



# Séminaire du 3 mai 2019



Corrosion des aciers inoxydables  
dans l'industrie nucléaire :  
Corrosion Intergranulaire (CIG)  
et Corrosion Sous Contrainte (CSC)

# La corrosion intergranulaire dans l'industrie nucléaire

Damien Féron

Den-Service de la corrosion et du comportement des matériaux dans leur environnement (SCCME),  
CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

La corrosion intergranulaire (CIG) est présente dans plusieurs endroits du cycle du combustible. Deux exemples viennent illustrer le propos : d'une part la CIG en milieu caustique à haute température des alliages base nickel dans les crevasse des générateurs de vapeur (GV) des réacteurs à eau sous pression (REP), et d'autre part la CIG des aciers inoxydables en acide nitrique dans les usines de retraitement du combustible.

Si les premières dégradations des tubes des GV en alliage de nickel (alliage 600) coté primaire sont liées à la corrosion sous contrainte, côté secondaire, les phénomènes de concentration des impuretés et notamment des pollutions caustiques dans les crevasses ont conduit à des phénomènes de CIG sur ces tubes. Les études menées alors ont montré que cette CIG de l'alliage 600 se produisait dans des conditions précises de concentration en soude et de valeur du potentiel de corrosion. En fonction du potentiel de corrosion, la dégradation de l'Alliage 600 peut évoluer d'une CIG classique à un phénomène mixte de fissuration par corrosion intergranulaire et corrosion sous contrainte. La mise en place de règles strictes sur la chimie de l'eau et notamment la limitation importante des pollutions a permis d'éviter la séquestration caustique dans les crevasses et donc le CIG.

Dans les usines de retraitement, les aciers inoxydables sont en présence d'acide nitrique concentré et à des températures allant jusqu'à l'ébullition du milieu. Pour éviter que les alliages utilisés ne soient sujet à de la CIG, des règles strictes sur leur composition ont été émises : haute teneur en chrome, faible teneur en carbone et contrôle de certains éléments comme le silicium, le soufre, le bore,... Il convient également contrôler le potentiel redox de ces solutions d'acide nitrique, le phénomène de CIG se produisant dans le domaine transpassif. Un test en solution très oxydantes (« the Coriou solution ») est utilisé depuis de nombreuses années pour classer les alliages en fonction de leur résistance à la CIG.

Pour conclure, les aspects modélisation & simulation seront abordés que ce soit à partir des mécanismes de la CIG (modélisation phénoménologique) ou en utilisant les automates cellulaires.

# **Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques industriels en milieu acide nitrique oxydant : Influence de la microstructure et de la composition chimique**

A. Emery<sup>a,b</sup>, C. Duhamel<sup>a</sup>, V.A. Esin<sup>a</sup>, P. Laghoutaris<sup>b</sup>, J. Crépin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> MINES ParisTech, PSL Research University, MAT - Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87 91003 Evry, France

<sup>b</sup> DEN-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

La corrosion intergranulaire (CIG) des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant bouillant est un mode de corrosion pénalisant connu de longue date [1]. Il existe cependant un acier inoxydable résistant à cette corrosion localisée, l'Uranus S1N, qui contient 4% en masse de Si. Sa meilleure résistance à la CIG se fait toutefois au détriment d'une corrosion généralisée plus rapide. Les résultats de la littérature indiquent que la sensibilité à la CIG serait intimement liée aux propriétés des joints de grains (nature, désorientation) et à leur composition chimique. Ainsi, des travaux précédents ont montré un effet néfaste des impuretés chimiques (N, S, P ou B) sur la CIG [2], et le rôle ambivalent du Si, qui, en fonction de sa teneur, peut intensifier la CIG ou au contraire en protéger l'acier [3].

Ces travaux s'inscrivent dans une démarche de compréhension des mécanismes à l'origine de la CIG. Dans cette perspective, la différence de comportement de différents aciers inoxydables austénitiques vis-à-vis de la CIG en milieu acide nitrique concentré a été étudiée. Le comportement en corrosion de divers aciers inoxydables industriels (304L, 316L, Uranus 65) sensibles à la CIG a été étudié en milieu acide nitrique concentré à chaud contenant des ions oxydants et comparé à celui de l'Uranus S1N testé dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont confrontés à l'analyse approfondie de la microstructure des aciers.

La microstructure des aciers considérés dans ce travail est similaire que ce soit en termes de taille de grains, texture cristallographique, nature des joints de grains. Elle ne peut donc pas expliquer les différents comportements moyens en corrosion observés. Une attention particulière est portée à l'effet de la nature et de la composition chimique des joints de grains sur leur résistance à la CIG. Ainsi, les joints de macles sont plus résistants que les joints de faible désorientation, eux-mêmes

légèrement plus résistants à la CIG que les joints généraux fortement désorientés. Par ailleurs, des analyses couplées en STEM-EDS et par sonde atomique tomographique mettent en évidence des phénomènes de ségrégations aux joints de grains d'impuretés (B, S, P...) mais aussi d'éléments tels que le chrome et le niobium. Ces analyses, en cours, pourraient apporter, à termes, des éléments pour une meilleure compréhension des facteurs métallurgiques favorisant la CIG.

Enfin, l'effet du silicium, encore mal compris, est plus spécifiquement étudié via l'élaboration de coulées de laboratoire contenant des teneurs en silicium variables. Les résultats obtenus à l'issue des premiers essais de corrosion révèlent un effet marqué de cette teneur sur la vitesse de corrosion généralisée.

[1] H. Coriou, *Corrosion et anticorrosion*, vol. 14, 1966.

[2] I. Ioka, «Influence of impurities on intergranular corrosion of extra high purity austenitic stainless steels,» *17th International conference on Nuclear Engineering*, 2009.

[3] P. Fauvet, «corrosion mechanisms of austenitic steels in nitric media used in reprocessing plants,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 375, n° 11, p. p52, 2008.

# Corrosion dans les REP – enseignements et perspectives

Ian De Curières

IRSN, Pôle sûreté nucléaire, 31 avenue de la division Leclerc, BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses cedex, France

PWR reactors have faced many corrosion issues since the sixties. From Carbon and Low Alloyed steels to Stainless ones, many occurrences of SCC or more classical corrosion phenomena happened, with sometimes strong maintenance or inspection consequences. These issues induced many research works and industrial activities, either to fully tackle them or to be able to cope with them properly during plant operation.

This presentation will introduce the safety considerations and their connections with corrosion issues. Some past issues, their significance and their management will be highlighted.

# Effet de transitoires oxygénés sur l'oxydation et la corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 316L écroui en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression

Marc Maisonneuve<sup>a,b</sup>, Cécilie Duhamel<sup>a</sup>, Catherine Guerre<sup>b</sup>, Jérôme Crépin<sup>a</sup>, Ian de Curières<sup>c</sup>

<sup>a</sup> MINES ParisTech, PSL Research University, MAT - Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87 91003 Evry, France

<sup>b</sup> DEN-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> IRSN, Pôle sûreté nucléaire, 31 avenue de la division Leclerc, BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses cedex, France

Le retour d'expérience <sup>[1]</sup> sur le parc de réacteurs à eau sous pression (REP) fait état de cas de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) de certains composants en acier inoxydable écroui du circuit primaire. Les transitoires oxygénés, *i.e.* des phases de fonctionnement du réacteur durant lesquelles de l'oxygène dissous est injecté dans le milieu primaire <sup>[2,3]</sup>, peuvent constituer un facteur aggravant la sensibilité à la fissuration par CSC de ces composants.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet de la présence d'oxygène dissous dans le milieu primaire REP sur l'oxydation et la sensibilité à la CSC d'un acier inoxydable 316L écroui. Pour ce faire, des essais de traction lente mécaniquement équivalents ont été effectués en milieu primaire REP nominal (composition de référence), aéré en continu (concentration constante d'oxygène dissous) et avec transitoires oxygénés (les conditions nominale et aérée sont appliquées en alternance) sur des éprouvettes pré-déformées par traction. Les réseaux de fissuration obtenus à l'issue des essais de CSC ont été caractérisés, en surface et en coupe. En surface, la densité et la longueur moyenne des fissures de CSC sont équivalentes en milieu nominal et avec transitoires oxygénés alors qu'elles sont respectivement 3 fois et 2 fois plus faibles en milieu aéré en continu. En coupe, les fissures obtenues en milieu primaire nominal sont plus profondes qu'avec transitoires oxygénés, avec une profondeur moyenne de 10,9 et 6,2  $\mu\text{m}$ , respectivement. En milieu aéré en continu, toutes les fissures observées ont une profondeur inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

L'effet de l'oxygène dissous sur la nature, la composition et la morphologie des oxydes formés en surface et aux joints de grains a également été étudié sur des

échantillons exposés aux trois milieux décrits précédemment. La couche interne d'oxyde de surface est riche en chrome en milieu primaire nominal. En revanche, après exposition à un milieu contenant de l'oxygène dissous (en continu ou sous forme de transitoires oxygénés), la couche interne est poreuse et dépourvue de chrome, à l'exception d'un fin film d'oxyde situé à l'interface avec l'alliage. Enfin, des pénétrations d'oxyde intergranulaires sont observées en milieu primaire nominal et avec transitoires oxygénés, mais pas en milieu aéré en continu. Ces pénétrations constituent des précurseurs pour l'amorçage de fissures de CSC. Ce résultat constitue une des pistes permettant d'expliquer la différence de sensibilité à l'amorçage de la CSC constatée entre les trois milieux.

[1] G. ILEVBARE, et al, in Proc. International Symposium Fontevraud 7, Avignon, France, 2010.

[2] P. COMBRADE, et al, Techniques de l'Ingénieur, bn3756, 2014.

[3] I. BETOVA, et al, rapport VTT R-00699-12, 2012.



# **Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables écrouis : Contribution de la microstructure et des champs mécaniques à l'échelle du polycristal**

Qi HUANG<sup>a,b</sup>, Yann CHARLES<sup>b</sup>, Cécilie DUHAMEL<sup>a</sup>, Monique GASPERINI<sup>b</sup>, Jérôme CREPIN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> MAT – Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, MINES ParisTech, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, BP 87 91003 Evry

<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – LSPM, CNRS UPR 3407, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse

Les aciers inoxydables austénitiques, tels que l'acier 316L, ont été choisis pour fabriquer certains composants au contact du milieu primaire des centrales nucléaires du fait de leur bonne résistance à la corrosion généralisée à haute température. Cependant, le retour d'expérience montre l'existence de fissures intergranulaires de corrosion sous contrainte (CSC) sur ces matériaux lorsqu'ils sont écrouis [1], nécessitant des études plus approfondies sur l'effet d'une pré-déformation sur leur sensibilité à la CSC. Les mécanismes de fissuration des aciers inoxydables écrouis sont assez mal connus. Des travaux antérieurs ont suggéré que la nature du joint de grains (JdG) ainsi que son inclinaison par rapport à la direction de sollicitation, la localisation de la déformation et, surtout, l'état de contrainte local jouent un rôle important sur la sensibilité à l'amorçage [2, 3].

L'objectif de cette étude est d'établir une corrélation entre les champs microstructuraux et mécaniques locaux et le réseau de fissuration formé à l'issue d'un essai de CSC à l'aide d'une procédure couplant expérimentation et simulations numériques développée à l'échelle polycristalline. Pour cela, des caractérisations par EBSD combinées à des mesures de champs de déformation locaux par corrélation d'images numériques (DIC) ont été effectuées sur une surface élémentaire représentative d'une éprouvette en acier inoxydable pré-déformée par traction. Des simulations éléments finis en plasticité cristalline sont ensuite menées sur le polycristal réel, reproduit sous Abaqus, et soumis aux champs obtenus par DIC afin de déterminer les champs de déformation et de contrainte à l'échelle du polycristal. Les champs expérimentaux et les champs mécaniques simulés sont ensuite comparés et corrélés au réseau de fissuration formé à l'issue d'un essai de CSC. Les résultats obtenus montrent que les joints de grains qui fissurent sont des joints généraux, perpendiculaires à la direction de traction et pour lesquels la contrainte normale

s'appliquant sur le plan du joint est élevée. Toutefois, tous les joints de grains présentant ces caractéristiques ne fissurent pas, signe que l'oxydation intergranulaire, qui se produit lors de l'exposition du matériau au milieu, joue un rôle dans le mécanisme d'amorçage et sera à prendre en compte à terme dans le modèle.

[1] P. Huguenin, « Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression », thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

[2] M. Le Millier, « Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques sous irradiation: évolution de la microstructure et amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation en milieu REP », thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

[3] E. A. West et G. S. Was, « A model for the normal stress dependence of intergranular cracking of irradiated 316L stainless steel in supercritical water », *J. Nucl. Mater.*, 408, pp 142-152, (2011)



Vous pouvez nous contacter :

- Par courrier postal :

Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt  
Mines ParisTech  
CNRS UMR 7633, BP 87 91003 Evry, France

- Par téléphone : +33 (0)1 60 76 30 00
- Par fax : +33 (0)1 60 76 31 50
- Par courrier électronique : [semteam@mat.mines-paristech.fr](mailto:semteam@mat.mines-paristech.fr)
- Site web : <http://www.mat.mines-paristech.fr>

**Equipe séminaire :**

Hugo Launay  
Cléa Plouze  
Mélania Theveneau