

Eric Andrieu
Christine Blanc
Lydia Laffont
Grégory Odemer

Hydrogène-matériaux, corrosion sous contrainte, fatigue-corrosion

Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2023

Eric Andrieu, Christine Blanc, Lydia Laffont, Grégory Odemer, *Hydrogène-matériaux, corrosion sous contrainte, fatigue-corrosion. Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2023*, Presses des MINES, collection Sciences de la matière.

© Presses des MINES - TRANSVALOR, 2022
60, boulevard Saint-Michel - 75272 Paris Cedex 06 - France
presses@mines-paristech.fr
www.pressedesmines.com

ISBN : 978-2-38542-390-2

© Photo de couverture : Adrien Laurino et Mathilde Guérin
Dépôt légal : 2023
Achevé d'imprimer en 2023 (Paris)

Cette publication a bénéficié du soutien de l'Institut Carnot M.I.N.E.S.

Tous droits de reproduction, de traduction, d'adaptation et d'exécution réservés pour tous les pays.

Hydrogène-matériaux,
corrosion sous contrainte,
fatigue-corrosion

Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2023

Eric Andrieu, Christine Blanc, Lydia Laffont, Grégory Odemer

Hydrogène-matériaux, corrosion sous contrainte, fatigue-corrosion

Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2023

Table des matières

PARTIE I - CORROSION, FRAGILISATION PAR LES MÉTAUX LIQUIDES

Sensibilité d'un alliage FeCrMnNi à la fragilisation par l'eutectique plomb-bismuth	15
---	----

Jorge Salgado Giampaoli, Ingrid Proriot Serre, Manon Bonnalet Rolland, Franck Beclin, Anna Fraczkiewicz

Sensibilité à la corrosion d'un acier inoxydable 316L obtenu par dépôt de fil.....	21
--	----

Herick Rodrigues, Isabelle Aubert, Olivier Devos et Marie Touzet-Cortina

Comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316 L - procédés WAAM et WLAM.....	27
--	----

Micaela Goland, Catherine Guerre, Fanny Balbaud, Matthias Rousseau Joël Ribis, Elodie Rouesne, Paul Buttin

État de surface de tubes de GV et relâchement de Ni en milieu primaire.....	33
---	----

Nathan Ribière, Nathalie Engler Daniel Brimbal, Milan Skocic, Eric Andrieu, Christine Blanc, Lydia Laffont

Nitruration du Ti-6Al-4V : effet sur la corrosion en milieu primaire des REP.....	39
---	----

Cyriac Christophe, Quentin Ausoux, Frantz Martin Laurence Laturomain, Yves Wouters

PARTIE II - CORROSION SOUS CONTRAINTE, FATIGUE-CORROSION

Oxydation intergranulaire de l'alliage 600 en milieu secondaire REP.....	47
--	----

Pierre Mestre-Rinn, Cécilie Dubamel, Thierry Couvant, Romain Verlet

Sensibilité à la corrosion sous contrainte de joints soudés en acier inoxydable 316L.....	53
---	----

Laura de Lima e Silva, Nadège Ducommun, Laurent Jubin, Ronan Maingny, Eric Andrieu, Christine Blanc

Résistance à la corrosion sous contrainte d'un acier duplex obtenu par DED.....	59
---	----

Sébastien Ballésio, Chloé Comas, Matthieu Dhondt, Cédric Doudard, Fabien Szymyka

Corrosion des tubes de générateurs de vapeur en milieu secondaire.....	65
--	----

Estelle Lagardère, Ian de Curières, Lydia Laffont

Les effets couplés de l'iode et de l'oxygène sur la corrosion sous contrainte	71
<i>Amar Lachekbab, Matthew Bono, David Le Boulch, Patrice Chantrenne, Marion Frégonèse</i>	
Fatigue-corrosion de l'acier 316L issu de fabrication additive	77
<i>X. Majnoni d'Intignano O. Devos, M. El May, S. Mercier, N. Saintier, C. Bianchetti</i>	
Understanding the mechanisms of low cycle fatigue of Alloy 690 in the PWR environment	83
<i>K. G. Jayaram, J. Huret, W. J. Chitty, G. Henaff</i>	
PARTIE III - FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE	
Design and experimental validation of hydrogen trapping features in model nickel alloys	91
<i>Aman Prasad, Alixe Drean, Laurent Couturier, Frédéric Christien, Franck Tancret</i>	
Hydrogen Permeation in Pure Iron Containing Porosities.....	97
<i>Sarah Alzein, Alixe Dreano, Frédéric Christien</i>	
Influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la corrosion de l'AA 2024.....	103
<i>E. Mondou, A. Proietti, C. Charvillat, D. Sinopoli, C. Blanc</i>	
Comportement mécanique d'un alliage de titane hydruré sous dihydrogène	109
<i>Francesco Amendola, Flavien Perrotin, Wisline Bencia, Nicolas Fagnon, Michaël Redolfi, Monique Gasperini</i>	
Ténacité des gaines combustibles en Zircaloy-4 en cas de DHC.....	115
<i>Pierrick François, Tom Petit, Quentin Auzeoux, David Le Boulch, Kais Ammar, Jacques Besson</i>	
Étude de la susceptibilité à la FPH de l'acier inoxydable maraging 17-4 PH	121
<i>P. Schutz, J. Adem, F. Martin, Q. Auzeoux, Y. Wouters, L. Latu-Romain</i>	
Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage 82 (base nickel)	127
<i>Anaïs Barou, Éric Andrieu, Pierre Joby, Lydia Laffont, Christine Blanc</i>	
Effet d'une pré-déformation sur les interactions hydrogène-microstructure d'un acier 316L.....	133
<i>Victor Ortolland, Frantz Martin, Quentin Auzeoux, Krzysztof Wolski</i>	

Impact de la fragilisation par hydrogène sur le comportement mécanique d'un acier	139
<i>A. D'Orazio, A. Oudriss, J. Bouhattate, C. Berziou, G. Lotte, S. Cobendoz, L. Leclair, B. Resiak B. Cofino, X. Feaugas</i>	
Hydrogen and nitrogen effects on mechanical behavior of austenitic stainless steel	145
<i>I.Hamdaoui, A. Oudriss, X. Feaugas</i>	
The effect of hydrogen and grain boundary character on plasticity mechanisms	151
<i>Y. Ben Jedidia, A. Oudriss, S.P. Murugan, X. Feaugas</i>	
Simulation par éléments finis des couplages entre hydrogène et amas de lacunes.....	157
<i>S. Bian, Slim Ben Ayed, Y. Charles, J. Mougnot, X. Bonnin Tom Wauters, Richard A. Pitts</i>	
Effets sur le comportement cyclique d'un superalliage base nickel durci par précipitation.....	163
<i>A. Radi, M. Risbet, J. Favergeon, G. Henaff, A. Oudriss, X. Feaugas, R. Chantalat</i>	
Impact de l'hydrogène sur le comportement en fatigue oligocyclique du T40	169
<i>L. C. Martins Moreira, A. Oudriss, J. Bouhattate, C. Berziou, G. Lotte, S. Cobendoz, X. Feaugas, S. Frappart, A. Mathis, T. Millot</i>	
Effet d'un mélange de GN et d'H ₂ sur l'endommagement par fatigue du L485	175
<i>Marie Lemaitre, Laurent Briottet, Jacques Stolarz, Cédric Bosch, Olivier Levasseur, Alain Leriverain, Maxime Bertin</i>	
Étude de la cinétique de repassivation d'acier maraging en milieu NaCl	181
<i>E. Pejoine, F. Christien, S. Kalacska, L.H. Brassart, et Z. Obadia,</i>	
Fatigue à basse température sous hydrogène d'aciers inoxydables.....	187
<i>Romain Chochoy, Pierre Osmond, Denis Bertbeau, Guillaume Benoit, Gilbert Hénaff</i>	
Interactions hydrogène-microstructure des alliages 625 et 718 par fabrication additive	193
<i>Dylan Cozlin, Francisco Medina, Kurtis Watanabe, Abdelali Oudriss, Xavier Feaugas, Jamaa Bouhattate</i>	
Modélisation multi-échelles de la diffusion de l'hydrogène dans un polycristal de Nickel.....	199
<i>Omar Zegoudi, Thomas Schuler et Frédéric Christien</i>	

Cet ouvrage constitue le recueil des travaux présentés lors des

Journées Jeunes Chercheurs 2023
organisées à Toulouse les 4 et 5 juillet 2023

par la commission Corrosion Sous Contrainte / Fatigue-Corrosion / Fragilisation par
l'hydrogène du CEFRACOR

Comité local d'organisation :

Christine BLANC, Professeur des Universités, CIRIMAT-Toulouse INP

Lydia LAFFONT, Maître de Conférences, CIRIMAT-Toulouse INP

Éric ANDRIEU, Professeur des Universités, CIRIMAT-Toulouse INP

Grégory ODEMER, Maître de Conférences, CIRIMAT-Toulouse INP



*Avec le soutien de Mariana Berthet, Hassina Founas et Philippe Marcus
du CEFRACOR*



Partie I

Corrosion, fragilisation par les métaux liquides

Sensibilité d'un alliage FeCrMnNi à la fragilisation par l'eutectique plomb-bismuth

Jorge Salgado Giampaoli^{}, Ingrid Proriot Serre¹, Manon Bonvalet Rolland¹,
Franck Beclin¹, Anna Fraczkiewicz²*

¹*Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 – UMET – Unité Matériaux Et Transformations, 59 000 Lille, France*

²*Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, 42023 Saint-Etienne, France*

INTRODUCTION

Les réacteurs nucléaires pilotés par un accélérateur (ADS) et les réacteurs rapides refroidis aux alliages de plomb (LFR) utilisent du plomb liquide ou l'eutectique plomb-bismuth (Pb45Bi55, noté PbBi) comme liquide caloporteur. L'un des principaux défis dans le développement de tels réacteurs est le choix de matériaux de structure adaptés. En particulier, il est important d'étudier la résistance des matériaux exposés à hautes températures et en présence de métal liquide [1].

Un phénomène récurrent en présence d'alliages ductiles est leur rupture prématurée au contact de métal liquide, phénomène appelé fragilisation par les métaux liquides (FML) [2-3]. La FML correspond à la perte totale ou partielle de la ductilité d'alliages métalliques en présence de métal liquide et ainsi d'un endommagement précoce des matériaux et donc des structures [4]. Les phénomènes de FML peuvent être classifiés en deux catégories distinctes : la fragilisation induite par un mouillage spontané au niveau des joints de grains et la fragilisation produite suite à une déformation plastique en présence de métal liquide [3-4]. La fragilisation par le Pb et le PbBi liquides fait partie de cette deuxième catégorie [5-8]. En effet, c'est après une sollicitation mécanique qu'une fracture fragile peut se produire pour le matériau en contact avec le métal liquide. Aucune FML spontanée (sans contrainte mécanique) n'a été observée en présence du Pb et du PbBi liquides.

Différentes études ont analysé le comportement mécanique de matériaux au contact du Pb ou PbBi liquide à des températures comprises entre 250 et 500°C. Les études montrent que les aciers martensitiques et ferritiques à structure cubique centrée (CC) présentent une sensibilité à la FML entre 250 et 450°C [5-7]. Les essais réalisés pour des matériaux austénitiques à structure cubique à faces centrées (CFC), comme les aciers 316L et 15-15Ti ne montrent qu'une très faible sensibilité à la FML [8-9]. Cependant, les aciers austénitiques sont très sensibles à la corrosion par Pb et PbBi du fait de la dissolution sélective du Ni [5]. Ainsi, les alliages à haute entropie ou les alliages de composition complexe à structure CFC apparaissent, du fait de leur bonne résistance mécanique et de leurs faibles coefficients de diffusion ainsi que par leur structure CFC peu sensible à la FML, comme des matériaux de structure d'intérêt

pour une application en métal liquide à haute température. C'est pourquoi différentes équipes de recherche étudient le comportement de ces matériaux en présence de Pb ou PbBi liquide.

Le travail présenté dans cet article est l'étude du comportement mécanique en présence de PbBi liquide d'un alliage à haute entropie de structure CFC et de composition FeCr15Mn17Ni22 at.%. Les faciès de rupture et les chemins de fissuration sont analysés après des essais de traction (à l'air et en présence de PbBi) ce qui permet d'explicitier la sensibilité à la FML de cet alliage.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

L'alliage étudié, de composition FeCr15Mn17Ni22 at.% et appelé «Y3», a été conçu et évalué expérimentalement au MINES de St-Etienne [10]. Pour les besoins de l'étude présente, l'alliage a été élaboré, aux MINES par fusion par induction en nacelle froide, forgé à chaud et ensuite laminé à froid jusqu'à l'obtention d'une tôle d'épaisseur de 3mm. Dans cet état, l'alliage présente une dureté de 256 ± 3 HV. Afin de recristalliser la microstructure, un recuit de 10 min à 1050°C suivi d'une trempe à l'eau a été réalisé. Le matériau recristallisé présente une dureté de 134 ± 2 HV et une taille de grain d'environ $30 \mu\text{m}$. L'analyse de phases par diffraction des rayons X montre que le matériau est composé d'une seule phase cubique face centrée aussi bien dans l'état laminé que recristallisé.

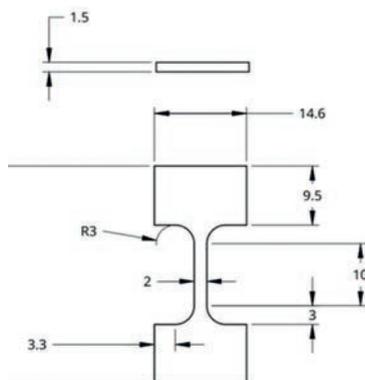


Figure 1 : Plan des éprouvettes de traction (dimensions en mm).

Des essais de traction ont été menés sur une machine de traction compression INSTRON adaptée pour effectuer des essais en présence de Pb ou PbBi liquide. Les essais ont été réalisés en métal liquide saturé en oxygène et avec une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (durée maximale d'un essai : 5 heures). Les éprouvettes ont été usinées par électroérosion par fil (Figure 1) et avant d'être testées, elles ont été polies sur draps diamantés jusqu'à 1 micron. Afin d'observer les faciès de rupture après essai en métal liquide, les éprouvettes sont nettoyées aux ultrasons avec une solution composée de 1/3 CH_3COOH , 1/3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1/3 H_2O_2 pour enlever les résidus de métal liquide. Les faciès de rupture ont été observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec un microscope HITACHI S3400N-Type2-filament tungstène,

équipé d'un détecteur EDX (Energie Dispersive de rayons X). Les analyses des chemins de fissuration et faces latérales des éprouvettes de traction ont été effectuées après polissage avec un microscope MEB HITACHI SU 5000, équipé des détecteurs EDX et EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés).

RÉSULTATS

Des essais de traction ont été réalisés à l'air et en présence du PbBi liquide (température de fusion : 125,5°C) à 3 températures : 300, 400 et 500°C.

Le matériau présente un comportement ductile à l'air (Figure 2), aux 4 températures testées (température ambiante, 300, 400 et 500°C). Les courbes de traction à 300, 400 et 500°C présentent une limite d'élasticité, une contrainte maximale ainsi qu'un allongement à rupture plus faibles qu'à température ambiante. L'observation des faciès de rupture confirme la rupture ductile du matériau avec la présence de cupules pour toutes les conditions de température (Figure 2).

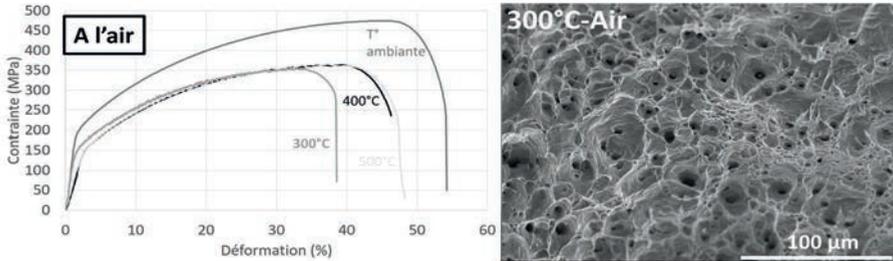


Figure 2 : Courbes de traction des essais réalisés à l'air et faciès de rupture d'essai à 300°C à l'air.

Les essais menés en présence de PbBi liquide à 300°C (Figure 3) montrent une rupture prématurée, avec une diminution brutale de la contrainte ainsi qu'une rupture de type intergranulaire. On observe localement des cupules ductiles au niveau des bords des faciès de rupture. La présence de métal liquide ne modifie pas la courbe de traction avant la force maximale.

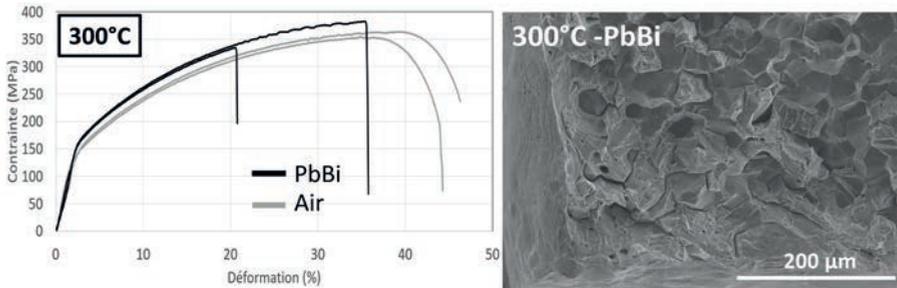


Figure 3 : Courbes de traction des essais réalisés à 300°C et faciès de rupture d'essai à 300°C en présence de PbBi.

Pour les essais menés à 400°C et 500°C en présence de PbBi liquide (Figures 4 et 5), les courbes de traction montrent aussi une rupture prématurée. L'observation des faciès de rupture montre une fracture de type fragile et intergranulaire. On observe également la présence de « particules sphériques » au niveau du faciès de rupture. Celles-ci sont similaires aux deux températures (taille d'environ 1-5µm) mais elles sont en quantité supérieure à 500°C.

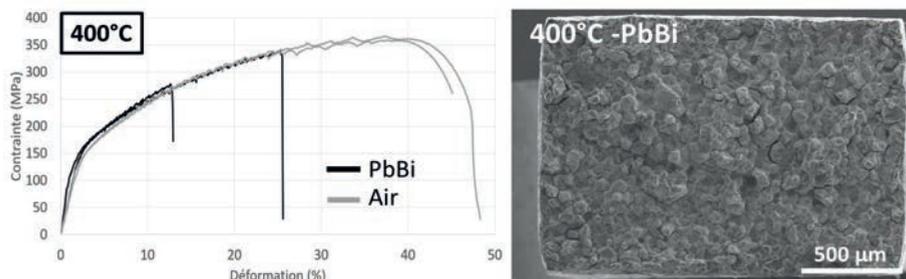


Figure 4 : Courbes de traction des essais réalisés à 400°C et faciès de rupture d'essai à 400°C en présence de PbBi.

Ainsi les essais de traction et l'observation des faciès de rupture montrent la sensibilité à la FML de ce matériau. De plus, la sensibilité à la FML augmente avec la température (rupture prématurée pour des déformations plus faibles et rupture 100% fragile).

Afin de mieux comprendre les mécanismes menant à la FML de ce matériau, les sections transverses des éprouvettes ont été analysées au MEB. Il est observé des fissures secondaires qui ont été analysées par EBSD (Figure 6). Le chemin de fissuration est intergranulaire sans orientation cristallographique préférentielle. La propagation transgranulaire des fissures n'est observée que localement et sur une distance très faible par rapport à la taille du grain, ce qui s'explique par la ductilité importante de l'alliage et ce qui est cohérent avec les observations concernant la sensibilité des aciers austénitiques 316L et 15-15Ti en présence de Pb ou PbBi liquide [5,8,9].

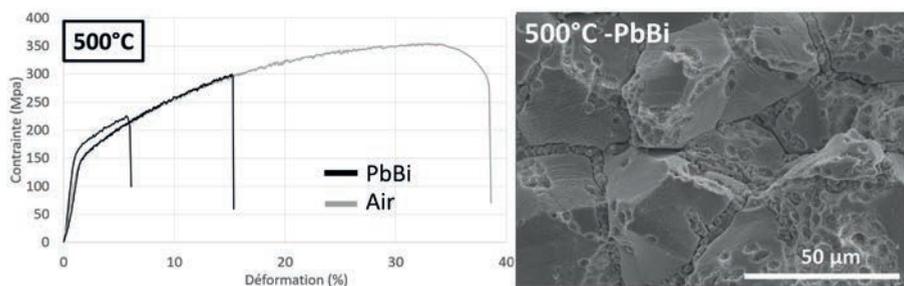


Figure 5 : Courbes de traction des essais réalisés à 500°C et faciès de rupture d'essai à 500°C en présence de PbBi.

Des particules sphériques similaires à celles observées sur des faciès de rupture sont présentes au niveau des fissures secondaires. Leur composition est analysée par MEB-EDX (Figure 7).

Les analyses chimiques montrent que les particules sphériques sont riches en Fe et Cr par rapport à l'alliage de base. Le Ni et le Mn sont peu présents dans ces particules. La composition de ces particules sphériques est : $30 \pm 3\%$ de Cr, $70 \pm 3\%$ de Fe at.%. On note aussi l'absence de Pb et Bi due au nettoyage et polissage des échantillons.

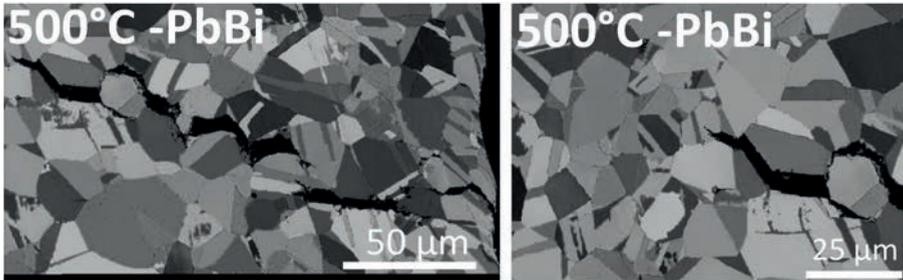


Figure 6: Images MEB-EBSD. Chemin de fissuration – éprouvette testée à 500°C et en présence de PbBi liquide, images en angle d'Euler.

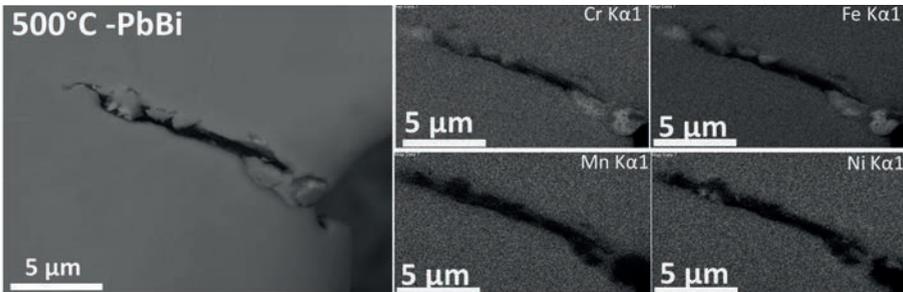


Figure 7: Images MEB-EDX: fissure avec présence des particules sphériques.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

L'eutectique PbBi en contact avec l'alliage à haute entropie FeCr15Mn17Ni22 provoque une rupture prématurée du matériau avec une rupture fragile intergranulaire. Ainsi, cet alliage de structure CFC se montre sensible à la FML. Ce résultat est inattendu, les microstructures CFC étant peu sensibles à la FML en présence de Pb et PbBi du fait de leur ductilité importante [5]. Seulement un cas de FML par du Pb liquide est reporté dans la littérature pour un matériau CFC ne présentant pas de changement de phase [9].

L'observation des fissures secondaires intergranulaires en présence de métal liquide montre que la présence de PbBi liquide favorise la propagation intergranulaire de fissures. De plus, l'observation des particules sphériques riches en Cr et Fe tend à montrer une perte de Ni et Mn. Ainsi, l'interaction entre le matériau sous contrainte et le métal liquide mène à une dissolution sélective de Ni et Mn et provoque une ferritisation locale de l'alliage. Cette analyse est cohérente avec les calculs d'équilibre thermodynamique effectués avec le logiciel Thermo-Calc en utilisant la base de données TCFe11 [11]. Ils montrent qu'avec la diminution de Mn et de Ni, il existe une

extension du domaine de stabilité de la phase CC vers des températures plus hautes (jusqu'à 520°C) par rapport au matériau de base (~ 385°C).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Dehlin, J. Wallenius, and S. Bortot, 2022: «An analytic approach to the design of passively safe lead-cooled reactors», *Annals of Nuclear Energy*.
- [2] M. H. Razmpoosh *et al.*, 2021: «Pathway to understand liquid metal embrittlement (LME) in Fe-Zn couple: From fundamentals toward application», *Progress in Materials Science*.
- [3] D. G. Kolman, 2012: «A review of recent advances in the understanding of liquid metal embrittlement», *Corrosion*, vol. 75, no. 1. *National Assoc. of Corrosion Engineers*.
- [4] T. Auger, J. B. Vogt, and I. P. Serre, 2019: «Liquid Metal Embrittlement», *Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling: Concepts, Experiments, Modeling and Cases*.
- [5] NEA, 2015: «Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies», *OECD Publishing*.
- [6] A. Hojna, *et al.*, 2012: «Characteristics and Liquid Metal Embrittlement of the steel T91 in contact with Lead-Bismuth Eutectic», *Journal of Nuclear*.
- [7] B. Long, Z. Tong, F. Gröschel, and Y. Dai, 2008: «Liquid Pb-Bi embrittlement effects on the T91 steel after different heat treatments», *Journal of Nuclear Materials*.
- [8] Z. Hamouche-Hadjem, T. Auger, I. Guillot, and D. Gorse, 2008: «Susceptibility to LME of 316L and T91 steels by LBE: Effect of strain rate» *Journal of Nuclear Materials*.
- [9] I. P. Serre and J. B. Vogt, 2022: «Mechanical behavior in liquid lead of Al₂O₃ coated 15-15Ti steel and an Alumina-Forming Austenitic steel designed to mitigate their corrosion», *Engineering Failure Analysis*.
- [10] J. Olszewska, 2019: «Conception et développement d'une nuance d'alliage de type HEA (High Entropy Alloys) de la famille CrFeMnNi à résistance mécanique élevée» *thèse de doctorat, MINES de St-Etienne*.
- [11] Thermo-Calc Software TCFe Steels/Fe-alloys database version 11 (accessed January 2023).

Sensibilité à la corrosion d'un acier inoxydable 316L obtenu par dépôt de fil

Herick Rodrigues¹, Isabelle Aubert¹, Olivier Devos¹ et Marie Touzet-Cortina²

*¹University of Bordeaux, CNRS, Arts et Métiers Institute of Technology, Bordeaux INP, INRAE, I2M
Bordeaux, F-33400 Talence, France*

*²Bordeaux INP, University of Bordeaux, CNRS, Arts et Métiers Institute of Technology, INRAE, I2M
Bordeaux, F-33400 Talence, France*

INTRODUCTION

La fabrication additive par dépôt de fil (Wire Arc Additive Manufacturing - WAAM) permet la conception de produits de façon plus rapide et moins chère qu'avec les autres méthodes de fabrication additive disponibles actuellement. À partir du principe de soudage MIG/MAG la pièce est formée par dépôts successifs de cordons de soudure. Contrairement à l'acier 316L conventionnel, la microstructure obtenue est hétérogène avec la présence de bains de fusion, inclusions métalliques, oxydes ou sulfures ainsi que la présence de phases secondaires σ et δ distribuées dans la matrice austénitique [1], [2]. Cette microstructure très particulière, anisotrope et hétérogène en raison de son histoire thermique [3], pourrait alors présenter une sensibilité accrue à la corrosion. Cependant, il y a actuellement très peu d'études qui portent sur la sensibilité à la corrosion du 316L conçu par WAAM [4], [5].

Pour étudier sa sensibilité à la corrosion, des courbes de polarisation et des essais de saut de potentiel ont été réalisés dans un environnement corrosif de 0.6M NaCl à 50°C. Des observations de surface ont également été réalisées après essais. Une étude de l'influence d'une pré-déformation dans le domaine plastique des échantillons est également abordée dans ce travail mais ne sera pas exposée dans ce document.

MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE

Préparation des matériaux

Les échantillons de 316L issus de WAAM ont été prélevés dans un bloc rectangulaire et brut, sans aucun traitement thermique. Une tranche du mur a été coupée, et à partir de cette tranche, des cubes de matière de 1x1x1 cm³ ont été utilisés pour la préparation des échantillons. La surface utilisée dans cette étude correspond au plan XZ de la (Fig. 1A), aussi référencée comme BOT (plan building direction – transverse direction). Le bloc de WAAM a été coupé par électroérosion pour éviter le flambage des éprouvettes dû aux contraintes internes générées par le procédé.

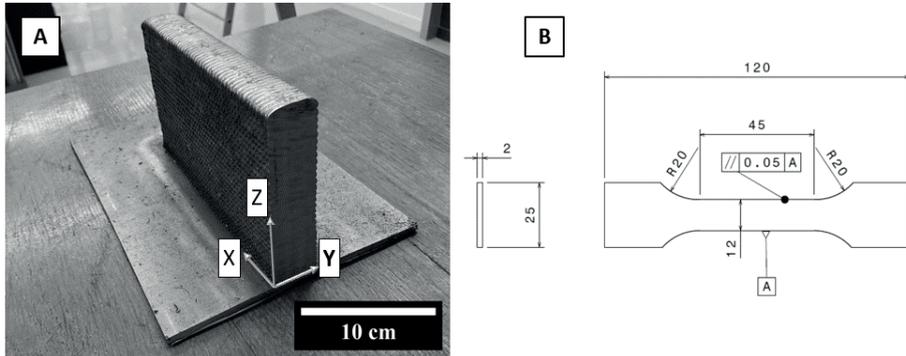


Figure 1. A) Mur de 316L issu de fabrication additive avec les trois axes ; B) schéma de la géométrie des éprouvettes de traction

Les résultats des échantillons WAAM seront comparés avec ceux obtenus avec une tôle de 316L conventionnel de 2mm d'épaisseur.

Avant essai, tous les échantillons ont été pré-polis avec des papiers en carbure de silicium de différentes granulométries (de P600 jusqu'à P2000), puis avec un disque de polissage MD-Mol avec une émulsion à pâte diamantée de $3\mu\text{m}$. Une solution composée de HCl, HNO_3 et H_2O (10:1:10) a été utilisée pour révéler la microstructure.

Préparation des essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés avec des éprouvettes de type haltère avec une section rectangulaire pour simplifier la visualisation des piqûres au microscope après les essais électrochimiques. La géométrie des éprouvettes est présentée sur la (Fig. 1B).

Des essais de traction ont été menés à rupture avec une vitesse de déformation de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et d'autres ont été interrompus pour des niveaux de déformation plastique de 1%, 12% et 20%. Les résultats étant en cours d'analyse ne seront pas montrés dans ce document.

Essais électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec un système classique à trois électrodes composées d'une électrode de référence (Ag/AgCl), d'une contre-électrode sous forme de grille de titane et d'une électrode de travail qui est le matériau d'intérêt. Les électrodes ont été plongées dans un bécher contenant une solution à 0.6 M de NaCl à 50°C dans un bain thermostaté. Avant chaque test électrochimique, l'échantillon est plongé dans la solution et son potentiel de circuit ouvert (OCP) est mesuré jusqu'à devenir stable.

Le potentiel de piqûration V_{piq} de chaque échantillon a été obtenu à partir d'un essai potentiodynamique. Cette technique consiste à réaliser, dans le domaine anodique, un balayage en potentiel avec une vitesse de 0.16mV/s et d'enregistrer la réponse en courant du matériau. Le potentiel démarre dans le domaine cathodique (-0.15V/OCP) et se déplace vers des potentiels de plus en plus anodiques avec une limite de courant anodique fixée à 1 mA/cm^2 . Chaque essai électrochimique a été répété 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

La sensibilité à la piqûration du matériau est aussi étudiée au moyen d'essais de sauts de potentiel. L'objectif est d'évaluer le lien entre la quantité de charge cumulée et le processus de piqûration. Pour cela, les échantillons sont polarisés à 0V/Ag/AgCl pendant 2s correspondant au domaine de passivation, puis un saut de potentiel +0,3V/ V_{piq} est appliqué pendant une durée permettant d'obtenir une charge coulométrique cumulée de 0.5 et 1 mC, ces valeurs ayant été choisies à partir des résultats de la littérature [6]. Finalement, la surface des échantillons a été analysée au microscope optique pour vérifier la densité de piqûres générées par les essais de saut de potentiel. Pour cela, 20 images avec un grossissement de X200 d'une surface de 1,65 mm² ont été prises ce qui correspond à un tiers de la surface totale de l'échantillon, soit 33mm² analysée conduisant à un échantillonnage significatif de la surface totale. Avec ce grossissement, la taille minimale des piqûres observées est de 2 μ m.

RÉSULTATS

Caractérisation de la microstructure

Dans un premier temps, on peut observer au microscope optique les différences de microstructure entre le 316L conventionnel et celui issu de WAAM.

- WAAM (Fig. 2A) : formation des phases secondaires δ et σ de différentes morphologies (colonnaires, dendritiques et globulaire + présence assez élevée d'inclusions de Al, Si, Ti, Mn, S et O).
- Conventionnel (Fig. 2B) : présence de grains équiaxes avec une taille moyenne de grains équivalent à 17 μ m.

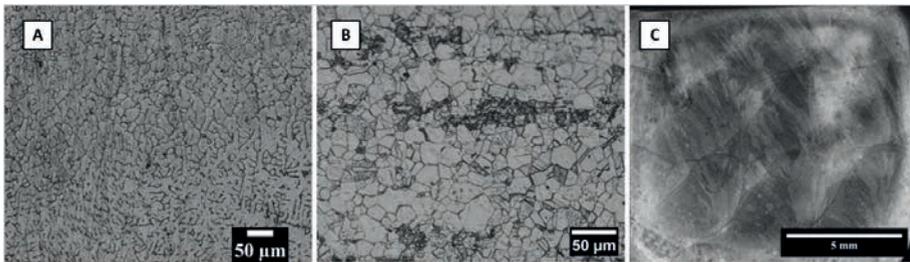


Figure 2. Microstructure de l'acier inoxydable 316L A) WAAM, B) conventionnel et C) macrostructure d'un échantillon de WAAM

En raison de l'attaque chimique, il est possible de révéler aussi au niveau macroscopique les bords de fusion entre chaque couche du matériau, comme le montre la figure 2C.

Essais électrochimiques

À partir des courbes de polarisation (Fig. 3), on obtient le potentiel de piqûration du 316L conventionnel et du WAAM qui correspondent, respectivement, à 192 ± 19 mV/Ag/AgCl et 186 ± 48 mV/Ag/AgCl. Il est possible de constater que, malgré

leurs valeurs très proches, le potentiel de piqûration du WAAM présente plus de dispersion que celui obtenu avec le 316L conventionnel. Cela pourrait se justifier par sa microstructure très hétérogène.

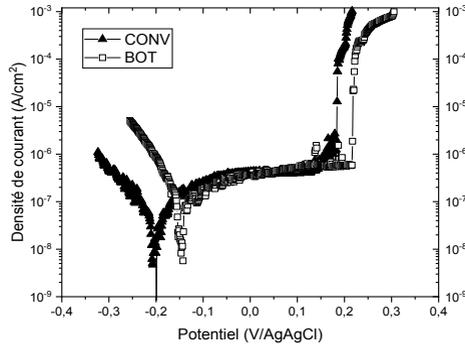


Figure 3. Courbes de polarisation pour un acier 316L conventionnel et WAAM dans NaCl 3,5% à 50°C

La figure 4 montre la réponse en courant à partir d'un saut de potentiel pour le matériau conventionnel (Fig. 4A) et le WAAM (Fig. 4B). Pour le matériau conventionnel, on remarque une augmentation abrupte du courant dès le début de l'application du saut de potentiel à partir de 2s sur la courbe. La contribution du courant capacitif liée au saut de potentiel est négligeable. Les mesures de courant observées sur le WAAM sont en revanche très différentes car le courant capacitif est clairement observé et n'est plus négligeable dans la mesure coulométrique. Ce résultat est sans doute dû à un changement des propriétés électriques du film passif qui conduit à un régime capacitif différent de celui du conventionnel.

L'analyse optique des surfaces a permis de caractériser la densité de piqûres ainsi que leurs tailles (Tab. 1). La densité de piqûres représente une valeur moyennée du nombre de piqûres trouvées à partir des 20 images de 1.65mm².

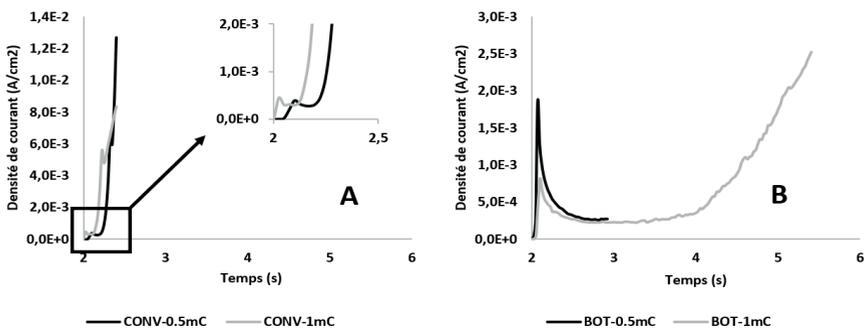


Figure 4. Réponse en densité de courant à l'application d'un saut de potentiel de $+0.3V/V_{piq}$ du 316L A) conventionnel et B) WAAM.

On voit que pour une même quantité de charges cumulées, le processus de piqûration est différent sur chaque matériau. Ainsi, la taille maximale des piqûres observées sur le 316L conventionnel est légèrement plus petite que celle obtenue pour le WAAM et on constate que cette taille reste constante pour le conventionnel alors qu'elle augmente

sur le WAAM lorsque la charge électrique passe de 0,5 à 1 mC. D'autre part, la taille moyenne et la densité de piqûres sont plus élevées sur le conventionnel que sur le WAAM. De plus, nous montrons des écarts types relatifs plus élevés sur le WAAM. Ce résultat révèle une plus grande hétérogénéité dans la répartition des piqûres sur le matériau issu du WAAM sans doute liée à la présence d'une macrostructure anisotrope (Figure 2C).

Tableau 1. Analyse statistique des piqûres obtenues après sauts de potentiel pour le WAAM et conventionnel

	Conventionnel		WAAM	
	0,5 mC	1 mC	0,5 mC	1 mC
Max (μm)	9,5	10	12,1	22,1
Moyenne (μm)	$4,4 \pm 1,5$	$4,2 \pm 1,4$	$3,7 \pm 1,8$	$3,7 \pm 2,2$
Dens. de piqûres (piq./mm ²)	$52,4 \pm 10,7$	$43,4 \pm 12,7$	$18,6 \pm 10,3$	$32 \pm 21,3$

À partir des histogrammes de distribution des diamètres de piqûres (Fig. 5), cette tendance se confirme car, pour le WAAM, l'occurrence des piqûres de grande taille est mise en évidence lorsqu'on augmente la charge, alors que pour le 316L conventionnel, l'augmentation de la quantité de charge cumulée n'augmente pas la taille des piqûres mais le nombre de piqûres « moyennes ». Finalement, cet effet d'évolution de taille pourrait aussi indiquer un effet de coalescence plus important chez le WAAM en comparaison avec le conventionnel.

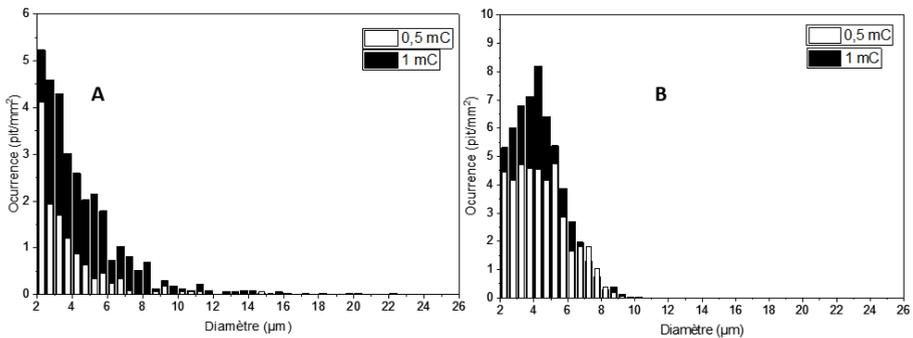


Figure 5. Histogramme de la distribution des piqûres du 316L A) WAAM et B) conventionnel

CONCLUSION

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude a montré des différences notables sur le comportement en corrosion entre un acier 316L conventionnel et issu de fabrication additive par procédé WAAM. Les essais électrochimiques ont mis en évidence des variations de réponse électrique probablement liées à des propriétés électriques différentes du film passif. Ces différences de nature électrique sont elles-mêmes sans doute à l'origine des variations observées sur les mécanismes de piqûration. Il a été ainsi montré que la piqûration était plus hétérogène dans le cas

du 316L WAAM que sur le conventionnel. Les hétérogénéités microstructurales et macrostructurales dues au procédé de fabrication sont probablement liées à cette observation. L'étude se poursuit sur l'influence d'une pré-déformation plastique afin là encore d'identifier des différences entre 316L WAAM et conventionnel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Palmeira Belotti, J. A. W. van Dommelen, M. G. D. Geers, C. Goulas, W. Ya, et J. P. M. Hoefnagels, 2022 «Microstructural characterisation of thick-walled wire arc additively manufactured stainless steel», *Journal of Materials Processing Technology*.
- [2] X. Chen, J. Li, X. Cheng, B. He, H. Wang, et Z. Huang, 2017 «Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing», *Materials Science and Engineering: A*
- [3] S. Kumar, 2020 *Additive manufacturing processes*. Cham: Springer.
- [4] J. Norrish, J. Polden, et I. Richardson, 2021 «A review of wire arc additive manufacturing: development, principles, process physics, implementation and current status», *J. Phys. D: Appl. Phys.*
- [5] T. A. Rodrigues, V. Duarte, R. M. Miranda, T. G. Santos, et J. P. Oliveira, 2019 «Current Status and Perspectives on Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)», *Materials*
- [6] Y. Yi, P. Cho, A. Al Zaabi, Y. Addad, et C. Jang, 2013 «Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution», *Corrosion Science*.

Comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316 L - procédés WAAM et WLAM

*Micaela Goland¹, Catherine Guerre¹, Fanny Balbaud¹, Matthias Rousseau¹
Joël Ribis², Elodie Rouesne², Paul Buttin³*

¹Université Paris-Saclay, CEA, Service de recherche en Corrosion et Comportement des Matériaux, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Université Paris-Saclay, CEA, Service de Recherche en Matériaux et procédés Avancés, 91191, Gif-sur-Yvette, France

³CEA, CEA Pays de la Loire, F-44340 Bouguenais, France

INTRODUCTION

La Fabrication Additive (FA) est un procédé de fabrication prometteur, puisqu'elle permet notamment de minimiser l'utilisation des ressources pour l'élaboration de pièces complexes, l'ajout de fonctionnalités et la réparation des composants.

Les techniques de FA comme SLM, EBW, L-DED et WAAM¹ sont étudiées pour fabriquer des composants de Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), tels que des équipements sous pression, des piquages de tuyauteries, des assemblages de combustible, entre autres. Toutefois, un important travail de qualification est encore nécessaire pour que leur utilisation soit codifiée et autorisée [1].

Les aciers inoxydables présentent un bon comportement en corrosion généralisée en eau à haute température mais des cas de fissuration par corrosion sous contrainte ont été constatés dans le circuit primaire des REP [2,3]. Pour le cas des matériaux élaborés par fabrication additive, peu d'études ont été réalisées sur leur comportement dans l'environnement nucléaire et notamment dans l'eau du circuit primaire.

Dans ce contexte, cette étude a pour objectif de mieux comprendre la relation entre la microstructure et la sensibilité à la CSC de l'acier austénitique 316L élaboré par les procédés de fabrication additive Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM ou arc-fil) et Wire Laser Additive Manufacturing (WLAM ou laser-fil).

MATÉRIAUX ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Des blocs de 130x25x50mm de 316L ont été fabriqués par l'institut Maupertuis par WAAM et WLAM, sur un substrat de 10mm d'épaisseur, avec un fil de 1,2mm de diamètre et une trajectoire croisée entre chaque couche afin d'avoir un dépôt plus uniforme. Pour le WAAM, 12 couches ont été déposées par la méthode Fronius Cold Metal Transfer (CMT), et pour le WLAM, 21 couches ont été déposées avec un robot

1 Selective Laser Melting, Electron Beam Welding, Laser-Direct Energy Deposition, Wire Arc Additive Manufacturing

à 6 axes. Les paramètres de fabrication sont présentés dans le Tableau 1. Tous les blocs de matière ont ensuite été détensionnés (D) à 400°C pendant 2h. Parmi ces derniers, un lot a ensuite subi un traitement d’hypertrempe (H) à 1200°C pendant 3h.

Tableau 1. Paramètres de fabrication par dépôt fil

Paramètres	WAAM (arc-fil)	WLAM (laser-fil)
Courant (A)	222	-
Voltage (V)	18	-
Puissance (W)	-	2200
Vitesse d’avance (m/min)	1	1
Vitesse de fil (m/min)	7	2
Gaz de protection	98%Ar, 2%CO2 15l/min	99,995%Ar 50l/min

La composition chimique du fil et des blocs a été mesurée par spectrométrie d’émission plasma pour le Fe, Cr, Ni, Mo, Mn et Si et par absorption infrarouge pour les éléments S et C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Composition chimique de l’acier 316L fabriqué par WAAM et WLAM et du métal d’apport (%massique)

%wt	%Cr	%Ni	%C	%Mo	%Mn	%Si	%Cu	%N	%P	%S
Fil	18,15	11,28	0,015	2,58	1,83	0,69	0,060	0,068	0,015	0,018
WAAM	18,46	11,31	0,023	2,6	1,77	0,76	0,064	0,064	0,016	0,015
WLAM	18,32	11,19	0,016	2,61	1,84	0,76	0,058	0,058	0,016	0,017

Des micrographies obtenues en microscopie optique et des cartographies EBSD révèlent une microstructure dendritique composée de grains austénitiques colonnaires et de ferrite δ squelettique pour les échantillons détensionnés. La phase intermétallique σ ne se serait formée que dans les échantillons WAAM. À l’état brut et détensionné, les aciers WAAM et WLAM présentent une texture morphologique et cristallographique qui consiste en des grains colonnaires orientés dans la direction de solidification [001]. Après hypertrempe, la recristallisation est de 100% pour le WAAM avec une taille de grain de $368 \pm 33 \mu\text{m}$ et 40% de recristallisation pour le WLAM qui présente une microstructure duale (Figure 1).

Dans le cadre de cette étude, des essais de corrosion et de CSC ont été réalisés en milieu primaire des REP simulé (eau ultra pure avec une concentration de $[\text{Li}] = 2\text{ppm}$, $[\text{B}] = 1000\text{ppm}$ et une teneur en hydrogène dissous de $30\text{mL(TPN)/kg (H}_2\text{O)}$) afin d’étudier le comportement en corrosion de l’alliage élaboré par différents procédés fils, d’évaluer l’effet des traitements thermiques et de comparer les résultats avec le 316L conventionnel des études précédentes [2]. Les essais de corrosion ont été réalisés dans un autoclave en acier inoxydable de 0,39 L à 340°C et à 160bars. Des coupons de 20x10mm ont été exposés pendant 100h, 500h et 1000h en vue d’étudier la nature, la morphologie et la cinétique d’oxydation. Des lames MET ont ensuite été prélevées au niveau des joints de grains (JDG) sur les échantillons oxydés 1000h afin de caractériser la composition des oxydes.

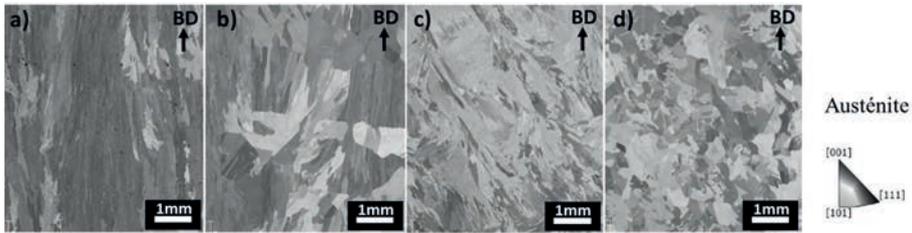


Figure 1. Cartographies EBSD du 316L (IPF- selon l'axe de fabrication (BD)) (a) WAAM brut de fabrication, (b) WAAM-H, (c) WLAM brut de fabrication, (d) WLAM-H

La sensibilité à la fissuration par CSC a été évaluée par des essais à déformation imposée (U-bend) et de traction lente. Tous les échantillons sont polis jusqu'à une finition OPS. Pour les U-bend, 25 éprouvettes rectangulaires de 50x9mm et 1,5mm d'épaisseur ont été prélevées au centre des blocs suivant la direction transversale à la direction de fabrication. Elles ont ensuite été mises en forme à l'aide d'une matrice. Enfin, un ressort est utilisé pour maintenir la charge tout au long de l'essai.

La mise en forme s'est déroulée en deux étapes:

- déformation de 0% à -2% à l'apex
- déformation de -2% à 12% à l'apex.

Des caractérisations de l'état de surface ont été réalisées au MEB à l'apex de ces éprouvettes, avant exposition en milieu primaire afin d'identifier des possibles défauts créés par cette étape de mise en forme, et après 3000h d'exposition dans un autoclave en acier inoxydable de 23 L.

Les essais de traction lente en milieu primaire ont été effectués à une vitesse de déformation de $5.10^{-8}s^{-1}$ sur des éprouvettes de traction plates prédéformées à l'air jusqu'à 5% de déformation plastique à $5.10^{-5}s^{-1}$ après une pré-oxydation de 150 h dans le milieu d'essai. Après essai, les éprouvettes ont été caractérisées en surface au MEB pour quantifier la densité et la taille des fissures de CSC.

RÉSULTATS

Oxydation en milieu primaire de REP

Des observations en MEB en surface et en coupe transverse ont permis de caractériser la morphologie des oxydes. Pour toutes les conditions la couche est duplexe. Sur les grains d'austénite, son épaisseur est de quelques centaines de nanomètres. Dans les échantillons détensionnés (D), la couche d'oxyde audessus de la phase δ , n'est pas observable à cette échelle d'observation.

Des épaisseurs d'oxyde ont été mesurées pour toutes les durées d'exposition. L'épaisseur de la couche d'oxyde en surface augmente en fonction du temps et n'est pas stabilisée pour 1000h d'exposition. Il a été observé que les échantillons hypertexturés présentent des épaisseurs d'oxyde en surface plus faibles que les détensionnés. Ce

comportement pourrait être expliqué par le fait que la matrice après hypertrempe est plus riche en Cr ($\approx 1\%$ wt) à cause de la dissolution de la ferrite mais également par un niveau d'écrouissage différent entre ces deux matériaux.

Des analyses MET ont démontré que la couche interne est un oxyde riche en Cr cohérent avec une structure spinelle (Ni, Fe) $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ comme observée dans la littérature [2]. Elle se compose de nano grains en relation d'épitaxie avec l'interface de la matrice austénitique. Les cristallites externes riches en fer sont de tailles très variables et de structure Fe_3O_4 . Un enrichissement en Ni est identifié aux interfaces γ /oxyde et δ /oxyde et en avant des pénétrations d'oxyde (Figure 2). Ces résultats sont cohérents avec des recherches précédentes qui proposent que l'oxydation préférentielle du Cr pendant la formation d'oxyde rejette le Ni vers la matrice et la ferrite [4].

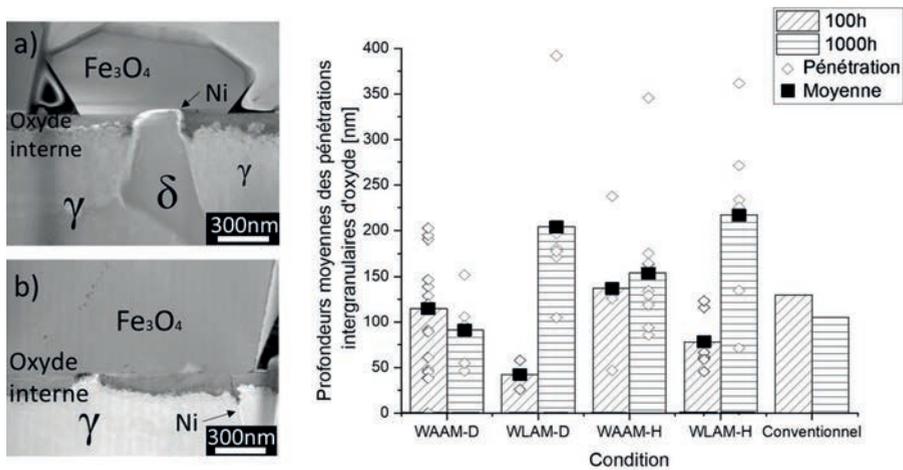


Figure 2. Images HAADF de l'oxyde formé en surface des échantillon oxydés 1000h a) WLAMD, b) WLAM-H c) Comparaison des profondeurs moyennes des pénétrations intergranulaires d'oxyde à différents temps d'exposition en milieu primaire de REP de 316L fabriqué par procédés fil et comparaison avec donnés de la bibliographie du 316L conventionnel [2]

Des pénétrations d'oxyde ont été mesurées aux joints des grains δ/γ et γ/γ sur des échantillons oxydés 100h et 1000h (longueur observée de 10 mm pour les échantillons de 1000h). Comme on peut le constater sur la Figure 2, les échantillons WLAM hypertrempés (WLAM-H) présentent des pénétrations d'oxyde plus profondes aux JDG que les autres conditions. En comparant ces résultats à ceux de la thèse de Maisonneuve sur le 316L conventionnel, on peut mettre en évidence que les pénétrations d'oxyde aux JDG sont plus profondes dans les échantillons fabriqués additivement. D'après les modèles d'amorçage de fissures de CSC, ceci pourrait favoriser l'amorçage des fissures lors des essais de CSC.

Dans certains échantillons, la valeur moyenne de pénétration est plus faible pour des durées d'exposition plus longues, possiblement due à la dispersion et la faible quantité de JDG identifiés.

Organisées dans le cadre de la commission CSC-FC-FPH du CEFRAFOR, ces journées ont pour objectif de rassembler les doctorants, leurs directeurs de thèse, et les chercheurs confirmés impliqués dans la problématique « Couplage mécanique – microstructure – environnement ».

Elles mettent à l'honneur les doctorants en leur offrant l'opportunité de présenter leurs travaux sous forme d'exposés oraux et de débattre, avec l'ensemble des personnes présentes, de sujets scientifiques en lien direct avec la thématique « Couplage mécanique – microstructure – environnement ».

Ces journées sont également l'occasion pour la communauté française de faire un état des lieux concernant cette problématique de couplage qui couvre notamment la question de l'endommagement en corrosion sous contrainte, en fatigue-corrosion et la fragilisation par l'hydrogène. En ce sens, elles ont aussi pour vocation de réunir les chercheurs académiques et les industriels français travaillant autour de ces grands enjeux scientifiques.

