossible de réaliser une prédiction de vie par simple extrapolation.

1.6.2 Cinétiques de croissance des couches d'oxydes de l'Inconel 600

On relève de la littérature [SUN 03], la croissance des couches d'oxydes de l'Inconel 600 sous diverses conditions expérimentales.

I.6.2.1 Cinétique de corrosion de l'alliage 600 dans l'eau hydrogénée à haute température

Les taux de corrosion de métaux purs, étant commandés par la migration des ions et des porosités dans le treillis d'oxyde, suivent des modèles généraux de lois cinétiques connues dans la littérature: la cinétique logarithmique inverse (couche mince), la cinétique parabolique (film épais), et un cas intermédiaire (approximativement cubique). Lors des travaux effectués par Ziemniak [ZIE 06] sur le comportement en corrosion de l'alliage 600 dans l'eau hydrogénée à haute température ; le modèle de film épais (cinétique parabolique) est approprié en raison du temps d'exposition long, bien qu'il ne soit pas possible de prévoir la distribution des constituants corrodés de l'alliage. La corrélation du taux parabolique constant (K_p) avec ceux rapportés précédemment pour l'alliage 600 dans l'eau hydrogénée à haute température: 0.489 et 2.12 mg dm⁻² h^{-1/2} à 325 et 350 °C, respectivement, fournit une énergie d'activation d'Arrhenius de 110 kJ mol⁻¹.

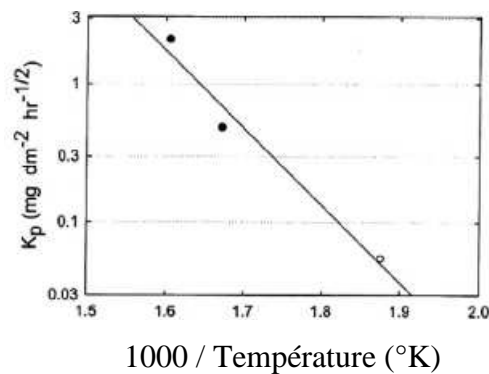


Figure I.4 : Effet de la température sur le taux de corrosion de l'alliage 600 dans l'eau hydrogénée

Les résultats de XPS/TFA démontrent que l'alliage 600 se corrode en formant une couche (interne) à grains fins, riche en oxyde de Cr et ayant la composition approximative (Ni_{0.7}Fe_{0.3}) (Fe_{0.3}Cr_{0.7})₂ O₄. Cette phase d'oxyde est censée résulter de la pénétration interne de l'oxygène et de la migration extérieure simultanée de façon prédominante des cations de nickel et fer (pour maintenir un état de volume constant).

I.6.2.2 Nitruration [SUN 03]

La nitruration peut être considérée comme un traitement métallurgique de durcissement de surface mais aussi comme un mode de corrosion. Ce dernier phénomène concerne les éléments de fours comme les pièces utilisées dans des procédés chimiques pour la production d'ammoniaque, d'acide nitrique ou de nylon. La « nitruration assistée par

plasma » aux températures comprises entre 400 et 600 °C peut produire une mince couche nitrurée sur l'Inconel 600. La croissance de cette couche nitrurée avec la température s'écarte de la loi conventionnelle de diffusion parce que l'épaisseur maximale est réalisée à 450 °C : un accroissement ultérieur en température provoque en fait une réduction d'épaisseur de la couche. La croissance de la couche nitrurée avec la racine carrée du temps de nitruration suit deux régimes linéaires de croissance, soit sous forme rapide soit sous forme lente. La transition du régime rapide au régime lent de croissance joue un rôle important dans la détermination de la cinétique globale de nitruration de l'Inconel 600.

1.6.2.3 Repassivation

Le processus de repassivation est un facteur essentiel dans la corrosion sous contrainte des métaux et des alliages. La repassivation décrit le processus par lequel le film extérieur endommagé est reformé. La cinétique de repassivation exprimée en forme de courant en fonction du temps t , Barbosa a défini le paramètre du taux de repassivation des divers métaux et alliages [BAR 88]. A partir de la pente de la droite $i=f(t)$, il a déduit une mesure du taux de croissance de la pellicule d'oxyde. La cinétique de formation de la pellicule d'oxyde passivante sur l'alliage 600 a été étudiée par Jin Ju Park [JIN 04) dans une solution 0.1M Na₂SO₄ aqueuse dans un intervalle de températures 25-300°C et aux pressions de 0.1-8 MPa par des analyses des courants transitoires et des spectres d'impédance potentiostatique. De l'analyse des essais effectués, il ressort que la pellicule d'oxyde développée sur le spécimen présente une seule couche en-dessous de 60°C, mais se compose de deux couches avec différentes structures, une couche intérieure et une couche externe, au-dessus de 100 °C. La diffusivité des ions de Ni et de Fe est beaucoup plus élevée que celle de l'ion de Cr [ROB 89]. Des ions de Ni et de Fe peuvent traverser facilement la couche intérieure, menant à l'augmentation de leur concentration à l'interface pellicule d'oxyde/électrolyte. La réaction suivante de précipitation du film de sel a pu se produire à l'interface intérieure couche/solution :



Des investigations analytiques par AES (Auger Electron Spectroscopy) indiquent que la pellicule d'oxyde développée à basse température en solution se compose la plupart du temps d'oxyde de Cr. En outre, elles ont clairement montré que la pellicule d'oxyde développée à la

haute température en solution comprend une couche interne d'oxyde de Cr et une couche externe d'oxydes de Ni et de Fe mélangés.

1.6.3 - Paramètres influençant la vitesse de corrosion

Les divers effets ayant une incidence sur la vitesse de corrosion se résument comme suit selon Huntz [HUN 03].

1.6.3.1 Effet de l'état de surface

Plusieurs paramètres semblent influencer la vitesse de corrosion des alliages base-nickel comme l'alliage 600. La vitesse de corrosion dépend en effet de façon très sensible de l'état de surface du matériau [CAR 02]. Dans le cas de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr dans l'air ou dans l'oxygène, l'influence bénéfique d'un écrouissage superficiel s'explique par la diffusion plus rapide du chrome qui favorise la formation d'une couche protectrice de Cr₂O₃ [GIG 69]. Cet état de surface dépend des conditions de traitement thermique, notamment de l'atmosphère (vide, hydrogène, NH₃, ...etc.) et des divers traitements de décapage, écrouissage superficiel, polissage mécanique et/ou électrolytique qui sont parfois effectués. Par exemple, le polissage électrolytique de la surface de l'alliage 600 préalablement à son oxydation est un facteur ralentissant l'oxydation ; cet effet résulterait de l'élimination des courts-circuits de diffusion, voire de la formation d'une pellicule oxydée fine et protectrice.

1.6.3.2 Effet de la taille des grains

A côté du rôle de l'état de surface, la densité des courts-circuits de diffusion est liée à la taille des grains du métal. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde est supposée proportionnelle à la densité des pores ouverts, (ou au nombre de pores ouverts par unité de surface). Cette densité est supposée décroître en fonction du temps à une vitesse proportionnelle à l'épaisseur de la couche de corrosion. La combinaison de ces deux processus conduit à une loi de croissance de la forme :

$$e_c = K_0 [1 - \exp(-K_1 t)]$$

où e_c est l'épaisseur de la couche de corrosion et t représente le temps d'oxydation, K_0 et K_1 sont des constantes dont les valeurs sont liées à la densité initiale des pores et aux constantes de vitesses des processus de croissance de la couche et des processus d'obturation des pores.

I.6.3.3 Effet lié à la formation d'oxydes

Suivant le milieu, la nature des oxydes formés en surface va jouer un rôle important en influant sur la vitesse de diffusion de l'oxygène ; par exemple l'oxyde de type NiO est plus néfaste que les oxydes du type Cr₂O₃ vis à vis de la protection.

I.6.3.4 Effet dû à la présence des carbures métalliques

Un autre paramètre important qui influe sur la vitesse de corrosion de l'Inconel 600 est la présence de carbures métalliques dans cet alliage qui induisent divers phénomènes au cours de l'oxydation. Les carbures inter granulaires diminuent les flux de diffusion dans les joints et les carbures en volume sont des sites préférentiels de germination de l'oxyde. La présence de sulfures (issus de traitements thermo-chimiques préliminaires) dans l'alliage, accélère fortement la cinétique d'oxydation. Cette accélération due au soufre pourrait être atténuée par l'application d'une déformation préalable [ROU 84, MOU89] et dopage de la couche oxydée.

I.7. - DISTRIBUTION DES ELEMENTS DANS LES COUCHES DES ALLIAGES BASE NICKEL OXYDES SOUMIS A DES TRAITEMENTS THERMO CHIMIQUES

L'étude comparative des alliages 600 synthétique et industriel [ROU 84 et al] dont la différence principale réside dans la teneur en carbone et la distribution des carbures, fait ressortir diverses stratifications des couches selon la nature des traitements subis (thermique, chimique) et les conditions d'essais (absence de déformation, présence de déformation, présence de polluant).

En l'absence de déformation mécanique (traction) on relève pour l'alliage synthétique l'existence de 2 strates : Ni, O - Cr, Fe, O ; alors que l'alliage industriel présente 3 strates : Fe, O - Ni, O - Cr, Fe, O.

Le Ni et le Fe sont en position externe, alors que le Cr est en position interne.

La présence d'une déformation à taux variable et celle d'un polluant (soufre) mène à la configuration à 3 strates au niveau desquelles le Ni et le Fe demeurent en position externe, le Cr au voisinage du substrat et le S en position externe.

Ainsi le mécanisme d'oxydation est complexe, il s'accompagne d'un changement de composition et de pureté dans la couche externe et le substrat.

La concentration d'un oxyde NiO est initialement favorisée au centre des grains. La décomposition des carbures métalliques (Cr Fe)₂₃ C₆ présents dans l'alliage 600 favorise ou conduit à la formation d'oxydes enrichis en Cr ou en Fe. La théorie de Wagner Lalauze permet le calcul des teneurs nécessaires en Cr (30%) permettant la formation d'une couche

protectrice uniforme d'oxyde de chrome Cr_2O_3 envisageant la diffusion intégrant dans le substrat des éléments Ni Cr et Fe. La cinétique d'oxydation est ralentie du fait de la formation accélérée de cette couche de protection Cr_2O_3 .

I.8- PHENOMENE DE CARBURATION CATASTROPHIQUE OU « METAL DUSTING »

Deux types de dégradations résultent du mécanisme de carburation qui se produit dans les milieux hautement carburants [BAK] (Ces milieux se rencontrent dans des gaz contenant CO et H_2):

- une modification de la structure et de la composition de l'alliage
- une destruction physique du matériau.

I.8.1 Modification de la structure et de la composition de l'alliage

- La diffusion interne de carbone dans l'alliage engendre la précipitation des carbures aux joints de grains qui fragilisent le métal

I.8.2 Principe d'attaque localisée sous forme de piqûres

La présence des produits de corrosion sous forme de poussière constituée de graphite et de métal fait que la phase gazeuse adsorbée à la surface se décompose. Le carbone passe rapidement en solution dans la région proche de la surface. Lorsque la couche supérieure est saturée, il y a formation de carbure métastable, qui engendre une croissance de la taille critique des grains menant à la décomposition avec précipitation de métal et de carbone.

I.8.3 Influence du milieu et des composés chimiques

La nature de l'atmosphère gazeuse (réductrice ou oxydante) est à l'origine de la migration du monoxyde de carbone dans la couche oxydée par les porosités ouvertes.

La nature de la matrice métallique, particulièrement les composés à base de Ni, Fe et Co sont des catalyseurs de décomposition et de formation de carbone.

La nature des composés présents dans la phase gazeuse tels que: H_2O , NH_3 , H_2S ont les effets suivants :

- la vapeur d'eau a un pouvoir oxydant ;
- le soufre bloque les sites d'adsorption superficiels et diminue la vitesse de dissolution du carbone dans l'alliage.

La résistance à ce phénomène de carburation appelé également « saupoudrage » et à son attaque implique des interactions complexes des paramètres comme la perte de masse, diffusivité du carbone par la matrice d'alliage. Un meilleur ajustement est obtenu en

employant des additifs appropriés. Les alliages base nickel destinés à l'industrie chimique et aux transformations de conversion d'énergie présentent une résistance à la carburation et à l'agression des milieux extérieurs contenant des espèces carbonées.

I 9. PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES DE CORROSION

La caractérisation des matériaux ayant subi une dégradation par corrosion est nécessaire à la compréhension microstructurale et à la modélisation du comportement des matériaux. C'est un ensemble de techniques qui s'applique en premier lieu à l'étude des produits de corrosion, mais aussi à l'analyse de l'interface métal-couche et au matériau lui-même. La caractérisation concerne la nature des couches d'oxydes, leur morphologie et leur adhérence ainsi que les contraintes mécaniques résiduelles qui y siègent. Elle utilise des techniques physiques basées sur différentes interactions entre la matière solide et les faisceaux de particules ou d'ondes électromagnétiques (Voir annexe II).

I.10 CONCLUSION

- Le processus d'oxydation peut être soit cationique caractérisé par la croissance de l'oxyde vers l'extérieur ; soit anionique, caractérisé par la croissance de l'oxyde vers l'intérieur.
- Les contraintes générées dans la couche d'oxyde peuvent être soit d'origine interne (croissance de la couche) soit d'origine externe (contraintes mécaniques et/ou thermiques).
- Les lois cinétiques classiques ne permettent pas de décrire l'évolution de la dégradation, il est impossible de prédire la durée de vie du matériau par simple extrapolation.
- Il existe diverses stratifications de couches d'oxydes selon la nature des traitements subis (chimique, thermique...).
- Les carbures inter-granulaires diminuent les flux de diffusion dans les joints et les carbures en volume sont des sites préférentiels de germination de l'oxyde.
- Les alliages base nickel présentent une résistance à la carburation et à l'agression des milieux extérieurs contenant des espèces carbonées.
- Enfin, la compréhension des mécanismes d'oxydation des alliages base nickel passe nécessairement par l'analyse microscopique des échantillons corrodés. Ainsi l'étude microstructurale permet la connaissance de la distribution des éléments dans les couches oxydées des alliages en question.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA FISSURATION DES ALLIAGES BASE NICKEL PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE

II.1 INTRODUCTION

Les alliages base nickel sont très utilisés dans les centrales nucléaires en raison de leur bonne tenue à la corrosion dans l'eau à haute température. Cependant, sous l'effet des contraintes résiduelles de traction introduites par les déformations imposées au cours de leur fabrication, ils peuvent devenir sensibles à la corrosion sous contrainte (CSC). Ainsi, plusieurs cas de fissuration de ces alliages ont été recensés au niveau de divers composants d'installations nucléaires comme évoqué dans la partie annexe de la thèse (Annexe I).

La fissuration constitue donc le problème majeur des alliages à base de nickel. Les phénomènes responsables de cette dégradation mécanique demeurent partiellement expliqués. La diffusion de l'oxygène dans les joints de grains conduisant à leur fragilisation, de même que les effets de l'hydrogène conduisant à une fissuration induite ou "assistée" sont généralement invoqués.

L'objectif de ce chapitre est de cerner en premier lieu le phénomène de CSC, en relatant les définitions, les caractéristiques, les paramètres métallurgiques et mécaniques décrivant l'amorçage et la propagation des fissures. Par la suite les divers mécanismes de fissuration, principalement la fragilisation par l'hydrogène (FPH) seront exposés.

Ces notions sont fondamentales pour la détermination du comportement des alliages base nickel à la propagation des fissures, étroitement associée aux sollicitations mécaniques, à la température et à la microstructure.

II.2. NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA CORROSION SOUS CONTRAINTE

II.2.1 Définition de la corrosion sous contrainte

La CSC s'applique lorsqu'un matériau soumis à l'action conjointe d'un environnement chimique et de sollicitations mécaniques constantes ou lentement variables de façon monotone, subit une fissuration qui se différencie d'une rupture mécanique pure. C'est un phénomène synergique [DES 90].

II.2.2. Origines de la corrosion sous contrainte

On lui attribue souvent le nom de corrosion sous tension en raison du caractère dangereux des contraintes de tension contrairement aux contraintes de compression qui exercent une action plutôt protectrice. Les contraintes de tension sont de nature très variées:

- contraintes de source, de pression, résultant des gradients thermiques;
- contraintes dues au mode d'assemblage: rivetage, sertissage, soudage;
- contraintes dues aux procédés d'élaboration ou de mise en forme: laminage, pliage, usinage divers;
- contraintes dues à des dépôts métalliques superficiels;
- contraintes internes dues à des transformations métalliques avec changements de phase.

La corrosion sous contrainte se manifeste en général par l'amorçage et la propagation des fissures sans attaque générale du matériau métallique. Les environnements capables de provoquer ce phénomène sont les électrolytes aqueux, les solvants non aqueux, les gaz, les sels fondus et les métaux liquides. Les premières investigations dans le domaine de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel utilisés au niveau des installations de réacteurs à eau pressurisée furent rapportées par Coriou [COR 60].

II.2.3. Caractéristiques de la corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est caractérisée par la spécificité du couple matériau-environnement, les conditions d'amorçage des fissures, la propagation et la morphologie des fissures.

II.2.3.1 Spécificité du couple matériau – environnement.

La fissuration par corrosion sous contrainte n'est pas le fait ni d'un matériau, ni d'un milieu, mais d'un couple matériau milieu. La corrosion sous contrainte affecte surtout des matériaux protégés par un film de surface.

Le tableau ci-dessous illustre quelques systèmes donnant lieu à des phénomènes de corrosion sous contrainte [BER 02].

Matériau	Milieu	Température
aciers au carbone	- milieux caustiques	80°C
	- solutions carbonates-bicarbonates	50°C-60°C
	- solutions de nitrates	50°C-60°C
	- ammoniacque liquide	ambiante
aciers inoxydables austénitiques	- milieux chlorurés neutres aérés	80°C-100°C
	- milieux chlorurés acides contenant H ₂ S	ambiante
	- milieux caustiques	80°C-120°C
alliages base nickel	- milieux caustiques	100°C-200°C
alliages base nickel <30% Cr	- eau à haute température avec H ₂ dissous	250°C –280°C
aciers et alliages inoxydables austénitiques «sensibilisés»	- eau "pure aérée"	60°C-100°C
	- acides poly-thioniques et thiosulfates	ambiante
alliages cuivreux	- solutions ammoniacales	ambiante
	- nitrites	
alliages d'aluminium	- milieux chlorurés	ambiante
alliages de titane	- chlorures et milieux alcooliques	ambiante
alliages de zirconium	- iode gazeux	300°C
	- solutions alcooliques de l'iode	ambiante

Tableau II.1. Systèmes donnant lieu à des phénomènes de corrosion sous contrainte

De simples variations concernant l'état du matériau ou le milieu peuvent modifier de façon considérable la sensibilité à la fissuration. Le paramètre à prendre en considération dans ce sens est le potentiel de corrosion.

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox Mn^{+}/M , est un paramètre thermodynamique lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons. Il représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. A noter que :

- Des potentiels très bas, où l'hydrogène produit par la réduction de l'eau conduit à des phénomènes de fragilisation.

- Des potentiels proches de transitions activité-passivité, où la construction de films passifs s'accompagne de l'oxydation d'une bonne partie du métal. La sensibilité des alliages base nickel est maximale en milieu caustique dans la gamme de potentiels immédiatement supérieurs à l'équilibre Ni/NiO (Fig. II.1).

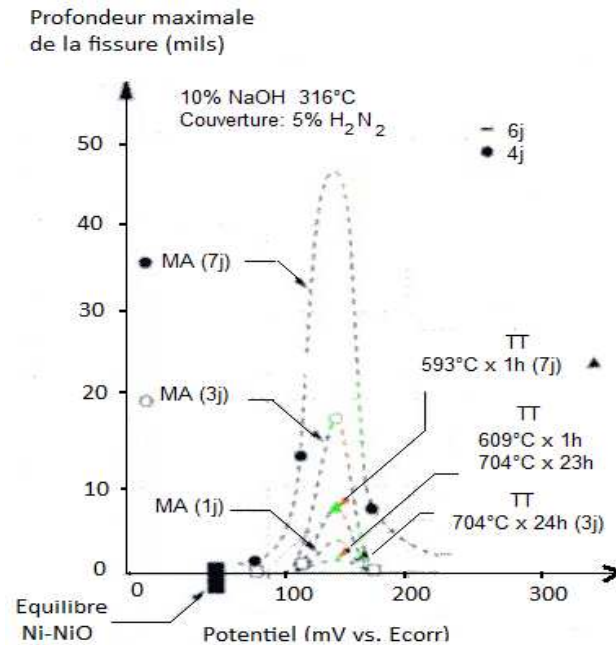


Figure II.1 : Zone de potentiel de fissuration de l'alliage 600 en milieu caustique à 316°C (d'après Pessal) [BER 02]

II.2.3.2 Conditions d'amorçage des fissures.

La corrosion sous contrainte survient sur des matériaux isolés du milieu par un film protecteur peu épais (oxyde, hydroxyde, sel...). La période d'amorçage correspond à la transformation dans le temps de la structure physico-chimique et des caractéristiques mécaniques du film protecteur (sauf si très fins). Son apparition est liée à un développement aléatoire des piqûres. On admet en général que les fissures s'amorcent après une durée dite "d'incubation". Ce temps d'incubation correspond à la durée nécessaire pour que les fissures deviennent détectables. Il dépend donc de la sensibilité et de la méthode de détection utilisée.

II.2.3.3 Vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte

La propagation des fissures est décrite comme une suite d'évènements discrets reliés à des phénomènes de rupture mécanique rapide. Les vitesses sont très variables avec des

valeurs de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-6} m/s. La vitesse de fissuration de l'alliage 600 dans l'eau à haute température est parmi les plus lentes (0.05 à 10 $\mu\text{m/h}$ selon la température) [BER 02].

II.2.3.4 Morphologie des fissures.

Les fissures peuvent être trans-granulaires, présentant des facettes cristallographiques et progressant à travers les grains ou inter-granulaires, se propageant le long des grains, ou rarement mixtes. Celles de l'alliage 600 sont du type inter-granulaire (en raison de la teneur en nickel très élevée).

Au niveau des circuits primaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée, à une température comprise entre 320°C et 400°C, la fissuration des joints de grains de l'alliage 600 favorise l'oxydation, car elle est beaucoup plus rapide que dans l'air à la même température [GOU 03]. La mobilité des dislocations pourrait ainsi être augmentée, non seulement par l'injection de lacunes qui intervient lors de la croissance des oxydes riches en nickel, mais aussi par la pénétration de produits de corrosion, comme l'hydrogène, dans le métal [GOU 99].

II.3 PARAMETRES METALLURGIQUES

La teneur d'un matériau en éléments d'alliage, de même qu'en éléments résiduels, peut modifier de façon radicale sa résistance ou sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Le comportement d'un matériau dépend également de son évolution thermomécanique et de la structure qui en résulte: nature des phases, présence de précipités, variations locales des compositions, particulièrement au niveau des joints de grains.

II.3.1- Composition chimique

II.3.1.1 Effet de la taille des grains

L'Inconel 600 est constitué d'une matrice austénitique contenant des précipités (carbures de chrome, carbonitrides et nitrures), sa sensibilité à la corrosion sous contrainte serait plus importante dans le matériau à petits grains ($\sim 30\mu\text{m}$) que dans le matériau à gros grains ($\sim 130\mu\text{m}$) [WAS 92].

La taille de grains a une légère influence sur la sensibilité à la CSC des alliages base nickel (Fig. II.2). Plus la taille des grains est faible, plus le temps d'amorçage des fissures, diminue [GAR 93].

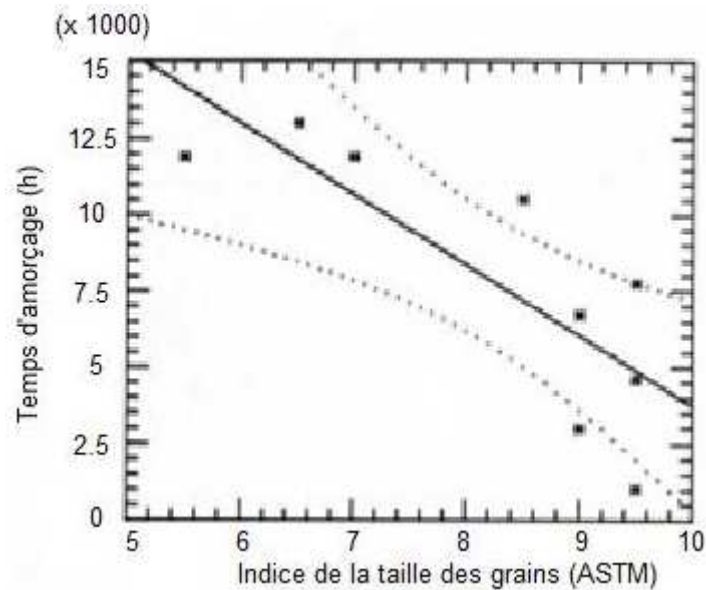


Figure II.2 : Influence de la taille de grains sur le temps d'amorçage des fissures [NOR 90].

II.3.1.2- Effet de la teneur en chrome sur la tenue en corrosion et en corrosion sous contrainte des alliages base nickel

La teneur en chrome des alliages base nickel, est au même titre que la température, un paramètre déterminant quant à la nature et à la morphologie des couches d'oxydes formées. En se focalisant sur les travaux menés dans des conditions classiques de simulation du milieu primaire, il a été vérifié que le chrome et le fer s'oxydent alors que le nickel ne semble pas affecté. Ces conditions correspondent bien à la stabilité du nickel métallique par rapport à l'oxyde de nickel NiO dans les conditions opératoires [ATT 03].

L'observation par MEB de l'état de surface montre que la corrosion en milieu primaire des alliages base nickel (modèles dont la teneur en Cr varie de 5% à 30%), entraîne la formation de différentes couches:

- a) une couche externe composée de deux types de cristallites, oxydes de (Fe, Cr) qui se différencient par leur taille et par leur composition;
- b) une couche interne riche en chrome ;
- c) une zone appauvrie en chrome au sein du métal sous jacent.

D'après A. Machet [MAC 04], deux mécanismes sont à l'origine de la formation de ces cristallites: la précipitation d'espèces métalliques présentes dans le milieu et la sursaturation locale selon un mécanisme de dissolution – reprécipitation.

L'étude par SIMS révèle que la corrosion provoque la pénétration d'oxygène dans les joints de grains ($<1 \mu\text{m}$) et le long des jonctions triples (jusqu'à $10 \mu\text{m}$) [PAN 02].

La sensibilité à la CSC diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome des alliages base nickel jusqu'à 25% de chrome. Les couches d'oxydes formés à la surface des éprouvettes de traction lentes comportent moins de grosses cristallites que celles formées sur les coupons [DEL 04].

Des essais de CSC effectués par Caron [CAR 00] dans différents milieux (primaire, complexe vapeur) sur divers types d'échantillons (coupons, éprouvettes de traction, C-ring) d'alliage 600, ont permis la caractérisation des produits de corrosion en surface et au sein des fissures. Les alliages austénitiques ayant une teneur en nickel, $20\% < \text{Ni} < 65\%$, ne sont pas sensibles à la CSC dans l'eau pure ou chlorurée à 350°C . Au delà d'une teneur en nickel de 65%, cas de l'alliage 600, la fissuration observée dans l'eau pure ou chlorurée est du type inter-granulaire (Fig. III.1). Par contre si cette teneur est inférieure à 20%, la fissuration est du type trans-granulaire. Une augmentation du pH de 7 à 7.2 augmente légèrement la sensibilité de l'alliage 600 à la corrosion sous contrainte en milieu primaire.

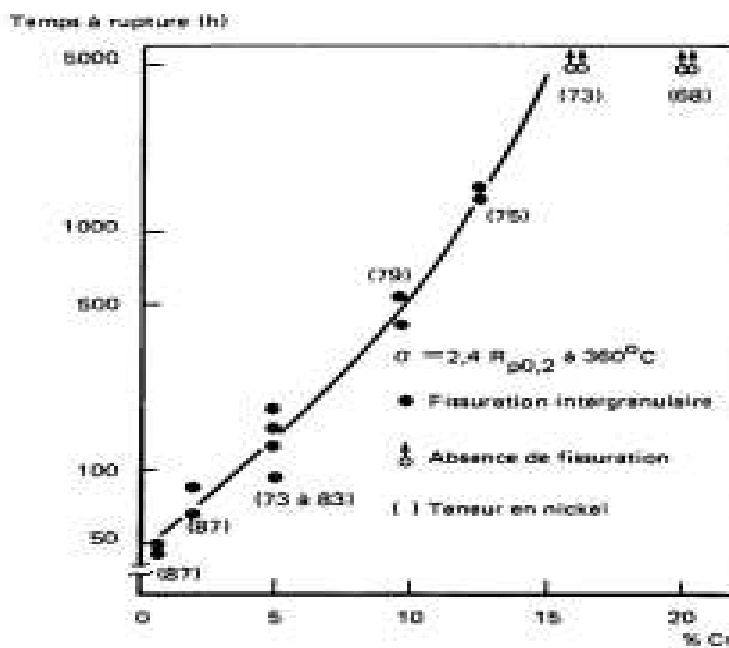


Figure II.3 : Influence de la teneur en nickel et en chrome sur la résistance à la CSC à partir d'essais à charge constante [ABA 98].

Ainsi, l'alliage 600 a une composition chimique qui le rend potentiellement sensible à la corrosion sous contrainte en milieu primaire. Lorsque les fissures sont observées, elles se

sont déjà propagées, l'amorçage est dit apparent et dépend de la composition chimique du matériau.

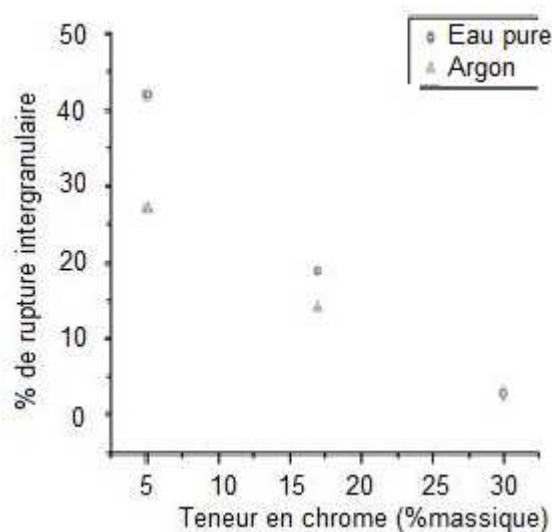


Figure II.4 : Influence de la teneur en chrome sur la résistance à la CSC dans l'eau et dans l'argon pour les alliages base nickel (Figure réalisée à partir de résultats d'essais de traction lente) [CAR 00].

II.3.2 Analyse des oxydes formés sur la surface externe de l'alliage 600 en milieu primaire

II.3.2.1 Influence de la durée d'exposition et de la concentration en hydrogène sur la formation des oxydes

On relève de la littérature que pour des durées d'exposition inférieures à 48 heures et une concentration en hydrogène de 40 mL TPN. Kg⁻¹ H₂O à T=325°C, les produits d'oxydation sont constitués des oxydes simples et/ou hydroxydes des principaux éléments d'alliages (Ni, Cr, Fe) [GAR 98].

Pour une durée d'oxydation de 100 heures, l'analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) de la surface de l'alliage Ni_(1-x)-Cr_x-Fe testé à 360°C avec une concentration en hydrogène de 16mL TPN. Kg⁻¹ H₂O, suggère que les phases présentes sont principalement Ni(OH)₂ et/ou Cr₂O₃ [ANG 93]. Par ailleurs, l'auteur constate que la quantité de Cr₂O₃ présente dans le film dépend de la teneur en chrome du matériau. Ainsi une augmentation de cette teneur de 5 à 30% dans l'alliage se traduit par une nette augmentation de la part du chrome oxydé dans le film qui en devient l'élément majoritaire.

A partir de 250 heures à 360°C et [H₂] = 42 mL TPN. Kg⁻¹ H₂O [COM 90], le film de la surface est de type M₃O₄ (M ≈ 53%Cr +15%Fe + 33% Ni) avec un enrichissement relatif en fer à l'extrême surface. De plus, l'état chimique du nickel, celui du chrome et du fer, sont

cohérents avec la formation d'un oxyde de type spinelle de formule générale : $(\text{Fe, Ni}) (\text{Cr, Fe})_2 \text{O}_4$. Pour des durées d'exposition supérieures et à une température de 850°C , un oxyde de type MO est formé, M étant majoritairement du nickel dans ce cas, en plus de M_3O_4 .

Les analyses faites par J.Fish et al [FIS 97], de la surface de plus de 100 lames minces oxydées avec des teneurs d'hydrogène dissous comprises entre 40 et 60 mL TPN. $\text{Kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ à 325 et 360°C , montrent que l'oxyde présent en extrême surface est riche en fer et aurait une structure spinelle. Les auteurs proposent trois possibilités : FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 . En dessous de cette couche, l'oxyde est plus riche en chrome. Ils proposent alors NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 comme phases possibles. Ils rapportent aussi la présence de Cr_2O_3 .

Des amas de NiFe_2O_4 et NiO/Ni ont également été observés en extrême surface par Aaltonen [AAL 95]. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par Gardey [GAR 98] ($T=325^\circ\text{C}$ et $[\text{H}_2] = 40\text{mL TPN. Kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) qui a observé en extrême surface la présence de NiFe_2O_4 sous forme de cristallites de grandes tailles (2-3 μm).

L'étude faite par A. Machet et al [MAC 04], par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et STM (Scanning Tunneling Microscopy) de la croissance et la structure des films passifs dans l'eau à haute température (325°C) et à pression élevée (155 bar) effectuée sur des échantillons d'alliages base nickel dont l'alliage 600 fait ressortir que:

- Les images obtenues par XPS révèlent qu'une couche continue et ultra mince d'oxyde est rapidement formée. Ce film ultra mince se compose de Cr_2O_3 nettement enrichi en Cr^{3+} en accord avec la teneur en Cr de l'alliage 600 (16% dans ce cas).

- Les images obtenues par STM montrent que cette couche est cristalline et que la structure est conforme avec la structure hexagonale de l'oxygène dans l'orientation (001) de la phase $\alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$.

- La cristallisation s'avère plus rapide dans l'eau à haute température que dans l'eau à température ambiante.

Ces données contribuent à une meilleure compréhension du comportement en corrosion de l'alliage 600.

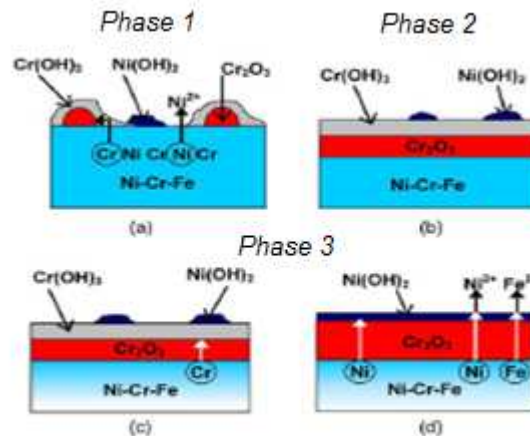


Figure II.5 : Modèle du mécanisme de la formation du film passif sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température et à pression élevée.

- (a) Dissolution sélective du nickel, nucléation et croissance de lots de Cr_2O_3 .
- (b) Coalescence des lots de Cr_2O_3 pour former une couche continue de Cr_2O_3 d'environ 1nm d'épaisseur, avec une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, et bloquant temporairement la croissance de Cr_2O_3 .
- (c) Conversion du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en Cr_2O_3 avec transport du Cr et autre croissance de Cr_2O_3 .
- (d) Transport du nickel à travers la couche d'oxyde pour former $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et/ou créer des ions Ni^{2+} dans la solution.

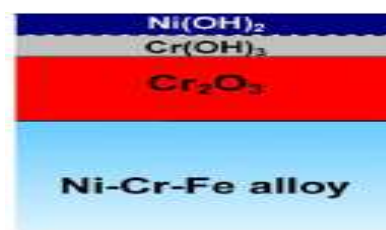


Figure II.6 : Modèle de couche utilisé pour le calcul des différentes épaisseurs de couches du film passif formé sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température

Les valeurs des différentes épaisseurs des couches d'oxydes formés en milieu primaire dans les conditions d'essais citées ci-dessus sont représentées (Fig. II.7) avec :

- une pression partielle d'hydrogène $0,3 \cdot 10^5$ Pa (0,3 bar)
- une teneur du Lithium (Li OH) de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, celle du Bore ($\text{H}_3 \text{BO}_3$) de $1200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

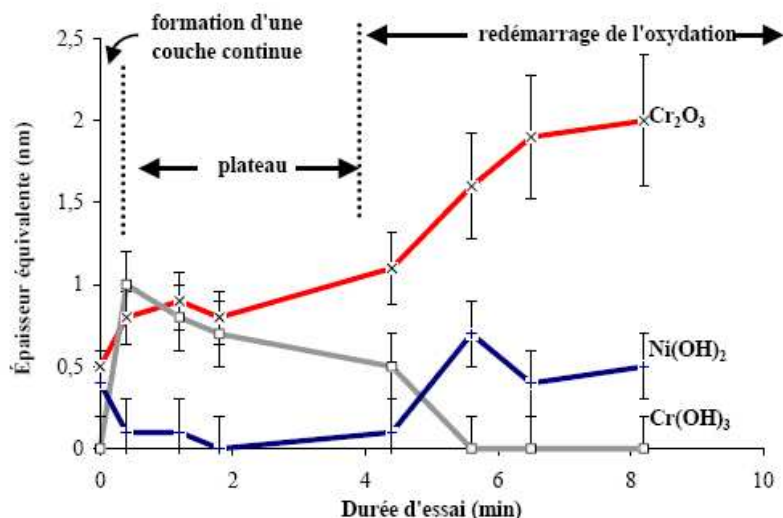


Figure. II.7 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée de l'essai d'oxydation dans un micro-autoclave

Les profondeurs des profils d'oxydes épais formés durant la phase gazeuse de l'Inconel 600, ont été étudiées par la spectroscopie photo électronique des rayons X (XPS) et le bombardement ionique. De l'oxydation à 100°C, il en résulte la formation d'une couche NiO-Cr₂O₃. A 280°C, il en résulte une couche duplex formée de NiFe₂O₄ près de la surface et de Cr₂O₃ à l'interface du métal. La diffusion du fer est fortement affectée par la méthode de préparation contrairement à celle du chrome. La concentration de l'oxygène affecte la concentration relative de l'oxyde de nickel NiO résultant de l'oxydation. L'oxydation de la phase nickel se produit suite à l'établissement d'une épaisseur limite en Cr₂O₃. Le film d'oxyde initial est plus riche en Cr à 500 °C qu'à 300°C.

II.3.3 Diffusion de l'oxygène

Les observations microscopiques des images obtenues par TEM (Microscopie Electronique à Transmission) et l'analyse haute résolution de la CSC et l'attaque intergranulaire (IGA) de l'Inconel 600 et des aciers inoxydables ont fait l'objet de travaux récents [THO 00, GER 01]. Leurs investigations suggèrent que la diffusion de l'oxygène à la limite des joints de grains joue un rôle principal dans la CSC et l'IGSCC (Inter-Granular Stress Corrosion Cracking). Les méthodes de caractérisation EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) utilisées par Lozano [LOZ 03] pour des échantillons d'Inconel 600 testés à 360°C durant 5000 heures sous une charge de 35 kg/mm², simulant les conditions de fonctionnement des réacteurs nucléaires à eau pressurisée ; révèlent que seulement le Cr et l'O sont présents dans des concentrations

significatives à beaucoup d'endroits dans les joints de grains attaqués. Le tracé de la carte élémentaire permet de distinguer clairement entre le Cr, les particules de Ni enrichies et la matrice.

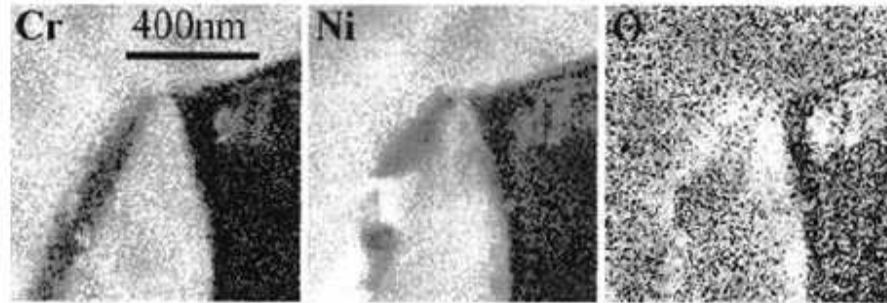


Figure II.8 : Carte élémentaire de distribution EDX de Cr, Ni et O durant l'IGA à l'intersection de la frontière du grain et d'une fissure émoussée

La morphologie du Cr poreux et du Ni métallique montre l'attaque inter-granulaire profondément pénétrante à la limite des joints de grains de l'Inconel 600. L'initiation de l'attaque IGA, l'IGSCC et probablement la propagation des fissures de l'IGSCC, impliquent le même mécanisme mettant en jeu la diffusion de l'oxygène à l'interface métal-oxyde. Une valeur approximative du coefficient de diffusion D a été obtenue par Lozano [LOZ 03] en égalisant la profondeur typique de la fissure ($10\ \mu\text{m}$) durant l'essai décrit précédemment, $D \approx 6.10^{-18}\ \text{m}^2 / \text{s}$, valeur proche de celle obtenue par Fuji $10^{-18}\ \text{m}^2 / \text{s}$, obtenue dans les mêmes conditions d'essai. Pour des températures beaucoup plus élevées, les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le Ni obtenues par Woodford [LOZ 03] sont plus faibles. Scott a trouvé que l'épaisseur de la zone déchromée qui se forme sous les couches à spinelles durant l'oxydation de l'Inconel 600 dans des conditions de fonctionnement de PWR, présente un coefficient de diffusion du Cr de l'ordre de $10^{-21}\ \text{m}^2 / \text{s}$, comparée aux valeurs extrapolées de la température entre 10^{-26} et $10^{-27}\ \text{m}^2 / \text{s}$. Pour les deux éléments Ni et Cr, la diffusion est accrue aux températures plus basses typiques du fonctionnement des PWR, dans l'un le long des limites de grains et dans l'autre en volume. Les travaux effectués par Shen et al [SHE 91] orientent plutôt vers un mécanisme de diffusion de l'oxygène que vers un mécanisme de fissuration dû à l'hydrogène dans l'Inconel 600. En effet, les atomes d'H libres contenus dans l'eau, pourraient se combiner avec le C en bout de fissure et produire des bulles de gaz de méthane CH_4 qui exerceraient un effet néfaste diminuant ainsi la résistance à l'avancée de la fissure. Cependant, ajouter des atomes d'H à l'eau peut avoir un effet bénéfique en réduisant le contenu d'oxygène dissous. La nature poreuse des oxydes présents à

l'ouverture des fissures et lors de l'IGA fournirait un itinéraire favorisant la diffusion rapide de l'O vers l'alliage métallique. Cette diffusion pourrait être beaucoup plus rapide que celle qui se produit le long d'une frontière de grain ou en volume, contredisant certaines réserves au sujet de la diffusion de l'O, des taux d'attaque IGA et de la progression résultant de la fissure. Par conséquent, le mécanisme le plus probable pour l'attaque IGA et l'IGSCC est celui de la diffusion de l'oxygène dans un oxyde poreux nanocristallin NiO [LOZ 03].

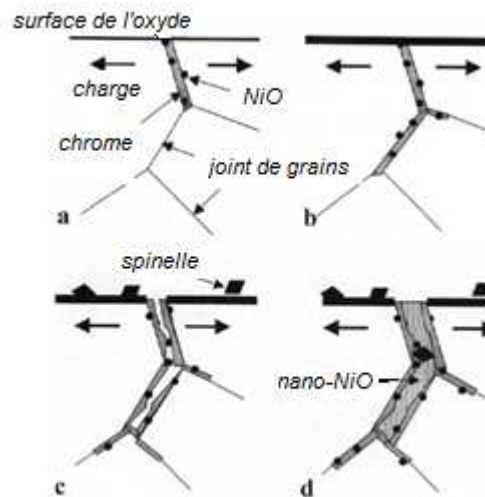


Figure II.9 : Séquence des évènements durant l'attaque IGA de l'Inconel 600

- Présence du Cr poly-cristallin le long des plans frontière.
- Le Cr pénètre dans le réseau le long de la frontière de grain avec des particules riches en Ni métallique entremêlées avec le Cr.
- Décohésion des atomes de Cr à la surface libre, entraînant une fissuration le long d'une facette ou une partie de la facette.
- NiO nanocristallin et des particules de spinelle et NiO sont absorbées dans les ouvertures. L'attaque IGA se poursuit avec la dissolution le long des flancs ouverts.

II.3.4 Précipitations de carbures métalliques dans l'alliage 600

D'après Wang [WAN 01], la précipitation des carbures aux joints de grains à température élevée est un phénomène connu dans les alliages base nickel. L'Inconel 600 ayant une bonne ductilité et une grande dureté est couramment utilisé dans les environnements corrosifs et à haute température. Exposé à 700°C pour une durée de 1 à 30 heures, des carbures type M_7C_3 précipitent le long du joint de grain engendrant une dégradation de sa résistance à la corrosion. Le processus de précipitation dépend fortement du

pourcentage de carbone. De même la précipitation des carbures type M_7C_3 dans l'Inconel 600 est plus rapide que celle inter-granulaire pour les carbures de type $M_{23}C_6$ dans l'acier inoxydable 316 (qui nécessite plusieurs heures).

Une courbe T-T-P (Temps-Température-Précipitation) des carbures de type inter-granulaires M_7C_3 dans l'Inconel 600 (Fig. II.10) a été établie par Scarberry [SCA 76].

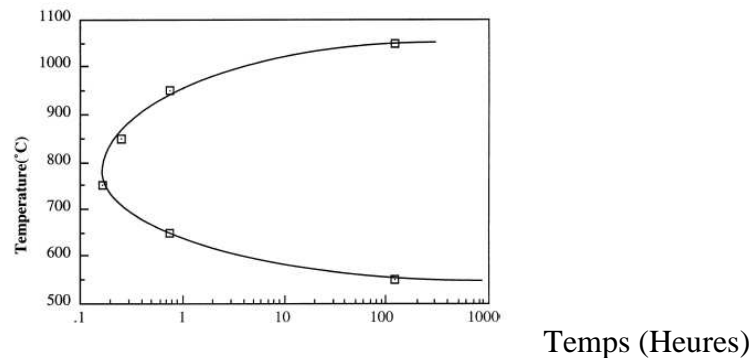


Figure II.10 : Courbe T-T-P (Température-Temps-Précipitation)

Cette courbe permet de déterminer approximativement la durée nécessaire aux carbures pour précipiter et devenir presque continus le long du joint de grain (exemple 45 min à 650°C, 120 h à 550°C, Fig. II.10).

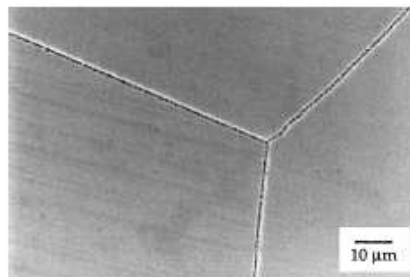


Figure II.11 : Carbure le long du joint de grain à 650°C après 45min de précipitation dans l'Inconel 600

Ce type de distribution des carbures est le plus préjudiciable aux propriétés mécaniques dans le cas des aciers inoxydables.

Une recherche a été faite par Yun So Lim [YUN 00] sur les effets du traitement de « sensitisation » (à 600°C durant 24 h), sur les réactions de précipitation des carbures de Cr dans l'alliage 600 sous les conditions spécifiques de surfaces ramollies par laser (type LSM, Laser Surface Melting). Ce procédé de traitement par laser est utilisé pour réparer les tubes d'Inconel présentant des fissures au sein des GV des installations de réacteurs nucléaires.

Les conclusions suivantes pourraient en découler :

1. Des carbures riches en chrome $M_{23}C_6$ et Cr_7C_3 ont été précipités au niveau des frontières de grain. Les grains sont désorientés avec des angles élevés et la concentration minimum en Cr aux joints de grains a été évaluée à 12 % en masse. De minuscules carbures riches en chrome type $M_{23}C_6$ ont précipité le long des cellules limites des particules TiN et/ou MgS.

2. Les précipitations des carbures de Cr ont été discutées du point de vue des défauts cristallins générés tels que des dislocations et des porosités produites pendant le traitement par laser. Une évolution plus rapide des carbures de Cr dans le grain pourrait être attribuée à un type de diffusion par des dislocations et des cavités.

En effet, des carbures de Cr dans l'alliage base nickel sont constitués par la transformation des précipités dans laquelle la diffusion à longue portée des corps dissous est exigée pour la nucléation et la croissance diffusionnelles. Puisque la solubilité du carbone dans l'alliage 600 bien-recuit à 600°C est approximativement en-dessous de 0.001 % en masse, la plupart des atomes de carbone dans le spécimen avec une teneur massique en carbone de 0.035 % devraient participer à la formation des carbures de Cr si, à cette température, un temps suffisamment long est atteint. A noter que le coefficient de diffusion massique du Cr (ayant lieu par un mécanisme de porosités) est de l'ordre de 10^{-20} m²/s dans l'alliage bien recuit.

II.4. PARAMETRES MECANIQUES

II.4.1 Contraintes mécaniques

La durée nécessaire pour observer l'amorçage apparent de la CSC dans l'alliage 600 est liée à la contrainte. Ainsi, la fissuration s'amorce sur une surface lisse lorsque la contrainte dépasse une contrainte limite σ_1 ou se propage sur une fissure préexistante lorsque le facteur d'intensité de contrainte dépasse une valeur critique K_{I-csc} . Les contraintes limites sont très souvent voisines de la limite d'élasticité des matériaux car la fissuration met en jeu des phénomènes de plasticité. C'est pour cette raison que les contraintes résiduelles, qui résultent d'une plastification des matériaux, constituent en pratique la principale cause de fissuration des composants industriels [BER 02].

On relève de la littérature que des essais de propagation de fissure sur éprouvettes d'alliages base nickel CT ont été réalisés en fatigue continue et en fluage fatigue. Les contraintes appliquées ne sont plus statiques mais cycliques [GOU 99].

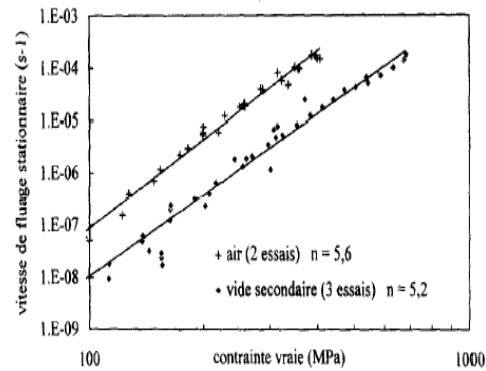


Figure II.12 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de fluage stationnaire d'un feuillard [GOU 99]

L'alliage 600 flue environ dix fois plus vite sous air que sous vide secondaire (Fig. II.12).

II.4.2 Vitesse de déformation

La vitesse de déformation plastique est le paramètre mécanique qui gouverne la propagation des fissures et non pas la contrainte [CAR 02]. A partir d'un niveau de contrainte proche de la limite d'élasticité, la vitesse de déformation accélère les vitesses de propagation des fissures. La loi qui relie ces deux vitesses est une loi puissance.

Des approches empiriques ont abouti à la formulation de la vitesse de propagation en fonction des facteurs d'intensité de contrainte K_I et K_{I-csc} .

$$\frac{da}{dt} = A(K_I - K_{I-csc})^n \quad \text{Où } A \text{ et } n \text{ sont des constantes}$$

II.4.3 Effet de la température et de l'environnement sur le comportement mécanique des alliages base nickel

II.4.3.1 Effet de la température.

Une augmentation de la température accélère généralement le phénomène de CSC. Cependant, il existe un seuil minimal de température en dessous duquel la fissuration ne se produit pas: ainsi en milieu caustique, les alliages base nickel ne fissurent pratiquement pas en dessous de 100°C à 120°C; de même qu'à haute température en présence d'hydrogène dissous, l'alliage 600 et l'alliage X 750 ne fissurent pas en dessous de 250°C à 280°C (Tableau II.1).

Egalement, l'élévation de la température réduit les sollicitations mécaniques critiques (σ_1 et K_{I-csc}) nécessaires à la fissuration [BER 02].

La propagation de fissure de CSC dans les alliages base nickel est un phénomène thermiquement activé. C'est pour cela que la fissuration est rencontrée principalement dans

les branches chaudes des générateurs de vapeur (325-330°C). Les valeurs d'énergie d'activation apparentes existantes dans la littérature présentent une grande dispersion (80 et 280 kJ/mol). L'énergie d'activation pour l'amorçage est supérieure à celle de l'énergie d'activation pour la propagation des fissures. On retient habituellement une valeur moyenne de 180 kJ/mol [GOU 97].

II.4.3.2 Le « trou de ductilité » des alliages base nickel [PER 04]

La rupture d'une pièce peut intervenir dans des conditions très variées qui dépendent des sollicitations mécaniques subies par le matériau, de la température et de l'environnement chimique, sans évoquer les éventuels effets de l'irradiation. En général, les phénomènes de rupture sont la conséquence de l'endommagement du matériau lequel engendre l'apparition d'un nouvel état de surface. Les principaux types d'endommagement sont :

- Les clivages : mécanisme propre aux matériaux cristallins et correspondants à la séparation du cristal le long de plans cristallins bien définis à l'intérieur des grains.
- Les glissements induisant la déformation plastique. Celle-ci mène à l'instabilité de la structure provoquant une striction ou déchirure ductile, caractérisée par l'apparition de cavités internes. Celles ci croissent et coalescent jusqu'à rupture.

Suivant la température, on peut passer d'un mode de rupture fragile comme le clivage à un mode de rupture ductile, lié à la croissance des cavités. On admet de manière générale que la ductilité d'un matériau (propriété d'être étiré ou allongé sans se rompre) augmente avec la température. Ce qui n'est pas le cas du nickel et de ses alliages (structures cubiques à faces centrées). En effet, ceux ci présentent une perte de ductilité dans un domaine de température plus ou moins large au point d'hypothéquer leur mise en œuvre et/ou leur utilisation (Fig. II.13).

Pour Rhines [PER 04], cette ductilité est liée au développement de cavités aux joints de grain et de fissures amorcées aux joints triples entre les grains. Ces défauts se propagent par coalescence de cavités et conduisent à une décohésion inter-granulaire. Bieber et al [PER 04] attribuent ce trou de ductilité du nickel et de ses alliages à la présence du soufre, très fragilisant même à faible concentration, entraînant la formation d'un eutectique à bas point de fusion qui décore l'ensemble des joints de grain. Cette présence de cavités au sein de ces matériaux peut également avoir pour origine la formation de bulles de CO₂ par réaction chimique entre le carbone présent au sein du matériau et l'oxygène de l'atmosphère oxydante diffusant dans le substrat. Ce trou de ductilité ouvre ainsi les portes de l'effet de l'environnement sur le comportement mécanique des alliages base nickel.

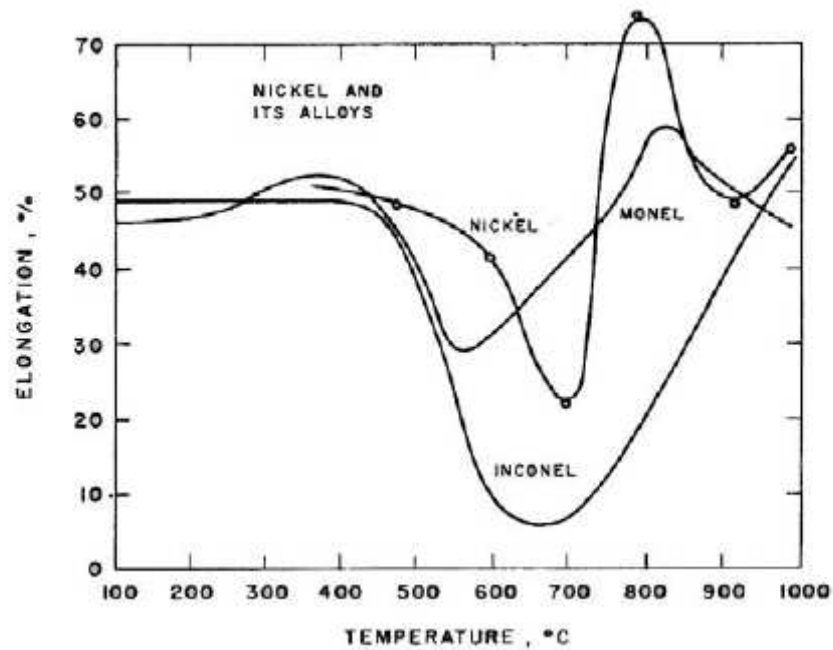


Figure II.13 : Allongement à la rupture en fonction de la température pour le Nickel et ses alliages (Monel et Inconel). Essais réalisés sous air [PER 04].

II.5 MECANISMES DE FISSURATION PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE

II.5.1 Fragilisation par l'hydrogène (FPH)

La présence de l'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal dues à une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Les atomes d'hydrogène peuvent avoir pour origine :

- l'atmosphère environnante contenant de l'hydrogène ou des composés hydrogénés (H_2O , H_2S , NH_3 ...);
- les procédés électrolytiques de traitements de surface ;
- la corrosion électrochimique.

Leurs modes d'interactions sont :

- la précipitation sous forme d'hydrures ;
- la recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire favorisée par la présence de défauts macroscopiques (inclusions, microfissures...) ou microscopiques (lacunes).

Le transport d'hydrogène par les dislocations est un des mécanismes annoncés dans la littérature pour être responsable de la fragilisation par l'hydrogène de quelques métaux, même s'il doit être associé à un ou plusieurs autres mécanismes de fissuration. Toutefois certains auteurs [COM 02], disent que la fragilisation par l'hydrogène résulte de l'interaction de l'hydrogène avec la structure d'un matériau, ce qui provoque une altération de ses caractéristiques mécaniques. D'autres auteurs [LEC 98] soutiennent fortement le mécanisme

de transport d'hydrogène par des dislocations. Les résultats expérimentaux obtenus montrent l'influence des paramètres tels que le niveau de précontrainte, le taux de tension et la température sur cette fragilisation.

Parmi les principaux mécanismes de CSC de l'alliage 600 en milieu primaire on relève de la littérature [BER 02] deux types:

- Celui pour lequel le rôle de l'hydrogène se situe au niveau de l'interface milieu/matériau selon un mécanisme de dissolution/oxydation ou modèle de rupture par film.
- Celui pour lequel l'hydrogène absorbé joue un rôle. Soit il est directement responsable de la fissuration par un mécanisme "fissuration induite par l'hydrogène" ou modèle de clivage induit par un film de surface. Soit il assiste la fissuration en modifiant les propriétés locales du matériau selon un mécanisme dit "fissuration assistée par l'hydrogène".

Lorsque la concentration en hydrogène augmente, la perméabilité de l'inconel 600 à l'hydrogène augmente, comme le montre Meyer [CAR 00] ; l'auteur attribue ce changement à une modification de la composition et des propriétés du film de surface. Hecker [CAR 00] vérifie que les films de surface composés d'oxydes de type spinelle (Ni) (FeCr_2O_4) sont plus perméables à l'hydrogène qu'un film constitué exclusivement de Cr_2O_3 . Toutefois, d'après Whiteman [CAR 00], l'effet de fragilisation par l'hydrogène diminue lorsque la température augmente jusqu'à disparaître. Lecoester [CAR 00] montre que l'effet de l'hydrogène persiste jusqu'à 250°C pour l'inconel 600.

Selon Combrade et Magnin [COM 02], les dommages créés par l'hydrogène dans le matériau prennent deux formes différentes :

- une fragilisation par l'hydrogène gazeux, à des températures voisine de l'ambiante. Ce phénomène se traduit par une baisse de la contrainte à la rupture. C'est un cas observé surtout dans les alliages à base de nickel.
- une chute de ductilité, en général due à une sursaturation du matériau en hydrogène.

II.5.2 Modèles de fissuration

Selon Rebak et al [REB 96], l'endommagement total causé par la CSC peut être divisée en deux étapes, qui sont: le temps d'incubation ou temps nécessaire pour le développement d'une fissure sur une surface lisse, et le temps de propagation d'une fissure correspondant au délai durant lequel la croissance de fissure peut conduire à la perforation du matériau. Des rapports et des études effectués en laboratoire ont montré que plusieurs

facteurs influencent la CSC de l'alliage 600 et sa susceptibilité à la fissuration à haute température, notamment :

- les facteurs métallurgiques ou internes: (1) grains et ségrégation (M); (2) traitements thermiques (TT) et distribution des carbures; (3) contraintes résiduelles (σ); (4) taille de grains (gs) et travail à froid (CW) ou déformation plastique.
 - les paramètres environnementaux ou facteurs extérieurs comprenant: (5) la contrainte appliquée (σ) et / ou le facteur d'intensité de contrainte (K_I); (6) la déformation (ε) et son taux; (7) la température (T); (8) l'activité des protons dans la solution (*le pH*); (9) la chimie de la solution (SC); (10) la présence d'inhibiteurs ou polluants: (11) le potentiel électrochimique (E); (12) la pression partielle de l'hydrogène (p_{H_2}).
- La sensibilité écologique de fissuration peut s'écrire comme suit :

$$CSC = f(M, TT, \sigma, gs, K_I, \varepsilon, T, pH, SC, E, p_{H_2}) \quad (II.1)$$

Un modèle qui décrirait la CSC de l'alliage 600 dans l'eau à haute température devrait s'attaquer simultanément à l'effet de chacun de ces facteurs sur la sensibilité de cet alliage. Comme, du côté primaire les variables telles que TT , gs , E , p_{H_2} , ne produisent pas de changement significatif, le taux de croissance de la fissure (CGR : Crack Growth Rate) peut être exprimé sous une forme plus simple. L'équation (1) devient:

$$CGR = f(K_I, CW, T, pH) \quad (II.2)$$

Ainsi Rebak et Smialowska ont obtenu une corrélation simple du type $GR = f(K_I)$, et ce pour des tubes en Inconel 600 testés à charge constante à 330 et 350°C.

$$CGR = 3.43.10^{-13}.K_I^{1.83} \quad (II.3)$$

De nombreuses revues bibliographiques présentent tous les modèles de façon très détaillées [PAN 03]. Certains modèles sont exprimés quantitativement alors que d'autres modèles présentent des aspects qualitatifs. Ces modèles seront juste rappelés de façon succincte.

II.5.2.1 le modèle de rupture du film (*film rupture-slip model*)

Ce mécanisme proposé par Ford et Andersen [REB 96] a été développé à partir de la manière dont les variables environnementales et chimiques, influent sur le taux de croissance de fissure à haute température dans les aciers au carbone, aciers inoxydables et alliages à base

de nickel. C'est un modèle qui suppose que la propagation des fissures est uniquement due à la dissolution (ou à l'oxydation) du matériau en pointe de fissure. La propagation des fissures résulte d'une perte de matière par dissolution et suit trois étapes :

- a) Existence d'un film passif stable qui se rompt périodiquement ou émergence de lignes de glissement sous l'effet de la déformation.
- b) Dissolution du métal ainsi mis à nu (exposé à l'attaque du milieu).
- c) Reconstitution du film par repassivation en fond de fissure.

L'avancée de la fissure est en relation avec la taille de la nouvelle zone oxydée. Le mécanisme de rupture se répète ensuite de façon périodique. La vitesse de propagation est reliée à la quantité de métal dissoute et à la fréquence de rupture du film. Celle-ci diminue lorsque la concentration en hydrogène augmente dans le milieu. Son expression a la forme générale :

$$V_f = f(n)(\varepsilon_{ct})^n \quad (\text{II.4})$$

où n est un paramètre représentant les effets de l'environnement et ε_{ct} le taux de déformation en pointe de fissure.

Plus particulièrement, pour la propagation des fissures dans l'acier inoxydable 304 et dans les alliages base nickel (réacteurs à eau bouillante BWR), le modèle de Ford et Andersen prend la forme simple :

$$V_f = (7.8.10^{-3} n^{3.6})(4.1.10^{-14} K^4)^n \quad (\text{II.5})$$

où V_f est la vitesse de fissuration exprimée en cm/s ; K est le facteur d'intensité de contrainte en $MPa\sqrt{m}$.

Le modèle ne traite pas explicitement les variables telles que la température, le pH, la présence de carbures aux joints de grains, CW, etc. De plus, le modèle n'explique pas les événements qui conduisent à la nucléation de la fissure.

II.5.2.2 le mécanisme de mobilité de surface en CSC (Modèle de Galvele) [GAL 87, GAL 96].

Le mécanisme de la mobilité de surface durant la corrosion sous contrainte permet la prédiction des vitesses de fissuration à n'importe quelle température. Ceci est particulièrement important pour des vitesses de fissuration aussi faibles que $1 \times 10^{-12} \text{ms}^{-1}$, comme c'est le cas des générateurs de vapeur des centrales nucléaires. Ce mécanisme se base sur les quatre postulats suivants :

- *Premier postulat* : L'environnement affecte le métal en changeant sa propre diffusivité à la surface (ou extérieure). Ce postulat est basé sur l'observation du fait que ces environnements

rapportés à l'augmentation de la mobilité de surface sont également responsables de la fissure induite.

- *Deuxième postulat* : La température à laquelle la CSC a lieu est inférieure à $0.5T_m$, T_m étant la température de fusion du métal ou de l'alliage considéré. De ce fait, la diffusion volumique (de volume) dans le métal, peut être ignorée. Elle n'existe pratiquement pas à l'intérieur du métal et se résume au mouvement des atomes substitutionnels de corps dissous, de porosités...

- *Troisième postulat* : Seules les contraintes élastiques sont appropriées dans le processus de CSC.

- *Quatrième postulat* : La CSC a lieu par la capture de porosités par le bout de la fissure. Cette capture mène à la propagation de la fente par une étape atomique, et à une relaxation partielle du réseau soumis à une contrainte. Cette étape engendre une réduction de l'énergie libre du système.

Si les vitesses de fissuration sont connues à la température indiquée, la valeur du coefficient de diffusion à la surface D_s peut être obtenue à l'aide de l'équation du taux de propagation de fissure CPR (Crack Propagation Rate) [GAL 87], exprimée par :

$$CPR = \frac{D_s}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma \cdot a^3}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.6})$$

où D_s (m^2/s) est le coefficient de diffusion surfacique; L le chemin de diffusion, typiquement 10^{-18} m, a le diamètre atomique (2.5×10^{-10} m), σ la contrainte maximale en bout de fissure en N/m^2 et k la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K). Il y a peu de valeurs éditées pour la diffusion extérieure, cependant, D_s (m^2/s) peut être estimé selon :

$$D_s = 740 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{30 \cdot T_m}{R \cdot T}\right) + 0.014 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{13 \cdot T_m}{R \cdot T}\right) \quad (\text{II.7})$$

une expression donnée par Gjostein et par Rhead, où R est la constante de gaz (1.987 calorie/mole $^\circ\text{K}$) et T_m , le point de fusion du composé de surface contaminant. Selon l'importance de D_s , Galvele [GAL 87] a classifié les composés de différents éléments comme inoffensifs, peu sûrs et dangereux. Un composé qui donnerait une valeur de D_s de 10^{-16} m^2/s ou plus élevée serait dangereux et donc avec la probabilité de causer la CSC du métal ou de l'alliage. Les composés de l'alliage 600 peuvent former dans l'eau à haute température les oxydes Fe_3O_4 , NiO et Cr_2O_3 .

Oxide	T_m (°C)	Temperature		
		290°C	330°C	350°C
NiO	1990	5.24×10^{-18}	3.00×10^{-17}	6.60×10^{-17}
Fe ₃ O ₄	1597	5.11×10^{-16}	2.16×10^{-15}	4.14×10^{-15}
Cr ₂ O ₃	2435	2.97×10^{-20}	2.39×10^{-19}	6.15×10^{-19}

Tableau II.2 Valeurs du coefficient de diffusion des oxydes de l'alliage 600

Les travaux de Shewmon [SHE 88] sur l'analyse de la diffusion contrôlée de l'hydrogène à partir du Ni et de l'Inconel 600 ont permis la détermination du coefficient de diffusion volumique. Déformés lentement jusqu'à la rupture dans l'eau à 350°C, des échantillons de Ni et d'Inconel 600 accumulent de grandes quantités d'hydrogène et présentent de l'IGSCC. Les régions fortement déformées contiennent dix fois la quantité d'hydrogène piégée dans les régions non déformées. La grande partie de l'hydrogène est chimisorbée sur les surfaces internes (microfissures ou pores) où l'élément peut favoriser la fissuration.

II.5.2.2.1 Le mécanisme de mobilité de surface comme outil de prédiction :

Une dispersion élevée a été trouvée dans les énergies d'activation rapportées dans la littérature par Cassagne et Gelpi [REB 96]. Selon ces auteurs, cette dispersion est due à la contribution du processus de déclenchement de fissure lors des mesures du taux de propagation de fissure. Cassagne et Gelpi ont rapporté une énergie d'activation moyenne de 117 kJ mol⁻¹ pour l'alliage 600 « travaillé » à froid.

Le mécanisme de mobilité de surface prévoit une énergie d'activation de 126 kJ mole⁻¹ pour des échantillons sous charge de 474 MPa. Les valeurs de 115 kJ mole⁻¹ et de 113 kJ mole⁻¹, ont été trouvées respectivement pour une charge de 931 MPa et de 1053 MPa. Le mécanisme prévoit cela, comme obtenu par Magdowski et Speidel, les vitesses de fissuration devraient augmenter lorsque la résistance du métal est améliorée. [Fig. II.14]. Quand au « travail à froid » du métal, il induit seulement un petit changement de l'énergie d'activation du processus de CSC. Les fractographies établies par Magdowski et Speidel présentent un degré considérable d'orientation préférentielle dans la forme des grains. Puisque le processus de CSC suit les frontières de grain, des différences dans les taux devraient être trouvées en considérant les directions transversale et longitudinale du lingot laminé à froid. Un effet semblable a été trouvé dans les alliages d'aluminium. En conséquence, des vitesses de fissure

très différentes devraient être trouvées en comparant différentes orientations de fissure. Ceci pourrait justifier pourquoi, aucune CSC n'a été trouvée sur les échantillons « travaillés » à froid.

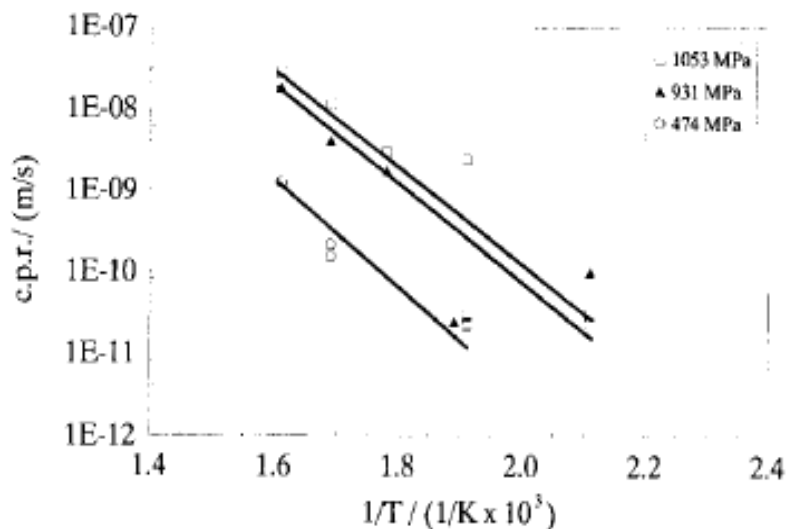


Figure II.14 : Effet de la température sur le taux de propagation de fissure de CSC, pour l'alliage 600 dans l'eau à 350°C.

II.5.2.2.2 Validité du mécanisme de mobilité de surface

En dehors des exemples énumérés dans les publications de Galvele [GAL 96], d'autres auteurs ont constaté que le mécanisme SMM (Surface Mobility Mechanism) a fourni des prévisions correctes de CSC. Par exemple Rebak et Smialowska ont étudié la CSC de l'alliage 600 dans l'eau à hautes températures, et comparé leurs résultats à divers mécanismes de CSC. Ils en ont conclu que le SMM prévoit correctement que la formation de NiO est une condition nécessaire pour que la corrosion inter-granulaire sous contrainte (IGSCC) se produise. Ils ont également trouvé une bonne concordance entre les énergies d'activation prévues, et celles trouvées expérimentalement. Vogt et Speidel ont étudié la dépendance de la température de CSC dans de nombreux systèmes de « métal-environnement », et ont comparé les résultats expérimentaux avec tous les mécanismes de prévisions de disponibles. Ils en ont conclu qu'il existe une bonne concordance avec les résultats expérimentaux, dans les systèmes suivants : (a) alliage d'aluminium 7072 dans l'eau ; (b) alliage de magnésium WE 54 dans l'eau ; (c) alliage de magnésium MA84 dans l'eau ; (d) acier faiblement allié AISI 4340 dans l'eau ; (e) alliage base nickel A 600 dans l'eau des réacteurs PWR. Dans ce dernier cas, il y avait une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience, non seulement sur l'effet de la température, mais également sur l'effet de la résistance mécanique.

II.5.2.3 le modèle d'oxydation interne (Modèle de Scott)

Selon Scott [SCO 93], la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 résulte d'une oxydation interne analogue à celle observée dans l'air et la vapeur d'eau à haute température. Ce modèle met en jeu la diffusion inter-granulaire d'atomes d'oxygène produits par la dissociation de l'eau suivie par l'oxydation sélective d'un ou plusieurs éléments d'addition, alors que l'élément de base de la matrice n'est pas oxydé.

La fragilisation du matériau peut être due soit :

- à l'oxydation du carbure aux joints de grains sous forme de CO et CO₂ ;
- à la formation d'un oxyde interne Cr₂O₃ ;
- à la ségrégation d'atomes d'oxydes aux joints de grains

Ogino [CAR02] montre qu'une pénétration d'oxydes aux joints de grains du nickel augmente l'effet fragilisant de l'hydrogène et conduit à un mode de fissuration inter- granulaire.

II.5.2.4 Les modèles de fissuration induite par l'hydrogène

II.5.2.4.1 Modèle de Shen et Shewmon [SHE 91]

Ce modèle appelé mécanisme de la pression interne repose sur une théorie introduite par Zapffe basée sur la formation de pressions internes à l'intérieur du matériau [CAR 02]. L'hydrogène absorbé se recombine au niveau des défauts microstructuraux (joints de grains, microcavités...) sous l'effet de l'interaction des contraintes et de la pression, en formant des bulles de méthane. Le méthane résulterait de la réaction entre le carbone présent dans les précipités métalliques au niveau des joints de grain et l'hydrogène injecté dans l'alliage par corrosion. La propagation de la fissuration résulterait de la nucléation et de la coalescence de ces bulles à l'intérieur des défauts microstructuraux. Shen et Shewmon [SHE 91] ont montré que la dissolution anodique a un effet indirect en contrôlant la quantité d'hydrogène qui est injecté dans l'alliage et que le CGR est contrôlé par la diffusion aux joints de grains. En outre, la présence de méthane dans l'alliage 600 n'a jamais été détectée expérimentalement.

II.5.2.4.2 Modèle de Petch

Selon Petch [DEL 04], l'adsorption d'atomes d'hydrogène à la surface d'un matériau peut abaisser la contrainte nominale à la rupture σ par diminution de son énergie de surface γ . La fissuration induite par l'hydrogène résulterait de l'affaiblissement des liaisons interatomiques. La contrainte à la rupture est liée à l'énergie de surface par la relation de Griffith (modèle élastique) :

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

où a représente la profondeur de la fissure et E le module de Young du matériau. La fissure se propage par clivage lorsque la contrainte à la rupture est atteinte.

L'expression de la diminution de l'énergie de surface est selon Petch :

$$d\gamma = -\Gamma k T d \ln(P_{H_2})$$

où Γ est le nombre de molécules adsorbées, k coefficient spécifique à la molécule adsorbée, T la température et P_{H_2} pression partielle de l'hydrogène.

II.5.2.4.3 Fissuration induite par décohésion

Ce modèle s'applique à la fissuration trans-granulaire. Il a été développé par Troiano puis Oriani [CAR 00]. Il se base sur l'accumulation de l'hydrogène au niveau des zones de fortes contraintes triaxiales (tête de fissure) qui est supposée à l'origine de la diminution des forces de cohésion du réseau en raison des modifications des densités électroniques des atomes métalliques dans les zones enrichies en hydrogène.

Les divers modèles de fissuration induite par l'hydrogène semblent être valables aux températures inférieures aux conditions de fonctionnement des circuits primaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée.

II.5.2.5 Fissuration assistée par l'hydrogène

II.5.2.5.1 Modèle de Magnin (CEPM : Corrosion Enhanced Plasticity Model)

T. Magnin [MAG 89] proposa un modèle basé sur les interactions déformation corrosion observées durant les essais de fluage. Le modèle consiste en un mécanisme de propagation basé sur la fissuration par clivage.

Ce mécanisme appelé également modèle d'adoucissement, tient compte de l'effet de dissolution anodique et/ou de l'hydrogène sur la plasticité du matériau. L'hydrogène doit pénétrer dans le réseau métallique du matériau pour, d'une part, augmenter localement la plasticité en pointe de fissure et, d'autre part, diminuer l'énergie de cohésion des plans de rupture. La fragilisation dépend donc de la production d'hydrogène et de la durée de son absorption dans le matériau. Les dislocations émises interagissent avec des obstacles créant deux zones distinctes: une zone de plasticité améliorée près de la surface et une zone interne durcie (par voie de conséquence, les contraintes locales vont augmenter). Lorsque K_{IC} est

atteint localement, un embryon de fissure se formera et la relaxation des contraintes se poursuit. Toutefois, le modèle n'a pas encore été quantifié pour la prédiction du CGR.

II.5.2.5.2 Modèle de plasticité induite par l'hydrogène (HELP : Hydrogen Enhanced Localised Plasticity) [BIR 96].

Ce modèle repose sur le fait qu'un enrichissement en hydrogène (formation d'hydrures métalliques) en pointe de fissure augmente localement la déformation plastique, ce qui se traduit par une rupture locale ductile. L'hydrogène se répartit de façon non homogène dans le matériau, il vient préférentiellement aux niveaux des précipités et des joints de grains. La fissure avance jusqu'à l'interface métal/hydrures.

II.5.3 Taux de croissance d'une fissure de CSC : CGR (Crack Growth Rate)

Gourgues A.F et Andrieu E. [GOU 03] se sont intéressés à la propagation de la fissure dans l'alliage 600 à 400°C et 550 °C sous atmosphère contrôlée et dans des conditions de chargement cycliques sur des spécimens compact tension (CT). À 550 °C, la propagation de la fissure est rapide et inter-granulaire (IG) en fluage fatigue quelle que soit l'environnement. Pour les cycles de fatigue continue à 400°C ou 550 °C, la propagation de la fissure est trans-granulaire dans le vide et inter-granulaire dans l'air ($P > 10^{-1}$ à 1 Pa, Fig. II.15). Afin d'estimer l'évolution des champs de contrainte et de déformation en bout de fissure, des calculs par éléments finis de spécimens compacts de tension ont été effectués les auteurs cités ci-dessus [GOU 03]. La progression de la fissure IG à 550 °C pendant les cycles de fatigue - fluage semble être due à de la fissuration par fluage pur même dans le vide. Pour les cycles continus de fatigue, les calculs et les essais de fluage sur les spécimens minces ont suggéré qu'un phénomène de fluage assisté par l'oxydation qui se produit près du bout de la fissure, pourrait probablement expliquer le comportement observé pour la propagation de la fissure.

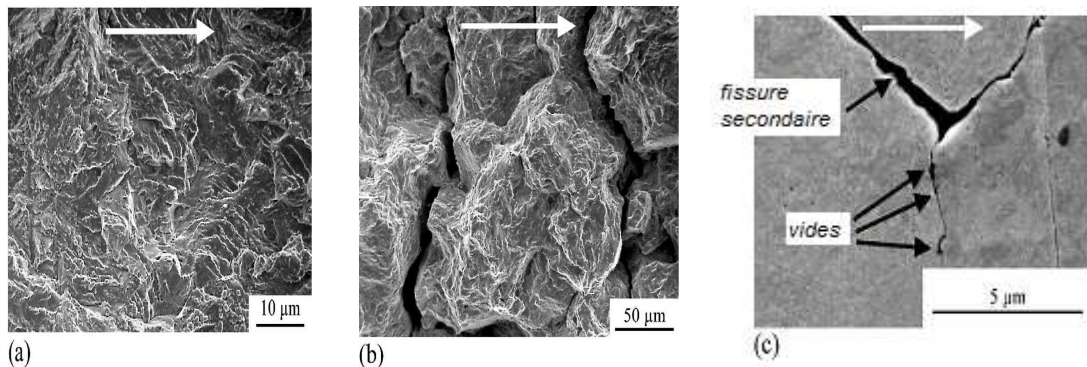


Figure II.15 : Mécanismes de fissuration à 550°C de l'alliage 600 [GOU03]

- a) Fissuration trans-granulaire en fatigue (20-20 cycles) sous vide
- b) Fissuration inter-granulaire en fluage fatigue
- c) Cavités formées près de la fissure principale suite à un test sous air.

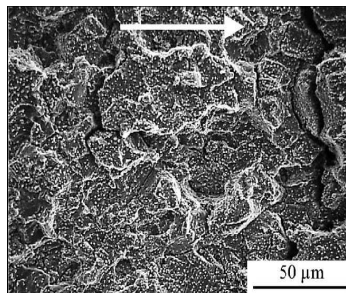


Figure II.16 : Fissuration mixte inter-granulaire et trans-granulaire à 400°C (20-20 cycles) sous air. La flèche indique la direction principale de propagation [GOU03].

Quand au taux de croissance des fissures (CGR) évalué au cours de ces tests, il est 8 fois plus important sous air que sous vide. L'oxydation est évidemment plus rapide dans l'air que dans le vide. On distingue deux couches, l'une externe riche en Fe et l'autre, interne riche en Cr (Fig. II.17).

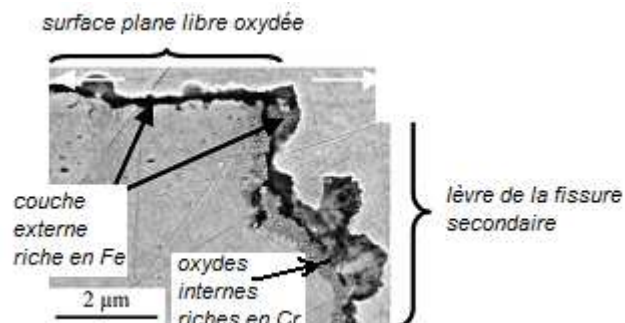


Figure II.17 : Oxydation à la surface libre et le long d'une fissure secondaire de l'alliage 600. Les flèches indiquent la direction de la charge [GOU 03].

Des travaux effectués par Young et al [YOU 05], on relève qu'indépendamment du mécanisme opérant basé sur l'hydrogène ou l'oxygène, il est indiqué que la CSC de l'alliage 600 exposé dans l'eau à haute pureté est conforme à la décohésion inter- granulaire, où le taux de croissance de la fissure est limité par le taux d'approvisionnement du fragilisant. L'avancée de la fissure se produit car la dureté du matériau au niveau du front de la fissure s'est dégradée suite à son exposition à un environnement agressif ($J_{appliqué} = J_{Ic}$). Le taux de fissuration par CSC observé est la résultante d'un équilibre entre la contrainte mécanique ($J_{appliqué}$) appliquée pour la progression de la fissure, la résistance à la propagation de la fissure T_{mat} et le taux d'endommagement environnemental.

Le tableau II.3 récapitule les observations expérimentales clés de la CSC de l'alliage 600 exposé dans l'eau de haute pureté et leurs implications.

Observations	Implications
Les têtes de fissures sont aiguës conformément aux prédictions de propagation de la fissure et à la fragilisation pour un matériau élastique-plastique parfait.	La CSC se produit sans interruption par l'intermédiaire de la déchirure inter-granulaire stable et pas par un processus discontinu (fissure-arrêt-accumulation, endommagement).
La fissuration est vraiment inter granulaire non le long des plans de glissement.	Décohésion, la plasticité accrue n'est pas responsable de la croissance de la fissure.
Le taux de croissance de la fissure montre une claire dépendance avec le potentiel électrochimique concernant le Ni/NiO.	Le taux de croissance de la fissure est dirigé par les processus environnementaux, pas par des variables mécaniques (production du fragilisant, entrée, transport vers la zone du processus de fissuration). Pour l'hydrogène, le pic dans le taux près de Ni/NiO peut être une concurrence entre la production de H par l'intermédiaire de la corrosion et sa pénétration par un film d'oxyde. Pour l'oxygène, le taux de croissance de la fissure diminue avec la stabilité du Ni. Quant à la stabilité de NiO, elle n'est pas clarifiée.
Le taux de croissance de la fissure des alliages base nickel type A600 est relativement peu sensible au facteur d'intensité de contrainte appliqué.	
L'énergie d'activation apparente est de l'ordre de $\sim 91.2 \pm 27.4$ KJ/mol. Elle n'est pas sensible aux variations de σ_{YS} ou K_I appliquées (Morton)	

<p>Pour un alliage donné type A600, la précipitation des carbures riches en Cr (Cr_7C_3 ou $Cr_{23}C_6$) produit des taux de propagation de fissures plus lents</p>	<p>Le Cr abaisse la fugacité de l'hydrogène produit par l'intermédiaire de (Ni, Cr, Fe) O</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Les carbures riches en Cr forment des films protecteurs Cr_2O_3 qui abaissent la quantité d'hydrogène. 2. Cr_2O_3 crée une diminution relative du potentiel des oxydes type Ni O et diminue la consommation d'oxygène.
<p>Sur une large bande de facteur d'intensité de contrainte, le taux de croissance de la fissure est directement proportionnel au facteur d'intensité de contrainte appliqué.</p>	<p>$\dot{a} \propto K_{I \text{ appliqué}}$, taux de croissance CGR pour de petits échantillons.</p>
<p>Les facteurs dégradant la dureté du matériau initial (déformation plastique) augmentent le taux de croissance de la fissure.</p>	<p>$\dot{a} \propto 1 / K_{IC}$, déformation plastique</p>

Tableau II.3 Observations clés de la CSC de l'alliage 600 et leurs implications

II.6 CONCLUSION

Il ressort de la littérature que :

La sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages base nickel dépend de leur teneur en chrome, ce qui a conduit au remplacement de l'alliage 600 (15% Cr) par l'alliage 690 (30% Cr).

Des essais de corrosion sous contrainte effectués dans différents milieux (primaire, complexe vapeur) sur divers types d'échantillons (coupons, éprouvettes de traction, C- ring) d'alliage 600, permettent la caractérisation des produits de corrosion en surface et au sein des fissures.

Les paramètres les plus importants pour l'amorçage de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel dans l'eau à haute température sont la microstructure, les paramètres mécaniques et la température. L'augmentation de la concentration en hydrogène favoriserait l'amorçage vrai des fissures.

L'Inconel 600 est constitué d'une matrice austénitique contenant des précipités (carbures de chrome, carbonitrides et nitrides).

Les oxydes formés sur la surface externe de l'alliage 600 en milieu primaire sont fonction de la durée de son exposition et de la concentration du milieu. L'oxyde de chrome est prépondérant.

Dans l'intervalle de température 450°C-600°C, l'alliage 600 présente un trou de ductilité lié au développement des cavités aux joints de grain. Il peut avoir pour origine la présence de soufre très fragilisant même en faible quantité ou bien la formation de bulles de CO₂ suite à la réaction chimique du carbone avec l'oxygène.

Les différents mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte présentent les caractéristiques suivantes :

- ils accordent un rôle essentiel à l'oxyde de surface. En effet, le film de surface protège le métal de l'action corrosive du milieu ou empêche l'absorption dans le matériau d'espèces fragilisantes.
- Aucun modèle n'est réellement meilleur que les autres car ils sont difficilement vérifiables et ne reposent que sur des données quantitatives.
- Pour certains mécanismes, l'hydrogène est responsable de la fissuration (FPH), pour d'autres celle-ci résulte d'une oxydation interne (Fragilisation par l'oxygène).
- Les mécanismes de mobilité de surface et d'adsorption interviennent comme faisant partie des étapes élémentaires dans le mécanisme de fissuration par corrosion sous contrainte des alliages base nickel. Ils ne peuvent à eux seuls expliquer la fissuration.
- Les fissures observées par MEB ou MET sont dans la plupart des cas du type intergranulaires. Elles peuvent être transgranulaires ou mixtes dans certains cas.
- Les couches d'oxydes formés dans les fissures diffèrent de celles observées en surface. Ce qui révèle une modification du milieu et des conditions au sein des fissures.
- Tous les modèles expliquent comment une fissure se propage et ne rendent pas compte de l'amorçage de la fissure.
- Le taux de croissance de la fissure est dirigé par les processus environnementaux, pas par des variables mécaniques (production du fragilisant, entrée, transport vers la zone du processus de fissuration).
- Les paramètres vitesse de déformation et pression partielle d'hydrogène interviennent dans la plupart des modèles. L'étude de l'influence de ces paramètres sur l'amorçage ou la propagation des fissures mènera à l'acquisition des informations nécessaires sur le modèle susceptible de rendre compte du processus de fissuration.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES : ESSAIS DE FLEXION QUATRE POINTS ET EMISSION ACOUSTIQUE

III.1 INTRODUCTION

Dans la plupart des travaux expérimentaux effectués sur l'alliage 600, la quantification des dégradations de ce matériau est effectuée à l'aide d'éprouvettes de la mécanique de la rupture de type CT (Compact Tension) ou de type WOL (Wedge Opening Loading). Les essais mécaniques sont généralement des essais de traction, de fluage et/ou de fatigue à haute température [GOU 99, CAR 00]. L'essai de traction produit principalement des répartitions simples de contraintes mono-axiales alors que, dans la réalité, les matériaux sont souvent sollicités par des contraintes complexes. C'est pourquoi on s'intéresse aux essais de flexion dont l'interprétation est plus délicate, mais qui sont assez bien représentatifs des conditions d'emploi. La flexion quatre points permet de solliciter le matériau avec un moment constant entre les deux points d'application de la charge. La déformation et la contrainte ne sont pas constantes dans l'épaisseur de l'éprouvette. En effet, durant l'essai de flexion, l'échantillon reposant sur deux appuis est fléchi au centre, d'où un système de deux contraintes : traction en dessous de la fibre neutre, compression au dessus. Les essais de flexion quatre points sont faciles à réaliser à haute température et très largement utilisés dans l'étude des matériaux réfractaires [NAZ 06]. De même, les essais de flexion quatre points sont choisis de préférence à des essais de flexion trois points car, ils permettent d'imposer une courbure constante entre les deux appuis centraux et n'entraînent aucune localisation des déformations dans la zone centrale de l'éprouvette.

Notre contribution aura la particularité d'étudier le comportement de l'alliage 600 en flexion quatre points dans la gamme des températures de fonctionnement des générateurs de vapeur des centrales nucléaires: 350 °C à 550 °C. Ce chapitre sera consacré aux techniques expérimentales notamment la description du dispositif d'oxydation sous contrainte mécanique appliquée, le déroulement des divers protocoles expérimentaux relatifs aux essais de flexion sous atmosphère contrôlée et la technique d'émission acoustique qui, à l'aide de l'analyse des caractéristiques des évènements, permettra la détermination du type d'endommagement mis en jeu au niveau des éprouvettes utilisées lors des essais mécaniques de flexion.

III.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences de sollicitation mécanique en température et sous atmosphère contrôlée sont conduites à l'aide d'un montage prototype, conçu et développé au sein de l'équipe de Gérard MOULIN, initialement au laboratoire de Métallurgie structurale de l'Université d'Orsay, puis au laboratoire Roberval du Centre de Recherches de Royallieu à l'Université de Technologie de Compiègne.

Auparavant des couplages de sollicitations pour plusieurs systèmes ont été mis en œuvre, c'est ainsi qu'ont été étudiés à l'aide de ce montage ; successivement l'oxydation en fluage du nickel monocristallin (effets d'orientation), thèse de Laurent GAILLET, année 2000 ; du zirconium et du zircaloy -4 (rôle des contraintes), thèse de Rania EL TAHHAN, année 2003 et l'oxydation en flexion quatre points des feuillets d'acier (effet d'adhérence des oxydes), thèse d'Amine MAKNI, année 2007.

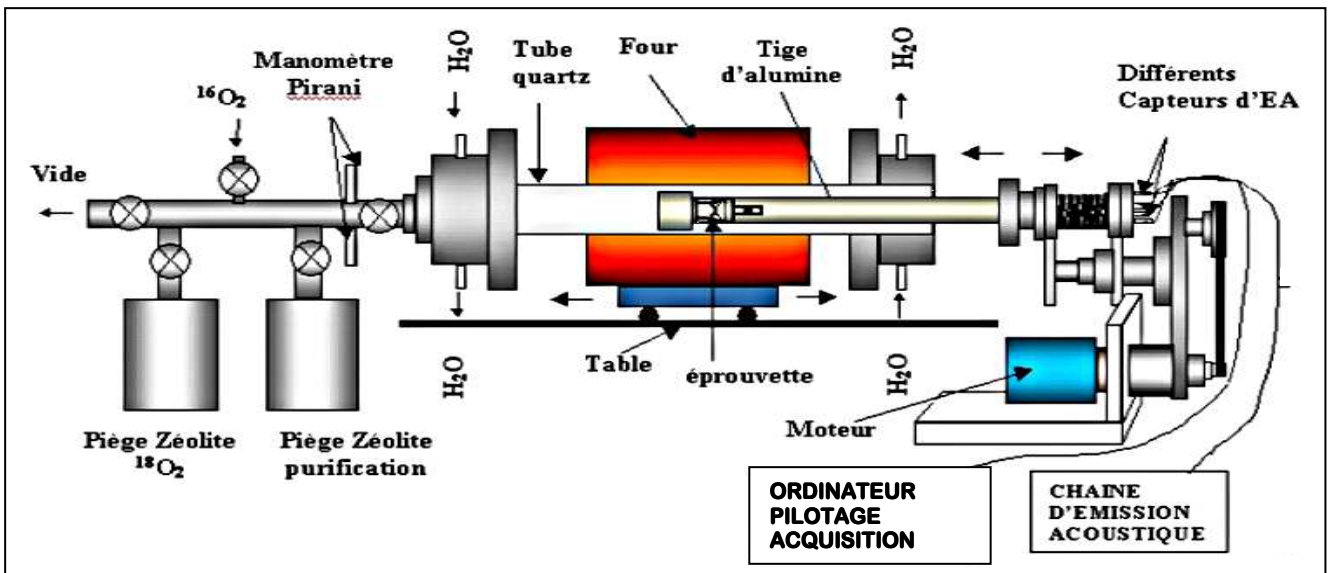


Figure III.1 : Schéma de l'installation d'oxydation sous contrainte mécanique appliquée

L'installation permet de suivre simultanément l'oxydation d'une éprouvette et l'évolution des principaux paramètres mécaniques (charge et déplacement) par l'intermédiaire de deux capteurs couplés au niveau du mors mobile reliés à un ordinateur.

Le déplacement du mors mobile est assuré par un moteur piloté par un logiciel PRO, un deuxième logiciel J2PQUANT enregistre les données mécaniques : affichage, déplacement et force en fonction du temps.

III.2.1 Sollicitations mécaniques

Ainsi, on peut exercer plusieurs types de sollicitations mécaniques, à savoir de la traction, de la compression et de la fatigue en programmant un cycle traction compression. Le fluage peut être réalisé en maintenant une charge appliquée constante au cours du temps (pilotage à partir d'un capteur de charge). Le passage aux essais de flexion quatre points s'effectue à l'aide de mors appropriés et d'une programmation des paramètres déplacement et force. La précision de la force est de $\pm 1\text{N}$ avec une force maximale de 300 N, celle de l'allongement de $\pm 2\ \mu\text{m}$ avec une variation maximale de 10 mm.

III.2.2. Atmosphères d'oxydation

L'éprouvette est maintenue dans une enceinte confinée, c'est-à-dire dans un tube en quartz dont les extrémités sont rendues étanches par des dispositifs de passage sous vide, des joints d'étanchéité (Viton ou cuivre) et des vannes micrométriques.

Le vide est obtenu durant les essais au moyen de deux pompes, l'une primaire et l'autre secondaire permettant une réduction de la pression jusqu'à environ 2.10^{-6} mbar.

L'échantillon est inséré entre les deux mors fixe et mobile placés au sein d'une tige en alumine résistant aux hautes températures et possédant une inertie chimique vis-à-vis de l'oxygène.

Deux capteurs d'émission acoustique placés à l'extérieur de l'enceinte haute température permettent l'enregistrement de signaux acheminés depuis l'échantillon par la tige d'alumine qui fait office de guide d'onde. Le déplacement imposé, au cours des essais mécaniques, est mesuré à l'aide d'un capteur LVDT. A l'issue de ce déplacement, on enregistre les valeurs de la force de réaction de l'éprouvette à l'aide d'un capteur calibré en force placé sur une tige métallique située en zone froide du montage. Ces signaux acoustiques renseignent sur l'endommagement de l'échantillon lors des essais en condition in-situ et sont enregistrés grâce au logiciel MISTRAS 2001. Par la suite ces signaux sont traités par le logiciel NOESIS.

Les autres atmosphères possibles sont l'oxydation par la vapeur d'eau, l'oxygène 16 et son isotope l'oxygène 18. L'oxygène 16 est de pureté élevée (Norme 45) ; il est introduit dans l'enceinte par un passage avec vanne aiguille. La pression est contrôlée à l'aide d'un manomètre. L'oxygène 18 est contenu dans un réservoir à zéolithe ; il est introduit dans l'enceinte par création d'une différence de pression entre le tube de quartz et le réservoir (chauffage ou refroidissement à l'azote liquide, Fig. III.2).

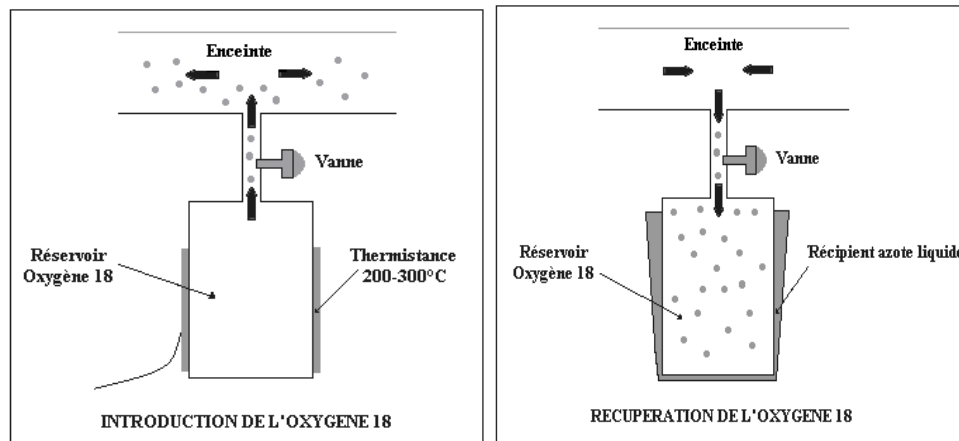


Figure III.2 : Introduction et récupération de l'oxygène 18

Le dispositif expérimental permet d'alterner des séquences d'oxygène 16 et 18. Le rôle de l'oxygène peut être suivi grâce à ce marqueur. L'analyse de la distribution de l'oxygène 18 est effectuée par microanalyse nucléaire au laboratoire P. Süe du CEA Saclay.

Un four coulissant permet le chauffage de l'échantillon le long du tube de quartz aux températures désirées (350°C, 450°C, 550°C dans le cadre de cette thèse). Lors des sollicitations mécaniques, une circulation d'eau est assurée à travers les deux *waters jacket* du montage permettant le refroidissement du tube en quartz. La température maximale pouvant être atteinte est de 1000°C avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$.

III.3 ESSAIS MECANQUES

III.3.1 Protocole des essais de flexion réalisés sous vide

L'échantillon de forme parallélépipédique (longueur 25 mm, largeur 5 mm, épaisseur 0.5 mm) est positionné entre les mors (Fig. III.3), on procède à son installation dans le tube de quartz et on réduit la pression via le système de vide. Une fois la pression réduite, on positionne le four électrique coulissant le long du tube de quartz au niveau de l'échantillon et on procède au chauffage.

La dilatation de l'échantillon est compensée de manière à ce que la force permettant le maintien de l'échantillon entre les mors demeure constante. Une fois la température de consigne stabilisée (environ 20 min), on lance le test de flexion à une vitesse d'essai préalablement fixée de 10^{-3} à 10^{-4} mm s⁻¹, la durée du test est fonction de la vitesse et de la course de déplacement du mors mobile choisies (Fig. III.4). Pendant l'essai, on procède à l'enregistrement de la force, du déplacement et du signal acoustique émis. A la fin de l'essai on procède à l'arrêt du four puis au relâchement de la force.

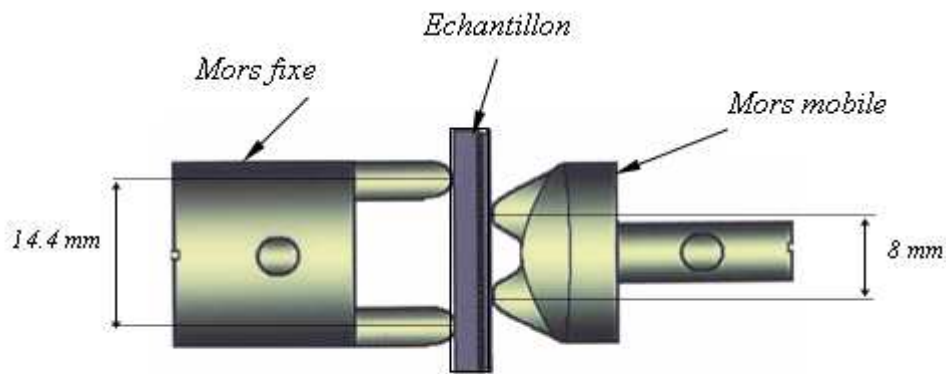


Figure III.3 : Mors de maintien de l'échantillon

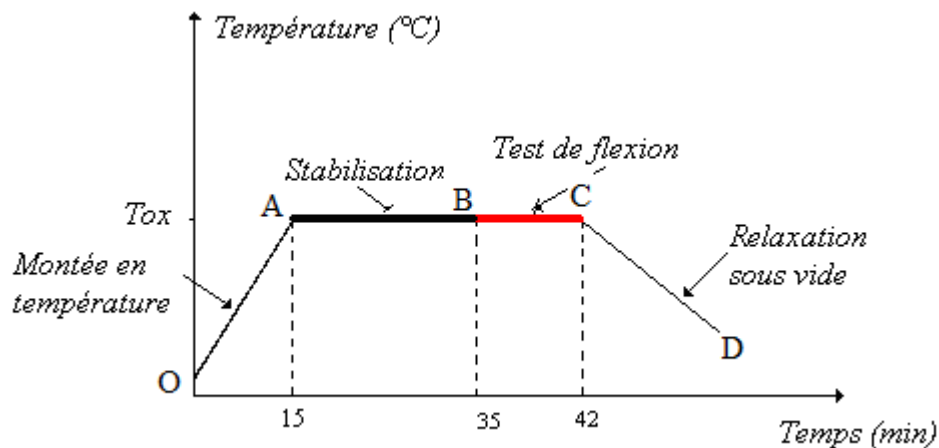


Figure III.4 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous vide

OA : Phase de chauffage de l'échantillon sous vide secondaire jusqu'à la température désirée.
AB : Maintien sous vide en température isotherme (environ 20 min, temps de stabilisation).
BC : Essai de flexion (programmation du déplacement imposé au mors et de la vitesse de sollicitation) Sa durée est de 6 min à 30 min environ dans le cas des vitesses d'étude choisies.
CD : Arrêt du four, programmation des paramètres de relaxation, phase de refroidissement sous vide de l'échantillon durant 6 à 8 h, selon la température d'oxydation.

III.3.2 Protocole des essais de flexion réalisés sous oxygène

Les essais de flexion sous oxygène sont réalisés également à température constante, qui est à la fois la température d'oxydation et la température de sollicitation. Ils ont pour but l'étude des oxydes développés sur l'alliage 600. Le protocole expérimental est représenté par la figure III.5.

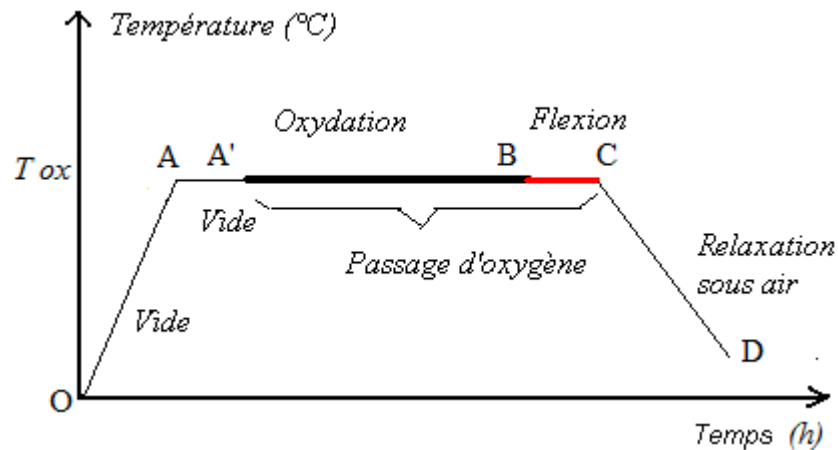


Figure III.5 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous oxygène

OA : Idem que pour les essais réalisés sous vide.

AA' : Maintien sous vide en température isotherme (environ 20 min, temps de stabilisation).

A'B : Isolation de la pompe à vide et ouverture de la vanne permettant le passage d'oxygène pour une durée de plusieurs jours (120 h dans nos conditions de laboratoire).

BC et CD : De la même façon que pour les essais réalisés sous vide.

III.3.3 Protocole des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau

IV.3.3.1 Générateur de vapeur d'eau

L'introduction de la vapeur dans le montage expérimental s'effectue par l'intermédiaire d'un ensemble composé de l'appareillage représenté sur les figures (Fig. III.6, Fig. III.7).

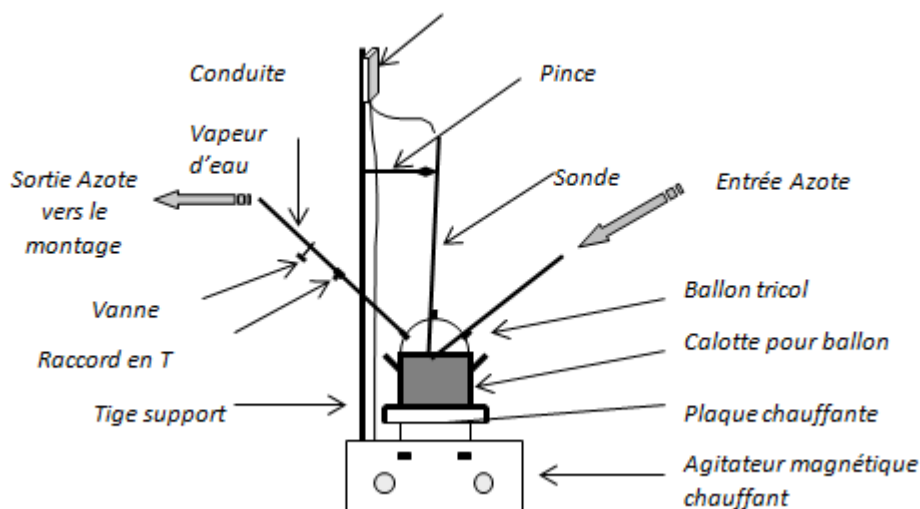


Figure III.6 : Schéma de principe du générateur de vapeur d'eau



Figure III.7 : Installation expérimentale de corrosion sous contrainte mécanique appliquée. Liaison du dispositif de génération de la vapeur d'eau avec l'installation (photo à gauche).

Le ballon tricol est isolé thermiquement par une couche de laine de verre couverte par du papier d'aluminium et placé dans une calotte, il est chauffé par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique chauffant favorisant la vaporisation. La gamme de température de la plaque chauffante est comprise entre 25°C et 300°C maximum.

Une sonde placée au niveau du col central du ballon, plongée dans l'eau déminéralisée sur une profondeur supérieure à 20 mm (afin d'éviter les erreurs de mesure et les surchauffes), permet la mesure de la température de cette eau contenue dans le ballon. La sonde est reliée à un thermorégulateur permettant l'affichage et le maintien de la température de travail au moyen d'une connexion à l'agitateur magnétique chauffant. Une tige support permet le maintien de la sonde et du thermorégulateur respectivement par l'intermédiaire d'une pince et d'un collier. Les deux autres cols du ballon sont destinés à l'entrée et à la sortie de l'azote, fluide caloporteur permettant de transférer la vapeur d'eau à travers une conduite enrobée par des cordons chauffants afin d'éviter sa condensation et maintenir une température constante égale environ à 120°C. Le débit d'azote utilisé lors des essais est de 0.5l/min soit 30 litres d'azote par heure. A noter que les températures de rosée et de vapeur doivent être stables lors de l'oxydation des échantillons. L'étalonnage du générateur a été effectué par Amine Makni [MAK07], la stabilité étant obtenue au bout de 4 heures environ (Fig. III.8).

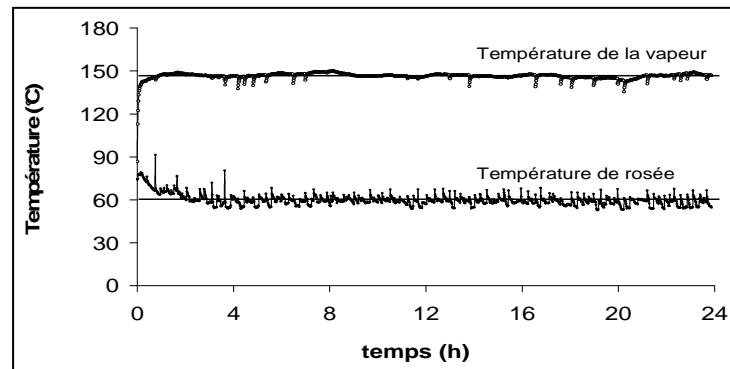


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du générateur de vapeur d'eau

L'atmosphère humide utilisée dans le cadre de cette étude est celle d'une vapeur d'eau dont le taux d'humidité relative est de l'ordre de 10.5 % (Annexe IV).

III.3.3.2 Description du protocole expérimental des essais sous vapeur d'eau

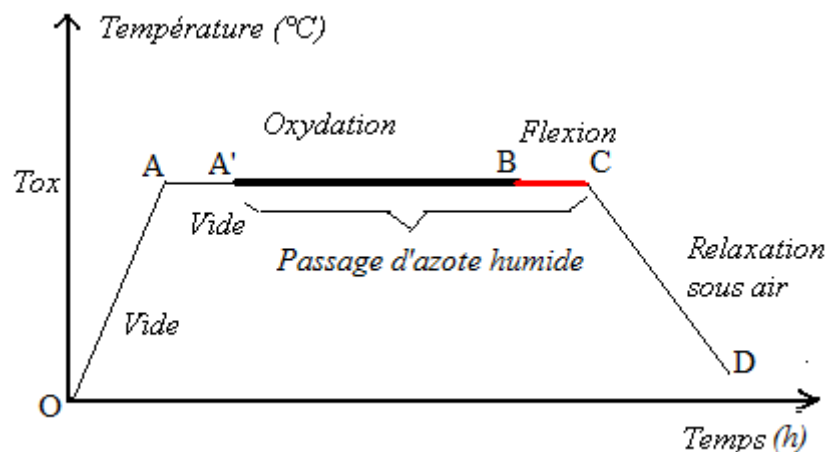


Figure III.9 : Protocole expérimental des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau

Les essais de flexion 4 points sous vapeur d'eau sont réalisés suivant le protocole représenté Fig. III.9 de manière analogue aux essais effectués sous oxygène. C'est le passage d'azote qui véhicule la vapeur d'eau du ballon tricol (situé en bas du montage) aux éprouvettes. La durée d'oxydation isotherme a été fixée également à 120 h dans notre étude.

III.4 EMISSION ACOUSTIQUE

III.4.1 Historique

L'origine de l'EA est estimée aux environs de 2600 avant J.C, où le fameux « cri » de l'étain fut la première manifestation du phénomène dans les métaux. Les bruits similaires d'autres métaux tels que le zinc et le cadmium furent décrits par les alchimistes au huitième siècle. En 1936, la première expérience consacrée à l'utilisation de l'EA permit l'étude des bruits entendus lors de la formation de la martensite. Depuis 1950, l'EA prend part comme outil d'analyse du comportement des matériaux ; le développement de l'informatique et de l'électronique lors de la dernière décennie du 20^{ème} siècle ont été à l'origine de son essor aussi bien dans le domaine industriel qu'au niveau des laboratoires de recherche scientifique.

III.4.2 Définitions

L'émission acoustique (EA) une technique qui permet de détecter les ultrasons générés et se propageant dans les matériaux subissant des phénomènes d'endommagement mécaniques ou par corrosion.

Selon la norme AFNOR A09-390 : « L'émission acoustique est le phénomène de création d'ondes élastiques transitoires résultants de micro déplacements locaux internes à un matériau » [ROG 88].

Elle est mise en œuvre au moyen de capteurs couplés sur les parois externes des installations ne nécessitant pas leur arrêt ni leur vidange. C'est une méthode de contrôle non destructif innovante, permettant un suivi continu en temps réel de l'évolution des défauts actifs.

L'émission acoustique est donc une technique de monitoring corrosion présentant un fort potentiel pour des applications industrielles de maintenance prédictive ou la détection des régimes transitoires de corrosion survenant suite à des modifications volontaires ou accidentelles des conditions de fonctionnement des installations.

Les informations que peut donner l'émission acoustique sur le phénomène de corrosion sous contrainte sont :

- La détection d'une fissure dans la phase d'amorçage dans certains cas et/ou la propagation dans d'autres cas.
- La localisation de la source d'émission acoustique par triangulation entre 3 capteurs ou plus.
- Le suivi de l'énergie des signaux en fonction du temps pendant la fissuration pour évaluer l'endommagement.

- L'identification de la source par analyse spectrale ou distribution d'amplitude ou d'énergie des signaux d'émission acoustique.

III.4.3 Sources d'émission acoustique

Les phénomènes irréversibles, sources d'EA, sont des processus microscopiques généralement associés à l'amorçage et à la propagation de phénomènes macroscopiques.

On relève de la littérature comme sources macroscopiques les divers phénomènes de corrosion tels que la propagation de divers modes de corrosion structurale (sous contrainte, inter granulaire, feuilletante...), les phénomènes de corrosion localisée (piqûres, crevasses...), la corrosion généralisée, les phénomènes de corrosion – abrasion.

Quand aux sources microscopiques, elles sont également très variées ; elles proviennent du maillage, des micro-fractures de clivage, des dégagements gazeux, des mouvements de dislocations ou des frottements.

III.4.4 Principe de l'émission acoustique

Tout changement structural interne d'un matériau correspond à une modification du champ local de contraintes et donc à une dissipation énergétique. La relaxation de cette énergie s'effectue en partie sous forme d'ondes élastiques. Le reste est absorbé par accumulation de dislocations dans le réseau ou converti soit en chaleur, soit en énergie de surface. L'apparition d'un micro déplacement agit comme centre d'émission d'une onde acoustique qui se propage dans le matériau jusqu'aux surfaces libres où elle peut être détectée. Pour qu'il y ait émission acoustique, il est nécessaire d'avoir un micro-déplacement. L'EA est une technique qui permet de déceler uniquement l'existence de défauts actifs.

Généralement, on distingue l'émission acoustique continue de l'émission acoustique discrète. Pour cette dernière, le signal d'EA (salve représentée Fig. III.13) a l'allure d'une sinusoïde amortie.

Lorsque les salves sont si fréquentes qu'elles se chevauchent, le signal d'EA se traduit par une augmentation apparente du bruit de fond. Cette EA est dite continue. Elle est principalement observée lors de la déformation plastique des matériaux [ROG 88].

III.4.4.1 Principes généraux de l'instrumentation

L'installation typique d'un système d'EA est présentée par la figure III.10. Elle est constituée de trois éléments principaux : le capteur d'EA, le préamplificateur et le système d'acquisition.

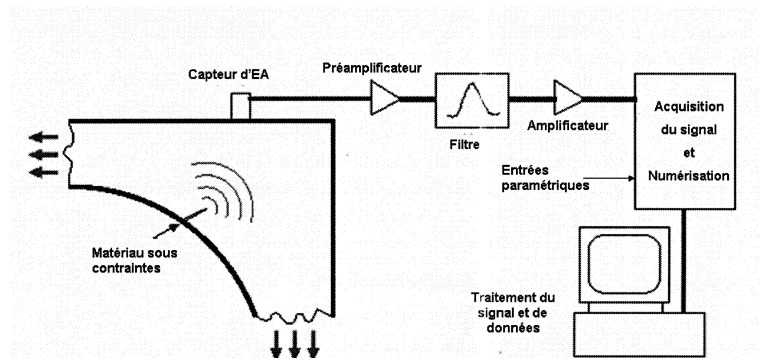


Figure III.10 : Chaîne d'acquisition des signaux d'émission acoustique

- Capteur :

Le capteur est le dispositif convertissant une grandeur vibratoire caractéristique de l'onde de l'EA en un signal électrique. Deux grandes familles de capteurs sont utilisées en émission acoustique : Les capteurs large bande et les capteurs piézoélectriques résonnants. Les premiers, possèdent une bande passante régulière dans une zone étendue de fréquence allant jusqu'au MHz. Ils présentent l'avantage de ne pas trop modifier la forme du signal ; par contre, ils ont une faible sensibilité. Le second type de capteur est le plus utilisé ; le capteur piézoélectrique est constitué d'une céramique piézoélectrique fixée dans un boîtier dont le fond sert comme face de couplage (Fig. III.12). Il est fourni avec les caractéristiques suivantes : le type, la référence électrique, l'intervalle de température correspondant à la conservation des caractéristiques et la fréquence de résonance.

Afin de définir sa fonction de transfert, le capteur doit être étalonné. On distingue différentes méthodes d'étalonnage:

- la rupture fragile d'une mine de graphite sur le capteur, en mesurant la force appliquée à la rupture et le signal correspondant,
- l'impact d'un jet d'air sur le capteur délivrant un signal simulant un bruit blanc,
- le choc d'une bille d'acier.

Par ailleurs, on doit assurer une bonne transmission des ondes d'EA entre la structure et le capteur ; c'est le rôle du couplage :

- le couplage fluide avec pression de maintien à l'eau, l'huile ou la graisse silicone,
- le couplage solide avec les colles, ciments ou céramiques,
- le couplage avec guide d'onde interposé dans le cas des températures élevées.

Dans notre étude, les capteurs d'EA utilisés sont collés par la colle « CEMENT » sur le montage d'oxydation sous contrainte sur la face externe de l'ensemble canne d'alumine-moteur, où le tube en alumine a été utilisé comme guide d'onde entre l'éprouvette et le

capteur (Fig. III.12). Les deux capteurs utilisés sont l'un piézoélectrique résonnant de type MICRO 80, de sensibilité maximale comprise entre 100 Hz et 450 KHz ; l'autre, à large bande type WD choisi afin de couvrir un large spectre de fréquences et collecter le maximum d'émission acoustique détectable. Ce capteur à bande possède une fréquence de résonance correspondant à l'onde de Rayleigh de 250 KHz et à une fréquence de résonance de l'onde de compression de 325 KHz.

- Préamplificateur :

Il transforme le signal donné par le capteur de faible intensité et d'impédance élevée en un signal d'intensité élevée et de faible impédance. Cette transformation permet de relier le capteur à la chaîne d'acquisition par un câble de longueur importante. Le préamplificateur utilisé restitue le signal avec un gain de 40 dB dans un domaine de fréquence de 20 Hz à 1200 Hz. La tension d'entrée est très élevée de façon à mesurer la tension aux bornes de la pastille piézoélectrique du capteur. L'impédance de sortie est de 50Ω , ce qui permet le transport du signal dans un câble coaxial limitant le bruit et l'atténuation.

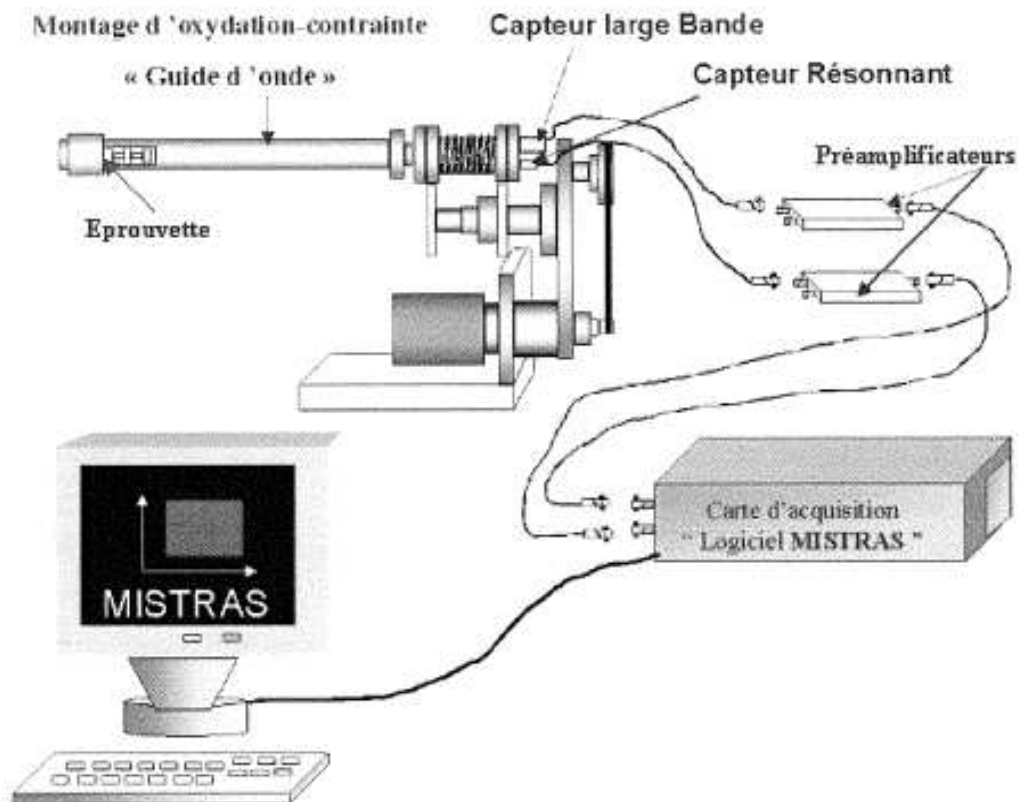


Figure III.11 : Dispositif d'émission acoustique de l'installation d'oxydation

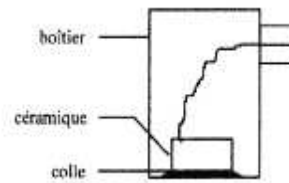


Figure III.12: Coupe d'un capteur piézoélectrique résonnant

- Acquisition et conditionnement du signal :

La carte d'acquisition permet de convertir les signaux électriques en signaux numériques. On y trouve un filtre et un amplificateur, le filtre sert à éliminer le bruit reçu avec le signal. Le signal filtré est ensuite amplifié pour être traité.

- Identification des bruits de fond du montage

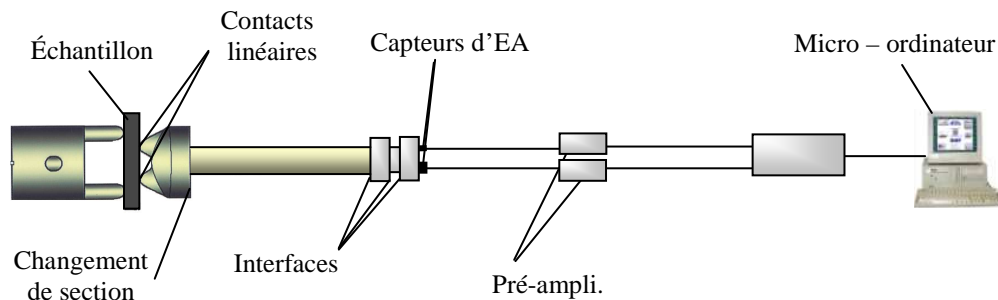


Figure III.13 : Trajet de l'onde acoustique depuis l'échantillon à l'acquisition

Toutes les modifications dues au parcours de l'onde depuis l'échantillon jusqu'à la chaîne d'acquisition sont à prendre en compte pour avoir le signal réel de l'échantillon sollicité (Fig. III.13). Les différents bruits de fond qui peuvent exister lorsqu'on sollicite à haute température sont de deux types : les bruits électromagnétiques et les bruits mécaniques. Le premier type est lié à des phénomènes électromagnétiques principalement dus à la mise en marche du four. Le deuxième type est principalement dû à la mise en marche du dispositif de sollicitation, il s'agit des signaux correspondant aux vibrations dans le montage générés par la pompe à vide et le moteur de commande du mors mobile ainsi qu'aux frottements de ce mors mobile au cours de son déplacement dans la tige d'alumine. Afin de distinguer et identifier ces deux types de bruit, la réponse acoustique du montage est enregistrée en suivant le protocole expérimental des essais de flexion et ce pour la température maximale d'oxydation des échantillons. C'est ainsi qu'une procédure de filtrage des signaux acoustiques, acquis lors

des sollicitations mécaniques, a été mise en œuvre, et suivie, dans le but d'obtenir une signature acoustique propre à l'échantillon testé [MAK 07].

III.4.5. Caractéristiques de l'EA

L'émission acoustique discrète est constituée de salves séparées qui apparaissent de manière aléatoire lors de la sollicitation d'un matériau. Chaque événement est défini par une salve caractérisée par plusieurs paramètres (Fig. III.14).

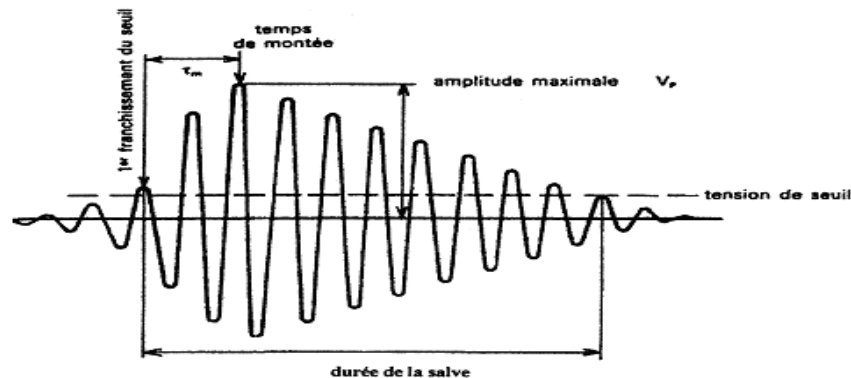


Figure III.14 : Caractéristiques mesurées sur une salve d'émission acoustique

- **L'amplitude maximale** : c'est le paramètre le plus utilisé, le plus simple à définir et probablement l'un des plus significatifs exprimé en mV ou en dB_{AE} ; $1dB_{AE} = 20 \text{ Log} (V)$
 V : tension électrique mesurée à la sortie du capteur en μV .

- **Le seuil** : c'est la tension électrique prédéfinie qui doit être dépassée pour qu'il y ait détection d'une salve.

- **Le temps de montée τ_m** : c'est l'intervalle de temps entre le premier dépassement du seuil et l'instant où l'amplitude maximale d'une salve est atteinte, exprimé en μsec .

- **La durée** : c'est le temps écoulé entre le premier et le dernier dépassement du seuil d'une salve (μsec).

- **Le nombre de coups ou le nombre d'alternances** : nombre de fois où les alternances du signal dépassent le seuil. Ce paramètre est calculé pour chaque salve.

- **L'énergie** : elle est obtenue par mesure de l'enveloppe de la salve, elle est exprimée en Attojoule (10^{-18} joule) et est définie par l'expression suivante : $E_s = \int_D [V_s(t)]^2 . dt$

Où V_s est l'amplitude du signal « s » à l'instant « t ».

- **La fréquence** : c'est la fréquence moyenne représentée par le rapport entre le nombre de coups et la durée (KHz)

- **La R.M.S** (*Root Mean Square*) est une tension efficace linéaire. Elle mesure le bruit de fond et présente une grande précision (200 μV) mais une dynamique restreinte.
- **L'A.S.L** (*Average Signal Level*) est la valeur efficace de l'amplitude du signal électrique issu du capteur. Elle est exprimée en dB et est également représentative du bruit de fond.
- **Le comptage d'évènements ou salves NE** : c'est le nombre d'émissions détectées pendant la durée de l'essai.

III.4.6 Traitements des signaux acoustiques

Le traitement des résultats peut être fait par deux types d'analyse :

- Analyse temporelle ou chronologique : l'évolution d'un ou de plusieurs paramètres est étudiée en fonction du temps ou tout autre paramètre décrivant le déroulement de l'essai. On peut tracer des courbes basées sur l'amplitude, l'énergie cumulée... ; en fonction du temps, de la charge, de la déformation...
- Analyse de corrélation : c'est l'étude des relations entre paramètres ; un paramètre est tracé en fonction de l'autre, exemple : corrélation nombre de coups en fonction de la fréquence.

III.4.7 Principaux facteurs influençant l'émission acoustique

Selon le matériau utilisé, sa microstructure et la géométrie des échantillons, chaque système a sa propre réponse en émission acoustique.

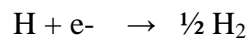
	<i>Signaux d'amplitude élevée</i>	<i>Signaux de faible amplitude</i>
Propriétés mécaniques	Limite d'élasticité élevée	Faible limite d'élasticité
Structure	Présence de défauts Taille de grain élevée Hétérogénéités	Absence de défauts Petite taille de grain Homogénéités
Géométrie	Epaisseur importante	Faible épaisseur
Environnement	Température basse	Température élevée
Mode de rupture	Propagation de fissures Rupture par clivage	Déformation plastique Rupture par cisaillement
Mode de chargement	Grande déformation Vitesse de sollicitation élevée	Petite déformation Vitesse de sollicitation faible

Tableau III.1: Principaux facteurs influençant l'EA dans un matériau [YUY83].

III.4.8 Sources d'EA dans les phénomènes de CSC

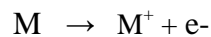
D'après Yuyama [YUY 83], le dégagement d'hydrogène apparaît comme l'une des sources les plus importantes d'EA pendant la corrosion sous contrainte. Les différentes sources d'EA sont schématisées ci-dessous (Fig. III.15).

- La réaction cathodique prédominante en solution acide est souvent la réduction de l'hydrogène.



Selon les alliages, il se produit un signal d'énergie suffisante : formation de bulles d'hydrogène, absorption et désorption d'hydrogène, cloques d'hydrogène gazeux présentant des piqûres, formation d'hydrure.

- La réaction anodique ne donne pas d'EA assez puissante pour être détectée.



- La rupture mécanique d'un film d'oxyde passif épais est source d'EA faible, de même que la décohésion de phases (précipités, inclusions).
- Au niveau de la zone plastique en fond de fissure, les phénomènes sources d'EA détectables sont les dislocations, les déformations par maclage et l'écrouissage.

L'existence de relations entre la vitesse de propagation, le facteur d'intensité de contrainte et certains paramètres d'EA font que les critères d'endommagement d'un matériau par CSC peuvent être calculés à partir de l'analyse et du traitement des signaux.

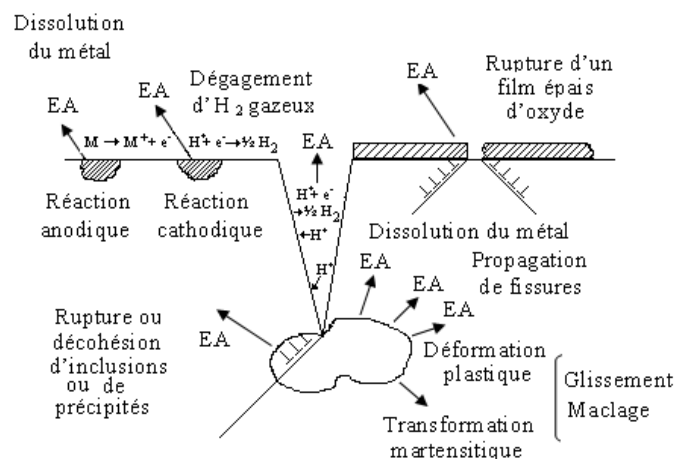


Figure III.15 : Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de CSC [CAR 00]

III.5 CONCLUSION

Ainsi donc l'installation d'oxydation sous contrainte mécanique appliquée permet de suivre simultanément l'oxydation isotherme d'une éprouvette et l'évolution des principaux paramètres mécaniques grâce aux différents protocoles expérimentaux décrits dans ce chapitre.

La CSC est souvent étudiée par EA en raison des évènements d'énergie élevée qu'elle induit et qui sont facilement détectables, d'où l'intérêt accordé également à l'étude détaillée de cette technique expérimentale d'EA. Tous les auteurs [CAR00] s'accordent pour affirmer que l'EA permet de détecter des fissures et de les localiser dans un stade précoce de leur croissance bien avant toute inspection visuelle. L'EA est caractérisée par la finesse de sa détection et par la richesse des informations qu'elle fournit sur la position du défaut et son stade d'évolution. Par contre, l'EA ne permet pas de mesurer et de dimensionner la taille des défauts, dans ce cas d'autres techniques plus locales de contrôle non destructif, tels que les ultrasons ou la radiographie, doivent être cependant utilisées.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DE L'INCONEL 600

IV.1 INTRODUCTION

Avant de procéder à une sollicitation thermomécanique d'un matériau, on procède à sa caractérisation métallurgique afin de connaître sa composition chimique, son état de surface, les phases en présence... Pour cela, ce chapitre IV comprendra :

- les observations microscopiques effectuées sur divers échantillons d'Inconel 600 à l'aide du microscope optique, de la diffraction des rayons X, du microscope à balayage électronique, de l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray) et de l'EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) afin de caractériser sa microstructure.

- Le tracé du diagramme d'équilibre thermodynamique de ce matériau révélant les différentes phases présentes dans les échantillons (établi à l'aide du logiciel Thermo-Calc).

- Afin de voir également le comportement en oxydation du matériau, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée à température isotherme sous air synthétique. La description de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sur les échantillons testés, le déroulement du protocole expérimental des essais de thermogravimétrie et l'interprétation des résultats obtenus constituent le quatrième paragraphe de ce chapitre.

- En cinquième et dernier paragraphe, la description de la technique d'analyse par Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL), utilisée pour l'identification des oxydes formés et le tracé des diagrammes des profils de concentration des éléments perpendiculairement à l'interface Métal/Oxyde à différentes températures d'oxydation isotherme, résultant de cette technique SDL.

IV.2 MATERIAU

IV.2.1 Composition chimique

Les échantillons sont découpés à partir de tôles laminées d'alliage 600 fourni par Goodfellow [GOO 04] en feuille d'épaisseur 2mm et dont la composition chimique est donnée par le tableau IV.1 :

Eléments	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	S	Cu
% massique	Balance	15.5	8	0.10	0.50	1.00	0.015	0.5

Tableau IV.1 Composition massique moyenne de l'alliage 600

Les dimensions finales sont de 25x5x0.5 mm et ce après polissage dans un premier temps sur papiers abrasifs à base de carbure de silicium, qui ont successivement une rugosité décroissante de grade 120,180, 320, 500, 800, 1200.

Le polissage élimine la couche écrouie présente à la surface du matériau et permet d'obtenir une microstructure homogène ainsi qu'une épaisseur contrôlée.

Les échantillons semi finis subissent un recuit d'adoucissement à 600°C durant 1heure. Ce traitement thermique vise la relaxation des contraintes résiduelles dues à l'élaboration des tôles brutes.

Dans un second temps, les échantillons sont repolis aux indices 2400, 4000 puis sur feutre à l'alumine 3 μ et rincés à l'éthanol pour être testés.

IV.2.2 Microstructure du matériau par microscopie optique

Afin de révéler les joints de grains à la surface des échantillons, l'alliage 600 est attaqué par une solution acide (10 cm³ de HCl concentré + 2 cm³ de HNO₃ concentré) pendant 5 à 10 minutes.

- Les échantillons sont trempés dans un bécher contenant la solution durant 5 à 10min.
- Par la suite on procède à leur lavage dans un courant d'eau, à leur rinçage à l'éthanol puis à leur séchage à l'air chaud.

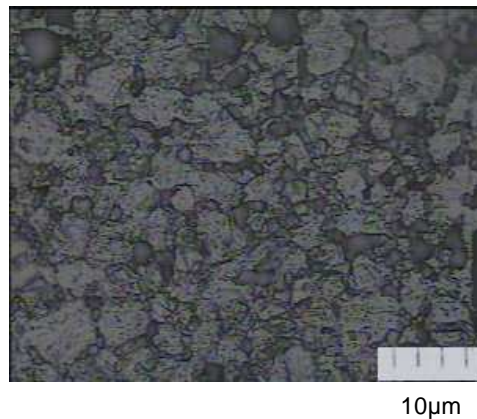


Figure IV.1 Inconel 600 à l'état brut

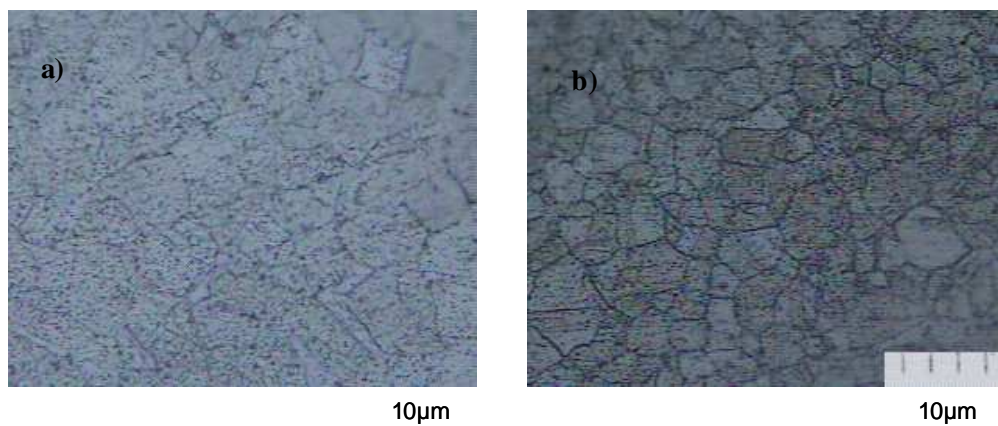


Figure IV.2 :Alliage 600 recuit à 600°C durant 1h (a), 16h (b)

L'observation au microscope optique permet de visualiser les joints de grains.

- Pour les échantillons polis non traités thermiquement (Fig. IV.1), on déduit que :

La morphologie des grains est du type dendritique cellulaire, les grains sont plus ou moins allongés ; on note la présence de précipités qui sont certainement des carbures métalliques Cr_7C_6 et Cr_{23}C_6 [DAB90, DES90].

- Les échantillons ayant subi un traitement thermique (Fig. IV.2 a et b) présentent une morphologie des grains du type polyédrique, les joints de grains étant rectilignes. On trouve de nouveau la présence de précipités.

- La prolongation de la durée du traitement thermique de 1 à 16 heures ne change pas la microstructure de l'alliage utilisé. Aucune différence n'a été constatée en ce qui concerne la taille des grains observés au microscope optique. Celle ci est de l'ordre de $10\mu\text{m}$. Cette microstructure est donc stable dans le temps ce qui nous permet d'envisager une étude mécanique en température de nos échantillons.

IV.2.3 Stabilité de la microstructure du matériau

Dans le but de confirmer la stabilité de la micro structure de l'alliage 600 en température, différentes analyses ont été réalisées sur les 3 échantillons précédents par diffraction des rayons X, au microscope à balayage électronique (MEB) et par diffraction électronique EBSD.

IV.2.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction nous permet de déterminer la nature de la structure cristalline de l'échantillon. On déduit cette structure cristalline de la répartition des raies de diffraction. Cette répartition peut se démontrer à l'aide de la condition de Bragg. Pour les trois échantillons, les diffractogrammes nous indiquent une structure cubique face centrée (Fig. IV.3).

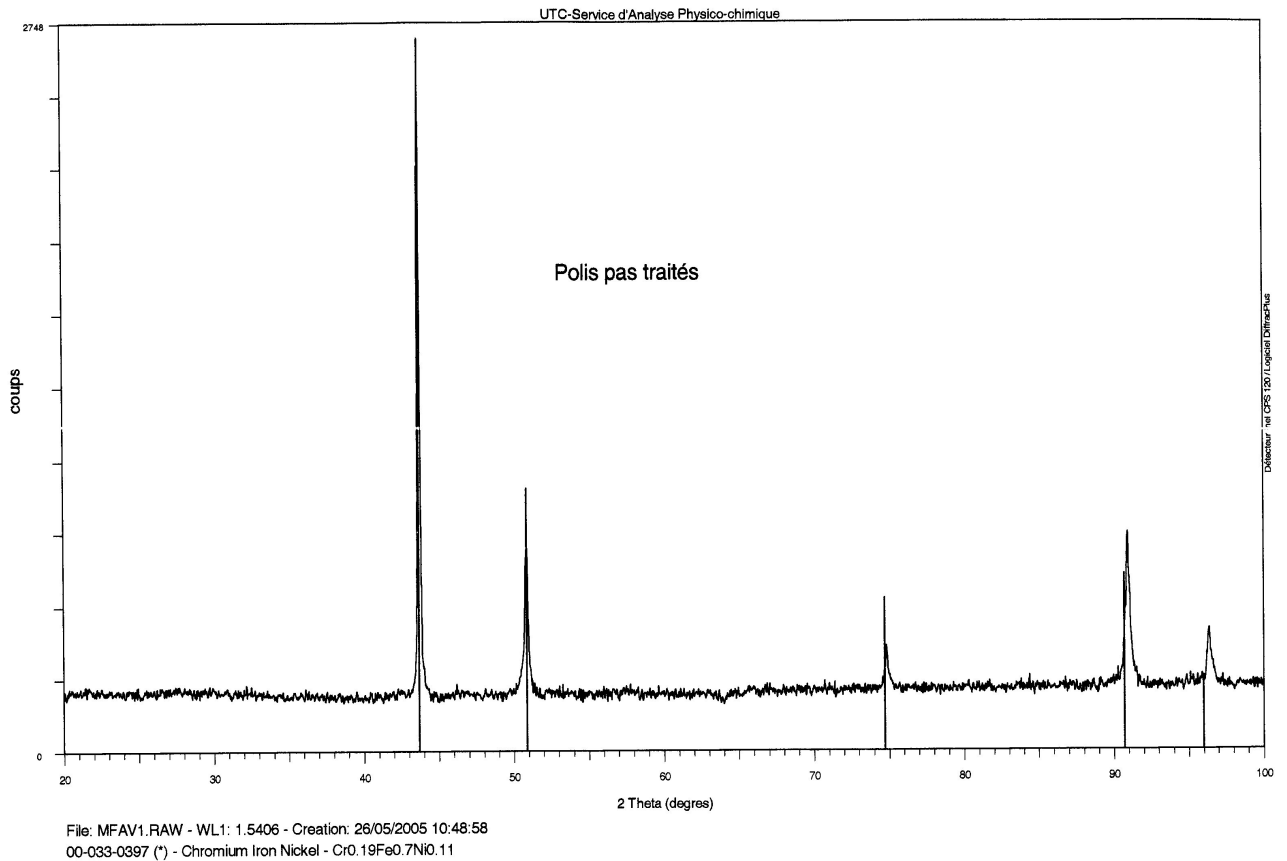


Figure IV.3 Diffractogramme de l'échantillon d'Inconel non traité thermiquement

IV.2.3.2 Microscopie Electronique à Balayage

Une première analyse faite par sonde de Castaing (EDX) nous permet de connaître la composition chimique des échantillons. Là encore, pas de différence notable entre les échantillons. On trouve une composition de Ni, Cr et Fe en accord avec l'analyse du fournisseur (Fig. IV.4).

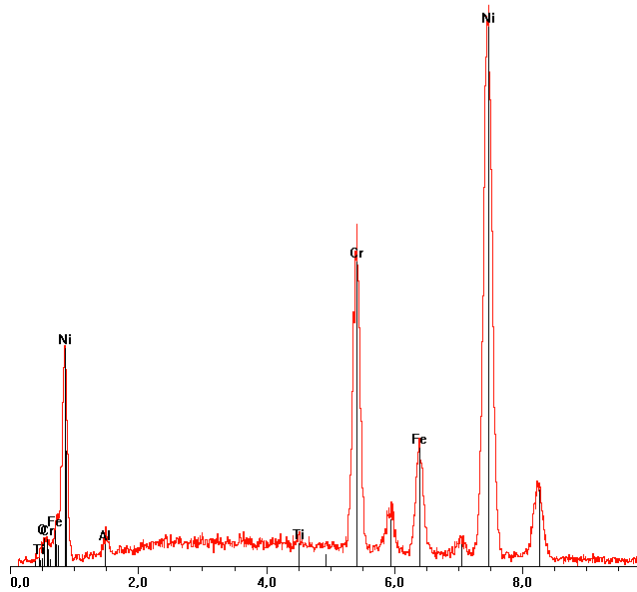


Figure IV.4 : Composition chimique de l'alliage 600, échantillon recuit à 600°C durant 16h.

L'observation au MEB des échantillons a révélé, pour les trois échantillons, la présence de « billes » et de précipités de forme pyramidale (Fig. IV.5). La répartition des différents composants n'est donc pas homogène, mais celle ci demeure stable en température.

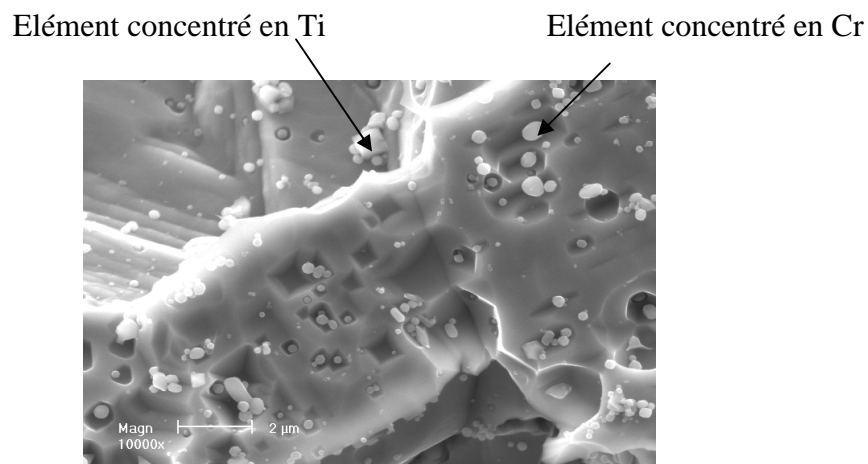


Figure IV.5 : Observation au MEB de l'échantillon traité thermiquement à 600°C durant 1h

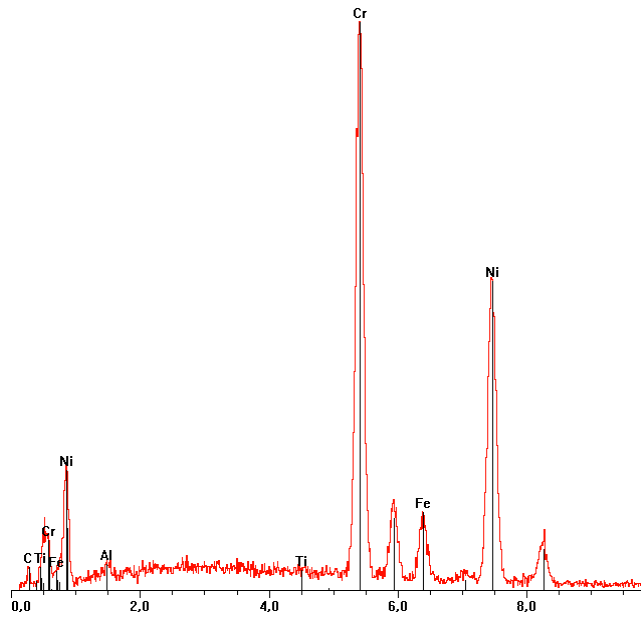


Figure IV.6 : Composition chimique des « billes », échantillon recuit à 600°C durant 16 h

Une analyse EDX localisée sur ces « billes » a donc été réalisée afin de connaître la nature de ces éléments. Ces « billes » présentent une concentration très élevée en chrome (Fig. IV.6).

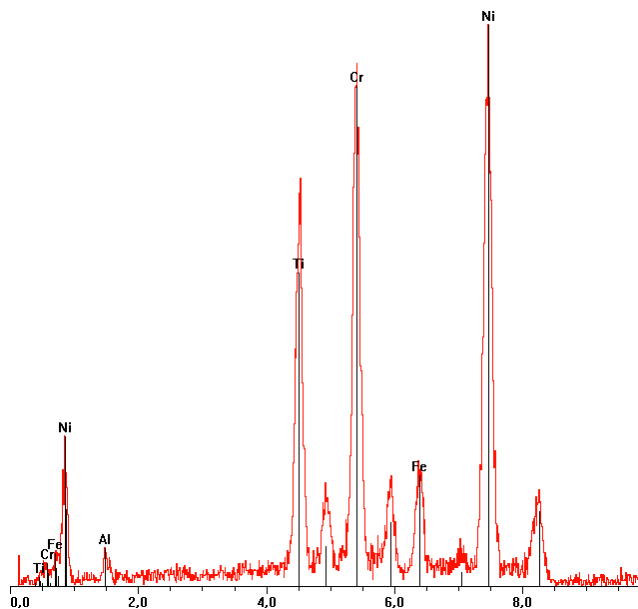


Figure IV.7 : Composition chimique des « formes pyramidales », échantillon recuit à 600°C durant 16 h

De même pour les précipités de forme pyramidale, l'analyse EDX nous indique que la teneur en titane de ces précipités est très élevée (Fig. IV.7).

IV.2.3.3 EBSD

L'analyse EBSD permet la détermination de l'arrangement cristallographique des matériaux, comparativement aux autres méthodes classiques (diffraction des rayons X, diffraction des électrons par microscopie en transmission).

L'analyse par EBSD nous permet de connaître la taille moyenne des grains ainsi que leur orientation. Les trois analyses donnent les mêmes résultats avec une taille de grains de l'ordre de 12 μm (Fig. IV.8) et une orientation de grain privilégiée suivant des plans perpendiculaires à la direction [101].

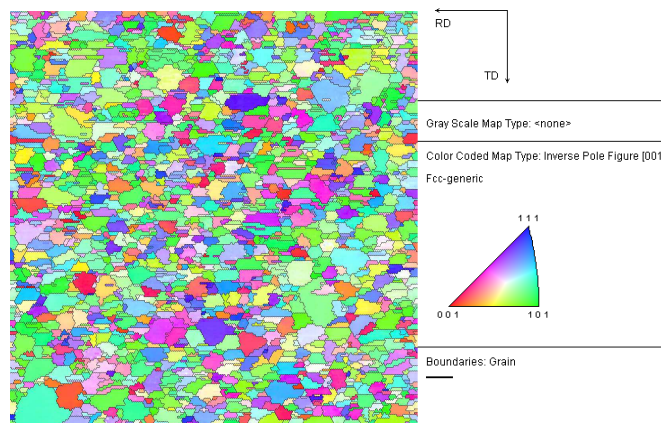


Figure IV.8 : Arrangement cristallographique de l'alliage 600 obtenu par EBSD, échantillon traité thermiquement à 600°C durant 1h

III.3. ETAT D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

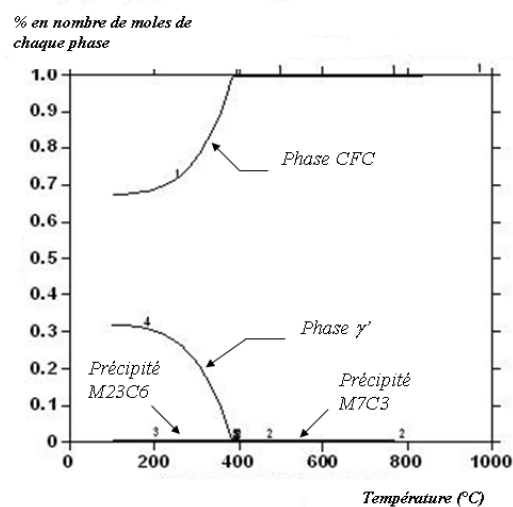


Figure IV.9 : Diagramme de distribution des phases de l'alliage 600 (% molaire) en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique

Il ressort du diagramme établi (Fig. IV.9) où l'ordonnée représente le pourcentage du nombre de moles de chaque phase pour un échantillon d'alliage 600 de composition massique définie (Tableau IV.1), à l'aide du logiciel « THERMO-CALC » un grand nombre de phases ordonnées :

1. La phase CFC, essentiellement de l'austénite.
2. La phase $M_7 C_3$ où $M = Cr$, le Cr est l'élément d'alliage principal, il est présent dans tous les précipités.
3. La phase $M_{23} C_6$ où $M = Cr$
4. La phase ordonnée γ' , phase ordonnée de la phase CFC constituée de :

75% de sites de Ni

25% de sites de Fe

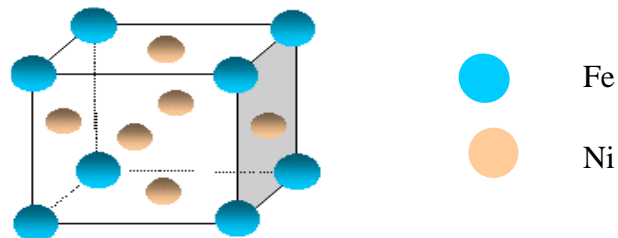


Figure IV.10 : Phase ordonnée γ' de la phase CFC

La microstructure des alliages à base de nickel est constituée de précipités ordonnés répartis dans une matrice désordonnée. Les additions chimiques telles qu'Al et Ti favorisent la création d'une phase principale « gamma » et piègent aussi le carbone. Les propriétés de ces alliages dépendent de la proportion entre les précipités de la phase « gamma prime » (cuboïdes gris) et la matrice austénitique de la phase « gamma » (le fond noir, Fig. IV.11).

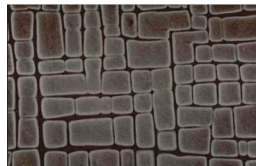


Figure IV.11 : Microstructure d'un alliage monocristallin à base de nickel [ONE 07]

La résistance à haute température de l'alliage 600 est atteinte par le renforcement de la solution solide ou celui de la précipitation. Un peu d'aluminium se combine avec du nickel pour former un composé intermétallique $Ni_3 Al$ ou la phase « gamma prime ». Cette phase « gamma prime » est constituée de petits cristaux cubiques qui inhibent efficacement le

glissement et le fluage aux températures élevées. Sa taille peut être contrôlée précisément lors de la précipitation durant les traitements thermiques durcissant.

De façon analogue, on pourrait tracer un graphe où l'ordonnée représente le pourcentage en masse de chaque phase pour notre échantillon d'alliage 600, ci-dessous (Fig. IV.12).

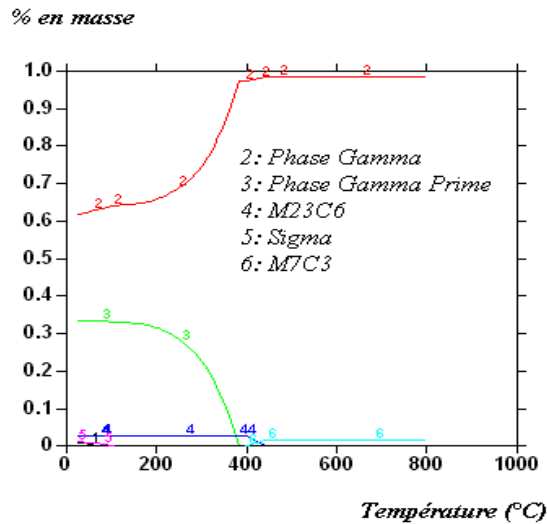


Figure IV.12 : Diagramme de distribution des phases de l'alliage 600 (% massique) en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique

Grâce au logiciel Thermo-Calc, il est possible d'obtenir diverses représentations de diagrammes thermodynamiques exprimant l'évolution des différentes phases présentes au sein du matériau de composition chimique (massique ou molaire) connue, en fonction de variables judicieusement choisies ; tel est le cas du diagramme ci-dessous (Fig. IV.13).

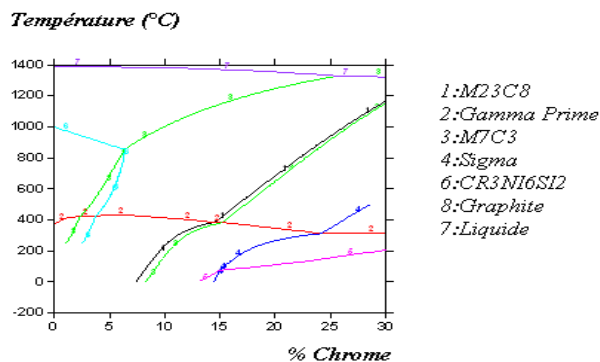


Figure IV.13 : Diagramme d'équilibre de l'alliage 600 représentant l'évolution des différentes phases en fonction du pourcentage de chrome et de la température

IV.4 THERMOGRAVIMETRIE

Une étape importante dans l'étude de l'oxydation à haute température de n'importe quel matériau est la détermination de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Cette étape s'effectue par analyse thermogravimétrique.

IV.4.1 Définitions

La thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps.

Son application dans ce domaine est liée à l'étude de la dégradation thermique des matériaux, laquelle a pour but de déterminer la gamme de température permettant leur utilisation. Cette dégradation se traduit par une prise de masse correspondant à la formation d'un oxyde, contrairement aux matériaux inorganiques (polymères, plastiques) pour lesquels la dégradation est liée à une perte de masse (combustion).

Cette technique de mesure a été inventée au début du 20^{ème} siècle au Japon en 1915 par la firme Honda, puis développée en France en 1923 par Guichard.

De nos jours, on parle plutôt d'analyse thermogravimétrique (ATG), définie simplement par la mesure des variations de masse d'un matériau (soumis à des variations de températures dans une atmosphère contrôlée). L'ATG permet sur de longues périodes des mesures de masse continues et précises, et en conséquence, une détermination précise de la cinétique d'oxydation. Les propriétés mesurées par l'ATG incluent la corrosion, la pyrolyse, l'absorption- désorption, la perte de solvant, l'oxydation - réduction, l'hydratation - déshydratation, la décomposition de phases, etc.... Des thermo grammes permettent, au moyen de diverses méthodes d'interprétation ou de simulation, de déterminer les paramètres cinétiques (ordre, facteur pré-exponentiel, énergie d'activation) de la (ou des) réactions subies par l'échantillon. L'ATG peut être couplée avec d'autres analyses thermiques, en particulier avec l'analyse thermique différentielle.

IV.4.2 Principe de fonctionnement de la thermo balance

La thermo balance utilisée lors des essais de thermogravimétrie est du type SETARAM (Fig. IV.14). Sa sensibilité est de $0.1 \mu g$. L'appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four au centre duquel est placé l'échantillon à oxyder, d'un module de pesée (microbalance Mtb 10-8), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler

l'ensemble et d'enregistrer les données. L'échantillon percé d'un trou, est accroché à une tige en verre (technique de l'« hameçon »).

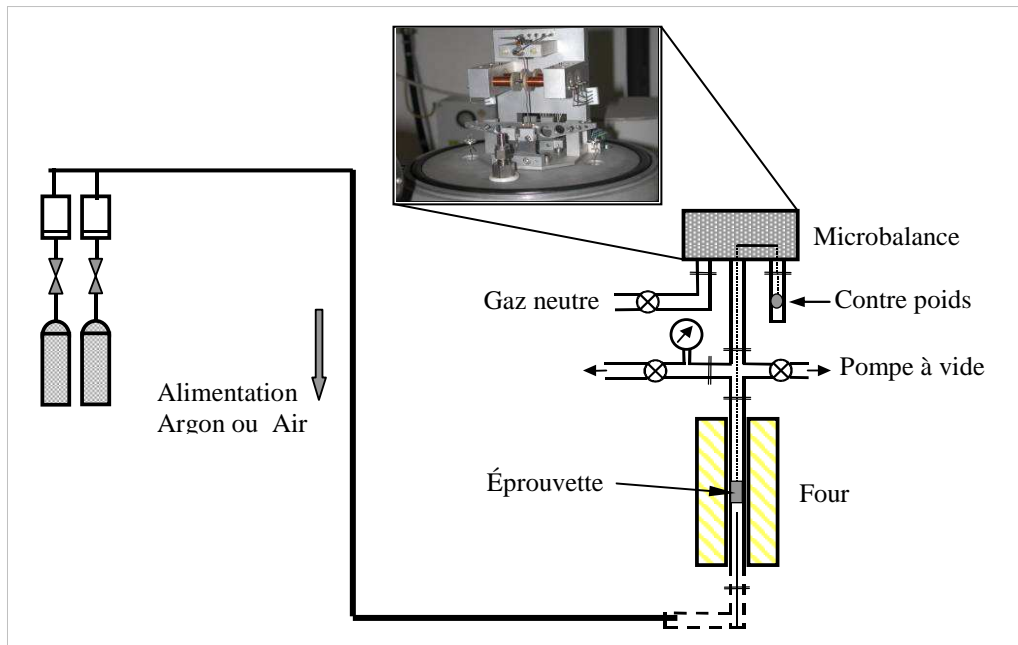


Figure IV.14 : Schéma de principe de la thermo balance

IV.4.2.1 Facteurs pratiques affectant l'ATG

Le principe de l'essai est basé sur l'enregistrement continu du changement de poids de l'échantillon durant l'oxydation sous atmosphère contrôlée et en température, en temps réel. Cependant, l'exactitude de la surveillance de croissance de la couche d'oxyde est limitée pour plusieurs raisons. Ainsi pour la croissance d'oxyde, la détection au début de l'oxydation est en général très difficile et celle-ci est non uniforme sur la surface, donc le traitement mathématique est délicat. En second lieu, la méthode est sensible à la qualité de la surface, à la dimension et la géométrie de l'échantillon, particulièrement les coins et les bords augmentent les erreurs. En outre le frottement entre la tige de suspension de l'échantillon et son admission dans le four aussi bien que l'écoulement du gaz réactif, peuvent provoquer des écarts. Les résultats peuvent être assurés en pesant l'échantillon avant et après l'essai. La vitesse de chauffe, la préparation de surface, la manipulation des échantillons influencent les résultats sur les premiers instants de la croissance de la couche d'oxyde. Les techniques expérimentales de caractérisation permettent l'examen de la morphologie et l'identification des oxydes formés (analyse chimique, diffraction rayons X, MEB, SDL..).

IV.4.3 Protocole des essais par thermogravimétrie

Dans le but de déterminer la croissance de la couche pour les divers échantillons utilisés, chaque essai d'oxydation isotherme a été réalisé dans les conditions suivantes :

- L'échantillon est placé dans le four sous atmosphère inerte (argon pur) durant 40 à 90 minutes environ (selon la température désirée), temps correspondant à la montée et à la stabilisation en température. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont fixées à 26°C/min.
- Une fois la température de l'échantillon stabilisée, on ferme le robinet de passage de l'argon et on ouvre celui de l'air synthétique (gaz réactif : alpha-gaz) dont le débit est fixé à 0.5 l/min. En principe, on doit faire le vide avant d'introduire le gaz réactif : en effet le changement d'atmosphère provoque une variation de la flottabilité de l'échantillon (poussée d'Archimède) qui induit une variation apparente de poids.
- La circulation d'air est maintenue durant 72 heures pour chaque essai d'oxydation.
- A la fin de l'essai, on arrête le four tout en procédant simultanément à la fermeture de la vanne d'air et à la réouverture de celle de l'argon pur. La phase de refroidissement des échantillons s'effectue sous argon afin d'empêcher une oxydation supplémentaire et ce durant 6 à 10 heures environ (selon la température de l'essai).
- Un système d'acquisition permet l'enregistrement des différentes étapes, du début jusqu'à la fin de l'essai d'oxydation isotherme.
- Les différentes températures d'essai sont respectivement 350°C, 550°C et 800°C.

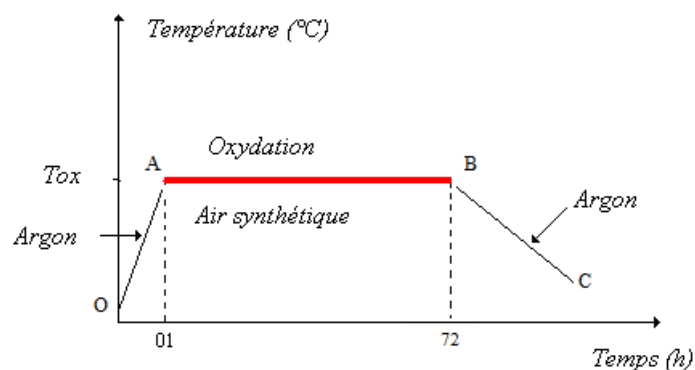


Figure III.15 : Protocole expérimental d'étude par thermogravimétrie

OA : Chauffage de l'échantillon sous argon.

AB : Oxydation isotherme sous air synthétique.

BC : Refroidissement de l'échantillon sous argon.

IV.4.4 Interprétation des résultats des essais de thermogravimétrie

IV.4.4.1 Traitement des courbes cinétiques

A partir des courbes obtenues représentant la prise de masse par unité de surface en fonction du temps, on vérifie que l'évolution du carré du gain de masse par unité de surface $(\mu/s)^2$ en fonction du temps se traduit par une droite (Fig. IV.17). Ceci signifie que la cinétique d'oxydation de l'alliage 600 suit une loi parabolique du type $(\mu/s)^2 = k_p t$ (μ : le gain de masse exprimé en mg, s : la surface en cm^2 , t : le temps en s et k_p : la constante de vitesse parabolique).

Il y avait en fait des données nombreuses dans la littérature montrant que le taux d'oxydation des alliages base nickel montre une dépendance parabolique du taux d'oxydation sur cette gamme de température [GRE 01].

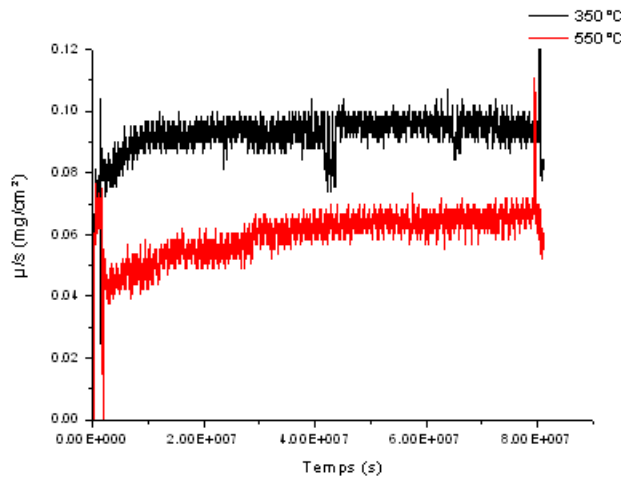


Figure IV.16 : Cinétique d'oxydation sous air synthétique de l'alliage 600 à différentes températures

Qualitativement, on constate que la différence de prise de masse pour un temps donné, est relativement plus importante à la température maximale choisie 800°C que dans l'intervalle d'étude 350°C-550°C.

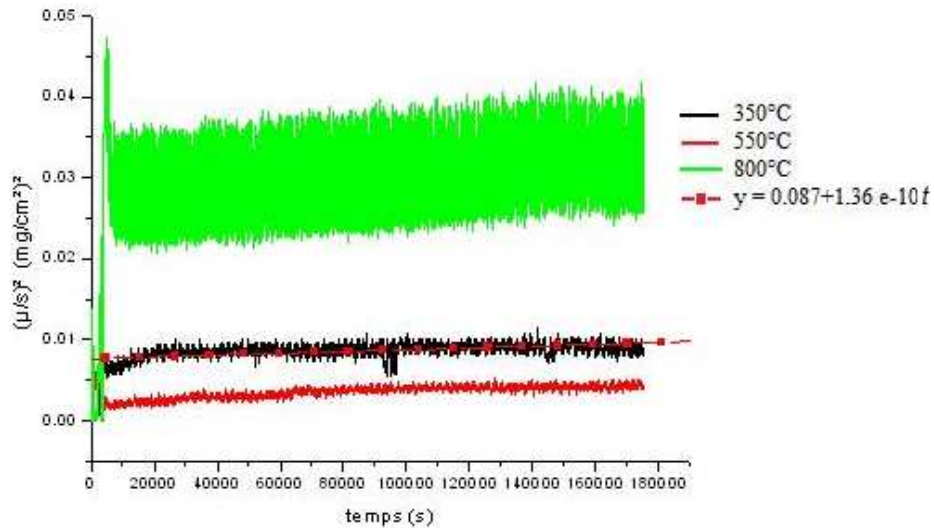


Figure IV.17 : Evolution du carré du gain de masse par unité de surface en fonction du temps de l'alliage 600 à différentes températures

L'évolution du carré du gain de masse par unité de surface $(\mu/s)^2$ en fonction du temps (Fig. IV.17) montre une croissance quasi linéaire en fonction du temps approximée par une droite du type : $y = a + bt$

T (°C)	Fonction d'approximation	k_p ($mg^2/cm^4 \cdot s^{-1}$)
350	$0.087 + 1.36 \cdot 10^{-10}t$	$1.36 \cdot 10^{-10}$
550	$0.0024 + 1.35 \cdot 10^{-8}t$	$1.35 \cdot 10^{-8}$
800	$0.0025 + 3.91 \cdot 10^{-8}t$	$3.43 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV.2: Constantes de vitesse parabolique K_p relatives à l'oxydation isotherme de l'alliage 600 sous air synthétique à la pression atmosphérique

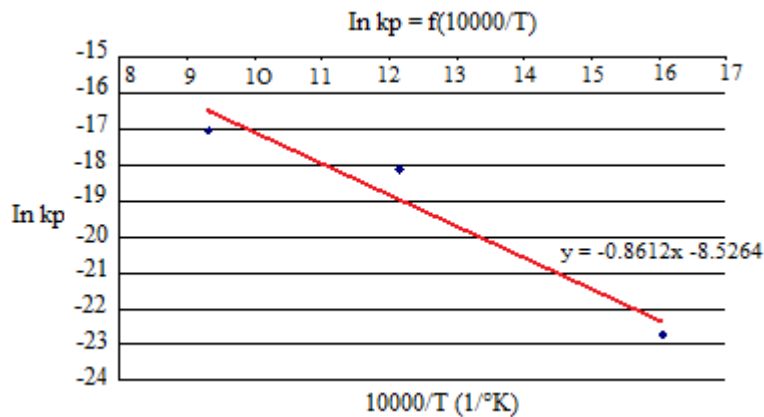


Figure IV.18 : Variation du logarithme de k_p en fonction de l'inverse de la température absolue

A l'aide de l'équation $Lnkp = -8.5264 - 0.8612\left(\frac{10000}{T}\right)$ obtenue sur le graphe (Fig. IV.18), on détermine la constante d'oxydation par identification avec la loi d'Arrhenius $kp = kp_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, où $R = 8.314 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$; $kp_0 = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \text{ s}^{-1}$ ainsi que le terme Q correspondant à la valeur de l'énergie d'activation $Q = 71.6 \text{ kJ/mole}$, énergie nécessaire à la croissance de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 [HAO 08].

Réaction d'oxydation :



Le gain en masse étant (μ/s) exprimé en mg/cm^2 est associé à l'oxygène, gaz réactif.

Le nombre de moles d'oxygène participant à la réaction d'oxydation en considérant la masse molaire de l'oxygène $m_o = 16 \text{ g}$

$$M_o = \frac{\mu/s}{16} 10^{-3} \text{ moles}/\text{cm}^2$$

Comme il y a 3 moles d'oxygène, le nombre de moles de Cr est :

$$M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = M_o / 3$$

Connaissant la masse molaire du Cr, $m_{\text{Cr}} = 52$, on obtient la masse de l'oxyde Cr_2O_3

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} * m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{ (g}/\text{cm}^2)$$

La masse volumique du chrome est $\rho = 5210 \text{ kg}/\text{m}^3$, ainsi on détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome résultant de la réaction d'oxydation comme le quotient de la masse surfacique de cet oxyde par sa masse volumique.

T (°C)	S (cm ²)	μ (mg)	μ/s (mg/cm ²)	Nombre de moles d'oxygène/cm ²	Nombre de moles de chrome/cm ²	Masse de Cr (mg)	Epaisseur Cr ₂ O ₃ (μm)
350	5.68	0.11	0.019	1.21 10 ⁻⁶	4.03 10 ⁻⁷	6.13 10 ⁻⁵	0.12
550	6.14	0.16	0.026	1.63 10 ⁻⁶	5.42 10 ⁻⁷	8.25 10 ⁻⁵	0.16
800	5.64	0.30	0.053	3.32 10 ⁻⁶	1.11 10 ⁻⁶	1.68 10 ⁻⁴	0.32

Tableau IV.3. Evolution de l'épaisseur de la couche de l'oxyde de chrome durant les essais d'oxydation isotherme sous air synthétique

Le coefficient d'oxydation cinétique k_p croît avec l'augmentation de la température. L'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome formée est très faible, ce qui confirme la faible réactivité du matériau oxydé à haute température, soit l'excellente résistance de l'alliage 600 à la corrosion à haute température sous air.

IV.5 TECHNIQUE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE DECHARGE LUMINESCENTE (SDL)

IV.5.1 Principe de la SDL

La SDL constitue une excellente méthode pour un problème d'analyse de surface (avec film peu épais). Dans la littérature, elle est souvent appelée sous le sigle GDS ou GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy). C'est une technique basée sur le bombardement des ions argon du plasma conduisant à une érosion continue de la surface de l'échantillon. Cette érosion se produit à une vitesse relativement faible, de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$, si bien que l'émission instantanée correspond à une couche très mince de matière et que l'on peut tracer l'évolution en profondeur des concentrations des divers éléments présents dans l'échantillon.

C'est Grimm [GRI 68] qui le premier a eu l'idée d'utiliser pour l'analyse élémentaire la lumière émise par le plasma d'un tube à décharge : une différence de potentiel de l'ordre de 1 à 2 kV est appliquée entre la cathode constituée par l'échantillon et l'anode tubulaire en tantale. Une faible pression d'argon de quelques torrs (1 torr = 133.3 Pa) est maintenue entre la cathode et l'anode. Sous l'effet de cette tension s'établit une décharge et l'échantillon subit un bombardement ionique qui conduit à la formation d'un plasma lumineux dont le spectre d'émission est caractéristique de la composition de la cathode. Le courant est de l'ordre de 0.5 à 5 mA. Les ions Ar^+ ainsi formés viennent arracher des particules neutres (des atomes le plus souvent) et des cations à la surface de l'échantillon. Les cations se redéposent sur l'échantillon (chargé négativement) alors que les particules neutres diffusent au travers du plasma formé (Ar^+ et Ar). Ces particules sont alors ionisées par interaction avec les ions argon métastables (ionisation Penning Fig. IV.19). Le fait que les processus d'atomisation et d'ionisation soient découplés explique l'absence d'effets de matrice. Une fois formés, les ions métalliques sont extraits du plasma par l'application d'une nouvelle différence de potentiel entre la sortie de la cellule et l'entrée du spectromètre de masse. Les ions sont alors séparés selon le ratio masse/charge comme dans un spectromètre de masse classique. A la sortie du spectromètre, deux détecteurs sont positionnés : l'un (cage de Faraday) permet de mesurer des courants relativement forts et donc de détecter les éléments dont la concentration est assez

élevée (supérieure à 1000 ppm) et l'autre (photomultiplicateur) mesure de très faibles courants et permet la détection de traces et d'ultra - traces (jusqu'à la dizaine de ppm).

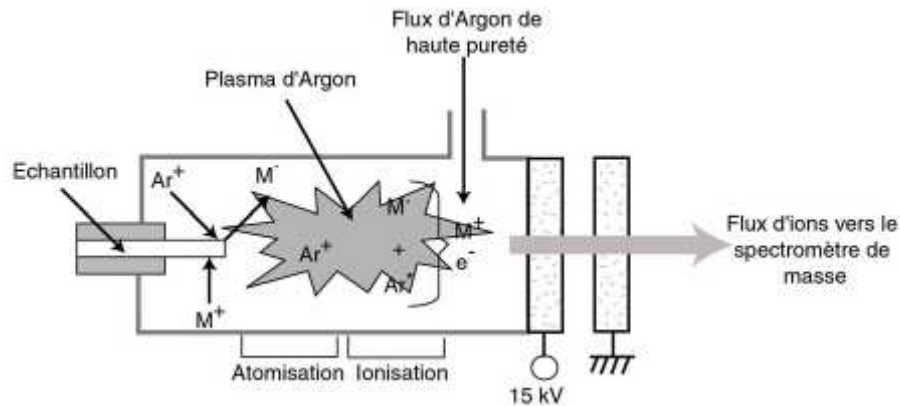


Figure IV.19 : Schéma de principe de la SDL [SHI 00]

La SDL est une méthode analytique de grande sensibilité (10 à 20 ppm), permettant rapidement dans des conditions relativement simples de mise en œuvre d'obtenir des profils de concentrations en profondeur. La méthode n'est pas quantitative : l'axe des concentrations est gradué en unités arbitraires. C'est une technique très utilisée en métallurgie, particulièrement lorsqu'il s'agit d'échantillons plans. L'analyse des échantillons non plans nécessite la confection de porte-échantillons spécifiques à une forme et une dimension données. Ce type d'analyse est également répandu dans la détection des contaminations superficielles et dans le domaine des revêtements métalliques.

IV.5.2. Analyse des couches d'oxydes sur les échantillons

Les échantillons utilisés lors de l'oxydation isotherme (ATG) sous air synthétique aux températures 350°C, 550°C et 800°C feront l'objet d'une analyse par spectrométrie de décharge lumineuse.

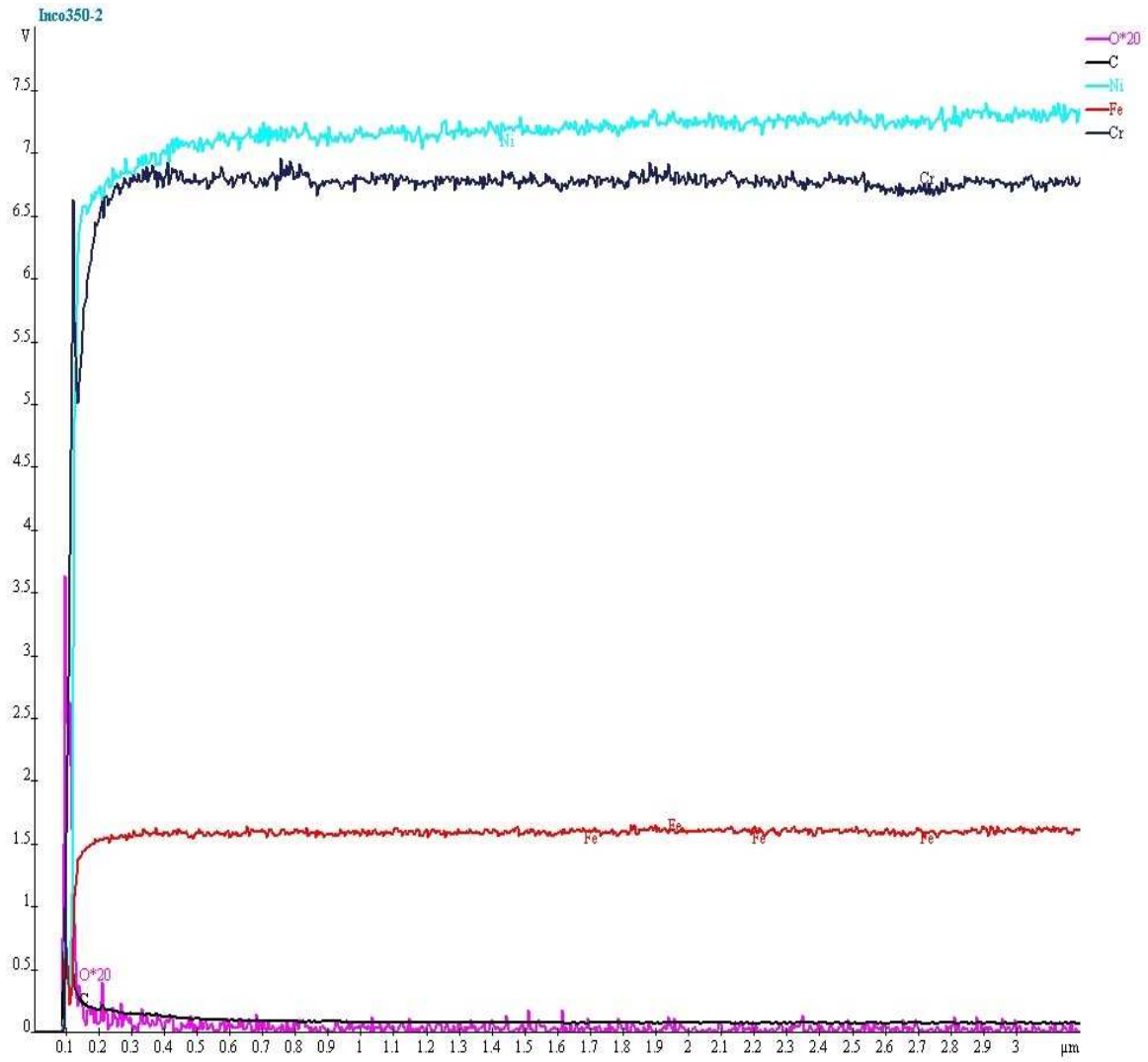


Figure IV.20 : Profil de concentration des éléments perpendiculairement à l'interface Métal/Oxyde à 350°C

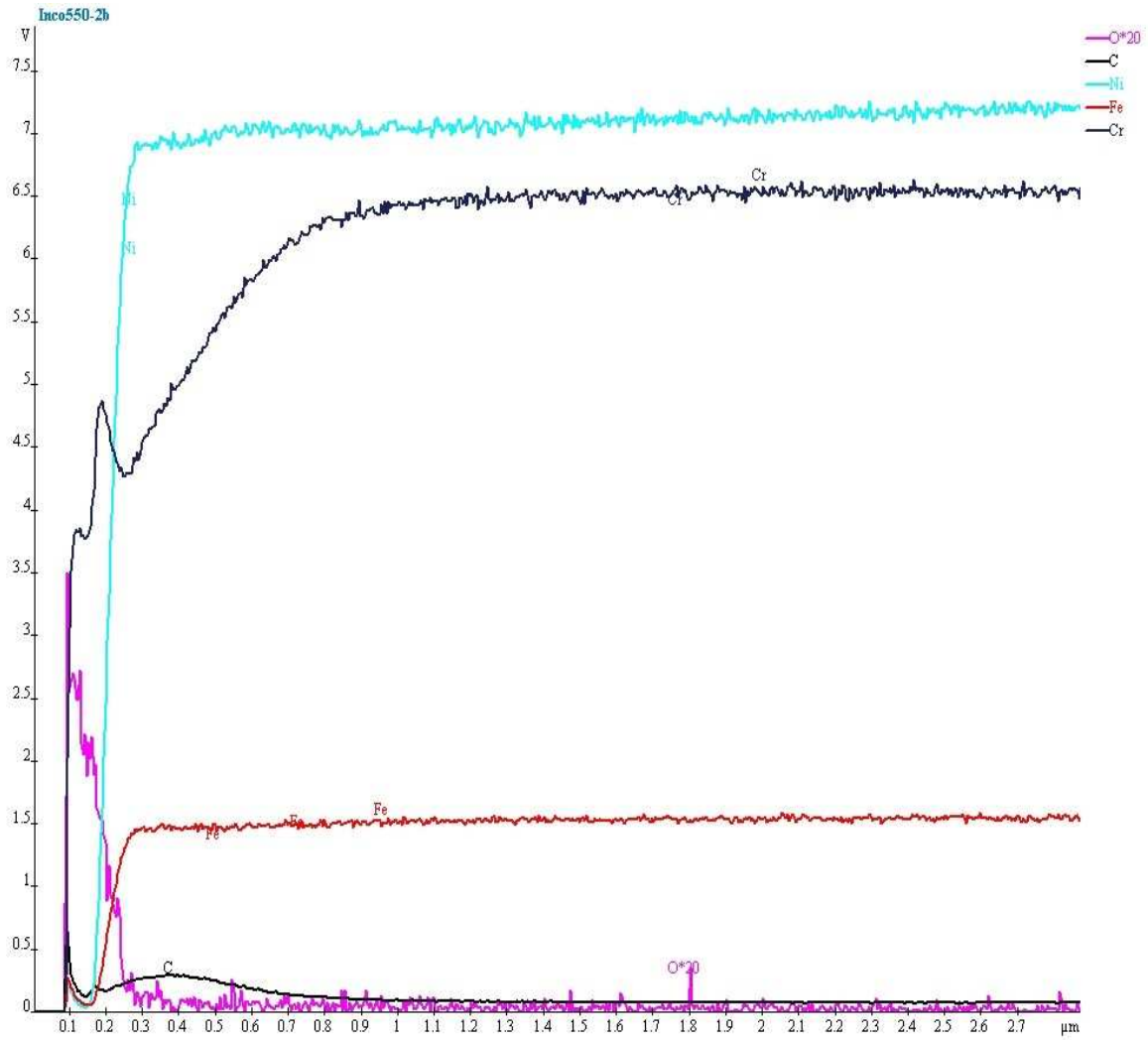


Figure IV.21 : Profil de concentration des éléments perpendiculairement à l'interface Métal/Oxyde à 550°C

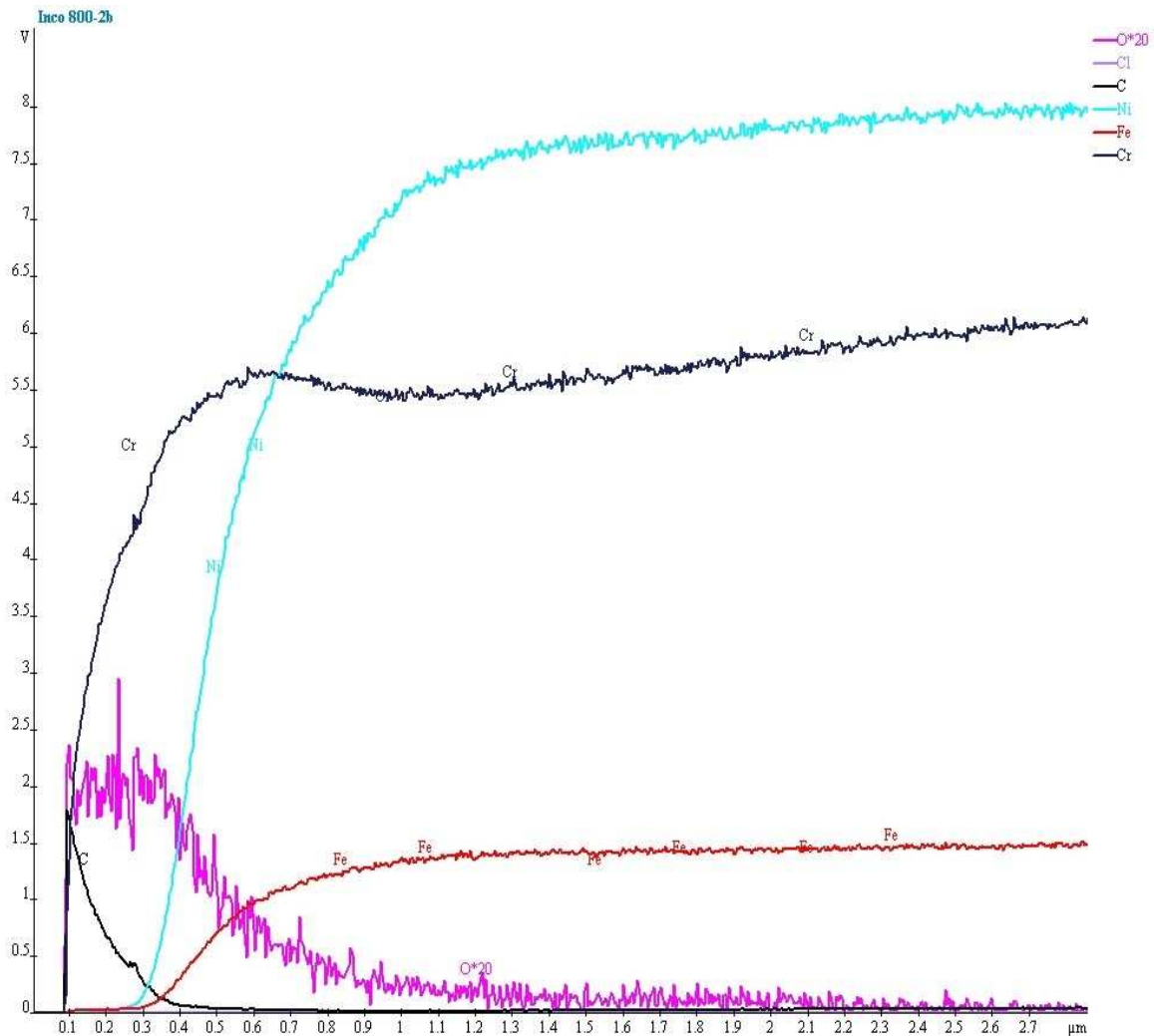


Figure IV.22 : Profil de concentration des éléments perpendiculairement à l'interface Métal/Oxyde à 800°C

On distingue sur chaque graphe correspondant à une température d'essai fixée, deux zones bien définies:

- une zone courbe correspondant à la couche de corrosion où prédominent le chrome et l'oxygène qui pourrait être Cr_2O_3 ;
- une zone linéaire correspondant à la matrice du matériau sur laquelle apparaissent les principaux constituants de l'alliage 600 Ni, Cr et Fe.

Les épaisseurs des couches d'oxyde sont approximativement pour les trois échantillons :

$$e_{350} = 0.10\mu\text{m}, e_{550} = 0.20\mu\text{m}, e_{800} = 0.40\mu\text{m}$$

Ces valeurs sont proches de celles obtenues par le calcul chimique basé sur la réaction d'oxydation. Ce sont de très faibles épaisseurs d'oxyde, ce qui est en conformité avec la caractéristique essentielle de l'alliage 600, à savoir sa résistance élevée à la corrosion en

température. Les épaisseurs d'érosion (axe des abscisses des figures 20, 21 et 22) sont obtenues suite à la mesure de la profondeur du cratère final et sont donc calculées à partir d'une vitesse moyenne d'érosion qui peut varier selon qu'on se trouve dans la matrice ou dans la couche de corrosion.

T (°C)	e (ATG) (μm)	e(SDL) (μm)
350	0.12	0.10
550	0.16	0.20
800	0.32	0.40

Tableau IV.4. Evolution de l'épaisseur de la couche de l'oxyde de chrome durant les essais d'oxydation isotherme sous air synthétique par les deux techniques d'analyse ATG et SDL

IV.6 CONCLUSION

L'étude microstructurale de l'alliage 600 révèle que :

Les échantillons recuits à 600°C examinés au microscope optique présentent une microstructure stable dans le temps avec une morphologie des grains du type polyédrique, des joints de grains rectilignes et la présence de précipités de carbures métalliques.

Les analyses réalisées sur 3 échantillons différents par RX, MEB, EBSD et EDX confirment la stabilité du matériau en température :

- la taille des grains est de l'ordre de 12 μm .
- les diffractogrammes indiquent que la structure est cubique à faces centrées ;
- la présence de billes à concentration élevée en chrome est mise en évidence;
- la présence de structure de pyramidales dont la teneur élevée en titane est observée;
- une orientation de grain privilégiée est révélée avec les plans perpendiculaires à la direction [101].

Le diagramme de phase déterminé à partir d'une analyse basée sur l'état d'équilibre thermodynamique fait ressortir un grand nombre de phases ordonnées :

La phase CFC ou γ , la phase Cr_7C_3 . Le Cr qui est l'élément d'alliage principal, est présent dans tous les précipités. On note la présence de la phase Cr_{23}C_6 , de la phase ordonnée γ' de la phase ordonnée de la phase CFC. C'est la phase γ qui est prédominante dans l'intervalle de température 350°C-550°C.

Les essais d'oxydation isotherme effectués sous air synthétique dans l'intervalle de températures comprises entre 350 °C et 800°C durant 50 à 72 h indiquent un très faible gain

de masse dans le temps. Il est difficile d'affirmer si le processus se déroule conformément à la loi conventionnelle de diffusion d'Arrhenius en raison de la très faible couche d'oxydation enregistrée durant les essais de thermogravimétrie. La vitesse d'oxydation augmente avec la température. La valeur de l'énergie d'activation thermique, énergie nécessaire à la croissance de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , obtenue suite aux essais de thermogravimétrie est $Q = 71.6 \text{ kJ/mole}$, valeur en conformité avec celle donnée par la littérature [GOU 97, REB 96].

L'examen de l'état de surface des éprouvettes oxydées révèle à la suite d'analyses réalisées par thermogravimétrie et technique SDL, des épaisseurs de couches d'oxyde de chrome de l'ordre de $1/10^{\text{ème}}$ du micron, ce qui confirme la faible réactivité du matériau oxydé à haute température, soit une excellente résistance de l'alliage 600 à la corrosion à haute température sous air.

Bien que dans la plupart des cas, la totalité du processus d'oxydation des alliages soit considérée comme stationnaire ; les variables (dimensions de l'échantillon, état de surface, microstructure des phases de l'alliage et dépendance des propriétés mécaniques du substrat avec la température) peuvent modifier de manière significative la durée des différentes étapes de l'oxydation et la morphologie de l'oxyde formé.

CHAPITRE V

TRAITEMENT ANALYTIQUE DES RESULTATS DES ESSAIS DE FLEXION 4 POINTS

V.1 INTRODUCTION

Ce chapitre constitue la première approche pour l'exploitation des résultats expérimentaux des essais de flexion 4 points sous sollicitation thermomécanique suivis in situ par émission acoustique. L'essai de flexion, s'il est de mise en œuvre relativement aisée à haute température, ne génère pas un champ de contraintes uniforme dans l'éprouvette. Il est donc nécessaire de calculer les composantes élémentaires de sollicitation (contraintes et déformations) à partir des grandeurs macroscopiques mesurées au cours de l'essai (charge et flèche). La mesure de la déflexion est la manière la plus aisée permettant d'obtenir des données sur l'état de contraintes et est souvent réalisée.

L'émission acoustique est employée comme technique de détection de l'endommagement durant les essais de flexion 4 points. Grâce au suivi, in situ en température, les différents signaux enregistrés sous atmosphère contrôlée sont analysés et interprétés en termes d'endommagement du matériau.

Les paramètres mécaniques analysés à partir des courbes expérimentales, les observations microstructurales des éprouvettes testées, les analyses par spectroscopie à décharge lumineuse et les signatures acoustiques enregistrées au cours des divers essais de flexion 4 points en température sont confrontés pour analyser l'endommagement.

V.2 METHODOLOGIE DE CALCUL

V.2.1 Equations des contraintes

Le schéma ci dessous (Fig. V.1) représente la position des appuis et les différentes côtes de l'éprouvette durant les essais de flexion quatre points.

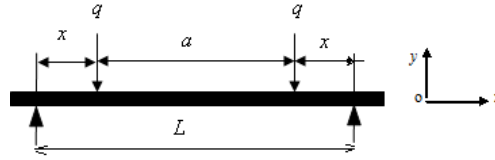


Figure V.1 : Position des appuis et côtes relatives à l'essai de flexion 4 points
($L=14.4\text{mm}$, $a=8\text{mm}$, $x=3.2\text{mm}$)

Les valeurs des forces appliquées aux appuis A et B sont égales à $q = \frac{F}{2}$ (raison de la symétrie), F étant la charge totale appliquée sur l'échantillon (valeur de la force relevée lors des essais). Le moment fléchissant est constant entre les deux points d'application des charges est : $M_f = 1.6F$ (V.1)

La contrainte exercée au centre de l'échantillon ($x = 7.2\text{mm}$) s'écrit en fonction du moment

fléchissant : $\sigma = \frac{M_f}{I_{\sigma_z}} y$ (V.2), où $y = \frac{h}{2}$ est la plus grande distance à la fibre neutre,

I étant le moment quadratique par rapport à l'axe z : $I_{\sigma_z} = \frac{bh^3}{12}$ (V.3) ; b et h, respectivement

la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, soit :

$$\sigma = 9.6 \frac{F}{bh^2} \quad (\text{V.4})$$

V.2.2 Calcul de la flèche

Deux méthodes ont été utilisées pour calculer la flèche. La première méthode est basée sur le calcul du rayon de courbure au milieu de l'échantillon et la deuxième utilise le principe de superposition des contraintes connue sous le nom de son auteur, méthode de Bazergui.

V.2.2.1 Détermination du rayon de courbure

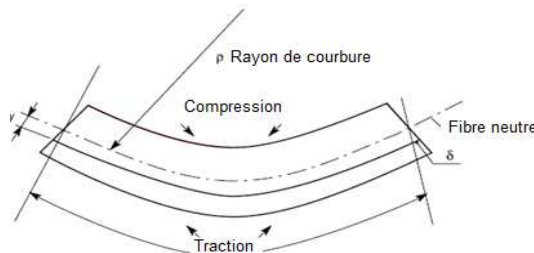


Figure V.2 : Déformation de l'échantillon lors de l'essai de flexion

La déflexion Y_C est mesurée au centre de l'échantillon par rapport aux points d'application de la charge à partir du rayon de courbure (Fig. V.3)

$$\text{La déflexion est : } Y_C = Y_L + Y_R \quad (\text{V.5})$$

$$Y_L = d, \text{ déplacement des mors ; posons } Y_R = f \quad (\text{V.6})$$

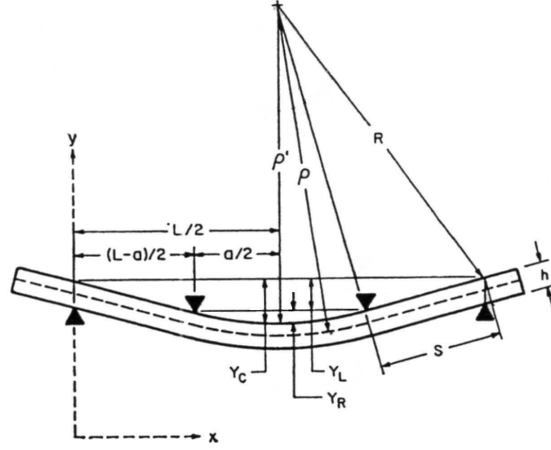


Figure V.3 : Illustration du rayon de courbure ρ

$$\rho = \rho' + \frac{h}{2} \quad (\text{V.7})$$

$$\rho'^2 = (\rho' - Y_R)^2 + \frac{a^2}{4} \quad (\text{V.8})$$

$$R^2 = \rho'^2 + s^2 \quad (\text{V.9})$$

$$R^2 = \frac{L^2}{4} + (\rho' - Y_C)^2 \quad (\text{V.10})$$

$$S^2 = [(L-a)/2]^2 + Y_L^2 \quad (\text{V.11})$$

En procédant par élimination de variables ρ' , Y_C , R , et S on obtient :

$$\rho = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(La - a^2)^2}{4d^2} + a^2} + \frac{h}{2} \quad (\text{V.12})$$

f est obtenue géométriquement par l'équation :

$$f = \left(\rho - \frac{h}{2}\right) - \sqrt{\left(\rho - \frac{h}{2}\right)^2 - \frac{a^2}{4}} \quad (\text{V.13})$$

D'où la détermination de la déflexion Y_C

$$Y_C = f + d \quad (\text{V.14})$$

V.2.3 Méthode de superposition des contraintes

La formule de Bazergui donne l'expression de la flèche en tout point d'une poutre soumise à une charge ponctuelle F telle représentée ci-dessous (Fig. V.4).

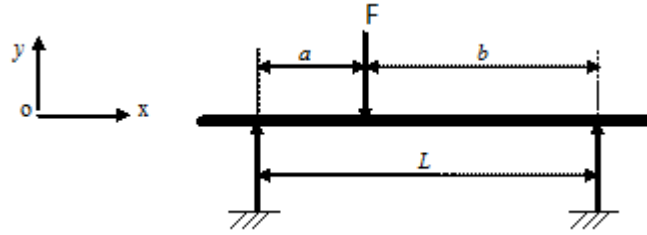


Figure V.4 : Schéma illustrant la méthode de Bazergui

Partant de la relation générale $EI Y'' = -M_f$ et après intégration on obtient l'expression de :

- La formule de la flèche pour $x \in [0 ; a]$

$$y_1(x) = \frac{Fb}{6EIL} [x^3 - (L^2 - b^2)x] \quad (V.15)$$

$$y_1(x) = f_1 = 19.37 \frac{F}{EI} \quad (V.16)$$

- La formule de la flèche pour $x \in [a ; L]$

$$y_2(x) = -\frac{Fa}{6EIL} [x^3 - 3Lx^2 + (2L^2 + a^2)x - La^2] \quad (V.17)$$

Après application du principe de superposition dans notre cas (Fig. V.4), on obtient la relation suivante valable pour $x \in [3,2 ; 11,2]$:

$$y(x) = \frac{F}{2EI} \left(\frac{ax^2}{2} - \frac{Lax}{2} + \frac{a^3}{6} \right) \quad (V.18)$$

Dans le cas présent, y ne représente pas directement la flèche, y tient compte de la flèche et du déplacement des mors. Par substitution $a = 3.2\text{mm}$ et $L = 14.4\text{mm}$, on aura :

$$f + d = 38.74 \frac{F}{EI} \quad (V.19)$$

La déflexion est maximale au centre de l'échantillon ($x=7.2\text{mm}$) et a pour expression :

$$Y_C = 38.74 \frac{F}{EI} \quad (V.20)$$

Il existe donc une relation linéaire entre la force, la flèche et le déplacement exprimée à partir de l'équation (V.20) par :

$$F = \frac{EI}{38.74} (f + d) \quad (\text{V.21})$$

La pente de la partie linéaire de la courbe (Fig. 13) étant proportionnelle au module de Young d'où :

$$E = \frac{38.74}{I} k \quad (\text{V.22})$$

La déflexion évaluée au niveau des appuis correspond au déplacement et a pour expression :

$$Y_{(3.2)} = d = \frac{25.94 * F}{E.I} \quad (\text{V.23})$$

Le rapport entre les équations V.22 et V.23 donne une nouvelle expression entre f et le déplacement d .

$$f = 0.493 d \quad (\text{V.24})$$

Connaissant le déplacement des mors, la charge appliquée et le moment quadratique, nous calculons la valeur de la flèche en fonction des données dont nous disposons, c'est-à-dire en fonction de la charge appliquée et du déplacement des mors, ainsi on pourra déterminer la valeur du module d'élasticité de Young E de deux manières [HAO 07].

V.3 ANALYSE DES RESULTATS DES ESSAIS DE FLEXION

Les essais de flexion ont été réalisés sous vide pour les températures respectives 350°C, 450°C et 550°C avec les échantillons dont les caractéristiques sont représentées au tableau V.I ci-dessous :

T (°c)	h (mm)	b (mm)	L (mm)	I (mm ⁴)
350	0.64	5.01	25.37	0.109
450	0.62	5.20	25.35	0.103
550	0.50	5.07	25.00	0.053

Tableau V.1 : Caractéristiques des échantillons utilisés lors des essais réalisés sous vide

V.3.1 Résultats des essais de flexion réalisés sous vide

V.3.1.1 Paramètres mécaniques

Les courbes de la charge en fonction de la déflexion (flèche+déplacement) présentent la même allure pour les différentes températures d'essais. Elles montrent la présence d'un

changement de pente. Ce point peut être assimilé à une pseudo-limite d'élasticité du matériau.

Les zones définies sont :

- La zone 1, caractérisée par une partie linéaire de la courbe correspondant à un comportement élastique de l'échantillon.
- La zone 2, durant laquelle l'échantillon se plastifie sans relâchement, c'est celle du comportement plastique de l'alliage 600.

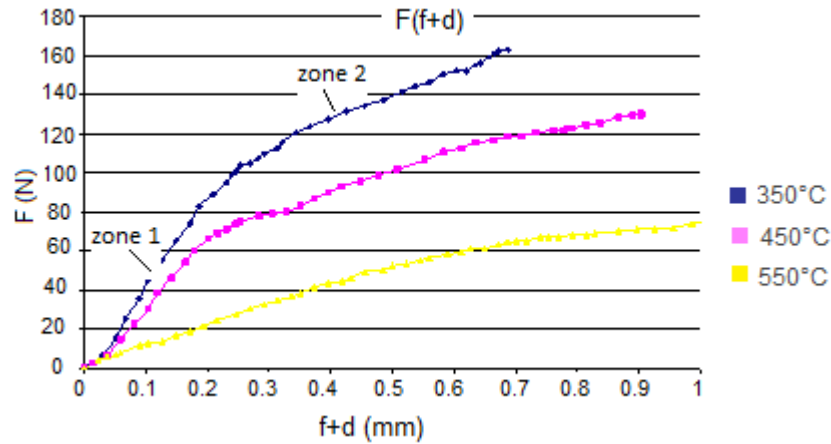


Figure V.5 : Evolution de la charge $F(N)$ en fonction de la déflexion (mm) sous vide pour différentes températures d'essais

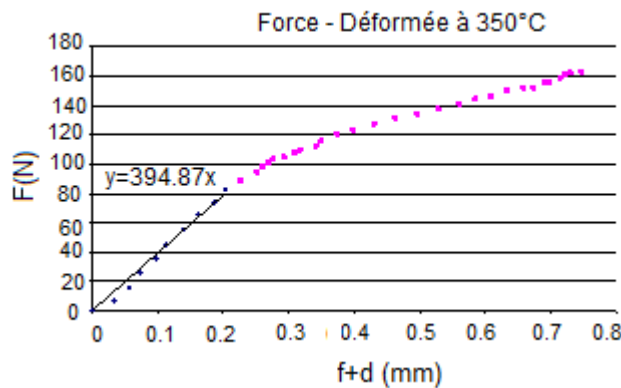


Figure V.6 : Charge en fonction de la déflexion sous vide à 350°C

La zone 1 pour l'essai effectué à 350°C correspond à la droite $y = 394,87x$ dont la pente permet l'obtention du module de Young, la partie restante de la courbe constitue la zone 2.

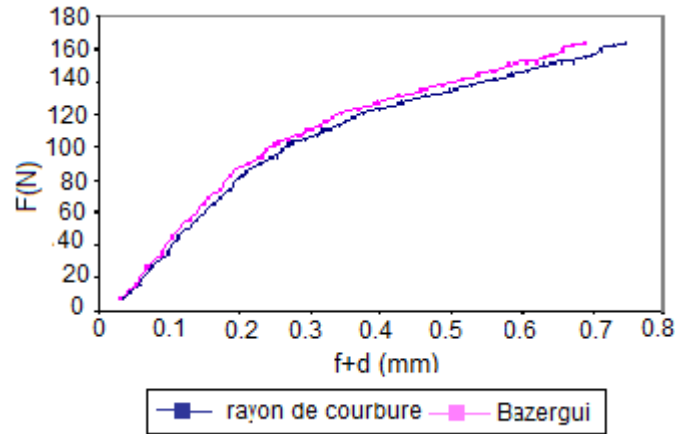


Figure V.7 : Evolution de la force en fonction de la déflexion par les deux méthodes de calcul de la flèche (350°C).

Les deux méthodes utilisées pour le calcul de la flèche donnent des courbes d'allure similaire présentant de faibles écarts (Fig. V.7) aussi bien dans la partie de déformation linéaire que celle relative à la déformation plastique, et ce pour les différentes températures. Les valeurs des modules de Young trouvées à partir des résultats des deux méthodes de calcul de la flèche sont représentées sur les tableaux V.2 et V.3.

T (°C)	F (N)	σ_e (MPa)	E_{FOURN} (MPa)	kI	E1 (MPa)	ΔE_1 %	$k2$	E2 (MPa)	ΔE_2 %
350	83.16	389	196000	394.87	139771	28.68	429.74	152113	22.39
450	60.39	290	190000	320.63	119434	37.14	348.93	129976	31.59
550	11.88	66	183000	125.2	91829	49.82	127.02	99941	45.38

Tableau V.2 : Détermination du module de Young à partir des courbes $F(f+d)$

T (°C)	F (N)	σ_e (MPa)	E_{FOURN} (MPa)	ε_1 (%)	E1 (MPa)	ΔE_1 %	ε_2 (%)	E2 (MPa)	ΔE_2 %
350	83.16	389	196000	0.197	196912	0.004	0.181	214290	9.33
450	60.39	290	190000	0.182	159245	16.18	0.167	173301	8.78
550	11.88	66	183000	0.045	144986	20.78	0.042	157799	13.77

Tableau V.3 : Relevé des valeurs du module de Young à partir de la déformation $\frac{Y}{\rho}$

Le graphique (Fig. V.8) représente les écarts entre les valeurs théoriques du module de Young données par le fournisseur et les valeurs obtenues par les deux méthodes de calcul.

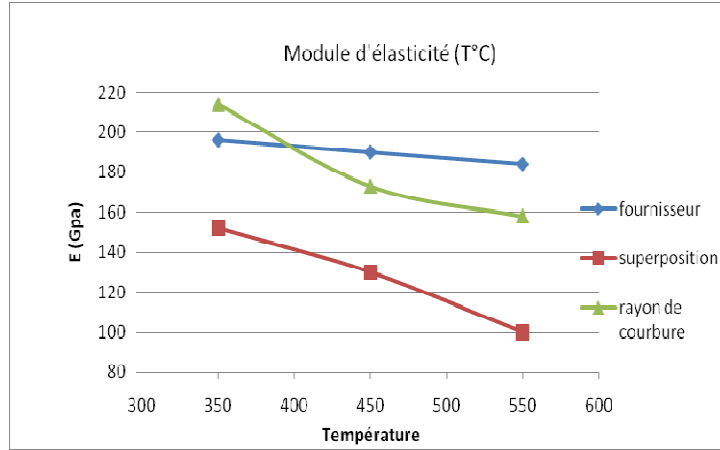


Figure V.8 : Ecart entre les valeurs (théoriques et expérimentales) du module de Young

Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales du module d'élasticité du matériau sont de plus en plus importants lorsque la température augmente. Le module de Young diminue lorsque la température augmente.

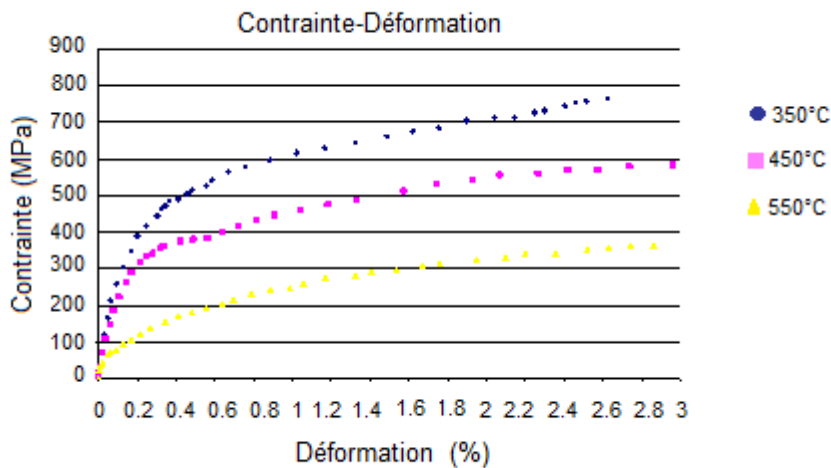


Figure V.9 : Contrainte normale σ (MPa) en fonction de la déformation relative ϵ (%) sous vide en température

- Limite d'élasticité conventionnelle et résistance mécanique maximale

Ces grandeurs mécaniques sont déterminées graphiquement à partir des courbes contraintes – déformation pour chaque essai de flexion. La limite d'élasticité conventionnelle résulte du tracé de la parallèle 0.2% à la tangente à la courbe. La résistance maximale est la contrainte résultant du déplacement engendrant une flèche maximale au centre de l'échantillon.

T (°C)	σ_e (0.2%) (MPa)	Déplacement (mm)	Flèche Maximale (mm)	R _m (MPa)
350	500	0.265	0.165	598
450	390	0.265	0.165	433
550	243	0.265	0.165	330

Tableau V.4 : Limite d'élasticité conventionnelle et résistance mécanique maximale

On constate que l'écart entre ces deux grandeurs σ_e (0.2%) et R_m n'est pas assez important, les valeurs obtenues sont significatives. En température, le phénomène d'écrouissage a tendance à disparaître au profit de la déformation viscoplastique. Le fournisseur donne des valeurs de référence pour la limite d'élasticité conventionnelle de l'alliage 600 σ_e (0.2%) = 205-345 MPa et une résistance mécanique R_m du matériau, R_m = 550-725MPa indépendamment de la température.

V.3.1.2 Observations microstructurales

Les éprouvettes déformées sous vide ont été examinées au microscope à balayage électronique, on s'est intéressé particulièrement à la zone centrale de l'éprouvette dans laquelle les contraintes sont supposées constantes et homogènes (Fig. V.10), il n'y a pas de fissuration au niveau du substrat qui se présente sous forme de grains cohérents.

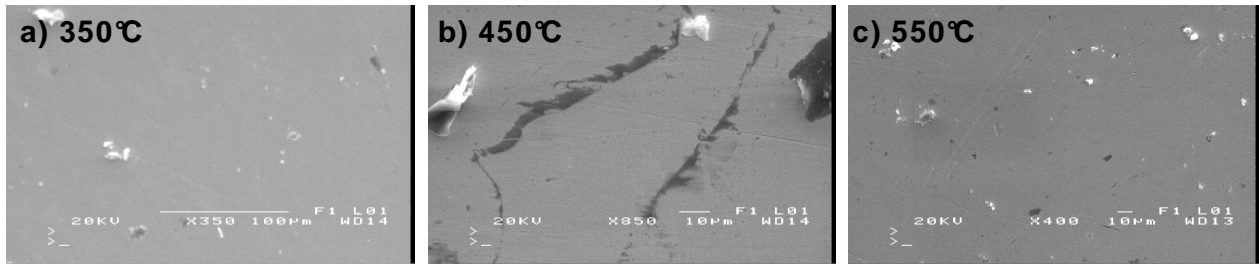


Figure V.10 : Micrographies du centre de l'éprouvette après sollicitation en flexion 4 points sous vide en température a) 350°C, b) 450°C, c) 550°C.

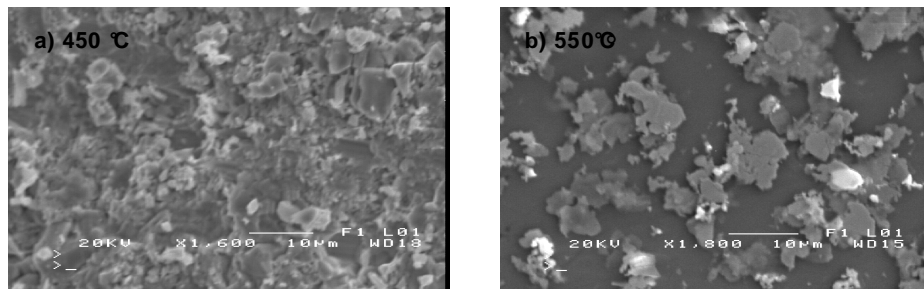


Figure V.11 : Micrographies réalisées au niveau des appuis des mors après sollicitation en flexion 4 points sous vide en température a) 450°C, b) 550°C.

Des défauts (décollements, boursouflures, fissuration, claquage, écaillage) ont été localisés au niveau des appuis des mors et des extrémités de l'éprouvette.

V.3.1.3 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés lors des essais de flexion sous vide

Les principaux paramètres de caractérisation des signaux acoustiques utilisés pour le suivi des tests de flexion 4 points sous différentes atmosphères sont : l'amplitude, l'énergie, le nombre de coups et le nombre d'évènements.

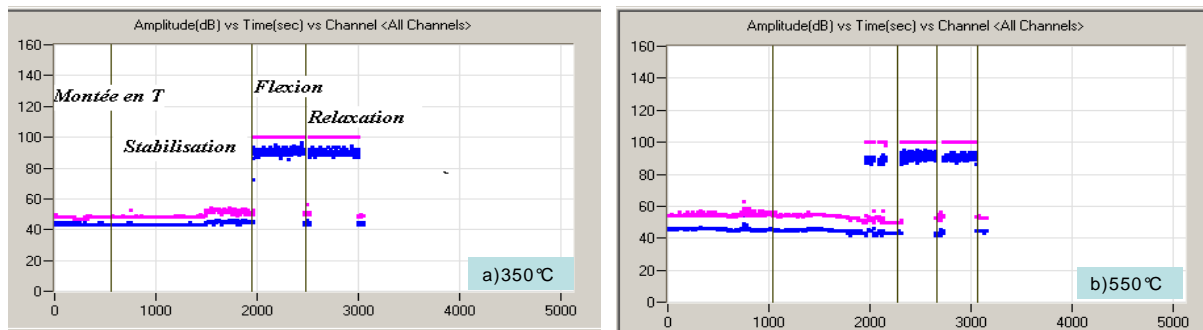


Figure V12 : Variation de l'amplitude des évènements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de $2 \cdot 10^{-3}$ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C.

Les amplitudes enregistrées par les deux capteurs sont sensiblement constantes aussi bien durant le chauffage de l'éprouvette et sa stabilisation en température (40-60dB) que durant sa sollicitation en flexion et sa relaxation (85-100dB). Il n'y a pas eu endommagement de l'éprouvette, ces amplitudes correspondent aux bruits de fond de l'installation (marche du four, pompe à vide, moteur).

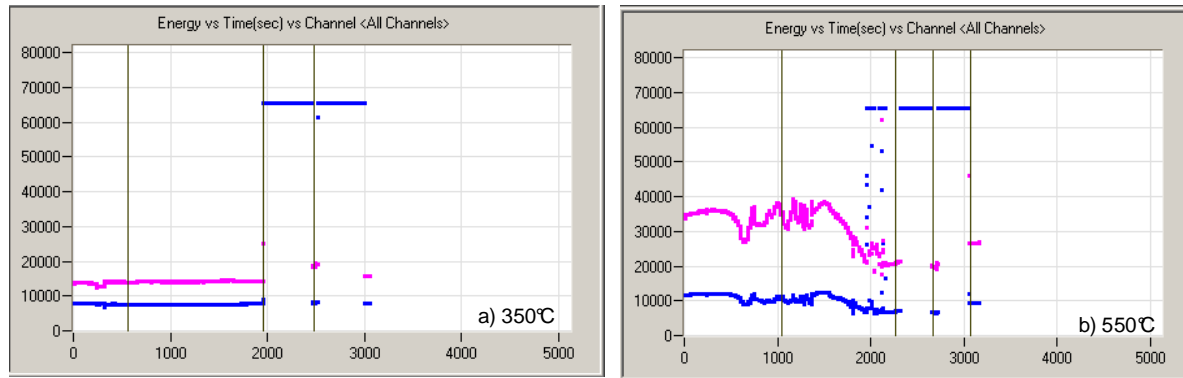


Figure V.13 : Variation de l'énergie détectée par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de $2 \cdot 10^{-3}$ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C.

On constate une élévation importante de l'énergie enregistrée avec l'augmentation de la température de l'essai pour les deux capteurs passant de l'intervalle (9000-14000At) à celui (8000-39000At) durant la montée et la stabilisation en température. Ceci résulte sans doute du changement structural interne du matériau. Par contre, cette énergie est constante durant la sollicitation mécanique et la relaxation et vaut 67000At pour les deux capteurs signifiant l'absence d'endommagement de l'éprouvette.

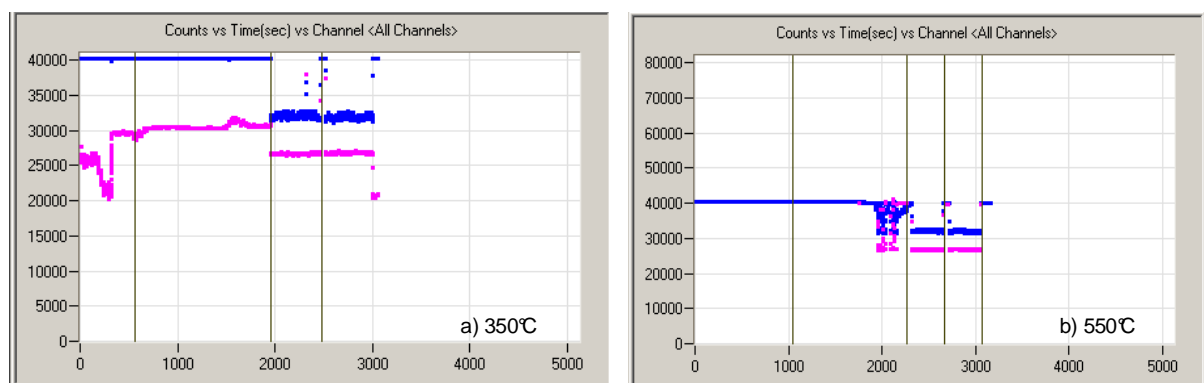


Figure V.14 : Variation du nombre de coups détecté par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de $2 \cdot 10^{-3}$ mm/s à : a) 350°C, b) 550°C.

Pour un capteur, le nombre de coups exprimé en fonction du temps est constant en température et diminue de 40000 (stabilité) à 32000 (test). Pour l'autre, le nombre de coups avoisine les 30000 avant sollicitation à 350°C et apparaît en fin de stabilisation à 550°C entre 40000 et 27000. On constate que ce nombre de coups est constant durant le test de flexion et la relaxation signifiant également l'absence d'endommagement de l'éprouvette.

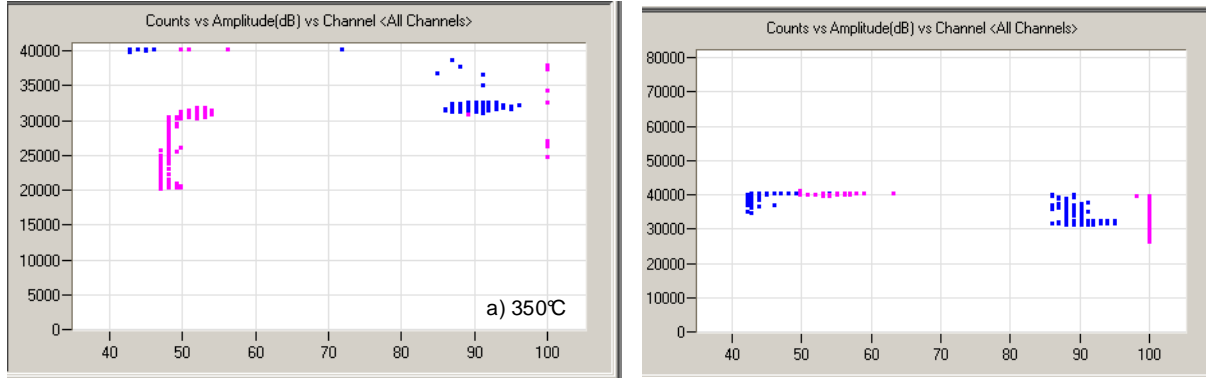


Figure V.15 : Variation du nombre de coups en fonction de l'amplitude des évènements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse de 2.10^{-3} mm/s à : a) 350°C, b) 550°C

L'élévation de la température de l'essai engendre une augmentation du nombre de coups. A 550°C, le nombre de coups exprimé en fonction de l'amplitude est sensiblement constant pour les deux capteurs, il vaut 40000 dans la bande (40-60dB) et varie entre (30000-40000) dans la bande (85-100dB). A 350°C, ce nombre est relativement plus faible pour les deux bandes de fréquence et vaut (20000-32000) et 34000. Ce suivi par émission acoustique nous a permis donc de s'assurer de l'absence d'endommagement du matériau sous vide.

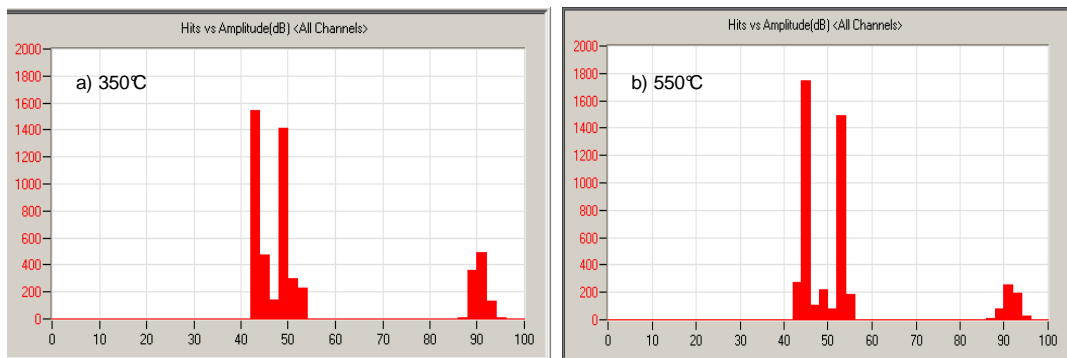


Figure V.16 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide à la vitesse $V_I=2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 350°C, b) 550°C.

L'augmentation de la température de l'essai est source d'un nombre d'évènements plus important lors des phases échauffement et stabilisation en température. Par contre, ce nombre diminue durant les phases test et relaxation.

V.3.2 Résultats des essais de flexion réalisés sous oxygène

V.3.2.1 Observations microstructurales

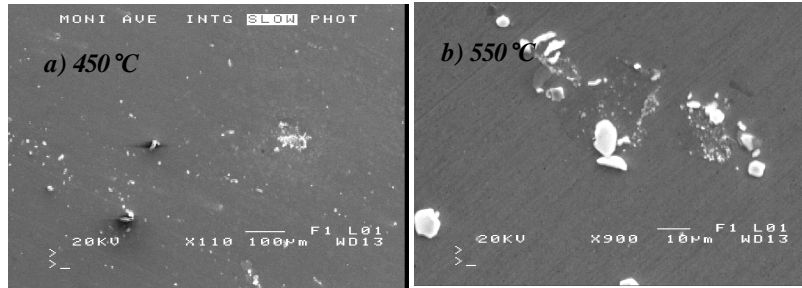


Figure V.17 : Micrographies du centre de l'éprouvette après sollicitation en flexion 4 points sous oxygène en température à : a) 450°C, b) 550°C.

La surface de l'oxyde formé à 450°C comme à 550°C paraît adhérente et sans défauts. De même que les essais effectués sous vide, on note également l'absence de fissures et de décollements sous oxygène.

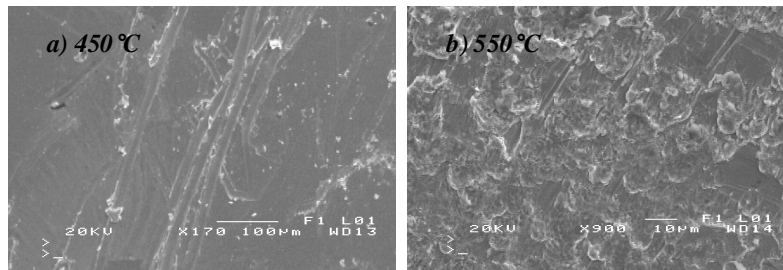


Figure V.18 : Micrographies réalisées au niveau des appuis des mors après sollicitation en flexion 4 points sous oxygène en température à : a) 450°C, b) 550°C.

Des défauts sont présents à l'extérieur de la zone centrale, surtout vers les extrémités des éprouvettes (décollements, boursouffures...)

V.3.2.2 Analyse par spectroscopie à décharge lumineuse

Les échantillons témoins placés au four durant les essais de flexion 4 points aux températures 450°C et 550°C ont été analysés par spectroscopie de décharge lumineuse et ont révélé les profils et épaisseurs suivants :

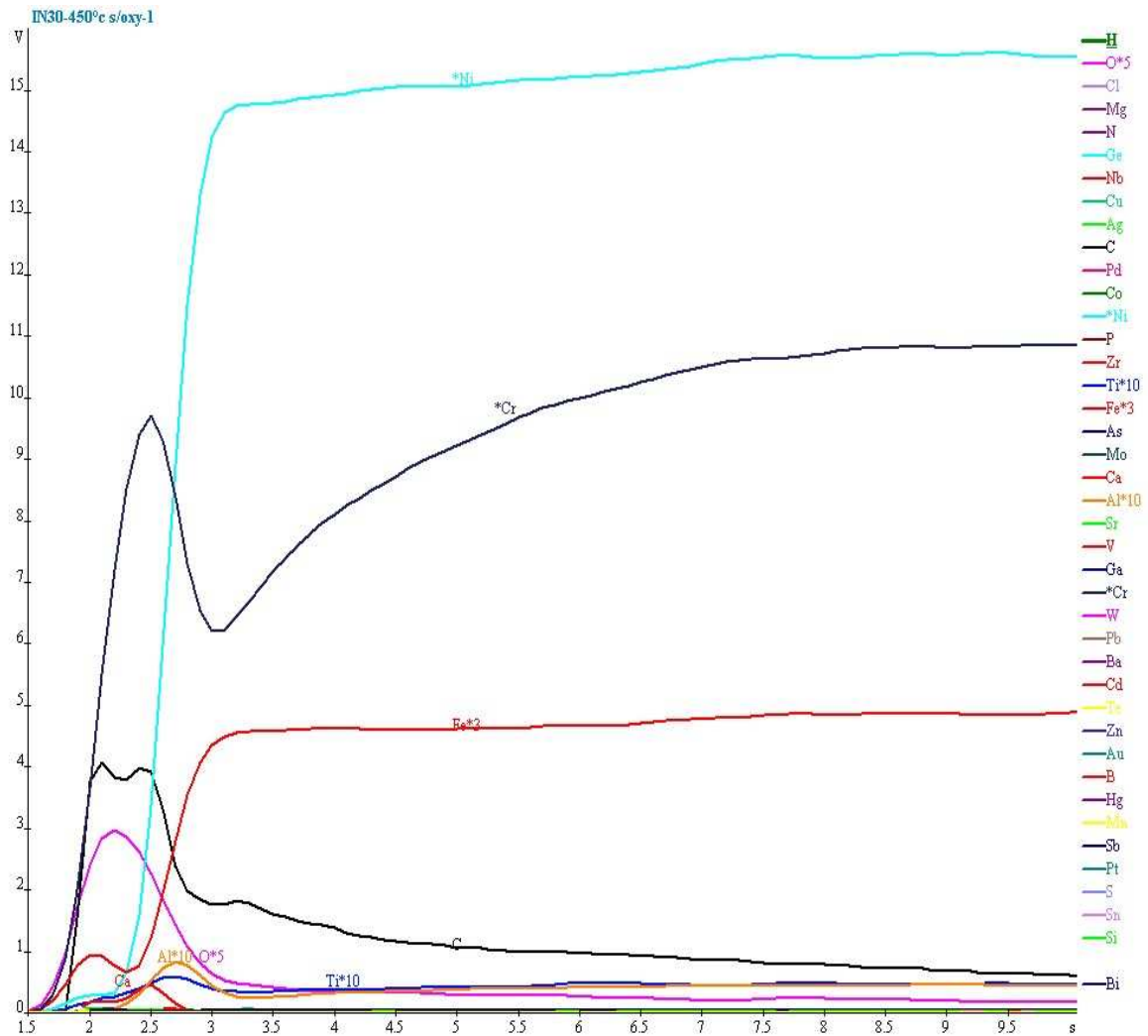


Figure V.19 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C suite à l'oxydation par O₂

A 450°C, la stabilité du matériau a lieu au bout de 10s, les oxydes apparaissent en 3s. La première couche (externe) riche en chrome comprend Cr₂O₃; elle présente une structure spinelle avec comme phase possible Cr₂NiO₄, suivie d'une deuxième couche, riche en nickel comprenant NiO. La couche interne renferme du Cr₂O₃. La matrice est constituée de Ni, Cr, Fe et carbures métalliques Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃ (Fig. V.19).

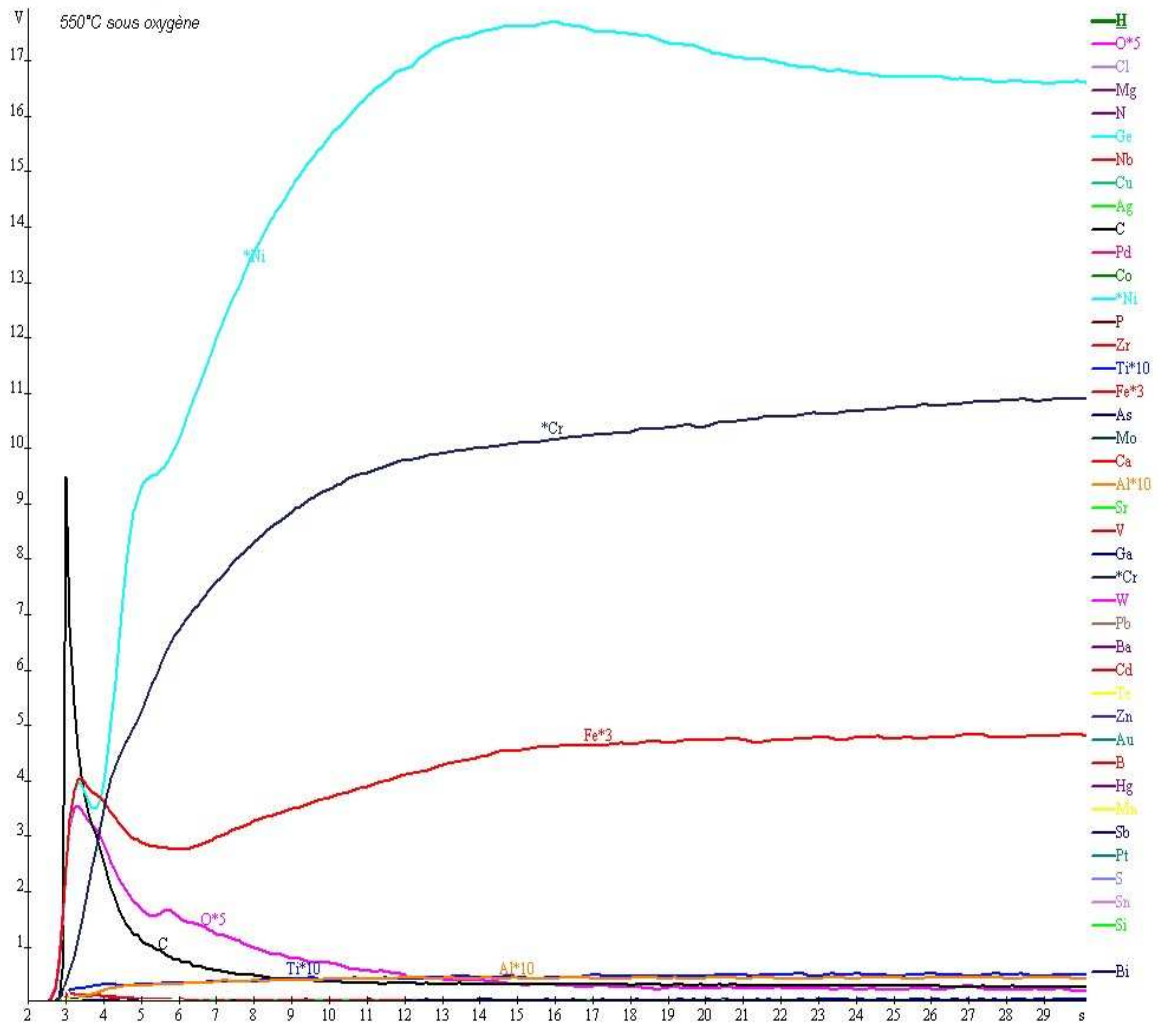


Figure V.20 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 550°C suite à l'oxydation par O_2

A 550°C, la stabilité du matériau a lieu au bout d'un temps plus long égal à 25s. La répartition des différents éléments est semblable à celle obtenue à 450°C (Fig. V.20) avec en plus l'apparition de NiO et de la phase spinelle Fe_2NiO_4 en surface.

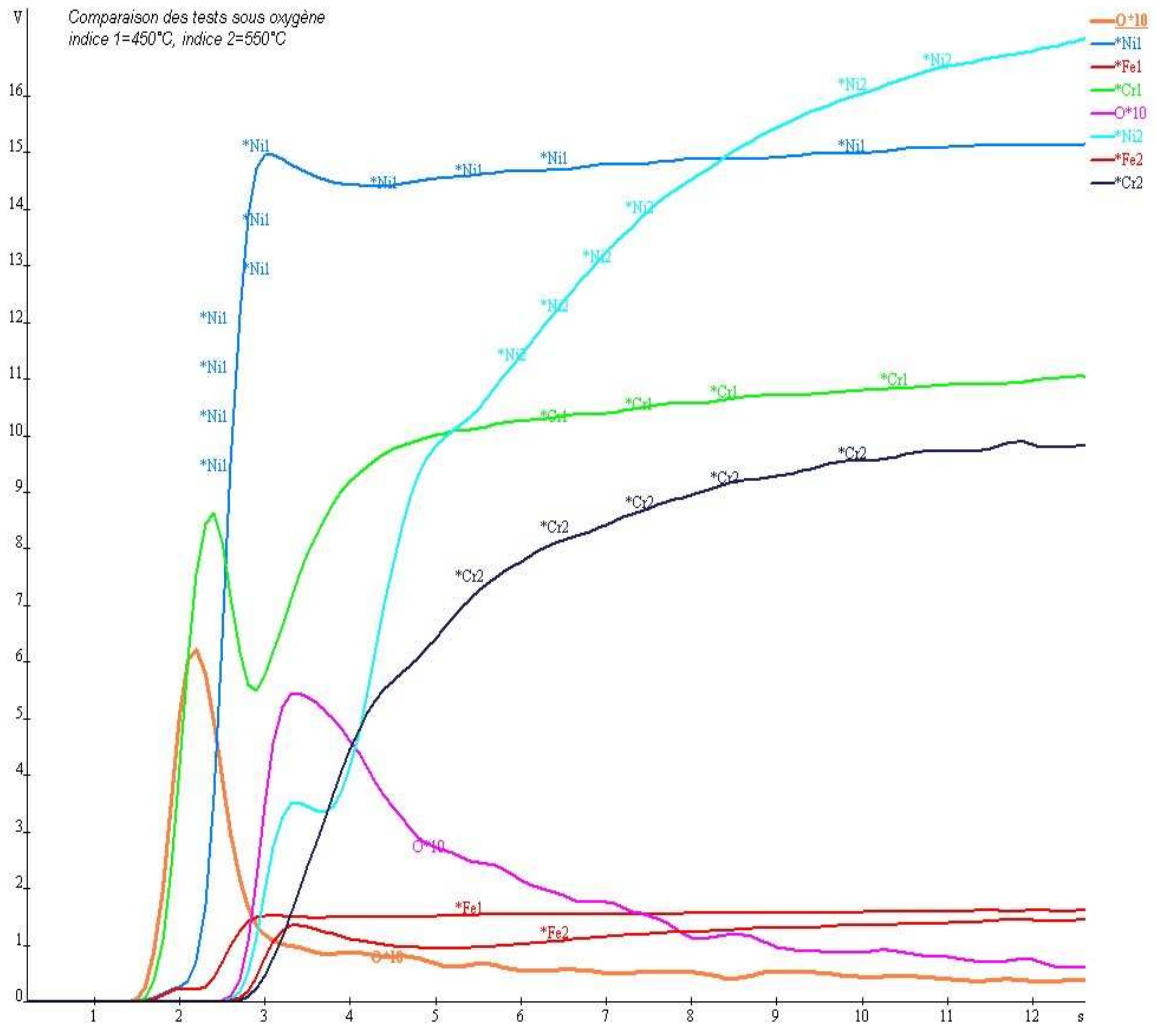


Figure V.21 : Comparaison des profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C et à 550°C suite à l'oxydation par O₂

Selon la figure (Fig. VI.21), il ressort que l'oxyde formé à la surface à 450°C est essentiellement l'oxyde de chrome Cr₂O₃, alors qu'à 550°C, seul apparaît à la surface l'oxyde de nickel NiO.

Les épaisseurs d'érosion sont obtenues suite à la mesure de la profondeur du cratère final et sont calculées à partir d'une vitesse moyenne d'érosion.

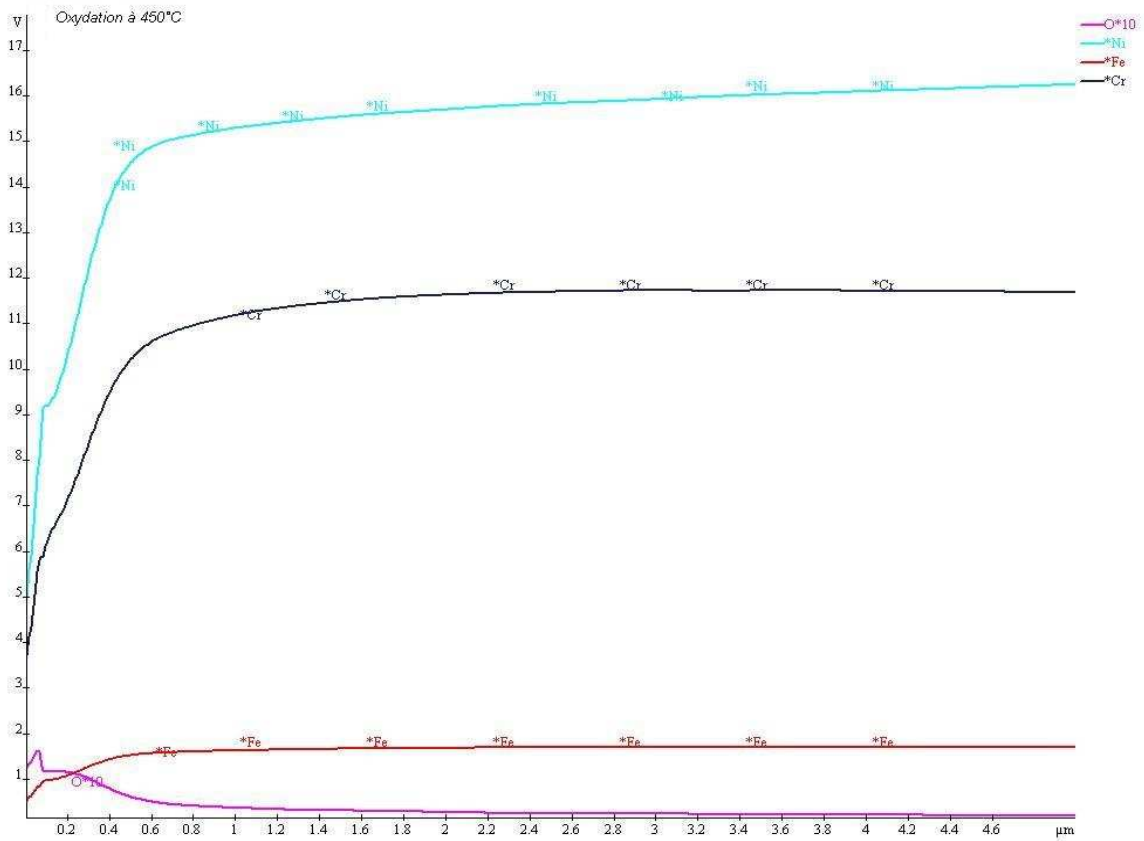


Figure V.22 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 450°C sous oxygène

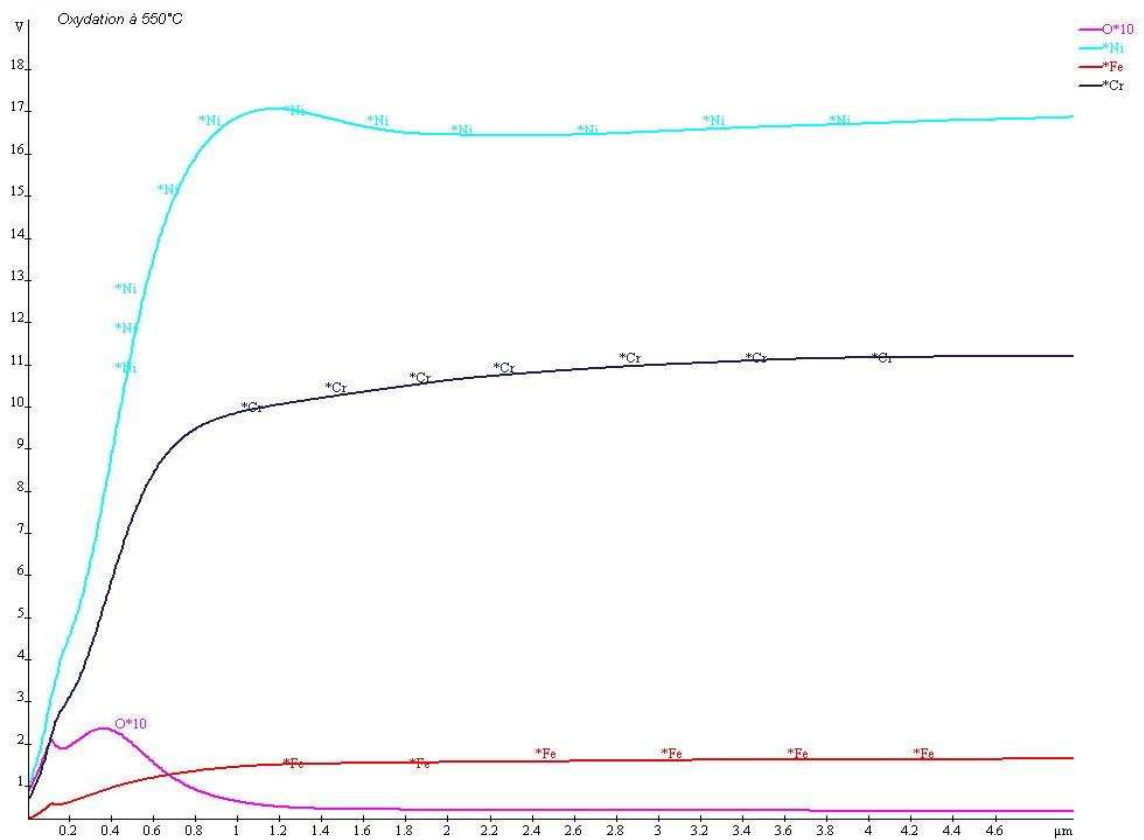


Figure V.23 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 550°C sous oxygène

L'épaisseur du film d'oxyde est d'environ $0.8\mu\text{m}$ à 450°C et vaut environ $1.2\mu\text{m}$ à 550°C , elle est relativement plus importante à 550°C qu'à 450°C en raison de l'activité de l'oxygène plus étalée dans le temps en température (Fig. V.23).

V.3.2.3 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés lors des essais de flexion sous oxygène.

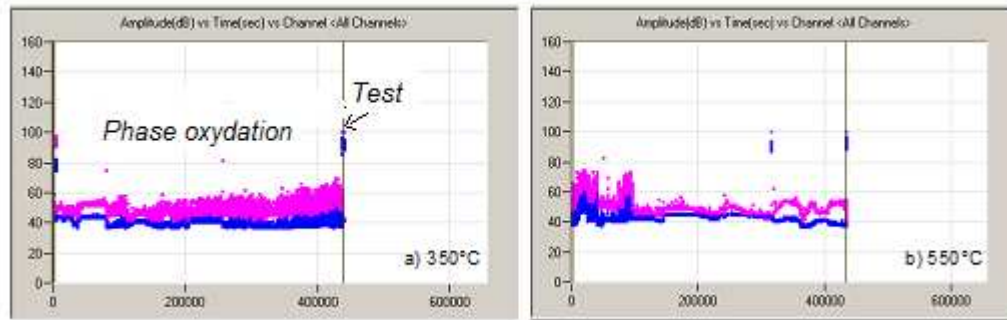


Figure V.24 : Variation de l'amplitude des événements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse $V_1 = 2.10^{-3}\text{mm/s}$ à : a) 350°C , b) 550°C .

On enregistre une élévation de l'amplitude des signaux durant la phase d'oxydation isotherme (35-75dB). Les variations d'amplitude résultent de la formation du film d'oxyde. Alors que durant les phases de test de flexion et relaxation, les signaux présentent une amplitude constante (85-100dB) signifiant que le film formé n'a pas été endommagé.

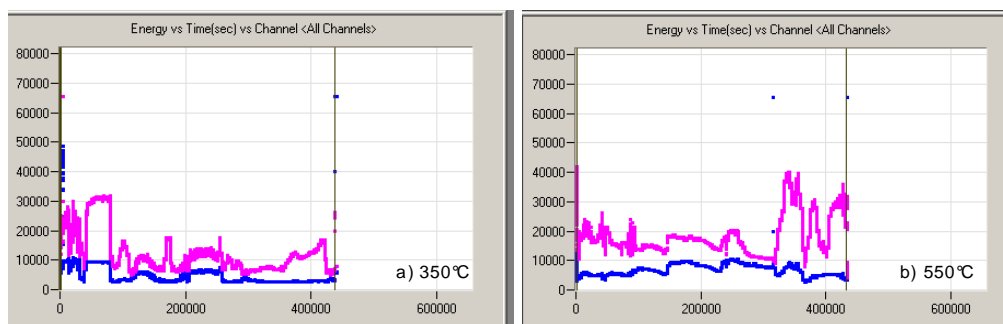


Figure V.25 : Variation de l'énergie détectée par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse $V_1 = 2.10^{-3}\text{mm/s}$ à : a) 350°C , b) 550°C .

Les variations des signaux d'énergie en fonction du temps durant la phase d'oxydation isotherme sous oxygène sont accentuées avec la température (4000-30000) à (4000-40000). Le mouvement des dislocations pourrait être à l'origine de ce phénomène. La valeur de

l'énergie dissipée durant le test et la relaxation demeure constante égale à 67000At, signe d'absence d'endommagement de l'éprouvette.

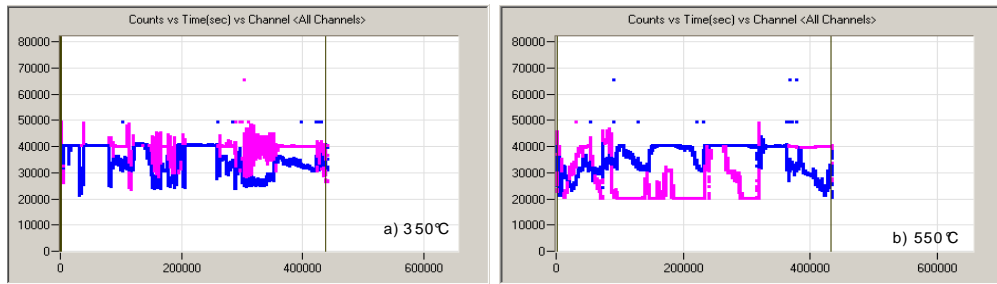


Figure V.26 : Variation du nombre de coups détecté par émission acoustique en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse $V_1 = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 350°C, b) 550°C.

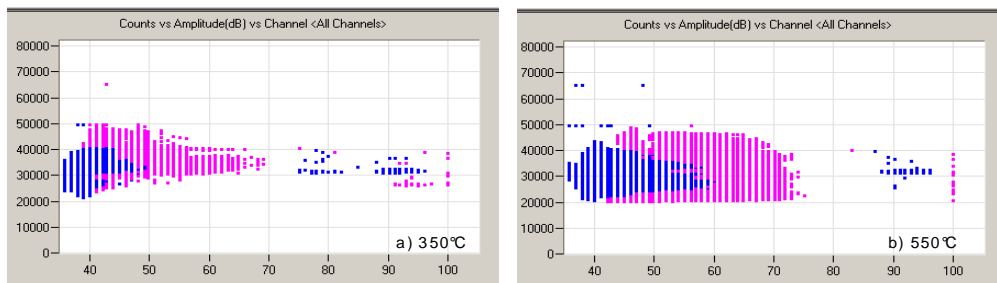


Figure V.27 : Variation du nombre de coups en fonction de l'amplitude des évènements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse $V_1 = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 350°C, b) 550°C.

Les signaux des nombres de coups enregistrés durant les tests sous oxygène présentent trop de variations alors qu'ils étaient pratiquement constants sous vide, l'oxydation est à l'origine de ces évènements (Fig. V.27).

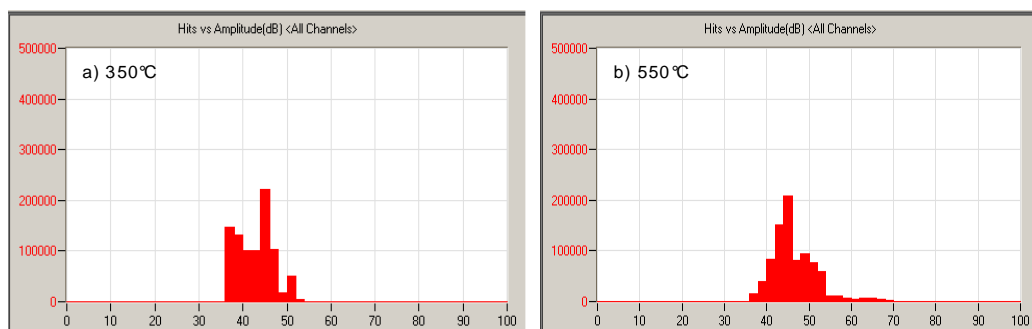


Figure V.28 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous oxygène à la vitesse $V_1 = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 350°C, b) 550°C

Ces histogrammes révèlent l'effet de l'introduction de l'oxygène comme gaz réactif. Le nombre d'évènements enregistrés s'étale sur une bande de fréquence plus large (37-70dB) à 550°C qu'à 350°C (37-53dB) (Fig. V.28).

V.3.2.4 Paramètres mécaniques

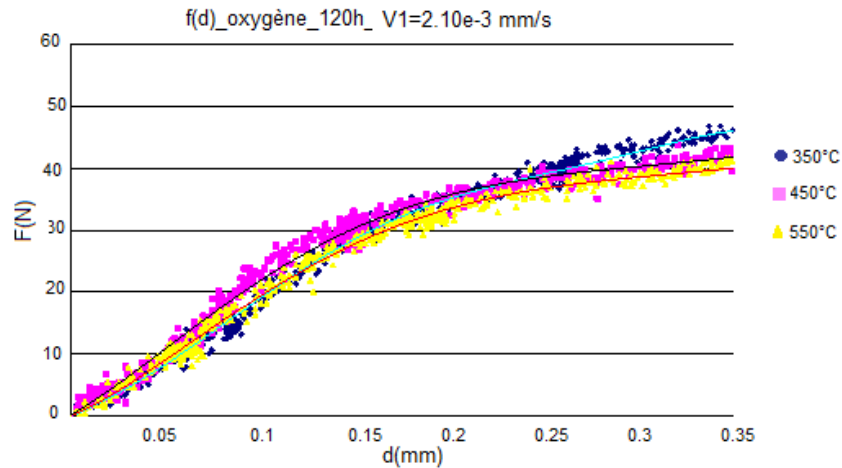


Figure V.29 : Evolution de la charge en fonction du déplacement sous oxygène en température à vitesse constante

Pour les échantillons oxydés à 350°C, 450°C et 550°C, la présence d'un film d'oxyde altère sensiblement les caractéristiques mécaniques du matériau oxydé, la force expérimentale diminue en fonction de la température à vitesse de sollicitation constante (Fig. V.29). Cette diminution de la force (par rapport aux tests réalisés sous vide) se répercute sur la limite d'élasticité et la contrainte maximale.

V.3.3 Résultats des essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau

V.3.3.1 Observations microstructurales

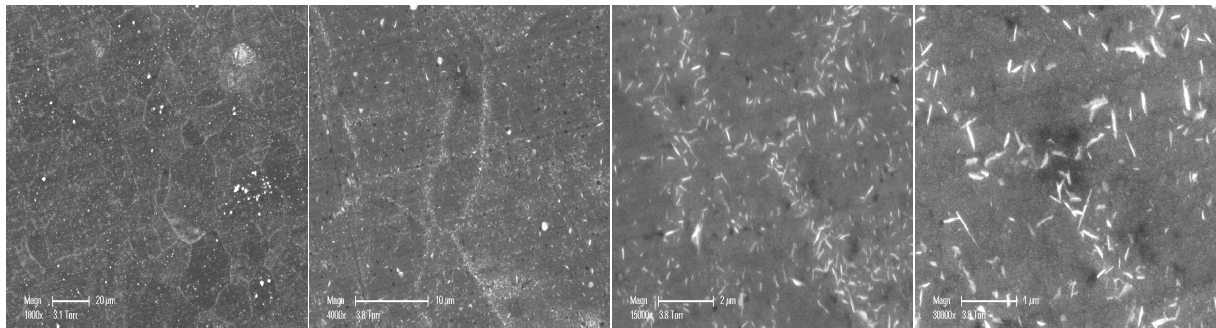


Figure V.30 : Micrographies de la zone centrale d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C

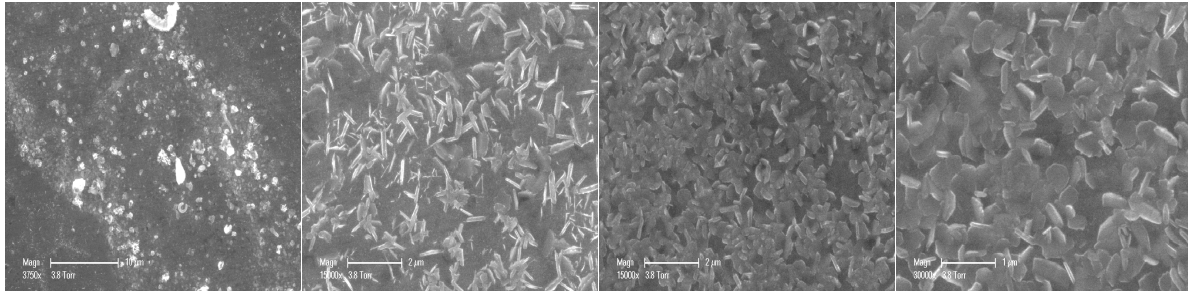


Figure V.31 : Micrographies de la zone intermédiaire d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C

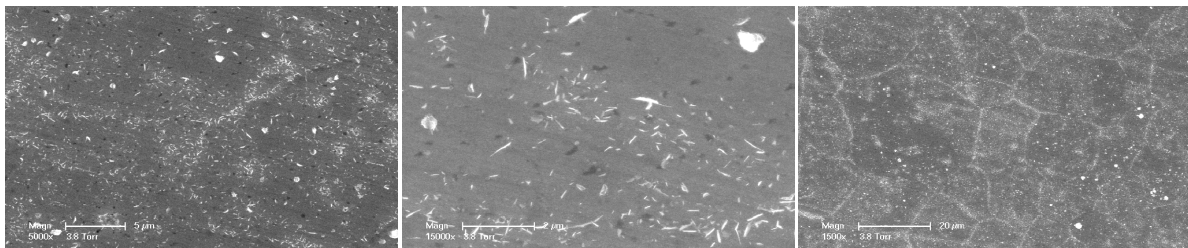


Figure V.32 : Micrographies de la zone de bord d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C

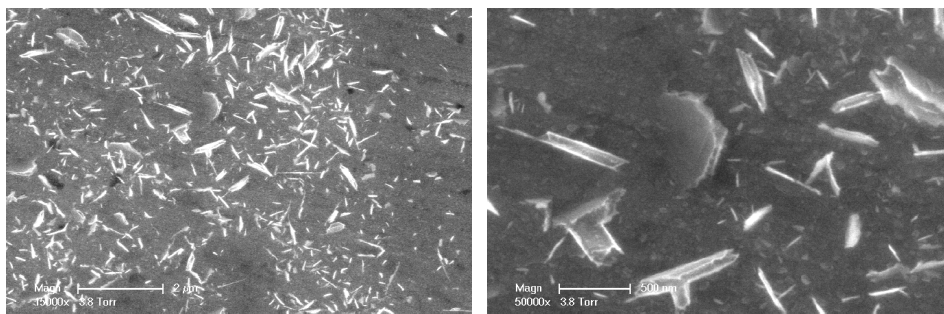


Figure V.33 : Micrographies des aiguilles localisées au niveau des joints de grain d'une éprouvette sollicitée en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C

L'éprouvette déformée à 550°C, sous vapeur d'eau, a été examinée au microscope électronique à balayage. Comme le montrent les micrographies des figures (Fig. V.30, Fig. V.31, Fig. V.32 et Fig. V.33), la couche d'oxyde formé paraît adhérente et ne présente pratiquement pas de défaut. La morphologie de la couche d'oxyde se caractérise par une structure avec des aiguilles localisées tout au long des joints de grains. Il y a cohésion au niveau des joints de grains.

De même que les protocoles précédents, effectués sous vide et sous oxygène, on note également l'absence de fissures et de décollements pour le protocole d'oxydation isotherme réalisé sous vapeur d'eau.

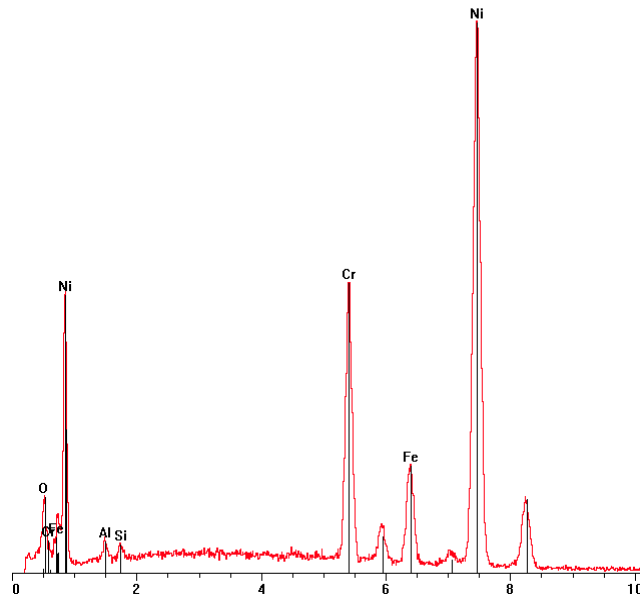


Figure V.34 : Composition chimique de l'alliage 600 testé en flexion 4 points sous vapeur d'eau à 550°C.

L'analyse faite par sonde électronique (EDX) nous a permis de connaître la composition chimique de l'échantillon testé à 550°C sous vapeur d'eau. On voit clairement l'apparition de l'oxygène dans la composition synonyme de présence d'oxydes dans le matériau (Fig. V.34).

V.3.3.2 Analyse par spectroscopie à décharge lumineuse

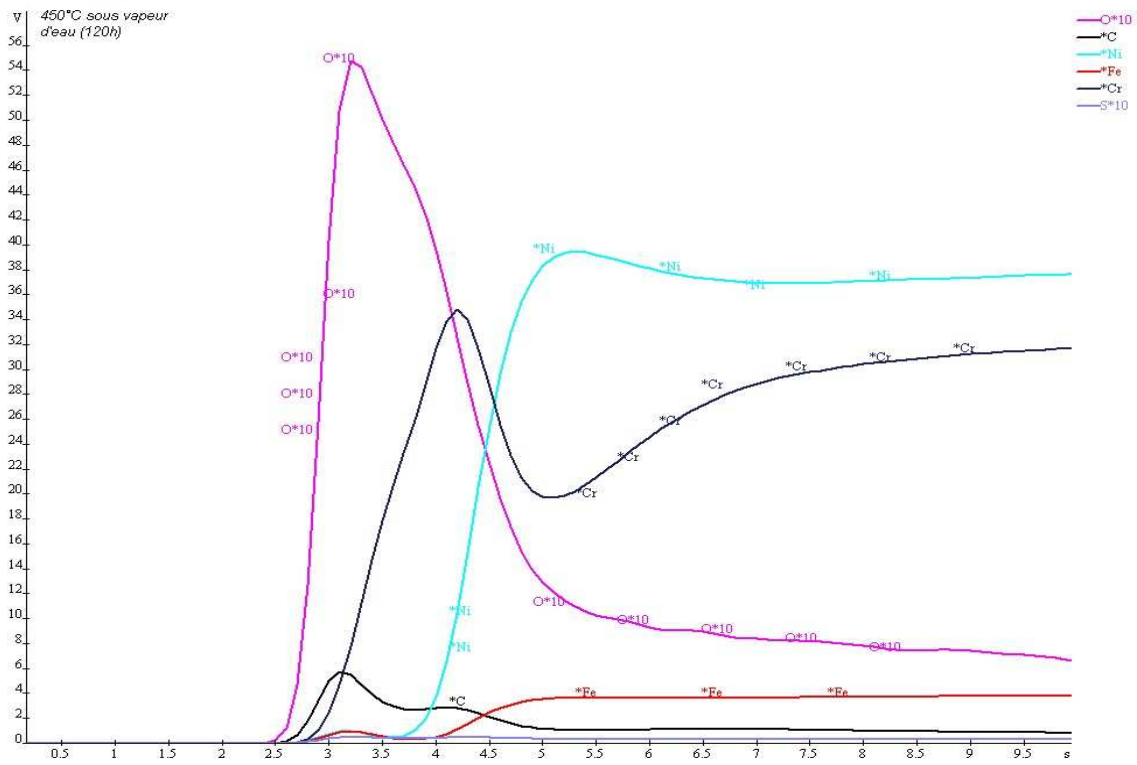


Figure V.35 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 450°C suite à l'oxydation isotherme sous vapeur d'eau (120h)

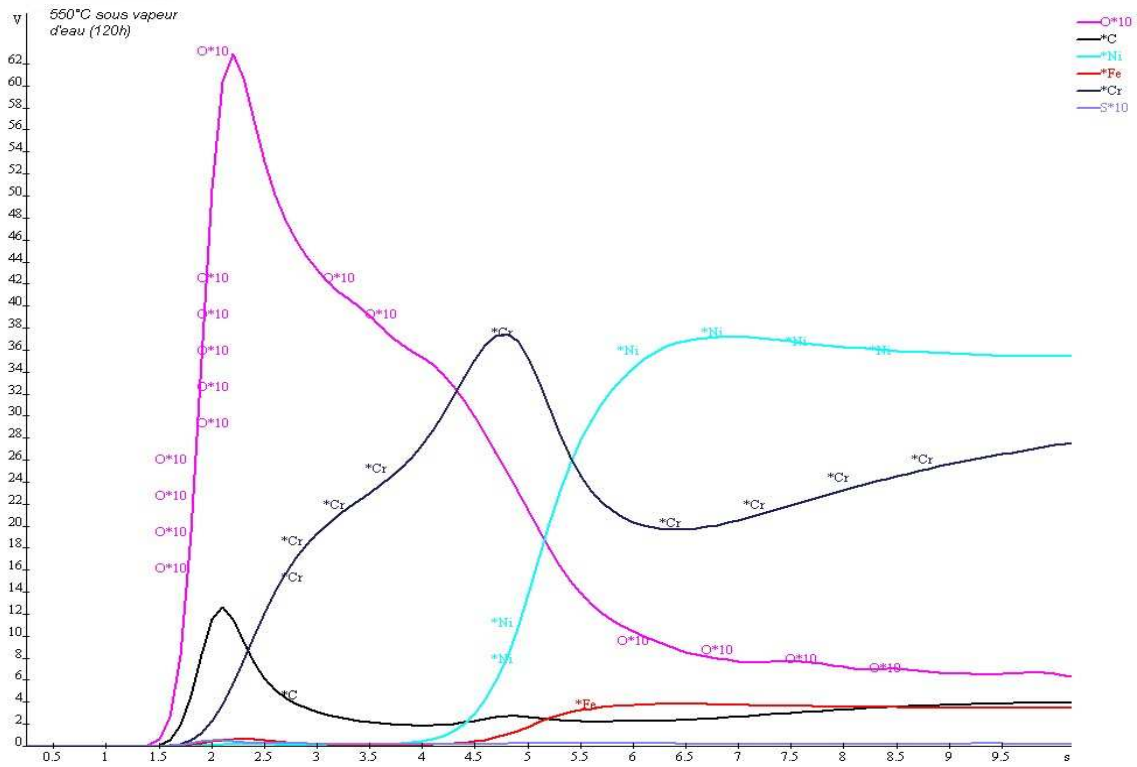


Figure V.36 : Profils de concentration des éléments en fonction du temps à 550°C suite à l'oxydation isotherme sous vapeur d'eau (120h)

L'oxyde formé à la surface externe, à 450°C comme à 550°C est riche en chrome, c'est essentiellement Cr_2O_3 . Cette couche présente également une structure spinelle avec comme phases possibles Cr_2NiO_4 et Cr_2FeO_4 ; les phases Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 sont également présentes. En dessous de cette couche, seul Cr_2O_3 prédomine.

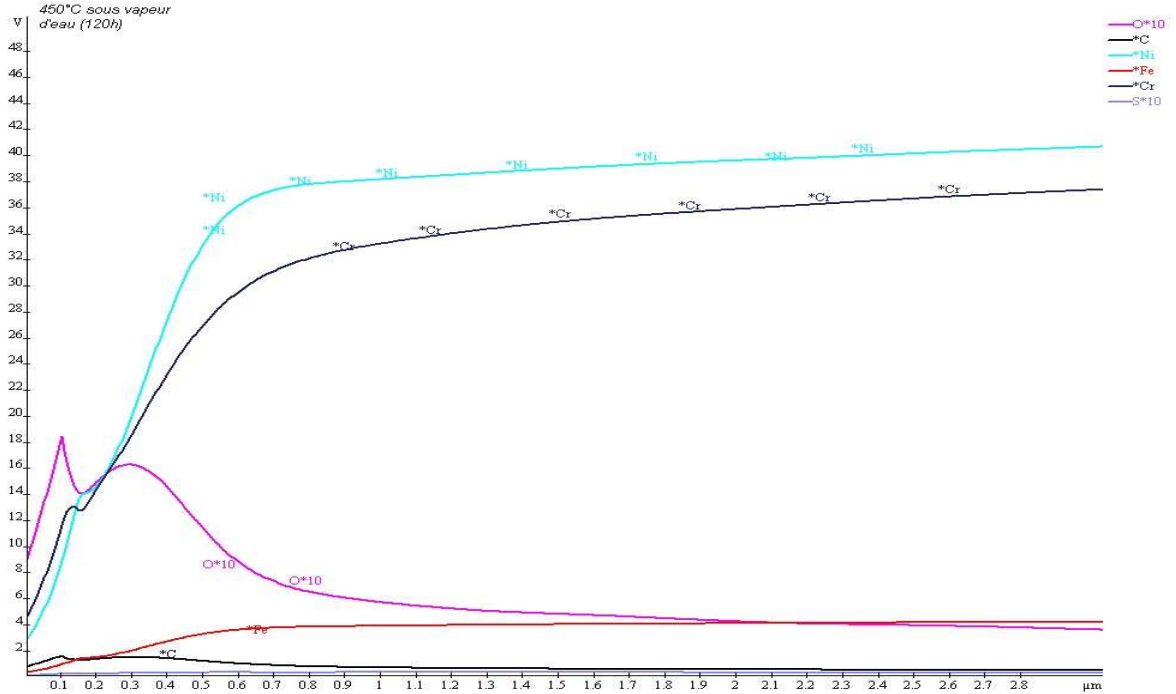


Figure V.37 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 450°C sous vapeur d'eau (120h)

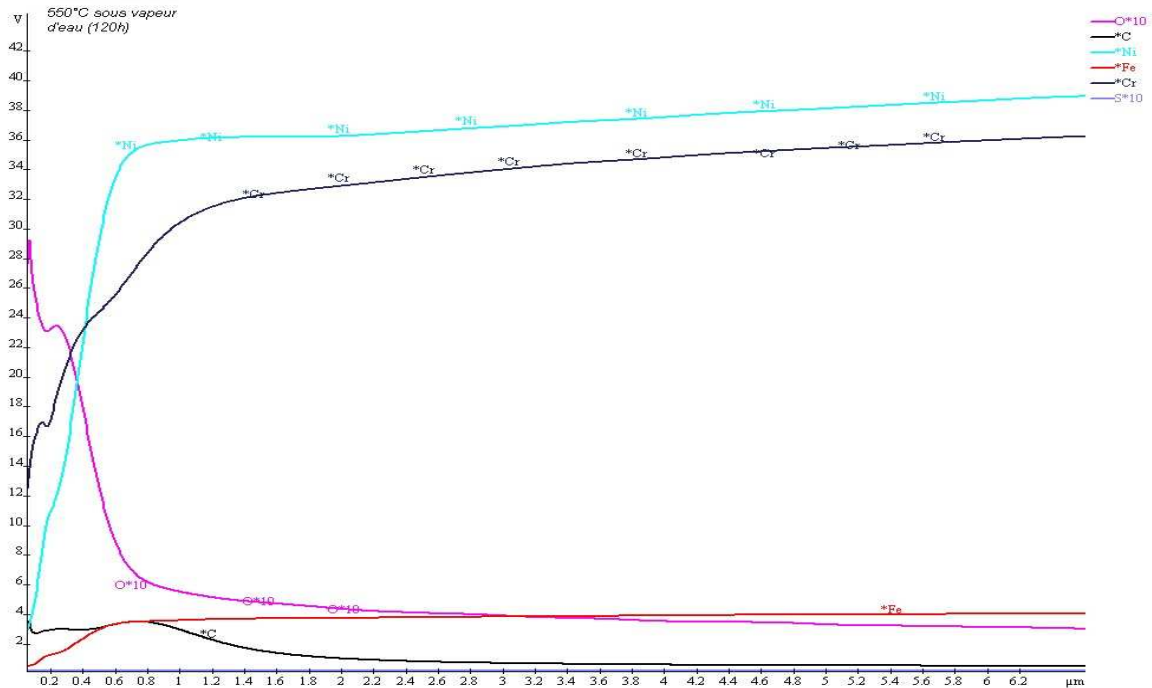


Figure V.38 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée à 550°C sous vapeur d'eau (120h)

L'épaisseur de la couche d'oxyde croît sensiblement avec la température, elle passe de $1\mu\text{m}$ à $1.4\mu\text{m}$ de 450°C à 550°C . Durant un temps relativement très court 3s l'oxygène présente des pics élevés à 350°C et à 550°C correspondant à la formation du film d'oxyde à la surface. Par la suite, cette concentration est similaire au niveau de la matrice pour ces deux températures. On remarque qu'à la température 450°C , l'activité de l'oxygène est plus importante au niveau du substrat qu'en surface (Fig. V.37).

V.3.3.3 Interprétation des signaux acoustiques enregistrés lors des essais de flexion sous vapeur d'eau

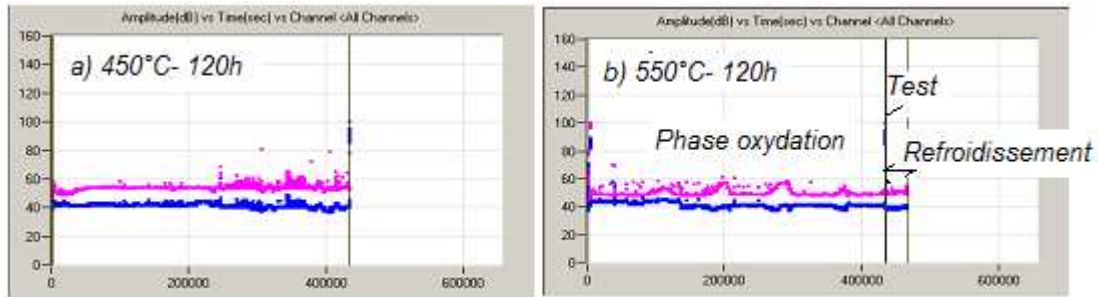


Figure V.39 : Variation de l'amplitude des évènements acoustiques en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse $V_I = 2.10^{-3}\text{mm/s}$ à : a) 450°C , b) 550°C

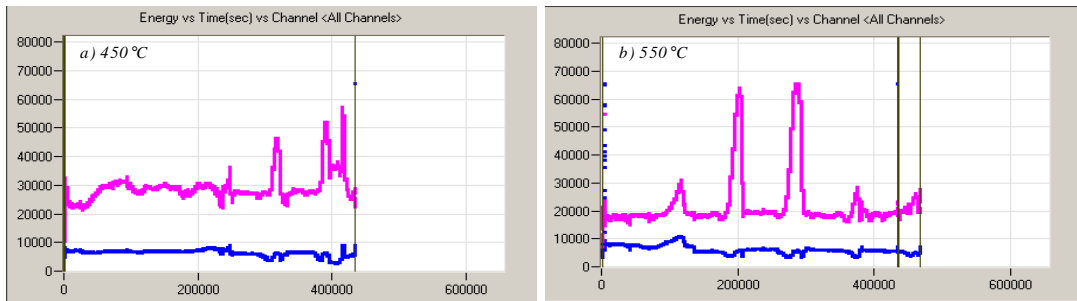


Figure V.40 : Variation de l'énergie en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse $V_I = 2.10^{-3}\text{mm/s}$ à : a) 450°C , b) 550°C .

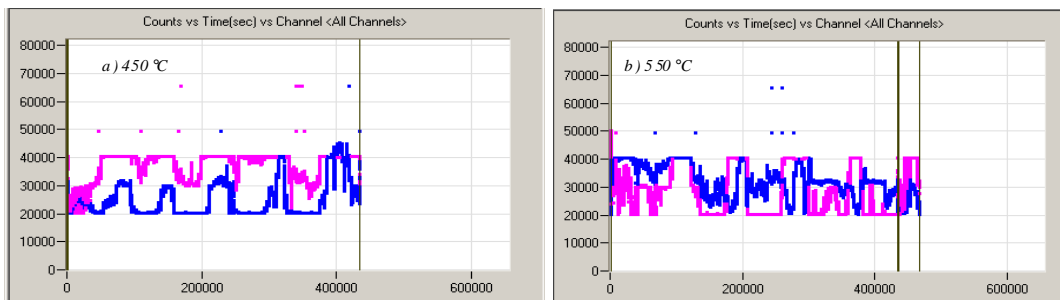


Figure V.41 : Variation du nombre de coups détectés en fonction du temps durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la $V_I = 2.10^{-3}\text{mm/s}$ à : a) 450°C , b) 550°C

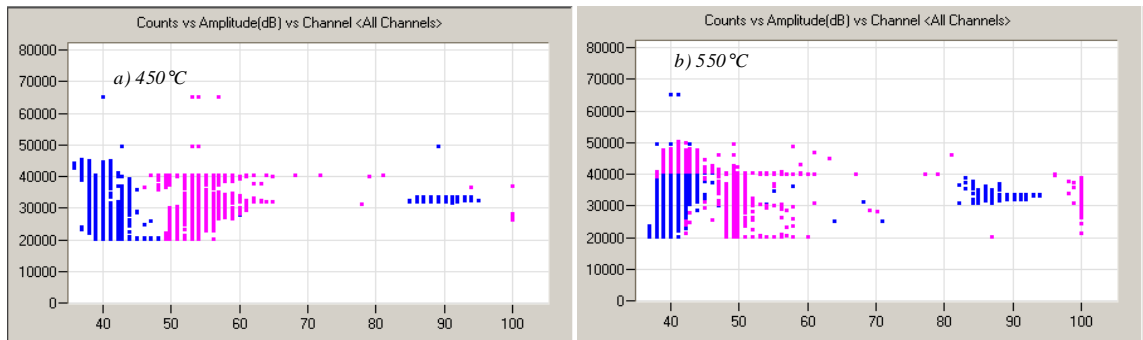


Figure V.42 : Variation du nombre de coups détectés en fonction de l'amplitude des évènements acoustiques durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse $V_I = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 450°C , b) 550°C .

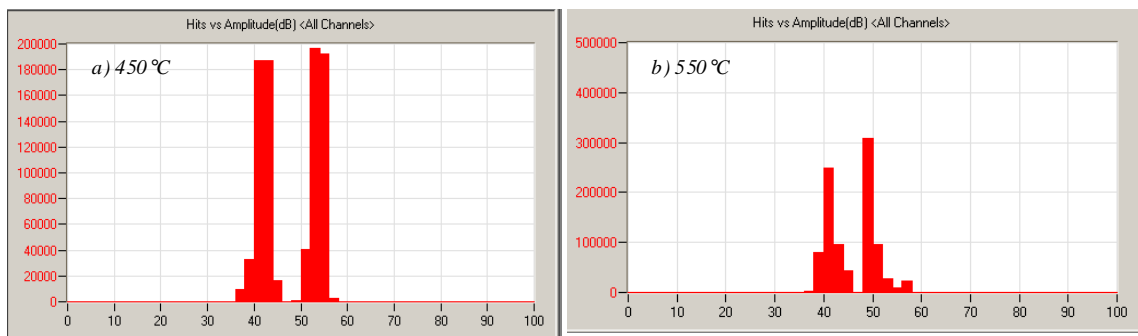


Figure V.43 : Histogramme du nombre d'évènements acoustiques détectés en fonction de l'amplitude durant les essais de flexion 4 points effectués sous vapeur d'eau à la vitesse $V_I = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$ à : a) 450°C , b) 550°C .

Les spectres enregistrés durant les essais de flexion réalisés sous vapeur d'eau présentent un aspect analogue à celui des spectres obtenus lors du protocole expérimental réalisé sous oxygène, avec une énergie plus élevée (Fig. V.40) et un spectre d'amplitudes moins dense (Fig. V.39) en présence de vapeur d'eau.

V.3.3.4 Paramètres mécaniques

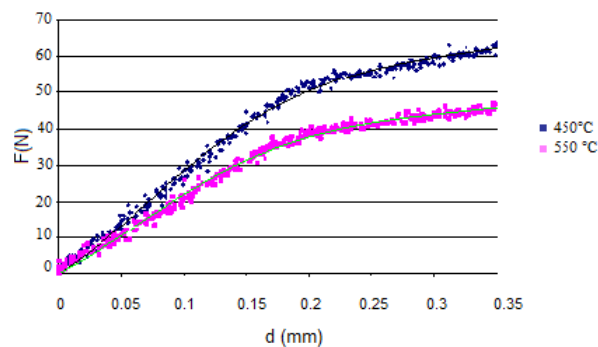


Figure V.44 : Evolution de la charge en fonction du déplacement lors de l'oxydation sous vapeur d'eau durant 120h à 450°C et à 550°C à une vitesse de sollicitation $V_I = 2.10^{-3} \text{ mm/s}$

Le constat est analogue à celui des essais d'oxydation isotherme effectués sous oxygène, les caractéristiques mécaniques du matériau sont atténuées par rapport à celles de référence obtenues sous vide secondaire. La force expérimentale diminue en fonction de la température à vitesse de sollicitation constante (Fig. V.44).

V.4 ETUDE DU REFROIDISSEMENT

V.4.1 Influence de l'atmosphère sur le comportement du matériau pendant le refroidissement de l'éprouvette

Le suivi par EA a été réalisé sur des éprouvettes sous les atmosphères suivantes : à vide, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Les spectres associés illustrés par les figures (Fig. V.45 et Fig. V.46) permettent d'apprécier l'influence de l'atmosphère sur le comportement de l'Inconel 600.

V.4.1.1 Refroidissement sous vide

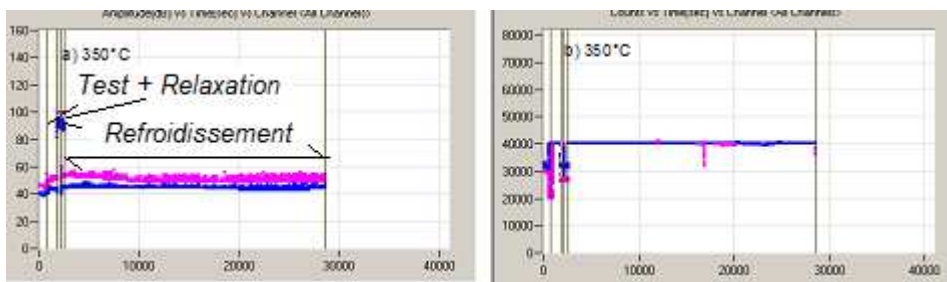


Figure V.45 : Refroidissement d'un échantillon suite test de flexion 4 points à 350° sous vide : a) Amplitude en fonction du temps. b) Nombre de coups en fonction du temps

V.4.1.2 Refroidissement sous air atmosphérique

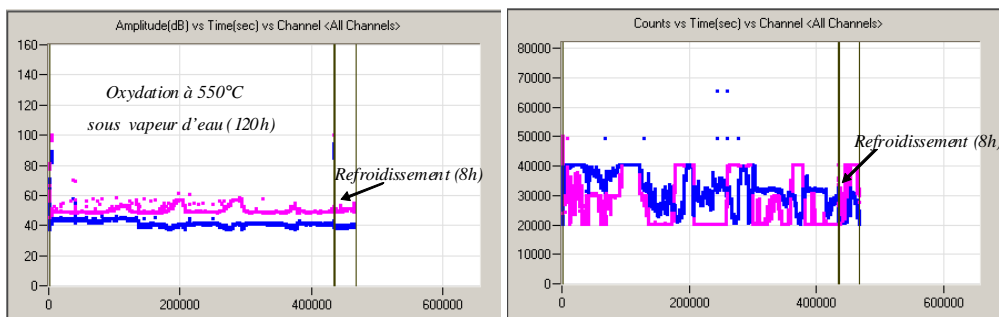


Figure V.46 : Refroidissement d'un échantillon suite test de flexion 4 points à 550° sous vapeur d'eau : a) Amplitude en fonction du temps. b) Nombre de coups en fonction du temps

On n'observe pas d'anomalies, quel que soit le protocole, les amplitudes sont constantes (40-60dB), de même que le nombre de coups (40000). Ces spectres d'EA correspondent bien aux bruits de fond de l'installation expérimentale.

V.5 SYNTHÈSE DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

V.5.1 Aspect microstructural

Il ressort de l'ensemble des essais effectués sous atmosphère contrôlée qu'il n'y a peu de fissurations ni de décollements comme le montrent les micrographies (Fig. V.17, Fig. V.30).

V.5.2 Aspect EA

Les principaux paramètres caractérisant les signaux acoustiques enregistrés durant les divers protocoles expérimentaux sont résumés sur le tableau récapitulatif V.5. Il ressort essentiellement que l'oxydation sous oxygène et sous vapeur d'eau est source d'un nombre d'évènements similaire correspondant à la formation des mêmes oxydes en surface principalement le Cr_2O_3 et le NiO. L'énergie atteint des pics élevés sous vapeur d'eau. Enfin l'élévation de température d'oxydation est source d'évènements acoustiques plus importants.

Paramètres	Protocole sous vide	Protocole sous oxygène	Protocole sous vapeur d'eau	Test de flexion
Température (°C)	550	550	550	550
Durée (h)	1	120	120	
Amplitude (dB)	45-70	35-75	35-57	85-100
Energie (At)	20000	40000	67000	67000
Nombre de coups	40000	50000	40000	40000
Coups/Amplitude	32000	50000	50000	40000
Evènements	9000	870000	900000	

Tableau V.5 : Récapitulatif du suivi par EA des différents protocoles expérimentaux à 550°C

V.5.3 Aspect SDL

La technique d'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse a révélé des épaisseurs d'oxyde de l'ordre du micron aussi bien pour les éprouvettes oxydées iso thermiquement sous oxygène que sous vapeur d'eau. Les oxydes formant le film à la surface

comprennent Cr_2O_3 et très peu de NiO . Ils présentent une structure spinelle avec comme phases possibles Cr_2NiO_4 , Cr_2FeO_4 et NiFe_2O_4 .

V.5.4 Aspect mécanique

Les courbes $F(d)$ exprimant la charge en fonction du déplacement obtenues suite aux essais de flexion 4 points effectués sous différentes atmosphères, sont représentées sur un même graphe (Fig. V. 47).

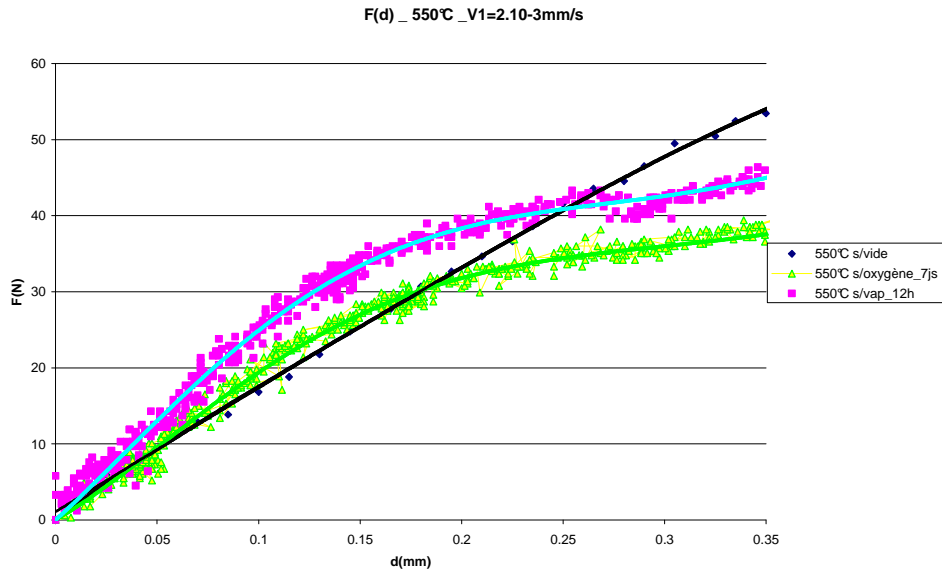


Figure V.47 : Evolution des courbes Charge-déplacement à 550°C suivant les 3 protocoles

L'allure de ces courbes est semblable pour les protocoles effectués sous oxygène et sous vapeur d'eau. La force expérimentale diminue en fonction de la température à vitesse de sollicitation constante. Les contraintes maximales déduites de ces courbes seront élevées sous vide, atténuées sous oxygène et réduites davantage sous vapeur d'eau. Ainsi, l'Inconel présentera une limite d'élasticité qui décroîtra dans le sens vide-oxygène-vapeur. De façon générale, les caractéristiques mécaniques (limite élastique, contrainte maximale) sont plus élevées à basse température qu'à haute température.

V.6 CONCLUSION

Les essais de flexion quatre points réalisés sous vide secondaire en température permettent de conclure que :

- il n'y a pas eu de fissuration et/ou décollement pendant le chargement.
- les caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité conventionnelle et module de Young) obtenues durant les essais mécaniques s'écartent de plus en plus de celles données par le fournisseur lorsque la température augmente. La construction des graphes « *Contrainte – Déformation* » fait apparaître un domaine d'élasticité limité sur de très faibles valeurs de déformations relatives. Les déformations viscoplastiques sont favorisées par la température. Le phénomène d'écrouissage disparaît lorsque la température augmente. Les essais sous vide servent de base à l'étude des endommagements de l'alliage 600 soumis à l'action d'un milieu corrosif particulièrement en présence d'oxygène et de vapeur d'eau.

Cependant, le traitement analytique des résultats des essais de flexion 4 points effectués sous vide demeure assez précis sur l'aspect approche des grandeurs mécaniques. Les valeurs du module de Young sont influencées par les effets locaux de contrainte qui se produisent au contact entre l'échantillon et le système de chargement. Ces effets de contact type hertzien, influencent la mesure de la déflexion et génèrent des comportements non linéaires pour de faibles charges sous estimant les valeurs du module de Young. (Ces anomalies peuvent être éliminées par l'utilisation de jauges de contraintes à la température ambiante mais cette technique ne peut être employée à haute température). Ce qui confirme la très grande sensibilité des essais de flexion aux conditions aux limites, comme le chargement aux appuis et les degrés de liberté des supports de contact. De plus, lors des essais de flexion, la structure de la machine subit une déformation élastique proportionnelle au chargement. Cette déformation $\varepsilon_{machine}$ devrait être prise en compte lors du dépouillement des essais puisque la déformation est donnée par le déplacement des mors ($\varepsilon_{mesurée} = \varepsilon_{machine} + \varepsilon_{théorique}$).

L'approche analytique effectuée présente ainsi des limites sur l'aspect qualitatif et quantitatif des résultats ; il ne serait donc pas nécessaire de procéder à un calcul de RDM classique pour l'ensemble des essais de flexion effectués mais, il faudrait plutôt à partir des résultats expérimentaux, chercher à déterminer une loi de comportement du matériau sollicité sous diverses conditions. Une modélisation numérique s'impose donc, elle fera l'objet du prochain chapitre.

Des essais effectués sous oxygène, il ressort essentiellement l'apparition d'une très faible couche d'oxyde de chrome, quand aux essais réalisés sous vapeur d'eau ; l'oxydation

de l'alliage 600 est nettement plus accentuée comme le confirment les observations microstructurales (MEB) et les signaux acoustiques caractérisés par des intensités et des nombres d'évènements élevés. La différence entre les résultats obtenus selon ces deux protocoles expérimentaux, est liée à la variation d'épaisseur du film d'oxyde formé. L'oxydation joue un rôle non négligeable sur les caractéristiques mécaniques du matériau. Le rapport couche d'oxyde formée sur l'épaisseur de l'échantillon est de 0.2%.

La technique d'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse a révélé que le film d'oxyde possède une épaisseur de l'ordre de 0.80 à 1.20 μm pour les éprouvettes oxydées isothermiquement sous oxygène durant 120h. Cette épaisseur atteint environ 1 μm à 1.40 μm pour les éprouvettes du protocole sous vapeur d'eau pour une durée d'oxydation identique de 120h. D'où un effet probablement plus nocif de la vapeur d'eau sur le matériau. Les oxydes formant le film à la surface comprennent Cr_2O_3 et NiO . Ils présentent une structure spinelle avec comme phases possibles Cr_2NiO_4 , Cr_2FeO_4 et NiFe_2O_4 . Les carbures métalliques Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 sont également présents, ce qui est conforme à la littérature [FIS 97]. Le film d'oxyde est cohérent en surface localisé à la frontière des joints de grains sous forme d'aiguilles. On note, la localisation de macro-défauts marqués sur les côtés des éprouvettes, probablement liés à des effets de bords où se concentrent les contraintes. Un examen au microscope électronique à balayage des coupes transversales des échantillons serait nécessaire pour la détermination des épaisseurs des oxydes présents dans la matrice.

Les différentes analyses faites ont été confrontées, que ce soit l'analyse temporelle de l'évolution des différents paramètres en fonction du temps ou l'analyse multiparamétrique (corrélation entre paramètres de l'EA), les résultats des signaux détectés par EA, les observations microstructurales. La différence entre les essais effectués sous vide, sous oxygène et sous vapeur est apparente en termes d'activité acoustique. En effet, la signature acoustique dépend de l'état de surface et du degré d'endommagement. L'état de surface de l'éprouvette résultant de la formation du film d'oxyde a un effet notable sur l'activité acoustique avec des effets acoustiques et mécaniques différents selon le protocole expérimental utilisé. Ainsi donc, le phénomène source émissif est bien la formation du film d'oxyde à la surface des échantillons testés comme cela est confirmé par les histogrammes du nombre d'évènements en fonction de la fréquence.

CHAPITRE VI

MODELISATION VISCOPLASTIQUE DE L'INCONEL 600 SOLLICITE EN FLEXION 4 POINTS

VI-1 INTRODUCTION

Dans ce sixième chapitre de la thèse, on se fixe pour objectif la définition d'une loi régissant le comportement thermomécanique de l'Inconel 600 à partir des résultats des essais de flexion 4 points réalisés sous atmosphère contrôlée (Chapitre V). Ainsi, en plus de la caractérisation microstructurale de cet alliage (Chapitre IV), notre étude sera complétée par sa caractérisation mécanique (propriétés physiques) grâce au modèle numérique obtenu. Cette loi de comportement offrira la possibilité de prédire la réponse du matériau à une sollicitation donnée, par conséquent l'évolution de son état de surface (les différentes étapes d'endommagement de la couche d'oxyde telles que sa décohésion jusqu'à l'apparition éventuelle de fissures).

Le choix du modèle numérique de comportement viscoplastique est guidé par la plage de températures d'étude (350-550°C, $T > 0.3T_f$ température de fusion) à laquelle correspond un phénomène de fluage par dislocations des éprouvettes testées en flexion 4 points. Le modèle associé à ce type de fluage a la forme d'une loi d'Arrhenius, caractéristique des processus thermiquement activés. Sa construction se base sur une loi puissance (la loi de Norton), mettant en évidence la relation existant entre la vitesse de fluage, la contrainte mécanique appliquée et la température. Il est élaboré sur la base des équations reliant le tenseur des vitesses de déformations plastiques $\dot{\epsilon}$ au tenseur des contraintes σ puis intégrées pour leur résolution au moyen d'un code de calcul « *éléments finis* ».

Enfin, le recours à la simulation numérique s'impose afin d'identifier les coefficients numériques de cette loi de comportement par méthode inverse en utilisant la méthode des moindres carrés.

VI.2 ORIGINE DU PHENOMENE DE FLUAGE DANS LE MATERIAU

Les essais de flexion sont menés en température générant une agitation thermique importante au sein des échantillons testés. Cette agitation croît avec la température : elle provoque la diffusion des atomes libérant une fraction de plus en plus importante de dislocations dont le mouvement, sous l'effet de la charge appliquée, produit le fluage des éprouvettes. Cette diffusion ne devient appréciable qu'à partir d'une température $T > 0.3T_f$ [CHA] (T_f est la température de fusion du matériau), ce qui explique qu'en dessous de cette température le fluage soit négligeable. Au-delà, le mouvement des dislocations libérées par diffusion des atomes thermiquement activés permet l'apparition d'une déformation permanente et continue de fluage secondaire, qui porte le nom de fluage dislocation. Le matériau est ductile, il présente une déformation permanente importante sans se rompre. Cette déformation a lieu au-delà du seuil de plasticité. Son comportement est dit viscoplastique.

Ce cas correspond dans la pratique à des charges imposées et constantes dans le temps (aubes de turbine en rotation durant le vol d'un avion, charges liées au poids dans le cas d'un pont, fluage des polymères...)

Le fluage est donc une déformation lente continue qui est fonction de la contrainte mécanique appliquée, de la température et du temps.

L'expression de la vitesse de déformation se traduit par :

$$\dot{\epsilon}_v = f(\sigma, T, t) \quad (\text{VI.1})$$

Dans la suite de notre étude, nous ferons l'hypothèse que les effets induits par les différents paramètres peuvent être séparés :

$$\dot{\epsilon}_v = f_1(\sigma) f_2(T) f_3(t) \quad (\text{VI.2})$$

VI.2.1 Phases de fluage

Le phénomène de fluage se décompose en 3 phases :

- Un fluage primaire durant lequel la vitesse de déformation diminue avec le temps tandis que le matériau se durcit ($T < 0.3T_f$). Il concerne une toute petite partie de la durée de vie du matériau durant laquelle prédomine le mécanisme d'écrouissage et la formation de sous structures stables de dislocations.
- Un fluage secondaire durant lequel la vitesse de déformation atteint sa valeur minimale et reste constante ($T > 0.3T_f$). Dans le cas de l'Inconel 600, cette température vaut approximativement 420°C. Les dislocations, sous l'effet de la contrainte et de la température s'accumulent aux joints de grains. Un régime permanent d'écoulement plastique résulte d'un

équilibre entre le durcissement dû à la déformation et la restauration favorisée par la température et la contrainte. On qualifie souvent cette phase de « stade stationnaire »

- Un fluage tertiaire caractérisé par une augmentation de la vitesse de déformation associée à l'apparition d'un endommagement sensible du matériau (présence de fissures ou porosité inter-granulaire) jusqu'à la rupture.

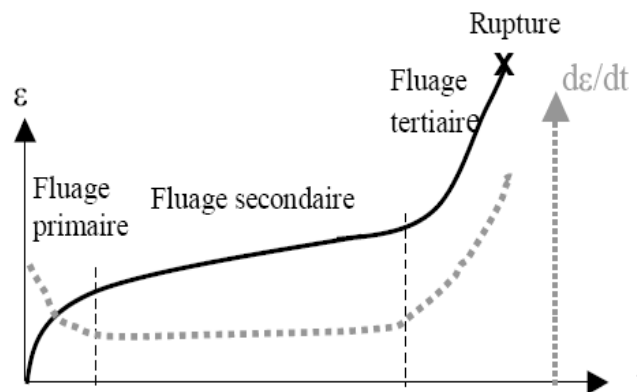


Figure VI.2 : Courbe classique de fluage

Courbe établie par Andrade en 1910 [NEC 04], représente l'évolution de la déformation ε en fonction du temps t

L'étude des trois phases de fluage varie en fonction des conditions d'essai et du matériau, généralement la phase primaire n'excède pas 1% de déformation. La phase secondaire constitue le domaine où la vitesse de fluage stationnaire est un paramètre caractéristique appelée parfois vitesse de fluage. L'analyse du comportement en fluage revient généralement à déterminer une équation reliant les sollicitations exercées sur le système à la vitesse de régime permanent.

VI.2.2 Formulation analytique du comportement élastostatique [BEC92]

VI.2.2.1 Domaine élastique

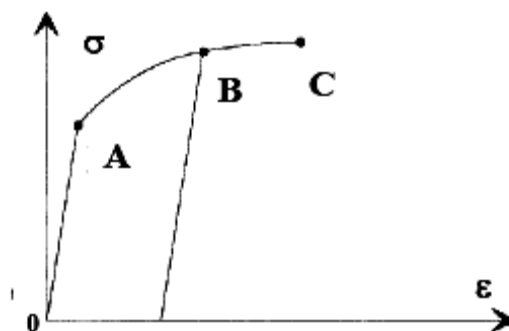


Figure VI.2 : Comportement élasto-viscoplastique

D'une manière générale, la figure VI.2 représente deux zones distinctes de comportement

O à A : comportement élastique linéaire réversible $\sigma = E \varepsilon$

A à C : comportement viscoplastique non linéaire et irréversible $\sigma = K \varepsilon^n$

Le matériau vérifie les équations de conservation de masse et de conservation des moments.

Celles-ci s'écrivent mathématiquement sous la forme :

$$\text{Equation de la continuité : } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho v = 0 \quad (\text{VI.3})$$

$$\text{Equation d'équilibre mécanique : } \rho \frac{\partial v}{\partial t} - \text{div} \sigma = 0 \quad (\text{VI.4})$$

Où t est le temps, ρ la masse volumique, v la vitesse et σ le tenseur de contraintes.

ρ est constante, les forces de gravité et d'inertie étant négligeables, les lois simplifiées se résument à :

$$\begin{cases} \text{div} \sigma = 0 \\ \text{div} v = 0 \end{cases} \quad (\text{VI.5})$$

Soit dans le cas d'un problème bidimensionnel (2D):

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (\text{VI.6})$$

$$\text{Ce qui s'écrit en notation tensorielle : } \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (\text{VI.7})$$

V.2.2.2 Equations différentielles des déplacements

En élasticité linéaire le tenseur de contraintes σ_{ij} est relié au tenseur des déformations

$\varepsilon(x, y, z)$ par la loi de Hooke :

$$\{\sigma\} = [K] \{\varepsilon\} \quad (\text{VI.8})$$

$[K]$: est la matrice d'élasticité du matériau.

$$[K] = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-2\nu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-2\nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1-2\nu \end{bmatrix} \quad (\text{VI.9})$$

E : Module de Young (N/m²) ; ν : Coefficient de Poisson (sans dimension) ; on utilise parfois le module de cisaillement : $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ (VI.10)

Quand au tenseur de déformation, en considérant un système 2 D, il a pour composantes :

$$\varepsilon_{xx} ; \varepsilon_{yy} ; \varepsilon_{xy}$$

Les déformations sont liées aux déplacements par les relations suivantes :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} ; \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} ; \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (\text{VI.11})$$

Où u_x, u_y sont les déplacements dans les directions x et y ; elles s'écrivent en notation tensorielle :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{VI.12})$$

D'après la loi de Hooke, les équations d'élasticité en déformations et contraintes planes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \\ \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2\mu} \sigma_{xy} \end{aligned} \quad (\text{VI.13})$$

$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ sont les contraintes dans les directions x , y et z ; σ_{xy} est la contrainte de cisaillement. En substituant $\varepsilon_{zz} = 0$ dans les équations (VI.13), on aura en **déformations planes** les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) \sigma_{xx} + \left[\frac{-\nu(1+\nu)}{E} \right] \sigma_{yy} \\ \varepsilon_{yy} &= \left[\frac{-\nu(1+\nu)}{E} \right] \sigma_{xx} + \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) \sigma_{yy} \\ \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2\mu} \sigma_{xy} \end{aligned} \quad (\text{VI.14})$$

De même, en substituant $\sigma_{zz} = 0$ dans les équations (VI.13), on aura en **contraintes planes** les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= \left(\frac{1}{E}\right)\sigma_{xx} + \left(\frac{-\nu}{E}\right)\sigma_{yy} \\
 \varepsilon_{yy} &= \left(\frac{-\nu}{E}\right)\sigma_{xx} + \left(\frac{1}{E}\right)\sigma_{yy} \\
 \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2\mu}\sigma_{xy}
 \end{aligned}
 \tag{VI.15}$$

A l'aide de changements de variables pertinents, il est possible de généraliser les équations de la loi de Hooke afin qu'elles couvrent à la fois les déformations planes et les contraintes planes (introduction de nouvelles propriétés effectives du matériau ε, μ, ν).

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= \left(\frac{1}{E^*}\right)\sigma_{xx} + \left(\frac{-\nu^*}{E^*}\right)\sigma_{yy} \\
 \varepsilon_{yy} &= \left(\frac{-\nu^*}{E^*}\right)\sigma_{xx} + \left(\frac{1}{E^*}\right)\sigma_{yy} \\
 \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2\mu^*}\sigma_{xy}
 \end{aligned}
 \tag{VI.16}$$

Où $E^* = E$; $\nu^* = \nu$; $\mu = \mu^*$ (déformations planes) (VI.17)

$E^* = \frac{E(1+2\nu)}{(1+\nu)^2}$; $\nu^* = \frac{\nu}{1+\nu}$; $\mu^* = \mu$ (contraintes planes)

En éliminant l'astérisque les équations (VI.16) peuvent être réarrangées comme suit :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{xx} \\
 \sigma_{yy} &= \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{yy} \\
 \sigma_{zz} &= \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + 2\mu\varepsilon_{zz} \\
 \sigma_{xy} &= 2\mu\varepsilon_{xy}
 \end{aligned}
 \tag{VI.18}$$

Soit en notation tensorielle, la relation contrainte-déformation sera :

$$\sigma_{ij} = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \delta_{ij} \varepsilon_{mm} + 2\mu\varepsilon_{ij}
 \tag{VI.19}$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Par substitution des expressions des déformations-déplacements (VI.11) dans celles des équations contraintes-déformations (VI.18), nous obtenons les équations reliant les contraintes aux déplacements suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + 2\mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) \\ \sigma_{yy} &= \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + 2\mu \left(\frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \\ \sigma_{xy} &= \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)\end{aligned}\tag{VI.20}$$

Ces équations (20) s'écrivent sous la forme tensorielle :

$$\sigma_{ij} = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} \left(\frac{\partial u_m}{\partial x_m} \right) \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)\tag{VI.21}$$

Finalement, les équations différentielles régissant les déplacements sont obtenues par substitution des équations (VI.20) dans les équations d'équilibre (6), comme suit :

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{1}{1-2\nu} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} \right) = 0\tag{VI.22}$$

$$\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{1}{1-2\nu} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} \right) = 0$$

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{1}{1-2\nu} \left(\frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} \right) = 0\tag{VI.23}$$

Ces équations sont connues sous le nom d'équations de Navier, elles sont difficiles à résoudre analytiquement.

VI.3 APPROCHES DE MODELISATION

Il existe trois approches de modélisation du phénomène de fluage : la première approche dite **empirique** consiste à développer un modèle permettant de reproduire au mieux l'évolution d'une variable mesurable, en ajustant une fonction mathématique (courbe) sur des résultats expérimentaux. Ce modèle s'intègre bien aux codes de calcul, cependant l'interprétation par des mécanismes physiques du comportement demeure limitée.

Cette approche devient **semi empirique** lorsqu'elle résulte de certaines hypothèses générales sur les mécanismes.

La troisième et dernière approche dite **physique**, consiste à proposer une loi de comportement légitimée par des considérations physiques ou théories physiques. Toutes les variables utiles à la description du comportement sont reliées entre elles. Ce modèle offre la possibilité de prédire le comportement du matériau lorsque les conditions expérimentales

changent, voire lorsque l'état microstructural du matériau change. C'est cette dernière approche qui sera utilisée dans notre étude.

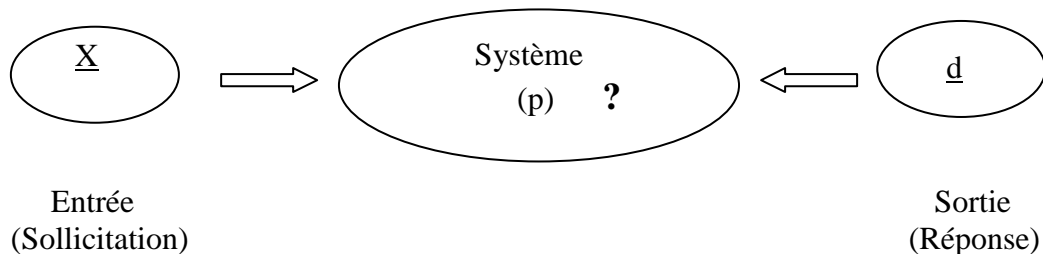
VI.3.1 Choix d'une forme de loi de comportement

Les essais de flexion induisent un champ de contraintes non uniforme dans l'éprouvette. En élasticité, à partir des grandeurs macroscopiques mesurées (charge-flèche), il est possible de déterminer analytiquement les contraintes de déformation en tout point. Ce qui n'est pas le cas lors de l'introduction de paramètres non linéaires (plasticité, fluage), pour lesquels il n'existe pas de solution analytique. D'où la nécessité de recourir à la simulation numérique afin d'identifier la loi de comportement du matériau.

Dans un premier temps, on opte pour une forme de loi de comportement, puis on opère à l'identification des coefficients numériques par méthode inverse.

VI.3.1.1 Notion de problèmes inverses

Dans un cadre général, la résolution d'un problème thermomécanique, peut être vue sous l'angle du calcul de la réponse \underline{d} (déplacement, contrainte, température,...) à des sollicitations \underline{X} (forces, conditions aux limites, conditions initiales,...) [BON 04]



VI.3.1.2 Résolution d'un problème inverse

La résolution d'un problème de mécanique ou de thermique nécessite la connaissance de données d'origine externe (conditions aux limites, conditions initiales...) et interne (caractéristiques des matériaux utilisés).

Généralement, à l'aide des méthodes numériques : différences finies ou éléments finis ; et à partir de ces données, l'état du système peut être **directement** déterminé en tout point. Cependant, la recherche de certaines informations quantitatives sur des **caractéristiques internes**, dans le cas où elles ne sont pas, ou pas complètement, connues (module d'élasticité, présence de défauts, de cavités...) constitue le cas typique de problème inverse rencontré en pratique.

La démarche utilisée est schématisée ci-dessous (Fig. VI.3) [CHR 03].

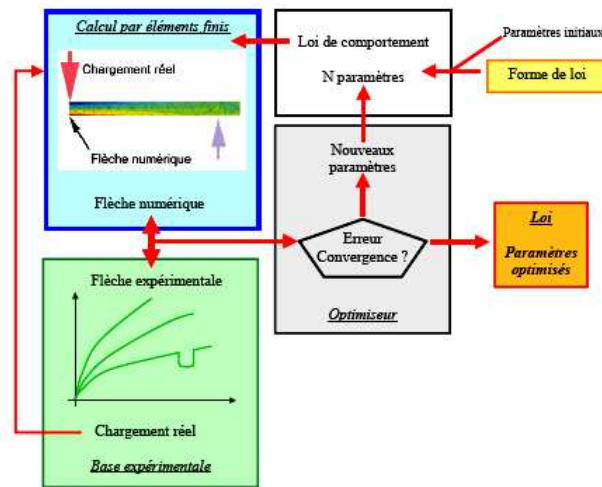


Figure VI.3 : Organigramme de la méthode d'identification d'une loi de comportement par méthode inverse

VI.4 LOI DE NORTON

La loi phénoménologique de comportement mécanique associée au fluage (la plus utilisée en modélisation numérique) est la loi puissance ou loi de Norton [LEM 88].

$$\dot{\epsilon}_v = A(T)\sigma^n \quad (\text{VI.24})$$

Où $A(T)$ est obtenu à partir d'un essai uniaxial réalisé à une contrainte de fluage σ_c à la vitesse $1/\tau$

$$A(T) = \frac{1}{\tau(\sigma_c(T))^n} \quad (\text{VI.25})$$

La loi de Norton pour le fluage primaire, s'écrit en fonction du temps :

$$\dot{\epsilon}_p = A(T)\sigma^n m t^{m-1} \quad 0 < m < 1 \quad (\text{VI.26})$$

Son expression pour le fluage secondaire est :

$$\dot{\epsilon}_s = A_s(T)\sigma^{n_s} \quad (\text{VI.27})$$

La déformation totale est la somme des déformations primaire et secondaire :

$$\epsilon_v = \epsilon_p + \epsilon_s \quad (\text{VI.28})$$

De même, on aura les vitesses de déformation durant le fluage primaire et secondaire :

$$\dot{\epsilon}_v = \dot{\epsilon}_p + \dot{\epsilon}_s \quad (\text{VI.29})$$

D'où la nouvelle expression de la loi de Norton en tenant compte de (26) et (27):

$$\dot{\epsilon}_v = A_p(T)\sigma^{np}mt^{m-1} + A_s(T)\sigma^{ns} \quad (\text{VI.30})$$

On sait que pour un matériau donné, le coefficient de diffusion D varie avec la température selon la loi d'Arrhenius caractéristique des processus thermiquement activés :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{VI.31})$$

D_0 est une constante, ΔH est l'énergie d'activation proportionnelle à la température de fusion T_f . Le fluage étant un phénomène diffusif contrôlé par la température de fusion.

$$\dot{\epsilon}_v = C \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT} - \frac{T_f}{T}\right) \quad (\text{VI.32})$$

En introduisant l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhenius on peut écrire les termes de la loi de Norton sous la forme :

$$A_p(T) = A_p mt^{m-1} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{VI.33})$$

$$A_s(T) = A_s \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{VI.34})$$

L'équation (VI.30) combinant l'effet simultané des variables temps, contrainte et température deviendra:

$$\dot{\epsilon}_v = [A_p mt^{m-1} \sigma^{np} + A_s \sigma^{ns}] \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{VI.35})$$

Généralisation :

La généralisation multiaxiale de la loi de Norton fait intervenir les facteurs suivants : la contrainte équivalente de Von Mises, le potentiel plastique $g(\sigma_e)$, le déviateur de contrainte S , la constante de temps τ et la contrainte de fluage σ_c .

$$\dot{\epsilon}_v = \frac{3 g(\sigma_e)^{n-1} S}{2 \tau \sigma_c^{n-1}(T) \sigma_c} \quad (\text{VI.36})$$

VI.4.1 Définitions des termes de la loi de Norton

VI.4.1.1 Expression de la contrainte équivalente σ_e

La contrainte équivalente appliquée à un matériau est un scalaire qui représente l'ensemble du tenseur des contraintes. C'est un scalaire qui sera comparé à la limite

d'élasticité du matériau σ_0 , pour voir si le matériau a plastifié ou non. Il incorpore donc les effets d'anisotropie dans sa définition. La contrainte équivalente utilisée pour le matériau isotrope est celle de Von Mises. Elle est proportionnelle **au second invariant** du tenseur déviateur de contraintes S .

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}} \quad (VI.37)$$

VI.4.1.2 Tenseur déviateur de contraintes S

C'est par définition une matrice de trace nulle. C'est une notion introduite afin de comparer les contraintes obtenues sur la structure (après essais ou par le calcul) aux caractéristiques du matériau qui la constituent. En effet le critère de Von Mises n'exige pas le calcul préalable des contraintes principales. Ce critère est appelé critère de grand travail de distorsion, il suppose que la rupture est due à l'énergie de déformation provoquée par les seules déformations angulaires.

L'expression générale du tenseur S est :

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (VI.38)$$

Les invariants du tenseur des contraintes sont des quantités scalaires qui restent invariantes par changement de base.

$I_1 = Tr(\sigma)$, est un facteur de déformation affine.

$I_2 = Tr(\sigma \cdot \sigma)$, est un facteur d'anisotropie.

$I_3 = \det(\sigma)$, est un facteur de changement de volume.

De l'équation (VI.38) on obtient en traction simple (une seule composante de contrainte en présence σ_x), le déviateur des contraintes sous la forme d'une matrice :

$$S = \begin{bmatrix} \sigma_x - \frac{1}{3} Tr(\sigma) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} Tr(\sigma) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} Tr(\sigma) \end{bmatrix} \quad (VI.39)$$

$$Tr(\sigma) = \sigma_x$$

Car $\sigma_y = \sigma_z = 0$ (état uni-axial)

$$S = \begin{bmatrix} \frac{2}{3}\sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\sigma_x & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}\sigma_x \end{bmatrix} \quad (\text{VI.40})$$

$$Tr(S.S) = Tr(S^2) = \frac{2}{3}\sigma_x^2 = \frac{2}{3}\sigma_e^2, \text{ d'où : } \sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2}Tr(S^2)} \quad (\text{VI.41})$$

La contrainte équivalente σ_e peut s'écrire en fonction des deux premiers invariants du tenseur de contraintes, ou directement en fonction des ses composantes principales σ_I, σ_{II} et σ_{III} (valeurs propres du tenseur de contraintes) :

$$\sigma_e^2 = \frac{3}{2}\sigma_{ij}\sigma_{ij} - \frac{1}{2}\sigma_{kk}^2 \quad (\text{VI.42})$$

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{2}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2] + 3(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2) \quad (\text{VI.43})$$

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{2}[(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2] \quad (\text{VI.44})$$

VI.4.1.3 Contrainte de Tresca

La contrainte équivalente de Tresca est définie dans l'espace des contraintes principales sous la forme :

$$\sigma_T = \text{Sup}[|\sigma_I - \sigma_{II}|, |\sigma_{II} - \sigma_{III}|, |\sigma_{III} - \sigma_I|] \quad (\text{VI.45})$$

(Le critère de Tresca calcule la valeur de la composante de cisaillement maximale τ_{\max}).

VI.4.1.4 Potentiel plastique $g(\sigma_e)$

Le potentiel plastique décrit les variations de volume durant la déformation plastique.

$$\text{Considérons l'équation (VI.36) : } \dot{\epsilon}_v = \frac{3g(\sigma_e)^{n-1}S}{2\tau\sigma_c^{n-1}(T)\sigma_c}$$

Pour une contrainte de fluage constante on a $\sigma_c = \sigma_c(T)$, dans ce cas

$$\dot{\epsilon}_v = \frac{3g(\sigma_e)^{n-1}}{2\tau\sigma_c^n} S \quad (\text{VI.46})$$

En regroupant les termes fluage primaire + fluage secondaire on obtient la généralisation sous la forme suivante:

$$\dot{\varepsilon}_v = \left[\frac{3}{2\tau} \frac{g(\sigma_e)^{np-1}}{\sigma_c^{np}} + \frac{3}{2\tau} \frac{g(\sigma_e)^{ns-1}}{\sigma_c^{ns}} \right] \cdot S \quad (\text{VI.47})$$

En introduisant la variable temps on peut écrire cette équation sous la forme:

$$\dot{\varepsilon}_v = \left[\frac{3}{2\tau} \frac{\sigma_e^{np-1} m t^{m-1}}{\sigma_c^{np}(T)} + \frac{3}{2\tau} \frac{\sigma_e^{ns-1}}{\sigma_c^{ns}(T)} \right] \cdot S \quad (\text{VI.48})$$

Ce qui s'écrit autrement à l'aide des coefficients α_p et α_s où eps est epsilon (infinitement petit)

$$\dot{\varepsilon}_v = [\alpha_p \sigma_e^{np-1} (t + eps)^{m-1} + \alpha_s \sigma_e^{ns-1}] \cdot S \quad (\text{VI.49})$$

$$\alpha_p = \frac{3 \cdot m}{2\tau (\sigma_{cp} + eps)^{np}} \quad (\text{VI.50})$$

$$\alpha_s = \frac{3}{2\tau (\sigma_{cs} + eps)^{ns}} \quad (\text{VI.51})$$

$$\sigma_{cp}(T) = A_p(T) \cdot \tau^{-1/np} \quad (\text{VI.52})$$

$$\sigma_{cs}(T) = A_s(T) \cdot \tau^{-1/ns} \quad (\text{VI.53})$$

VI.4.1.5 Détermination des composantes du déviateur de contraintes S lors d'une déformation plane :

$$S = \begin{bmatrix} \sigma_x - \frac{1}{3} Tr(\sigma) & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_y - \frac{1}{3} Tr(\sigma) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z - \frac{1}{3} Tr(\sigma) \end{bmatrix}$$

$$Tr(\sigma) = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$$

$$S_x = (2\sigma_x - \sigma_y - \sigma_z)/3 \quad (\text{VI.54})$$

$$S_y = (2\sigma_y - \sigma_x - \sigma_z)/3 \quad (\text{VI.55})$$

$$S_z = (2\sigma_z - \sigma_x - \sigma_y)/3 \quad (\text{VI.56})$$

$$S_{xy} = S_{yx} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} \quad (\text{VI.57})$$

$$\sigma_e^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 - S_x S_y - S_y S_z - S_z S_x + 3S_{xy}^2 \quad (\text{VI.58})$$

En séparant les vitesses de déformation pour chaque domaine de fluage on écrira en déformations planes l'équation (VI.49) sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}_v = [vitesse_p + vitesse_s] S \quad (\text{VI.59})$$

Les composantes du tenseur des vitesses de déformation seront :

$$\dot{\varepsilon}_{px} = [\text{vitesse}_p + \text{vitesse}_s] S_x \quad (\text{VI.60})$$

$$\dot{\varepsilon}_{py} = [\text{vitesse}_p + \text{vitesse}_s] S_y \quad (\text{VI.61})$$

$$\dot{\varepsilon}_{pz} = [\text{vitesse}_p + \text{vitesse}_s] S_z \quad (\text{VI.62})$$

$$\dot{\varepsilon}_{pxy} = [\text{vitesse}_p + \text{vitesse}_s] S_{xy} \quad (\text{VI.63})$$

La substitution des équations (VI.54), (VI.55), (VI.56), (VI.57) dans les équations reliant les contraintes aux déplacements (VI.20) et à l'aide de l'équation (VI.10) sachant $\nu = \frac{1}{3}$; on obtient les composantes du déviateur de contraintes en fonction du module de Young et des déplacements :

$$S_x = \frac{3}{4} E \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad (\text{VI.64})$$

$$S_y = \frac{3}{4} E \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (\text{VI.65})$$

$$S_z = -\frac{3}{4} E \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \quad (\text{VI.66})$$

$$S_{xy} = \frac{3}{8} E \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (\text{VI.67})$$

Les équations VI.64, VI.65, VI.66 et VI.67 injectées dans les équations précédentes VI.60, VI.61, VI.62 et VI.63 permettent de définir les composantes du tenseur de vitesses de déformation ; donc de réaliser le **couplage de la résolution mécanique** (équation d'équilibre $\text{div} \sigma = 0$) à la procédure d'intégration de la loi de comportement

$$\dot{\varepsilon}_v = [\text{vitesse}_s] S \quad (\text{VI.68})$$

Le terme du fluage primaire est supposé négligeable. Le matériau étant viscoplastique, il présente des déformations permanentes après cessation des sollicitations : il subit un écoulement de fluage, fonction du temps, sous sollicitation.

L'implémentation de la deuxième étape de résolution est réalisée en paramétrant **l'équation différentielle du modèle viscoplastique** suivante (VI.69), générée par le logiciel de calcul «*Comsol*».

$$e_a \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial t^2} + d_a \cdot \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = F \quad (\text{VI.69})$$

e_a et d_a : deux coefficients (de forme matricielle) ; ε_p : déformation plastique ; Γ : « vecteur du flux ».

Dans le cas de notre étude, l'équation du modèle viscoplastique prend la forme :

$$e_a = 0 ; d_a = 1 ; \nabla \cdot \Gamma = 0 \text{ et } F = \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma_e}{\lambda} \right)^n \frac{S}{\sigma_e} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) = \text{vitesse} _ s \cdot S \quad (\text{VI.70})$$

En posant $\frac{\Delta H}{k} = Q$, l'équation (VI.70) régissant le modèle devient :

$$F = \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma_e}{\lambda} \right)^n \frac{S}{\sigma_e} \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \quad (\text{VI.71})$$

Où le facteur de S dans (VI.70) a pour expression :

$$\text{vitesse} _ s = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\lambda^n} \cdot (\sigma_e^2)^{(n-1)/2} \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \quad (\text{VI.72})$$

VI.5 MODELISATION NUMERIQUE

VI.5.1 Outil de modélisation

Le logiciel utilisé et développé dans cette étude est « *Comsol* » Version 3.2. Ce code développé depuis la fin des années 98, est spécialisé dans la simulation des couplages multi physiques. La méthode des éléments finis est utilisée pour la résolution du programme mécanique en viscoplasticité.

La résolution du problème mécanique réalisé par *Comsol* est implémentée dans un programme Matlab dont les étapes sont rappelées ci-dessous :

1°) Elaboration d'une première routine ***initpara.m*** englobant la lecture des données relatives à l'échantillon testé telles que la température d'essai, la largeur de l'échantillon et le module d'élasticité ; de même qu'un choix arbitraire des paramètres initiaux pour la loi viscoplastique (λ, n, Q).

2°) Elaboration d'une deuxième routine ***lecture.m*** permettant la lecture du fichier expérimental, englobant les résultats des essais effectués notamment l'évolution de la force en fonction du temps et le déplacement expérimental du mors mobile.

3°) La troisième routine est un programme issu du logiciel « Comsol » *prgcomsol*, permettant la résolution du programme mécanique en viscoplasticité à l'aide de la méthode des éléments finis. Il calcule les déplacements « numériques » qu'on comparera aux déplacements « expérimentaux ». Cette routine estimera l'erreur entre les deux types de déplacement.

4°) Elaboration d'une quatrième routine *myfun.m* permettant le tracé de la force expérimentale en fonction des déplacements numérique et expérimental.

VI.5.2 Construction du modèle :

Les étapes de construction du modèle comprennent notamment :

- la définition de la géométrie, des équations, des propriétés physiques, des conditions aux limites et des conditions initiales ;
- le maillage ;
- la résolution ;
- le post-traitement et l'analyse des résultats.

5.2.1 Conditions aux limites :

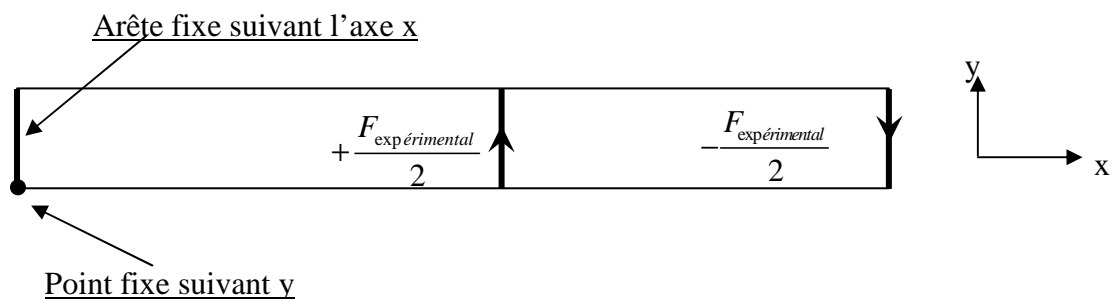


Figure VI.4 : Modélisation de l'échantillon soumis à la flexion 4 points

Le modèle numérique bidimensionnel (2D) permet de simuler le comportement de l'Inconel 600 en flexion 4 points en supposant l'hypothèse des déformations planes vérifiée. Les conditions aux limites associées sont représentées sur le schéma ci-dessus (Fig. VI.4).

- Pour raison de symétrie, l'arête fixée suivant l'axe « x » correspond à la zone centrale de l'éprouvette, cette zone représente la zone la plus sollicitée en flexion, son déplacement reste libre suivant l'axe y.

- Le point fixé selon l'axe « y » va nous permettre de reproduire l'essai mécanique et de calculer les déformations correspondantes.

L'essai de flexion est reproduit par l'application, en sens opposé, des forces expérimentales par unité de longueur en fonction du temps, afin d'avoir une distribution homogène de cette force sur toute l'arête sollicitée. Il s'agit des valeurs de la force expérimentale enregistrées au cours de l'essai de flexion 4 points et du temps correspondant.

5.2.2 Implémentation du programme:

L'implémentation du programme de résolution s'effectue sur « *Comsol* », en utilisant le module mécanique des structures en déformations planes permettant de rechercher l'équilibre mécanique sous l'application d'une sollicitation tout en modifiant la relation reliant les contraintes aux déformations élastiques (ajout de la contribution de la déformation plastique). En effet $\varepsilon^{élastique} = \varepsilon^{totale} - \varepsilon^{plastique}$, on néglige les déformations thermiques (essais isothermes) ainsi que les déformations de croissance utilisées en cas de croissance des couches d'oxydes.

L'incorporation du code généré par « *Comsol* » dans un programme « *Matlab* » permet d'effectuer une identification des paramètres intervenant dans la loi de comportement par approche inverse. La démarche générale basée sur la méthode des moindres carrées est décrite dans le paragraphe suivant [VI.5.3].

VI.5.3 Définition du problème d'identification

Nous avons défini la loi de comportement, on sait que la vitesse de déformation obéit à une loi de type $\varepsilon_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\lambda^n} \cdot (\sigma_e^2)^{(n-1)/2} \exp(-\frac{Q}{T}) \cdot S$ dont nous ignorons les coefficients λ, n, Q . Par contre nous avons accès à une *mesure* du déplacement d . C'est à partir de cette information que nous allons déterminer les paramètres qui permettent la reproductibilité de cette mesure ; il s'agit donc de calculer les coefficients inconnus qui donnent la meilleure représentation possible des expériences. D'un point de vue déterministe, le problème inverse consiste à minimiser une distance entre les données issues d'un modèle numérique et les mesures expérimentales.

Soit $D_i^{exp} = (D_1^{exp}, D_2^{exp}, \dots, D_n^{exp})$ le vecteur constituant N valeurs expérimentales du déplacement résultant lors des essais de flexion 4 points.

Le problème d'identification des paramètres est généralement exprimé sous la forme d'un problème d'**optimisation** au sens des moindres carrés. Il s'agit de trouver un jeu de

paramètres (λ, n, Q) qui minimise l'erreur entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par simulation tel que :

$$C(f) = \sum_{i=1}^n \frac{(D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{cal}})^2}{(D_i^{\text{exp}})^2} = \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot (D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{cal}})^2$$

$\lambda(\text{MPa})^{1/n}$ est équivalent au coefficient de résistance plastique, n est l'exposant du fluage et Q coefficient relatif à l'énergie d'activation exprimé en °K.

La fonction C représente la fonction coût normalisée ou *fonctionnelle d'erreur* correspondant à l'erreur relative au sens des moindres carrés entre la réponse expérimentale et la réponse numérique. $C(f)$ est ≥ 0 . Lorsque cette fonction coût atteint une valeur minimale ou s'annule, les données expérimentales et celles calculées se superposent.

Dans le cas contraire, il faudrait calculer l'incrément numérique du paramètre f en déterminant la matrice de sensibilité (S)

$$S_{ik} = \frac{dD_i^{\text{cal}}}{df_k}$$

Puis construire le système linéaire :

$A \cdot \Delta f = -B$ tel que Δf soit l'incrément numérique à calculer ;

$$A = \frac{\partial^2 Q(f)}{\partial f^2} ; A_{ik} = 2 \cdot \sum_{j=1}^n \beta_j \frac{\partial D_j^{\text{cal}}}{\partial f_i} \cdot \frac{\partial D_j^{\text{cal}}}{\partial f_k} \text{ et } B = \frac{\partial Q(f)}{\partial f} ; B_{jk} = 2 \cdot \sum_{j=1}^n \beta_j \cdot (D_j^{\text{cal}} - D_j^{\text{exp}}) \frac{\partial D_j^{\text{cal}}}{\partial f_k}$$

L'algorithme représenté (Fig. V.5) est utilisé pour l'identification des paramètres de la loi viscoplastique.

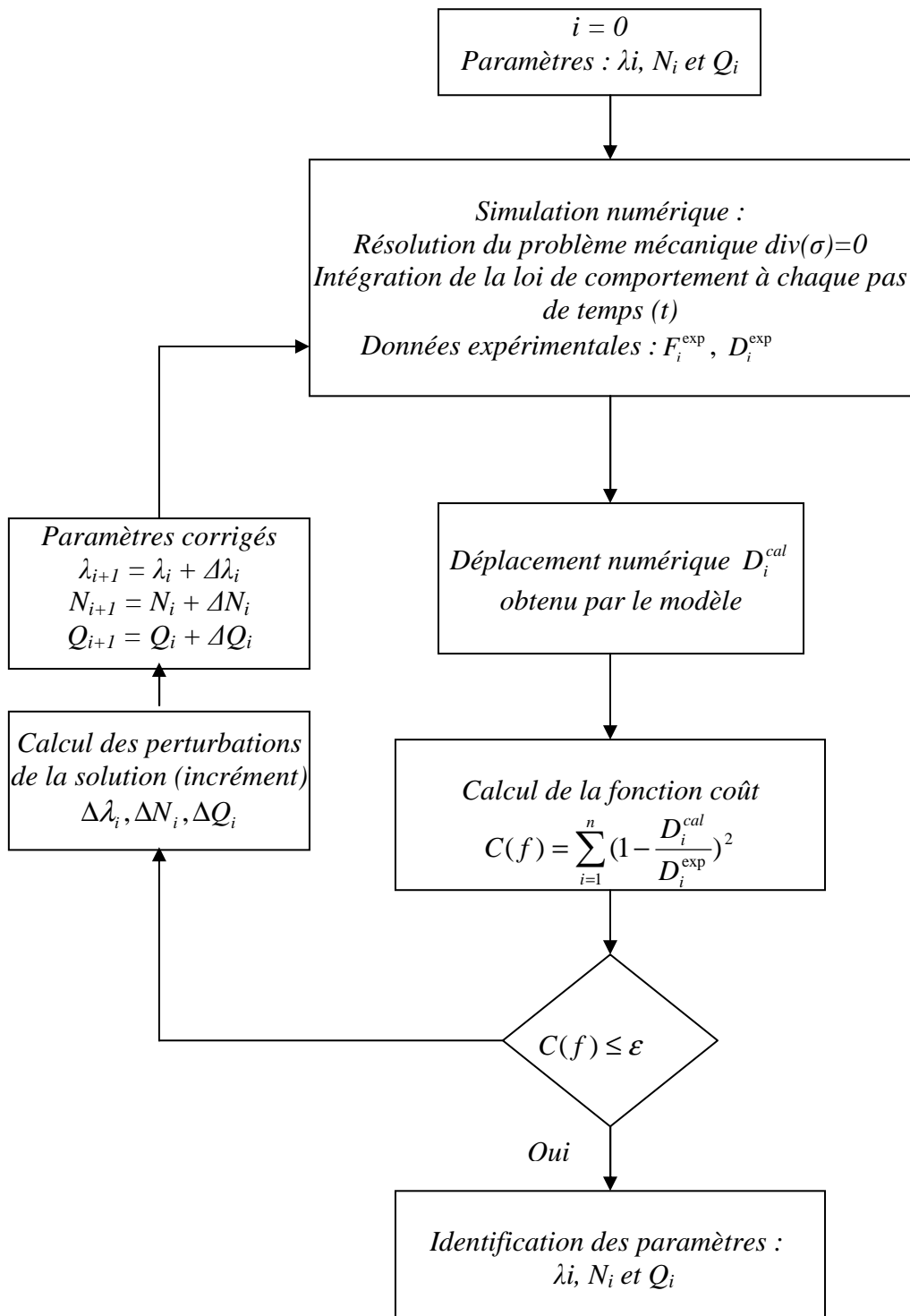


Figure VI.5 : Algorithme du programme d'identification de la loi de comportement de l'Inconel 600

VI.6 IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE LA LOI DE COMPORTEMENT

Cette identification se fera, après récapitulatif de l’ensemble des tests de flexion 4 points, effectués sous vide secondaire à différentes températures (350°C-450°C-550°C) et à différentes vitesses de sollicitation comme indiqué sur le tableau VI.1. Les constantes utilisées pour la résolution sont : la température, la largeur et l’épaisseur de l’éprouvette, le module d’élasticité du matériau ainsi que le coefficient de Poisson $\nu = 0.3$.

	Vitesse de sollicitation (mm/s)
V ₁	2.10 ⁻³
V ₂	8.10 ⁻⁴
V ₃	3.10 ⁻⁴

Tableau VI.1 : Vitesses choisies pour la réalisation des essais de flexion 4 points

Les valeurs des modules d’élasticité E et de cisaillement μ sont représentées sur le tableau VI.2 [GOO 04].

T (°C)	E (GPa)	μ (GPa)
350	196	75.20
450	190	73.05
550	184	70.55

Tableau VI.2 : Valeurs des modules d’élasticité E et de cisaillement G de l’Inconel 600 en fonction de la température

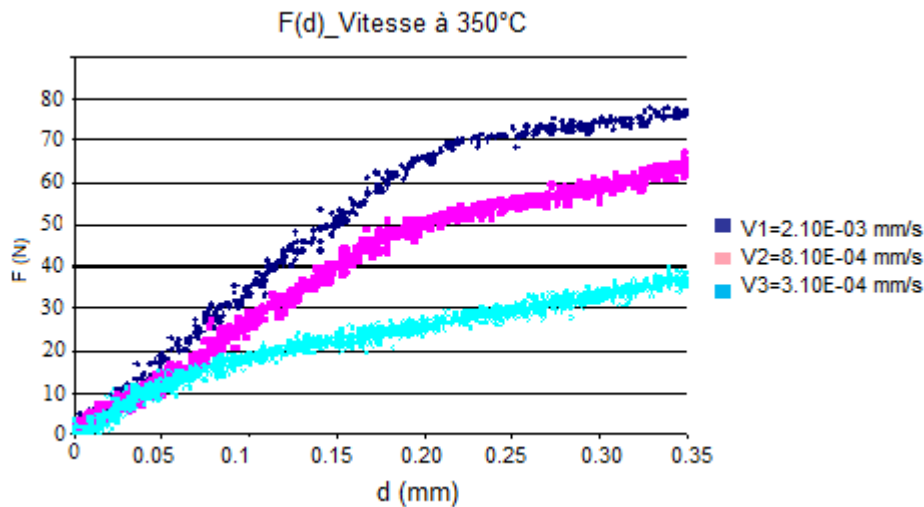


Figure VI.6 : Courbes d'évolution de la force (N) en fonction du déplacement (mm) obtenues à l'issu des essais de flexion 4 points sous vide à différentes vitesses de sollicitation à 350°C

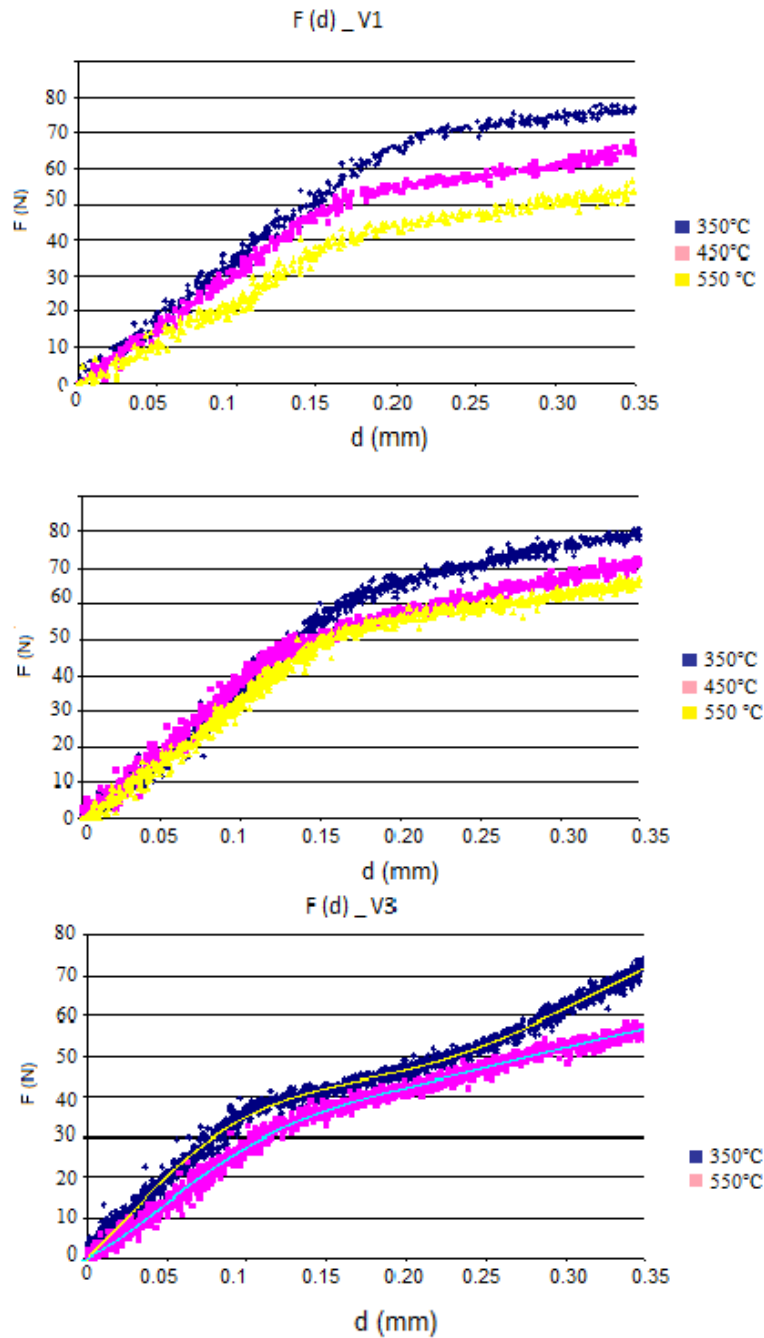


Figure VI.7 : Courbes d'évolution de la force (N) en fonction du déplacement (mm) obtenues à l'issu des essais de flexion 4 points sous vide à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique

L'allure générale des courbes Force – Déplacement est semblable dans le domaine de température fixé. Les valeurs de la force enregistrée au cours des essais sont liées à la température et à la vitesse de sollicitation. D'une part, la force diminue lorsque la température

du test augmente ; d’autre part, celle-ci croit lorsque la vitesse de sollicitation augmente et ce pour des échantillons de dimension constante.

VI.6.1 Traitement et simulation des données expérimentales

Comme énoncé pour les conditions aux limites, seule la moitié de l’échantillon est discrétisée (Fig. VI.8).

Les coefficients recherchés λ , n , Q sont déterminés par approche inverse en utilisant la méthode des moindres carrés décrite par l’algorithme représenté par la figure VI.5.

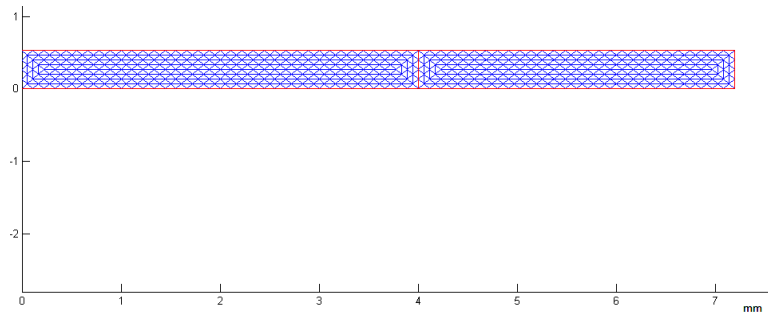


Figure VI.8 : Présentation du maillage comportant n éléments triangulaires et des efforts extérieurs appliqués en flexion 4 points

Les résultats obtenus à l’issue de la simulation numérique sont représentés par le tracé des courbes Force – Déplacement, superposées aux résultats expérimentaux (Fig.VI.9). Les 3 vitesses utilisées sont mentionnées sur la légende, l’indice « e » correspond à la courbe expérimentale $F(d)$, alors que l’indice « s » correspond à la courbe résultant du déplacement numérique obtenu par simulation.

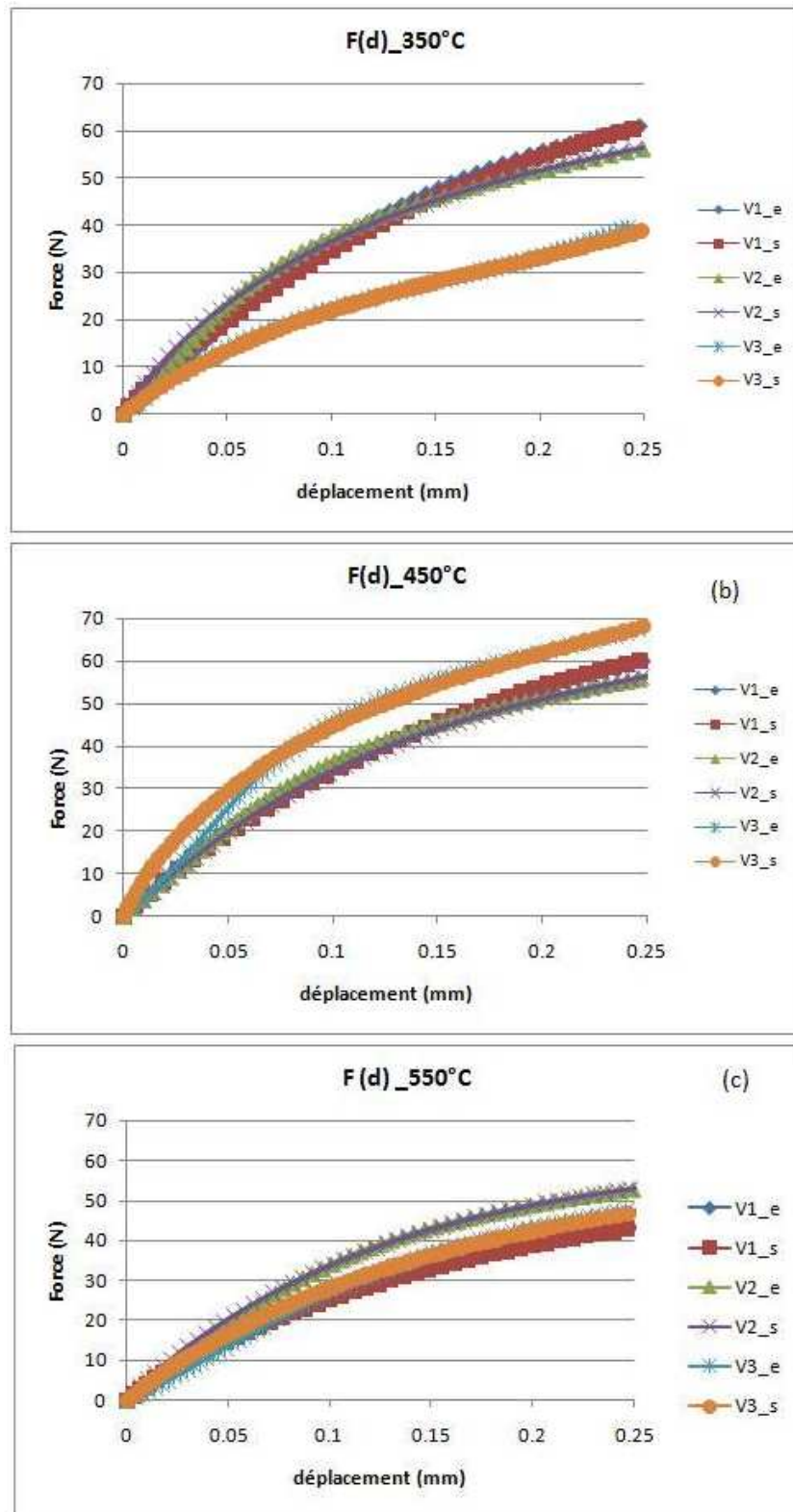


Figure VI.9 : Superposition des résultats expérimentaux « _e » obtenus en flexion 4 points sous vide et des résultats issus de la simulation numérique « _s », pour l'Inconel 600, à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique.

Le tableau VI.3 ci-dessous représente la récapitulation des paramètres identifiés :

T (°C)	V (mm/s)	λ (MPa) ^{1/n}	N	Q	Erreur
350	2.10 ⁻³	118.61	0.568	6901.97	7.79 10 ⁻³
	8.10 ⁻⁴	194.99	1.299	7150.20	1.18 10 ⁻³
	3.10 ⁻⁴	941.47	0.300	7591.45	5.42 10 ⁻⁴
450	2.10 ⁻³	638.86	0.718	7540.75	1.59 10 ⁻⁴
	8.10 ⁻⁴	493.21	2.008	7693.17	6.07 10 ⁻³
	3.10 ⁻⁴	693.31	1.667	7993.31	7.01 10 ⁻³
550	2.10 ⁻³	794.36	0.687	8759.72	6.04 10 ⁻⁴
	8.10 ⁻⁴	664.36	1.208	8388.16	7.59 10 ⁻⁴
	3.10 ⁻⁴	500.0	1.088	9492.03	7.06 10 ⁻³

Tableau VI.3 : Récapitulatif des paramètres d'identification issus de la simulation numérique, obtenus lors des essais de flexion 4 points réalisés sous vide à différentes températures et vitesses de sollicitation mécanique

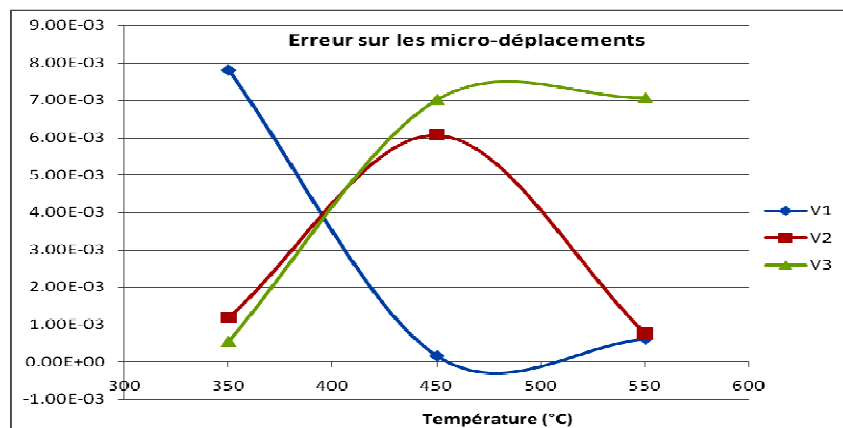


Figure VI.10 : Estimation de l'erreur obtenue sur les micro-déplacements lors de la simulation numérique

L'erreur obtenue sur les micro-déplacements se situe dans l'intervalle suivant :

$$1.59E-04 < \text{Erreur} < 7.79E-03$$

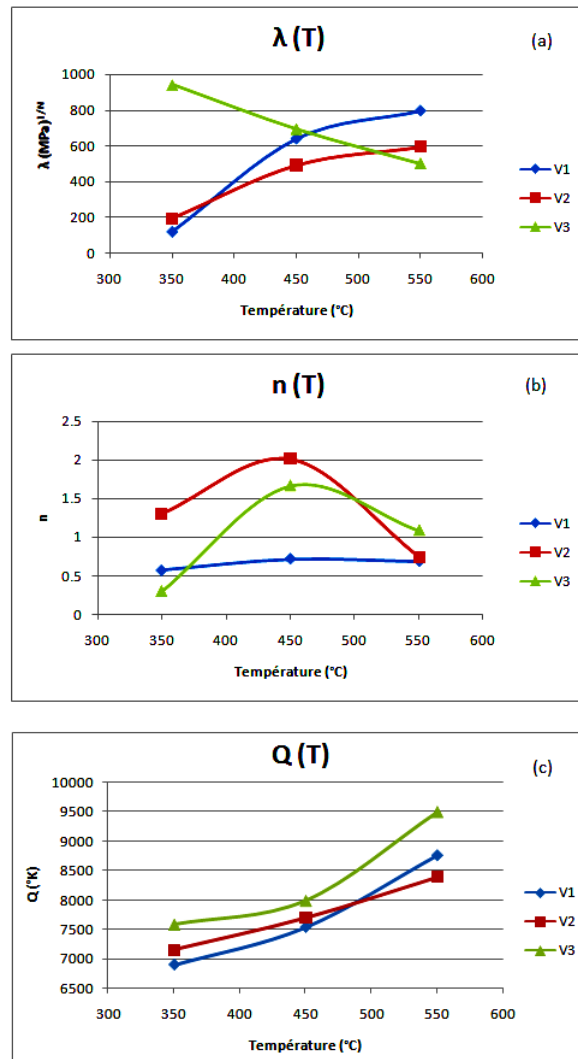


Figure VI. 11 : Evolution, suite identification, des paramètres (a) : λ , (b) : n , (c) : Q

Nous constatons que les coefficients λ et n varient de façon non monotone. λ augmente en fonction de la vitesse et de la température dans 2 cas sur 3 ; n croît lorsque la vitesse de sollicitation diminue et la température augmente de 350°C à 450°C ; puis n diminue entre 450°C et 550°C, alors que le coefficient Q croît sensiblement lorsque la température augmente et de même lorsque la vitesse augmente.

L'identification des paramètres permet la détermination des caractéristiques mécaniques des éprouvettes sollicitées en flexion 4 points sous atmosphère contrôlée. Ainsi, nous pouvons tracer à l'aide du logiciel « Comsol », les cartographies des contraintes équivalentes de Von Mises (Fig. IV.13, Fig. VI.14), celles des contraintes normales (Fig. VI.15). Comme l'on peut obtenir l'évolution des déformations plastiques (Fig. VI.16, Fig.

VI.17), des déformations totales (Fig. VI.18), les courbes contraintes-déformations (Fig. VI.19) et celles des vitesses de déformation totale (Fig. VI.20).

Les grandeurs mécaniques sont évaluées au point 2 du domaine délimité par l'éprouvette (point central où la sollicitation est la plus élevée Fig. VI.12).

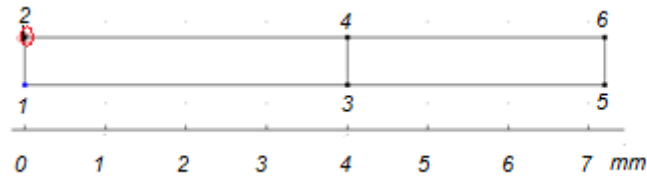


Figure VI.12 : Représentation des différents points des domaines délimités par la moitié de l'éprouvette.

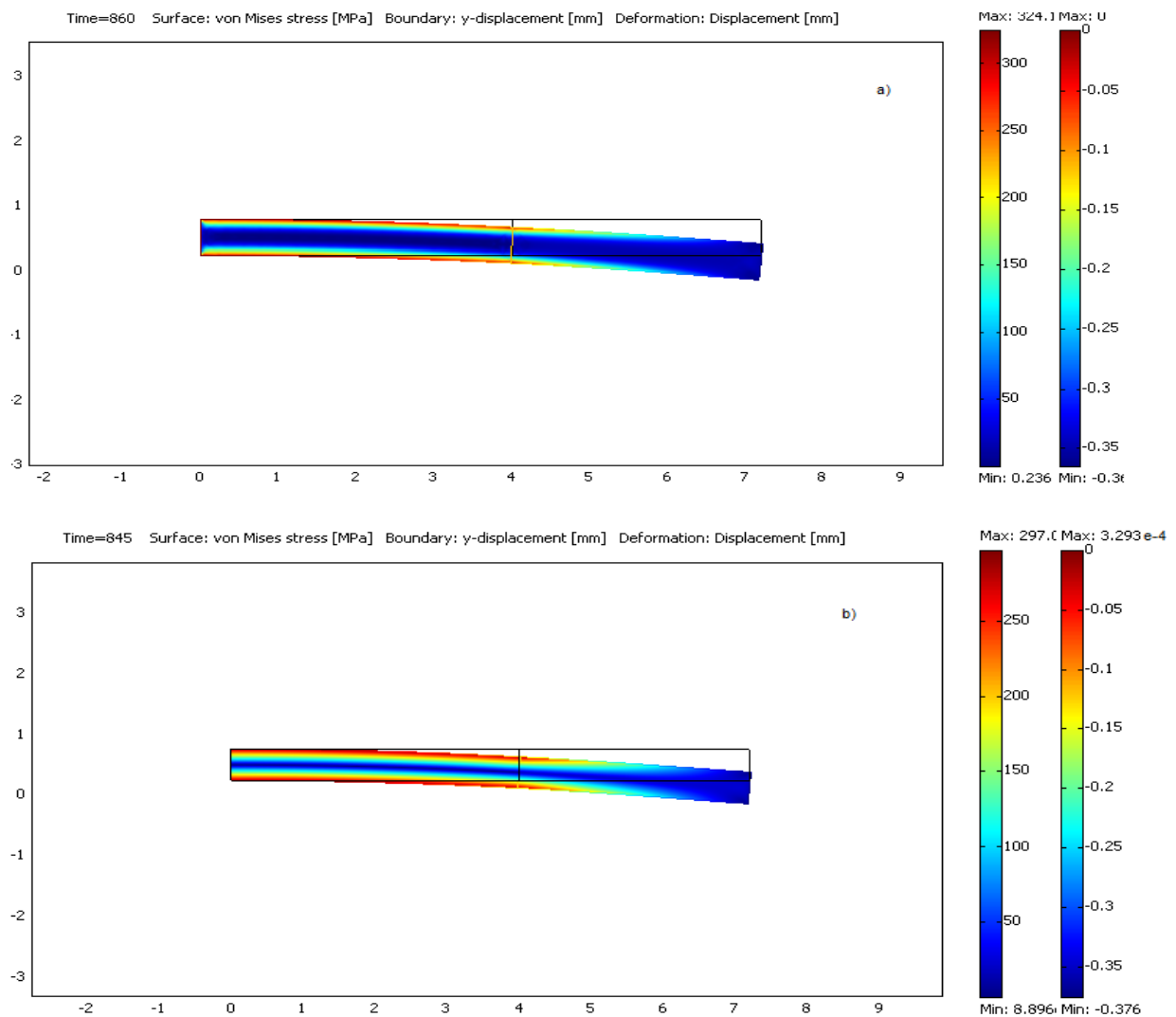


Figure VI.13 : Cartographies des contraintes de Von Mises obtenues pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_3=3.10^{-4}$ mm/s, à 350°C (a) et à 550°C (b).

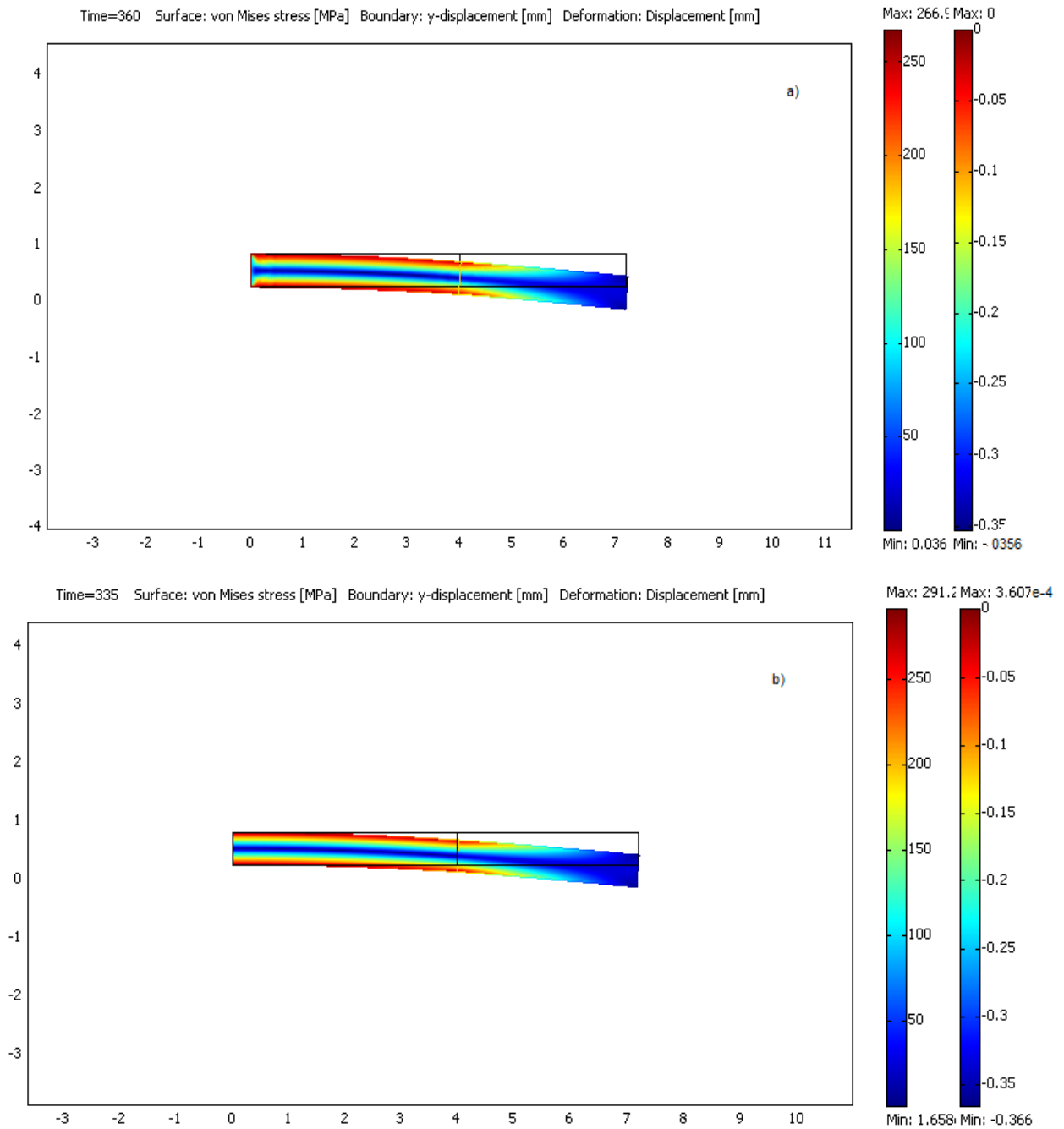


Figure VI.14 : Cartographies des contraintes de Von Mises obtenues pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_2=8.10^{-4}$ mm/s, à 350°C (a) et à 550°C (b).

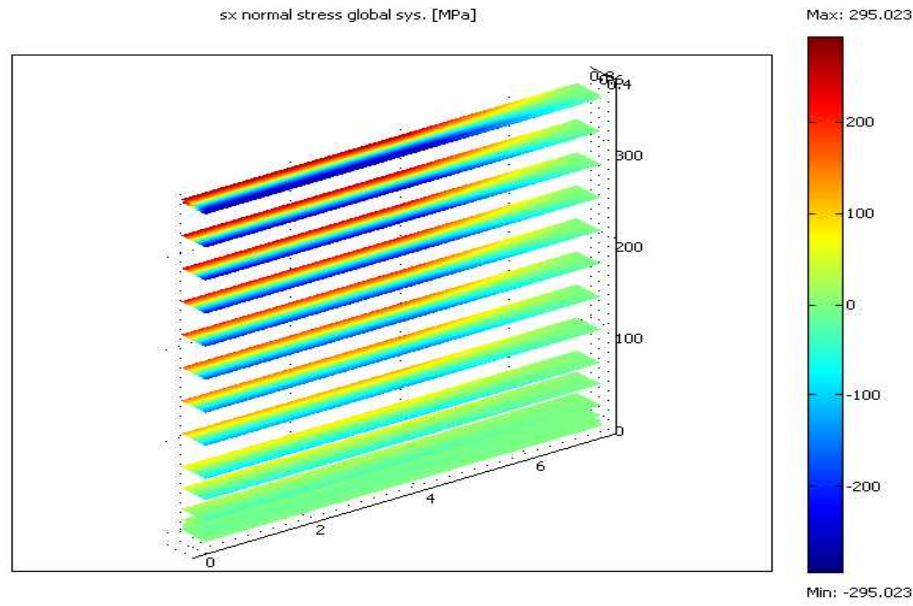


Figure VI.15 : Cartographie des contraintes normales suivant l'axe x , obtenue pour un déplacement du mors de 0.24 mm à la température 350°C et à une vitesse de sollicitation $V_2 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$

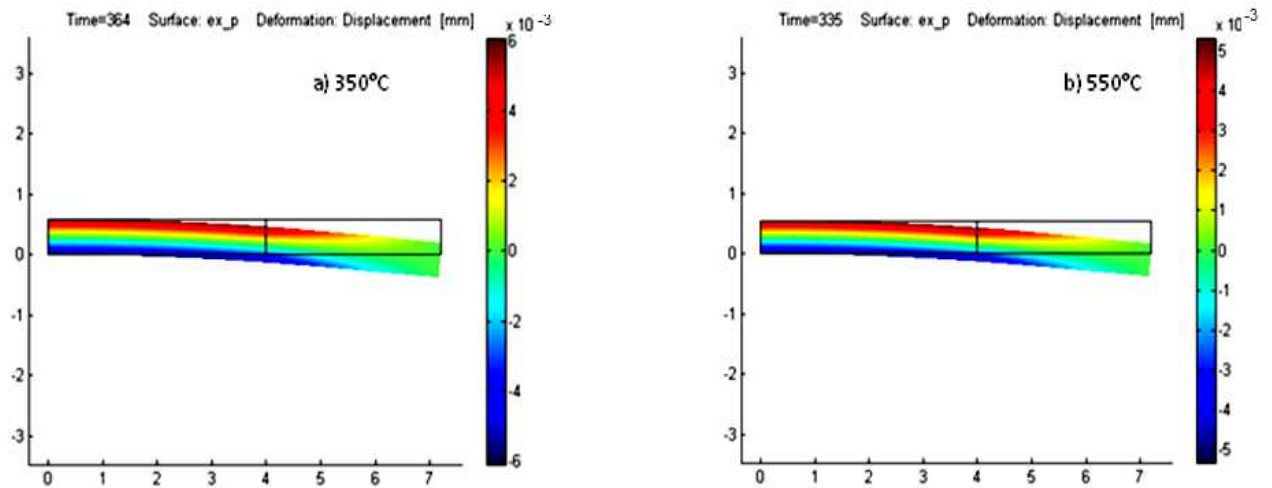


Figure VI.16 : Cartographies des déformations plastiques suivant l'axe x , obtenues pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_2 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$, respectivement à 350°C (a) et à 550°C (b).

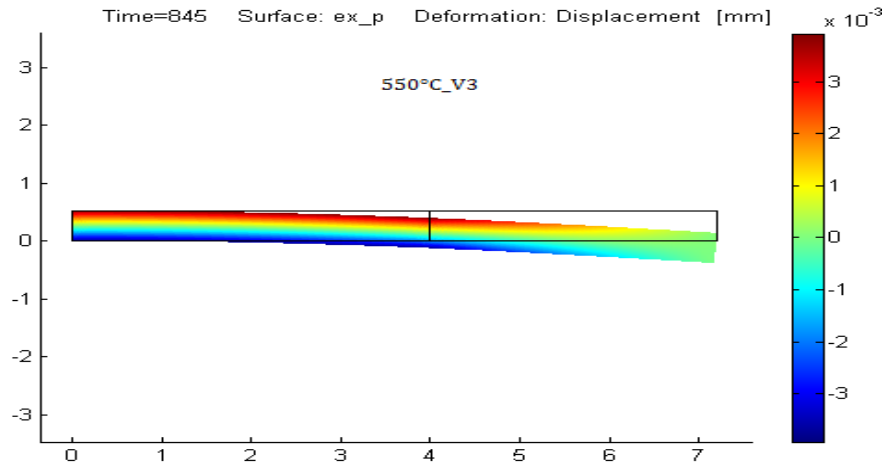


Figure VI.17 : Cartographie des déformations plastiques suivant l'axe x, obtenue pour un déplacement du mors de 0.24 mm à une vitesse de sollicitation $V_3=3.10^{-4}$ mm/s à 550°C.

Les valeurs maximales des déformations plastiques suivant l'axe x, diminuent avec la température. Elles ont pour valeurs successives : 6.10^{-3} mm et $5.3 \cdot 10^{-3}$ mm respectivement à 350°C et à 550°C à la vitesse de sollicitation $V_2=8. \cdot 10^{-4}$ mm/s (Fig. VI. 16); puis $4.3 \cdot 10^{-3}$ mm/s et $3.7 \cdot 10^{-3}$ mm respectivement à 350°C et à 550°C à la vitesse de sollicitation $V_3=3. \cdot 10^{-4}$ mm/s à 550°C (Fig. VI.17). Les déformations plastiques diminuent lorsque la vitesse de sollicitation augmente.

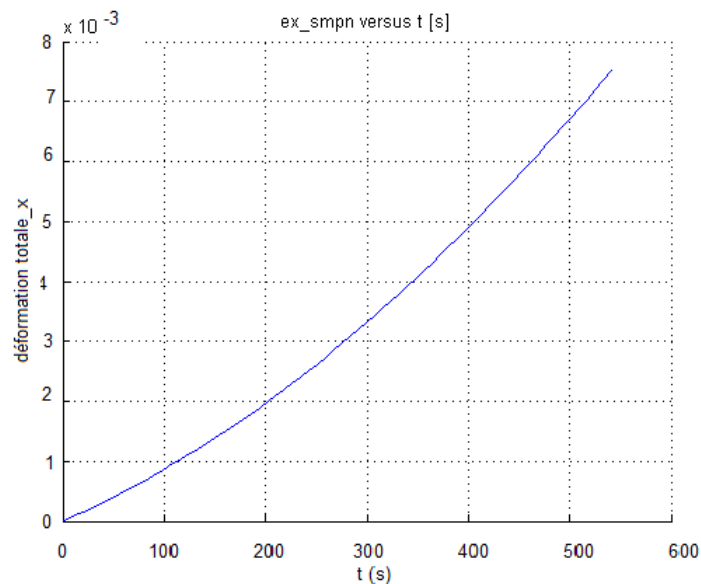


Figure VI.18 : Evolution de la déformation totale suivant l'axe x en fonction du temps obtenue à la température 350°C et à une vitesse de sollicitation $V_2=8.10^{-4}$ mm/s

L'obtention des déformations totales et des déformations plastiques permet le calcul des déformations élastiques ($\varepsilon^{élastique} = \varepsilon^{totale} - \varepsilon^{plastique}$).

Les contraintes normales diminuent lorsque la vitesse de sollicitation diminue et la température augmente (Fig.VI.19).

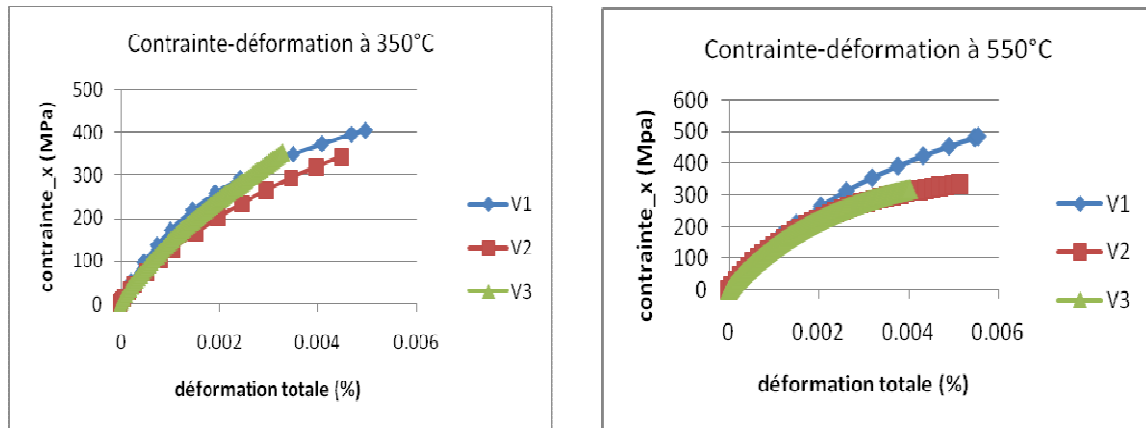


Figure VI.19 : Evolution Contraintes normales- déformations totales en fonction de la vitesse de sollicitation respectivement à 350°C et à 550°C.

Les vitesses de déformation plastique augmentent avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation et diminuent avec l'élévation de la température (Fig. VI.20). Nous constatons cependant que :

Durant les essais effectués à la température de 350°C à une vitesse de sollicitation $V_3 = 3.10^{-4}$ mm/s, l'évolution de la vitesse de déformation plastique est croissante par paliers (toutes les 60 secondes). Alors qu'aux vitesses de sollicitation plus élevées $V_2 = 8.10^{-4}$ mm/s et $V_1 = 2.10^{-3}$ mm/s, celle-ci est croissante monotone.

Durant les essais effectués à la température de 550°C, on retrouve cette évolution par palier de la vitesse de déformation plastique à la vitesse $V_2 = 8.10^{-4}$ mm/s (avec des discontinuités) comme à la vitesse $V_3 = 3.10^{-4}$ mm/s (au début de l'essai) ; par la suite (à environ 250s) la vitesse de déformation à V_3 devient croissante monotone. Probablement, ces fluctuations correspondent à la plastification du matériau, qui croît en température. Plus la vitesse de déformation est importante, plus la consolidation du matériau est importante.

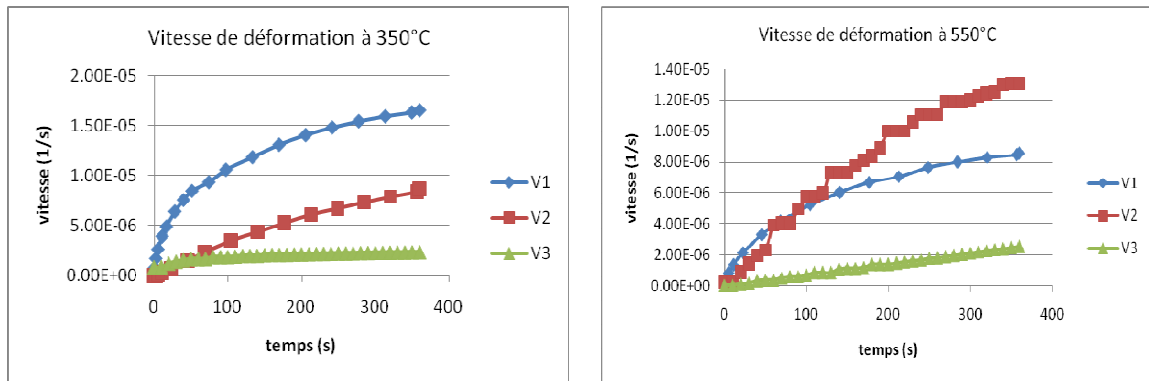


Figure VI.20 : Evolution de la vitesse de déformation plastique suivant l'axe x en fonction du temps, obtenue aux températures de 350°C et 550°C à différentes vitesses de sollicitation pour un déplacement du mors d'une durée de 360s.

T (°C)	Vitesse de sollicitation (mm/s)	Contrainte Von Mises (MPa)	Déflexion maximale « y » (mm)	Vitesse de déformation (s^{-1})
350	2.10^{-3}	363.138	-0.719	$1.65 \cdot 10^{-5}$
	8.10^{-4}	266.935	-0.353	$8.67 \cdot 10^{-6}$
	3.10^{-4}	170.283	-0.152	$2.34 \cdot 10^{-6}$
550	2.10^{-3}	334.373	-0.414	$8.55 \cdot 10^{-6}$
	8.10^{-4}	299.407	-0.398	$1.31 \cdot 10^{-5}$
	3.10^{-4}	159.125	-0.124	$2.55 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI.4 : Relevé des caractéristiques mécaniques obtenues pour un déplacement du mors d'une durée de 360 s à différentes températures et vitesses de sollicitation.

Les contraintes équivalentes et les déflexions diminuent avec l'augmentation de la température et la diminution de la vitesse de sollicitation.

VI.6.2 Optimisation de la valeur des paramètres du modèle :

On se propose de raffiner le maillage en augmentant le nombre d'éléments dans les domaines délimités par l'éprouvette. Et ce, dans le but d'adapter un maillage approprié, améliorant la précision des solutions approchées. Les résultats obtenus pour les essais de flexion 4 points (effectués sous vide secondaire à la température 350°C et 550°C sous 2 vitesses de sollicitation 8.10^{-4} mm/s et 3.10^{-4} mm/s) sont représentés sur le tableau VI.5.

	Nombre d'éléments	Temps de résolution (s)	Degrés de liberté	Contrainte Von Mises (MPa)	Erreur Von Mises (%)
T=350°C V ₂ =8.10 ⁻⁴ mm/s	84	12.68	1481	263.796	-
	336	21.295	5477	264.019	0.084
	1344	65.65	21029	266.014	0.75
	5376	310.016	82373	269.267	1.22
T=550°C V ₂ =8.10 ⁻⁴ mm/s	64	17.137	1169	285.073	-
	256	26.147	4253	287.188	0.74
	1024	70.162	16181	287.815	0.218
	4096	316.578	63077	291.212	1.18
T=350°C V ₃ =3.10 ⁻⁴ mm/s	64	18.134	1169	329.932	-
	256	28.394	4253	324.108	1.76
	1024	90.623	16181	318.504	1.73
	4096	510.58	63077	321.958	1.08
T=550°C V ₃ =3.10 ⁻⁴ mm/s	64	18.023	1169	290.283	-
	256	27.679	4253	292.759	0.85
	1024	75.159	16181	293.696	0.32
	4096	335.619	63077	297.063	1.14

Tableau VI.5 : Estimation de l'erreur sur la contrainte Von Mises en fonction du raffinement du maillage

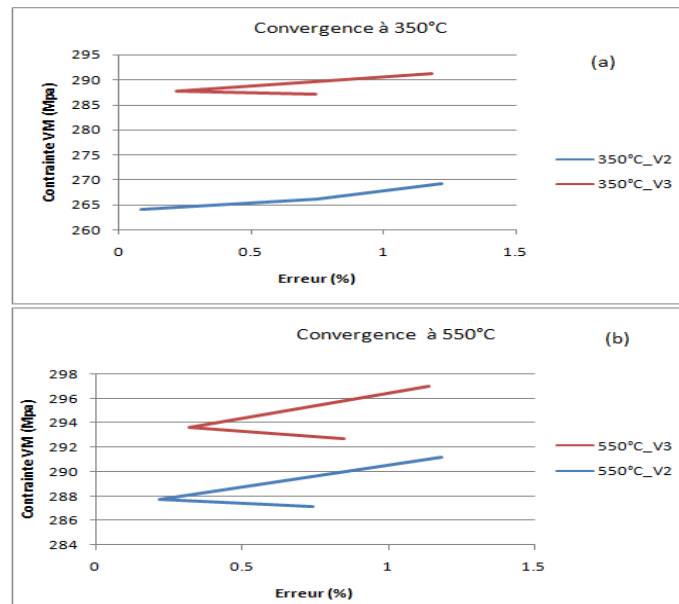


Figure VI.21 : Evolution de l'erreur obtenue sur les contraintes Von Mises suite à l'affinement du maillage en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation à 350°C (a) et à 550°C (b).

Du tableau VI.5 et de la figure VI.21, il ressort que la convergence vers la solution optimale est plus rapide (aussi bien à 350°C qu'à 550°C) lorsque la vitesse de sollicitation augmente.

Les cartes de mécanisme de fluage développées par M.F Ashby permettent de visualiser de manière simple les régions de température, de contrainte ou de taille de grains dans lesquelles chaque mécanisme de déformation est dominant. En se basant sur la carte de l'alliage binaire Nickel-Chrome 20 (Fig. VI.22) et au vu des résultats obtenus suite à la modélisation (ordre de grandeur des vitesses de déformation $10^{-6} \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon}_v < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), on peut conclure que le mécanisme de déformation prépondérant est celui du glissement des dislocations. Les dislocations, sous l'effet de la contrainte et de la température s'accumulent aux joints de grains. Le matériau est ductile, il présente une déformation permanente, il s'agit bien du mode de fluage dislocations.

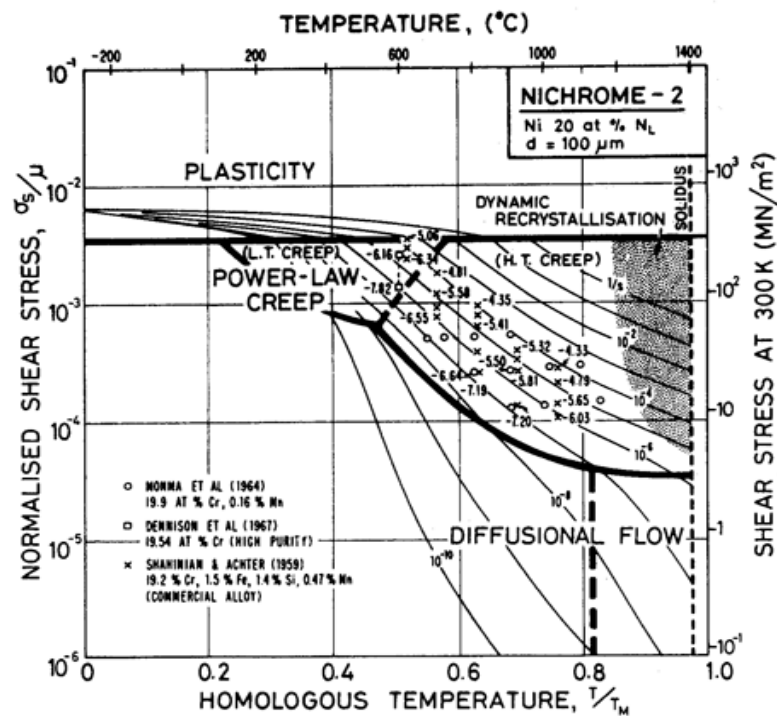


Figure VI.22 Carte du mécanisme de déformation du Ni 20% Cr [Ashby]

VI.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'origine du phénomène de fluage des éprouvettes d'Inconel 600 testées en flexion 4 points sous atmosphère contrôlée, avec un déplacement imposé au mors mobile, puis formulé les équations différentielles régissant les déplacements mécaniques en élasticité (aspect analytique). Par la suite, nous avons examiné les différentes approches de modélisation numérique. Après formulation d'hypothèses spécifiques sur le matériau (isotropie, viscosité parfaite, absence d'effet d'érouissage, conditions aux limites...), un modèle régissant son comportement a été choisi à la base des températures d'essais, significatives de l'existence du phénomène de fluage par dislocations. Le modèle associé à ce phénomène de fluage secondaire a la forme d'une loi d'Arrhenius. Il met en évidence la relation qui existe entre la vitesse de fluage secondaire, la contrainte mécanique équivalente de Von Mises, le déviateur de contraintes S et la température ; c'est la loi d'Odqvist $\dot{\varepsilon}_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\lambda^n} \cdot S \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) \cdot (\sigma_e^2)^{(n-1)/2}$ [LEM 88]; correspondant à la généralisation multiaxiale de la loi de Norton $\dot{\varepsilon}_v = A(T)\sigma^n$. Le recours à la simulation numérique a permis l'identification des coefficients numériques de cette loi par méthode inverse en utilisant la méthode des moindres carrés. Le logiciel « *Comsol* » a été utilisé comme code de calcul pour la résolution en mode de déformations planes et en viscoplasticité, après une programmation en Matlab des routines nécessaires à son exploitation. Le modèle viscoplastique proposé présente une bonne adaptabilité car les paramètres identifiés permettent de calculer les vitesses de déformations plastiques durant ces essais à déplacement imposé. Les valeurs des vitesses de déformation des éprouvettes testées obtenues valident le choix du modèle (diagramme d'Ashby). Enfin, la loi de comportement utilisée reproduit correctement les résultats expérimentaux obtenus en flexion 4 points sous vide sur l'Inconel 600 vide à différentes vitesses de sollicitation.

Ce modèle numérique peut être utilisé pour modéliser le comportement des essais réalisés sous oxygène mais également sous vapeur d'eau. L'allure des courbes « *Force-Déplacement* » obtenues sous ces protocoles expérimentaux est similaire à celle des courbes obtenues sous vide secondaire (Chapitre V).

Le modèle peut éventuellement évoluer pour intégrer un critère d'endommagement non linéaire simulant ainsi la fissuration du matériau.

CONCLUSION GENERALE

Le comportement de l'alliage base nickel Inconel 600 utilisé dans les générateurs de vapeur des réacteurs nucléaires à eau pressurisée, sollicité thermomécaniquement dépend de plusieurs paramètres ; entre autres :

- métallurgiques (stabilité de la microstructure, phases en présence...)
- physico chimiques (milieu environnemental d'exposition du matériau, couches d'oxydes formés, cinétiques d'oxydation...)
- thermomécaniques (mode de sollicitation, ductilité du matériau, température d'oxydation...)

L'étude présentée dans ce rapport de thèse a permis de déterminer l'influence respective de ces paramètres, permettant ainsi la compréhension de l'action d'une atmosphère (vide, air synthétique, oxygène ou vapeur d'eau) en température et sous sollicitation mécanique sur l'état de surface du matériau. Un certain nombre d'efforts spécifiques a été mené pour atteindre cet objectif, comme :

- une étude bibliographique exhaustive axée sur les phénomènes d'oxydation des alliages base nickel et les mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte.
- la réalisation d'un montage spécifique permettant de suivre simultanément l'oxydation d'une éprouvette et l'évolution des principaux paramètres mécaniques (charge et déplacement) par l'intermédiaire de deux capteurs couplés au niveau du mors mobile reliés à une chaîne d'émission acoustique.
- l'utilisation de techniques d'analyses (thermogravimétrie et spectre à décharge lumineuse) permettant l'identification des oxydes surfaciques.
- le développement d'une modélisation numérique afin de déterminer les lois de comportement thermomécanique de l'Inconel 600 par méthode inverse, à partir d'essais spécifiques en flexion 4 points.

Cette étude a permis de dégager un certain nombre de résultats significatifs :

Sur le plan de la caractérisation métallurgique du matériau :

Les éprouvettes d'Inconel 600, utilisées pour l'ensemble des essais d'oxydation isotherme, effectués en thermogravimétrie et en flexion 4 points présentent une microstructure stable dans le temps et en température. La phase CFC (γ) est prédominante dans l'intervalle de température d'étude 350°C-550°C. Les carbures métalliques Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 constituent les principaux précipités. La phase γ' est également présente, c'est un composé

intermétallique Ni₃Al résultant de l'association du peu d'aluminium présent dans le matériau avec le nickel ; elle a pour propriété essentielle d'inhiber le glissement et le fluage aux températures élevées. La taille des grains est de l'ordre de 12µm.

L'examen de la morphologie de l'oxyde formé suite aux analyses effectuées par thermogravimétrie et spectroscopie de décharge luminescente, dans l'intervalle de température d'étude 350°C-550°C et au-delà (800°C) révèle la faible réactivité de l'Inconel 600 sous air synthétique. Les épaisseurs du film d'oxyde formé à la surface atteignent 0,4µm au maximum.

L'énergie d'activation nécessaire à la croissance de l'oxyde protecteur Cr₂O₃ est de l'ordre de 71.6 kJ/mole (ATG sous air synthétique), valeur située dans la plage donnée par la littérature. Les constantes de vitesse parabolique augmentent avec la température ($1.36 \cdot 10^{-10}$ à 350°C - $1.35 \cdot 10^{-8}$ à 550°C) alors que le régime cinétique d'oxydation change avec celle-ci.

Les observations microscopiques et analyses par spectroscopie de décharge luminescente, effectuées selon les différents protocoles expérimentaux, ont confirmé que les processus d'oxydation isotherme observés lors de ces travaux sont cationiques, en raison de la formation de l'oxyde vers l'extérieur.

Selon le protocole expérimental et selon la température d'oxydation isotherme, il apparaît bien des stratifications de couches d'oxydes différentes. La technique d'analyse SDL s'avère une méthode efficace pour l'analyse de l'état de surface. L'épaisseur du film d'oxyde formé est relativement plus importante avec l'augmentation de la température, en raison de l'activité plus étalée de l'oxygène dans le temps. L'analyse faite par sonde électronique (EDX) a révélé l'apparition de l'oxygène dans la composition chimique, corrobore la présence d'oxydes dans le matériau. Les éprouvettes analysées par SDL ont révélé des compositions différentes à la surface du matériau, fonction de la nature de l'atmosphère oxydante et de la température. Ainsi, pour les essais d'oxydation isotherme effectués sous oxygène durant 120h à 350°C, la couche d'oxydes formée est stratifiée et comprend (de l'intérieur vers l'extérieur) Cr₂O₃, Cr₂O₃ - Cr₂FeO₄, Cr₂O₃ - Fe₂NiO₄ - NiO. Par contre, pour les mêmes essais aux températures de 450°C et 550°C, la stratification de la couche d'oxydes est caractérisée par l'absence de Cr₂O₃ sur la face externe et est similaire pour le reste des constituants. Quant aux essais d'oxydation isotherme effectués dans les mêmes conditions sous vapeur d'eau; la stratification de la couche d'oxyde est également présente avec prépondérance de Cr₂O₃ avec peu de NiO. Ces oxydes présentent une structure spinelle avec comme phases possibles Cr₂NiO₄, Cr₂FeO₄ et NiFe₂O₄. Les carbures métalliques Cr₇C₃ et Cr₂₃C₆ sont présents. Il apparaît tout de même quelques points convergents, quelque soit la température et

l'atmosphère oxydante : du point de vue chimique, la couche d'oxyde est composée d'une partie interne enrichie en chrome à l'interface avec le métal.

Sur le plan « corrosion du matériau » :

Il ressort des micrographies réalisées par MEB suite aux sollicitations mécaniques en température sous oxygène et sous vapeur d'eau, que le film d'oxyde est cohérent en surface et localisé à la frontière des joints de grains sous forme d'aiguilles. Il s'agit bien d'une attaque sélective aux joints de grains. Cette corrosion inter-granulaire, est en accord avec la littérature. On note également l'absence de fissuration suite à l'action conjointe de l'oxygène (ou de la vapeur d'eau) et de la sollicitation mécanique en température. Selon la littérature [SCO 93, CAR 02], il pourrait s'agir d'une fragilisation des éprouvettes testées. En effet d'après le modèle de Scott la pénétration d'oxydes aux joints de grains du nickel augmente l'effet fragilisant de l'hydrogène et conduit à un mode de fissuration inter-granulaire. La mobilité des dislocations pourrait être augmentée non seulement par l'injection de lacunes intervenant lors de la croissance des oxydes riches en nickel, mais aussi par la pénétration des produits de corrosion, comme H dans l'alliage.

L'apparition du phénomène de fissuration par CSC est fonction de la durée des essais, donc de l'exposition des éprouvettes un temps plus long en température et sous charge mécanique ; comme il dépend de la vitesse de déformation imposée. Les résultats obtenus durant les tests de flexion 4 points, sous oxygène comme sous vapeur d'eau, plaident pour un mécanisme de fissuration reposant sur l'oxydation interne du matériau, ce qui est en conformité avec les observations microscopiques réalisées. Dans ce mécanisme, l'importante diffusion inter-granulaire de l'oxygène est rendue possible par un couplage entre les atomes interstitiels d'oxygène et les lacunes dues à l'oxydation sélective du chrome [LOZ 03]. Les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le matériau n'est pas attaqué. L'alliage perd ses propriétés mécaniques. Un phénomène de déchromisation se produit au voisinage des joints de grains, consécutif à la précipitation des carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$ dans ces joints.

Au niveau du suivi des essais de flexion 4 points par émission acoustique :

A notre connaissance, c'est la première fois que l'émission acoustique est utilisée pour le suivi de l'oxydation isotherme sous contrainte mécanique appliquée dans l'intervalle de température 350°C-550°C correspondant aux conditions réelles de fonctionnement d'un générateur de vapeur d'une installation de réacteur nucléaire à eau pressurisée. C'est l'un des

principaux objectifs atteint par ce travail de thèse. Les différentes analyses faites sur les signaux EA, que ce soit l'analyse temporelle de l'évolution des différents paramètres (amplitude, énergie, nombre de salves) ou l'analyse multiparamétrique (corrélation entre paramètres de l'EA tel que le nombre de salves en fonction de l'amplitude) ; valident les observations microstructurales. La différence entre les essais effectués sous vide, sous oxygène et sous vapeur est apparente en termes d'activité acoustique. En effet, la signature acoustique dépend de l'état de surface et du degré d'endommagement. L'état de surface de l'éprouvette résultant de la formation du film d'oxyde a un effet notable sur l'activité acoustique, avec des effets acoustiques et mécaniques différents selon le protocole expérimental utilisé. Ainsi donc, le phénomène source émissif est bien la formation du film d'oxyde à la surface des échantillons testés comme cela est confirmé par les histogrammes du nombre d'évènements en fonction de la fréquence. L'énergie atteint des pics élevés sous vapeur d'eau, alors que le reste des paramètres enregistrés, aussi bien lors des tests sous oxygène que sous vapeur d'eau, est similaire comme le montre le tableau récapitulatif V.5. On notera également que lors du refroidissement des éprouvettes, on n'observe pas d'anomalies, quel que soit le protocole, les amplitudes sont constantes (40-60dB), de même que le nombre de salves (40000). Ces spectres d'EA correspondent bien au bruit de fond de l'installation expérimentale.

Au niveau des lois de comportement mécanique :

Les résultats obtenus durant les essais de flexion 4 points effectués sous vide secondaire dans l'intervalle de température 350°C-550°C ont révélé l'absence de fissuration ou décollement lors du chargement. Ils ont montré que la déformation plastique du matériau est favorisée par la température. L'approche analytique a permis, à partir des grandeurs macroscopiques mesurées (charge – flèche), la détermination des contraintes principales de déformation, l'obtention des valeurs du module d'élasticité et de la limite d'élasticité de l'Inconel 600 en fonction de la température. Dans le but de connaître de façon précise la réponse du matériau à une sollicitation donnée sous différentes conditions d'utilisation, particulièrement lors de l'introduction d'une non linéarité (plasticité, fluage), pour laquelle il n'existe pas de solution analytique, une approche physique de modélisation du phénomène de fluage (résultant des dislocations libérées suite à la diffusion des atomes lors de la montée en température du matériau sollicité en flexion 4 points) a été élaborée. Ce recours à la simulation numérique est fondé sur la loi d'Odqvist (correspondant à la généralisation multiaxiale de la loi de Norton). Le modèle a été élaboré sur la base des équations reliant le

tenseur des déformations plastiques ε au tenseur des contraintes σ puis intégrées pour leur résolution au moyen d'un code de calcul : « *Comsol 3.2* » ; code dédié au calcul des structures à base d'éléments finis « *Femlab* ». La résolution a été effectuée par méthode inverse avec comme hypothèses principales le caractère isotrope, l'absence du phénomène d'écroutissage et le comportement viscoplastique du matériau (phase de fluage secondaire). La loi de comportement viscoplastique de l'Inconel 600 et ses paramètres ont été identifiés à partir des essais de flexion 4 points en température à différentes vitesses de sollicitation sous vide secondaire, avec un déplacement imposé au mors mobile de 0.7mm. Le modèle est relativement précis, il offre la possibilité de prédire le comportement du matériau lorsque les conditions expérimentales changent, voire lorsque l'état microstructural du matériau change. Il peut être appliqué aisément aux autres protocoles expérimentaux (sous oxygène comme sous vapeur d'eau), basés également sur les courbes « Force-Déplacement ». De même il peut être étendu à la description physique des mécanismes de propagation des fissures. Cette étape de modélisation numérique est complémentaire à l'étude microstructurale du matériau, elle constitue un volet important de la thèse, permettant la caractérisation mécanique de l'Inconel 600 sous diverses conditions de sollicitations thermomécaniques (vitesse, charge, atmosphère).

Sur le plan de la confrontation des résultats obtenus par les diverses méthodes expérimentales :

Les paramètres mécaniques analysés à partir des courbes expérimentales, les observations microstructurales des éprouvettes testées, les analyses par spectroscopie à décharge lumineuse et les signatures acoustiques enregistrées au cours des divers essais de flexion 4 points en température sous atmosphère contrôlée, ont été confrontés pour analyser l'endommagement des éprouvettes d'Inconel 600. La validation des résultats obtenus en confrontant une méthode expérimentale par une autre méthode expérimentale très différente, est à notre sens un apport considérable dans ce travail de thèse.

PERSPECTIVES

Au vu des résultats obtenus, les perspectives de ce travail de thèse doivent être axées sur les principaux points suivants :

La prolongation de la durée des essais jusqu'à transformation dans le temps de la structure physico-chimique de l'oxyde protecteur (apparition de piqûres), soit ; atteindre un temps d'incubation correspondant à l'amorçage et à la détection des fissures.

Compléter les micrographies par un examen au microscope électronique à balayage des coupes transversales des échantillons testés afin de déterminer les épaisseurs des oxydes présents dans la matrice.

L'utilisation de l'émission acoustique in-situ en température et sous atmosphère contrôlée s'est avérée très utile pour le *suivi des endommagements mécaniques* des couches d'oxydes. Cependant, nous n'avons pas clairement identifié de signature particulière de chaque type de défaut (corrosion inter-granulaire). Il y a lieu d'appliquer de nouveau cette technique de suivi par EA pour la détection de la fissuration en travaillant davantage sur les formes des ondes acoustiques.

D'après nos résultats, il semblerait que *l'utilisation de la vapeur d'eau* (ou de l'oxygène) dans l'atmosphère oxydante a une influence sur la nature des défauts présents dans les couches d'oxydes de chrome. Pour autant, il est nécessaire de continuer à travailler dans cette direction afin d'identifier les défauts mis en jeu et d'approfondir les mécanismes associés à cet effet de la vapeur d'eau.

Envisager une prochaine étape de modélisation introduisant des critères de fissuration basés sur une description physique des mécanismes de propagation des fissures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AAL 95] AALTONEN P., MAKELA K., BUDDAS T. *Characterisation of oxide scales from Loviisa Units 1 and 2*, 7th international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, Breckenridge, Colorado, 7-10 Août 1995, National Association of Corrosion Engineering (NACE), Houston, p.151-162, 1995
- [ABA 98] ABADIE.P., *Fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage 600 à haute température: contribution d'une approche phénoménologique à la compréhension des mécanismes*, Thèse de Doctorat, ENSMines de Saint-Etienne et ENSM de Paris 1998
- [AND 96] E ANDRIEU, P. PIERAGGI, *Oxidation-deformation interactions and effect of environment in the crack growth resistance of Ni-base super alloys*, CDI'96, Nice, T. Magnin et J.M Gras, les Editions de physiques, p.295, 1996.
- [ANG 93] ANGELIU T., WAS G., *The effect of chromium, carbon and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water*, Journal of Electrochemical Society, 40 (7), p.1877-1883, 1993
- [AOU 04] AOUALI D., *Etude de l'oxydation à haute température de l'inconel 600 en flexion 4 points*. Rapport DEA U.T. Compiègne 2004
- [BAK] BAKER B.A., SMITH G.D. *Metal dusting in laboratory environment alloying addition effects*. Special metals corporation, Huntington, USA.
- [BAZ 02] BAZERGUI A. et al, *Résistance des matériaux*, troisième édition, Presses Internationales Polytechnique, Montréal, p.118-121, 2002
- [BEN 04] BENJAMIN P. *Experimental study and numerical simulation of iron oxide scales mechanical behaviour in hot rolling*. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2004
- [BEC 92] BECKER A.A., *The boundary element method in engineering*. Editions Mc Graw Hill, 1992
- [BER 02] BERANGER G., MAZILLE H., *Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomènes*. Editions Lavoisier, France 2002, p232-233
- [BER 03] BERANGER G., MOULIN G. *Chapitre 1 de Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température - Mécanique et ingénierie des matériaux par HUNTZ A-M., PIERAGGI B.*, Editions Lavoisier, France, 2003
- [BON 04] BONNET M., *Problèmes inverses*. DEA Dynamique des Structures et Couplages, 2004
- [CAR 00] CARON D., *Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression*. Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2000
- [CAR 02] CARRETTE F., *Relâchement des produits de corrosion des tubes des alliages 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisés*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002
- [CHA] CHARMET J.C., *Cours de mécanique du solide et des matériaux. Plasticité-Fluage*. ESPCI-Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique

- [CHR 03] CHRISTIAN C. *Etude du fluage du dioxyde d'uranium : Caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique*. Thèse de Doctorat ENSM Paris 2003
- [COM 90] COMBRADE P., FOUCAULT M., VANCON D. et al, *Effect of sulfur on the protective layers on alloys 600 and 690 in low and high temperature environments*, Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie, n°7/8, p.429-442, 1990
- [COM 02] COMBRADE P., MAGNIN T., *chapitre 8 Corrosion des métaux et alliages*. Mécanisme et phénomènes par BERANGER G., MAZILLE H., Editions Lavoisier, France, 2002
- [COR 60] CORIOU H., GRALL L., LEGALL L. AND VETTIER S. *Stress corrosion cracking of Inconel in high temperature water. 3rd Colloque de Métallurgie*, Saclay, France, (Publ. North Holland: Amsterdam) 161
- [COR 73] CORIOU H, GRALL L, OLIVIER P. *Influence of carbon and nickel content on stress corrosion cracking. International conference on corrosion-deformation on corrosion-deformation interaction CDI Eurocorr'96*, Nice, 24-26 September 1996. Institute of Materials, London, 1997
- [DAB 90] DABOSI F., BERANGER G., BAROUX B., *La corrosion localisée* Edition 1990
- [DEL 04] DELABROUILLE F *Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu*. Thèse de Doctorat. I.N.P.Toulouse, 2004
- [DES 90] DESJARDINS D., OLTRA R., *Corrosion sous contrainte: phénomènes et mécanismes*. Edition Bombannes 1990
- [DOR 86] DORLOT J.M., BAILON J.P., MASOUNAVE J.R
Des Matériaux
Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal 2ème Edition 1986
- [DUB 03] DUBIEZ-LEGOLF S. *Comportement et endommagement d'un superalliage élaboré par compression isostatique a chaud*. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003
- [ELT 03] EL TAHHAN R., « *Interactions entre la sollicitation mécanique en fluage et la réactivité du zirconium et du zircaloy -4 à haute température (de 450°C à 550°C) sous oxygène* » Thèse de Doctorat, UT Compiègne 2003.
- [FIS 97] FISH J., LEWIS N., YANG W. et al., *AEM investigation of primary water SCC in nickel alloys*, Eighth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactor, Island, Florida, 22-26 august 1997, vol. 1, American Nuclear Society, La grange Park, p.266-281, 1997
- [GAL 87] J.R. GALVELE, «A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility», *Corrosion Science*, 27, 1, p.1, 1987.
- [GAL 96] GALVELE J., *Application on the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to nuclear materials*, *Journal of Nuclear Materials* Vol.229 p.139-148, 1996
- [GAR 98] GARDEY S, *Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire – contribution à la compréhension des mécanismes*. Thèse de Doctorat, Université Pierre & Marie Curie, 1998.

[GER 01] GERLAND M, VERNAULT C, MENDEZ J, *Interaction of oxide layers with dislocations for an austenitic stainless steel*, Materials Science and Engineering, Vol.A311, p.157, 2001.

[GIE 97] GIET A., GEMINARD L., *Résistance des matériaux*, cinquième édition, Dunod, Paris, p.257-261, 1997

[GIG 69] GIGGINS S., PETTIT F.S., *The effect of alloy grain-size and surface deformation on the selective oxidation of chromium in Ni-Cr alloy at temperatures of 900°C and 1100°C*, Trans. AIME, 245, p.2509-2514, 1969

[GOO 04] Site internet <http://goodfellow.com>, Informations sur matériaux Inconel, 2004

[GOU 97] GOURGUES A.F, *Interaction mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600 : Application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression*. Thèse, 1997.

[GOU 99] GOURGUES A.F., ANDRIEU E., *Fissuration de l'alliage 600 assistée par l'environnement dans l'air à 550°C, application au milieu primaire des REP*, Ann. Chim. Sci. Mat., Vol.24, p321-330, 1999.

[GOU 03] GOURGUES A.-F., ANDRIEU E., *High-temperature, oxidation-assisted inter-granular cracking resistance of a solid-solution-strengthened nickel base alloy*, Materials Science and Engineering A, 351 (1-2), p.39-55, 2003

[GRE 01] GRENE G.A., FINFROCK C.C., *Oxidation of Inconel 718 in air at high temperatures*. Oxidation of Metals, Vol. 55, N 5/6, 2001

[HAN 05] HANNINEN H., IVANCHENKO M., YAGODZINSKY Y., NEVDACHA V., EHRNSTEN U., AALTONEN P., *Dynamic Strain Aging of Ni-base Alloys Inconel 600 and 690*, in: T.R. Allen, P.J. King, L. Nelson (Eds.), Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, Warrendale, PA, USA, p.1423–1430, 2005

[HAO 07] HAOUAM A., MORILLOT H., FAVERGEON J., MOULIN G., MEZOUZ B., « *Comportement thermomécanique de l'alliage 600 en flexion 4 points* » Revue Synthèse N°16 Juin 2007, p.87-95, Université Badji Mokhtar Annaba

[HAO 08] HAOUAM A., MOULIN G., FAVERGEON J., MERZOUZ B. “*Caractérisation de l’Inconel 600 sollicité en flexion 4 points*” Revue de Mécanique Appliquée et Théorique Vol 1, 10 p737-747, Marrakech 2008.

[HIG] site internet www.hightempmetals.com

[HUN 03] HUNTZ A.-M., PIERAGGI B., LEMAIGNAN C., SCOTT P., *Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température*, Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Edition LAVOISIER, France, 2003

[HUN 05] HUNTZ A.M, *Aspects mécaniques de l’oxydation. Quelques exemples et moyens d’étude*. Journées scientifiques Barrières thermiques (ONERA 24 mai 2005)

[IVA 06] IVANCHENKO M., NEVDACHA V., YAGODZINSKY Y., HANNINEN H., *Internal friction studies of carbon and its redistribution kinetics in Inconel 600 and 690 alloys under dynamic strain aging conditions*, Materials Science and Engineering A, 442, p.458–461, 2006.

- [JIN 04] JIN-JU PARK, SU-IL PYUN, SEUNG-BOK LEE. *Growth kinetics of passivating oxide film of Inconel alloy 600 in 0.1 M Na₂SO₄ solution at 25–300 °C using the abrading electrode technique and ac impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta* 49 p.281-292, 2004.
- [LAH 97] LAHOUCHE L., *Analyse des transformations de phase et modèle thermomécanique pour l'étude du comportement de l'interface métal-oxyde. Cas du nickel*. These de Doctorat, UT Compiègne, 1997
- [LEC 98] LECOESTER F., CHENE J., NOEL D., *Hydrogen embrittlement of the Ni-base Alloy 600 correlated with hydrogen transport by dislocations*, *Materials Science and Engineering A*, 262 (1-2), p.173-183, 1999
- [LOZ 03] LOZANO T.S., PEREZ, TITCHMARSH J.M., *TEM Investigations of Inter-granular Stress Corrosion Cracking in austenitic alloys in PWR environmental conditions*. Department of Materials, Oxford University, Parks Road, Oxford OX1 3PH, UK
- [LEM 88] LEMAITRE J, CHABOCHE J.L, *Mécanique des matériaux solides*, Ed. Dunod, 1988
- [MAC 04] MACHET A, GALTARIES A, ZANNA A, KLEIN L, MAURICE V, JOLIVET P, FOUCAULT M, COMBRADEC P, SCOTT P, MARCUS P. *XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy* *Electrochimica Acta* 49, p.3957–3964, 2004
- [MAG 89] MAGNIN T., *Modèle physique du comportement en corrosion sous contrainte*, *Matériaux et techniques*, p.41, 1989
- [MAK 07] MAKNI A., « *Comportement mécanique et physico-chimique en flexion 4 points et en température des couches d'oxydes formées sur le fer et l'acier mi-dur* » Thèse de Doctorat, UT Compiègne, 2007
- [MOU 89] MOULIN G, HUNTZ A.M. ROUSSELET J.M. *Stresses associated with Inconel 600 oxidation*. *Materials Science and Engineering A*, Vol.120-121, Part 1, 15 p.221-228, 1989
- [MUL 79] MULFORD R.A, KOCKS U.F, *Acta Metallurgica*. 27, p.1125–1134, 1979
- [NAZ 06] F. NAZARET, H. MARZAGUI, T. CUTARD *Influence of the mechanical behaviour specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination*, *Journal of the European Ceramic Society* 26, p.1429-1438, 2006
- [NEC 04] NECHAD, Hanane. *Evaluation de l'endommagement et de la rupture de matériaux hétérogènes par ultrasons et émission acoustique : estimation de la durée de vie* [En ligne] Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004 [16/03/2005]
- [ONE 07] Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales, *La Newsletter* 07-2007
- [PAN 02] PANTER J., *Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. - Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage*, Thèse de Doctorat, INPToulouse, 2002.
- [PER 04] PERUSIN S. *Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*. Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, 2004
- [PHI 93] PHILIBERT J., *L'oxydation à chaud des métaux*, *la Revue de Métallurgie - C.I.T. Science et Génie des Matériaux*, Décembre 1993

- [REB 96] REBAK R.B, SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., *The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water*. Journal of Nuclear Materials 229, p.139-148, 1996
- [ROG 88] ROGET J., *L'émission acoustique. Essais non destructifs, mise en œuvre et applications* AFNOR 1988
- [ROU 84] ROUSSELET J.M., MOULIN G., HUNTZ A.M., *Rôle des défauts créés par une déformation préalable et des impuretés (C.S) sur les mécanismes d'oxydation d'un alliage Inconel 600, traitement mécanique et thermique des surfaces*, Vol.2, p.137-155, Editions Traitements de surface 1984
- [SAPC] Service d'Analyse Physico Chimique UT Compiègne
- [SCO 93] SCOTT P.M. AND LE CALVAR M., *Some possible mechanisms of inter-granular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water. Proceeding 6th International Symposium on Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Gold,R.E. and Simonen, E.P. (eds),TMS Warrendale, PA., p. 657–665, 1993
- [SHE 91] SHEN C.H AND SHEWMON P.G. *Inter-granular stress corrosion cracking of Alloy 600 and X-750 in high-temperature deaerated water/steam*. *Met. Trans.* 22A, p.1857–1864, 1991.
- [SRE 04] SEREBRINSKY S.A, GALVELE J.R., *Effect of the strain rate on stress corrosion crack velocities in face-centred cubic alloys. A mechanistic interpretation*. *Corrosion Science* 46, p.591–612, 2004
- [SHI 00] Shiva Technologies Inc. *Analyse de traces et d'ultra traces*, Plaquette de présentation, 2000
- [STE 06] STEPHEN E, ZIEMNIAK, HANSON M. *Corrosion behaviour of Ni Cr Fe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water*. *Corrosion Science* 48, p.498–521, 2006
- [SUN 03] SUN.Y *Kinetics of layer growth during plasma nitriding of nickel based alloy Inconel 600*. *Journal of Alloys and Compounds* 351, p.241–247, 2003
- [SUR 06] SUREAU S. *Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur : modélisation monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimétrie cyclique*. Thèse de Doctorat, I.N.P de Toulouse, 2006.
- [TER 06] TERZI S. *Comportement à haute température du superalliage Udimet 720 élaboré par Métallurgie des Poudres et optimisé pour la tenue en fluage*. Thèse de Doctorat, INP Toulouse, 2006
- [VAL 00] VALINO N., *Modèle thermomécanique pour l'analyse du comportement des interfaces métal-oxyde. Etude du phénomène de fissuration périodique*. Thèse de Doctorat, U.T. Compiègne, 2000
- [WAN 01] WANG J.D, GAN D. *Effects of grain boundary carbides on the mechanical properties of Inconel 600*. *Materials Chemistry and Physics* 70, p.124–128, 2001
- [WAS 95] WAS G.S., ANGELIU T.M., *The creep and inter-granular cracking behaviour of Ni-16Cr-9Fe alloys in 360°C water*, *Corrosion* 95, Nace,1995.
- [YON 87] YONESAWA T., ONIMURA K. *Effect of chemical composition and microstructure on stress corrosion cracking resistance of nickel base alloy in high temperature water*. Inter-granular corrosion and primary water IGSCC mechanisms meeting, Electric power research institute (EPRI), Washington, D.C., 27 April – 1 May 1987, Electric Power Research Institute, Palo Aalto, 1987

[YOU 05] YOUNG G.A, WILKENING W.W, MORTON D.S, RICHEY E, AND LEWIS.N
The mechanism and modelling of inter-granular stress corrosion cracking of nickel chromium-iron alloys exposed to high purity water. Lockheed Martin Incorporated Schenectady, New York 12301-1072, report April 2005

[YUN 00] YUN SOO LIM A,*, JOUNG SOO KIM A, HYUK SANG KWON B., *Effects of sensitization treatment on the evolution of Cr carbides in rapidly solidified Ni-base Alloy 600 by a CO₂ laser beam.* Materials Science and Engineering A279, p.192–200, 2000

[YUY 83] YUYAMA S and al, "Acoustic emission analysis during corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue process", Journal of Acoustic Emission, Vol. 2(1), p.71-93, 1983.

[ZIE 06] ZIEMNIAK S E., HANSON M., "Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water" Corrosion Science 48 p 498-521, 2006

ANNEXE I

I.1 FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE A EAU PRESSURISEE

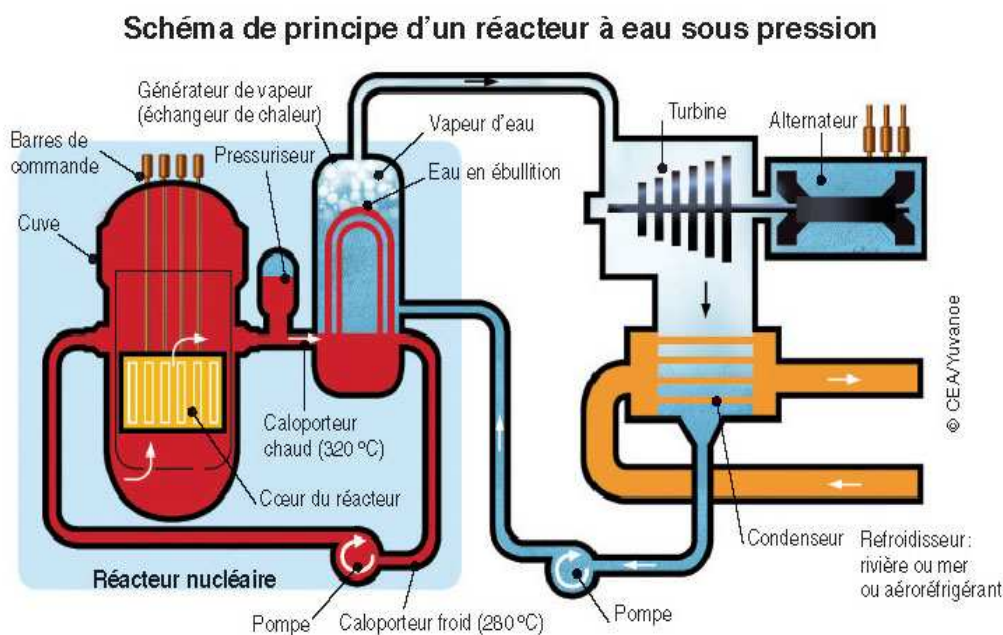


Figure I.1 : Schéma de fonctionnement d'un Réacteur à Eau sous Pression [CEYuvanoe]

I.1.1 Circuit et milieu primaires

L'eau du circuit primaire circule dans une boucle où elle passe tout d'abord par le pressuriseur destiné à éviter l'ébullition en contrôlant la pression dans le circuit primaire. Puis, elle traverse le générateur de vapeur à l'intérieur de tubes, où elle échange sa chaleur avec le circuit secondaire. Enfin, elle est réinjectée dans la cuve du réacteur par la pompe primaire.

Le milieu du circuit primaire, appelé milieu primaire est constitué d'eau à la température comprise entre 290°C et 330°C environ, dans laquelle l'exploitant introduit du bore qui agit comme absorbeur de neutrons, et du lithium pour tamponner le milieu. Les concentrations en bore et en lithium sont respectivement 1g/kg sous forme d'acide borique, H_3BO_3 , et 2mg/kg sous forme de lithine, $LiOH$. De l'hydrogène (H_2) est également dissous

dans le circuit, entre 25 et 50 MI TPN/kg H₂O, afin d'éliminer les espèces oxydantes produites par radiolyse de l'eau.

1.1.2 Circuit et milieu secondaires

L'eau du circuit secondaire qui circule à l'extérieur des tubes, est chauffée au niveau du générateur de vapeur. L'ébullition se fait à pression constante mais elle baisse au niveau de la turbine et du condenseur. La vapeur se détend dans la turbine et l'énergie mécanique libérée dans un groupe turbo-alternateur produit de l'électricité. La pression baisse dans le condenseur où le milieu repasse à l'état liquide. Puis, l'eau circule dans la pompe d'extraction avant de retourner dans le générateur de vapeur.

Le liquide caloporteur du circuit secondaire est constitué d'eau déminéralisée, ce qui limite les polluants. Le conditionnement chimique du circuit secondaire est basé sur l'utilisation de réactifs alcalins volatils dans le but de se placer à un pH où l'on a le minimum de corrosion du circuit eau-vapeur. De plus, ces produits de conditionnement ne doivent pas se concentrer sous l'effet de l'ébullition. De l'hydrazine est ajouté afin de permettre de dégazer l'oxygène et d'avoir un milieu réducteur. Les produits de conditionnement utilisés sont soit l'ammoniaque (NH₄OH), soit la morpholine (C₄H₉NO), selon la présence ou non d'alliages cuivreux dans le circuit secondaire. Le milieu secondaire contient aussi des polluants qui peuvent être classés en trois catégories :

- les espèces volatiles : NH₃, N₂H₄, CO₂,
- les précipités : Fe₃O₄, Ni Fe₂O₄, silicates de Mg ou Ca, sulfates de Mg ou de Ca, carbonates,

- les espèces solubles : Na OH, KOH, Fe²⁺, Ni²⁺, acétates de Na, silicates de K, borate de Na. Ces polluants peuvent avoir des origines aussi bien internes qu'externes. Les polluants d'origines internes peuvent provenir des produits de corrosion et des résines. Ceux d'origine externe proviennent de l'eau de refroidissement (circuit de refroidissement). Ces pollutions se déposent dans les interstices plaques entretoises-tubes et sur la plaque à tubes. Au niveau de la plaque à tubes, les boues proviennent majoritairement de la précipitation et de la déposition des particules d'oxydes et du fer ferreux soluble. Le fer précipite sous forme de magnétite. Les particules de fer proviennent de la corrosion des aciers du circuit secondaire.

I.1.3 Circuit de refroidissement

L'eau du circuit de refroidissement alimente le condenseur. L'eau de ce circuit provient des rivières ou de la mer. Les aéroréfrigérants servent à refroidir l'eau de ce circuit : la vapeur en s'élevant dans le courant d'air de la tour se refroidit et se condense. Elle retombe alors et retourne vers la pompe de circulation.

II. DESCRIPTION D'UN GENERATEUR DE VAPEUR

II.1 Description d'un GV et avaries

Le matériau utilisé pour la fabrication des tubes des GV a évolué au cours des années. Les premiers tubes de GV ont été construits en acier inoxydable austénitique (18Cr10Ni), lequel s'est rapidement montré sensible à la CSC du côté secondaire. L'alliage 600 (NC15Fe) a été utilisé à partir de 1970 mais à son tour il s'est montré affecté par plusieurs types de dégradations : corrosion généralisée, usure, piqûration, CSC des côtés primaire et secondaire. Il a été remplacé en 1990 par l'alliage 690 (NC30Fe) en France et par l'alliage 800 en Allemagne. Les tubes sont fixés par dudgeonnage à la plaque à tubes (PT) qui est percée. Le dudgeonnage consiste à élargir le diamètre des tubes pour coller la paroi du tube à l'alésage de la PT. Les premiers procédés de dudgeonnage entraînaient de fortes contraintes résiduelles dans les tubes, ce qui est très favorable pour la CSC. Pour diminuer ces contraintes côté externe, un dudgeonnage cylindrique amélioré mécaniquement est réalisé aujourd'hui. Cette opération consiste à produire une petite déformation diamétrale de la zone de transition de dudgeonnage. Pour maintenir l'écartement des tubes sur la hauteur du GV, des plaques entretoises à trous circulaires ou à trous brochés sont utilisées. Entre la plaque à tubes et la première plaque entretoise, il y a une plaque de répartition de débit et une enveloppe de faisceau tubulaire, permettant le passage forcé de l'eau du circuit secondaire à travers tout le GV. Dans la partie haute du GV, un sécheur de vapeur élimine l'humidité.

Chaque GV est une installation énorme de plus de 300 tonnes, d'une vingtaine de mètres de haut comportant un peu plus de 3300 tubes en « U » (en fait montage en « U » inversé, avec la partie cintrée en haut). Les tubes, de diamètre extérieur 2,22cm avec une paroi mince de 1,27mm d'épaisseur, sont en Inconel 600, un alliage très sensible aux phénomènes de fatigue vibratoire et de corrosion. Ces tubes peuvent donc se fissurer allant jusqu'à entraîner la rupture brutale du tube. Un corps " migrant " peut aussi user un tube et provoquer sa rupture comme cela a été le cas à Tihange (Belgique) en juillet 1996. La fraction de tubes fissurée entraîne alors une fuite au niveau des zones affectées. On procède alors à leur

bouchage et au contrôle intégral des tubes (méthode par courant de Foucault, inspection télévisuelle entre autres) soit plus de 50 km à contrôler ! EDF a résolu le problème en effectuant un recuit thermique du matériau à plus de 700°C, en bouchant les tubes défectueux. Puis le problème s'est porté au niveau du dudgeonnage (les tubes sont fixés sur la PT par dilatation du tube contre les parois du trou). Le tube étant déformé, le métal est étiré (tension) et devient très vulnérable à la corrosion puis à la fissuration qui en résulte. Par la suite en 1991, la découverte d'une fuite sur un adaptateur de couvercle de cuve (Fig. I.3) révéla la sensibilité du matériau à la corrosion sous contrainte en milieu primaire. L'apparition de fissures a été détectée à la surface et à l'intérieur des traversées de couvercles de cuves des réacteurs à eau pressurisée de même qu'à la surface au niveau des soudures ou à proximité. Les traversées de couvercle sont également un point critique. Les conduites de grappes de contrôle entre 40 et 100 par réacteur (en fonction de la puissance et du modèle), passent par ces traversées qui se trouvent au sommet de la cuve du réacteur. Le plus problématique aujourd'hui est celui des PT. En effet les tubes vibrent et cognent sur ces plaques, engendrant déformation, corrosion sous contrainte et fissuration. En effet si un tube GV lâche, l'eau primaire radioactive à l'intérieur des tubes à 322°C et 155 bars passe dans le secondaire, les soupapes de surpression s'ouvrent et la vapeur radioactive part à l'atmosphère. Le problème majeur concernant la fissuration des tubes, initiant un jour leur rupture, est que les fissures ne soient pas longitudinales mais circonférentielles, avec l'absence de fuite avant rupture. Il y a alors un risque de déboîtement du tube vers son voisin fragilisé, qui à son tour risque de se rompre et d'engendrer une réaction en chaîne. Les autres pièces réalisées en Inconel 600 sont relatives aux piquages d'instrumentation pour le pressuriseur et le fond de la cuve. *[Extrait du rapport du 13 août 2001 - South Florida Business Journal - Ed Dugan].*

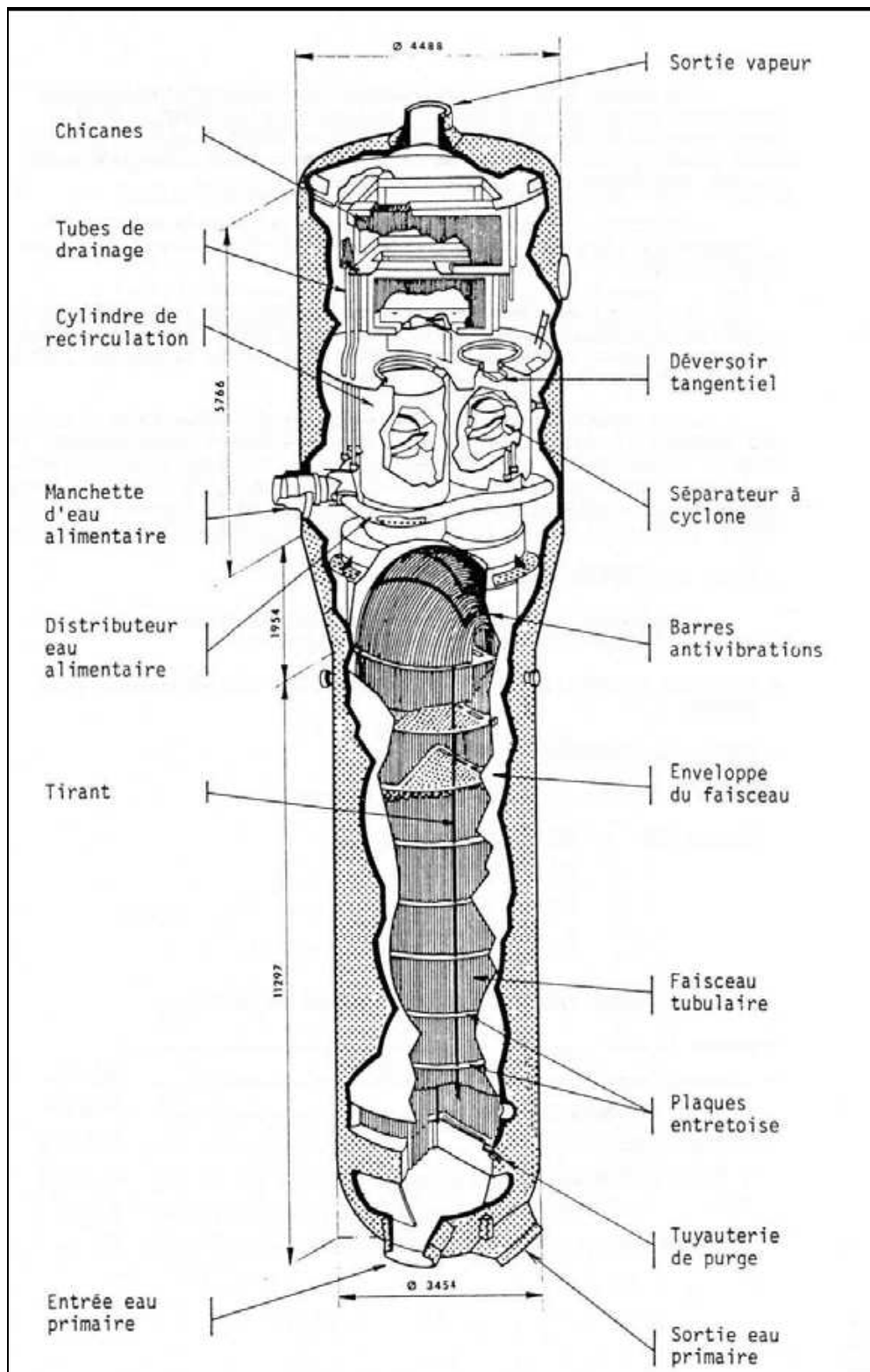


Figure I.2: Schéma d'un générateur de vapeur (GV51-1300MW) [EDF77].

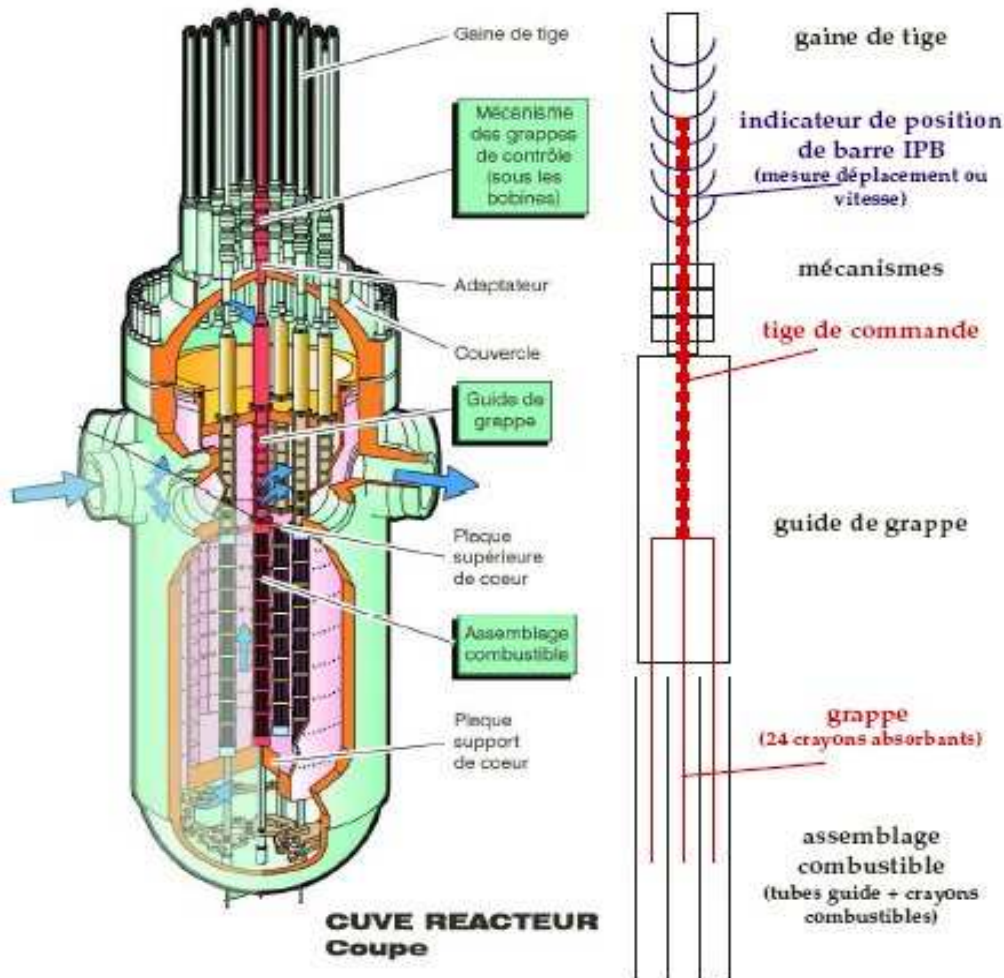


Figure I.3 : Coupe d'une cuve d'un Réacteur nucléaire à eau pressurisée type 1300 MWe
[CEA Cadarache]

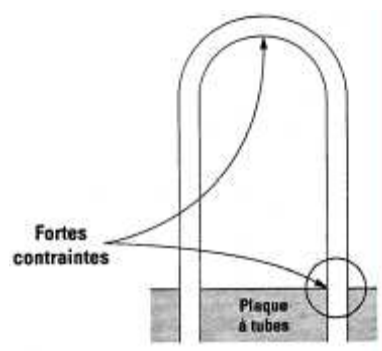


Figure I.4 : Cintrage en U du générateur de vapeur fortement sollicité

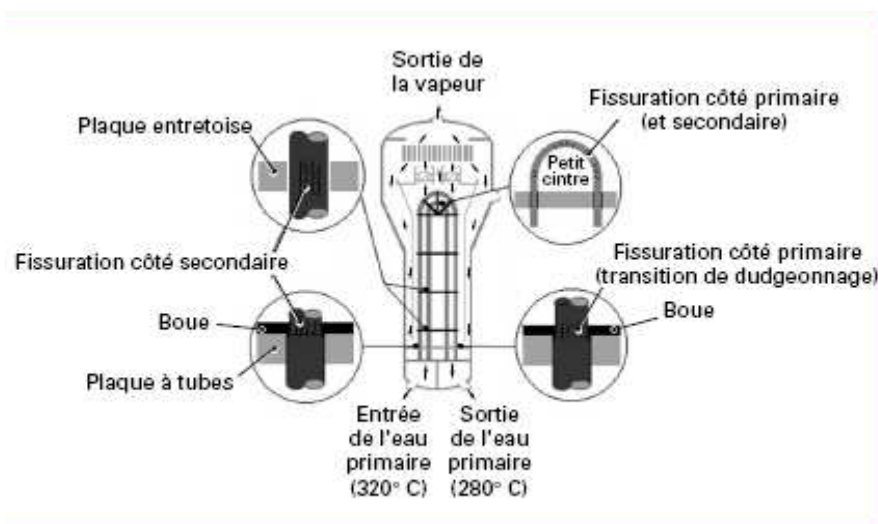


Figure I.5 : Zones de fissuration par corrosion sous contrainte dans les GV

II.2 Maintenance des tubes de GV en France

Le parc nucléaire Français est constitué de 34 réacteurs 900Mwe, 20 réacteurs 1300 Mwe et 04 réacteurs 1450 Mwe pour une production d'énergie électrique de 61.8Gwe.

La rupture d'un tube de générateur de vapeur entraînerait une fuite importante d'eau radioactive du circuit primaire vers le circuit secondaire, pouvant atteindre 150 m³/h, et éventuellement des rejets radioactifs dans l'environnement. Le dernier accident de ce type est survenu dans la centrale nucléaire sud-coréenne d'Ulchin en avril 2002, portant à 13 le nombre d'accidents dits de « rupture de tube de générateur de vapeur » dans le monde depuis 1970. Pour se prémunir contre ce type d'accident, jamais survenu en France, EDF surveille en permanence l'évolution des fuites pouvant s'établir entre le circuit primaire et le circuit secondaire lors du fonctionnement des réacteurs et contrôle préventivement, lors des arrêts pour rechargement, l'état des tubes des générateurs de vapeur suivant un programme adapté aux diverses dégradations susceptibles de se développer.

En application de l'arrêté du 10 novembre 1999, EDF a procédé en 2003 à la révision du programme de contrôle des faisceaux tubulaires des générateurs de vapeur mis en œuvre lors des arrêts pour rechargement, afin de prendre en compte le retour d'expérience des trois dernières années. Par la décision DGSNR n° 030472 du 1er décembre 2003, l'ASN (Assemblée Nationale) a formulé des observations et des demandes de compléments à ces programmes concernant :

- L'amélioration des moyens de contrôle, afin de détecter de manière plus précoce les fissures de corrosion sous contrainte d'orientation circonférentielle qui affectent les tubes en alliage 600.

- La mise en place d'un programme de surveillance et de traitement préventif des tubes qui présentent des risques vibratoires pour certains modèles de générateurs de vapeur.
- L'augmentation des performances des contrôles sur les générateurs de vapeur pour lesquels EDF décidera de réaliser la maintenance tous les 2 arrêts au lieu de tous les arrêts.

Ces nouveaux programmes de contrôle, complétés par les demandes de l'ASN, sont entrés en application le 1^{er} mars 2004.

Par ailleurs, un programme de remplacement de certains générateurs de vapeur dont le faisceau est en alliage 600 a été engagé par EDF au début des années 1990. En 2003, les 3 générateurs de vapeur de Saint-Laurent B 2 ont ainsi été remplacés, ce qui porte à 12 le nombre de réacteurs dont les générateurs de vapeur ont été remplacés. [*Rapport N°832 du 13 Mai 2003 Assemblée Nationale, la durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux types de réacteurs. Auteurs : Christian Bataille et Claude Birraux*].

ANNEXE II

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Afin d'exploiter au mieux les résultats expérimentaux, un passage en revue des différentes techniques de caractérisation fait l'objet de cette annexe.

I.1- Principales techniques de caractérisation des matériaux

I.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

I.1.1.1 - Interactions électrons – matière et techniques associées

Le principe général consiste à envoyer un rayon (électrons, rayons X, ions) qui interagit avec la surface du solide.

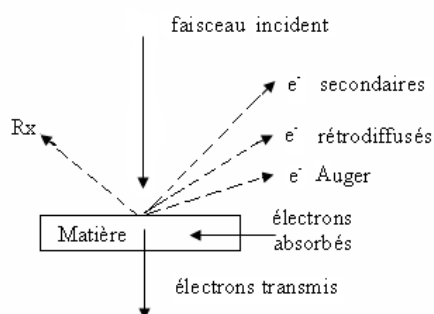


Figure 1. Principe d'interactions électrons - matière

Il se produit une cascade de collisions. Les informations sont recueillies grâce à une microsonde électronique de Castaing ou à l'aide du spectromètre Auger.

I.1.1.2 - Interactions photons – matière

La spectroscopie des photoélectrons est appelée **XPS** (*Xray Photon-électron Spectroscopy*), connue également comme technique d'analyse chimique **ESCA** (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Elle mesure l'énergie de liaison atomique.

I.1.2 Analyse par faisceaux d'ions

I.1.2.1- Interactions ions – matière

Consiste à effectuer un bombardement à la surface du matériau par un faisceau d'ions engendrant une rétrodiffusion. Les faisceaux d'ions sont issus d'accélérateurs de particules. L'analyse en énergie des particules conduit à la détermination des éléments constituant l'échantillon ciblé. On utilise donc soit la spectroscopie **RBS** (*Rutherford Backscattering*

Spectroscopy), soit la spectroscopie **NRA** (*Nuclear Reaction Analysis*), l'**ISS** (*Ion Scattering Spectroscopy*) ou la spectroscopie **SIMS** (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*).

I.2- Aspects pratiques de la caractérisation

Afin de tirer de tirer le maximum d'informations sur la microstructure, voyons l'utilisation appropriée des différentes techniques de caractérisation.

I.2.1- Composition

L'évaluation des phases cristallines présentes dans les couches de corrosion s'effectue par **diffraction des rayons X (D.R.X)**, 1 à 100 μm . L'observation des raies de diffraction du substrat métallique permet de s'assurer que l'analyse concerne l'ensemble de la couche. Cette technique d'analyse permet de déterminer *les phases en présence* à la surface d'un matériau.

La diffraction permet par des calculs d'élasticité, de remonter à la contrainte qui génère la déformation.

La technique de spectroscopie d'émission (E.D.X) est mise en œuvre dans la chambre du microscope électronique à balayage **M.E.B** ou de la microsonde électronique afin de détecter les éléments constitutifs des produits de corrosion, exception faite des éléments très légers (H, He, Li, Be). La quantification des éléments légers plus lourds que le Béryllium, comme le Bore, le Carbone et l'Oxygène, est rarement simple.

I.2.2- Morphologie

La morphologie s'apprécie d'abord à l'examen visuel : homogénéité de la couleur, cloques, pores, fissures, écaillage ; par la suite à l'aide d'examens microscopiques.

On utilise **le microscope optique (M.O)** sur les coupes polies, **le M.E.B** en surface et sur des fractures. L'observation au M.E.B révèle l'épaisseur de la couche, la taille des grains, la forme de la cristallisation, la présence de pores au cœur de la couche ou à son interface avec le métal. Le M.E.B utilisé dans notre étude est du type JEOL JSM 1600, il permet la détection des *défauts et des dégradations* au sein de l'oxyde formé après sollicitation de l'éprouvette. Les observations sont effectuées en surface et sur des coupes transverses. Le M.E.B permet de préciser les caractéristiques des différents oxydes développés sous différentes atmosphères, au niveau de leur épaisseur et de leur type de dégradation (fissure ou décollement).

I.2.3- Sens de croissance

Des techniques appropriées permettent de repérer la position des couches formées par rapport à la surface initiale du métal et le suivi de la pénétration de la couche oxydante. Elles renseignent sur le mécanisme de croissance des couches de corrosion (Fig.2).

- Utilisation des marqueurs

Cette technique consiste à déposer sur le métal avant réaction un matériau inerte (Au, Pt, SiO₂, Al₂O₃ ...) sous forme de fil ou de poudre.

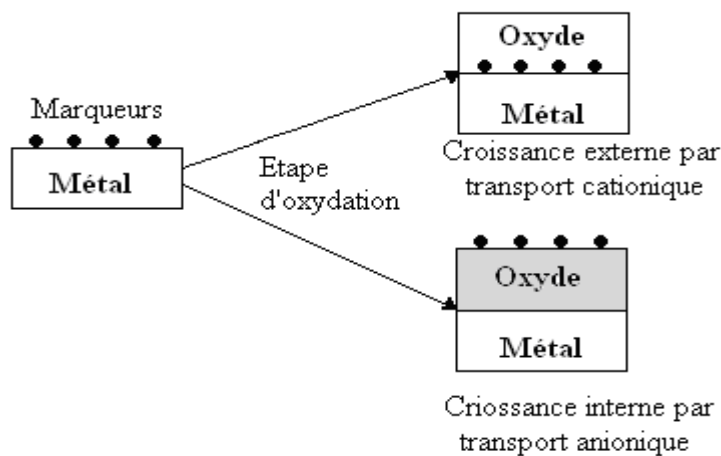


Figure 2. Principe de l'expérience des marqueurs inertes

- Oxydation alternée ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂

C'est une technique de choix pour la mise en lumière du sens de croissance, soit du mécanisme d'oxydation.

Cette technique d'oxydation alternée est appliquée pour la mise en évidence de la pénétration des couches d'oxydes par la vapeur d'eau en utilisant H₂¹⁸O.

La technique de spectroscopie électronique SIMS de détermination des profils associée à l'utilisation des deux isotopes de l'oxygène permet de connaître la position dans la couche d'oxyde, de l'isotope utilisé pour la seconde oxydation et donc de déterminer à quelle interface (métal-oxyde ou oxyde gaz) se produit l'avancée du front d'oxydation. En utilisant un marqueur, on peut déterminer s'il s'agit d'un transport du métal vers la zone externe du premier oxyde développé sous ¹⁶O, d'un transport anionique (transport de l'oxygène vers l'interface métal/oxyde ¹⁶O) ou s'il s'agit d'une inter-diffusion (courts circuits) de l'oxygène et du métal.

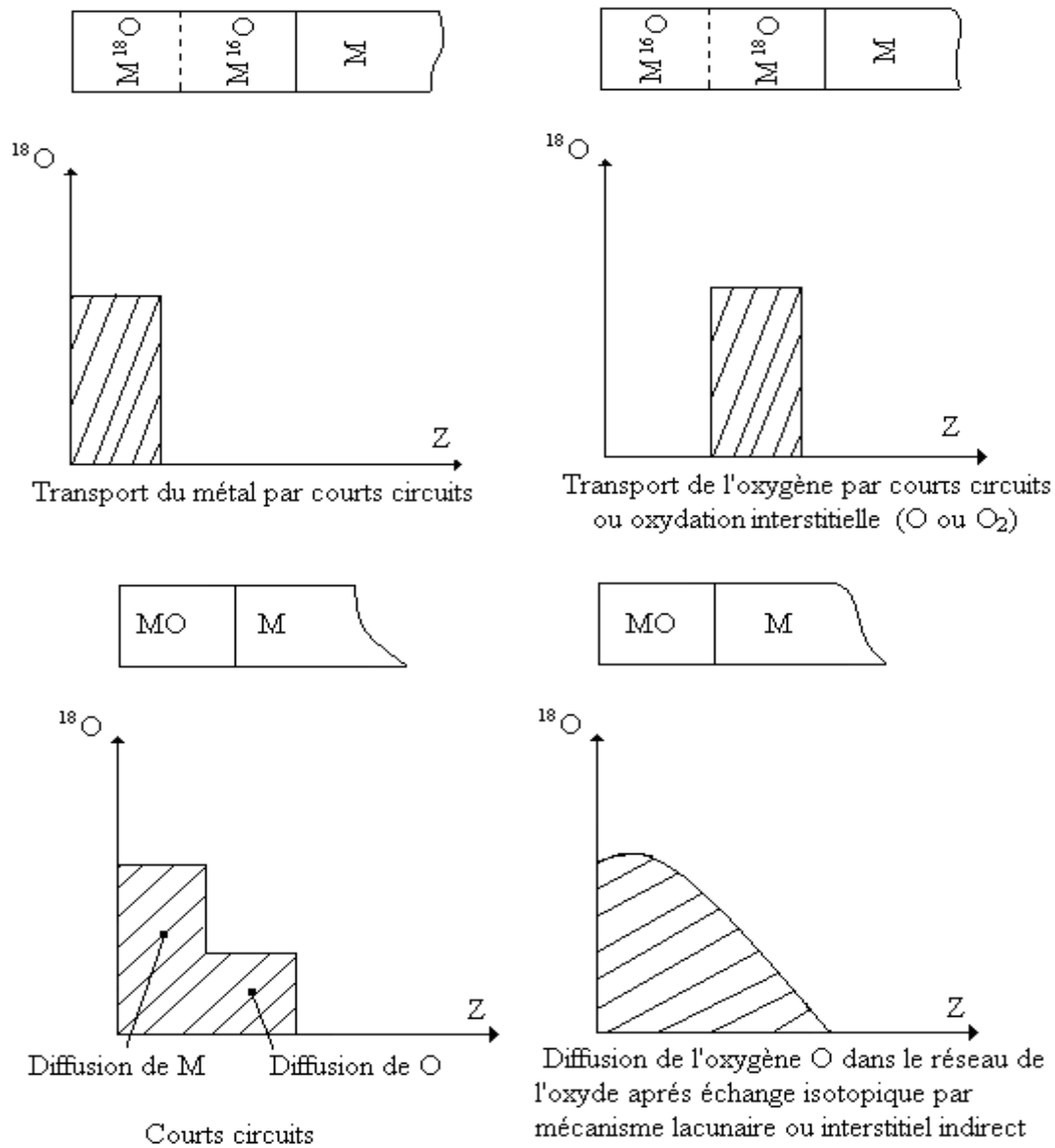


Figure 3. Principe de l'oxydation alternée (première partie de l'oxydation par ^{16}O , suivie d'une seconde par ^{18}O)

ANNEXE III [ABA98]

	<i>Paramètres métallurgiques</i>	<i>Paramètres chimiques</i>	<i>Paramètres mécaniques</i>
<i>Modèle de dissolution</i>	Teneur en chrome → <i>Repassivation</i> Teneur en carbone en solution → <i>Dissolution</i>	Composition chimique du milieu, Ph → <i>Dissolution/ repassivation</i> Pression partielle d'hydrogène → <i>Dissolution (via le potentiel)</i>	Vitesse de déformation en fond de fissure → <i>Rupture du film</i>
<i>Modèle de Shen et Shewmon</i>	Teneur en carbone en solution → <i>Pression interne de méthane</i>	Pression partielle d'hydrogène → <i>Pression interne de méthane</i>	Vitesse de déformation Emergence de dislocations sur le joint de grains Contrainte → <i>diffusion du nickel</i>
<i>Modèle de Scott</i>	Energie du joint de grains	Pression partielle d'oxygène	Contrainte → <i>Diffusion de l'oxygène</i>
<i>Modèle de Magnin</i>	Teneur en carbone en solution → <i>Dissolution</i> Carbures inter granulaires → <i>Concentration de contraintes au joint de grains</i> Ecroûissage : <i>différence de dureté entre zone adoucie et zone durcie</i>	Pression partielle d'hydrogène → <i>Energie de cohésion du réseau</i>	Vitesse de déformation en pointe de fissure → <i>émission des dislocations</i> Contrainte → <i>Diffusion de l'hydrogène</i>
<i>Modèle de Lynch</i>	Teneur en chrome Repassivation	Pression partielle d'hydrogène → <i>Energie de cohésion du réseau</i>	Vitesse de déformation en pointe de fissure → <i>émission des dislocations</i>
<i>Modèle de clivage Induit par film</i>	Teneur en chrome → <i>Repassivation</i>	Composition chimique du milieu, Ph → <i>Repassivation</i>	Vitesse de déformation en fond de fissure → <i>Rupture du film passif</i>
<i>Modèle d'endommagement par fluage</i>	Teneur en chrome, teneur en carbone en Solution, carbures inter granulaires → <i>Glissement inter granulaire</i>	Hydrogène → <i>Energie de cohésion du réseau</i>	→ <i>Contrainte</i> <i>Diffusion de l'hydrogène</i>

Annexe III : Relation entre phénoménologie (influence de trois grandes catégories de paramètres) et mécanismes de fissuration

ANNEXE IV

TENSION DE VAPEUR SATURANTE

Le contenu en vapeur d'eau d'une atmosphère humide peut être caractérisé par sa pression partielle, celle-ci est appelée tension de vapeur saturante lorsque l'équilibre thermique entre l'eau et sa vapeur est établi. Elle est dépendante de la température de l'air, ou de celle de l'eau (qui lui est égale lors de l'équilibre thermique). La température du bain (de l'eau remplissant le ballon), fixée à 65°C, est associée à la pression partielle de la vapeur d'eau, et également au contenu volumique en vapeur d'eau de l'atmosphère humide en vapeur d'eau. Pour ce calcul, on considère qu'à 1atm, on a une humidité relative de 100 % (puisque'on travaille en pression atmosphérique) et que l'environnement ne contient que de la vapeur d'eau.

A partir de la relation de Clausius-Clapeyron (équation -1), donnant la relation entre la tension de vapeur saturante (p_{eau}^0), la température absolue du bain (T) et la salinité (S), il est possible de déterminer la fraction volumique de vapeur d'eau, dans l'atmosphère humide. Cette humidité relative utilisée dans le cadre de notre étude est approximativement de 10.5%

$$\ln(p_{eau}^0) = 24,4543 - \frac{6745,09}{T} - 4,8489 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) - 0,000544 \cdot S \quad (\text{Équation -1})$$

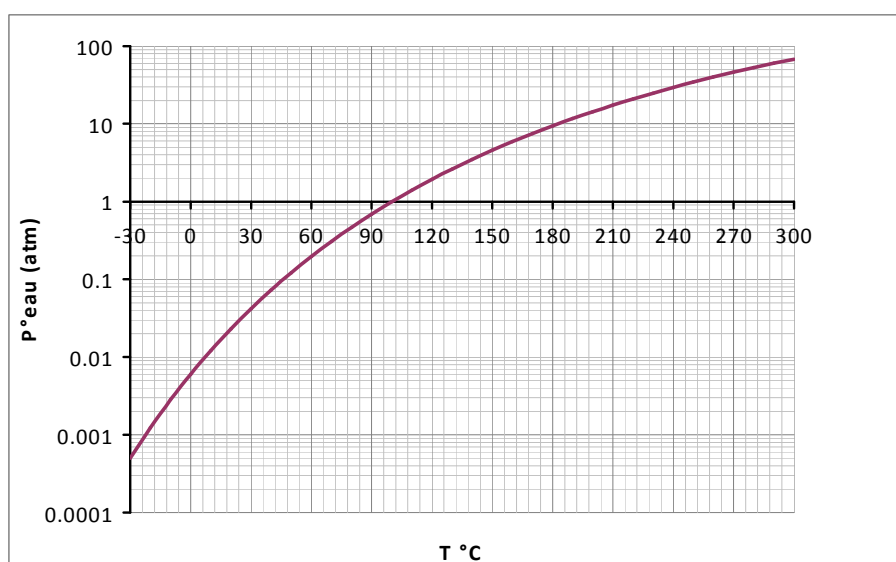


Figure III.1 : Courbe tension de vapeur saturante en fonction de la température du bain à pression atmosphérique

On sait que :

Humidité relative = (Pression de la vapeur d'eau) / (Pression de la vapeur saturante)

Donc, à partir de l'humidité relative, mesurée du mélange gazeux à l'aide de la sonde hygrométrique avant l'entrée dans le four on peut calculer la pression de la vapeur d'eau dans le gaz.

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la détermination des lois de comportement de l'alliage base nickel Inconel 600 (NC15Fe), utilisé au niveau des générateurs de vapeur des centrales nucléaires, sujet à un processus de corrosion inter-granulaire. L'un des objectifs majeurs visé par cette thèse est la détermination de la synergie entre l'oxydation et la sollicitation mécanique. L'intervalle de température exploré durant l'étude expérimentale répond aux conditions réelles de fonctionnement des générateurs de vapeur (350 - 550°C). Les divers paramètres d'influence tels que la température, l'atmosphère (vide, air, oxygène et vapeur d'eau) ainsi que l'état de surface sont étudiés. De l'étude de la cinétique d'oxydation, il ressort qu'à partir des essais d'oxydation isotherme effectués sous air synthétique, le gain de masse enregistré et l'épaisseur du film d'oxyde Cr_2O_3 obtenus respectivement par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) sont très faibles quelque soit la température (350 à 800°C) ; montrant la très faible réactivité du matériau dans de telles conditions. Quant à l'influence du chargement mécanique, les résultats des tests de flexion 4 points effectués sous vide secondaire suivis par émission acoustique sur des éprouvettes d'Inconel 600 grâce à un montage spécifique, révèlent l'absence d'endommagement. L'influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau révèle par contre une modification du comportement du matériau caractérisé par des signaux acoustiques d'amplitudes élevées et des caractéristiques mécaniques atténuées, synonyme d'attaque corrosive. A l'aide des résultats, in situ, sous une atmosphère contrôlée, un modèle de comportement viscoplastique de l'Inconel 600 en flexion 4 points, basé sur la loi de Norton est proposé. Les lois de comportement sont élaborées à la base des équations reliant le tenseur des déformations plastiques ϵ au tenseur des contraintes σ puis intégrées pour leur résolution au moyen d'un code de calculs. Leurs paramètres sont identifiés par méthode inverse.

MOTS-CLES : *Inconel 600, corrosion sous contrainte, émission acoustique, viscoplasticité, méthodes inverses.*

Abstract:

The objective of this thesis is the determination of the behavior law of nickel based alloy Inconel 600 (NC15Fe), which is used in the steam generators of nuclear power plants, subject to intergranular corrosion process. One of the major objectives aimed by this thesis is the knowledge of synergy between oxidation and mechanical loading. The interval of temperature explored during the experimental study covers the actual conditions for a safe operation of steam generators (350 - 550°C). The various parameters of influence such as the temperature, the atmosphere (vacuum, air, oxygen and water vapor) as well as the surface quality are explored. From the study of the oxidation kinetics, it shows from isothermal oxidation tests under synthetic air, the recorded weight gain and the oxide film thickness Cr_2O_3 obtained respectively by the thermo gravimetric analysis (ATG) and the spectroscopy with glow discharge (SDL) are very weak in the temperature range (350 - 800°C); showing the very low reactivity of the material in such conditions. As for the influence of the mechanical loading, the results of the 4- point bending tests carried out under secondary vacuum followed by acoustic emission on Inconel 600 samples by means of a specific assembly, revealing the absence of damage. The influence of the oxygen and the water vapor, on the other hand, shows a modification of the behavior of the material characterized by high amplitudes of acoustic signals and attenuated mechanical characteristics, meaning a corrosion attack. Using the results obtained, in-situ, under a controlled atmosphere, a viscoplastic model of behavior of Inconel 600 in 4- point bending, based on Norton's law is proposed.

Key Words: *Inconel 60, stress corrosion cracking, acoustic emission, viscoplasticity, inverse methods.*