OXYDATION D'UN ACIER INOXYDABLE 316L ECROUI EN MILIEU PRIMAIRE DES REACTEURS A EAU SOUS PRESSION

MARC MAISONNEUVE [A,B], CECILIE DUHAMEL [B], CATHERINE GUERRE [A], JEROME CREPIN [B], IAN DE CURIERES [C], LENA VERCHERE [A,B]
(A) DEN-SERVICE DE LA CORROSION ET DU COMPORTEMENT DES MATERIAUX DANS LEUR ENVIRONNEMENT (SCCME), CEA, UNIVERSITE PARIS-SACLAY, F-91191, GIF-SUR-YVETTE, FRANCE
(B) MINES PARISTECH, PSL RESEARCH UNIVERSITY, MAT - CENTRE DES MATERIAUX, CNRS UMR 7633, BP 87 91003 EVRY, FRANCE
(C) IRSN, POLE SURETE NUCLEAIRE, 31 AVENUE DE LA DIVISION LECLERC, BP 17, 92262 FONTENAY-AUX-ROSES CEDEX

INTRODUCTION

Le retour d'expérience[1] issu du parc des réacteurs à eau sous pression (REP) des centrales nucléaires fait état de cas de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) de certains composants en acier inoxydable écroui dans le circuit primaire. La sensibilité à la CSC de ces matériaux en milieu primaire nominal des REP dépend de très nombreux paramètres relevant du milieu, du matériau et de l'état mécanique[2-4]. Le milieu primaire nominal est un milieu désaéré constitué d'eau hydrogénée à haute température (290-360°C) et haute pression (155 bar), contenant du bore et du lithium.

Les transitoires oxygénés, phases durant lesquelles il y a injection d'oxygène dans le milieu primaire[5,6], sont envisagés comme un facteur aggravant la sensibilité à la CSC. Ainsi, la présence d'une teneur constante en oxygène dissous dans le milieu modifie certaines caractéristiques des couches d'oxydes (nature de la couche externe, rugosité de l'interface couche interne/couche externe[7,8]). Elle modifie également les sites d'amorçage des fissures de CSC [9]. Au contraire, l'influence de transitoires oxygénés sur l'oxydation et sur la sensibilité à la CSC reste peu connue. C'est pourquoi l'objectif global de cette étude est d'étudier cet effet sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de CSC d'un acier inoxydable 316L écroui en milieu primaire.

Dans un premier temps, il s'agira de préciser l'effet de la présence d'oxygène sur l'oxydation de l'acier inoxydable, en termes de nature des oxydes formés et de cinétique d'oxydation. Les pénétrations localisées d'oxyde observées [2,3] semblent en effet jouer un rôle important dans l'amorçage de fissures de CSC. Pour cela, des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET) sur un acier inoxydable, pré-écroui ou non, oxydé en milieu primaire nominal constituent les premiers résultats de cette étude et font l'objet du présent papier. Ces caractérisations constitueront notre état de référence pour la suite de l'étude.

MATERIAU ET METHODES

Le matériau étudié est un acier inoxydable austénitique 316L issu d'une plaque laminée à froid (coulée 43973). Sa composition est reportée dans le tableau 1.

Un traitement d'hypertrempe (1050°C, 1h, trempe à l'huile) a été appliqué afin de restaurer la microstructure et dissoudre les précipités éventuellement présents. La microstructure est constituée de grains équiaxes d'austénite (taille moyenne 50 µm) ainsi que de bandes de ferrite résiduelle (entre 0,2 et 1%) orientées selon la direction de laminage. Aucun précipité n'est observé.

TABLEAU 1 : COMPOSITION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L ETUDIE (COULEE 43973, % MASSIQUE)

C	***Mn***	***Si***	***S***	***P***	***Ni***	***Cr***	***Mo***	***Cu***	***N***
0,018 ±0,003	1,86 ±0,05	0,62 ±0,06	≤0,005	0,026 ±0,003	9,96 ±0,18	16,49 ±0,14	2,01 ±0,05	0,25 ±0,02	0,026 ±0,003

Trois échantillons ont été oxydés en milieu primaire nominal dans un autoclave en acier inoxydable, sans recirculation du milieu. Il s'agit de deux coupons (14*29 mm²) oxydés pendant 500h et 1000h, sans pré-déformation, et d'une éprouvette (zone utile : 20*4 mm²) oxydée 500h après une pré-déformation par traction à l'air à 20°C jusqu'à 11% de déformation macroscopique (vitesse de déplacement = 10^{-2} mm.s^{-1}). Les conditions d'essai sont reportées dans le tableau 2. Tous les échantillons ont été préalablement polis miroir avec une finition OPS.

TABLEAU 2 : CONDITIONS SUIVIES POUR LES ESSAIS D'OXYDATION

[Li] (ppm)	***[B] (ppm)***	***Température***	***Pression totale***	***Teneur en hydrogène dissous***
10 - 1200	0,7 - 2,2	340°C	150-180 bar	30mL(TPN)/kg(H2O)

Les couches d'oxydes de surface ainsi que les pénétrations d'oxyde ont été caractérisées sur les trois échantillons par MEB. Les observations ont été réalisées sur des coupes transverses. Au préalable, la surface de l'échantillon a été protégée par une fine couche d'or (quelques nm) et un nickelage. Le microscope utilisé est un Nova NanoSEM 450 (FEI) équipé d'un canon à effet de champ.

Une lame MET a été prélevée par FIB (faisceaux d'ions focalisés) sur l'échantillon oxydé pendant 500h sans pré-déformation au niveau d'un joint de grains général préalablement repéré par EBSD. Le microscope électronique en transmission utilisé est un Tecnai F20-ST (FEI) équipé d'un canon à effet de champ et opéré à 200kV.

CARACTERISATION DE L'OXYDE DE SURFACE ET DES PENETRATIONS D'OXYDE

Les caractérisations par MEB de la couche d'oxyde formée en surface permettent de distinguer, pour les trois échantillons, deux sous-couches (figure 1) : une couche d'oxyde interne et une couche d'oxyde externe. La couche externe, qui n'est pas toujours continue, est constituée de cristallites de quelques centaines de nm. Au contraire, la couche interne apparaît compacte et homogène à cette échelle. Cette structure duplex est en accord avec d'autres observations rapportées dans la littérature[8,10].

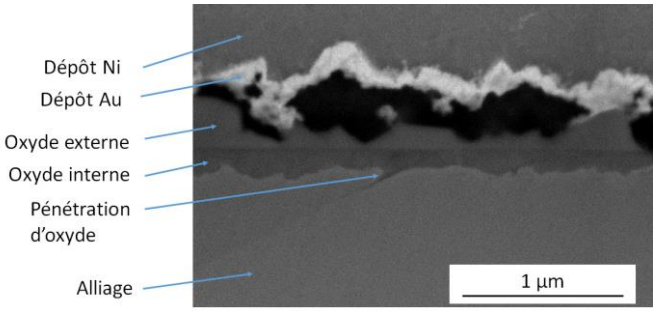

Figure 1 Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe transverse de la couche d'oxyde de surface de l'échantillon oxydé 500h sans pré-déformation

Des pénétrations d'oxyde sont également observées (figure 1). Ces pénétrations sont localisées aux joints de grains des échantillons non pré-écrouis tandis qu'elles se trouvent au niveau des lignes de glissement pour l'échantillon pré-écroui. Dans ce dernier cas, elles sont aussi plus larges. D'autres auteurs observent de telles pénétrations à la fois aux joints de grains et au niveau des lignes de glissement, pour des échantillons pré-écrouis[3].

Des clichés MET en champ clair de la couche de surface montrent que la couche d'oxyde interne n'est pas poreuse. En revanche, des pores sont observés aux interfaces alliage / couche interne et couche interne / couche externe. Des pores sont également présents d'un côté de la pénétration d'oxyde, à l'interface avec l'alliage (figure 2-a).

Un cliché de diffraction a été pris à l'interface couche interne / alliage (figure 2-b). Le grain d'alliage est en axe de zone <111> comme l'indiquent les taches de diffraction entourées en rouge sur la figure 2-b. Les anneaux concentriques correspondent à des distances interréticulaires en accord avec une structure de type spinelle. Ces anneaux indiquent par ailleurs que l'oxyde interne est constitué de grains nanométriques orientés aléatoirement. Toutefois, certaines orientations sont plus représentées que d'autres parmi la population de nano-grains, comme l'indiquent les taches plus intenses observées sur ces anneaux. Elles sont de plus alignées avec les taches de diffraction correspondant à l'alliage, ce qui indique une potentielle relation d'orientation entre l'alliage et certains grains de l'oxyde interne, en accord avec des observations rapportées dans la littérature[10].

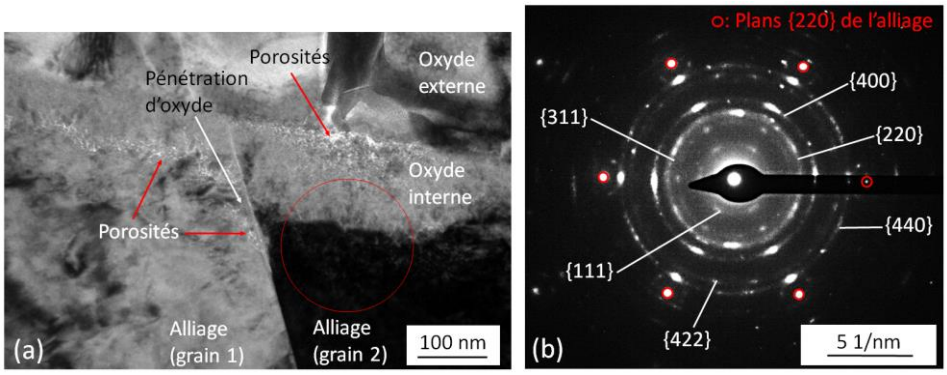

Figure 2 (a) Micrographie MET sous focalisée en champ clair montrant la localisation des pores aux interfaces oxyde interne-oxyde externe et alliage-oxyde. Le cercle rouge indique la zone d'où est issu le cliché de diffraction. (b) Cliché de diffraction à l'interface métal-oxyde interne. Les anneaux de diffraction proviennent de l'oxyde interne et les taches ponctuelles correspondent aux plans {220} de l'alliage en axe de zone <111>.

Enfin, un profil EDS a été acquis à travers toute la couche d'oxyde de surface (figure 3). L'oxygène est un élément léger, mal quantifié par analyse EDS. On peut alors considérer que l'intensité du signal qui lui est associé est entachée d'une erreur. Or, l'intensité totale reçue par le capteur EDS est ramenée à 100% et les intensités associées à chacun des éléments sont normalisées par rapport à elle. De ce fait, l'erreur sur le signal de l'oxygène est reportée sur les signaux des autres éléments. Une quantification a donc été effectuée sur les seuls éléments métalliques (axe de gauche sur la figure 3-b). Le signal de l'oxygène a néanmoins été tracé, de façon isolée, car il permet de distinguer les zones oxydées et non oxydées (axe de droite sur la même figure).

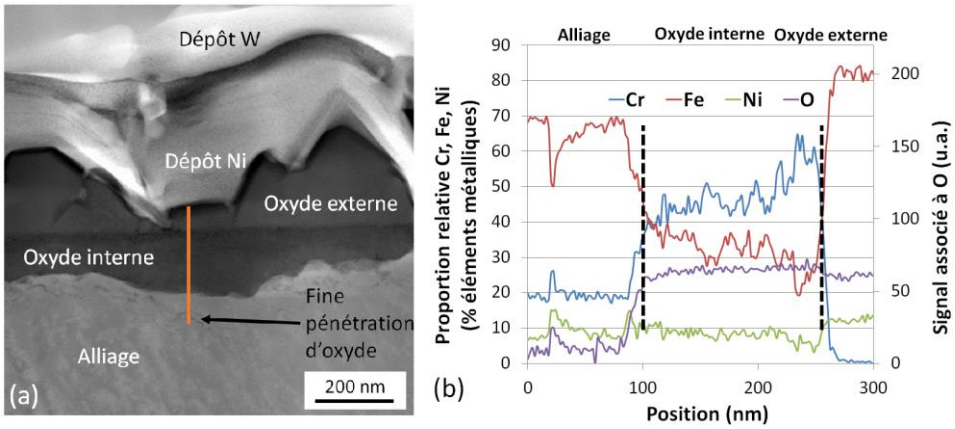

Figure 3 (a) Image STEM-HAADF (contraste chimique) de la couche d'oxyde formée en surface de l'échantillon oxydé 500h sans pré-déformation (b) Profils EDS associé (ligne orange) pour les éléments Cr, Ni et Fe (quantification sans tenir compte de l'oxygène) et pour l'oxygène

On peut alors distinguer sans ambiguïté l'alliage (Fe, Cr, Ni, pas d'O) et les couches d'oxyde interne (Fe, Cr, Ni et O) et externe (Fe, Ni, O). Il y a également un pic de Ni à l'interface alliage / oxyde interne, ce qui a déjà été rapporté dans la littérature[8,10]. Un pic de Ni, Cr et O dans l'alliage, corrélé à un appauvrissement en Fe, est visible à 20 nm environ du début du profil. Il correspond à ce qui semble être une très fine pénétration d'oxyde (figure 3-a).

ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION

L'épaisseur moyenne d'oxyde et la profondeur des pénétrations d'oxyde ont été mesurées à partir de micrographies MEB prises en coupe transverse. Les longueurs de coupe analysées pour ces mesures sont 263 µm (échantillons oxydés 500h et 1000h) et 231 µm (échantillon oxydé 500h après pré-déformation). La mesure d'épaisseur ne porte que sur la couche interne, car c'est celle qui est protectrice vis-à-vis de l'oxydation[3]. L'épaisseur moyenne d'oxyde évolue peu entre 500 et 1000h d'oxydation sans pré-déformation appliquée (tableau 3). Par contre, elle diminue sensiblement en présence d'un pré-écrouissage par traction (tableau 3). Cette dernière observation semble être en désaccord avec celles de Lozano-Perez *et al*[3].

TABLEAU 3 : ÉPAISSEURS MOYENNES D'OXYDATION ET PROFONDEURS MOYENNES DES PÉNÉTRATIONS D'OXYDE

Echantillon	***Epaisseur moyenne d'oxydation (nm)***	***Profondeur moyenne (pénétrations d'oxyde) (nm)***
500 h	140 ± 41	92 ± 78
11% - 500 h	89 ± 43	87 ± 64
1000 h	146 ± 42	105 ± 74

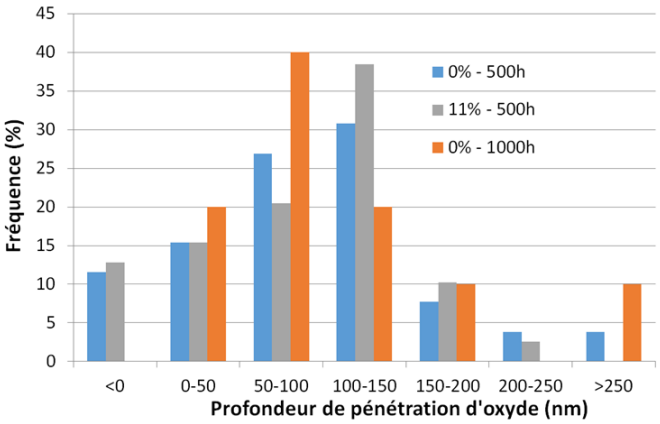

Figure 4 Distribution des profondeurs de pénétration d'oxyde aux joints de grains ou lignes de glissement.

La profondeur des pénétrations localisées d'oxyde est mesurée en soustrayant l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne afin de s'affranchir de la rugosité de l'interface couche interne / alliage et de l'éventuel effet de l'orientation cristallographie du grain

sous-jacent sur la cinétique d'oxydation de surface. La profondeur moyenne de pénétration est du même ordre de grandeur quel que soit l'échantillon (tableau 3). Cependant, le nombre de pénétrations les plus profondes (> 250 nm) augmente avec la durée d'oxydation, pour une même longueur analysée (figure 4). Le pré-écrouissage quant à lui n'a pas d'effet notable sur les profondeurs de pénétration.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La caractérisation par MEB et MET de l'oxydation d'un acier 316L en milieu primaire nominal a permis de mettre en évidence une couche d'oxyde de surface de structure duplex, avec un oxyde interne de structure spinelle, contenant beaucoup de chrome, et un oxyde externe presque dépourvu de chrome. Des pénétrations localisées d'oxyde sont également observées. Entre 500 et 1000h, la durée d'oxydation n'a pas d'effet significatif sur l'épaisseur des couches de surface. Par contre, le nombre de pénétrations profondes (250 nm et plus) augmente avec elle. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne diminue légèrement pour l'échantillon oxydé 500h après pré-écrouissage par rapport à l'échantillon oxydé 500h sans pré-déformation.

D'autres essais d'oxydation statique en milieu primaire nominal sont en cours, notamment dans le but de préciser la cinétique d'oxydation (durées d'oxydation inférieures à 500h), et devraient permettre de vérifier certaines de ces tendances. Une caractérisation par MET sur un échantillon provenant de l'échantillon oxydé 500h avec pré-déformation, est également envisagée. L'objectif est de préciser l'effet du pré-écrouissage sur la nature des oxydes formés en milieu primaire nominal.

Les résultats des essais d'oxydation menés en milieu primaire nominal constituent une référence pour la suite de cette étude. À moyen terme, une étude similaire est prévue sur des échantillons oxydés dans un milieu contenant de l'oxygène dissous.

REFERENCES

[1] : G. Ilevbare, et al, Proc. Fontevraud 7, Avignon, (2010)

[2] : A. Herbelin, et al, Proc. Eurocorr 2009, Nice, France, (2009), pp.1592-1608

[3] : S. Lozano-Perez, et al, Corrosion Science 56, (2011), p. 78-85

[4] : T. Couvant, thèse de doctorat, ENSM-SE, (2003)

[5] : P. Combrade, et al, Dossier Technique de L'ingénieur, bn3756, (2014)

[6] : I. Betova, et al, rapport VTT-R-00699-12, (2012)

[7] : W. W.-H Kuang, et al, Corrosion Science 63, (2012), pp. 259-266

[8] : T. Terachi, et al, Proc. 61st NACExpo, Paper 06608,San Diego, Etats-Unis, (2006)

[9] : N. Huin, et al, Proc. 17th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Ottawa, Canada, (2015)

[10] : R. Soulas, thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2012)