

# Rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de fissuration intergranulaire par corrosion sous contrainte en milieu primaire des alliages base nickel 600 et 690

Grégory Odemer<sup>a, b</sup>, Alexandre Coudurier<sup>a, b</sup>, Fanny Jambon<sup>a</sup>, Jacques Chêne<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>DPC/SCCME/LECA, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette

<sup>b</sup>UMR 8587 CNRS / CEA, LAMBE, Université d'Evry, bâtiment Maupertuis, bd François Mitterrand, 91025 Evry Cedex

## 1- Introduction

Parmi les espèces responsables des effets d'endommagement associés à l'environnement, l'hydrogène joue un rôle majeur pour un très grand nombre de métaux et alliages utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie nucléaire, pétrolière, aéronautique ou aérospatiale. La spécificité de ses propriétés physico-chimiques et sa présence dans tout environnement, favorisent son absorption et conduisent à des phénomènes d'endommagement variés tels que l'apparition d'une fissuration intergranulaire. Le problème du rôle de l'hydrogène dans la fissuration par corrosion sous contrainte des matériaux de structure cubique à faces centrées tels que les alliages à base de nickel se pose tout particulièrement dans le domaine nucléaire[1],[2],[3]. L'endommagement par l'hydrogène résulte souvent d'une interaction entre l'hydrogène et la déformation plastique[4],[5]. Cette interaction met en jeu un mécanisme de transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles vers des défauts microstructuraux où l'accumulation d'hydrogène favorise l'amorçage de fissure [6],[7],[8],[9].

L'objectif principal de cette étude est, dans un premier temps, de caractériser la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (F.P.H) des alliages 600 et 690 dans la perspective de mieux comprendre par la suite, le rôle éventuel de l'hydrogène dans le mécanisme de corrosion sous contrainte (CSC) qui affecte ces alliages lorsqu'ils sont exposés en milieu primaire dans les réacteurs à eau pressurisée (REP).

## 2- Matériaux

Les compositions chimiques de ces matériaux sont données dans le tableau 1 et les observations microscopiques de leurs microstructures après attaque électrochimique sur la figure 1.

	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Ti	Cu	Co	Al
<b>Alloy 600 WF675</b>	0.058	0.001	0.007	0.45	0.81	73.22	16.05	8.8	0.29	0.02	0.04	0.24
<b>Alloy 690 RD335</b>	0.018	<0.005	0.007	0.27	0.31	59.31	29.27	9.94	0.27	0.002	0.015	0.13

Tableau 1: compositions chimiques (wt %) des alliages 600 et 690.

La taille moyenne des grains des alliages 600 et 690 est respectivement de 30 et 40  $\mu\text{m}$ . L'alliage 600 se caractérise par la présence de nombreux carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  inter et intragranulaires. Ces précipités présents dans la matrice dessinent d'anciens joints de grains austénitiques. L'alliage 690 présente une majorité de précipités intergranulaires. Pour ces deux alliages, Chêne et al. [10] a identifié par analyse chimique la présence de gros précipités correspondant à des carbures de titane, oxydes et nitrures de titane...

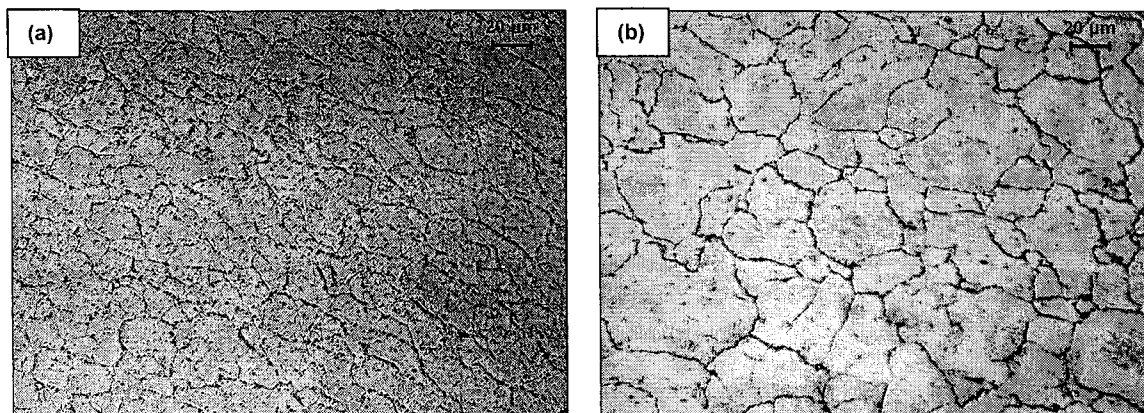


Figure 1: (a) Microstructure de l'alliage 600; (b) Microstructure de l'alliage 690.

### 3- Résultats expérimentaux

#### 3-1 Courbes de traction

Les courbes de traction d'éprouvettes hydrogénées ou non sont présentées sur la figure 2.

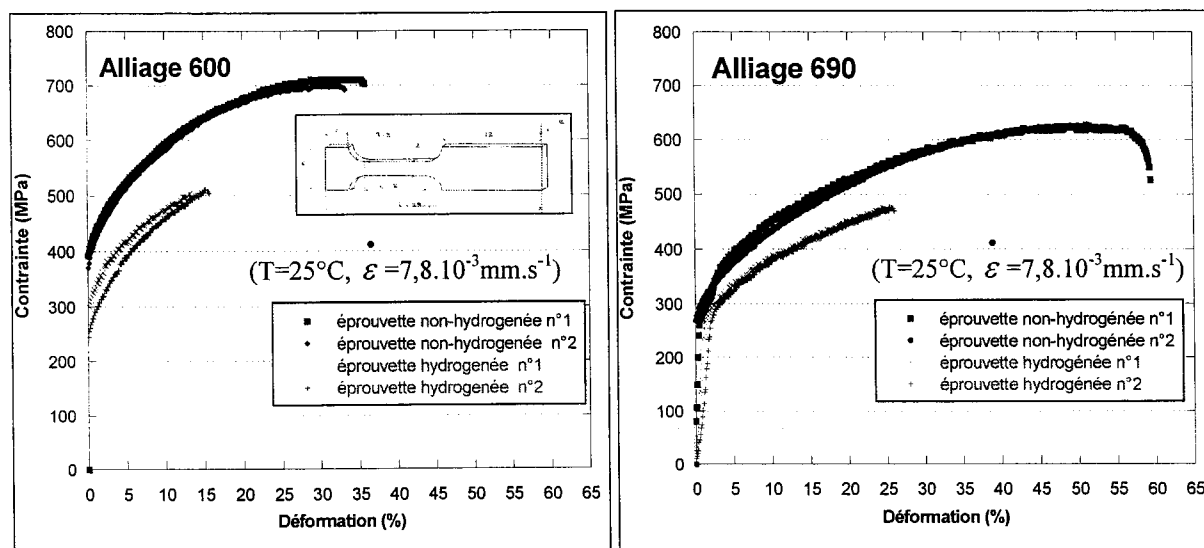


Figure 2: courbes de traction d'éprouvettes hydrogénées ou non des alliages 600 et 690.

Ces résultats montrent pour les deux alliages une diminution de la résistance mécanique associée à une perte de ductilité en présence d'hydrogène. L'alliage 690 semble néanmoins moins affecté par cette fragilisation par l'hydrogène.

## Faciès de rupture

Les observations au MEB des faciès de rupture par traction sont présentées sur la figure 3. Pour les éprouvettes non hydrogénées l'alliage 600 présente un faciès ductile très marqué avec présence de nombreuses cupules. L'alliage 690 présente quant à lui également un faciès de type ductile mais nettement moins marqué que l'alliage 600 et l'on note la présence de décohésions intergranulaires. La perte de ductilité due à la fragilisation par l'hydrogène se traduit au niveau des faciès par une rupture de type fragile intergranulaire, en particulier pour l'alliage 600.

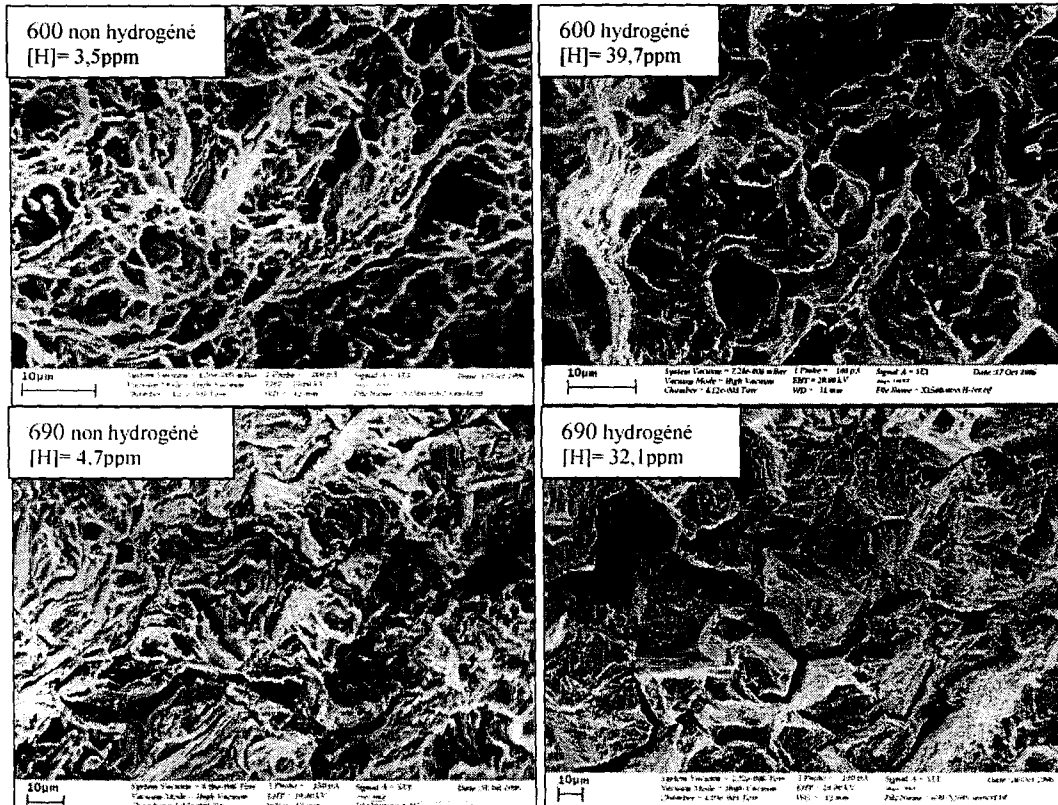


Figure 3: Comparaison des faciès de rupture par traction des alliages 600 et 690 hydrogénés ou non.

On note également que les teneurs en hydrogène introduit sont plus importantes pour l'alliage 600 que pour l'alliage 690.

### 3-2 Traitements de désorption

Le but de ces traitements thermiques est de quantifier la concentration en hydrogène piégé dans chaque matériau. Les résultats de ces mesures sont récapitulés dans le tableau 2 et montrent la présence d'une quantité d'hydrogène résiduel significative dans les deux alliages donc l'existence d'un phénomène de piégeage.

	A600	A690
[H] (ppm) Traitement désorption: 200°C,4h	17,1	11,9
[H] (ppm) Traitement désorption: 100°C,72h	16,5	9,4

Tableau 3: Mesures de concentration en hydrogène après traitement de désorption des alliages 600 et 690.

#### 4- Discussion

Ce travail a montré une susceptibilité des deux alliages au phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Cette fragilisation se traduit par une rupture intergranulaire et une diminution globale des propriétés mécaniques. L'alliage 690 semble moins affecté que l'alliage 600 ce qui rejoint les observations de Lecoester [13] pour l'alliage 600 et de Lenartova [15] pour l'alliage 690. Pour expliquer ces différences de susceptibilité, il est nécessaire de s'intéresser à la microstructure des ces deux alliages.

La principale différence entre les alliages 600 et 690 réside dans leur teneur en chrome qui est de 16 et 29 % massique respectivement.

Pour les alliages base-nickel, les modes de glissement sont partiellement gouvernés par l'énergie de faute d'empilement qui est elle-même dépendante de la teneur en chrome et de la concentration en hydrogène présent dans le matériau [16][17][18].

Ainsi, le chrome a tendance à diminuer cette énergie de faute d'empilement donc à augmenter la propension au glissement planaire en l'absence d'hydrogène [19],[20],[21]. Le mode de rupture de ces matériaux est alors ductile et consiste en la coalescence de microcavités. L'addition de chrome peut jouer un rôle sur ce processus, par exemple en augmentant la contrainte nécessaire à l'initiation de cavités et en diminuant leurs vitesses de croissance ou de nucléation. Toutefois, cela n'explique pas pourquoi, en l'absence d'hydrogène, la fissuration de l'alliage 690 riche en chrome soit partiellement intergranulaire. Une étude plus fine de la précipitation et de sa nature pourrait éventuellement lever ce questionnement.

En plus de l'influence de la teneur en chrome, il a été clairement montré que l'hydrogène diminuait aussi l'énergie de faute d'empilement des alliages base-nickel ce qui conduisait à un glissement planaire prédominant donc à une diminution de la ductilité [23].

Cette fragilisation par l'hydrogène présente d'autres aspects. En effet, ce phénomène met en jeu un mécanisme de transport de l'hydrogène par les dislocations qui conduit à l'accumulation préférentielle de l'hydrogène aux joints de grains enrichis en précipités, dans notre cas, des carbures de chrome.

De récentes observations ont montré que la susceptibilité de l'alliage 600 à la fragilisation par l'hydrogène augmentait avec la densité de précipités intergranulaires de carbures de chrome. [24],[13]. Dans l'alliage 600 comme dans l'alliage 690, les précipités intragranulaires et intergranulaires sont de type  $Cr_{23}C_6$ . La distribution et la taille des ces précipités sont quasi similaires pour les deux alliages [24].

La différence de susceptibilité peut dans certains cas s'expliquer par un phénomène de ségrégation du phosphore aux joints de grains, effet qui n'est pas établi dans notre cas. Ce phénomène de ségrégation dépend avant tout du traitement thermique de l'alliage.

La déchromisation le long des joints de grains pourrait expliquer la différence de sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des deux alliages. En effet il est rapporté que l'alliage 690 présentait une plus faible déchromisation le long des joints de grains que l'alliage 600 en raison de sa teneur en chrome élevée. Yu and Yao [25] ont montré que cette forte concentration en chrome à l'interface intergranulaire carbures/matrice compensait en partie la diminution de cohésion induite par l'hydrogène aux joints de grains.

## 5- Références

- [1] T. Boniszewski, G.C. Smith, *Acta Met.*, 11 (1963) 165-178
- [2] P. Menut, Y. Shehu, J. Chêne, M. Aucoeurier, Rôle de la structure et de la composition chimique des joints de grains sur la rupture intergranulaire du nickel en présence d'hydrogène cathodique, in : P. Azou (Ed.), *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congress Hydrogène et Matériaux*, Paris, (1982), Vol.2, pp 857-862.
- [3] R.H. Jones, S.M. Bruemmer, *Environment-induced Cracking of Metals*, NACE-10 pub. Houston, 1990, pp. 287-310.
- [4] T. Magnin (Ed.) *Corrosion-Deformation Interactions*, European Federation of Corrosion pub. n°21, The Institute of Materials, London, 1997.
- [5] N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was, R.H. Jones, (Eds.) *Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions*, TMS pub. Warrendale, 2003.
- [6] P. Sofronis, H.K. Birnbaum, *J. Mech. Phys. Solids*, 43, 1 (1996) 49-90.
- [7] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, *Acta Materialia*, 50 (2002) 1507-1522.
- [8] A-M. Brass, J. Chêne, *Materials Science and Engineering A242* (1998) 210-221.
- [9] J. Chêne, A-M. Brass, *Met. and Materials Trans.*, 35A (2004) 457-464.
- [10] J. Chêne, A-M. Brass. "Role of temperature and strain rate on the Hydrogen-Induced Interganular Rupture in Alloy 600". *Metallurgical and materials transactions*, volume 35A, February 2004.
- [11] J.M. Gras, "l'hydrogène dans les métaux: techniques de chargement et méthodes d'étude des effets de l'hydrogène dans les matériaux métalliques. Applications aux aciers et aux alliages de nickel. "Rapport EDF- DER n° HT-45/PV G 330-A, 1988.
- [12] P. Lacombe, M. Aucoeurier, J. Chêne, in : R. Gibala, R.F. Hehemann (Eds.), *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, A.S.M., Metals Park, 1984, p. 79.
- [13] F. Lecoester, J. Chêne, D. Noel. "Hydrogen embrittlement of the Ni-base alloy 600 correlated with hydrogen transport by dislocations". *Materials Science and Engineering A262* (1998) 173-183.
- [14] J. Crank, in *The Mathematics of Diffusion* (Oxford University Press, 1975) p.44.
- [15] I. Lenartova. "Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte d'alliages de nickel utilisés dans les générateurs de vapeur : influence de la composition chimique et de la microstructure". Thesis - Ecole Centrale Paris, 1996.
- [16] B.E.P. Beeston, L.K. France. *J. Inst. Met.*, 1968, vol. 96, pp. 105-107.
- [17] P.S. Kotval. *Trans. AIME*, 1968, vol. 242, pp. 1651-1656.
- [18] P.C.J. Gallagher. *Metall. Trans.*, 1970, vol. 1, pp. 2429-2461.
- [19] N. Clément, D. Caillard, J.L. Martin. *Acta Metall.*, 1984, vol. 32(6), pp. 961-975.
- [20] E.E. Stansbury, C.R. Brooks, T.L. Arledge. *J. Inst Met.*, 1966, vol. 94, pp. 136-138.
- [21] A. Akhtar, E. Teghtsoonian. *Metall. Trans.*, 1971, vol.2, pp. 2757-2763.
- [22] H.J. Engelmann, K. Mummert, S. Schwarz, M. Uhlemann. "Austenitic stainless steels and nickel base alloys, evaluation of their susceptibility to hydrogen induced cracking". *Eurocorr* 96.
- [23] F. Lecoester. "Interactions hydrogène-alliage 600 (NC15Fe) : Application au cas des tubes de générateur de vapeur des réacteurs à eau pressurisée, soumis au milieu primaire". Thesis - University Paris XI, 1997.
- [24] D.M. Symons, G.A. Young, J.R. Scully. "The effect of strain on the trapping of hydrogen at grain-boundary carbides in Ni-Cr-Fe alloys" 2001, *Metallurgical and materials transactions*, vol. 32, n°2, pp. 369-377.
- [25] G.-P. Yu, H.-C. Yao. "Relation between the resistance of IGA and IGSCC and the chromium depletion of alloy 690". *Corrosion*, vol. 46, issue 5, may 1990, pp. 391-402.